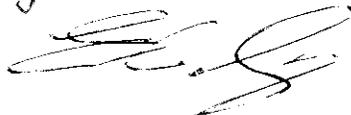


Este exemplar corresponde à redação final  
da tese de mestrado defendida pela aluna  
Larissa Lima do Espírito Santo e aprovada  
pela Comissão Julgadora.

28 de agosto de 1995



**MONITORAMENTO DA  
PREPARAÇÃO E  
CARACTERIZAÇÃO DE  
SILICATOS ZEOLÍTICOS POR  
RESSONÂNCIA MAGNÉTICA E  
ESPECTROSCOPIA  
FOTOACÚSTICA**

(19/1059)

Orientanda: Larissa Lima do Espírito Santo

Orientador : Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva

Tese de mestrado apresentada ao  
Instituto de Física Gleb Wataghin,  
Universidade Estadual de Campinas

Campinas - Agosto / 1995

m

UNIDADE	IF
N.º CHAMADA:	7/UNICAMP
	65m
V.	Ex
TOMBO BC/	28605
PROC.	667196
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	19-05-96
N.º CPD	

CM-00092512-6V

IF/1037

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Es65m

Espírito Santo, Larissa Lima do  
Monitoramento da preparação e caracterização de silicatos zeolíticos por ressonância magnética e espectroscopia fotoacústica / Larissa Lima do Espírito Santo. -- Campinas, SP : [s.n.], 1995.

Orientador: Edson Corrêa da Silva.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Zeolitos. 2. Catalisadores. 3. Cromo.  
I. Silva, Edson Corrêa da. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

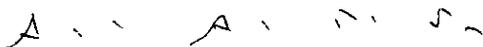
**PARECER DE APROVAÇÃO**  
**DEFESA DE TESE DE MESTRADO**  
***LARISSA LIMA DO ESPÍRITO SANTO***

DATA: 17.08.95

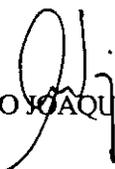
BANCA EXAMINADORA:



- Prof. Dr. EDSON CORRÊA DA SILVA (Orientador)



- Prof. Dr. ANTONIO ALBERTO RIBEIRO FERNANDES



- Prof. Dr. EDUARDO JOAQUIM DE SOUZA VICHI

Aos meus pais  
Kleber e Isa

## Agradecimentos

A todo o pessoal do grupo de Ressonância e Fototérmica pelo carinho e pela amizade. É raro encontrar pessoas tão especiais como essas, e nesses dois anos de convivência além de aprender muito sobre a minha profissão pude aprender muito também sobre a vida com cada uma delas.

- ♦ Ao Professor Edson pela orientação, pela amizade e pelo carinho.
- ♦ Ao Professor Mansanares pelo carinho e pela constante disponibilidade em “dar uma mãozinha”.
- ♦ Ao Professor Flávio Gandra pelos conselhos certos e pela amizade.
- ♦ A Dináh, pelo carinho e amizade e pela constante colaboração.
- ♦ Aos meus companheiros de grupo, Paulo, Alexandre, Geras e Luís Carlos, pela alegria e descontração que foi nossa convivência.
- ♦ Aos mais jovens do grupo, Laura e Gustavo pela força.
- ♦ Ao pessoal do grupo “lá de cima” (Ligas e Metais), Medina e Lobato, pelo bate-papo agradável e pela amizade.
- ♦ Ao grupo do professor Vich pela preparação das amostras, em especial ao aluno Fernando Henrique, que sempre se mostrou prestativo, esclarecendo minhas dúvidas a respeito da síntese das amostras.
- ♦ A uma pessoinha muito especial, Claudio Mazzali.
- ♦ Ao CNPq e a CAPES, pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Os químicos de materiais têm colocado um esforço na síntese, na caracterização e no estudo de aplicações de materiais onde silício é total ou parcialmente substituído em posições de rede por íons de metais de transição. A substituição de silício por íons como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e outros não é fácil devido às diferenças nos raios iônicos, todavia os estudos desses materiais e as tentativas da sua produção são significativos devido à importância que têm nas atividades catalíticas em reações de conversão de hidrocarbonetos.

Neste trabalho aplicamos a Ressonância Paramagnética Eletrônica e a Espectroscopia Fotoacústica na investigação de cromossilicatos cristalinos zeolíticos. As amostras, obtidas com a incorporação de cromo, em sítios da estrutura ou fora dela (neste caso provavelmente ligados a átomos de oxigênio formando óxidos), são de grande interesse na medida em que, com elas, é possível desenvolver novos catalisadores com novas propriedades. A aplicação daquelas técnicas é muito adequada na medida em que fornece informações sobre a distribuição dos íons pelos diversos sítios no sólido e sobre os seus estados de oxidação. Essas informações são essenciais no estabelecimento do material como um catalisador. Por outro lado tais técnicas são muito adequadas para prestar informações para esse tipo de amostra, na forma de pós espalhadores, sem que se precise de preparações especiais para ela.

Para amostras como-preparadas e submetidas à calcinação pudemos detectar a presença dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ . As bandas de absorção óptica foram obtidas através da Espectroscopia Fotoacústica: três bandas de campo ligante do  $\text{Cr}^{3+}$  e duas bandas de transferência de carga do  $\text{Cr}^{6+}$ . Os experimentos de RPE permitiram acompanhar a evolução da concentração dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  e discutir sua localização na estrutura da amostra. Com o método de resolução de espectros na fase (por Fotoacústica) foi possível separar as contribuições dos dois íons de cromo ao espectro e estimar os tempos de relaxação de suas bandas. Com nossa metodologia foi possível acompanhar o comportamento dos materiais, mesmo nas etapas iniciais de sua preparação, e quando submetidos a processos químicos e térmicos. Finalmente, como exemplificação de aplicação, utilizamos a metodologia para acompanhar o comportamento das amostras em atividade catalítica em um processo de conversão  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ .

Em conclusão, pudemos, com o trabalho desta tese, dar informações adicionais valiosas para os químicos envolvidos na síntese e na obtenção das propriedades dos cromossilicatos zeolíticos.

## ABSTRACT

The newest effort in the chemistry of zeolites is the synthesis, characterization and applications of materials where silicon in the conventional lattice are completely or partially replaced isomorphously by other elements from transition metal group. Substitution of ions such as  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and others into the zeolite framework is not easy owing to their differences in ionic radii to silicon. However the importance of the produced materials are very clear in the areas of catalytic activity in reactions of hydrocarbon conversion justifying strongly its investigations. In this work we have applied Electron Paramagnetic Resonance and Photoacoustic Spectroscopy to the investigation of crystalline zeolitic chromosilicalite. The samples, obtained with chromium incorporation, the chromium ions being located both at silicon sites in the lattice and outside the silicon skeleton (in this case probably linked to oxygen atoms to form oxides), are of great interest since new catalysts with new properties can be designed with them. The application of those techniques is very suitable as they allow informations on the chromium site distribution in the solid and the oxidation state of the ions. These are very crucial informations to establishing the chromosilicalite activity as a catalyst. By the other hand the techniques are very suitable to give informations of such powdered scattering samples without any special preparation.

Two oxidation states (+3 and +6) for the chromium ions were detected in samples as-prepared and calcined one. The optical absorption bands were obtained using the Photoacoustic Spectroscopy: the three ligand field bands for  $\text{Cr}^{3+}$  and the two charge transfer bands for  $\text{Cr}^{6+}$ . The EPR measurements permitted monitoring the  $\text{Cr}^{3+}$  concentration evolution and discussing its site location in the sample. Using the phase-resolved photoacoustic method we could separate the contributions of both chromium ions to the spectra and estimate its relaxation times. Following the methodology we could monitor the behavior of the samples even in its earlier stages of preparation and when submitted to chemical and thermal process. To be illustrative we have used the methodology to follow the behavior of the samples in catalytic activity in a  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$  conversion process.

In conclusion, we could give valuable additional informations for the chemists concerning the zeolitic chromosilicalite synthesis process with our methodology.

# Conteúdo

<b>1 Espectroscopia Fotoacústica e Ressonância Paramagnética Eletrônica: Fundamentação Teórica.....</b>	<b>1</b>
1.1 Introdução.....	1
1.2 Espectroscopia Fotoacústica Aplicada a Sólidos.....	2
1.2.1 Mecanismos de Geração do Sinal Fotoacústico.....	4
1.2.2 A Equação de Difusão Térmica.....	4
1.2.3 Relaxação Lenta.....	8
1.3 Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	10
1.3.1 Introdução.....	10
1.3.2 Descrição Clássica do Fenômeno.....	10
1.3.3 Descrição Quântica do Fenômeno.....	13
1.3.4 O Sinal RPE.....	13
1.3.5 A Hamiltoniana de Spin.....	14
<b>2 Teoria de Campo Ligante.....</b>	<b>17</b>

2.1	Introdução.....	17
2.2	Fundamentação Teórica.....	17
2.2.1	O Potencial Ligante.....	18
2.2.2	Aproximação de Campo Fraco.....	20
2.2.2.1	Íon $d^1$ em um Campo Ligante Oh.....	21
2.2.2.2	Íon $d^2$ em um Campo Ligante Oh.....	23
2.2.3	Aproximação de Campo Forte.....	25
2.2.3.1	Diagrama de Tanabe-Sugano Para a Configuração $3d^3$ .....	26
<b>3</b>	<b>Preparação de Amostras, Montagens e Métodos Experimentais.....</b>	<b>28</b>
3.1	Introdução.....	28
3.2	Método de Preparação de Amostras.....	31
3.2.1	Procedimento de Síntese.....	31
3.3	Montagens Experimentais.....	31
3.3.1	Montagem Experimental em Fotoacústica.....	31
3.3.2	Montagem Experimental em RPE.....	33
3.4	Métodos Experimentais.....	34
3.4.1	Métodos Experimentais em Fotoacústica.....	34
3.4.1.1	Método de Separação dos Espectros na Fase do Sinal Fotoacústico.....	34
3.4.1.2	Método de Determinação do Tempo de Relaxação não Radiativa.....	35

3.4.2 Métodos Experimentais em RPE.....	36
3.4.2.1 Método de Análise do Espectro de Pó.....	36

<b>4 Resultados Experimentais.....</b>	<b>37</b>
4.1 Introdução.....	37
4.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	37
4.2.1 Calcinação.....	44
4.2.2 Lavagem.....	44
4.3 Espectroscopia Fotoacústica.....	45
4.4 Processo de Conversão $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ .....	52
4.5 Separação de Espectros na Fase.....	55
4.6 Tempo de Relaxação.....	58
<b>5 Conclusões e Perspectivas.....</b>	<b>60</b>
Apêndice A.....	62
Bibliografia.....	75

## Capítulo 1

# Espectroscopia Fotoacústica e Ressonância Paramagnética Eletrônica: Fundamentação Teórica

### 1.1 Introdução

Quando incidimos luz em uma determinada amostra, parte dela pode ser refletida, parte pode ser absorvida e parte pode ser transmitida. No âmbito das técnicas fototérmicas, com as quais trabalhamos, estamos particularmente interessados na parte da energia absorvida pela amostra que, através de algum mecanismo particular de desexcitação, é transformada em calor (efeito fototérmico). Abaixo descrevemos algumas dessas técnicas fototérmicas:

◆ *Efeito Miragem*: Neste tipo de técnica utilizamos dois feixes de laser modulados. O primeiro, conhecido como laser de excitação, incide perpendicularmente à superfície da amostra gerando um gradiente de temperatura, e conseqüentemente de índice de refração, no meio em contato com ela. Então fazemos o segundo laser, chamado laser de prova, incidir paralelamente à superfície da amostra, passando justamente por esta região onde o índice de refração foi alterado. A medida da deflexão sofrida por este feixe nos permite a obtenção direta de parâmetros que caracterizam a amostra do ponto de vista térmico [1].

◆ *Deflexão Fototérmica*: Esse tipo de técnica é semelhante à descrita anteriormente, porém nesse caso os dois feixes de laser incidem perpendicularmente à superfície da amostra. Medimos novamente a deflexão sofrida pelo laser de prova que aqui está relacionada com a deformação sofrida pela amostra devida ao processo de aquecimento [1].

◆ *Lentes Térmicas*: Nesse caso uma lente de perfil gaussiano é criada na amostra devido à variação do índice de refração provocado nesta pela incidência de um laser de excitação. O efeito dessa lente criada é sentido pelo laser de prova, que passa através da amostra e tem sua intensidade detectada. Esse tipo de técnica nos permite medir a variação de caminho óptico sofrida pelo laser e conseqüentemente a variação de índice de refração na amostra [2].

◆ *Ressonância Magnética Eletrônica Modulada Fototermicamente*: Nesse tipo de ressonância fazemos um laser modulado, de alta intensidade, insidir sobre uma amostra gerando uma variação na sua temperatura. Como a componente absorptiva da susceptibilidade magnética depende da temperatura, temos uma mudança na absorção ressonante de microondas, o que

faz com que a potência de microondas refletida oscile coerentemente com o ciclo de modulação [3].

◆ *Espectroscopia Fotoacústica*: Uma radiação modulada, de comprimento de onda conhecido, incide sobre uma amostra situada numa câmara fechada contendo um gás, que pode ser o ar. A absorção de radiação pelo sólido gera uma excitação nos seu níveis internos de energia que, ao decaírem de forma não radioativa, causam um aquecimento periódico local. Através de algum mecanismo particular, ou mesmo da combinação de vários mecanismos, o aquecimento periódico da amostra gera uma onda de pressão no gás em contato com ela, e essa onda de pressão será detetada através de um microfone acoplado à câmara, o que resultará no sinal fotoacústico observado.

A espectroscopia fotoacústica aplicada a sólidos começou a ser estudada a partir de 1973 através de Parker. Posteriormente, Rosencwaig e Gersho[4] desenvolveram as bases teóricas e experimentais do efeito. Esse tipo de técnica se caracteriza pela obtenção de espectros de absorção óptica através de um sinal acústico.

Essa foi a técnica fototérmica por nós empregada no estudo das amostras de cromossilicato zeolítico. Vale mencionar que este tipo de absorção óptica não convencional permite a obtenção de espectros de amostras que sejam opacas e altamente espalhadoras de luz, que é o nosso caso, isso porque somente a radiação absorvida contribui para a geração do sinal acústico.

## 1.2 Espectroscopia Fotoacústica Aplicada a Sólidos

Partindo do modelo de Rosencwaig-Gersho discutiremos a seguir os parâmetros ópticos e térmicos que caracterizam um determinado sólido que, em última análise, serão os responsáveis pelo sinal fotoacústico.

### ◆ Parâmetros Ópticos

$\beta \rightarrow$  coeficiente de absorção óptica ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\mu_{\beta} \rightarrow$  comprimento de absorção óptica ( $1/\beta - \text{cm}$ )

O coeficiente de absorção óptica  $\beta(\lambda)$  é quem define o comportamento óptico de um dado material. Se, por exemplo, tivermos uma radiação de intensidade  $I_0$  incidindo sobre uma amostra, a intensidade dessa radiação para uma dada profundidade  $x$ ,  $I(x)$ , de acordo com a lei de Beer[5], será dada por:

$$\frac{dI}{dx} = -\beta(\lambda)I \Rightarrow I(x) = I_0 \exp[-\beta(x - x_0)] \quad (1.1)$$

O comprimento de absorção óptica  $\mu_{\beta}$  é definido como sendo a profundidade  $x$  na qual a intensidade da radiação cai a  $1/e$  do seu valor inicial  $I_0$ .

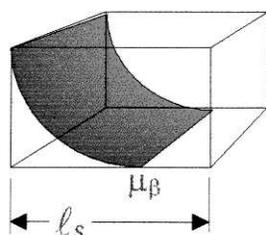
Para um dado comprimento de onda, podemos classificar opticamente uma amostra de espessura  $l_s$  como sendo :

(a) opaca se  $l_s > \mu_{\beta}$

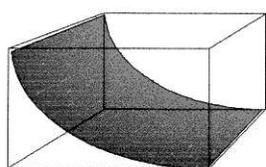
(b) absorvedora se  $l_s \cong \mu_{\beta}$

(c) transparente se  $l_s < \mu_\beta$

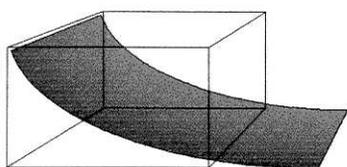
Na figura 1.1 representamos o decaimento de intensidade de uma radiação luminosa ao incidir em amostras com diferentes comprimentos de absorção óptica correspondentes as três situações mencionadas anteriormente.



(a) Opticamente Opaca



(b) Opticamente Absorvedora



(c) Opticamente Transparente

Figura 1.1 - Amostra opticamente opaca (a), absorvedora (b) e transparente (c)

### ◆ Parâmetros Térmicos

$\kappa \rightarrow$  condutividade térmica (cal/cm s °C)

$c \rightarrow$  calor específico (cal/g °C)

$\alpha \rightarrow$  difusividade térmica  $\alpha = \frac{k}{c\rho}$  (cm<sup>2</sup>/s)

$a \rightarrow$  coeficiente de difusão térmica  $a = \left(\frac{\omega}{2\alpha}\right)^{1/2}$  (cm<sup>-1</sup>)

$\sigma \rightarrow$  coeficiente complexo de difusão térmica  $\sigma = (1 + j)a$

$\mu \rightarrow$  comprimento de difusão térmica (1/a) (cm)

onde  $\rho$  é a densidade do material.

De forma semelhante a  $\mu_\beta$ , o comprimento de difusão térmica  $\mu$  é definido como sendo a profundidade do ponto que, ao gerar calor, produz uma oscilação térmica cuja amplitude cai a  $1/e$  na superfície da amostra. Isso porque somente até essa profundidade o calor gerado tem valor significativo para contribuir ao sinal fotoacústico.

Assim, uma amostra de comprimento  $l_s$  que possui um comprimento de difusão térmica  $\mu_s$  pode, termicamente, ser classificada como:

- (a) grossa se  $l_s \gg \mu_s$
- (b) fina se  $l_s \ll \mu_s$

### 1.2.1 Mecanismos de Geração do Sinal Fotoacústico

Podemos citar como principais mecanismos de geração do sinal fotoacústico a difusão térmica, a dilatação térmica e a flexão termoelástica, os quais passamos a descrever:

◆ **Difusão Térmica:** Neste caso o aquecimento periódico local produzido na amostra pela incidência de uma radiação modulada, se difunde através do material gerando uma onda térmica que se propaga até atingir a interface amostra-gás (figura 1.2a). Haverá então, o aquecimento de uma fina camada de gás em contato com a amostra, de comprimento  $2\pi\mu_s$ , que passará a se expandir e a se contrair periodicamente gerando uma onda de pressão no interior da câmara fotoacústica. Essa variação de pressão será detectada por um microfone acoplado ao sistema, que resultará no sinal fotoacústico.

◆ **Expansão Térmica:** Neste tipo de mecanismo o aquecimento causado pela incidência de luz modulada faz com que a própria amostra inicie um processo de contração e expansão periódico, funcionando então como um pistão vibratório, o que dá origem à onda acústica no gás (figura 1.2b).

◆ **Flexão Termoelástica:** Este tipo de mecanismo está presente em amostras cuja absorção de radiação modulada gera um gradiente de temperatura perpendicular a seu plano. Sendo maior a absorção de radiação na superfície da amostra, uma vez que a intensidade da radiação decresce exponencialmente com a profundidade de penetração na amostra, haverá então um gradiente de temperatura que fará com que planos situados em profundidades diferentes sofram diferentes dilatações térmicas. Estando as bordas da amostra fixas, sua superfície irá flexionar periodicamente (figura 1.2c), gerando uma onda de pressão no gás.

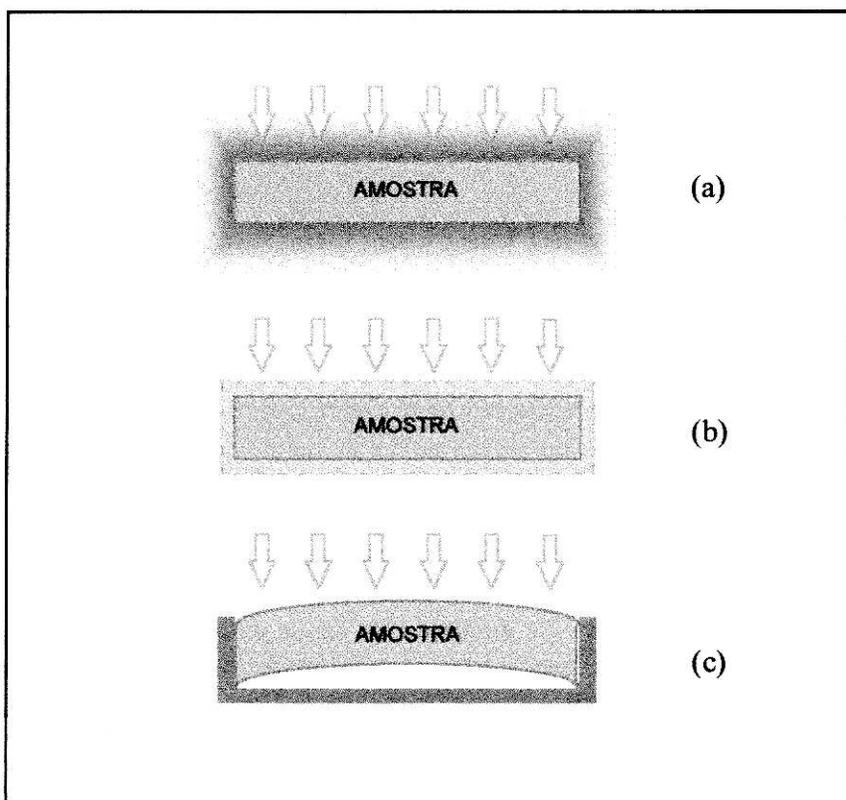
Como exemplificação do tratamento teórico dado a esses diversos mecanismos, vejamos de forma mais detalhada o processo de difusão térmica.

### 1.2.2 A Equação de Difusão Térmica

Para o caso unidimensional, seguindo o modelo de Rosencwaig e Gersho[4], temos a seguinte equação diferencial que descreve o processo de difusão térmica em um determinado meio i:

$$\frac{\partial}{\partial x^2} T(x, t) - \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial}{\partial t} T(x, t) + \frac{s(x, t)}{k_i} = 0 \quad (1.2)$$

sendo  $s(x,t)$  o termo que representa a taxa de geração de calor por unidade de volume, por unidade de tempo em uma posição  $x$ , ou seja, representa a fonte de calor no material.



**Figura 1.2** - Diferentes mecanismos de geração do sinal fotoacústico, (a) difusão térmica, (b) expansão térmica e (c) flexão termoelástica

Consideremos uma dependência temporal na forma  $\exp(j\omega t)$ , de forma que fiquemos com:

$$\frac{d^2 T(x)}{dx^2} - \sigma_i^2 T(x) + \frac{s(x)}{k_i} = 0, \quad (1.3)$$

onde  $\sigma_i^2 = j\omega/\alpha_i$ .

Para o caso de uma absorção de Beer, onde a intensidade da radiação ao penetrar na amostra varia de acordo com  $I(x) = I_0 e^{-\beta x}$ ,  $s(x)$  é dado por :

$$s(x) = -\eta \frac{dI}{dx} \rightarrow s(x) = \eta \beta I_0 \exp(-\beta x), \quad (1.4)$$

sendo  $\eta$  a fração da energia absorvida que vira calor, conhecido como rendimento térmico quântico.

O problema agora é determinar a expressão da temperatura para a interface amostra-gás para posteriormente podermos encontrar a temperatura média na camada de gás de

espessura  $2\pi\mu_s$ , que sofrerá um aquecimento periódico devido ao processo de difusão térmica na amostra. Para isso devemos resolver as equações de difusão térmica para os três meios presentes nessa configuração (suporte -  $i = b$ , amostra -  $i = s$  e gás -  $i = g$ ). O arranjo experimental é mostrado na figura 1.3.

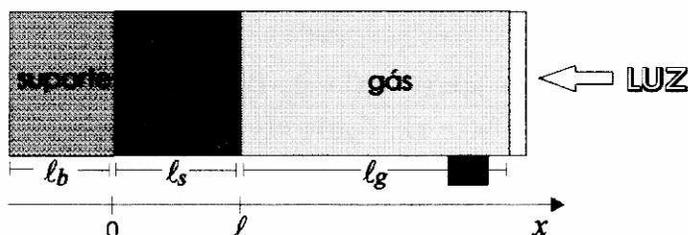


Figura 1.3 - Representação de uma célula fotoacústica.

Vamos supor que o gás e o suporte não absorvam a radiação incidente de forma que o termo da equação de difusão que representa a fonte de calor seja nulo para esses meios. Consideremos também que as espessuras da coluna de gás e do suporte sejam muito maiores que seus respectivos comprimentos de difusão térmica.

As soluções das equações de difusão do calor para os diferentes meios, levando-se em conta que quando  $x \rightarrow +\infty$  e  $x \rightarrow -\infty$  a temperatura deva ser nula, são :

$$T(x) = C \exp(\sigma_g x), \quad x \leq 0 \quad (1.5)$$

$$T(x) = A \exp(\sigma_s x) + B \exp(-\sigma_s x) + E \exp(-\beta x), \quad 0 \leq x \leq l \quad (1.6)$$

$$T(x) = D \exp[-\sigma_b (x - l)] \quad x \geq l \quad (1.7)$$

Substituindo os valores das derivadas primeira e segunda de  $T(x)$  na equação de difusão do calor para um meio com fontes encontramos para  $E$  a expressão:

$$E = \frac{\eta \beta I_0}{k(\sigma^2 - \beta^2)} \quad (1.8)$$

Aplicando as condições de contorno adequadas a essa configuração, ou seja, a continuidade da temperatura nas interfaces e a continuidade do fluxo de calor nas interfaces, e definindo:

$$r = (1 - i) \left( \frac{\beta}{2a_s} \right), \quad b = \left( \frac{a_b k_b}{a_s k_s} \right), \quad e \quad g = \left( \frac{a_g k_g}{a_s k_s} \right), \quad (1.9)$$

encontramos para  $A$  e  $B$  as expressões :

$$A = \left[ \frac{(r - b)(g + 1) \exp(-\beta l) - (r + g)(1 - b) \exp(-\sigma_s l)}{(g + 1)(b + 1) \exp(\sigma_s l) - (g - 1)(b - 1) \exp(-\sigma_s l)} \right] E \quad (1.10)$$

$$B = \left[ \frac{(r-b)(1-g)\exp(-\beta l) - (r+g)(1+b)\exp(-\sigma_s l)}{(g+1)(b+1)\exp(\sigma_s l) - (g-1)(b-1)\exp(-\sigma_s l)} \right] E \quad (1.11)$$

A temperatura na interface amostra-gás, ou seja, em  $x = 0$ , é dada por  $T(0) = A + B + E$ . Substituindo os valores encontrados para  $A$ ,  $B$ , e  $E$  (equações 1.10, 1.11 e 1.8) ficamos com:

$$T(0) = \left( \frac{I_0 \beta \eta}{2k_s} \right) \left( \frac{1}{\beta^2 - \sigma_s^2} \right) \left( \frac{(r-1)(b+1)\exp(\sigma_s l) - (r+1)(b-1)\exp(-\sigma_s l) + 2(b-r)\exp(-\beta l)}{(g+1)(b+1)\exp(\sigma_s l) - (g-1)(b-1)\exp(-\sigma_s l)} \right) \quad (1.12)$$

A expressão 1.12 nos dá então a temperatura na interface amostra-gás. Encontremos agora a temperatura na camada de gás de espessura  $2\pi\mu_g$ .

Se  $l_g > 2\pi\mu_g$ , então podemos considerar que a camada fronteira funciona como um pistão acústico. A temperatura média dessa camada é dada por:

$$\langle T(x) \rangle = \frac{T(0)}{2\pi\sqrt{2}} \exp(-j\frac{\pi}{4}) \quad (1.13)$$

Ao ser aquecida a camada de gás em contato com a amostra sofrerá um processo de expansão. Consideremos a expansão dessa camada fronteira como sendo uma expansão isobárica de um gás ideal, assim:

$$\frac{\partial x}{2\pi\mu_g} = \frac{\langle T \rangle}{T_0}, \quad (1.14)$$

onde  $T_0$  corresponde à temperatura ambiente (temperatura DC) do gás.

O restante da coluna de gás é então comprimida adiabaticamente de forma que:

$$\partial p = \frac{p_0}{T_0} \frac{T(0)\mu_g}{\sqrt{2}l_g} \exp(-j\frac{\pi}{4}) \quad (1.15)$$

Se  $l_g < 2\pi\mu_g$ , podemos considerar que toda coluna de gás sofre um processo isocórico de aumento da temperatura. Neste caso teremos:

$$pV = nRT \rightarrow V\partial p = nR\partial T \rightarrow \partial p = \frac{p_0}{T_0} \langle T \rangle, \text{ onde} \quad (1.16)$$

$$\langle T \rangle = \frac{1}{l_g} \int_0^{l_g} T(x) dx \quad (1.17)$$

Desprezando a reflexão da onda térmica na janela da célula fotoacústica, resolvendo a integral acima e posteriormente substituindo a expressão encontrada em  $\partial p$ , ficamos com:

$$\partial p = \frac{p_0}{T_0} T(0) \frac{\mu_g \exp(-j\pi/4)}{l_g \sqrt{2}} \{1 - \exp[-\frac{l_g}{\mu_g}(1+j)]\}, \quad (1.18)$$

sendo  $p_0$  a pressão inicial do gás.

Vemos que a expressão encontrada para a variação de pressão na célula fotoacústica é um tanto quanto complicada, porém, sob algumas condições experimentais,  $T(0)$  pode ser simplificada resultando também em uma simplificação de  $\partial p$ , facilitando a análise do sinal fotoacústico obtido.

