

Aplicação da ressonância paramagnética eletrônica e da
espectroscopia fotoacústica ao estudo de íons Fe^{3+} em materiais
catalíticos e argilosos

M. em C. Alberto García Quiroz

Membros da banca examinadora:

Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva (Orientador) - IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Helion Vargas - LCFIS-CCT/UENF

Prof. Dr. Antônio Manoel Mansanares - IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso - IFGW/UNICAMP

Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore - IQ/UNICAMP

Orientador: Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva

”Este exemplar corresponde à redação
final da tese de Doutorado defendida
pelo aluno e aprovada pela Comissão
Julgadora”.

01 de julho de 2002.....Assinatura.....

Tese apresentada ao Instituto de
Física ”Gleb Wataghin” da Univer-
sidade Estadual de Campinas como
parte dos requisitos para obtenção
do título de Doutor em Ciências.

U N I C A M P - Instituto de Física Gleb Wataghin

Campinas, São Paulo, Brasil

Junho 2002

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

G165a

Garcia-Quiroz, Alberto

Aplicação de ressonância paramagnética eletrônica e da espectroscopia fotoacústica ao estudo de íons Fe^{3+} em materiais catalíticos e argilosos / Alberto Garcia Quiroz. -- Campinas, SP : [s.n.], 2002.

Orientador: Edson Corrêa da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

- 1. Peneiras moleculares. 2. Teoria de campos cristalinos.**
- 3. Teoria de campos de ligação. 4. Raios X difração.**
- 5. Fluorescência de raios X. I. Silva, Edson Corrêa da.**
- II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.**

Con todo cariño y ternura, dedico mi esfuerzo y fruto de mi trabajo, a los seres que mi corazón mas quiere. A aquellos que les di dolores de cabeza cuando yo era chico, cuando nadie me podía controlar y por mi causa les causaba mortificaciones. Sí, estoy hablando de mis papás y de mi abuelita.

Doy gracias a mi papá Alberto Alejandro García Díaz y a mi mamá Ana Maria Quiroz Borja, así como a mi abuelita Rosa Borja Radillo, por todo el apoyo y empeño gastado en mi persona para que lograra ser feliz y triunfar en esta vida.

De mí
de su adorable hijo Albertiko
para Alberto Alejandro García Diaz y para Ana Maria Quiroz Borja
les dedico cariñosamente mí tesis

*Caminante, son tus huellas el camino y nada mas,
caminante no hay camino, se hace camino al andar,
al andar se hace camino y al volver la vista atrás,
se ve la senda que nunca se volverá a pisar.*

Caminante no hay camino, sino estelas en la mar.

Enseñanza de vida por Juan Manuel Serrat

Agradecimentos

Agradeço amplamente a disposição e a cooperação do Prof. Dr. Helion Vargas, assim como dos integrantes do grupo que ele dirige. Isto no Laboratório de Ciências Físicas da Universidade Estadual do Norte Fluminense, Brasil. Além de agradecer sua colaboração profissional, fico muito grato de ter a sua amizade e, assim espero nunca perder contato.

Agradeço também, o apoio da Profa. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore assim como de senhorita Marilene Alves pela sua ajuda, elaboração das peneiras moleculares, análises com técnicas de raios X, discussões amplas sobre todos os assuntos referentes aos conhecimentos de química e física incumbidos. Também fiquei muito contente pela amizade brindada e sua disposição plena.

Fico grato de escrever meu agradecimento ao todo o pessoal do grupo com que convivi durante estes cinco anos de doutorado. E me é de grande alegria e prazer a menção de seus nomes. Primeiramente quero falar de meu amigo e além, orientador Prof.Dr. Edson Corrêa da Silva que me ensinou muitas coisas e ajudou muito nestes anos. Eu o respeito já que ele foi como um pai para mim, enquanto que eu estive longe de minha casa e de meus seres queridos, que nunca esqueci.

Também quero lembrar do Dr. Jerias Batista que foi um bom amigo e que também me ensinou muito no aspecto acadêmico e deu me dicas para enfrentar e melhorar a vida. Assim como faço questão de mencionar aos Professores Doutores Antônio Manoel Mananares e Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira com quem compartilhei bastante durante meu doutorado, no entanto me ensinaram e lecionaram nos âmbitos acadêmicos e de amizade. Eu quero também lembrar a companhia de Andréa, Dinha, André, Manoel, Max e Paulo, entre outros muitos colegas que fizeram este tempo mais agradável e inesquecível, e que me vão fazer ter saudade do Brasil quando já não estiver mais aqui.

Por ultimo agradeço todo os apoios financeiro das entidades da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Centro de Investigación y estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN-MX) e ao Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-Mex).

Agradeço também, de forma incondicional todo apoio econômico e moral que meu

viii

pai e mai me brindou para chegar à culminação de esta difícil tarefa na obtenção do meu doutorado.

Introdução

A primeira motivação deste trabalho é a caracterização física de amostras de silicatos cristalinos e não cristalinos que apresentam a incorporação de íons de metais de transição na rede, em especial íons de Fe^{3+} . Utilizando técnicas adequadas, podemos investigar os sítio do íon na rede (de tipo intersticial ou substitucional) e seu real estado de oxidação e sua coordenação. Em especial serão estudadas amostras de solos argilosos e de um sistema de materiais catalíticos (as peneiras moleculares).

Para a caracterização destes sistemas utilizaremos, basicamente, técnicas espectroscópicas que se valem da interação da matéria com a energia (na forma de radiação eletromagnética). As amostras de interesse apresentam-se na forma de pós opacos, espalhadores de luz, o que dificulta muito a aplicação de técnicas espectroscópicas convencionais. Esta é a principal razão para o uso da espectroscopia fotoacústica que se adequou bem ao estado físico dos materiais estudados. Também utilizamos ressonância paramagnética eletrônica, uma técnica espectroscópica que se baseia na absorção ressonante de microondas por um sistema na presença de um campo magnético estático externo. Ela permite estudar a influência das vizinhanças dos íons de transição no seu comportamento. Posteriormente apresentaremos, de forma resumida, os fundamentos teóricos de ambas as técnicas, incluindo hipóteses básicas, modelos mais comuns, condições experimentais e suas principais aplicações.

Abstract

During my doctoral period I worked on some experimental fields of physics science. I investigated and characterized several materials of interest for the industry; i.e. the analyzed materials are of technological importance.

The present work consists in the application of several material characterization techniques. By this means, it is presented here some theory and results analysis using electron paramagnetic resonance, photoacoustic spectroscopy, X-ray diffraction and X-ray fluorescence. Moreover, the work was leaded in the direction of analyzing and understanding systems of samples containing iron ions in their structural lattices. Particularly, we studied catalytic materials and clay soil samples.

We could understand more deeply how the crystalline ligand field symmetry due to the neighbors affects the iron ions spectra. In this sense, it was possible to infer a little on the iron ions site symmetry distortion by electron paramagnetic resonance experiments. In the same way, the site symmetry modification due to the presence of water molecules was studied as well.

In the appendix section the crystalline ligand field theory is explained what permits a better interpretation of the optics and the magnetic spectra.

Resumo

No transcurso do meu doutorado trabalhei em vários campos experimentais da física. Investiguei e caracterizei diversos materiais utilizados pela indústria; isto é, a análise destes matérias é de importância tecnológica.

Este trabalho consistiu na aplicação de diversas técnicas para caracterizar a matéria. Assim, apresento aqui algumas das teorias físicas relacionadas com as respectivas análises dos resultados experimentais obtidos da aplicação da ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia fotoacústica, difração de raios X e da fluorescência de raios X. Este trabalho foi levado na direção de analisar e compreender sistemas de amostras que contem íons de ferro na sua estrutura de rede cristalina, em especial estudamos materiais catalíticos e amostras de solos argilosos.

A influência da simetria do campo dos ligantes (que cercam os íons ferro nos diversos sítios que ocupam nas amostras analisadas) nos espectros ópticos e magnéticos foi avaliada. Neste sentido, a influência da água em processos de hidratação-desidratação pode ser verificada pela ressonância paramagnética eletrônica.

Dando uma breve introdução a este trabalho, pode ser remarcado que começamos com uma discussão teórica para um melhor entendimento das técnicas experimentais e seus resultados. Contudo, é importante aclarar que as técnicas principais trabalhadas por mim foram as de ressonância paramagnética eletrônica e espectroscopia fotoacústica. Duas técnicas de raios X foram usadas em colaboração com outros grupos deste Instituto de Física e da Universidade Estadual do Norte Fluminense, Brasil.

O primeiro capítulo está dedicado à descrição da teoria de ressonância paramagnética eletrônica. Está dada uma explicação clássica e quântica do assunto. O mais importante é entender a análise feita para amostras policristalinas, já que os materiais que estudamos tinham essa forma.

O segundo capítulo dá uma explicação no entendimento da espectroscopia fotoacústica. Apresenta-se uma explicação do modelo e as possíveis informações obtidas dos resultados experimentais.

O terceiro capítulo começamos com um dos sistemas trabalhados no meu projeto de tese, isto é, é apresentada a análise de materiais catalíticos e suas propriedades. São apresentados diversos resultados obtidos da aplicação de diversas técnicas, assim como

sua discussão.

O quarto capítulo fala sobre os materiais de solos argilosos, também trabalhados neste mesmo projeto. Estão dadas informações gerais e resultados experimentais obtidos de seus diferentes tratamentos.

Terminamos com a secção dos apêndices, onde o apêndice A explica a teoria de campo cristalino ligante e alguns de suas diferentes possibilidades. Este estudo resultou da necessidade de encontrar explicações para as bandas de absorção fotoacústicas e para as linhas de ressonância paramagnética.

Conteúdo

1 Aspectos Teóricos e Experimentais da RPE	1
1.1 Introdução	1
1.2 Sinal da ressonância paramagnética eletrônica	2
1.2.1 Descrição clássica	2
1.2.2 Descrição mecânico-quântica	5
1.3 Relaxação: introdução fenomenológica (T_1, T_2)	6
1.4 Estudo de RPE em policristais	9
1.5 Montagem experimental	12
2 Espectroscopia Fotoacústica	15
2.1 Modelo de Rosencwaig e Gersho	15
2.2 A espectroscopia fotoacústica em meios sólidos	19
2.3 Mecanismos de geração do sinal fotoacústico	20
2.3.1 Casos especiais	21
2.3.2 Processos de relaxação não-radiativos	22
2.4 Montagem experimental	23
3 Estudo sobre as [Fe]-MCM-41	25
3.1 Introdução	25
3.2 Desenvolvimento experimental	27
3.2.1 Preparação das amostras [Fe]-MCM-41	27
3.2.2 Remoção do direcionador CTABr das peneiras moleculares [Fe]- MCM-41	28
3.2.3 Desidratação das peneiras moleculares [Fe]-MCM-41 calcinadas . . .	29

3.2.4	Caracterização dos materiais	29
3.2.5	Espectroscopia óptica	29
3.2.6	Difração de raios X	30
3.3	Tratamento das peneiras [Fe]-MCM-41	30
3.3.1	Espectroscopia fotoacústica	31
3.3.2	Espectroscopia de absorção UV-Visível por refletância difusa	39
3.3.3	Espectroscopia paramagnética eletrônica	41
3.3.4	Processos de desidratação nas peneiras moleculares	49
3.3.5	Comportamento térmico dos sítios	51
3.3.6	Conclusão	51
4	Materiais argilosos	55
4.1	Introdução	55
4.1.1	Argilominerais	55
4.1.2	Argilas	60
4.2	Preparação das argilas	62
4.3	Difração de raios-X	62
4.4	Fluorescência de raios-X	64
4.5	Estudo com a EFA	66
4.6	Resultados e discussões	67
4.6.1	Análise da espectroscopia fotoacústica	67
4.6.2	Estudo das argilas com RPE	73
4.7	Conclusões	79
5	Conclusões e perspectivas gerais	81
5.1	Introdução	81
5.2	Peneiras moleculares	81
5.3	Solos argilosos	82
5.4	Perspectivas	82
A	Teoria dos níveis de energia	83
A.1	Teoria do campo ligante	83
A.1.1	Introdução	83

A.1.2	Teoria do campo ligante	84
A.1.3	Sistema $3d^1$ num campo ligante fraco	90
A.1.4	Sistemas d^N	97
A.1.5	Íon d^2 em campo ligante fraco com simetria O_h	99
A.1.6	Campo ligante forte como perturbação	104
A.1.7	Diagramas de Tanabe e Sugano	109
A.2	Campo cristalino com \mathbf{H}	113
A.3	Obtenção do fator giromagnético de Landé	114
A.3.1	Potencial do campo cristalino	114
A.4	Operador Hamiltoniano	118
A.5	Hamiltoniano de Spin	120
A.6	Hamiltoniano de interação Zeeman	121
A.6.1	Termo de Zeeman para o caso anisotrópico	121
A.6.2	Termo de Zeeman para o caso axial e isotrópico	122
A.7	Estrutura Fina	123
A.7.1	Caso de campo cristalino forte em alto spin	125
B	Trabalhos no doutorado	133
B.1	Introdução	133
B.2	Trabalhos analisados dentro desta Tese	133
B.3	Trabalhos fora desta Tese	134
B.3.1	Resumo	135
C	Constantes e abreviações	137
C.1	Constantes	137
C.2	Abreviações	138
D	Glossário	139

Capítulo 1

Aspectos Teóricos e Experimentais da RPE

1.1 Introdução

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) [1, 2], descoberta em 1944, é uma técnica espectroscópica baseada na absorção de radiação eletromagnética (normalmente no domínio das microondas) por sistemas de átomos ou íons em presença de um campo magnético externo \vec{H} , resultando no desdobramento dos níveis de energia degenerados presentes. Atualmente, esta técnica é uma das mais populares na caracterização de sistemas magnéticos.

Normalmente, o experimento se realiza no estado fundamental do sistema paramagnético. Um sistema paramagnético se caracteriza porque seu estado fundamental apresenta degenerescência dos níveis de energia eletrônicos, a campo nulo. A técnica de RPE é empregada fundamentalmente para *caracterizar* impurezas, defeitos e radicais paramagnéticos em compostos sólidos, especialmente em amostras cristalinas bem como em solventes.

Hoje em dia são utilizadas técnicas como a difração de raios-X para determinar a disposição dos átomos na rede, assim como as distâncias interatômicas nos compostos cristalinos puros, mas sem fornecer localizações geométricas exatas nem impurezas.

A RPE tem a vantagem de ser extraordinariamente seletiva nos casos de materiais

diamagnéticos adulterados, já que somente é sensível aos sistemas paramagnéticos incorporados nestes. Graças a isto, a natureza e a quantidade de vizinhos que rodeiam uma impureza podem ser determinadas assim como a posição (substitucional, intersticial, etc.) dessa impureza [1, 3].

Uma substância é paramagnética quando cada átomo que a constitui possui um momento dipolar magnético ($\vec{\mu}$) não-nulo. Portanto, na presença de um campo magnético externo \vec{H} , os momentos magnéticos de cada átomo (de início aleatoriamente orientados devido à agitação térmica) assumem uma orientação preferencial, originando um momento magnético líquido na substância. Para um elétron, $\vec{\mu}$ está relacionado ao momento angular \hat{J} com

$$\vec{\mu} = \gamma \hat{J} \quad (1.1)$$

onde $\gamma = g\beta/\hbar$ é a razão giromagnética, g , o fator giromagnético e β , o magnéton de Bohr [2]. Note que \hat{J} pode representar apenas o spin (quando o momento orbital for nulo), caso no qual $g \equiv g_s \cong 2$, ou apenas o momento orbital (quando o momento angular de spin for nulo), caso no qual $g \equiv g_L \cong 1$, ou pode ainda ser a resultante dos dois, e, neste caso, o valor de g depende da maneira como \hat{L} e \hat{S} se acoplam.

Inicialmente daremos uma visão clássica do fenômeno da ressonância magnética, descrevendo o comportamento dipolar $\vec{\mu}$ frente aos campos magnéticos e de microondas. Em seguida, passaremos a uma descrição quântica, quando então poderemos observar a coerência entre as duas versões.

1.2 Sinal da ressonância paramagnética eletrônica

1.2.1 Descrição clássica

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 quantum de separação entre os níveis de energia, mantemos fixa a frequência da radiação de microondas incidente e variamos o campo magnético estático, \vec{H}_o , até que a separação entre os níveis de energia do sistema seja igual ao quantum de energia da radiação. O sinal detectado é proporcional à parte imaginária, κ'' , da susceptibilidade magnética κ , ou seja, proporcional à sua componente absorvida.

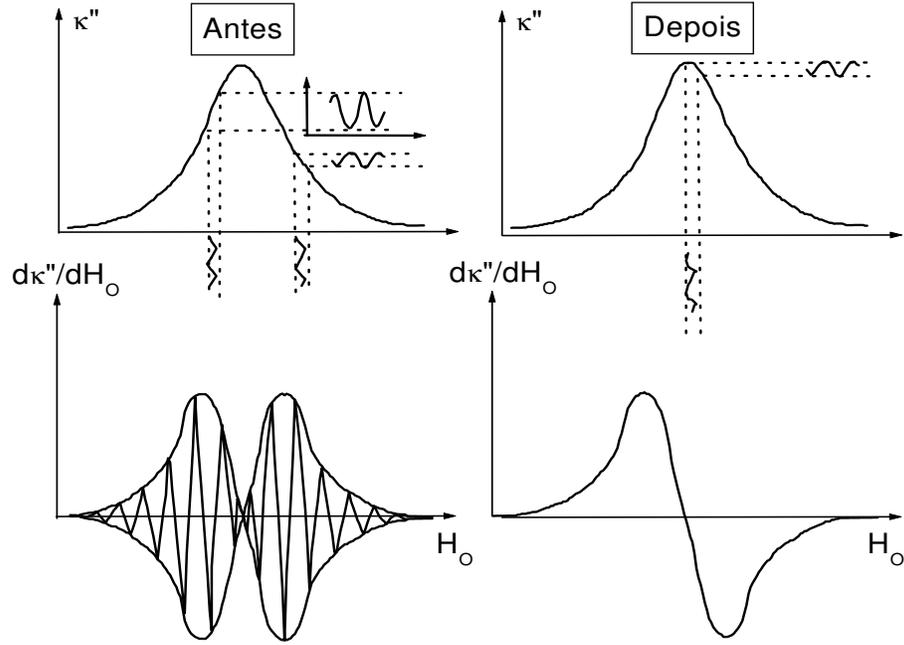


Figura 1.1: Detecção de fase sensível

Na realidade, o campo magnético estático é também modulado em uma dada frequência sendo que a detecção, faz com que o sinal obtido represente a primeira derivada de κ'' em relação ao campo magnético \vec{H}_0 , como pode ser visto nas figuras 1.1 e 1.2. A curva obtida nos permite aferir sobre o valor do campo de ressonância, H_0^{Re} , o que, conjuntamente com o conhecimento da frequência w da radiação incidente, possibilita-nos calcular o parâmetro característico do sistema paramagnético em estudo, fator g , definido por

$$\frac{wh}{2\pi} = g\beta H_0^{Re} \quad (1.2)$$

Freqüentemente, o fator g é anisotrópico e varia com a direção (x', y', z') num cristal particular. No caso geral, o fator g deve ser representado por um tensor simétrico [4] \hat{g}' com seis componentes g'_{ij} , onde $g'_{ij} = g'_{ji}$.

Sempre é possível encontrar os eixos principais (x, y, z) onde o tensor \hat{g} é diagonal. A matriz de transformação A , que se usa para converter \hat{g}' para \hat{g} , é dada pela relação:

$$\hat{g} = A\hat{g}'A^{-1} \quad (1.3)$$

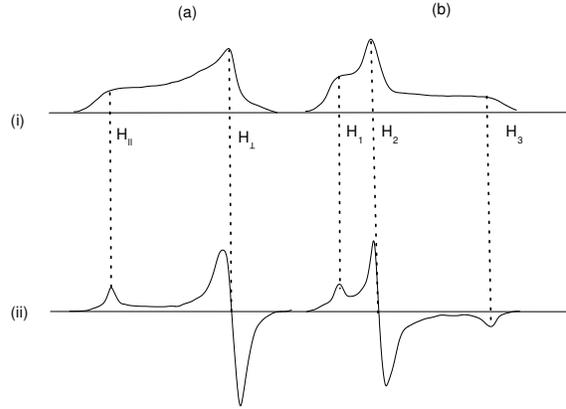


Figura 1.2: Espectros sobre amostras policristalinas, a) simetria axial; b) simetria rômica. i) Bandas de absorção e ii) primeiras derivadas.

onde A^{-1} é a matriz inversa da matriz A e o *Traço* de A é invariante, significando que:

$$g_{xx} + g_{yy} + g_{zz} = g'_{x'x'} + g'_{y'y'} + g'_{z'z'} \quad (1.4)$$

Quando o tensor \hat{g} tem simetria axial implica que:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= g_{zz} \\ g_{\perp} &= g_{xx} = g_{yy} \end{aligned} \quad (1.5)$$

onde o eixo z é tomado como o eixo de simetria. Para uma orientação arbitrária do cristal num campo magnético, nós obtemos uma ressonância caracterizada pelo fator g

$$g = (g_{xx}^2 \cos^2 \theta_x + g_{yy}^2 \cos^2 \theta_y + g_{zz}^2 \cos^2 \theta_z)^{1/2} \quad (1.6)$$

onde θ_i é o ângulo entre o eixo i com a direção do campo magnético e $\cos^2 \theta_i$ é chamado de *cosseño diretor* na direção i . Os *cosseños diretores* obedecem a relação

$$\cos^2 \theta_x + \cos^2 \theta_y + \cos^2 \theta_z = 1 \quad (1.7)$$

mas apenas um deles pode ser facilmente eliminado da equação 1.6. Usando o caso da simetria axial, descrito pela equação 1.5, a equação 1.6 toma a forma:

$$g = [g_{\perp}^2 (\cos^2 \theta_x + \cos^2 \theta_y) + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta_z]^{1/2} \quad (1.8)$$

e usando a relação 1.7, a relação 1.8 simplifica-se para:

$$g = [g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta]^{1/2} \quad (1.9)$$

onde o subscrito z é eliminado, uma vez que θ é o ângulo entre o eixo de simetria (ao longo de g_{\parallel}) e a direção do campo magnético [5].

1.2.2 Descrição mecânico-quântica

Em situações estacionárias não há absorção de energia se não há relaxação. Para um sistema de spins $s = 1/2$, em presença de um campo magnético estático $H_o \parallel z$, a interação é descrita pelo *hamiltoniano* [6]

$$\hat{H} = -\gamma \hbar \vec{H}_o \hat{S}_z \quad (1.10)$$

cujos autovalores são $E_m = -\gamma \hbar \vec{H}_o m$ com $m = \pm 1/2$ e, entre os quais podem-se promover transições que dão lugar às ressonâncias

$$\gamma = g|e|/2m'c \quad (1.11)$$

onde m' é a massa do elétron.

Para a situação em que o campo \vec{H}_o seja aplicado na direção do eixo z ($\vec{H}_o = H_o \hat{k}$) do momento dipolar magnético μ , tem-se

$$\mu_x = \mu \cos(\omega_o t), \quad \mu_y = \mu \sin(\omega_o t), \quad \mu_z = \text{constante} \quad (1.12)$$

cujos movimento se apresenta na figura 1.3.

Se ω for diferente de ω_o , o movimento de precessão do momento dipolar magnético estará alternadamente em fase e fora de fase com \vec{H}_1 e, decorrido um certo tempo, não haverá mais interação entre ambos. Se $\omega = \omega_o$, então $\vec{\mu}$ e \vec{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 θ , Figura 1.4. Como $\vec{H}_1 \ll \vec{H}_o$, a frequência de precessão em torno de \vec{H}_1 será muito menor que ω_o , 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 dipolo magnético imediatamente começará um

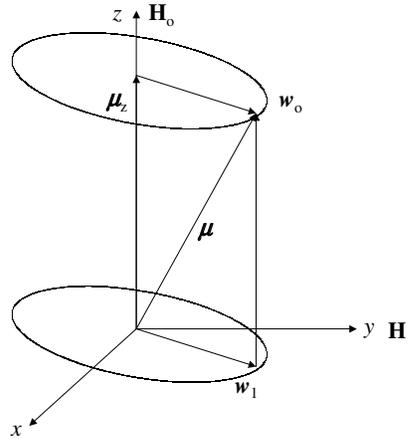


Figura 1.3: Movimento de precessão de um dipolo magnético em um campo magnético $\vec{H}_1 \ll \vec{H}_0$ oscilando com uma frequência angular ω no plano xy

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 $\omega = \omega_o$, o que estabelece a condição de ressonância [7].

1.3 Relaxação: introdução fenomenológica de T_1 e T_2

Até agora foi visto que tanto a descrição mecânico-quântica quanto a descrição clássica do fenômeno de RPE, predizem o movimento periódico da magnetização num sistema giratório. Tem-se também que o sistema não absorve energia, ou seja, não há acúmulo de energia por tempos longos uma vez que o sistema toma e cede a mesma quantidade de energia em cada ciclo.

Evidentemente, na matéria, os spins interagem com a vizinhança produzindo transferências de energia para e desde o meio externo. Isto dá lugar a efeitos de relaxação cujo tratamento rigoroso é bastante complicado, e são abordados geralmente mediante o formalismo da matriz densidade ou da matriz de relaxação [6]. Aqui nos limitaremos somente a uma breve introdução desses efeitos.

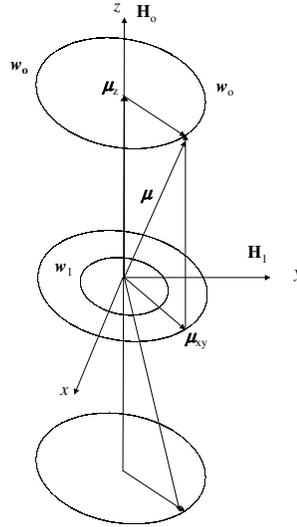


Figura 1.4: Dipolo magnético na presença de um campo constante \vec{H}_0 e um campo oscilante \vec{H}_1 com $\omega = \omega_0$.

Em 1946 Felix Bloch propôs um conjunto de equações, derivadas de argumentos fenomenológicos, para explicar as propriedades de um conjunto de núcleos num campo magnético. Estas equações permitiram explicar de forma qualitativa os fenômenos da ressonância.

Os argumentos heurísticos para se obter estas equações são:

- Em um campo magnético homogêneo, e para spins que não interagem, a equação de movimento para a magnetização macroscópica é:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{H} \quad (1.13)$$

- Na presença de um campo magnético estático $\vec{H}_z = \vec{H}_0$, a componente longitudinal da magnetização relaxa até seu valor de equilíbrio segundo a lei

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_z = - \left\{ \frac{M_z - M_0}{T_1} \right\} \quad (1.14)$$

onde T_1 é o tempo de relaxação *longitudinal* ou de *spin-rede*.

- No caso em que se aplica um campo alternado perpendicular a \vec{H}_o , a magnetização macroscópica tem uma componente transversal que, devido às interações com a vizinhança, decai de acordo com as equações

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_x = -\frac{M_x}{T_2}, \quad \left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_y = -\frac{M_y}{T_2} \quad (1.15)$$

onde T_2 é o tempo de relaxação *transversal* ou de *spin-spin*.

Na obtenção das equações de Bloch se postula que o sistema relaxa de forma exponencial, o que acontece na maioria dos casos, mas não sempre. Podemos resolver as equações 1.14 e 1.15 para pequenos valores de H_1 [6]. Assim, para um sistema rotatório e definindo $H_1 - \omega/\gamma = h_o$, obtém-se as seguintes equações [3, 6]

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

nas quais M é a magnetização do sistema no referencial girador, γ é a razão giro-magnética, H_1 é a amplitude do campo magnético da radiação oscilante (na direção x), M_o é a magnetização de equilíbrio (na direção z), H_o é o campo magnético estático (na direção z) e ω é a frequência da radiação incidente.

A solução geral das equações 1.16 é uma soma de exponenciais decrescentes com o tempo. Para a componente x a solução da magnetização fornece

$$M_x = \text{Re}[\kappa H_{x_o} e^{i\omega t}] \quad (1.16)$$

A solução estacionária, [6, 8] considerando as derivadas temporais nulas, resulta em

$$\begin{aligned} M_x &= \frac{\Delta\omega\gamma H_1 T_2^2}{1+(T_2\Delta\omega)^2+\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_o \\ M_y &= \frac{\gamma H_1 T_2}{1+(T_2\Delta\omega)^2+\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_o \\ M_z &= \frac{1+(T_2\Delta\omega)^2}{1+(T_2\Delta\omega)^2+\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_o \end{aligned}$$

com $\Delta\omega = \omega - \omega_o$.

É observado das equações 1.17 que as componentes da magnetização são proporcionais a M_o . Também, em ausência de momentos dipolares magnéticos iniciais não existirá ressonância. Da mesma forma que M_x e $M_y \rightarrow 0$ quando $H_1 \rightarrow 0$.

A equação 1.17 mostra que a magnetização transversal é constante no sistema giratório. Porém, o sinal detectado pelos sistemas experimentais de RPE é a componente transversal da magnetização. Isto é

$$M_z = M_x \cos \omega t + M_y \sin \omega t \quad (1.17)$$

no sistema de laboratório.

Definindo-a em termos de parte real e parte imaginária da susceptibilidade κ

$$\kappa = \kappa' - i\kappa''$$

resulta que

$$\begin{aligned} \kappa'(\omega) &= \kappa_o \omega_o T_o \frac{\Delta\omega T_2}{1 + (T_2 \Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \\ \kappa''(\omega) &= \kappa_o \omega_o T_o \frac{1}{1 + (T_2 \Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \end{aligned} \quad (1.18)$$

A parte real da susceptibilidade relaciona-se com efeitos dispersivos, enquanto que a parte imaginária relaciona-se com absorção de energia. Os espectrômetros usualmente têm sistemas de sintonia que permitem medir qualquer um dos modos. Nas equações 1.18 também se considera que os momentos magnéticos não interagem entre si. Nesse caso, κ'' assume a forma de *lorenziana* cuja meia-largura é relacionada com o tempo de relaxação T_2 pela relação $T_2 = 2/\Delta\omega_{1/2}$ [6].

1.4 Estudo de RPE em policristais

Quando a amostra se apresenta na forma de pó [3, 9], cada cristal está aleatoriamente orientado frente ao campo magnético \vec{H}_o , sendo, em princípio, todas as orientações igualmente prováveis. Em simetria axial a ressonância de cada cristal se repartirá estatisticamente entre os valores \vec{H}_{\parallel} e \vec{H}_{\perp} , ao que correspondem os parâmetros g_{\parallel} e g_{\perp} respectivamente. É indispensável ter em conta que a absorção aumentará quando o campo se aproximar do valor de \vec{H}_{\perp} , dado que todas as orientações do plano xy contribuem

para \vec{H}_\perp . O espectro de absorção observado pela técnica de ressonância paramagnética eletrônica será portanto o representado na figura 1.2 [9].

Para estabelecer o tratamento teórico de espectro de pó [5], isto é, para determinar os valores do fator g anisotrópico, $\{g; g_1, g_2, g_3\}$, teremos que analisar a equação de interação Zeeman A.126 no campo magnético de ressonância $\vec{H}' = \vec{H}$

$$\vec{H}' = \frac{\hbar\nu}{g\beta} \quad (1.19)$$

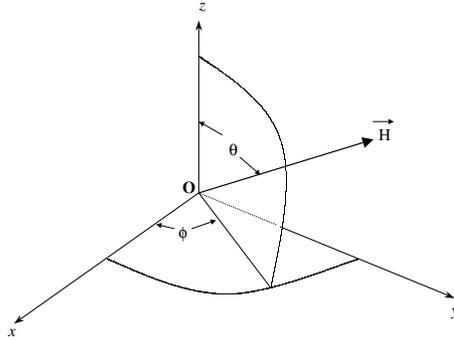


Figura 1.5: Ângulos que especificam a orientação de um cristal completamente anisotrópico.

Então, o tensor \hat{g} pode ser escrito em coordenadas esféricas como

$$\hat{g}(\theta, \phi) = (g_1^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + g_2^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + g_3^2 \cos^2 \theta)^{1/2}. \quad (1.20)$$

Definindo H_e como a intensidade do campo magnético da ressonância e g_e como o fator g de um elétron livre, implica

$$H_e = \frac{\hbar\nu}{g_e\beta} \quad (1.21)$$

A equação 1.19, então, pode ser reescrita como

$$H'(\theta, \phi) = \frac{H_e g_e}{g(\theta, \phi)} \quad (1.22)$$

porem $H'(\theta, \phi)$ será a intensidade do campo magnético em que se produz a absorção da ressonância quando sua direção coincide com a orientação θ e ϕ , dos relativos aos eixos principais do fator g , 1.4.

Quando o estudo é feito sobre a intensidade da ressonância num monocristal, que só é composto de uma linha de absorção e que depende dos ângulos θ e ϕ , relativos aos eixos de simetria do cristal, então esta linha de ressonância é descrita pela relação

$$P(\theta, \phi)Y\left(\frac{H - H'(\theta, \phi)}{\Delta H(\theta, \phi)}\right) \quad (1.23)$$

em que, geralmente, a largura da linha depende das coordenadas angulares assim como de $P(\theta, \phi)$, que é a probabilidade de acontecer a ressonância devido-à absorção de energia de microondas, e $Y(H)$ é a função que descreve a forma da linha ressonante.

Para um sistema policristalino a intensidade da linha de um espectro anisotrópico $I(H)$ será obtida integrando, nas coordenadas de esfera unitária, a forma de linha 1.23 [5].

$$I(H) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi P(\theta, \phi)Y\left(\frac{H - H'(\theta, \phi)}{\Delta H(\theta, \phi)}\right) \sin\theta d\theta d\phi \quad (1.24)$$

A expressão 1.24 é complicada de se resolver, uma vez que H' , geralmente, é uma função espacialmente complexa, o qual dificulta a integração. Porém, a resolução deste problema realizado por Charles P. Poole [5], somente será superficialmente abordada. Isto é, integrando a equação 1.24 e introduzindo a integral elíptica de primeira classe $K(g)$, chega-se a

$$\begin{aligned} I_A(g) &= \left(\frac{1}{b_g}\right) K\left(\frac{a_g}{b_g}\right) & g_2 \leq g \leq g_1 \\ I_B(g) &= \left(\frac{1}{a_g}\right) K\left(\frac{b_g}{a_g}\right) & g_3 \leq g \leq g_2 \end{aligned} \quad (1.25)$$

onde

$$\begin{aligned} a_g &= [(g_2^2 - g_3^2)(g_1^2 - g^2)]^{1/2} \\ b_g &= [(g_1^2 - g_2^2)(g^2 - g_3^2)]^{1/2} \end{aligned} \quad (1.26)$$

Substituindo todos os valores de g da equação 1.25 pelos valores apropriados de H , a intensidade $I(H)$ normalizada será

$$\begin{aligned} I(H) &= \frac{2H_1H_2H_3}{\pi} \left\{ \int_{H_1}^{H_2} \frac{I_A(H')}{(H')^2} Y(H - H') dH' \right. \\ &\quad \left. + \int_{H_2}^{H_3} \frac{I_B(H')}{(H')^2} Y(H - H') dH' \right\} \end{aligned} \quad (1.27)$$

Por último, a figura 1.6 representa uma linha derivada, $[dI(H)/dH]$, de espectro teórico de pó com largura finita.

Assim, para analisar as diferentes linhas anisotrópicas de absorção da energia de microonda estudado com RPE no meu trabalho será utilizada a resolução da integral da equação 1.27 [5].

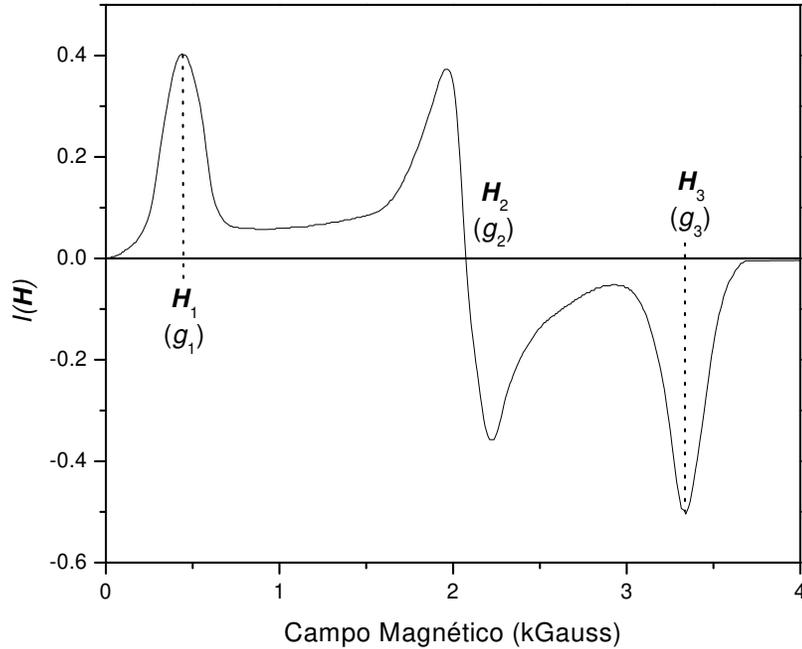


Figura 1.6: Forma de linha de um espectro de pó de RPE descrito pela equação 1.27.

1.5 Montagem experimental

O sistema de medição utilizado para observar o fenômeno da RPE, Figura 1.7, consistiu de um eletroímã (2) alimentado por uma fonte (6) que pode produzir campos magnéticos de no máximo 20 kGauss. Tem-se uma ponte de microondas baseada em uma klystron (3) que gera a radiação eletromagnética responsável pelas transições Zeeman dos níveis de energia degenerados do sistema. A radiação de microondas emitida pela klystron é dividida por um sistema próprio em duas partes, ficando uma como referência e a outra é conduzida por um guia de ondas (4) até a cavidade ressonante retangular (8), onde está centralizada a amostra. A frequência da microonda é analisada por um frequencímetro digital (5).

Durante uma varredura do campo magnético estático, os dados são capturados e analisados por um amplificador Lock-in (1), o qual através da geração de um sinal de

referência, com frequência de 100 kHz, alimenta um par de bobinas acopladas às paredes da cavidade ressonante, de tal forma que este campo magnético seja paralelo ao campo magnético gerado pelo eletroímã, Figura 1.7. Por último, estes dados são coletados por um computador PC e analisados.

As medidas de RPE foram realizadas em temperatura ambiente com e que o equipamento de medição de um espectrômetro Varian E-12. A frequência da energia gerada pela klystron, foi na banda X ($\nu = 9.54$ GHz) com uma potência de 5 mWatts no intervalo de varredura de campo magnético de 0 a 10 kGauss.

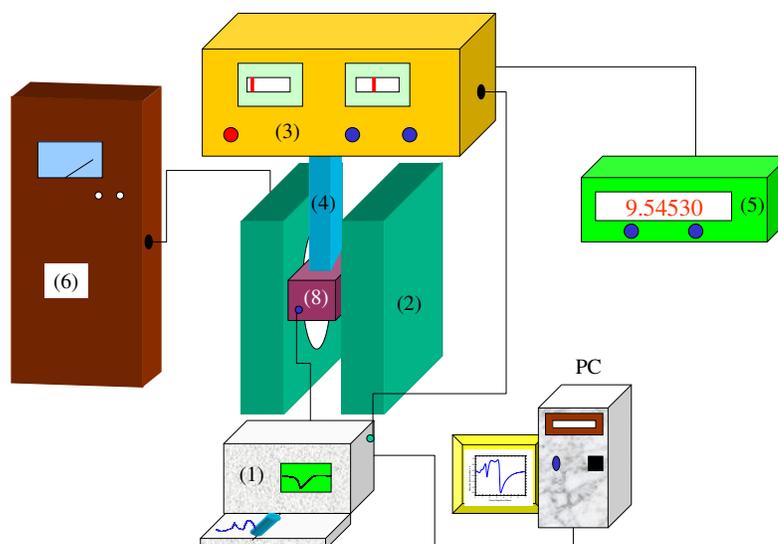


Figura 1.7: Montagem experimental para a espectroscopia de ressonância paramagnética. (1) Amplificador Lock-in, (2) eletroímã, 3. klystron, (4) guia de onda, (5) frequencímetro, (6) fonte, (7) microcomputador e (8) cavidade ressonante.

Capítulo 2

Espectroscopia Fotoacústica

2.1 Modelo de Rosencwaig e Gersho na produção do sinal fotoacústico

Apesar do efeito fotoacústico ser conhecido desde o século passado sua utilização nos estudos de amostras sólidas tornou-se efetiva somente a partir de 1973 [10]. Em 1976 Rosencwaig e Gersho (RG) apresentaram um modelo para o efeito fototérmico em amostras sólidas, com a geração de um sinal acústico que poderia ser detectado por um microfone. Tal modelo baseia-se no mecanismo de difusão térmica e resolve as equações de difusão nos três meios de forma exata tratando a propagação da onda acústica no gás de maneira menos formal, Figura 2.1 [11].

É apropriado mencionar também que a célula é de formato cilíndrico, com comprimento muito menor que o comprimento de onda do sinal acústico. Neste modelo a luz modulada incide sobre a amostra com uma espessura l_s , posta em contato com uma câmara de gás (geralmente ar) de espessura l_g , enquanto o outro lado dela estará em contato com o suporte de espessura l_b . A câmara fotoacústica, geralmente fechada por uma janela de quartzo, tem acoplado um microfone que detecta as variações de pressão no gás, o que dá origem ao sinal fotoacústico. Por hipótese nem o gás nem o suporte absorvem luz.

