

*Este exemplar
corresponde à redação
final da tese defendida pelo
aluno Marco Iacovacci e aprovada
pela Comissão Julgadora.*

MARCO IACOVACCI

06/06/89

Síntese de materiais magnéticos: estudo
por Ressonância Magnética Eletrônica e
Fotoacústica

Orientador:

Prof. Edson Corrêa da Silva

Tese apresentada no Instituto
de Física Gleb Wataghin da
UNICAMP como parte dos requi-
sitos para a obtenção do tí-
tulo de Mestre em Física.

Junho 1989

À Claudia,
sua garra, sua presença

À minha família:
meu Pai, minha Mãe e Silvia

AGRADECIMENTOS

No decorrer deste trabalho desfrutei da presença de algumas pessoas de maneira a mim fundamental.

Não poderia ter feito a menos da enorme e sincera ajuda, moral e material, na valiosa interação com o Prof. Edson Corrêa da Silva.

Não poderia ter concluído sem a aceitação no seu grupo e o constante e contagiante incentivo do Prof. Helion Vargas.

Não poderia ter iniciado sem o precioso apoio do Prof. Wladimir O.N. Guimarães, do qual aprendi uma diferente consciência científica.

De extrema importância foram a cooperação e a amizade dos Prof.es Franco e Maristella Decker.

E fundamental foi a saudável interação de todo dia com os colegas de laboratório: Prof. Curt E. Hennies, Dinah, Bento, Valéria, Antonio Neto, Antonio, Vinha, Nelia, Norberto com as longas medidas de fotoacústica, e Mauro.

Ao Prof. Fernando Galembeck e ao seu grupo do IQ agradeço pelas amostras fornecidas e as análises químicas.

À FAPESP agradeço o suporte financeiro numa tão importante etapa da minha vida.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se um processo de síntese, por termólise, de materiais magnéticos a partir de hidroxossais amorfos de ferro (III). Em particular, a obtenção de magnetita Fe_3O_4 do hidróxido acetato de ferro.

Com as técnicas da Ressonância Magnética Eletrônica e da Espectroscopia Fotoacústica foi possível acompanhar e identificar fases da transformação do material amorfo para sólido cristalino, como o patamar de temperatura para o desencadeamento do processo, mobilidade iônica, coalescência e crescimento das partículas, orientação magnética. Resultados suplementares foram também associados como medidas de área específica, difratogramas de Raios-X e análise química.

ABSTRACT

We have studied a synthesis process, through thermolysis, of magnetic materials starting from iron (III) hidroxo-salts. In particular, obtaining Fe_3O_4 magnetite as a result from iron hidroxo-acetate.

With the aid of Electronic Magnetic Resonance and Photoacoustic Spectroscopy it was possible to accompany and identify some phases of the transformation from an amorphous material to a crystalline solid such as a temperature threshold after which the process takes place, ionic mobility, particle coalescence and growth. Other supplementary results were also associated, as specific area measurements, X-ray diffractograms and chemical analysis.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	1
 CAPÍTULO 1 Técnicas Experimentais	3
1.1 Ressonância Magnética Eletrônica	3
1.1.1 Alguns Princípios Teóricos	8
1.1.2 Montagem Experimental	21
1.2 Espectroscopia Fotoacústica	25
1.2.1 Elementos de Teoria	27
1.2.2 Montagem experimental. Método de Medida da Difusividade Térmica	31
 CAPÍTULO 2 Material Utilizado	34
2.1 Preparação dos Hidroxossais de Ferro Amorfos	34
2.2 Processo de Síntese. Tratamento Térmico ..	36
 CAPÍTULO 3 Resultados Experimentais	37
3.1 Características dos Espectros de Ressonância Magnética	37
3.2 Medidas RME em Hidróxidos de Ferro	40
3.3 Medidas RME em Hidróxido Acetato de Ferro: Tratamento Isotérmico com Amostra no Espectrômetro	42
3.4 Medidas em Hidróxido Acetato de Ferro: Tratamento Térmico Isocrono com Amostra Fora do Espectrômetro	46
3.4.1 Medidas RME	46
3.4.2 Medidas de Difusividade Térmica ...	52
3.4.3 Resultados de Medidas de Densidade, Área Específica, Análise Química e Raios-X	55
3.4.4 Cálculo da Constante de Anisotropia	59
3.5 Medidas RME em Amostras com Menor Concentração de Acetato	61

3.6	Medidas RME em Hidróxido Cloreto de Ferro	64
3.7	Evolução Temporal das Amostras	66

CAPÍTULO	4	Discussões	68
4.1	Introdução	68	
4.2	Resultados da Ressonância Magnética Eletrônica	69	
4.3	Resultados da Difusividade Térmica	74	

CAPÍTULO	5	Conclusões e Perspectivas	75
----------	---	---------------------------------	----

REFERÊNCIAS		77
-------------	-------	----

Introdução

Óxidos, hidróxidos e hidroxossais coloidais de ferro, não cristalinos, são comuns na natureza. Apesar disso, pouco é conhecido sobre o comportamento físico-químico desses sólidos amorfos coloidais quando separados de sua fase líquida.

É conhecido que a área específica desses óxidos decresce com a temperatura de aquecimento na faixa 150°C-300°C, o que implica que as partículas amorfas podem crescer abaixo da temperatura de sinterização dos óxidos de ferro cristalinos. Esse fato abre a possibilidade da obtenção de materiais cerâmicos em processos de baixa temperatura.

Em processos termolíticos sobre hidrossais de ferro III amorfos obtidos por coprecipitação, observam-se aumento da mobilidade, crescimento, cristalização e orientação magnética.

Este último aspecto, o da magnetização, amplia a importância do estudo desses materiais. Fica evidenciada a possibilidade da preparação de sólidos magnéticos por processos sol-gel. Em especial, a termólise de hidroacetato de ferro III, sob atmosfera de nitrogênio, leva à síntese de magnetita.

Esse procedimento é uma alternativa que apresenta vantagens em relação aos processos tradicionais. Não há necessidade de um controle rígido sobre as condições experimentais, nem o uso de hidrogênio.

As técnicas da Ressonância Magnética Eletrônica e da Espectroscopia Fotoacústica foram utilizadas no estudo desses materiais. Seu uso amplia as informações dadas pela análise

química, pelos Raios-X e pela Espectroscopia Infra-Vermelha. Além disso, permitem estudar a evolução do processo desde suas etapas iniciais. Parâmetros de ressonância magnética como a intensidade do espectro, o fator-g e a largura da linha permitem observar o início da fase de grande difusão de massa, o crescimento das partículas e a transição para-ferrimagnética com a subsequente região de magnetização. A técnica fotoacústica permite, com facilidade, a obtenção da difusividade térmica das amostras. A evolução da difusividade térmica permite discutir o comportamento das propriedades térmicas, em particular, a condutividade térmica e o calor específico.

Os resultados obtidos pela ressonância magnética e os dados de difusividade térmica são coerentes. As duas técnicas mostraram-se bastante adequadas para o monitoramento das transformações sofridas por hidroxossais de ferro III sob processos termolíticos, desde suas etapas iniciais até a síntese da magnetita.

CAPÍTULO 1

Técnicas Experimentais

1.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA ELETRÔNICA

A ressonância magnética forma a base de um ramo da espectroscopia que tem contribuído valiosamente aos métodos de investigação da física do estado sólido. Como tal pode ser dividida em quatro amplas técnicas: ressonância nuclear, ferromagnética, antiferromagnética e paramagnética. A primeira delas é relacionada a dipolos nucleares, as outras são relacionadas a dipolos eletrônicos.

As ressonâncias ferromagnética e antiferromagnética lidam com sistemas magnéticos cujos dipolos eletrônicos estão fortemente acoplados uns aos outros por forças de troca. A ressonância paramagnética é, por outro lado, confinada a sistemas fracamente acoplados, onde as unidades paramagnéticas podem ser consideradas individualmente.

Ressonância Paramagnética Eletrônica

Desde sua descoberta em 1945 por Zavoisky¹ a ressonância paramagnética eletrônica (RPE) tem se desenvolvido rapidamente encontrando aplicações num vasto cenário na área da pesquisa. É uma técnica espectroscópica de alta resolução que usa frequências na região de micro-

ondas ($\nu \sim 10^9 - 10^{10}$ c/s) podendo ser aplicada a materiais paramagnéticos cujos níveis de energia podem ser excitados introduzindo um campo magnético e fazendo-os ressoar a uma frequência estabelecida. É uma espectroscopia extremamente sensível e altamente seletiva sendo relevante somente a sistemas paramagnéticos, sistemas com átomos cujas camadas orbitais não estão completamente preenchidas e possuem um momento magnético permanente gerado pelo movimento combinado orbital e de spin dos elétrons. Os melhores exemplos são dados pelos íons dos vários grupos de transição onde os elétrons desemparelhados encontram-se em camadas parcialmente preenchidas. A ocorrência destas camadas incompletas é a seguinte: grupo do ferro (3d), grupo do paládio (4d), grupo da platina (5d), grupo das terras raras (4f), grupo dos actínídeos (5f).

Em princípio a técnica da RPE pode ser usada na investigação de qualquer sistema atômico ou molecular no qual encontram-se elétrons desemparelhados e, na prática, tem sido aplicada a muitos campos. Talvez os mais importantes sejam íons paramagnéticos em cristais, semicondutores, supercondutores, centros de cor, radicais livres, elétrons de condução em metais.

Paramagnetismo

A distinção entre substâncias paramagnéticas e diamagnéticas tem sido conhecida por muito tempo mas os fundamentos da teoria moderna do paramagnetismo devem-se ao trabalho de Pierre Curie, que descobriu experimentalmente a lei que tem o seu nome, e à dedução teórica desta lei fornecida por Langevin. Estes trabalhos mostraram que a diferença entre substâncias diamagnéticas e paramagnéticas surge da presença nestas últimas de

dipolos magnéticos permanentes.

A teoria quantitativa do paramagnetismo foi colocada em base firme somente depois do advento da mecânica ondulatória que removeu algumas dificuldades encontradas na velha teoria quântica².

Dipolos magnéticos permanentes ocorrem toda vez que um átomo ou íon contém uma camada eletrônica parcialmente preenchida. Estes sistemas, então, possuem um momento angular resultante devido em parte ao movimento orbital e em parte ao spin intrínseco dos elétrons. A exigência de uma camada eletrônica parcialmente preenchida restringe a ocorrência do paramagnetismo a materiais de regiões bem definidas da tabela periódica, mais especificamente conhecidas como os grupos de transição.

O grupo do ferro (3d), que nos interessa diretamente neste trabalho, comporta-se como sendo a contribuição à magnetização devida somente ao momento de spin. O motivo é encontrado na interação forte que existe no estado sólido entre os íons paramagnéticos e os vizinhos diamagnéticos próximos. Estes últimos sendo carregados produzem um campo eletrostático forte através do qual os elétrons do íon paramagnético tem que se movimentar. A interação entre os elétrons e o campo é tão grande que no grupo do ferro, onde os elétrons paramagnéticos 3d são os mais externos e, portanto, estão totalmente expostos ao campo, o movimento orbital é bloqueado. Isto significa que o movimento orbital é envolvido no campo dos íons vizinhos o que impossibilita a sua contribuição ao magnetismo. Por outro lado, o spin eletrônico e seu correspondente momento magnético não tem interação direta com o campo eletrostático e podem orientar-se livremente com um campo magnético externo. Então, conclue-se que as proprie-

dades magnéticas de sais do grupo do ferro correspondem substancialmente a magnetismo de spin.

Em termos de parâmetros magnéticos, o paramagnetismo de um material caracteriza-se por uma magnetização na mesma direção do campo aplicado $\vec{B}$, por uma permeabilidade relativa maior que 1 ($\kappa = \mu/\mu_0$) e por uma susceptibilidade magnética positiva ($\chi_m > 0$).

Ressonância Ferromagnética

A ressonância Ferromagnética é observada em materiais que exibem magnetização espontânea e a sua absorção é análoga à absorção de ressonância paramagnética e nuclear.

O efeito ferromagnético foi encontrado originalmente por Griffiths³ e depois confirmado por Yager e Bozorth⁴. Kittel^{5,6} antes e Van Vleck⁷ depois apresentaram discussões para a condição de ressonância inteiramente clássica e quanto-mecânica respectivamente.

Os materiais ferromagnéticos são caracterizados pelo alinhamento, no estado de energia menor, da maior parte dos momentos magnéticos em alguma direção favorável. O fenômeno é restrito aos elementos de transição e às terras raras, indicando que está relacionado às camadas incompletas 3d e 4f destas substâncias.

O ferromagnetismo aparece somente abaixo de uma determinada temperatura (temperatura de Curie) que depende da substância, sendo geralmente 1000°K.

Quando um campo magnético externo é aplicado a um material ferromagnético, o vetor de magnetização começa a precessionar em torno do campo. Analogamente ao caso da RPE teremos:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times \vec{B} \quad (1.1)$$

onde neste caso $\gamma = (g \cdot e / 2m)$ é a razão giromagnética. Geralmente o campo $\bar{B}$ é diferente do campo aplicado por causa de outras contribuições internas do material ferromagnético. Considerando H_0 como sendo o campo externo aplicado, a expressão mais geral para $\bar{B}$ será dada por:

$$\bar{B} = \mu_0 (H_0 - \bar{DM} + H_a + H_e) , \quad (1.2)$$

onde $-\bar{DM}$ é o campo demagnetizante, H_a o campo devido à anisotropia magnética, e H_e o campo devido à energia de troca. Obviamente, a natureza complicada do campo significa que a frequência de ressonância depende de maneira bastante complexa das várias interações do material e, por esta razão, a ressonância pode providenciar informações relacionadas a estas interações.

1.1.1 Alguns Princípios Teóricos

Para qualquer íon particular os elétrons desemparelhados sempre ocorrem numa única camada possuindo as correspondentes energias. Cada elétron é caracterizado por um número quântico ℓ do momento angular orbital ($\ell=2$ para os elétrons d, $\ell=3$ para elétrons f), e um número quântico de spin ($s=1/2$). Para cada elétron existem $(2\ell+1)$ estados orbitais possíveis, cada um caracterizado por um número quântico magnético m_ℓ , e para cada um destes estados existem $(2s+1)$ estados de spin caracterizados de forma semelhante por m_s . Então, o número total de estados permitidos é $(2\ell+1)(2s+1)$, ou seja, $2(2\ell+1)$ que é o máximo número de elétrons que pode ser contido na camada como consequência do princípio de exclusão de Pauli. As interações entre elétrons devidas a troca e repulsão Coulombiana são incluídas considerando os elétrons acoplados para formar um sistema único caracterizado por números quânticos totais orbital e de spin L e S . Finalmente, os momentos orbital e de spin são combinados num momento angular total J . Esta é a interação de acoplamento spin-órbita. J é obtido adicionando vetorialmente L e S e pode ter valores inteiros ou semi-inteiros entre $(L-S)$ e $(L+S)$. Os vetores L e S precessionam em torno de J (figura 1.1) assim como os momentos dipolares $\mu_L = -(e/2m)L$ e de spin $\mu_S = -(e/m)S$.

Os estados $(2J+1)$ limitados pelo valor mínimo e máximo de J formam o estado fundamental do íon livre.

Na ausência de um campo magnético esses estados são degenerados. Com a presença de um campo magnético externo H_0 a degenerescência é aberta e os níveis correspondentes às várias orientações espaciais de J tem energias iguais a $g_L \beta H_0 m_J$, onde m_J é o número quântico magnético e tem valores inteiros ou semi-inteiros: $J, (J-1), \dots, -J$.

Se um dipolo magnético for situado em um campo uniforme H_0 , o vetor do momento magnético precessionará em torno da direção H_0 com frequência angular ω_0 dada por:

$$(1.3) \quad \omega_0 = g_L \left(\frac{e}{2mc} \right) H_0 ,$$

g_L sendo o fator-g de Landé dado por:

$$(1.4) \quad g_L = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} .$$

A frequência ω_0 é conhecida como a frequência de precessão de Larmor. Se um campo magnético oscilante polarizado circularmente for aplicado ao sistema de modo a rotacionar em torno de H_0 na mesma direção e com a mesma frequência angular ω_0 do vetor momento, ele exercerá uma força no dipolo ocasionando a reversão da sua direção com respeito a H_0 . Transições podem ser induzidas entre os níveis de energia pela regra de seleção $\Delta m_J = 1$ através de um quanto de frequência:

$$(1.5) \quad h\nu = g_L \beta H_0 ((m_J+1) - m_J) = g_L \beta H_0 .$$

Isto corresponde a uma troca de energia entre o campo oscilante e o sistema magnético e ocorre somente quando a frequência de oscilação coincide com a frequência de Larmor.

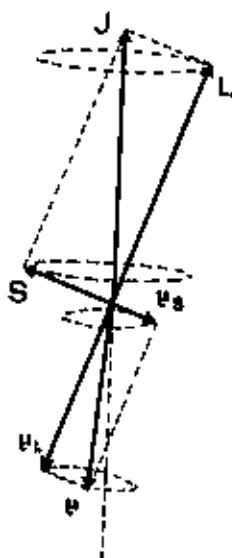


Figura 1.1

Componentes do momento angular orbital L e de spin S na interação spin-órbita.

Um sistema que encontra-se em equilíbrio térmico com o meio, tem os estados de menor energia com a população maior. Como as transições para cima e para baixo tem, a priori, a mesma probabilidade, o resultado da aplicação da radiação de ressonância é um ganho de energia do sistema e um aumento de iguais populações dos vários níveis. A absorção de ressonância (perda de energia pelo campo de radiação) causa, por sua vez, uma redução na sintonia do circuito no qual encontra-se a substância paramagnética.

Considerando, como exemplo específico, o caso de um elétron desemparelhado, na presença de um campo magnético H_0 ele poderá estar alinhado paralelamente ou anti-paralelamente a H_0 e os dois estados permitidos $(2s+1)$ dados pelo número quântico de spin $(s=1/2)$ serão caracterizados por $m_s = +s, (s-1), \dots, -s$; ou seja, $m_s = \pm 1/2$. A energia de Zeeman dada por:

$$(1.6) \quad E_Z = 2\mu_B m_s = 2\mu_B H m_s ,$$

onde $\mu_B = e\hbar/2m$ é o magneton de Bohr, terá os dois valores:

$$(1.7) \quad \begin{aligned} E_1 &= +\mu_B H_0 \\ E_2 &= -\mu_B H_0 . \end{aligned}$$

Condições quânticas gerais permitem somente estados onde os números quânticos diferem de uma unidade $(\Delta m_s = 1)$. A correspondente separação Zeeman será composta de duas linhas e a diferença de energia é $\Delta E = 2\mu_B H_0$ (figura 1.2). Para que um elétron inicialmente no estado fundamental possa ser excitado para o estado superior, deverá absorver um quanto de energia do campo oscilante tal que:

$$(1.8) \quad \begin{aligned} \hbar\omega_0 &= E_2 - E_1 = 2\mu_B H_0 \\ &= g\beta H_0 , \end{aligned}$$

que é a condição de ressonância.

Esta absorção de energia pelos elétrons que pulam para o

nível superior pode ser detectada como uma real redução na potência de radiação eletromagnética que atravessa o sistema.