O porta-amostras utilizado em nossos experimentos de fotoacústica é feito de alumínio, material que possui uma alta condutividade térmica, e o gás presente na câmara fotoacústica é o próprio ar, que possui uma baixa condutividade, assim, uma aproximação razoável de ser feita é considerar  $b \gg 1$  e  $g \sim 0$ . Nesse caso a expressão para  $T(0)$  pode ser escrita como:

$$T(0) = \left( \frac{I_0 \beta \eta}{2k_s} \right) \left( \frac{1}{\beta^2 - \sigma_s^2} \right) \left( \frac{(r-1)b \exp(\sigma_s l) - (r+1)b \exp(-\sigma_s l) + 2(b-r) \exp(-\beta l)}{b \exp(\sigma_s l) - b \exp(-\sigma_s l)} \right) \quad (1.19)$$

Para o caso de uma amostra opticamente opaca ( $\mu_\beta < l$ ) e termicamente grossa com  $|r| \gg 1$  fazemos as seguintes aproximações:

$$\begin{aligned} \exp(-\beta l) &\sim 0 \\ \exp(-\sigma_s l) &\sim 0 \\ r+1 &\sim r \end{aligned}$$

de modo que a expressão para  $T(0)$  se reduz à:

$$T(0) = (\eta I_0 / 2k \sigma_s), \quad (1.20)$$

Nesse caso temos um espectro dito saturado, uma vez que a temperatura independe da espessura da amostra e de seu coeficiente de absorção óptica.

Para o caso de uma amostra opticamente opaca e termicamente grossa mas com  $|r| \ll 1$  temos a seguinte expressão para  $T(0)$ :

$$T(0) = (\eta I_0 / 2k \sigma_s) (\beta / \sigma_s), \quad (1.21)$$

sendo, nesse caso, o espectro resolvido.

Deve-se notar que a frequência de modulação com a qual se trabalha é que irá nos indicar se estamos trabalhando em um regime termicamente grosso ou termicamente fino. Em nosso caso sempre procuramos trabalhar em uma faixa de frequência que nos garantisse estarmos em regime termicamente grosso.

### 1.2.3 Relaxação Lenta

Nas análises feitas até agora consideramos que o processo de relaxação não radiativo fosse instantâneo, porém, sob certas condições, o tempo de decaimento não radiativo deve ser considerado como finito [5] e é o que discutiremos a partir de agora.

Consideremos uma amostra que possua um sistema de dois níveis de energia onde o tempo de vida médio do estado excitado seja  $\tau$ . A densidade volumétrica de energia associada ao estado excitado é dada por  $E(x,t)$ , e a densidade volumétrica de energia absorvida por unidade de tempo na posição  $x$  e no tempo  $t$  é representada por  $H(x,t)$ . Assim a absorção da

radiação pelo estado eletrônico origina uma energia dependente do tempo associada ao nível excitado dada por :

$$\frac{dE(x,t)}{dt} = H(x,t) - \frac{E(x,t)}{\tau} \quad (1.22)$$

Consideremos que as grandezas acima tenham uma dependência temporal na forma  $e^{j\omega t}$  o que nos leva a uma solução para  $E(x)$  da forma :

$$E(x) = \frac{H(x)\tau}{1 + j\omega\tau} \quad (1.23)$$

A quantidade de calor depositada por unidade de volume e por unidade de tempo na posição  $x$  será dada por :

$$s(x) = \frac{E(x)}{\tau} = \frac{H(x)}{1 + j\omega\tau} \quad (1.24)$$

O termo que representa a fonte de calor no sólido será, então, dado por:

$$\frac{\eta s(x)}{k_s} = \frac{\eta}{1 + j\omega\tau} \frac{H(x)}{k_s} \quad (1.25)$$

Como podemos observar, a expressão para  $s(x)$  ao considerarmos um tempo de relaxação finito não possui dependência em  $x$  ou em  $t$ , assim, as expressões obtidas para  $\delta p$  para este caso são idênticas àquelas obtidas para um processo onde se considerou um decaimento não radiativo instantâneo, diferindo apenas do termo multiplicativo  $1/(1 + j\omega\tau)$ . Verificamos também que, quando a condição  $\omega\tau \ll 1$  é satisfeita,  $s(x) \equiv H(x)$ , o que significa que toda energia absorvida é transformada em calor instantaneamente.

## 1.3 Ressonância Paramagnética Eletrônica

### 1.3.1 Introdução

A Ressonância Paramagnética Eletrônica é uma técnica espectroscópica baseada na absorção ressonante de microondas por elétrons desemparelhados quando colocados na presença de um campo magnético externo [7-11]. Portanto os sistemas estudados por essa técnica devem possuir tanto um momento de dipolo magnético orbital quanto um momento de dipolo magnético de spin não nulos.

Ao ser submetido à presença de um campo magnético externo, o momento de dipolo magnético total do sistema adquire uma energia potencial que varia de acordo com suas possíveis orientações com relação ao campo magnético, assim a degenerescência desses níveis (que eram anteriormente degenerados) é removida. Os níveis de energia originados da separação provocada pelo campo magnético são conhecidos como níveis Zeeman.

### 1.3.2 Descrição Clássica do Fenômeno

Um dipolo magnético  $\mu$ , ao ser colocado na presença de um campo magnético estático  $\mathbf{H}_0$ , sofrerá um torque  $\tau$  que tenderá a alinhá-lo com o campo aplicado. A energia potencial de orientação devido a interação dipolo-campo é dada por:

$$E = \mu \cdot \mathbf{H}_0 \quad (1.26)$$

A equação de movimento para esse sistema é dada por:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{H}_0 \times \mathbf{M}, \quad (1.27)$$

sendo  $\mathbf{M}$  a magnetização do sistema e  $\gamma$  uma constante conhecida como razão giromagnética dada por:

$$\gamma = |e| \cdot \hbar / m \cdot c, \quad (1.28)$$

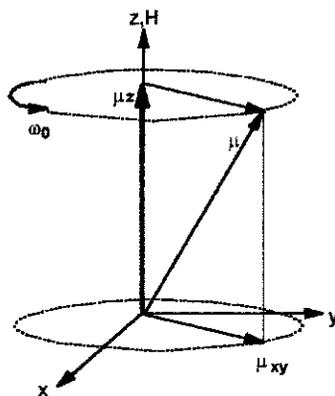
onde

$$\begin{aligned} e &= \text{carga do elétron,} \\ \hbar &= \text{const. de Planck}/2\pi, \\ m &= \text{massa do elétron e} \\ c &= \text{velocidade da luz} \end{aligned}$$

Considerando que o campo  $H_0$  seja aplicado na direção do eixo  $z$  ( $\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{k}$ ), a solução da equação 1.27 nos fornece:

$$\mu_x = \mu \cos(\omega_0 t), \quad \mu_y = \mu \sin(\omega_0 t) \text{ e } \mu_z = \text{const.}, \quad (1.29)$$

sendo  $\omega_0$  a frequência de precessão do dipolo em torno de  $z$  ( $\omega_0 = \gamma H_0$ ) conhecida como frequência de Larmor. O esquema desse movimento é mostrado na figura 1.4.



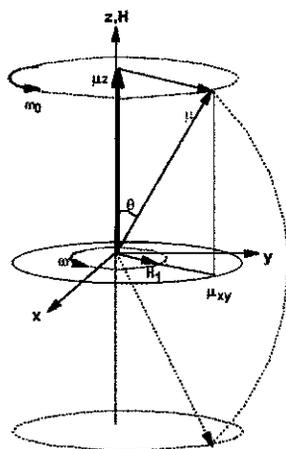
**Figura 1.4** - Movimento de precessão de um dipolo magnético em um campo magnético constante.

Vejamos agora o que acontece se adicionarmos a esse sistema um pequeno campo magnético  $H_1 \ll H_0$  oscilando com uma frequência angular  $\omega$  no plano  $xy$ .

Se  $\omega$  for diferente de  $\omega_0$ , o movimento de precessão do momento de dipolo magnético estará alternadamente em fase e fora de fase com  $H_1$  e, decorrido um certo tempo, não haverá mais interação entre ambos.

Se  $\omega = \omega_0$ , então  $\mu$  e  $H_1$  permanecerão em fase, o que faz com que o momento de dipolo magnético veja um pequeno campo constante no plano  $xy$  e tenda a precessionar em torno dele, alterando o ângulo  $\theta$  (Figura 1.5).

Como  $H_1 \ll H_0$ , a frequência de precessão em torno de  $H_1$  será muito menor que  $\omega_0$ , o que faz com que o dipolo execute um movimento espiral para baixo, passando pelo plano  $xy$ , até que sua projeção na direção  $-z$  tenha o mesmo valor máximo daquele originalmente ao longo de  $+z$ . Atingida essa configuração o momento magnético imediatamente começará um movimento espiral para cima. Essa sucessão de movimentos persistirá enquanto o campo de radiação não for retirado. Isso nos mostra claramente que a interação do momento magnético de spin com  $H_1$  somente ocorrerá quando  $\omega = \omega_0$ , o que caracteriza o fenômeno de ressonância.



**Figura 1.5** - Dipolo magnético na presença de um campo constante  $H_0$  e um campo oscilante  $H_1$  com  $\omega = \omega_0$ .

A magnetização do sistema é descrita através das equações de Bloch, que, num referencial girante com frequência ( $-\omega$ ) em torno do eixo z, pode ser escrita como [9,35] :

$$\begin{aligned}\frac{dM_z}{dt} &= -\gamma M_y H_1 + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \\ \frac{dM_x}{dt} &= +\gamma M_y h_0 - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma (M_z H_1 - M_x h_0) - \frac{M_y}{T_2}\end{aligned}\quad (1.30)$$

onde

$M$  → magnetização do sistema no referencial girante, sendo x, y e z os eixos desse referencial;

$\gamma$  → razão giromagnética;

$H_1$  → amplitude do campo magnético da radiação, que oscila na direção x;

$M_0$  → magnetização de equilíbrio (na direção z);

$T_1$  → tempo de relaxação longitudinal (spin-rede);

$T_2$  → tempo de relaxação transversal (spin-spin);

$H_0$  → campo magnético estático na direção z;

$\omega$  → frequência da radiação incidente;

$h_0 = H_0 - (\omega/\gamma)$ .

A solução das equações 1.30 fornece para a componente x da magnetização:

$$M_x(t) = \text{Re}[\chi H_{x_0} \exp(j\omega t)], \quad (1.31)$$

sendo  $\chi$  a susceptibilidade magnética complexa do sistema, a qual pode ser escrita em termos de suas partes real e imaginária:

$$\chi = \chi' - j\chi'' \quad (1.32)$$

onde

$$\chi' = \frac{\chi_0}{2} \omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \quad (1.33)$$

$$\chi'' = \frac{\chi_0}{2} \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}, \quad (1.34)$$

sendo  $\chi_0$  a susceptibilidade magnética estática.

As expressões 1.33 e 1.34 foram obtidas considerando-se que os momentos magnéticos não interajam entre si. Nesse caso  $\chi''$  assume a forma de uma Lorentziana com largura determinada pelo tempo de relaxação  $T_2$ . No entanto a interação dipolar tende a alargar essa linha.

### 1.3.3 Descrição Quântica do Fenômeno

O modelo clássico apresentado anteriormente implica em uma troca de um contínuo de energia entre o campo de radiação  $H_1$  e o spin, entretanto sabemos que a energia deve ser trocada em quantidades discretas. A correção é feita ao considerarmos que, ao absorverem energia, os momentos magnéticos assumirão um número finito de orientações com relação ao campo magnético aplicado, caracterizando as regras de seleção do sistema, que são:

$$\Delta M_s = \pm 1 \text{ e } \Delta M_l = \pm 0,$$

onde  $M_s$  e  $M_l$  correspondem aos números quânticos magnéticos eletrônico e nuclear respectivamente.

Assim, se  $\Delta M_s = \pm 1$ , haverá absorção de energia pelo momento magnético o que implicará numa mudança na magnetização do spin.

Quanticamente a energia de interação entre o campo aplicado e o momento magnético é obtida substituindo  $\mu$  por seu operador apropriado ( $\mu = g\beta S$ ), assim ficamos com:

$$E = -g\beta H_0 S_z, \quad (1.35)$$

onde  $\beta$  é o magneton de Bohr, definido como  $\beta = (e \hbar / 2 m)$ . Aqui consideramos um campo  $H_0$  aplicado na direção  $z$  e um fator  $g$  isotrópico.

### 1.3.4 O Sinal RPE

Nos experimentos de RPE, ao contrário do que se faz em espectroscopia óptica, onde variamos o tamanho do quantum de radiação até este atingir o valor da separação entre os níveis de energia, mantemos fixa a frequência da radiação incidente (microondas) e variamos o campo magnético estático até que a separação entre os níveis de energia do sistema em estudo seja igual ao quantum de energia da radiação incidente.

O sinal detectado é proporcional à parte imaginária da susceptibilidade magnética ( $\chi''$ ), ou seja, proporcional à sua componente absorptiva.

Na realidade o campo magnético estático é também modulado em uma dada frequência, sendo que a detecção do sinal também é feita na mesma frequência. Isso melhora a qualidade da detecção, porém faz com que o sinal obtido represente a derivada de  $\chi''$  com relação ao campo magnético  $H_0$ , como pode ser visto na figura 1.6.

A curva obtida nos permite aferir sobre o valor do campo de ressonância,  $H_{0Re}$ , o que, juntamente com o conhecimento da frequência da radiação incidente, possibilita-nos calcular o parâmetro característico do sistema em estudo, o fator  $g$  de Landé, definido por:

$$\omega \hbar = g\beta H_{0Re} \quad (1.36)$$

Não raramente o fator  $g$  é anisotrópico de forma que deve ser representado por um tensor simétrico [11], que chamaremos de  $g'$ , com nove componentes  $g'_{ij}$ , sendo  $g'_{ij} = g'_{ji}$ .

$$g = \begin{bmatrix} g'_{xx} & g'_{xy} & g'_{xz} \\ g'_{yx} & g'_{yy} & g'_{yz} \\ g'_{zx} & g'_{zy} & g'_{zz} \end{bmatrix}. \quad (1.37)$$

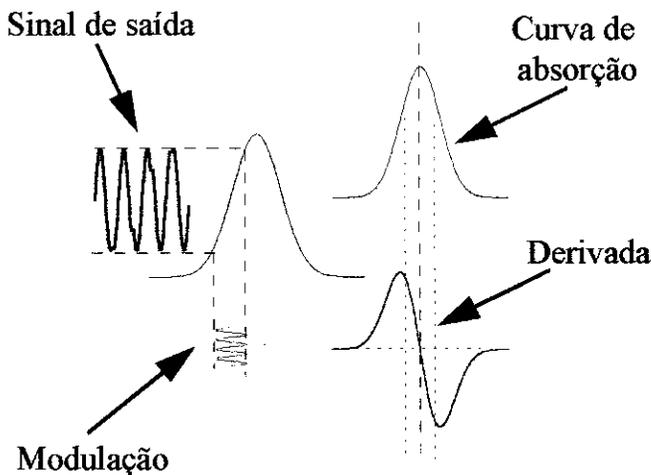


Figura 1.6 - Sinal RPE

Para uma orientação arbitrária de um cristal em um campo magnético, obtêm-se, em coordenadas esféricas, uma ressonância caracterizada por um fator  $g$  dado por:

$$g = \left[ g_{xx}^2 \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \phi + g_{yy}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + g_{zz}^2 \cos^2 \theta \right]^{1/2}, \quad (1.38)$$

É muito comum certas estruturas apresentarem um fator  $g$  com simetria axial, nesse caso o tensor é reduzido à duas componentes, uma paralela e outra perpendicular ao campo:

$$\begin{aligned} g_{\text{paralelo}} &= g_{zz} \\ g_{\text{perpendic.}} &= g_{xx} = g_{yy}, \end{aligned}$$

e encontramos para  $g$  a expressão:

$$g = \left[ g_{\text{perp.}}^2 \sin^2 \theta + g_{\text{paral.}}^2 \cos^2 \theta \right]^{1/2}, \quad (1.39)$$

onde o subscrito  $z$  é omitido uma vez que  $\theta$  é entendido como sendo o ângulo entre o eixo de simetria (ao longo de  $g_{\text{paralelo}}$ ) e a direção do campo magnético.

Medidas de RPE de radicais orientados randomicamente produzem um espectro cuja forma de linha são padrões de pó das equações 1.38 e 1.39.

### 1.3.5 A Hamiltoniana de Spin

A energia de interação de um átomo paramagnético em um campo magnético constante é dada por sua Hamiltoniana de spin:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{elett.}} + \mathcal{H}_{\text{cc}} + \mathcal{H}_{\text{LS}} + \mathcal{H}_{\text{SS}} + \mathcal{H}_{\text{Zcc}} + \mathcal{H}_{\text{hfs}} + \mathcal{H}_{\text{Q}} + \mathcal{H}_{\text{N}} \quad (1.40)$$

onde a forma e a magnitude de cada termo encontram-se na tabela 1.1.

$\mathcal{H}_{\text{elctr}}$	energia eletrônica	$10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (região óptica)
$\mathcal{H}_{\text{cc}}$	energia do campo cristalino	$10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (região óptica ou região de infravermelho)
$\mathcal{H}_{\text{LS}}$	energia de interação spin-órbita ( $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ )	$10^2 \text{ cm}^{-1}$
$\mathcal{H}_{\text{SS}}$	energia de interação spin-spin ( $D[S_z^2 - 1/3(S)(S+1)]$ )	$0 - 1 \text{ cm}^{-1}$
$\mathcal{H}_{\text{Zcc}}$	energia Zeeman ( $\beta \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$ )	$0 - 1 \text{ cm}^{-1}$
$\mathcal{H}_{\text{hfs}}$	energia de interação hiperfina ( $\mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}$ )	$0 - 10^2 \text{ cm}^{-1}$
$\mathcal{H}_{\text{Q}}$	energia de quadrupolo	$0 - 10^2 \text{ cm}^{-1}$
$\mathcal{H}_{\text{N}}$	energia de interação spin nuclear-campo mag. ( $\gamma \beta_{\text{N}} \mathbf{H} \cdot \mathbf{I}$ )	$0 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$

**Tabela 1.1** - Forma e magnitude dos termos da Hamiltoniana de spin para um elétron em um campo magnético

onde

$\lambda$  = constante de acoplamento spin-órbita.

$D$  = constante de desdobramento de campo zero.

$\mathbf{A}$  = constante de acoplamento hiperfina.

$\mathbf{I}$  = spin nuclear.

$\beta_{\text{N}}$  = magneton nuclear.

Nos experimentos de RPE a energia da radiação incidente localiza-se na região de microondas, sendo que para uma frequência de 9.5 GHz essa energia é da ordem de  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ , portanto, a princípio, devemos considerar para este tipo de espectroscopia os termos  $\mathcal{H}_{\text{SS}}$ ,  $\mathcal{H}_{\text{Zcc}}$  e  $\mathcal{H}_{\text{hfs}}$ .

Os termos referentes ao campo cristalino e à interação spin-órbita nos permitem encontrar o diagrama de níveis de energia para o caso de íons colocados na presença de um determinado campo cristalino [25-29], ou seja, na presença de uma determinada distribuição de cargas, assunto que será discutido mais tarde no capítulo referente à teoria de campo ligante.

Distorções de campo cristalino geralmente provocam deslocamentos nas linhas de ressonância afastando-as do valor característico para elétrons livres ( $g \cong 2$ ).

Para o caso dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em uma matriz de silício, uma hamiltoniana adequada para a descrição do sistema pode ser dada por [12,13,14,16]:

$$\mathcal{H} = g\beta\mathbf{H}\cdot\mathbf{S} + D\left[S_z^2 - \frac{S}{3}(S+1)\right] + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (1.41)$$

onde  $D$  é o parâmetro de desdobramento de campo zero axial de segunda ordem e  $E$  é o parâmetro de desdobramento de campo zero rômico de segunda ordem, ambas devidas ao campo cristalino. Neste caso os termos referentes à interação hiperfina e a spin-órbita são desprezados, uma vez que a interação entre os íons não nos permite ver o primeiro tipo de interação, e, por estarmos em uma configuração de campo forte, a interação do momento angular orbital é bloqueada.

Uma diagonalização dessa hamiltoniana leva a previsão dos valores do parâmetro  $g$  como função da razão  $D/E$  [15,16].

## Capítulo 2

### Teoria de Campo Ligante

#### 2.1 Introdução

Para as atribuições das bandas de transição eletrônica que aparecem nos espectros ópticos obtidos através da espectroscopia fotoacústica é necessária a aplicação de uma teoria espectroscópica adequada ao sistema em estudo. O que conhecemos como *teoria de campo ligante* se mostra bastante razoável na previsão e concordância dos resultados obtidos.

Temos então um sistema não perturbado que é colocado na presença de um campo potencial produzido por uma certa distribuição de cargas, e queremos saber como as autofunções e os autovalores desse sistema se comportam na presença desse campo ligante.

Nesse trabalho estamos interessados mais especificamente nos metais da primeira série de transição, 3d, com os quais trabalhamos, assim, sempre que formos exemplificar algum procedimento, utilizaremos um íon 3d. Não obstante a teoria de campo ligante se mostra bastante razoável na descrição das propriedades espectrais, magnéticas e termodinâmicas de compostos coordenados com metais pertencentes a quaisquer das três séries de transição.

#### 2.2 Fundamentação Teórica

Partimos de um sistema degenerado, não perturbado e, posteriormente utilizamos teoria de perturbação de ordem zero para sistemas degenerados para encontrarmos as novas autofunções e os novos autovalores do sistemas perturbado. Os passos iniciais desse procedimento encontram-se descritos no apêndice A desta tese, no qual é feita uma introdução ao assunto levando-se em conta alguns elementos de teoria de grupo aplicáveis a este caso.

O hamiltoniano de um íon livre é chamado de  $H_{00}$  e as autofunções desse operador hamiltoniano são os produtos antissimetrizados das funções de um elétron,  $\Phi$ :

$$H_{00}\Phi = E_{00}\Phi \quad (2.1)$$

Para o sistema perturbado temos o hamiltoniano:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=0}^N V(r_i) + \sum_{i=1}^N H_{SO}(i) \quad (2.2)$$

sendo  $m$  a massa do elétron,  $\nabla^2$  o operador Laplaciano,  $\hbar$  a constante de Planck,  $i$  e  $j$  os índices que identificam os elétrons e  $r_i$  a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo.

O termo entre colchetes representa o hamiltoniano do íon livre, sendo que o primeiro termo corresponde a energia cinética do elétron e o segundo à energia potencial de interação elétron-núcleo. O terceiro termo corresponde à repulsão coulombiana eletrônica, o quarto termo corresponde à energia de interação entre o  $i$ -ésimo elétron e todos os ligantes e por último temos a energia de acoplamento spin-órbita.

Os cálculos de perturbação são feitos com a base  $\Phi$  ou com um conjunto de combinações lineares dessas funções, que chamaremos de  $\Theta_k$ , sendo  $k = 1, 2, \dots, \eta$ , onde  $\eta$  representa o grau de degenerescência do sistema.

As energias de perturbação do sistema são obtidas encontrando as raízes do determinante secular :

$$\left\| \langle \Theta_r | H_1 | \Theta_s \rangle - \delta_{rs} \Delta E \right\| = 0 \quad (2.3)$$

Onde  $H_1$  se refere a perturbação e pode se escrito como :

$H_1 = H_{lig.} + H_{ele.}$ , de forma que ficamos com :

$$\left\| \langle \Theta_r | H_{ele} | \Theta_s \rangle + \langle \Theta_r | H_{lig} | \Theta_s \rangle - \delta_{rs} \Delta E \right\| = 0 \quad (2.4)$$

Comparando a magnitude de  $V(\mathbf{r})$  com os demais termos perturbativos temos a seguinte classificação para o campo ligante :

$$\text{campo forte : } \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) > \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} > \sum_{i=1}^N H_{so}(i) \quad (2.5)$$

$$\text{campo intermediário : } \sum_{i=1}^N H_{so} > \sum_{i=1}^N V(\bar{\mathbf{r}}), \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

$$\text{campo fraco : } \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} > \sum_{i=1}^N V(\bar{\mathbf{r}}_i) > \sum_{i=1}^N H_{so}(i) \quad (2.7)$$

A magnitude das perturbações nos indicaráo o procedimento a ser adotado. Assim, para o caso de um campo fraco, calculamos primeiramente as energias de perturbação devido às interações elétron-elétron, encontramos os novos estados de energia e posteriormente introduzimos a perturbação devida ao campo ligante nesses estados.

## 2.2.1 O potencial ligante

Chamemos a distribuição espacial de cargas dos ligante de um dado complexo iônico de  $\rho(\mathbf{R}, \Theta, \Phi) \equiv \rho(\mathbf{R})$ .  $\mathbf{R}$  é o vetor que vai do núcleo do íon central até um ponto com coordenadas  $(r, \theta, \phi)$  e com uma densidade de cargas  $\rho(\mathbf{R}, \Theta, \Phi)$

$\rho(\mathbf{R})$  produz em  $(r, \theta, \phi) \equiv \mathbf{r}$  o potencial :

$$V(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{R})}{|\vec{R} - \vec{r}|} d\tau_{\vec{R}} \quad (2.8)$$

Este potencial pode ser expandido em termos de harmônicos esféricos e, considerando que em nosso caso a região de interesse é somente aquela onde os elétrons do íon central se movem, ele assume a forma :

$$V(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A_{lm} \cdot r^l \cdot Y_{lm}(\theta, \phi), \text{ onde} \quad (2.9)$$

$$A_{lm} = \frac{4\pi}{2l+1} \int \frac{\rho(R)}{R^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta, \phi) d\tau_{\vec{R}} \quad (2.10)$$

No caso particular onde os ligantes são cargas pontuais de valor  $-e$ , a integral acima pode ser substituída por um somatório sobre todos os ligantes, e  $A_{lm}$  será :

$$A_{lm} = a_l \sum_k Y_{lm}^*(\theta_k, \phi_k) \text{ onde } a_l = -\frac{4\pi}{(2l+1)} \frac{e}{R^{l+1}} \quad (2.11)$$

O cálculo da expressão para o potencial pode ser bastante simplificado se levarmos em conta a simetria do problema e as propriedades dos elementos de matriz  $\langle \psi_i | V(r) | \psi_j \rangle$  que aparecem no determinante secular. Isso porque :

(a)  $V(\mathbf{R})$  deve ter a mesma simetria da distribuição de cargas  $\rho(\mathbf{R})$  do sistema ligante e, portanto, deve ser invariante sobre todas as operações de simetria do grupo ao qual pertence.

(b) As integrais que aparecem no cálculo de perturbação envolvendo produtos do tipo  $Y_{lm} Y_{l'm'} Y_{l''m''}$  só não serão nulas se  $l \leq 2l'$  e  $l$  for par.

Como em nosso caso estamos interessados somente nos elétrons d, ou seja,  $l = 2$ , temos que  $l \leq 4$ . Isso nos permite uma expressão para  $V(r)$  da forma :

$$V(r) = A_{00} r^0 Y_{00} + \sum_{m=-2}^2 A_{2,m} r^2 Y_{2,m} + \sum_{m=-4}^4 A_{4,m} r^4 Y_{4,m} \quad (2.12)$$

Para simplificar mais a expressão obtida para o potencial vamos agora considerar sua simetria. Os complexos de íons metálicos geralmente têm a forma de um octaedro regular (grupo  $O_h$ ), e pequenos desvios em torno dessa simetria, na maioria das vezes, não causam nenhuma mudança nas propriedades desses complexos. Portanto, consideremos o caso de uma distribuição de cargas do tipo octaédrica.

Como foi dito acima, o potencial deve ser invariante sobre todas as operações de simetria do grupo, assim se, por exemplo, aplicarmos a ele uma operação  $C_4$  (rotação de  $\pi/2$ ) devemos reproduzi-lo novamente, senão vejamos :

$$C_4 Y_{l,m}(\theta, \phi) = \frac{\Theta_{l,m}(\theta)}{\sqrt{2\pi}} e^{im(\phi - \pi/2)} = e^{-i\frac{m}{2}\pi} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.13)$$

essa expressão nos indica que, para que o potencial seja o mesmo após a operação de simetria,  $m$  deve assumir os valores  $0, \pm 4, \pm 8, \dots$ . Com isso a expressão para o potencial torna-se :

$$V(r) = A_{00} r^0 Y_{00} + A_{2,0} r^2 Y_{2,0} + r^4 (A_{4,-4} Y_{4,-4} + A_{4,0} Y_{4,0} + A_{4,4} Y_{4,4}) \quad (2.14)$$

Aplicamos agora a operação  $\sigma_{xz}$  ( $x' = x$ ,  $y' = -y$  e  $z' = z$ ). Sob essa transformação os harmônicos esféricos que aparecem na expressão 2.14 do potencial se comportam da seguinte maneira:

$$\sigma_{xz}Y_{0,0} = Y_{0,0}, \quad \sigma_{xz}Y_{2,0} = Y_{2,0}, \quad \sigma_{xz}Y_{4,0} = Y_{4,0}, \quad \sigma_{xz}Y_{4,4} = Y_{4,-4}, \quad \sigma_{xz}Y_{4,-4} = Y_{4,4} \quad (2.15)$$

Através da expressão 2.15 concluímos que para que  $\sigma_{xz}V(r) = V(r)$ , devemos ter  $A_{4,4} = A_{4,-4}$ .

Aplicando outras operações de simetria do grupo  $O_h$  no potencial e verificando sua invariância sobre as mesmas, chegamos a uma expressão do tipo :

$$V_{0_h}(r, \theta, \phi) = A_{00}r^0Y_{00} + A_{4,0}r^4[Y_{4,0} + \sqrt{5/14}(Y_{4,4} + Y_{4,-4})] \quad (2.16)$$

Se o sistema ligante consistir de 6 cargas pontuais localizadas nos vértices de um octaedro regular, o potencial 2.16 assume a forma :

$$V_{0_h}(r, \theta, \phi) = \frac{-6e}{R} - \frac{\sqrt{49\pi}}{3R^5}er^4[Y_{4,0} + \sqrt{5/14}(Y_{4,4} + Y_{4,-4})] \quad (2.17)$$

## 2.2.2 Aproximação de campo fraco

Neste caso a contribuição da repulsão eletrônica à energia de perturbação é muito maior que a do campo ligante. O problema é resolvido em duas etapas. Primeiramente estudamos a influência da interação eletrônica no sistema não perturbado. Na segunda etapa estudamos como a interação do campo ligante com os elétrons "d" do íon central afeta os termos resultantes da aplicação de  $H_{el}$ .