Em geral considera-se que a luz que incide sobre a amostra é monocromática e modulada. A absorção desta luz pela amostra obedece à Lei de Beer [12]. A luz pode ser

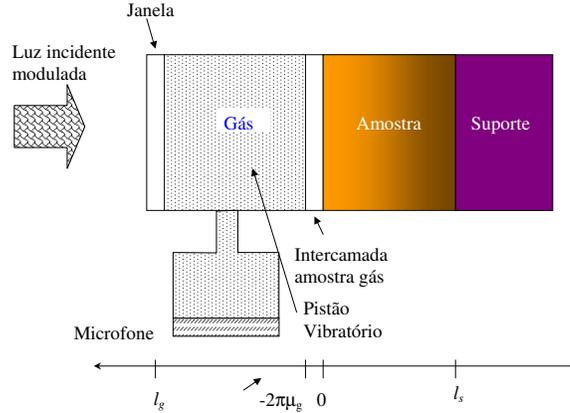


Figura 2.1: Esquema de uma célula fotoacústica convencional

descrita pela seguinte relação:

$$I(t) = \frac{1}{2} I_o (1 + e^{i\omega t}) \quad (2.1)$$

onde I_o é o fluxo de luz monocromática incidente (W/cm^2) e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular de modulação. No modelo de *RG*, considera-se que há somente relaxação térmica, ou seja, que toda luz absorvida é convertida em calor. Na equação de difusão térmica unidimensional

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x, t) - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} T(x, t) + \frac{s(x, t)}{\kappa} = 0 \quad (2.2)$$

onde $s(x, t)/\kappa$ representa as fontes de calor não-radiativas geradas na amostra pela absorção da luz incidente. $T(x, t)$ é a temperatura da amostra em questão, $\alpha = \kappa/\rho c$ é a difusividade térmica do meio, κ é a condutividade térmica da amostra, ρ sua densidade e c seu calor específico. Considerando uma dependência temporal harmônica $e^{j\omega t}$ da radiação incidente, tal como é descrita pela equação 2.1, obtém-se

$$\frac{\partial}{\partial t} T(x, t) = i\omega T(x) e^{i\omega t} \quad (2.3)$$

O passo seguinte é definir o comprimento de difusão térmica $\mu = (\alpha/\pi f)^{1/2}$ e o coeficiente complexo de difusão térmica $\sigma = (1 + i)/\mu$, com $\sigma^2 = w/\alpha$. Pode-se escrever as seguintes equações para meios com e sem fontes de calor, respectivamente

$$\frac{d^2 T(x)}{dx^2} - \sigma^2 T(x) + \frac{s(x)}{\kappa} = 0 \quad (2.4)$$

$$\frac{d^2T(x)}{dx^2} - \sigma^2T(x) = 0 \quad (2.5)$$

A figura 2.1 ilustra o esquema de uma célula fotoacústica convencional onde considera-se que o gás e o suporte não absorvem radiação incidente; assim mesmo, a equação 2.4 se refere à amostra e a equação 2.5 refere-se às regiões do suporte e do gás. A solução para a equação homogênea 2.5 na região do gás é:

$$T(x) = T(0) = e^{-\sigma_g x} \quad (2.6)$$

onde $T(0)$ é a temperatura na interface amostra-gás ($x = 0$).

A partir deste resultado, vemos que a amplitude de oscilação da temperatura é atenuada em relação à distância da fonte de calor (amostra). Na realidade, $T(x, t)$ é uma solução complexa cuja parte real representa o aumento de temperatura no interior da célula.

O modelo unidimensional *RG* considera que a espessura do gás e do suporte na célula fotoacústica são muito maiores do que seus comprimentos de difusão térmica (μ_g, μ_b). Como as ondas que propagam o fluxo de calor modulado são exponencialmente atenuadas ao longo da distância de propagação, numa distância $2\pi\mu_g$, a modulação da temperatura no gás é desprezível. Assim, podemos supor que somente a camada do gás localizada numa distância x da amostra, não superior a $2\pi\mu_g$, responderá termicamente à modulação da temperatura proveniente da superfície da amostra, e sofrerá expansão e contração periódicas, atuando como um pistão vibratório no resto do gás [13].

Para encontrar a temperatura na interface amostra-gás resolvemos as equações de difusão de calor da amostra (equação 2.4), para o gás e para o suporte (equação 2.5), aplicando as demais condições de fronteira-continuidade da temperatura e do fluxo de calor nas interfaces. Assim, para $x = 0$ obtemos

$$T(0) = \frac{\int [(b+1)e^{\sigma_s(l+\xi)} - (b-1)e^{-\sigma_s(l+\xi)}]s(\xi)d\xi}{\sigma_s\kappa_s[(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}]}$$
 (2.7)

na qual κ é a condutividade térmica [Watts/cm²], σ é o coeficiente complexo de difusão térmica [cm⁻¹] e l é a espessura do meio, assim como $g = \kappa_g\sigma_g/\kappa_s\sigma_s$ e $b = \kappa_b\sigma_b/\kappa_s\sigma_s$. A equação geral 2.7 também estabelece a temperatura da interface amostra-gás.

A partir de $T(0)$ calcula-se a temperatura média na camada de gás adjacente à

amostra:

$$\bar{T}(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int T(0)e^{-\sigma_g(x+iwt)} dx \approx \frac{1}{2\pi\sqrt{2}} T(0)e^{i(\omega t - \pi/4)} \quad (2.8)$$

A variação da pressão na câmara fotoacústica detectada pelo microfone é calculada supondo que o gás é ideal, e que a camada de gás de espessura $2\pi\mu_g$ sofre uma expansão isobárica, comprimindo adiabaticamente o resto do gás. Assim obtemos

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_o \mu_g T(0)}{\sqrt{2} l_g T_o} e^{i(\omega t - \pi/4)} \quad (2.9)$$

onde T_o e P_o são a temperatura e a pressão médias no gás e γ é a razão entre os calores específicos do ar a pressão e a volume constante. A expressão 2.9 nos dá como resultado a amplitude e a fase do sinal fotoacústico, que pode ser representado vetorialmente num plano complexo, na forma

$$\delta \vec{P}(t) = \vec{S}_f e^{i\omega t} \quad (2.10)$$

onde $\vec{S}_f = S_f e^{i\phi_f}$, sendo S_f a amplitude do sinal e ϕ_f a fase da mesma.

Para classificar as amostras de acordo com seu regime térmico pode-se comparar sua espessura l_b com seu comprimento de difusão térmica μ_b :

- quando $l_b > \mu_b$, a amostra é termicamente grossa
- quando $l_b < \mu_b$, a amostra é termicamente fina

Reescrevendo a equação 2.9 temos

$$\delta P(t) = Q e^{i(\omega t - \pi/4)} \quad (2.11)$$

com $Q = \frac{\gamma P_o \mu_g T(0)}{\sqrt{2} l_g T_o}$.

Nos anos posteriores à publicação do modelo RG houve vários trabalhos dedicados ao aprimoramento do modelo, principalmente no que toca ao transporte do sinal fotoacústico no gás [10]. Dentre estes trabalhos podemos destacar o trabalho de Aamodt *et al* [14] que utiliza equações de transporte térmico para o gás.

2.2 A espectroscopia fotoacústica em meios sólidos

No caso das técnicas convencionais de espectroscopia óptica a energia que interage com a matéria está na forma de fótons de energia suficientemente baixa para não perturbar ou alterar o sistema significativamente. Estas técnicas, que se valem da análise dos fótons transmitidos através do material ou da análise dos fótons refletidos (espalhados) pelo mesmo, apresentam algumas limitações, como no caso de amostras de baixa absorção, amostras altamente espalhadoras (pós, géis, suspensões, sólidos amorfos, etc.) ou materiais opticamente opacos. Estas dificuldades foram superadas por algumas técnicas como refletância difusa, reflexão total, espalhamento Raman, etc., cada qual com sua limitação.

O efeito fotoacústico [10] baseia-se na conversão de energia luminosa absorvida num meio (sólido ou líquido) em calor através de processos de desexcitação não-radiativos. A energia incidente está na forma de fótons, mas sua interação com a matéria é estudada através da medida direta da energia absorvida pela amostra. No caso de amostras sólidas a matéria é colocada numa câmara fechada juntamente com um gás (geralmente ar) e é irradiada por luz intensa modulada. Uma onda térmica, de frequência igual à frequência de modulação é, então, gerada na amostra através de algum mecanismo particular. O gás em contato com ela é aquecido gerando uma onda de pressão, que poderá ser detectada como um sinal acústico por um microfone acoplado à câmara.

São muitas as vantagens desta técnica, dentre as quais vale a pena destacar:

- que a luz transmitida ou espalhada não é detectada e, portanto, não interfere com as medidas;
- podemos investigar materiais altamente espalhadores de luz e opacos à transmissão de luz;
- permite o levantamento de perfis de profundidade de amostras opacas;
- e como o detetor é a própria amostra, podemos trabalhar num grande intervalo de comprimentos de onda sem trocar o detetector.

2.3 Mecanismos de geração do sinal fotoacústico

Quando incidimos luz de comprimento de onda λ num material, fótons com energia $E = \hbar c/\lambda$ (onde $h = 2\pi\hbar$ é a constante de Planck e c é a velocidade da luz) são absorvidos por suas moléculas que são promovidas para um nível eletrônico excitado. Este sistema pode retornar ao nível fundamental através de dois processos concorrentes: fluorescência (com emissão de radiação) ou desexcitação não-radiativa (aumento de energia vibracional das moléculas, isto é, geração de calor). É a este último processo que está ligado o efeito fototérmico : conversão da luz absorvida em calor.

O calor gerado periodicamente numa amostra sólida pode originar ondas de pressão no gás adjacente de três maneiras.

- *Difusão térmica* - o calor gerado periodicamente ao longo do material dá origem a uma onda térmica que se difunde até alcançar a interface amostra-gás. O gás então é aquecido mas de maneira não-uniforme; de fato apenas uma fina camada próxima à superfície da amostra é efetivamente aquecida e seu movimento periódico gera uma onda acústica no restante do gás, Figura 2.2.
- *Expansão térmica* - o aquecimento periódico da amostra provoca uma expansão (também periódica) de seu volume. A face que está em contato com o gás passa então a agir como um pistão originando a onda acústica.
- *Flexão termoelástica* - a intensidade da luz decresce exponencialmente à medida que nos aprofundamos na amostra. Isto gera um gradiente de temperatura paralelo à direção de propagação da luz incidente e, assim, planos situados em diferentes profundidades dilatam-se em diferentes graus. Se suas bordas são mantidas fixas a amostra irá flexionar e originará flutuações na pressão do gás.

É importante ressaltar que estes mecanismos podem ocorrer separadamente ou pode haver uma combinação deles, dependendo do tipo de amostra e das condições experimentais. O modelo teórico que utilizamos (o modelo de Rosencwaig e Gersho) faz a hipótese que a dilatação e a flexão são desprezíveis frente à difusão térmica.

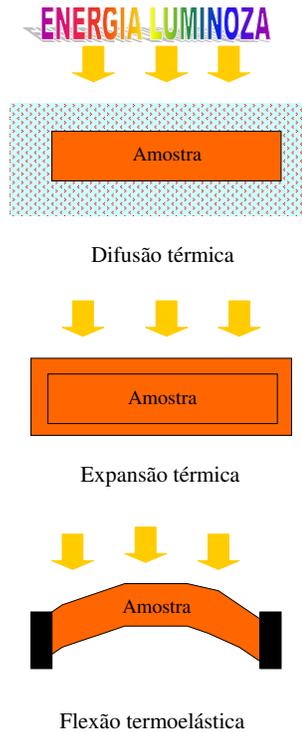


Figura 2.2: Diferentes mecanismos da geração do sinal fotoacústico.

2.3.1 Casos especiais

A expressão geral para Q é bastante complexa e, dados os parâmetros envolvidos, somente pode ser avaliada por métodos numéricos. Entretanto ela se pode tornar bem simples dependendo da relação entre três comprimentos de interesse na amostra: l_s sua espessura, l_β seu comprimento de absorção óptica e μ seu comprimento de difusão térmica. A amostra pode ser termicamente grossa ou fina, e opticamente opaca ou transparente (dependendo da relação l_β/l_b). Note que a classificação de amostra termicamente grossa ou fina depende da frequência de trabalho uma vez que $\mu = (2\alpha/w)^{1/2}$. Vamos analisar, com especial atenção, o caso de materiais opacos e termicamente grossos. Neste caso, como a amostra é opaca temos $e^{-\beta l_b} = e^{-l_b/l_\beta} \equiv 0$, e como é termicamente grossa $e^{-\sigma l_b} = e^{-l_b/\mu_b} \equiv 0$. Podem então surgir dois casos dependendo da relação entre os valores de l_β e μ_b :

- a) $\mu_b > l_\beta$: neste caso fazemos a aproximação $|r| = \mu_b l_b (\sqrt{2} l_\beta) \gg 1$, e então, o sinal fotoacústico tem amplitude

$$Q = \frac{1 - i \mu_b}{2a} \frac{\gamma P_o l_o}{\kappa 2\sqrt{2} T_o l_b} \quad (2.12)$$

dizemos então que o sinal é saturado, dado que é independente de β , o que não permite fazer espectroscopia óptica. Além disso, depende de alguns parâmetros da amostra e do suporte e é proporcional a w^{-1} ; é o caso de um forte absorvedor.

- b) $\mu_b < l_\beta$: agora $|r| \ll 1$ e a amplitude do sinal é

$$Q = \frac{-i\beta\mu_b\mu}{2a} \frac{\gamma P_o l_o}{\kappa 2\sqrt{2} T_o l_b} \quad (2.13)$$

o sinal é proporcional a β e varia como $w^{-3/2}$.

2.3.2 Processos de relaxação não-radiativos

No modelo RG foi implicitamente assumido que o processo de decaimento do nível eletrônico excitado para o estado fundamental se dá instantaneamente. Mandelis *et al* [15] desenvolveram então um modelo baseado no trabalho de Rosencwaig e Gersho no qual considera-se tempos finitos de relaxação nao-radiativa para o sistema fotoacústico. Tal estudo permite, dentro de certas condições experimentais, a obtenção do tempo de relaxação nao-radiativo τ da amostra.

Como vimos, a energia absorvida pela amostra por unidade de tempo por unidade de volume é dada por $\delta l/\delta x$, que reescreveremos como:

$$\frac{\delta l(x, t)}{\delta x} = \frac{1}{2} \beta I_o e^{\beta x} \text{Re}[l + e^{i\omega t}] \equiv A(x) \text{Re}[l + e^{i\omega t}]. \quad (2.14)$$

Se τ é o tempo de vida do estado excitado, a energia (por unidade de volume) $E(x, t)$ deste estado será dada por:

$$\frac{\delta E(x, t)}{\delta t} = A(x) \text{Re}[l + e^{i\omega t}] - \frac{E(x, t)}{\tau} \quad (2.15)$$

Desprezando-se transientes a solução desta equação é:

$$E(x, t) = A(x) \tau \text{Re} \left[\frac{e^{i\omega t}}{l + i\omega\tau} \right]. \quad (2.16)$$

Assim, a equação que representa o termo de fonte Q deve ser reescrita para o caso de tempos de relaxação não-nulos:

$$Q(x, t) = \frac{1}{2} \eta I_o \beta e^{\beta x} \operatorname{Re} \left[\frac{e^{i\omega t}}{1 + i\omega\tau} \right]. \quad (2.17)$$

Resolvendo então as equações de difusão térmica, obtemos a expressão para o sinal fotoacústico (amplitude e fase). Aqui estamos interessados no comportamento da fase que pode nos dar algumas informações sobre a desexcitação do sistema.

Para amostras opticamente opacas e termicamente grossas a fase do sinal fotoacústico é dada por [15]:

$$\phi(\tau_\beta, \tau, \omega) = \phi_o - \arctan(\omega\tau) - \arctan \left[\frac{1}{(2\omega\tau_\beta)^{1/2} - 1} \right] \quad (2.18)$$

onde $\tau_\beta \equiv (\beta^2 \alpha)^{-1}$ é o tempo de relaxação característico correspondendo ao tempo de propagação do calor a partir de uma profundidade I_β .

Portanto, a medida da fase contra a frequência de modulação nos permite obter os tempos de relaxação τ e τ_β característicos dos processos não-radiativos.

2.4 Montagem experimental

A montagem experimental da espectroscopia fotoacústica, Figura 2.3, voltada para o levantamento dos espectros de absorção deve conter os seguintes elementos: uma fonte de radiação luminosa, um modulador (Chopper), um monocromador, uma célula fotoacústica com microfone acoplado, um amplificador sintonizado (Lock-In) e um computador para a aquisição dos dados.

O modelo aqui mostrado possui uma lâmpada (Oriol) de xenônio de 1000 Watts, cuja luz é modulada por um modulador mecânico (PAR 192) e cuja frequência é a referência de um amplificador sintonizado (EG&G 5210) que registra a intensidade do sinal fotoacústico. A luz branca, antes de chegar à câmara fotoacústica, é decomposta em seus comprimentos de onda por um monocromador (Oriol 77250) na região do UV-Visível que é controlado por um motor de passos com resolução de 1 nm nesta região. Em seguida o feixe da luz monocromática é guiado por lentes até a célula fotoacústica fechada com uma janela de quartzo. O sinal fotoacústico gerado pela amostra, dentro da câmara da célula fotoacústica

acoplada a um microfone B&K, é depurado pelo amplificador sintonizado de duas fases (EG&G 5210), utilizando a frequência de referência do modulador. Este amplificador é intercomunicado com um computador onde se coletam os dados da fase e da intensidade do sinal, Figura 2.3.

É importante considerar que a lâmpada não emite radiação com a mesma intensidade em todos os comprimentos de onda. Por este motivo todas as medidas de absorção das amostras estudadas são normalizadas com respeito ao espectro da lâmpada obtido com o material de referencia que é o grafite.

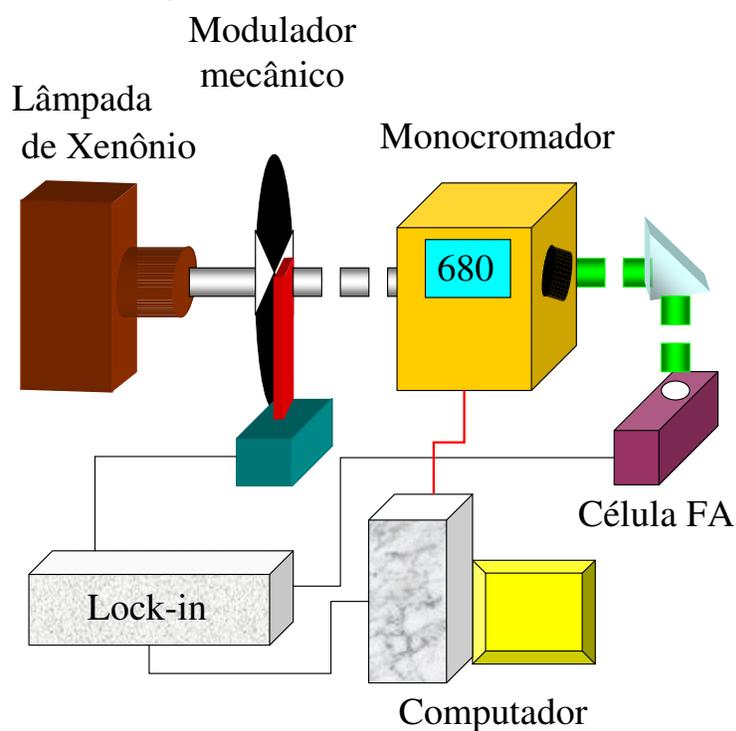


Figura 2.3: Montagem experimental para a espectroscopia fotoacústica

Capítulo 3

Peneiras Moleculares [Fe]-MCM-41

3.1 Introdução

Desde a descoberta, no início dos anos 90, as peneiras moleculares MCM-41 e seus análogos atraíram bastante atenção [16] devido a sua grande potencialidade de modificação. Este tipo de material é interessante na aplicação catalítica que envolve seletividade de forma ou tamanho, peneiramento molecular ou como estruturas hospedeiras para moléculas grandes [17, 18].

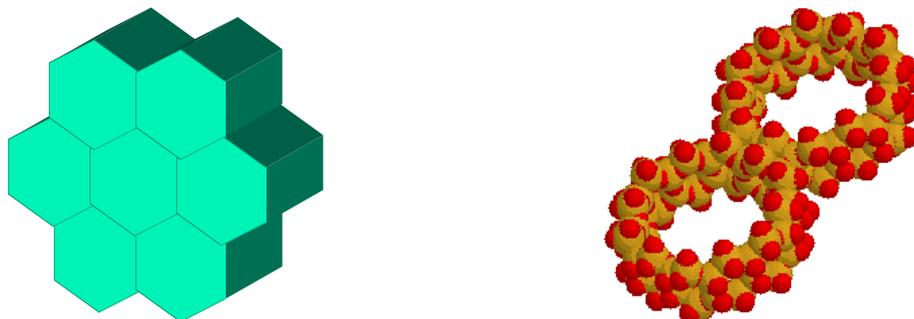


Figura 3.1: Estrutura hexagonal regular da MCM-41. Na esquerda observam-se os tubos hexagonalmente arranjados e na direita dois canais hexagonais compostos de SiO_2 .

A peneira molecular mesoporosa MCM-41 possui um arranjo hexagonal regular monodimensional de mesoporos uniformes, ou seja, esta forma mesoporosa da sílica contém canais monodimensionais de diâmetro entre 2 e 10 nm [19, 20, 21], Figura 3.1. A alta esta-

bilidade térmica e hidrotérmica, o diâmetro e a geometria uniforme dos poros, bem como a possibilidade de expansão do diâmetro desses poros na síntese, tornam a MCM-41 interessante para a catálise heterogênea e separação molecular [22]. Entre as futuras aplicações as mais importantes são: as separações de proteínas, adsorção seletiva de moléculas grandes no tratamento de efluentes e o processamento de óleos brutos [23].

A incorporação de heteroátomos na estrutura MCM-41 é de especial interesse em vista do esperado efeito sobre as propriedades adsorptivas catalíticas e, assim, muita atenção tem sido dada para a substituição isomórfica de Al^{3+} [24], Ga^{3+} [25], B^{3+} [26], Mn^{3+} [27] e Fe^{3+} [28] na estrutura do silicato. Quando no caso do Fe^{3+} se substitue o Si^{4+} nas paredes da sílica mesoporosa MCM-41, a estrutura adquire uma carga negativa que ao ser compensada por um próton forma um sítio ácido de Brönsted, cuja força depende da natureza do elemento substituinte [24], (Figura 3.2). Desta forma, a pesquisa sobre a peneira molecular ou ferrisilicato mesoporoso [Fe]-MCM-41 tem priorizado [29] a obtenção de um material com ligações Fe-O mais estáveis, uma vez que esses materiais exibem um número de sítios ácidos de Brönsted igual ao número de tetraedros $[\text{FeO}_4]^-$ na rede de silicatos e a força desses sítios ácidos depende da estrutura mesoporosa e da razão molar $\text{Si}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$. Além disso, esses sólidos sempre exibem sítios ácidos de Lewis [30] formados por átomos de Fe^{3+} fora da estrutura e na estrutura tetraédrica.

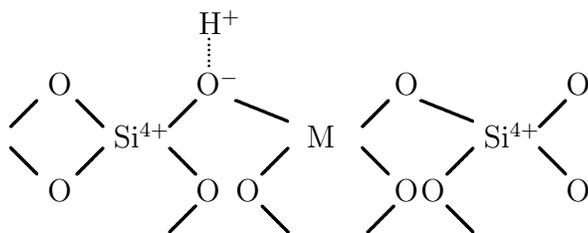


Figura 3.2: Esquema da estrutura local das peneiras moleculares MCM-41 com M podendo ser um cátion trivalente como: Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , etc e cátion H^+ é o próton balanceador da carga estrutural chamado também sítio ácido de Brönsted.

A partir da existência de sítios ácidos de Brönsted e Lewis no material substituído, é importante estabelecer a quantidade, a localização e o estado de coordenação do elemento substituinte, bem como a concentração, a força e a estabilidade térmica dos sítios ácidos formados. Esse tipo de identificação é o estudo preliminar da performance catalítica do material.

Uma das dificuldades encontradas na síntese e caracterização da peneira molecular mesoporosa [Fe]-MCM-41 é a manutenção do novo sítio estrutural após os sucessivos tratamentos aos quais as amostras devem ser submetidas para que estejam na forma adequada para a catálise. Tem sido constatado que o Fe^{3+} estrutural, em ambiente anisotrópico, assume a coordenação octaédrica, isto é, o Fe^{3+} estrutural migra das paredes para os canais, quando o material é calcinado para a remoção do direcionador de estrutura [16]. A depender das condições de síntese, Fe^{3+} pode ocupar posições extra-estruturais [31] ainda no material recém sintetizado, ou seja, que ainda não passou pelos processos de extração e calcinação.

A caracterização da estrutura [Fe]-MCM-41 é feita principalmente através da difração de raios-X. Já os sítios formados pelo Fe^{3+} são comumente identificados pelas espectroscopias de absorção UV-Visível, a Mössbauer, a ressonância paramagnética eletrônica e a de infravermelho quando moléculas-sondas são adsorvidas no material. O emprego de vários métodos de caracterização permite a obtenção de dados mais confiáveis, uma vez que a identificação desses sítios não é um processo trivial.

3.2 Desenvolvimento experimental

3.2.1 Preparação das amostras [Fe]-MCM-41

A mistura reacional foi preparada dissolvendo a quantidade necessária de silicato de sódio em água destilada, cuja composição do silicato de sódio é de 25,90 % de SiO_2 , 26,59 % de Na_2O , 47,26 % de H_2O . Com isto, produz-se uma solução de 1,5 moles por litro em sílica. A esta solução foi adicionada uma mistura a 33% m/V* do surfatante brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), preparada com uma antecedência de 12 horas e empregada como direcionador na formação da estrutura. A suspensão resultante foi agitada por 30 minutos. O pH inicial, da ordem de 13,5, foi lentamente ajustado para cerca de 12 com um ácido apropriado (HF, HCl, CH_3COOH , HNO_3 ou HI).

Nesta etapa do processo foram adicionados à mistura reacional 10 ml de uma solução 0,070 mol/L[†] de trioxaloferrato de potássio tridratado $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sendo 1 ml a

*massa por volume

†mol por litro

cada 30 minutos, de forma a se obter uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ de 160.

A seguir o pH do material (aproximadamente 12) foi ajustado para a faixa entre 10,90 e 10,80. A suspensão foi envelhecida por 4 horas a 348 K em banho de óleo de silicone. A composição final do gel era $\text{SiO}_2 \cdot 0,00625 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \aleph (\text{CTA})_2\text{O} \cdot 100\text{H}_2\text{O}$, onde \aleph foi devidamente calculado para se obterem razões molares de $\text{CTA}^+/\text{Si}^{4+}$ iguais a 0,11, 1,0 ou 1,5. Ao final do período de envelhecimento metade do material foi transferido para uma autoclave de aço revestida de Teflon e colocada em uma estufa a 423 K, por 66 horas para tratamento hidrotérmico. O restante do material foi filtrado e lavado com água destilada até que a produção de espuma do direcionador brometo de cetiltrimetilamônio cessasse. Esta amostra foi designada com final P (precursor). A amostra pós tratamento hidrotérmico também foi lavada e filtrada como a amostra P, e por fim, rotulada com final (00). Após secarem ao ar, ambas as amostras foram peneiradas em malhas de 0,5 mm de abertura e estocadas em um dessecador, onde a umidade era mantida constante por uma solução saturada de CaCl_2 .

3.2.2 Remoção do direcionador CTABr das peneiras moleculares [Fe]-MCM-41

O direcionador de estrutura CTABr foi removido em duas etapas:

3.2.2.1 Extração ácida

As amostras recém sintetizadas (00) passaram por um processo de extração onde o direcionador foi extraído com uma solução azeotrópica de [heptano/etanol] (50 % *v/v*/HCl 0,15 mol/L) em um extrator Soxhlet. A extração, efetuada a 353 K, foi concluída em 40 h. Os sólidos extraídos foram classificados com final (01).

3.2.2.2 Calcinação

As amostras extraídas (01) foram aquecidas sob atmosfera de argônio seco a 273 K/m[‡] até 773 K, seguindo-se a calcinação por 6 horas sob oxigênio seco nesta mesma temperatura. As amostras calcinadas receberam o código com final (02).

[‡]Kelvin por minuto

3.2.3 Desidratação das peneiras moleculares [Fe]-MCM-41 calcinadas

Algumas amostras foram desidratadas, sob vácuo, de acordo com o seguinte procedimento: a amostra foi aquecida partindo-se da temperatura ambiente até 773 K, em um período de nove horas. Após atingido este patamar, o mesmo foi mantido por mais 6 horas.

3.2.4 Caracterização dos materiais

3.2.4.1 Ressonância paramagnética eletrônica

Os espectros de RPE a temperatura ambiente foram obtidos como detalhado na secção 1.5.

Os espectros em baixa temperatura foram realizados em um espectrômetro Bruker Elexsys, operando na banda X (9.54 GHz) de microondas, com potência de 5 mW em um intervalo de campo magnético de 0 a 10 kGauss. A temperatura foi controlada por um sistema de fluxo de gás Hélio. As medidas foram realizadas em três temperaturas diferentes; 83 K, 180 K e a 295 K para observar mudanças nas bandas de absorção da energia de microondas.

3.2.5 Espectroscopia óptica

3.2.5.1 Espectroscopia fotoacústica

Os espectros de absorção utilizando a técnica de EFA foram obtidos com a montagem típica de EFA já detalhada, §2.4.

Os espectros foram obtidos na região do UV-Visível entre 260 e 800 nm, empregando-se grafite como material de referência. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente e na pressão atmosférica.

3.2.5.2 Espectroscopia de absorção UV-Vis de reflectância difusa

Os sólidos foram transferidos para uma cela de quartzo apropriada, prensados manualmente com lâmina de quartzo e analisados em um aparelho Cary 500, na faixa de 200

a 800 nm, empregando-se sulfato de bário, BaSO₄, como referência.

3.2.6 Difração de raios X

As amostras foram prensadas manualmente ou espalhadas sobre graxa em uma lâmina e os difratogramas obtidos em um difratômetro Shimadzu, utilizando-se a radiação CuK α , a 30 kV e 20 mA, com uma velocidade de varredura de 2°2 Θ ./m[§].

O elemento estrutural característico da [Fe]-MCM-41 é o empacotamento hexagonal dos poros. Nos experimentos de DRX dos materiais obtidos aparecem de 1 a 4 picos de difração na região de 2 Θ de 1.5 a 7 graus, Figura 3.3. O perfil da curva (A) apresenta um intenso pico de difração (100) e dois picos bem resolvidos em ângulos mais altos, (110) e (200). Este é um difratograma típico de um material bem estruturado, isto é, que apresenta ordenamento a longas distâncias. Ao contrário, a curva (B) exibe uma difração (100) de menor intensidade, que tomada junto das difrações em ângulo mais alto pode ser uma indicação de um menor nível de ordenamento dos poros da [Fe]-MCM-41, embora ainda mantenha a organização hexagonal. Algumas amostras, no entanto, exibem apenas a difração (100) o que é indicativo de um material onde o arranjo hexagonal não existe [32], como em (C), isto é, os tubos não são paralelos.

A partir da difração de raios-X em ângulo mais alto, ou seja, acima de 15 graus sabe-se que as paredes entre os canais das peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 são amorfas. As estruturas obtidas nas diversas composições estão mostradas na tabela 3.1.

3.3 Resultados das peneiras moleculares [Fe]-MCM-41

Nosso interesse reside na caracterização destas amostras frente aos vários parâmetros de síntese. Para garantir a uniformidade das amostras todas elas foram sintetizadas pelo mesmo procedimento e passaram pelos mesmos tratamentos após a síntese. A caracterização estrutural dos materiais foi feita por difração de raios-X. Conforme pode ser observado na tabela 3.1 todas as composições estudadas levaram a estruturas hexagonais,

[§]2° por minuto

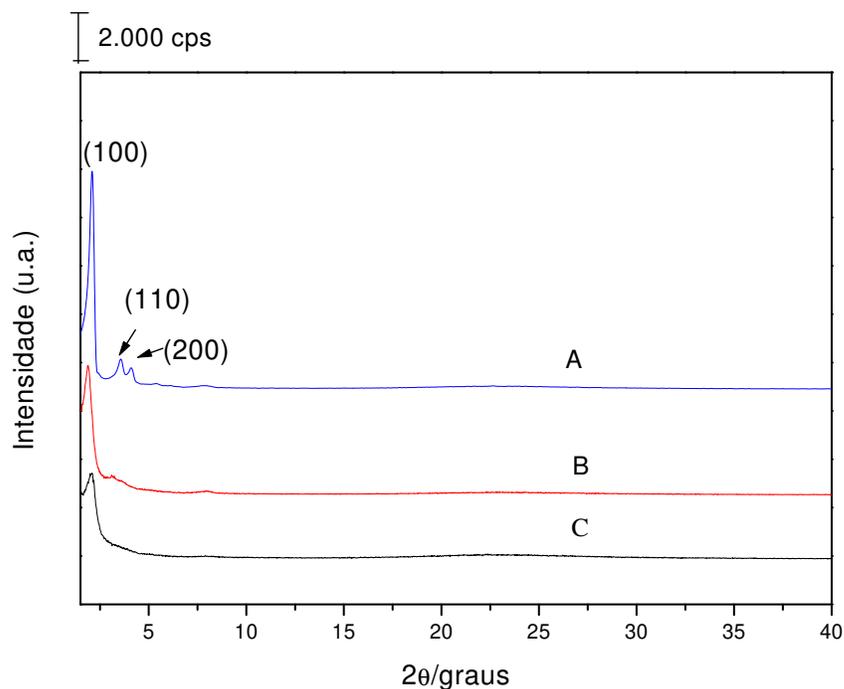


Figura 3.3: Difratogramas de raios-X das amostras [Fe]-MCM-41: (A) amostra hexagonal ordenada, (B) amostra hexagonal com baixo ordenamento e (C) amostra tubular.

isto é, MCM-41. Essas estruturas se mantêm mesmo após severos processos de extração e calcinação, indicando a ocorrência de intensa polimerização das cadeias de silicato.

3.3.1 Espectroscopia fotoacústica

Nas peneiras moleculares mesoporosas [Fe]-MCM-41, o Fe^{3+} pode ocupar pelo menos 3 posições:

1. Podem estar formando agregados ou "clusters".
2. Podem estar nos canais como complexos bem simétricos como são óxidos e hidróxidos.
3. Podem estar substituindo átomos de silício na rede da peneira.

Tabela 3.1: Peneiras moleculares preparadas pelo mesmo método em diversas composições.

Amostra	Ácido	$\frac{CTA}{Si}$	P	00	01	02	SS	ST
MA 1	HF	0,11	H	H	H	H	×	
MA 2	HCl	0,11	h	H	H	H	×	
MA 3	HF	0,11	h	H	H	H		×
MA 4	CH ₃ COOH	0,11	H	H	H	H		×
MA 5	HNO ₃	0,11	H	H	H	H		×
MA 6	HI	0,11	T	h	h	H		×
MA 7	HF	1,00	H	H	H	H		×
MA 8	HF	1,50	h	H	H	H		×

Amostra (P) precursora, (00) recém sintetizada, (01) extraída e (02) calcinada. Estrutura (H) hexagonal bem resolvida, (h) hexagonal pouco resolvida e (T) tubular. (SS) Silicato de sódio e (ST) Silicato tetrametilamônio.

A figura 3.4 apresenta um espectro de absorção típico obtido pela EFA da amostra MA 8.00. Por inspeção espectral se observa uma banda larga aproximadamente em 270 nm a qual pode estar associada à transferência de carga do oxigênio para o ferro na espécie $[FeO_4]^-$ numa geometria anisotrópica [18, 33, 34]. Mas também, pode ser atribuída a nanopartículas de Fe_2O_3 depositadas nos canais da peneira molecular [Fe]-MCM-41 (ferro em simetria isotrópica) [33]. As outras bandas do espectro, entre 300 a 600 nm, podem ser atribuídas a transições fracas entre níveis de energia d-d gerados pelo campo ligante sentido pelo ferro em simetria anisotrópica [33].

A última situação é de maior interesse pois a interação entre o cátion incorporado e os átomos de silício é responsável pela atividade catalítica das peneiras moleculares [Fe]-MCM-41.

A figura 3.5 mostra os espectros fotoacústicos da amostra MA 8 preparada com ácido fluorídrico, cuja razão molar $\frac{CTABr}{Si} = 1,5$, Tabela 3.1. Nesta figura o espectro (C) é a amostra hidrotermicamente tratada (00), o espectro (B) a amostra extraída do direcionador orgânico (01) e, por último, o espectro (A) é a amostra calcinada (02). A análise destes espectros, feita a partir da deconvolução em curvas gaussianas, é sustentada pela teoria de campo ligante, §A.1.2. Cada uma destas gaussianas, identificadas como as bandas de absorção do espectro fotoacústico, refere-se a cada nível de energia que se

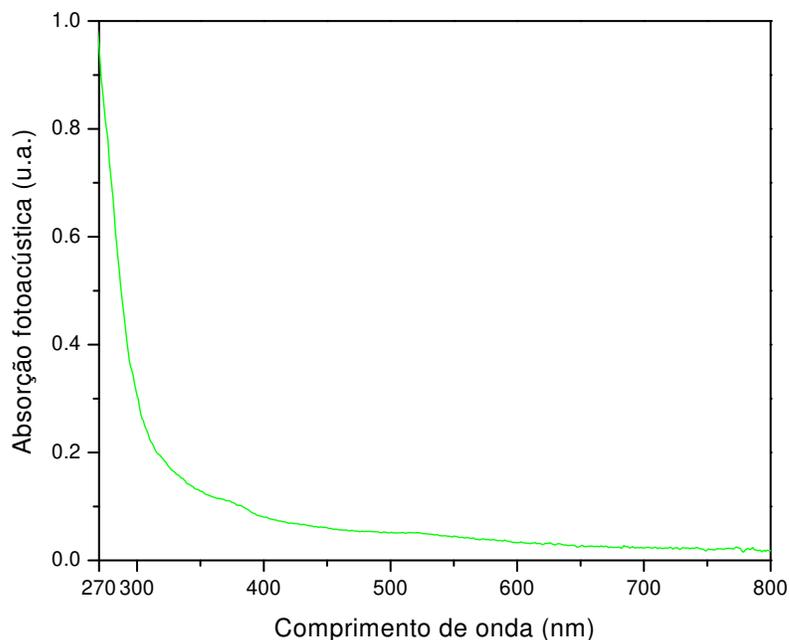


Figura 3.4: Espectro de absorção fotoacústica da amostra MA 8.00 recém sintetizada

desdobrou por causa da ação do campo ligante sobre os níveis de energia degenerados de um íon Fe^{3+} livre, como já estabelecido por Yukito Tanabe e Satoru Sugano [35] e discutido na secção A.1.7.

Outro ponto que deve ser observado são as mudanças nas intensidades relativas das bandas de absorção, na região de 350 a 600 nm, à medida que a amostra é extraída e calcinada, Figura 3.5. Isto parece estar inferindo que esses processos estariam aumentando a quantidade de Fe^{3+} fora da rede inorgânica, isto é, que o Fe^{3+} em sítios isotrópicos é privilegiado.

A figura 3.6 mostra um resultado da EFA da amostra MA 6.00 hidrotermicamente tratada, onde podem ser identificadas cinco gaussianas obtidas pela deconvolução do espectro (linha contínua) experimental. Isto é, conforme ao anteriormente mencionado no início desta secção, pode-se observar uma banda em aproximadamente 270 nm e outras quatro entre 300 e 600 nm, sendo que a ocorrência da banda em 270 nm indica a presença

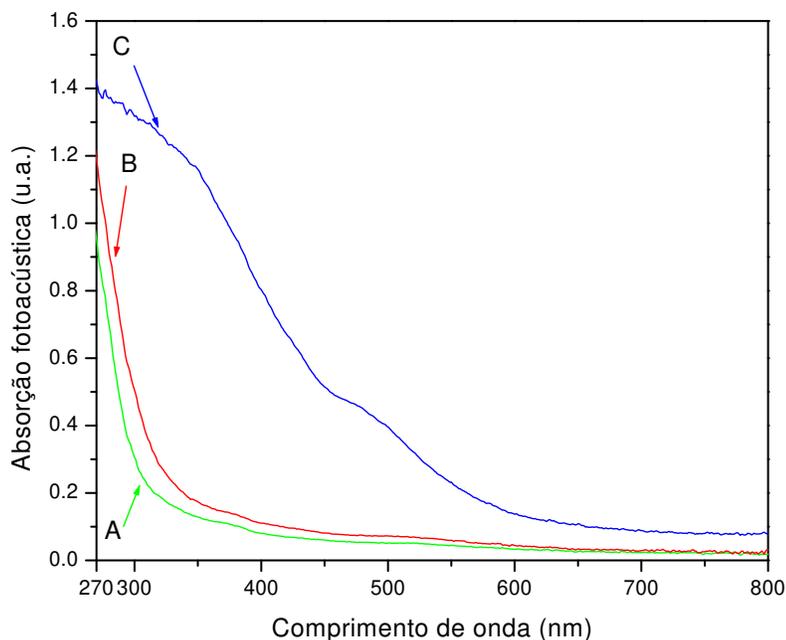


Figura 3.5: Espectro de absorção fotoacústico da amostra MA 8 após tratamento hidrotérmico (A), extraída (B) e calcinada (C).

de íons de ferro em geometria anisotrópica, enquanto que as demais indicam transições dos níveis de energia fracas d-d no campo ligante.

