UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

JACIARA CÁSSIA DE CARVALHO SANTOS

**Estudo da adsorção de monocamadas de água em gipsita (010)
através de óptica não linear**

São Carlos

2017

JACIARA CÁSSIA DE CARVALHO SANTOS

**Estudo da adsorção de monocamadas de água em gipsita (010) através de
óptica não linear**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Física do Instituto de Física de São Carlos da
Universidade de São Paulo, para a obtenção do
título de Doutora em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda

Versão Corrigida

(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica revisada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Santos, Jaciara Cássia de Carvalho
Estudo da adsorção de monocamadas de água em
gipsita (010) através de óptica não linear / Jaciara
Cássia de Carvalho Santos; orientador Paulo
Barbeitas Miranda - versão corrigida -- São Carlos,
2017.
126 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2017.

1. Gipsita. 2. Adsorção de água. 3. Água
confinada. 4. Geração de soma de frequências. 5.
Espectroscopia vibracional. I. Miranda, Paulo
Barbeitas, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a toda a minha família, pelo amor, paciência e apoio. À minha mãe **Maria Júlia**, irmãs **Wilmara** e **Marina**, prima **Kelly**. Aos pequenos **Davi** e **Isabely** que chegaram trazendo ainda mais amor às nossas vidas! Ao **Márcio Cobo** pelo companheirismo e incentivo.

Ao orientador, **Prof. Dr. Paulo B. Miranda** pela amizade, didática, dedicação e oportunidade de contínuo aprendizado e desenvolvimento científico. Obrigada pela confiança depositada nesse trabalho.

Aos colaboradores Prof. **Dr. Gustavo M. Dalpian**, **Dr. Fabio N. Ribeiro** e Prof. **Dra Luana S. Pedrosa** da Universidade Federal do ABC (UFABC), essenciais para a elaboração desse trabalho.

Ao Prof. **Dr. Javier Alcides Ellena** e sua aluna **Cecília C. Pinheiro da Silva** do grupo de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos, pela confirmação da estrutura da gipsita por difração de raios X.

Ao Instituto de Física de São Carlos (**IFSC/USP**) e seus funcionários pela oportunidade maravilhosa de fazer parte desse excelente Programa de Pós-graduação, resultado de muito profissionalismo e dedicação. Aos amigos e técnicos do Laboratório **Níbio José**, **Bruno Torres**, **Marcos Sampaio** e **Débora Balogh** pela ajuda e ensinamentos.

Aos docentes e pesquisadores que contribuíram fortemente na minha formação acadêmica, em especial aos professores **Carlos Burlamaqui**, **Maria Letícia Vega**, **Helder Nunes da Cunha**, **José Pimentel de Lima**, **Valtencir Zucolotto**, **Lidério C. Ioriatti Junior** e **Reginaldo Napolitano**.

Aos amigos do Laboratório de Espectroscopia Não Linear em Interfaces (LENI): **Silvia Motti**, **Diogo Volpatí**, **Pedro Ramon**, **Caio Rimoli**, **Douglas**, **Marissol** e **Joaquim Brasil**. Aos pesquisadores e amigos do Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross" pela amizade, ótima convivência, pelos cafés e conversas compartilhadas. São muitos, cito alguns: **Fran**, **Lívia**, **Simone**, **Daniel**, **Douglas**, **Washington**, **Mariana**, **Giovana**, **Renan** etc.

Às entidades de amparo e fomento de pesquisas no país, em especial à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro concedido e

ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela oportunidade de Doutorado Sanduiche na Alemanha pelo programa Ciência Sem Fronteiras.

Aos coletivos **Sankofa Capoeira, Manifesto e Pena de Ouro** por tornar São Carlos um lugar ainda mais especial e acolhedor. Por abrir a minha mente, por me fazer querer mais, ser não apenas melhor capoeira, mas melhor enquanto pessoa.

Aos amigos especiais que conheci em São Carlos, em especial **Bruna Sanrromão, Iraí, Mari Mari, Raísa** (Baiana) e **Isotília**.

Um deus amigo
que me chame por tu
e que espere por mim
para um copo de riso e abraços:
esse é o deus que eu quero ter.

Um deus
que nem precise de existir.

(Mia Couto)

RESUMO

SANTOS, J. C. C. **Estudo da adsorção de monocamadas de água em gipsita (010) através de óptica não linear**. 2017. 126p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Filmes de água cobrem a maior parte das superfícies em condições ambientes. O estudo dessas interfaces é crucial em biologia e em ciência dos materiais. No entanto, o completo entendimento da adsorção da água e de suas complexas redes de ligações de hidrogênio ainda não foi alcançado. Somente recentemente possuímos técnicas com a sensibilidade e seletividade para estudar estas superfícies até a última camada atômica. A espectroscopia por geração de soma de frequências (SFG) é uma técnica óptica não linear que fornece o espectro vibracional de moléculas em interfaces, sem contribuição do volume do material. A técnica SFG foi utilizada para estudar a estrutura interfacial das moléculas de água estrutural na face livre (010) do cristal natural gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e a adsorção de água na mesma à temperatura ambiente. Os espectros SFG na face livre (010), em atmosfera inerte, apresentaram um arranjo com anisotropia azimutal das moléculas de água estrutural com a presença de grupos OH ligados à superfície e grupos OH livre sem formar ligação de hidrogênio, apontando para fora da superfície. O arranjo anisotrópico das moléculas na face (010) é diferente daquele para as moléculas de água no volume do cristal. A adsorção de água foi estudada em equilíbrio com vapor de água em vários valores de umidade relativa. A água adsorvida na gipsita (010) também apresenta um arranjo anisotrópico, porém, diferentemente da água estrutural na superfície livre do cristal, esta apresenta um menor grau de ordenamento e suprime consideravelmente a presença de grupos OH livre. Os resultados experimentais são analisados em conjunto com simulações por dinâmica molecular *ab initio* realizadas por colaboradores. As simulações apresentaram boa concordância qualitativa e quantitativa com os resultados experimentais, permitindo fazer a atribuição dos espectros vibracionais experimentais, e fornecendo informações difíceis de se obter dos experimentos, como a distribuição orientacional das moléculas de água na interface e sua dinâmica de difusão espacial.

Palavras-chave: Gipsita. Adsorção de água. Água confinada. Geração de soma de frequências. Espectroscopia vibracional.

ABSTRACT

SANTOS, J. C. C. **Water monolayer adsorption on Gypsum (010) investigated by nonlinear optics**. 2017. 126p. Thesis (Doctor in Science) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Water films cover most of surfaces under ambient conditions. The study of these interfaces is crucial in biology and materials science. However, a complete understanding of water adsorption and its complex hydrogen bonding networks has not yet been achieved. Only recently we have techniques with the sensitivity and selectivity to study these surfaces to the last atomic layer. Sum-frequency generation (SFG) is a non-linear optical technique that provides the vibrational spectrum of molecules at interfaces, without contribution from the bulk. This technique was used to study the interfacial structure of neat (010) face of Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) single crystals and water adsorption on the (010) face at room temperature. The SFG spectra for the neat Gypsum face (010), in inert atmosphere, presented azimuthally anisotropy arrangement of the structural water molecules with the presence of OH groups bound to the surface and free OH groups pointing out of the surface. The arrangement of water molecules on the face (010) is anisotropic but different from that of the water molecules in the bulk crystal. Water adsorption was studied in equilibrium with water vapor at several values of relative humidity. The adsorbed water also exhibited an anisotropic arrangement, however, unlike the structural water, it presents a lower ordering and the free OH groups are strongly suppressed. The experimental results are analyzed together with *ab initio* molecular dynamics simulations performed by collaborators. The simulations presented good qualitative and quantitative agreement with the experimental results, elucidating the assignment of the experimental vibrational spectra and yielding information that would be difficult to get from the experiments, such as the orientational distribution of interfacial water molecules and their spatial diffusion dynamics.

Keywords: Gypsum. Water adsorption. Confined water. Sum frequency generation. Vibrational Spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 - Esquema ilustrando a redistribuição de cargas na ligação de hidrogênio (O-H...O) e o seu caráter direcional. 23
- Figura 1.2 - Configuração tetraédrica de moléculas de água. As ligações de hidrogênio são representadas por uma linha tracejada (a). Estrutura molecular tridimensional da água líquida (b) e do cristal de gelo hexagonal Ih (c) onde cada molécula de água forma quatro ligações de hidrogênio com as moléculas vizinhas... 24
- Figura 1.3 – Idealização da orientação das moléculas de água em contato com alumina (a) e em contato com um material cerâmico super-hidrofóbico. 25
- Figura 1.4 – (a) Imagem de estruturas formadas pela água no mineral mica obtida por SPFM (onde um hexágono está desenhado para referência visual. (b) Estrutura simulada por MD de uma monocamada bidimensional de gelo adsorvida na mica. 27
- Figura 1.5 - Projeção das três principais celas unitárias da estrutura cristalina da gipsita, onde somente na cela de Jong b está projetado para dentro de página. (1) Comodi (2) Boeyens (3) Peterson (4) Jong. 29
- Figura 1.6 - (a) Estrutura cristalográfica da gipsita na cela de Comodi. A linha tracejada representa o plano de clivagem (010). Os átomos de cálcio (Ca) são de cor azul, os átomos de hidrogênio (H) são de cor branca, os de enxofre (S) em amarelo e oxigênio (O) em vermelho. (b) Face (010) da gipsita. 29
- Figura 1.7 - Elipsoide de índices ou indicatriz óptica de um cristal anisotrópico. 31
- Figura 1.8 – Ilustração de um cristal hipotético tal como apareceria através das oculares de um microscópio entre polarizadores cruzados quando o ocorre a (a) extinção e (b) na orientação de máxima intensidade da luz transmitida. (c) Foto do cristal de gipsita entre polarizadores cruzados, em uma orientação onde seus eixos ópticos não coincidem com os eixos de transmissão dos polarizadores. 31
- Figura 1.9 - Cristal gipsita (selenita) antes (a) e após ser submetido uma tensão para a demonstração do dobramento em S típico desse cristal (b). As direções cristalográficas de acordo com a cela de Comodi são exibidas em (a). 32
- Figura 1.10 - Amostras de gipsita (selenita). À direita cristais gêmeos na gipsita com ângulo de reentrância de 132°. Amostras compradas por colecionadores de minerais na internet. 32

Figura 1.11 - (a) Blocos de gesso para construção de casas populares. (b) microestrutura da superfície de uma placa do gesso UMIPAC.	34
Figura 1.12 - Série de radiografias de um paciente mostrando (A) tumor ósseo intramedular em metáfise no pré-operatório. As radiografias a seguir são tomadas (B) imediatamente após a operação, (C) 6 semanas de pós-operatório, (D) 12 semanas de pós-operatório mostrando a reabsorção gradual do sulfato de cálcio injetável. (E) Total incorporação esquelética.	34
Figura 1.13 - Estrutura cristalográfica da gipsita na cela de Comodi com linhas tracejadas ao longo do plano de clivagem (010).	35
Figura 2.1 - Gráfico ilustrando a polarização versus campo elétrico aplicado nos casos linear e não linear, onde a polarização não linear é a soma de uma contribuição linear mais uma contribuição cúbica (as intensidades são arbitrárias).	40
Figura 2.2 – (a) Representação do processo de soma de frequências em um meio não linear, (b) diagrama de energias para esse processo e (c) a condição de casamento de fase em SFG.	45
Figura 2.3 - Esquema da geometria da reflexão de um experimento de SFG.	46
Figura 2.4 - Diagramas de energia descrevendo o processo de SFG não ressonante (a) e ressonante (b).	48
Figura 2.5 - (a) Superfície planar simétrica em torno da normal à superfície $C\infty$. (b) E simetria $C1v$	50
Figura 2.6 - Comprimento de coerência dos feixes em geometria de reflexão (a) e transmissão (b).	51
Figura 2.7 - (a) Representação dos feixes incidentes e refletidos em relação ao plano de incidência xz. Campo elétrico nas polarizações (b) S e (c) P.	52
Figura 2.8 - Partes real e imaginária de $\chi(2)$ para um pico simples com ressonância arbitrária em 3000 cm^{-1}	54
Figura 2.9 – Intensidade S de um pico simples para uma ressonância arbitrária em 3000 cm^{-1} . $A=-20$, $\Gamma=40$, $G=0$, $G=-0,15$ e $G= -0,15$	55
Figura 2.10 - Interferência entre dois picos vizinhos com amplitudes de mesmos sinais e de sinais opostos para os casos (a) picos discretos com mesma largura ($\Gamma_1=\Gamma_2$) e (b) picos com diferentes larguras ($\Gamma_1=2\times\Gamma_2$). Picos com ressonâncias em $\omega_1=2900$ e $\omega_2=3100\text{ cm}^{-1}$	56

Figura 2.11 - Mudança de coordenadas do sistema molecular (abc) para o laboratório (xyz) definindo os ângulos de Euler (ϕ, θ, ψ).	57
Figura 2.12 - Modos vibracionais das moléculas de água individuais três modos normais: (a) os estiramentos simétricos (v_1), (b) estiramento assimétrico (v_3) e (c) dobramentos (v_2).	58
Figura 2.13 - Comparação entre as técnicas de espectroscopia (a) SFG (b) Raman e (c) IR.	59
Figura 3.1 - (a) Face (010) da gipsita antes e (b) após clivagens secundárias ao longo das linhas amarelas e azul, que correspondem às direções [100] e [001], respectivamente. (c) Visão lateral mostrando as clivagens secundárias realizadas em um pequeno fragmento da amostra.	61
Figura 3.2 - Imagem de uma folha de gipsita entre polarizadores cruzados com os eixos ópticos em duas orientações (a)-(b). Deformação da gipsita ao longo da direção [100] (c).	62
Figura 3.3 - (a) Câmara de medidas SFG sob atmosfera controlada com medidor de umidade acoplado. (b) Aparato experimental para controle de umidade nas medidas de SFG.	63
Figura 3.4 - Referência para a escolha dos ângulos nas medidas de anisotropia azimutal das moléculas de água na gipsita (a). Amostra de gipsita mostrando as direções [100] e [001] (b). Fita adesiva mostrando o filme formado após a clivagem na face (010) da gipsita. (c).	64
Figura 3.5 - Layout do sistema de SFG. Laser Nd ³⁺ :YAG de comprimento de onda de 1064 nm usado como bombeio uma unidade geradora de harmônicos e um gerador/amplificador paramétrico óptico OPA.(b) Foto do Laboratório de Espectroscopia Não linear em Interfaces (LENI).	66
Figura 3.6 - (a) Suporte ATR para as medidas (Thermo Scientific™ Smart SpeculATR) (b) Cristal de ZnSe com a amostra de Gipsita.	67
Figura 4.1 - Espectros de ATR da gipsita em orientações 0, 90 e 150° onde a posição ϕ 0° é o eixo c na cela de Comodi.	70
Figura 4.2 – Projeções destacando as ligações de hidrogênio não equivalentes da molécula de água com os grupos sulfato. Os átomos de hidrogênio H1 e H2 formam fracas ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio dos poliedros SO ₄ ²⁻ com comprimentos distintos.	71
Figura 4.3 - (a) Espectros de SFG em geometria de reflexão, em polarização SSP, em função do ângulo de rotação azimutal na face (010) da gipsita. (b)	

Dependência angular da amplitude dos picos de OH livre (3670 cm ⁻¹) e OH ligado (3230 cm ⁻¹).	72
Figura 4.4 - Espectros de SFG da face livre da gipsita (010) nas polarizações SSP, SPS e PPP, nas orientações azimutais (a) 30° e (b) 120°.	74
Figura 4.5 - Face livre Gipsita (010) ilustrando a distribuição da água na interface gipsita/ar e das moléculas de água no volume do cristal. Superfície (a) sem e (b) com relaxação estrutural.	75
Figura 4.6 - Espectro vibracional calculado da gipsita (010) mostrando as diferentes contribuições ao espectro para o caso 1ML. $\delta 1$ (em verde), $\delta 2$ (azul escuro), $\delta 3$ (rosa) e $\delta 4$ (ciano). A soma de todas as contribuições é o espectro em preto. (c) Visão lateral e (b) de cima da gipsita (010) no caso 1ML.	76
Figura 4.7 - Espectros SFG na polarização SSP e orientações azimutais $\phi = 300^\circ$ e $\phi = 330^\circ$ na gipsita (010), mostrando três ajustes com diferentes combinações possíveis de sinais das amplitudes: (a) (++++) , (b) (--++) , (c) (++-+).	80
Figura 4.8 - Representação geométrica dos ângulos de Euler relacionando o sistema de coordenadas do laboratório (x,y,z) e molecular (a,b,c) a partir dos ângulos (ϕ , θ). c é o eixo ao longo do eixo molecular e a ao longo do plano XY.	81
Figura 4.9 – Duas estruturas possíveis para os grupos δn na gipsita(010) para uma cobertura 1ML.	83
Figura 4.10 - Ajuste da anisotropia da gipsita(010) utilizando o método de ajuste das amplitudes do espectro SFG usando um modelo Lorentziano.	84
Figura 4.11 - Ajuste da anisotropia da gipsita (010) utilizando o método de ajuste das intensidades dos sinais no espectro SFG.	86
Figura 4.12 - Distribuição de probabilidades normalizada como função do ângulo polar θ e do ângulo azimutal ϕ para o caso 1ML. A altura dos átomos de oxigênio da camada mais externa foi tomada como a altura zero ($Z=0$). Os índices δn são os picos designados no texto.	88
Figura 4.13 - Geometria de reflexão dos experimentos SFG mostrando as reflexões medidas em (a) uma amostra fina e (b) uma amostra espessa.	90
Figura 4.14 - Espectro SFG da gipsita(010) em polarização SSP comparando as medidas na amostra fina (-●-) e espessa (-■-) na orientação 300°.	91
Figura 4.15 - Espectros de SFG na amostra fina, em polarização SSP, em $\phi = 300^\circ$ medidos nas situações (i) em atmosfera inerte (N ₂) (-●-), (ii) na presença de vapor de	

D2O em UR ~70% (—●—) e situação (iii) após a secagem da câmara com fluxo de nitrogênio (—○—).....	92
Figura 4.16 - Espectros de SFG na amostra fina, em polarização SSP, em $\phi = 300^\circ$ medidos nas situações (i) em atmosfera inerte (—●—) e na situação (iv) após exposição à atmosfera ambiente por 5 horas (—□—).....	93
Figura 4.17 - Espectros de SFG na amostra espessa em polarização SSP, $\phi = 60^\circ$, nas situações (i) (—●—) em atmosfera inerte, (ii) (—■—) vapor de D2O a UR 86%, (iii) vapor de D2O removido da câmara (—●—) e (iv) após exposição à atmosfera ambiente (—○—).	94
Figura 4.18 - Espectros SFG da gipsita em função da umidade relativa em $\phi = 30^\circ$ nas polarizações SSP, SPS e PPP.	96
Figura 4.19 - Espectros SFG da gipsita em função da umidade relativa em $\phi = 120^\circ$ nas polarizações SSP, SPS e PPP.	97
Figura 4.20 - Espectros de SFG da face livre da gipsita(010) nas polarizações SSP, SPS e PPP nas orientações azimutais (a) 30° e (b) 120° em alta umidade relativa acima de 90%.	98
Figura 4.21 - Espectros de SFG, na polarização ssp, da gipsita em alta umidade relativa (~98%) em função do ângulo azimutal.	99
Figura 4.22 - Gipsita (010) interagindo com diferentes coberturas (a) 1ML (b) 2ML/3ML e (c) líquido.	101
Figura 4.23 - Espectro calculado da gipsita (010) com diferentes níveis de cobertura de água. Espectro normalizado pelo número de moléculas.	101
Figura 4.24 - Distribuição de probabilidades normalizada pelo número de ligações OH como uma função do ângulo polar θ e do ângulo azimutal ϕ para coberturas (a,b) 1ML, (c,d) 2ML e 3ML (e,f). A altura dos átomos de oxigênio da camada mais externa foi tomada como a altura zero ($Z=0$). Uma linha branca tracejada separa cada monocamada de água. Os índices δn e βn são os grupos descritos no texto.	102
Figura 4.25 – Espectro calculado a 300K para a gipsita (010) com uma monocamada adsorvida (2ML) com as contribuições separadas da camada estrutural (2ML-I) e da camada adsorvida (2ML-II).	103
Figura 4.26 – (a) Um instantâneo da gipsita com a primeira camada de água adsorvida (2ML) ilustrando as três distintas contribuições dos grupos βn . (b) Espectro calculado a 300K para uma cobertura 2ML com as contribuições separadas dos grupos βn	104

Figura 4.27 – (a) Um instantâneo da gipsita com a primeira camada de água adsorvida (2ML) (b) Posição dos átomos de oxigênio no plano XY para 2ML-I e 2ML-II integrados em 25ps.....104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Principais estudos sobre a estrutura da gipsita e suas respectivas escolhas de cela unitária e grupo espacial.	28
Tabela 2.1 – 27 elementos de um tensor de posto 3, os termos não nulos para uma superfície isotrópica estão destacados em vermelho.....	49
Tabela 2.2 - Elementos não nulos para a classe de simetria C_{1v} (superfície no plano x-y).	49
Tabela 2.3 - Conjuntos de possíveis polarizações que podem contribuir para o espectro SFG em uma superfície com simetria C_{∞}	52
Tabela 4.1: Atribuições das principais bandas da água observadas na gipsita.....	71
Tabela 4.2 - Frequências e larguras dos picos utilizados no ajuste teórico.	73
Tabela 4.3 – Comparação entre as frequências do ajuste dos espectros SFG e do espectro simulado por DM.	77
Tabela 4.4 – Valores de R calculados pelo Método 1 para grupos OH livre e ligado para diferentes valores de θ	85
Tabela 4.5 - Comparação entre ângulos ϕ_0 da projeção dos grupos OH no plano XY determinados pelos dois métodos de ajuste dos espectros e por DM.....	86
Tabela 4.6 – Valores de r calculados pelo Método 2 para grupos OH livre e ligado para diferentes valores de θ	87
Tabela 4.7 - Ajuste anisotropia dos grupos OH livre e OH ligado na superfície livre da gipsita (010) usando as amplitudes dos espectros.....	87
Tabela 4.8 - Ajuste anisotropia dos grupos OH livre e OH ligado na superfície livre da gipsita (010) usando a intensidade dos picos no espectro SFG.....	87

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
1.1	ÁGUA LIVRE	22
1.2	ÁGUA CONFINADA.....	25
1.2.1	<i>Interface água/mineral .....</i>	<i>26</i>
1.3	GIPSITA.....	27
1.3.1	<i>Propriedades Ópticas .....</i>	<i>30</i>
1.3.2	<i>Propriedades Mecânicas .....</i>	<i>32</i>
1.3.3	<i>Gipsita e seus derivados .....</i>	<i>33</i>
1.4	ESTUDOS PRÉVIOS NA GIPSITA (010)	35
1.5	OBJETIVOS	37
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	39
2.1	ÓPTICA NÃO LINEAR	39
2.2	POLARIZAÇÃO NÃO LINEAR DE SEGUNDA ORDEM	43
2.3	GERAÇÃO DE SOMA DE FREQUÊNCIAS	44
2.4	ESPECTROSCOPIA SFG.....	45
2.4.1	<i>Sensibilidade a Interfaces.....</i>	<i>48</i>
2.5	INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS SFG - INTERAÇÃO DO FEIXE COM UMA SUPERFÍCIE	51
2.5.1	<i>Diferentes combinações de polarizações.....</i>	<i>52</i>
2.5.2	<i>Forma de linha dos Espectros – Modelo Lorentziano.....</i>	<i>53</i>
2.6	ORIENTAÇÃO MOLECULAR EM INTERFACES	56
2.7	ESPECTROS VIBRACIONAIS DA ÁGUA	58
3	MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E CÂMARA DE MEDIDAS	61
3.2	ESPECTRÔMETRO SFG.....	64
3.2.1	<i>Normalização dos Espectros .....</i>	<i>67</i>
3.3	ESPECTROSCOPIA FTIR POR REFLEXÃO ATENUADA (ATR-FTIR)	67
3.4	COLABORAÇÃO COM A UFABC: SIMULAÇÕES AB-INITIO	67
4	RESULTADOS	69
4.1	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA FACE (010).....	69
4.2	ESPECTROSCOPIA SFG NA GIPSITA (010)	71
4.3	SIMULAÇÕES MD AB-INITIO - FACE (010) LIVRE	75
4.4	ORIENTAÇÕES DOS GRUPOS OH NA GIPSITA (010).....	77
4.4.1	<i>Ajuste dos espectros SFG usando um modelo Lorentziano .....</i>	<i>78</i>
4.4.2	<i>Modelo para a orientação dos grupos OH.....</i>	<i>81</i>
4.4.3	<i>Simulação do Sinal OH .....</i>	<i>83</i>
4.4.4	<i>Distribuição de probabilidades dos ângulos polar θ e azimutal ϕ por DM .....</i>	<i>88</i>
4.5	ADSORÇÃO DE ÁGUA DEUTERADA (D ₂ O)	89
4.5.1	<i>Adsorção de D₂O em $\phi = 300^\circ$ - Amostra fina .....</i>	<i>91</i>
4.5.2	<i>Adsorção de D₂O em $\phi = 60^\circ$ - Amostra espessa .....</i>	<i>93</i>
4.6	ADSORÇÃO DE ÁGUA NA GIPSITA (010).....	94
4.6.1	<i>Água adsorvida - Grupos OH livres $\phi = 30^\circ$.....</i>	<i>95</i>
4.6.2	<i>Água adsorvida - Grupos OH ligados - $\phi = 120^\circ$.....</i>	<i>96</i>
4.6.3	<i>Adsorção em Alta Umidade Relativa.....</i>	<i>98</i>
4.7	SIMULAÇÕES MD AB-INITIO - GIPSITA (010)/ VAPOR.....	100
5	CONCLUSÕES.....	105

REFERÊNCIAS.....	109
APÊNDICE A - ATIVIDADES ACADÊMICAS DURANTE O DOUTORADO	119
A1 DOUTORADO SANDUICHE NA ALEMANHA	119
A2 PUBLICAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS	120
A3 ARTIGOS EM PREPARAÇÃO.....	120
APÊNDICE B - AJUSTE DOS ESPECTROS SFG.....	121
APÊNDICE C - FORMULAS GERAIS EM SFG	125

1 INTRODUÇÃO

As regiões de interface entre dois meios, embora representem apenas uma pequena porção do material, são frequentemente sítios ativos de reações determinantes das propriedades macroscópicas de todo o sistema.¹ Enquanto sistemas em volume foram amplamente estudados, tanto experimental como teoricamente, as propriedades físico-químicas fundamentais de superfícies ainda não são bem entendidas. Em particular, o estudo das interfaces líquido/sólido e vapor/sólido em condições ambientes é crucial em biologia e ciências dos materiais.²⁻³

Superfícies hidrofílicas de um material adsorvem água quando expostos à umidade. As propriedades dos filmes adsorvidos desempenham um papel importante na química ambiental, atmosférica e em fenômenos biológicos.⁴⁻⁵ A espessura desses filmes pode variar de uma a várias monocamadas moleculares e, conseqüentemente, sua estrutura pode ser fortemente influenciada pelas condições de contorno nas interfaces (sólido/líquido e líquido/vapor).⁶ O entendimento dos filmes adsorvidos e de suas complexas redes de ligações de hidrogênio ainda não foi plenamente alcançado e continuam sendo foco de intensa pesquisa.⁷⁻⁹

O surgimento de técnicas para a visualização com resolução atômica de superfícies é relativamente recente. Entre elas destacam-se as microscopias AFM (do inglês, *atomic force microscopy*) e STM (do inglês, *scanning tunneling microscopy*).⁵ Embora essas técnicas tenham alta resolução, a visualização de líquidos em interfaces é muito difícil devido à forte influência do movimento molecular nessas interfaces. O desenvolvimento recente de técnicas espectroscópicas tais como a Espectroscopia Vibracional por Geração de Soma de Frequências (SFG – *Sum-Frequency Generation*) e Espectroscopia por Geração de Segundo Harmônico (SHG – *Second Harmonic Generation*) permite uma investigação direta de moléculas em meios sem simetria de inversão, que ocorre naturalmente em interfaces entre dois meios isotrópicos tais como gases, líquidos e um grande número de sólidos.¹⁰ A Espectroscopia SFG é uma poderosa e versátil técnica para o estudo de interfaces. É intrinsecamente sensível a interfaces e seletiva a grupos moleculares. Amplamente usada para investigar moléculas adsorvidas ou ligadas a interfaces, a técnica é sensível mesmo quando não há uma cobertura molecular total da superfície, é possível detectar menos de uma monocamada molecular em uma superfície.¹⁰⁻

¹¹ Outra importante propriedade é a sua resolução temporal. Com o uso de lasers pulsados

ultracurtos é possível estudar a dinâmica de processos na ordem de picossegundos até femtossegundos.¹²

A combinação de observações experimentais e simulações computacionais tem-se mostrado uma poderosa ferramenta para estudo da adsorção de água em interfaces, uma vez que a partir de simulações podemos obter informações adicionais sobre a estrutura e dinâmica molecular que seriam difíceis inferir analisando somente os experimentos.¹³

1.1 Água Livre

A água possui propriedades com importância fundamental para a vida. Apesar da simplicidade da composição química da água, o entendimento de suas propriedades físicas ainda não foi alcançado. Esta exibe inúmeras propriedades, comumente denominadas “anômalas”, tais como seus altos pontos de ebulição e fusão para uma molécula de baixo peso molecular e seu complexo diagrama de fases abaixo de 0°C.¹⁴⁻¹⁶ A sua estrutura molecular polar com arranjo ideal para a formação de ligações de hidrogênio é a chave para entender as suas propriedades.