A primeira etapa nos fornece como resultado os termos conhecidos como  $^{2S+1}A$  (que surgem devido à interação eletrônica de repulsão entre os elétrons do íon central) e suas auto-funções correspondentes (vide apend. A).  $L$  representa o momento angular total do sistema dado pela soma do momento angular de cada elétron ( $L=0 \rightarrow S$ ,  $1 \rightarrow P$ ,  $2 \rightarrow D, \dots$ ) e  $S$  representa o spin total, que é dado pela soma do momento de spin de cada elétron. Vejamos agora os efeitos do campo ligante sobre as funções desses termos.

O cálculo de perturbação é feito para cada termo separadamente. Para determinarmos a energia de perturbação do termo é necessário encontrarmos as raízes do determinante secular :

$$\left\| \langle \Theta_r | H_{ele} | \Theta_s \rangle - \delta_{rs} \Delta E \right\| = 0 \quad (2.18)$$

Devemos lembrar aqui que  $\Theta_k$ ,  $k = 1, 2, \dots, (2S+1)(2L+1)$ , são as funções de onda que descrevem os termos  $^{2S+1}A$ , as quais podem ser tanto as funções  $\Psi$  quanto o conjunto de  $(2S+1)(2L+1)$  combinações lineares dessas funções.

A resolução do determinante secular pode ser enormemente simplificada se utilizamos alguns argumentos de teoria de grupo.

Primeiramente verificamos se um termo pode separar sob a influência de um campo ligante e quais as espécies simétricas oriundas dessa separação.

As funções  $\Psi (L, M_l, S, M_s)$  quando sujeitas às operações de simetria do grupo ao qual pertence  $H_{\text{lig}}$  induzem uma representação do grupo que é, em geral, redutível. Devemos nos lembrar que as funções  $\Psi$  são a soma dos produtos das funções de um elétron e que portanto se comportam como os harmônicos esféricos sob uma dada operação de simetria. Para os cálculos de perturbação é mais vantajoso utilizarmos combinações lineares de  $\Psi$  que se transformem como as representações irredutíveis do grupo de simetria de  $H_{\text{lig}}$ , e essas funções são as chamadas funções simetricamente adaptadas (vide apêndice A). Elas nos permitem o uso de dois teoremas que simplificam enormemente os cálculos a serem realizados, são eles:

Se  $f_1^A, f_2^A, \dots, f_n^A$  são funções que formam uma base para a A-ésima representação irredutível  $\Gamma_A$ ,  $g_1^B, g_2^B, \dots, g_n^B$  são referentes a representação irredutível  $\Gamma_B$  e  $H$  é o hamiltoniano do sistema, então :

$$\langle f_i^A | g_j^B \rangle = 0, \text{ exceto para } A = B \text{ e } i = j \quad (2.19\text{-a})$$

$$\langle f_i^A | g_i^B \rangle = \langle f_j^A | g_j^B \rangle, \text{ para } A = B \quad (2.19\text{-b})$$

$$\langle f_i^A | H | g_j^B \rangle = 0, \text{ exceto para } A = B \text{ e } i = j \quad (2.20\text{-a})$$

$$\langle f_i^A | H | g_i^A \rangle = \langle f_j^A | H | g_j^A \rangle \quad (2.20\text{-b})$$

A título de exemplo aplicaremos a seguir a aproximação de campo fraco para duas configurações,  $d^1$  e  $d^2$ . A configuração  $d^3$ , que é a de maior interesse para nós, será abordada quando tratarmos da configuração de campo forte.

### 2.2.2.1 Íon $d^1$ em um campo ligante $O_h$

Como se trata de sistemas que possuem somente um elétron, a única perturbação presente é devida ao potencial produzido pelos ligantes.

Um termo  $D$ , sob a influência de um campo de simetria  $O_h$ , se desdobra em um termo duplo  $E_g$ , e um termo triplo  $T_{2g}$ . Portanto o determinante secular a ser resolvido deve ter duas raízes, umas das quais duplamente degenerada e a outra triplamente degenerada.

As funções modificadas associadas a essas espécies simétricas são:

$$E_g: \quad \begin{aligned} \Theta_1 &= \Psi_{n,2,0} \\ \Theta_2 &= (1/2)^{1/2} [\Psi_{n,2,2^+} \Psi_{n,2,-2}] \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$T_{2g}: \quad \begin{aligned} \Theta_3 &= (1/2)^{1/2} [\Psi_{n,2,2^-} \Psi_{n,2,-2}] \\ \Theta_4 &= -\Psi_{n,2,1} \\ \Theta_5 &= \Psi_{n,2,1} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Usando os teoremas 2.19 e 2.20 referentes as representações irredutíveis, verificamos que o determinante secular é diagonal, e que as integrais de cada cada espécie simétrica são iguais entre si. Assim só é necessário calcularmos duas integrais, correspondentes as espécies simétricas diferentes.

Ficamos então com um determinate do tipo:

$$\begin{pmatrix} H_{1,1} - \Delta E & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & H_{2,2} - \Delta E & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & H_{5,5} - \Delta E \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

Avaliemos as expressões para  $H_{i,i}$ :

$$H_{1,1} = \Delta E(E_g) = -\int \psi_{n,2,0}^* V_{O_h} \psi_{n,2,0} d\vec{r} \quad (2.24)$$

Substituindo a expressão do potencial  $V_{O_h}$  deduzida anteriormente e os valores tabelados das integrais envolvendo o produto de três harmônicos esféricos, encontramos:

$$\Delta E(E_g) = -\frac{A_{00}}{2\sqrt{\pi}} \bar{r}^0 + \frac{6A_{4,0}}{14\sqrt{\pi}} \bar{r}^4, \quad (2.25)$$

$$\text{onde } \int_0^\infty R_{n,2}^* r^k R_{n,2} r^2 dr = \bar{r}_k \quad (2.26)$$

Para a espécie simétrica  $T_{2g}$  temos:

$$H_{3,3} = \Delta E(T_{2g}) = -\int \psi_{n,2,1}^* V_{O_h} \psi_{n,2,1} d\vec{r}, \text{ assim:} \quad (2.27)$$

$$\Delta E(T_{2g}) = -\frac{A_{00}}{2\sqrt{\pi}} \bar{r}^0 + \frac{4A_{4,0}}{14\sqrt{\pi}} \bar{r}^4 \quad (2.28)$$

Dois parâmetros são definidos a partir desses resultados:

- (1)  $\varepsilon_0 = -\frac{A_{00}}{2\sqrt{\pi}} \bar{r}^0$ , que se refere a parte esfericamente simétrica do potencial.
- (2)  $D_q = -\frac{A_{4,0}}{14\sqrt{\pi}} \bar{r}^4$ , chamado de parâmetro de intensidade de campo cristalino.

Na figura 2.1 mostramos os resultados obtidos para um sistema  $d^1$  em três simetrias diferentes.

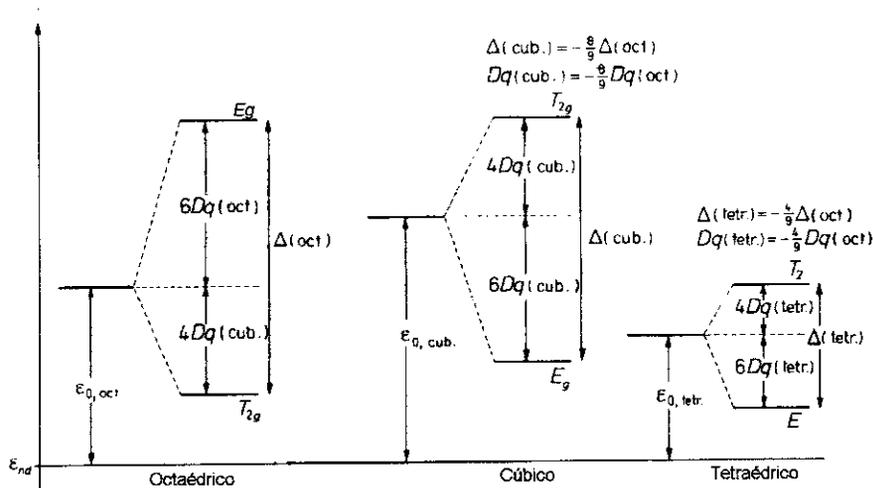


Figura 2.1 - Diagrama de níveis de energia para uma configuração  $d^1$  em campo fraco.

### 2.2.2.2 Íon $d^2$ em um campo ligante $O_h$

Uma configuração  $d^2$  na presença de um campo ligante se desdobra em:

$$\begin{aligned}
 {}^1S &\rightarrow {}^1A_{1g} \\
 {}^1D &\rightarrow {}^1E_g + {}^1T_{2g} \\
 {}^1G &\rightarrow {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g} \\
 {}^3P &\rightarrow {}^3T_{1g} \\
 {}^3F &\rightarrow {}^3A_{2g} + {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g}
 \end{aligned} \tag{2.29}$$

Agora calculemos a perturbação produzida em cada termo.

#### Termo ${}^1S$

Esse termo é orbitalmente não degenerado e só contém a espécie simétrica  ${}^1A_{1g}$ . A função associada a este termo é  $Y_{00}$ , assim:

$$\Theta({}^1A_{1g}) = \Psi(0, 0, 0, 0) \tag{2.30}$$

Escrevendo  $\Psi$  em termos de  $\Phi$  ficamos com:

$$\Theta({}^1A_{1g}) = [1/(5)^{1/2}][\Phi(2^+; 2^-) - \Phi(2^-; -2^+) - \Phi(1^+; -1^-) + \Phi(1^-; -1^+) + \Phi(0^+; 0^0)] \tag{2.31}$$

Como o termo  ${}^1S$  bem como a sua representação  ${}^1A_{1g}$  não são degenerados, o determinante secular é do primeiro grau e só tem uma raiz:

$$\Delta E_{hg.}({}^1A_{1g} | {}^1S) = \langle \Theta({}^1A_{1g} | {}^1S) | H_{hg.} | \Theta({}^1A_{1g} | {}^1S) \rangle \tag{2.32}$$

O Operador  $H_{lig.}$  pode ser escrito como a soma de operadores de elétrons individuais,  $H_{lig.} = V(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_2)$ , de forma que as integrais de produtos que aparecem nos elementos de matriz podem ser separadas em integrais de um elétron, como por exemplo:

$$\langle \Phi(2^+; -2^-) | H_{lig.} | \Phi(2^+; -2^-) \rangle = \langle 2^+ | V | 2^+ \rangle + \langle -2^- | V | -2^- \rangle \quad (2.33)$$

Pode-se provar também que:

$$\langle \Phi(m_1; m_2) | H_{lig.} | \Phi(m_3; m_4) \rangle = \delta_{m_1 m_3} \langle m_1 | V | m_3 \rangle + \delta_{m_2 m_4} \langle m_2 | V | m_4 \rangle \quad (2.34)$$

Lembrando que as funções de spin são normalizadas, teremos, então:

$$\Delta E_{lig.} ({}^1S^1 A_{1g}) = (2/5)[\langle 2|V|2 \rangle + \langle -2|V|-2 \rangle + \langle 1|V|1 \rangle + \langle -1|V|-1 \rangle + \langle 0|V|0 \rangle] \quad (2.35)$$

As integrais do momento angular também têm a propriedade:

$$\langle m|V|m \rangle = \langle -m|V|-m \rangle \quad (2.36)$$

Ficamos então com:

$$\Delta E_{lig.} ({}^1S^1 A_{1g}) = (2/5)[2\langle 2|V|2 \rangle + 2\langle 1|V|1 \rangle + \langle 0|V|0 \rangle] \quad (2.37)$$

Tomemos como exemplo a integral de  $m_l=2$ .

$$\langle 2|V|2 \rangle = -\int \psi_{n,2,2}^* V_{O_f} \psi_{n,2,2} d\vec{r} = -\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{n,2}^* Y_{n,2}^* V_{O_h} R_{n,2} Y_{n,2} r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \quad (2.38)$$

Substituindo a expressão do potencial  $V_{Oh}$  deduzida anteriormente e os valores tabelados das integrais envolvendo o produto de três harmônicos esféricos, encontramos:

$$\langle 2|V|2 \rangle = -\frac{A_{00}}{2\sqrt{\pi}} \overline{r^0} - \frac{A_{4,0}}{14\sqrt{\pi}} \overline{r^4} \quad (2.39)$$

De acordo com as definições de  $\varepsilon_0$  e  $D_q$ , temos:  $\langle 2|V|2 \rangle = \varepsilon_0 + 1D_q$ .

O mesmo procedimento é adotado para resolvermos as outras integrais, sendo que os valores encontrados são:

$$\langle 1|V|1 \rangle = \varepsilon_0 - 4D_q \quad (2.40)$$

$$\langle 0|V|0 \rangle = \varepsilon_0 + 6D_q$$

Substituindo os valores dessas integrais na expressão de  $\Delta E_{lig.} ({}^1S^1 A_{1g})$  ficamos com:

$$\Delta E_{lig.} ({}^1S^1 A_{1g}) = 2\varepsilon_0 \quad (2.41)$$

O mesmo procedimento é adotado no cálculo dos termos restantes, de forma que, de posse dos  $\Delta E$  de cada termo, podemos construir um diagrama de energia para esses elétrons, o que é mostrado na figura 2.2.

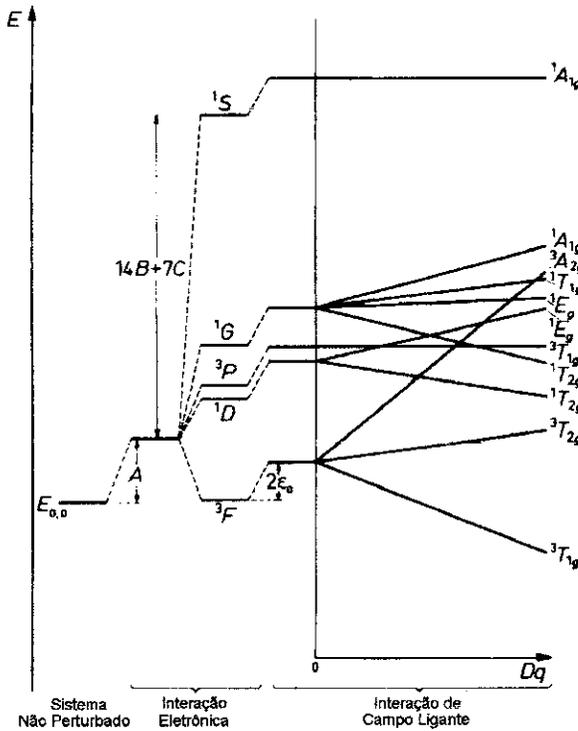


Figura 2.2 - Diagrama de níveis de energia para uma configuração  $d^2$  em campo fraco.

### 2.2.3 Aproximação de Campo Forte

Este caso surge quando a energia de interação eletrônica é pequena quando comparada a do campo ligante. Para resolver o problema ao invés de partirmos das funções do ion livre, começamos com as chamadas *configurações de campo forte*. Estas configurações são obtidas atribuindo a cada elétron  $d$  uma representação  $e_g$  ou  $t_{2g}$  (para uma simetria  $O_h$ ). Assim uma configuração de campo forte pode ser descrita por  $(t_{2g})^n (e_g)^m$ , sendo  $n$  e  $m$  o número de elétrons em cada representação.

Para sistemas  $d^1$ , não há repulsão eletrônica, portanto a questão relativa a comparação entre as intensidades de campo não se coloca.

Para sistemas  $d^2$ , ambos elétrons estarão no orbital  $t_{2g}$  no caso do estado fundamental.

A excitação de um elétron de energia mais baixa para um nível imediatamente superior leva à configuração excitada  $(t_{2g})^1 (e_g)^1$ . A excitação de ambos elétrons leva à configuração de mais alta energia  $(e_g)^2$ .

O campo de repulsão é uma perturbação a esse tipo de sistema, e sua função é abrir os níveis eletrônicos. Usando teoria de grupo pode-se chegar a seguinte formulação: "se o termo que surge de uma dada configuração é conhecido, então a configuração com um elétron adicional deve ter os termos de simetria da representação irredutível que estão contidos no produto direto entre os termos iniciais e os termos do elétron adicional".

Para um elétron  $d^1$ , temos os termos  ${}^2T_{2g}$  e  ${}^2E_g$ . Para obtermos o desdobramento de  $(t_{2g})^2$  devemos tomar o produto direto entre  $T_{2g}$  (termo de  $(t_{2g})^1$ ) e  $T_{2g}$  (termo do elétron adicional), Assim ficamos com:

$$t_{2g}^2 \rightarrow T_{2g} \times T_{2g} = T_{1g} + T_{2g} + E_g + A_g, \quad (2.42)$$

similarmente:

$$\begin{aligned} t_{2g}^1 e_g^1 &\rightarrow T_{2g} \times E_g = T_{1g} + T_{2g} \\ e_g^2 &\rightarrow E_g \times E_g = A_{1g} + A_{2g} + E_g \end{aligned} \quad (2.43)$$

Existem 15 maneiras diferentes de colocarmos dois elétrons nos três orbitais  $t_{2g}$ , o que garante 15 funções de onda linearmente independentes. Mas um termo T é, orbitalmente, triplamente degenerado, enquanto E é duplamente degenerado e A não apresenta degenerescência. De dois elétrons podemos obter somente multiplicidade um ou três. Se as multiplicidades dos termos  $t_{2g}$  são a, b, c e d, os termos serão:

${}^a A_{1g} + {}^b E_g + {}^c T_{1g} + {}^d T_{2g}$ , onde a,b,c e d = 1 ou 3. Então,  $1a + 2b + 3c + 3d = 15$ , o que nos leva à:

$$(t_{2g})^2 \rightarrow {}^1 A_{1g} + {}^1 E_g + {}^3 T_{1g} + {}^1 T_{2g} \quad (2.44)$$

Para uma configuração  $(t_{2g})^1 (e_g)^1$  temos um sistema com degenerescência 24, ou seja, há 6 maneiras de colocarmos um elétron no conjunto de orbitais  $t_{2g}$  e 4 maneiras de colocarmos o outro elétron nos orbitais  $e_g$ . Assim:

$$(t_{2g})^1 e_g \rightarrow {}^a T_{1g} + {}^b T_{2g}, \quad 3a + 3b = 24 \rightarrow a = b = 4. \quad (2.45)$$

Mas como foi visto, a e b só podem assumir os valores 1 ou 3. A interpretação para isso é que existem termos  $T_{1g}$  e  $T_{2g}$  com a = b = 3 e com a = b = 1, ou seja:

$$(t_{2g})^1 (e_g)^1 \rightarrow {}^3 T_{1g} + {}^3 T_{2g} + {}^1 T_{1g} + {}^1 T_{2g} \quad (2.46)$$

Por fim, temos:

$$(e_g)^2 \rightarrow {}^1 A_{1g} + {}^3 A_{2g} + {}^1 E_g \quad (2.47)$$

Um cálculo completo para se encontrar os termos provenientes de uma dada configuração de campo forte deve incluir a chamada interação de configuração, que é uma interação que pode ocorrer entre estados com a mesma degenerescência  $2S+1$  e que pertencem a mesma representação irredutível  $\Gamma_n$ . O resultado desses cálculos se traduz num conjunto de matrizes cuja diagonalização nos leva aos níveis de energia desejados. Realizando esses cálculos Tanabe e Sugano construíram todas as matrizes para os sistemas  $d^N$  ( $N=0,1,2,\dots,10$ ) em simetria octaédrica e, a partir das expressões encontradas para a energia de cada termo, construíram os diagramas de energia para cada configuração, que ficaram conhecidos como diagramas de Tanabe-Sugano.

Vejamos o caso da aproximação de campo forte para um íon  $3d^3$  uma simetria de cargas octaédrica.

### 2.2.3.1 Diagrama de Tanabe-Sugano Para a Configuração $3d^3$

Para a interpretação dos resultados experimentais obtidos através da absorção óptica por fotoacústica do íon  $Cr^{3+}$ , utilizamos os diagramas de Tanabe-Sugano, obtidos através da teoria de campo ligante, para a configuração  $3d^3$  (figura 2.3), já que é esta a configuração eletrônica do íon em questão.

Nesse diagrama a ordenada é dada pela razão  $E/B$  enquanto que a abscissa é dada por  $\Delta/B$ . Isso porque a expressão da energia encontrada para cada termo é função dos parâmetros de Racah  $B$  e  $C$ , e, para se construir esses gráficos, a expressão da energia para cada termo é dividida por  $B$ , e a razão  $C/B$  é adotada, em uma primeira aproximação, como sendo aquela do íon livre, que é praticamente constante e igual a 4,5 para a maioria dos metais de transição. Assim ficamos com expressões de energia que são funções de  $\Delta/B$ , que serão tratados como parâmetros ajustáveis determinados através das transições experimentais observadas.

No caso dos espectros de absorção óptica por fotoacústica obtidos para os cromossilicatos, observamos três bandas de absorção no intervalo de 250nm a 800nm. O que se faz é uma atribuição dessas bandas observadas as transições previstas pelo diagrama. Na figura 2.3 estão representadas à direita as transições d-d atribuídas as bandas observadas.

A expressão da energia de cada um desses níveis dividida pelo parâmetro  $B$  nos fornece:

$${}^4A_{2g}/B = (-6/5) \cdot (\Delta/B) - 15 \quad (2.48)$$

$${}^4T_{2g}(F)/B = (-1/5) \cdot (\Delta/B) - 15 \quad (2.49)$$

$${}^4T_{1g}(F)/B = 0,5 \{ (3/5) \cdot (\Delta/B) - 15 - [225 - 18 \cdot (\Delta/B) + (\Delta/B)^2]^{1/2} \} \quad (2.50)$$

$${}^4T_{1g}(P)/B = 0,5 \{ (3/5) \cdot (\Delta/B) - 15 - [225 - 18 \cdot (\Delta/B) + (\Delta/B)^2]^{1/2} \} \quad (2.51)$$

A subtração de 2.49 (primeiro estado excitado) por 2.48 (estado fundamental) nos dá o valor da primeira transição observada como função dos parâmetros  $\Delta$  e  $B$ . O mesmo sendo válido para as duas outras transições.

No capítulo relativo aos resultados experimentais esse assunto será novamente abordado onde apresentaremos os cálculos feitos para a determinação dos valores de  $\Delta$  e  $B$  para o sistema em estudo.

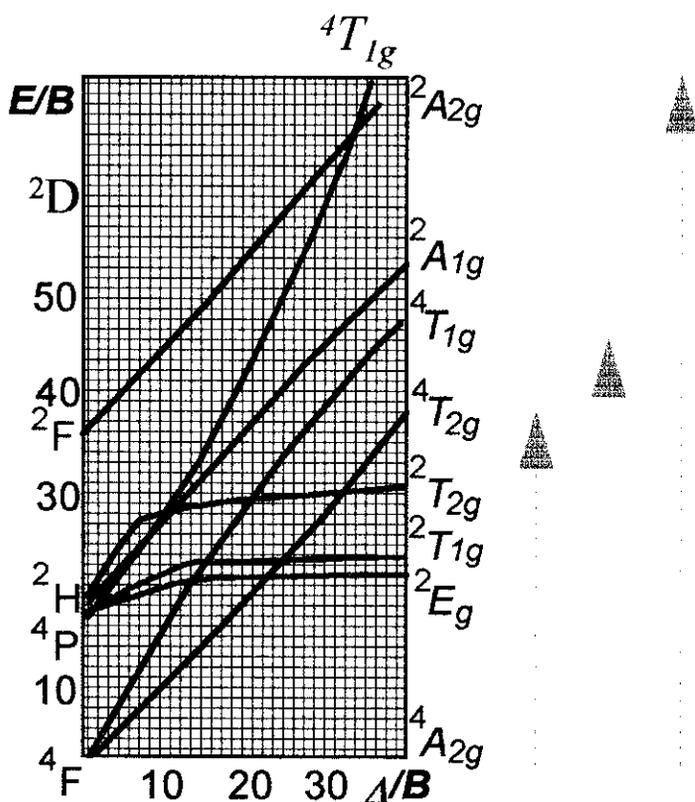


Figura 2.3 - Diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração  $d^3$  em simetria octaédrica.

## Capítulo 3

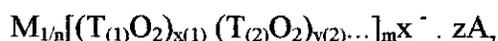
# Preparação de Amostras, Montagens e Métodos Experimentais

### 3.1 Introdução

Nosso trabalho foi direcionado ao estudo de certos materiais conhecidos como zeólitas, de onde destacamos o cromossilicato zeolítico, pertencente ao grupo ZSM-5. Esses materiais foram sintetizados no laboratório de organometálicos do Instituto de Química da Unicamp.

#### ♦Zeólitas

O termo zeólita [18-21,23,37], é utilizado para designar uma família de materiais, naturais ou sintéticos, que possuem como característica comum a presença de um espaço intracristalino formado por canais e cavidades de dimensões moleculares, onde se encontram eventuais cátions de compensação, moléculas de água, óxidos e outros adsorbatos. A microporosidade desses materiais é aberta e sua estrutura permite a transferência de matéria entre o espaço intracristalino e o meio externo. A fórmula química da cela unitária de uma zeólita pode ser escrita como:



sendo:

M: um cátion de valência n ( $x > 0$ ),

T: T(1), T(2), ... elementos do esqueleto cristalino,

A: água, moléculas diversas e pares iônicos ( $z > 0$ ).

Nos casos mais comuns encontramos o elemento T representado pelo silício ou alumínio, formando silicoaluminatos, cuja fórmula química, por cela unitária, é dada por:



onde M representa um cátion de valência n, m representa o número de moléculas de água, e a soma  $x+y$  nos indica o número de tetraedros por cela unitária.

As altas seletividade e atividade da zeólita lhes dão um amplo leque de aplicações industriais [18,21,22] de onde destacamos as seguintes:

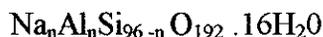
- ♦ Trocadores iônicos.
- ♦ Adsorventes em processos de separação e purificação.
- ♦ Sensores de umidade.
- ♦ Catalisadores em reação de hidrocarbonetos (conversão de metanol para gasolina).
- ♦ Controle de poluição.
- ♦ Indústria petroquímica.
- ♦ Catalisador no processo de conversão  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ .

A incorporação de metais de transição nessas estruturas tem como objetivo melhorar sua seletividade e sua atividade, e o conhecimento dos sítios ocupados por esses íons de transição dentro da estrutura zeolítica é de fundamental importância para caracterizar-se as propriedades desses materiais.

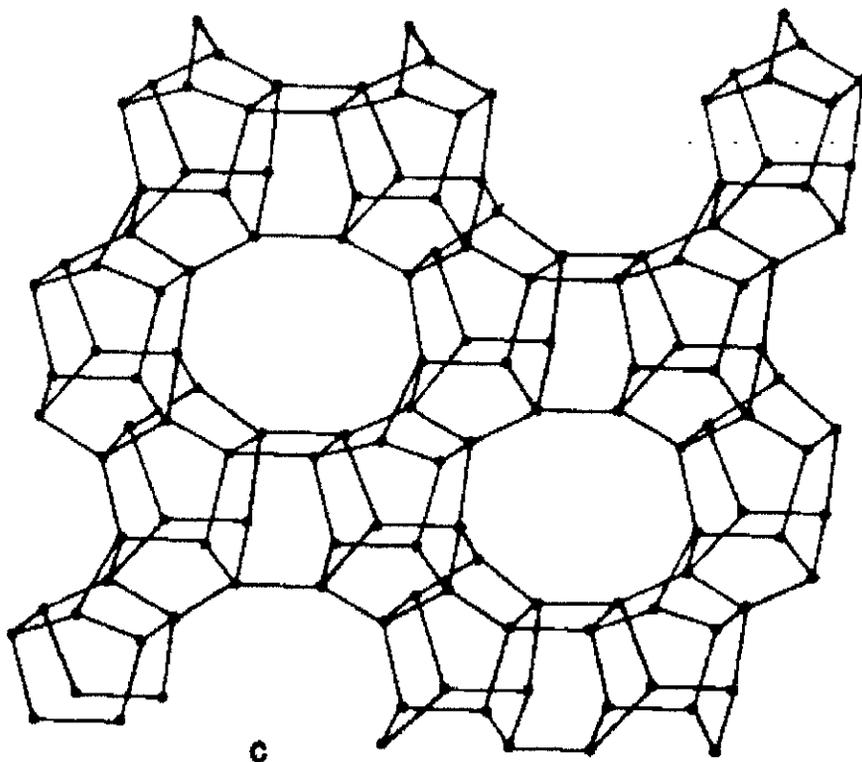
Elementos tais como o germânio, fósforo, boro e gálio tem sido empregados com êxito na substituição isomórfica de sítios anteriormente ocupados pelo silício e alumínio.

Mais recentemente tem-se empregado na substituição do silício elementos tais como o Fe, Cr, V, Ti, Zr, Co, etc. O grupo de Química Inorgânica da Unicamp, sob orientação do professor E. Vich, obteve sucesso na síntese de determinadas zeólitas utilizando como íon substitucional o cromo trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ), e é esse tipo de composto, conhecido como cromossilicato, que nos propomos a estudar utilizando como ferramentas a RPE e a Espectroscopia Fotoacústica.