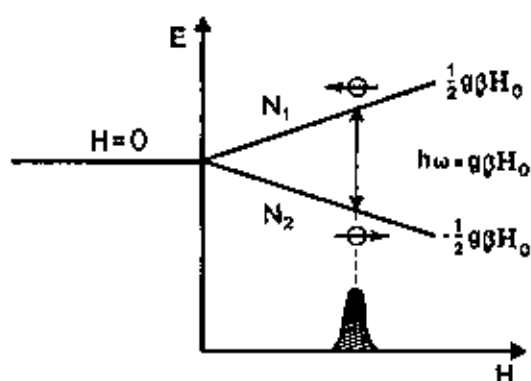


Fig. 1.2 Condição básica de ressonância eletrônica. Separação dos níveis de energia de um único elétron desemparelhado na influência de um campo magnético externo H .

Hamiltoniana de Spin

Um instrumento importante para a interpretação da maioria dos experimentos de ressonância é a Hamiltoniana de spin.⁴²

A Hamiltoniana de spin foi escrita inicialmente por Abragam e Pryce⁹ em 1951 e é uma parte específica da Hamiltoniana geral. É essencialmente um modelo que permite o resumo de dados experimentais em termos de um pequeno número de parâmetros. Frequentemente é possível estabelecer correlações empíricas relacionando valores dos parâmetros da Hamiltoniana de spin a informações estruturais e químicas do material em estudo.

A Hamiltoniana de spin contém operadores para o spin eletrônico efetivo, os spins nucleares, o campo magnético externo e outros parâmetros, e as suas autofunções determinam os níveis de energia permitidos ao sistema.

A Hamiltoniana completa de um átomo livre representa a energia total do sistema e pode ser considerada como a soma de todas as contribuições energéticas que não estão necessariamente todas ligadas ao spin eletrônico. Em geral a Hamiltoniana de spin pode ser escrita pelas interações mais significativas⁹:

$$(1.9) \quad H = \beta \bar{H} \cdot \bar{g} \cdot \bar{S} + \lambda \bar{L} \cdot \bar{S} + \sum_i e_i V(\eta_i) + \bar{J} \cdot \bar{A} \cdot \bar{I} + \bar{I} \cdot \bar{Q} \cdot \bar{I} + \bar{S}_i \cdot \bar{J}_{ij} \cdot \bar{S}_j ,$$

onde β = magneton de Bohr

g = razão giromagnética

$\bar{S}$, $\bar{L}$, $\bar{I}$ são momentos angulares de spin, orbital e nuclear, respectivamente.

O primeiro termo é chamado de termo da interação Zeeman eletrônica e corresponde à interação entre o spin eletrônico $\bar{S}$ do íon com o campo externo $\bar{H}$. Essa interação quebra a degenerescência dos níveis de spin e torna-se a maior responsável do paramagnetismo.

O segundo termo corresponde ao chamado acoplamento spin-órbita onde λ é um termo de energia característico do acoplamento, podendo ser positivo ou negativo. Esta interação, quando significativa, desvia o valor g do número 2.0023 típico de um elétron livre.

O terceiro termo refere-se à parte de energia potencial que surge do campo eletrostático produzido pelos íons vizinhos ao íon paramagnético e é chamado de campo cristalino. $V(r)$ representa o potencial destes íons no sítio do íon paramagnético. Essa ação produz aberturas entre os níveis de energia mesmo na ausência de um campo magnético externo, sendo conhecida como estrutura fina.

O quarto termo é da estrutura hiperfina e corresponde à influência do magnetismo $\bar{I}$ do núcleo sobre os níveis eletrônicos. $\bar{A}$, que pode ser um tensor no caso de anisotropia, é um termo de energia chamado de tensor hiperfino. O efeito desta interação é o aparecimento de $(2I+1)$ linhas igualmente espaçadas nos espectros.

O quinto termo ocorre quando o núcleo tem o momento de quadrupolo elétrico não nulo (ocorre para $I \geq 1$) e afeta os níveis hiperfinos. Em geral, estes efeitos, quando presentes, são muito pequenos.

O sexto termo indicado na Hamiltoniana corresponde à interação spin-spin entre os íons paramagnéticos. Essa interação inclui a dipolar magnética (entre dois momentos magnéticos localizados), a do tipo coulombiana devida às cargas elétricas dos íons, e a chamada interação de troca com o partilhamento de elétrons entre os íons (devido à sobreposição de orbitais eletrônicos).

As energias dos vários níveis dos estados fundamentais podem ser obtidas através dos autovalores E_n do operador Hamiltoniano H_S que opera somente nos estados de spin $|M\rangle$,

onde M toma os valores $S, (S-1), \dots, -S$. Assim:

$$(1.10) \quad H_S |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle ; n=1,2,\dots,(2S+1)$$

que é um exemplo particular da equação geral de autovetores de Schrödinger:

$$(1.11) \quad H \Psi_n = E_n \Psi_n .$$

As autofunções de H_S são dadas por:

$$(1.12) \quad |\varphi_n\rangle = \sum_i a_{n_i} |M_i\rangle .$$

Para continuar é necessário calcular os elementos de matriz $\langle M_j | H_S | M_i \rangle$ que depende do conhecimento da forma da Hamiltoniana de spin.

A interação entre o spin efetivo S e o campo aplicado é descrita pelo termo Zeeman:

$$(1.13) \quad H_Z = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} .$$

Para o caso de um elétron livre o spin efetivo S é $1/2$, dando como consequência as $(2S+1)=2$ funções de estado fundamentais $M=|1/2\rangle$ e $M=|-1/2\rangle$. No caso de uma simetria isotrópica a escolha de eixos é arbitrária e é conveniente escolher a direção z como sendo paralela ao campo magnético aplicado. Neste caso a Hamiltoniana de spin reduz-se à simples forma:

$$H_S = g\beta \cdot H S_z . \quad (1.14)$$

S_z é uma matriz diagonal e usando $S_z |M\rangle = M |M\rangle$ para calcular os elementos de matriz $\langle \pm 1/2 | H | \pm 1/2 \rangle = \pm \frac{1}{2} g\beta H$ chega-se ao resultado $E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g\beta H$ com a condição de ressonância $h\nu = g\beta H$. Em forma matricial a Hamiltoniana de spin pode ser escrita:

$$H_S = g\beta \cdot H \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix} \quad (1.15)$$

e os correspondentes autovetores $E_{\pm}$ são $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ e $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$.

O íon paramagnético interage não somente com as vizinhanças e com o campo estático aplicado H_0 mas também com um

campo oscilante H_1 e é necessário usar a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = H |\Psi\rangle \quad (1.16)$$

para descrever o sistema. A Hamiltoniana é a soma dos termos:

$$H = H_0 + H_1, \quad (1.17)$$

onde H_0 é a Hamiltoniana de spin do estado estacionário e H_1 contém os termos dependentes do tempo. Assumindo uma polarização linear:

$$H_1 = H' \sin \omega t \quad (1.18)$$

$$H_1 = H' g \beta S \sin \omega t. \quad (1.19)$$

Uma perturbação oscilatória deste tipo dá origem à uma probabilidade de transição por unidade de tempo entre os estados n e m ($E_m > E_n$) dada por:

$$(1.20) \quad W_{nm} = \frac{\pi^2}{\hbar^2} g(\nu) |\langle \psi_m | H' | \psi_n \rangle|^2$$

$$(1.21) \quad W_{nm} = \frac{\pi^2 \beta^2}{\hbar^2} g(\nu) |\langle \psi_m | \bar{H}' \cdot g \cdot \bar{S} | \psi_n \rangle|^2$$

onde $g(\nu)$ é a função de forma da linha (Lorentziana ou Gaussiana) e as funções $|\psi_m\rangle$ e $|\psi_n\rangle$ são as autofunções da Hamiltoniana de spin estática H_0 apropriadas aos níveis E_m e E_n .

Para o caso de um íon magnético com estado fundamental de dubleto ($S=1/2$), com o campo aplicado H_0 paralelamente à direção z as autofunções da Hamiltoniana estática dada por:

$$H_0 = g_z \beta H_0 S_z \quad (1.22)$$

são simplesmente:

$$(1.23) \quad |1/2\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad |-1/2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

e o elemento de matriz requerido para a equação 1.21 é:

$$(1.24) \quad \langle 1/2 | H' | -1/2 \rangle = \langle 1/2 | \bar{H}' \cdot g \cdot \bar{S} | -1/2 \rangle.$$

Se o campo de microondas for aplicado paralelamente à direção x ter-se-á então:

$$\langle 1/2 | H' S_x | -1/2 \rangle = H' g(1,0)$$

reção x ter-se-á então:

$$g_1 \langle 1/2 | H' S_x | -1/2 \rangle = H' g_1 (1,0) \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} H' g_1 \quad (1.25)$$

Similarmente, para $\bar{H}'$ paralelo a y:

$$\langle 1/2 | H' g_1 S_y | -1/2 \rangle = H' g_1 (1,0) \begin{pmatrix} 0 & -i/2 \\ i/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} i H' g_1 \quad (1.26)$$

Por outro lado, se tomarmos $\bar{H}'$ paralelo a z:

$$\langle 1/2 | H' g_{II} S_z | -1/2 \rangle = 0 \quad (1.27)$$

que indica a necessidade de aplicar o campo oscilante perpendicularmente ao campo estático para que a transição seja observada. Da mesma forma pode-se observar que se o campo estático for aplicado paralelamente a x, os autovetores seriam:

$$|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1/2\rangle \pm |-1/2\rangle) \quad (1.28)$$

e os vários elementos de matriz:

$$(1.29) \quad |\langle + | H' g_1 S_x | - \rangle|^2 = 0$$

$$(1.30) \quad |\langle + | H' g_1 S_y | - \rangle|^2 = \frac{1}{4} H'^2 g_1^2$$

$$(1.31) \quad |\langle + | H' g_{II} S_z | - \rangle|^2 = 1/4 H'^2 g_{II}^2$$

onde, novamente, $\bar{H}'$ deveria ser perpendicular a $\bar{H}_0$.

Separação Eletrônica e Hiperfina

Há dois tipos principais de separação que podem ser produzidos num espectro de ressonância eletrônica.

A separação eletrônica surge quando o átomo ou a molécula em questão possui mais que um elétron desemparelhado. Tomando como exemplo o tripleto de uma molécula com dois elétrons desemparelhados temos que os dois momentos adicionar-se-ão vetorialmente dando um número quântico de spin total $S=1$, com as três diferentes orientações associadas dadas por $M_S=+1, 0, -1$. A abertura dos níveis Zeeman e transições entre os níveis ocorrerão da mesma maneira já discutida anteriormente. Pode-se observar na figura 1.3a que a condição de ressonância ocorre em exatamente o mesmo campo para cada transição permitida e só será visível uma linha de absorção. Na prática, por outro lado, as moléculas contendo dois elétrons desemparelhados não encontram-se numa região de campo elétrico zero enquanto a estrutura cristalina na qual estão terá produzido campos elétricos internos fortes que agem no

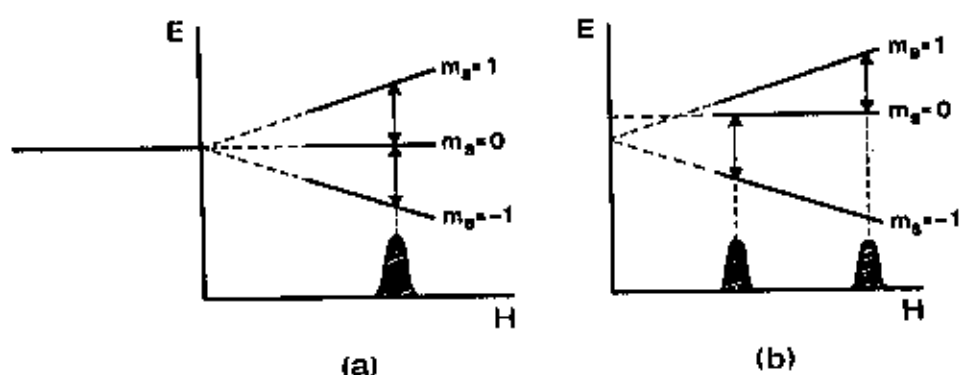
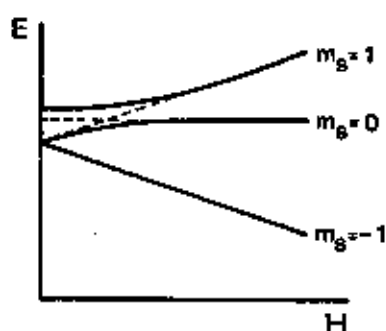


Fig. 1.3 a) Separação dos níveis de energia para dois elétrons desemparelhados na ausência de campos internos ($S=1$).
b) Separação do nível zero, produzindo duas linhas de absorção.

elêtron. Estes campos elétricos produzem o conhecido efeito Stark nos níveis de energia eletrônicos separando-os em dois grupos. De fato, o teorema do efeito Stark prediz que um campo elétrico axialmente simétrico não pode separar níveis de energia com o mesmo, embora oposto, número quântico, mas somente aqueles correspondentes a números quânticos diferentes. Então os níveis $M_S = \pm 1$ encontram-se separados do nível $M_S = 0$ ("zero field splitting"). Neste caso as transições para a ressonância ocorrem em diferentes valores de campo e como resultado duas linhas de absorção separadas serão observadas (figura 1.3b).

É necessário mencionar que a descrição exata das separações dos níveis de energia leva em conta efeitos de segunda ordem, especialmente para a região de campo menor. Neste caso, os níveis nunca cruzam-se mas fundem-se um no outro, embora o resultado final no lado do campo alto é exatamente o mesmo (figura 1.3c).



(c)

Fig. 1.3 c) Divergência dos níveis de energia nas regiões onde o eixo de quantização é indefinido para H perpendicular ao eixo cristalino.

Este comportamento anômalo dos níveis de energia surge da competição entre o campo elétrico interno e o campo magnético externo, o primeiro agindo como eixo de quantização para campos baixos e o segundo para campos altos.

O outro tipo de separação que pode ocorrer em espectros de ressonância eletrônica e que pode dar uma grande quantidade de informação sobre a energia e a posição do elétron desemparelhado é a separação hiperfina. Ela surge quando o elétron interage com o momento magnético dos núcleos englobados na sua órbita. Estruturas hiperfinas na ressonância paramagnética foram primeiramente observadas por Penrose¹⁰ seguindo uma sugestão de Gorter¹¹.

Como ilustração do processo pode-se pegar o íon Mn^{55} cujo valor do spin nuclear é $I=5/2$. Em consequência, o elétron sofrerá a influência não somente do campo externo aplicado mas terá interação também com o campo produzido pelo momento magnético do núcleo. A figura 1.4 mostra esquematicamente como esta interação afeta os níveis de

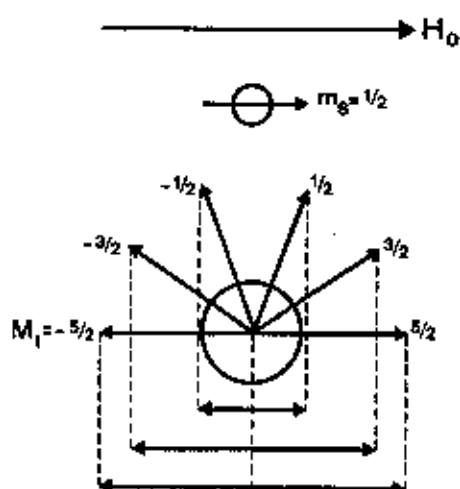


Fig. 1.4 Interação entre orientações do núcleo e $M_s=+1/2$.

energia dos elétrons desemparelhados. O núcleo do íon Mn^{55} com spin $5/2$ pode ter seis orientações diferentes (dadas por $M_I=-5/2, (5/2-1), \dots, 5/2$) que produzem seis campos magnéticos incrementais no sítio do spin eletrônico. Os componentes destes campos estarão resolvidos na direção do campo magnético externo e, como resultado, o campo magnético total sentido pelo elétron terá um dos seis valores dependendo da orientação do núcleo em torno

do qual o elétron está orbitando.

Na separação dos níveis de energia existem, então, seis transições diferentes permitidas para a condição de ressonância (figura 1.5).

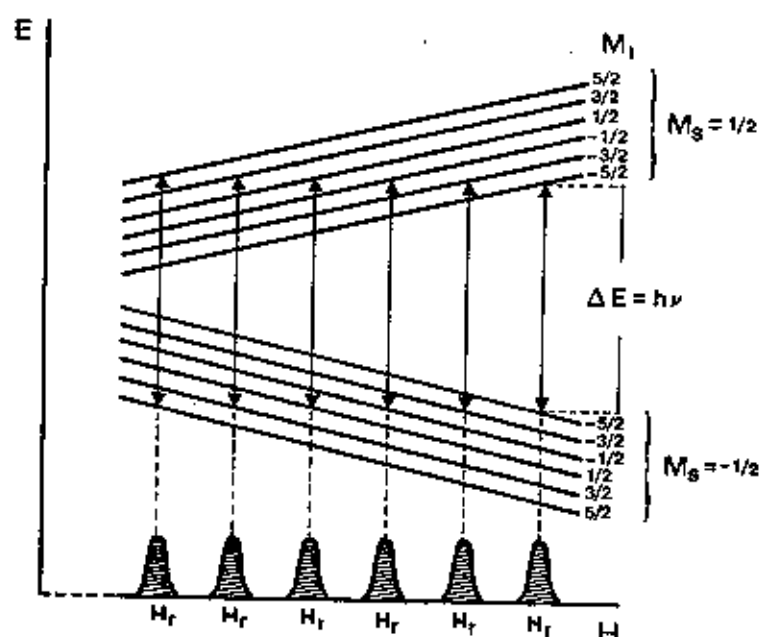


Fig. 1.5 Separação hiperfina resultante dos dois níveis eletrônicos mostrando as linhas de absorção hiperfinas.

1.1.2 Montagem Experimental

As medidas de ressonância magnética foram efetuadas num espectrômetro de banda-X da linha VARIAN, modelo E-12, acoplado a um variador de temperatura (da VARIAN) funcionando com fluxo de nitrogênio.

A figura 1.6 mostra as principais partes do espectrômetro cujas funções serão descritas a seguir.