Segundo a IUPAC¹⁷ uma ligação de hidrogênio (X-H ...Y) é uma interação atrativa entre um átomo de hidrogênio H de uma molécula ou de um fragmento molecular (X-H) em que X é mais eletronegativo que H e um átomo ou grupo de átomos na mesma molécula (Y) ou em uma molécula diferente em que há evidência da formação de uma ligação.¹⁸ O átomo relativamente eletronegativo que se encontra ligado ao hidrogênio (X-H) desloca a densidade eletrônica para longe do hidrogênio, adquirindo uma carga parcial negativa (δ^-). Isso deixa uma carga parcial positiva (δ^+) no átomo de H, que pode então interagir com um outro átomo com carga parcial negativa (δ^-) por interação eletrostática. Essas ligações possuem caráter direcional, as ligações mais fortes têm a tendência a se aproximar de uma linha reta de tal forma que o átomo ligado covalentemente ao hidrogênio (doador de hidrogênio, X), e o átomo aceitador de hidrogênios (Y) tendem a se alinhar ao longo de uma linha reta conforme ilustrado na Figura 1.1 (X-H ... Y).

Do ponto de vista energético, essas ligações de hidrogênio (4–13 kJ mol⁻¹) são intermediárias entre as interações de van der Waals e ligações covalentes. O comprimento dessas ligações são mais longos que o das ligações covalentes, com a distância média (do átomo de hidrogênio) variando de 1.5 a 2.6 Å, de forma que a distância separando os átomos doador

e aceitador de hidrogênio fica na faixa de 2.4 a 3.5 Å.¹⁹ Essas ligações são bastante dinâmicas, com evolução numa escala temporal da ordem de picossegundos (ps). Essa rápida evolução possibilita processos desde difusão de prótons até o enovelamento de proteínas.²⁰

A molécula de água (H_2O) atua como doador e aceitador de hidrogênios, com dois sítios aceptadores de hidrogênio e dois sítios doadores de hidrogênio. Quando a água está completamente auto-associada, cada molécula de água forma quatro ligações de hidrogênio com seus vizinhos mais próximos em um arranjo tetraédrico. Na Figura 1.2-(a) é mostrada a configuração tetraédrica de moléculas de água com as duas ligações de hidrogênio formadas pelos segmentos O-H e o oxigênio das moléculas vizinhas e as outras duas formadas entre os pares de elétrons não ligantes do oxigênio central e o hidrogênio das moléculas de água vizinha. Esse arranjo é responsável pela densidade do gelo ser maior que a da água em temperaturas próximas a 0 °C, propriedade essencial para a vida nos oceanos.

Figura 1.1 - Esquema ilustrando a redistribuição de cargas na ligação de hidrogênio ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$) e o seu caráter direcional.

Fonte: Elaborada pela autora.

A formação de ligações de hidrogênio na água apresenta efeitos cooperativos. A formação da primeira ligação leva a um aumento do comprimento da ligação covalente O-H do oxigênio doador de hidrogênio, há uma redistribuição de cargas de tal forma que há um aumento na polarização tornando o oxigênio doador levemente melhor aceitador de prótons. De forma similar, o oxigênio aceitador se torna levemente melhor doador com o deslocamento da densidade eletrônica para longe de seu par de hidrogênios. À medida que o número de ligações aumenta há uma cooperação entre a diminuição média das distâncias entre os átomos de oxigênio e o aumento dos comprimentos das ligações covalentes O-H.²¹ Como resultado disso são observadas diferenças entre o comprimento das ligações $\text{R}(\text{O}-\text{O})$ da água em um cluster

formado por duas moléculas, e nos volume do liquido e do gelo: a distância medida para um dímero é 2.98 Å,²² e distâncias significativamente menores são medidas nos volumes da água líquida e do gelo, 2.85 e 2.74 Å,²¹ respectivamente. Assim, a formação de múltiplas ligações de hidrogênio leva a uma redução na distância interatômica entre os átomos de oxigênio R(O-O). As Figura 1.2 - (b) e (c) mostram a distribuição e organização das moléculas de água na fase líquida e sólida (gelo hexagonal Ih).

Em condições ambientes, moléculas similares à água, de pequeno peso molecular, tais como metano e sulfeto de hidrogênio, são encontradas na forma gasosa. A água, no entanto, é encontrada na forma líquida devido à estabilidade das ligações de hidrogênio. É possível, no entanto, encontrar na natureza outras moléculas de baixo peso molecular com altos pontos de fusão e ebulição, tais como cristais iônicos e metais, porém essas moléculas são unidas por fortes ligações de Coulomb ou metálicas.¹⁶

Figura 1.2 - Configuração tetraédrica de moléculas de água. As ligações de hidrogênio são representadas por uma linha tracejada (a). Estrutura molecular tridimensional da água líquida (b) e do cristal de gelo hexagonal Ih (c) onde cada molécula de água forma quatro ligações de hidrogênio com as moléculas vizinhas.

Fonte: Elaborada pela autora.

1.2 Água Confinada

Fenômenos essenciais relacionados com a água ocorrem em geometrias restritas, onde a água encontra-se confinada em superfícies ou preenchendo pequenas cavidades. A estrutura e dinâmica da água confinada em pequenos volumes ou na proximidade de superfícies são diferentes da apresentada pela água no volume. Nessas condições há um balanço sutil entre as interações água-água e água-interface, e uma competição entre a habilidade da água de se ligar ao substrato e simultaneamente aceitar ligações de hidrogênio.²³⁻²⁶ Uma consequência do confinamento da água é o aumento do tempo de vida das ligações de hidrogênio, ou seja, uma redução da dinâmica da água.²⁷⁻²⁸ A reorientação das moléculas de água no estado líquido tem um tempo característico de 2,6 ps,²⁹ aproximadamente três vezes mais curto que o tempo de 6 ± 1 ps observado em um estudo da dinâmica da molécula de água cercada por moléculas de acetona.²⁸

A orientação das moléculas de água em regiões interfaciais é de importância fundamental, pois qualquer outra molécula na vizinhança dessa superfície irá primeiro interagir com as moléculas de água antes de interagir com o sólido.³⁰ A natureza dipolar da molécula de água responde ao meio de forma que os grupos OH podem ter terminação de hidrogênio apontando para fora ou para dentro da superfície, dependendo da estrutura da mesma. Na Figura 1.3 é mostrada uma idealização da orientação das moléculas de água em duas superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas, respectivamente, junto a uma foto de uma gotícula de água nessas superfícies.

Figura 1.3 – Idealização da orientação das moléculas de água em contato com alumina (a) e em contato com um material cerâmico super-hidrofóbico.

Fonte: AZIMI *et al.*³¹

As propriedades da água confinada são objeto de intenso estudo devido a importantes implicações em biologia e ciências de materiais. Em biologia, a água confinada desempenha importante papel nas reações em sítios ativos de proteínas ou em superfícies de membranas, por exemplo.^{23,27,32} Em uma variedade de aplicações em ciências de materiais é necessário o desenvolvimento de materiais hidrofóbicos,³¹ uma vez que a presença de gotículas de água pode ocasionar problemas em maquinarias tais como a ineficiência de turbinas a vapor ou mesmo o desenvolvimento de gelo nas asas de aviões.³³

Em condições ambientes, devido à umidade do ar, a maior parte das superfícies é coberta por um filme fino de água. A interação substrato/água e água/vapor pode formar uma grande variedade de estruturas dependendo da superfície.³⁴⁻³⁵ Em contraste com a interface água/metalo,^{25,36} informações a nível atômico da interface água/mineral são limitadas.

1.2.1 Interface água/mineral

A interface mineral/água em particular é importante na indústria, em processos geológicos, biológicos e em uma variedade de fenômenos atmosféricos.³⁷⁻³⁹ Poeira mineral é um dos principais constituintes de aerossóis na atmosfera e se mostra crucial na nucleação de nuvens e subsequente precipitação.⁴⁰⁻⁴⁴ A água desempenha um importante papel na erosão mineral³⁹ e adesão bacteriana.⁴⁵ Na indústria, a interação água/mineral é importante, por exemplo, na flotação mineral³⁷ e recuperação de petróleo.³⁸

O estudo microscópico dos filmes de água adsorvidos em sólidos à temperatura ambiente é difícil devido à rápida dinâmica das moléculas de água. O sucesso no estudo de adsorção em sólidos se deve a uma combinação de técnicas experimentais e simulações computacionais. Como um exemplo, estudos na superfície do mineral mica sugeriram a formação de gelo hexagonal à temperatura ambiente. Os estudos foram realizados por Espectroscopia SFG⁶ e Microscopia de Polarização (SPFM - do inglês *Scanning polarization force microscopy*),⁴⁶ sendo confirmados por simulações de MD.⁴⁷ Usando a técnica SPFM foi possível visualizar estruturas formadas pela água na superfície da mica. Foram observadas ilhas bidimensionais com tendência a formatos poligonais remetendo ao formato do gelo hexagonal (Ih). Um estudo mais recente usando a técnica AFM permitiu uma melhor visualização dessas estruturas,⁴⁸ e a altura delas a baixas umidades está em concordância com a esperada por uma monocamada de gelo Ih. A água cresce na mica de forma epitaxial, camada por camada, formando ilhas bidimensionais à medida que se aumenta a umidade relativa. A espectroscopia SFG confirmou que o espectro vibracional dessa monocamada de água sobre mica é típico do

gelo, mesmo estando à temperatura ambiente. A formação de filmes de gelo na superfície de minerais é de grande ocorrência na natureza e está envolvida em importantes processos atmosféricos,⁴⁹ porém a maioria dos estudos foi conduzida em temperaturas mais baixas, enquanto o filme de gelo na superfície da mica é observado à temperatura ambiente.

Figura 1.4 – (a) Imagem de estruturas formadas pela água no mineral mica obtida por SPFM (onde um hexágono está desenhado para referência visual. (b) Estrutura simulada por MD de uma monocamada bidimensional de gelo adsorvida na mica.

Fonte: (a) HU *et al.*⁴⁶ (b) ODELIUS *et al.*⁴⁷

1.3 Gipsita

O sulfato de cálcio aparece na natureza em três formas cristalinas distinguíveis pelo grau de hidratação da sua estrutura: a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), o hemi-hidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) e a anidrita (CaSO_4).⁵⁰ A gipsita é um dos minerais mais abundantes que ocorrem naturalmente na Terra e pode também ser encontrada até mesmo em Marte. A presença de depósitos de gipsita em Marte é tratada como uma evidência de que houve água corrente na superfície desse planeta.⁵¹ A recente descoberta de cristais gigantes de gipsita em uma caverna no México aumentou o interesse de pesquisadores a respeito da morfologia desse mineral.⁵² Dependendo do seu aspecto visual, rochas com a mesma estrutura cristalina da gipsita podem receber outros nomes tais como alabastro, espato acetinado, selenita, etc. Quando apresentada na forma cristalina transparente e incolor com clivagens largas, a gipsita é denominada selenita.

Inúmeros pesquisadores estudaram e refinaram a estrutura cristalina da gipsita. Foi inicialmente estudada por Onorato em 1929⁵³ e Wooster em 1936,⁵⁴ e a seguir sua refinada por diversos autores. Em 1974, Cole e Lancucki, demonstram a não equivalência entre as ligações de hidrogênio na molécula de água estrutural por estudos de raios X.⁵⁵ Em 2008, Comodi *et al.*⁵⁶ fez um novo refinamento da estrutura em diferentes condições de pressão e temperatura. Na Tabela 1.1 são apresentados os principais trabalhos e suas respectivas escolhas de cela unitária e grupo espacial.

Tabela 1.1 - Principais estudos sobre a estrutura da gipsita e suas respectivas escolhas de cela unitária e grupo espacial.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Grupo Espacial	Autores	Referências
10.47	15.15	6.28	98.97	C 2/m	E. Onorato (1929)	53
10.47	15.15	6.51	151.33	C 2/c	Wooster (1936)	54
5.63	15.15	6.23	113.83	C 2/c	W. F. de Jong / J. Bouman (1939)	57
5.68	15.18	6.52	118.38	I 2/a	Atoji / Rundle (1958)	58
5.67	15.201	6.274	113.91	A 2/a	Cole / Lancucki (1974)	55
5.679	15.202	6.522	118.43	I 2/a	Pedersen / Semmingsen (1982)	59
6.284	15.20	6.52	127.414	C2/c	Boyens (2002)	60
6.227	15.181	5.672	114.11	C2/c	Comodi (2008)	56

Fonte: Elaborada pela autora.

A definição da cela unitária da gipsita não é única, sendo esta uma fonte potencial de erros na literatura.⁶¹ A literatura é frequentemente confusa devido às diferentes escolhas de celas pelos autores e algumas publicações sequer mencionam a cela escolhida. Na Figura 1.5 são mostradas as projeções das três principais escolhas possíveis de celas unitárias. Desse ponto em diante adotaremos a cela de Comodi,⁵⁶ uma vez que nesta os eixos coincidem com os eixos de alongamento morfológico da maior parte dos cristais naturais. A clivagem ao longo desses eixos produzirá cristais com formato de paralelogramos com um ângulo obtuso de 114°, com forma similar à cela unitária. As celas de Comodi e de Jong⁵⁷ possuem a mesma geometria, porém os eixos **a** e **c** são trocados (**a** em Comodi é **-c** em Jong) podendo levar a erros recorrentes ao estudar a literatura, uma vez que são tratadas como idênticas em algumas referências.

A gipsita pertence ao sistema monoclinico e ao grupo espacial C2/c.⁵⁶ Sua estrutura é formada por camadas alternadas de grupos de sulfato de cálcio, separados por uma camada dupla de água formando fracas ligações de hidrogênio, conforme ilustrado na Figura 1.6. Esse arranjo permite a perfeita clivagem das faces (010). Clivagem é tendência ao rompimento ou foliação de um cristal ao longo de planos cristalinos definidos produzindo superfície planas e paralelas entre si (planos de clivagem).

Figura 1.5 - Projeção das três principais celas unitárias da estrutura cristalina da gipsita, onde somente na cela de Jong **b** está projetado para dentro de página. (1) Comodi (2) Boeyens (3) Peterson (4) Jong.
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 1.6 - (a) Estrutura cristalográfica da gipsita na cela de Comodi. A linha tracejada representa o plano de clivagem (010). Os átomos de cálcio (Ca) são de cor azul, os átomos de hidrogênio (H) são de cor branca, os de enxofre (S) em amarelo e oxigênio (O) em vermelho. (b) Face (010) da gipsita.
Fonte: Elaborada pela autora.

A gipsita é um cristal anisotrópico biaxial.⁶² A seguir apresentaremos uma interpretação geométrica das propriedades ópticas lineares de meios anisotrópicos.⁶³

1.3.1 Propriedades Ópticas

Quando a luz atravessa um meio anisotrópico a relação entre campo elétrico $\mathbf{E}$ e o vetor deslocamento $\mathbf{D}$ no meio deixa de ser uma simples relação escalar. $\mathbf{E}$ e $\mathbf{D}$ são relacionados por um tensor da seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{bmatrix} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} n_{11}^2 & n_{12}^2 & n_{13}^2 \\ n_{21}^2 & n_{22}^2 & n_{23}^2 \\ n_{31}^2 & n_{32}^2 & n_{33}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (1)$$

onde os termos n_{ij} são os índices de refração do meio.

Podemos representar os quadrados dos índices de refração como definindo um elipsoide de índices. Esse elipsoide é uma representação geométrica completa das propriedades de birrefringência em qualquer direção de propagação dos feixes. É possível, a partir de operações de rotação diagonalizar o tensor, os três eixos desse tensor diagonal X, Y e Z são chamados eixos ópticos principais, com correspondentes índices de refração principais n_x , n_y e n_z , também chamados de direções de vibração ou direções privilegiadas do cristal.

$$\begin{bmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{bmatrix} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} n_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_z^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2)$$

Dependendo da simetria do meio, é possível identificar três situações: um meio isotrópico, onde os três elementos diagonais serão idênticos e o elipsoide é uma esfera e dois casos anisotrópicos (uniaxial e biaxial). No meio uniaxial onde um dos índices é distinto ($n_x=n_y \neq n_z$), e a seção paralela ao plano xy é um círculo. No meio biaxial, os três índices principais são distintos, a seção formada pelo plano xy é uma elipse. Na Figura 1.7 é mostrado o elipsoide de índices para o caso mais geral (biaxial).

A gipsita é um cristal biaxial, portanto, apresenta três principais índices de refração distintos para cada comprimento de onda. Em sistemas monoclinicos, um dos eixos principais coincide com o do eixo cristalográfico $\mathbf{b}$, mas os eixos cristalográficos $\mathbf{a}$ e $\mathbf{c}$ não coincidem com os eixos principais X e Z.

É possível determinar os eixos ópticos de um cristal biaxial com o uso de polarizadores cruzados.⁶⁴ Quando o feixe polarizado incide no cristal, este irá mudar o estado de polarização da luz, fazendo que seja observada uma mudança de intensidade da luz transmitida pelo analisador dependendo da orientação dos eixos ópticos do cristal em relação aos eixos dos polarizadores. A Figura 1.8 ilustra a análise de um cristal anisotrópico entre polarizadores cruzados. Ao girar o cristal uma volta entre os polarizadores cruzados, serão observadas quatro posições de máxima intensidade de luz transmitida e quatro posições onde o cristal não será observado. Quando a intensidade é mínima diz-se ter chegado à extinção. A extinção ocorre sempre que os eixos ópticos do cristal forem paralelos aos eixos de polarização do polarizador e analisador. A Figura 1.8-(c) mostra a foto da gipsita em entre polarizadores cruzados. Dependendo da espessura do cristal são observadas diferentes cores.

Figura 1.7 - Elipsoide de índices ou indicatriz óptica de um cristal anisotrópico.
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 1.8 – Ilustração de um cristal hipotético tal como apareceria através das oculares de um microscópio entre polarizadores cruzados quando ocorre a (a) extinção e (b) na orientação de máxima intensidade da luz transmitida. (c) Foto do cristal de gipsita entre polarizadores cruzados, em uma orientação onde seus eixos ópticos não coincidem com os eixos de transmissão dos polarizadores.

Fonte: Elaborada pela autora.

1.3.2 Propriedades Mecânicas

A gipsita possui uma clivagem perfeita na face (010) e duas clivagens imperfeitas ao longo das direções [100] e [001], a clivagem ao longo desses planos faz com que o cristal adquira a forma de um paralelogramo com um ângulo de 114° . A face (010) pode ser clivada utilizando uma lâmina cortante ou mesmo uma fita adesiva. As clivagens secundárias apresentam diferentes características, uma delas apresenta um aspecto fibroso com linhas ao longo da direção [001] e a outra tende a quebrar de forma irregular ao longo da direção [100].⁶⁵

A gipsita exibe um dobramento característico ao longo da direção [100], um dobramento contínuo em forma de S, conforme ilustrado na Figura 1.9.⁶⁶⁻⁶⁸ Esse dobramento pode resultar de aplicação de uma tensão mecânica no cristal ou pode surgir naturalmente devido à presença de contaminantes durante o crescimento do cristal.⁶⁸

Figura 1.9 - Cristal gipsita (selenita) antes (a) e após ser submetido uma tensão para a demonstração do dobramento em S típico desse cristal (b). As direções cristalográficas de acordo com a cela de Comodi são exibidas em (a).

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 1.10 - Amostras de gipsita (selenita). À direita cristais gêmeos na gipsita com ângulo de reentrância de 132° . Amostras compradas por colecionadores de minerais na internet.

Fonte: Elaborada pela autora.

1.3.3 Gipsita e seus derivados

O sulfato de cálcio encontra sua maior aplicação em construção civil na forma de hemi-hidrato. É usado como revestimento para paredes, na fabricação de elementos de acabamento interiores, em placas para forro, etc. A água da gipsita pode ser removida por um processo chamado calcinação formando o sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), conhecido comercialmente como gesso.⁷¹⁻⁷²

O gesso pode ser reidratado novamente produzindo um material poroso microcristalino de baixo custo comercial e extensivamente usado como material em construções, com uma produção global de aproximadamente 100 bilhões de Kg por ano.⁷³ Embora o gesso seja amplamente usado em construções é um material relativamente frágil. Recentemente, em um estudo conduzido pelo Prof. Milton Ferreira de Souza do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC-USP), foram produzidos blocos de gesso de resistência mecânica excepcionalmente alta, denominados UMIPAC,⁷⁴ podendo ser usados para substituir concreto em construções de casas populares.⁷⁵

Esse gesso de alto desempenho é preparado por um processo de leve umidificação (quase estequiométrica) seguido de compactação. Em comparação com o processo tradicional de preparo do gesso, onde a proporção de água e hemi-hidrato é maior, o número de cristais de gesso produzidos pelo processo 'Novogesso' é menor, mas estes apresentam-se maiores e mais densamente empacotados, reduzindo drasticamente a porosidade do material.⁷⁶ Os autores acreditam que a água confinada entre os cristais é responsável por uma parcela significativa das forças de adesão entre os cristais de dihidrato de cálcio, dando ao material resultante elevada resistência mecânica.⁷⁵ Os blocos UMIPAC apresentam um aumento considerável na resistência mecânica à compressão e à flexão quando comparada ao valor da resistência de blocos convencionais de gesso. Blocos convencionais de gesso não possuem resistência à flexão, com o UMIPAC é possível usar menos aço na edificação, reduzindo o custo da construção (Figura 1.11).

Figura 1.11 - (a) Blocos de gesso para construção de casas populares. (b) microestrutura da superfície de uma placa do gesso UMIPAC.

Fonte: (a) VASCONCELOS.⁷⁷ (b) CORREIA.⁷⁶

O sulfato de cálcio também é usado na agricultura para a correção de solos⁷⁸ e apresenta inúmeras aplicações em medicina e odontologia devido à sua excepcional biocompatibilidade, e tem sido usado em cirurgias ortopédicas há mais de 100 anos.⁷² Na medicina é utilizado em regeneração dos ossos como um material de enxerto, sendo completamente reabsorvido após a implantação. A Figura 1.12 mostra uma série de radiografias de uma paciente com tumor ósseo mostrando inicialmente o tumor ósseo e a seguir as várias etapas desde pós-operatório até total incorporação esquelética do sulfato de cálcio. A sua biocompatibilidade é manifestada na ausência de inflamação quando esse material é implantado e pela propensão que as células hospedeiras têm a migrarem através do material.^{72,79}

Figura 1.12 - Série de radiografias de um paciente mostrando (A) tumor ósseo intramedular em metáfise no pré-operatório. As radiografias a seguir são tomadas (B) imediatamente após a operação, (C) 6 semanas de pós-operatório, (D) 12 semanas de pós-operatório mostrando a reabsorção gradual do sulfato de cálcio injetável. (E) Total incorporação esquelética.

Fonte: KIM et al.⁸⁰

1.4 Estudos prévios na Gipsita (010)

O interesse industrial e geoquímico da gipsita resultou em uma quantidade considerável de pesquisas sobre o mecanismo de crescimento da gipsita tanto na presença como na ausência de diferentes tipos de aditivos químicos.⁸¹⁻⁸² Também foram realizados estudos da adsorção de diferentes aditivos na gipsita (010).⁸³ Os estudos anteriores sobre as faces desse cristal foram realizados principalmente por microscopias. Os estudos da interface gipsita (010) com vapor de água, no entanto ainda não foram muito explorados. A seguir apresentaremos uma breve descrição desses trabalhos e suas principais conclusões.

Antes da clivagem cada molécula de água é coordenada para o átomo de cálcio mais próximo e forma duas ligações de hidrogênio, uma com o átomo de oxigênio do grupo sulfato mais próximo e outra com o átomo de oxigênio do grupo sulfato na camada superior. Os átomos de Ca e S são localizados no mesmo nível e dois átomos de oxigênio de cada grupo sulfato saem da superfície enquanto as moléculas de água ficam num nível acima, com duas moléculas de água para cada átomo de Ca. Após a clivagem a ligação de hidrogênio com o oxigênio do grupo sulfato da camada superior é quebrada, e as moléculas de água na superfície podem assumir uma configuração diferente. Há uma chance da perda da água interfacial ou mesmo ser estabilizada na superfície.

Figura 1.13 - Estrutura cristalográfica da gipsita na cela de Comodi com linhas tracejadas ao longo do plano de clivagem (010).

Fonte: Elaborada pela autora.

Um estudo na superfície clivada (010) da gipsita por Microscopia de Força Atômica realizado por Shindo *et al*⁸⁴ em 1991, mostrou que após a clivagem as moléculas de água

inicialmente ligadas aos átomos de Ca daquela superfície permanecem rigidamente adsorvidas na superfície. Porém, é determinada apenas a posição dos átomos de oxigênio das moléculas de água, e não é possível inferir como é feita esta estabilização.

Em 1997, Finot *et al*⁸⁵ estudaram a estabilidade das faces da gipsita por AFM. A técnica AFM foi usada para analisar a face clivada (010) da gipsita sob diferentes condições de umidade relativa e observou que a face (010) é altamente reativa, e há uma formação de "agregados/precipitados" na faixa de UR 10% a 35%. Uma vez que a técnica AFM não é sensível à composição química, este estudo não pôde inferir sobre a natureza desses "clusters". Em 2006, Jordan e Astilleros⁸⁶ usando Microscopia de Força Atômica Hidrotérmica (HAFM) estudaram os processos de hidratação da gipsita em diferentes condições de temperatura e umidade. Nesse estudo eles observaram novamente a formação de "clusters/ precipitados" similares na gipsita (010), porém estes foram observados ao aumentar a temperatura.