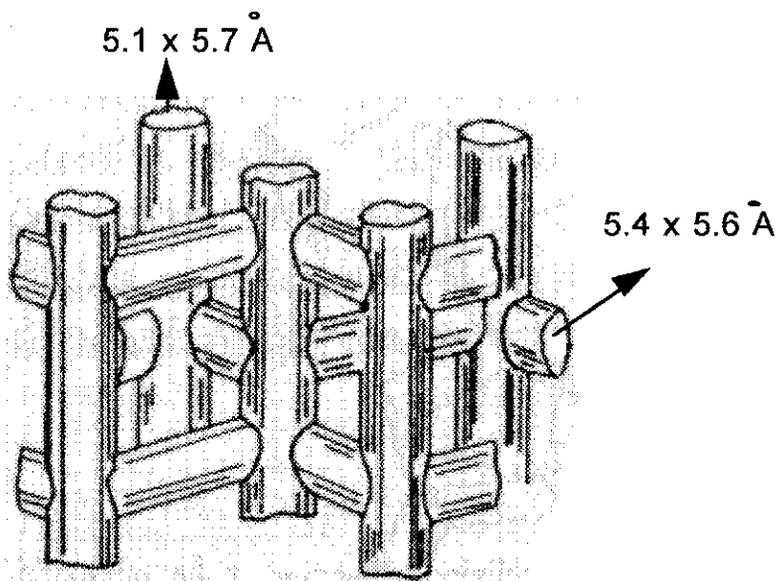
Os cromossilicatos zeolíticos pertencem ao grupo das zeólitas pentasil e ao subgrupo ZSM-5. As zeólitas do grupo pentasil caracterizam-se por apresentar uma alta porcentagem de silício com relação ao alumínio (de 15 à  $\infty$ ), e podem ser representadas pela seguinte fórmula empírica:



Como representantes extremos do grupo pentasil temos as zeólitas do tipo ZSM-5 [18] que são caracterizadas por possuírem um esqueleto cristalino formado por uma combinação tridimensional de tetraedros na forma  $\text{TO}_4$  (T = Si, B, Al, Cr, Fe, etc), como mostra a figura 3.1, que apresenta dois sistemas de canais elípticos que se cruzam, um dois quais é reto e outro senoidal, e aos quais se ingressa através de aberturas formadas por anéis de 10 átomos de oxigênio cujo diâmetro é de aproximadamente 6 angstroms (figura 3.2):



**Figura 3.1** - Combinação tridimensional de tetraedros  $\text{TO}_4$ . Os pontos pretos representam os átomos de oxigênio.



**Figura 3.2** - Estrutura de canais da zeólita ZSM-5

## 3.2 Método de Preparação de Amostras

As amostras de cromossilicato foram preparadas de acordo com um planejamento estatístico pré estabelecido conhecido como planejamento simplex, que tem por objetivo otimizar o processo e encontrar as condições ideais de síntese.

Para tanto são escolhidos alguns parâmetros variáveis para o procedimento estatístico que apresentem a peculiaridade de não se influenciarem mutuamente, e procura-se manter constante os outros parâmetros de síntese. No caso presente as variáveis de síntese adotadas foram:

- (1) Temperatura de reação.
- (2) Tempo de cristalização.
- (3) Concentração de  $H_3BO_3$  (átomos de boro por cela unitária).
- (4) Concentração de  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9(H_2O)$  (átomos de cromo por cela unitária).
- (5) Concentração de TPA-Br (átomos por cela unitária).
- (6) Concentração de  $NH_4F$  (átomos por cela unitária).
- (7) O pH do meio reacional.

Esses parâmetros são adotados em níveis altos e baixos e assim constroi-se uma tabela de gerenciamento das reações do simplex.

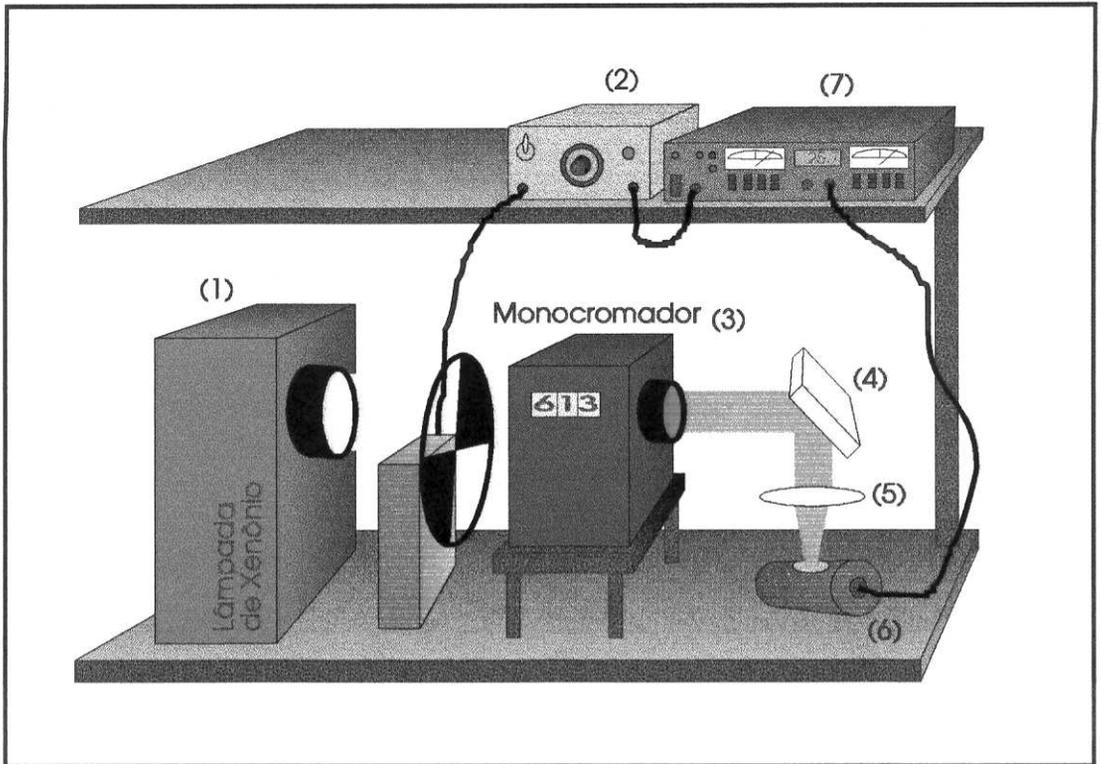
### 3.2.1 Procedimento de Síntese

Uma mistura de ortossilicato de sódio (Reagen, 63%  $SiO_2$ , 18%  $Na_2O$  e 18% de água), fluoreto de amônia (Fluka) e brometo de tetrapropilamônio (TPA-Br, Lancaster Syntesis), nessa ordem e com período de 30 minutos de envelhecimento entre cada adição de um reagente, foi preparada de acordo com valores estabelecidos nas tabelas de planejamento de síntese de forma que viesse a possuir uma razão  $SiO_2/Cr_2O_3$  de 100. Decorridas duas horas de agitação, adicionou-se o nitrato de cromo nona- hidratado (Vetec) e o ácido bórico (Malinkrodt) em soluções aquosas de 4ml. A suspensão foi mantida em aquecimento à 70-80°C durante um período de 22 horas após o que foi conduzida a uma autoclave de teflon onde sofreu um tratamento hidrotérmico sob valores de temperatura e tempo estabelecidos no planejamento estatístico. O pH foi ajustado ao final de cada envelhecimento até a colocação na autoclave. Mediu-se novamente o pH e este foi comparado ao valor inicial. O sólido final foi, então, filtrado e lavado em água destilada até que o pH se tornasse neutro, e então foi secado ao ar. Esse material sofreu ainda um processo de lavagem para separação de suas partes cristalina e amorfa.

## 3.3 Montagens Experimentais

### 3.3.1 Montagem Experimental em Fotoacústica

Na figura 3.4 pode-se ver a montagem experimental utilizada para obtenção dos espectros de absorção óptica via fotoacústica onde:



**Figura 3.3** - Montagem experimental em fotoacústica.

(1) Lâmpada de arco de xenônio de 1000 watts de potência da Oriel Corporation.

(2) Modulador mecânico da Princeton Appl. Res.

(3) Monocromador de varredura com grade de difração intercambiável da Jarrel Ash.

(4) Espelho

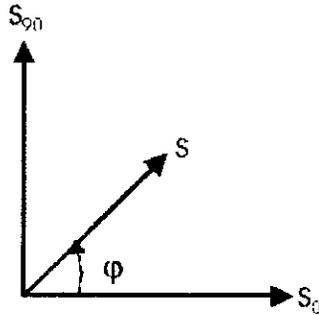
(5) Lente biconvexa BK7 (que posteriormente foi substituída por uma lente de quartzo)

(6) Célula fotoacústica equipada com microfone Brüel & Kjaer

(7) Amplificador lock-in com dois canais de saída da Princeton App. Research.

A luz proveniente da lâmpada de arco de Xenônio passa por um modulador mecânico, tem seu comprimento de onda selecionado através de um monocromador, e, após passar por um sistema de filtros, lentes e espelhos adequados, incide na amostra que está colocada na célula fotoacústica. Os níveis ópticos dessas amostras são então excitados e, ao decaírem de forma não radioativa, geram calor que, como já discutimos anteriormente, se propaga pelo material até atingir a interface amostra-gás. É criada então uma onda de pressão no gás que será detectada pelo microfone acoplado à célula fotoacústica. Esse sinal acústico é dirigido à um amplificador sintonizado na frequência de modulação da radiação incidente. Como resultado temos a amplitude do sinal fotoacústico ( $S$ ) e sua fase ( $\varphi$ ) com relação ao sinal de referência do modulador, o que está esquematicamente representado na figura 3.3. As saídas do amplificador são

ligadas a um microcomputador, através de uma placa GPIB, onde a intensidade e a fase do sinal são então armazenados em função do comprimento de onda da radiação incidente.



**Figura 3.4** - Sinal fotoacústico detectado em fase e em quadratura por um amplificador sintonisável.

### 3.3.2 Montagem experimental em RPE

Nas medidas de ressonância utilizamos um espectrômetro Varian E-12, com uma cavidade  $TE_{102}$ , operando em banda X (9.5 Ghz). Na figura 3.5 temos uma representação da montagem utilizada onde:

- (1) Sistema de detecção e registro.
- (2) Eletro-ímã .
- (3) Klystron.
- (4) Guia de onda.
- (5) Frequencímetro digital.
- (6) Fonte de corrente do ímã.
- (7) Microcomputador.

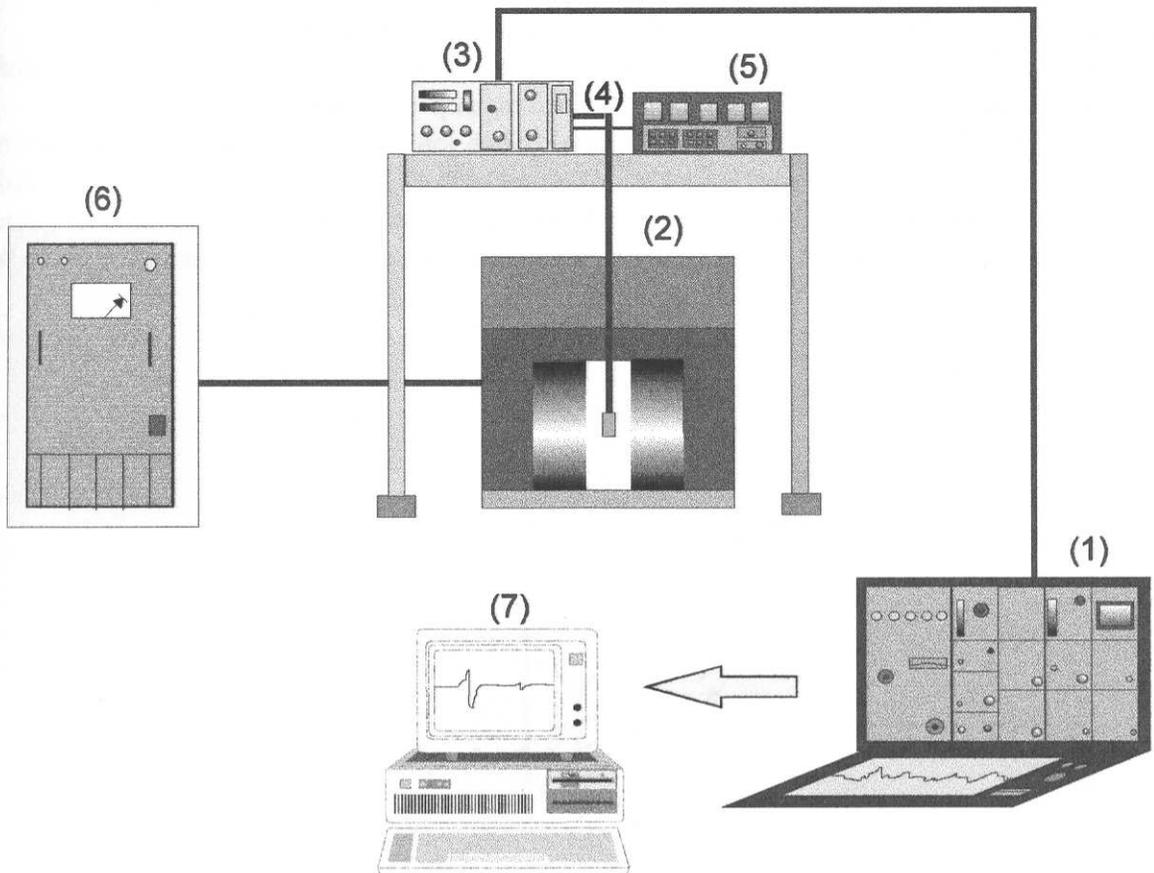


Figura 3.5 - Montagem experimental em RPE.

## 3.4 Métodos Experimentais

### 3.4.1 Métodos Experimentais em Fotoacústica

#### 3.4.1.1 Método de Separação de Espectros na Fase do Sinal Fotoacústico

Este método baseia-se no fato de que, quando a amostra possui centros absorvedores diferentes, cada centro absorvedor levará um tempo diferente (tempo de relaxação) para absorver energia e gerar calor, assim haverá uma diferença de fase entre os sinais de cada contribuição sendo então possível separá-los [6,34-36]. Para que este método possa ser aplicado é necessário que a fase do sinal de cada contribuição não varie com o comprimento de onda e que os tempos de relaxação envolvidos não sejam muito próximos.

Suponha que tenhamos uma amostra com dois centros absorvedores diferentes, A e B, de modo que cada um deles contribua, respectivamente, com amplitudes  $S_A$  e  $S_B$  para o sinal total observado  $S$ , e que a fase de cada contribuição com relação ao sinal de referência do modulador seja  $\varphi_A$  e  $\varphi_B$ . Podemos projetar esse sinal  $S$  em um ângulo arbitrário qualquer  $\theta$ , de modo que o sinal total será dado por:

$$S(\lambda) = S_0(\lambda) \cos\theta + S_{90}(\lambda) \text{sen}\theta \quad (3.1)$$

Fazendo isso também estamos projetando sob esse ângulo as contribuições  $S_A$  e  $S_B$ . Haverá então um um ângulo de projeção que anulará uma das contribuições ao sinal total.

Chamemos de  $\theta_A$  o ângulo que anula a contribuição  $S_A$  e  $\theta_B$  o ângulo que anula a contribuição  $S_B$ . O ângulo  $\varphi_A(\varphi_B)$  será dado, então, por:  $\varphi_A(\varphi_B) = \theta_A(\theta_B) \pm 90^\circ$ . Essa situação pode ser visualizada no diagrama de fasores representado na figura.3.6. Dessa forma podemos separar as contribuições de cada centro absorvedor, e, assim verificar se as bandas obtidas em um determinado espectro são devidas à centros absorvedores diferentes presentes na amostra.

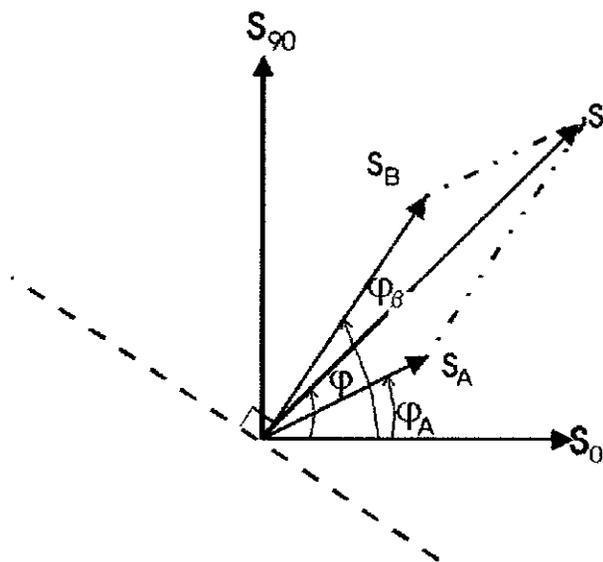


Figura 3.6 - Diagrama de fasores para o sinal fotoacústico.

### 3.4.1.2 Método de Determinação do Tempo de Relaxação Não Radioativo

Como mencionamos anteriormente, quando consideramos que o processo de absorção de energia e emissão de calor não se dá instantaneamente, adicionamos aos nossos cálculos um tempo de relaxação  $\tau$  que vai nos dar o tempo que um determinado centro absorvedor leva para absorver energia da radiação incidente e emitir calor.

Um dos métodos utilizados em fotoacústica para se encontrar esse tempo  $\tau$ , é fixar o comprimento de onda em um dos picos de absorção da amostra e fazer uma varredura em regime de frequência para encontrarmos a dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação, o que nos permite determinar o mecanismo predominante na geração do sinal fotoacústico. Para o mecanismo de expansão térmica por exemplo, a amplitude do sinal fotoacústico varia com  $f^1$ , já para o mecanismo de difusão térmica a amplitude do sinal varia com  $f^{-1,5}$ . Conhecendo o tipo de mecanismo, sabemos qual a expressão da fase do sinal fotoacústico a ser considerada. Então é feito um ajuste de curvas a partir da fase do sinal fotoacústico do qual obtemos os valores de  $\tau$  e  $\tau_\beta$ , sendo este último o chamado tempo característico de difusão térmica ( $\tau_\beta = \mu_\beta^2/\alpha$ ).

A faixa de frequência a ser varrida é escolhida de forma a facilitar a análise dos resultados obtidos. Em nossos estudos, devido as próprias limitações experimentais, optamos por trabalhar em um região de frequência que nos possibilitasse tratar a amostra sob investigação como sendo termicamente grossa.

Para sabermos a partir de qual frequência essa consideração era válida utilizamos o conceito de frequência de corte. Tratamos o comprimento de difusão térmica da amostra como

sendo igual a sua espessura e encontramos para essa frequência a expressão:  $f_c = (\alpha/\pi l^2)$ . Acima dessa frequência estamos em regime termicamente grosso e abaixo dela em regime termicamente fino.

## 3.4.2 Método Experimental em RPE

### 3.4.2.1 Método de Análise de Espectro de Pó:

Como já foi discutido anteriormente, se o fator  $g$  é anisotrópico, o campo de ressonância será distribuído de acordo com o ângulo no qual o material é colocado com relação ao campo magnético. No caso de amostras em forma de pó, com as quais trabalhamos, o espectro obtido é, na realidade, a soma dos espectros de cada cristalito, cuja orientação é aleatoriamente distribuída, isso faz com que a análise de tais espectros seja menos evidente.

A expressão geral para a intensidade de um espectro de pó ( $g$  anisotrópico)  $I(x)$ , desenvolvida por Poole [11], é dada por:

$$I(x) = \frac{2H_1 H_2 H_3}{\pi} \left\{ \int_{H_1}^{H_3} \frac{I_A(H')}{(H')^2} Y(H-H') dH' + \int_{H_2}^{H_3} \frac{I_B(H')}{(H')^2} Y(H-H') dH' \right\}, \quad (3.2)$$

onde  $Y(H-H')$  é a forma de linha da absorção que tomamos como sendo uma Lorentziana e

$$\begin{aligned} I_A(H') &= \left(\frac{1}{b_H}\right) K\left(\frac{a_H}{b_H}\right) \\ I_B(H') &= \left(\frac{1}{a_H}\right) K\left(\frac{b_H}{a_H}\right) \\ a_H &= [(H_3^2 - H_2^2)(H^2 - H_1^2)]^{1/2} \\ b_H &= [(H_2^2 - H_1^2)(H_3^2 - H^2)]^{1/2} \\ K(x) &= \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - x^2 \sin^2 \theta}} \end{aligned} \quad (3.3)$$

sendo  $K(x)$  uma integral elíptica de primeira classe.

Os campos magnéticos  $H_1$ ,  $H_2$  e  $H_3$  estão relacionados com os três fatores  $g_1$ ,  $g_2$  e  $g_3$ , com a energia de microondas  $h\nu$  e com o magnetón de Bohr,  $\beta$ , através das expressões:

$$H_1 = h\nu/g_1\beta, \quad H_2 = h\nu/g_2\beta \quad \text{e} \quad H_3 = h\nu/g_3\beta$$

Esse método foi utilizado para analisar os espectros de RPE do íon  $Fe^{3+}$ , onde foi feito um ajuste da curva experimental em relação à expressão teórica obtida anteriormente. Os resultados obtidos serão oportunamente comentados.

## Capítulo 4

### Resultados Experimentais

#### 4.1 Introdução

As amostras sintetizadas foram submetidas a outras técnicas de caracterização que não a Ressonância Paramagnética Eletrônica e a Espectroscopia Fotoacústica, de onde destacamos a Espectroscopia de Infra-Vermelho (IRS) e a Difractometria de Raios-X (PXRD). É importante salientar que as diversas técnicas empregadas no estudo do material são complementares, sendo que a consideração de uma delas separadamente pode conduzir a falsos resultados.

Na Espectroscopia de Infra-Vermelho interessa-nos particularmente a relação de absorvância das bandas em  $450\text{ cm}^{-1}$  e  $550\text{ cm}^{-1}$ , pois com base nessa relação pode-se determinar semiquantitativamente o índice de cristalinidade do material. Já com a Difractometria de Raios-X pode-se identificar além de quão cristalino encontra-se o material, as fases cristalinas formadas durante o tratamento hidrotérmico.

A título de exemplificação mostramos nas figuras 4.1 e 4.2 medidas de IRS e de PXRD feitas em uma mesma amostra comprovadamente na forma ZSM-5.

#### 4.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Nas figuras 4.3 e 4.4 temos dois espectros RPE obtidos para duas amostras de cromossilicato zeolítico sintetizadas sob diferentes condições. Esses dois espectros ilustram bem o tipo de resultado que obtivemos com essa técnica para esse tipo de amostra. Nos espectros também são colocados os ajustes dessas curvas obtidos através de Lorentzianas.

Durante nossos estudos nos deparamos com amostras de cromossilicato onde a fase cristalina formada não era do tipo ZSM-5 e sim, como verificou-se -se mais tarde, era do tipo cristobalita. Apesar dos espectros RPE apresentarem na maioria das vezes uma largura de linha distinta para as amostras que não precipitavam na forma de ZSM-5, somente com outras técnicas de caracterização, como as já citadas, podemos aferir sobre o tipo de estrutura formada no processo de síntese.

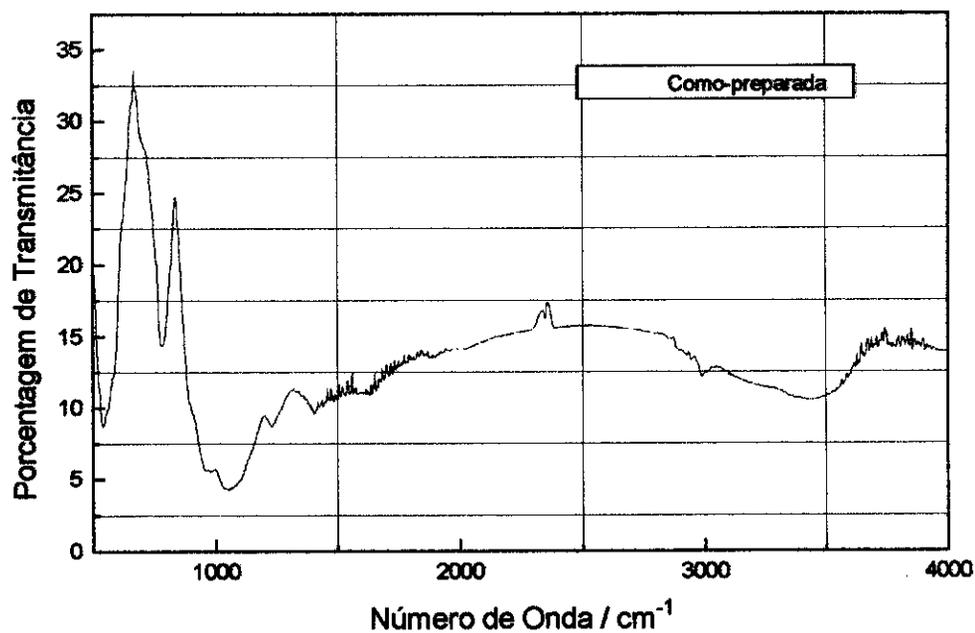


Figura 4.1 - Espectro de Infra-Vermelho para uma amostra de cromossilicato ZSM-5.

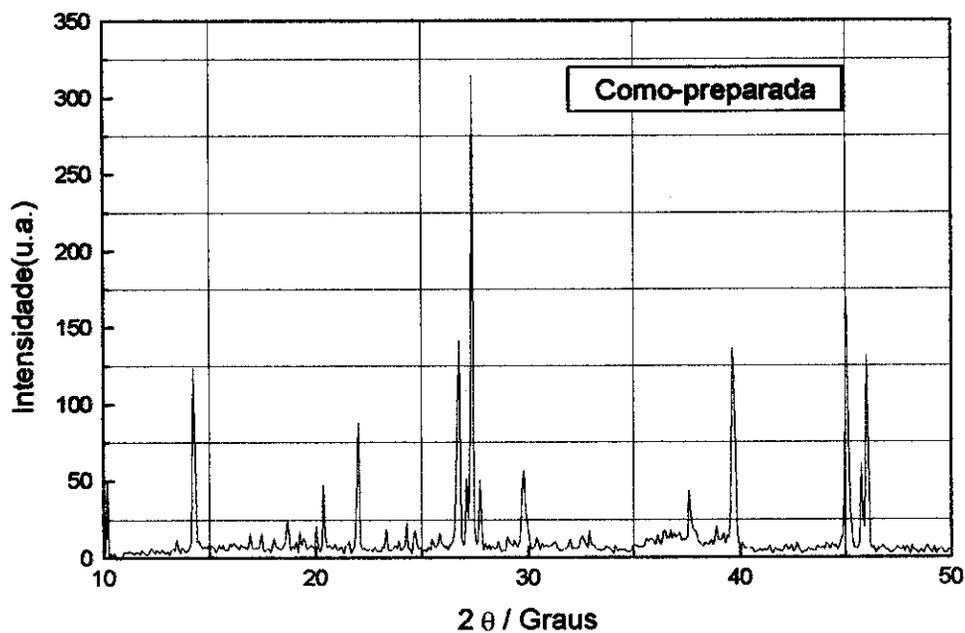
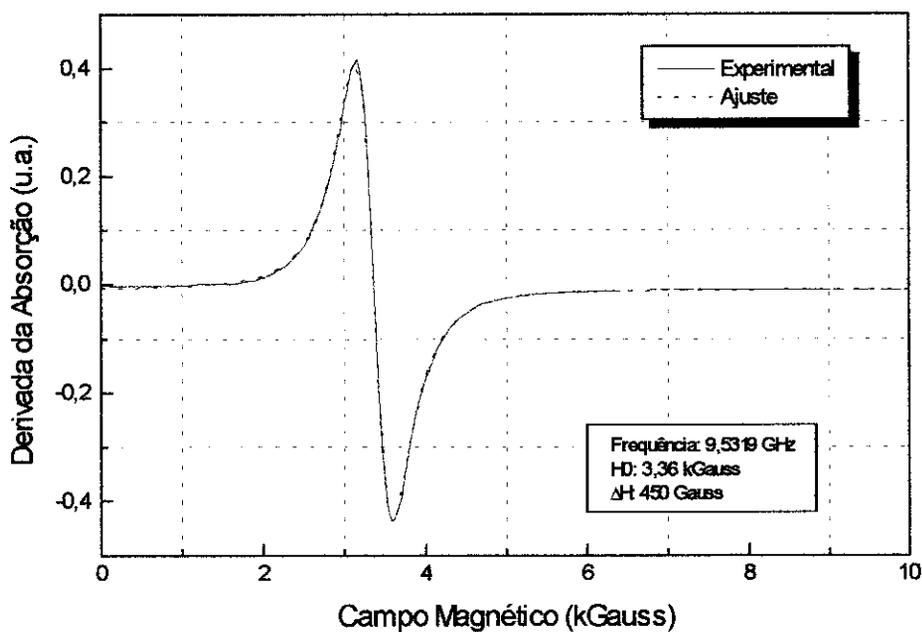
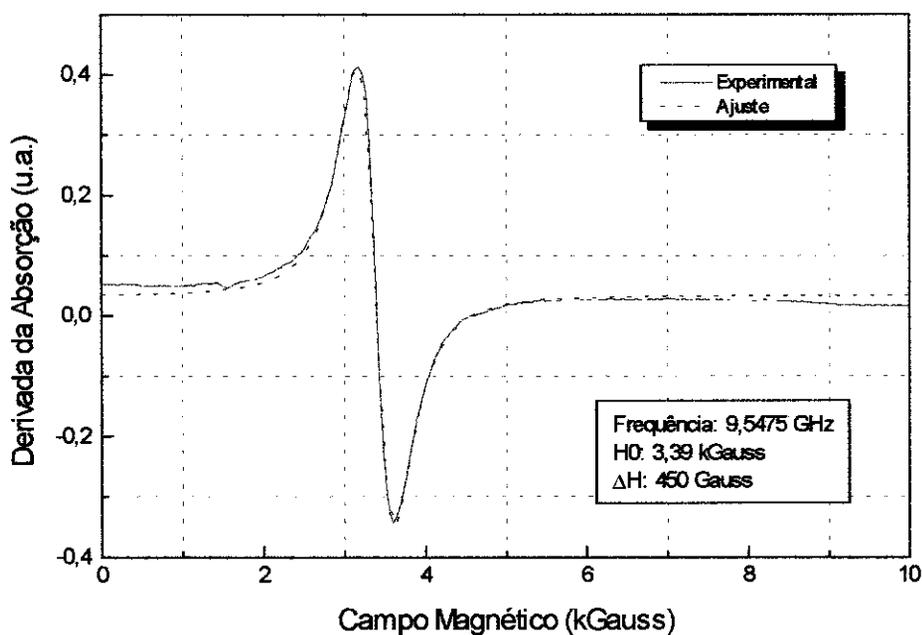


Figura 4.2 - Difractometria de Raios-X para uma amostra cromossilicato ZSM-5.