Também é importante resaltar que, nesta figura 3.6, a banda de absorção em 270 nm é a mais intensa e que as bandas na região do visível, isto é, em 430 a 540nm são largas e muito fracas indicando baixa população de Fe^{3+} nesses sítios isotrópicos para a amostra recém sintetizada.

A tabela 3.2 mostra as bandas de absorção de EFA obtidas para as amostras de peneiras moleculares [Fe]-MCM-41. As quatro bandas, indicadas na região entre 300 e 600 nm pela EFA, correspondem às transições fracas dos níveis de energia d-d presentes devido à interação do campo ligante. Elas estão bem estudadas na literatura [35] conforme foi explicado previamente. Então, pelos cálculos de Tanabe e Sugano [35], que explicam as transições eletrônicas de um íon livre Fe^{3+} num campo ligante forte, §A.1.2, as transições

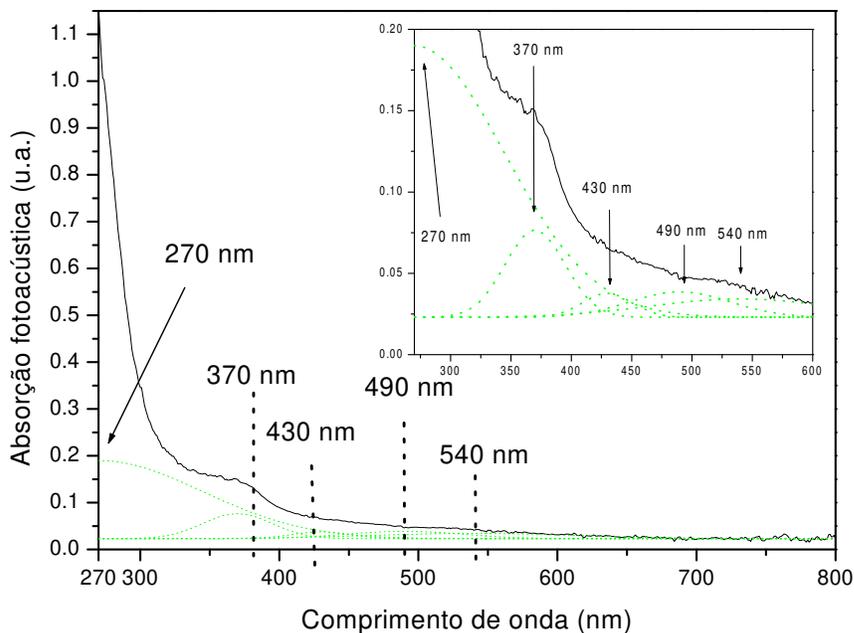


Figura 3.6: Espectro de absorção fotoacústico da amostra MA 6 recém sintetizada indicando a deconvolução do espectro (linha contínua) em cinco gaussianas (linhas pontilhadas).

do nível de íon livre ${}^6A_1({}^6S)$ para os níveis excitados, que correspondem a cada uma das bandas de absorção, são ${}^4T_1({}^4G)$, ${}^4T_2({}^4G)$, [${}^4E, {}^4A_1({}^4G)$], ${}^4T_2({}^4D)$ e ${}^4E({}^4D)$. Cada nível de transição está associado a cada comprimento de onda, mas é importante notar que a banda de absorção em torno de 640 nm, correspondente ao nível de menor energia ${}^4T_1({}^4G)$ não foi observada, provavelmente porque corresponde a uma absorção muito fraca, ficando encoberta pela maior intensidade das outras bandas que a acompanham.

Tabela 3.2: Bandas de absorção fotoacústica obtidas do espectro de absorção pela EFA nas peneiras moleculares [Fe]-MCM-41.

Banda 1	Banda 2	Banda 3	Banda 4	Banda 5
270	370	430	490	540

A tabela 3.3 mostra as intensidades das bandas, em unidades arbitrárias, para cada uma das amostras medidas por EFA. O que pode ser observado é que a intensidade da

banda de transferência de carga em 270 nm tem um comportamento crescente principalmente para amostras calcinadas. Mas não podemos esquecer que este tipo de análise não é conclusivo, já que as intensidades das bandas de absorção dependem diretamente da massa da amostra e do grau de compactação. No entanto, essa variação é significativa porque ocorre sempre da mesma maneira para todas as amostras estudadas, isto é entre 2 a 4 vezes na intensidade. No entanto, entre os comprimentos de onda de 370 nm e 540 nm, as cinco bandas têm um comportamento crescente relativo. Em algumas bandas, o crescimento é mais notável e em outras mais sutil. Mas, já que estas bandas estão relacionadas com as transições de energia d-d do íon de ferro, é interessante notar que, como a quantidade de ferro em simetria anisotrópica aumenta nos tratamentos de extração e calcinação, a EFA é capaz de detectar estas variações.

Tabela 3.3: *Intensidades em unidades arbitrárias das bandas de absorção fotoacústica obtidas nos espectros de EFA para as peneiras moleculares.*

Amostra	270 nm	370 nm	430 nm	490 nm	540 nm
MA 3.00	45	3	1	1	1
MA 3.01	53	6	1	2	1
MA 3.02	66	20	9	11	9
MA 4.00	–	10	1	1	2
MA 4.01	–	22	2	4	4
MA 4.02	–	34	3	10	9
MA 5.00	–	5	1	1	1
MA 5.01	–	8	2	3	4
MA 5.02	–	10	3	3	7
MA 6.00	31	3	1	2	2
MA 6.01	86	6	1	2	2
MA 6.02	127	7	1	2	3
MA 7.00	–	–	–	–	–
MA 7.01	87	4	0	1	1
MA 7.02	295	39	2	19	7
MA 8.00	11	5	1	2	3
MA 8.01	10	8	1	3	5
MA 8.02	357	7	1	10	12

Porém, a técnica de EFA e sua análise, mostrou que a quantidade de ferro em simetria isotrópica aumenta consideravelmente com respeito aos sítios anisotrópicos. O

que vai ser corroborado com a aplicação da RPE nestas mesmas amostras.

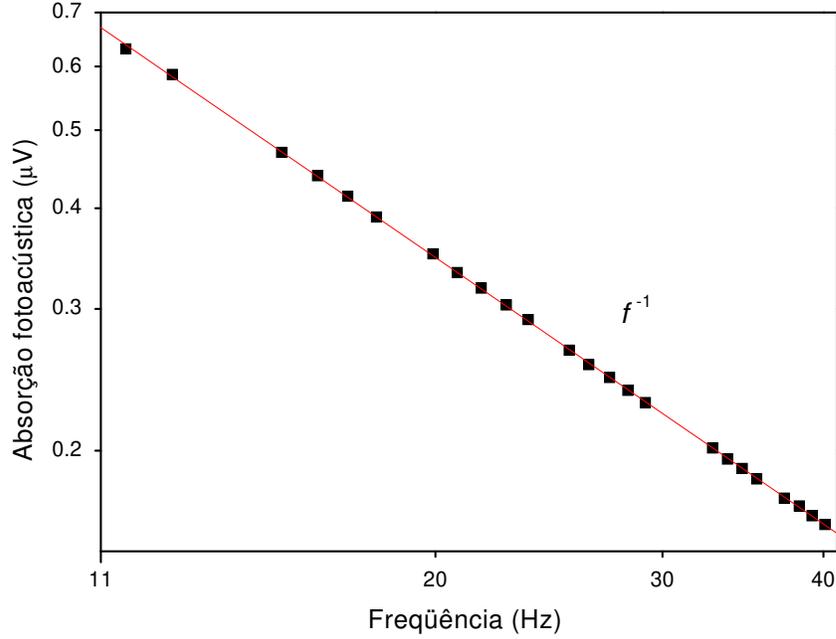


Figura 3.7: Amplitude do sinal fotoacústico como função da frequência de modulação na banda de 490 nm na amostra MA 6.00, como exemplo típico. A linha sólida representa o melhor ajuste dos dados experimentais dando uma dependência de f^{-1} .

A seguir, tendo os espectros das peneiras moleculares [Fe]-MCM-41 pela EFA e usando o procedimento descrito na subseção 2.3.2, calculamos o tempo de relaxação não-radiativo e o tempo característico de difusão térmica para cada uma das bandas absorptivas das amostras até aqui descritas. Na figura 3.7 está mostrado o sinal fotoacústico (FA) em função da frequência de modulação f na banda de 490 nm. O sinal FA exibe uma dependência com a frequência de modulação de f^{-1} , o qual concorda com o comportamento previsto pelo modelo de RG [11] para um sistema cujo mecanismo dominante responsável pelo sinal FA é a expansão térmica. Para amostras termicamente grossas a fase do sinal FA varia como [36]

$$\phi = -\frac{\pi}{2} - \arctan(\omega\tau) - \arctan\left[\frac{1}{(2\omega\tau\beta)^{1/2} - 1}\right] \quad (3.1)$$

onde τ é o tempo de relaxação não radiativo, $\tau_\beta = (\beta^2\alpha)^{-1}$ o tempo de difusão térmica dentro de um comprimento de absorção óptica β^{-1} e, por ultimo, $\omega = 2\pi f$ que é a frequência de modulação.

A equação 3.1 estabelece a mudança da fase do sinal FA com a frequência, mas além de depender do tempo de relaxação não-radiativo τ , depende do tempo de difusão térmico τ_β dentro do parâmetro de penetração óptico β .

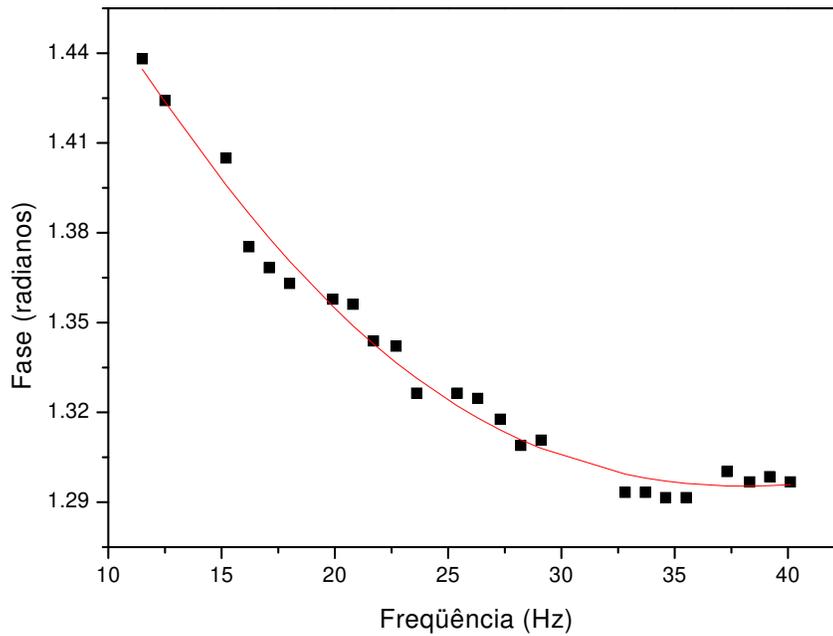


Figura 3.8: Fase fotoacústica como função da frequência de modulação, na banda de 490 nm da amostra MA 6.00, como exemplo típico. A linha sólida representa o melhor ajuste dos dados experimentais da EFA com a equação 3.1.

Também, a equação 3.1 foi ajustada em cada uma das medidas feitas sobre as amostras colocando os comprimentos de onda correspondentes, Tabela 3.2, e variando-se a frequência de modulação numa faixa de 11 a 40 Hz aproximadamente e, medindo-se a fase da energia absorvida na EFA. Com isto, foram obtidos os tempos de relaxação não radiativos τ e os de difusão térmica τ_β . A figura 3.8 mostra um resultado típico dos dados experimentais (quadrados) da fase do sinal FA obtido em um comprimento de onda de 490 nm em função da frequência de modulação f .

Os resultados de τ e τ_β obtidos para cada uma das bandas de absorção identificadas nos espectros FA das peneiras moleculares aqui empregadas estão na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Tempo de relaxação não radiativo τ e tempo de difusão térmica τ_β resolvidos no estudo de EFA nas peneiras moleculares com erro estatístico de $\tau \pm 0,1ms$ e $\tau_\beta \pm 0,04ms$.

	270 nm		370 nm		430 nm		490 nm		540 nm	
	$\tau(ms)$	$\tau_\beta(ms)$								
MA 3.00	7,9	1,52	10,3	1,73	11,2	1,75	10,3	1,74	8,6	1,71
MA 3.01	6,8	1,48	10,3	1,74	12,3	1,82	5,1	2,35	8,5	1,93
MA 3.02	7,4	1,45	8,0	1,32	6,2	1,66	7,1	1,62	7,7	1,77
MA 4.00	7,5	1,72	12,0	1,74	11,1	2,53	4,0	2,22	9,0	2,52
MA 4.01	7,3	1,44	10,5	1,73	5,3	2,27	11,7	1,74	4,5	2,03
MA 4.02	5,8	1,43	5,8	1,65	8,2	1,76	9,6	1,76	5,1	2,01
MA 5.00	8,0	1,21	9,0	1,72	5,2	2,22	4,5	1,71	5,4	1,74
MA 5.01	8,1	1,33	8,3	1,94	5,4	2,31	6,3	2,55	4,8	2,02
MA 5.02	8,4	1,37	8,0	1,75	6,4	2,07	5,6	2,12	5,5	2,01
MA 6.00	8,8	1,20	9,2	1,98	5,0	2,24	5,5	1,96	6,8	1,74
MA 6.01	5,0	1,71	4,3	1,94	3,8	1,96	3,8	1,75	4,1	1,71
MA 6.02	7,6	1,24	9,9	1,76	6,0	2,24	5,5	1,92	5,9	1,66
MA 7.00	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
MA 7.01	7,8	1,42	5,2	2,22	4,8	2,21	4,6	1,72	6,4	1,71
MA 7.02	6,1	1,78	6,0	1,74	6,3	2,06	8,0	1,78	6,9	2,13
MA 8.00	8,1	1,42	6,9	2,23	4,7	1,02	4,9	1,95	6,2	1,84
MA 8.01	7,1	1,43	6,2	1,91	5,1	2,14	6,3	2,02	6,4	1,83
MA 8.02	7,3	1,58	7,3	1,52	7,5	1,63	8,1	1,79	5,3	2,07

A conclusão da análise dos resultados obtidos para os tempos de relaxação não-radiativos e de difusão térmica é o mesmo que aquele dado para o estudo destes nos materiais argilosos na §4.6.1. Mas é importante indicar que o τ refere-se ao tempo de vida do nível de energia excitado gerado pelo campo ligante e que o τ_β é um parâmetro difícil de estabelecer com boa precisão devido a que contém informações das contribuições da troca de calor entre as partículas do pó e o gás da câmara FA.

3.3.2 Espectroscopia de absorção UV-Visível por refletância difusa

A coordenação do Fe^{3+} e a natureza das espécies de Fe^{3+} na rede inorgânica da peneira MCM-41 também foram analisadas por espectroscopia de absorção UV-Visível com refletância difusa. De acordo com as condições experimentais foi possível a obtenção de espectros de absorção a partir de 200 nm, diferente da EFA, onde os espectros foram

obtidos a partir de 270 nm devido ao limite de emissão da lâmpada utilizada.

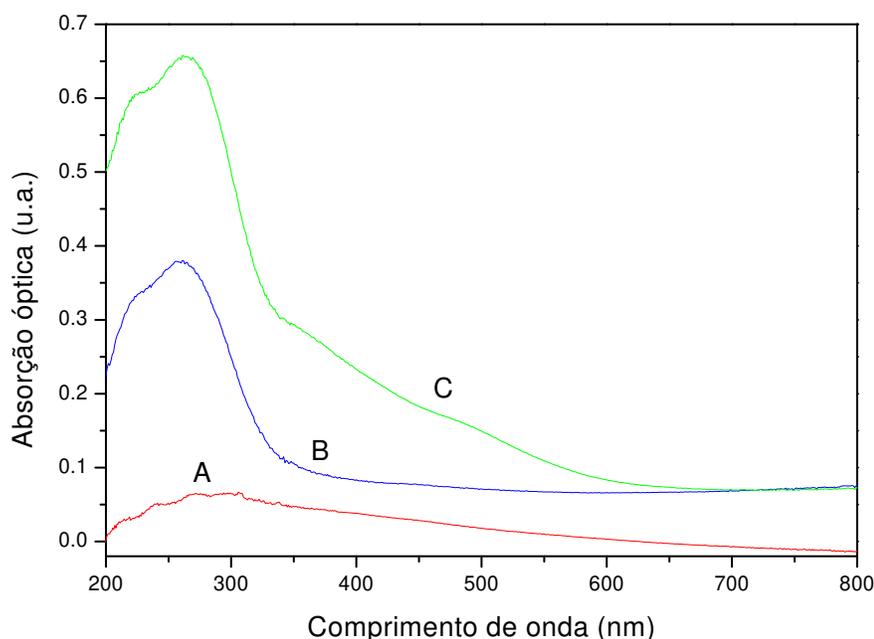


Figura 3.9: Espectros de UV-Visível por reflectância difusa das amostras estudadas: (A) [Si]-MCM-41, e amostras [Fe]-MCM-41 calcinadas, (B) MA 2.02 e (C) MA 3.02.

A figura 3.9 mostra três espectros de absorção no UV-Visível característicos de peneiras moleculares MCM-41. Nesta figura o espectro (A) indica que uma amostra de [Si]-MCM-41, isto é, sem ferro, apresenta fraca absorção relativa na região UV de 220 e 270 nm, assim como, previsivelmente, este tipo de amostra não apresenta nenhuma absorção no visível. Já materiais que contêm ferro apresentam bandas intensas na região de 220 a 270 nm [18, 34], espectros (B) e (C). Essas intensas absorções são atribuídas às bandas de transferência de carga do oxigênio para o ferro na espécie $[\text{FeO}_4]^-$ que faz parte da rede, ou seja, são bandas de Fe^{3+} em ambiente anisotrópico [37], o que vem reforçar os dados de EFA obtidos.

A diferença entre os espectros (B) e (C) da figura 3.9 é que enquanto (B) não apresenta nenhuma absorção no visível, (C) apresenta uma banda larga em torno de 450 nm, a qual é atribuída à presença de óxidos férricos no sólido obtido [37, 38]. O

espectro (C) também mostra absorção fraca em torno de 350 nm que pode ser atribuída às transições d-d, proibidas por spin, e que também se referem às espécies anisotrópicas. Nos materiais com paredes cristalinas, que possuem sítios de substituição cristalograficamente bem definidos, o sinal em torno de 350 nm é comumente acompanhado de outras três absorções na região de 415-480 nm [37]. Atribui-se a ausência destas bandas na maioria dos espectros da [Fe]-MCM-41 ao caráter amorfo das paredes da mesma. Como já se analisou, estas mesmas atribuições também são válidas no estudo pela EFA.

3.3.3 Espectroscopia paramagnética eletrônica

Todas as atribuições dos sinais de ferro nos espectros das amostras [Fe]-MCM-41 têm sido feitas com base nos dados existentes para os ferrissilicatos microporosos que possuem paredes de poros cristalinas [18, 39], onde distâncias interatômicas e ângulos de ligação são conhecidos e encontram-se em uma estreita faixa de valores. A situação é muito diferente na [Fe]-MCM-41, que é um material com poros de paredes amorfas que apresentam uma ampla distribuição de comprimentos e ângulos de ligação. Além disso, a presença de grupos silanol e moléculas de água dentro dos poros modificam o ambiente local em torno das espécies de Fe^{3+} , o que torna a interpretação do espectro uma tarefa mais delicada [37, 39] do que no caso de materiais microporosos.

Tabela 3.5: *Sítios detectados pela RPE nas peneiras moleculares [Fe]-MCM-41.*

		Simétricos	Espectros de Pó		
Sítios	X_o	g	g_x	g_y	g_z
J	$D = E = 0$	2,0			
K	$D = E = 0$	2,6			
L	$X_o = 0,93 (D \approx 14,4E)$		7,6	4,3	1,8
M	$X_o = 1 (E = 0)$		6,0	6,0	2,0
N	Sítio axial		4,3	4,3	2,0

A tabela 3.5 e os gráficos da figura 3.10 mostram os sítios possíveis de Fe^{3+} nas peneiras moleculares [Fe]-MCM-41. É comum atribuir-se o sinal do sítio J ao Fe^{3+} isotrópico [40], o que implica $D = E = 0$, que ocupa sítios trocáveis ou sítios isotrópicos

simétricos em complexos com oxigênio ou moléculas de água. Assim, o ambiente deste íon ferro teria uma maior simetria que o sítio N, o qual possui uma grande distorção axial da coordenação anisotrópica. Porém, existem muitas controvérsias a este respeito, tanto é que o mesmo sinal também é atribuído ao Fe^{3+} em sítio anisotrópico [34]. A presença de sinais intermediários, particularmente em torno do sítio K, é geralmente atribuído às partículas de óxido férrico ou oxi-hidróxido de ferro extra-estruturais [31]. Os sinais com sítio M são atribuídos a sítios com alta simetria axial devidos ao termo DS_z^2 . Da mesma forma os sinais com sítio N apresentam uma grande distorção ortorrômbica do campo cristalino $E(S_x^2-S_y^2)$, em torno do íon Fe^{3+} . Ambos os sítios podem ser atribuídos ao Fe^{3+} em ambientes anisotrópicos de sílica devidos à falta de átomos de oxigênio. O sinal em M é conhecido como sítio de Fe^{3+} encontrado na rede de sílica onde um átomo de oxigênio está faltante na estrutura Fe-O, enquanto que o sítio intenso do sinal N, em campos ortorrômbicos, surge devido ao campo cristalino alterado pela ausência de dois átomos de oxigênio no ambiente anisotrópico [40]. Além disso, o sinal do sítio N é muitas vezes tratado como uma evidência da coordenação anisotrópica do Fe^{3+} no retículo. No entanto, este sinal é típico de íons ferro isolados em inúmeros sistemas policristalinos e, assim, o mesmo não deve ser tratado como um sinal inequívoco da localização do Fe^{3+} [18, 39]. Também ainda não é claro qual é a relação ou diferença entre os sítios axiais M e N, mas é possível assumir que sua diferença deve estar relacionada com a aproximação ou afastamento das cargas axiais que contribuem para o campo cristalino ligante sobre o íon ferro.

Foi notado também que os sítios de ferro vão sofrendo modificações à medida que a amostra é submetida aos diversos processos durante a síntese. A figura 3.10 apresenta os conjuntos de curvas de RPE das amostras MA 1 e MA 5, nas diversas etapas de preparação.

Para a amostra MA 1, na figura 3.10, as curvas de RPE apresentam cinco sinais referentes ao Fe^{3+} os quais suas posições estão indicadas. Nota-se que eles são mais intensos em (00) do que em (P) devido à presença de uma maior quantidade de material orgânico nesta. A extração do direcionador com a mistura ácida de etanol/heptano provoca a redução de todos os sinais, curva (01). Em alguns casos, o sinal do sítio N, que foi atribuído ao ferro substitucional em ambiente anisotrópico, desaparece quase por completo durante a calcinação, curva (02), e a cor da amostra muda de branco para ro-

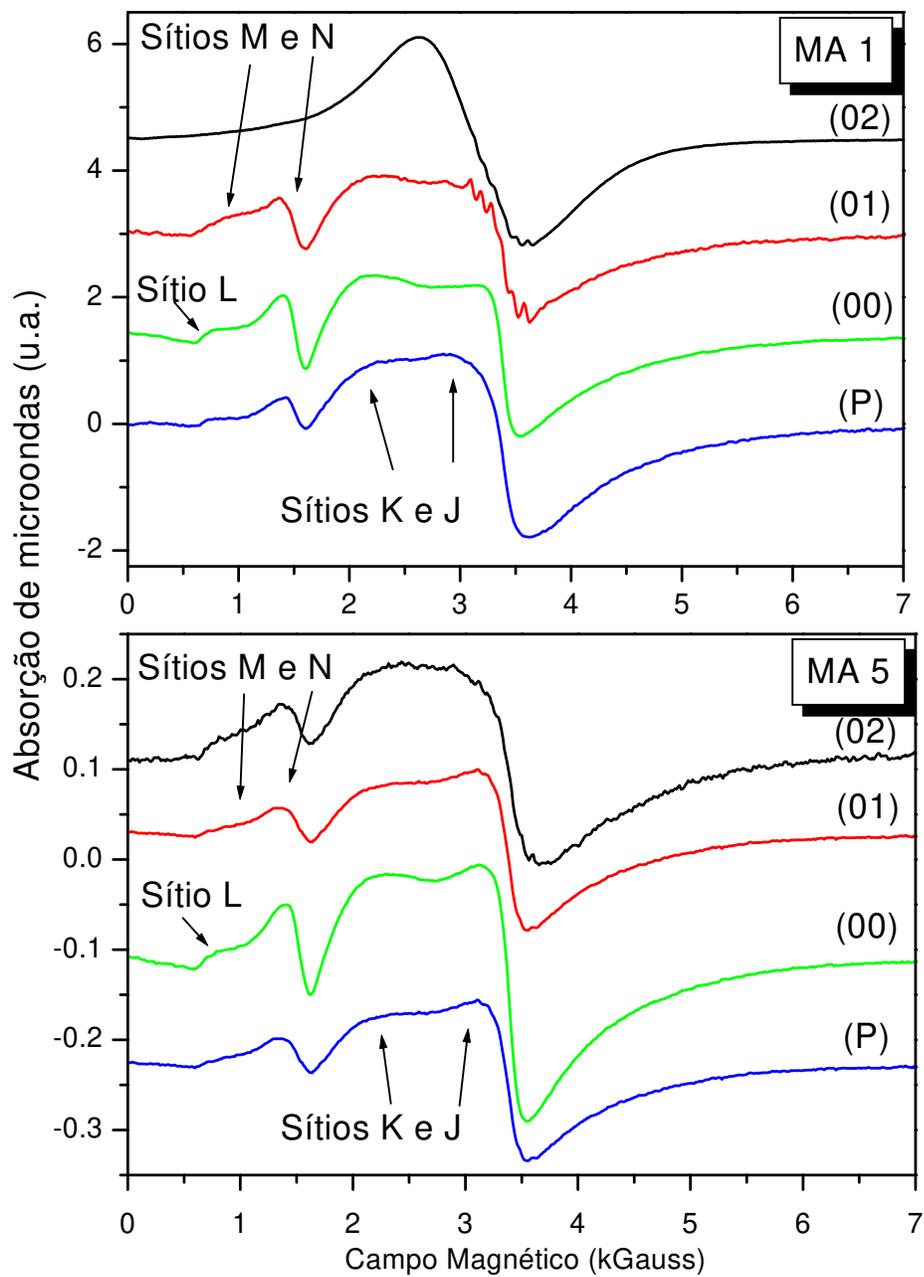


Figura 3.10: Espectros de RPE das peneiras MA 1 e MA 5 nas fases precursoras (P), com tratamento hidrotérmico, extraídas e calcinadas.

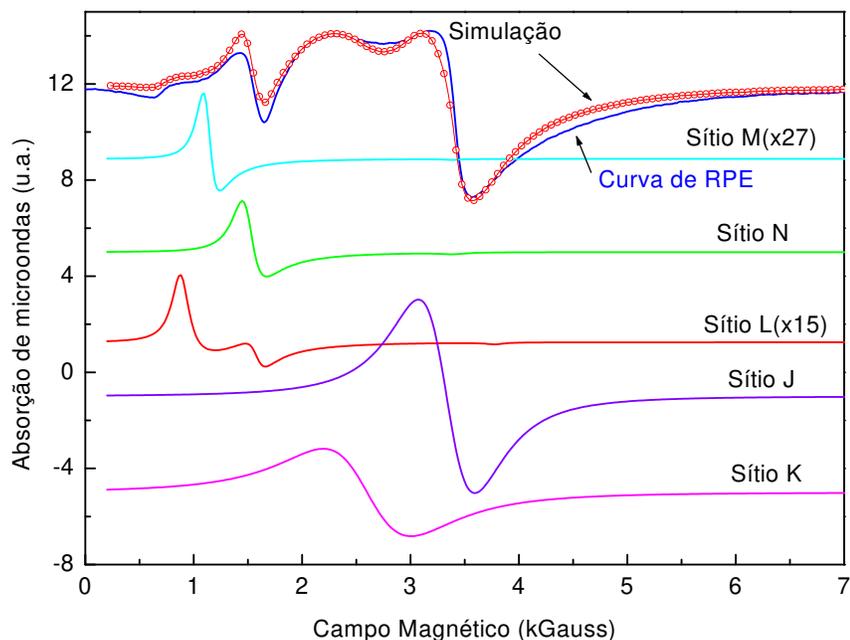


Figura 3.11: Espectro de RPE da amostra MA 4, recém sintetizada, e convolução dos espectros simulados dos sítios possíveis que comporiam o espectro experimental desta peneira molecular [Fe]-MCM-41.

sado, sugerindo que os íons ferro estão migrando da estrutura para os canais e formando partículas de óxido de Fe^{3+} ou oxi-hidróxido de Fe^{3+} [34, 38]. O alargamento da linha no sítio J suporta esta possibilidade. Outra observação importante que pode ser feita na curva (01) é que este apresenta um grupo de sinais em sexteto que foram atribuídos ao Mn^{2+} [40, 41], que se originou, muito provavelmente, da solução da extração. No entanto, o comportamento desses sinais não será discutido aqui.

A variação das intensidades dos sinais anisotrópicos com os tratamentos pode ser observada quantitativamente. As tabelas 3.6, 3.7 e 3.8 mostram as porcentagens dos sinais anisotrópicos em relação à porcentagem total dos espectros de ressonância e em relação ao seu próprio total. Em quase todas as amostras, excetuando MA 4, para o ambiente anisotrópico, observa-se que o sinal do sítio M aumenta e uma vez que em algumas amostras o sinal do sítio N é o mais estável devido à intensidade praticamente constante, podemos considerar que os sinais dos sítios M e L são os mais desprotegidos, o que significaria que os mesmos são mais acessíveis. Entretanto, temos que considerar

que, geralmente, a mudança mais significativa do sinal do sítio M ocorre no processo da calcinação. Isto indica que as ligações Fe-O da rede inorgânica são muito mais sensíveis a este processo.

Outra análise pode mostrar o comportamento dos sinais isotrópicos. As tabelas 3.6, 3.7 e 3.8 indicam que para as amostras MA 4 e MA 5 o sítio J apresenta uma tendência à redução na intensidade em todas as fases do processo e o sinal do sítio K aumenta. Porém, para as amostras MA 3, MA 6 e MA 8 o sinal do sítio J aumenta durante os processos de tratamento, enquanto o sinal do sítio K apresenta o comportamento contrário. Por último, para a amostra MA 7 o comportamento dos sinais dos sítios K e J não variam. Também, como estas variações das intensidades dos sítios estão diretamente associadas à quantidade de íons Fe^{3+} então podemos avaliar a influencia desempenhada pelo material orgânico nas diferentes amostras juntamente com o tipo de ácido utilizado. Outra coisa interessante nesta análise é observar que dos três sinais de estrutura anisotrópica, o mais afetado durante todo o processo foi o sinal do sítio M, que geralmente aumenta. Isto poderia implicar em que o arranjo axial apresentado por este sítio é o mais vulnerável de todos, provavelmente porque nesta situação o íon Fe^{3+} encontra-se mais desprotegido na rede.

A figura 3.11 mostra o tratamento aplicado sobre os resultados experimentais, utilizando a teoria baseada na consideração de um sistema cuja simetria espacial do campo ligante é anisotrópica, isto é, que o fator giromagnético contém as três componentes espaciais, ao que nós chamamos de espectros de pó, §1.4.

Cada espectro de pó dependerá das três componentes do \hat{g} , que corresponderão a um conjunto representante da distorção local da simetria cúbica do campo cristalino. Nos espectros de RPE das peneiras moleculares [Fe]-MCM-41 obtidos, aplicaram-se três espectros de pó e duas linhas simétricas. Elas representam as simetrias anisotrópica e isotrópica do campo cristalino, dado em termos do \hat{g} . Ao fazer este tratamento teórico a soma das intensidades destes seis elementos espectrais é esperada ficar o mais próximo possível do total do espectro experimental obtido.

Conforme comentado antes os sinais que mais são afetados durante os processos de extração e calcinação são o do sítio anisotrópico M e os sinais dos sítios isotrópicos K e J. Não devemos esquecer também que cada uma das intensidades dos espectros estão univocamente relacionadas com a densidade de íons Fe^{3+} [Fe]-MCM-41 naqueles sítios.

Tabela 3.6: Análise das contribuições percentuais da intensidade para as posições das bandas de absorção obtidas na análise dos espectros de RPE, onde L, N, M são os sítios anisotrópicos e K e J os sítios isotrópicos simétricos (ver tabela 3.5). O "h" e o "d" referem-se à amostra hidratada e desidratada, respectivamente.

MA 3.00	Porcentagem do sítio no espectro total	Porcentagem do sítio anisotrópico dentro do total de anisotrópicos	Porcentagem dos sítios anisotrópicos em relação ao total
L(%)	0,59	10,44	5,7
N(%)	5,10	89,49	
M(%)	0,01	0,07	
K(%)	52,40		
J(%)	41,90		
MA 3.01			
L(%)	0,31	6,90	4,5
N(%)	4,15	92,90	
M(%)	0,04	0,20	
K(%)	35,60		
J(%)	59,90		
MA 3.02h			
L(%)	0,30	6,30	4,8
N(%)	4,40	92,20	
M(%)	0,10	1,50	
K(%)	20,00		
J(%)	75,20		
MA 3.02d			
L(%)	0,36	19,46	1,8
N(%)	0,97	52,36	
M(%)	0,47	28,18	
K(%)	56,10		
J(%)	42,10		
MA 4.00			
L(%)	0,10	1,32	6,0
N(%)	5,76	96,30	
M(%)	0,13	2,38	
K(%)	47,37		
J(%)	46,64		
MA 4.01			
L(%)	0,35	7,30	5,3
N(%)	4,45	92,30	
M(%)	0,5	0,40	
K(%)	45,50		
J(%)	49,20		
MA 4.02h			
L(%)	0,29	4,85	5,9
N(%)	5,61	94,72	
M(%)	0,03	0,43	
K(%)	56,67		
J(%)	37,40		
MA 4.02d			
L(%)	0,30	5,29	5,5
N(%)	0,40	6,03	
M(%)	4,80	88,67	
K(%)	59,20		
J(%)	35,30		

Tabela 3.7: Análise das contribuições percentuais da intensidade para as posições das bandas de absorção obtidas na análise dos espectros de RPE, onde L, N, M são os sítios anisotrópicos e K e J os sítios isotrópicos simétricos (ver tabela 3.5). O "h" e o "d" referem-se à amostra hidratada e desidratada, respectivamente.

MA 5.00	Porcentagem do sítio no espectro total	Porcentagem do sítio anisotrópico dentro do total de anisotrópicos	Porcentagem dos sítios anisotrópicos em relação ao total
L(%)	0,50	32,97	4,8
N(%)	4,28	66,91	
M(%)	0,07	0,12	
K(%)	33,00		
J(%)	62,15		
MA 5.01			
L(%)	0,33	9,55	3,4
N(%)	3,07	89,94	
M(%)	0,02	0,51	
K(%)	29,94		
J(%)	66,64		
MA 5.02h			
L(%)	0,37	13,14	2,4
N(%)	2,35	83,80	
M(%)	0,18	3,06	
K(%)	23,30		
J(%)	73,80		
MA 5.02d			
L(%)	1,96	10,70	18,3
N(%)	13,19	71,92	
M(%)	3,19	17,38	
K(%)	11,16		
J(%)	70,50		
MA 6.00			
L(%)	0,54	11,44	4,7
N(%)	4,10	86,55	
M(%)	0,10	2,05	
K(%)	35,52		
J(%)	59,74		
MA 6.01			
L(%)	0,50	8,13	6,1
N(%)	5,60	91,15	
M(%)	0,04	0,72	
K(%)	22,05		
J(%)	71,81		
MA 6.02h			
L(%)	1,40	11,46	11,7
N(%)	9,80	80,10	
M(%)	0,50	8,44	
K(%)	19,93		
J(%)	68,37		
MA 6.02d			
L(%)	1,97	13,66	14,5
N(%)	11,60	80,35	
M(%)	0,83	5,99	
K(%)	20,20		
J(%)	65,30		

Tabela 3.8: Análise das contribuições percentuais da intensidade para as posições das bandas de absorção obtidas na análise dos espectros de RPE, onde L, N, M são os sítios anisotrópicos e K e J os sítios isotrópicos simétricos (ver tabela 3.5). O "h" e o "d" referem-se à amostra hidratada e desidratada, respectivamente.

MA 7.00	Porcentagem do sítio no espectro total	Porcentagem do sítio anisotrópico dentro do total de anisotrópicos	Porcentagem dos sítios anisotrópicos em relação ao total
L(%)	2,55	24,80	10,3
N(%)	7,56	73,60	
M(%)	0,16	1,60	
K(%)	34,50		
J(%)	55,23		
MA 7.01			
L(%)	1,01	18,50	5,5
N(%)	4,40	79,00	
M(%)	0,12	2,50	
K(%)	41,78		
J(%)	52,62		
MA 7.02h			
L(%)	0,20	3,34	4,8
N(%)	4,50	92,21	
M(%)	0,10	4,45	
K(%)	39,80		
J(%)	55,40		
MA 7.02d			
L(%)	1,20	7,41	16,1
N(%)	11,84	74,07	
M(%)	3,06	18,52	
K(%)	36,60		
J(%)	47,30		
MA 8.00			
L(%)	0,36	12,36	2,9
N(%)	2,50	86,80	
M(%)	0,04	0,84	
K(%)	40,80		
J(%)	56,30		
MA 8.01			
L(%)	0,15	4,10	3,6
N(%)	3,43	95,70	
M(%)	0,02	0,2	
K(%)	9,36		
J(%)	87,04		
MA 8.02h			
L(%)	0,30	13,91	2,4
N(%)	2,00	84,00	
M(%)	0,08	2,09	
K(%)	10,66		
J(%)	86,96		
MA 8.02d			
L(%)	0,62	16,40	3,8
N(%)	2,28	59,90	
M(%)	0,92	23,70	
K(%)	61,84		
J(%)	34,34		

3.3.4 Processos de desidratação nas peneiras moleculares

Para examinar a influência das moléculas de água na coordenação dos íons Fe^{3+} estruturais foram feitos ciclos de hidratação-desidratação das amostras calcinadas. Quando as peneiras [Fe]-MCM-41 são desidratadas sob vácuo a 773 K, os espectros obtidos têm um perfil diferente daqueles obtidos para o material hidratado, Figura 3.13. Isto evidencia as modificações que as moléculas de água provocam no estado de coordenação do Fe^{3+} , Figura 3.12.

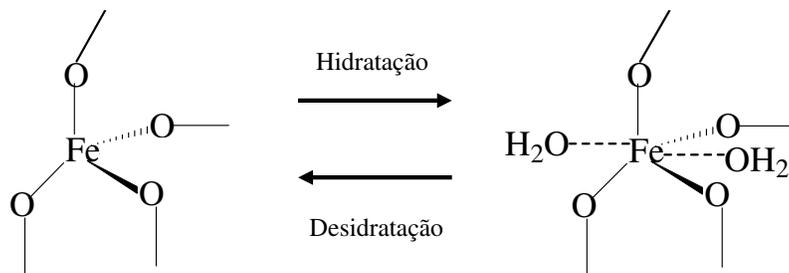


Figura 3.12: Modificação do estado de coordenação do Fe^{3+} em presença de moléculas de água.

Tabela 3.9: Intensidades dos sinais dos sítos isotrópicos K e J, em u.a., das amostras MA 4.02 e MA 7.02 mostradas na figura 3.14.

MA 4.02	Sítio K	Sítio J
Hidratadas	4,11	1,20
Desidratada	4,09	1.16

MA 7.02	Sítio K	Sítio J
Org-Hidratada	0,90	2,90
32h-Hidratada	1,10	1,68
10h-Hidratada	1,03	1,09
1h-Hidratada	0,72	0,61
Desidratada	0,31	0,40

A amostra desidratada ainda apresenta o sinal de distorção axial do tetraedro no sítio N da curva (B), Figura 3.13, mas aparentemente menos intensa. A intensidade do sinal do sítio J diminui severamente em algumas amostras, sugerindo que este sinal está relacionado com sítios de Fe^{3+} isotrópicos mas que esta simetria é atingida pela coordenação de moléculas de água, concordando com o estabelecido na tabela 3.9. De outra forma, para alguns sólidos, a intensidade do sinal em $g = 2,0$ altera-se muito pouco, Figura 3.13 curva (D), de onde foi concluído que, para estes casos, este sinal é devido ao Fe^{3+} isotrópico do óxido férrico, e portanto, o sítio é insensível às moléculas de água, o que se verifica também na tabela 3.9.