A amostra é colocada num tubo de quartzo e posicionada na cavidade de ressonância rectangular modo TE_{102} . A característica essencial é que a amostra é posta numa região de alto campo magnético de microonda e baixo campo elétrico

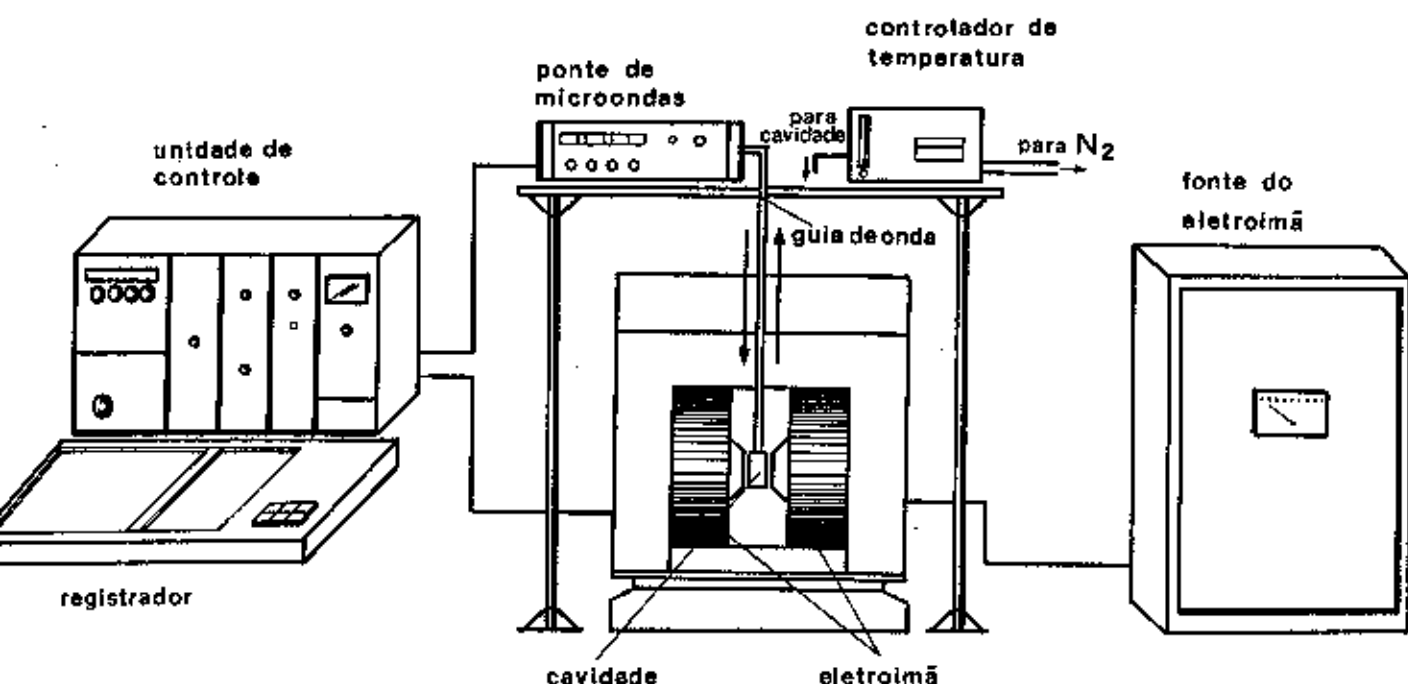


Fig. 1.6 Montagem experimental de um espectrômetro de Ressonância Magnética.

o que realça a absorção ressonante de potência enquanto reduz a perda dielétrica não-ressonante. A vantagem proporcionada por uma estrutura ressonante como a cavidade é que a configuração da "estacionária" criada nela leva a valores muito altos de campo magnético modulado. Uma vez que

a "estacionária" é gerada na sua máxima intensidade, a potência jogada na cavidade equivale à energia perdida por unidade de tempo. A habilidade da cavidade em concentrar a potência é medida pelo seu fator-Q, definido como:

$$Q = \frac{\text{energia armazenada}}{\text{potência perdida}} \omega \quad (1.32)$$

onde ω é a frequência de ressonância.

Quando ocorre a absorção de ressonância as perdas totais da cavidade são aumentadas e, conseqüentemente o fator-Q efetivo da cavidade diminui. Esta diminuição pode ser observada usando-se apropriados detectores, dado que:

$$\frac{\Delta Q}{Q_0} = \frac{P_m}{P_c} = 4\pi x'' \eta Q_0, \quad (1.33)$$

onde ΔQ é a diferença de fator-Q, Q_0 é o fator de magnificação para a cavidade vazia, P_m é a potência absorvida pela amostra, P_c é a potência dissipada na cavidade vazia, x'' é o componente de absorção da susceptibilidade x da amostra, e η é o fator de "preenchimento" da cavidade.

A Klystron localizada na ponte de microondas, gera a energia com a qual é irradiada a amostra na cavidade (fig. 1.7). As microondas, através de um guia de onda, entram no circulador (braço 1) e são transmitidas até a amostra (braço 2). O campo magnético é modulado em 100 KHz ou em baixa frequência (10 KHz, 1 KHz, 270 Hz, 35 Hz). Quando a intensidade atinge o valor necessário para induzir a ressonância, ocorre uma mudança na quantidade de microonda absorvida pela amostra. Isto traz uma mudança na energia de microondas refletidas pela cavidade que, modulada na frequência de modulação do campo e retornando no circulador, sai (braço 3) e alcança o cristal detector. Qualquer potência aqui refletida é absorvida por uma carga acoplada ao circulador (braço 4). Devido à presença de ondas incidentes e refletidas no braço do detector, a relativa amplitude do sinal

deste último dependerá da razão da voltagem da estacionária no braço 3, o que é determinado pela amplitude relativa das duas ondas no detector. Na ausência de absorção RPE, então, o detector acusará um sinal constante proporcional à amplitude da onda refletida pela cavidade. Por outro lado, a absorção paramagnética altera o coeficiente de reflexão da cavidade, mudando a fase ou a amplitude (ou

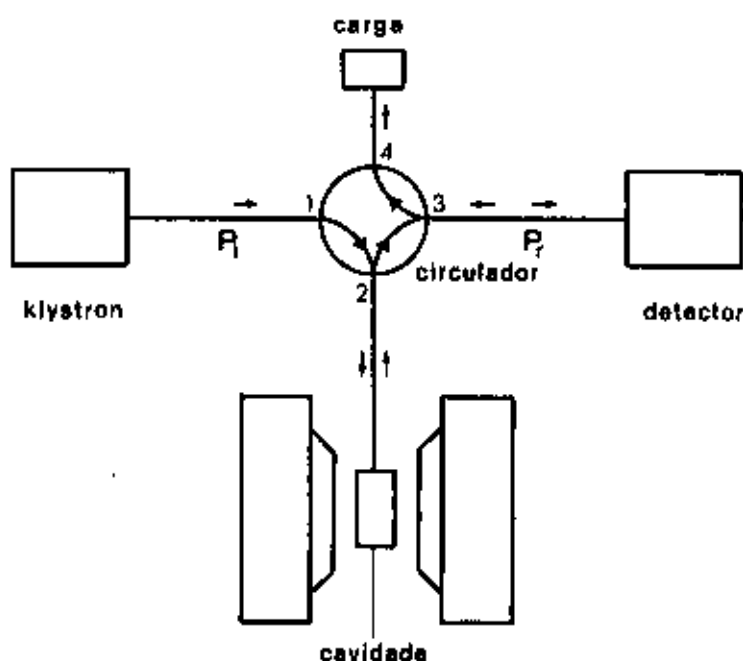


Fig. 1.7 Diagrama esquemático de um circuito de micro-ondas com circulator e cavidade de reflexão.

ambas) da onda refletida no braço 2. Desta forma pode ser registrado em termos da mudança de potência na micro-onda que alcança o detector. Depois da detecção o sinal resultante que contém a informação RPE é amplificado e jogado na seção receptora da unidade de modulação apropriada. O sinal amplificado é detectado em fase para obter o espectro que aparece como uma deflexão do eixo-Y no regis-

trador. O potenciômetro de varredura do campo é ligado mecanicamente ao eixo-X para calibrá-lo em gauss.

Durante as medidas isotérmicas um fluxo constante de nitrogênio envolve o tubo de quartzo onde encontra-se a amostra, passando antes pela resistência do conjunto que providencia a temperatura desejada (figura 1.8). O valor da temperatura é medido com um termopar cobre-constantan colocado diretamente em cima da amostra. A quantidade de fluxo e a temperatura são parâmetros controlados através do conjunto variador.

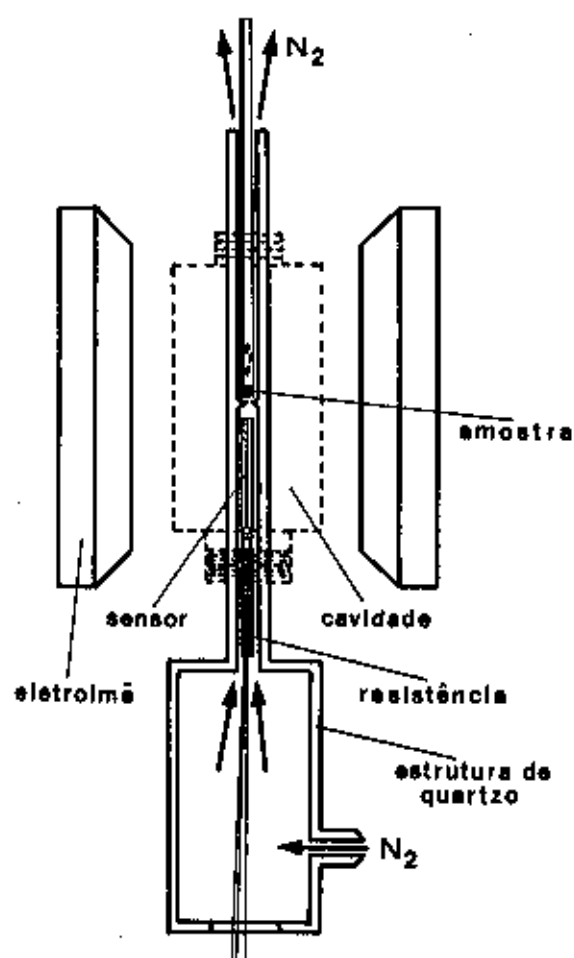


Fig. 1.8 Esquema de conjunto variador de temperatura utilizado para termólise "in loco" das amostras

1.2 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

As técnicas de espectroscopia óptica convencionais podem ser divididas em duas categorias principais. Na primeira são estudados os fótons ópticos transmitidos através do material em estudo, aqueles que não interagem com o material. Na segunda categoria estuda-se a luz espalhada ou refletida pelo material, ou seja, aqueles fótons que tem interação com a amostra. Embora estas técnicas tenham sido de enorme ajuda para a pesquisa científica existem alguns casos nos quais a espectroscopia convencional não é adequada, mesmo para materiais transparentes ou claros. É o caso de materiais onde é necessário medir uma mudança extremamente pequena na intensidade do sinal transmitido ou de materiais altamente espalhadores de luz como pós, sólidos amorfos, géis, suspensões, etc.. Outros materiais difíceis são os considerados opticamente opacos, cujas dimensões excedem a profundidade de penetração dos fótons. Várias técnicas tem sido desenvolvidas para fazer frente a estas dificuldades: espalhamento Raman, espectroscopia de reflexão interna, reflexão total atenuada e reflexão difundida. A técnica da Espectroscopia Fotoacústica¹² (PAS) tem-se desenvolvido nestes últimos anos para estudar justamente aqueles materiais que não são aptos para as metodologias convencionais de transmissão ou reflexão. Esta técnica, cujo efeito foi descoberto em 1880 por Bell¹³, distingue-se primariamente pelo facto que, embora a energia incidente seja na forma de fótons ópticos, a interação destes fótons com a amostra sob investigação é estudada não através da detecção e análise de alguns destes fótons mas através de uma medida direta da energia absorvida pelo material causada pela interação.

Na espectroscopia fotoacústica a amostra a ser estudada é

colocada numa célula, ou câmara, fechada. No caso de gases ou líquidos geralmente a amostra preenche a célula inteira. Para sólidos a amostra preenche uma porção da célula e o resto é ocupado por gas não absorvedor, como ar. A célula fotoacústica contém também um microfone extremamente sensível. A amostra é atingida por um feixe de luz monocromática modulado, geralmente por um modulador eletromecânico. Se a amostra absorve alguns dos fótons incidentes, os níveis de energia internos são excitados. Como resultado da subsequente desexcitação destes níveis, toda ou parte da energia absorvida é transformada em calor através de processos de desexcitação não-radiativa. Num gas este calor aparece como energia cinética das moléculas e num líquido ou sólido, por outro lado, aparece como energia vibracional de íons ou átomos. Sendo a radiação incidente modulada em intensidade, o aquecimento interno da amostra é periódico.

O aquecimento cadenciado de uma amostra sólida ou líquida devido à absorção de radiação óptica resulta num fluxo de calor oscilante da amostra para o gas não-absorvedor. Isto, por sua vez, produz mudanças na pressão do gas as quais são detectadas pelo microfone cujo sinal elétrico, após devida amplificação, é registrado em função do comprimento de onda da radiação incidente. Esta técnica é extremamente sensível e é capaz de detectar aumentos na temperatura de 10^{-6} a 10^{-5} °C, ou geração de potência térmica de aproximadamente 10^{-6} cal/cm³sec.

Entre outras vantagens, a espectroscopia fotoacústica é de grande importância para a investigação de materiais transparentes (ou altamente espalhadores) devido à insensibilidade à radiação espalhada, já que para gerar um sinal fotoacústico é necessária a absorção de radiação eletromagnética e a luz que é transmitida ou espalhada elasticamente pela amostra não é detectada e não interfere com as medidas PAS.

Outra vantagem é a possibilidade de obter espectros de absorção óptica para materiais que são completamente opacos à luz transmitida. De extrema importância é também a característica, única da espectroscopia fotoacústica, de fazer análise de perfil da absorção em função da profundidade dentro de um material. Não torna-se necessária a presença de um instrumento fotoelétrico sendo a própria amostra o detector de radiação eletromagnética e sendo o efeito fotoacústico o resultado de um processo de conversão energética sem radiação e complementar a processos fotoquímicos e radiativos, podendo ser utilizado como método sensível para estudar os fenômenos de fluorescência e fotoquímica da matéria. Finalmente, a característica da técnica fotoacústica está no fato de que a detecção do sinal se dá na sua intensidade e na sua fase.

A fotoacústica pode ser usada como uma técnica espectroscópica para monitorar mudanças químicas e estruturais^{14,15} ou para monitorar mudanças na difusividade térmica¹⁶.

2.1 Elementos de Teoria

A análise matemática de um sinal fotoacústico é geralmente laboriosa e complexa. Uma descrição completa da teoria fotoacústica está relatada no artigo de Rosencwaig^{12,17} e nos artigos de outros autores.¹⁸

Neste trabalho será apresentada uma teoria simplificada que pode ser derivada de princípios físicos básicos.¹⁹

Quando uma amostra absorve radiação óptica modulada ela é submetida a aquecimento periódico. Este aquecimento resulta num fluxo, também periódico, de calor da amostra para a camada de gás fronteira amostra/gás. Esta fina camada próxima à borda da amostra é, então, ciclicamente aquecida pelo fluxo. A espessura da camada é determinada pelo comprimento de difusão térmica do gás μ' , dado por:

$$(1.34) \quad \mu' = \left(\frac{2\alpha}{\omega} \right)^{1/2}$$

onde ω é a frequência de modulação da radiação e α é a difusividade térmica definida por:

$$(1.35) \quad \alpha = \frac{k}{\rho C}$$

sendo k a condutividade térmica, ρ a densidade e C o calor específico.

O aquecimento localizado de uma camada de gás produz um deslocamento, também localizado, que é rapidamente transmitido para o resto do gás situado na célula fotoacústica. A pressão deste deslocamento gerada dentro de um comprimento de difusão térmica da superfície da amostra pode ser aproximado pela expressão:

$$p_{\mu} = B' \alpha' (\theta_0/2), \quad (1.36)$$

onde B' é o "bulk-modulus", α o coeficiente de expansão de volume do gás e $\theta_0/2$ é a temperatura média dentro deste

comprimento de difusão térmica se θ_0 é a temperatura da interface amostra/gás. A pressão no microfone é dada por:

$$p = p_\mu \left(\frac{\mu'}{l'} \right) = \frac{1}{2} B' \alpha'_t \theta_0 \left(\frac{\mu'}{l'} \right) = \frac{\gamma P_0}{2 T_0 a' l'} \theta_0 \quad (1.37)$$

usando a expressão 136, onde l' é a distância do microfone, $B' = \gamma P_0$ para um gás (com γ a razão dos calores específicos e P_0 a pressão), $\alpha'_t = 1/T_0$ sendo T_0 a temperatura e $a' = 1/\mu'$.

A temperatura θ_0 da interface amostra/gás pode ser aproximada por:

$$\theta_0 \cong H_{abs}/M_{th} \quad , \quad (1.38)$$

onde H_{abs} é a quantidade de calor absorvida por unidade de tempo entre o primeiro comprimento de difusão térmica μ na amostra e M_{th} é a massa térmica desta região da amostra. Para o caso em que μ é menor que a espessura da amostra ($\mu < l$) e onde A é a área iluminada pela luz:

$$(1.39) \quad H_{abs} = \frac{I_0 A (1 - e^{-\beta \mu})}{\omega} \quad ,$$

com I_0 a intensidade e β o coeficiente de absorção óptica, e

$$M_{th} = \rho C \mu A \quad . \quad (1.40)$$

Ter-se-á então:

$$\theta_0 = \frac{I_0 (1 - e^{-\beta \mu})}{\rho C \omega \mu} \quad . \quad (1.41)$$

Da mesma forma, para $\mu > l$:

$$H_{abs} = \frac{I_0 (1 - e^{-\beta l})}{\omega} \quad (1.42)$$

$$M_{th} = \rho_i C_i \mu_i A \quad , \quad (1.43)$$

onde o subscrito refere-se ao material imediatamente atrás da amostra. Existe também um atraso de fase no sinal fotoacústico devido à condução térmica no gás e na amostra resultante num fator de $\pi/2$.

Combinando estas expressões para a magnitude do sinal é possível formar os seis casos especiais detalhadamente tra-

tados na teoria.^{20,21}

No caso particular em que a contribuição ao sinal fotoacústico não é devida à difusão térmica do material para o gás ou à dilatação térmica da amostra mas é devida ao mecanismo de relaxação termelástica²², as teorias anteriores não são mais aplicáveis.

O efeito da relaxação termelástica é gerado essencialmente por um gradiente de temperatura dentro da amostra e normal ao lado de maior dimensão. Devido à existência deste gradiente paralelo ao eixo z , a expansão térmica dependerá de z . A dependência em z do deslocamento ao longo do eixo de maior dimensão induz a uma curvatura periódica do corpo da amostra na direção z . Nesta situação tem sido demonstrado^{22,23} que a dependência esperada da frequência de modulação para o comportamento da amplitude do sinal fotoacústico traseiro é dada por f^{-1} . A dependência da amplitude do sinal frontal com a frequência é dada por:

$$(1.44) \quad \phi_F = \phi_0 + \arctan(1/z-1),$$

onde $z = l_S a_S$, com l a espessura da amostra (ver item 1.2.2 para um esclarecimento dos conceitos "frontal" e "traseiro").

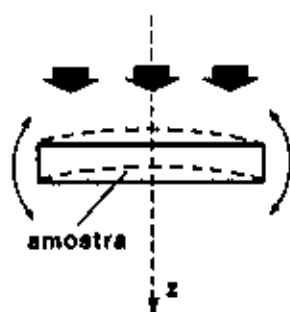


Fig. 1.9 Mecanismo de relaxação termelástica.

1.2.2 Montagem Experimental. Método de Medida da Difusividade Térmica

Como em qualquer outro tipo de espectrometria, um espectrômetro fotoacústico é composto de tres partes principais: uma fonte de radiação incidente, a câmara ou célula experimental, e o sistema de aquisição de dados. O esquema típico da montagem experimental da técnica fotoacústica está mostrado na figura 1.10.

A luz gerada pela lâmpada é modulada geralmente por um modulador eletromecânico e mandada para o monocromador que fornece uma varredura de comprimento de onda. A razão sinal-ruído na espectroscopia fotoacústica aumenta linearmente com a quantidade de luz que atinge a amostra e por este motivo é desejável uma fonte de luz intensa e um monocromador de alta transmitância de luz. A radiação segue incidindo na célula onde encontra-se a amostra e o microfone. O sinal do microfone devidamente pré-amplificado é processado por um amplificador "lock-in" acoplado a um sinal de referência da frequência de modulação. O amplificador mede a amplitude e a fase de sinais fracos misturados com ruídos, maximizando a razão sinal-ruído e recuperando o sinal que está em fase com a frequência. Finalmente ele é mandado para o sistema de aquisição de dados, podendo ser um microcomputador ou um registrador que marca a variação da intensidade com o comprimento de onda.