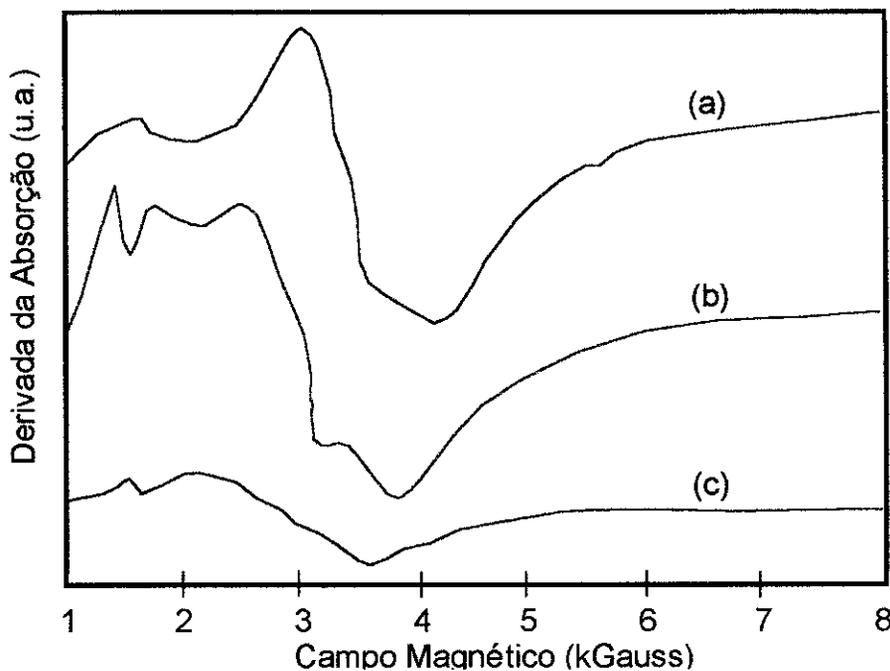


**Figura 4.3** - Espectro de RPE feito em banda X à temperatura ambiente, de uma amostra de cromossilicato como-preparada, com uma relação Si/Cr de 11, com pH 6, e com um tempo de cristalização de 5 dias.



**Figura 4.4** - Espectro de RPE feito em banda X à temperatura ambiente, de uma amostra de cromossilicato como-preparada, com uma relação Si/Cr de 87, com pH 10, e com um tempo de cristalização de 15 dias.

Em estudos realizados anteriormente por outros membros do grupo [13,14], obteve-se um espectro RPE para uma amostra de cromossilicato de alta cristalinidade que apresentava uma estrutura de ressonâncias que verificou-se ser uma superposição de espectros de pó com uma linha simétrica em torno de  $g \approx 2$  (figura 4.5) Tais ressonâncias devem-se a diferentes sítios do íon  $\text{Cr}^{3+}$ , em particular os substitucionais (posições de silício) e os fora da estrutura da zeólita (na forma de óxidos ou complexos de cromo). A simetria do campo elétrico em torno do íon, no particular sítio, define a estrutura da ressonância. No caso das amostras estudadas por mim, os espectros obtidos não apresentaram tal estrutura de linhas, mas sim uma linha simétrica como mostrado nas figuras 4.3 e 4.4.



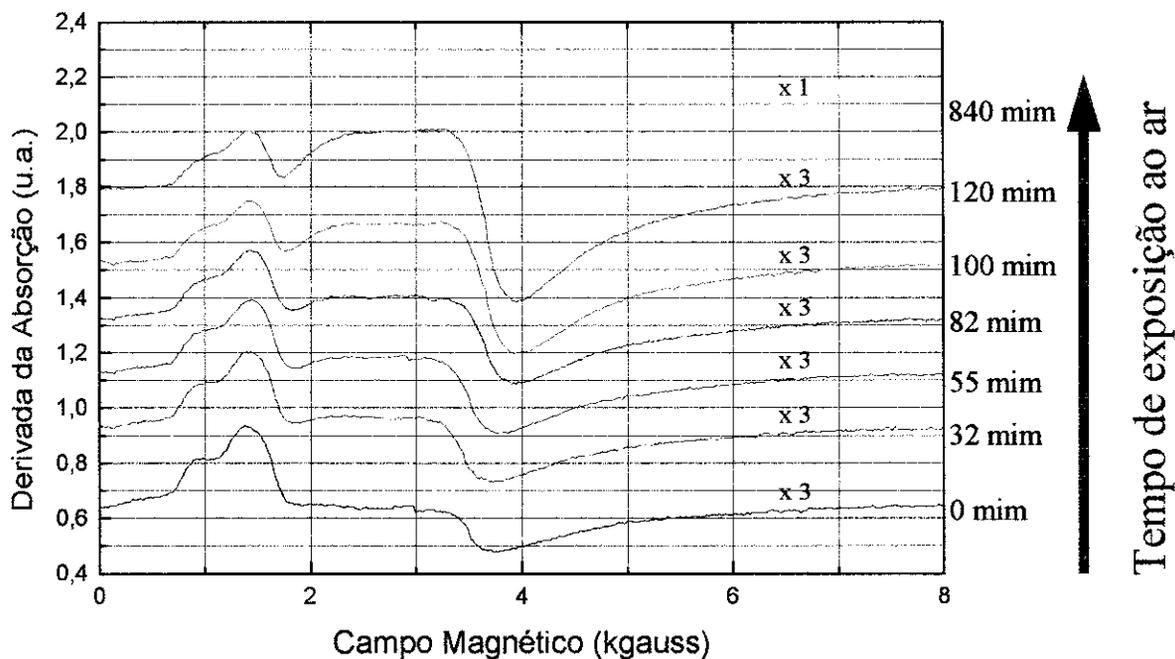
**Figura 4.5** - Espectros EPR de cromossilicato cristalino (a) à temperatura ambiente, (b) à temp. de nitrogênio líquido e (c) calcinada sob fluxo de oxigênio.

Um trabalho que obteve sucesso no sentido de localizar os sítios do íon paramagnético presentes na estrutura zeolítica, o qual pode acompanhar, foi realizado com zeólitas do tipo ZSM-5 com íons  $\text{Fe}^{3+}$  incorporados [36]. Espectros de RPE foram obtidos para amostras com diferentes graus de hidratação. Para tanto a amostra foi desidratada e isolada do contato com a atmosfera para posteriormente ter seu espectro medido. Então foi exposta à umidade do ar e teve seus espectros registrados para diferentes tempos de exposição à atmosfera como mostra a figura 4.6.

No tempo inicial a amostra está desidratada e seu espectro mostra uma distribuição de linhas atribuídas ao íon  $\text{Fe}^{3+}$  em diferentes sítios do silicato [12,15,25]. Afora linhas simétricas ocorrendo em  $g \cong 2.0$ , temos uma distribuição de linhas em campos baixos atribuídas a sítios substitucionais de silício. Nesse caso, a necessidade de balanceamento de cargas devido à diferença de valência entre os íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  leva a sítios distorcidos em sua simetria cúbica.

A diagonalização da hamiltoniana de spin 1.41[15] leva à previsão de valores do fator  $g$  como função da relação de distorção  $D/E$ . Uma boa reprodução dos espectros experimentais foi obtida considerando-se uma superposição de um espectro de pó com valores de  $g = 7.6$ , 4.3 e 1.85 ( $D/E = 14$ ) com uma linha simétrica em  $g = 4.3$  e mais outra em  $g = 2.0$ .

O que se observa da evolução dos espectros é o aumento da intensidade da linha simétrica em  $g = 2.0$  com o simultâneo decréscimo na intensidade das linhas de sítios distorcidos. A interpretação dada para essa evolução espectral é a de que moléculas de água cercam os sítios de ferro substitucionais aumentando a simetria do campo elétrico local e, portanto, aumentando a intensidade da ressonância simétrica em  $g = 2,0$  e diminuindo aquela do espectro de pó (sítios distorcidos).



**Figura 4.6** -Evolução dos espectros de RPE de uma amostra de ferrissilicato desidratada e posteriormente exposta à atmosfera.

No caso do  $\text{Cr}^{3+}$ , a exemplo daquele do íon  $\text{Fe}^{3+}$ , uma previsão teórica do fator  $g$  no caso de sítios substitucionais e portanto distorcidos, leva a uma estrutura de ressonâncias com a ocorrência de linhas em campos baixos cuja distribuição depende da grandeza das distorções axial e rômica [13,16,31]. Motivados com o comportamento dos espectros das amostras sob hidratação para o caso do  $\text{Fe}^{3+}$ , adotamos um procedimento semelhante ao do ferrissilicato para o cromossilicato. A idéia era verificar a possibilidade de detectar a presença de sítios substitucionais de  $\text{Cr}^{3+}$ .

Fizemos então medidas de ressonância de uma série de amostras sintetizadas de acordo com um planejamento estatístico pré-estabelecido, como descrito no capítulo 3 desta tese. Os espectros obtidos, em sua maioria, apresentaram basicamente uma linha simétrica em  $g \cong 2,0$  com uma largura em torno de 450 Gauss.

Para verificarmos se com a retirada da água de hidratação dessas amostras era possível detectar a presença de sítios substitucionais, adotamos um procedimento semelhante àquele do ferrissilicato.

Dentre as amostras de cromossilicato medidas, 41 no total, selecionamos algumas com parâmetros distintos de síntese, principalmente no que tangia à relação  $\text{SiO}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , para passarem por um processo de desidratação.

Essas amostras foram levadas a um forno à temperatura de  $330^\circ\text{C}$ , onde foram mantidas por 10h sob um fluxo de argônio seco, para que se removesse a água de hidratação.

Nos espectros RPE dessas amostras não foi possível observar nenhum tipo de mudança que pudesse ser atribuída à presença de sítios com simetria distorcida, somente pode ser observada uma variação na intensidade como ilustra a figura 4.7. Para a amostra como-preparada temos um campo de ressonância em torno de 3,37 kGauss e uma largura de linha de 450 Gauss. Para a amostra que passou pelo processo de desidratação temos um campo de ressonância em torno de 3,32 kGauss e uma largura de linha de 490 Gauss, resultados esses que foram obtidos ajustando os espectros por uma Lorentziana.

As diferenças nas intensidades devem-se principalmente à oxidação do  $Cr^{3+}$  à  $Cr^{6+}$ , que é um íon não paramagnético, o que discutiremos adiante.

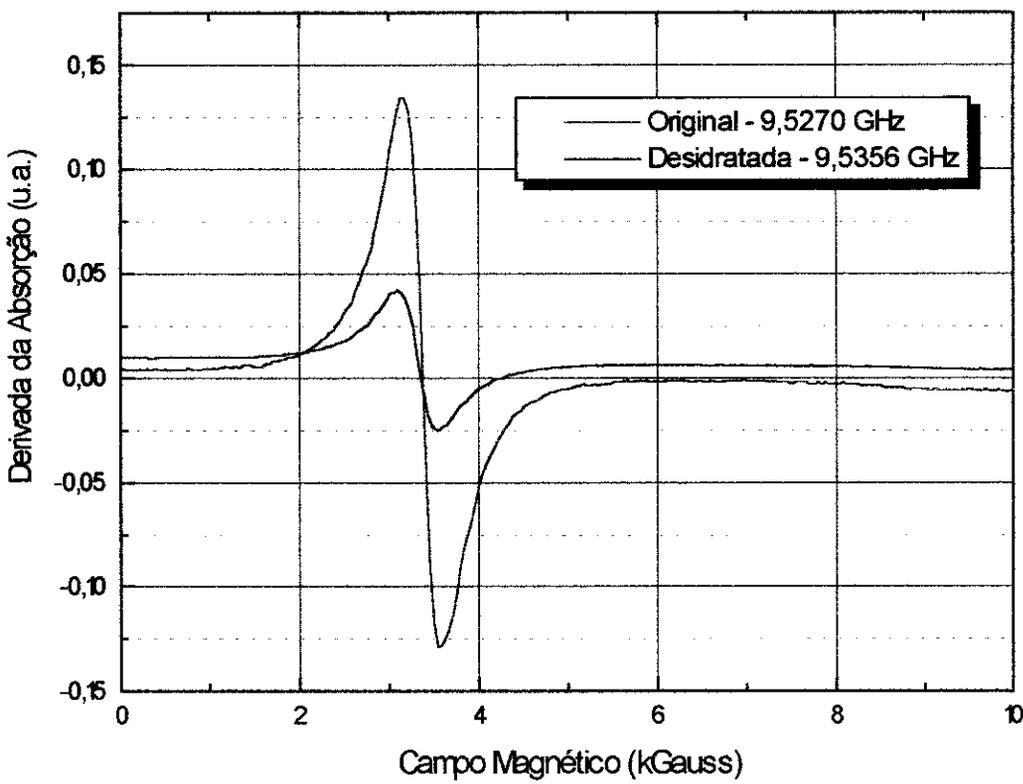
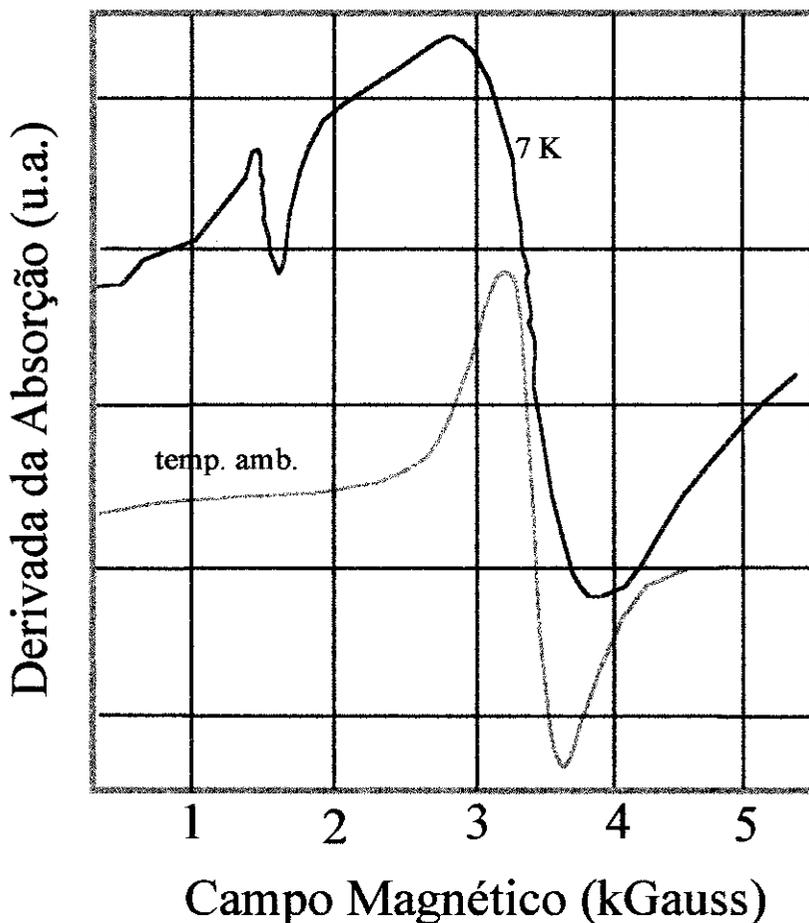


Figura 4.7 - Espectros RPE para uma amostra com baixa porcentagem de cromo (Si/Cr = 87) e alta cristalinidade, pH 10 e tempo de cristalização de 5 dias.

Também foram feitas medidas de RPE à baixa temperatura, em torno de 7K, cujos espectros apresentaram, além de uma linha em  $g \approx 2$ , uma linha em  $g \approx 4,3$  devida às impurezas de ferro contidas na sílica base (figura 4.8). Essas medidas não foram realizadas em nosso laboratório pois nossa montagem experimental só permitia medidas à temperatura ambiente.

As linhas de  $Fe^{3+}$  no caso do cromossilicato não são vistas à temperatura ambiente devido ao fato de ser o tempo de relaxação para esse íon muito pequeno, o que faz com que as linhas de ressonância fiquem extremamente largas. Abaixando a temperatura, e considerando-se que o íon  $Fe^{3+}$  ocupa posições de silício e estão, portanto, suficientemente separados de forma a não favorecer a interação Fe-Fe, a interação spin-rede produzirá tempos de relaxação grandes e as linhas se estreitaram tornando-se visíveis no espectro.



**Figura 4.8** - Espectro de RPE feito em banda X, à baixa temperatura, de uma amostra de cromossilicato como-preparada, com uma massa de cromo de 0,0438g, com pH 11 e com um tempo de cristalização de 6 dias.

Para a linha do  $\text{Cr}^{3+}$ , bem visível à temperatura ambiente, o decréscimo de temperatura para 7K aumenta sua largura de linha. É um resultado justificável se considerarmos que os sítios de  $\text{Cr}^{3+}$  são essencialmente de óxidos, portanto a distância Cr-Cr é bem menor que aquela Fe-Fe. Assim a diminuição da temperatura favoreceria a interação Cr-Cr alargando um pouco sua linha de ressonância.

O fato de não observamos cromo em sítios substitucionais, via RPE, deveu-se, principalmente, a baixa taxa de substituição conseguida no caso do cromo, o que discutiremos mais tarde ao analisarmos os espectros de fotoacústica obtidos para as fases cristalina e amorfa de uma dada amostra. Em vista do que foi colocado anteriormente, a RPE se mostrou útil no sentido de nos fornecer a concentração relativa do íon  $\text{Cr}^{3+}$  após os diversos processos químicos e

térmicos aos quais as amostras foram submetidas. Passaremos a descrever alguns desses processos.

## 4.2.1 Calcinação

No processo de calcinação a amostra é aquecida a  $430^{\circ}\text{C}$ , por 15h, sob atmosfera de oxigênio, para que se elimine os orgânicos presentes no material juntamente com o direcionador orgânico de síntese (template), que no caso é o brometo de tetrapropilamônio (TPA-Br), que é uma espécie de molde sob o qual a estrutura zeolítica é construída [21].

## 4.2.2 Lavagem

O processo de lavagem é utilizado para separar o material cristalino produzido no tratamento hidrotérmico do material amorfo que contamina a amostra.

Dois processos distintos de lavagem foram adotados, os quais diferiam principalmente no tipo de solvente utilizado, sendo que, em linhas gerais, seguiam o procedimento descrito abaixo.

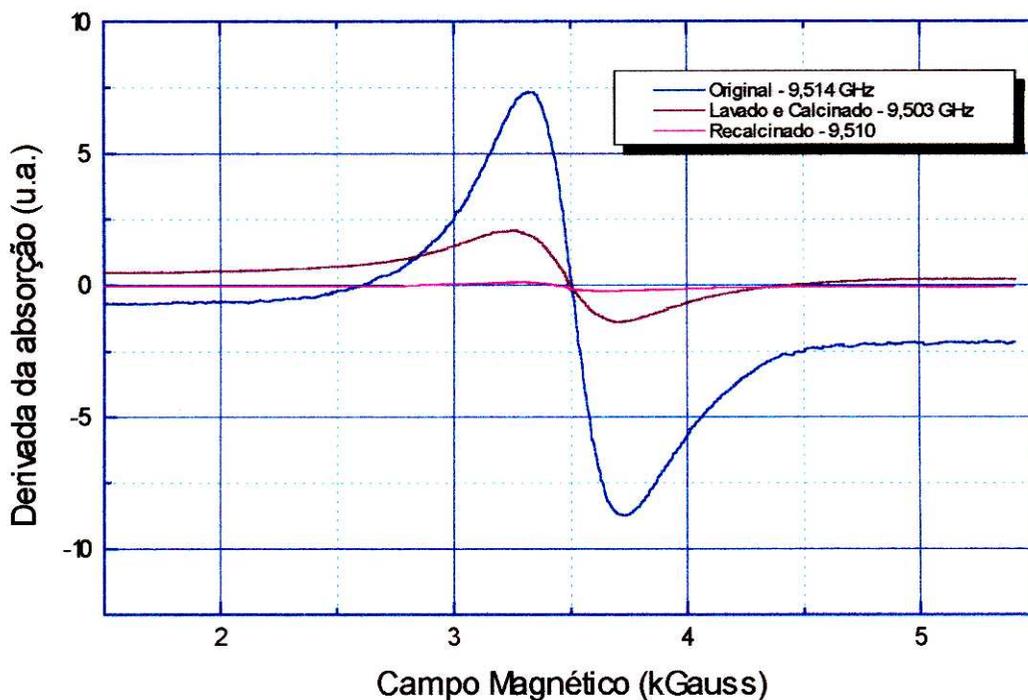
A amostra bruta mais o solvente são colocados em um balão de vidro e levados para um banho de ultra-som por 15 minutos, após o que é removido o material decantado advindo do processo de agitação. Repete-se esse procedimento até que o solvente utilizado não sofra mais mudança em sua cor original. O material acumulado no fundo do balão, que corresponde a parte cristalina da amostra, é então filtrado. O mesmo é feito com a parte amorfa do material para posterior comparação.

Na figura 4.9 temos os espectros de ressonância para uma amostra recém preparada, calcinada após ser lavada e, por fim, submetida a um processo de calcinação mais forte.

Não é vista nenhuma mudança significativa nos campos de ressonância e nem nas larguras de linha desses espectros, sendo que ajustando as curvas obtidas pela derivada de uma Lorentziana obtemos os valores apresentados na tabela 4.1.

	H0 (Gauss)	$\Delta\text{H}$ (Gauss)
Original	352	430
Lavada e Calcinada	348	490
Recalcinada	347	420

**Tabela 4.1** - Campos de ressonância e larguras de linha da amostra de cromossilicato que passou por dois processos de calcinação.



**Figura 4.9** - Espectros RPE das amostras de cromossilicato original, lavada e calcinada e recalcinada

Entretanto a intensidade desses espectros varia enormemente após cada processo, sendo, em unidades arbitrárias, 16,2 para a amostra como-preparada, 3,5 para a amostra após ser lavada e calcinada e 0,35 após a recalцинаção. Esses valores nos permitem estimar a perda de  $\text{Cr}^{3+}$  após cada processo, uma vez que as larguras das linhas são praticamente as mesmas. No caso exemplificado temos uma diminuição de 78% na intensidade do espectro após a calcinação e de 97% após a recalцинаção, o que nos mostra que a quantidade de cromo em posições substitucionais de silício para essa amostra é muito baixa.

### 4.3 Espectroscopia Fotoacústica

Os espectros de absorção óptica por fotoacústica para uma amostra de cromossilicato como-preparada (figura 4.10) apresentaram três bandas de absorção. Duas delas estão na região do visível, em  $\sim 619\text{nm}$  e  $\sim 433\text{nm}$ , e uma no ultravioleta, em  $\sim 289\text{nm}$ . As energias associadas a cada banda são  $E_1 = 16324\text{cm}^{-1}$ ,  $E_2 = 23095\text{cm}^{-1}$  e  $E_3 = 34602\text{cm}^{-1}$ .

A atribuições das transições eletrônicas associadas a essas bandas é feita utilizando-se as matrizes de Tanabe-Sugano[27], com as quais se constroem os diagramas de energia para cada

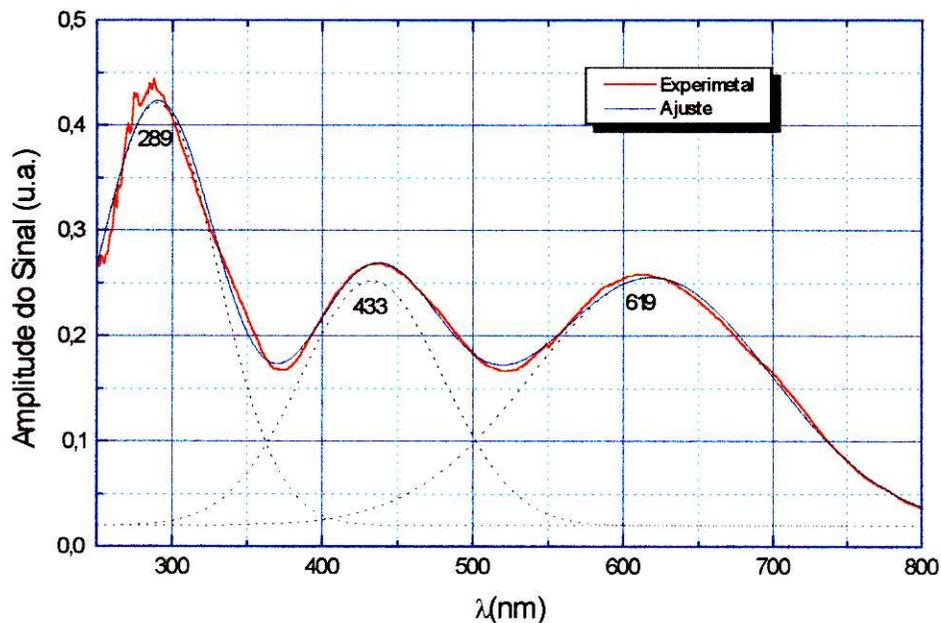


Figura 4.10 - Espectro de absorção óptica, feito a 17Hz, para uma amostra de cromossilicato como-preparada. São mostradas três Gaussianas ajustadas às três bandas.

configuração (2.2.3.1). A configuração do íon  $\text{Cr}^{3+}$  é  $3d^3$ , sendo que se encontra em um campo ligante de simetria octaédrica (figura4.11).

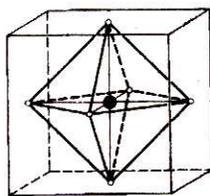


Figura 4.11 - Distribuição de cargas ao redor de um íon central em uma simetria octaédrica.

O diagrama de Tanabe-Sugano para essa configuração nos leva às seguintes transições d-d com mesma degenerescência de spin:

$$\begin{aligned}
 {}^4T_{2g} &\leftarrow {}^4A_2 \\
 {}^4T_{1g}(\text{F}) &\leftarrow {}^4A_2 \\
 {}^4T_{1g}(\text{P}) &\leftarrow {}^4A_2
 \end{aligned}$$

Na tabela temos os valores encontrados na literatura e os valores experimentais por nós obtidos. Os valores de literatura aqui colocados se referem as bandas observadas para o íon  $\text{Cr}^{3+}$  em uma matriz vítrea ( $\text{SiO}_2$ ), que é o que mais se aproxima do tipo de estrutura do cromossilicato, já que também temos uma matriz de silício onde é inserido o íon de transição  $\text{Cr}^{3+}$ .

	LITERATURA (nm)	EXPERIMENTAL (nm)
${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_2$	639	619
${}^4\text{T}_{1g} (\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2$	440	433
${}^4\text{T}_{1g} (\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2$	283	289

**Tabela 4.2** - Valores experimentais encontrados para as transições apresentadas

Utilizando as expressões de energia para as transições  $({}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_2)/\text{B}$  e  $({}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2)/\text{B}$  obtidas através das matrizes de Tanabe-Sugano para a configuração  $3d^3$  em simetria octaédrica, encontramos para a zeólita ZSM-5 com íon  $\text{Cr}^{3+}$  incorporado um valor de  $\Delta/\text{B} = 22,68$ . Atribuindo às energias aquelas observadas experimentalmente, e substituindo o valor de  $\Delta/\text{B}$  nessa expressão, encontramos um valor para o parâmetro de Racah B de aproximadamente  $\text{B} = 712,3\text{cm}^{-1}$ , o que nos leva a um parâmetro de campo cristalino de valor  $16155,4\text{cm}^{-1}$ . Substituímos os valores de  $\Delta$  e B na expressão da energia para a terceira transição  $({}^4\text{T}_{1g} (\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2)$  prevemos uma energia de  $36056,7\text{cm}^{-1}$ , o que corresponde a um comprimento de onda  $277\text{nm}$ . Isto está bem próximo do valor observado, indicando que os valores atribuídos a esses parâmetros são bons.

Dividindo as expressões das energias das transições  $({}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_2) / ({}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2)$  que são dadas em função de  $\Delta/\text{B}$ , e variando a quantidade  $\Delta/\text{B}$ , obtivemos a curva mostrada na figura 4.12, onde indicamos o melhor valor encontrado para as transições observadas.

Na figura 4.13 temos os espectros fotoacústicos de uma amostra como preparada e após sofrer o processo de lavagem. A maior intensidade observada para a amostra bruta, onde se encontram misturadas as fases amorfa e cristalina do material, indica que a maioria do íon cromo presente na estrutura deve estar ancorado nos canais externos ou internos da zeólita na forma de óxidos ou outros complexos, o que faz com eles sejam mais facilmente removidos no processo de lavagem. Já a fase cristalina da amostra, obtida após a lavagem, onde a princípio deveríamos ter íons de cromo somente em posições estruturais de silício, apresenta uma intensidade bem inferior a da fase amorfa. Isso implica em que a quantidade de  $\text{Cr}^{3+}$  presente em posições estruturais de silício (sítios de acesso mais difícil) deve ser muito pequena, extremamente menor do que ocorre no caso do  $\text{Fe}^{3+}$ . Tal comportamento justificaria o fato de, nos espectros de RPE, não observarmos nenhuma linha característica de ação de campo elétrico com simetria distorcida, como é o caso dos sítios substitucionais.