Um estudo realizado por Finot *et al*⁸⁷ analisou as forças de adesão entre microcristais de gipsita orientados em vários arranjos das faces (010), (120) e (101). O estudo foi conduzido em várias condições de umidade relativa e foi observado que em todas as interfaces estudadas, o aumento da umidade aumenta as forças de adesão entre as superfícies. E que forças entre faces de diferentes estruturas são maiores do que forças entre faces similares. Uma força até 20 vezes maior do que as forças entre as faces (010)/(010) foi encontrada entre a face (101) e as outras faces. A rugosidade dos cristais também afeta as forças de adesão entre as superfícies. Há um aumento das forças de adesão. Em um estudo posterior,⁸⁸ a estabilidade das faces da gipsita foi estudada em função da umidade relativa por meio de AFM. Foi observado que a face (010) da gipsita, mesmo em solução possui água estrutural formando uma camada inquebrável de dipolos. A carga efetiva dessa configuração dá origem a forças de repulsão entre camadas adjacentes (010)/(010).

1.5 Objetivos

Embora exista uma vasta literatura sobre a estrutura da gipsita e as propriedades de compostos relacionados (gesso, anidrido, hemi-hidrato, etc.), pouco é conhecido sobre sua estrutura superficial e sua interação com a água. A principal motivação desse trabalho é obter informações sobre o papel desempenhado pela água confinada na resistência mecânica excepcional apresentada pelo gesso denominado UMIPAC,⁷⁵⁻⁷⁶ constituído de microcristais de gipsita densamente compactados, descrito anteriormente na seção 1.3.3.

O objetivo do presente trabalho é fazer o uso da Espectroscopia SFG para obter informações detalhadas sobre a superfície livre e a adsorção de água na face (010) da gipsita. Dada a importância deste mineral e os relativamente poucos estudos de sua interação com a água, aqui nós usamos uma combinação de espectroscopia SFG e simulações de Dinâmica Molecular (MD - *Molecular Dynamics*) para investigar a estrutura e dinâmica das ligações de hidrogênio na superfície (010) da gipsita em atmosfera inerte, e a adsorção de água do vapor sobre gipsita (010) à temperatura ambiente. Foi feita uma colaboração com os pesquisadores Prof. Dr. Gustavo Martini Dalpian, Prof. Dra. Luana Sucupira Pedrosa e Dr. Fabio Negreiros Ribeiro do grupo de Física Computacional da Universidade Federal do ABC (UFABC). Eles foram responsáveis por todas as simulações de MD apresentadas nesse trabalho.

Adicionalmente, pretende-se fazer uma investigação quantitativa baseada em um modelo de orientação molecular que deverá simular a dependência da intensidade do sinal SFG de um modo vibracional com a orientação molecular. De forma geral o modelo é baseado na teoria SFG e na orientação dos eixos moleculares em relação aos eixos do laboratório. A espectroscopia vibracional SFG dos modos de estiramento OH (que são altamente sensíveis à ligação de H) possui sensibilidade submolecular e sonda qualitativamente a rede de ligação de hidrogênio na superfície, mas é também muito sensível à orientação dos grupos moleculares que contribuem para o espectro SFG.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Nessa seção serão introduzidas as origens da atividade não linear da matéria e discutiremos os conceitos de Óptica Não Linear (ONL) necessários para o entendimento e análise dos resultados. Inicialmente descreveremos de forma geral o regime de ONL e a polarização não linear como fonte de novas frequências dando ênfase aos processos de geração de soma de frequências SFG. A seguir será apresentada a técnica Espectroscopia de SFG.

A aplicação de campos elétricos provoca uma separação de cargas em um material neutro. Podemos representar uma distribuição arbitrária de cargas por uma série de momentos elétricos (dipolos, quadrupolos, etc). Esses momentos interagem com a luz dependendo de como o campo elétrico varia de ponto a ponto no material. Um campo uniforme irá interagir com momentos de dipolo, um gradiente de campo elétrico irá interagir com quadrupolos, etc. O campo elétrico gerado devido aos momentos de dipolo elétrico induzidos pela luz no material é usualmente (mas não sempre) a resposta mais intensa. As próximas contribuições mais importantes são as de momento de quadrupolo elétrico e momento de dipolo magnético.⁸⁹ Assumiremos aqui apenas meios não magnéticos, onde as contribuições de momento de dipolo magnético podem ser ignoradas e discutiremos brevemente as contribuições de quadrupolo elétrico.

2.1 Óptica Não Linear

Um campo elétrico $\mathbf{E}$ aplicado a um grupo de moléculas em uma interface ou volume de um meio irá gerar uma orientação (ou criação) dos momentos de dipolo de átomos ou moléculas originando uma polarização $\mathbf{P}$ que, dependendo da intensidade do campo elétrico, pode dar origem a diferentes fenômenos. A polarização resultante irá depender da intensidade do campo externo aplicado quando comparado ao campo local experimentado pelos elétrons em uma molécula. Tipicamente, campos tão intensos são alcançados somente com o uso de lasers pulsados. Para campos de baixa intensidade, quando comparado ao campo interatômico, a polarização será proporcional ao campo aplicado (Eq. 3), e diz-se que este é um regime de Óptica Linear.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad (3)$$

onde $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade elétrica de primeira ordem.

De um modo mais geral, a polarização induzida pode ser representada matematicamente por uma série de potências em função do campo elétrico aplicado (Eq. 4, que assume apenas contribuições de dipolos elétricos à polarização – *aproximação de dipolo elétrico*). À medida que aumentamos a intensidade do campo elétrico externo, contribuições de ordem superior tornam-se significativas e diz-se então que estamos num regime de ONL.

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \left[\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \right] = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots \quad (4)$$

Onde as componentes das polarizações de primeira $\mathbf{P}^{(1)}$ e de segunda ordem $\mathbf{P}^{(2)}$ são dadas por:

$$P_i^{(1)} = \varepsilon_0 \sum_{j=1}^k \chi_{ij}^{(1)} E_j \quad P_i^{(2)} = \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k$$

A susceptibilidade é uma grandeza física que relaciona o campo elétrico que se propaga em um meio com a polarização produzida pelo mesmo. Chamamos os termos $\chi^{(2)}$ de susceptibilidade elétrica de segunda ordem, $\chi^{(3)}$ de susceptibilidade de terceira ordem, e assim por diante. Esses termos são os responsáveis pelos fenômenos ópticos não lineares. A Figura 2.1 ilustra a polarização de um meio hipotético em função do campo elétrico aplicado em duas situações, assumindo uma resposta linear e não linear (cúbica+linear). Para baixas amplitudes de campo elétrico as curvas são aproximadamente idênticas (regime Linear), para altas amplitudes a ordem superior torna-se significativa (regime de ONL).

Figura 2.1 - Gráfico ilustrando a polarização versus campo elétrico aplicado nos casos linear e não linear, onde a polarização não linear é a soma de uma contribuição linear mais uma contribuição cúbica (as intensidades são arbitrárias).

Fonte: Elaborada pela autora.

Não linearidades em resposta a um campo elétrico muito intenso podem causar uma polarização com novas frequências não presentes no campo externo aplicado. Essas novas componentes de frequências de polarização atuam como novas fontes de campo eletromagnético. Para descrever o processo de geração de novas frequências vamos supor que a matéria interaja com um feixe monocromático, cujo campo elétrico será representado da seguinte forma:

$$E_1(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + c.c \quad (5)$$

onde E_1 é a amplitude do campo, ω_1 é a frequência do feixe e a notação $c.c$ representa o complexo conjugado.

A polarização resultante devido a esse campo será:

$$\begin{aligned} P &= \varepsilon_0 [\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots] \\ &= \varepsilon_0 \{ 2\chi^{(2)} E_1^2 + [\chi^{(1)} E_1 + 3E_1^3 \chi^{(3)}] (e^{-i\omega_1 t} + c.c) + \chi^{(2)} E_1^2 (e^{-i2\omega_1 t} + c.c) + \chi^{(3)} E_1^3 (e^{-i3\omega_1 t} + c.c) + \dots \} \end{aligned} \quad (6)$$

A Equação 6 pode ser reescrita na forma

$$P(t) = \underbrace{A}_{\text{constante}} + \underbrace{B(e^{-i\omega_1 t} + c.c.)}_{\text{frequência } \omega_1} + \underbrace{C(e^{-i2\omega_1 t} + c.c.)}_{\text{frequência } 2 \times \omega_1} + \underbrace{D(e^{-i3\omega_1 t} + c.c.)}_{\text{frequência } 3 \times \omega_1} + \dots \quad (7)$$

onde A, B, C e D são constantes.

Na Equação (7), vemos que a polarização resultante poderá emitir radiação não somente com frequência incidente ω_1 , mas também com o dobro e o triplo da frequência incidente, etc, além de um campo constante (sem dependência com a frequência) chamado de retificação óptica. O campo elétrico interage com a matéria de tal forma que, por sua vez, a polarização do material atua como fonte para novos campos elétricos.

É possível chegar a essa conclusão analisando a equação de onda no regime não linear. Podemos obter a equação de onda em um dielétrico usando as leis de Faraday e de Ampère-Maxwell. Consideremos um meio não condutor, homogêneo e isotrópico. As equações de Maxwell no Sistema Internacional de medidas são escritas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} (i) \quad \nabla \cdot \mathbf{D} &= \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (\text{Lei de Gauss}) & (iii) \quad \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} &= 0 \\ & & & (\text{Lei de Faraday}) \\ (ii) \quad \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 & (iv) \quad \nabla \times \mathbf{H} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} &= \mu_0 \mathbf{J} \\ & & & (\text{Lei de Ampère - Maxwell}) \end{aligned} \quad (8)$$

Onde $\mathbf{D}$ e $\mathbf{H}$ são dadas pelas relações constitutivas (v) e (vi).

$$(v) \quad \mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} + \mathbf{P}_{NL} \quad (vi) \quad \mathbf{H} = \mathbf{B} / \mu_0 + \mathbf{M}$$

Onde $\mathbf{M}$ é magnetização induzidas no meio e $\mathbf{P}_{NL}$ é a polarização associada à resposta não linear do meio.

Considerando uma região do espaço sem cargas livres ($\rho=0$) e livre de correntes ($J=0$) e ainda se tratando de um meio não magnético ($\mathbf{M}=0$), podemos desacoplar as equações (iii) e (iv) aplicando o operador rotacional na equação (iii) e substituindo a equação (iv) no resultado obtido da seguinte forma:

$$(1) \quad \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \nabla \times \left(-\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \right) = -\frac{\partial}{\partial t} \left(\nabla \times \mathbf{H}_{(vi)} \right)$$

$$(2) \quad \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\frac{\partial}{\partial t} \left(\mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) = -\mu_0 \varepsilon_0 \left(\frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} \right)$$

Substituindo a equação constitutiva (v) nesse resultado obtemos de onda não linear

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{NL}}{\partial t^2}$$

Utilizando a relação algébrica $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{a}) = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{a}) - \nabla^2 \mathbf{a}$ e a Lei de Gauss (i), finalmente obtemos:

$$\boxed{\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{NL}}{\partial t^2}} \quad (9)$$

O termo linear está incluso no segundo termo da Equação 9 e o terceiro termo da mesma inclui apenas as contribuições não lineares:

$$\mathbf{P}_{NL} = \varepsilon_0 \left[\chi^{(2)} \mathbf{E}^{(2)} + \chi^{(3)} \mathbf{E}^{(3)} + \dots \right]$$

Para um campo com N componentes de frequências discretas, teremos N equações de amplitudes de onda. Em sistemas lineares o termo à direita na Equação 9 é nulo (equação homogênea) e essas equações são desacopladas. Como consequência, não são geradas novas frequência durante a propagação do campo no meio. A Equação 9 é uma equação de onda não homogênea de um sistema forçado. O termo à direita é uma medida da aceleração das cargas que constituem o meio, implicando que uma polarização não linear atua como uma fonte de novos campos eletromagnéticos. As equações das amplitudes de diferentes componentes de frequências serão acopladas. O acoplamento entre essas amplitudes dos campos significa que

esses feixes incidentes irão interagir uns com os outros enquanto se propagam no meio. Dependendo da relação entre as velocidades de fase desses campos incidentes surgem diferentes efeitos que podem ser observados. Daí surgem as “relações de casamento de fase” entre esses feixes que serão abordados nas seções seguintes.

2.2 Polarização não linear de segunda ordem

Consideremos agora a polarização de segunda ordem originada por dois feixes de frequências distintas ω_1 e ω_2 representados por

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c \quad (10)$$

onde E_1 e E_2 são as amplitudes dos campos e $c.c$ representa o complexo conjugado.

A polarização de segunda ordem resultante será dada por:

$$\begin{aligned} P^{(2)} &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 \\ &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \left[E_1 (e^{-i\omega_1 t} + c.c) + E_2 (e^{-i\omega_2 t} + c.c) \right]^2 \\ &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \left[2(E_1^2 + E_2^2) + (E_1^2 e^{-i2\omega_1 t} + E_2^2 e^{-i2\omega_2 t} + c.c.) + 2E_1 E_2 (e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c.c.) \right] \\ P^{(2)} &= \underbrace{A}_{\text{const.}} + \underbrace{B(e^{-i2\omega_1 t} + e^{-i2\omega_2 t} + c.c.)}_{\text{frequências } 2\omega_1 \text{ e } 2\omega_2} + \underbrace{C(e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c.c.)}_{\text{frequências } \omega_1 + \omega_2 \text{ e } \omega_1 - \omega_2} \end{aligned} \quad (11)$$

Onde A, B e C são constantes.

A partir da Equação 11, observamos que os dois campos incidentes podem dar origem a um campo constante, campos que oscilam com o dobro das frequências e o último termo incluindo a soma das frequências (SFG) e a diferença das frequências incidentes (DFG, do inglês *Difference-Frequency Generation*). Embora tenhamos cinco novos possíveis valores de frequências ($0, 2\omega_1, 2\omega_2, \omega_1 + \omega_2, \omega_1 - \omega_2$) somente uma delas é observada com intensidade apreciável na radiação gerada por interações não lineares. O motivo é a polarização não linear possuir resultados eficientes apenas quando certas condições de casamento de fase forem satisfeitas e geralmente essas condições não podem ser satisfeitas para mais de uma componente de frequência da polarização não linear.

Os campos elétricos incidentes e a polarização resultante possuem natureza vetorial, no entanto a Equação 11 não expressa essa natureza vetorial. Para tal é necessário um tensor de posto 3:

$$P_i^{(2)} = \sum_{jk} \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \quad (12)$$

Onde os elementos χ_{ijk} correspondem a um certo processo óptico não linear, $\chi_{ijk} = \chi_{ijk}(\omega_i, \omega_j, \omega_k)$.

Os campos de polarização originados por interações não lineares geram radiação eletromagnética que pode ser detectada e utilizada em aplicações práticas, tais como nas técnicas SFG e SHG para espectroscopia de interfaces, que exploram a geração de soma de frequência devido processos não lineares de segunda ordem.

A invenção do laser em 1960 abriu inúmeras novas possibilidades no campo de Óptica não linear, uma vez que para observar esses efeitos precisamos de campos de alta intensidade. A primeira observação do efeito de SHG foi feita em 1961⁹⁰ no volume de um cristal de quartzo e a primeira demonstração de SFG foi feita em 1962.⁹¹ Mais tarde esses processos foram aplicados ao estudo de interfaces, e foram desenvolvidas as técnicas de espectroscopia SHG em 1974⁹² e SFG em 1987.⁹³ A espectroscopia eletrônica de interfaces por SHG é um caso particular de SFG onde os dois feixes incidentes possuem a mesma frequência (geralmente no infravermelho próximo ou visível).

2.3 Geração de Soma de Frequências

Com dois campos incidentes de frequências ω_1 e ω_2 podemos observar diferentes respostas do meio. No processo SFG, ocorre uma mistura de três feixes envolvendo a conversão de energia de dois feixes de frequências ω_1 e ω_2 para gerar um terceiro com a soma das frequências incidentes ($\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$). O processo de conversão de frequências é descrito pelo conjunto de equações das amplitudes das ondas acopladas. Para que o processo de conversão de energia seja eficiente é necessário haver um casamento de fase entre as velocidades de fase das ondas. A máxima eficiência para o processo ocorre na seguinte condição de casamento de fase.

$$\boxed{\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2} \quad (13)$$

Onde $\mathbf{k}_1$ e $\mathbf{k}_2$ são os números de onda dos campos incidentes e $\mathbf{k}_3$ do campo gerado.

Em SFG, um fóton de frequência ω_1 e um fóton de frequência ω_2 interagem não linearmente levando a molécula do estado fundamental a um estado virtual. O sistema então volta ao estado fundamental emitindo um fóton com a soma das frequências incidentes ω_3 . Como não ocorre absorção de energia no meio, a molécula não é excitada e volta ao estado de energia inicial, chamamos a esse processo de processo paramétrico. O processo de geração de soma de frequências num meio não linear e o diagrama de energias são ilustrados a seguir:

Figura 2.2 – (a) Representação do processo de soma de frequências em um meio não linear, (b) diagrama de energias para esse processo e (c) a condição de casamento de fase em SFG.

Fonte: Elaborada pela autora.

2.4 Espectroscopia SFG

A Espectroscopia SFG é técnica óptica não linear em que dois feixes pulsados de frequências distintas são misturados, dando origem a um terceiro feixe com a soma das frequências em uma interface. A técnica é amplamente usada para sondar o espectro vibracional e a orientação de moléculas em interfaces e superfícies. Para isso, um dos feixes é sintonizável na região do infravermelho (IR) e o segundo feixe então é mantido fixo em uma frequência visível. Medindo-se a intensidade do sinal SFG emitido em função da frequência do IR, obtemos o espectro SFG. A intensidade do feixe gerado ω_{SFG} é proporcional às intensidades dos feixes incidentes e à susceptibilidade não linear de segunda ordem efetiva do meio:

$$\omega_{sfg} = \omega_{ir} + \omega_{vis} \quad (14)$$

$$I_{SFG} \propto |\chi_{eff}^{(2)}|^2 I_{ir} I_{vis} \quad (15)$$

onde I_{SFG} é a intensidade do sinal gerado, I_{ir} é a intensidade do sinal IR e I_{vis} é a intensidade do sinal visível.

O segundo feixe é escolhido na região do espectro visível ω_{vis} por um motivo técnico: experimentalmente a detecção mais sensível de luz de baixa intensidade é na faixa visível do espectro. A Figura 2.3 mostra o esquema de um experimento de SFG na geometria de reflexão. Os feixes, visível e infravermelho, incidem na amostra com ângulos de incidência θ_{ir} e θ_{vis} , respectivamente. O sinal coerente gerado ω_{SFG} é emitido com ângulo de incidência θ_{SFG} , determinado pela conservação de momento ao longo da superfície (condição de casamento de fase):

$$k_{SFG} \sin \theta_{SFG} = k_{ir} \sin \theta_{ir} + k_{vis} \sin \theta_{vis} \quad (16)$$

onde k_i é o vetor de onda do feixe de frequência ω_i .

Figura 2.3 - Esquema da geometria da reflexão de um experimento de SFG.
Fonte: Elaborada pela autora.

O processo SFG é favorecido pela ressonância, quando um dos lasers incidentes está sintonizado a uma transição vibracional ou eletrônica das moléculas na interface, pois $\chi^{(2)}$ sofre um aumento ressonante. No entanto, mesmo que os feixes incidentes não estejam em ressonância com os modos vibracionais ou eletrônicos na superfície, ainda haverá geração de sinal não ressonante na superfície. A geração de sinal não ressonante não depende da frequência dos feixes incidentes, mantendo-se constante durante a aquisição do espectro SFG.

A susceptibilidade não linear de segunda ordem de um meio é uma característica macroscópica que pode ser relacionada a uma soma das hiperpolarizabilidades moleculares α_{abc} .⁹⁴ Esta soma pode ser escrita da seguinte forma:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N \sum_{abc} \langle (\hat{i} \cdot \hat{a})(\hat{j} \cdot \hat{b})(\hat{k} \cdot \hat{c}) \rangle \alpha_{abc}^{(2)} \quad (17)$$

onde $(\hat{i} \cdot \hat{a})(\hat{j} \cdot \hat{b})(\hat{k} \cdot \hat{c})$ é o produto das três matrizes de rotação para converter do sistema de coordenadas molecular (abc) para o sistema de coordenadas do laboratório (ijk). N é o número de moléculas por unidade de área e $\langle \dots \rangle$ denota uma média sobre a distribuição de orientações moleculares.

Usando teoria de perturbação dependente do tempo até a segunda ordem, é possível deduzir uma expressão para as hiperpolarizabilidades moleculares.⁹⁵ A expressão, no entanto, não é simples, e consideraremos aqui uma expressão aproximada para o caso em que ω_{ir} é muito próximo da frequência de uma ressonância vibracional e ω_{vis} é distante de frequências de transição eletrônica, quando a expressão torna-se então bastante simplificada⁹⁴:

$$\alpha_{abc} \propto \frac{\beta_{ab}\mu_c}{\omega_{ir} - \omega_q + i\Gamma_q} + \alpha^{NR} \quad (18)$$

Onde ω_q é a frequência do modo vibracional ativo, Γ_q é a sua largura, a sua amplitude é o produto dos momentos de transição Raman (β_{ab}) e IR (μ_c), e α^{NR} é a contribuição de todos os outros termos que estão fora de ressonância vibracional.

A Equação 18 nos revela as regras de seleção no espectro SFG. Para um modo vibracional ser ativo em espectroscopia de SFG é necessário que este seja ativo tanto no IR como em Raman. No entanto, diferente das espectroscopias lineares, o sinal gerado é coerente e contém informações a respeito da orientação das moléculas na interface. Na Figura 2.4 é mostrado o diagrama de energias do processo SFG ressonante e não ressonante. O $\chi^{(2)}$ efetivo pode ser expresso como a soma da parte ressonante mais uma parte não ressonante da seguinte forma:

$$\chi_{eff}^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \sum_q \frac{A_q}{\omega_{ir} - \omega_q + i\Gamma_q} \quad (19)$$

Onde $A_q = \beta_{ab}\mu_c$ e $\chi_{NR}^{(2)}$ é a parte não ressonante.

Figura 2.4 - Diagramas de energia descrevendo o processo de SFG não ressonante (a) e ressonante (b).
Fonte: Elaborada pela autora.

2.4.1 Sensibilidade a Interfaces

$\chi^{(2)}$ é um tensor de posto três com 27 componentes, porém, o número de componentes não nulas pode ser bastante reduzido devido às propriedades de simetria do meio. Em um meio centrossimétrico a inversão do sistema de coordenadas não altera o meio, e assim os elementos do tensor devem ter o mesmo valor para duas direções opostas (Eq. 21)

$$\chi_{i,j,k}^{(2)} = \chi_{-i,-j,-k}^{(2)} \quad (20)$$

Adicionalmente, uma mudança de sinal dos três índices corresponde a uma inversão do sistema de coordenadas e um tensor de posto 3 deve se transformar como:

$$\chi_{-i,-j,-k}^{(2)} = -\chi_{i,j,k}^{(2)} \quad (21)$$

Portanto, para que as Equações 20 e 21 sejam satisfeitas simultaneamente, $\chi^{(2)}$ deve ser nulo. Ou seja, o processo de SFG é proibido em meios centrossimétricos, assim como todos os outros processos de segunda ordem (SHG, DFG, e retificação óptica).

$$\chi_{i,j,k}^{(2)} = 0 \text{ (meio centrossimétrico)} \quad (22)$$

O volume de um líquido e de muitos sólidos não cristalinos pode ser considerado macroscopicamente randômico (isotrópico), possuindo simetria de inversão. Em interfaces, no entanto, essa simetria é quebrada. Esse é o motivo da espectroscopia SFG ser intrinsecamente sensível a interfaces. Como na aproximação de dipolo elétrico as contribuições de dipolos

magnéticos e de multipolos elétricos superiores a $\mathbf{P}^{(2)}$ são ignorados, para dois meios isotrópicos que satisfaçam a esse critério a resposta SFG é essencialmente intrínseca à interface que separa os materiais. Por exemplo, em um recipiente contendo um líquido isotrópico, o processo SFG só é permitido na interface líquido/vapor (ou líquido/sólido), onde ocorre a quebra da simetria de inversão ($z \leftrightarrow -z$, com z ao longo da normal à superfície).

Consideremos uma interface isotrópica no plano xy (Figura 2.5-a). Os eixos x e y são equivalentes para uma superfície isotrópica, resultando em apenas quatro elementos independentes que podem, potencialmente, ser não nulos. O fenômeno físico descrito ao inverter as direções x e y é o mesmo. Ao longo de z , no entanto, há uma quebra de simetria na interface. Com as relações $x \equiv -x$ e $y \equiv -y$ para que um elemento de tensor seja não nulo a inversão dessas direções não pode mudar o sinal do elemento de tensor. Adicionalmente a relação descrita pela Equação 17 continua válida: ao invertermos a direção de um dos eixos, o elemento de tensor deve mudar de sinal, e o número de elementos em que é possível satisfazer essas relações é bastante reduzido (Apêndice C, elementos com número par de índices x e de índices y). Os elementos não nulos para essa simetria estão ilustrados em vermelho a seguir:

Tabela 2.1 – 27 elementos de um tensor de posto 3, os termos não nulos para uma superfície isotrópica estão destacados em vermelho.

xxx	xyx	xzx	yxx	yyx	yzx	zxx	zyx	zzx
xyx	xyy	xzy	yxy	yyy	yzy	zxy	zyy	zzy
xxz	xyz	xzz	yxz	yyz	yzz	xxz	zyz	zzz

Fonte: Elaborada pela autora.

Dos sete elementos não nulos, temos apenas os quatro termos independentes:

$$\begin{aligned} \chi_{zzz}^{(2)} & \quad \chi_{zzx}^{(2)} \equiv \chi_{zyy}^{(2)} \\ \chi_{xxz}^{(2)} & \equiv \chi_{yyz}^{(2)} \quad \chi_{xzz}^{(2)} \equiv \chi_{yzy}^{(2)} \end{aligned}$$

Em uma interface com simetria C_{1v} (Figura 2.5-b), em que o plano xz é o plano especular, teremos 10 elementos independentes possivelmente não nulos que podem contribuir para o sinal SFG. A Tabela 2.2 apresenta os componentes não nulos do tensor $\chi^{(2)}$ para as classes de simetrias C_{1v} .

Tabela 2.2 - Elementos não nulos para a classe de simetria C_{1v} (superfície no plano $x-y$).

Classe de simetria	Localização do plano especular	Elementos não nulos do tensor $\chi_{i,j,k}^{(2)}$	Ref.

$$C_{1v} \quad x-z \quad \begin{array}{l} xxz, yyz, zzz, yyx, zzx, xxx, zyy = yzy \\ xzx = zxx, xyy = yxy, xzz = xzx, \end{array} \quad 96$$

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 2.5 - (a) Superfície planar simétrica em torno da normal à superfície C_{∞} . (b) E simetria C_{1v} .

Fonte: Elaborada pela autora.