Neste trabalho a aparelhagem utilizada visou a utilização do método de iluminação frontal e traseiro para medidas de difusividade térmica (figura 1.11). Consiste de uma lâmpada de halogênio com potência de 250W cujo feixe policromático é modulado por um "chopper" e focalizado na célula especialmente desenhada para receber os dois tipos de iluminação (figura 1.12). O feixe pode ser focalizado diretamente na

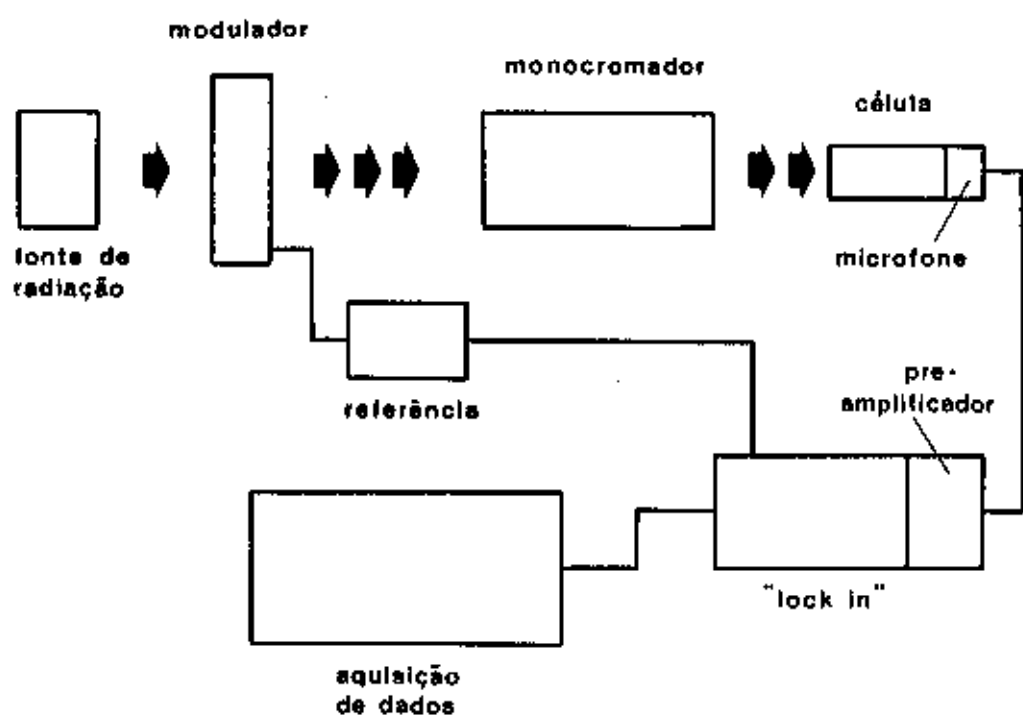


Fig. 1.10 Esquema de montagem experimental para a Espectroscopia Fotoacústica.

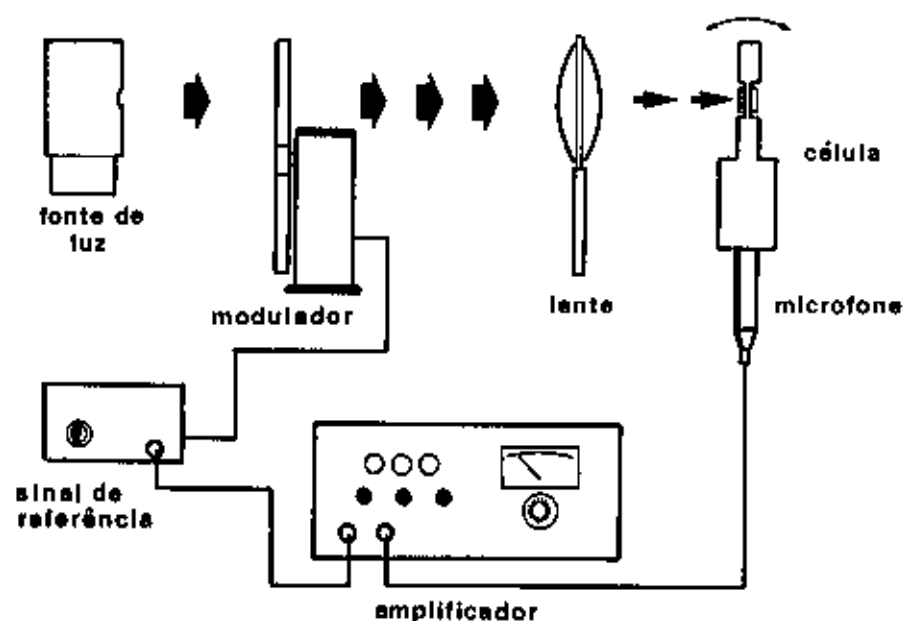


Fig. 1.11 Diagrama de montagem experimental utilizada para medidas de difusividade térmica.

amostra que é fixada ao corpo da célula com graxa de silicone e funciona como uma segunda janela. O microfone BK montado em uma das paredes da célula está em contato com o ar da câmara através de um duto de 1mm de diâmetro. O sinal do microfone é analisado por um amplificador "lock-in" que armazena a amplitude e a fase em função da frequência de modulação adquirida por um sinal de referência. Como já mencionado, a iluminação na amostra é realizada na parte frontal e traseira. A iluminação frontal refere-se à situação caracterizada pelo feixe incidindo na amostra depois de ter atravessado a janela de quartzo e a camada de ar. Por outro lado, a iluminação traseira tem-se quando o feixe incide diretamente na superfície da amostra. Uma discussão mais detalhada do método e da teoria da técnica dos dois feixes está apresentada no capítulo 3, item 3.4.2 .

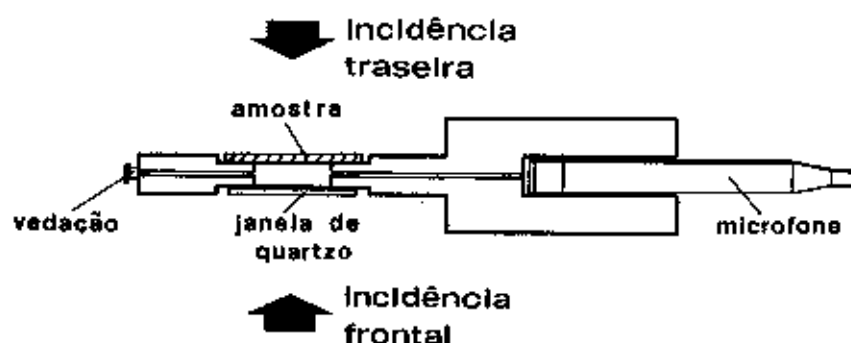


Fig 1.12 Célula fotoacústica para medidas de difusividade térmica ilustrando a iluminação frontal e traseira.

CAPÍTULO 2

Material Utilizado

2.1 PREPARAÇÃO DOS HIDROXOSSAIS DE FERRO AMORFOS

Sólidos amorfos podem ser formados permitindo que os reagentes envolvidos reajam mais rápido do que o tempo de cristalização. É este o caso da formação de muitos óxidos metálicos: por exemplo, a agitação rápida de uma solução de sal de ferro com hidróxido de amônio leva à precipitação de hidróxido de ferro amorfo, material inicial em nosso trabalho.

Os hidroxossais de ferro utilizados para a síntese de materiais magnéticos que aqui estão relatados foram preparados usando dois métodos, o segundo sendo uma complementação do primeiro, e estão discutidos a seguir.

MÉTODO A Foram dissolvidos em solução aquosa etanólica em relação 90% v/v 101.0 gramas de nitrato de ferro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 14.3 ml de ácido acético glacial, complementando-se 250.0 ml de solução. Esta solução foi transferida para um beaker adicionando-se 50.0 ml de hidróxido de amônio NH_4OH em solução aquosa 25% à temperatura ambiente. A adição do NH_4OH foi feita lentamente no início para os primeiros 10% do volume, e o restante foi adicionado rapidamente sob vigorosa agitação. Depois da adição de NH_4OH , juntaram-se à solução 100.0 ml

de etanol aquoso 90% para facilitar a agitação. Passados quinze minutos a dispersão foi centrifugada (2000rpm, 5 min), o sobrenadante descartado e o material depositado foi lavado 6 vezes com 100,0 ml de etanol em solução 90%. O sólido foi seco em estufa a 110°C e guardado em frasco tampado.

MÉTODO B Este método difere do anterior somente em um fator: o sólido depositado foi lavado com solução aquosa de acetato de amônia 5% (m/v) em lugar do etanol 90%. Este detalhe levou a uma remoção mais eficiente de NH_4OH do sólido, como é encontrado pela análise de espectros IV.²⁴

A adição de ácido acético glacial faz com que na composição química o acetato CH_3COO tome o lugar de alguma hidroxila do hidróxido de ferro, como ilustrado na figura 2.1. A presença de grupos de acetato foi verificada pelas características bandas de absorção IV em 1600-1400 cm^{-1} . Medidas de redução de Fe(III) a Fe(II) revelaram 45.7% de conteúdo de ferro total; então, a fórmula para o material precipitado é:



com $x \approx 0.3$.

Os materiais foram preparados pelo laboratório do Prof. F. Galembeck do Instituto de Química-Unicamp.

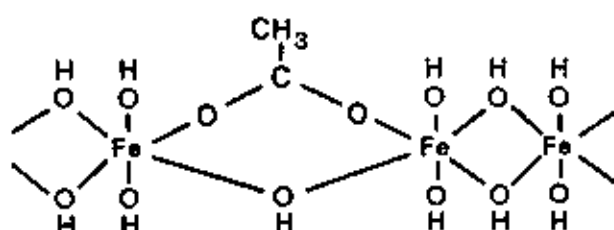


Fig. 2.1 Composição estrutural do hidróxido acetato de ferro III.

2.2 PROCESSO DE SÍNTESE. TRATAMENTO TÉRMICO.

Para hidroxossais de ferro (III) amorfos o processo de síntese de materiais magnéticos por aquecimento térmico segue basicamente duas linhas, como é ilustrado pela figura 2.2 . Uma termólise efetuada em atmosfera ambiente (ar) produz no fim do processo o material hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). A termólise efetuada sob atmosfera de nitrogênio produz a magnetita. O subsequente aquecimento da magnetita no mesmo processo mas sob ar, irá produzir o material maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Os resultados apresentados neste trabalho foram obtidos através de processos de termólise em hidroxossais de ferro em atmosfera de nitrogênio, mas foram usadas duas metodologias diferentes. Os resultados relativos às medidas isotérmicas

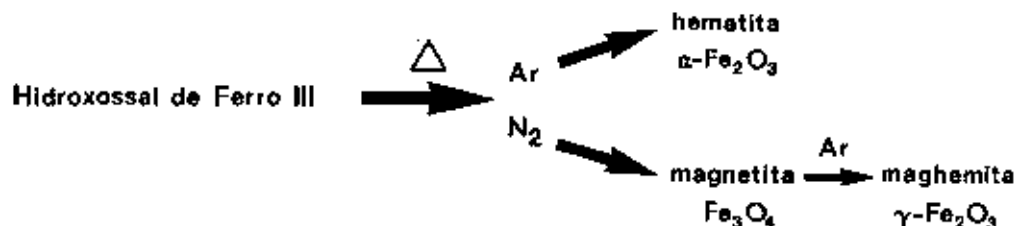


Fig. 2.2 Síntese de materiais magnéticos em hidroxossais de Ferro III.

de largura de linha e intensidade dos espectros de ressonância eletrônica referem-se a aquecimento efetuado in-loco, ou seja, a termólise foi feita dentro da cavidade de ressonância no meio do campo magnético e as medidas obtidas a determinados intervalos de tempo.

Por outro lado, os resultados relativos às larguras de linha dos espectros de ressonância em função da temperatura de aquecimento referem-se a medidas obtidas com amostras previamente submetidas a termólise fora do espectrômetro, com uma amostra para cada valor de temperatura.

CAPÍTULO 3

Resultados Experimentais

3.1 CARACTERÍSTICAS DOS ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA

O espectros obtidos, cujo exemplo típico está mostrado na figura 3.1, consistem em uma única linha com largura que varia entre 700 Gauss e 3000 Gauss e fator-g com valores entre 2.00 e 2.80, em função, para ambos os parâmetros, das várias fases de tratamento do material.

Essa linha única foi atribuída ao íon Fe^{3+} , presente no material nas fases para- e ferromagnética, também detectado pela análise química.²⁵ A síntese da magnetita, conforme comprovado por medidas de Raios X e análise química, comporta outrossim a presença na fase ferromagnética do íon Fe^{2+} , mas não é detectado por ressonância magnética à temperatura ambiente. Ou os campos cristalinos abrem demasiadamente os níveis de energia ou a relaxação spin-rede apresenta tempo muito curto alargando a linha e diminuindo sua amplitude.²⁶ Ambas as alternativas impossibilitam a observação da ressonância.

O íon Fe^{3+} é um íon $3d^5$ possuindo uma camada semi-completa, ou seja, 5 elétrons na camada d, resultando num spin efetivo 5/2. O acoplamento Russel-Saunders resulta no estado ${}^6S_{5/2}$ cujo estado fundamental é um singlete orbital 6 vezes degenerado em spin e não possui momento angular orbital ($L=0$). A interação com o campo elétrico cristalino é extremamente

pequena e, em geral, os íons dos estados S mostram uma susceptibilidade com valores muito próximos aos do elétron livre para o fator-g.

Considerando a Hamiltoniana com as interações Zeeman e de campo cristalino teremos:

$$H = g\beta(H_Z S_Z + H_X S_X + H_Y S_Y) + D(S_Z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + E(S_X^2 - S_Y^2), \quad (3.1)$$

onde S_X , S_Y , e S_Z são as componentes de spin ao longo de eixos perpendiculares cristalinos x, y, e z, D e E são termos constantes que originam da interação entre os spins e alguma orientação cristalina preferencial causando desvios

dos valores do fator-g daqueles de elétrons livres.

Se os termos cristalinos D(distorção axial) e E(distorção rômica) são pequenos a Hamiltoniana pode ser tratada através da teoria de perturbações.²⁶

Dependendo das distorções do campo cristalino existem várias situações caracterizadas por diferentes valores do fator-g,

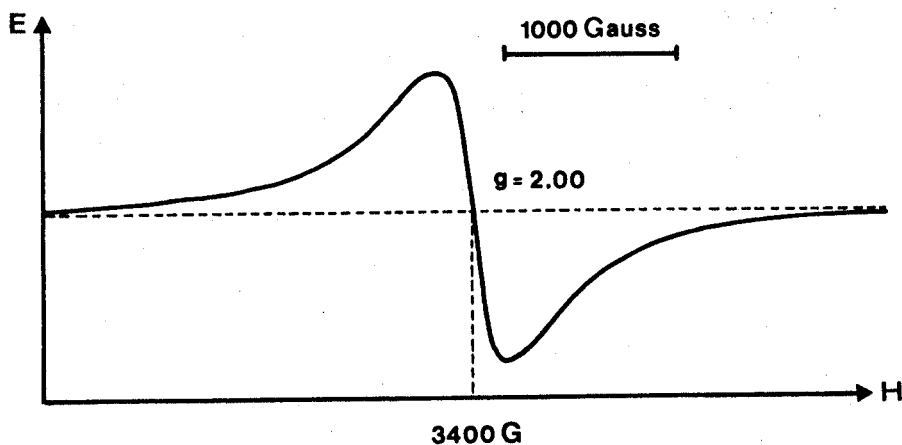


Fig. 3.1 Espectro típico RME de hidróxido acetato de Fe.

porque a existência de simetrias locais implicaria uma probabilidade dos spins apresentarem uma direção preferencial de alinhamento, como mencionado, e não mais precessionariam em torno do campo magnético externo. Os espectros resultantes de RPE apresentariam valores de g que se afastariam de 2.0. No caso especial de uma distorção prevalentemen-

te axial ($E=0$), resolvendo a Hamiltoniana para $S=5/2$, apresentaria-se uma situação com fatores g anisotrópicos dados por $g_{\perp}=6$ e $g_{\parallel}=2$,^{26,27} para o campo magnético perpendicular e paralelo a z respectivamente (em amostras em pó onde as orientações são aleatórias).

Para o caso de uma distorção prevalentemente rômica ($D=0$), aplicando-se a mesma teoria, obtem-se autoestados com auto-energias $E=0, \pm E_0$. Cálculos da separação de primeira ordem destes níveis mostram que os eixos x, y , e z são os eixos principais do tensor g para $E=\pm E_0$ com os respectivos valores $g_x=0.6, g_y=0.8, g_z=9.6$ anisotrópicos. Por outro lado, a separação do estado $E=0$ é caracterizada por um valor de fator g isotrópico $g=4.3$.^{26,27,28,29,41}

Se a distorção do campo cristalino incluir ambos os termos ($E \neq 0, D \neq 0$) deveria obter-se um espectro cubrindo as várias possibilidades tendo picos pronunciados em $g=4.3$ e $g=2.0$. Considerando-se a interação Zeeman como perturbação ao conjunto de níveis obtidos devida à ação do campo cristalino, não encontrou-se nenhuma particular relação para D/E onde ocorresse $g=2$ isotrópico. Em nossos espectros observou-se apenas uma única linha de ressonância com valor g em torno de 2 e isotrópico. Pode-se concluir que os sítios onde os íons Fe^{3+} estão localizados são de simetria mais alta. Este fato é esperado para os sítios de Fe^{3+} em óxidos-hidróxidos/sais de ferro. Portanto, na fase paramagnética, a situação dos íons é caracterizada apenas pelo termo de interação Zeeman, na Hamiltoniana ($D=E=0$). Na fase ferromagnética devemos considerar na Hamiltoniana que caracteriza os íons Fe^{3+} o termo de interação spin-spin (da equação 1.9).

3.2 MEDIDAS RME EM HIDRÓXIDOS DE FERRO.

A título de comparação produziu-se também pó amorfo de hidróxido de ferro sem a presença na matriz de algum tipo de sal (acetato, fosfato, cloreto).

O espectro típico de RPE é mostrado na figura 3.2 e pode-se observar que ele também apresenta as características do íon Fe^{3+} com valores de fator-g e largura de linha compatíveis com o estado paramagnético do íon. Por outro lado, aquecimentos isotérmicos que foram efetuados enquanto a amostra encontrava-se na cavidade de ressonância do espectrômetro RPE, não indicaram transformações internas do material, semelhantes às ocorridas em amostras de hidróxido acetato de ferro, durante os tempos e para as temperaturas por nós investigadas (figura 3.2, tabela 3.1). Da mesma forma não foram encontradas no final do processo termolítico propriedades de magnetização aparente (atração por ímã de laboratório) ou mudanças de cor.

Estes resultados parecem indicar que a produção de material magnético (magnetita, maghemita) ocorre limitadamente em processos de termólise efetuados em hidroxossais de ferro (III).