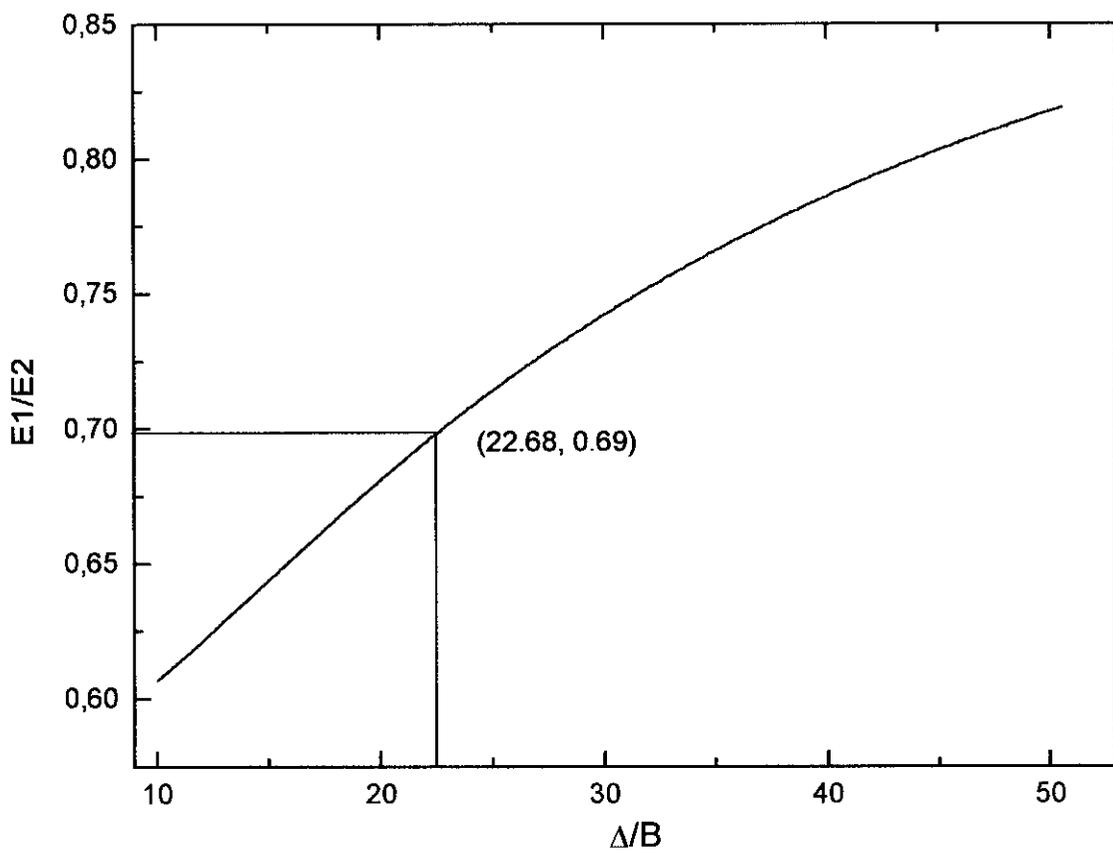
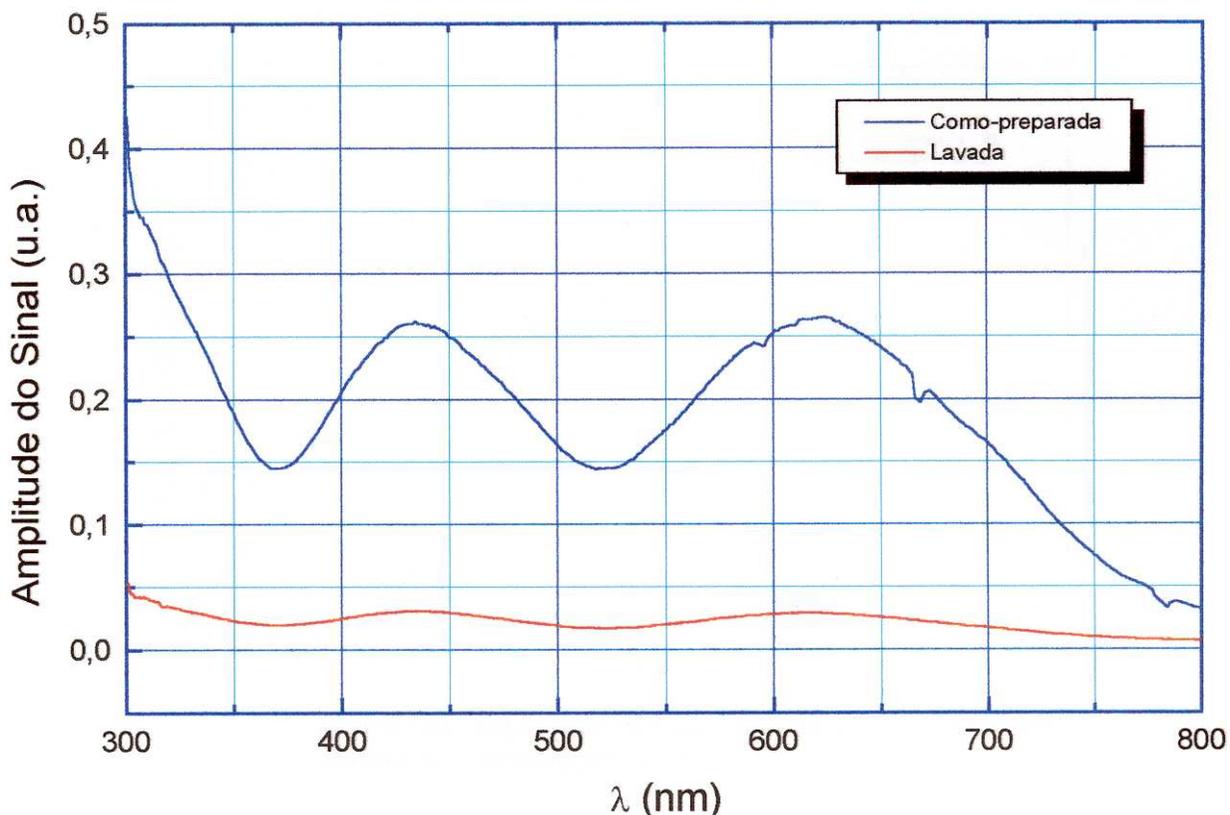


Figura 4.12 - Variação da razão  $\Delta/B$  pela relação  $({}^4T_{2g} \leftarrow 4A_2)/{}^4T_{1g} (F) \leftarrow 4A_2$ .

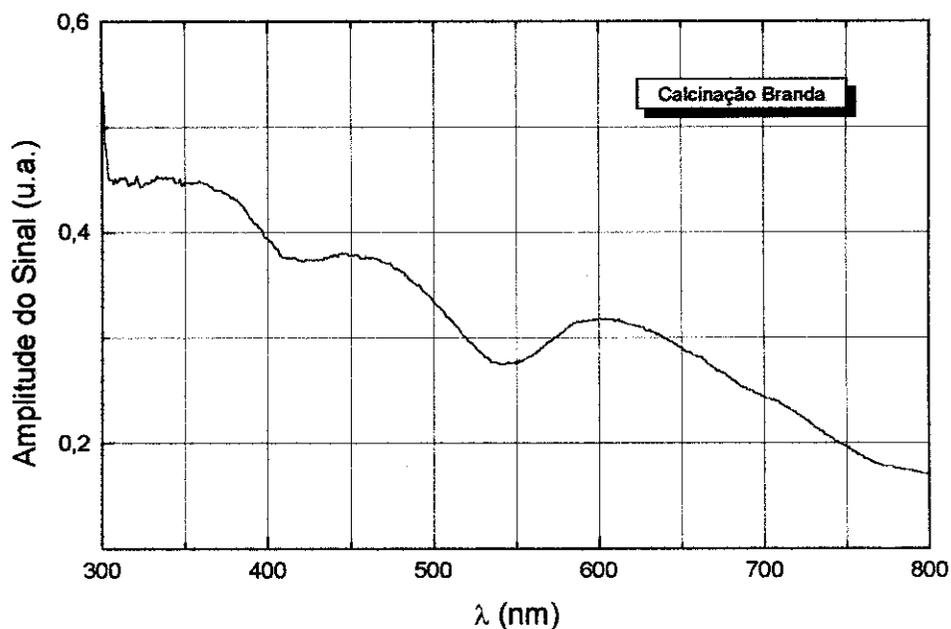


**Figura 4.13** - Espectros de absorção óptica, feitos a 17Hz, para uma amostra de cromossilicato como-preparada e após um processo de lavagem.

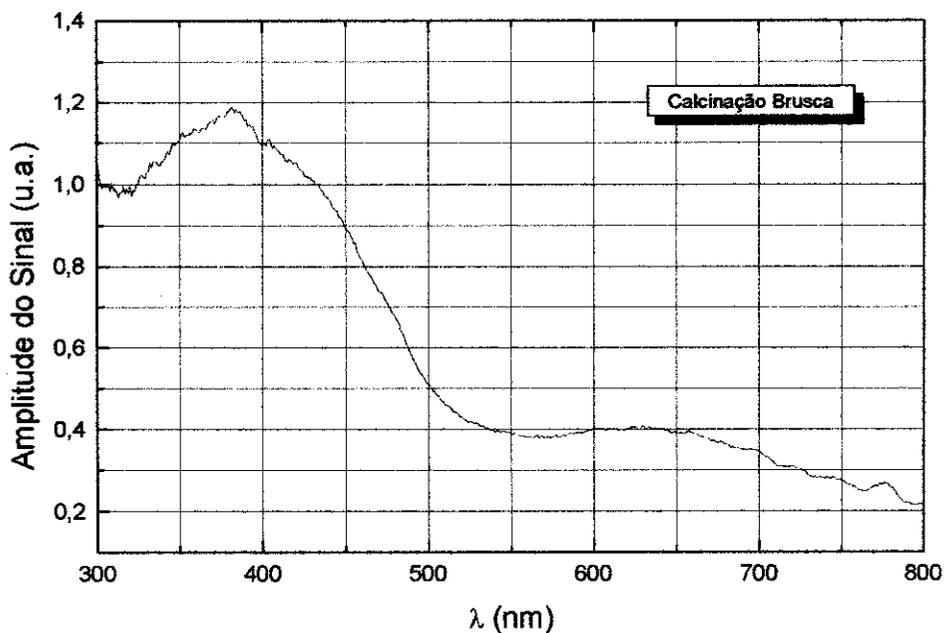
As amostras de cromossilicato foram, então, sujeitas a diferentes processos de calcinação, ora mais brandos, ora mais fortes. Os espectros de absorção fotoacústica das amostras após esses processos apresentaram uma banda intensa em 370nm, que, dependendo da eficiência da calcinação, encobria total ou parcialmente a banda referente a transição  ${}^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_2$ . Na figura 4.14 temos o exemplo de um processo de calcinação mais brando onde ainda podemos observar as duas bandas de absorção do  $Cr^{3+}$  na região do visível. Já na figura 4.15 temos uma calcinação mais forte, onde a intensidade da banda em 370nm é suficiente para enconbrir uma das bandas de absorção do  $Cr^{3+}$ .

Essa forte absorção que ocorre em  $\sim 370$ nm envolve mecanismos de transferência de elétrons do íon central para matriz ou da matriz para este. São transições permitidas, geralmente associadas a sistemas  $d^0$  e  $d^{10}$ , que se dão entre estados de diferentes paridades que apresentam mesma multiplicidade. Esse tipo de banda é conhecida como banda de transferência de carga e ocorre principalmente na região do ultravioleta, e, em alguns casos, dependendo da matriz, na região do visível próximo ao ultravioleta [17,25,33]. Em nosso caso essa banda está associada à

presença de  $\text{Cr}^{6+}$  no material, o qual tem uma configuração  $d^0$  e que surge da oxidação do  $\text{Cr}^{3+}$ , o que é confirmado por análise química.

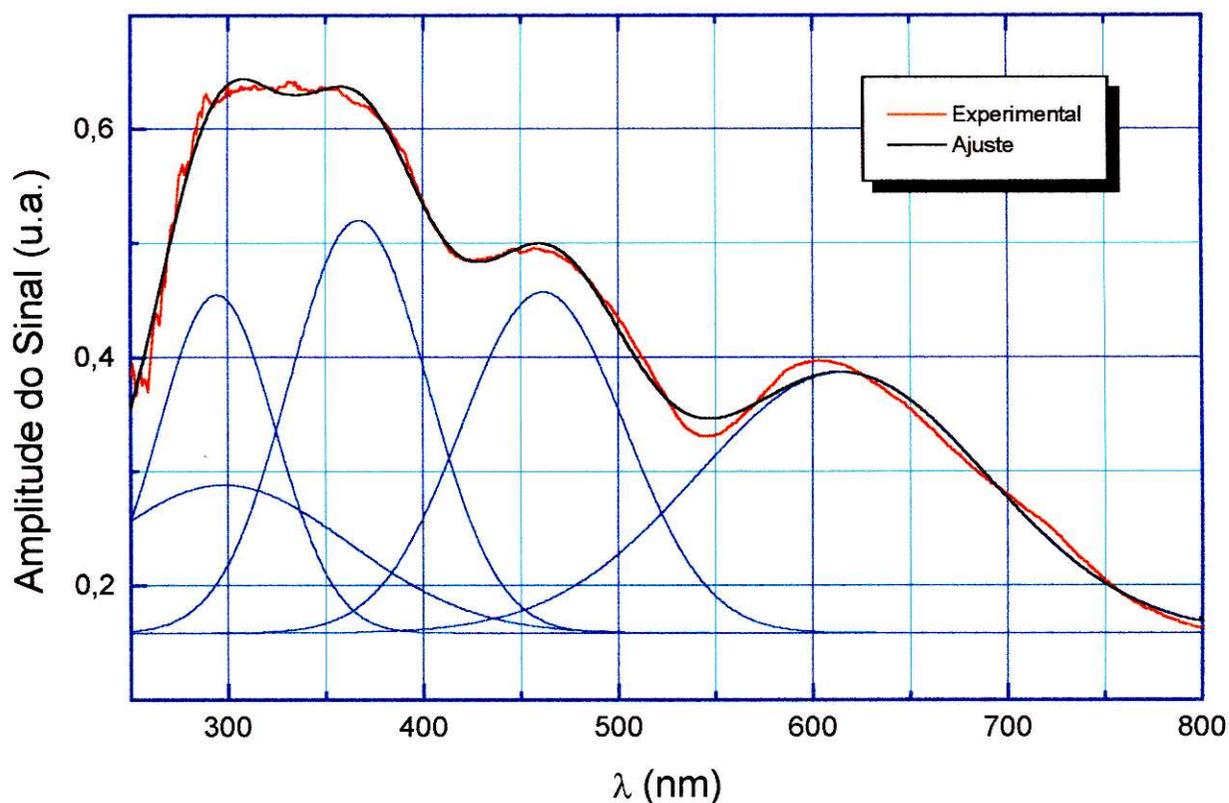


**Figura 4.14** - Espectro de absorção óptica, feito a 17Hz, para uma amostra de cromossilicato calcinada.



**Figura 4.15** - Espectro de absorção óptica, feito a 12 Hz, para uma amostra de cromossilicato que sofreu um processo de calcinação mais forte.

Uma outra banda de transferência de cargas do  $\text{Cr}^{6+}$  é prevista para o comprimento de onda de 270nm[17]. Podemos observar do espectro feito a partir de 250nm (figura 4.16) que a região compreendida entre  $\sim 270\text{-}370\text{nm}$ , onde é esperado haver uma superposição de três bandas, apresenta uma forma aplainada. O fato das duas bandas que ocorrem no ultravioleta serem extremamente próximas dificulta a separação das mesmas. Foram tentadas algumas deconvoluções desse espectro através de um ajuste com 5 Gaussianas. A título de ilustração mostramos um dos resultados obtidos que indicam uma possível configuração para essas bandas. Na tabela 4.3 apresentamos os centros dessas bandas bem como suas larguras obtidos do ajuste.



**Figura 4.16** - Deconvolução através de 5 Gaussianas do espectro de absorção óptica de uma amostra de cromossilicato calcinado.

Pico	$\lambda$ (nm)
1	274
2	289
3	361
4	473
5	611

**Tabela 4.3** - Resultado obtido da deconvolução do espectro de absorção uma amostra de cromossilicato calcinada através de 5 Gaussianas

## 4.4 Processo de Conversão $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$

Uma das aplicações das zeólitas do tipo ZSM-5 com íon cromo incorporado é no processo de conversão de monóxido para dióxido de carbono. A amostra adequadamente calcinada apresenta íons  $\text{Cr}^{6+}$  localizados nos poros e cavidades das zeólitas, portanto localizados em sítios acessíveis.

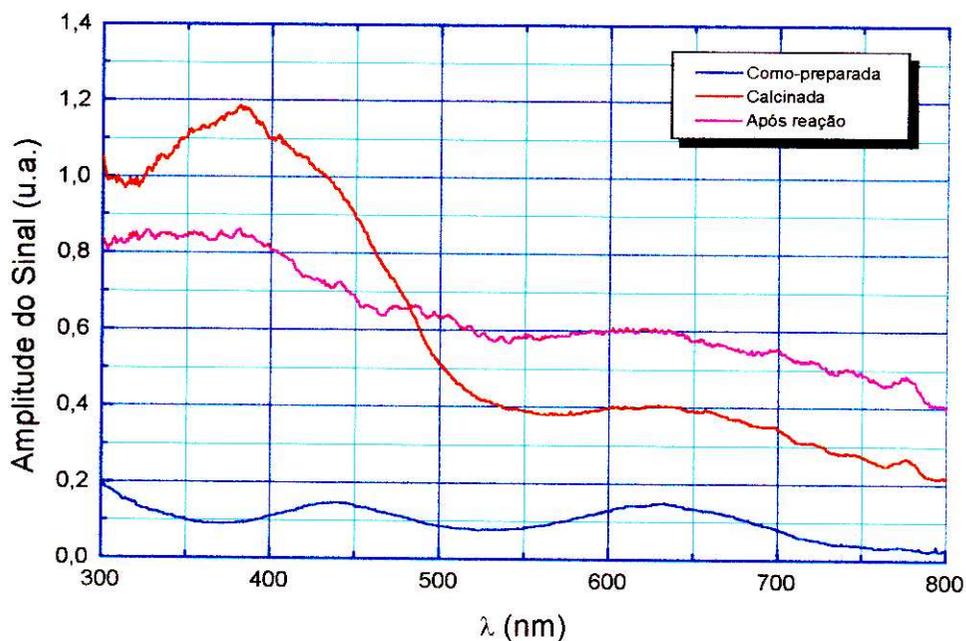
Na reação de conversão a amostra calcinada é mantida num reator, sob fluxo de  $\text{CO}$ , a uma temperatura de  $430^\circ\text{C}$ . Ocorre então uma redução do elemento ativo na catálise, o  $\text{Cr}^{6+}$ , à  $\text{Cr}^{3+}$ , o que propicia a oxidação do  $\text{CO}$ . Estudamos alguns desses processos aplicando a RPE e, principalmente, a Fotoacústica.

Primeiramente foi estudada uma reação de conversão onde não houve um fornecimento adicional de oxigênio durante o processo.

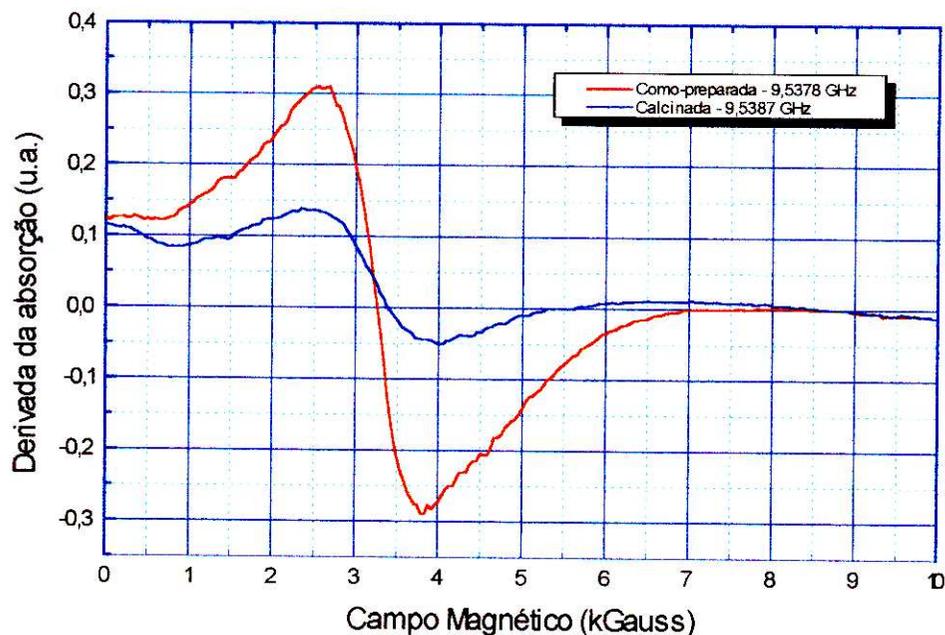
Os espectros fotoacústicos apresentados na figura 4.17 indicam, como já foi mostrado anteriormente, a formação do elemento ativo na catálise, o íon  $\text{Cr}^{6+}$ , através de um processo adequado de calcinação. Observe-se a predominância de  $\text{Cr}^{6+}$  em relação a  $\text{Cr}^{3+}$  na amostra calcinada não submetida ao processo catalítico. Após a amostra participar de um processo de conversão  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ , seu espectro fotoacústico apresenta tanto as bandas de um quanto de outro íon, indicando que nem todo  $\text{Cr}^{6+}$  é reduzido.

Os espectros RPE da amostra como-preparada e após o processo de calcinação são apresentados na figura 4.18. Ocorre uma redução de intensidade da ordem de 30% para a amostra calcinada. O espectro RPE da amostra após o processo de catálise apresentou um aumento anormal na intensidade do sinal com relação aos espectros anteriores. Isso deveu-se provavelmente à contaminação da amostra com óxidos de ferro provenientes da lâ de vidro utilizada como enchimento do leito catalítico na reação, não sendo assim possível quantificar o acréscimo do sinal devido ao aumento de  $\text{Cr}^{3+}$ .

Essa amostra foi posteriormente recalcinada objetivando-se verificar sua capacidade de reconstituição, porém em novo processo de conversão a eficiência desse catalisador foi muito baixa.



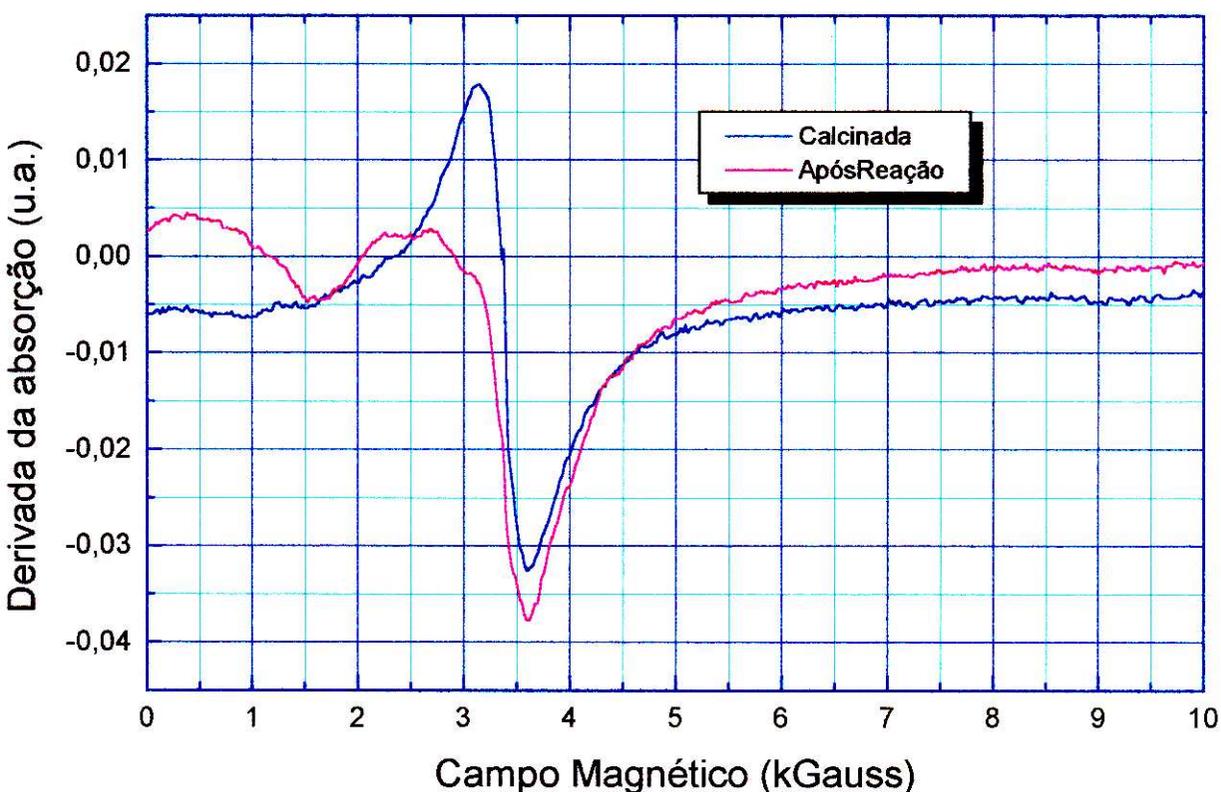
**Figura 4.17-** Espectros de absorção óptica, feitos a 12 Hz, para uma amostra de cromossilicato como preparada, calcinada e após o processo de conversão  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ .



**Figura 4.18** - Espectros RPE de uma amostra de cromossilicato como-preparada e após sofrer um processo de calcinação.

Uma nova sequência de amostras foi então preparada com o objetivo de observar o comportamento do catalisador ao injetarmos, durante a reação, um fluxo de  $O_2$  além do fluxo de  $CO$ . Neste caso ocorre uma competição entre dois processos, um que tende a oxidar o  $Cr^{3+}$  à  $Cr^{6+}$  e outro que tende a reduzir este a  $Cr^{3+}$ .

Na figura 4.19 temos os espectros RPE da amostra calcinada e posteriormente sujeita à reação de conversão. No espectro após a reação de conversão observamos o surgimento de algumas linhas que não as do  $Cr^{3+}$  provavelmente devido à contaminação da amostra com materiais ferromagnéticos e a complexos magnéticos de cromo formados durante o processo de conversão. Apesar disso podemos verificar que a intensidade e a largura da linha atribuídas ao  $Cr^{3+}$  antes e após o processo de conversão não sofrem uma mudança significativa, indicando que o catalisador conservou suas propriedades após o processo de reação, ou seja, não perdeu seu poder de regeneração.



**Figura 4.19** - Espectros RPE, obtidos à temperatura ambiente, de uma amostra de cromossilicato calcinada e posteriormente utilizada no processo de conversão.

Com relação à fotoacústica também podemos observar uma mudança pouco significativa dos espectros da amostra calcinada e após sofrer o processo de conversão (figura 4.20),

corroborando com a indicação de que, nesse tipo de processo, as propriedades do catalisador são conservadas.

É importante mencionar também que, sem o fluxo de  $O_2$ , ocorria algumas vezes, durante o processo de reação, um espelhamento do reator devido a formação de cromo metálico ( $Cr^0$ ) originado na redução brusca do  $Cr^{6+}$  ocasionada pelo CO. Com a injeção do fluxo de  $O_2$  esse problema foi drasticamente reduzido. Com esses resultados de ressonância e de fotoacústica concluímos que a injeção simultânea de CO e  $O_2$  durante o processo de conversão o torna mais eficiente.

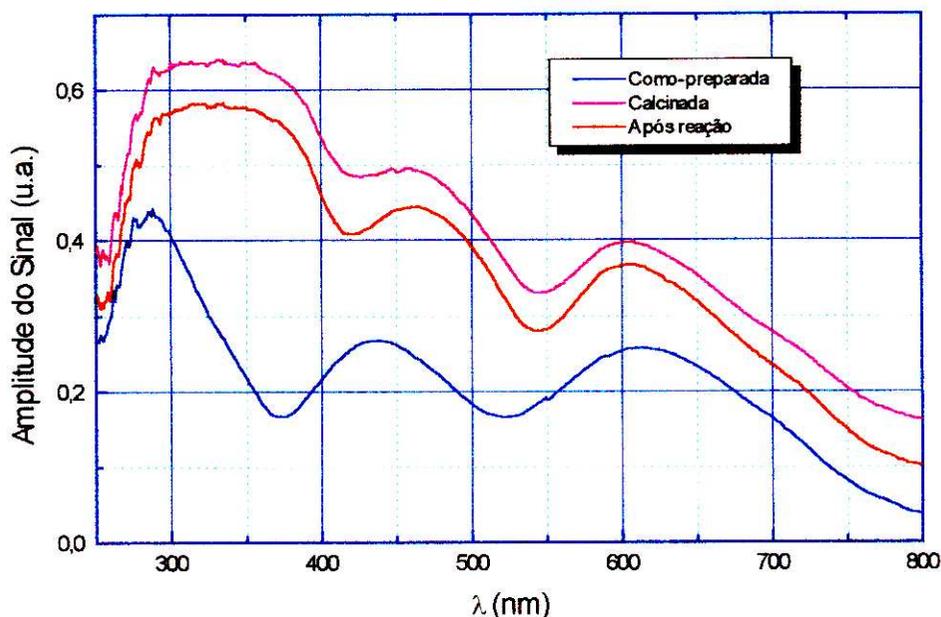


Figura 4.20 - Espectros de absorção óptica obtidos para uma amostra de cromossilicato como-preparada, calcinaada e posteriormente utilizada no processo de conversão  $CO \rightarrow CO_2$  com fluxo simultâneo de CO e  $O_2$ .

## 4.5 Separação de Espectros na Fase

Como foi mencionado no capítulo referente a métodos experimentais, podemos, a princípio, separar no espectro fotoacústico o sinal proveniente de diferentes contribuições, uma vez que este deve possuir fases diferentes para os diferentes centros absorvedores.