A geração de soma de frequências, SFG, no entanto, não é estritamente proibida em meios centrossimétricos além da aproximação de dipolo elétrico. As contribuições de quadrupolo elétrico e dipolo magnético levam a um $\chi^{(2)}$ não nulo no volume. Mesmo sendo originado por um mecanismo de ordem superior, o sinal SFG no volume pode ser comparável ao sinal na superfície visto a resposta originada pela aproximação de dipolo provem apenas de uma camada superficial com espessura de no máximo algumas monocamadas, enquanto que a resposta devido a quadrupolos pode ser gerada no volume do meio.⁹⁷⁻⁹⁸

De uma forma geral, as contribuições de quadrupolo no volume são menores ou da mesma ordem que a contribuição da superfície. Visto que a simetria das moléculas no volume e na interface é distinta, é possível a princípio distinguir as contribuições de volume e interface num espectro SFG, e não observaríamos apenas uma ampliação do sinal no espectro devido ao volume.⁹⁹ É possível ter uma boa estimativa da não linearidade do volume comparando medidas em geometria de reflexão e transmissão, pois as medidas em geometria de transmissão apresentam maior comprimento de coerência resultando em uma maior contribuição de sinal gerado no volume.⁹⁶ O comprimento de coerência L_c dos feixes no processo de geração de soma de frequências¹⁰⁰ é dado pela seguinte relação:

$$L_c \propto \frac{1}{\Delta k} \quad \therefore \quad \Delta k = \mathbf{k}_{SFG} - \mathbf{k}_{vis} - \mathbf{k}_{ir}$$

Na Figura 2.6 mostramos os vetores de ondas dos feixes nas geometrias de reflexão e transmissão. Como há casamento de fases ao longo da direção x , Δk só tem componente z , e L_c é diferente nas duas geometrias, uma vez que, as componentes z do vetor de onda do sinal SFG tem sinais opostos nas duas geometrias, tornando L_c maior em geometria de transmissão:

$$\Delta \mathbf{k} = k_z^{SFG} - k_z^{vis} - k_z^{ir} \mathbf{z} \rightarrow \begin{cases} \Delta k = |k_z^{SFG}| + |k_z^{vis}| + |k_z^{ir}| & (\text{reflexão}) \\ \Delta k = |k_z^{SFG}| - |k_z^{vis}| - |k_z^{ir}| & (\text{transmissão}) \end{cases}$$

Figura 2.6 - Comprimento de coerência dos feixes em geometria de reflexão (a) e transmissão (b).
Fonte: Elaborada pela autora.

2.5 Interpretação dos espectros SFG - Interação do feixe com uma superfície

O sistema de coordenadas adotado para os experimentos de espectroscopia SFG é mostrado na Figura 2.7-a. Em eletromagnetismo, as polarizações S e P geralmente são estudadas separadamente, porque estas apresentam diferentes coeficientes de reflexão em interfaces. S e P referem-se às polarizações perpendicular e paralela ao plano de incidência xz conforme ilustrado na Figura 2.7-(b)-(c). Utilizando combinações específicas das polarizações dos feixes em SFG é possível obter informações sobre diferentes componentes da susceptibilidade de segunda ordem. Podemos estudar combinações dos campos incidentes tais como S e P, P e P, P e S, S e S. Enquanto que a polarização **S** tem componentes apenas na direção y , a polarização **P** pode ser decomposta em componentes ao longo das direções x e z . Assim vários elementos do tensor $\chi^{(2)}$ podem ser sondados em uma dada combinação de polarizações.

Na nomenclatura das combinações de polarizações em SFG, **SPS** denota, a polarização do sinal gerado **S**, a polarização do feixe visível **P** e polarização do feixe infravermelho **S**, respectivamente. O conjunto de possíveis polarizações que podem contribuir para o espectro SFG em uma superfície com simetria C_∞ é mostrado na Tabela 2.3. Portanto, para essa simetria

superficial, as quatro combinações de polarizações listadas na Tabela 2.3 permitem obter os quatro elementos não nulos de $\chi_{i,j,k}^{(2)}$ da interface.

Figura 2.7 - (a) Representação dos feixes incidentes e refletidos em relação ao plano de incidência xz. Campo elétrico nas polarizações (b) S e (c) P.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 2.3 - Conjuntos de possíveis polarizações que podem contribuir para o espectro SFG em uma superfície com simetria C_∞ .

Combinação de polarizações	Elementos do tensor $\chi_{i,j,k}^{(2)}$
PSS	$\chi_{zxx}^{(2)} \equiv \chi_{zyy}^{(2)}$
SPS	$\chi_{xxz}^{(2)} \equiv \chi_{yyz}^{(2)}$
SSP	$\chi_{xxz}^{(2)} \equiv \chi_{yyz}^{(2)}$
PPP	$\chi_{zzz}^{(2)}, \chi_{zxx}^{(2)}, \chi_{xxz}^{(2)}, \chi_{xzx}^{(2)}$

Fonte: Adaptada de LAMBERT et al. ⁹⁴

2.5.1 Diferentes combinações de polarizações

Diferentes combinações de polarizações darão origem a distintos espectros SFG, uma vez que são sensíveis a diferentes componentes do tensor $\chi_{ijk}^{(2)}$. A combinação SSP, em particular, é muito interessante uma vez que acessa os elementos yyz. Nessa configuração somente a componente z do feixe IR contribui para o sinal SFG gerado. Dessa forma essa

combinação é mais sensível a moléculas na interface com momentos de dipolo orientados ao longo de z .¹⁰¹

A combinação SPS mede a componente yz . O sinal detectado é proporcional ao momento de dipolo ao longo do eixo y . As vibrações de moléculas com dipolo de transição IR mais orientados ao longo do eixo y geram mais sinal. Entretanto, os dipolos não podem estar exatamente ao longo da superfície (isotrópica), pois nesse caso haveria simetria de inversão e a não linearidade se anularia. Se as frequências SFG e VIS estiverem longe de ressonâncias eletrônicas, pode-se mostrar que $\chi_{zzx}^{(2)} \equiv \chi_{xzx}^{(2)}$, de modo que os espectros SPS e PSS fornecem a mesma informação. A análise da polarização PPP é mais complexa por incluir contribuições de quatro componentes da susceptibilidade $\chi^{(2)}$, incluindo tanto contribuições de SSP como SPS.¹⁰¹

2.5.2 Forma de linha dos Espectros – Modelo Lorentziano

Diferente de um espectro IR, o espectro SFG nos fornece uma “média” onde contribuições positivas (moléculas “apontando para cima”) e negativas (moléculas “apontando para baixo”) se cancelam.¹⁰² A análise quantitativa e qualitativa dos espectros SFG é complexa devido à forma de linha peculiar que as ressonâncias podem assumir devido aos efeitos de interferência entre picos vizinhos e entre sinais ressonantes e não ressonantes, e pode ser encontrada detalhadamente em alguns trabalhos recentes.¹⁰³⁻¹⁰⁴ O espectro SFG é constituído de contribuições ressonantes dos grupos moleculares na interface e de contribuições não ressonantes. Consideraremos apenas casos onde não há ressonância eletrônica, no qual o sinal não ressonante é uma constante real, o que é adequado para o estudo de materiais dielétricos transparentes.

Vimos que a expressão aproximada para $\chi^{(2)}$, tomada no caso em que a frequência no IR é próxima de uma ressonância vibracional e a visível é distante das frequências de transição eletrônica (Equação (18)), pode ser reescrita como:

$$\chi_R^{(2)} \propto \frac{A_q}{\omega_{ir} - \omega_q + i\Gamma_q} \quad (23)$$

$$\chi_{eff}^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \sum_q \frac{A_q}{\omega_{ir} - \omega_q + i\Gamma_q} \quad (24)$$

A Equação (23) revela o caráter Lorentziano dos espectros SFG próximo às ressonâncias vibracionais. As ressonâncias em SFG são caracterizadas por: (i) frequência do modo vibracional ativo ω_q , (ii) a sua largura Γ_q , (iii) a sua amplitude A_q , e (iv) a fase da contribuição não ressonante $\chi_{NR}^{(2)}$, que em geral pode ser complexa, mas é real no caso de dielétricos transparentes. As partes real e imaginária da Equação 24 podem ser separadas e reescritas da forma:

$$\frac{1}{\omega_{ir} - \omega_q + i\Gamma_q} = \frac{\omega_{ir} - \omega_q}{(\omega_{ir} - \omega_q)^2 + \Gamma_q^2} + i \frac{\Gamma_q}{(\omega_{ir} - \omega_q)^2 + \Gamma_q^2} \quad (25)$$

A Figura 2.8 mostra separadamente as partes real e imaginária de $\chi^{(2)}$, considerando apenas um pico simples com ressonância arbitrária em 3000 cm^{-1} .

Figura 2.8 - Partes real e imaginária de $\chi^{(2)}$ para um pico simples com ressonância arbitrária em 3000 cm^{-1} .
Fonte: Elaborada pela autora.

A intensidade do sinal SFG é proporcional ao quadrado de $\chi^{(2)}$. Assim um pico simples com ressonância arbitrária ω_1 pode ser expresso como:

$$S = \left| \chi_{eff}^{(2)}(\omega_1) \right|^2 = \left| \frac{A_1}{\omega - \omega_1 + i\Gamma_1} + G \right|^2 = \text{Re} \left[\chi_{eff}^{(2)}(\omega_1) \right]^2 + \text{Im} \left[\chi_{eff}^{(2)}(\omega_1) \right]^2$$

Onde G é o sinal não ressonante.

Na Figura 2.9 são mostradas as formas de linha do espectro SFG de um pico simples com frequência de ressonância arbitrária $\omega_1 = 3000 \text{ cm}^{-1}$ e distintos valores da não linearidade não ressonante G . É feita uma comparação entre o espectro de um pico com sinal não ressonante nulo às situações em que G é não nulo com o mesmo sinal da amplitude do pico, e com sinal oposto.

O sinal das amplitudes está relacionado à orientação média dos grupos moleculares na interface (veja seção 2.6). A partir do padrão de interferência entre picos vizinhos num espectro SFG é possível tentar inferir o sinal relativo da amplitude dos picos. Na Figura 2.10-(a) é mostrado o padrão de interferência entre dois picos vizinhos com mesma largura e mesmo módulo de amplitudes nos casos (i) amplitudes de sinais opostos e de (ii) mesmo sinal. Na situação (i) observa-se uma interferência construtiva entre os picos, na situação (ii) observa-se interferência destrutiva. Na Figura 2.10-(b) é mostrado o padrão de interferência entre dois picos vizinhos com diferentes larguras e mesmos módulos de amplitudes nas situações (i) e (ii). Novamente observamos o mesmo padrão de interferência, embora agora as diferenças não sejam tão acentuadas como na Figura 2.10-(a) em que as ressonâncias são mais estreitas (menor largura).

Figura 2.9 – Intensidade S de um pico simples para uma ressonância arbitrária em 3000 cm^{-1} . $A=-20$, $\Gamma=40$, $G=0$, $G=-0,15$ e $G=0,15$.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 2.10 - Interferência entre dois picos vizinhos com amplitudes de mesmos sinais e de sinais opostos para os casos (a) picos discretos com mesma largura ($\Gamma_1=\Gamma_2$) e (b) picos com diferentes larguras ($\Gamma_1=2\Gamma_2$). Picos com ressonâncias em $\omega_1=2900$ e $\omega_2=3100$ cm^{-1} .

Fonte: Elaborada pela autora.

2.6 Orientação Molecular em Interfaces

O conhecimento das componentes de $\chi^{(2)}$ e das hiperpolarizabilidades α_{abc} nos permite deduzir informações sobre a distribuição de orientações das moléculas na interface. Os elementos de $\chi^{(2)}$ podem ser determinados a partir de medidas de SFG em diferentes combinações de polarizações, conforme descrito na seção 2.5. Já os elementos do tensor hiperpolarizabilidade de segunda ordem, podem ser calculados a partir das espectroscopias lineares IR e Raman¹⁰⁵⁻¹⁰⁶ ou de modelos baseados na simetria molecular.¹⁰⁷ Os espectros SFG podem ser analisados para fornecer a orientação polar, e o grau de ordenamento de grupos moleculares em interfaces.⁹⁴

Em geral, o sistema de coordenadas do laboratório XYZ, definido pelo plano de incidência XZ e o plano da amostra XY, não coincide com o sistema de coordenadas moleculares abc , conforme ilustrado na Figura 2.11. É necessária então uma relação entre o sistema de coordenadas moleculares (o sistema de coordenadas ao longo das direções de simetria das moléculas) e o sistema de coordenadas do laboratório. Conforme já mencionado na seção 2.4, $\chi_{ijk}^{(2)}$ pode ser escrita da seguinte forma:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N \sum_{abc} \langle (\hat{i} \cdot \hat{a})(\hat{j} \cdot \hat{b})(\hat{k} \cdot \hat{c}) \rangle \alpha_{abc}^{(2)} \quad (26)$$

Figura 2.11 - Mudança de coordenadas do sistema molecular (abc) para o laboratório (xyz) definindo os ângulos de Euler (ϕ, θ, ψ).

Fonte: Elaborada pela autora.

A transformação das coordenadas moleculares para as coordenadas do laboratório é feita partir de uma transformação de Euler nos ângulos (ϕ, θ, ψ). O primeiro ângulo refere-se à rotação do plano XY seguida de uma inclinação do eixo Z e por fim uma rotação azimutal do plano da amostra *ab* (Apêndice C).

Se moléculas assimétricas são adsorvidas de forma aleatória, então o sinal SFG é nulo; ao contrário, caso observemos sinal SFG significa que existe uma direção preferencial de adsorção. Os procedimentos para a determinação da orientação das moléculas em interfaces é mostrado detalhadamente nas referências.¹⁰⁸⁻¹⁰⁹ O método geralmente emprega o ajuste dos picos de espectros experimentais para obter as amplitudes dos modos de vibração A_q em cada combinação de polarização, que são proporcionais aos elementos de $\chi_{ijk}^{(2)}$, e modelos baseados na simetria de grupo do modo vibratório de interesse para obter a razão entre os elementos de α_{abc} .

Para uma superfície com simetria C_{1v} no plano xy (na qual o plano de simetria da interface é o plano xz), há 10 elementos não nulos independentes com índices:

$$\begin{aligned} xxz, yyz, zzz, xzx &= zxx, \\ yzy &= zyy, \quad xxx, \\ yyx, zzx, zxz &= xzz, \quad yxy = xyx, \end{aligned} \quad (27)$$

Caso haja uma simetria “*forward-backward*” (simetria C_{2v}) os últimos 5 elementos são nulos. Existem ainda equações adicionais relacionando alguns dos elementos α_{abc} que são específicos das vibrações de grupos moleculares na interface (tais como H_2O , CH_2). Os termos não nulos para essa simetria C_{2v} no referencial molecular são

$$\alpha_{aac}, \alpha_{bbc}, \alpha_{ccc}$$

Um exemplo de aplicação do método para determinar a orientação (anisotrópica) de grupos OH em uma interface será descrito na seção 4.4. A análise quantitativa dos espectros SFG para a determinação da orientação molecular é seguida rotineiramente, embora sua precisão não esteja bem estabelecida. É necessário um exame crítico dos métodos de análise.¹¹⁰

2.7 Espectros vibracionais da água

A molécula de água isolada possui três modos normais: estiramentos simétrico (ν_1) e assimétrico (ν_3) e dobramento (ν_2), ilustrados na Figura 2.11. No entanto, o espectro vibracional da água é muito complexo como resultado das interações entre moléculas de água através das ligações de hidrogênio e também devido ao acoplamento vibracional devido às interações intermoleculares e intramoleculares.¹¹¹ Em particular, os modos de estiramento são bastante sensíveis à presença de ligações de hidrogênio. Em geral, ligações de hidrogênio mais fortes são associadas a frequências mais baixas e ligações fracas são associadas frequências mais altas.

Figura 2.12 - Modos vibracionais das moléculas de água individuais três modos normais: (a) os estiramentos simétricos (ν_1), (b) estiramento assimétrico (ν_3) e (c) dobramentos (ν_2).

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 2.13 mostra a comparação dos espectros IR, Raman e SFG da água. Apesar das similaridades nos espectros nessas técnicas, a espectroscopia SFG apresenta efeitos de interferência devido ao fato desse processo ser coerente.⁸ O pico estreito em 3700 cm^{-1} presente somente no espectro SFG é atribuído ao estiramento dos grupos OH livres de moléculas na interface líquido/vapor, apontando para fora da superfície da água.¹¹² Por ser uma característica da superfície, este é ausente no espectro IR ou Raman do volume, onde todas as moléculas de água estão ligadas entre si, formando uma rede de ligações de hidrogênio.

Figura 2.13 - Comparação entre as técnicas de espectroscopia (a) SFG (b) Raman e (c) IR.

Fonte: Modificada de GOPALAKRISHNAN.¹¹³

Os picos largos em torno de 3200 e 3400 cm⁻¹ são próximos aos picos atribuídos aos estiramentos de grupos OH ligados no volume do gelo e da água. Por isso mesmo, esses picos são denominados tipo gelo (*icelike*) e tipo água (*waterlike*), respectivamente. Quando as ligações de hidrogênio se encontram mais fracas e desordenadas, o espectro é muito largo e centrado em ~ 3400 cm⁻¹, e diz-se que o sinal tipo água é pronunciado. Quando a água se encontra num arranjo cristalino diz-se que o sinal tipo gelo é dominante, e neste caso as ligações de hidrogênio são fortes resultando em uma rede ordenada de água. A interpretação do espectro SFG da água na região dos grupos hidroxila na faixa de 3000 a 3650 cm⁻¹ ainda é objeto de debate.^{114–116} A adotada nesse trabalho é a mais aceita, proposta por Y. R. Shen e colaboradores.¹¹⁷

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das amostras e câmara de medidas

Os estudos foram realizados em um cristal natural transparente de gipsita originária da China. A gipsita foi comprada na internet, de colecionadores de minerais no Ebay,¹¹⁸ e submetidas à análise por difração de raios X para confirmação. Adicionalmente, a gipsita apresenta propriedades ópticas e mecânicas bem características que permitem uma rápida identificação do cristal. A determinação da estrutura cristalina foi realizada com o auxílio do Prof. Dr. Javier Alcides Ellena do grupo de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos utilizando um difratômetro de raios X para amostras monocristalinas (modelo KAPPA-CCD, da Enraf-Nonius).

A preparação das amostras se deu por meio da clivagem do monocristal. O estudo foi realizado apenas na face (010) da gipsita por ser uma face plana ideal para estudos por reflexão. Nas outras faces não é possível realizar medidas, pois os planos de clivagem apresentam-se irregulares, sem uma reflexão especular necessária para as medidas em SFG. A Figura 3.1-a mostra uma foto da amostra estudada e na Figura 3.1-b é mostrada a mesma amostra após realizar as clivagens secundárias que permitem a identificação dos eixos cristalográficos. Na Figura 3.1-c é mostrada a foto de um fragmento da gipsita com uma visualização lateral de suas clivagens secundárias.

Figura 3.1 - (a) Face (010) da gipsita antes e (b) após clivagens secundárias ao longo das linhas amarelas e azul, que correspondem às direções [100] e [001], respectivamente. (c) Visão lateral mostrando as clivagens secundárias realizadas em um pequeno fragmento da amostra.

Fonte: Elaborada pela autora.

A determinação dos eixos cristalográficos da amostra foi feita analisando as propriedades ópticas e mecânicas do cristal. A análise entre polarizadores cruzados permitiu a determinação dos eixos ópticos do cristal, e uma vez determinados os eixos ópticos, é possível determinar os eixos cristalográficos. As propriedades mecânicas da gipsita também estão em concordância com a determinação dos eixos. Na Figura 3.2 são mostrados o dobramento característico de uma folha de gipsita e uma imagem do cristal entre polarizadores cruzados.

Figura 3.2 - Imagem de uma folha de gipsita entre polarizadores cruzados com os eixos ópticos em duas orientações (a)-(b). Deformação da gipsita ao longo da direção [100] (c).

Fonte: Elaborada pela autora.

As medidas foram realizadas em um porta amostras confeccionado na oficina mecânica do Instituto de Física de São Carlos (Figura 3.3), planejado de acordo com as necessidades do projeto. A câmara de medidas foi projetada com uma janela de fluoreto de cálcio por ser transparente aos comprimentos de onda utilizados no experimento, permitindo assim a passagem dos feixes de excitação. A amostra é posicionada próxima à janela de CaF_2 , para permitir a entrada e saída dos feixes, mas distante o suficiente da mesma para discriminar as reflexões no cristal e na janela. A câmara permite o controle das condições de umidade relativa por meio do ajuste do fluxo de gás nitrogênio N_2 ultrapuro, que antes da câmara é borbulhado em um contêiner com água Mili-Q. A entrada e saída do gás nitrogênio são conectadas a contêiner com água mili-Q para evitar contaminação vinda da atmosfera ambiente.

Há uma abertura para que seja acoplado o medidor de umidade capacitivo (Testo 605-H1, modelo 0520 6051).

Figura 3.3 - (a) Câmara de medidas SFG sob atmosfera controlada com medidor de umidade acoplado. (b) Aparato experimental para controle de umidade nas medidas de SFG.

Fonte: Elaborada pela autora.

Medidas em função do ângulo azimutal

As medidas de SFG foram realizadas na face (010) da gipsita, em diferentes ângulos de rotação azimutal, tomando como referência ($\phi = 0^\circ$) a direção do eixo cristalográfico **c** e girando a amostra no sentido horário (visto de cima), conforme ilustrado na Figura 3.4. Antes das medidas, a face (010) da gipsita é clivada sob fluxo de N_2 , evitando assim os contaminantes atmosféricos. Ao colar uma fita adesiva na face (010) da gipsita e remover observamos a remoção de um filme contínuo do mineral, expondo assim uma nova superfície limpa e plana, com boa reflexão especular, ideal para as medidas de SFG em superfície. Na Figura 3.4-c é mostrado o filme removido da gipsita (010) com a fita adesiva.

Figura 3.4 - Referência para a escolha dos ângulos nas medidas de anisotropia azimutal das moléculas de água na gipsita (a). Amostra de gipsita mostrando as direções [100] e [001] (b). Fita adesiva mostrando o filme formado após a clivagem na face (010) da gipsita. (c)

Fonte: Elaborada pela autora.

3.2 Espectrômetro SFG

Na implementação de experimentos de SFG, é necessário o uso de lasers pulsados de alta potência, uma vez que a susceptibilidade não-linear de uma monocamada molecular é muito pequena, mesmo em condições ressonantes.¹¹⁹⁻¹²⁰ Um espectrômetro SFG típico é composto de um laser de alta potência que bombeia um gerador/amplificador paramétrico (OPA). O OPA produz pulsos sintonizáveis no infravermelho próximo e pode ter seus feixes misturados por processos não-lineares para gerar infravermelho, visível ou ultravioleta sintonizáveis. Para SFG em interfaces, um feixe sintonizável no infravermelho médio é utilizado para excitar as vibrações moleculares. O outro feixe visível de frequência fixa é em geral o segundo harmônico do laser de bombeio. A Figura 3.5 ilustra o esquema simplificado do espectrômetro SFG implementado no IFSC-USP. O espectrômetro SFG utilizado é composto por quatro módulos:

I. Laser pulsado $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$

Um laser pulsado da alta potência de aproximadamente 30 ps de duração do pulso, comprimento de onda 1064 nm, com energia do pulso de 32 mJ e taxa de repetição de 20 Hz.

II. Unidade geradora de harmônicos

O feixe fundamental de 1064 nm entra na unidade geradora de harmônico onde são gerados o segundo (532 nm) e terceiro harmônicos (355 nm).

III. Gerador/amplificador paramétrico óptico (OPA – *Optical Parametric Amplifier*)

O feixe fundamental de comprimento de onda 1064 nm e o terceiro harmônico de 355 nm bombeiam um gerador/amplificador paramétrico óptico produzindo o feixe de saída no infravermelho médio com comprimento de onda sintonizável de 2,3 a 10 μm .

IV. Aquisição de sinal SFG

O feixe visível e o feixe infravermelho sintonizável são direcionados à amostra onde atingem a superfície da mesma, com sobreposição espacial e temporal. O sinal SFG é filtrado espacialmente e espectralmente, e detectado por um tubo fotomultiplicador de elétrons (PMT – *photomultiplier tube*).

Os espectros foram obtidos com um espectrômetro comercial (Ekspla, Lithuania) equipado com um laser *mode locked* $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ (Figura 3.5-b). Os ângulos de incidência medidos em relação ao eixo normal são de $\cong 65,1^\circ$ para o feixe visível e $\cong 54,8^\circ$ para o feixe infravermelho. Pela relação de casamento de fase dada, o sinal SFG é gerado no ângulo $\theta_{\text{SFG}} = 60,5^\circ$. Os valores típicos de energia dos feixes utilizados foram 150 μJ para o feixe infravermelho e 700 μJ para o visível. O ponto de incidência dos feixes na amostra tem área de aproximadamente 0,22 mm^2 para o feixe IR e 0,99 mm^2 para o visível. Os espectros SFG foram todos obtidos com 100 aquisições por ponto. O intervalo entre dois pontos foi de 5cm^{-1} . A resolução espectral do espectrômetro SFG é de 3cm^{-1} . Todo o aparato é montado em uma mesa óptica com sistema de isolamento pneumático de vibrações.

Antes de realizar as medidas dos espectros SFG é feita uma maximização do sistema óptico. É feito um alinhamento do sistema óptico e uma calibração com uma amostra de referência. O alinhamento óptico deve levar em conta uma sobreposição espacial e temporal dos feixes incidentes na amostra. Os feixes devem chegar na amostra no mesmo lugar e ao mesmo tempo, e para tal existe um estágio de translação para que possamos controlar o atraso de um pulso em relação ao outro (Figura 3.5).

A calibração das medidas com uma amostra de referência de quartzo cristalino *z-cut*, é feita para corrigir variações de intensidades dos feixes (IR e VIS) e alinhamento dos feixes ao longo da faixa de sintonia do IR. Esta é feita para todas as combinações de polarização estudadas.

(b)

Figura 3.5 - Layout do sistema de SFG. Laser $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ de comprimento de onda de 1064 nm usado como bombeio uma unidade geradora de harmônicos e um gerador/amplificador paramétrico óptico OPA. (b) Foto do Laboratório de Espectroscopia Não linear em Interfaces (LENI).

Fonte: Elaborada pela autora.

3.2.1 Normalização dos Espectros

Os espectros SFG são obtidos ponto-a-ponto tomando uma média do sinal gerado por 100 pulsos do laser. Primeiramente é medido o espectro SFG numa amostra de referência de quartzo cristalino (quartzo- α) *z-cut*, e esse sinal é normalizado pelo produto das intensidades dos feixes incidentes IR e visível. A seguir são realizadas as medidas nas amostras que também são divididas pela intensidade dos feixes incidentes IR e visível, e então dividido pelo sinal normalizado da amostra de referência. Assim é possível comparar a intensidade do sinal de diferentes amostras.

3.3 Espectroscopia FTIR por reflexão atenuada (ATR-FTIR)

As medidas de espectroscopia vibracionais no infravermelho foram realizadas em um aparelho Thermo Nicolet NEXUS 470 com um acessório para medidas por refletância atenuada modelo Smart SpeculATR™ (Figura 3.6). As medidas por reflexão atenuada foram realizadas com ângulo de incidência de 45° com um cristal de seleneto de zinco (ZnSe). O acessório ATR é adequado para amostras com forte absorção.

Figura 3.6 - (a) Suporte ATR para as medidas (Thermo Scientific™ Smart SpeculATR) (b) Cristal de ZnSe com a amostra de Gipsita.

Fonte: Elaborada pela autora.

3.4 Colaboração com a UFABC: Simulações Ab-initio

Foi feita uma colaboração com o grupo de Física Computacional da UFABC. Os pesquisadores Prof. Dr. Gustavo Martini Dalpian, Dr. Fabio Negreiros Ribeiro e Prof. Dra. Luana Sucupira Pedrosa do grupo de Física Computacional da Universidade Federal do ABC realizaram simulações computacionais por dinâmica molecular (MD) na superfície livre da

gipsita (010) e sua interação com a água em diferentes concentrações. A seguir temos uma descrição dos métodos utilizados pelo grupo em suas simulações.