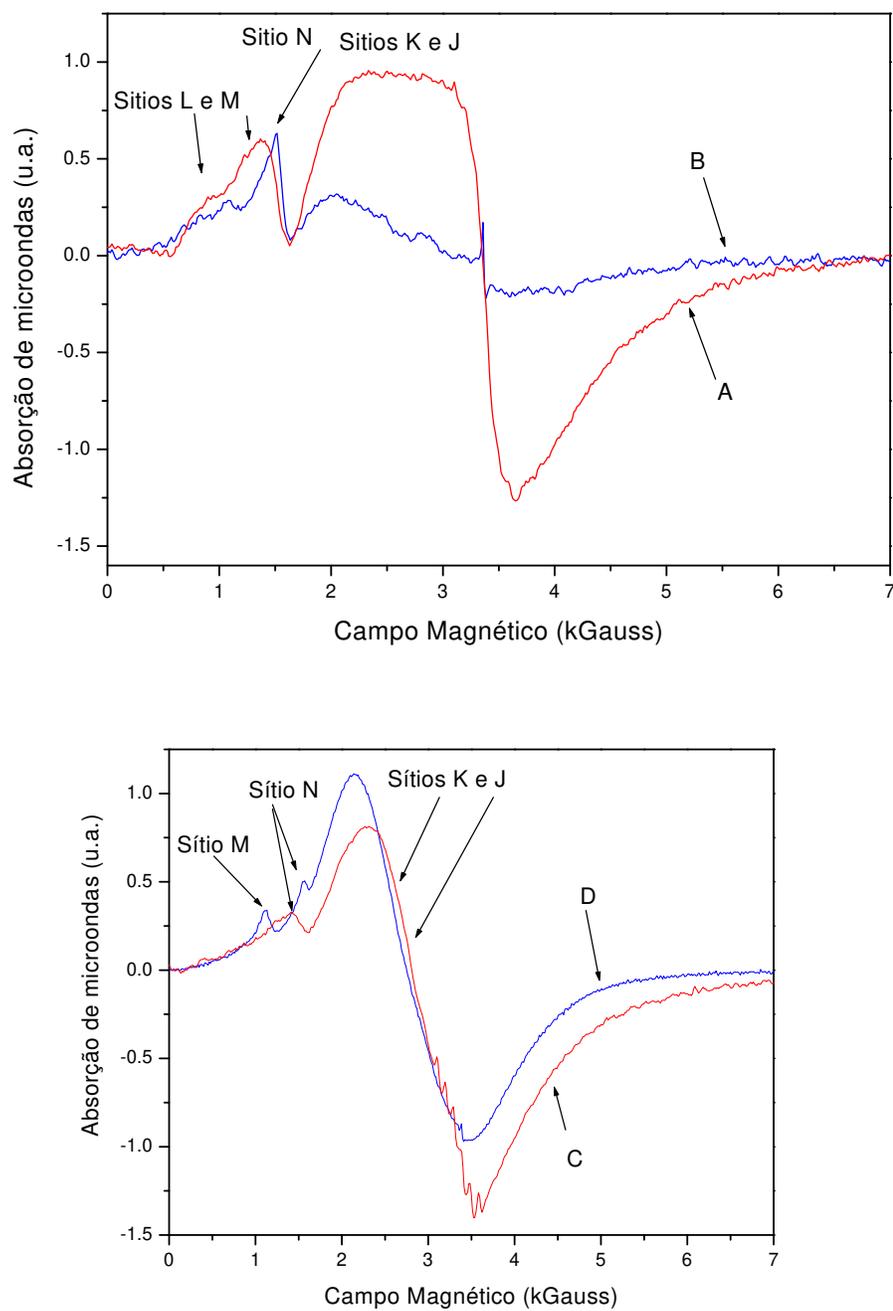


Figura 3.13: Espectros de RPE da amostra MA 7.02 (A e B) e da amostra MA 4.02 (C e D): A e C- amostras hidratadas, B e D- amostras submetidas à desidratação sob vácuo.

A característica mais interessante do espectro da amostra desidratada é o sinal do sítio M que se tornou mais evidente com a desidratação (Figura 3.13, curvas (B) e (D)), e que foi atribuído a um tetraedro distorcido que mantém uma simetria axial C_{3v} , devido à retirada das moléculas de água da esfera de coordenação do íon metálico [34]. As sucessivas exposições do material ao ambiente fazem com que a intensidade desta linha diminua gradativamente com a hidratação. Este processo é acompanhado pelo aumento da intensidade do sinal do sítio N e a recuperação da linha J. As moléculas de água se reordenam aos sítios de Fe^{3+} tornando-os mais simétricos devido a melhor distribuição de cargas, por isso, o sinal do sítio J aumenta. A modificação no perfil do espectro após a desidratação-hidratação sugere que a maioria das espécies de Fe^{3+} são altamente acessíveis às moléculas de água.

A figura 3.14 das amostras MA 7.02 e MA 4.02 confirmam as discussões qualitativas realizadas nesta subsecção.

3.3.5 Comportamento térmico dos sítios

Para esta discussão utilizamos as medidas de RPE feitas sobre as amostras MA 4.00 e MA 4.02. Podemos observar diretamente que os espectros mostram aumento de intensidade à medida que diminui a temperatura, de acordo com o previsto pela Lei de Curie para sítios paramagnéticos, Figura 3.15.

Não foram observados, porém, mudanças significativas nas posições e nas larguras das linhas. Pequenas alterações eventualmente observadas estão dentro do erro experimental de obtenção daqueles parâmetros. Assim, os íons Fe^{3+} encontram-se relativamente afastados uns dos outros e em posições sujeitas a campos cristalinos fortes.

No caso das amostras calcinadas, MA 4.02, a variação da largura de linha das ressonâncias simétricas pode ser associada a uma certa aproximação dos íons Fe^{3+} pela eliminação do material orgânico. Isto afeta os íons Fe^{3+} que estavam mais distantes ou convivendo com complexos de oxigênio e moléculas de água.

3.3.6 Conclusão

Muito provavelmente, poder-se-ia concluir que houve uma baixa substituição de Fe anisotrópico na rede inorgânica da peneira molecular MCM-41, o que já era esperado

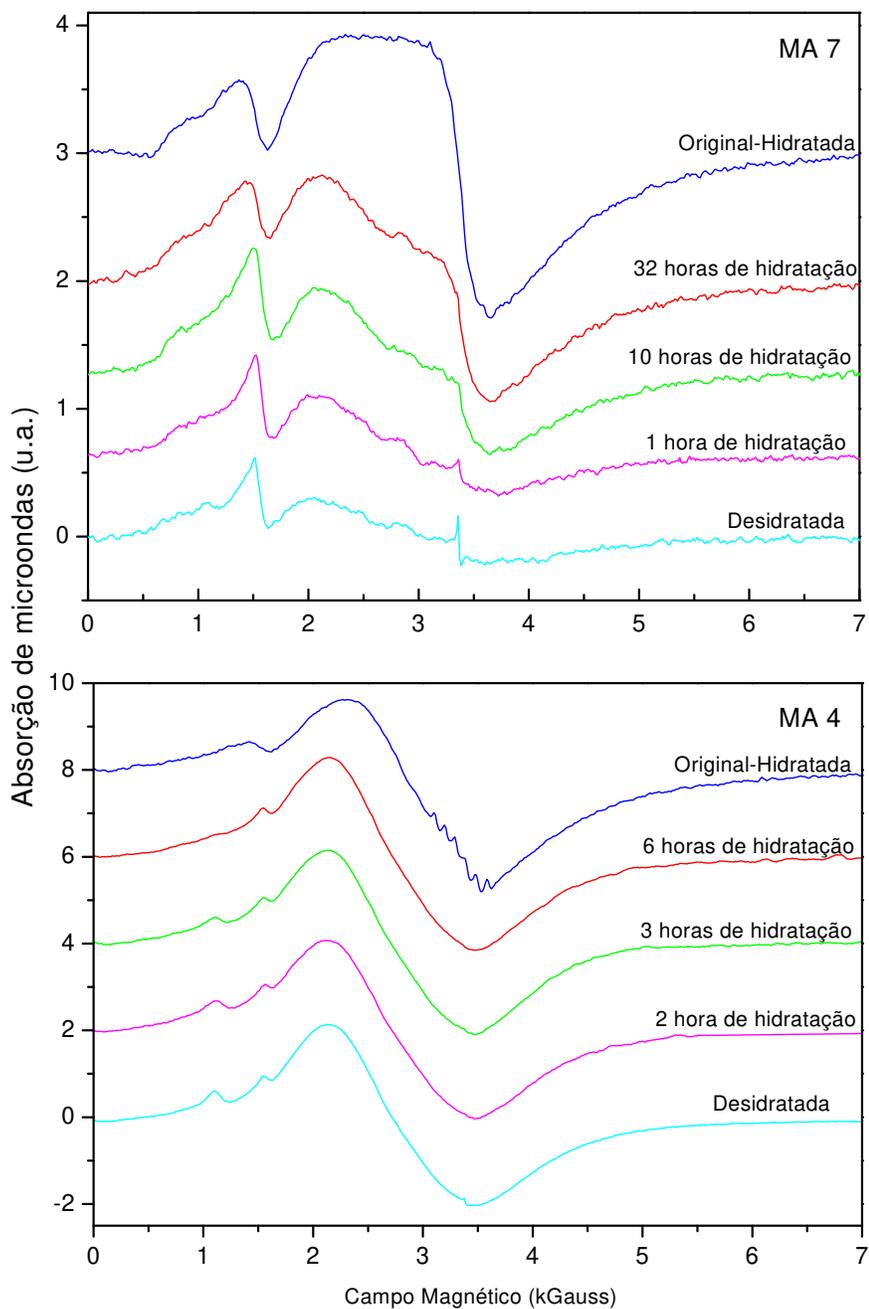


Figura 3.14: Séries de espectros de ressonância paramagnética eletrônica do processo de hidratação da amostra MA 7.02 e da amostra MA 4.02.

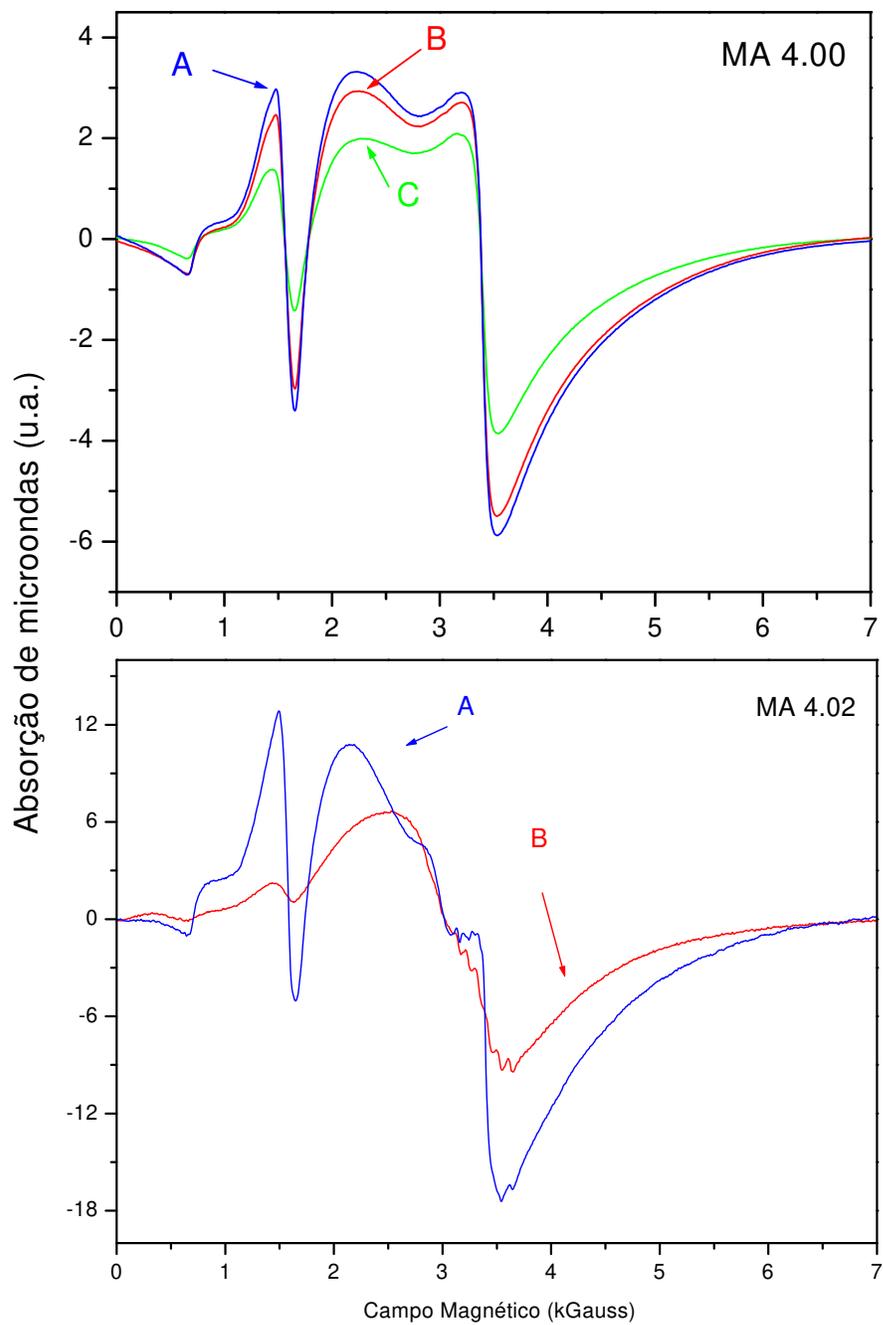


Figura 3.15: Espectros de RPE em temperaturas de (A) 83 K, (B) 180 K e (C) 291 K da amostra MA 4.00 e MA 4.02.

uma vez que a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ no gel de partida era de apenas 160, ou seja, na rede existem 80 átomos de silício para cada átomo de Fe. Esta razão foi atribuída à contribuição do sinal dado pelo sítio N, isto é, ao Fe^{3+} anisotrópico na rede. A integração espectral da RPE mostrou que a população desse sítio está em torno de 5% do total de sítios.

Os sítios M e L também foram atribuídos ao Fe^{3+} substitucional somente que são mais distorcidos do aquele sítio N. No entanto, a integração destes mostrou uma população muito menor do que para o sítio N.

Como podemos observar, nas tabelas 3.6, 3.7 e 3.8, os sinais dos sítios isotrópicos estudados com a RPE correspondem a cerca de 95 % do total da intensidade do espectro de absorção total. Pode-se observar também que com os tratamentos não tem-se grandes mudanças relativas à extração do direcionador ou calcinação. Não obstante, os sítios anisotrópicos não foram tão estáveis quanto aqueles das argilas como se analisou no capítulo 4.

Os resultados de hidratação-desidratação das amostras estudadas com RPE foram expressivos indicando reversibilidade e importantes modificações na simetria dos sítios, sendo os de campos cristalinos simétricos os mais afetados por esse processo.

Com a EFA conseguiu-se estabelecer e confirmar o aumento da concentração de ferro nas peneiras estudadas durante os tratamentos químicos e térmicos. O que era de se esperar devido à eliminação dos orgânicos durante os processos aplicados. Enquanto a EFA informa a presença de Fe^{3+} na estrutura do material a RPE estabelece como que eles estão espacialmente colocados dentro da simetria do campo cristalino que os rodeia. Através da difração de raios-X pode-se verificar que os catalisadores com os quais trabalhamos são materiais com estruturas tubulares hexagonais.

As três técnicas confirmaram ser complementares e foram uma boa ferramenta para caracterizar magnética, física e estruturalmente materiais paramagnéticos como os nossos.

Capítulo 4

Materiais argilosos

4.1 Introdução

Esta parte do trabalho é dirigida ao estudo de materiais argilosos extraídos da bacia sedimentar de Campos, Rio de Janeiro. Trata-se de uma cooperação com o Laboratório de Ciências Físicas da Universidade Estadual do Norte Fluminense (LCF-UENF), que está implementando programas voltados para a identificação e solução de problemas industriais locais. Na área de cerâmicas (argilas trabalhadas a altas temperaturas) o referido laboratório colabora através da caracterização das propriedades térmicas, estruturais e reológicas de diferentes tipos de solos que compõem a planície de Campos.

Argilas são componentes inorgânicos de ocorrência natural na maioria dos solos. São constituídas por *argilominerais*, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, matéria orgânica, carbonatos, sais solúveis e, não muito freqüentes, minerais primários. A quantidade de cada componente determinará o comportamento das argilas. O termo "argila" é usado para designar uma faixa granulométrica dos constituintes do solo (em geral, com grãos menores do que $2 \mu\text{m}$) [Souza Santos, 1989]

4.1.1 Argilominerais

São os minerais característicos constituintes das argilas, compostos por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, podendo conter íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Li^+ , Ba^{2+} , etc. Geralmente são cristalinos, apresentando rede cristalina lamelar (em camadas), even-

tualmente com estrutura fibrosa. São constituídos por "sanduíches" de duas unidades básicas: folha tetraédrica de silício (SiO_4) e folha octaédrica de alumínio ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$ - gib-sita; folha dioctaédrica) ou de magnésio ($\text{Mg}_2(\text{OH})_6$ - brucita; folha trioctaédrica), que ligadas, formam as camadas do mineral. Tais ligações ocorrem pelos oxigênios apicais, mas sempre produzindo uma pequena distorção no arranjo final da estrutura da camada, porque os íons oxigênio apicais da folha tetraédrica não podem ser diretamente alinhados aos vértices apicais (íons oxigênio ou hidroxilas) da folha octaédrica. Nas ligações entre tetraedros tenta-se preservar um plano hexagonal ideal, causando a distorção no "encaixe" dos vértices entre folhas. A distorção pode ainda ser afetada por substituições isomórficas que ocorrem eventualmente tanto nas unidades tetraédricas quanto nas octaédricas (diferenças de raios atômicos entre cátions substituídos), diminuindo a espessura da camada e alterando a superfície basal.

Quimicamente e estruturalmente os argilominerais são um número relativamente pequeno de minerais que ocorrem em abundância na superfície terrestre. Entretanto, o pequeno tamanho das partículas e/ou a grande relação entre a área superficial e o volume permitem aos argilominerais um conjunto único de propriedades como superfícies altamente reativas, alta capacidade de troca iônica, atividade catalítica e plasticidade, uma das propriedades mais propícias à tecnologia das argilas.

Folha tetraédrica é composta por poliedros de ânions (em geral, oxigênio) nos vértices com um cátion no centro. O cátion dominante é o Si^{4+} , mas Al^{3+} aparece com frequência substituindo o silício e, eventualmente, o Fe^{3+} [42]. As unidades tetraédricas juntam-se de tal forma que os oxigênios da base são compartilhados por tetraedros vizinhos resultando numa rede hexagonal contínua (folha tetraédrica). O crescimento é bidimensional nas direções a e b e o acamamento é feito pelo oxigênio apical na direção c .

Folha octaédrica é formada por dois planos compactos de íons oxigênio com cátions ocupando os sítios octaedrais resultantes entre estes planos. As unidades octaedrais ligam-se compartilhando arestas, estendendo-se infinitamente em duas direções. Os cátions mais comuns são Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} , mas outros elementos de transição podem ocorrer. As estruturas macroscópicas dos minerais gipsita e brucita poderiam ser descritas por folhas octaédricas, exceto porque elas

são formadas por dois planos compactos de hidroxilas em lugar de íons oxigênicos. Como os diâmetros dos íons hidroxil e oxigênio são similares, estes dois minerais são usados para representar as folhas octaédricas e diferenciá-las quanto à natureza: (di-octaédrica ou tri-octaédrica). Nas camadas de silicatos as folhas octaédricas apresentam três sítios octaédricos por célula unitária. Se o cátion é trivalente (Al^{3+}), ocupa $\frac{2}{3}$ dos sítios octaédricos, então a folha octaédrica é dita di-octaédrica. Se o cátion é divalente (Mg^{2+} ou Fe^{2+}), ele ocupa todos os sítios octaédricos. Neste caso, a folha octaédrica da célula unitária é conhecida como tri-octaédrica. Folhas octaédricas ligam-se compartilhando arestas.

4.1.1.1 Camada ou lamela

Os argilominerais são, em geral, classificados por três tipos distintos de camadas formadas pelas combinações de folhas tetraédricas e octaédricas favorecendo a formação principalmente dos cinco grupos mais comuns e cujas espécies diferenciam-se pelos tipos de substituições isomórficas sofridas. As camadas para os grupos são apresentadas na figura 4.1 e estes estão descritos na Tabela 4.1. A camada 1:1 consiste do empilhamento de uma folha tetraédrica com uma octaédrica. Um exemplo é apresentado na figura 4.2. Geralmente este tipo de camada não apresenta carga na superfície ou, se possuir carga, é muito pequena, pois usualmente os sítios tetraédricos estão ocupados pelo cátion Si^{4+} e os sítios octaédricos pelos cátions Al^{3+} ou Mg^{2+} . Se houver substituição isomórfica na folha de uma camada de silicatos 1:1, sempre a carga residual decorrente dessa substituição é compensada pela outra folha, mantendo a neutralidade da camada.

A espessura entre camadas ou interlamelar varia com a natureza do cátion aí situado e com a quantidade de água disponível.

Arranjos diferentes entre as duas unidades básicas (folhas tetraédrica e octaédrica) são responsáveis pela formação de estruturas cristalinas distintas originando tipos variados de argilominerais.

Os íons dentro das folhas estão mais fortemente ligados (ligações iônicas - quantidade maior - e covalentes). As folhas ligam-se entre si mais fracamente. As ligações fracas entre camadas facilitam a clivagem paralela às direções perpendiculares ao eixo c (direção do acamamento) - origem do hábito lamelar.

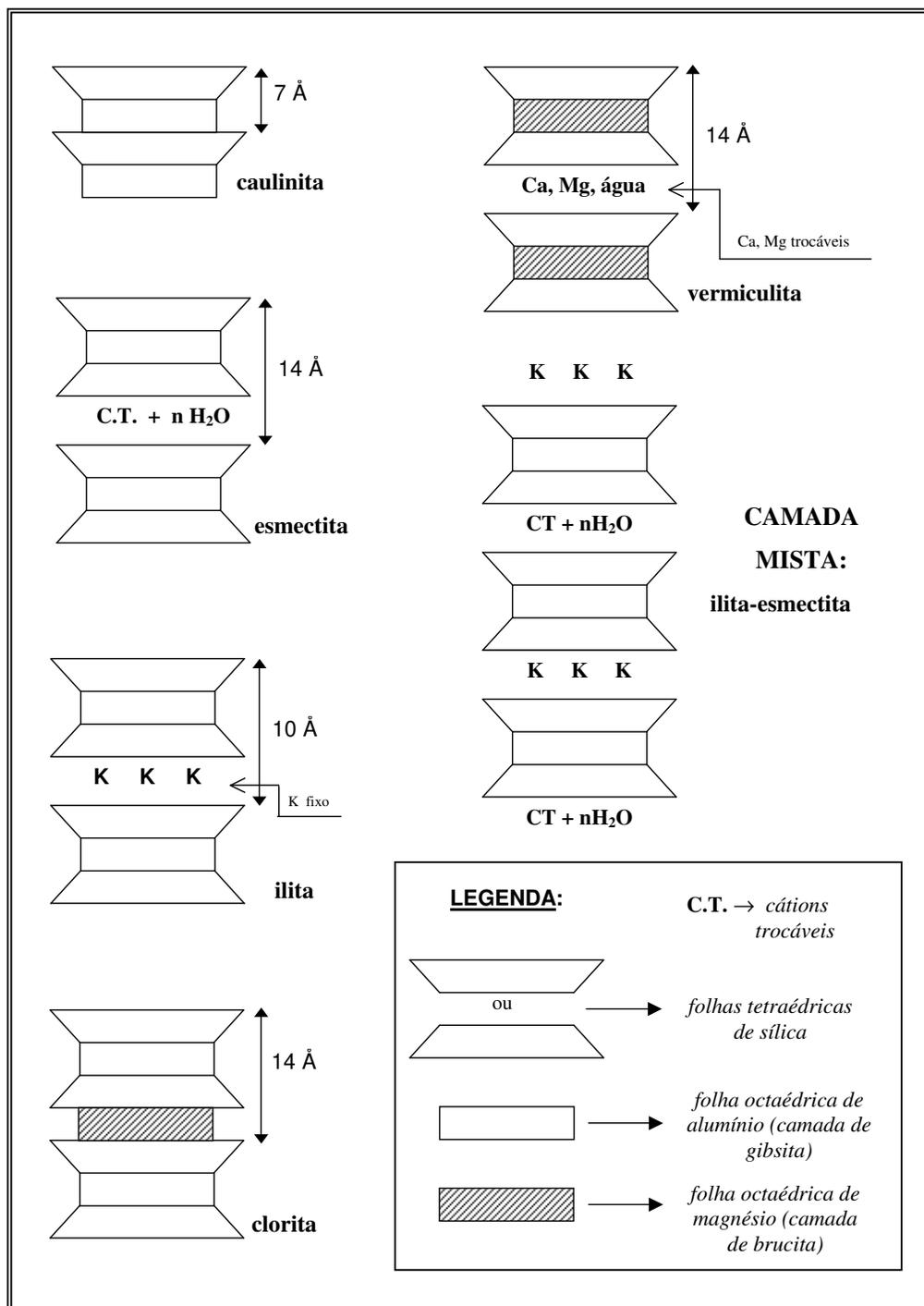


Figura 4.1: Representação esquemática das estruturas cristalinas dos argilominerais e suas distâncias interplanares (001) correspondentes [Polivanov, 2000].

O tipo de camada 2:1 apresenta duas folhas tetraédricas formando um "sanduíche" com uma folha octaédrica, ilustrada na figura 4.3.

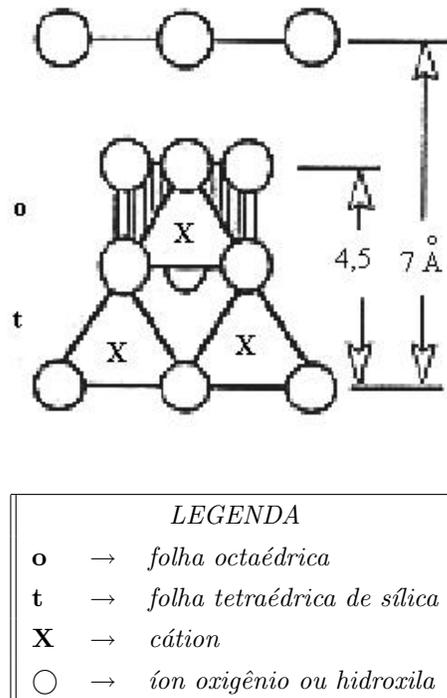


Figura 4.2: Esquema típico de uma camada 1:1 [Polivanov, 2000].

Há ainda as camadas 2:2 ou 2:1:1, formadas por duas folhas tetraédricas fazendo um "sanduíche" com uma folha octaédrica de alumínio mais outra folha octaédrica de magnésio. É o caso do grupo das cloritas apresentado na figura 4.1.

4.1.1.2 Estruturas isomórficas

A substituição isomórfica preserva a estrutura cristalina do material, provocando apenas variações na sua composição pela substituição de íons de sua estrutura, muito freqüente de ocorrer em solos. Nas micas, as substituições isomórficas do Si por Al, do Al por Fe³⁺ e do Mg por Fe²⁺ ou Al são típicas.

No caso dos argilominerais predominam as substituições iônicas (principalmente as catiônicas). Os argilominerais apresentam íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro do retículo cristalino. Estes íons podem ser trocados por outros provenientes de

um ambiente saturado (ex.: Na^+ por K^+). Em geral, a troca de íons pode ocorrer por três razões principais:

- carga líquida negativa na superfície dos argilominerais (com exceção da caulinita);
- ligações partidas nas arestas das partículas e
- substituição do hidrogênio das hidroxilas.

A troca de íons é uma importante propriedade dos argilominerais podendo influir nas características físico-químicas e tecnológicas destes materiais como, por exemplo, na plasticidade e na reologia do sistema argila-água, dentre outras.

Tabela 4.1: *Classificação dos grupos de argilominerais mais comuns nos solos [42]*

Grupo	Fórmula química típica	Tipo de camada	Espécies
Caulinita	$[\text{Si}_4]\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0$ ou 4)	1:1	Caulinita Dickita, nacrita, halloysita
Ilita	$M_x[\text{Si}_{6,8}\text{Al}_{1,2}]\text{Al}_3\text{Fe}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	2:1	Ilita, glauconita
Vermiculita	$M_x[\text{Si}_7\text{Al}]\text{Al}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	2:1	Vermiculita
Esmectita	$M_x[\text{Si}_8]\text{Al}_{3,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Mg}_{0,6}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	2:1	Saponita, hectorita, montmorillonita, beidelita, nonfronita
Clorita	$(\text{Al}(\text{OH})_{2,55})_4 \cdot [\text{Si}_{6,8}\text{Al}_{1,2}]\text{Al}_{3,4}\text{Mg}_{0,6}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	2:1 com hidróxido na intercamada	Nomes baseados na composição: $\text{Fe}^{+2}, \text{Mg}^{+2}$ $\text{Mn}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$

A distinção entre os minerais secundários é feita pela distância entre as camadas (estruturalmente, distância interplanar) ilustradas na figura 4.1.

4.1.2 Argilas

O parque cerâmico de onde foram coletadas as nossas amostras localiza-se numa planície sedimentar quaternária, que apresenta diversas características devido ao tipo

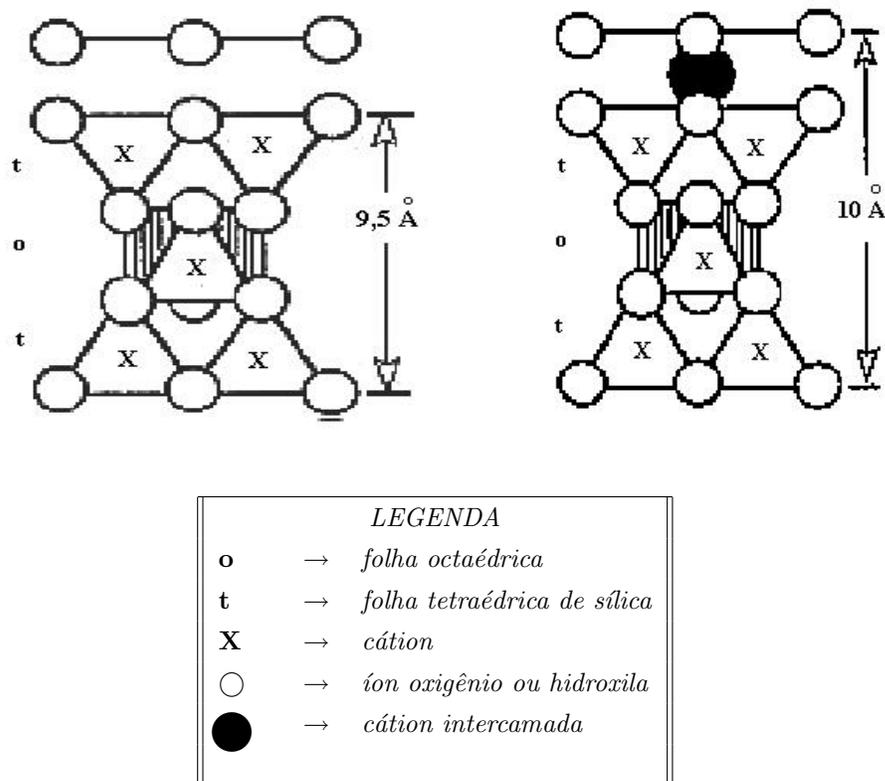


Figura 4.3: Esquema típico de uma camada 2:1; (A) Com carga zero na superfície da camada, (B) Com cátion na intercamada compensando a carga da camada [Polivanov, 2000].

de formação e pode ser caracterizado em três grupos principais: sedimentos litorâneos, sedimentos paludiais (sedimentos pelas inundações) e sedimentos fluviais (depósitos fluvio-lacustres).

A importância destes materiais está baseada, principalmente, no fato de que são a matéria prima para a produção de cerâmicas, tijolos, telhas e lajotas. Uma boa caracterização desta matéria prima é importante no sentido de melhorar a qualidade e otimizar o processamento dos produtos finais. Atualmente essa otimização é obtida mais empiricamente. Em nosso laboratório e no LCF-UENF está sendo feito um estudo da composição do solo em diferentes profundidades de escavação, tanto do ponto de vista químico, identificando os elementos constituintes majoritários e suas proporções, quanto do ponto de vista estrutural identificando o grau de cristalinidade.

Dentre as técnicas experimentais utilizadas destacam-se a Difração de Raios-X (DRX), a Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (EFRX) e a EFA, utilizadas pelo grupo do LCF-UENF. Em nosso laboratório nos baseamos nas técnicas de RPE e de EFA.

4.2 Preparação das argilas

Na preparação das amostras deve-se levar em conta a distribuição espacial das porções de terra a serem estudadas, assim como suas diferentes origens geológicas. Em geral, cada cava apresenta pelo menos três camadas bem distintas, entre a camada superficial de solo fértil, com grande quantidade de matéria orgânica, até o lençol freático. Depois é necessário fazer uma preparação preliminar de cada amostra coletada, isto é, fazer uma secagem natural, um destorroamento manual seguido por um destorroamento mecânico refinado e fazer a máxima homogeneização do material. Então, para obter argilas, aplicou-se ensaios de granulometria separando as frações de areia, silte e argila, utilizando procedimentos de peneiramento, lavagem, sedimentação, centrifugação, entre outros.

4.3 Difração de raios-X

A DRX é uma técnica que nos permite identificar as fases cristalinas e determinar os parâmetros de rede, bem como a proporção volumétrica das fases e o tamanho médio dos grãos cristalinos que constituem o sistema em estudo. No nosso caso, quando um produto cerâmico é tratado termicamente a altas temperaturas, suas propriedades físico-mecânicas mudam significativamente e a técnica de DRX é capaz de detectar. Por exemplo, uma fase conhecida nas cerâmicas é de caulinita que se encontra em um arranjo octaédrico, mas que se transforma numa fase mulita em torno de temperaturas de 950 °C; mas esta fase se encontra em abundância somente para temperaturas em torno de 1.200 °C.

Na análise de DRX é muito importante que a amostra tenha uma distribuição o mais homogênea e aleatória possível, para evitar efeitos de orientação preferencial, os quais acarretam sérios erros de intensidade nos picos de difração. Nestas amostras teve-se que fazer um estudo granulométrico para satisfazer tais requisitos. Para ilustrar esse

fato podemos observar da tabela 4.2 resultados obtidos no LCF-UENF, para amostras de pó de quartzo com granulometria controlada. A análise das medidas (e seus erros) para 10 amostras e quatro diferentes intervalos de tamanho de grão, indicam medidas mais confiáveis para grãos menores.

Tabela 4.2: *Intensidades de DRX medidas em diferentes frações de pó de quartzo.*

Amostra No.	Fração 15 a 50 μm	Fração 5 a 50 μm	Fração 5 a 15 μm	Fração < 5 μm
1	7,6	8,7	10,8	11,0
2	8,4	9,0	11,3	11,0
3	8,3	10,2	11,4	11,4
4	9,3	9,3	11,6	11,2
5	4,8	8,5	11,5	11,5
6	11,1	8,6	11,3	11,3
7	11,0	11,6	11,7	11,2
8	5,8	7,8	11,3	11,4
9	8,5	8,0	11,1	11,4
10	10,2	10,2	10,9	11,4
Área média	8,5	9,2	11,3	11,3
Erro médio	1,5	0,9	0,2	0,1
Erro porcentual	18,2	10,1	2,1	1,2

Na DRX os dados foram coletados num intervalo de 3° a 70° para 2Θ em uma velocidade de $0,02^\circ$ para cada 5 segundos. Em geral, os resultados obtidos para todas as amostras estudadas foram similares, o que era de se esperar assim como se evidenciou no estudo da FRX. A análise qualitativa foi procedida no grupo do LCF-UENF usando o método de Rietveld com uso do programa computacional DBWS [43]. A figura 4.4 mostra uma simulação de Rietveld para um difratograma de pó.

Os resultados indicam a presença da fase cristalina da caulinita como a principal fase existente nas amostras de solo, numa fração de 85,75 %, mas contendo também outras fases que são quartzo 5,45 %, anátasi 5,16 % e gibbsita 3,64 %. Óxidos de ferro tais como hematita, magnetita e ilmenita não foram detectados. Para a caulinita, tentou-se precisar as posições atômicas, parâmetros de rede, fator de ocupação de sitio e textura. Os parâmetros estruturais das fases de menor quantidade não foram considerados. Tendo em conta a presença importante dos íons de Fe detectados pela FRX e a EFA, considerou-se

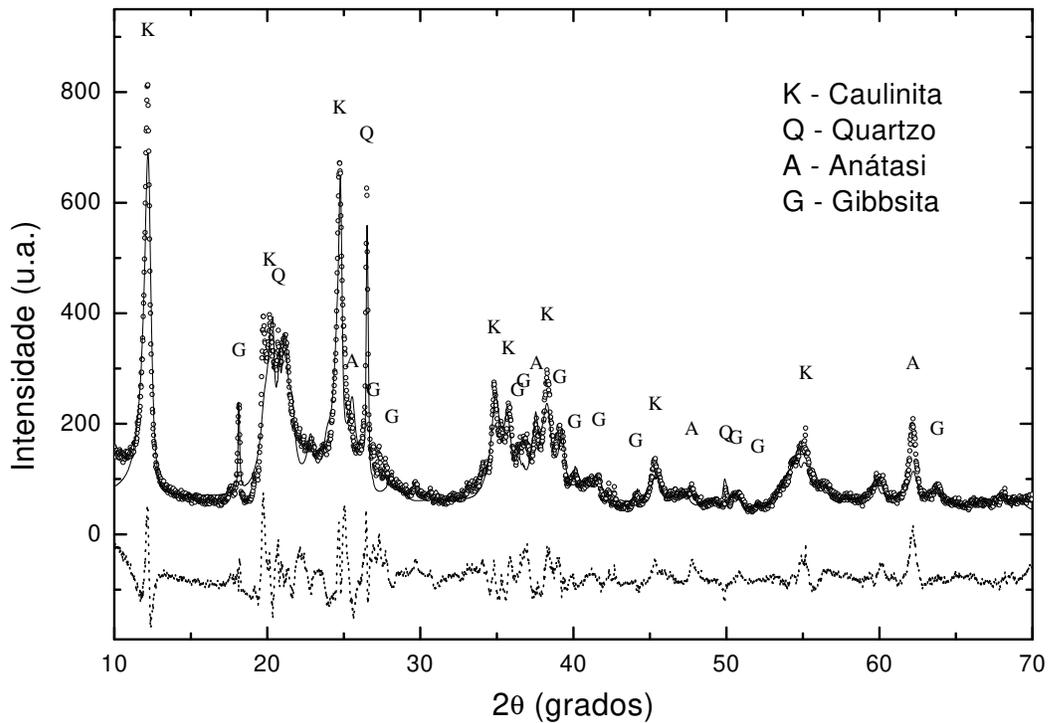


Figura 4.4: Difratoograma de pó (linha de círculos) de uma amostra de argila e o resultado do ajuste com o método de Rietveld [43] numa análise de fases qualitativa, sendo a linha pontilhada sua diferença.

a possibilidade da substituição de íons de Al^{3+} por cátions de Fe^{3+} nos sítios octaédricos da estrutura da caulinita. O aprimoramento significativo da qualidade na simulação (residuais $R_{Bragg}=7,36\%$, $R_P=13,42\%$ e $R_{wp}=16,95\%$) foi obtido pela substituição de 50% de íons Al^{3+} por íons de Fe^{3+} . Meads e Malden [44], que usaram a Espectroscopia Mössbauer, já haviam mencionado a possibilidade desta substituição num de seus trabalhos em 1975.

4.4 Fluorescência de raios-X

A EFRX é uma técnica de análise química mediante a identificação dos raios-X característicos emitidos por cada elemento de uma amostra. Aqui, para fazer uma análise, as exigências são parecidas às da espectroscopia de DRX. Só que, neste caso, deve-se

preparar o pó para obter uma amostra policristalina em pastilha que possa ser submetida ao vácuo dentro do espectrômetro. Além disto, as pastilhas devem ser o mais homogêneas possível.

O espectrômetro de EFRX (Seifert, VRA35) utiliza o método de dispersão de comprimentos de onda, Figura 4.5. O raio-X primário é produzido por um tubo adequado (com intensidade muito menor do que a radiação característica utilizada para difratometria). Ele ilumina o material, em análise, provocando fluorescência nos elementos que o constituem. O raio-X fluorescente da amostra é colimado em direção a um cristal analisador orientado segundo um conjunto de planos cristalinos cujo espaçamento interplanar d é conhecido. Através do movimento do goniômetro, o cristal analisador realiza uma varredura $\theta/2\theta$, e o detector mede as reflexões de Bragg a cada ângulo θ . O espectrômetro é equipado com dois tipos de detectores, um detector de fluxo e um detector de cintilação, que podem ser selecionados de acordo com a energia dos fótons a serem detectados. A lei de Bragg aplicada ao cristal analisador fornece diretamente o comprimento de onda λ dos raios-X característicos emitidos por cada elemento químico presente na amostra, Figura 4.6.

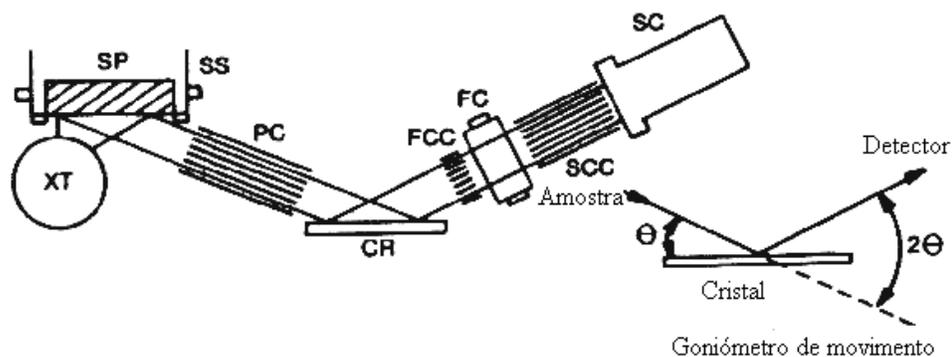


Figura 4.5: Geometria do espectrômetro de fluorescência VRA35. Destacam-se a fonte de Raios-X(XT), a amostra(SP), o cristal analisador (CR) e os detectores de fluxo (FC) ou de cintilação (SC), cujas posições relativas são fixas.