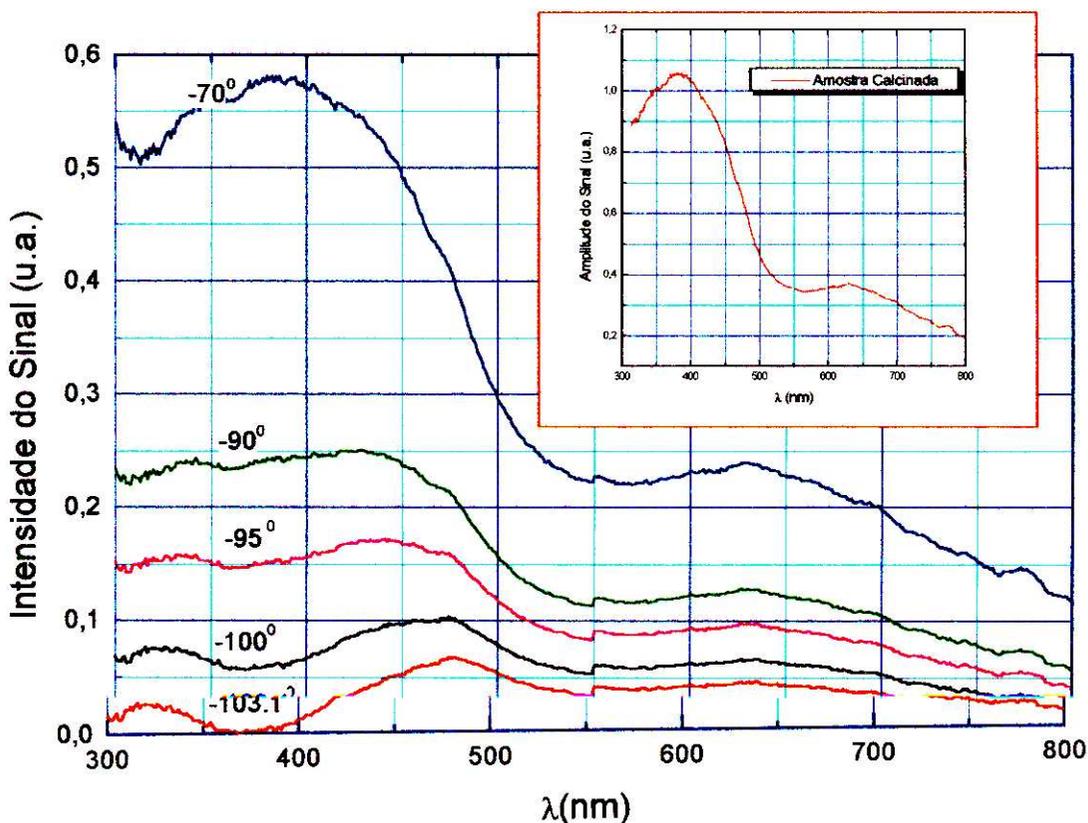
No caso das amostras de cromossilicato calcinaadas, onde temos presentes dois centros absorvedores diferentes correspondentes aos diferentes estados de oxidação do íon cromo, este método foi aplicado com êxito.

Adotamos, para exemplificar este método, uma amostra calcinaada onde uma das bandas de absorção do  $Cr^{3+}$  encontrava-se superposta pela banda de transferência de carga do  $Cr^{6+}$ . Para

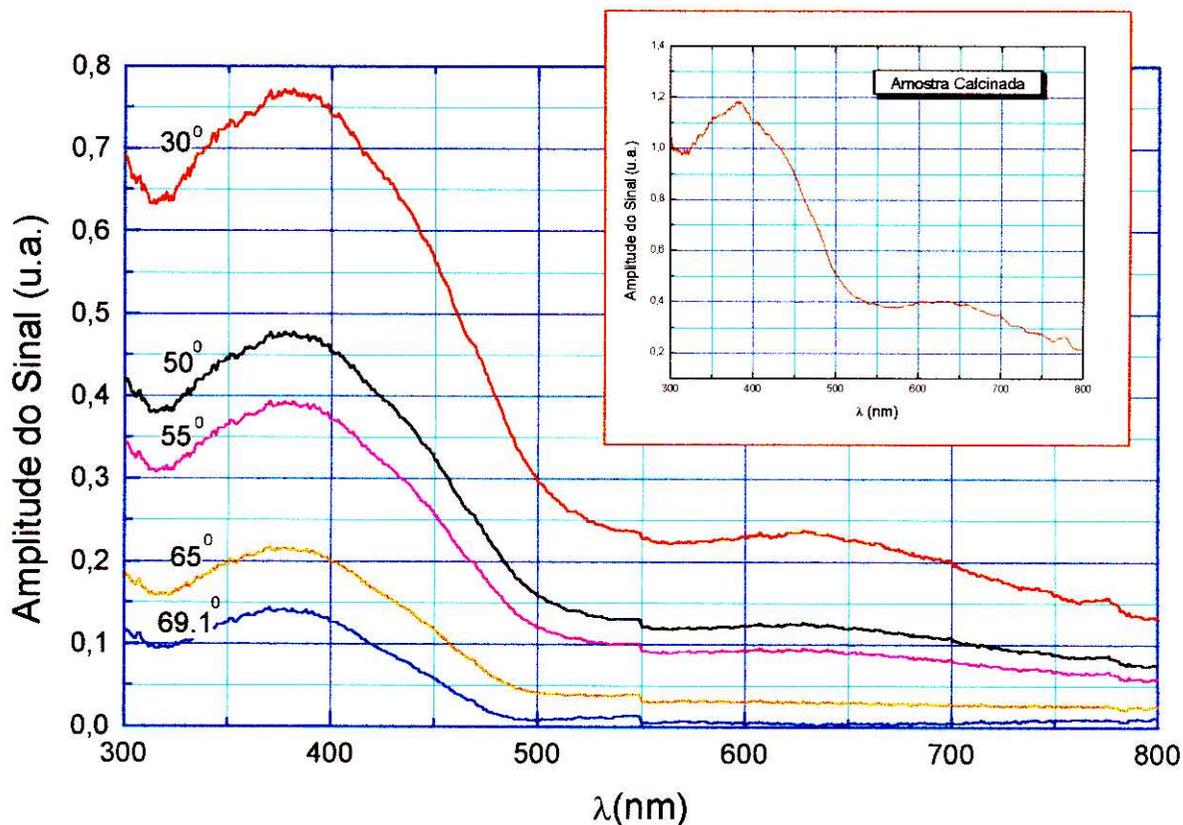
separarmos as diferentes contribuições ao sinal fotoacústico foram tentados varios ângulos de projeção do sinal total cujos resultados estão mostrados na figura.4.21.

A medida que conseguimos eliminar o sinal proveniente do centro absorvedor devido ao  $\text{Cr}^{6+}$ , a banda de absorção em 433nm devida ao  $\text{Cr}^{3+}$  pode ser resolvida. Isso acontece para um ângulo de aproximadamente  $-103,1^\circ$ , significando que o máximo sinal do  $\text{Cr}^{6+}$  encontra-se em um ângulo de fase de  $-103,1^\circ \pm 90^\circ$  o que nos dá  $-13,1^\circ$ .

A contribuição ao sinal proveniente do  $\text{Cr}^{3+}$  é eliminada a  $\sim 69,1^\circ$ , significando que sua máxima absorção está a um ângulo de fase de  $69,1^\circ \pm 90^\circ = 159,1^\circ$  com relação ao sinal de referência (figura 4.22).



**Figura 4.21** - Método de separação de espectros na fase do sinal fotoacústico, aplicado à uma amostra de cromossilacto calcificada, para obtenção das bandas do  $\text{Cr}^{3+}$ .



**Figura 4.22** - Método de separação de espectros na fase do sinal fotoacústico, aplicado à uma amostra de cromossilicato calcinada, para obtenção da contribuição devida apenas ao íon  $\text{Cr}^{6+}$ .

Esse estudo foi feito quando em nosso arranjo óptico ainda não dispúnhamos de uma lente que possibilitasse medidas de absorção óptica na região do ultravioleta. Nos espectros feitos a partir de 250nm uma separação da banda de absorção devida à transição  ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_2$  do  $\text{Cr}^{3+}$  (em  $\sim 289\text{nm}$ ) e a banda de transferência de cargas do  $\text{Cr}^{6+}$  em 270nm tem se mostrado mais difícil, isso porque são bandas que estão muito próximas e que têm, portanto, tempos de resposta semelhantes, o que faz com que a defasagem das contribuições ao sinal fotoacústico devida aos centros absorvedores diferentes presentes no material seja muito próxima. Isso nos mostra que as diferentes bandas ópticas do  $\text{Cr}^{3+}$  (e do  $\text{Cr}^{6+}$ ) originadas de transições que correspondem a diferentes energias possuem fases muito próximas. Isso leva a impossibilidade de obtermos ângulos de fase que realmente estejam anulando somente a contribuição de um determinado centro absorvedor. Faremos então, como perspectiva futura, um estudo detalhado dos ângulos de fase que anulam as contribuições de cada banda óptica do  $\text{Cr}^{3+}$  e também do  $\text{Cr}^{6+}$ . Essas informações, além de permitirem isolar as diferentes contribuições ao espectro, permitem cálculos estimativos de tempos de relaxação do sistema, como veremos a seguir.

## 4.6 Tempo de Relaxação:

Apresentaremos aqui somente alguns resultados preliminares referentes ao cálculo do tempo de relaxação não radiativo para as amostras de cromossilicato.

Para cada mecanismo de geração do calor temos uma expressão que relaciona o tempo de relaxação não radiativa  $\tau$  e o tempo característico de difusão térmica  $\tau_\beta$  com a fase do sinal observado.

Verificamos primeiramente, fazendo uma varredura de frequência como descrita na seção 3.4.1.2, que a amplitude do sinal fotoacústico para uma amostra como-preparada de cromossilicato variava na forma  $f^1$ , o que é típico de um mecanismo de expansão térmica. A expressão para a fase do sinal para esse tipo de mecanismo é dada por:

$$\varphi = \varphi_0 - \arctan(\omega\tau) - \arctan\{1 / [(2\omega\tau_\beta)^{1/2} - 1]\}$$

Medimos então a fase do sinal em um determinado comprimento de onda para diferentes frequências de modulação, e com os pontos obtidos variamos os parâmetros  $\tau$  e  $\tau_\beta$  de modo a ajustar a expressão.

Encontramos uma dificuldade adicional em medirmos a fase do sinal devido a limitação imposta na variação da frequência pelo modulador mecânico utilizado, o qual impossibilitava medidas confiáveis abaixo de 10 Hz e que também apresentava muita vibração para frequências mais altas, interferindo no resultado obtido. Dessa forma apresentamos os resultados obtidos através do ajuste da expressão a título de ilustração do método.

Os comprimentos de onda foram centrados primeiramente em 619nm (figura 4.23) e posteriormente em 433nm ( figura 4.24). Em cada etapa variamos a frequência do modulador de 10Hz à 80Hz e registramos fase do sinal fotoacústico para cada frequência.

A ordem de grandeza dos tempos obtidos está de acordo com os valores encontrados na literatura, porém são resultados que necessitam ser melhorados.

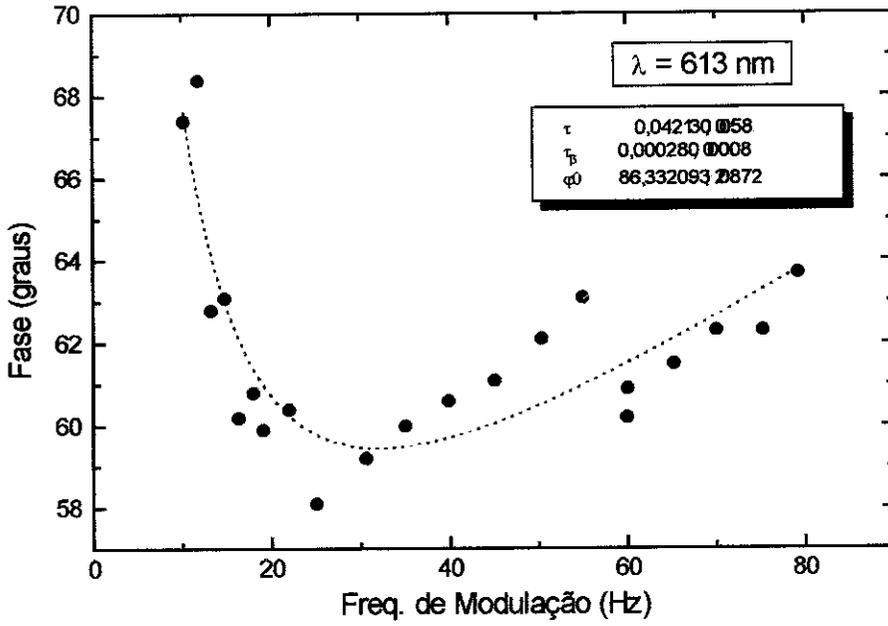


Figura 4.23 - Tempo de relaxação para a transição em 613nm

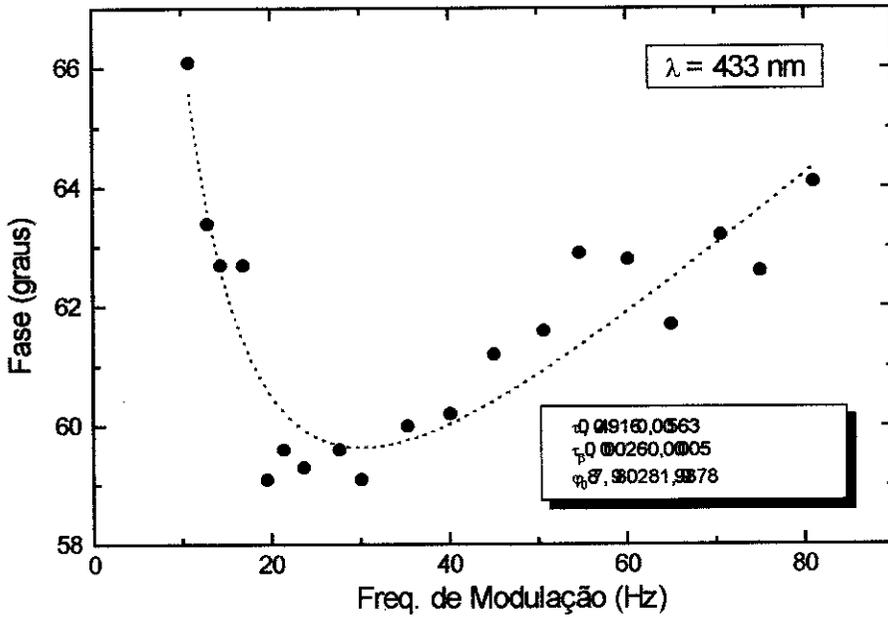


Figura 4.24 - Tempo de relaxação para a transição em 433nm.

## 5 Conclusões e Perspectivas

Com a Espectroscopia Fotoacústica foi possível estudar os efeitos provocados pela introdução do metal de transição  $\text{Cr}^{3+}$  na estrutura zeolítica. Fizemos as atribuições das bandas de transição presentes na região do visível e ultravioleta próximo (250 - 800nm), e, com o uso da teoria de campo ligante, determinamos os parâmetros B e  $\Delta$  característicos do composto. O primeiro nos dá a magnitude da repulsão eletrônica no íon metálico e o segundo nos dá a magnitude do campo ligante Dq ( $\Delta = 10Dq$ ). Como foi comprovado pelos valores obtidos, o parâmetro B tem uma magnitude menor do que aquela para íon livre. Tal fato está relacionado à covalência das ligações, pois no complexo os elétrons do metal são parcialmente deslocalizados pela presença dos ligantes, além do que a carga positiva efetiva do íon metálico é reduzida, ambos contribuindo para a diminuição da repulsão eletrônica.

Identificamos também através da fotoacústica uma banda de transferência de carga na região do visível (380nm) que surgiu devido ao processo de calcinação do material, e, através do acompanhamento da evolução dessa banda, foi possível identificar diferentes graus de calcinação da amostra. Através do método de separação de espectros na fase conseguimos separar as contribuições dos diferentes centros absorvedores presentes na amostra e com isso visualizar a banda do  $\text{Cr}^{3+}$  que se encontrava encoberta pela banda de transferência de carga do  $\text{Cr}^{6+}$ . Também foi possível extrair informações a respeito da estrutura do material com a comparação do espectro fotoacústico da amostra antes e após o processo de lavagem química.

A Ressonância Paramagnética Eletrônica nos forneceu um padrão de comparação da quantidade do íon paramagnético  $\text{Cr}^{3+}$  após os diversos processos químicos e térmicos pelos quais a amostra passou e nos possibilitou verificar que o cromo incorporado nessas estruturas ocupa preferencialmente sítios de alta simetria, fora da estrutura da zeólita.

Por fim medidas preliminares dos tempos de relaxação não radiativa, atribuídos às diferentes transições, puderam ser feitas através do método descrito no capítulo 1.

Utilizando nossa metodologia de aplicar combinadamente a Espectroscopia Fotoacústica e a Ressonância Magnética foi possível caracterizar e investigar o comportamento de silicatos zeolíticos com substituição de cromo. As etapas de preparação desses compostos foram monitoradas e seu comportamento sob diversos processos químicos e térmicos foi avaliado, prestando-se valiosas informações para os pesquisadores interessados em sua síntese.

A metodologia se mostrou adequada sugerindo mais detalhamento desses estudos, como a quantificação das evoluções de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$  e uma maior exploração das medidas de tempo de relaxação.

Como a substituição de silício por diversos íons de metais de transição origina materiais com diferentes aplicações, essa metodologia pode ser empregada a outros tipos de zeólitas, como as que possuem os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  incorporados à estrutura, pois se trata de íons paramagnéticos e que portanto podem ser investigados através da RPE.

## Apêndice A

### Introdução :

O modelo que hoje conhecemos como “teoria de campo ligante” foi fundamentado nos conceitos introduzidos por Bethe em seus estudos a respeito do comportamento dos níveis de energia de um íon livre quando este era colocado na presença de uma certa distribuição de cargas de uma rede cristalina de um composto iônico. Para tanto Bethe supôs que os íons pudessem ser tratados como esferas rígidas, cujas cargas estariam localizadas no núcleo, e que a única interação existente no sistema era de origem eletrostática.

O problema, então, consistia em estimar o valor do potencial eletrostático gerado por cada uma das cargas em um determinado ponto  $(x,y,z)$ , próximo ao íon central, somá-lo e, posteriormente, encontrar os efeitos desse potencial nos elétrons do íon central. Como essa sistemática era aplicada a íons pertencentes a uma rede cristalina, ficou conhecida como “teoria de campo cristalino”. Porém, verificou-se mais tarde que muitos dos resultados obtidos independiam do fato da existência ou não de uma rede cristalina e que essa teoria era aplicada a qualquer entidade que formasse uma unidade distinguível dentro de uma certa estrutura, chamada de *cluster de coordenação*. Verificou-se também que a principal contribuição ao potencial ao qual o íon central estava sujeito vinha dos átomos mais próximos, conhecidos como ligantes, e que pouco se conseguia considerando vizinhos mais distantes. O termo “teoria de campo ligante” foi adotado, então, para designar esse modelo mais abrangente, onde, como veremos mais tarde, a simetria da distribuição de cargas que envolve o íon central desempenha um papel muito mais importante na determinação de suas propriedades físicas do que o tipo de ligante envolvido, o caráter específico das ligações químicas ou mesmo detalhes das posições desses ligantes.

### Átomos e Íons Livres :

Antes de estudarmos o comportamento de um íon metálico sujeito a um potencial gerado por uma distribuição de cargas, vamos, de forma breve, tecer algumas considerações sobre o comportamento dos elétrons de um íon livre que se movem em um campo central.

### Sistema de um elétron :

Um íon livre que possui um elétron comporta-se de forma semelhante ao átomo de hidrogênio, do qual já se conhece tanto as autofunções quanto os autovalores de seu operador hamiltoniano. Recordemos alguns aspectos.

$$H_{oo} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - eV(r) \rightarrow \text{operador hamiltoniano do sistema.}$$

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \rightarrow \text{autofunções do operador hamiltoniano.}$$

$$H_{oo} \left| \psi_{n,l,m_l} \right\rangle = E_n \left| \psi_{n,l,m_l} \right\rangle \rightarrow \text{autovalores de energia da equação de Schödinger, onde:}$$

$n$  = número quântico principal ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )

$l$  = número quântico orbital ( $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ )

$m_l$  = número quântico magnético ( $m_l = -l, -l+1, \dots, +l$ )

O fato da energia do elétron depender apenas do número quântico principal faz com que tenhamos  $n^2$  estados com diferentes pares  $l, m_l$  com a mesma energia. Se levarmos em conta as possíveis orientações do spin eletrônico esse número é dobrado. Tomemos como exemplo um elétron com  $n = 3$ . Para esse elétron o número total de estados degenerados é nove (sem se considerar a degenerescência de spin), o que pode ser visto na tabela abaixo.

$l$	$m_l$	nº de estados
2	-2, -1, 0, 1, 2	5
1	-1, 0, 1	3
0	0	1

### Sistemas de muitos elétrons:

Aqui o problema se torna mais complexo, uma vez que a equação de Schrödinger que descreve o sistema não possui uma solução analítica exata, e, para resolvê-lo é necessário adotar algumas aproximações. Um dos métodos utilizados é conhecido como **aproximação de campo central**, que passamos a descrever.

O hamiltoniano de um átomo com  $N$  elétrons é dado por:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

O primeiro termo é referente à energia cinética dos elétrons, o segundo referente à energia potencial de interação entre os elétrons e o núcleo, o terceiro responde pela repulsão eletrostática e, por último, temos o termo referente à interação spin-órbita, que será por nós desprezado em virtude de sua ordem de grandeza em comparação com os outros termos.

Somamos e subtraímos desse hamiltoniano a expressão  $\sum_{i=1}^N eV(r_i)$ ,

Separamos então o hamiltoniano em duas partes:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - eV(r_i) \right] \text{ e } H_1 = -\sum_{i=1}^N \left[ \frac{Ze^2}{r_i} - eV(r_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Escolhemos então para  $V(r)$  uma função que torne  $H_1$  o menor possível, de forma que possa ser tratado como um operador de perturbação ao sistema não perturbado que é descrito pela equação de Shrödinger :

$$H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0$$

Se  $H_1$  for desprezível com relação a  $H_0$  então estamos tratando da aproximação de campo central. Neste caso temos, para as autofunções e os autovalores do operador hamiltoniano  $H_0$  as seguintes expressões :

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_N, \sigma_N) = \psi^{(1)}(\vec{r}_1, \sigma_1) \cdot \psi^{(2)}(\vec{r}_2, \sigma_2) \dots \psi^{(N)}(\vec{r}_N, \sigma_N)$$

$$E = \varepsilon^{(1)} + \varepsilon^{(2)} + \dots + \varepsilon^{(N)}$$

onde  $\vec{r}_i$  corresponde aos números quânticos  $n$ ,  $l$  e  $m_l$  do  $i$ -ésimo elétron e  $\sigma_i$  ao número quântico de spin do elétron  $i$ .

Vemos assim que as autofunções de um sistema de  $N$  elétrons de um íon livre podem ser escritas como o produto das funções de um elétron e também que o autovalor de energia desse sistema pode ser dado pela soma dos autovalores de energia da equação de Schrödinger para um sistema de um elétron.

Para descrevermos os estados eletrônicos de um sistema de vários elétrons usamos um tipo de aproximação conhecida como acoplamento Russel-Saunders (RS) ou também como acoplamento LS. Nessa aproximação todos os momentos angulares orbitais dos elétrons são acoplados, resultando em um momento angular total  $\vec{L}$ , e, de forma semelhante, todos os momentos de spin também são acoplados resultando em um momento de spin total  $\vec{S}$ . Para um íon com  $N$  elétrons ficamos então com :

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \dots + \vec{l}_N$$

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \dots + \vec{s}_N$$

A seguir vamos investigar quais os valores de energia que um sistema de  $N$  elétrons "d" pode assumir quando adotamos a aproximação de campo central juntamente com o princípio da exclusão de Pauli. Para isso é necessário que tenhamos claro dois conceitos que nos serão muito úteis, o de *configuração eletrônica* e de *termo*.

A configuração eletrônica nos dá o número de elétrons que ocupam um determinado orbital em uma dada camada; os termos descrevem os níveis de energia de um sistema que se originam de uma dada configuração.

Na aproximação de campo central, a energia de um sistema com uma configuração  $(nd)^N$  é dada por  $E = E_R + \varepsilon_{nd}$ , onde  $E_R$  corresponde a soma das energias dos elétrons pertencentes as camadas completamente preenchidas (para metais da primeira série de transição  $E_R = 2\varepsilon_{1s} + 2\varepsilon_{2d} + 6\varepsilon_{2p} + 6\varepsilon_{3p}$ ) e  $\varepsilon_{nd}$  corresponde a energia dos elétrons  $d$  de uma camada não preenchida.

As funções  $\Phi$  que descrevem uma dada configuração eletrônica são obtidas quando varremos todas as possíveis maneiras de distribuímos os elétrons pela camada. Existem  $[2(2l + 1)]! / N![(2l + 1) - N]!$  maneiras diferentes de fazermos isso, sendo que todas elas correspondem a um mesmo valor de energia. É mais fácil vermos essa degenerescência quando descrevemos o conjunto dos possíveis momentos angulares totais do sistema.

Definimos  $M_l$  e  $M_s$ , respectivamente, como sendo as componentes z do momento angular orbital total do sistema e do momento angular de spin total do sistema ( $M_l = \sum m_l$  e  $M_s = \sum m_s$ ). Construímos então uma tabela de funções  $\Phi$  com todos os possíveis valores de  $M_l$  e  $M_s$ . Exemplifiquemos esse processo para uma configuração  $(nd)^2$ .

Nesse caso existem 45 maneiras distintas de distribuímos os dois elétrons d pela camada (veja tabela abaixo).

$M_l$	$M_s$		
	1	0	-1
4		$\Phi(2^+;2^-)$	
3	$\Phi(2^+;1^+)$	$\Phi(2^+;1^-), \Phi(2^-;1^+)$	$\Phi(2^-;1^-)$
2	$\Phi(2^+;0^+)$	$\Phi(2^+;0^-), \Phi(2^-;0^+), \Phi(1^+;1^-)$	$\Phi(2^-;0^+)$
1	$\Phi(2^+;-1^+),$ $\Phi(1^+;0^+)$	$\Phi(2^+;-1^-), \Phi(2^-;-1^+), \Phi(1^+;0^-)$ $\Phi(1^-;0^+)$	$\Phi(2^-;-1^-), \Phi(1^-;0^-)$
0	$\Phi(2^+;-2^+),$ $\Phi(1^+;-1^+)$	$\Phi(2^+;-2^-), \Phi(2^-;-2^+), \Phi(1^+;-1^-),$ $\Phi(1^-;-1^+), \Phi(0^+;0^-)$	$\Phi(2^-;-2^-), \Phi(1^-;-1^-)$
-1	$\Phi(1^+;-2^+),$ $\Phi(0^+;-1^+)$	$\Phi(1^+;-2^-), \Phi(1^-;-2^+), \Phi(0^+;-1^-),$ $\Phi(0^-;-1^+)$	$\Phi(1^-;-2^-), \Phi(0^-;-1^-)$
-2	$\Phi(0^+;-2^+)$	$\Phi(0^+;-2^-), \Phi(0^-;-2^+), \Phi(-1^+;-1^-)$	$\Phi(0^-;-2^-)$
-3	$\Phi(-1^+;-2^+)$	$\Phi(-1^+;-2^-),$ $\Phi(-1^-;-2^+)$	$\Phi(-1^-;-2^-)$
-4		$\Phi(-2^+;-2^-)$	

A nomenclatura adotada  $(a^i, b^j)$ , significa que o elétron 1 tem momento angular a e spin i, e o elétron 2 tem momento angular b e spin j. Assim quando escrevemos a função  $\Phi(2^+;1^-)$  queremos dizer que ela descreve um estado onde temos um elétron d com  $m_l = 2$  e  $m_s = 1/2$  e o outro elétron d com  $m_l = 1$  e  $m_s = -1/2$ .

Um termo é caracterizado por seu momento angular total  $\vec{L}$  e por seu momento de spin total  $\vec{S}$ . É representado pelo símbolo  $^{2S+1}A$ , onde  $A = S, P, D, F, G, \dots$ , dependendo de  $L$  assumir os valores 0, 1, 2, 3, 4, ... respectivamente. O índice  $2S+1$  nos dá a multiplicidade do termo. Se, por exemplo,  $S = 1/2$ , temos  $2S+1 = 2$ , o que corresponde as possíveis orientações do spin eletrônico. Um termo com essa multiplicidade é dito dubleto, se  $2S+1 = 3$  o termo é dito tripleto e assim sucessivamente.

Vemos na tabela acima que o maior valor possível de  $M_l$  para essa configuração é  $M_l = 4$ , então o estado  $(2^+;2^-)$  deve pertencer ao termo G ( $L = 4$ ). Como  $M_s = 0$ , teremos  $S = 0$ , assim o termo fica representado por  $^1G$ . A degenerescência desse termo, que é dada por  $(2S+1)(2L+1)$ , é de ordem 9. Esse número corresponde aos diferentes valores que  $M_l$  pode assumir entre -4 e 4, representados pelas diferentes autofunções que descrevem o termo  $^1G$ . Agora, para determinarmos o termo seguinte, devemos retirar da tabela uma função de cada linha onde  $M_s = 0$ . Isso porque essas funções já foram contadas como pertencentes ao termo  $^1G$ . O próximo valor máximo de  $M_l$  é  $M_l = 3$ , o que indica um termo F ( $L = 3$ ). Como agora  $M_s$  pode assumir os valores -1, 0 e 1, S deve ser igual a 1, assim ficamos com o termo  $^3F$ , que é descrito por 21 autofunções. Agora, para encontrarmos o próximo termo, devemos retirar da tabela todas essas funções que possuem  $M_l$  variando de 3 à 3 e  $M_s$  variando de -1 à 1. O

próximo valor máximo de  $M_l$  é 2, que corresponde a um termo D ( $L = 2$ ).  $M_s$ , agora, pode assumir somente o valor 0, o que nos leva a um termo  $^1D$ . Novamente retiramos da tabela todas as 5 funções que descrevem esse termo para prosseguirmos na determinação dos termos restantes. Ao final chegamos aos termos que descrevem a configuração  $(nd)^2$ , os quais listamos abaixo:

$$^1G, ^3F, ^1D, ^3P \text{ e } ^1S$$

Estamos agora interessados em encontrarmos funções que sejam simultaneamente autofunções dos operadores de momento angular  $L^2, L_z, S^2$  e  $S_z$ .