Todos os cálculos foram feitos usando DFT¹²¹ com o software livre CP2K¹²², adotando a seguinte aproximação: Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)¹²³, com correções Grimme's VDW¹²⁴ e pseudo-potenciais de Goedecker, Teter e Hutter^{125–127} com 1/6/6/10 elétrons para os átomos H/O/S/Ca, respectivamente. Para simular a interface gipsita(010)/água, a cela unitária foi aumentada na direção do eixo “b” e foram adicionadas diferentes quantidades de moléculas de água e vácuo. A estrutura simulada da gipsita é composta de 192 átomos em uma cela monoclinica, com os seguintes parâmetros de rede otimizados: $a=12.74 \text{ \AA}$, $b=15.10 \text{ \AA}$, $c=11.42 \text{ \AA}$ e $\beta = 115^\circ$, onde β é o ângulo entre “a” e “c”. A Dinâmica Molecular Ab-initio (AIMD) foi feita à temperatura 300K por 40ps com um ensemble NVE, após 10ps de tempo de equilíbrio. Foi adotado um intervalo de tempo de 0.5fs. Os espectros apresentados nesse trabalho são os espectros de fônons, relacionado às densidades de estados, sem levar em consideração regras de seleção IR ou Raman.

4 RESULTADOS

Primeiramente serão apresentadas caracterizações preliminares por espectroscopia vibracional linear IR e será feita uma breve discussão sobre a atribuição dos modos vibracionais observados. Em seguida são apresentados os resultados obtidos por espectroscopia SFG. Os experimentos SFG serão divididos em três etapas. (i) Estudo da face livre da gipsita (010) em atmosfera inerte, (ii) estudo da adsorção de água deuterada na gipsita (010) e (iii) estudo da adsorção de água na gipsita em função da umidade relativa.

Os resultados de simulação por MD realizados pelo grupo de Física Teórica e Computacional da UFABC serão apresentados e comparados aos experimentos ao longo da discussão dos resultados experimentais.

4.1 Espectroscopia Vibracional na face (010)

As bandas de absorção de cristais iônicos podem ser muito intensas de modo que a espessura das amostras deve ser muito pequena para realizar medidas de FTIR por transmissão. Os espectros de FTIR da gipsita foram obtidos utilizando um acessório de refletância atenuada (ATR-FTIR, com o feixe incidente não polarizado), pois no modo transmissão ocorre saturação das bandas de absorção da água estrutural. A presença de água na estrutura da gipsita é detectada e caracterizada pela presença de picos nas regiões espectrais 1600 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} . A Figura 4.1 mostra os espectros de ATR-FTIR na face (010) da gipsita em diferentes orientações com respeito ao plano de incidência do feixe infravermelho. Foram observadas diferenças entre as bandas na região dos estiramentos dos grupos OH ao mudar a orientação do cristal, com os espectros apresentando modos vibracionais com frequências distintas e também mudanças nas intensidades relativas dos picos. A água estrutural na gipsita é anisotrópica.

Os picos na região espectral 1600 cm^{-1} são atribuídos ao dobramento das moléculas de água (ν_2). A presença de dois picos nessa região em 1617 e 1679 cm^{-1} reflete o fato das ligações O-H nas moléculas de água da gipsita não serem simétricas. Os dois átomos de hidrogênio da molécula de água formam fracas ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio dos poliedros SO_4^{2-} com distâncias de comprimentos distintos. As moléculas de água na gipsita apresentam diferentes comprimentos interatômicos de $0,962\text{ \AA}$ e $0,944\text{ \AA}$ (referentes às

distâncias O–H1 e O–H2, respectivamente) e duas ligações de hidrogênio não equivalentes de 2.816 Å e de 2.896 Å (referentes às ligações envolvendo O–H1 e O–H2, respectivamente), conforme ilustrado na (Figura 4.2).⁵⁶

Figura 4.1 - Espectros de ATR da gipsita em orientações 0, 90 e 150° onde a posição phi 0° é o eixo c na cela de Comodi.

Fonte: Elaborada pela autora.

As bandas de estiramento da água na gipsita são bastante complexas por serem fortemente influenciadas por acoplamentos intermoleculares¹²⁸ resultando em desdobramentos dos modos vibracionais conforme mostrado na Tabela 4.1, onde as atribuições estão expressas usando a notação de teoria de grupo. Os modos vibracionais com frequências maiores em torno de 3530 e 3480 cm⁻¹ são atribuídos aos modos antissimétricos da água (ν_3), e os modos vibracionais em torno de 3240 e 3400 cm⁻¹ são atribuídos aos estiramentos simétricos OH.¹²⁹⁻¹³⁰ Entretanto, uma análise cuidadosa desses espectros necessita de uma modelagem dos dados, visto que o experimento mede variações de refletividade da interface, que estão relacionadas à absorção via índice de refração complexo do material. Além disso, as bandas de absorção do IR são largas e sobrepostas, de modo que sua decomposição nos diferentes modos vibracionais não é trivial. De qualquer forma, as medidas de espectroscopia IR mostram uma anisotropia das moléculas de água no volume do cristal, que já foi estabelecida em estudos anteriores e ilustrada na Figura 4.2. Para informações sobre a água interfacial da gipsita (010), utilizamos a Espectroscopia de SFG.

Tabela 4.1: Atribuições das principais bandas da água observadas na gipsita.

Atribuições		Ref.	FTIR(cm^{-1})			
Simetria dos fônons do cristal			$\phi = 0^\circ$	$\phi = 90^\circ$	$\phi = 120^\circ$	$\phi = 150^\circ$
ν_3 (H_2O)	A_u	128–130	—	—	3525	—
	B_u		3489	3488	3488	3494
ν_1 (H_2O)	B_u	129,130	3372	3409	3408	3380
ν_2 (H_2O)	A_u	129,130	1679	1679	1678	1675
	B_u		1611	1623	1620	1618

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4.2 – Projeções destacando as ligações de hidrogênio não equivalentes da molécula de água com os grupos sulfato. Os átomos de hidrogênio H1 e H2 formam fracas ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio dos poliedros SO_4^{2-} com comprimentos distintos.

Fonte: Elaborada pela autora.

4.2 Espectroscopia SFG na Gipsita (010)

Na Figura 4.3-(a) são mostrados os espectros de SFG na face livre da gipsita (010) em atmosfera inerte (N_2) em diferentes ângulos de rotação azimutal (ϕ), com medidas realizadas

a cada 30° . Os grupos moleculares nessa interface apresentaram uma forte anisotropia. Os espectros SFG apresentam um pico estreito em $\sim 3670\text{ cm}^{-1}$ atribuído ao OH livre, e este pico é presente somente em interfaces. O pico atribuído a grupos OH livre apresenta sinal SFG com intensidade máxima em torno de $\phi = 30^\circ$ e mínima em torno de $\phi = 120^\circ$. Também pode ser observado um fraco pico em $\sim 3570\text{ cm}^{-1}$, enquanto que as bandas atribuídas aos grupos OH ligados (em ~ 3230 e 3330 cm^{-1}) apresentam máximo em torno de $\phi = 120^\circ$ e mínimo em $\phi = 30^\circ$. As bandas de estiramento dos grupos OH observadas no espectro SFG na gipsita (010) apresentam menor largura do que as bandas observadas na água líquida, devido ao fato das moléculas de água estarem cristalizadas no mineral e, portanto possuírem uma distribuição mais estreita da energia de ligação de hidrogênio.

Figura 4.3 - (a) Espectros de SFG em geometria de reflexão, em polarização SSP, em função do ângulo de rotação azimutal na face (010) da gipsita. (b) Dependência angular da amplitude dos picos de OH livre (3670 cm^{-1}) e OH ligado (3230 cm^{-1}).

Fonte: Elaborada pela autora.

O mineral natural tem um alto grau de pureza, mas também possui alguns contaminantes tais como carbonato de cálcio, argila, anidrita, etc. As bandas de baixa intensidade em torno de 2850 e 2918 cm^{-1} , mais evidente nas orientações $\phi = 120^\circ$ e 150° , são combinações e sobretons indicativos da presença de espécies carbonato de cálcio nas

amostras.¹³¹ Utilizamos nitrogênio ultrapuro e repetimos inúmeras vezes a limpeza da câmara de medidas fervendo em álcool isopropílico ultrapuro e testamos várias formas de clivagem da gipsita(010) (fita adesiva ou usando uma lâmina cortante) para evitar contaminação vinda da atmosfera ou do processo de clivagem, no entanto, os picos continuavam presentes nos espectros sem diminuição de sua intensidade e com forte dependência azimutal. O fato desses picos apresentarem forte dependência azimutal indica tratar-se de uma contaminação cristalizada no mineral.

Foi feito um ajuste teórico dos espectros SFG em todas as orientações estudadas usando a Equação 19 para a obtenção das amplitudes dos modos vibracionais dos grupos OH ligado (3230 cm^{-1}) e OH livre (3670 cm^{-1}) e a partir dessas amplitudes foi feito um ajuste teórico para determinar a dependência angular do módulo das amplitudes. Na Figura 4.3-(b) é mostrada a dependência angular das amplitudes dos picos de OH livre e OH ligado e os ajustes teóricos dessas curvas. As frequências e larguras dos picos utilizados no ajuste são mostradas na Tabela 4.2. Para a análise quantitativa da dependência angular das amplitudes foi proposto um modelo para a orientação dos grupos moleculares nessa interface, que será discutido em detalhes após apresentados os resultados obtidos por dinâmica molecular (MD) para a face livre da gipsita.

Tabela 4.2 - Frequências e larguras dos picos utilizados no ajuste teórico.

Frequências (cm^{-1})		Larguras (cm^{-1})	
ω_1	2850	Γ_1	75
ω_2	3228	Γ_2	64
ω_3	3330	Γ_3	42
ω_4	3574	Γ_4	26
ω_5	3672	Γ_5	19

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 4.4 são apresentados espectros na face livre da gipsita (010) nas orientações azimutais 30° e 120° , em distintas combinações de polarizações (SSP, SPS e PPP). Na orientação 30° (Figura 4.4-a) observamos que o pico de OH livre tem intensidade máxima na polarização SSP, apresenta uma pequena contribuição na polarização PPP e é quase nulo na polarização SPS. A baixa intensidade do pico de OH livre na polarização SPS quando comparada à polarização SSP é um indicativo do alto grau de ordenamento dos grupos OH livre na gipsita (010) mais projetado ao longo de Z. A polarização SSP é bastante sensível a grupos moleculares em que a projeção no momento de transição dipolar esteja orientado ao longo da

normal à interface enquanto que a polarização SPS é sensível a componentes com projeção ao longo da interface no plano XY. Na polarização PPP, observa-se forte interferência entre o pico de OH livre e o pico vizinho em 3575 cm^{-1} . A polarização PPP é sensível tanto a grupos moleculares com momento de transição dipolar ao longo da interface como perpendicular à mesma, tornando a sua análise mais complexa.

Na orientação 120° (Figura 4.4-b) observamos intensas bandas dos grupos OH ligado em torno das frequências 3230 e 3330 cm^{-1} nas medidas realizadas nas polarizações SSP e SPS. Os grupos OH ligados, portanto, apresentam-se mais inclinados com respeito ao eixo Z que os grupos OH livre, para que observemos componentes fortes tanto ao longo de Z como ao longo do plano XY. O pico de OH livre é ausente na polarização SPS e apresenta intensidade bastante reduzida nas polarizações SSP e PPP. O pico em torno de 3575 cm^{-1} é presente nas polarizações SSP e PPP.

Figura 4.4 - Espectros de SFG da face livre da gipsita (010) nas polarizações SSP, SPS e PPP, nas orientações azimutais (a) 30° e (b) 120° .

Fonte: Elaborada pela autora.

4.3 Simulações MD *ab-initio* - Face (010) livre

Nessa seção serão apresentadas as simulações por dinâmica molecular realizadas pelos colaboradores da UFABC para a face livre (010) da gipsita. Os espectros calculados a partir das simulações MD *ab-initio* serão comparados diretamente com os experimentos SFG. Na Figura 4.5 são mostrados uma visão lateral da gipsita com a face (010) mantendo a mesma estrutura exibida no volume (clivagem sem relaxação estrutural) e uma visão lateral obtida a partir da simulação por MD. A simulação mostra que a distribuição de moléculas de água na face livre gipsita (010) é diferente daquela das moléculas no volume do cristal. Na superfície livre as ligações de hidrogênio com o oxigênio dos grupos sulfato da camada superior são quebradas e as moléculas tendem a se estabilizar na superfície de outra forma, com metade dos grupos OH que apontariam para fora da superfície após a clivagem se reorientando em uma orientação mais paralela à superfície. O espectro calculado para essa configuração é mostrado na Figura 4.6. Uma vez que após a clivagem a gipsita (010) apresenta uma monocamada de moléculas de água estrutural fortemente ligada, denotaremos aqui a face livre da gipsita por 1ML (ML- *monolayer*).

Figura 4.5 - Face livre Gipsita (010) ilustrando a distribuição da água na interface gipsita/ar e das moléculas de água no volume do cristal. Superfície (a) sem e (b) com relaxação estrutural.

Fonte: Elaborada por Ribeiro (UFABC).

Na Figura 4.6-(b) e (c) são mostrados as vistas superior (010) e lateral de um instantâneo representativo das simulações para o caso 1ML. Nessa configuração podem ser distinguidos quatro tipos diferentes de ligações OH: (i) o OH livre apontando para cima, na direção normal à superfície (denotado por δ_1); (ii) um OH fortemente ligado que aponta quase

ao longo da superfície (apontando ligeiramente para baixo) na direção de um átomo de oxigênio do grupo sulfato a uma distância média de 1.7 Å (denotado por δ_2); (iii) um OH fracamente ligado apontando quase ao longo da superfície, ligeiramente para cima, na direção de um átomo de oxigênio de outra molécula de água vizinha a uma distância média de 2.6 Å (denotado por δ_3) e (iv) um OH fortemente ligado que aponta quase ao longo da superfície, ligeiramente para baixo, na direção de um átomo de oxigênio do grupo sulfato a uma distância média de 1.8 Å (denotado por δ_4).

Figura 4.6 - Espectro vibracional calculado da gipsita (010) mostrando as diferentes contribuições ao espectro para o caso 1ML. δ_1 (em verde), δ_2 (azul escuro), δ_3 (rosa) e δ_4 (ciano). A soma de todas as contribuições é o espectro em preto. (c) Visão lateral e (b) de cima da gipsita (010) no caso 1ML. Fonte: Elaborada por Ribeiro (UFABC).

O espectro simulado por MD apresenta uma banda larga na região de baixa frequência (menor que 3400 cm⁻¹) e dois picos estreitos entre 3600 e 3800 cm⁻¹. Ele pode ser decomposto na contribuição de vibrações localizadas de 4 grupos OH distintos, conforme descrito acima. Isso implica que o acoplamento intramolecular e intermolecular dessas vibrações é desprezível. Isso é fisicamente razoável porque para cada molécula de água estrutural da 1 ML, um grupo OH apresenta alta e o outro baixa frequência de estiramento (δ_1 vs. δ_2 , e δ_3 vs. δ_4). Já o acoplamento intermolecular entre moléculas de água é pequeno porque se faz pela interação de δ_3 com o oxigênio da molécula vizinha, mas essa ligação é fraca, visto que a frequência do estiramento δ_3 é próxima do OH livre. O espectro simulado e os espectros SFG para o caso 1ML estão em boa concordância qualitativa, o que permite atribuir os picos observados nos espectros SFG a essas vibrações localizadas dos 4 grupos OH distintos, descritos acima. Por

exemplo, os resultados experimentais exibem quatro principais modos vibracionais, sendo dois de frequência mais baixas com maior largura correspondendo aos grupos OH fortemente ligados da simulação (δ_2 e δ_4), e dois picos mais estreitos em frequência mais altas correspondentes aos grupos OH livre e fracamente ligado da simulação (δ_1 e δ_3).

Os espectros SFG exibem também uma marcada dependência com a polarização, diferente para os grupos OH ligados e OH livre e também para diferentes orientações azimutais do cristal, indicando que cada grupo OH mantém uma boa ordem de orientação polar e azimutal. Isto não poderia ocorrer se essa primeira camada de água estrutural fosse líquida, com alta difusão de orientação e posição. Além disso, conforme discutido no final da seção 4.2, os espectros SFG com diferentes polarizações mostram que os grupos OH livres estão apontando mais ao longo da normal à superfície, enquanto que os grupos OH ligados estão inclinados mais próximos ao plano da superfície.

Na Tabela 4.3 é mostrada uma comparação entre as frequências dos picos obtidas pelo ajuste dos espectros SFG e as frequências calculadas por DM. Foram observadas diferenças entre as frequências do espectro teórico e experimental, mais acentuadas nas frequências mais altas, porém com erros inferiores a 3%.

Tabela 4.3 – Comparação entre as frequências do ajuste dos espectros SFG e do espectro simulado por DM.

Picos	Frequências (cm ⁻¹)		Razão Teórico / Experimental
	Experimento	Teoria	
δ_2	3228	3180	0.98
δ_4	3330	3310	0.99
δ_3	3574	3680	1.03
δ_1	3672	3750	1.02

Fonte: Elaborada pela autora.

4.4 Orientações dos grupos OH na Gipsita (010)

Nessa seção será apresentada uma descrição detalhada do ajuste teórico dos espectros SFG a partir do qual foram determinadas as amplitudes dos modos vibracionais para os vários ângulos azimutais estudados na face (010) da gipsita, e do modelo elaborado para simular a anisotropia do sinal SFG dos grupos OH na face (010). A partir desse modelo, ajustamos a dependência azimutal das amplitudes dos picos SFG para obter a orientação polar e azimutal

dos grupos OH da água estrutural da interface (1ML). Esses resultados experimentais serão por fim comparados à distribuição de orientações obtidas das simulações por MD.

Como não foram medidos muitos espectros em função da orientação ϕ , há uma incerteza razoável na orientação obtida para os grupos OH. O ajuste da dependência azimutal do sinal SFG para extrair a orientação dos grupos OH pode ser feito de duas maneiras: (1) ajustar os espectros e usar essas amplitudes dos picos nos ajustes azimutais; (2) usar diretamente a intensidade medida em uma certa frequência no espectro SFG nos ajustes azimutais. Nesse último caso (2), se houver um sinal não ressonante apreciável, isso pode afetar a confiabilidade dos resultados. Em princípio, usar as amplitudes (1) é mais correto. Porém, quando os picos possuem baixa intensidade, as amplitudes extraídas do ajuste têm grande incerteza, o que pode prejudicar a análise dos gráficos azimutais. Portanto, comparamos a seguir análises feitas pelos dois métodos, para ter uma ideia da nossa incerteza ao determinar esses ângulos.

4.4.1 Ajuste dos espectros SFG usando um modelo Lorentziano

Para uma análise quantitativa da distribuição de orientações dos grupos OH na gipsita foi feito um ajuste teórico dos espectros SFG em distintas orientações do cristal usando a Equação 19 para deduzir os valores das amplitudes dos modos vibracionais, e então usá-las para encontrar a orientação dos grupos OH na superfície. O padrão de interferência na forma de linha do espectro SFG nos permite inferir o sinal relativo das amplitudes, porém, dependendo da complexidade da forma de linha do espectro não é possível determinar esses sinais. O conhecimento das frequências dos modos vibracionais e do sinal de suas amplitudes faz com que o ajuste teórico dos espectros seja único. Porém, os espectros SFG medem o módulo quadrado de $\chi^{(2)}$, que é proporcional ao quadrado das amplitudes para picos isolados e sem contribuição não ressonante. Nesse caso, perdemos a informação do sinal. Se há uma contribuição não ressonante apreciável e/ou uma sobreposição espectral dos diversos picos, a informação do sinal das amplitudes aparece nos detalhes da forma de linha dos espectros SFG, conforme descrito na seção 2.5.2. Já é possível realizar experimentos de espectroscopia SFG onde é determinado experimentalmente o sinal das amplitudes,¹³² porém o espectrômetro SFG usado nesse trabalho não é equipado para tal.

Para o ajuste dos espectros, são assumidas ressonâncias discretas e o ajuste das amplitudes dos picos é feito de acordo com o modelo Lorentziano (seção 2.5.2 e Apêndice B). No procedimento de ajuste, todas as frequências dos modos vibracionais e suas larguras são mantidas fixas e apenas as amplitudes e o sinal não ressonante são livres para variar. As larguras

Γ e frequências ω são determinadas pelo ajuste dos espectros obtidos de uma série de espectros obtidos em diferentes combinações de polarizações mostrados na Figura 4.4, pois os picos aparecem nas diferentes polarizações com diferentes contribuições facilitando a determinação desses parâmetros. Na Figura 4.7 são mostrados os espectros SFG na face livre gipsita (010) nas orientações 300 e 330° e seus respectivos ajustes teóricos usando o modelo Lorentziano para distintas combinações de sinais das amplitudes dos picos. Os ajustes foram feitos em todas orientações estudadas, mas as orientações 300 e 330° são mostradas aqui por serem as orientações com maior interferência entre picos vizinhos, visto que possuem contribuições tanto de grupos OH livre como ligado. O primeiro pico em 2850 cm⁻¹ atribuído a grupos carbonato na amostra também é simulado no ajuste teórico, uma vez que esse apresenta interferência com a primeira banda de estiramento da água (δ_2). No ajuste desse pico, o sinal deste é simulado sem vínculo, podendo assumir valores positivos ou negativos. O melhor ajuste dos espectros nessa região é observado quando este possui o mesmo sinal do pico vizinho em 3230 cm⁻¹ (δ_2).

Na Figura 4.7 são comparados os ajustes teóricos dos dois espectros com as seguintes combinações de sinais para os quatro picos do espectro (+ + + +), (- - + +) e (+ + - +), com a convenção para ordem dos picos (δ_2 δ_4 δ_3 δ_1). Aparentemente o modelo não admite uma solução única, uma vez que é possível fazer o ajuste dos espectros com as três distintas combinações de sinais, e as diferenças entre os ajustes são pequenas (Apêndice B). Devemos, no entanto, analisar as sutis diferenças na forma de linha dos ajustes e compará-las com a forma de linha dos espectros medidos. As regiões entre os picos δ_2 e δ_4 (em 3230 e 3330 cm⁻¹) e entre os picos δ_3 e δ_1 (em 3575 e 3670 cm⁻¹) possuem um vale acentuado, indicando interferência destrutiva entre eles. Para observar uma interferência destrutiva entre picos vizinhos, estes devem possuir o mesmo sinal, assim δ_2 e δ_4 devem ter o mesmo sinal, e δ_3 e δ_1 também. No entanto, a região entre os picos δ_4 e δ_3 apresenta um ombro, indicando interferência construtiva, e para tal devem ter sinais opostos. Como é bem estabelecido na literatura que o pico estreito em 3670 cm⁻¹ é atribuído a grupos OH livre apontando para fora da superfície, assumindo arbitrariamente o sinal da amplitude desse pico como positiva correspondendo a grupos apontando para fora da superfície. Portanto, esperamos que o melhor ajuste ocorra com os sinais (- - + +).

Figura 4.7 - Espectros SFG na polarização SSP e orientações azimutais $\phi = 300^\circ$ e $\phi = 330^\circ$ na gipsita (010), mostrando três ajustes com diferentes combinações possíveis de sinais das amplitudes: (a) (+++), (b) (---), (c) (+++).

Fonte: Elaborada pela autora.

Com efeito, nota-se na Figura 4.7-(a) que o ajuste teórico assumindo todas as amplitudes positivas (++++) falha ao ajustar a curvatura do ombro entre os picos δ_4 e δ_3 . Portanto, essa combinação não é possível, os sinais de δ_4 e δ_3 devem ser opostos, ou seja, devemos ter (---) ou (++). Nessas segunda e terceira combinações de sinais, na Figura 4.7-(b)-(c), é possível fazer um bom ajuste da região de interferência entre os picos, porém na terceira combinação de sinais (++-) para que seja observada uma interferência destrutiva entre os picos δ_1 e δ_3 , é necessário fazer com que esses picos tenham a mesma largura, visto que a combinação final de sinais opostos gera uma interferência construtiva. Mesmo assim, a escolha (++-) não produz um vale tão pronunciado entre δ_1 e δ_3 , nem a assimetria observada

na forma de linha de δ_3 . Além disso, os espectros SFG e as simulações MD mostram que esses modos vibracionais δ_3 e δ_1 têm larguras diferentes, sendo o último pico mais estreito. Portanto, a combinação de sinais $(- - + +)$ é a mais apropriada.

Essa conclusão está em concordância com a simulação, que atribui o pico de maior frequência (δ_1) a grupos OH livre apontando para fora da superfície do cristal, e, portanto, com amplitude SFG positiva. As simulações (Figura 4.6-c) também mostram que os grupos δ_3 estão quase alinhados ao plano XY, mas apontando levemente para fora (amplitude SFG positiva). Já os OH ligados δ_2 e δ_4 apontam em média para baixo, correspondendo a amplitudes SFG negativas.

4.4.2 Modelo para a orientação dos grupos OH

Conforme já mencionado, $\chi^{(2)}$ é uma média das hiperpolarizabilidades moleculares α dada pela seguinte relação:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N \sum_{abc} \langle (\hat{i} \cdot \hat{a})(\hat{j} \cdot \hat{b})(\hat{k} \cdot \hat{c}) \rangle \alpha_{abc}^{(2)} \quad (28)$$

Iremos considerar separadamente os grupos OH livre e OH ligado como se fossem grupos independentes, visto que eles dão contribuições bastante separadas no espectro SFG. O sistema de coordenadas moleculares adotado irá assumir o eixo **c** ao longo da direção do grupo OH e o eixo **a** no plano XY conforme ilustrado na Figura 4.8.

Figura 4.8 - Representação geométrica dos ângulos de Euler relacionando o sistema de coordenadas do laboratório (x,y,z) e molecular (a,b,c) a partir dos ângulos (ϕ, θ) . **c** é o eixo ao longo do eixo molecular e **a** ao longo do plano XY.

Fonte: Elaborada pela autora.