Como esperado, as componentes detectadas em todas as amostras do solo foram ferro (Fe), titânio (Ti), potássio (K), cálcio (Ca), silício (Si) e alumínio (Al). Os dois últimos elementos químicos não estão presentes no espectro porque são encontrados em

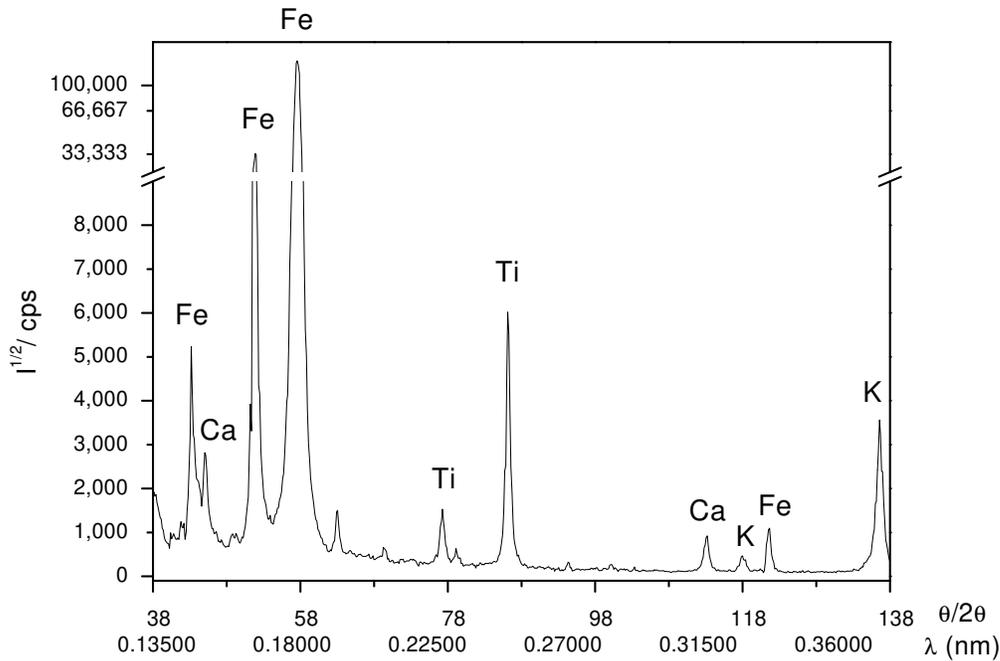


Figura 4.6: Espectro de fluorescência $\theta/2\theta$ numa amostra de argila. São identificados pelas reflexões de Bragg os comprimentos de onda característicos emitidos por cada elemento que compõe a amostra.

outros comprimento de onda. A quantidade de ferro pode ser determinada pelo método de análise da FRX [45] e a concentração dos outros elementos pode ser calculada usando esta amostra de ferro como referência. Este procedimento é preciso no caso em que a referência não varia muito de amostra para amostra. Isto é verdade no nosso caso em que as amostras são coletadas de solos que não diferem muito uns dos outros.

Os resultados obtidos na aplicação da EFRX, pelo LCF-UENF, estão tabelados na tabela 4.3 para as amostras de argila.

4.5 Espectroscopia fotoacústica nas argilas

Os estudos fotoacústicos sobre as amostras argilosas foram realizados por nós e pelo grupo do LCF-UENF. A montagem de EFA que utilizei foi descrita na seção 2.4, en-

Tabela 4.3: Resultados da FRX da concentração de Fe nas diferentes amostras para três locais de extração diferentes (A', B', C') e nas diferentes profundidades (da camadas superior 1 até à inferior 5)

Local	Camada	Intensidade (u.a.)	Concentração de Fe %
A'	1	42.836	9,5
	2	37.516	8,3
	3	42.433	9,4
	4	19.275	4,3
B'	1	30.617	6,8
	2	22.241	4,9
C'	1	33.826	7,5
	2	46.466	10,3
	3	29.819	6,6
	4	28.464	6,3
	5	34.768	7,7

quanto que no LCF-UENF os experimentos fotoacústicos foram realizados utilizando um espectrômetro que consiste em uma lâmpada de xenônio de 1000 Watts cujo feixe é modulado por um modulador mecânico (SR 540). Os comprimentos de onda são selecionados entre 300 e 800 nm com um monocromador Oriol. A luz monocromática é desviada para a célula fotoacústica fechada convencional com uma cavidade circular, de 2,8 cm³ e raio de 3 mm, acoplada a um microfone B&K na parede. O sinal fotoacústico é coletado por um Lock-In (SR 830). Os espectros obtidos pelo sinal fotoacústico em função da frequência do modulador mecânico foram armazenados num microcomputador interfaceado com um amplificador Lock-in.

4.6 Resultados e discussões

4.6.1 Análise da espectroscopia fotoacústica

A figura 4.7 mostra um espectro fotoacústico típico de uma das amostras estudadas a 20 Hz de modulação. Na figura 4.8 são indicadas as posições das bandas de absorção as-

sociadas às transições eletrônicas do Fe^{3+} que são também observadas nas outras amostras investigadas.

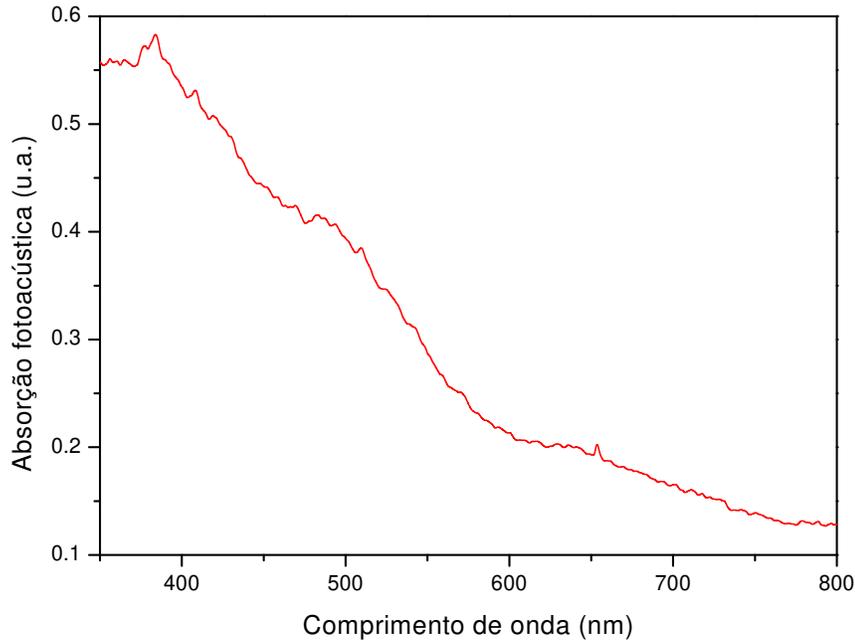


Figura 4.7: Espectro UV-visível do sinal fotoacústico típico de uma amostra de solo a 20 Hz de modulação.

De acordo com a teoria do campo ligante essas transições são esperadas quando os íons estão numa simetria octaédrica ou tetraédrica. Na tabela 4.4 estão listadas as posições das bandas de absorção e estes resultados são compatíveis com valores teóricos relatados previamente [46, 47, 48]. Pode-se observar que há posições que não são facilmente identificadas (como se vê na figura 4.7 a posição de 540 nm) mas a banda é prevista teoricamente e a convolução das gaussianas a revela, Figura 4.8.

Tabela 4.4: Posições das bandas de absorção obtidas da análise dos espectros fotoacústicos das argilas.

Banda 1	Banda 2	Banda 3	Banda 4	Banda 5
370	430	490	540	650

Após a determinação dos espectros fotoacústicos foram usados os procedimentos

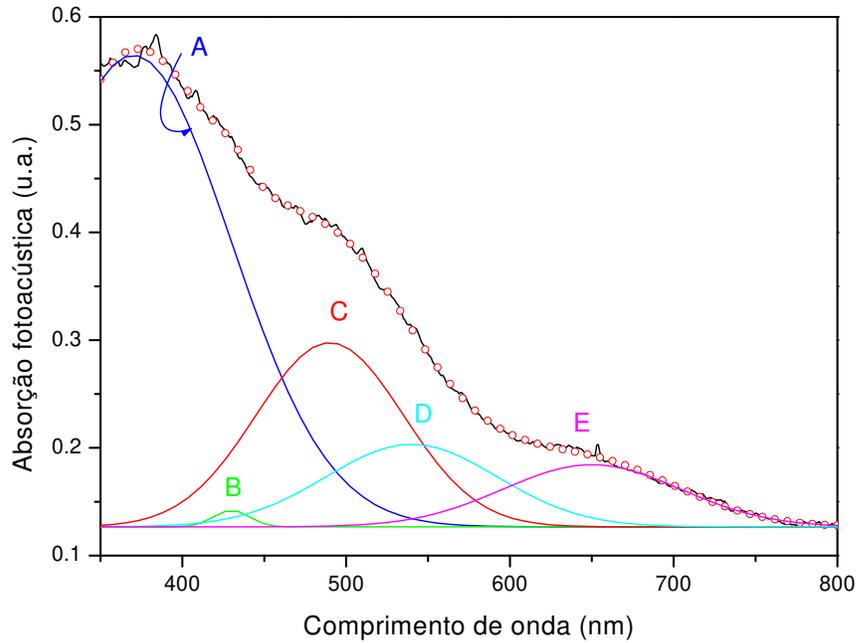


Figura 4.8: Espectro convolvido com cinco gaussianas que representam as cinco bandas de absorção do Fe^{3+} ((A):370 nm, (B):430 nm, (C):490 nm, (D):540 e (E):650 nm) sendo a linha pontilhada o melhor ajuste.

indicados por Lima et al [49] para obter o tempo de relaxação não-radiativo τ , e o tempo característico de difusão térmica τ_{β} , para cada banda de absorção. A figura 4.9 apresenta a dependência do sinal com a frequência de modulação para a banda de 490 nm. O sinal exibe uma dependência com o inverso da frequência de modulação, do tipo f^{-1} , o que também foi observado para as outras bandas de absorção. Essa dependência contrasta com aquela do tipo $f^{-1,5}$ apresentada pelo modelo de RG [11] para uma amostra termicamente grossa e opticamente transparente (não-saturada), mas concorda com o esperado se o mecanismo dominante, responsável pelo sinal fotoacústico, é a expansão térmica. Neste caso, o sinal fototérmico é proporcional à temperatura média na amostra.

Utilizando a teoria RG, para incluir o efeito de um tempo finito de desexcitação não-radiativo, a flutuação de pressão na célula fotoacústica é dada pela equação 2.9 §2.1, e as informações sobre τ e τ_{β} são obtidas das medidas do ângulo de fase fotoacústico em

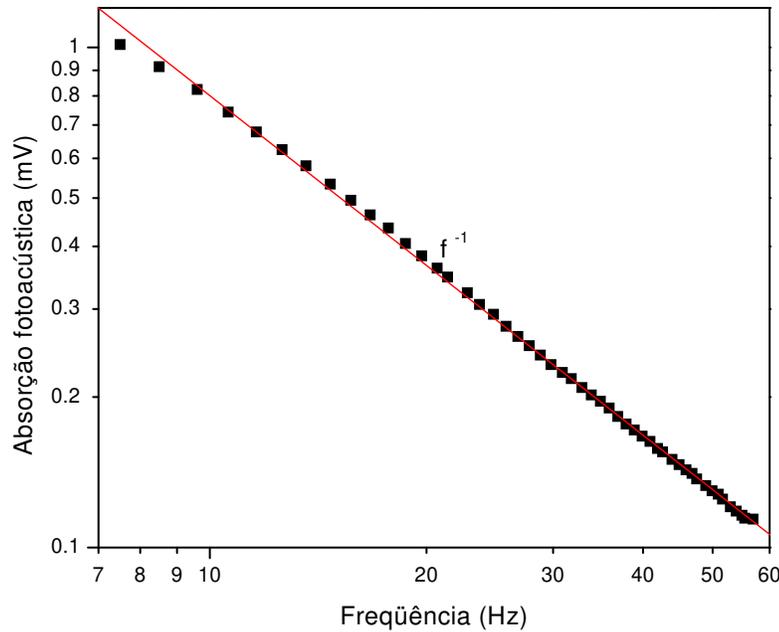


Figura 4.9: Amplitude do sinal fotoacústico como função da freqüência de modulação, em 490 nm para uma amostra de solo. A linha sólida corresponde ao ajuste dos dados experimentais para f^{-1} .

função da freqüência de modulação, Figura 4.10. Na região termicamente grossa, como já se estabeleceu na equação 2.18 §2.3.2, calculamos os valores de τ e τ_{β} . A dependência da freqüência de modulação para a fase do sinal fotoacústico, equação 2.18, tem sido bastante estudada por vários autores [11, 48, 50].

A figura 4.10 mostra um ajuste de dados típico dos resultados da fase do sinal fotoacústico. Esta figura se refere aos dados obtidos para a fase fotoacústica em 490 nm. Os resultados obtidos para cada banda de absorção, junto com os valores obtidos para τ e τ_{β} , estão na tabela 4.5.

Varias conclusões podem ser tiradas destes resultados. Os valores de $\tau \approx 6.5$ ms são sempre muito próximos para todas as bandas de absorção. Vale aclarar que o tempo de relaxação τ , fotoacusticamente medido, não é necessariamente o mais apropriado para caracterizar somente o primeiro nível de energia excitado no processo de absorção FA,

Tabela 4.5: Tempo de relaxação não-radiativo τ e tempo de difusão térmica τ_β com erro estatístico de $\tau \pm 0,1ms$ e $\tau_\beta \pm 0,02ms$.

	370 nm		430 nm		490 nm		540 nm		650 nm	
	$\tau(ms)$	$\tau_\beta(ms)$								
A'1	6,7	0,11	6,9	0,18	6,5	0,11	6,8	0,14	9,2	0,23
A'2	5,6	0,12	6,0	0,12	6,3	0,13	6,6	0,14	6,9	0,12
A'3	5,6	0,13	6,0	0,10	6,3	0,10	8,1	0,11	7,5	0,12
A'4	5,5	0,14	6,1	0,11	6,3	0,10	6,4	0,14	7,8	0,21
B'1	6,7	0,13	7,0	0,18	7,8	0,10	6,5	0,13	7,9	0,16
B'2	5,5	0,17	5,9	0,11	6,2	0,12	6,3	0,11	6,6	0,17
C'1	5,7	0,15	6,4	0,11	6,6	0,10	6,6	0,50	7,4	0,10
C'2	5,9	0,14	6,2	0,15	6,2	0,15	6,6	0,13	6,8	0,11
C'3	5,8	0,10	6,2	0,14	6,4	0,15	6,4	0,14	6,4	0,11
C'4	6,6	0,14	6,0	0,11	6,9	0,13	6,7	0,13	5,8	–
C'5	5,1	0,12	5,8	0,14	6,2	0,15	6,3	0,11	6,6	0,71

mas é associado ao tempo de vida da variedade de estados excitados antes de relaxar não-radiativamente, ou seja por difusão de calor na amostra. Além disso, para amostras em forma de pó, como o estudo presente, τ_β também contém um tempo de contribuição da troca de calor entre as partículas de pó e o gás da célula fotoacústica. A contribuição desse tempo de troca de calor não depende somente do tipo de partículas, mas também do seu tamanho. O fato é que os resíduos dos valores ajustados de τ_β para todas as bandas sugerem que este tempo de troca de calor é dominante, proveniente do processo de desexcitação não-radiativa. Os valores de τ_β obtidos do ajuste de dados da fase como função da frequência de modulação, equação 2.18, são mais discrepantes. A razão disto é a falta de sensibilidade de ϕ em relação a τ_β . Como descrito por Baesso *et al* [50] a variação do ângulo de fase ϕ é muito insensível para o valor de τ_β na região de baixas frequências de modulação direcionando, desse modo, para uma baixa precisão no valor de τ_β obtido do método de cálculo da fase.

No LCF-UENF a amostra A'1:=(i) foi tratada quimicamente para remoção de óxido de ferro utilizando o processo de sodium dithionite-citrate [51] com uma mínima ação destrutiva da matriz mineral. Os espectros de EFA foram obtidos nas amostras removidas e

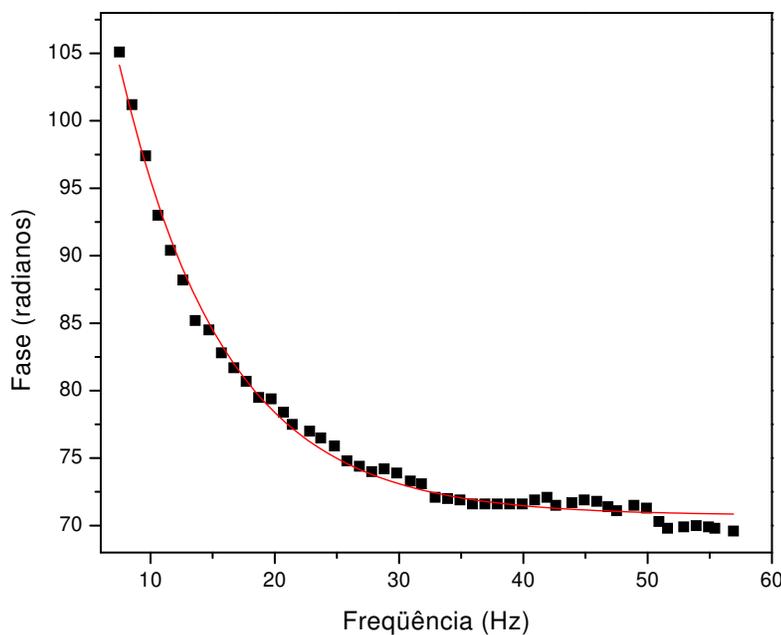


Figura 4.10: Fase fotoacústica como função da freqüência de modulação, em 490nm para uma amostra de solo. A linha sólida corresponde ao ajuste da equação 2.18.

lavadas quimicamente, onde (ii) é lavada com citrato de sódio e (iii) é lavada com água destilada, Figura 4.11. Na figura 4.11 observou-se uma relativa variação na intensidade total dos espectros fotoacústicos (em torno de 65 %) assim como, foi possível identificar qualitativamente mudanças nas intensidades das bandas de absorção nos diferentes comprimentos de onda.

Da EFA, podemos concluir que para cada espectro de absorção fotoacústico os sítios de Fe^{3+} têm uma estrutura e que o sinal é descomposto em cinco gaussianas, sendo que correspondem a cada uma bandas de energia, explicadas pela teoria de campo ligante §A.1.7, em que a única interação com o íon de Fe^{3+} é o campo elétrico gerado pelos ligantes. Podemos afirmar que para comprimentos de onda maiores as gaussianas das bandas de energia são menos fortes, Figura 4.11.

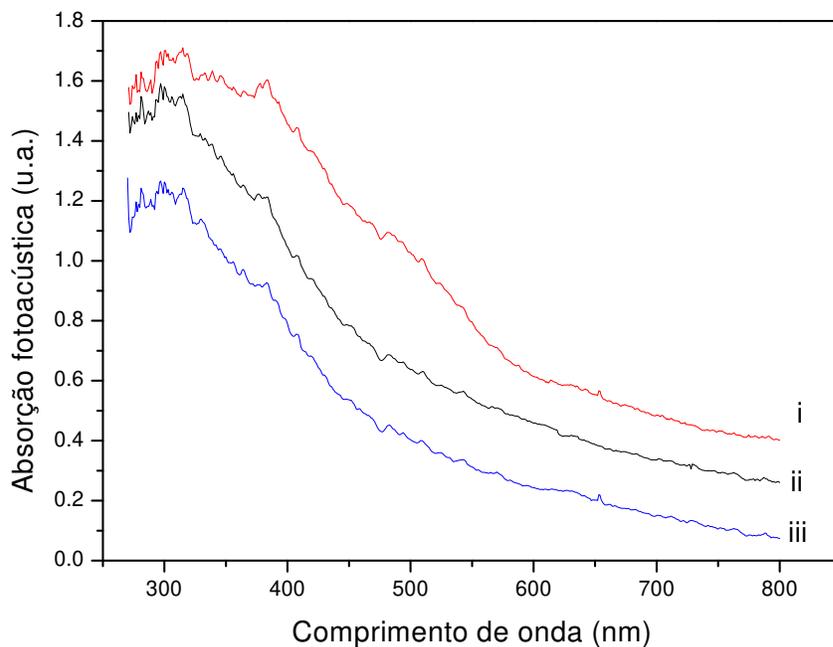


Figura 4.11: Espectros fotoacústicos da amostra A'1:=(i) com tratamento de remoção de óxido de ferro e lavada com citrato de sódio (ii), e água destilada (iii).

4.6.2 Estudo das argilas com RPE

As medidas de RPE foram obtidas utilizando a montagem e condições informados na secção 1.5.

A figura 4.12 mostra o espectro de RPE da amostra A'1, o qual é similar àqueles obtidos para todas as outras amostras, Figura 4.13, que são típicos de íons Fe^{3+} . O estudo aplicado sobre as diferentes amostras da tabela 4.3 mostrou que os espectros de RPE, figura 4.13, não tiveram mudanças significativas na estrutura dos sítios que conformam a convolução dos espectros. Para as diferentes cavas as concentrações de ferro foram relacionadas às intensidades RPE.

Ajustando-se os resultados com duas linhas simétricas na região de campo magnético alto obtém-se dois valores para o fator g : (2,0, 2,6) correspondentes aos sinais de sítios cúbicos não distorcidos; são sítios isotrópicos usuais para os ions de Fe^{3+} [52, 53].

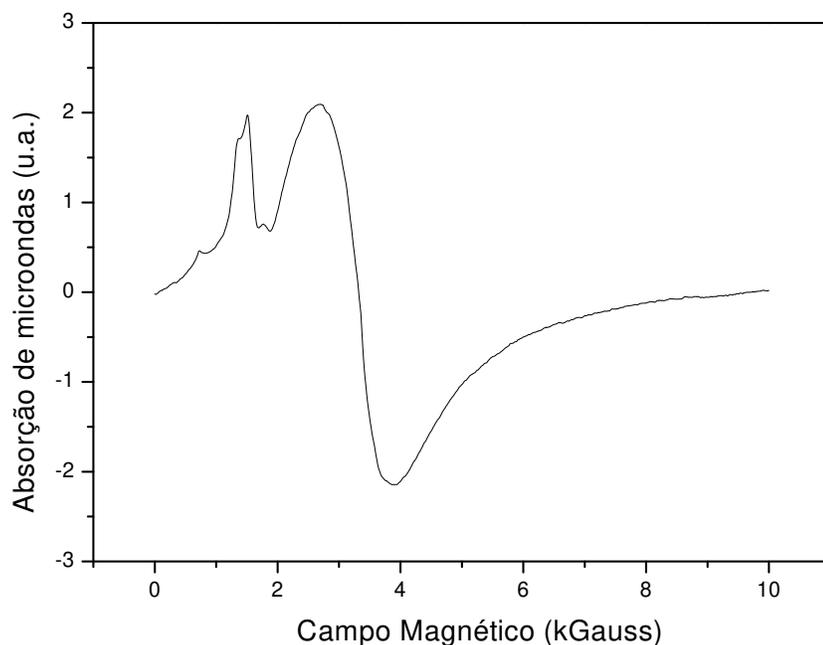


Figura 4.12: Espectro típico de RPE das argilas (amostra A'1).

Nos espectros obtidos, em geral, além das duas ressonâncias simétricas apontadas há outras em campos magnéticos mais baixos. Estas correspondem a sítios cúbicos distorcidos representados por espectros de pó superpostos. Na interpretação dos espectros utilizamos a aproximação de campo cristalino forte, configuração de alto spin ($S = \frac{5}{2}$), considerando que a principal contribuição vem de íons Fe^{3+} ($3d^5$). Algumas ressonâncias detectadas estão de acordo com a previsão obtida para essa configuração, seção A.7.1. Entre elas há ressonâncias devidas a sítios anisotrópicos com distorção axial e outras apresentando distorções rômbricas. A tabela 4.6 resume os sítios detectados pela RPE para as argilas estudadas.

Para a obtenção dos valores de g desses sítios, além das larguras e intensidades das linhas, foi utilizado um programa de simulação que incluía quatro espectros de pó e duas lorentzianas. A partir da tabela 4.6 e da figura A.11 §A.7.1 vemos que o sítio D tem simetria axial com $X_o = 1$ ($E = 0$, equação A.155 §A.7.1). O sítio F, que também

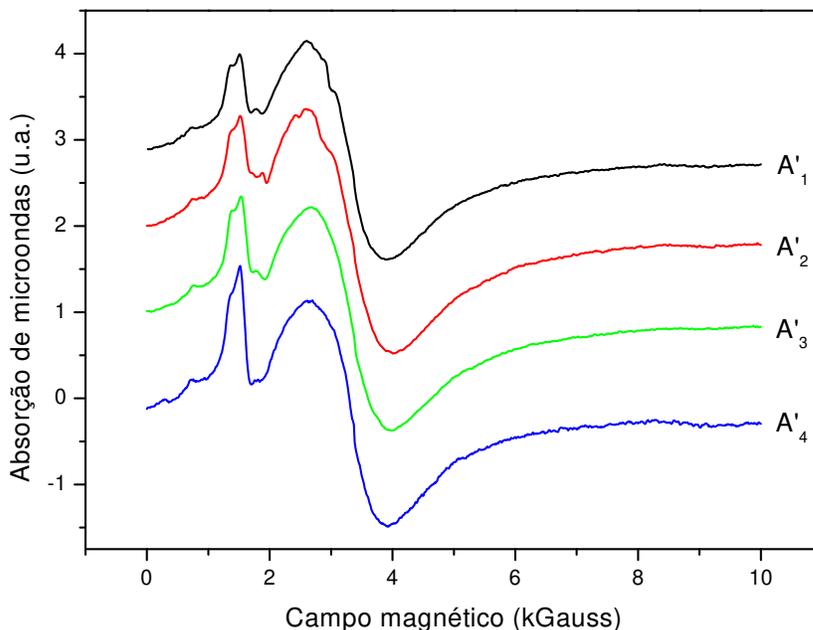


Figura 4.13: Espectros RPE das amostras da cava A'. Das camadas 1→4, isto é da A'1→A'4 respectivamente.

apresenta distorção puramente axial $E=0$, não é resolvido na teoria de perturbações a primeiro ordem em campo cristalino forte e alto spin, secção A.7.1, mas ele é previsto na mesma condição, de campo e de spin, na resolução das energias do *hamiltoniano* A.125 §A.5 aplicando teoria de perturbações do *hamiltoniano de interação Zeeman*, no caso de transições de segundo a terceiro ordem com $E/D = 0$ [54]. Todavia, ele também foi detectado em outros sistemas [55, 56] (ferrosilicatos zeolíticos). O sítio E corresponde a um valor de $x_o \cong 0,80$, o que implica na relação $D=4E$, Tabela 4.6. O sítio C, por sua vez, não é previsto no dubleto de menor energia, mas sim, no primeiro estado excitado, em $x_o \cong 0.82$. Isto fornece uma relação de distorção $D \approx 4,5E$.

A figura 4.14 apresenta os dados experimentais em conjunto com a simulação, mostrando uma boa concordância entre os dois resultados. É importante notar que as demais linhas que aparecem na figura correspondem à convolução da simulação. Isto é, a soma de todas as contribuições de A a F, será a linha da simulação.

Tabela 4.6: *Sítios detectados pela RPE nas argilas estudadas.*

		Simétricos	Espectros de Pó		
Sítios	x_o	g	g_x	g_y	g_z
A		2,0			
B		2,6			
C	$x_o = 0,82 (D \approx 4,5E)$		5,0	3,8	3,5
D	$x_o = 1 (E = 0)$		6,0	6,0	2,0
E	$x_o = 0,8 (D = 4E)$		9,4	1,5	1,0
F	Sítio axial		4,3	4,3	2,0

Pode-se concluir, a partir dos resultados de RPE, que os íons Fe^{3+} nas amostras estão localizados em sítios cúbicos distorcidos, ocupando posições do silício anisotrópico ($g \cong 4,3$ e outras linhas de campo baixo), assim como em sítios não distorcidos, em posições intersticiais de tipo *oxi* ou *hidroxi*, $g=2,6$, e sítios de intercâmbio catiônico coordenado octahedral, $g=2,0$. A partir da intensidade das linhas resultantes não se pode inferir muito sobre a concentração dos íons Fe^{3+} , mas é claro que a quantidade de sítios distorcidos é muito menor do que aquela dos não distorcidos. Por outro lado, a largura de linha indica maior concentração de aglomerados de Fe^{3+} para sítios não distorcidos o que era esperado para óxidos e outras espécimes similares.

Também foram realizados no LCF-UENF tratamentos químicos para remover óxido de ferro usando o procedimento de sodium dithionite-citrate [51] com uma mínima ação destrutiva da matriz mineral sobre a amostra A'1:=(i). Os espectros de RPE para as amostras tratadas, removidas e lavadas quimicamente, ii (lavada com citrato de sódio) e iii (lavada com água destilada), confirmaram, com a RPE, a diminuição do conteúdo de Fe^{3+} , Figura 4.15. Isto é, observaram-se variações significativas nas absorções dos sinais de RPE obtidos. Nestes resultados é possível observar qualitativamente a mudança da intensidades destes sinais, preferivelmente referentes aos sítios isotrópicos ($g=2,0$ e $2,6$).

Na tabela 4.7 estão listados os resultados obtidos para as intensidades RPE das amostras estudadas, cujos espectros de ressonância paramagnética foram mostrados na figura 4.15. A tabela 4.8 apresenta as porcentagens de contribuições dos espectros de pó dentro da matriz no estudo pela RPE, assim como os sítios simétricos não distorcidos da

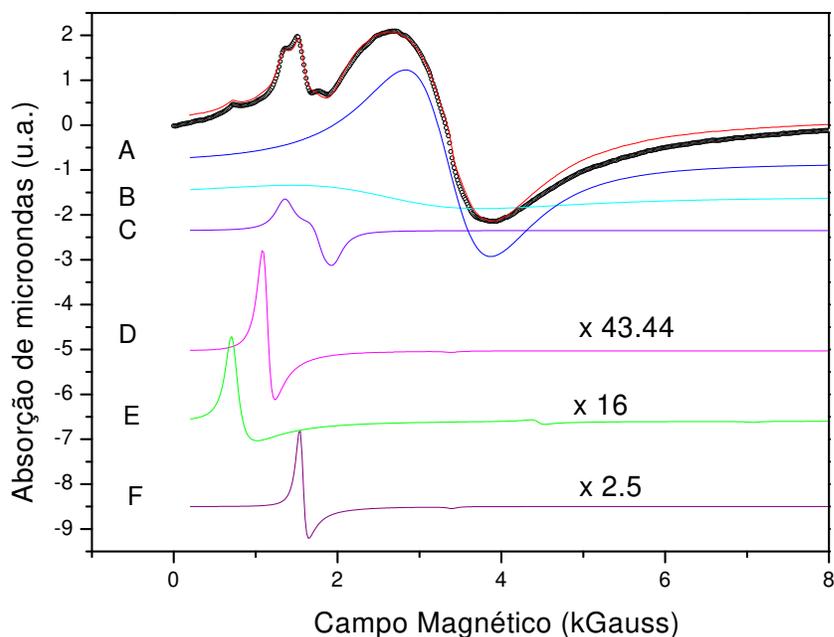


Figura 4.14: Espectro de RPE típico convoluido da amostra A'1, mostrando os diferentes sítios resumidos na tabela 4.6. *Linha pontilhada são dados do espectro experimental.*

mesma.

Observando a tabela 4.8 podemos inferir e tratar de explicar como que a RPE pode ser útil para discriminar os diferentes sítios de Fe^{3+} indicando, de um jeito indireto, a configuração em que o íon de Fe é encontrado em cada amostra. Como já se mencionou anteriormente os sítios de espectro de pó, aplicados na análise matemática, são do tipo anisotrópico, enquanto que os dois sítios simétricos são associados a sítios isotrópicos.

Como conclusões do estudo de RPE nas amostras extraídas e lavadas, podemos observar diferentes comportamentos nas linhas correspondentes aos sítios. Como primeira observação, e a mais significativa, observamos que o Fe^{3+} em posição isotrópica é preponderante já que consome mais de 92 % da energia de microondas absorvida pela ressonância, enquanto que o Fe^{3+} em posição anisotrópica envolve 7 %. Embora não tenha havido uma normalização da intensidade dos espectros de RPE com relação às massas das amostras,

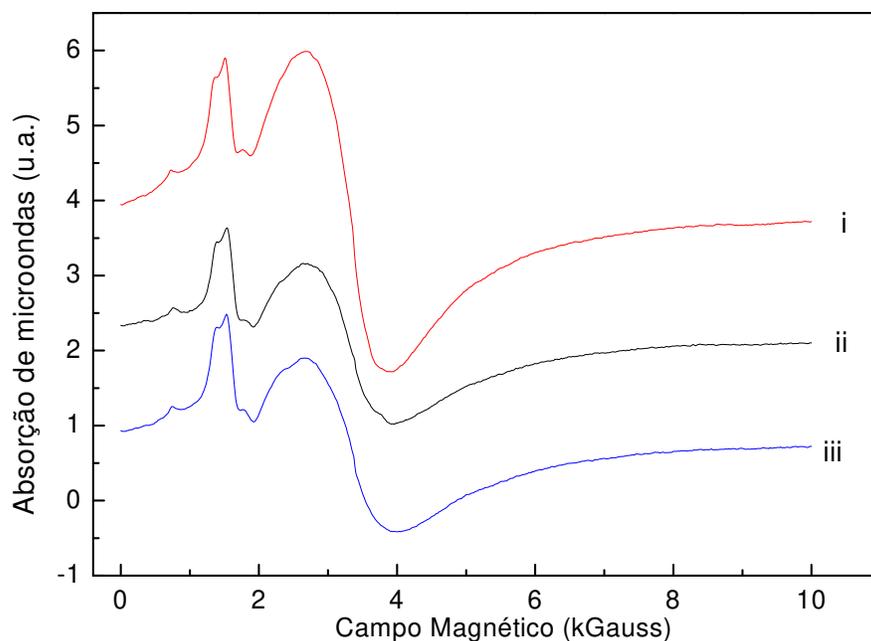


Figura 4.15: Espectros RPE na amostra A'1:=(i) com tratamentos de remoção e de lavagem com citrato de sódio (ii), e água destilada (iii).

cuidou-se de adotar volumes e graus de compactação compatíveis com uma não variação significativa daquele parâmetro nos experimentos. A partir da tabela 4.8 podemos inferir o seguinte: a intensidade total do espectro, que é devido ao Fe^{3+} , diminuiu significativamente com os diferentes tratamentos de extração e lavagem. Pode-se ver separadamente que quando se fizeram a extração e as lavagem com citrato de sódio, os sítios isotrópicos A e B diminuíram 36 e 14 %, respectivamente, enquanto que para a amostra extraída e lavada com água destilada, esses sítios diminuíram 39 e 19 %, respectivamente. Isto indica que a água destilada e o citrato de sódio apresentaram efeitos semelhantes na retirada de partículas de *oxi-* e *hidroxi-* de ferro. Outro ponto importante a ser ressaltado é que depois das lavagens e remoções o sítio isotrópico B é o mais favorecido. Por último, temos que examinar os sítios anisotrópicos C e F, que se mostraram os mais importantes do espectro, o que já era esperado conforme foi indicado por uma vasta referência, especialmente para

Tabela 4.7: Análise das intensidades RPE para uma amostra com diferentes tratamentos, sendo (i) a amostra original (A'1), e as (ii) e (iii) as amostras lavadas com citrato de sódio e água destilada, respectivamente.

(i)			
Sítios tetr. (De pó)	Intensidade (u.a.)	Sítios Oct. simétricos	Intensidade (u.a.)
C	0,19	A	4,7
D	0,01	B	1,3
E	0,03		
F	0,06		
ii			
C	0,18	A	2,3
D	0,004	B	0,9
E	0,03		
F	0,05		
iii			
C	0,19	A	2,4
D	0,004	B	1,2
E	0,03		
F	0,08		

o sítio F [57].

4.7 Conclusões

Podemos concluir pela RPE que os sítios anisotrópicos não mudaram, significativamente, com os diferentes locais e tratamentos o que deixa como alternativa que estes sítios são mais protegidos e inacessíveis do que aqueles dos sítios isotrópicos. Eles devem estar substituindo outros íons como silício, manganês ou alumínio na rede dos argilominerais, enquanto que os íons que se localizam em situações isotrópicas podem se encontrar como sítios intersticiais, óxidos e hidróxidos de ferro e em composição com a matéria orgânica existente.

As intensidades dos espectros são coerentes com as concentrações de ferro obtidas através dos diferentes processos aplicados nas amostras, onde os sítios isotrópicos correspondem a cerca de 95 % do total nas amostras não tratadas. Porém, são os mais acessíveis aos tratamentos químicos diminuindo consideravelmente sua intensidade sob

Tabela 4.8: *Relações percentuais das diferentes intensidades (Int.) que ocupam os sítios simétricos octaédricos e os sítios anisotrópicos respectivos aos espectros de pó resolvidos pelos resultados obtidos nos espectros de RPE sendo (i) a amostra original e as (ii) e (iii) as amostras processadas e já comentadas no texto.*

Amostras	(i)	(ii)	(iii)		
Intensidade (u.a.) dos					
Sítios anisotrópicos (SA)	0,29	0,26	0,30		
Sítios isotrópicos (SI)	6,00	3,20	3,60		
Espectro Total (ET)	$a = 6,29$	$b = 3,46$	$c = 3,90$		
	Relações percentuais (%)				
	/a	/a	/b	/a	/c
SA/ET	4,6	(4,1)	7,5	(4,8)	7,7
SI/ET	95,4	(50,9)	92,5	(57,2)	92,3
A/ET	74,7	(36,6)	66,5	(38,2)	61,5
B/ET	20,7	(14,3)	26,0	(19,1)	30,8
C/ET	3,0	(2,9)	5,2	(3,0)	4,9
D/ET	0,2	(0,1)	0,1	(0,1)	0,1
E/ET	0,5	(0,4)	0,7	(0,5)	0,8
F/ET	0,9	(0,8)	1,4	(1,3)	2,0

processos de lavagem ao contrario dos sítios anisotrópicos que são muito estáveis.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas gerais

5.1 Introdução

Aplicou-se uma metodologia usando a ressonância paramagnética eletrônica e a espectroscopia fotoacústica para estudar o "status" do íon Fe^{3+} presente em amostras de solos argilosos e em peneiras moleculares.

Os espectros e a análise permitiram identificar:

- A presença dos íons Fe^{3+} ;
- Os diferentes sítios em que estão colocados e as respectivas simetrias locais. Foram observados sítios isotrópicos simétricos e sítios anisotrópicos com diferentes distorções;
- Também, conseguiu-se observar diferenças nos resultados devidas à variações nos métodos de preparação das diversas amostras.

5.2 Peneiras moleculares

No estudo das peneiras moleculares observou-se que:

- Os sítios isotrópicos estão em torno de 95 % do total nas amostras como-preparadas, não havendo grandes mudanças sob extração do direcionador ou calcinação. Por outro lado verificou-se que os sítios anisotrópicos não são tão estáveis.

- Os resultados obtidos na hidratação e na desidratação das amostras foram expressivos e indicaram reversibilidade assim como importantes modificações na estrutura dos sítios. Conseguiu-se observar modificações estruturais ocasionadas pelas moléculas de água e assim, poder-se-ia determinar graus de higroscopicidade.

5.3 Solos argilosos

Para o estudo feito sobre as amostras de argilas observou-se que:

- As intensidades dos espectros são coerentes com as concentrações de ferro existentes nas amostras
- Os sítios isotrópicos correspondem em torno de 95,5 % do total dos espectros de RPE nas amostras não tratadas. Observou-se, também, que são os mais acessíveis aos tratamentos químicos diminuindo consideravelmente sua intensidade sob processos de lavagem. Porém, os sítios anisotrópicos são muito estáveis.

5.4 Perspectivas

Conseguiu-se, uma vez mais, comprovar a potencialidade das técnicas de RPE e de EFA na análise de materiais sólidos com propriedades bem distintas.

Este trabalho colabora na ampliação das possibilidades de aplicação destas técnicas não destrutivas na análise de diferentes sistemas, com propriedades físicas diferentes. Isto é, elas poderiam ser utilizadas diretamente na melhoria e no controle de certas produções tecnológicas.

Apêndice A

Teoria dos níveis de energia

A.1 Teoria do campo ligante

A.1.1 Introdução

A teoria do campo ligante é um desenvolvimento teórico que nos permite encontrar o número e a localização relativa dos níveis energéticos de um íon, levando em conta o número e a simetria dos demais íons e/ou átomos, chamados ligantes, que formam o complexo em questão, permitindo assim uma comparação direta, por exemplo, com as bandas de absorção óptica presentes nos espectros. Essa correspondência entre níveis energéticos e bandas de absorção deve-se ao fato de que, em primeira aproximação, os máximos das bandas estão associados com transições do estado fundamental para os estados excitados [58, 59].

A teoria do campo ligante considera, em primeira aproximação, que as nuvens eletrônicas do íon central e as dos ligantes não se sobrepõem. Ademais, leva-se em conta as estruturas de níveis eletrônicos dos íons centrais que não são mais aproximados por cargas pontuais. O ponto central da teoria é estudar as mudanças no sistema eletrônico do íon central devidas à ação dos campos elétricos dos ligantes (o assim chamado campo ligante), que são considerados como cargas pontuais ou dipolos. Obviamente, a influência desses campos ligantes dependerá da carga, do número e do arranjo espacial desses ligantes [58, 59].