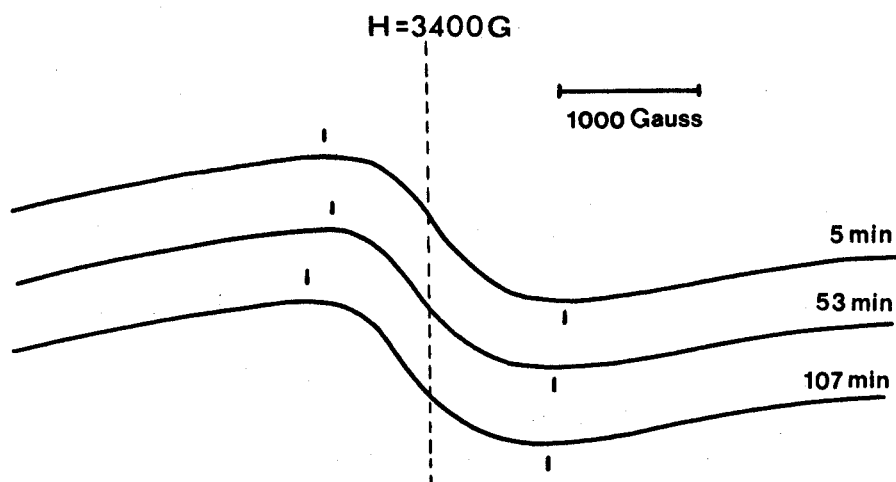


Fig. 3.2 Espectros RME de hidróxido de Ferro.
Isoterma efetuada a 280°C durante 120 min.

HIDRÓXIDO DE FERRO III	
Isoterma a 280°C	
Tempo (min)	Largura de Linha (Gauss)
0	1500
5	1500
30	1450
50	1475
60	1500
75	1450
80	1450

Tabela 3.1

3.3 MEDIDAS RME EM HIDRÓXIDO ACETATO DE FERRO: TRATAMENTO ISOTÉRMICO COM AMOSTRA NO ESPECTRÔMETRO

Realizaram-se medidas de ressonância magnética eletrônica em amostras de hidroxacetato de ferro III enquanto situadas na cavidade de ressonância do espectrômetro e sob a influência do campo magnético.

Utilizaram-se amostras denominadas de originais, ou seja, não submetidas a tratamento térmico prévio mas simplesmente o resultado do tratamento químico para a produção do precipitado amorfo de hidróxido acetato.

Uma quantidade mínima deste pó foi colocada em um tubo de quartzo inserido no sistema variador de temperatura, como mostrado na figura 1.8 . O tubo de quartzo foi preparado com pequenos furos na parte lateral inferior para permitir a circulação do nitrogênio desenvolvendo, assim, várias funções: transmitir uniformemente o calor gerado pelo variador para a amostra, assegurar no interior a termólise em atmosfera de nitrogênio e remover gases e vapores desprendidos pelo hidróxido acetato de ferro durante o processo. As medidas foram efetuadas usando-se amostras produzidas pelo MÉTODO A, já descrito anteriormente.

Para cada temperatura de aquecimento atingida, cujos valores foram de 120°C a 232°C, tiraram-se espectros de ressonância magnética eletrônica em intervalos de tempo determinados. Foi possível, então, obter o comportamento de parâmetros como a largura da linha de absorção RPE para várias temperaturas em função do tempo de aquecimento (figura 3.3), a intensidade de espectros RPE em função também de tempo de aquecimento (figura 3.4). Pode-se observar um comportamento definido da largura de linha H com relação ao tempo de

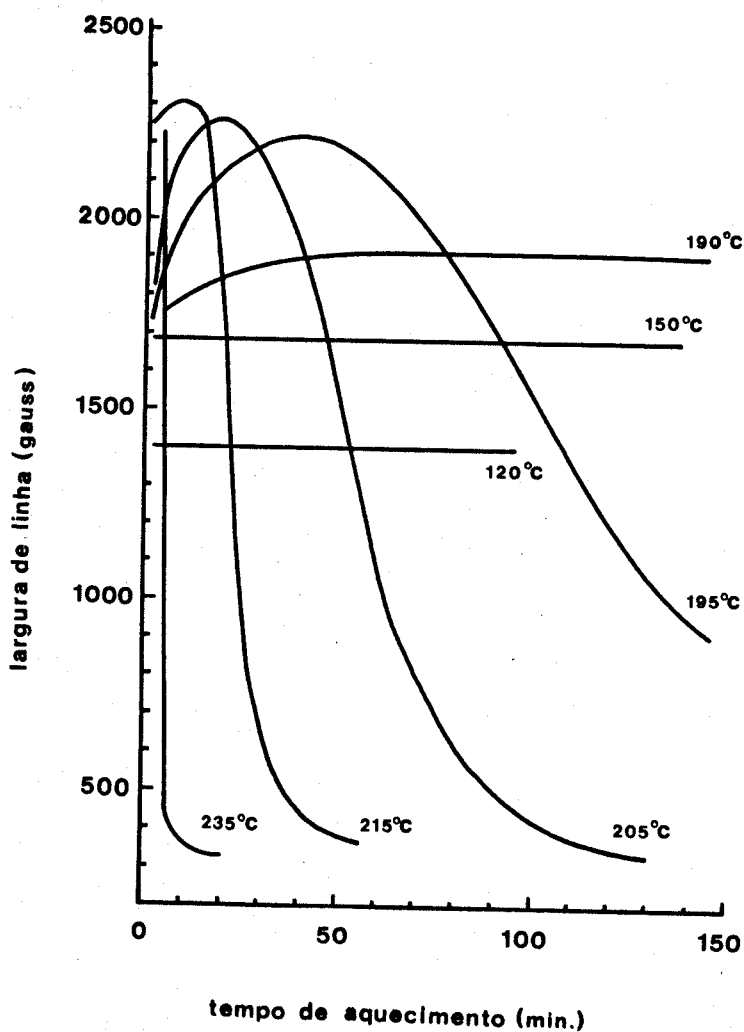


Fig. 3.3 Comportamento da largura de linha em função do tempo de aquecimento para várias isotermais.

aquecimento durante a termólise para temperatura acima de 190°C . De fato, observa-se que em temperaturas mais altas o valor da largura de linha tende a aumentar até atingir um valor máximo para depois diminuir gradativamente. Nota-se que quanto maior a temperatura mais rápido ocorre o processo. Os gráficos das figuras 3.3 e 3.4 comprovam, então, a existência de um patamar de temperatura (com valor entre 190°C e 195°C) após o qual inicia-se o processo de transformação do hidróxido acetato de ferro amorfo em magnetita.

O aumento inicial da largura de linha pode ser atribuído à difusão de massa e à consequente acessibilidade de novos sítios para os íons Fe III dentro do material resultando

num espectro correspondente à somatória das contribuições de todos estes sítios. Por outro lado, o sucessivo estreitamento é justificado pela coalescência e o crescimento das partículas sólidas relacionados à expressão:³⁰

$$(3.2) \quad \Delta H \sim e^{-KV/kT},$$

onde K é a constante de anisotropia e V o volume das partículas. Este processo será discutido posteriormente. Um comportamento análogo e definido é também mostrado pela intensidade normalizada do espectro RPE (figura 3.4). Para temperaturas de 195°C e acima o valor da intensidade aumenta drasticamente, sendo mais acentuado e acelerado quanto maior a temperatura, indicando um aumento constante da

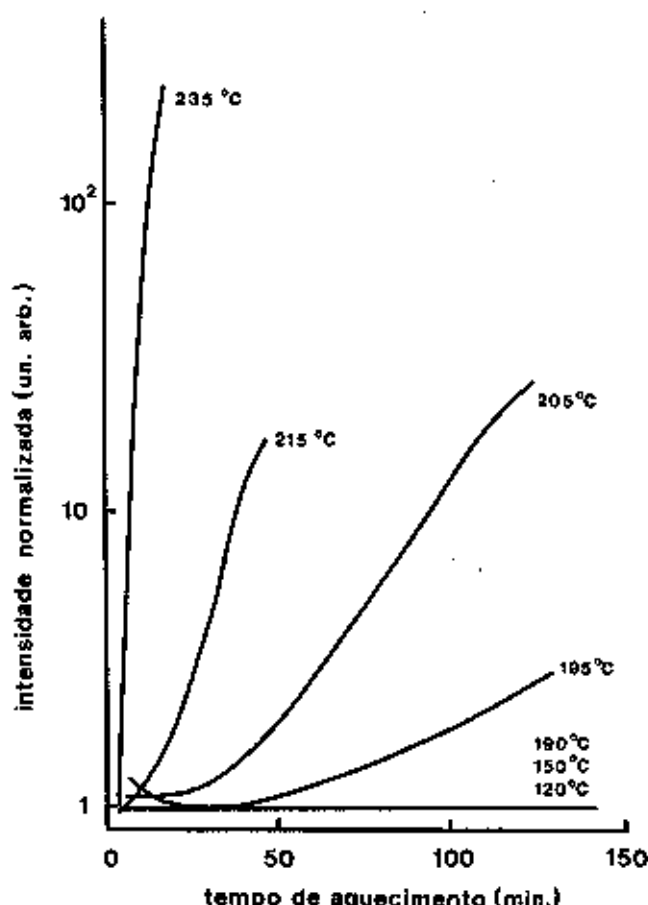


Fig. 3.4 Comportamento da intensidade do espectro RME em função do tempo de aquecimento para várias isoterms.

da ordenação magnética cristalina.

Para estudar o comportamento do processo mais detalhadamente efetuou-se uma termólise a 200°C por um tempo prolongado (340 min.). Os resultados podem ser vistos na figura 3.5, mostrando largura e intensidade normalizada em função de tempo de aquecimento. Observa-se nitidamente o drástico aumento da intensidade após um determinado tempo caracterizando a transição de fase para-ferromagnética, correspondente na largura de linha ao início, embora não tão marcadamente, de um subsequente alargamento. Esta propriedade será discutida mais a fundo em capítulos posteriores.

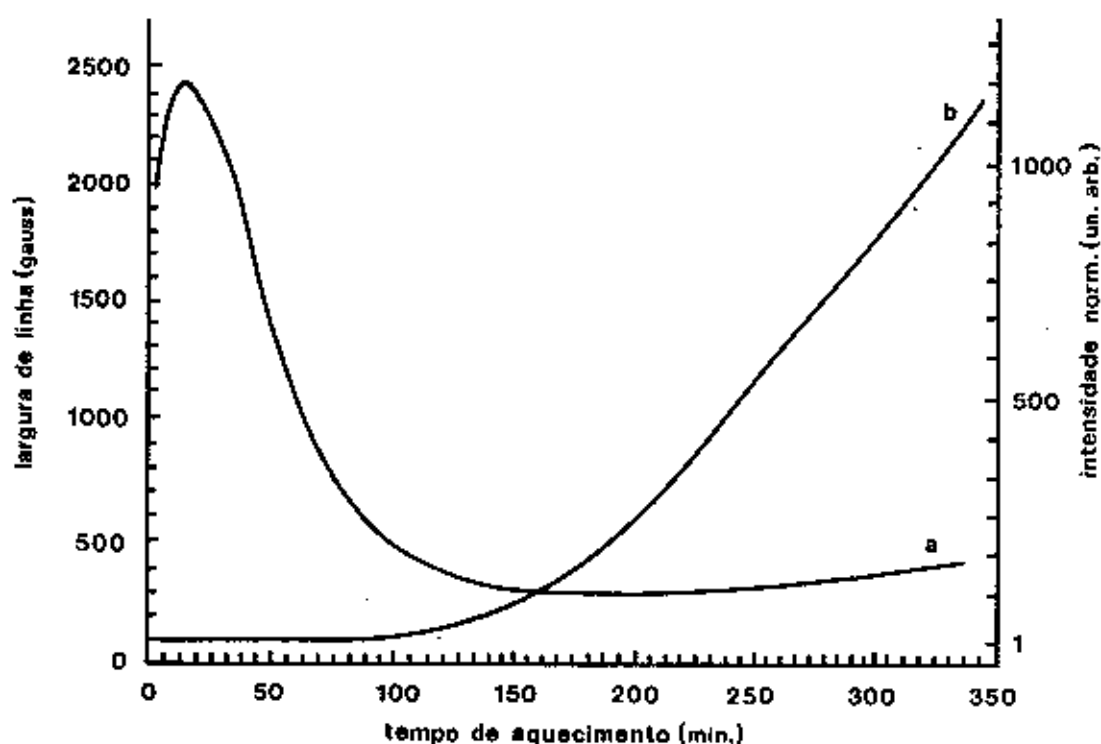


Fig. 3.5 Largura de linha (a) e intensidade (b) de espectros RME para amostra tratada a 200°C durante 350 min.

3.4 MEDIDAS EM HIDRÓXIDO ACETATO DE FERRO: TRATAMENTO TÉRMICO ISOCRONO COM AMOSTRA FORA DO ESPECTRÔMETRO

3.4.1 Medidas RME

Produziram-se amostras de hidróxido acetato de ferro cujo processo termolítico efetuou-se fora do espectrômetro de ressonância a fim de estudar-se o comportamento da linha em função da temperatura de aquecimento.

O hidróxido acetato inicialmente produzido foi dividido e submetido a aquecimento térmico por um tempo fixo de 1 hora resultando em amostras produzidas a diferentes temperaturas com valores entre 150°C e 325°C. Ocorre salientar que o material foi preparado usando-se o MÉTODO B previamente ilustrado.

Com estas amostras obtiveram-se espectros de ressonância magnética, a temperatura ambiente, assim como obtiveram-se resultados de difusividade térmica que estão apresentados e discutidos no item 3.4.2 e no capítulo 4 (item 4.3).

Examinando a tabela 3.2 e as figuras 3.6 e 3.7 observa-se um comportamento bem determinado da largura de linha de ressonância ΔH com a temperatura. Pode-se dividir o eixo das temperaturas em tres regiões diferentes, cada uma com um comportamento definido. Na primeira destas regiões, que compreende uma faixa de temperatura com valores entre 150°C e aproximadamente 215°C, encontra-se um alargamento inicial de ΔH que pode ser atribuído a um aumento de difusão de massa, devido ao aquecimento do material, permitindo aos íons Fe(III) encontrar acesso a um número maior de sítios em relação aos originais já existentes. O espectro resultante, então, é uma soma das contribuições dos vários sítios.

A próxima região intermediária, abrangendo temperaturas desde aproximadamente 215°C até um valor entre 240°C e 250°C,

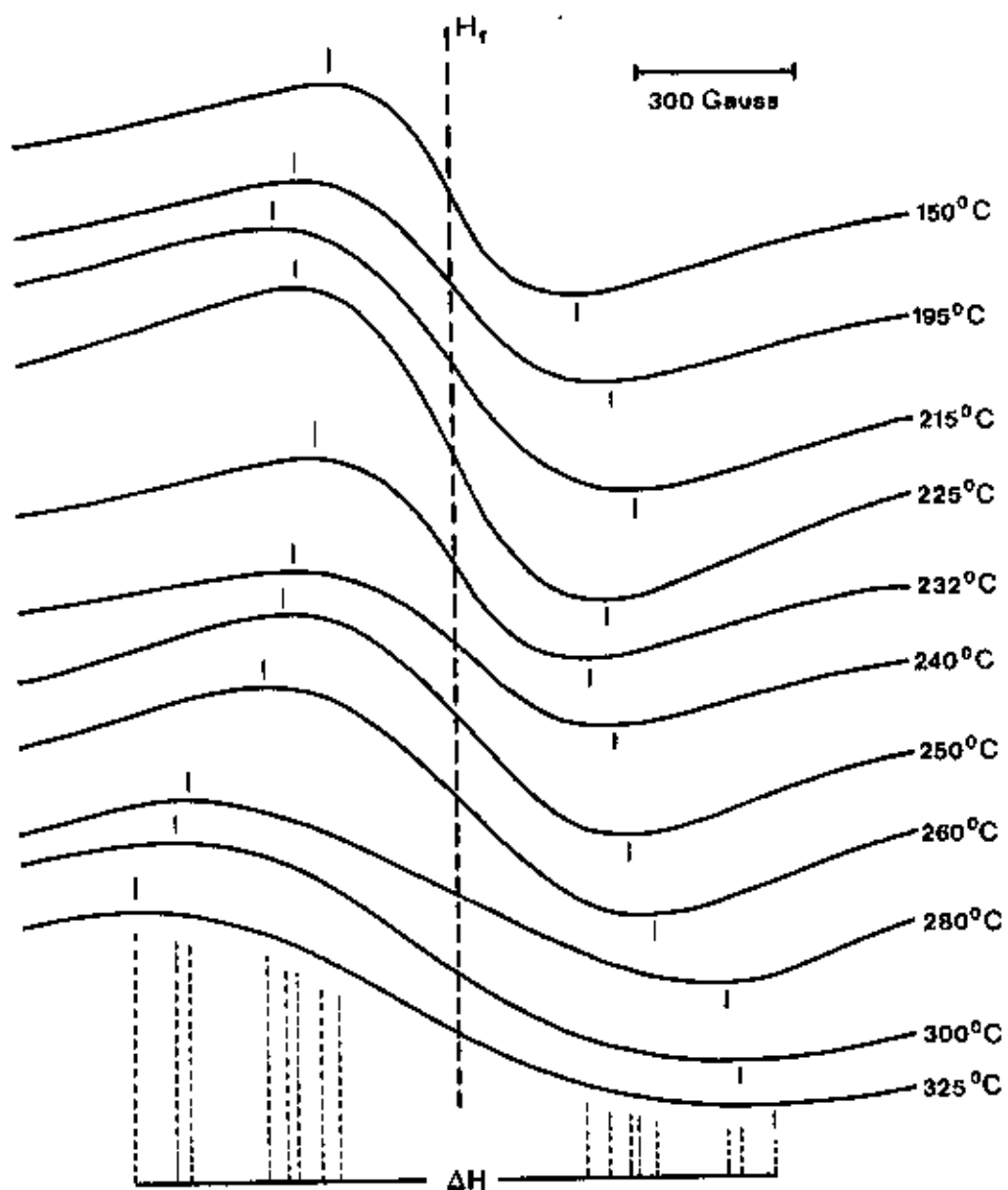


Fig. 3.6 Espectros RME de amostras preparadas a várias temperaturas mostrando a evolução da largura de linha H .

apresenta um afinamento marcante da linha. Teoricamente este comportamento é típico de partícula ultrafinas superparamagnéticas,^{31-34,29} ou seja, partículas com diâmetro de poucas dezenas de angstroms exibindo características magnéticas definidas pelo superparamagnetismo de Néel³². De fato, esta parece ser a situação do material nesta região como foi comprovado por medidas de tamanho de partícula e difratogramas de Raios-X que, para esta faixa de temperatura, já acusaram o começo da formação do material magnético (magnetita) com o início da cristalização (item 3.4.3).