Essas funções são representadas por  $\Psi(L, M_l, S, M_s)$  e podem ser escritas como combinações lineares das funções  $\Phi$  para um dado par  $M_l, M_s$ . Assim, por exemplo, a função  $\Psi(4,4, 0,0)$  que descreve o termo  $^1G$  de uma configuração  $(nd)^2$ , é idêntica à  $\Phi(2^+,2^-)$ , visto que é a única função que possui os valores de  $M_l$  e  $M_s$  apropriados. Aplicando os operadores de momento angular às funções  $\Psi(L, M_l, S, M_s)$ , conseguimos determinar as outras funções que representam um mesmo termo, ou seja, que tenham os mesmos valores de  $M_l$  e  $M_s$ . Devemos enfatizar aqui que as funções  $\Psi$ , na aproximação de campo central, em os mesmos autovalores que as funções  $\Phi$ , ou seja, ambas constituem uma base equivalente para o desenvolvimento de cálculos de perturbação em conexão com a aproximação de campo central os resultados obtidos devem independe do fato de estarmos trabalhando com uma ou com outra base.

Passamos agora a discutir o que acontece com os autovalores de energia do sistema quando intrudimos o operador de perturbação  $H_1$  que foi desprezado na aproximação de campo central.

**Interação e degeneração:**

Na aproximação de campo central todos os estados de uma mesma configuração têm a mesma energia, ou seja, são todos degenerados. Quando aplicamos uma perturbação ao sistema, a energia desses estados é, em geral, mudada. Designaremos essas mudanças em energia por  $\Delta E$ . De acordo com a teoria de perturbação para sistemas degenerados,  $\Delta E$ , em primeira aproximação, é dado pelas raízes do determinante secular

$$\| \Delta E \delta_{ij} - \langle \Psi_i | H_1 | \Psi_j \rangle \| = 0, \text{ onde}$$

$$\langle \Psi_i | H_1 | \Psi_j \rangle = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_i^* H_1 \Psi_j r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi.$$

As funções  $\Psi$ , que são autofunções dos operadores  $L^2, S^2, S_z$  e  $L_z$ , possuem certas propriedades que nos permitem simplificar bastante esses cálculos, as apresentaremos aqui sem

deixar os elementos do determinante fora da diagonal principal que são formados por funções  $\Psi$  que representam diferentes termos, ou seja, funções  $\Psi$  com diferentes  $L$  e  $S$ ,

onde cada termo aparece somente uma vez, todos os elementos com funções  $\Psi$  do mesmo termo pertencentes a diferentes pares de valores  $M_s, M_l$  também são nulos.

Com essas propriedades, o determinante secular assume a forma:

**Interação e degeneração:**

Na aproximação de campo central todos os estados de uma mesma configuração têm a mesma energia, ou seja, são todos degenerados. Quando aplicamos uma perturbação ao sistema, a energia desses estados é, em geral, mudada. Designaremos essas mudanças em energia por  $\Delta E$ . De acordo com a teoria de perturbação para sistemas degenerados,  $\Delta E$ , em primeira aproximação, é dado pelas raízes do determinante secular

$$\| \langle \Psi_i | H_1 | \Psi_j \rangle - \Delta E \delta_{ij} \| = 0, \text{ onde}$$

$$\langle \Psi_i | H_1 | \Psi_j \rangle = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_i^* H_1 \Psi_j r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi.$$

As funções  $\Psi$ , que são autofunções dos operadores  $L^2, S^2, S_z$  e  $L_z$ , possuem certas propriedades que nos permitem simplificar bastante esses cálculos, as apresentaremos aqui sem

deixar os elementos do determinante fora da diagonal principal que são formados por funções  $\Psi$  que representam diferentes termos, ou seja, funções  $\Psi$  com diferentes  $L$  e  $S$ ,

onde cada termo aparece somente uma vez, todos os elementos com funções  $\Psi$  do mesmo termo pertencentes a diferentes pares de valores  $M_s, M_l$  também são nulos.

Com essas propriedades, o determinante secular assume a forma:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \Delta E & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & H_{22} - \Delta E & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \vdots & H_{33} - \Delta E & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & H_{rr} - \Delta E \end{vmatrix}$$

Cada um dos subdeterminantes deve ser nulo individualmente, assim,  $H_{ii} - \Delta E = 0$ ,  $i=1,2,\dots,r$ . Como os elementos diagonais  $H_{ii}$  que são formados com funções  $\Psi$  de um mesmo termo são idênticos, as energias dos estados de um mesmo termo são todas mudadas de uma mesma quantidade  $\Delta E$  sob a perturbação  $H_1$ , assim se torna necessário calcularmos apenas um elemento de matriz para cada termo. Para uma configuração  $(nd)^2$ , por exemplo, das 45 integrais que deveríamos calcular reduzimos esse número para cinco, uma referente a cada termo, que podem ser:

$$\Delta E(^1S) = \langle \Psi(0,0,0,0) | H_1 | \Psi(0,0,0,0) \rangle$$

$$\Delta E(^3P) = \langle \Psi(1,1,1,1) | H_1 | \Psi(1,1,1,1) \rangle$$

$$\Delta E(^1D) = \langle \Psi(2,2,0,0) | H_1 | \Psi(2,2,0,0) \rangle$$

$$\Delta E(^3F) = \langle \Psi(3,3,1,1) | H_1 | \Psi(3,3,1,1) \rangle$$

$$\Delta E(^1G) = \langle \Psi(4,4,0,0) | H_1 | \Psi(4,4,0,0) \rangle$$

Essas integrais são escritas em termos de alguns parâmetros, usualmente simbolizados por  $F_0$ ,  $F_2$ ,  $F_4$ , etc, que surgem da integração das partes radial e angular da função de onda. O parâmetro  $F_0$ , por exemplo, está associado a parte esfericamente simétrica da interação eletrônica e vem da integração da parte radial da função de onda. Já  $F_2$  e  $F_4$  estão associados a parte angular, e, portanto, são eles que respondem as diferentes energias dos termos de uma dada configuração. Em teoria de campo ligante, contudo, usa-se usualmente os chamados parâmetros de Racah,  $A$ ,  $B$  e  $C$ , que estão relacionados com os parâmetros acima pelas expressões :

$$A = F_0 - 49F_4, \quad B = F_2 - 5F_4, \quad C = 35F_4$$

A variação de energia de cada termo da configuração  $d^2$ , descrita por esses parâmetros, fica:

$$\Delta E(^1S) = A + 14B + 7C$$

$$\Delta E(^3P) = A + 7B$$

$$\Delta E(^1D) = A - 3B + 2C$$

$$\Delta E(^3F) = A - 8B$$

$$\Delta E(^1G) = A + 4B + 2C$$

Terminado esse breve estudo a respeito do íon livre, agora estamos interessados em saber como seus níveis de energia são mudados quando o sujeitamos a um campo ligante. Para isso o conhecimento de alguns conceitos de teoria de grupo nos será de grande utilidade.

### ***Teoria de Grupo:***

Apresentaremos aqui, de forma sintética, algumas noções de teoria de grupo que nos serão úteis nos cálculos de perturbação introduzida por um campo ligante.

#### ***Grupo :***

Um grupo pode ser definido, grosseiramente, como um conjunto de elementos que se relacionam uns com os outros através de determinadas operações, denominadas operações de simetria. Para que um conjunto de elementos forme um grupo ele deve satisfazer as seguintes condições :

(a) Produto ou Fechamento : A multiplicação de dois elementos do conjunto deve ser um terceiro elemento também pertencente ao conjunto ( $A_i A_j = A_k$ ).

(b) Identidade : O elemento identidade deve fazer parte do conjunto ( $E.A_i = A_i.E = A_i$ ).

(c) Inverso : Todo elemento do conjunto deve ter um inverso ou recíproco que também seja um membro do conjunto tal que  $A_i^{-1} A_i = E$ , onde  $A_i^{-1} = A_j$ , e  $A_j$  é um elemento do grupo.

(d) Associatividade : Para qualquer elemento A, B e C do conjunto, devemos ter  $(AB)C = A(BC)$ . Assim esse produto pode ser escrito como ABC.

#### ***Ordem de um grupo :***

A ordem de um grupo nos dá o número de elementos que este possui.

#### ***Operações geométricas de simetria do grupo:***

(a) Identidade - E : A figura é rodada de  $2\pi$  em torno de qualquer eixo.

(b) Inversão - I : A figura é invertida com relação à uma origem, chamada centro de inversão.

(c) Rotação -  $C_n$  : A figura é rodada de  $2\pi/n$  em torno de um de seus eixos, onde  $n = 1, 2, 3, \dots$

(d) Reflexão em um plano horizontal -  $\sigma_h$  : A figura é refletida em um plano perpendicular ao eixo principal.

(e) Reflexão em um plano vertical -  $\sigma_v$  : A figura é refletida em um plano vertical que contém o eixo principal.

(f) Reflexão diagonal -  $\sigma_d$  : A figura é refletida em um plano diagonal que contém o eixo principal e que reparte ao meio o ângulo formado por dois eixos associados a  $n = 2$ , perpendiculares ao eixo principal.

(g) Rotação imprópria -  $S_n$  : A figura é rodada de  $2\pi/n$  e em seguida é refletida em um plano horizontal.

### Classes de um grupo:

Classe é um conjunto de elementos similares de um grupo, ou seja, elementos que realizam operações do mesmo tipo.

### Representação do grupo ( $\Gamma(R)$ ):

Uma representação é formada por elementos do grupo representados em forma de matriz. Esse conjunto de matrizes obedece aos mesmos requisitos da definição de um grupo e realizam as mesmas operações de simetria. Se, por exemplo, tivermos dois vetores  $\vec{r}'_1$  e  $\vec{r}'_2$  que foram originados a partir de uma operação de simetria nos vetores primitivos  $\vec{r}_1$  e  $\vec{r}_2$ , podemos representar essa operação através da notação matricial :

$$\begin{pmatrix} r'_1 \\ r'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \end{pmatrix}, \text{ definimos } \Gamma(R) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$$

Para um operação de simetria tipo identidade, que leva esses vetores a eles mesmos termos:

$$\Gamma(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

### Representação irredutível :

Uma representação n-dimensional é dita redutível se existe uma transformação linear que irá decompor todas as suas matrizes em forma de blocos. Se, por outro lado, a representação não pode ser reduzida a forma de blocos por uma transformação linear, ela é dita irredutível.

Uma representação redutível  $\Gamma$ , pode ser decomposta em suas componentes irredutíveis  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ , etc, de uma única maneira :

$$\Gamma = n_1\Gamma_1 + n_2\Gamma_2 + \dots + n_n\Gamma_n$$

Nesta expressão  $n_i$  indica quantas vezes a representação irredutível  $\Gamma_i$  está contida em  $\Gamma$ .

Existem dois teoremas importantes referentes às representações irredutíveis e as propriedades de um grupo. São eles :

(1) O número de representações irredutíveis é igual ao número de classes do grupo.

(2) A soma do quadrado das dimensões  $l_1, l_2, \dots, l_r$  das representações irredutíveis  $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_r$  é igual a ordem do grupo ( $\sum_{i=1}^r l_i^2 = h$ ).

### Tabela de caracteres :

O caracter de uma matriz é dado pela soma dos elementos de sua diagonal principal. O caracter da matriz  $\Gamma(R)$  da representação  $\Gamma$  é simbolizado por  $\chi_\Gamma(R)$ . É possível se verificar que *matrizes de uma mesma classe possuem um mesmo caracter*. De posse desses dados contruímos a tabela de caracteres de uma dada representação. Como exemplo tomemos o grupo do triângulo, conhecido como  $C_{3v}$ . Para esse grupo temos a tabela :

representação	E	2C <sub>3</sub>	3σ <sub>v</sub>
Γ <sub>1</sub> , A <sub>1</sub>	1	1	1
Γ <sub>2</sub> , A <sub>2</sub>	1	1	-1
Γ <sub>3</sub> , E	2	-1	0

Nesta tabela também apresentamos uma outra notação dada as representações irreduzíveis. Nesta notação todas as representações irreduzíveis unidimensionais são chamadas de A se elas possuem caracter 1 na classe do eixo principal de rotação e de B se elas possuem caracter -1. As representações bidimensionais são chamadas de E e as tridimensionais de T (as vezes também de F). Para distinguir as várias representações irreduzíveis de uma mesma dimensão os índices 1 e 2 são usados. Se o grupo possui centro de inversão, cada símbolo aparece duas vezes. Para indicarmos se a representação possui simetria com respeito a inversão utilizamos o índice g, se esta é antissimétrica com respeito ao centro de inversão utilizamos o índice u.

A tabela de caracteres nos fornece uma importante relação que indica o número de vezes que a i-ésima representação irreduzível Γ<sub>i</sub> está contida em Γ. Sua expressão é dada abaixo.

$$n_{\Gamma_i} = \frac{1}{h} \sum_k \lambda_k \chi_{\Gamma_i}^*(R_k) \chi_{\Gamma}(R_k), \text{ onde}$$

h é a ordem do grupo

λ<sub>k</sub> é o número de elementos da k-ésima classe

χ<sub>0,Γ<sub>i</sub></sub>(R<sub>k</sub>) é o caracter da i-ésima representação irreduzível i para o elemento R<sub>k</sub> da k-ésima classe

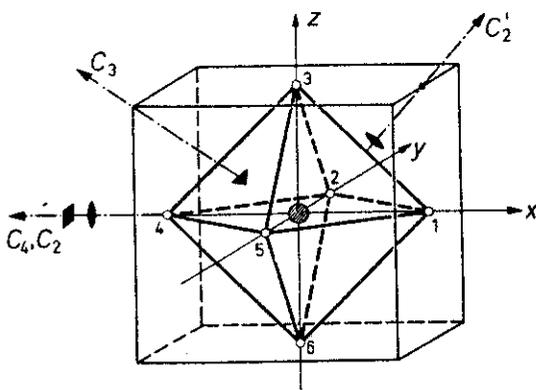
χ<sub>Γ<sub>i</sub></sub>(R<sub>k</sub>) é o caracter da representação a ser reduzida para o elemento R<sub>k</sub> da k-ésima classe

Σ é o somatório feito sobre todas as classes

### Grupos especiais de simetria

Um dos tipos de simetria mais presentes em teoria de campo ligante é a octaédrica, por isso o grupo pontual do octaedro regular, simbolizado por O<sub>h</sub>, será o de maior interesse para nós.

Na figura abaixo representamos esse grupo especial de simetria que possui as seguintes operações de simetria:



E : Identidade.

$8C_3$  : Rotação de  $120^\circ$  e de  $-120^\circ$  em torno das quatro diagonais do cubo.

$3C_2$  : Rotação de  $\pi$  em torno dos três eixos cartesianos x, y e z.

$6C_4$  : Rotação de  $\pi/2$  e  $-\pi/2$  em torno dos eixos x, y e z.

$6C_2'$  : Rotação de  $\pi$  em torno dos eixos que ligam os pontos médios dos lados opostos do octaedro.

i: inversão.

Ao combinarmos todas essas 24 operações com a operação de inversão (iE,  $8iC_3, \dots$ ) obtemos os 48 elementos do grupo  $O_h$ .

A tabela de caracteres do grupo de simetria  $O_h$  é dada por :

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$8iC_3$	$3iC_2$	$6iC_4$	$6iC_2'$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$E_g$	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0
$E_u$	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
$T_{2g}$	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1
$T_{2u}$	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1

### *Harmônicos esféricos:*

Estamos agora interessados no comportamento das funções  $\psi_{n,l,m_l}$ , mais precisamente das funções referentes aos elétrons d, quando sujeitas às operações de simetria de um determinado grupo. Assim um símbolo  ${}^2T_{2g}$ , por exemplo, significa um nível de energia que é triplamente degenerado no espaço de orbitais e duplamente degenerado no espaço de spin.

Os orbitais d, que são os que nos interessam, ao serem colocados na presença de um campo ligante de simetria octaédrica se dividem em dois conjuntos, um triplamente degenerado e outro duplamente degenerado, isso pode ser entendido observando-se a figura abaixo, onde se constata que os elétrons desses dois conjuntos estão localizados a diferentes distâncias dos ligantes, o que gera uma maior ou menor repulsão responsável pelas diferentes energias de interação.

Vejamus como se comportam as funções  $\psi_{n,l,m_l}$  quando sujeitas às operações de simetria do grupo de rotação-reflexão da esfera.

Primeiramente consideremos uma rotação  $\varphi$  em torno do eixo  $z$ , assim  $\phi' = \phi + \varphi$ . Substituindo esse novo valor de  $\phi$  na parte angular da função de onda  $\psi_{n,l,m_l}$ , temos que :

$$R_\varphi \psi_{n,l,m_l} = \exp(im_l \varphi) \psi_{n,l,m_l}$$

Como  $m_l$  assume os valores  $-l, -l+1, \dots, +l$ , ficamos com uma matriz de representação  $\Gamma(R_\varphi)$  do tipo :

$$\Gamma(R_\varphi) = \begin{pmatrix} e^{-il\varphi} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{(-l+1)\varphi} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & e^{+l\varphi} \end{pmatrix}$$

O caracter dessa representação é dado por :

$$\chi_l(\varphi) = \exp(-il\varphi) + \exp[i(-l+1)\varphi] + \dots + \exp(il\varphi) = [\text{sen}(l+1/2)\varphi] / \text{sen}(\varphi/2)$$

Vejamos agora qual o comportamento da função quando sujeita a uma operação de inversão em torno da origem ( $x = -x, y = -y$  e  $z = -z$ ).

$$R_i \psi_{n,l,m_l} = (-1)^l \psi_{n,l,m_l}$$

A matriz de representação dessa transformação é dada por :

$$\Gamma(i) = \begin{pmatrix} (-1)^l & 0 & \dots & 0 \\ 0 & (-1)^l & \dots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & (-1)^l \end{pmatrix}$$

O caracter dessa representação é dado por :

$$\chi_l(i) = (2l+1)(-1)^l$$

Vejamos agora quais representações uma base  $\psi_{n,l,m_l}$  induz quando sujeita as operações de simetria de um subgrupo do grupo de rotação-reflexão da esfera. Escolhamos como exemplo o grupo  $O_h$ .

O caracter da matriz correspondente a operação identidade é dado por  $\chi_l(E) = 2l + 1$ , visto que a base é formada por  $(2l + 1)$  funções. Ao aplicarmos o restante das operações de simetria do grupo  $O_h$ , obtemos, com ajuda das expressões 1 e 2 a tabela de caracteres das matrizes de representação induzidas pelos hamônicos esféricos  $Y_{l,m_l}$  (ou por  $\psi_{n,l,m_l}$ ).

	Ângulo de rotação ( $\phi$ )	$l=0$ (s)	$l=1$ (p)	$l=2$ (d)
$\chi_l(E)$	0	1	3	5
$\chi_l(C_2)$	$\pi$	1	-1	1
$\chi_l(C_3)$	$2\pi/3$	1	0	-1
$\chi_l(C_4)$	$\pi/2$	1	1	-1
$\chi_l(i)$	0	1	-3	5
$\chi_l(iC_2)$	$\pi$	1	1	1
$\chi_l(iC_3)$	$2\pi/3$	1	0	-1
$\chi_l(iC_4)$	$\pi/2$	1	-1	-1

Podemos, agora, encontrar as componentes irredutíveis das representações do subgrupo  $O_h$  induzidas pela base  $\psi_{n,l,m_l}$ . Para isso utilizamos a fórmula de redução apresentada anteriormente. Como exemplo desse procedimento encontremos as representações irredutíveis induzidas pela função  $\psi_{n,2,m_l}$ . Consultando a tabela acima vemos que, para  $l=2$ , a representação induzida do grupo de simetria de  $O_h$  será :

E	$C_2$	$iC_2$	$C_3$	$C_4$
5	1	1	-1	-1

Tomemos a representação irredutível  $T_{2g}$  do grupo  $O_h$  :

E	$3C_2$	$6(iC_2)$	$8C_3$	$6C_4$
3	-1	1	0	-1

Utilizando a fórmula de redução encontramos :

$$n_{T_{2g}} = \frac{1}{24} (13.5 + 3.(-1).(1) + 6.1.1 + 8.0.(-1) + 6.(-1).(-1)) = 1$$

Esse mesmo procedimento é adotado para cada uma das componentes irredutíveis do grupo  $O_h$ , e ao final, encontramos :

$$n_{A_{1g}} = n_{A_{2g}} = n_{A_{1u}} = n_{A_{2u}} = n_{E_g} = n_{T_{1g}} = n_{T_{1u}} = n_{T_{2u}} = 0$$

$$n_{E_g} = 1$$

Assim podemos concluir que a representação do grupo de simetria induzida pela base  $\psi_{n,2,m_l}$  contém as representações irredutíveis  $E_g$  e  $T_{2g}$  do grupo  $O_h$ .

Todos os grupos de simetria podem ser analisados de acordo com o procedimento acima para cada base  $\psi_{n,l,m_l}$ . A tabela abaixo foi construída para os grupos de simetria  $O_h$  e  $T_d$  com  $l$  variando de 0 à 5.

	$O_h$	$T_d$
<b>s (l = 0)</b>	$A_{1g}$	$A_1$
<b>p (l = 1)</b>	$T_{1u}$	$T_2$
<b>d (l = 2)</b>	$E_g$ $T_{2g}$	$E$ $T_2$
<b>f (l = 3)</b>	$A_{2u}$ $T_{1u}$ $T_{2u}$	$A_1$ $T_2$ $T_1$
<b>g (l = 4)</b>	$A_{1g}$ $E_g$ $T_{1g}$ $T_{2g}$	$A_1$ $E$ $T_1$ $T_2$
<b>h (l = 5)</b>	$E_u$ $T_{1u}$ $T_{1u}$ $T_{2u}$	$E$ $T_2$ $T_2$ $T_1$

As matrizes das representações induzidas pelas bases  $\psi_{n,l,m}$  são, em geral, redutíveis, ou seja, não aparecem na forma de blocos, entretanto, é possível gerarmos novas funções com essas bases de forma que elas se decompoiam em famílias, onde cada família induza uma representação irredutível contida na representação original. O número dessas novas funções pertencentes a uma dada família de ser igual à dimensão da representação que elas induzem. Listamos abaixo algumas dessas "novas" funções para  $l = 0, 1$  e  $2$  para o grupo de simetria  $O$ .

$l = 0$	$A_1$	$Y_{00}$
$l = 1$	$T_1$ a b c	$Y_{1,1}$ $Y_{1,0}$ $Y_{1,-1}$
$l = 2$	$E$ a b $T_2$ a b c	$Y_{2,0}$ $(1/2)^{1/2}(Y_{2,2} + Y_{2,-2})$ $Y_{2,-1}$ $(1/2)^{1/2}(Y_{2,2} - Y_{2,-2})$ $- Y_{2,1}$

Para finalizar, devemos ressaltar que os métodos de teoria de grupo nos permitem prever quantos termos são originados de um *splitting* e quais as suas espécies simétricas, porém a teoria de perturbação somente, não é capaz de nos fornecer a magnitude desses *splittings*.

- [1] H. Vargas and L. C. M. Miranda, "Photoacoustic and Related Photothermal Techniques", *Physics Reports*, **161**, 43(1988).
- [2] J. Shen, A. J. Soroka, M. L. Baesso and R. D. Snook, "A Thermal Lens Study of Undoped and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doped Silicate Glasses at Different Wave Lengths", *J.de Physique IV*, **4**, 91(1994).
- [3] J. Pelzl and O. von Geisau, "Spatially Resolved Detection of Microwave Absorption in Ferrimagnetic Materials" in *Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology*, **2**, Englewood Cliffs, 1994.
- [4] A. Rosencwaig, A. Gersho, *J. App. Phys.*, **47**(1), 64(1976).
- [5] A. Mandellis, Y. C. Teng, B. S. Royce, *J. App. Phys.*, **50**(11), 7138(1979).
- [6] M. L. Baesso, A. M. Mansanares, E. C. da Silva, H. Vargas and L. C. Miranda, "Phase-Resolved Photoacoustic Spectroscopy and EPR Investigation of MnO<sub>2</sub> and CoO-Doped Soda-lime Glasses, *Physical Review B*, **40**,3(1989).
- [7] H. M. Assenheim, "Introduction to Electron Spin Resonance", Hilger & Watts LTD, London (1966).
- [8] Alger, R. S., "Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Application", John Wiley, London (1968).
- [9] Slichter, C. P., "Principles of Magnetic Resonance", Springer-Verlag, Berlin (1980).
- [10] Wetz, J. E., Bolton, J. R., "Electron Spin Resonance : Elementary Theory and Practical Applications", Mc Graw-Hill (1972).
- [11] Poole, C. P., "Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques", John Wiley, New York (1967)
- [12] D. L. Griscom, *J. of Non-Crystalline Solids*, **40**, 211(1980).
- [13] O. Nakamura, J. S. Mambrin, H. O. Pastore, E. J. S. Vichi, F. C. Gandra, E. C. da Silva, H. Vargas and J. J. Pelzl, "Electron Paramagnetic Resonance Study of Chromosilicate", *J. Chemical Soc. Faraday Trans*, **88**, 2971(1992).
- [14] L. L. do E. Santo, A. M. Mansanares, E. C. da Silva, E. Bernadi Jr. e E. J. S. Vichi, "Investigações de Silicatos Zeolíticos Catalíticos Através da Ressonância Paramagnética Eletrônica e da Espectroscopia Fotoacústica", *Anais do 11º CBECIMAT*, 1994.
- [15] R. G. Almeida, L. L. do E. Santo, A. N. Medina, E. C. da Silva e G. M. Gualberto e M. L. Baesso, "Propriedades Ópticas e Magnéticas de Vidros de Silicato Dopados com Pirita", *Anais do 11º CBECIMAT*, 1994.
- [16] H. O. Pastore, E. Stein, C. U. Davanzo, E. J. Vichi, O. Nakamura, M. L. Baesso, E. C. da Silva and Helion Vargas, "Synthesis and Spectroscopic Characterization of Cr<sup>III</sup> in Crystalline Zeolitic Silicates", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **10**, 772(1990).

- [17] J. S. T. Mambrin, E. J. Vichi, H. O. Pastore, C. U. Davanzo Helion Vargas, E. C. da Silva and O. Nakamura, "Incorporation of Oxigen in Crystalline Zeolitic Chromossilicates: Optical Identification of Chromium(VI) by Photoacoustic Spectroscopy", *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, **14**, 922(1991).
- [18] Giuseppe Gianetto P., "Zeolites: Características, Propriedades Y Aplicaciones Industriales", Innovacion Tecnológica, Caracas (1990).
- [19] A. Meager, V. Nair and R. Szostak, *Zeolites*, **8**, 110(1988).
- [20] R. B. Borade, A. B. Halgeri and T. S. R. P. Rao, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 251(1986).
- [21] D. H. Lin, G. Condurier, J. C. Vedrine in P. A. Jacobs and R. A. van Santen, Eds. "Zeolites: Facts, Figures, Future, Elsevier, Amsterdam, 1431(1989).
- [22] W. W. Keading and S. A. Butler, *J. Catal.*, **61**, 158(1980).
- [23] A. V. Kucheory and A. A. Slinkin, *Zeolites*, **8**, 110(1988).
- [24] Schäfer and Gliemann, "Basic Principles of Ligand Field Theory", John Wiley & Sons, London (1969).
- [25] T. Bates, "Ligand Field Theory and Absorption Spectra of Transition- Metal ions in Glasses.
- [26] B. N. Figgs, "Introduction to Ligand Field , Wiley Interscience (1966).
- [27] Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 753(1954).
- [28] Jorgesen C. K., "Modern Aspects os Ligand Field Theory", North-Holand, 1971.
- [29] S. F. A Kettle, "Coordenation Compounds" , *Studies in Modern Chemistry*, Nelson, 1969.
- [30] Ji Dong Chen and Roger A. Sheldon, "Selective Oxidation of Hydrocarbons with O<sub>2</sub> over Chromium Aluminophosphate-5 Molecular Sieve", *Journal of Catalysis*, **153**, 1(1995).
- [31] Jean François Hemidy et Daniel Cornet, "Étude en Resonance Paramgnétique Électronique de Zéolithes Chromées"
- [32] Franklin D. Hardcastle an Israel E. Wachs, "Raman Spectroscopy of Chromium Oxide Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> : A Comparative Study", *J. of Molec. Catal.*, **46**, 173 ( 1988).
- [33] Bert M. Wechuysen, An a. Verberkmoes, An L. Buttiens, and Robert A. Cchoonheydt, "Diffuse Refletance Spectroscopy Study of the Thermal Genesis and Molecular Structure of Chromium-Supported Catalysts", *J. Phys. Chem.*, **98**, 579(1994).

- [34] Mauro Luciano Baesso, Tese de Doutorado Apresentada no IFGW- Unicamp, agosto (1990).
- [35] Mansanares, A. M., Tese de Doutorado Apresentada no IFGW- Unicamp, março (1991).
- [36] Nakamura, O., Tese de Doutorado Apresentada no IFGW- Unicamp, dezembro (1991).
- [37] R. B. Borade, A. B. Halgeri and T. S. R. P. Rao, *Advances in Catalysis Science and Technology*, Willey Eastern, New Delhi, p.c398, 1985.