Um dos aspectos mais interessantes da teoria do campo ligante é: conforme a si-

metria do sistema vai diminuindo (passa-se do íon livre para uma simetria octaédrica ou tetragonal, ou planar quadrada) vai havendo também uma quebra na degenerescência dos níveis energéticos e, mais importante, os níveis separam-se de maneira diferente para diferentes simetrias [59].

A.1.2 Teoria do campo ligante

Vamos aplicar esta teoria em elementos $3d^5$ dado que nosso trabalho está relacionado com íons Fe^{3+} . Por esta razão, começaremos o mais generalizadamente possível. Isto é, vamos ver qual é a teoria aplicada aos metais de transição da primeira série, ou seja os íons $3d$, o que implica em um número quântico $n = 3$ e $L = 2$ [58, 59].

Na próxima secção iremos encontrar os estados de energia de um sistema de N elétrons equivalentes movimentando-se num campo central sem nenhuma perturbação externa, ou seja, consideraremos as energias correspondentes de um íon livre.

A.1.2.1 Autovalores e autoestados

As funções de onda de íon livre, em um átomo *tipo-hidrogênio*, são calculadas usando a equação *hamiltoniana*

$$\hat{H}_o = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - Z\frac{e^2}{r} \quad (A.1)$$

onde $Z = Z_{eff}$ é a carga nuclear efetiva (os valores de Z_{eff} para o Fe estão na tabela A.1). Os autoestados da *hamiltoniana* estão dados por

$$\hat{H}\Psi(n, L, m_L, S, m_S) = E\Psi(n, L, m_L, S, m_S) \quad (A.2)$$

tendo em consideração que o íon está num estado estacionário e num potencial central eletrostático $V(\vec{r}) = -Ze^2/r$. As autofunções Ψ da *hamiltoniana* são caracterizadas por dois números quânticos n e m , e identificadas pelos orbitais eletrônicos ℓ assim como pelos números quânticos de spin S e m_S . Estas autofunções de H são simultâneas dos operadores \mathbf{L}^2 e L_z e, nesta consideração, poderão ser representadas por uma parte radial e uma angular [60]. Ou seja,

$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (A.3)$$

onde Y_l^m são as funções harmônicas esféricas e $R(r)$, função radial, é uma função que faz com que Ψ seja uma função quadrado-integrável. Para normalizar as autofunções é conveniente normalizar suas partes, radial e angular separadamente. Isto é

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 d\theta = 1 \quad (\text{A.4})$$

e

$$\int_0^\infty r^2 |R(r)|^2 dr = 1 \quad (\text{A.5})$$

Para maior simplificação, do autovalor do operador L_z aplicado sobre Y_l^m teremos

$$L_z Y_l^m(\theta, \varphi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_l^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{A.6})$$

com

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = F_l^m(\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{A.7})$$

Tabela A.1: Valores da carga nuclear efetiva do Fe e ion Fe^{3+} .

$Fe^{(26)}$	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$3d^6$	$4s^2$
Fe^{3+}	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$3d^5$	
Carga Nuclear	25.40	21.50	14.39	5.90	0.00
efetiva (Z_{eff})	"	"	"	6.25	–

Para os íons *tipo-hidrogênio*, as energias dos elétrons são funções apenas de n e são portanto $(2\ell + 1)(2s + 1)$ degeneradas. Por outro lado, para sistemas de N_e elétrons o número N de estados degenerados é contado pela relação

$$N = \binom{[2(2\ell + 1)]!}{N_e!} = \frac{[2(2\ell + 1)]!}{[2(2\ell + 1) - N_e]!} \quad (\text{A.8})$$

Agora, para sistemas de íons com mais de um elétron é necessário estabelecer a configuração destes num certo conjunto de orbitais e especificar o nível de energia do sistema. Por exemplo, em nosso caso dos orbitais "d", e supondo ter 2 elétrons de valência, poderemos escrever d^2 . Em outra nomenclatura, usada por Yukito Tanabe e Satoru Sugano [35], por exemplo, quando há quatro elétrons d ($n = 4$), dois deles estarão em T_{2g} e os outros dois em E_g , isto é que a configuração de energia será $T_{2g}^2 E_g^2$.

Assumimos que não há interação eletrônica de uma camada de valência para as outras camadas completas, o que significa que elas atuam como blindagem em relação à

carga nuclear. No entanto, os elétrons dentro da mesma camada de valência repelem-se mutuamente e a energia da configuração irá depender de como os elétrons ocupam os orbitais desta camada. Os termos que surgem da configuração podem ser representados pela função Hamiltoniana do tipo

$$H_o = \sum_{j=1}^n \left(H_{oi} + \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \quad (\text{A.9})$$

onde o segundo termo é o potencial de repulsão eletrônica.

Os termos do íon livre são caracterizados por seu momento angular orbital \hat{L} ($\hat{L} = \sum \ell_i$) mais o momento angular de spin \hat{S} ($\hat{S} = \sum s_i$). Eles são simbolizados como $L^{(2S+1)}$ e $(2S+1)$ é sua *multiplicidade* [59].

Os termos são simbolizados da mesma forma que os orbitais de um elétron individual, mas com a diferença de que são utilizadas letras maiúsculas ao invés de minúsculas, Tabela A.2).

Tabela A.2: *Números quânticos associados aos níveis de energia do sistema* [59].

L	0	1	2	3	4	5
Termos	S	P	D	F	G	H

As funções de onda associadas aos autoestados Ψ de um sistema de N-elétrons são descritas pelos números quânticos (L, M_L, S, M_S) onde $M_L = -L, -L+1, \dots, L-1, L$ e $M_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S$. Todavia, estão relacionados com os elétrons individuais por $M_L = \sum m_\ell$ e $M_S = \sum m_s$.

A *hamiltoniana* que resolve os estados de N-elétrons na camada de valência de um íon é escrito como

$$H = - \sum_i^N \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i^N H_{SO_i} - \sum_i^N eV(r_i) \quad (\text{A.10})$$

em que os dois primeiros termos representam a *hamiltoniana* não perturbado, isto é, sem interação entre outros elétrons e com o campo ligante [61], o terceiro termo é a energia de interação Coulombiana, H_{SO} representa a interação spin órbita e o último nos fornece a energia entre o i -ésimo elétron do íon e todos os ligantes.

Para a teoria de campo ligante é importante conhecer qual é a relação de magnitude entre $V(\vec{r})$ e os demais termos. Podem aparecer então dois casos distintos e extremos:

a) Campo ligante fraco:

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} > \sum_i^N eV(r_i) \quad (\text{A.11})$$

b) Campo ligante forte:

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} < \sum_i^N eV(r_i) \quad (\text{A.12})$$

Vamos assumir que o sistema de todos os ligantes de um dado complexo iônico tenha uma distribuição espacial de carga com densidade $\rho(\vec{R}) = \rho(R, \Theta, \Phi)$ onde \vec{R} é o vetor que se liga ao núcleo do íon central num ponto com coordenadas esféricas com uma densidade de carga $\rho(\vec{R})$ (figura A.1) [61]. Segundo a eletrostática clássica esta distribuição de carga $\rho(\vec{R})$ produz um potencial $V(\vec{r})$ no ponto $\vec{r} = \vec{r}(r, \theta, \varphi)$, isto é,

$$V(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{R})}{|\vec{R} - \vec{r}|} d\vec{R} \quad (\text{A.13})$$

onde a integração é realizada em todo o espaço de coordenadas R, Θ, Φ .

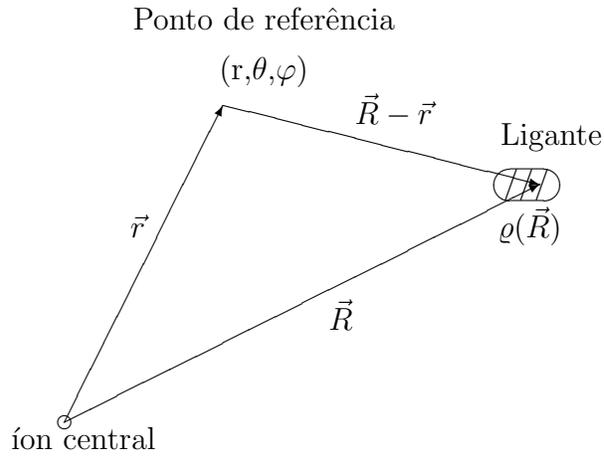


Figura A.1: Diagrama vetorial do íon central e o ligante.

Se na equação A.13, o termo $1/|\vec{R} - \vec{r}|$ é substituído pela sua expansão em harmônicos esféricos temos [61]

$$\frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\ell + 1} \frac{r^\ell}{R^{\ell+1}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_\ell^m(\theta, \varphi) Y_\ell^{m*}(\Theta, \Phi) \quad (\text{A.14})$$

obteremos que $V(\vec{r})$ ficará como

$$V(\vec{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \int \varrho(\vec{R}) \frac{r^{\ell}}{R^{\ell+1}} Y_{\ell}^{m*}(\Theta, \Phi) d\vec{R} \quad (\text{A.15})$$

em que \vec{r} é a distância do íon ao ponto de referência e \vec{R} é a distancia até onde $V(\vec{r}) \neq 0$ uma vez que $\varrho(\vec{R})$ do campo ligante não é nulo, Figura A.1.

Assim o potencial assume a forma

$$V(\vec{r}) = V(r, \theta, \varphi) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} A_{\ell m} r^{\ell} Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \quad (\text{A.16})$$

com

$$A_{\ell}^m = \frac{4\pi}{2\ell+1} \int \frac{\varrho(\vec{R}) Y_{\ell}^{m*}(\Theta, \Phi)}{R^{\ell+1}} d\vec{R} \quad (\text{A.17})$$

No caso particular em que os ligantes são cargas puntiformes de valor $-e$ e coordenadas (R_k, Θ_k, Φ_k) , a integral na equação A.17 se transforma numa somatória sobre todos os ligantes e o termo A_{ℓ}^m vai para

$$A_{\ell}^m = a_{\ell} \sum_k Y_{\ell}^{m*}(\Theta_k, \Phi_k) \quad \text{e} \quad a_{\ell} = -\frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{e}{R^{\ell+1}} \quad (\text{A.18})$$

Também, o cálculo do potencial A.16 pode ser simplificado se os seguintes fatores forem considerados:

1. Se a distribuição de carga $\varrho(\vec{R})$ do sistema ligante tem simetria determinada, então o potencial $V(\vec{r})$ terá que ter a mesma simetria, ou seja, satisfará todas as operações de teoria de grupo.
2. Na obtenção das energias perturbadas, isto é, no cálculo dos elementos de matriz

$$\langle \Psi_{n\ell'm} | \sum V(\vec{r}) | \Psi_{n\ell'm'} \rangle \quad (\text{A.19})$$

obtêm-se integrais que envolvem produtos de harmônicos esféricos não nulos, sempre que $\ell \leq 2\ell$ e ℓ seja par, do tipo

$$(Y_{\ell'}^m \cdot Y_{\ell'}^{\beta} \cdot Y_{\ell'}^{m'})$$

Desta forma o potencial do sistema dos ligantes agindo sobre os elétrons 3d é dado por

$$V(\vec{r}) = A_{00}r^0Y_0^0 + \sum_{\beta=-2}^{+2} A_{2\beta}r^2Y_2^\beta + \sum_{\beta=-4}^{+4} A_{4\beta}r^4Y_4^\beta \quad (\text{A.20})$$

o que é implicativo de que $\beta \leq 4$ e par. Porém, este potencial A.20 é suficiente para descrever, com a teoria de campo ligante, aos níveis de energia dos elétrons d que são independentes da simetria em que estejam localizados [61].

Vamos calcular este potencial $V(\vec{r})$ para o caso de haver um íon numa simetria octaédrica regular do grupo O_h e consideremos como eixo principal o eixo z . Aplicando uma operação de rotação própria C_4 (rotação de $2\pi/4$ em torno do eixo principal) [61] sobre a equação A.7, que corresponde a uma troca coordenada em $r=r'$, $\theta = \theta'$ e $\varphi = \varphi - \pi/2$, teremos que

$$C_4Y_\ell^m(\theta, \varphi) = C_4F_\ell^m(\theta)e^{im\varphi} = e^{-im\frac{\pi}{2}}Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad (\text{A.21})$$

Juntando este resultado com a condição da invariância do potencial, isto é $C_4V(\vec{r}) = V(\vec{r})$, implicará que a exponencial $e^{-im\frac{\pi}{2}}=1$, isto é

$$-m\frac{\pi}{2}i = 2n\pi i$$

onde $n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ e $m=0, \pm 4, \pm 8, \dots$ Por isto, a equação A.20 se reduz a

$$V(\vec{r}) = A_{00}r^0Y_0^0 + A_{20}r^2Y_2^0 + r^4(A_{4-4}Y_4^{-4} + A_{40}Y_4^0 + A_{44}Y_4^4). \quad (\text{A.22})$$

Realizando as outras operações de simetria do grupo O_h , e levando sempre em consideração a existência da invariância de $V(\vec{r})$ [61], obteremos

$$V_{O_h}(r, \theta, \varphi) = A_{00}r^0Y_0^0 + A_{40}r^4[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}}(Y_4^4 + Y_4^{-4})] \quad (\text{A.23})$$

Como exemplo, mostraremos o potencial de um sistema de ligantes consistindo de seis cargas pontuais $-e$, localizadas nos vértices de um octaedro regular [61]. Neste caso, o potencial A.23 e as operações de simetria O_h são aplicáveis. Como resultado para o cálculo dos elementos dos termos $A_{\ell m}$ e a_ℓ descritos na equação A.18 obteremos

$$\begin{aligned} A_{00} &= a_o Y_0^0(\theta_k, \Phi_k) = a_o \frac{3}{\sqrt{\pi}} = -12\sqrt{\pi} \frac{e}{R} \\ A_{40} &= a_4 Y_4^0 = a_4 \frac{21}{4\sqrt{\pi}} = -\frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{e}{R^5} \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

portanto, o potencial [61] pode ser reescrito como

$$V_{\text{oct}}(r, \theta, \varphi) = \frac{3}{\sqrt{\pi}} a_o r^0 Y_0^0 + \frac{21}{4\sqrt{pi}} a_4 r^4 [Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4})] \quad (\text{A.25})$$

onde

$$\begin{aligned} a_o &= -4\pi \frac{e}{R} \\ a_4 &= -\frac{4\pi}{9} \frac{e}{R^5} \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

A.1.3 Sistema 3d¹ num campo ligante fraco

Para este sistema podemos ignorar o termo de repulsão Coulombiana, e já que estamos nos limitando aos íons 3d, o acoplamento spin-órbita também é desprezado na *hamiltoniana* A.10. Assim, podemos reescrever a *hamiltoniana* A.1 mais um termo que representa a perturbação, sendo este o potencial de campo ligante [61]. Isto é

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{H}_{\text{cris}} = -\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{Ze^2}{r}\right] - eV(\vec{r}) \quad (\text{A.27})$$

Como pode-se observar, os dois primeiros termos da equação A.27 representam a energia de um elétron num íon livre de um metal de transição. A solução da equação de Schrödinger é

$$\hat{H}_o \Psi = E_o \Psi \quad (\text{A.28})$$

Se o elétron considerado é um elétron d, o autovalor E_o é igual à energia ε_{nd} de um átomo *tipo-hidrogênio*, isto é

$$E_o = \varepsilon_{nd} \quad (\text{A.29})$$

As soluções da equação A.28 serão justamente as energias ε_{nd} de um elétron nos cinco diferentes orbitais d, ou seja,

$$\begin{aligned} \Psi_{n2m} &= R_{n2}(r) Y_2^m(\theta, \varphi) \\ m &= -2, -1, 0, 1, 2 \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

mas também qualquer conjunto de uma combinação linear das φ_i (linearmente independentes), com $i=1,2,3,4,5$ construída a partir das funções $\Psi_{n,2,m}$, serão também soluções. Devido a isso, uma degenerescência de grau cinco estará presente. No entanto, como estes cinco orbitais i , dependem do numero quântico de spin $s = \pm 1/2$, a degenerescência

se duplica. O que implicará, então, em 10 autoestados ψ_i^α ($\alpha = \pm\frac{1}{2}$ e $i=1,2,3,4,5$) que descreverão o termo 2D .

Para analisar as mudanças sofridas pelo termo 2D de um íon d^1 , quando é confinado num potencial $V(\vec{r})$ como íon central, aplica-se a teoria de perturbações [61] para sistemas degenerados sobre suas funções de estado ψ_i^α base. Para calcular estas variações nas energias devido ao potencial perturbativo de campo ligante, a equação característica a ser resolvida, que darão as correções ΔE na energia, serão um determinante de 10×10 cujos elementos matriciais são

$$\hat{H}_{ij}^{\alpha\beta} = \langle \psi_i^\alpha | \hat{H}_{cris} | \psi_j^\beta \rangle \quad (\text{A.31})$$

onde $\{i, j : 1, 2, 3, 4, 5\}$ e $(\alpha, \beta = \pm\frac{1}{2})$. Isto dá o determinante secular

$$\text{Det}[\hat{H}_{ij}^{\alpha\beta} - \delta^{\alpha\beta} \delta_{ij} \Delta E] = 0 \quad (\text{A.32})$$

Como o operador \hat{H}_{cris} não atua sobre as variáveis de spin e, já que α e β são funções de spin ortonormais, segue-se que

$$\hat{H}_{ij}^{\alpha\beta} = \langle \psi_i^\alpha | \hat{H}_{cris} | \psi_j^\beta \rangle = \langle \psi_i | \hat{H}_p | \psi_j \rangle \cdot \delta^{\alpha\beta} \quad (\text{A.33})$$

Portanto, fazendo as simplificações pertinentes do determinante secular A.32 e, usando as considerações de H_{cris} anteriores, obtem-se que os elementos de matriz formados por estados, com α diferentes, são nulos e que os elementos $\hat{H}_{ij}^{\alpha\alpha} = \hat{H}_{ij}^{\beta\beta} \equiv \hat{H}_{ij}$. Por isso, a equação secular A.32 será reduzida ao seguinte determinante que dará as correções das energias do termo 2D

$$\begin{vmatrix} \hat{H}_{11} - \Delta E_1 & \dots & \hat{H}_{15} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{H}_{51} & \dots & \hat{H}_{55} - \Delta E_5 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A.34})$$

Quando se resolve a matriz característica A.34, considerando a perturbação do campo ligante com simetria octaédrica, grupo O_h , esta perturbação aplicada ao termo 2D deverá desdobra-lo num termo duplo E_g e num termo triplo T_{2g} [61]. O que dará como resultado

$$D \longrightarrow E_g + T_{2g}$$

com isto, o determinante secular A.34 deverá ter duas raízes das quais uma é de degenerescência dois e a outra é de três. Por isso, o conjunto base de equações de estado será dado por

$$E_g = \begin{cases} \psi_1 = \Psi_{3,2,0} \\ \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{3,2,2} + \Psi_{3,2,-2}] \end{cases} \quad (\text{A.35})$$

e

$$T_{2g} = \begin{cases} \psi_3 = \Psi_{3,2,-1} \\ \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{3,2,2} - \Psi_{3,2,-2}] \\ \psi_5 = -\Psi_{3,2,1} \end{cases} \quad (\text{A.36})$$

Assim, as duas funções ψ_1 e ψ_2 transformar-se-ão na representação irredutível E_g em O_h , enquanto que as ψ_3 , ψ_4 e ψ_5 transformar-se-ão no T_{2g} do O_h .

Usando a relação do teorema 2a de simetria [61] que estabelece

$$\langle \psi_i^A | \hat{H} | \psi_j^B \rangle = \delta_{AB} \delta_{ij} \delta_{j\sigma} \Delta E_\sigma \quad (\text{A.37})$$

temos que o determinante da matriz A.34 é diagonal e suas raízes serão iguais a

$$\Delta E_\sigma = \hat{H}_{\sigma\sigma} \quad (\text{A.38})$$

com $\sigma = 1, 2, 3, 4, 5$.

Logo, usando o teorema 1b de simetria [61] que estabelece a relação

$$\langle \psi_i^A | \hat{H} | \psi_i^A \rangle = \langle \psi_j^A | \hat{H} | \psi_j^A \rangle \quad (\text{A.39})$$

teremos que ψ_1 e ψ_2 , de E_g , descrevem o termo duplamente degenerado, cuja energia é

$$\Delta \varepsilon(E_g) = \hat{H}_{11} = \hat{H}_{22} \quad (\text{A.40})$$

enquanto que ψ_3 , ψ_4 e ψ_5 , de T_{2g} , descrevem o termo triplamente degenerado com energia

$$\Delta \varepsilon(T_{2g}) = \hat{H}_{33} = \hat{H}_{44} = \hat{H}_{55} \quad (\text{A.41})$$

enquanto que todos os outros elementos do determinante da matriz A.34, que estão fora da diagonal, são zero. O que fica congruente com o estabelecido pelo teorema 2a (equação A.37).

Assim, devemos ter

$$\Delta\varepsilon(E_g) = -e \int \Psi_{320}^* V_{O_h}(\vec{r}) \Psi_{320} d\vec{R} \quad (\text{A.42})$$

resultando que

$$\Delta\varepsilon(E_g) = \varepsilon_o - 6 \frac{A_{40}}{14\sqrt{\pi}} e r^{-4} \quad (\text{A.43})$$

onde

$$\bar{r}^k = \int_0^\infty R_{n\ell}^*(r) r^k R_{n\ell}(r) r^2 dr \quad \varepsilon_o = -\frac{A_{00}}{2\sqrt{\pi}} e r^{-0} \quad (\text{A.44})$$

Para calcular $\Delta\varepsilon(T_{2g})$ devemos determinar a integral H_{44} que é:

$$\Delta\varepsilon(T_{2g}) = H_{44} = -e \int \Psi_{321}^* V_{O_h}(\vec{r}) \Psi_{321} d\vec{R} \quad (\text{A.45})$$

portanto

$$\Delta\varepsilon(T_{2g}) = \varepsilon_o + 4 \frac{A_{40}}{14\sqrt{\pi}} e r^{-4} \quad (\text{A.46})$$

Analisemos as diferenças entre as energias perturbadas, representadas nas equações A.43 e A.46, que correspondem a $\Delta\varepsilon(E_g)$ e $\Delta\varepsilon(T_{2g})$, respectivamente.

1. Ambas energias contêm o mesmo termo positivo ε_o . Este termo comum, o qual surge da parte não angular do potencial de campo ligante $V_{O_h}(\vec{r})$ não leva à quebra da degenerescência, Figura A.2.
2. A quebra da degenerescência do termo 2D nos termos E_g e T_{2g} é causada puramente pelos dois últimos termos das equações A.43 e A.46:

$$-6 \frac{A_{40}}{14\sqrt{\pi}} e r^{-4} \quad + 4 \frac{A_{40}}{14\sqrt{\pi}} e r^{-4} \quad (\text{A.47})$$

A.1.3.1 Estrutura octaédrica

Seja um sistema de seis ligantes pontuais idênticos [61] que ocupam os vértices de um octaedro regular. Assim, das equações A.47, podemos definir o *parâmetro de intensidade do campo ligante* Dq [35, 61] como

$$1Dq_{oct} = -\frac{A_{40}}{14\sqrt{\pi}} r^{-4} \quad (\text{A.48})$$

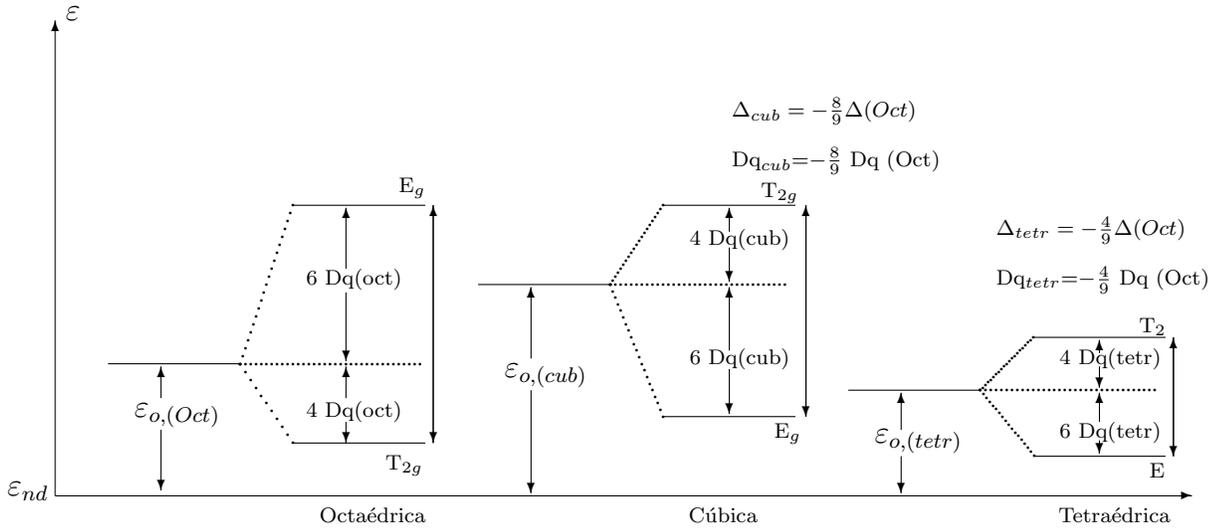


Figura A.2: Esquema dos termos para um sistema d^1 num campo eletrostático de cargas pontuais, com $\Delta \equiv 10 Dq$ [61].

onde para o caso de seis cargas puntiformes

$$1Dq_{oct} = -\frac{1}{6R^5}er^4 \quad (A.49)$$

ainda, este parâmetro é positivo.

Para o complexo de íons d^1 , com estrutura octaédrica, teremos

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{oct}(E_g) &= \varepsilon_{o,oct} + 6Dq_{oct} \\ \Delta\varepsilon_{oct}(T_{2g}) &= \varepsilon_{o,oct} - 4Dq_{oct} \end{aligned} \quad (A.50)$$

A separação entre os termos E_g e T_{2g} é de $\Delta \equiv 10 Dq_{oct}$, ou seja

$$\Delta = \Delta\varepsilon(E_g) - \Delta\varepsilon(T_{2g}) = 10Dq_{oct} \quad (A.51)$$

mas, uma vez que $Dq_{oct} \geq 0$, implica que o termo T_{2g} encontra-se embaixo de E_g , e portanto, será energeticamente mais estável, assim como, representará o estado fundamental do sistema.

Uma relação mais completa entre os níveis de energia E_g e T_{2g} pode ser obtida da seguinte forma: suponha que o íon tenha, não um elétron, mas dez então, cada um dos cinco orbitais estará completamente preenchido com dois elétrons tendo spins antiparalelos. Tal configuração d^{10} tem uma distribuição de carga esfericamente simétrica.

A diferença de energia causada pela interação entre a distribuição de carga octaédrica dos ligantes sobre os dez elétrons d será de $10 \varepsilon_o$, isto é,

$$4\Delta\varepsilon(E_g) + 6\Delta\varepsilon(T_{2g}) = 10\varepsilon_o \quad (\text{A.52})$$

chamado de *teorema do centro de gravidade* [61].

A.1.3.2 Estrutura cúbica

Para um sistema de oito cargas pontuais nos vértices do cubo teremos, num grupo de simetrias O_h , o potencial [61] dos ligantes do tipo

$$V_{cub} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} a_o Y_0^0 - \frac{14}{3\sqrt{\pi}} a_4 r^4 [Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y^{-4}_4)] \quad (\text{A.53})$$

onde os valores de a_o e a_4 foram definidas na equação A.26.

Os valores de A_{00} e A_{40} para este sistema cúbico, estão dados por [61]

$$\begin{aligned} A_{00}^{cub} &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} a_o \\ A_{40}^{cub} &= -\frac{14}{3\sqrt{\pi}} a_4 \end{aligned} \quad (\text{A.54})$$

Portanto, comparando as valores da equação A.24 com as A.54, teremos uma relação entre a simetria cúbica e octaédrica do tipo

$$\begin{aligned} A_{00}^{cub} &= \frac{4}{3} A_{00}^{oct}, \\ A_{40}^{cub} &= -\frac{8}{9} A_{40}^{oct} \end{aligned} \quad (\text{A.55})$$

que pegando a segunda equação de A.54 temos que

$$\frac{A_{00}^{cub}}{14\sqrt{\pi}} r^4 = \frac{8}{9} Dq(oct) \quad (\text{A.56})$$

o que dará as energias de perturbação do sistema do íon com oito ligantes na simetria cúbica em relação com a simetria octaédrica, isto é

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{cub}(E_g) &= \varepsilon_{o,cub} - 6\frac{8}{9} Dq(oct) \\ \Delta\varepsilon_{cub}(T_{2g}) &= \varepsilon_{o,cub} + 4\frac{8}{9} Dq(oct) \end{aligned} \quad (\text{A.57})$$

Daqui concluímos que o termo E_g é o estado fundamental do sistema e que o termo T_{2g} é um estado excitado já que $Dq_{oct} \geq 0$. A inversão do termo é associada à transição

do sistema octaédrica ao sistema com simetria cúbica. Ainda, a separação entre os termos é de um fator de $\frac{8}{9}$ menor do que no sistema octaédrico. $\varepsilon_{o,cub}$ é, no entanto, um fator de $\frac{4}{3}$ maior que $\varepsilon_{o,oct}$. Esta relações são esquematizadas na figura A.2.

Podemos estabelecer, então, a seguinte expressão

$$\Delta(cub) = 10D_{q_{cub}} = -\frac{8}{9}\Delta(oct) = -10 \times \frac{8}{9}D_{q_{oct}}$$

A.1.3.3 Campo ligante com simetria tetraédrica

De acordo com a representação irredutível do grupo de simetrias T_d [61] para $\ell = 2$ o estado D, com degenerescência orbital cinco, se desdobra em um estado duplamente degenerado E e em outro estado triplamente degenerado T_2

$$D \rightarrow E + T_2$$

Resolvendo a *hamiltoniana* de íon livre, tem-se as mesmas funções de estado φ para os termos E e T_2 que as obtidas no grupo de simetria O_h , equações A.35 e A.36, ou seja,

$$\begin{aligned} E &= \begin{cases} \psi_1 = \Psi_{3,2,0} \\ \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{3,2,2} + \Psi_{3,2,-2}] \end{cases} \\ T_2 &= \begin{cases} \psi_3 = \Psi_{3,2,-1} \\ \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{3,2,2} - \Psi_{3,2,-2}] \\ \psi_5 = -\Psi_{3,2,1} \end{cases} \end{aligned} \tag{A.58}$$

Este resultado nos leva a concluir que, também neste caso, os autovalores do determinante secular, derivado pela base φ das funções A.58, podem ser completamente diagonalizadas, tendo as raízes

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{tetr}(E) &= \hat{H}_{11} = \hat{H}_{22} \\ \Delta\varepsilon_{tetr}(T_2) &= \hat{H}_{33} = \hat{H}_{44} = \hat{H}_{55} \end{aligned}$$

onde

$$\hat{H}_{ii} = - \int \varphi_i^* V_{T_d} \varphi_i d\tau$$

Supondo agora que o sistema dos ligantes consiste de quatro ligandos idênticos, localizados nos vértices de um tetraedro regular, o potencial do campo ligante será expresso

como [61]

$$V_{tetr} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} a_o Y_0^0 - \frac{7}{3\sqrt{\pi}} a_4 r^4 [Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_{-4}^4)] \quad (\text{A.59})$$

isto é, o potencial V_{tetr} só difere do potencial octaédrico nos coeficientes dos harmônicos esféricos

$$\begin{aligned} A_{00}^{tetr} &= \frac{2}{3} \cdot A_{00}^{oct}, \\ A_{40}^{tetr} &= -\frac{4}{9} \cdot A_{40}^{oct} \end{aligned} \quad (\text{A.60})$$

Portanto, isto nos permite usar os resultados A.43 e A.46 obtidos no grupo O_h dos termos E_g e T_{2g} , assim como A.44, para achar as energias dos termos E e T_2 , respectivamente, fazendo as mudanças pertinentes das relações A.60. Assim obtêm-se

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{tetr}(E) &= \varepsilon_{o,tetr} - 6\frac{4}{9}Dq_{oct} \\ \Delta\varepsilon_{tetr}(T_2) &= \varepsilon_{o,tetr} + 4\frac{4}{9}Dq_{oct} \end{aligned} \quad (\text{A.61})$$

isto é, que o termo de energia fundamental será o termo E e o termo T_2 , o excitado. Portanto, a ordem energética dos termos num sistema tetraédrico é o inverso da energia do sistema octaédrico, mas é a mesma que para um sistema com estrutura cúbica. A diferença de energia entre E e T_2 , para uma estrutura tetraédrica, resulta ser a metade da diferença entre os termos E_g e T_{2g} na simetria cúbica. No entanto, esta diferença entre E e T_2 , em relação a E_g e T_{2g} na estrutura octaédrica, é $\frac{4}{9}$ menor. Ou seja que

$$\Delta_{\text{octaédrica}} : \Delta_{\text{cúbica}} : \Delta_{\text{tetraédrica}} \rightsquigarrow 1 : -\frac{8}{9} : -\frac{4}{9} \quad (\text{A.62})$$

e os termos de energia $\varepsilon_{o,tetr}$ ficam relacionados como

$$\varepsilon_{o,tetr} = \frac{1}{2}\varepsilon_{o,cub} = \frac{2}{3}\varepsilon_{o,oct} \quad (\text{A.63})$$

A.1.4 Sistemas d^N

Para um sistema onde o íon do metal de transição tem na última camada eletrônica N elétrons, e de acordo com a teoria de campo ligante, a *hamiltoniana* A.10 será aplicável. Mas, pela mesma razão já considerada antes, o acoplamento spin-órbita para íons 3d será desprezado. Tem-se, assim a seguinte equação de estado

$$\hat{H} = \hat{H}_o^* + \hat{H}_{el} + \hat{H}_{cris}^* \quad (\text{A.64})$$

onde

$$\hat{H}_o^* = - \sum_i^N \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{Ze^2}{r_i} \right] \quad (\text{A.65})$$

$$\hat{H}_{el} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{A.66})$$

$$\hat{H}_{cris}^* = - \sum_i^N eV(r_i) \quad (\text{A.67})$$

Como pode ser previsto, os autoestados ψ de \hat{H}_o^* estão resolvidos por

$$\hat{H}_o^* \psi = E_o^* \psi \quad (\text{A.68})$$

Estas autofunções ψ são obtidas através dos produtos antisimetrisados das funções de onda de um elétron d individual. Os termos restantes da *hamiltoniana* são considerados como o potencial de perturbação. Ou seja,

$$\hat{H}_p = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{(cris)}^* \quad (\text{A.69})$$

e os cálculos são realizados na base dos autoestados ψ , ou em geral, no conjunto de combinações lineares dos ψ . As funções desse conjunto são denominadas de Θ_k , com $k=1,2,\dots,\eta$, onde η é o grau de degenerescência. A energia de perturbação gerada por H_p é obtida a partir das raízes do determinante

$$Det[\hat{H}_{rs}^p - \delta_{rs} \Delta E] = 0 \quad \text{onde} \quad \hat{H}_{rs}^p = \langle \Theta_r | \hat{H}_p | \Theta_s \rangle \quad (\text{A.70})$$

Como já foi descrito antes, a relação entre os potenciais de repulsão Coulombiana e de campo ligante, determinarão o tipo de interação presente, ou seja, isto determinará se a interação vai ser de campo ligante forte ou fraco.

No caso do campo ligante fraco o problema pode ser resolvido em duas etapas: considerando a energia da repulsão eletrônica como perturbação, que é muito maior do que a do campo ligante ou estudar a maneira como o campo ligante fraco afeta os termos de energia resultantes, que é o que interessa neste trabalho.

Nesta etapa será estudado como o campo ligante afeta os termos de energia, isto é, vamos aplicar a *hamiltoniana* de campo ligante sobre as funções do termo $L^{(2S+1)}$ (até agora livres). Para o cálculo da energia é necessário resolver o determinante

$$Det[\hat{H}_{rs}^{lig} - \delta_{rs} \Delta E_{lig}] = 0 \quad (\text{A.71})$$

onde Θ_r pode ser tanto funções $\psi(L, M_L, S, M_S)$ quanto do conjunto das combinações lineares das $(2S+1)(2L+1)$ de autoestados ψ .

Novamente, a solução do problema pode ser simplificada pela aplicação de argumentos de simetria. Para isso, lembremos que as funções $\psi(L, M_L, S, M_S)$ são constituídas de somas de produtos de funções de onda de um elétron d individual.

A.1.5 Íon d^2 em campo ligante fraco com simetria O_h

Já está bem estabelecido pela teoria [61, 62] que a configuração d^2 desdobra-se sob a ação do campo ligante como indicado na tabela A.1.5.

Tabela A.3: *Desdobramento dos termos num campo ligante fraco de uma estrutura d^2*

Termos de energia de um íon d^2	
Ion livre	Dentro de um campo ligante
1S	$^1A_{1g}$
1D	$^1E_g + ^1T_{2g}$
1G	$^1A_{1g} + ^1E_g + ^1T_{1g} + ^1T_{2g}$
3P	$^3T_{1g}$
3F	$^3A_{2g} + ^3T_{1g} + ^3T_{2g}$

Para calcularmos a magnitude das energias devemos resolver o determinante A.71. Como as funções $\psi(L, M_L, S, M_S)$ têm as mesmas propriedades de transformação dos harmônicos esféricos, podemos considerar aquelas funções para Ψ já trabalhadas nesta secção.

A.1.5.1 Termo 1S

Este termo é orbitalmente não degenerado e só contém o termo fundamental $^1A_{1g}$. Segundo a representação de harmônicos esféricos [61] a função associada com este termo é o Y_0^0 e logo

$$\Theta(^1A_{1g}) = \psi(0, 0, 0, 0) \quad (\text{A.72})$$

As relações entre $\psi(L, M_L, S, M_S)$ e os produtos anti-simétricos Θ para um sistema

d^2 , são dadas por [61]

$$\Theta(^1A_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{5}}[\Phi(2^+, -2^-) - \Phi(2^-, -2^+) - \Phi(1^+, -1^-) + \Phi(1^-, -1^+) + \Phi(0^+, 0^-)] \quad (\text{A.73})$$

Como o termo 1S , bem como sua representação $^1A_{1g}$ não são degenerados, segue-se que o determinante A.71 é de primeiro grau e só tem como raiz a expressão

$$\Delta\varepsilon_{lig}(^1A_{1g}) = \langle \Theta(S') | \hat{H}_{lig} | \Theta(S') \rangle \quad (\text{A.74})$$

O operador \hat{H}_{lig} é uma soma de operadores de elétrons individuais $\hat{H}_{lig} = V(\vec{r}_1) + V(\vec{r}_2)$, de forma que as integrais de produtos que aparecem nos elementos de matriz podem ser reduzidas a integrais de cada elétron individual. Pode-se provar [61] que

$$\langle \psi(m_1, m_2) | H_{lig} | \psi(m_3, m_4) \rangle = S_{m_1 m_3} \langle \psi(M_1 | V_1 | \psi(M_3) \rangle + S_{m_2 m_4} \langle \psi(M_2 | V_1 | \psi(M_4) \rangle . \quad (\text{A.75})$$

Utilizando esta expressão e lembrando-se que as funções de spin também são normalizadas, teremos

$$\Delta\varepsilon_{lig}(^1A_{1g}) = \frac{2}{5}[\langle 2|V|2 \rangle + \langle -2|V|-2 \rangle + \langle 1|V|1 \rangle + \langle -1|V|-1 \rangle + \langle 0|V|0 \rangle] \quad (\text{A.76})$$

Como o potencial comuta com as funções ψ_{nlm} e pela propriedade

$$\psi_{nlm}^* = \psi_{n\ell-m}$$

então

$$\langle m|V|m \rangle = \int \psi_{nlm}^* V \psi_{nlm} d\tau$$

o que implica que

$$\langle m|V|m \rangle = \langle -m|V|-m \rangle$$

Assim a energia do termo $^1S(^1A_{1g})$ será

$$\Delta\varepsilon_{lig}(^1A_{1g}) = \frac{2}{5}[2 \langle 2|V|2 \rangle + 2 \langle 1|V|1 \rangle + \langle 0|V|0 \rangle] \quad (\text{A.77})$$

Calculando cada uma destas integrais para a simetria O_h ($V = -eV_{oct}$) implica que

$$\langle 2|V|2 \rangle = (-e) \int \psi_{n22}^* V_{oct} \psi_{n22} d\tau \quad (\text{A.78})$$

$$\langle 2|V|2 \rangle = -\frac{eA_{00}}{2\sqrt{\pi}} - \frac{eA_{40}r^4}{14\sqrt{\pi}} \quad (\text{A.79})$$

De acordo com as definições de ε_o (A.44) e Dq (A.48) octaédricas, teremos

$$\langle 2|V|2 \rangle = \varepsilon_o + Dq \quad (\text{A.80})$$

O resultado das outras integrais são calculadas de maneira análoga, tendo-se

$$\begin{aligned} \langle 1|V|1 \rangle &= \varepsilon_o - 4Dq \\ \langle 0|V|0 \rangle &= \varepsilon_o + 6Dq \end{aligned} \quad (\text{A.81})$$

por último obtemos

$$\Delta\varepsilon_{lig}(^1A_{1g}) = \frac{2}{5}[2(\varepsilon_o + Dq) + 2(\varepsilon_o - 4Dq) + \varepsilon_o + 6Dq] \quad (\text{A.82})$$

ou seja,

$$\Delta\varepsilon_{lig}(^1A_{1g}) = 2\varepsilon_o \quad (\text{A.83})$$

A.1.5.2 Termo 1D

Como foi visto na tabela A.1.5, este termo desdobra-se em $^1E_g + ^1T_{2g}$. Resolvendo as funções Θ em termos de ψ , e usando o desenvolvimento para esta configuração [61] conclui-se que para o termo 1E_g há duas funções de estado Θ

$$\begin{aligned} \Theta_1(^1E_g|1D) &= \psi(2, 0, 0, 0) \\ \Theta_2(^1E_g|1D) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(2, 2, 0, 0) + \psi(2, -2, 0, 0)] \end{aligned} \quad (\text{A.84})$$

e que para o termo $^1T_{2g}$ há três funções de estado

$$\begin{aligned} \Theta_3(^1T_{2g}|1D) &= \psi(2, -1, 0, 0) \\ \Theta_4(^1T_{2g}|1D) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(2, 2, 0, 0) - \psi(2, -2, 0, 0)] \\ \Theta_5(^1T_{2g}|1D) &= \psi(2, 1, 0, 0) \end{aligned} \quad (\text{A.85})$$

A energia de perturbação que o termo 1D experimenta sob a ação do campo ligante é obtida ao se resolver o problema secular com as cinco funções Θ recém definidas. O determinante ficará então na forma

$$\begin{array}{c} \Theta_1(^1E_g|1D) \\ \Theta_2(^1E_g|1D) \\ \Theta_3(^1T_{2g}|1D) \\ \Theta_4(^1T_{2g}|1D) \\ \Theta_5(^1T_{2g}|1D) \end{array} \begin{array}{c|c|ccc} x_{11} & x_{12} & 0 & 0 & 0 \\ x_{21} & x_{22} & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & x_{33} & x_{34} & x_{35} \\ 0 & 0 & x_{43} & x_{44} & x_{45} \\ 0 & 0 & x_{53} & x_{54} & x_{55} \end{array} = 0. \quad (\text{A.86})$$

Também de acordo com o teorema 2b [61] que estabelece

$$\langle \psi_i^A | \hat{H} | \psi_i^B \rangle = \langle \psi_j^A | \hat{H} | \psi_j^B \rangle \quad (\text{A.87})$$

os elementos da diagonal de A.86 devem ser iguais, ou seja,

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{lig}(^1E_g) &= \langle \Theta_1(^1E_g) | H_{lig} | \Theta_1(^1E_g) \rangle \\ &= \langle \Theta_2(^1E_g) | H_{lig} | \Theta_2(^1E_g) \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.88})$$

e

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{lig}(^1T_{2g}) &= \langle \Theta_3(^1T_{2g}) | H_{lig} | \Theta_3(^1T_{2g}) \rangle \\ &= \langle \Theta_4(^1T_{2g}) | H_{lig} | \Theta_4(^1T_{2g}) \rangle \\ &= \langle \Theta_5(^1T_{2g}) | H_{lig} | \Theta_5(^1T_{2g}) \rangle . \end{aligned} \quad (\text{A.89})$$

Resolvendo as integrais envolvidas com as funções de estado Θ , dadas nas equações anteriores, deve-se chegar aos seguintes resultados das energias

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{lig}(^1E_g) &= 2\varepsilon_o + \frac{24}{7}Dq \\ \Delta\varepsilon_{lig}(^1T_{2g}) &= 2\varepsilon_o - \frac{16}{7}Dq \end{aligned} \quad (\text{A.90})$$

Os outros termos da tabela A.1.5, ou seja, os termos 1G , 3P e 3F , resolvem-se analogamente.