A transformação do sistema de coordenadas molecular escolhido para o sistema de coordenadas do laboratório é dada por:

$$\begin{aligned}\hat{a} \bullet \hat{x} &= -\sin \phi & \hat{b} \bullet \hat{x} &= -\cos \theta \cos \phi & \hat{c} \bullet \hat{x} &= \sin \theta \cos \phi \\ \hat{a} \bullet \hat{y} &= \cos \phi & \hat{b} \bullet \hat{y} &= -\cos \theta \sin \phi & \hat{c} \bullet \hat{y} &= \sin \theta \sin \phi \\ \hat{a} \bullet \hat{z} &= 0 & \hat{b} \bullet \hat{z} &= \sin \theta & \hat{c} \bullet \hat{z} &= \cos \theta\end{aligned}\quad (29)$$

As hiperpolarizabilidades moleculares são o produto dos momentos de transição Raman (β) e IR (μ) associado a uma transição vibracional.

$$\alpha_{abc}^{(2)} \propto \beta_{ab} \mu_c \quad (30)$$

Devido à simetria C_∞ do grupo OH, ele possui os seguintes elementos não nulos de hiperpolarizabilidade: α_{ccc} , α_{bbc} e α_{aac} , relacionados por:

$$\alpha_{bbc} = \alpha_{aac} = r \alpha_{ccc} \quad (31)$$

Onde r é denominado despolarização Raman ou razão de despolarização Raman. Este pode ser determinado a partir da técnica de Espectroscopia Raman, porém uma determinação precisa de r é difícil de ser obtida.¹³³

Nos espectros SFG realizados em polarização SSP, como a polarização S tem somente componente E_y e a polarização P tem componentes E_x e E_z , temos acesso aos elementos do tensor $\chi^{(2)}$ com índices yyz e yyx . Considerando a anisotropia dos grupos OH na gipsita com simetria C_{1v} , o elemento yyx seria não nulo. Entretanto, para grupos OH inclinados de um ângulo θ não nulo, isso resultaria em uma assimetria “*forward-backward*” nas amplitudes em função do ângulo azimutal, $A(\phi) \neq A(\phi+180^\circ)$, o que não é óbvio nas medidas (Apêndice B). As simulações por MD confirmaram que não há um *sentido* preferencial macroscópico para alinhamento da projeção dos grupos OH ao longo do plano XY, a diferença de energia entre essas duas configurações é muito pequena (~ 0.03 meV), as duas configurações são ilustradas na Figura 4.9. Portanto, o termo com índices yyx deve ser nulo e a simetria macroscópica da superfície é C_{2v} , embora a correlação entre os alinhamentos de moléculas de água vizinhas (Figura 4.6) implica que devam existir domínios microscópicos na superfície com simetria local C_{1v} . Portanto, nos espectros na polarização SSP teremos acesso apenas ao elemento yyz , que terá os seguintes elementos de hiperpolarizabilidade:

$$\chi_{yyz}^{(2)} = \langle (\hat{y} \bullet \hat{a})(\hat{y} \bullet \hat{a})(\hat{z} \bullet \hat{c}) \rangle \alpha_{aac} + \langle (\hat{y} \bullet \hat{b})(\hat{y} \bullet \hat{b})(\hat{z} \bullet \hat{c}) \rangle \alpha_{bbc} + \langle (\hat{y} \bullet \hat{c})(\hat{y} \bullet \hat{c})(\hat{z} \bullet \hat{c}) \rangle \alpha_{ccc} \quad (32)$$

Substituído as relações de transformação dos sistemas de coordenadas da Equação 29 na Equação 32, temos:

$$\chi_{yyz}^{(2)} = \left\langle \cos^2 \phi \cos \theta \right\rangle \alpha_{aac} + \left\langle -\cos \theta \sin^2 \phi \cos \theta \right\rangle \alpha_{bbc} + \left\langle \sin \theta \sin^2 \phi \cos \theta \right\rangle \alpha_{ccc} \quad (33)$$

E usando a razão de despolarização Raman r dada pela Equação 31, chegamos à seguinte relação:

$$\chi_{yyz}^{(2)} = \left\langle \cos \theta \left[r + (1 - r) \sin^2 \theta \sin^2 \phi \right] \right\rangle \alpha_{ccc} \quad (34)$$

A Equação 34 será utilizada para simular a anisotropia azimutal (em ϕ) do sinal SFG a partir das amplitudes dos modos vibracionais obtidas pelo ajuste teórico dos espectros apresentados na seção 4.4.1.

Figura 4.9 – Duas estruturas possíveis para os grupos δn na gipsita(010) para uma cobertura 1ML. Fonte: Elaborada por Ribeiro (UFABC).

4.4.3 Simulação do Sinal OH

METODO DE AJUSTE 1

A Equação 34 pode ser reescrita da seguinte forma, onde ϕ é denotado por $\Delta\phi$

$$\chi_{SSP,eff}^{(2)} = \eta \left\{ 1 + H \sin^2(\Delta\phi) \right\} \quad (35)$$

$$H = \left(\frac{1-r}{r} \right) \sin^2 \theta \quad \Delta\phi = \phi - \phi_0$$

Onde ϕ_0 é uma constante representa o ângulo onde observa-se a intensidade mínima do sinal (direção do alinhamento da projeção dos grupos OH no plano XY) e η é uma constante que depende da geometria dos experimentos. Ajustando a função azimutal acima (Equação 35) aos dados experimentais é possível determinar os valores de ϕ_0 e da constante H, que relaciona duas importantes informações sobre os grupos moleculares na interface: o valor médio da inclinação polar θ e a razão de despolarização Raman r dos grupos estudados. Não é possível determinar θ e r independentemente, porém é possível estabelecer uma relação entre eles.

Na Figura 4.10 é mostrada a distribuição azimutal das amplitudes dos modos vibracionais dos grupos OH ligado (δ_2) e OH livre (δ_1) e o ajuste teórico utilizando o modelo de distribuição angular descrito na seção 4.4.2. A partir do ajuste da dependência das amplitudes com ϕ usando a Equação 35 foi possível determinar os valores de ϕ_0 e H para os grupos OH livre e OH ligado, e esses parâmetros são apresentados na Tabela 4.7.

Figura 4.10 - Ajuste da anisotropia da gipsita(010) utilizando o método de ajuste das amplitudes do espectro SFG usando um modelo Lorentziano.

Fonte: Elaborada pela autora.

Embora não possamos obter independentemente o ângulo polar médio da distribuição de orientações dos grupos OH (θ) e o valor da razão de despolarização Raman (r), o modelo permite estabelecer uma relação entre essas grandezas. Utilizamos uma distribuição de valores de θ determinados a partir das simulações por MD (seção 4.4.4) para a determinação de uma faixa de possíveis valores de r para a água estrutural na gipsita (010), levando em conta as incertezas no parâmetro H obtida dos ajustes. Os valores de r calculados para os grupos OH livre e ligado apresentaram uma grande diferença. Para o grupo OH ligado os valores de r

(variando entre 0.15 e 0.33) são próximos aos valores encontrados na literatura para as moléculas de água ($r = 0.3$),¹³⁴ no entanto, para o grupo OH livre os valores são muito inferiores (variando entre 0.02 e 0.10) (ver Tabela 4.4).

Tabela 4.4 – Valores de R calculados pelo Método 1 para grupos OH livre e ligado para diferentes valores de θ .

OH Livre				OH Ligado			
θ (°)	r_min	r	r_max	θ (°)	r_min	r	r_max
18	0.0338	0.0220	0.0163	95	0.3278	0.2166	0.1617
19	0.0374	0.0243	0.0180	96	0.3271	0.2160	0.1612
20	0.0411	0.0268	0.0199	97	0.3262	0.2153	0.1607
21	0.0449	0.0293	0.0218	98	0.3252	0.2145	0.1601
22	0.0489	0.0320	0.0238	99	0.3241	0.2137	0.1594
23	0.0530	0.0347	0.0258	100	0.3228	0.2127	0.1586
24	0.0571	0.0375	0.0279	101	0.3214	0.2116	0.1577
25	0.0614	0.0404	0.0301	102	0.3199	0.2104	0.1568
26	0.0658	0.0433	0.0323	103	0.3181	0.2091	0.1558
27	0.0702	0.0463	0.0345	104	0.3163	0.2078	0.1547
28	0.0747	0.0493	0.0369	105	0.3144	0.2063	0.1535
29	0.0793	0.0525	0.0392	106	0.3123	0.2047	0.1522
30	0.0839	0.0556	0.0416	107	0.3101	0.2030	0.1509
31	0.0886	0.0588	0.0440	108	0.3077	0.2012	0.1495
32	0.0933	0.0620	0.0465	109	0.3052	0.1994	0.1480
33	0.0980	0.0653	0.0490	110	0.3026	0.1974	0.1465

Fonte: Elaborada pela autora.

MÉTODO DE AJUSTE 2

Também é possível realizar o ajuste da anisotropia tomando diretamente a intensidade do sinal dos picos no espectro SFG, mas para tal a equação utilizada para o ajuste será o quadrado da Equação 35, uma vez que o sinal medido em SFG é proporcional ao módulo quadrado de $\chi^{(2)}$. O ajuste realizado por esse segundo método é mostrado na Figura 4.11. Os parâmetros determinados são apresentados na Tabela 4.8. Os ângulos ϕ_0 determinados para os grupos OH livre e OH ligado obtidos utilizando os dois métodos de ajuste são comparados na Tabela 4.5. Os valores de ϕ_0 determinados nos dois métodos são próximos e concordam entre si, considerando a incerteza na sua determinação.

Figura 4.11 - Ajuste da anisotropia da gipsita (010) utilizando o método de ajuste das intensidades dos sinais no espectro SFG.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.5 - Comparação entre ângulos ϕ_0 da projeção dos grupos OH no plano XY determinados pelos dois métodos de ajuste dos espectros e por DM.

Grupo molecular		Método 1	Método 2	DM
OH ligado	ϕ_0	$27 \pm 3^\circ$	$23 \pm 3^\circ$	7°
OH livre	ϕ_0	$110 \pm 3^\circ$	$116 \pm 3^\circ$	108°

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores de r determinados pelo Método 2 são apresentados na Tabela 4.6. Os valores de r para o grupo OH ligado são um pouco maiores que os determinados pelo Método 1, enquanto que os valores obtidos para o grupo OH livre são quase o dobro do valor obtido pelo Método 1. Considerando grupos OH ligado com $\theta = 100^\circ$, pelo Método 1 o valor de r é 0.21 e pelo Método 2 é 0.26, uma diferença relativamente pequena. Para os grupos OH livre tomando $\theta = 25^\circ$, o método 1 fornece o valor 0.040 enquanto o método 2 fornece 0.072, quase o dobro do valor. Entretanto, no Método 2 continuamos observando uma grande diferença entre os valores de r para os grupos OH livre e ligado, e portanto, essa conclusão é independente do método utilizado para obter esses valores.

Tabela 4.6 – Valores de **r** calculados pelo Método 2 para grupos OH livre e ligado para diferentes valores de θ .

OH Livre				OH Ligado			
θ (°)	r_min	r	r_max	θ (°)	r_min	r	r_max
18	0.0612	0.0401	0.0298	95	0.3694	0.2648	0.2063
19	0.0674	0.0443	0.0329	96	0.3686	0.2641	0.2058
20	0.0739	0.0487	0.0362	97	0.3676	0.2633	0.2051
21	0.0806	0.0532	0.0396	98	0.3666	0.2624	0.2044
22	0.0874	0.0578	0.0432	99	0.3654	0.2614	0.2035
23	0.0943	0.0626	0.0468	100	0.3640	0.2603	0.2026
24	0.1014	0.0675	0.0505	101	0.3625	0.2591	0.2015
25	0.1086	0.0725	0.0543	102	0.3609	0.2577	0.2004
26	0.1159	0.0775	0.0582	103	0.3591	0.2562	0.1992
27	0.1233	0.0827	0.0622	104	0.3572	0.2546	0.1978
28	0.1307	0.0879	0.0662	105	0.3551	0.2529	0.1964
29	0.1382	0.0932	0.0703	106	0.3529	0.2511	0.1949
30	0.1457	0.0986	0.0744	107	0.3505	0.2492	0.1933
31	0.1533	0.1039	0.0786	108	0.3480	0.2471	0.1916
32	0.1608	0.1094	0.0829	109	0.3454	0.2449	0.1897
33	0.1683	0.1148	0.0871	110	0.3426	0.2426	0.1879

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 4.7 - Ajuste anisotropia dos grupos OH livre e OH ligado na superfície livre da gipsita (010) usando as amplitudes dos espectros.

Parâmetros	OH livre	OH ligado
η	1.722 ± 0.231	2.574 ± 0.399
H	4.241 ± 1.514	3.588 ± 1.554
ϕ_0	1.914 ± 0.050	0.464 ± 0.054
Reduced Chi-Sqr	2.573	10.388
R-Square(COD)	0.909	0.877
Adj. R-Square	0.891	0.847

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 4.8 - Ajuste anisotropia dos grupos OH livre e OH ligado na superfície livre da gipsita (010) usando a intensidade dos picos no espectro SFG.

Parâmetros	OH livre	OH ligado
η	0.067 ± 0.031	0.026 ± 0.014
H	2.286 ± 0.821	2.755 ± 1.061
ϕ_0	2.026 ± 0.049	0.405 ± 0.051
Reduced Chi-Sqr	0.008	0.002
R-Square(COD)	0.897	0.905
Adj. R-Square	0.876	0.886

Fonte: Elaborada pela autora.

4.4.4 Distribuição de probabilidades dos ângulos polar θ e azimutal ϕ por DM

A distribuição de probabilidades normalizada pelo número de ligações OH como uma função do ângulo polar θ e do ângulo azimutal ϕ para o caso 1ML é mostrada na Figura 4.12. A altura dos átomos de oxigênio da camada mais externa foi tomada como a altura zero ($Z=0$). São mostradas as distribuições para os quatro grupos OH (δ_n).

A orientação azimutal dos grupos OH livre (δ_1) varia um pouco entre os métodos 1 e 2, mas em geral está bem próxima do resultado da simulação (108°) (ver Tabela 4.5). Enquanto que a orientação dos grupos OH ligado (δ_2) varia um pouco de nos métodos 1 e 2, mas, em geral não concorda com o resultado da simulação. É possível que tenhamos uma ligeira discordância na determinação dos ângulos dos grupos OH devido a uma dificuldade na orientação do cristal ao iniciar as medidas, ou seja, na determinação do ângulo $\phi=0^\circ$. Outro motivo possível é uma incerteza maior nos ajustes dos espectros na região dos grupos OH ligado por ter um sinal mais fraco. Adicionalmente, as ligações de hidrogênio podem não ser tão bem descritas por simulações DM, de modo que a orientação dos grupos OH ligados apresente uma incerteza maior.

Figura 4.12 - Distribuição de probabilidades normalizada como função do ângulo polar θ e do ângulo azimutal ϕ para o caso 1ML. A altura dos átomos de oxigênio da camada mais externa foi tomada como a altura zero ($Z=0$). Os índices δ_n são os picos designados no texto.

Fonte: Elaborada por Ribeiro (UFABC)

4.5 Adsorção de água deuterada (D₂O)

Para estudar a água adsorvida na gipsita (010) é necessário discriminar as contribuições da água adsorvida e da água cristalizada no mineral no espectro SFG. Uma estratégia frequentemente utilizada é conduzir os experimentos de SFG utilizando água deuterada (D₂O) para evitar a confusão entre os modos de estiramento dos grupos OH nos espectros da água estrutural e dos grupos OH da água adsorvida na superfície do cristal, visto que os modos vibracionais OD são deslocados para uma região de menor frequência ($\sim 2500\text{cm}^{-1}$). Esta substituição não iria afetar significativamente a estrutura interfacial, de modo que poderíamos estender as nossas conclusões sobre os espectros SFG da água deuterada para a água.

A nossa proposta inicial foi conduzir os experimentos de SFG utilizando água deuterada (D₂O). No entanto, isso não foi possível, pois como será discutido a seguir, observamos que ocorrem reações de trocas de hidrogênio e deutério ($\text{OH} \rightarrow \text{OD}$), de modo que o deutério é incorporado na superfície da gipsita. Apesar de não ter sido possível fazer o estudo de adsorção com D₂O, este estudo possibilitou a obtenção de informações importantes sobre a superfície da gipsita.

Inicialmente os experimentos foram realizados em alta umidade relativa com a taxa de repetição do laser reduzida de 20 Hz para 2 Hz. Não observamos mudança no espectro estudado, e portanto, o aquecimento local devido ao laser pode ser ignorado nos nossos experimentos. O aquecimento local devido ao laser poderia causar a evaporação das moléculas de água da superfície alterando a pressão de vapor local, assim a umidade relativa local seria menor do que o valor medido.

A gipsita é um cristal anisotrópico. Embora os resultados experimentais estejam em boa concordância com as simulações para o caso 1ML (água estrutural), é importante analisar a influência do sinal gerado no volume da amostra. Para isso inicialmente foram realizadas medidas em uma amostra de pequena espessura ($\sim 1\text{mm}$), para a qual não é possível separar as reflexões nas duas interfaces gipsita/ar. Na Figura 4.13 é mostrada a geometria de reflexão dos experimentos mostrando nas interfaces gipsita/vapor e vapor/gipsita em uma amostra fina e em uma amostra espessa. Nesse caso, fazendo a aquisição do sinal por reflexão detecta-se não só o sinal gerado na primeira interface, mas também o sinal gerado em transmissão, que é refletido

na segunda interface. Caso haja uma contribuição do volume do cristal ao sinal SFG, este será muito mais intenso em transmissão do que em reflexão, devido ao maior comprimento de coerência em transmissão.⁹⁶ Dessa forma, o sinal SFG gerado no volume pode ser dominante caso a amostra seja fina o suficiente para que ambas as reflexões sejam detectadas. Para comparação, foi também realizada uma medida numa amostra de espessura $\sim 7\text{mm}$, para evitar interferência com o sinal do volume refletido na segunda interface.

Figura 4.13 - Geometria de reflexão dos experimentos SFG mostrando as reflexões medidas em (a) uma amostra fina e (b) uma amostra espessa.

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 4.14 são apresentados os espectros nas amostras fina e espessa na orientação 300° . Observamos em ambos os espectros as intensas bandas na região dos grupos OH ligado em torno das frequências 3230 e 3330 cm^{-1} e o pico de baixa intensidade em 3685 cm^{-1} , porém, somente nas medidas realizadas na segunda reflexão temos um pico muito intenso em 3450 cm^{-1} , que é, portanto, gerado no volume do cristal. A pequena diferença de intensidade observada para o pico em $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ é aceitável, e podemos, portanto, ignorar a influência do sinal gerado no volume nessa região espectral.

A intensidade do pico intenso em 3450 cm^{-1} atribuído ao volume do cristal é fortemente dependente da orientação do cristal. A medida realizada em 300° é mostrada por ser a orientação que apresenta a maior intensidade de sinal gerado no volume do cristal. Os grupos OH no volume da gipsita também são anisotrópicos, porém a simetria das moléculas de água no volume e na interface são diferentes, de forma que podemos fazer essa distinção.

Figura 4.14 - Espectro SFG da gipsita(010) em polarização SSP comparando as medidas na amostra fina (-●-) e espessa (-■-) na orientação 300° .

Fonte: Elaborada pela autora.

4.5.1 Adsorção de D_2O em $\phi = 300^\circ$ - Amostra fina

A Figura 4.15 mostra os espectros de SFG da gipsita ($\phi = 300^\circ$) na amostra fina realizados nas seguintes etapas: (i) inicialmente em atmosfera de nitrogênio N_2 a umidade relativa 0,1%; (ii) após adicionarmos D_2O à câmara e esperarmos a umidade relativa se estabilizar em torno de 70%; (iii) retiramos a água deuterada da câmara com fluxo intenso de N_2 e repetimos novamente a medida; (iv) a câmara é aberta expondo a amostra à atmosfera ambiente por algumas horas ($\sim 4h$) e então voltamos a realizar as medidas.

Na situação (i) observamos, além das bandas de estiramento dos grupos OH, observa-se um pico muito intenso em torno de 3420 cm^{-1} . Na situação (ii) as bandas associadas ao OH ligado somem com exceção do pico em 3420 cm^{-1} e surgem bandas em torno de 2500 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos OD. Concluimos novamente que o pico intenso em 3420 cm^{-1} é certamente uma contribuição do volume do cristal por estar presente apenas no espectro de amostras finas e também porque este não sofre alterações mesmo após a adição de D_2O na câmara a altas umidades relativas.

Na situação (iii), não são observadas as bandas de estiramento OH presentes na etapa (i), com exceção do pico em 3420 cm^{-1} atribuído ao volume do cristal. No entanto, as bandas dos grupos OD permanecem no espectro indicando que houve uma reação de troca de

hidrogênio-deutério na interface. A ausência das bandas de OH ligado, mesmo após a secagem da câmara, nos permitiu concluir que essas bandas são contribuições somente da superfície da gipsita e, portanto, nas medidas em uma amostra espessa, onde o pico intenso em 3420cm^{-1} não é presente, podemos considerar que as contribuições do volume da amostra são desprezíveis.

Figura 4.15 - Espectros de SFG na amostra fina, em polarização SSP, em $\phi = 300^\circ$ medidos nas situações (i) em atmosfera inerte (N_2) (—●—), (ii) na presença de vapor de D_2O em UR ~70% (—●—) e situação (iii) após a secagem da câmara com fluxo de nitrogênio (—○—).

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 4.16 mostramos separadamente as situações (i) e (iv), observa-se que na situação (iv) o espectro SFG volta ao observado antes da exposição a D_2O , indicando que ocorre a reação inversa da troca hidrogênio-deutério. Adicionalmente, implica também que a água deuterada não é absorvida do volume da amostra, uma vez que o pico intenso em torno de 3450cm^{-1} atribuído à água no volume do cristal continua presente com alta intensidade como observado nas etapas anteriores.

Figura 4.16 - Espectros de SFG na amostra fina, em polarização SSP, em $\phi = 300^\circ$ medidos nas situações (i) em atmosfera inerte (—●—) e na situação (iv) após exposição à atmosfera ambiente por 5 horas (—□—).
Fonte: Elaborada pela autora.

4.5.2 Adsorção de D₂O em $\phi = 60^\circ$ - Amostra espessa

O mesmo procedimento adotado no estudo da água deuterada com a amostra fina foi realizado em uma amostra espessa na orientação $\phi = 60^\circ$. Essa orientação foi escolhida para acompanhar simultaneamente os picos de OH livre e ligado, uma vez que $\phi = 60^\circ$ possui as duas contribuições no espectro (Figura 4.17). Na situação (i) observamos os picos atribuídos aos grupos OH ligado e OH livre na superfície da gipsita e o pico intenso atribuído ao volume do cristal não está presente (3420cm^{-1}). Na situação (ii) as bandas de OH livre e ligado desaparecem e surgem bandas em torno de 2500 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos OD e em 2700 cm^{-1} atribuídas ao OD livre.

Na situação (iii), não foram observadas as bandas de estiramento OH presentes na etapa (i). No entanto, as bandas dos grupos OD (principalmente OD livre, em 2700 cm^{-1}) permanecem no espectro indicando que houve uma reação de troca de hidrogênio-deutério na interface. A ausência das bandas de OH ligado, mesmo após a secagem da câmara, nos permitiu concluir que essas bandas são contribuições somente da superfície da gipsita uma vez que essas desaparecem após a troca OH-OD na superfície. Portanto, a contribuição do volume ao espectro SFG é desprezível. Na situação (iv) após expor a amostra à atmosfera ambiente por algumas horas ($\sim 4\text{h}$) o pico atribuído ao OD livre desaparece e o espectro volta a apresentar os picos de

OH livre e ligado observados na situação (i), porém com baixa intensidade possivelmente devido à presença de água adsorvida em sua superfície após a exposição do cristal à atmosfera ambiente.

Figura 4.17 - Espectros de SFG na amostra espessa em polarização SSP, $\phi = 60^\circ$, nas situações (i) (—●—) em atmosfera inerte, (ii) (—■—) vapor de D₂O a UR 86%, (iii) vapor de D₂O removido da câmara (—●—) e (iv) após exposição à atmosfera ambiente (—○—).

Fonte: Elaborada pela autora.

4.6 Adsorção de água na gipsita (010)

Foram escolhidas as orientações azimutais $\phi = 30$ e 120° para o estudo da interação da gipsita (010) com vapor de água em diferentes polarizações. A escolha deu-se para analisar separadamente o que ocorre com os grupos OH livre e OH ligado estrutural ao interagir com o vapor de água, uma vez que em torno dessas orientações temos as intensidades máximas e mínimas do sinal SFG desses grupos.

Foi realizado um estudo detalhado da adsorção de água na gipsita (010) nas polarizações SSP, SPS e PPP. Inicialmente foram realizadas medidas em atmosfera de nitrogênio a umidade relativa 0,1%, após as quais aumentamos gradualmente a umidade relativa da câmara por meio do ajuste do fluxo de gás N₂ borbulhado em um contêiner com água (aumentando assim o número de moléculas de água interagindo com essa superfície). Todas as medidas foram realizadas em geometria de reflexão usando uma amostra espessa.

O estudo foi realizado em diversos valores crescentes de umidade relativa até o valor máximo 98%. Nas Figura 4.18 e Figura 4.19 são apresentados apenas os espectros SFG obtidos nos valores mais representativos das mudanças observadas. As mudanças mais acentuadas ocorrem em torno das umidades relativas 20 e 50 %, acima de 50% os espectros apresentam-se similares.

4.6.1 Água adsorvida - Grupos OH livres $\phi = 30^\circ$

A Figura 4.18 mostra os espectros de SFG da gipsita (010) com orientação azimutal $\phi = 30^\circ$ em função da umidade relativa nas polarizações SSP, SPS e PPP. Na polarização SSP, observamos inicialmente máxima intensidade do sinal OH-livre e mínima do OH-ligado, e à medida que aumentamos a umidade relativa não observamos alterações na região de OH-ligado. No entanto, na região de OH-livre, há uma diminuição acentuada do pico em 3670 cm^{-1} e um pequeno deslocamento para a região de menores frequências. Na polarização SPS, o espectro apresenta uma pequena contribuição do pico de OH-livre em baixa umidade, que passa a não ser mais detectável ao aumentar a umidade relativa.

Na polarização PPP, observamos inicialmente intensas bandas na região de OH ligado em torno das frequências 3230 , 3330 e 3575 cm^{-1} e o pico de OH livre em torno de 3670 cm^{-1} . Este último tem sua intensidade bastante reduzida com o aumento da umidade relativa, enquanto que na região de OH-ligado observamos uma mudança nas intensidades relativas dos picos, ocorre uma redução de intensidade dos picos nas frequências 3230 e 3330 cm^{-1} e um aumento de intensidade no pico de frequência mais alta em 3575 cm^{-1} .

A redução da intensidade das bandas na região de OH-ligado em menores frequências (associada a ligações mais fortes) e aumento da intensidade das bandas de mais alta frequência (associada a ligações mais fracas) indica que a água adsorvida é mais desordenada e apresenta ligações mais fracas que a água estrutural. A redução acentuada da intensidade do pico de OH livre ao aumentar a umidade relativa indica a formação de um filme de água adsorvida no cristal, que se liga ao OH inicialmente livre, de tal forma que não há grupos OH direcionado para fora da superfície nesse filme.

Figura 4.18 - Espectros SFG da gipsita em função da umidade relativa em $\phi = 30^\circ$ nas polarizações SSP, SPS e PPP.

Fonte: Elaborada pela autora.

4.6.2 Água adsorvida - Grupos OH ligados - $\phi = 120^\circ$

A Figura 4.19 mostra os espectros de SFG da gipsita com orientação azimutal $\phi = 120^\circ$ em função da umidade relativa nas polarizações SSP, SPS e PPP. Na polarização SSP, temos inicialmente intensidade máxima do sinal de OH-ligado e mínima de OH-livre, e à medida que aumentamos a umidade relativa, o pico de OH-livre se anula. Na região de OH-ligado, observamos uma diminuição acentuada das bandas em 3230 e 3330 cm^{-1} e aumento da intensidade das bandas de frequências mais altas em torno de 3480 e 3575 cm^{-1} , ou seja, na região associada a ligações mais fracas. Na polarização SPS, inicialmente observamos intensas

bandas em torno de 3230 e 3330 cm^{-1} , com o aumento da umidade ocorre uma redução da intensidade dessas bandas.

Na polarização PPP, observamos inicialmente bandas de baixa intensidade nas frequências 3480 e 3575 cm^{-1} , ao aumentar a umidade relativa ocorre uma mudança nas intensidades relativas das bandas. Há um aumento da intensidade da banda em 3480 cm^{-1} e redução da intensidade da banda de maior frequência. De forma similar ao estudo em $\phi = 30^\circ$, observamos uma supressão da intensidade do pico de OH-livre em altas umidades relativas em todas as polarizações e na região de OH-ligado, há uma redução da intensidade as bandas de OHs mais fortemente ligados (bandas de mais baixa frequência) e o aumento da intensidade das bandas mais fracamente ligadas (bandas de mais alta frequência).

Figura 4.19 - Espectros SFG da gipsita em função da umidade relativa em $\phi = 120^\circ$ nas polarizações SSP, SPS e PPP.

Fonte: Elaborada pela autora.

4.6.3 Adsorção em Alta Umidade Relativa

Na Figura 4.20 são mostrados os espectros em umidade relativa acima de 90% nas orientações $\phi = 30^\circ$ e 120° e nas polarizações SSP, SPS e PPP. Em alta umidade também são observados quatro principais modos vibracionais com frequências próximas às frequências dos quatro principais modos observados na superfície livre da gipsita (010), porém as bandas apresentam-se mais largas e com menor intensidade (portanto, com sinal mais ruidoso), tornando difícil um ajuste teórico confiável. O padrão de interferência da forma de linha dos espectros não permite inferir o sinal das amplitudes. A análise da distribuição de orientações das moléculas de água adsorvida em alta umidade será, portanto, apenas qualitativa.