Finalmente, na última região, que destaca-se para tempera-

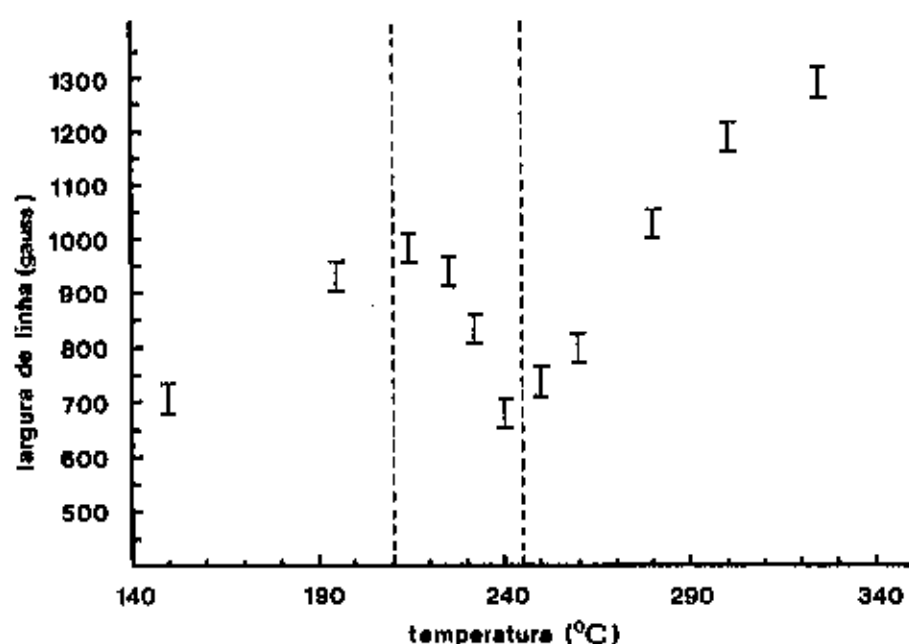


Fig. 3.7 Largura de linha RME em função de temperatura de aquecimento.

turas com valores acima de 240°C-250°C, observa-se um aumento drástico da largura de linha. A esta altura os cristallites de magnetita já estão em fase avançada de formação causando a prevalência do fator de interação ferromagnético sobre o fator crescimento/cristalização das partículas. Os espectros RPE correspondentes são o resultado da forte orde-

nação magnética dos cristalites.

Paralelamente, analisando resultados de valores do fator-g em função da temperatura (figuras 3.8 e 3.9) observa-se de forma semelhante a presença de duas regiões correspondentes de temperatura, delineando um comportamento determinado. Após manter-se em valores relativamente constantes, típicos de um íon paramagnético "livre", na região a partir de 240°C - 250°C os valores do fator-g aumentam consideravelmente caracterizando uma situação onde os locais dos íons Fe(III) estão se modificando, basicamente pela síntese do novo material. Na região ferromagnética é razoável imaginar que o fator-g desvia-se do valor 2.0. O acoplamento dipolar spin-spin, bastante significativo neste caso, faz com que os spins precessionem preferencialmente em torno de algum eixo cristalino (dos cristalites de Fe_3O_4). Se isso ocorre, a precessão não é livre em torno da direção do campo externo H_0 , e o fator-g, evidentemente, desvia-se de 2.0.

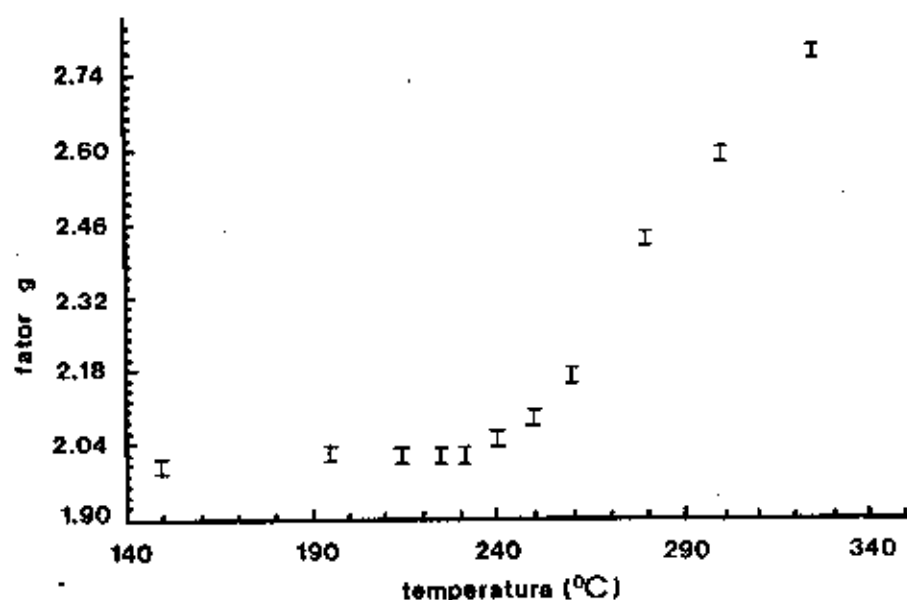


Fig 3.8 Comportamento do fator-g em função da temperatura de aquecimento.

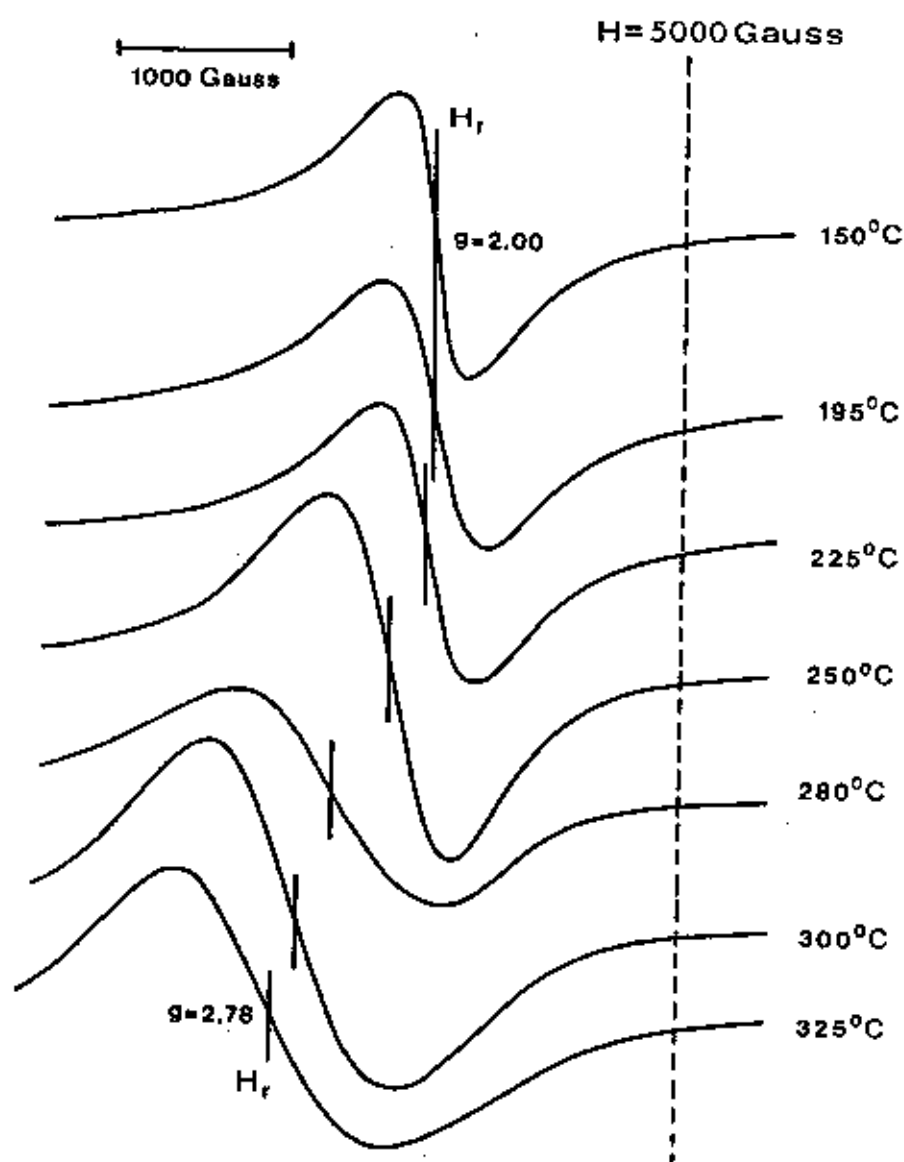


Fig. 3.9 Desvio do campo de ressonância H_r com relativo desvio dos valores de fator- g para várias temperaturas de termólise.

Ulteriormente, a evolução da intensidade dos espectros (figura 3.10) demonstra que, à partir das amostras de 240°C, a magnetização aumenta significativamente, comprovando a fase ferromagnética do material modificado.

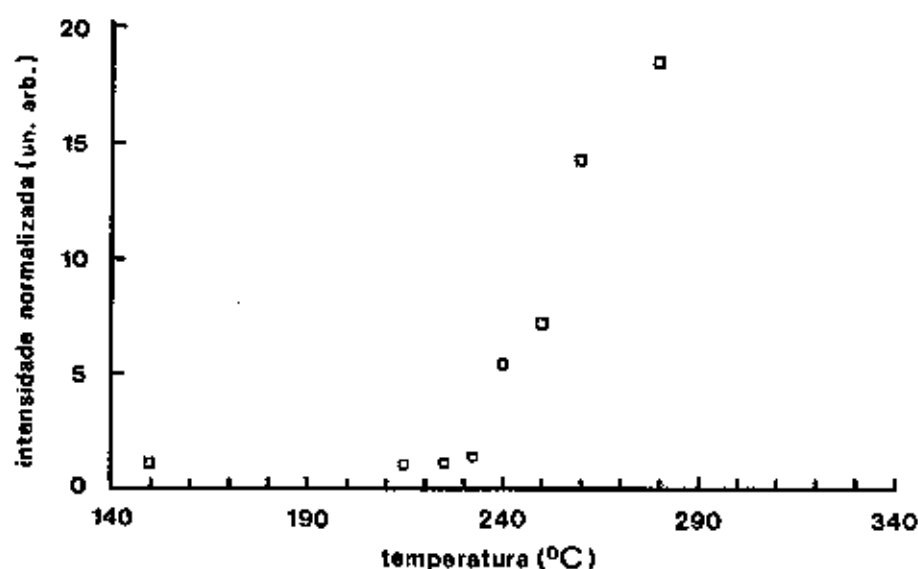


Fig. 3.10 Intensidade normalizada de espectros RME em função de temperatura de aquecimento.

Temperatura (°C)	Largura de Linha (Gauss)	Fator g
150	700	2.00
195	920	2.02
215	975	2.02
225	950	2.02
232	825	2.02
240	670	2.05
250	730	2.09
260	800	2.17
280	1020	2.43
300	1180	2.59
325	1280	2.78

Tabela 3.2

3.4.2 Medidas de Difusividade Térmica

Para obter medidas de sinal fotoacústico utilizando a montagem descrita no Capítulo 1 e ilustrada na figura 1.11 foi necessário compactar as amostras em pó em forma de pastilhas. Para este propósito produziram-se pastilhas com 8mm de diâmetro e aproximadamente 800 μm de espessura mantendo as condições padronizadas de pressão uniaxial de 7 toneladas durante 2 minutos a temperatura ambiente. Sendo objetivo de agregar o pó sem produzir um sólido compacto (sem sinterização) as pastilhas foram adicionalmente submetidas a uma pressão em prensa isostática de 200 MPa para permitir-lhes atingir uma compactação mais uniforme.

Medidas da amplitude do sinal traseiro confirmaram a hipótese da relaxação termoelástica da pastilha como sendo o mecanismo predominante para a geração do sinal fotoacústico no campo de frequências de modulação utilizado. De fato a amplitude do sinal traseiro apresentou uma variação de f^{-1} que é a dependência da frequência de modulação esperada para uma amostra termicamente grossa cujo efeito de relaxação termoelástica é o fator principal para a contribuição do sinal PAS (figura 3.11). Neste caso, então, a difusividade térmica é obtida fazendo o ajuste de medidas da fase do sinal gerado com incidência frontal à seguinte expressão:

$$(3.3) \quad \phi_F = \phi_0 + \arctan(1/z-1) \quad ,$$

onde $z = a\sqrt{f}$, sendo $a = (\pi l^2 / \alpha)^{1/2}$, com l a espessura da pastilha. Assumindo ϕ_0 e a como parâmetros ajustáveis, a difusividade térmica é obtida do ajuste da fase frontal à equação 3.3 usando-se o valor do parâmetro a :

$$\alpha = \frac{\pi^2 l^2}{a^2} \quad .$$

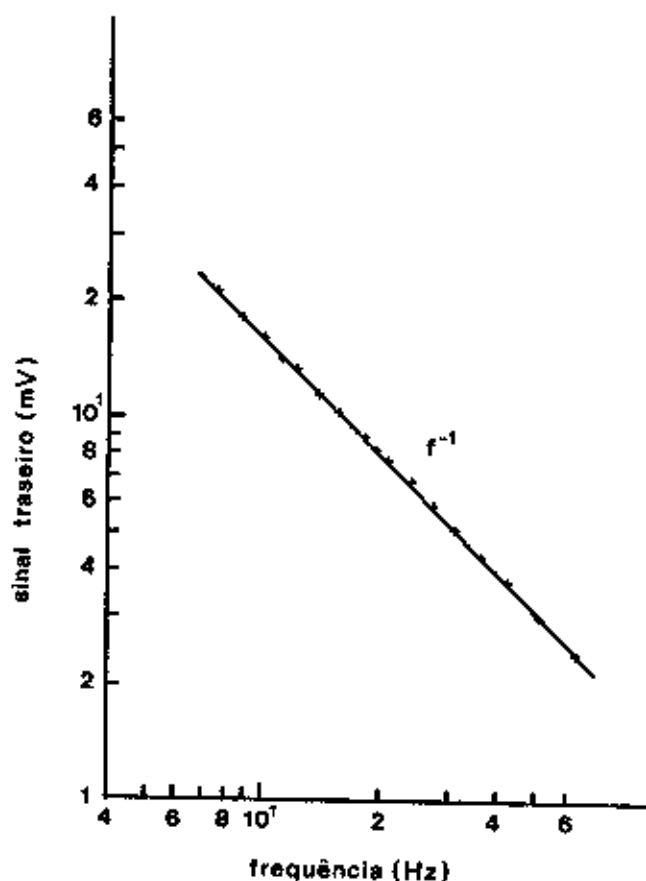


Fig. 3.11 Dependência em f^{-1} da amplitude do sinal PAS traseiro em função de frequência de modulação. Amostra tratada a 240°C por 1 hora.

Na figura 3.12 pode-se observar o ajuste dos pontos experimentais da fase frontal do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para uma amostra tratada a 240°C.

Este procedimento foi adotado para todas as amostras de hidróxido-acetato de ferro e os resultados estão ilustrados na figura 3.13 onde mostra-se o comportamento da difusividade térmica em função da temperatura de preparo da amostra. Neste caso, também, observa-se que existe um comportamento determinado no qual a difusividade térmica é sensível às transformações que ocorrem durante o processamento do material. Para as amostras aquecidas entre 220°C e 240°C a difusividade aumenta com o aumento da temperatura de preparo, resultado atribuído ao aumento da condutividade térmica do material em fase iniciada de cristalização. Para temperaturas acima de 250°C nota-se uma subsequente diminuição dos valores de α como possível consequência de um aumento na densidade do ma-

terial. Estes resultados serão discutidos mais detalhadamente no Capítulo 4 .

A região de temperaturas menores que 220°C não foi analisada pois as amostras respectivas, preparadas para medidas de difusividade térmica, estragaram-se.

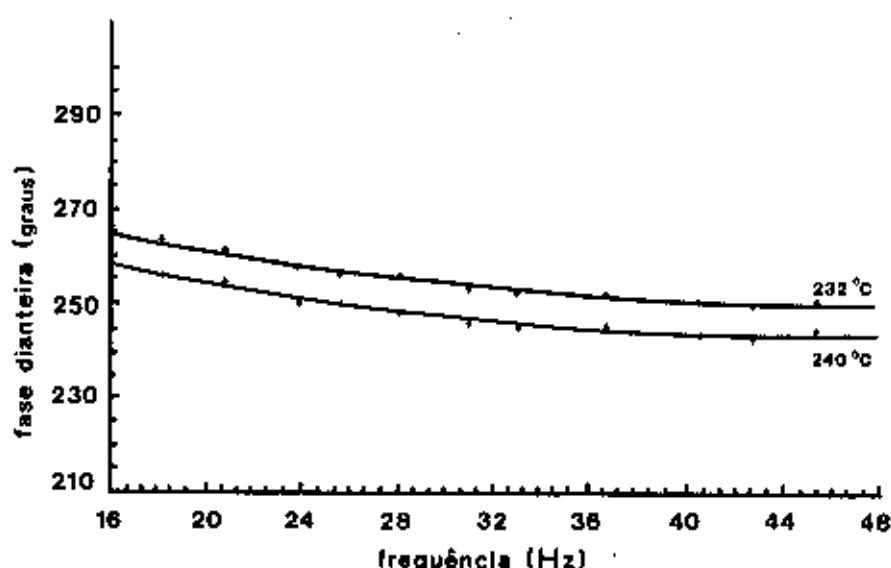


Fig. 3.12 Ajuste dos pontos experimentais da fase frontal do sinal PAS em função da frequência de modulação.

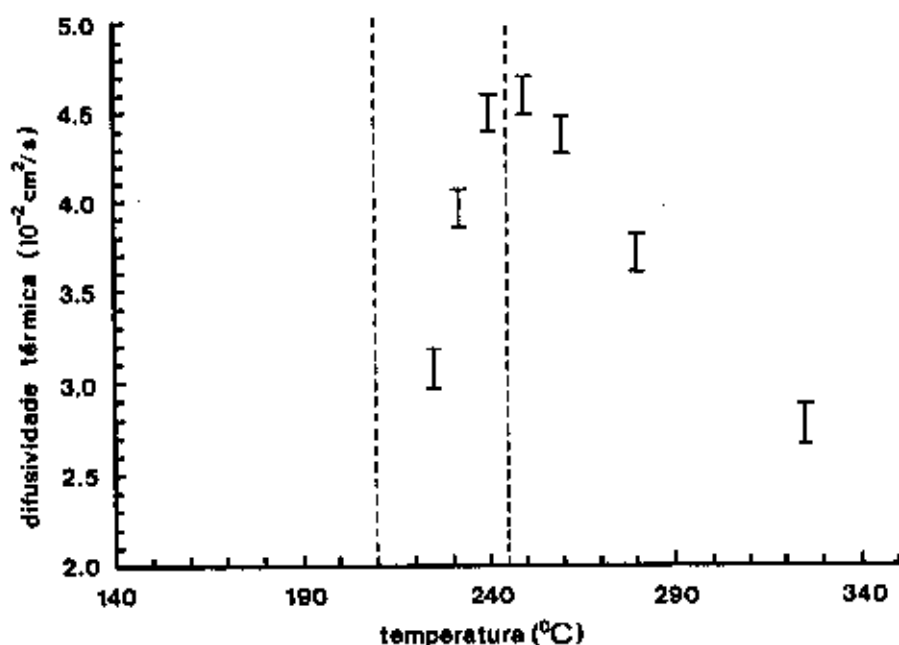


Fig. 3.13 Difusividade térmica em função da temperatura de aquecimento.

3.4.3 Resultados de Medidas de Densidade, Área Específica, Análise Química e Raios-X

Todos os resultados relatados a seguir neste capítulo referem-se a amostras de hidróxido-acetato de ferro (III) produzidas utilizando o MÉTODO B de preparação e cujo aquecimento térmico foi feito fora do espectrômetro de ressonância. As medidas de Raios-X foram realizadas pelo laboratório de cristalografia di IF-Unicamp e as demais pelo grupo do Prof. Galembeck do IQ-Unicamp.

a. Densidade

A tabela 3.3 mostra os valores obtidos das medidas da densidade ρ em amostras tratadas a 225, 232, 240, 250, 260, 280, 325°C.