A.1.5.3 Termo 1G

Na presença do campo ligante, as energias obtidas da diagonalização da *hamiltoniana* serão

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{lig}(^1A_{1g}) &= 2\varepsilon_o + 4Dq \\ \Delta\varepsilon_{lig}(^1E_g) &= 2\varepsilon_o + \frac{4}{7}Dq \\ \Delta\varepsilon_{lig}(^1T_{1g}) &= 2\varepsilon_o + 2Dq \\ \Delta\varepsilon_{lig}(^1T_{2g}) &= 2\varepsilon_o - \frac{26}{7}Dq \end{aligned} \quad (\text{A.91})$$

A.1.5.4 Termo 3P

Este termo desdobra-se apenas em $^3T_{1g}$ que terá uma energia de

$$\Delta\varepsilon_{lig}(^3T_{1g}) = 2\varepsilon_o \quad (\text{A.92})$$

A.1.5.5 Termo 3F

Este termo desdobra-se em ${}^3A_{2g}$ ${}^3T_{1g}$ e ${}^3T_{2g}$ terá as energias

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{lig}({}^3A_{2g}) &= 2\varepsilon_o + 12Dq \\ \Delta\varepsilon_{lig}({}^3T_{1g}) &= 2\varepsilon_o - 6Dq \\ \Delta\varepsilon_{lig}({}^3T_{2g}) &= 2\varepsilon_o + 2Dq \end{aligned} \tag{A.93}$$

O diagrama das energias para este sistema de elétrons, numa ligação octaédrica, é mostrado na figura A.3 cujo resultado foi publicado por Yukito Tanabe e Satoru Sugano em 1954 [35] e estudada por outros autores como Hans L. Schläfer e Günter Gliemann [61]. Nota-se que na figura A.3 o termo 3F é o termo fundamental quando só há o desdobramento dos termos de energia numa interação puramente eletrônica, o que já está bem estabelecido [61].

Tabela A.4: Termos do estado base para a configuração d^n [59].

Configuração	Regras de seleção em alto spin $m_\ell=2,1,0,-1,-2$	M_L	M_S	Termos do estado base
d^1	$\uparrow \quad \square \quad \square \quad \square \quad \square$	2	$\frac{1}{2}$	2D
d^2	$\uparrow \quad \uparrow \quad \square \quad \square \quad \square$	3	1	3F
d^3	$\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \square \quad \square$	3	$1\frac{1}{2}$	4F
d^4	$\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \square$	2	2	5D
d^5	$\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$	0	$2\frac{1}{2}$	6S
d^6	$\uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$	2	2	5D
d^7	$\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \square \quad \square$	3	$1\frac{1}{2}$	4F
d^8	$\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \square$	3	1	3F
d^9	$\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow$	2	$\frac{1}{2}$	2D

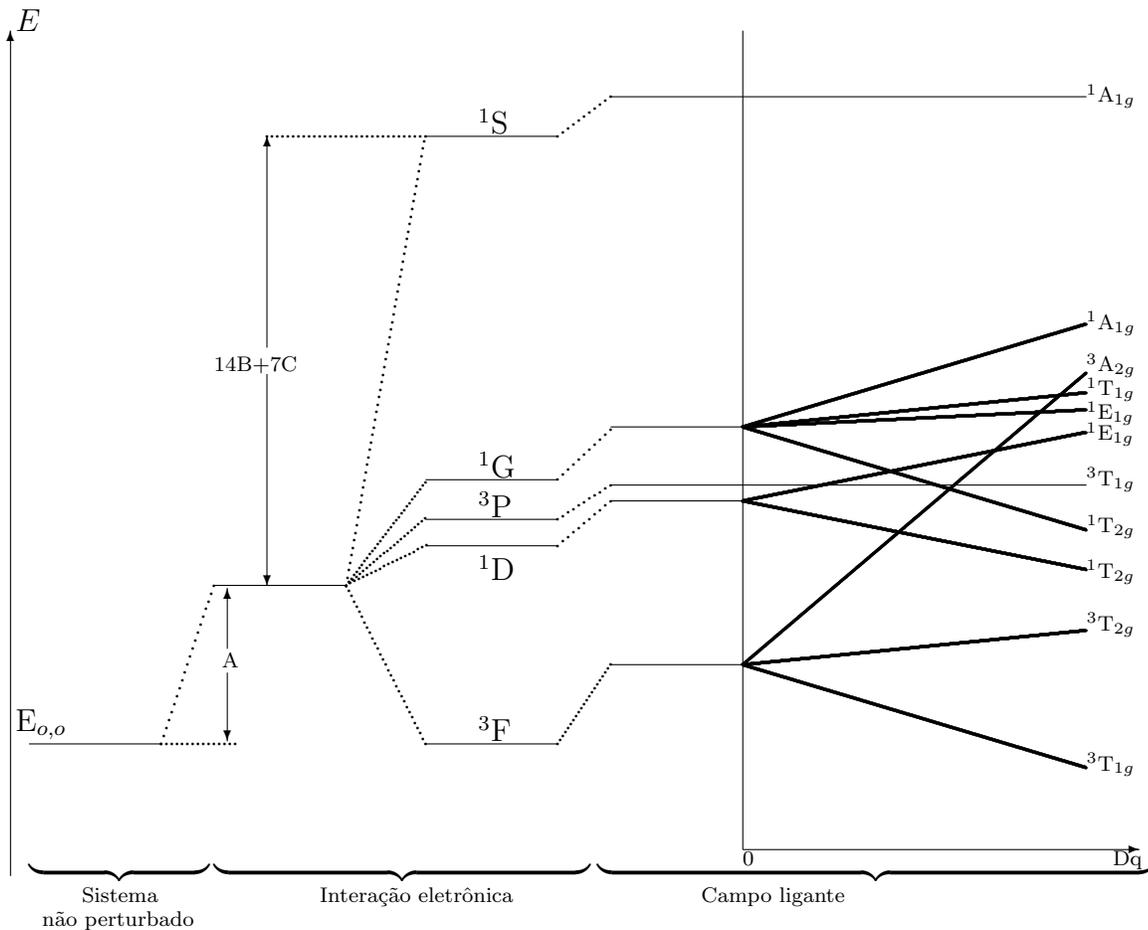


Figura A.3: Diagrama de desdobramento dos termos do sistema d^2 numa estrutura octaédrica para o caso de campo ligante fraco, $C/B = 4$ [61].

A.1.6 Campo ligante forte como perturbação

Este caso de campo forte [61, 59] surge quando a energia de interação Coulombiana é pequena em comparação com a interação entre os elétrons e o campo ligante. Como anteriormente, analisaremos este caso em duas etapas, no entanto a ordem dos procedimentos é exatamente o inverso. Em primeiro lugar, devem-se determinar os termos de energia de um sistema de elétrons "d" em um complexo que não experimenta nenhuma perturbação, e em segundo lugar, deve-se obter informação sobre as mudanças desses níveis de energia quando se aplica tal perturbação.

Na configuração de íon livre, os termos de energia se dividem pela repulsão inte-

reletrônica, os quais são tratados como perturbações na consideração de campo ligante fraco, ainda que este campo também de origem ao desdobramento dos termos do íon. Tais termos, para a estequiometria octaédrica ou tetraédrica [59], são chamados de termos de campo cúbico para distinguí-los daqueles dos de um íon livre.

O método para encontrar quais são os termos que surgem da configuração de campo ligante forte assemelha-se àquele empregado para determinar os termos que surgem numa configuração de íon livre de elétrons d^n . Para estudar configurações de elétrons d , numa aproximação de campo ligante forte, deve-se seguir uma metodologia que implique em verificar se os termos que surgem de uma dada configuração são conhecidos. Se os conhecemos, então os novos termos devem ser representados na mesma nomenclatura da representação irreduzível aceita, pelo qual esta poderá ser descomposta em produtos diretos da mesma nomenclatura usada nos termos iniciais, isto porque estamos aceitando a validade da teoria de grupos [59].

Agora, na consideração de somente um elétron "d", não há repulsão intereletrônica, pelo que, a nomenclatura a ser utilizada num sistema d^1 deve ser a mesma que é utilizada para um elétron qualquer. Isto é, para os elétrons, tem-se que os níveis de energia são t_{2g} e e_g e, para um sistema d^1 , numa simetria O_h , tem-se os termos respectivos a T_{2g} e E_g , como já estudado atrás. Ainda assim, se existem n elétrons em t_{2g} e m em e_g , a configuração de campo ligante forte será

$$t_{2g}^n \cdot e_g^m.$$

Para o caso de dois elétrons, ambos estarão no orbital t_{2g} , no caso de energia mais baixa e a configuração do termo será t_{2g}^2 , Tabela A.5. Na excitação de um dos elétrons, na mais baixa energia, vai para um nível de energia imediato superior que leva à configuração excitada $t_{2g}^1 \cdot e_g^1$, portanto, a excitação de ambos os elétrons levará à configuração de mais alta energia e_g^2 .

Em um campo ligante forte, na estequiometria octaédrica, o preenchimento com os elétrons "d", ocupa-se primeiramente os seis orbitais t_{2g} e os outros quatro elétrons ocuparão os outros quatro orbitais e_g , Tabela A.5. Para a estequiometria tetraédrica os elétrons primeiro ocuparão os quatro orbitais e e em seguida os seis orbitais t_2 , Tabela A.6 [59].

Na tabela A.5 o conjunto de orbitais t_{2g} está representado por três quadrados, e

o conjunto e_g só por dois. A configuração excitada é obtida removendo-se um ou mais elétrons do conjunto t_{2g} e colocando-os em e_g .

Tabela A.5: Configurações e termos para sistemas d^n , na estequiometria octaédrica, num campo ligante forte [59].

Estequiometria octaédrica						
Configurações no estado fundamental						
		t_{2g}			e_g	
d^1	t_{2g}^1	↑				${}^2T_{2g}$
d^2	t_{2g}^2	↑	↑			${}^3T_{1g}$
d^3	t_{2g}^3	↑	↑	↑		${}^4A_{2g}$
d^4	t_{2g}^4	↑↓	↑	↑		${}^3T_{1g}$
d^5	t_{2g}^5	↑↓	↑↓	↑		${}^2T_{2g}$
d^6	t_{2g}^6	↑↓	↑↓	↑↓		${}^1A_{1g}$
d^7	$t_{2g}^6 e_g^1$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	2E_g
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	${}^3A_{2g}$
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	2E_g

Para um sistema d^1 os termos de simetria em O_h são T_{2g} e E_g . Sabendo que a multiplicidade do termo do sistema é $(2S + 1)$, deve-se obter os termos ${}^2T_{2g}$ e 2E_g . Assim, para se obter o desdobramento de t_{2g}^2 deve-se tomar o produto direto entre T_{2g} (pertencente ao termo t_{2g}^2) e T_{2g} (que representa o termo de um íon extra). De acordo com a teoria de grupos [59], o produto direto entre estes dois elementos é

$$t_{2g}^2 \implies T_{2g} \times T_{2g} = T_{1g} + T_{2g} + E_g + A_{1g} \quad (\text{A.94})$$

Similarmente

$$\begin{aligned} t_{2g}^1 \cdot e_g^1 &\implies T_{2g} \times E_g = T_{1g} + T_{2g} \\ e_g^2 &\implies E_g \times E_g = A_{1g} + A_{2g} + E_g \end{aligned} \quad (\text{A.95})$$

Para analisar-se a questão da multiplicidade recorre-se às tabelas A.5 e A.6. Por exemplo, cada um dos três orbitais representados por t_{2g} conseguem ser ocupados por dois elétrons e devido à multiplicidade do spin, estes três orbitais poderão ser ocupados, então, em 15 maneiras diferentes. Existem portanto 15 funções de onda para t_{2g}^2 . Mas, cada termo orbital T têm degenerescência três, enquanto que o termo E é duplamente degenerado e, por último, o termo A não é degenerado.

Tabela A.6: Configurações e termos para sistemas d^n , em estequiometria tetraédrica, num campo ligante forte [59].

Estequiometria tetraédrica						
Configurações no estado fundamental						
		e		t_2		
d^1	e^1	↑				2E
d^2	e^2	↑	↑			3A_2
d^3	e^3	↑↓	↑			2E
d^4	e^4	↑↓	↑↓			1A_1
d^5	$e^4t_2^1$	↑↓	↑↓	↑		2T_2
d^6	$e^4t_2^2$	↑↓	↑↓	↑	↑	${}^3T_{1g}$
d^7	$e^4t_2^3$	↑↓	↑↓	↑	↑	4A_2
d^8	$e^4t_2^4$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	3T_1
d^9	$e^4t_2^5 \cdot e^3$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	2T_2

Com dois elétrons d , pode-se ter somente multiplicidade de um ou três. Se as multiplicidades dos termos t_{2g}^2 são a, b, c e d , têm-se então

$${}^aT_{2g} + {}^bT_{1g} + {}^cE_g + {}^dA_{1g} \tag{A.96}$$

onde $a, b, c, d = 1$ ou 3 . Dessa forma, pode-se escrever

$$3a + 3b + 2c + d = 15 \tag{A.97}$$

A expressão A.97 indica o fato de que as 15 funções de onda do termo t_{2g}^2 estão comprimidas na soma dos produtos das degenerescências dos momentos orbitais e de spin dos termos individuais. A relação só pode ser satisfeita se $c = d = 1$ e uma das outras duas constantes a ou b , tenha valor três enquanto a outra valor um. Isto implica em que um dos termos T seja um tripleto e os outros três termos T sejam singletos. A partir dessas informações prévias suportadas bibliograficamente [59] tem-se

$$t_{2g}^2 \rightarrow {}^3T_{1g} + {}^1T_{2g} + {}^1E_g + {}^1A_{1g}$$

Para a configuração $t_{2g}^1 \cdot e_g$ é possível escrever vinte e quatro funções de onda, pois para cada uma das seis maneiras de colocar um elétron no conjunto de orbitais t_{2g} existem

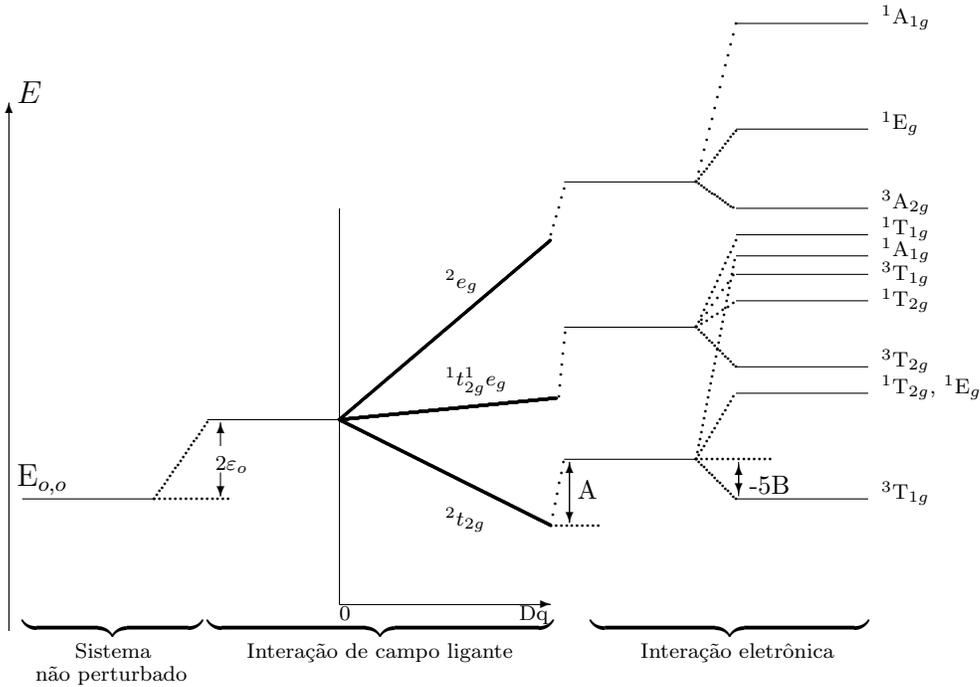


Figura A.4: Diagrama de desdobramento dos termos de energia para um sistema d^2 num tratamento de campo ligante forte em simetria octaédrica [35].

quatro modos de colocar um elétron em e_g . Por isso, se a e b são as multiplicidades dos termos T_{1g} e T_{2g} , deve haver

$${}^a T_{1g} + {}^b T_{2g} = 24$$

o que se satisfaz, por exemplo, com $a = b = 4$. Mas este resultado é inaceitável já que foi estabelecido que a e b somente poderiam valer três ou um. A interpretação colocada para este fato é que há termos T_{1g} e T_{2g} com $a = b = 3$ e com $a = b = 1$. Porém,

$$t_{2g}^1 \cdot e_g^1 \rightarrow {}^3 T_{1g} + {}^3 T_{2g} + {}^1 T_g + {}^1 T_{2g}$$

Localiza-se dois elétrons nos dois orbitais que representam aos termos e_g que podem ser preenchidos de seis modos diferentes, isto é

$${}^a E_g + {}^b A_{1g} + {}^c A_{2g} = 6$$

Para isto ser válido deve-se ter $a = 1$ e um dos valores de b ou c igual a três e o outro deverá ser igual a um, o que é verdadeiro quando o termo A_{2g} é um tripleto. Portanto,

$$e_g^2 \rightarrow {}^3 A_{2g} + {}^1 E_g + {}^1 A_{1g}$$

Nesta secção considerou-se a configuração d^2 em campo ligante forte. O número total de funções de onda é

$$15 + 24 + 6 = 45$$

Por último, a figura A.4 indica o diagrama de termos para um sistema d^2 num campo ligante forte com simetria O_h . Estes cálculos e esta figura foram obtidos por Yukito Tanabe e Satoru Sugano [35]

A.1.7 Diagramas de Tanabe e Sugano

Muitas informações importantes relativas aos espectros ópticos dos metais de transição estão contidas nos chamados diagramas de Tanabe-Sugano [35, 59]. Estes diagramas originaram-se da diagonalização das matrizes que foram obtidas através de cálculos complexos, empregando-se métodos de campo ligante forte e considerando apenas interação de configuração (o que até agora foi apresentado de forma qualitativa). As matrizes resolvidas por Tanabe e Sugano estão apresentadas nas tabelas A.9 e A.10. Não obstante, essas matrizes são hermiteanas e simétricas em relação à diagonal principal.

Tabela A.7: *Diferentes notações utilizadas na literatura para definir termos de energia.*

Notação					
Mulliken	A_1	A_2	E	T_1	T_2
Tanabe-Sugano	A_1	A_2	E	F_1	F_2
Bethe	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5

Os termos do íon livre são colocados entre parêntese depois de cada representação irreduzível $(2S+1)\Gamma_i$. As notações utilizadas diferem entre autores, mas para passar de uma para outra a tabela A.7 será considerada.

Para os orbitais também pode haver algumas variações de notação como

$$d\varepsilon = t_{2g}$$

$$d\gamma = e_g$$

Um deslocamento igual a $A + 2\varepsilon_o$ foi omitido nos elementos diagonais da matriz, para permitir que o nível fundamental do sistema coincida com a abscissa do diagrama.

Pode se notar que estas matrizes são dadas em função dos parâmetros de Racah B e C, de modo que para resolvê-las é necessário dividí-las por B e a energia assim encontrada é normalizada em relação a B. Mesmo assim, restarão dentro da matriz elementos

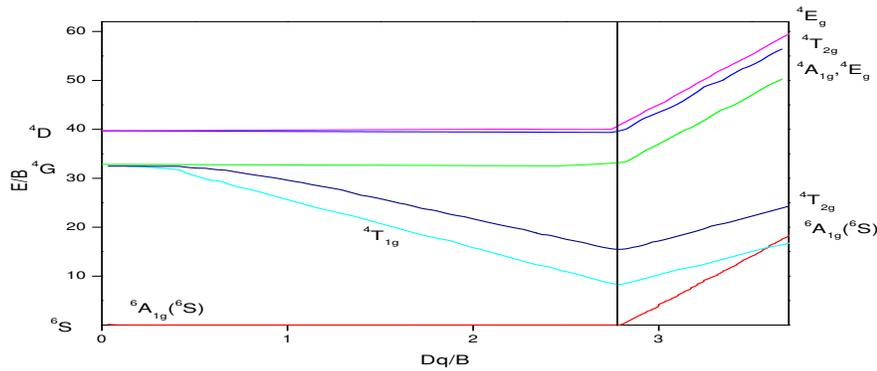


Figura A.5: Diagrama de energia de Tanabe e Sugano para íons $3d^5$, com $C/B = 4.48$ publicados em 1954 [35].

dependentes da razão entre C/B . Mas isto não acarreta problema uma vez que para os íons livres do grupo de transição esta razão é praticamente constante $\cong 4.5$, como mostra a tabela A.8. A notação nesta tabela é tal que I denota o átomo neutro, $Cr^{II}=Cr^{+2}$, $Fe^{III}=Fe^{+3}$, etc.

Tabela A.8: Valores de B , C e C/B para os diferentes metais de transição descritos por Tanabe e Sugano [35].

Íons(III)	B	C	C/B	Íons(IV)	B	C	C/B
Ti	694,6	2910,4	4,190				
V	755,4	3257,2	4,312	V	861,6	3814,9	4,428
Cr	810	3565	4,401	Cr	918	4132,7	4,502
Mn	860	3850	4,477	Mn	965	4450	4,611
Fe	917	4040	4,406	Fe	1015	4800	4,729
Co	971	4497	4,633	Co	1065	5120	4,808
Ni	1080	4850	4,709	Ni	1115	5450	4,888

Assim, para complexos de um dado íon, o valor de C/B é tomado do íon livre mesmo que os valores de B e C possam variar em relação aos originais.

A figura A.5 mostra o diagrama de energia, em termos de Dq/B contra E/B , de um sistema $3d^5$. As linhas pontilhadas na faixa $Dq/B > 2$ são níveis de energia calculados com a aproximação do campo ligante forte [35]. Alguns dos níveis de energia de íon livre $3d^5$ são mostrados no eixo esquerdo do diagrama e no direito são os níveis de energia desdobrados pelo campo ligante.

Tabela A.9: Matrizes do hamiltoniano resolvido por Tanabe e Sugano em 1954 [35] para um íon d^5 (parte 1/2).

${}^2F_{2g}$ (a^2F , b^2F , a^2G , b^2G , 2H , 2I , a^2D , b^2D , c^2D)										
$d\epsilon^5$	$-20Dq+20B+10C$	$3\sqrt{6}B$	$\sqrt{6}B$	0	$-2\sqrt{3}B$	$4B+2C$	$2B$	0	0	0
$d\epsilon^4({}^3F_{1g})d\gamma$	$-10Dq-8B+9C$	$3B$	$\frac{\sqrt{6}}{2}B$	$\frac{\sqrt{6}}{2}B$	$-\frac{3\sqrt{2}}{2}B$	$\frac{3\sqrt{6}}{2}B$	$\frac{3\sqrt{6}}{2}B$	0	$4B+C$	0
$d\epsilon^4({}^1F_{2g})d\gamma$	$-10Dq-18B+9C$	$3\sqrt{6}B$	$\frac{3\sqrt{6}}{2}B$	$\frac{3\sqrt{6}}{2}B$	$-\frac{3\sqrt{2}}{2}B$	$\frac{5\sqrt{6}}{2}B$	$-\frac{5\sqrt{6}}{2}B$	C	0	0
$d\epsilon^3({}^2F_{1g}^3A_{2g})d\gamma^2$	$-16B+8C$	$2\sqrt{3}B$	0	0	0	0	0	$-\frac{3\sqrt{6}}{2}B$	$-\frac{\sqrt{6}}{2}B$	0
$d\epsilon^3({}^2F_{1g}^1E_g)d\gamma^2$	$-12B+8C$	$-10\sqrt{3}B$	0	0	0	0	0	$\frac{3\sqrt{2}}{2}B$	$\frac{3\sqrt{2}}{2}B$	$-2\sqrt{3}B$
$d\epsilon^3({}^2F_{2g}^1A_{1g})d\gamma^2$	$2B+12C$	0	0	0	0	0	0	$-\frac{5\sqrt{6}}{2}B$	$-\frac{3\sqrt{6}}{2}B$	$4B+2C$
$d\epsilon^3({}^2F_{2g}^1E_g)d\gamma^2$	$-6B+10C$	$-6B+10C$	0	0	0	0	0	$-\frac{5\sqrt{6}}{2}B$	$\frac{3\sqrt{6}}{2}B$	$-2B$
$d\epsilon^2({}^1F_{2g}^2E_g)d\gamma^2$	$10Dq-18B+9C$	$3B$	$3B$	0	0	0	0	$10Dq-18B+9C$	$3B$	$-\sqrt{6}B$
$d\epsilon^2({}^3F_{1g}^2E_g)d\gamma^3$	$10Dq-8B+9C$	$-\sqrt{6}B$	0	0	0	0	0	$10Dq-8B+9C$	$-\sqrt{6}B$	0
$d\epsilon d\gamma^4$	$20Dq-20B+10C$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
${}^2F_{1g}$ (2P , a^2F , b^2F , a^2G , b^2G , 2H , 2I)										
$d\epsilon^4({}^3F_{1g})d\gamma$	$-10Dq-22B+9C$	$-3B$	$-\frac{3\sqrt{2}}{2}B$	$\frac{3\sqrt{2}}{2}B$	$-\frac{3\sqrt{2}}{2}B$	$-\frac{3\sqrt{6}}{2}B$	0	C	0	0
$d\epsilon^4({}^1F_{2g})d\gamma$	$-10Dq-8B+9C$	$3\sqrt{2}B$	$\frac{3\sqrt{2}}{2}B$	$\frac{3\sqrt{2}}{2}B$	$\frac{15\sqrt{2}}{2}B$	$\frac{5\sqrt{6}}{2}B$	$4B+C$	0	0	0
$d\epsilon^3({}^2F_{1g}^1A_{1g})d\gamma^2$	$-4B+10C$	0	0	0	0	$10\sqrt{3}B$	$\frac{3\sqrt{2}}{2}B$	$-\frac{3\sqrt{2}}{2}B$	$-\frac{3\sqrt{2}}{2}B$	0
$d\epsilon^3({}^2F_{1g}^1E_g)d\gamma^2$	$-12B+8C$	0	0	0	0	0	0	$-\frac{3\sqrt{2}}{2}B$	$-\frac{3\sqrt{2}}{2}B$	0
$d\epsilon^3({}^2F_{2g}^3A_{2g})d\gamma^2$	$-10B+10C$	$2\sqrt{3}B$	0	0	0	0	0	$\frac{15\sqrt{2}}{2}B$	$-\frac{3\sqrt{2}}{2}B$	0
$d\epsilon^3({}^2F_{2g}^1E_g)d\gamma^2$	$-6B+10C$	0	0	0	0	0	0	$\frac{5\sqrt{6}}{2}B$	$-\frac{3\sqrt{6}}{2}B$	0
$d\epsilon^2({}^1F_{2g})d\gamma^3$	$10Dq-8B+9C$	$-3B$	0	0	0	0	0	$10Dq-8B+9C$	$-3B$	0
$d\epsilon^2({}^3F_{1g})d\gamma^3$	$10Dq-22B+9C$	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabela A.10: Matrizes do hamiltoniano resolvido por Tanabe e Sugano em 1954 [35] para um íon d^5 (parte 2/2).

2E_g (a^2D , b^2D , c^2D , a^2G , b^2G , 2H , 2I)							
$d\varepsilon^4({}^1A_{1g})d\gamma$	$-10Dq-4B+12C$	$10B$	$6B$	$6\sqrt{3}B$	$6\sqrt{2}B$	$-2B$	$4B+2C$
	$d\varepsilon^4({}^1E_g)d\gamma$	$-10Dq-13B+9C$	$-3B$	$3\sqrt{3}B$	0	$2B+C$	$2B$
		$d\varepsilon^3({}^2E_g^1A_{1g})d\gamma^2$	$-4B+10C$	0	0	$-3B$	$-6B$
			$d\varepsilon^3({}^2E_{1g}^3A_{2g})d\gamma^2$	$-16B+8C$	$-2\sqrt{3}B$	$-3\sqrt{3}B$	$6\sqrt{3}B$
				$d\varepsilon^3({}^2E_g^1E_g)d\gamma^2$	$-12B+8C$	0	$6\sqrt{2}B$
					$d\varepsilon^2({}^1E_g)d\gamma^3$	$10Dq-13B+9C$	$-10B$
						$d\varepsilon^2({}^1A_{1g})d\gamma^3$	$10Dq-4B+12C$
${}^2A_{1g}$ (2S , a^2G , b^2G , 2I)							
$d\varepsilon^4({}^1E_g)d\gamma$	$-10Dq-3B+9C$	$-3\sqrt{2}B$	0	$6B+C$			
	$d\varepsilon^3({}^2E_g^1E_g)d\gamma$	$-12B+8C$	$-4\sqrt{3}B$	$3\sqrt{2}B$			
		$d\varepsilon^3({}^4A_{2g}^3A_{2g})d\gamma^2$	$-19B+8C$	0			
			$d\varepsilon^2({}^1E_g)d\gamma^3$	$10Dq-3B+9C$			
${}^2A_{2g}$ (a^2F , b^2F , 2I)				${}^4F_{1g}$ (4P , 4F , 4G)			
$d\varepsilon^4({}^1E_g)d\gamma$	$-10Dq-23B+9C$	$3\sqrt{2}B$	$-2B+C$	$d\varepsilon^4({}^3F_{1g})d\gamma$	$-10Dq-25B+6C$	$-3\sqrt{2}B$	C
	$d\varepsilon^3({}^2E_g^1E_g)d\gamma^2$	$-12B+8C$	$-3\sqrt{2}B$		$d\varepsilon^3({}^2F_{2g}^3A_{2g})d\gamma^2$	$-16B+7C$	$-3\sqrt{2}B$
		$d\varepsilon^2({}^1E_g)d\gamma^3$	$10Dq-23B+9C$			$d\varepsilon^2({}^3F_{1g})d\gamma^3$	$10Dq-25B+6C$
${}^4F_{2g}$ (4F , 4G , 4D)				4E_g (4D , 4G)			
$d\varepsilon^4({}^3F_{1g})d\gamma$	$-10Dq-17B+6C$	$\sqrt{6}B$	$4B+C$	$d\varepsilon^3({}^2E_g^3A_{2g})d\gamma^2$	$-22B+5C$	$-2\sqrt{3}B$	
	$d\varepsilon^3({}^2F_{1g}^3A_{2g})d\gamma^2$	$-22B+5C$	$-\sqrt{6}B$		$d\varepsilon^3({}^4A_{2g}^1E_g)d\gamma^2$	$-21B+5C$	
		$d\varepsilon^2({}^3F_{1g})d\gamma^3$	$10Dq-17B+6C$				

${}^6A_{1g}({}^6S)$	$d\varepsilon^3({}^4A_{2g}^3A_{2g})d\gamma^2$	$-35B$
${}^4A_{1g}({}^4G)$	$d\varepsilon^3({}^4A_{2g}^3A_{2g})d\gamma^2$	$-25B+5C$
${}^4A_{2g}({}^4F)$	$d\varepsilon^3({}^4A_{2g}^1A_{1g})d\gamma^2$	$-13B+7C$

A.2 Campo cristalino na presença do \vec{H}

No caso de sistemas magnéticos, a presença do campo elétrico dos ligantes no sítio do íon magnético pode interferir na estrutura de seus níveis de energia.

A força relativa do campo cristalino [63] pode ser usada para classificar os materiais magnéticos em três grandes grupos que são de campo cristalino fraco, intermediário e forte, respectivamente:

- O *campo cristalino fraco* é considerado de intensidade menor que as interações spin-órbita. Geralmente é aplicado aos elétrons 4f na maioria dos compostos lantanídeos e o desdobramento, devido a este campo cristalino, é menor do que a distância entre os níveis dos multipletos de energia. Também, quando o desdobramento nas subcomponentes é pequeno, se comparado com kT do campo cristalino, este será suficientemente desprezível.
- O *campo cristalino intermediário* é mais fraco que as interações spin-spin e as interações órbita-órbita, as quais são da ordem de 10^4 a 10^5 cm^{-1} , mas mais forte que o acoplamento spin-órbita, da ordem de 10^2 cm^{-1} . Nos elementos 3d é aproximadamente da ordem de 10^3 cm^{-1} . A forma multipleta dos níveis de energia quase sempre permanece sem perturbação, no entanto, a ordem das componentes é obtida aplicando-se, primeiramente, a perturbação do campo cristalino, e depois, o desdobramento spin-órbita. O acoplamento de Russell-Saunders e as regras de Hund permanecem aplicáveis, mas \hat{J} deixa de ser um bom número quântico. Neste caso, o vetor \hat{L} precessionará ao redor do eixo do campo cristalino onde suas projeções, $M_L = L, L - 1, \dots, -L$, em as ambas direções, terão a mesma energia. No entanto, o spin não é afetado pelo campo cristalino e precessionará em torno do campo magnético produzido pelo campo externo e o acoplamento spin-órbita. Como consequência da mudança na quantização de \hat{L} pelo campo cristalino, a contribuição do momento magnético é mais ou menos amortecida, dependendo da força e da assimetria do campo cristalino. O momento magnético efetivo tem um valor entre $[4S(S+1)]^{\frac{1}{2}}$ e $[L(L+1) + 4S(S+1)]^{\frac{1}{2}}$.
- O *campo cristalino forte* é comparável com os acoplamentos eletrostáticos. O desdo-

bramento do campo cristalino afetará a distribuição dos multipletos. O acoplamento de Russel-Saunders e as regras de Hund se tornarão inapropriados e os níveis de energia serão determinados essencialmente pelo desdobramento do campo cristalino, no qual as interações de troca e acoplamentos órbita-órbita serão agora as perturbações. Isto se aplica, em princípio, em compostos nos quais elétrons 4d e 5d contribuem consideravelmente nos mecanismos do ligação química, mas também é encontrado em compostos 3d, onde os cátions magnéticos se encontram em estados de valência anômalos.

A.3 Obtenção do fator giromagnético de Landé

A.3.1 Potencial do campo cristalino

O cálculo dos níveis de energia de um íon num campo cristalino requer ter explicitamente o envolvimento do potencial do campo cristalino $V(\vec{r})$. Nesta teoria somente consideram-se as cargas negativas dos ligantes [62], como pontuais. Os campos elétricos cristalinos são gerados pelos arranjos regulares de cargas pontuais negativas sobre o íon magnético central. Os arranjos geralmente encontrados estão indicados na tabela A.11.

Tabela A.11: *Arranjo geométrico espacial dependente das cargas pontuais negativas [62]*

Número de cargas	Arranjo nos vértices	Designação simétrica
4	Tetraedro	Tetraédrica
6	Octaedro	Octaédrica
8	Cubo	Cúbica

Dado que todos estes arranjos estão baseados numa estrutura cúbica, isto é, que um tetraedro ou octaedro pode ser inscrito dentro de um cubo, o potencial de interação poderá ser escrito, para as três direções espaciais, como se tivesse um potencial cúbico em cada direção.

Em um ponto arbitrário, com raio vetor \vec{r} próximo à origem, o potencial V_j devido

às cargas negativas q_j em \vec{R}_j estará escrito como

$$V_j = \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \quad (\text{A.98})$$

Portanto, o potencial total em \vec{r} , devido a todas as cargas pontuais, será

$$V = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \quad (\text{A.99})$$

A interação entre elétrons desemparelhados, de orbitais particulares pertencentes a um íon magnético, é de primordial interesse e é interpretado pelo potencial cristalino de interação, equação A.100, isto é, na carga pontual q_j , com raio vetor \vec{R}_j , é

$$W = \sum_i q_i V_i = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (\text{A.100})$$

Por outro lado, o potencial devido às cargas pontuais é determinado pela configuração e pela sua distância d medida desde o íon magnético [62]. Da figura A.6 pode-se observar que a contribuição do potencial cristalino A.99, na direção y em \vec{r}_i , ou seja V_y , desde as duas cargas pontuais $y = \pm d$, estará dado por

$$V_y = q[(r^2 + d^2 - 2dy)^{-\frac{1}{2}} + (r^2 + d^2 + 2dy)^{-\frac{1}{2}}] \quad (\text{A.101})$$

No entanto, as expressões das contribuições do potencial em V_x e V_z são completamente análogos à equação A.101. Tendo-se que o potencial total é a soma

$$V(x, y, z) = V_x + V_y + V_z \quad (\text{A.102})$$

e fazendo manipulações algébricas, pode-se obter os seguintes resultados, considerando as simetrias correspondentes. Para uma configuração octaédrica teremos

$$V_{oct} = \frac{6}{d}q + \frac{35}{4d^5}q[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3r^4}{5}] - \frac{21}{2d^7}q[(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4}(x^2y^4 + x^2z^4 + y^2x^4 + y^2z^4 + z^2x^4 + z^2y^4) - \frac{15r^6}{14}] \quad (\text{A.103})$$

Para íons com elétrons 3d, só os termos de quarta ordem são mantidos e o último termo, como é constante, somente gera um deslocamento nos níveis de energia pelo que, é suprimido da conta. Para um íon em simetria tetragonal, o potencial cristalino é da forma

$$V_{tetr} = A_t[(3z^2 - r^2) + \frac{1}{d^2}(\frac{35z^4}{3} - 10r^2z^2 + r^4)] + B_c(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3r^4}{5}) \quad (\text{A.104})$$

Aqui $A_t = -3q\varepsilon/4$, onde $d+\varepsilon$ é a distância desde a origem às cargas pontuais negativas no eixo z , e $B_c = 35q/4d^5$. É assumido também que $\varepsilon \ll d$. Não obstante, deve-se observar que o potencial tetraédrico A.104 está formado por uma parte axial, primeiro termo, e uma parte rómbica, segundo termo [62].

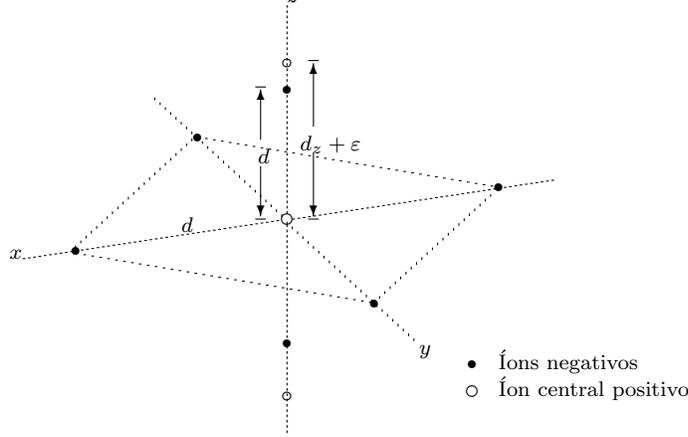


Figura A.6: Arranjo octaédrico de seis íons negativos (círculos sólidos) numa distância d desde o íon central positivo (círculos vazios). A distorção axial resulta quando a separação d_z é variada num valor ε (mostrado pelos dois círculos vazios fora da origem de coordenadas que representam os íons negativos), enquanto que numa distorção rómbica resulta quando a variação de d é feita no plano xy .