Figura 4.20 - Espectros de SFG da face livre da gipsita(010) nas polarizações SSP, SPS e PPP nas orientações azimutais (a) 30° e (b) 120° em alta umidade relativa acima de 90%.

Fonte: Elaborada pela autora.

As bandas de baixa frequência possuem baixa intensidade e predominam na polarização SPS em $\phi = 120^\circ$, indicando que os grupos OH fortemente ligados estão perpendiculares a essa direção e com grande inclinação polar (quase paralelos ao plano XY). De acordo com a simulação para δ_2 para uma cobertura 1ML, e, possivelmente, ainda é a sua contribuição ao espectro. As bandas de alta frequência são mais intensas, provavelmente devido à água adsorvida com rede de ligações de hidrogênio mais desordenada, e predominam em SPS em $\phi = 30^\circ$ e SSP e PPP em $\phi = 120^\circ$, indicando que esses grupos OHs estão mais

perpendiculares à superfície na direção perpendicular a 120° (conforme o modelo adotado – onde o sinal OH é mínimo na direção da projeção), e mais paralelos ao plano XY na direção perpendicular a $\phi = 30^\circ$.

A Figura 4.21 mostra os espectros de SFG da gipsita em alta umidade relativa (~98%) em função do ângulo azimutal ϕ na polarização SSP. O espectro em alta umidade relativa apresenta bandas mais intensas na região de maiores números de onda, indicando ligações mais fracas. É possível verificar uma clara anisotropia dos grupos OH dos espectros em alta umidade, porém o espectro é resultado de uma complexa rede de ligações de hidrogênio formada pela soma dos sinais da água estrutural (1ML) e água adsorvida, não sendo possível fazer atribuições da mesma forma que analisamos o sinal no caso 1ML. A anisotropia observada na água adsorvida à temperatura ambiente implica que esta interage fortemente com a água estrutural subjacente (1ML).

Figura 4.21 - Espectros de SFG, na polarização ssp, da gipsita em alta umidade relativa (~98%) em função do ângulo azimutal.

Fonte: Elaborada pela autora.

4.7 Simulações MD *ab-initio* - Gipsita (010)/ Vapor

O extraordinário acordo entre o espectro e estrutura simulados para o caso 1ML, e o espectro SFG a baixa umidade e informações estruturais deduzidas do mesmo, atesta a confiabilidade do método utilizado na simulação *ab-initio*. Portanto, mais informações sobre a estrutura da água adsorvida foram obtidas a partir das simulações de MD. A partir da simulação é possível separar a contribuição de cada camada para o espectro total, o que não é possível fazer nos espectros experimentais.

Na Figura 4.22 é mostrada uma visão lateral da estrutura da gipsita com diferentes níveis de cobertura de água: (a) 1ML, (b) 2ML/3ML e (c) sem vácuo, o que seria equivalente a uma interface gipsita/água líquida. Os espectros calculados para essas diferentes configurações, normalizado pelo número de moléculas de água, são mostrados na Figura 4.23. As simulações proporcionam uma atribuição das vibrações localizadas dos quatro grupos OH não acoplados das duas moléculas de água na cela unitária na superfície livre (010). De acordo com a simulação, na cobertura 1ML aproximadamente um quarto dos grupos OH estão livres e apontam para cima (δ_1), enquanto que metade está fortemente ligada e apontam ligeiramente para baixo (δ_2 e δ_4) e um quarto dos grupos estão muito fracamente ligados e apontam ligeiramente para cima (δ_3).

A análise revela que a primeira camada de água estrutural ainda está fortemente ligada à superfície, mas as ligações OH livres apontando para fora desaparecem, já que esses grupos originalmente livres agora se ligam à primeira monocamada camada adsorvida (2ML), que também apresenta poucos grupos apontando para fora da superfície, sem fazer ligações de hidrogênio. Também se observa que o espectro da camada adsorvida apresenta um deslocamento de seus modos vibracionais para frequências mais altas (em cerca de 100 cm^{-1}). O espectro calculado mostra que a última camada de água adsorvida ainda mantém uma pequena quantidade de 0,5% de grupos OH livres. Em contraste, o mesmo cálculo para os casos de 1ML/2ML dá aproximadamente 45% / 10% de grupos OH livres, respectivamente. Isso indica que, embora a terceira camada de moléculas seja mais desordenada e dinâmica do que a segunda, a sua estrutura ainda é influenciada pela superfície gipsita (010).

É difícil quantificar a água adsorvida ao variar a umidade relativa (UR), mas observamos alterações significativas até UR ~50% nos espectros SFG que sugerem a formação de uma monocamada de água adsorvida. As principais mudanças são uma redução significativa

da amplitude da vibração OH livre a 3670 cm^{-1} , que indica uma pequena quantidade grupos OH livre ainda presentes no filme de água adsorvida, e a redução na intensidade das vibrações de grupos OH ligado em baixas frequências ($3230 - 3330\text{ cm}^{-1}$), acompanhada do aumento da intensidade das vibrações em alta frequência ($3480 - 3575\text{ cm}^{-1}$), ambos relacionados a uma água adsorvida mais fracamente ligada que a água estrutural. Isso está de acordo com mudanças nos espectros e estruturas calculados, que mostram uma estrutura com orientação bem definida e proeminentes grupos OH livres da água estrutural (1ML), e uma segunda camada que apresenta uma quantidade muito menor de grupos OH livres, além de mais dinâmica e com espectro mais largo e deslocado para altas frequências.

Figura 4.22 - Gipsita (010) interagindo com diferentes coberturas (a) 1ML (b) 2ML/3ML e (c) liquido. Fonte: Elaborada por Ribeiro (UFABC).

Figura 4.23 - Espectro calculado da gipsita (010) com diferentes níveis de cobertura de água. Espectro normalizado pelo número de moléculas.

Fonte: Elaborada por Ribeiro (UFABC).

Na Figura 4.24-(a,c,e) é mostrada uma distribuição do ângulo polar médio θ formado entre cada ligação OH distinta em relação à normal da superfície, em diferentes coberturas da superfície. Já na Figura 4.24-(b,d,f) é mostrada a distribuição do ângulo azimutal com respeito ao eixo c. Esses resultados então em boa concordância qualitativa com os espectros experimentais SFG que apresentam uma dependência marcada de polarização, diferentes para grupos OH ligados e livres e também para diferentes ângulos azimutais ϕ , indicando que cada grupo OH mantém uma boa ordem orientacional. Isso não poderia ocorrer se a camada de água adsorvida fosse líquida, com alta difusão orientacional e posicional.

Figura 4.24 - Distribuição de probabilidades normalizada pelo número de ligações OH como uma função do ângulo polar θ e do ângulo azimutal ϕ para coberturas (a,b) 1ML, (c,d) 2ML e 3ML (e,f). A altura dos átomos de oxigênio da camada mais externa foi tomada como a altura zero ($Z=0$). Uma linha branca tracejada separa cada monocamada de água. Os índices δ_n e β_n são os grupos descritos no texto.

Fonte: Elaborada por Ribeiro (UFABC).

A seguir, apresentamos uma discussão mais detalhada da estrutura da monocamada de água adsorvida (caso 2ML). Na Figura 4.25 mostramos os espectros calculados para a gipsita (010) com uma monocamada adsorvida (2ML), com as contribuições separadas da camada estrutural (2ML-I) e da camada adsorvida (2ML-II). Observando separadamente os espectros da primeira (ligada fortemente ao cristal, equivalente à água estrutural do caso 1ML) e segunda

camada, observamos que a camada adsorvida (2ML-II) é a única responsável pela contribuição para o pico de OH livre. Ela também apresenta um espectro mais deslocado para altas frequências que a camada estrutural (2ML-I).

Figura 4.25 – Espectro calculado a 300K para a gipsita (010) com uma monocamada adsorvida (2ML) com as contribuições separadas da camada estrutural (2ML-I) e da camada adsorvida (2ML-II).

Fonte: Elaborada por Ribeiro (UFABC).

Na Figura 4.26-a mostramos um instantâneo da gipsita com uma cobertura 2ML com três ligações representativas de grupos OH, na simulação denominadas β_1 , β_2 e β_3 . Em média, o grupo β_1 aponta paralelamente à camada superficial e liga-se a átomos de oxigênio vizinhos. O grupo β_2 aponta para baixo, ligado à água estrutural, e β_3 aponta ligeiramente para cima, quase livre. Seus espectros correspondentes são mostrados na Figura 4.26-b comparados ao espectro resultante somente de todas as suas contribuições (2ML-II). As distribuições angulares polares e azimutais desses grupos são apresentadas na Figura 4.24-(c,d) e confirmam esta imagem, onde vemos uma primeira camada estrutural muito ordenada, seguida por uma segunda camada mais difusa, mas ainda com alguma ordem orientacional. Nota-se também que o grupo que aponta para baixo (β_2) tem uma orientação azimutal deslocada de $\sim 90^\circ$ em relação aos grupos fracamente ligados que apontam mais paralelos à superfície (β_1 , β_3). Isso concorda qualitativamente com a dependência com a polarização dos espectros SFG a alta UR, mostrados na Figura 4.21.

Para analisar a dinâmica da água adsorvida, comparamos a difusão das moléculas de água nas coberturas 2ML-I e 2ML-II, separadamente, em um tempo de 25ps. Na Figura 4.27

são mostradas as posições dos átomos de oxigênio no plano XY para as coberturas 2ML-I e 2ML-II integrados em um tempo de 25ps. Embora a primeira camada de água adsorvida (2ML-II) apresente uma difusão muito maior que a camada de água estrutural (2ML-I), esta ainda apresenta domínios no plano (010), o que não seria observado caso a água adsorvida (2ML) fosse uma camada de água líquida.

Figura 4.26 – (a) Um instantâneo da gipsita com a primeira camada de água adsorvida (2ML) ilustrando as três distintas contribuições dos grupos β_n . (b) Espectro calculado a 300K para uma cobertura 2ML com as contribuições separadas dos grupos β_n .

Fonte: Elaborada por Ribeiro (UFABC).

Figura 4.27 – (a) Um instantâneo da gipsita com a primeira camada de água adsorvida (2ML) (b) Posição dos átomos de oxigênio no plano XY para 2ML-I e 2ML-II integrados em 25ps.

Fonte: Elaborada por Ribeiro (UFABC).

5 CONCLUSÕES

Os espectros SFG mostraram que a água estrutural na face livre (010) da gipsita apresenta um arranjo anisotrópico com a presença de grupos OH apontando para fora da superfície sem formar ligação (OH livre), e grupos OH ligados à superfície em distintas configurações. A anisotropia nos grupos OH livre e OH ligado nos permitiu escolher orientações mais adequadas para realizar os estudos de SFG analisando separadamente as contribuições desses grupos no espectro e sua interação com a água adsorvida. Os espectros calculados pelas simulações por MD *ab-initio* apresentam excelente acordo com os espectros SFG, validando as simulações, que por sua vez fornecem informações adicionais que seriam difíceis de inferir somente a partir dos experimentos.

Os espectros SFG da gipsita da água estrutural (1ML) estão em boa concordância qualitativa com os resultados de dinâmica molecular. Estes apresentam quatro principais modos vibracionais associados a grupos OH independentes. Dois de frequência mais baixas, com maior largura, correspondendo aos grupos OH fortemente ligados δ_2 e δ_4 da simulação, apontando levemente para dentro do plano da amostra, e dois picos mais estreitos em frequências mais altas, correspondentes aos grupos OH livre δ_1 , que aponta para fora da superfície, e fracamente ligado δ_3 da simulação, esse último apontando levemente para fora do plano da amostra. É importante ressaltar que a estrutura obtida da simulação, e validada pelos espectros SFG, é diferente da terminação ideal do cristal clivado, onde metade dos grupos OH apontariam para fora da superfície e seriam OH livres. A estrutura obtida possui apenas um quarto dos grupos OH livres e apontando para fora da superfície (010).

Foi feita uma investigação da orientação média dos grupos OH livre e ligado na face livre da gipsita (010), baseada em um modelo de orientação molecular, que simula a dependência da intensidade do sinal SFG de um modo vibracional com a orientação molecular. A orientação azimutal média dos grupos OH determinada por esse modelo está em boa concordância com o valor determinado por DM para os grupos OH-livre, mas apresenta discrepâncias para os grupos OH-ligado.

O estudo da adsorção da água deuterada na gipsita (010) nos permitiu discriminar as contribuições da água estrutural cristalizada no volume do cristal, das contribuições da água estrutural interfacial no espectro SFG e concluir que nas medidas realizadas em geometria de reflexão temos uma contribuição dominante da água na interface do cristal.

A análise orientacional das moléculas de água adsorvida em alta umidade foi apenas qualitativa. Foi possível verificar uma clara anisotropia dos grupos OH nos espectros em alta umidade, porém, o espectro da interface gipsita (010)/vapor de água em altas umidades relativas é resultante de uma complexa rede de ligações de hidrogênio formada pela soma de sinais da água estrutural e água adsorvida na interface, não sendo possível fazer atribuições detalhadas da forma como analisamos o sinal da água estrutural. A água adsorvida apresenta bandas mais intensas na região de maiores números de onda, indicando ligações mais fracas. A intensidade dos modos vibracionais de grupos OH livres também é bastante reduzida, sugerindo que o filme de água adsorvida se liga aos grupos OH da água estrutural na interface, que apontam para cima, e que esse filme adsorvido também não apresenta muitos grupos OH livres, apontando para fora da superfície.

A combinação da espectroscopia SFG e dinâmica molecular *ab initio* nos permitiu elucidar detalhes das interfaces gipsita (010)/ar e gipsita (010)/vapor de água. A estrutura da água adsorvida na gipsita (010) mostrou-se fortemente influenciada pelas condições de contorno associadas a essa face, resultando em um filme adsorvido também anisotrópico à temperatura ambiente. Porém, a água adsorvida apresenta-se mais desordenada e fracamente ligada que a água estrutural na superfície. Ocorre uma reestruturação das moléculas adsorvidas de modo que os grupos OH livre são bastante suprimidos.

A partir da simulação, é possível separar a contribuição de cada camada para o espectro total, o que revela que a primeira camada de água estrutural ainda está fortemente ligada à superfície, mas as ligações OH livres apontando para fora desaparecem, já que essas moléculas agora são ligadas à segunda camada (camada adsorvida-2ML) que também apresenta poucos grupos apontando para fora da superfície sem fazer ligações. Também se observa que o espectro da segunda camada apresenta um deslocamento de seus modos vibracionais para frequências mais altas (em cerca de 100cm^{-1} .)

Apesar do espectro mais deslocado para altas frequências, indicando ligações de hidrogênio mais fracas, a anisotropia da água adsorvida indica uma forte interação com a água estrutural. Isso coloca em bases mais firmes a hipótese de que, além da densificação da microestrutura do gesso microcristalino produzido pelo método UMIPAC, a água confinada entre microcristais de gesso pode ser a razão para o grande aumento na resistência mecânica das peças de gesso UMIPAC.

A adsorção de água com arranjo anisotrópico é muito incomum quando comparamos com estudos feitos em outras superfícies, e especialmente na superfície da mica, que é um mineral com uma estrutura em camadas parecida com a da gipsita, porém com a água estrutural mais interna ao plano de clivagem, enquanto que a água estrutural na gipsita fica exposta após clivagem. Na superfície da mica a espectroscopia SFG⁶ e simulações MD⁴⁶ observaram à temperatura ambiente uma estrutura ordenada, do tipo gelo bidimensional, induzida pela coincidência da rede cristalina da mica com a do gelo hexagonal. Entretanto, não foi verificada nesse caso uma adsorção anisotrópica das moléculas de água, como essa induzida pela superfície da gipsita (010) no presente trabalho. É difícil uma comparação direta com a estrutura da água adsorvida na interface de outros minerais, uma vez que essas interfaces foram estudadas por diferentes técnicas e em condições distintas (tais como temperatura e umidade relativa), nos dando diferentes informações com menor ou maior precisão a respeito da orientação dessas estruturas. A maioria dos estudos na literatura foram efetuados em temperaturas inferiores que a temperatura ambiente. Os resultados recentes em outras interfaces água/mineral mostram estruturas mínimas encontradas nas interfaces da calcita¹³⁵, barita¹³⁶ e quartzo¹³⁷ e uma estrutura mais extensa encontrada na interface da mica⁶.

REFERÊNCIAS

- 1 SOMORJAI, G. A; LI, Y. Impact of surface chemistry. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 108, n. 3, p. 917–24, 2011.
- 2 EWING, G. E. Ambient thin film water on insulator surfaces. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 4, p. 1511–1526, 2006.
- 3 BJÖRNEHOLM, O. et al. Water at interfaces. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 13, p. 7698–7726, 2016.
- 4 JUBB, A. M. et al. Organization of water and atmospherically relevant ions and solutes: vibrational sum frequency spectroscopy at the vapor/liquid and liquid/solid interfaces. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 1, p. 110–119, 2012.
- 5 ZAERA, F. Probing liquid/solid interfaces at the molecular level. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 5, p. 2920–2986, 2012.
- 6 MIRANDA, P. B. et al. Icelike water monolayer adsorbed on mica at room temperature. **Physical Review Letters**, v. 81, n. 26, p. 5876–5879, 1998.
- 7 JUBB, A. M. et al. Environmental chemistry at vapor/water interfaces: insights from vibrational sum frequency generation spectroscopy. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 63, n. 1, p. 107–130, 2012.
- 8 ALLEN, H. C. et al. Shedding light on water structure at air–aqueous interfaces: ions, lipids, and hydration. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 27, p. 5538, 2009.
- 9 LI, X.-Z. et al. Quantum nature of the proton in water-hydroxyl overlayers on metal surfaces. **Physical Review Letters**, v. 104, n. 6, p. 66102, 2010.
- 10 SHEN, Y. R. Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation. **Nature**, v. 337, p. 519–525, 1989. doi:10.1038/337519a0
- 11 RASCHKE, M. B.; SHEN, Y. R. Nonlinear optical spectroscopy of solid interfaces. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 8, n. 5, p. 343–352, 2004.
- 12 VIDAL, F.; TADJEDDINE, A. Sum-frequency generation spectroscopy of interfaces. **Reports on Progress in Physics**, v. 68, n. 5, p. 1095–1127, 2005.
- 13 CHASE, H. M. et al. Beyond local group modes in vibrational sum frequency generation. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 14, p. 3407–3414, 2015.
- 14 DEBENEDETTI, P. G. Supercooled and glassy water. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 15, n. 45, p. R1669–R1726, 2003.
- 15 GALLO, P. et al. Water: a tale of two liquids. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 13, p. 7463–7500, 2016.
- 16 ISRAELACHVILI, J. N. Special interactions: hydrogen-bonding and hydrophobic and hydrophilic interactions. In: ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and surface forces**. 3rd ed. San Diego: Academic Press, 2011.

- 17 ARUNAN, E. et al. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 8, p. 1637–1641, 2011.
- 18 STILLINGER, F. H. Water revisited. **Science**, v. 209, n. 4455, p. 451–457, 1980.
- 19 BERG, J. M. et al. **Biochemistry**. 5th ed. New York: WH Freeman, 2002.
- 20 FAYER, M. D.; LEVINGER, N. E. Analysis of water in confined geometries and at interfaces. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 89–107, 2010.
- 21 LUDWIG, R. Water: from clusters to the bulk. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 10, p. 1808–1827, 2001.
- 22 DYKE, T. R. et al. The structure of water dimer from molecular beam electric resonance spectroscopy. **Journal of Chemical Physics**, v. 66, n. 2, p. 498–510, 1977.
- 23 BAKULIN, A. A et al. Dynamics of water confined in reversed micelles: multidimensional vibrational spectroscopy study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 49, p. 15545–58, 2013.
- 24 MOLINERO, V.; KAY, B. D. Preface: Special topic on interfacial and confined water. **Journal of Chemical Physics**, v. 141, n. 18, p. 18C101, 2014.
- 25 CARRASCO, J. et al. A molecular perspective of water at metal interfaces. **Nature Materials**, v. 11, n. 8, p. 667–74, 2012.
- 26 TATARKHANOV, M. et al. Metal and hydrogen-bonding competition during water adsorption on Pd(111) and Ru(0001). **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 51, p. 18425–18434, 2009.
- 27 RICCI, M. A. et al. Water in confined geometries: experiments and simulations. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 12, n. 8A, p. A345–A350, 2000.
- 28 GILIJAMSE, J. J. et al. Dynamics of confined water molecules. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 102, n. 9, p. 3202–3207, 2005.
- 29 NIENHUYS, H.-K. et al. Orientational relaxation of liquid water molecules as an activated process. **Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 19, p. 8487–8494, 2000.
- 30 COVERT, P. A.; HORE, D. K. Geochemical insight from nonlinear optical studies of mineral–water interfaces. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 67, n. 1, p. 233–257, 2016.
- 31 AZIMI, G. et al. Hydrophobicity of rare-earth oxide ceramics. **Nature Materials**, v. 12, n. 4, p. 315–20, 2013.
- 32 BELLISSENT-FUNEL, M.-C. Hydrophilic–hydrophobic interplay: from model systems to living systems. **Comptes Rendus Geoscience**, v. 337, n. 1–2, p. 173–179, 2005.
- 33 VAN DYKE, A. S. et al. Droplet coalescence and freezing on hydrophilic, hydrophobic, and biphilic surfaces. **Applied Physics Letters**, v. 107, n. 14, p. 141602, 2015.

- 34 TEIXEIRA, J. et al. Water in confined geometries. **Physica B: condensed matter**, v. 234, p. 370–374, 1997. doi: 10.1016/S0921-4526(96)00991-X
- 35 MACCARINI, M. Water at solid surfaces: a review of selected theoretical aspects and experiments on the subject. **Biointerphases**, v. 2, n. 3, p. MR1-R15, 2007.
- 36 HODGSON, A.; HAQ, S. Water adsorption and the wetting of metal surfaces. **Surface Science Reports**, v. 64, n. 9, p. 381–451, 2009.
- 37 STASZCZUK, P.; BILIŃSKI, B. Water film properties on mineral surfaces in flotation processes. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 79, n. 1, p. 97–104, 1993.
- 38 RETTER, U. et al. Investigation of the optimization of the recovery of mineral oil from water. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 364, n. 8, p. 777–779, 1999.
- 39 LIS, D. et al. Liquid flow along a solid surface reversibly alters interfacial chemistry. **Science**, v. 344, n. 6188, p. 1138–1142, 2014.
- 40 TELLER, A. et al. The effects of mineral dust particles, aerosol regeneration and ice nucleation parameterizations on clouds and precipitation. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, n. 19, p. 9303–9320, 2012.
- 41 PERRY, K. D. et al. Evidence for hygroscopic mineral dust particles from the intercontinental transport and chemical transformation experiment. **Journal of Geophysical Research D: atmospheres**, v. 109, n. 23, p. 1–9, 2004.
- 42 HOOSE, C.; MÖHLER, O. Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: A review of results from laboratory experiments. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, n. 20, p. 9817–9854, 2012.
- 43 MURRAY, B. J. et al. Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud droplets. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 19, p. 6519, 2012.
- 44 SEINFELD, J. H. et al. Improving our fundamental understanding of the role of aerosol–cloud interactions in the climate system. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 113, n. 21, p. 5781–5790, 2016.
- 45 HUANG, Q. et al. Atomic force microscopy measurements of bacterial adhesion and biofilm formation onto clay-sized particles. **Scientific Reports**, v. 5, n. doi:10.1038/srep16857, p. 16857, 2015.
- 46 HU, J. et al. Imaging the condensation and evaporation of molecularly thin films of water with nanometer resolution. **Science**, v. 268, n. 5208, p. 267–269, 1995.
- 47 ODELIUS, M. et al. Two dimensional ice adsorbed on mica surface. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 14, p. 2855–2858, 1997.
- 48 XU, K. et al. Graphene visualizes the first water adlayers on mica at ambient conditions. **Science**, v. 329, n. 5996, p. 1188–1191, 2010.

- 49 YEŞILBAŞ, M.; BOILY, J.-F. Thin ice films at mineral surfaces. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 7, n. 14, p. 2849–2855, 2016.
- 50 FREYER, D.; VOIGT, W. Crystallization and phase stability of CaSO_4 and CaSO_4 - based salts. **Monatshefte für Chemie**, v. 134, n. 5, p. 693–719, 2003.
- 51 GENDRIN, A. et al. Sulfates in martian layered terrains: the OMEGA/Mars Express view. **Science**, v. 307, n. 5715, p. 1587–91, 2005.
- 52 GARCÍA-RUIZ, J. M. et al. Formation of natural gypsum megacrystals in Naica, Mexico. **Geology**, v. 35, n. 4, p. 327–330, 2007.
- 53 ONORATO, E. XX. Über den feinaufbau des gipses. **Zeitschrift für Kristallographie - crystalline materials**, v. 71, n. 1–6, p. 277–325, 1929.
- 54 WOOSTER, W. A. On the crystal structure of gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Zeitschrift für Kristallographie - crystalline materials**, v. 94, n. 1, p. 375–396, 1936.
- 55 COLE, W. F.; LANCUCKI, C. J. A refinement of the crystal structure of gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Acta Crystallographica B**, v. 30, n. 4, p. 921–929, 1974.
- 56 COMODI, P. et al. High-pressure behavior of gypsum: a single-crystal X-ray study. **American Mineralogist**, v. 93, n. 10, p. 1530–1537, 2008.
- 57 JONG, W. F. DE; BOUMAN, J. Das reziproke und das bravaische gitter von gips. **Zeitschrift für Kristallographie - crystalline materials**, v. 100, n. 1–6, p. 275, 1939.
- 58 ATOJI, M.; RUNDLE, R. E. Neutron diffraction study of gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Journal of Chemical Physics**, v. 29, n. 6, p. 1306–1311, 1958.
- 59 PEDERSEN, B. F.; SEMMINGSEN, D. Neutron diffraction refinement of the structure of gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Acta Crystallographica B**, v. 38, n. 4, p. 1074–1077, 1982.
- 60 BOEYENS, J. C. A.; ICHHARAM, V. V. H. Redetermination of the crystal structure of calcium sulphate dihydrate, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Zeitschrift für Kristallographie - new crystal structures**, v. 217, n. JG, p. 9–10, 2002.
- 61 AQUILANO, D. et al. Three study cases of growth morphology in minerals: Halite, calcite and gypsum. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 62, n. 2, p. 227–251, 2016.
- 62 EMAM-ISMAIL, M. Spectral variation of the birefringence, group birefringence and retardance of a gypsum plate measured using the interference of polarized light. **Optics and Laser Technology**, v. 41, n. 5, p. 615–621, 2009.
- 63 ZÍLIO, S. C. **Óptica moderna: fundamentos e aplicações**. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos, 2009.
- 64 CARLTON, R. A. Polarized light microscopy. In: CARLTON, R. A. **Pharmaceutical microscopy**. New York: Springer, 2011.