Observa-se que os valores mantem-se aproximadamente constantes até a amostra de 250°C, a partir da qual surge um aumento relativamente brusco dos valores. Relacionando estes resultados com medidas de área específica (item b. a seguir) A através da fórmula do diâmetro da partícula:

$$d = \frac{6}{\rho A} \quad (3.4)$$

confirma-se o processo de crescimento que ocorre para temperaturas na região 220°C-250°C.

b. Área Específica

Depois do processo de termólise efetuado nas amostras de HAcFe , determinou-se a área específica com os resultados da figura 3.14. O elevado valor da área específica inicial decresce rapidamente até atingir um patamar estacionário, em torno de 300°C. Este comportamento é uma indicação de crescimento da partícula até um determinado valor (270°C-280°C), após o qual o tamanho médio tende a estabilizar-se. As partículas cristalinas resultantes são, então, maiores do que as amorfas precursoras.

c. Análise Química

Determinações de análise elementar são básicas para estabelecer-se o grau de pureza do material produzido, magnetita, sendo que outros óxidos podem ser formados simultaneamente.

O hidróxido acetato foi aquecido em atmosfera de nitrogênio por algumas horas e a determinação do conteúdo de Fe foi feita tomando-se alíquotas a vários tempos. Encontrou-se que as concentrações de Fe(II) e Fe(III) no sólido aumentam abruptamente na primeira hora. A concentração de Fe_{total} atinge um nível constante antes que aquela do Fe(II), indicando que alguma redução ocorre mesmo depois da perda da maioria dos voláteis. Temperaturas de aquecimento mais baixas dão desvios maiores de estequiometria do que temperaturas mais altas, tanto para Fe(II) como para Fe(III). No caso particular de uma amostra aquecida por 8 horas a 382°C encontraram-se valores de: Fe(II)=22.5% e Fe_{total} =72.1%. Os valores esperados para a magnetita são Fe(II)=24.1% e Fe_{total} =72.4%; para maghemita e hematita Fe_{total} =69.9%. A diferença entre os valores encontrados e esperados pode-se atribuir à remoção incompleta de materiais voláteis e à substituição parcial de Fe(III) por Fe(II).²⁵

d. Raios-X

Os difratogramas de Raios-X resultantes estão mostrados na figura 3.15. Eles foram obtidos usando um difratômetro Phillips PW1140.

As amostras aquecidas de 173°C a 228°C não apresentam linhas de difração discretas. A partir de 238°C pode-se notar o início de uma forma de linha característica, indicando o começo da cristalização do material. As linhas eventualmente tornam-se mais intensas nas amostras aquecidas a temperaturas mais altas.

O difratograma para a amostra tratada a 435°C identifica-a como magnetita, por comparação com dados da literatura.²⁵

Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)
225	3.4
232	3.5
240	3.4
250	3.3
260	3.8
280	4.0
325	5.3

Tabela 3.3

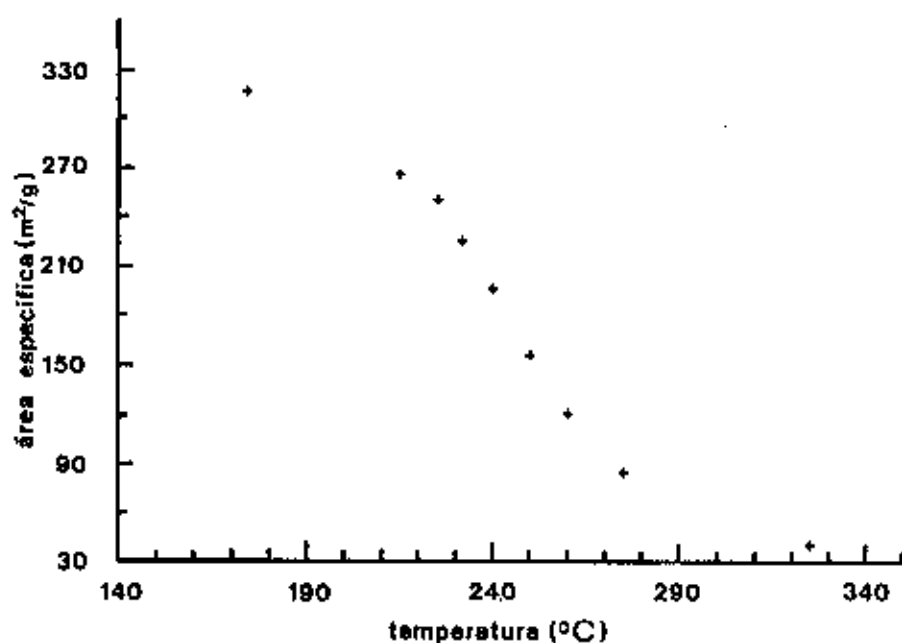


Fig. 3.14 Comportamento da área específica em função de temperatura de aquecimento.

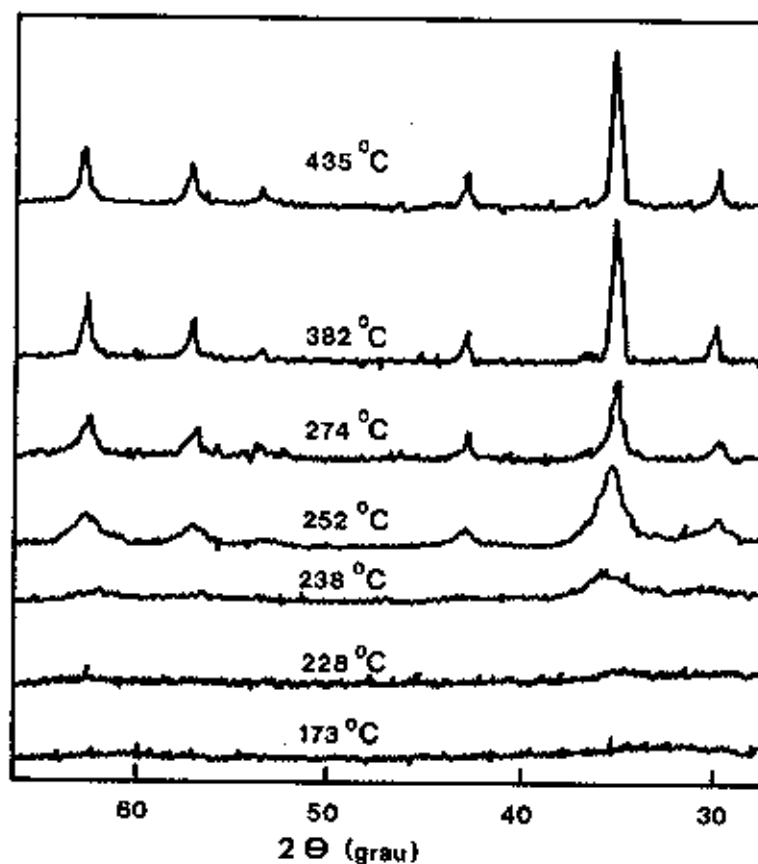


Fig. 3.15 Difrátogramas de Raios-X para várias temperaturas do processo termolítico.

3.4.4 Cálculo da Constante de Anisotropia

Na região 220°C-250°C os diâmetros estimados para as partículas são da ordem de algumas dezenas de angstroms (tabela 3.4) e a ocorrência de partículas magnéticas já é observada nessa região (apesar de não ser ainda em grande quantidade). Por isso podemos supor um comportamento superparamagnético para as partículas nessa região, considerando-se cada partícula ultra-fina como um domínio magnético(Néel³²). No superparamagnetismo, flutuações térmicas dão um comportamento tipo paramagnético para as partículas ferromagnéticas. O afinamento da linha de ressonância, observado na região 220°C-250°C, é típico de partículas superparamagnéticas com³⁰

$$\Delta H = (4K/M)e^{-2KV/k_B T} \quad , \quad (3.5)$$

onde K é a constante de anisotropia, V é o volume da partícula, k_B é a constante de Boltzmann, M a magnetização e T a temperatura de obtenção do espectro (ambiente).

A expressão acima pode ser transformada em :

$$(3.6) \quad \ln \Delta H = \ln(4K/M) + (-2KV/k_B T) \quad .$$

Num gráfico mono-log da largura de linha ΔH em função do volume da partícula V obtém-se, então, uma reta cujo coeficiente angular é o fator $-K/k_B T$ e, sendo o valor de T constante, obtém-se a constante de anisotropia K.

Volume médio das partículas

Considerando, como aproximação, uma geometria esférica das partículas, calcularam-se seus volumes simplesmente pela relação:

$$V = d^3 (\pi/6) \quad , \quad (3.7)$$

onde o diâmetro d pode ser estimado através da fórmula:

$$d = 6/A\rho \quad , \quad (3.8)$$

com ρ a densidade e A a área específica.

Com os dados de largura de linha e volume da partícula (tabela 3.4) obteve-se $K=4.6 \times 10^4$ erg/cm³ para as amostras aquecidas entre 220°C e 250°C. Este valor de K aproxima-se muito dos valores relatados por Rogwiller e Kündig²⁹ para partículas de Fe₃O₄ com 134 Å de diâmetro ($K= 5.1 \times 10^4$ erg/cm³) e por Bickford³⁶ para magnetita monocristalina ($K= 1.1 \times 10^5$ erg/cm³), o que reforça a interpretação dada para a evolução das amostras nessa região.

Temperatura (°C)	d (m)	A (m ² /Kg)
215	8.67×10^{-9}	2.94×10^5
225	9.81×10^{-9}	2.60×10^5
232	10.90×10^{-9}	2.35×10^5
240	12.10×10^{-9}	2.10×10^5

Tabela 3.4

3.5 MEDIDAS RME EM AMOSTRAS COM MENOR CONCENTRAÇÃO DE ACETATO

Visando-se uma possível sistemática na caracterização e produção de magnetita com o processo adotado, produziram-se amostras cuja concentração de acetato na preparação foi reduzida de 5% à 2%. O objetivo baseou-se na observação dos mesmos parâmetros estudados em amostras de hidróxido-acetato com 5% de concentração a fim de poder-se fazer uma comparação da síntese em termos de evolução, velocidade do processo, extremos de temperatura, etc. Os resultados estão mostrados nas figuras 3.16 e 3.17.

A figura 3.16 mostra o comportamento da largura de linha RPE em função da temperatura de preparo da amostra (i.e. aquecimento prévio, fora do espectrômetro). Observa-se à semelhança dos resultados do hidróxido-acetato de maior concentração, a presença das tres regiões distintas de temperatura correspondentes às tres fases do material ao longo do processo de síntese.

No final da síntese praticamente todo o material, inicialmente amorfo, transformou-se em policristalino ferrimagnético, e com grande magnetização. Qualitativamente, o comportamento do material nas diferentes regiões de temperatura é o mesmo das amostras com 5% de acetato.

Infelizmente, os aquecimentos disponíveis para as amostras das duas concentrações não nos possibilitam uma comparação quantitativa mais concreta sobre se os dois processos ocorrem em regiões diferentes de temperatura em função do grau de concentração utilizado, ou se um processo é mais rápido do que o outro. Aparentemente, para concentrações de acetato de 2%, as diferentes fases iniciam-se em temperaturas ligeiramente superiores às aquelas para concentrações de 5%.

O comportamento esperado é que para proporções menores de ace-

tato na composição o início da síntese, e , por consequência, das várias fases atravessadas pelo material, deveria ocorrer em temperaturas mais altas já que a liberação dos grupos voláteis ocorre em menor número. Evidentemente, esse processo teria uma saturação, um limite. Provavelmente, este mecanismo deve ser mais evidente comparando-se concentrações pequenas ($>2,0\%$). Um fator que justifica ulteriormente esta

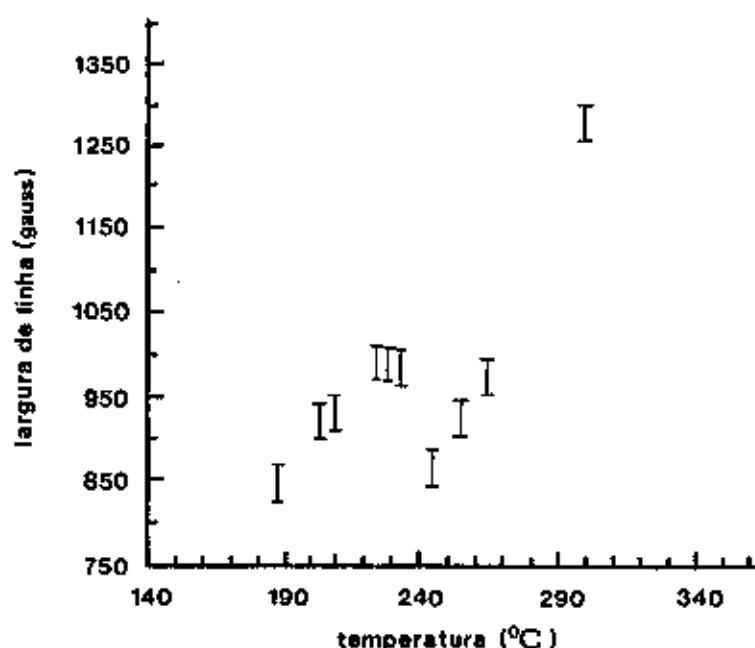


Fig. 3.16 Comportamento da largura de linha RME em função da temperatura para hidróxido acetato com menor concentração (2%).

interpretação é que as amostras produzidas com 5% foram aquecidas às várias temperaturas durante 1 hora, enquanto o tratamento das amostras com 2% de concentração foi feito durante 2 horas.

É possível que a diferença de concentrações não tenha influência sobre a temperatura de patamar que define o início das transformações internas do material. Esta temperatura está ligada ao ponto de liberação dos voláteis envolvidos no processo (no caso mais específico, acetato) independentemente do número existente na composição. Por outro lado, a maior ou

menor presença de sais substituindo as hidroxilas deve causar uma mais lenta ou mais rápida ocorrência das outras fases associadas nas etapas subsequentes a medida que mais ou menos voláteis participam da reação.

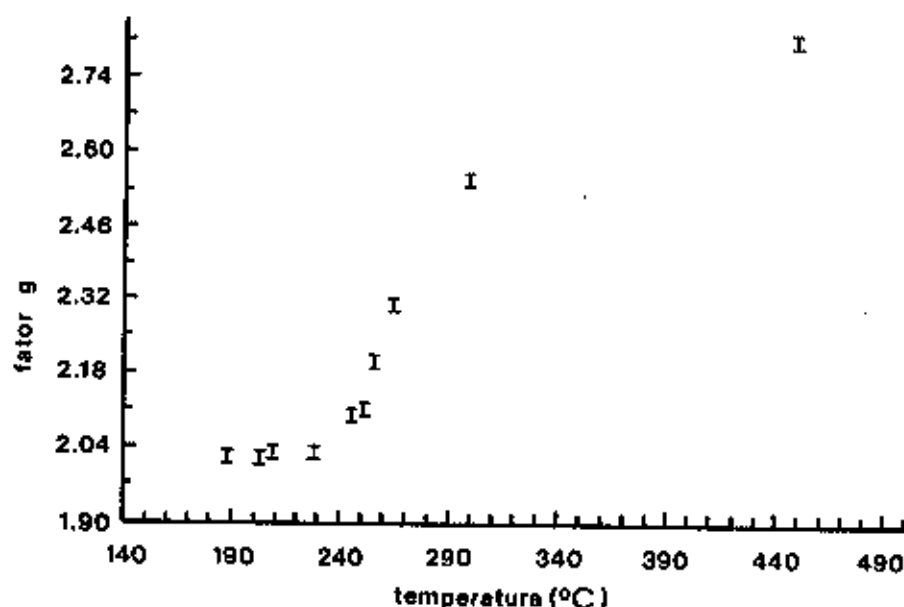


Fig. 3.17 Comportamento do fator-g em função da temperatura para hidróxido acetato produzido com menor concentração (2%).

3.6 MEDIDA RME EM HIDRÓXIDO-CLORETO DE FERRO

Objetivando-se o estudo sistemático de hidróxossais amorfos de ferro (III), realizaram-se medidas de espectros RPE em amostras de hidróxido-cloreto. Na composição do hidróxido, o cloreto entra em lugar de algumas hidroxilas da mesma forma que o acetato para as outras amostras (Figura 2.1). Os resultados estão reportados na tabela 3.5 e fig. 3.18 para hidróxido-cloreto de ferro tratado termicamente a várias temperaturas, fora da influência do campo magnético.

Eles mostram um comportamento semelhante aquele exibido pelo hidróxido acetato. Infelizmente, a ausência de pontos experimentais na faixa 200-260°C não permite traçar uma curva resolvida, mas é possível observar uma evolução de valores de largura de linha RPE caracterizando as três regiões de temperatura já ilustradas na apresentação dos resultados das amostras de hidróxido-acetato.

Pode-se notar um alargamento inicial da linha até o valor de 200°C. No hidróxido-acetato esta região corresponderia à fase de mobilidade iônica do Fe^{3+} que, com o aumento da difusão de massa, encontra acesso a um número maior de sítios.

Na faixa seguinte entre 200°C e 260°C, embora não seja disponível um número mais relevante de dados, é possível extrapolar um subsequente afinamento da largura de linha. Esta faixa, no hidróxido-acetato, equivale à região de superparamagnetismo das partículas de magnetita em processo de formação.

Finalmente, observa-se para as temperaturas mais altas o sucessivo alargamento de ΔH . Esta última é a fase ferromagnética do hidróxido-cloreto onde o processo de cristalização encontra-se na etapa final e a magnetita é sintetizada. Para o caso do hidróxido-cloreto também foi comprovada a formação de magnetita no térmico da termólise.

Estes resultados indicam que é possível a síntese de magnetita através da utilização de outro tipo de sal na composição do hidróxido, neste caso, o cloreto.

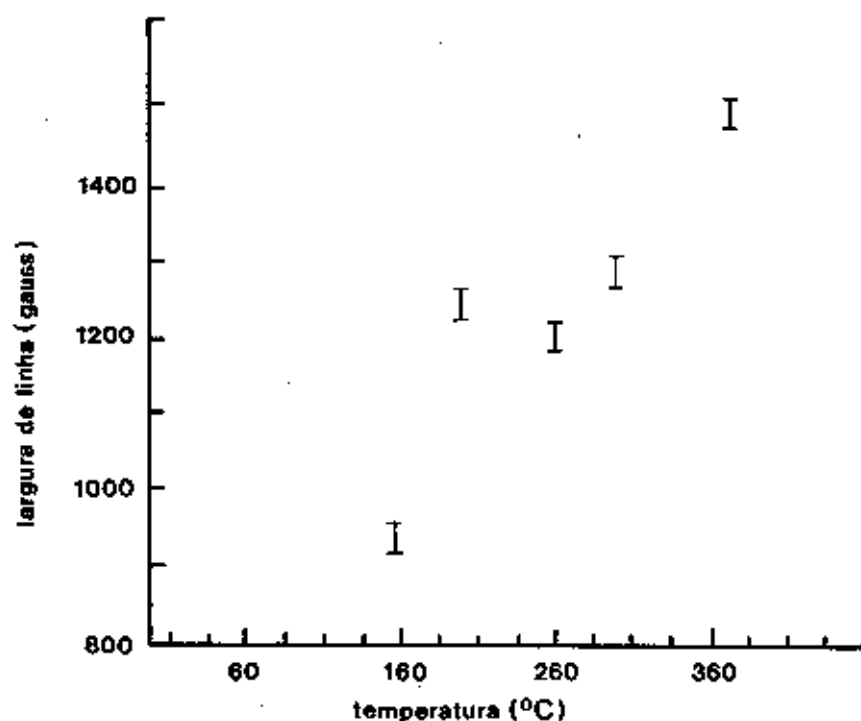


Fig. 3.18 Comportamento da largura de linha RME em função da temperatura para hidróxido cloreto de Ferro III.