- 65 WILLIAMS, S. C. The shear strength of gypsum single crystals on three cleavage planes. **Tectonophysics**, v. 148, n. 1–2, p. 163–173, 1988.
- 66 PUNIN, Y. O.; ARTAMONOVA, O. I. Autodeformation bending of gypsum crystals grown under the conditions of counterdiffusion. **Crystallography Reports**, v. 46, n. 1, p. 138–143, 2001.
- 67 RINAUDO, C. et al. Gypsum crystallization from cadmium-poisoned solutions. **Journal of Crystal Growth**, v. 89, n. 2–3, p. 257–266, 1988.
- 68 RINAUDO, C. Curvature of gypsum crystals induced by growth in the presence of impurities. **Mineralogical Magazine**, v. 53, n. 372, p. 479–482, 1989.
- 69 BRIGHT, J. E. Twinned crystals of precipitated gypsum. **Mineralogical Magazine**, v. 33, n. 259, p. 347–348, 1962.
- 70 RUBBO, M. et al. The (100) contact twin of gypsum. **Crystal Growth & Design**, v. 11, n. 6, p. 2351–2357, 2011.
- 71 BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. SOBRINHO, A. C. P. L. et al. Gipsita. In: **Balanço mineral brasileiro**. 2001. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=361>. Acesso em: 25 maio. 2016.
- 72 THOMAS, M. V et al. Calcium sulfate: a review. **Journal of Long-Term Effects of Medical Implants**, v. 15, n. 6, p. 599–607, 2005.
- 73 STWASKI, T.; VAN DRIESCHE, A. E. S. Formation of calcium sulfate through the aggregation of sub-3 nm primary species. **Nature Communications**, v. In press, p. 1–9, 2016.
- 74 INOVAMAT - Inovação em Materiais Ltda. Milton Ferreira de Souza; Hebert Luis Rossetto; Wellington Massayuki Kanno. **High resistance gypsum parts and preparation method to obtain these parts**. US 7910230, 21 Sept. 2006, 16 Oct. 2008.
- 75 KANNO, W. M. **Propriedades mecânicas do gesso de alto desempenho**. 2009. 130 p. Tese(Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São carlos, 2009.
- 76 CORREIA, C. M. P.; SOUZA, M. F. Mechanical strength and thermal conductivity of low-porosity gypsum plates. **Materials Research**, v. 12, n. 1, p. 95–99, 2009.
- 77 VASCONCELOS, Y. Resistant gypsum. **Revista Pesquisa Fapesp**. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/en/2013/02/27/resistant-gypsum/>>. Acesso em: 8 fev. 2017.
- 78 ZOCA, S. M.; PENN, C. **An important tool with no instruction manual**: a review of gypsum use in agriculture. West Lafayette: Elsevier, 2017.
- 79 PAYNE, J. M. et al. Migration of human gingival fibroblasts over guided tissue regeneration barrier materials. **Journal of Periodontology**, v. 67, n. 3, p. 236–244, 1996.

- 80 KIM, J. H. et al. Grafting using injectable calcium sulfate in bone tumor surgery: comparison with demineralized bone matrix-based grafting. **Clinics in Orthopedic Surgery**, v. 3, n. 3, p. 191–201, 2011.
- 81 SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, n. 1, p. 57–77, 2007.
- 82 REZNIK, I. J. et al. Towards the establishment of a general rate law for gypsum nucleation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 85, p. 75–87, 2012. doi: 10.1016/j.gca.2012.02.002
- 83 WEIJNEN, M. P. C.; VAN ROSMALEN, G. M. Adsorption of phosphonates on gypsum crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 79, n. 1–3, p. 157–168, 1986.
- 84 SHINDO, H. et al. Structure of cleaved surfaces of gypsum studied with atomic force microscopy. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 16, p. 1097, 1991. doi:10.1039/c39910001097.
- 85 FINOT, E. et al. Reactivity of gypsum faces according to the relative humidity by scanning force microscopy. **Surface Science**, v. 384, n. 1–3, p. 201–217, 1997.
- 86 JORDAN, G.; ASTILLEROS, J. M. In situ HAFM study of the thermal dehydration on gypsum (010) surfaces. **American Mineralogist**, v. 91, n. 4, p. 619–627, 2006.
- 87 FINOT, E. et al. Investigations of surface forces between gypsum microcrystals in air using atomic force microscopy. **Langmuir**, v. 16, n. 9, p. 4237–4244, 2000.
- 88 FINOT, E. et al. Correlating surface forces with surface reactivity of gypsum crystals by atomic force microscopy. comparison with rheological properties of plaster. **Solid State Ionics**, v. 141–142, p. 39–46, 2001.
- 89 KUZYK, M. G. et al. Theory of molecular nonlinear optics. **Advances in Optics and Photonics**, v. 5, n. 1, p. 4, 2013.
- 90 FRANKEN, P. A. et al. Generation of optical harmonics. **Physical Review Letters**, v. 7, n. 4, p. 118–119, 1961.
- 91 BASS, M. et al. Optical mixing. **Physical Review Letters**, v. 8, n. 1, p. 18–18, 1962.
- 92 SIMON, H. J. et al. Optical second-harmonic generation with surface plasmons in silver films. **Physical Review Letters**, v. 33, n. 26, p. 1531–1534, 1974.
- 93 ZHU, X. D. et al. Surface vibrational spectroscopy by infrared-visible sum frequency generation. **Physical Review B**, v. 35, n. 6, p. 3047–3050, 1987.
- 94 LAMBERT, A. G. et al. Implementing the theory of sum frequency generation vibrational spectroscopy: a tutorial review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 40, n. 2, p. 103–145, 2005.
- 95 BOYD, R.; STENTZ, A. Nonlinear optics. In: GUPTA, M. C.; BALLATO, J. (Ed.). **The handbook of photonics**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.
- 96 WEI, X. et al. Evaluation of surface vs bulk contributions in sum-frequency vibrational

spectroscopy using reflection and transmission geometries. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 14, p. 3349–3354, 2000.

97 TOM, H. W. K. et al. Second-harmonic reflection from silicon surfaces and its relation to structural symmetry. **Physical Review Letters**, v. 51, n. 21, p. 1983–1986, 1983.

98 HELD, H. et al. Bulk contribution from isotropic media in surface sum-frequency generation. **Physical Review B**, v. 66, n. 20, p. 205110, 2002.

99 SHEN, Y. R.; R., Y. **Fundamentals of sum-frequency spectroscopy**. Cambridge: Cambridge University Press, 2016.

100 BOYD, R. W. **Nonlinear optics**. 3rd ed. Rochester: Elsevier Inc., 2003.

101 RIVERA, C. A.; FOURKAS, J. T. Reexamining the interpretation of vibrational sum-frequency generation spectra. **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 30, n. 4, p. 409–443, 2011.

102 NI, Y.; SKINNER, J. L. Communication: vibrational sum-frequency spectrum of the air-water interface, revisited. **Journal of Chemical Physics**, v. 145, n. 3, 2016. doi: 10.1063/1.4958967.

103 ZHANG, W. et al. Reconsideration of second-harmonic generation from isotropic liquid interface: broken Kleinman symmetry of neat air/water interface from dipolar contribution. **Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 22, p. 224713, 2005.

104 HOFMANN, M. J.; KOELSCH, P. Introduction to quantitative data analysis in vibrational sum-frequency generation spectroscopy. **Soft Matter at Aqueous Interfaces**, v. 917, p. 491–513, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-24502-7_15

105 TSUBOI, M. et al. Raman microscopy of a small uniaxial crystal: tetragonal aspartame. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 22, n. 11, p. 619–626, 1991.

106 SAGDINC, S. G. et al. FT-IR and FT-Raman spectra, molecular structure and first-order molecular hyperpolarizabilities of a potential antihistaminic drug, cyproheptadine HCl. **Spectrochimica Acta A: molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 134, p. 350–360, 2015. doi: 10.1016/j.saa.2014.06.109

107 JOHN M. PERRY et al. Electronic and vibrational second-order nonlinear optical properties of protein secondary structural motifs. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 42, p. 20009–20026, 2005.

108 WEI, X. et al. Sum-frequency vibrational spectroscopic study of a rubbed polymer surface. **Physical Review Letters**, v. 82, n. 21, p. 4256–4259, 1999.

109 HORE, D. K. et al. Whole-molecule approach for determining orientation at isotropic surfaces by nonlinear vibrational spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 35, p. 16846–16851, 2005.

- 110 SAITO, K. et al. Theoretical and experimental examination of SFG polarization analysis at acetonitrile–water solution surfaces. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 13, p. 8941–8961, 2017.
- 111 SKINNER, J. L. et al. Vibrational line shapes, spectral diffusion, and hydrogen bonding in liquid water. **Advances in Chemical Physics**, v. 142, 2009. doi: 10.1002/9780470475935.ch2.
- 112 DU, Q. et al. Vibrational spectroscopy of water at the vapor/water interface. **Physical Review Letters**, v. 70, n. 15, p. 2313–2316, 1993.
- 113 GOPALAKRISHNAN, S. et al. Air-liquid interfaces of aqueous solutions containing ammonium and sulfate: spectroscopic and molecular dynamics studies. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 18, p. 8861–8872, 2005.
- 114 SOVAGO, M. et al. Vibrational response of hydrogen-bonded interfacial water is dominated by intramolecular coupling. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 17, p. 173901, 2008.
- 115 TIAN, C. S.; SHEN, Y. R. Comment on “vibrational response of hydrogen-Bonded interfacial water is dominated by intramolecular coupling”. **Physical Review Letters**, v. 101, n. 13, p. 139401, 2008.
- 116 SOVAGO, M. et al. Sovago *et al.* reply. **Physical Review Letters**, v. 101, n. 13, p. 139402, 2008.
- 117 SHEN, Y. R.; OSTROVERKHOV, V. Sum-frequency vibrational spectroscopy on water interfaces: Polar orientation of water molecules at interfaces. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 4, p. 1140–1154, 2006.
- 118 **MINERAL and rocks**. Disponível em: <http://www.ebay.com/sch/Display-Specimens/3225/i.html?_from=R40&_nkw=mineral+and+rocks>. Acesso em: 27 abr. 2017.
- 119 LU, R. et al. Phase measurement in nonlinear optics of molecules at air/water interface with femtosecond laser pulses. **Proceedings of SPIE**, v. 4812, p. 115–124, 2002. doi:10.1117/12.451379
- 120 THÄMER, M. et al. Linear and nonlinear laser spectroscopy of surface adsorbates with sub-monolayer sensitivity. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 15, p. 8642–8648, 2012.
- 121 KOHN, P. H. AND W. Inhomogenous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3 B, p. 864–871, 1964.
- 122 HUTTER, J. J. et al. Cp2k: atomistic simulations of condensed matter systems. **Wiley Interdisciplinary Reviews: computational molecular science**, v. 4, n. 1, p. 15–25, 2014.
- 123 PERDEW, J. P. et al. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
- 124 GRIMME, S. et al. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 7, p. 1456–1465, 2011.

- 125 HARTWIGSEN, C. et al. Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from H to Rn. **Physical Review B**, v. 58, n. 7, p. 3641–3662, 1998.
- 126 KRACK, M. Pseudopotentials for H to Kr optimized for gradient-corrected exchange-correlation functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 114, n. 1–3, p. 145–152, 2005.
- 127 VANDEVONDELE, J.; HUTTER, J. Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases. **Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 11, p. 114105, 2007.
- 128 KNITTLE, E. et al. An infrared and Raman spectroscopic study of gypsum at high pressures. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 28, n. 9, p. 630–640, 2001.
- 129 CHIO, C. H. et al. Micro-Raman studies of gypsum in the temperature range between 9 K and 373 K. **American Mineralogist**, v. 89, n. 2–3, p. 390–395, 2004.
- 130 GIACOMAZZI, L.; SCANDOLO, S. Gypsum under pressure: a first-principles study. **Physical Review B - condensed matter and materials physics**, v. 81, n. 6, p. 64103, 2010.
- 131 ANBALAGAN, G. et al. Infrared, optical absorption, and EPR spectroscopic studies on natural gypsum. **Vibrational Spectroscopy**, v. 50, n. 2, p. 226–230, 2009.
- 132 TIAN, C. S.; SHEN, Y. R. Recent progress on sum-frequency spectroscopy. **Surface Science Reports**, v. 69, n. 2–3, p. 105–131, 2014.
- 133 YU, Y. et al. Precise measurement of the depolarization ratio from photoacoustic Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, n. 9, p. 1206–1211, 2007.
- 134 WEI, X.; MIRANDA, P. Sum-frequency spectroscopic studies of ice interfaces. **Physical Review B**, v. 66, p. 1–13, 2001.
- 135 ASIF RAHAMAN et al. Dynamics of water adsorption onto a calcite surface as a function of relative humidity. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 6, p. 2109–2115, 2008.
- 136 FENTER, P. et al. Structure of barite (001)– and (210)–water interfaces. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 34, p. 8112–8119, 2001.
- 137 SCHLEGEL, M. L. et al. Structures of quartz (100)- and (101)-water interfaces determined by x-ray reflectivity and atomic force microscopy of natural growth surfaces. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, n. 17, p. 3037–3054, 2002.
- 138 ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, n. 1–2, p. 3–14, 2004.
- 139 SHEKHAH, O. et al. MOF thin films: existing and future applications. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 1081–106, 2011.
- 140 NORRMAN, K. et al. 6 Studies of spin-coated polymer films. **Annual Reports Section C: physical chemistry**, v. 101, p. 174, 2005. doi:10.1039/b408857n.
- 141 CHO, J. et al. Fabrication of highly ordered multilayer films using a spin self-assembly

method. **Advanced Materials**, v. 13, n. 14, p. 1076–1078, 2001.

142 CHIARELLI, P. A. et al. Controlled fabrication of polyelectrolyte multilayer thin films using spin-assembly. **Advanced Materials**, v. 13, n. 15, p. 1167–1171, 2001.

Apêndice A - Atividades acadêmicas durante o doutorado

A1 Doutorado Sanduiche na Alemanha

Foi realizado Doutorado sanduiche junto ao grupo de pesquisa Institute of Functional Interfaces (IFG) da instituição Karlsruhe Institute of Technology (KIT), University of The State of Baden-Wuerttemberg, Alemanha, com duração de doze meses sob Supervisão do Professor Dr. Christof Wöll. O projeto inicia uma nova linha de pesquisa no grupo brasileiro e colaboração com o grupo IFG. O objetivo geral do estágio foi a ancoragem de redes metalorgânicas (MOFs - do inglês *metal organic frameworks*) em substratos sólidos adequadamente funcionalizados para a aplicação em eletrônica orgânica, uma área ainda muito pouco explorada dentre as muitas aplicações das MOFs.

As MOFs pertencem a uma nova classe de polímeros de coordenação formada por ligantes orgânicos ligados a íons metálicos aliando alta cristalinidade, porosidade e a existência de forte interação metal-ligante orgânico.¹³⁸ Filmes finos de MOFs podem ser preparados usando uma variedade de métodos resultando em diferentes propriedades, assim para diferentes aplicações são necessários diferentes métodos.¹³⁹ O projeto teve ênfase no desenvolvimento e otimização de um método alternativo para a fabricação, com a finalidade de se obter filmes homogêneos de MOFs ancorados a superfícies funcionalizadas (denominados SURMOFs). Foram preparados com filmes finos homogêneos policristalinos exibindo crescimento com direção preferencial do MOF denominado HKUST-1 em superfícies funcionalizadas de ouro e de silício, à temperatura ambiente.

O crescimento dos SURMOFs foi obtido pela combinação da técnica de automontagem LBL (do inglês *layer-by-layer*) assistida pela técnica *spin-coating*, o que possibilitou a formação de filmes homogêneos em um tempo de processo muito curto. *Spin-coating* é uma eficiente técnica de fabricação de filme finos, que é um método de revestimento padrão utilizado na fabricação convencional de dispositivos eletrônicos.¹⁴⁰ A formação dos filmes finos envolve a aplicação de uma quantidade controlada de solução sobre um substrato em rotação resultando na ejeção e evaporação do solvente e consequente formação de um filme fino na superfície. A combinação deste método com a técnica LBL para a obtenção de filmes finos multicamadas foi primeiramente demonstrada para polieletrólitos por Hong e Wang.^{141,142} Devido às forças centrífugas que atuam sobre a camada líquida, as espécies reagem com o substrato e entre si na escala de segundos, muito mais rápido do que no processo LBL de

revestimento por imersão que comumente duraria de 5 a 10 minutos dependendo da estrutura a ser sintetizada. Embora a técnica *spin-coating* seja amplamente utilizada na formação de filmes finos homogêneos para aplicações em dispositivos elétricos, ainda não havia sido aplicada na fabricação de SURMOFs.

A2 Publicação em Eventos Científicos

SANTOS, J. C. C.; RIBEIRO, F.; PEDROZA, L.; DALPIAN, G.; MIRANDA, P. B. **Interaction of water with the Gypsum (010) surface: a study by SFG vibrational spectroscopy and ab initio MD simulations.** *31st Conference of the European Colloid and Interface Society*, Madrid-Spain, 2017.

SANTOS, J. C. C.; MIRANDA, P. B. PEDROZA, L.; RIBEIRO, F.; DALPIAN, G.; **Adsorption of ultrathin water layers on the Gypsum (010) surface studied by SFG vibrational spectroscopy and ab initio MD simulations.** *XVI Brazilian MRS Meeting*, 2017.

PEDROZA, L.; RIBEIRO, F.; DALPIAN, G.; SANTOS, J. C. C.; MIRANDA, P. B. **Water Adsorption on the Gypsum (010) Surface: a theoretical and experimental study.** *Bulletin of the American Physical Society*, 62(4), 2017.

SANTOS, J. C. C.; KRISHTAB, M.; MIRANDA, P. B.; H. GLIEMANN; WOLL, C. **Rapid synthesis of surface mounted metal-organic frameworks using a spin-coating approach.** *The 9th Brazilian-German Workshop on Applied Surface Science*. 2016.

SANTOS, J. C. C.; MIRANDA, P. B. **Water monolayer adsorption on the gypsum (010) surface.** XXXVIII Encontro Nacional De Física Da Matéria Condensada, Sociedade Brasileira de Física - SBF, 2015.

Menção Honrosa na IV Semana Integrada do Instituto de Física de São Carlos (SIFSC 4) pela apresentação do trabalho:

SANTOS, J. C. C.; MIRANDA, P. B. Water monolayer adsorbed on gypsum at room temperature. IV Semana Integrada do Instituto de Física de São Carlos, USP, 2014.

A3 Artigos em Preparação

Os artigos resultantes dessa tese estão em processo de revisão pelos colaboradores:

1. Water Adsorption on the Gypsum (010) Surface: a theoretical and experimental study.
2. Rapid synthesis of surface mounted metal-organic frameworks using a spin-coating approach.

Apêndice B - Ajuste dos Espectros SFG

Modelo Lorentziano – Ajuste dos espectros SFG

A Equação para o ajuste dos espectros SFG:

$$\left| \chi_s^{(2)}(\omega_R) \right|^2 = \left| \sum_q \frac{A_q}{\omega_{IR} - B_q + iC_q} + G \right|^2$$

Na Tabela A1 são apresentados os parâmetros dos ajustes teóricos dos espectros SFG nas orientações 300 e 330° com diferentes combinações de sinais das amplitudes dos picos.

Tabela A1- Dados do ajuste dos espectros SFG na face livre (010) da gipsita em três combinações distintas de sinais de amplitudes nas orientações 300 e 330°.

Amplitudes		$\varphi = 300^\circ$	$\varphi = 330^\circ$	$\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Gamma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
1					
A1	+	20.292 ± 1.683	7.818 ± 2.906	2850	75
A2	+	33.703 ± 1.082	28.836 ± 1.159	3226	65
A3	+	20.729 ± 0.765	26.672 ± 0.582	3330	42
A4	+	6.882 ± 0.711	6.771 ± 0.726	3550	25
A5	+	1.156 ± 1.278	9.6828 ± 0.386	3668	19
G	-	0.072 ± 0.011	0.0802 ± 0.011		
2					
A1	-	17.497 ± 1.725	4.093 ± 3.159	2850	75
A2	-	31.724 ± 0.994	28.894 ± 0.984	3228	64
A3	-	21.171 ± 0.708	26.257 ± 0.574	3330	42
A4	+	9.659 ± 0.691	5.454 ± 0.933	3574	26
A5	+	3.826 ± 0.889	10.939 ± 0.339	3672	19
G	-	0.130 ± 0.009	0.130 ± 0.010		
3					
A1	+	18.667 ± 1.687	6.153 ± 2.949	2850	75
A2	+	33.034 ± 0.804	29.688 ± 0.909	3225	62
A3	+	19.563 ± 0.575	24.822 ± 0.489	3332	38
A4	-	8.264 ± 0.499	7.525 ± 0.535	3568	20
A5	+	4.595 ± 0.747	10.700 ± 0.336	3674	19
G	+	0.120 ± 0.0102	0.107 ± 0.009		

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura A1 são mostrados os ajustes teóricos dos espectros SFG na face livre (010) da gipsita a temperatura ambiente e na Tabela A2 são apresentados os parâmetros dos ajustes teóricos dos espectros SFG em todas as orientações estudadas.

Figura A 1 – Ajuste teórico das amplitudes dos picos nos espectros SFG da face livre (010) da gipsita.
 Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela A2 – Dados do ajuste dos espectros SFG na face livre (010) da gipsita em distintas orientações.

ϕ					ϕ				
0	A1	0	$\pm$	6.671	30	A1	14.730	$\pm$	2.101
	A2	-14.491	$\pm$	1.711		A2	11.348	$\pm$	1.910
	A3	-6.673	$\pm$	1.623		A3	0	$\pm$	2.541
	A4	0	$\pm$	0		A4	0	$\pm$	1.048
	A5	15.179	$\pm$	0.213		A5	-17.044	$\pm$	0.205
180	A1	-14.609	$\pm$	2.049	210	A1	19.289	$\pm$	1.624
	A2	-15.963	$\pm$	1.4231		A2	10.420	$\pm$	2.002
	A3	-4.237	$\pm$	1.748		A3	0	$\pm$	2.482
	A4	0	$\pm$	0		A4	0	$\pm$	1.088
	A5	13.336	$\pm$	0.243		G*	0	$\pm$	0.013
360	A1	0	$\pm$	6.265					
	A2	-14.802	$\pm$	1.659					
	A3	-8.844	$\pm$	1.3673					
	A4	0	$\pm$	0					
	A5	13.583	$\pm$	0.238					
	G*	0.033	$\pm$	0.009					
60	A1	-6.181	$\pm$	1.901	90	A1	-15.422	$\pm$	1.577
	A2	-18.662	$\pm$	0.832		A2	-32.348	$\pm$	0.792
	A3	-11.557	$\pm$	0.589		A3	-19.807	$\pm$	0.582
	A4	0	$\pm$	0		A4	+6.667	$\pm$	0.806
	A5	12.119	$\pm$	0.163		A5	+4.226	$\pm$	0.726
240	A1	-14.040	$\pm$	1.275	270	A1	-7.316	$\pm$	2.453
	A2	-15.095	$\pm$	0.966		A2	-20.250	$\pm$	1.113
	A3	-8.919	$\pm$	0.718		A3	-19.328	$\pm$	0.609
	A4	0	$\pm$	0		A4	4.894	$\pm$	1.054
	A5	8.967	$\pm$	0.221		A5	4.287	$\pm$	0.722
	G*	0.121	$\pm$	0.005		G*	0.130	$\pm$	0.007
120	A1	-10.693	$\pm$	2.179	150	A1	-11.055	$\pm$	2.297
	A2	-30.949	$\pm$	0.895		A2	-22.760	$\pm$	1.113
	A3	-24.754	$\pm$	0.574		A3	-19.602	$\pm$	0.692
	A4	9.488	$\pm$	0.665		A4	9.026	$\pm$	0.638
	A5	3.605	$\pm$	0.918		A5	6.739	$\pm$	0.503
300	A1	-17.635	$\pm$	1.676	330	A1	-3.644	$\pm$	2.708
	A2	-31.119	$\pm$	0.888		A2	-28.959	$\pm$	0.897
	A3	-21.553	$\pm$	0.635		A3	-26.228	$\pm$	0.530
	A4	9.943	$\pm$	0.630		A4	5.3699	$\pm$	0.862
	A5	3.803	$\pm$	0.867		A5	10.948	$\pm$	0.319
	G*	0.130	$\pm$	0.007		G*	0.130	$\pm$	0.007

Fonte: Elaborada pela autora.

Apêndice C - Formulas gerais em SFG

Dedução dos elementos não nulos do tensor para uma superfície isotrópica.

Tabela C3- Dedução dos elementos não nulos do tensor $\chi^{(2)}$ numa superfície isotrópica.

$\chi_{i,j,k}^{(2)}$	Operações
zxx zyy	1. As direções x e -x são equivalentes, assim a inversão da direção x produz $\chi_{z,x,x}^{(2)} \equiv \chi_{z,-x,-x}^{(2)}$ e uma inversão em z produz $\chi_{z,-x,-x}^{(2)} \equiv -\chi_{-z,-x,-x}^{(2)}$ 2. Uma inversão no sistema de coordenadas produz $\chi_{z,x,x}^{(2)} \equiv -\chi_{-z,-x,-x}^{(2)}$ Ambas as relações são satisfeitas, os termos são não nulos. A substituição de x por y produz o mesmo efeito.
zzx zzx	1. Invertendo o eixo x produzirá $\chi_{z,z,x}^{(2)} \equiv \chi_{z,z,-x}^{(2)}$ e uma inversão em z $\chi_{z,z,-x}^{(2)} \equiv -\chi_{-z,-z,-x}^{(2)}$ 2. Uma inversão no sistema de coordenadas $\chi_{z,z,x}^{(2)} \equiv -\chi_{-z,-z,-x}^{(2)}$ As relações só serão satisfeitas se os elementos forem nulos. A substituição de x por y produz o mesmo efeito.
yyy xxx	1. Revertendo o eixo y produzirá $\chi_{-y,-y,-y}^{(2)} \equiv \chi_{y,y,y}^{(2)}$ 2. Uma inversão no sistema de coordenadas produz $\chi_{-y,-y,-y}^{(2)} \equiv -\chi_{y,y,y}^{(2)}$ As relações só serão satisfeitas se os elementos forem nulos. O mesmo ocorre para x.
zzz	1. Revertendo o eixo x ou y não produz qualquer efeito em $\chi_{z,z,z}^{(2)}$ 2. Uma inversão no sistema de coordenadas produz $\chi_{-z,-z,-z}^{(2)} \equiv \chi_{z,z,z}^{(2)}$ Portanto, esse termo contribui.

Fonte: Elaborada pela autora.

Transformação de Coordenadas- Rotações de Euler (ϕ, θ, ψ)

Existem muitas convenções para a transformação de coordenadas (xyz) para o sistema (x'y'z'). A utilizada nesse trabalho é a ilustrada na Figura A 2. As rotações de Euler efetuam-se a partir das seguintes operações, uma rotação entorno do eixo c caracterizada por um ângulo ϕ no plano xy, uma rotação em torno de **a** de um ângulo θ e por fim uma rotação em torno de eixo c de um ângulo ψ no plano ab. A mudança de coordenadas do sistema molecular para o laboratório é dada pela matriz de transformação com os seguintes elementos:

$$\hat{a} \cdot \hat{x} = \cos \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \sin \psi$$

$$\hat{a} \cdot \hat{y} = \cos \psi \sin \phi + \cos \theta \cos \phi \sin \psi$$

$$\hat{a} \cdot \hat{z} = \sin \psi \sin \theta$$

$$\hat{b} \cdot \hat{x} = -\sin \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \cos \psi$$

$$\hat{b} \cdot \hat{y} = -\sin \psi \sin \phi + \cos \theta \cos \phi \cos \psi$$

$$\hat{b} \cdot \hat{z} = \cos \psi \sin \theta$$

$$\hat{c} \cdot \hat{x} = \sin \theta \sin \phi$$

$$\hat{c} \cdot \hat{y} = -\sin \theta \cos \phi$$

$$\hat{c} \cdot \hat{z} = \cos \theta$$

Figura A 2 - Mudança de coordenadas do sistema molecular para o laboratório.

Fonte: Elaborada pela autora.