Temperatura (°C)	Largura de Linha (Gauss)
160	932
200	1240
260	1200
300	1290
360	1500

Tabela 3.5

3.7 EVOLUÇÃO TEMPORAL DAS AMOSTRAS

O envelhecimento de algumas das amostras de hidróxido acetato de ferro preparadas pelo MÉTODO B foi acompanhado durante o prazo integral de mais de um ano.

Na figura 3.19 está mostrado o comportamento para amostras tratadas a 195, 215, 225, 232°C, ou seja, em temperaturas relativamente baixas para as quais o processo de formação de cristalites da magnetita encontra-se em fase pouco avançada. Para as amostras com valores de temperatura maiores o forte aumento da magnetização, e a consequente impossibilidade do controle adequado na massa para as medidas RPE, levou a resultados aleatórios e não conclusivos para a análise do envelhecimento.

Observa-se das figuras que o processo de oxidação sofrido pelo hidróxido acetato de ferro em contato com o ar (as amostras foram mantidas em vidros com normais tampas de plástico) por um tempo relativamente longo, causou uma gradativa diminuição nos valores de largura de linha dos espectros cuja tendência, na parte final, é de manter um valor constante. Isto pode ser uma indicação da existência, nas partículas dentro do material, de um reordenamento magnético devido à oxidação que, eventualmente, chega a saturar. Possivelmente a oxidação contribui na diluição dos íons Fe^{3+} , diminuindo a ação da interação entre os mesmos com o consequente afinamento da linha. Este comportamento também foi encontrado previamente com amostras que tinham sido preparadas através do MÉTODO A.

CAPÍTULO 4

Discussões

4.1 INTRODUÇÃO

No presente trabalho estudamos a passagem de um sólido amorfo paramagnético para um sólido cristalino ferrimagnético.

O material original, hidroxossal de ferro III (em especial hidroxoacetato), é um sólido amorfo obtido por coprecipitação, onde a velocidade de reação dos reagentes é maior do que a de cristalização.

As transformações ocorridas no material por processo termolítico foram monitoradas com o emprego da Ressonância Magnética Eletrônica e da Fotoacústica. Assim, condições importantes para as transformações foram identificadas e discutidas. Entre elas, a existência de um patamar de temperatura para o desencadeamento do processo, a mobilidade dos íons, processo de coalescência e crescimento das partículas, etc. As técnicas utilizadas permitiram a observação de estágios iniciais dos processos como, por exemplo, os primórdios da grande difusão de massa e os da orientação magnética.

Os resultados apresentados no Capítulo 3 são agora discutidos neste capítulo em termos das citadas transformações ocorridas no material original pela termólise.

4.2 RESULTADOS DA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA ELETRÔNICA

Os resultados descritos nos capítulos anteriores apresentaram diversos aspectos relativos ao estudo da síntese de material magnético (magnetita) através do processo termolítico sobre composições amorfas de hidroxossais de ferro III.

Embora comumente encontrados na natureza ou produzidos no laboratório, o comportamento físico-químico dos hidroxossais de ferro não cristalinos tem sido pouco investigado na fase de sólido precipitado.

Os resultados relativos às investigações efetuadas no material através da técnica de Ressonância Magnética Eletrônica podem resumir-se em alguns aspectos fundamentais.

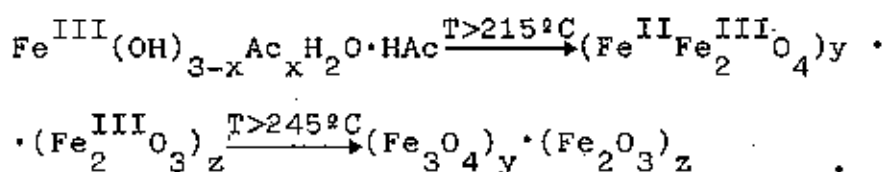
Observou-se que a ausência, na matriz composicional, de algum tipo de sal não desencadeia o processo de síntese do material magnético. Parâmetros quantitativos como largura de linha do espectro de ressonância, valores do fator espectroscópico de "splitting" e intensidade do espectro não apresentam variações que possam caracterizar mudanças estruturais no material. De fato, após aquecimentos de longa duração não observam-se alterações nas propriedades magnéticas das amostras. Por outro lado, usando-se o sal acetato na produção do hidróxido de ferro, os resultados mostram variações significativas nessas propriedades. Amostras de hidróxido-cloreto de ferro mostraram comportamento semelhante, mostrando-se viáveis para o processo de síntese. Com a termólise efetuada no material em processos isotérmicos (temperatura fixa) é possível identificar a ocorrência de mudanças internas assim como a existência de um patamar de temperatura que define o extremo após o qual inicia-se o processo de síntese da magnetita. Para muitos sólidos não cristalinos identifica-se uma temperatura de transição vítrea T_g que é uma impor-

tante característica para polímeros e vidros inorgânicos. A taxa de cristalização de um sólido é desprezível abaixo de T_g mas atinge valores altos acima dela porque o aumento da mobilidade de íons e moléculas permite a difusão de massa com relativo crescimento de partícula e cristalização. Os resultados experimentais apresentados indicam que entre 190°C e 195°C encontra-se a temperatura de transição para a qual os íons sólidos estão suficientemente móveis para iniciar transferência de massa dentro do sólido. Ocorrem, então, reações químicas e reorganização iônica com consequente cristalização. Medidas de área específica comprovam que nesta faixa de temperatura as partículas de hidróxido-acetato de ferro crescem. É importante salientar que este patamar de temperatura não pode ser confundido com a temperatura de transição vítrea T_g porque, no caso deste processo de síntese de magnetita, são detectadas mudanças químicas no material, fato inexistente no processo de transição vítrea. Com a termólise efetuada por um período prolongado observa-se a existência de tres fases na transformação do material comparando paralelamente resultados de largura de linha, fator-g e intensidade RME em função do tempo de aquecimento, os dois últimos caracterizando principalmente a transição para-ferromagnética.

Resultados do processo termolítico em processos isocronos (tempo fixo) permitiram o estudo do comportamento em função de temperatura de preparo das amostras. Observam-se, também, as tres regiões distintas (de temperatura) para a largura de linha RME. Uma de alargamento inicial, entre 150°C e 215°C aproximadamente, na qual o aumento da temperatura causa o aumento de mobilidade e os íons presentes acessam mais sítios, diferentes aos disponíveis inicialmente na fase vítrea. A saída de voláteis, em particular de acetato, cria espaços no interior do material, fato que contribui para o aumento da difusão de massa nessa região inicial de tratamento térmico

do material. Outra região, aquela entre 215°C e 240°C aproximadamente, é caracterizada pelo comportamento superparamagnético das partículas. A fase superparamagnética distingue-se por dois aspectos principais: as partículas possuem diâmetros de algumas dezenas de angstroms (são ultra-finas) e exibem propriedades magnéticas. Medidas de tamanho de partícula por área específica e difratogramas de raio-x acusaram respectivamente diâmetros de poucas dezenas de angstroms (entre 90 Å e 120 Å) e o início de formação de cristalites de magnetita. Estes fatores classificam a região em questão como superparamagnética e, como prevê a teoria para esta situação, observa-se que para o aumento do volume das partículas corresponde o afinamento da largura de linha dos espectros RME. Na última região, acima de 240°C, observa-se o aumento drástico nos valores de ΔH delineando, desta forma, a forte ordenação magnética devida ao grande aumento de cristalites de magnetita produzidos enquanto o material passa para a fase ferromagnética. A magnetita (Fe_3O_4) é uma ferrita com estrutura cúbica à temperatura ambiente e, sendo uma composição estequiométrica ($\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-}$) ($\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-}$), apresenta íons de ferro nas duas valências. A célula unitária contém 56 íons, 24 dos quais são de ferro e o resto oxigênio. Metade dos íons $3+$ ocupa sítios tetrahédricos (cada íon cercado por 4 oxigênios). A outra metade dos Fe^{3+} e todos Fe^{2+} encontram-se em sítios octahédricos (cada íon está cercado por 6 oxigênios)³⁷. O mecanismo de relaxação que pode justificar a largura da ressonância na fase ferromagnética (e portanto, o alargamento de linha à medida que durante o processo termolítico vamos obtendo aumento da parte cristalina em relação à parte amorfa da substância inicial) sugere-se como análoga aquela que propõe-se para a ferrita de níquel que contém pequena quantidade de íons divalentes de ferro em sítios octahedrais (que no caso substituem íons Ni^{2+}).^{38,39,40} Os íons Fe^{2+} criam, nos sítios octahedrais, um forte canal através do qual a energia pode relaxar transmi-

tindo agitação para as vizinhanças. Isso ocorre porque os íons Fe^{2+} têm um elétron a mais que os íons Fe^{3+} . Esses elétrons ficam "livres" para moverem-se entre os íons de ferro na "sub-rede" octahedral. Quando a direção da magnetização muda esses "elétrons livres" alinham-se no sentido de minimizar a energia livre do sistema. Então, temos uma nova contribuição para a anisotropia magnética, pois, a energia livre fica dependente da direção de magnetização. Isto significa que um momento de força adicional vai agir sobre a magnetização. Como o rearranjo dos elétrons livres ocorre atrasado em relação às mudanças na magnetização há uma transferência de energia de oscilação de magnetização para as vizinhanças (rede), através dos elétrons livres, alargando a linha. Apesar deste mecanismo ter sido proposto para o caso de monocristal ele pode contribuir para explicar ΔH neste caso dado que, ao passar para policristalino, deve haver uma contribuição adicional à largura. Ainda relativamente a este processo, na medida em que a termólise desenvolve-se há um incremento de fase cristalina (e portanto a redução para Fe^{2+} amplia-se) e uma consequente diminuição de fase amorfa (onde apenas Fe^{3+} está presente). O aumento gradativo de Fe^{2+} aumenta a quantidade dos "elétrons livres" o que favorece o alargamento da linha pelo mecanismo proposto. Presume-se que a redução observada pode ser associada com as perdas do acetato. Dois mecanismos de redução podem produzir o óxido amorfo $\text{Fe(II)}-\text{Fe(III)}$ que, em temperaturas mais altas, sofre a cristalização: 1.) ligações acetato-ferro podem experimentar termólise resultando em espécies reduzidas que interagem com ferro (III); 2.) radicais $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} = \text{O}$ são liberados deixando elétrons em excesso no sólido e, consequentemente, substituição de íons Fe(III) por íons Fe(II) . O evento pode-se separar da seguinte maneira:²⁵



É possível também observar a mudança de fase para-ferromagnética analisando os resultados do fator-g, cujo desvio do valor 2.0 na evolução a partir de 240°C demonstra como, com o considerável aumento de cristalização, o acoplamento spin-spin causa a precessão em torno de um eixo cristalino preferencial que não representa mais a direção do campo magnético externo. Similarmente, o comportamento da intensidade confirma a prevalência da taxa de orientação magnética a partir de 240°C quando o material entra na fase final de síntese. Observe-se que, até o ponto em que acompanhamos a evolução do material com a temperatura de tratamento, a intensidade do sinal ferromagnético mostrou-se mais de mil vezes maior do que a intensidade do sinal na fase paramagnética.

4.3 RESULTADOS DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA

Paralelamente, medidas de difusividade térmica obtidas através da técnica da Espectroscopia Fotoacústica mostraram-se sensíveis às transformações ocorridas no material, acompanhando o comportamento observado na RME. A expressão $\alpha = k/\rho C$, com k a condutividade térmica, C o calor específico e ρ a densidade, é útil para a interpretação da evolução da difusividade térmica α . O aumento nos valores da difusividade térmica para as amostras aquecidas entre 215°C e 240°C atribue-se ao aumento de condutividade térmica do material. Nesta região, como é também deduzido pelos resultados de área específica e raio-x, as partículas estão crescendo e cristalizando. Um sólido cristalino possui uma condutividade térmica maior do que um amorfo e partículas maiores oferecem menores dificuldades à condução de calor. Acima de 240°C o ordenamento dos cristalitos está em estado acelerado até um eventual nível de saturação, ao mesmo tempo que a taxa de cristalização é alta. Isto faz com que o calor específico e a condutividade aumentem balanceando a razão k/c na relação $\alpha = k/\rho C$. O decréscimo da difusividade é, então, atribuído ao aumento na densidade ρ das amostras, como é de fato comprovado pelos resultados. Permanecendo, então, k/c aproximadamente constante, o constatado aumento de 60% na densidade corresponderia a uma diminuição de 40% na difusividade térmica. De fato, a diminuição de α nesta região de temperatura é de aproximadamente 40% de acordo com as medidas realizadas.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Perspectivas

Este trabalho teve como desenvolvimento central a utilização das técnicas de Ressonância Magnética Eletrônica e da Espectroscopia Fotoacústica para o acompanhamento e a caracterização das transformações que sofrem hidroxossais amorfos de ferro (III) submetidos a aquecimento térmico. Mais especificamente, estudou-se o processo de síntese da magnetita a partir da termólise do hidróxido-acetato de ferro. Definiram-se várias características referentes a este processo de síntese:

- a. a existência de um limiar no valor da temperatura de aquecimento após o qual inicia-se o processo de transformação ligado à síntese;
- b. a presença de tres regiões distintas, na temperatura de preparação; definindo fases diferentes do material relacionadas a crescimento de partícula, cristalização e ordenamento magnético. Estas tres regiões foram estudadas analisando resultados de largura de linha, intensidade de espectros RME, valores do fator-g e medidas de difusividade térmica;
- c. obtenção de resultados semelhantes usando-se outro tipo de sal (cloreto), e resultados para concentrações diferentes de acetato;
- d. observou-se um comportamento determinado para a largura de linha RME em função do envelhecimento do material estudado.

Paralelamente, os resultados foram auxiliados com medidas de outras técnicas efetuadas fora do laboratório.

Medidas de densidade, área específica e análise química caracterizaram o material em termos de tamanho de partícula e composição Fe (II) / Fe (III). Difrátogramas de raio-x foram fundamentais para o acompanhamento da cristalização e a identificação da magnetita.

As técnicas de RME e da Fotoacústica aplicadas mostraram-se bastante adequadas para acompanhar o processo de síntese do material magnético desde suas etapas iniciais, explicando eventos e indicando rumos.

A importância desse processo alternativo de obtenção de materiais magnéticos e a adequação das técnicas utilizadas no seu estudo sugerem a continuidade de investigações nessa área. As etapas a serem seguidas envolvem variações no processo de produção que já foram abordadas em parte no presente trabalho, como o uso de outros tipos de sais (fosfato, cloreto) e percentagens diferentes dos sais na composição dos hidróxidos. É necessário, também, o estudo das propriedades magnéticas do material sintetizado. Para que seja possível prosseguir o estudo poderá ser utilizada a detecção fotoacústica de ressonâncias para amostras extremamente magnetizadas cuja análise por RME convencional torna-se bastante difícil. Essas atividades estão tendo sequência no laboratório onde realizei meu trabalho de tese.

Referências

1. E. Zavoisky, *J. Phys. U.S.S.R.*, 9, 211 (1945).
2. J.H. Van Vleck, Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford: University Press, 1932.
3. J.H.E. Griffiths, *Nature*, 158, 670 (1946).
4. W.A. Yager, R.M. Bozorth, *Phys. Rev.*, 78, 449 (1950)
5. C. Kittel, *Phys. Rev.*, 73, 155 (1948).
6. C. Kittel, *Phys. Rev.*, 71, 270 (1947).
7. J.H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 78, 266 (1950).
8. A. Abragam, M.H.L. Pryce, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A205,135 (1951).
9. A. Abragam, B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press - Oxford (1970).
10. R.P. Penrose, *Nature (London)*, 163, 992 (1949).
11. C.J. Gorter, *Physica*, 14, 504 (1948)
12. A. Rosencwaig, *Adv. Electron. Electron Phys.*, 46, 207 (1978).
13. A.G. Bell, *Am. J. Sci.*, 120, 305 (1880).
14. M. Ganzarolli, O. Pessoa Jr., H. Vargas, F. Galembeck, *J. Appl. Pol. Sci.*, 35, 1791 (1988).
15. J.W. Neri, O. Pessoa Jr., H. Vargas, F.A.M. Reis, A.C. Gabrielli, L.C.M. Miranda, C.A. Vinha, *Analyst*, 112, 1487 (1987).
16. A.C. Bento, H. Vargas, M.M.F. Aguiar, L.C.M. Miranda, *Phys. Chem. Glasses*, 28, 127 (1987).
17. A. Rosencwaig, *Optics Communic.*, 7(4), 305 (1973).
18. A. Rosencwaig, A. Gersho, *Science*, 190, 556 (1975).
19. A. Rosencwaig, *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.*, 9, 31 (1980)

20. A. Rosenowalg, A. Gersho, J. Appl. Phys., 47(1), 64 (1976).
21. F.A. McDonald, G.C. Wetsel Jr., J. Appl. Phys., 49, 2313 (1978).
22. G. Rousset, F. Lepoutre, L. Bertrand, J. Appl. Phys., 54, 2383 (1983).
23. N.F. Leite, N. Cella, H. Vargas, L.C.M. Miranda, J. Appl. Phys., 61, 3023 (1987).
24. E.A. Pinheiro, P.P. Abreu Filho, F. Galembeck, E.C. Silva, H. Vargas, trabalho apresentado ao 7º CBECIMAT, UFSC (Dezembro 1986).
25. P.P. Abreu Filho, E.A. Pinheiro, F. Galembeck, L.C. Labaki, *Reac. of Solids*, 3, 241 (1987).
26. T. Castner Jr., G.S. Newell, W.C. Holton, C.P. Slichter, *Jour. Chem. Phys.*, 32(3), 668 (1960).
27. E.A. Harris, *Phys. and Chem. of Glasses*, 28(5), 196 (1987).
28. G. Kordas, H.J. Oel, *Phys. and Chem. of Glasses*, 25, 376 (1984).
29. P. Roggwiller, W. Kündig, *Sol. St. Comm.*, 12, 901 (1973).
30. F. Galembeck, N.F. Leite, L.C.M. Miranda, H.R. Rechenberg, H. Vargas, *Phys. Stat. Sol.*, 60, 63 (1989).
31. V.K. Sharma, F.J. Waldner, J. Appl. Phys., 48, 4298 (1977).
32. L. Néel, *Ann. Géophys.*, 5, 99 (1949).
33. W.F. Brown Jr., *Phys. Rev.*, 130, 1677 (1963).
34. T.K. McNab, R.A. Fox, J.F. Boyle, J. Appl. Phys., 39(12), 5703 (1968).

35. L.F. Perondi, L.C.M. Miranda, J. Appl. Phys., 62, 2955 (1987).
36. R.L. Bickford Jr., Phys. Rev., 78, 449 (1950).
37. M.A. Omar, Elementary Solid State Physics. Principles and Applications, Addison - Wesley Pub. Co. Inc., 1978.
38. J.K. Galt, W.A. Yager, F.R. Merrit, Phys. Rev., 93, 1119 (1954).
39. A.M. Clagston, Bell Syst. Tech. J., 34, 739 (1955).
40. S.V. Vonsovskii, Ferromagnetic Resonance, Pergamon Press, 1966.
41. V. Kozhykharov, H.J. Oel, B. Camara, Glastech. Ber., 54(9), 292 (1981).
42. M.H.L. Pryce, K.W.H. Stevens, Proc. Phys. Soc. A, 63, 36 (1950).