A.3.1.1 Operador de campo cristalino

A função do operador do campo cristalino é modificar a energia potencial dos elétrons d . Em vista disso, é preciso resolver elementos de matriz do tipo

$$\langle \hat{J}, J | \hat{H}_{crist} | \hat{J}, J \rangle \quad (\text{A.105})$$

onde \hat{J} e M_J referem-se ao momento angular total do íon e \hat{H}_{crist} é a *hamiltoniana* do campo cristalino. Dado que \hat{H}_{crist} somente envolve o operador de energia potencial, é necessário estudar a evolução dos elementos de matriz que envolvem V_{oct} e V_{tetr} (equações A.103 e A.104, respectivamente) [62]. Para isto, é necessário substituir os operadores de coordenadas x, y, z pelos respectivos operadores de momento angular \hat{J}_x, \hat{J}_y e \hat{J}_z em tais potenciais. Faz-se esta substituição para um conjunto de autofunções de \hat{J}^2 e \hat{J}_z , tendo todos o mesmo autovalor J . Portanto os elementos de matriz \hat{x} e \hat{J}_x, \hat{y} e \hat{J}_y e \hat{z} e \hat{J}_z

são respectivamente proporcionais. Também, deve-se considerar as regras de comutação destes operadores. O segundo termo da equação A.104 se transformará em

$$\beta_c(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3r^4}{5}) \rightsquigarrow \beta_c\{\hat{J}_x^4 + \hat{J}_y^4 + \hat{J}_z^4 - \frac{1}{5}J(J+1)[3J(J+1) - 1]\} \quad (\text{A.106})$$

Para transformar a equação A.106 é preciso utilizar os dados calculados pelo teorema de Slater, Tabela A.12 [62], onde se observa a concordância unívoca entre as funções x, y, z e o momento angular total \hat{J} .

Tabela A.12: Operadores de equivalência entre as funções x, y, z e de momento angular total [62].

Funções	Operadores equivalentes
x^n, y^n, z^n	$(\hat{J}_x)^n, (\hat{J}_y)^n, (\hat{J}_z)^n$
r^2	$J(J+1)$
x^2z^2	$\frac{1}{6}[3\hat{J}_x^2\hat{J}_z^2 + 3\hat{J}_z^2\hat{J}_x^2 - 2\hat{J}_x^2 + 3\hat{J}_y^2 - 2\hat{J}_z^2]$
y^2z^2	$\frac{1}{6}[3\hat{J}_y^2\hat{J}_z^2 + 3\hat{J}_z^2\hat{J}_y^2 + 3\hat{J}_x^2 + 2\hat{J}_y^2 - 2\hat{J}_z^2]$
x^2y^2	$\frac{1}{6}[(3\hat{J}_x^2\hat{J}_y^2 + 3\hat{J}_y^2\hat{J}_x^2 - 2J(J+1) + 5\hat{J}_z^2]$
r^4	$[J^2(J+1)^2 - \frac{1}{3}J(J+1)]$
$35z^2 - 30r^2z^2 + 3r^4$	$[35\hat{J}_z^4 - 30J(J+1)\hat{J}_z^2 + 25\hat{J}_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2]$

Há que se considerar as possíveis permutações dos produtos em r^4 ,

$$\begin{aligned} r^4 &= (x^2 + y^2 + z^2)(x^2 + y^2 + z^2) \\ &= x^4 + y^4 + z^4 + 2(x^2y^2 + x^2z^2 + y^2z^2) \end{aligned} \quad (\text{A.107})$$

No entanto, o operador equivalente ao produto x^2z^2 é

$$\begin{aligned} x^2z^2 &\rightsquigarrow \\ &\frac{1}{6}(\hat{J}_x^2\hat{J}_z^2 + \hat{J}_z^2\hat{J}_x^2 + \hat{J}_x\hat{J}_z\hat{J}_x + \hat{J}_z\hat{J}_x\hat{J}_z + \hat{J}_x\hat{J}_z\hat{J}_x\hat{J}_z + \hat{J}_z\hat{J}_x\hat{J}_z\hat{J}_x) \end{aligned} \quad (\text{A.108})$$

e, usando a relação de comutação de $[J_z, J_x]$, obtém-se

$$\begin{aligned} x^2z^2 &\rightsquigarrow \\ &\frac{1}{6}(3\hat{J}_x^2\hat{J}_z^2 + 3\hat{J}_z^2\hat{J}_x^2 - 2\hat{J}_x^2 + 3\hat{J}_y^2 - 2\hat{J}_z^2). \end{aligned} \quad (\text{A.109})$$

Obtém-se que a expressão A.107 é reescrita como

$$r^4 = J^2(J+1)^2 - \frac{1}{3}J(J+1). \quad (\text{A.110})$$

Por outro lado pode ser comprovado que

$$x^4 - 6x^2y^2 + y^4 = \frac{1}{2}[(x + iy)^4 + (x - iy)^4] \quad (\text{A.111})$$

Então, a equação A.106 poderá ser rescrita como

$$\begin{aligned} & \frac{\beta_c}{20}[35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) \\ & + 3J^2(J+1)^2] + \frac{\beta_c}{8}(J_+^4 + J_-^4) \end{aligned} \quad (\text{A.112})$$

A.4 Operador Hamiltoniano

O operador *hamiltoniano* de um sistema representa o operador mecânico-quântico cujos autovalores são as energias dos estados do sistema [4]. Se o sistema é um paramagneto* na ausência de um campo magnético, o operador Hamiltoniano completo é

$$\hat{H} = T + V_c + V_{so} + V_{ss} + V_{SI} + V_x \quad (\text{A.113})$$

onde

$$T = \sum_k k \frac{p_k^2}{2m_o} \quad (\text{A.114})$$

é a energia cinética total do elétron k com momentum p_k e massa m_o . Os outros cinco termos da *hamiltoniana* A.113 correspondem às energias potenciais de interação.

O termo de potencial coulombiano V_c consiste em:

$$V_c = - \sum_k \frac{Ze^2}{r_k} + \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (\text{A.115})$$

O primeiro termo de V_c corresponde à atração coulombiana entre o núcleo e os elétrons, para o qual a somatória em k se estende sobre todos os elétrons do paramagneto. O segundo termo de V_c representa a repulsão coulombiana entre elétrons e a soma estende-se somente sobre os pares de elétrons. O terceiro termo V_{so} é a energia potencial devida à interação spin-órbita [4] e é escrita como

$$V_{so} = \sum \lambda_{ij} \hat{L}_i \cdot \vec{s}_j \quad (\text{A.116})$$

*O termo paramagneto leva em conta ions, átomos, moléculas e fragmentos moleculares paramagnéticos em geral.

onde a faixa i e j está sobre todos os elétrons. Se forem consideradas interações de tipo-Russell-Saunders [4], então

$$\sum \hat{\ell}_i = \hat{L} \quad (\text{A.117})$$

e

$$\sum \vec{s}_j = \hat{S} \quad (\text{A.118})$$

Os operadores \hat{L} e \hat{S} se unem para dar o momento angular total

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S} \quad (\text{A.119})$$

pelo que a equação A.116 toma a forma

$$V_{so} = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (\text{A.120})$$

onde λ é a constante de interação spin-órbita.

O quarto termo da equação A.113, V_{ss} , representa a interação de dipolos-dipolo magnético entre elétrons e se escreve

$$V_{ss} = \sum_{jk} \frac{1}{r_{jk}^3} [\vec{s}_j \cdot \vec{s}_k - \frac{3\vec{s}_j \cdot \vec{r}_{jk} \vec{r}_{jk} \cdot \vec{s}_k}{r_{jk}^2}]. \quad (\text{A.121})$$

A soma se estende sobre todos os pares de elétrons \vec{s}_i e \vec{s}_k e corresponde à interação de spin entre dipolos. A expressão $(\vec{r}_{jk} \vec{r}_{jk})$, sem sinais de multiplicação, é conhecida como a forma *diadica* de um tensor de segundo grau. Ele opera da seguinte forma: o produto escalar de \vec{s}_k e \vec{r}_{jk} dá um escalar, o qual multiplica o valor numérico do vetor \vec{r}_{jk} , não afetando sua direção. Portanto, o vetor \vec{s} é transformado em outro vetor na direção de \vec{r}_{jk} , igual a $\vec{r}_{jk} \vec{r}_{jk} \cdot \vec{s} = (\vec{r}_{jk} \cdot \vec{s}) \vec{r}_{jk}$. O quinto termo da *hamiltoniana* A.113 representa a interação magnética entre os elétrons desemparelhados e os momentos magnéticos nucleares. Este termo consiste de duas partes: a parte isotrópica (interação de *Contato de Fermi*), que depende da densidade eletrônica do núcleo em questão, e uma parte anisotrópica que depende das interações entre os elétrons e o núcleo. Os termos de estrutura hiperfina [4, 8] derivam-se do termo de *Contato de Fermi*

$$V'_{\text{SI}} = \frac{8\pi}{3} g g_{\text{N}} \beta \mu_{\text{N}} \delta(r_k) \vec{s}_k \cdot \hat{I}_j \quad (\text{A.122})$$

e do termo anisotrópico das interações ordinárias de dipolo-dipolo, que se expressa como

$$g g_{\text{N}} \beta \mu_{\text{N}} \left[\frac{\vec{s}_k \cdot \mathbf{I}_j}{r_k^3} - \frac{3\vec{s}_k \cdot \vec{r}_k \vec{r}_k \cdot \mathbf{I}_j}{r_k^5} \right] \quad (\text{A.123})$$

onde o fator g_N é o g nuclear, μ_N o magneton nuclear, \hat{I}_j , o operador vetorial de spin nuclear, \vec{r}_k a distância do elétron k ao núcleo j e $\delta(r_k)$, a função de Dirac.

Mas aqui não se analisará o termo de interação hiperfina, dado que para os íons Fe^{3+} , o spin nuclear é nulo.

Finalmente, o último termo da *hamiltoniana* A.113 V_x , representa a interação do paramagneto com o campo cristalino, sendo essencialmente eletrostático, podendo-se escrever

$$V_x = - \sum_k e_k \hat{\phi}(\vec{r}_k) \quad (\text{A.124})$$

onde novamente a soma se estende sobre todos os elétrons. A ordem da magnitude destes termos, para um íon paramagnético típico do grupo do ferro [4, 5], pode ser verificada em (cm^{-1}) como segue: $V_c \approx 10^5$, $V_{so} \approx 10^2$, $V_{ss} \approx 10^0$, $V_{\text{SI}} \approx 10^{-2}$ e $V_x \approx 10^3$. As energias associadas com V_c caem na região do ultravioleta afastado, enquanto V_x pode cair na faixa do visível e no ultravioleta próximo.

A.5 Hamiltoniano de Spin

A análise exata do hamiltoniano de spin, secção A.4, é muito complicada [4], mas o emprego da teoria das perturbações simplifica bastante o tratamento e leva a uma expressão mais simples [4, 64] conhecida como *hamiltoniano de spin*:

$$\hat{H} = \beta \hat{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{H} + \hat{S} \cdot \hat{A} \cdot \hat{I} + \hat{S} \cdot \hat{\phi} \cdot \hat{S} - g_N \mu_N \hat{I} \cdot \vec{H} \quad (\text{A.125})$$

onde \mathbf{g} , \hat{A} e \hat{I} são tensores de segundo grau e \hat{S} é o operador de spin, cujo valor é determinado fixando a multiplicidade do estado base igual a $(2S + 1)$.

O primeiro termo da equação A.125 é chamado termo de *interação Zeeman* [3, 4, 9]. O tensor \mathbf{g} [4] tem valor de fator de desdobramento espectroscópico, é um tensor simétrico, cujas componentes são compostas dos valores de g eletrônicos, mais uma correção anisotrópica devida às interações de spin-órbita. O tensor \hat{A} descreve a interação magnética hiperfina e é, parcialmente, equivalente aos efeitos combinados representados pelas equações A.122 e A.123, já que o operador de spin que aparece nestas equações é o mesmo spin do elétron, enquanto o *hamiltoniano de spin* refere-se ao spin eletrônico efetivo do paramagneto. O tensor \hat{A} contém uma distribuição isotrópica proveniente do

termo de *contato de Fermi* A.122 e uma contribuição anisotrópica devida às interações spin-órbita e ao efeito orbital puro. Na maioria dos casos a simetria do tensor \mathbf{g} e do tensor \hat{A} estão diretamente relacionados com a simetria do meio. Quando o tensor \mathbf{g} e \hat{A} têm simetria axial são diagonalizados na mesma base coordenada; caso contrario, não se poderiam explicar os resultados de forma trivial. O tensor $\hat{\phi}$ representa a degenerescência do spin removível para $S \geq 1$ (desdobramento para o campo-zero) num campo cristalino não-cúbico. Para este tensor, as contribuições são dadas pelas interações spin-órbita e pela interação spin-spin [4].

A.6 Hamiltoniano de interação Zeeman

A.6.1 Termo de Zeeman para o caso anisotrópico

Num campo magnético externo \vec{H} , o *hamiltoniano de interação Zeeman* A.125 [4] simplifica-se a

$$\hat{H} = \beta \hat{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{H} \quad (\text{A.126})$$

o tensor \mathbf{g} é

$$\begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{12} & g_{22} & g_{23} \\ g_{13} & g_{23} & g_{33} \end{vmatrix} \quad (\text{A.127})$$

tendo em conta que o tensor \mathbf{g} é simétrico devido à orientação do campo magnético \vec{H} , pelo que poderemos reescrever a equação A.126 como

$$\hat{H} = \beta \begin{vmatrix} S_x & S_y & S_z \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{vmatrix} \quad (\text{A.128})$$

resolvendo

$$\hat{H} = \beta(g_1 S_x H_x + g_2 S_y H_y + g_3 S_z H_z) \quad (\text{A.129})$$

Os níveis de energia deste hamiltoniano de spin efetivo serão

$$E = \beta M_S H (g_1^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + g_2^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + g_3^2 \cos^2 \theta)^{1/2} = \beta g_H M_S H \quad (\text{A.130})$$

onde os ângulos θ e ϕ são coordenadas esféricas em relação ao vetor de campo magnético, Figura A.7, e os valores de M_S são os autovalores de spin. No entanto, o valor do g na direção de \vec{H} é

$$g_H = (g_1^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + g_2^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + g_3^2 \cos^2 \theta)^{1/2} \quad (\text{A.131})$$

o que determina o valor da *susceptibilidade magnética* ao largo da mesma direção [4]:

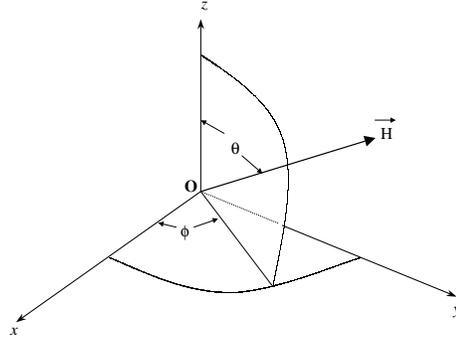


Figura A.7: Ângulo polar e ângulo azimutal

$$\kappa_H = \kappa_1 l^2 + \kappa_2 m^2 + \kappa_3 n^2 \quad (\text{A.132})$$

e l, m e n são os cossenos diretores que representam a geometria espacial do sistema.

Se a anisotropia do tensor \mathbf{g} não é muito grande, *i.e.*, se

$$|g_2 - g_1| \ll g_1, \quad |g_3 - g_1| \ll g_1 \quad (\text{A.133})$$

a equação A.131 pode ser rescrita como

$$g_H = (g_1 + (g_2 - g_1) \sin^2 \theta \cos^2 \phi + (g_3 - g_1) \cos^2 \theta)^{1/2} \quad (\text{A.134})$$

tomando em conta que se ignoram termos de $\frac{\Delta g}{g}$. A anisotropia do tensor \mathbf{g} associa-se, usualmente, à simetria de meios que não permitem o intercâmbio dos eixos x, y e z (campos ortorrômnicos e com simetria baixa).

A.6.2 Termo de Zeeman para o caso axial e isotrópico

Em um meio simétrico, trocando os eixos x e y , sem perturbar o eixo z (campos tetragonais, romboédricos e exagonais) o tensor \mathbf{g} tem simetria axial [4]

$$g_1 = g_2 = g_{\perp} \quad (\text{A.135})$$

$$g_3 = g_{\parallel} \quad (\text{A.136})$$

A equação A.134 se simplifica [5] a

$$g_H = (g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta)^{1/2} \quad (\text{A.137})$$

Se a anisotropia não é muito grande e

$$|g_{\perp} - g_{\parallel}| \ll g_{\perp}, g_{\parallel} \quad (\text{A.138})$$

a equação A.137 simplifica-se a

$$g_H = g_{\perp}^2 + (g_{\parallel} - g_{\perp}) \cos^2 \theta \quad (\text{A.139})$$

Finalmente, num meio cúbico sem distorção, o tensor \mathbf{g} simplifica-se ao fator escalar g e o termo Zeeman A.126 [4] transforma-se em

$$\mu_B g \hat{S} \cdot \vec{H} = \mu_B g M_S H \quad (\text{A.140})$$

onde esta equação depende somente do spin eletrônico. Pelo que a determinação das componentes principais do tensor \mathbf{g} proporciona informação sobre a simetria do campo cristalino.

A.7 Estrutura Fina

De uma maneira formal, a existência da estrutura fina pode ser considerada como resultante da interação entre spins eletrônicos de diferentes elétrons [9]. No qual, tem-se que resolver a parte do hamiltoniano da estrutura fina em campo nulo, dado por

$$\hat{H} = \hat{S} \cdot \hat{\phi} \cdot \hat{S} \quad (\text{A.141})$$

para conhecê-la em termos dos parâmetros de distorção axial e rômbrica. Da mesma forma que o tensor \mathbf{g} , o tensor de campo nulo $\hat{\phi}$ deve ser diagonal em relação aos eixos principais x , y e z , o que, por conseqüência resultará em

$$\hat{S} \cdot \hat{\phi} \cdot \hat{S} = \phi_x \hat{S}_x^2 + \phi_y \hat{S}_y^2 + \phi_z \hat{S}_z^2 \quad (\text{A.142})$$

além de que o *traço* do tensor $\hat{\phi}$ deve ser nulo, ou seja

$$\phi_x + \phi_y + \phi_z = 0$$

Por isso, para as diferentes simetrias, temos que:

- em simetria cúbica

$$\phi_x = \phi_y = \phi_z = 0$$

- e em simetria axial,

$$\phi_x = \phi_y$$

Assim, será suficiente apenas um parâmetro para descrever um espectro de ressonância paramagnética.

$$D = \frac{3}{2}\phi_z$$

- em simetria rômica necessita-se de dois parâmetros para descrever um espectro de ressonância paramagnética.

$$D = \frac{3}{2}\phi_z$$

$$E = \frac{1}{2}(\phi_x - \phi_y)$$

Utilizando os parâmetros D e E , o *hamiltoniano de spin* de estrutura fina A.141 será descrito por [3, 4, 9]

$$\hat{H} = D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E[S_x^2 - S_y^2] \quad (\text{A.143})$$

Em geral, para um íon de spin S em simetria inferior à cúbica, são observadas $2S$ bandas de estrutura fina. Isto permite identificar um íon, determinar seu grau de oxidação e estudar a simetria do potencial cristalino com que é afetado. Além disso, se o íon considerado tem um spin nuclear não-nulo, a estrutura fina e hiperfina se misturam. Esta situação se apresenta freqüentemente no caso do íon Mn^{2+} : $S = 5/2$; $I = 5/2$, que pode servir de exemplo para ilustrar o efeito do desdobramento dos níveis de energia a campo nulo. Na figura A.8 está representado o espectro teórico [3, 9] esperado para um íon Mn^{2+} com simetria tetragonal. Foi suposto que o efeito do desdobramento fino é muito mais importante do que o hiperfino e que o espectro foi registrado com a presença do campo magnético paralelo ao eixo z do tensor $\hat{\phi}$. Pode-se observar a presença de $2S = 5$ bandas de estrutura fina, de intensidade relativa 5, 8, 9, 8, 5. Cada uma destas bandas está desdobrada em $2I + 1 = 6$ bandas hiperfinas de igual intensidade. Por conseguinte, o espectro mostra um total de 30 bandas.

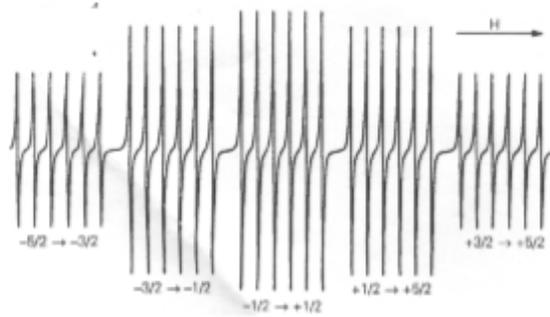


Figura A.8: Espectro de um íon de Mn^{2+} em simetria tetragonal, registrado com o campo magnético paralelo ao eixo z do tensor \hat{D} , mostrando o efeito do desdobramento a campo nulo

Vale observar que o termo da *hamiltoniana* A.143 corresponde à parte V_{dist} de distorção do campo cristalino cúbico V ,

$$V = V_o + V_{dist}. \quad (A.144)$$

A parte V_o representa a interação dos elétrons com o campo cristalino cúbico regular (sem distorção da simetria). No caso do Fe^{3+} , com $\hat{L} = 0$, a aplicação deste termo V_o não altera os autoestados do íon. Interessa diagonalizar, então, apenas V_{dist} , isto é a *hamiltoniana* A.143.

A.7.1 Caso de campo cristalino forte em alto spin

Resolvi o caso de campo cristalino forte, na configuração de alto spin ($S = \frac{5}{2}$), pois é o de maior ocorrência para os íons de Fe^{3+} nas situações estudadas na tese.

O elemento natural Ferro apresenta uma configuração eletrônica $(Ar)3d^64s^2$ e quando perde três elétrons fica $3d^5$, para Fe^{3+} . Nesta situação, o subnível $3d$ está incompleto e de acordo com a regra de Hund tem-se:

$$\hat{L} = \sum_i m_{li} = 0 \quad \hat{S} = \sum_i M_{si} = \frac{5}{2} \quad (A.145)$$

Já que $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ implica que $\hat{J}^2 = \frac{5}{2}$ pelo que $M_j = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{5}{2}$.

Tabela A.13: Regra de Hund para alto spin de um elemento $3d^5$ obedecendo o princípio de exclusão de Pauli.

1/2	↑	↑	↑	↑	↑
-1/2					
$M_l \rightarrow$	2	1	0	-1	-2

A camada de valência de um íon $3d^5$ estando semipreenchida, implica para o estado fundamental [62] um orbital singlete de energia, isto é, um estado ${}^6S_{5/2}$, Figura A.5.

Se o íon Fe^{3+} está submerso num campo elétrico, ou seja, num campo cristalino sem perturbação externa, teremos para este sistema a equação de estado representada pela hamiltoniana

$$\hat{H} = \hat{H}_{ss} + \hat{H}_{DE} \quad (\text{A.146})$$

onde

$$\hat{H}_{ss} = \frac{a}{120} [35\hat{S}_z^4 - 30S(S+1)\hat{S}_z^2 + 25\hat{S}_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2] + \frac{a}{48} (\hat{S}_+^4 + \hat{S}_-^4) \quad (\text{A.147})$$

e

$$\hat{H}_{DE} = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (\text{A.148})$$

O termo H_{ss} da hamiltoniana A.146, representa somente a interação eletrônica de spin e é típico de um íon num campo cristalino moderado, onde o parâmetro a de desdobramento de campo zero é muito maior que D e E , que são os parâmetros de distorção axial e rômica, respectivamente. É importante mencionar aqui que esta equação de estado foi obtida do cálculo da secção A.3.1 onde o parâmetro a está definido como $\beta_c/6$. Também é importante notar que o termo de interação spin-órbita não aparece porque $\hat{L}^2 = 0$ no sistema $3d^5$, o que implica que esta interação não afeta os níveis de energia do sistema.

No caso em que o íon se encontra num campo cristalino de baixa simetria, o termo H_{DE} , da equação A.146, será predominante. Note que este termo da hamiltoniana já foi discutida na secção A.7, equação A.143, sendo normalmente D e E muito maiores que a . Porém, a hamiltoniana a ser resolvida reduz-se a

$$\hat{H} = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (\text{A.149})$$

Olhemos o primeiro caso estabelecido pela equação de estado A.147. Para um sistema $3d^5$, em $S = \frac{5}{2}$ a equação A.146 transforma-se em

$$\hat{H} = \frac{a}{384}(112\hat{S}_z^4 - 760\hat{S}_z^2 + 567) + \frac{a}{48}(\hat{S}_+^4 + \hat{S}_-^4) \quad (\text{A.150})$$

Para achar os autovalores e autoestado do sistema deve-se resolver a equação de estado A.150 para um campo magnético zero. Isto nos leva à matriz *hamiltoniana*

$$H = \begin{bmatrix} \frac{a}{2} & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{5}a}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{3a}{2} & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{5}a}{2} \\ 0 & 0 & a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{5}a}{2} & 0 & 0 & 0 & -\frac{3a}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{5}a}{2} & 0 & 0 & 0 & \frac{a}{2} \end{bmatrix} \quad (\text{A.151})$$

onde consideramos o ordenamento dos termos na seqüência da esquerda para a direita e de cima para baixo como $|\frac{5}{2}\rangle, |\frac{3}{2}\rangle, |\frac{1}{2}\rangle, |-\frac{1}{2}\rangle, |-\frac{3}{2}\rangle, |-\frac{5}{2}\rangle$, respectivamente.

Do fator dos autoestados $|\pm\frac{1}{2}\rangle$ imediatamente surge o autovalor de energia a . Assim, a matriz A.151 pode ser simplificada para

$$H = \begin{bmatrix} \frac{a}{2} & \frac{\sqrt{5}a}{2} \\ \frac{\sqrt{5}a}{2} & -\frac{3a}{2} \end{bmatrix} \quad (\text{A.152})$$

Agora, resolvendo o determinante secular desta última matriz de estado, poderemos obter as autoenergias a e $-2a$. Assim, em campo magnético nulo, os autoestados $|\pm\frac{5}{2}\rangle$ e $|\pm\frac{3}{2}\rangle$ estão fortemente misturados. Mas, num campo magnético forte tal, que $g_e\beta H \geq a$, os estados podem ser caracterizados pelos vetores de estado $|M_S\rangle$ como é mostrado na figura A.9 [62].

Num campo magnético externo, seja o caso de $\vec{H} \parallel z$, o termo de interação Zeeman deve ser aplicado sobre a equação de estado A.150, e usando a teoria de perturbações em primeira ordem, conclui-se que os novos níveis de energia, já não mais degenerados, estão representados em termos dos autoestados $|M_S\rangle$ [62]

$$\begin{aligned} \Delta E_{\pm\frac{1}{2}} &= a \pm \frac{1}{2}g_e\beta\vec{H} \\ \Delta E_{\frac{5}{2},-\frac{3}{2}} &= \frac{1}{2}(g_e\beta\vec{H} - a) \pm \frac{1}{2}(16g_e^2\beta^2\vec{H}^2 + 16ag_e\beta\vec{H} + 9a^2)^{\frac{1}{2}} \\ \Delta E_{-\frac{5}{2},+\frac{3}{2}} &= -\frac{1}{2}(g_e\beta\vec{H} + a) \pm \frac{1}{2}(16g_e^2\beta^2\vec{H}^2 + 16ag_e\beta\vec{H} + 9a^2)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{A.153})$$

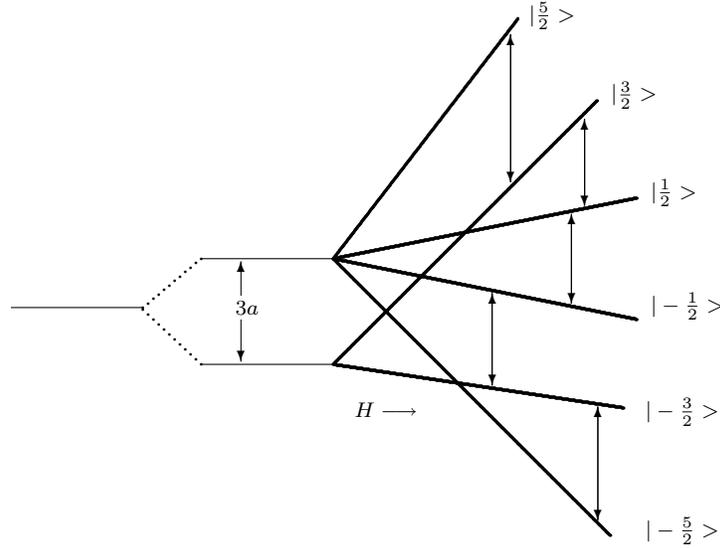


Figura A.9: Diagramas dos níveis de energia para um $3d^5$ num campo cristalino octaédrico. Este é aplicado quando o campo magnético é paralelo ao eixo principal.

Voltando ao caso de um íon num campo cristalino de baixa simetria, que é exatamente o que nos interessa, e devido ao fato de que, nos nossos experimentos de RPE tanto com materiais zeolíticos quanto com argilas, os valores dos fatores giromagnéticos representam os sítios de ressonância que um íon Fe^{3+} pode ter, consideraremos a equação de estado A.149 para representar o sistema em estudo.

Daqui para frente estudaremos situações de anisotropia, isto é, quando os valores das componentes do tensor \mathbf{g} são diferentes.

Primeiro resolvemos a hamiltoniana A.149 nos autoestados de $J = \frac{5}{2}$ o que nos dará como resultado a matriz de estado A.154

$$H = \begin{bmatrix} \frac{10D}{3} & 0 & \sqrt{3}E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{2D}{3} & 0 & 3\sqrt{2}E & 0 & 0 \\ \sqrt{3}E & 0 & -\frac{8D}{3} & 0 & 3\sqrt{2}E & 0 \\ 0 & 3\sqrt{2}E & 0 & -\frac{8D}{3} & 0 & 3\sqrt{2}E \\ 0 & 0 & 3\sqrt{2}E & 0 & -\frac{2D}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3\sqrt{2}E & 0 & \frac{10D}{3} \end{bmatrix} \quad (\text{A.154})$$

Por efeito de cálculo fazemos $\gamma = \frac{D}{E}$ onde $\{\gamma; -\infty, +\infty\}$, mas por considerações

de simetria este intervalo reduz-se para $\{\gamma; 3, +\infty\}$, o que levará a três níveis de energia degenerados de grau dois, Figura A.10, isto é, chega-se à expressão

$$\gamma = \frac{D}{E} = \frac{X_o}{1 - |X_o|} \quad (\text{A.155})$$

Agora os novos limites de X_o são $\{X_o; 0.75, 1.0\}$.

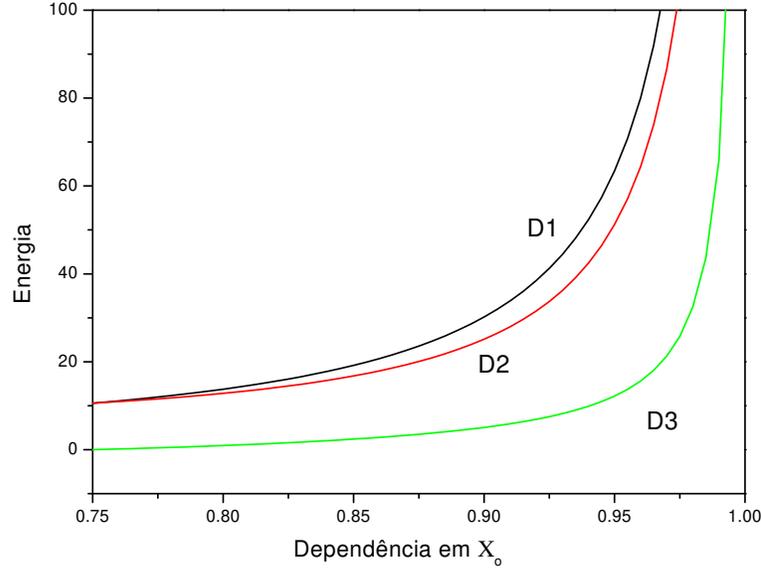


Figura A.10: Dependência da energia em função de X_o para os três dubletos resultantes

Obtidos estes três dubletos pode-se aplicar à *hamiltoniana* de interação Zeeman como perturbação sobre eles individualmente, fazendo uso da teoria de perturbações em primeira ordem [62].

Em cada dubleto aplica-se a interação Zeeman escolhendo as componentes do operador nas suas intensidades referentes às direções espaciais x , y e z . Então a *hamiltoniana* de interação ficará representada por

$$\begin{aligned} \hat{H}_x &= (\beta g_e \vec{H} \cdot \hat{S})_x = \beta \vec{H}_x (S_+ + S_-) \\ \hat{H}_y &= (\beta g_e \vec{H} \cdot \hat{S})_y = \beta \vec{H}_y (S_+ - S_-) \\ \hat{H}_z &= (\beta g_e \vec{H} \cdot \hat{S})_z = \beta \vec{H}_z S_z \end{aligned} \quad (\text{A.156})$$

onde cada uma das equações A.156 contribuem com um valor do g em cada uma das três direções espaciais.

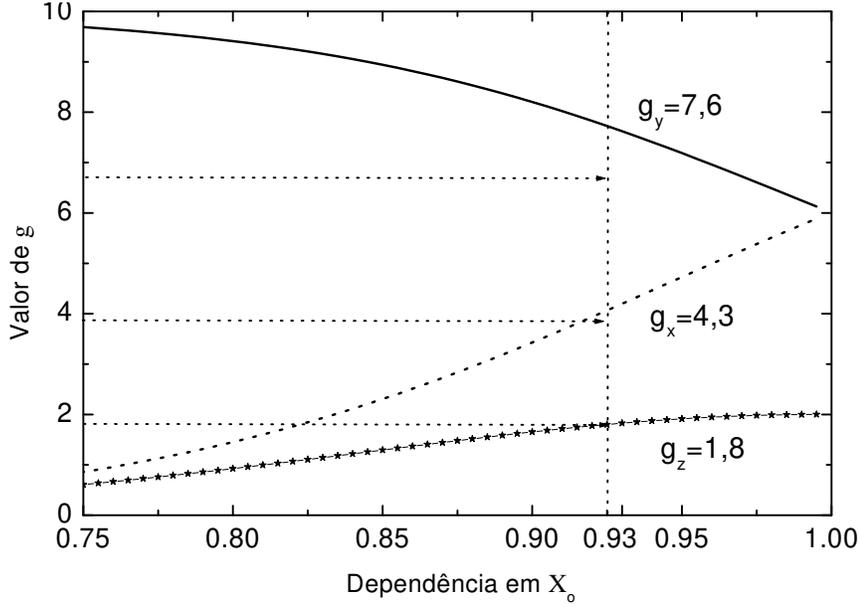


Figura A.11: Valores da função $g(X_o)$ no dubleto de estado fundamental do sistema.

A equação de estado A.156 referente à interação Zeeman para um sistema $3d^5$, ou seja $J = \frac{5}{2}$, terá como resultado a matriz de estado A.157

$$H = \begin{bmatrix} \frac{5z}{2} & \frac{\sqrt{5}(x-iy)}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{5}(x+iy)}{2} & \frac{3z}{2} & \sqrt{2}(x-iy) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}(x+iy) & \frac{z}{2} & \frac{3}{2}(x-iy) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{2}(x-iy) & -\frac{z}{2} & \sqrt{2}(x-iy) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}(x+iy) & -\frac{3z}{2} & \frac{\sqrt{5}(x-iy)}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{5}(x+iy)}{2} & -\frac{5z}{2} \end{bmatrix} \quad (\text{A.157})$$

onde $x_i = \beta g_e \vec{H}_i$ para $\{x_i : x, y, z\}$.

Ao aplicar a equação A.157 da interação Zeeman sobre a equação de estado do campo cristalino A.154 e, usando a teoria de perturbações em primeira ordem, teremos os três dubletos degenerados com sua degenerescência quebrada. As figuras A.11 e A.12 mostram o comportamento do fator $g(X_o)$ para cada um dos dubletos quando a degenerescência é quebrada.

Como exemplo, para $X_o \cong 0.93$, ou seja $D \cong 13E$ encontramos que os três valores das três componentes espaciais do tensor \mathbf{g} foram $g_x=4.3$, $g_y=7.6$ e $g_z=2.0$ no dubleto fundamental, Figura A.11.

Cada valor de X_o representa uma relação de distorção $\frac{D}{E}$ axial-rômbrica para o campo eletrostático nos diversos sítios possíveis do íon Fe^{3+} .

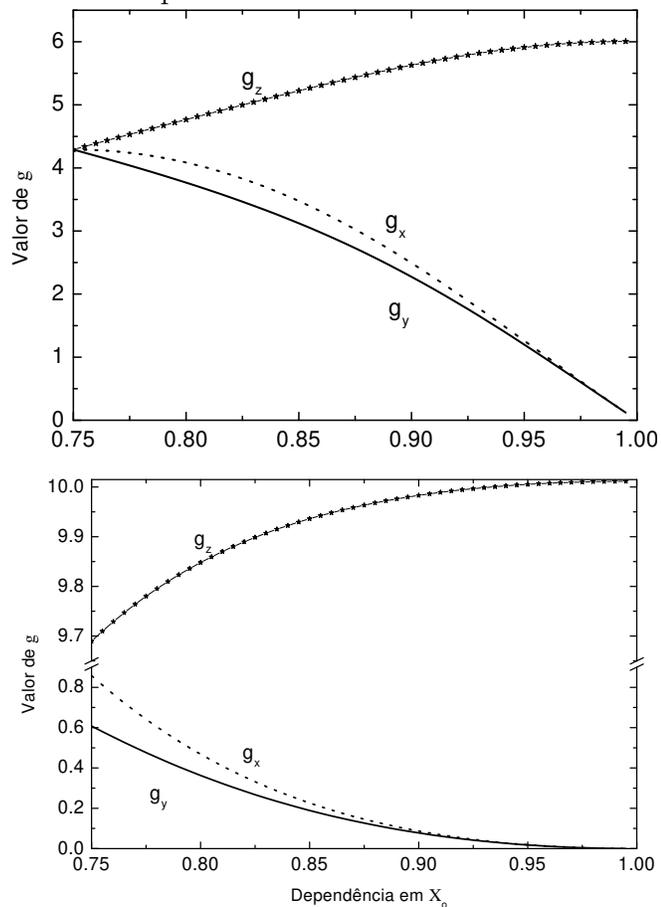


Figura A.12: Valores da função $g(X_o)$ nos dubletos de estados excitados; acima, primeiro estado excitado e, embaixo, segundo estado excitado.

Apêndice B

Trabalhos no doutorado

B.1 Introdução

Durante o transcurso dos cinco anos percorridos no meu doutorado, realizaram-se algumas atividades interdisciplinares entre os Institutos de Química e de Física da UNICAMP, assim como entre outros institutos de pesquisa de universidades nacionais e internacionais. Destas colaborações conseguiu-se obter resultados satisfatórios na caracterização de materiais. Algumas vezes resultaram em apresentações em congressos nacionais e internacionais, outras em algumas publicações.

B.2 Trabalhos analisados dentro desta Tese

Durante a realização e desenvolvimento de minha tese foram realizadas caracterizações magnéticas e térmicas em amostras de estruturas hexagonais mesoporosas usadas como catalisadores §3.1. A análise dos resultados obtidos foram apresentados no **XXIV Encontro Nacional de Física da Material Condensada**, em maio de 2001, em Minas Gerais, Brasil. Este trabalho foi apresentado e intitulado como: *Estudo in situ de íons de Fe³⁺ em peneiras moleculares MCM-41 aplicando ressonância paramagnética eletrônica.*

Também, na outra parte desta tese, feita em colaboração com o Instituto de Física da UENF, que consistiu no estudo das diferentes propriedades físicas de materiais argilosos §4.1, publicou-se e apresentaram-se vários trabalhos.

Entre eles, publicou-se na revista **Applied clay science**, no Vol. 784 de 2002, o trabalho foi intitulado como: *Soil characterization using X-ray diffraction, photoacoustic spectroscopy and electron paramagnetic resonance*. Por outro lado, a análise de espectroscopia fotoacústica foi submetida e aprovada para apresentação na conferencia **XII International conference on photoacoustic and photothermal phenomena**, em junho do 2002, em Toronto, Canada. O titulo da contribuição apresentada é: *Photoacoustic spectroscopy applied to the study of clay soils*. Mais ainda, no **XXIV Encontro Nacional de Física da Material Condensada**, em Minas Gerais, Brasil, maio do 2001, foi apresentado, como painel, o trabalho intitulado: *Quantitative analysis of clay minerals and iron oxides in soil samples*.

B.3 Trabalhos fora desta Tese

Outros trabalhos interessantes e produtivos na minha formação científica resultaram da minha participação em outros projetos. Trabalhei com diferentes técnicas de caracterização sobre materiais bem diferentes, *i.e.*, na análise de radicais livres em filmes poliméricos, a produção de nanopartículas contendo sistemas paramagnéticos, como ferro, manganês e níquel, assim como análises sobre óleos e margarinas.

No primeiro sistema estudaram-se radicais livres com a ressonância paramagnética eletrônica aplicada ao estudo da concentração de spins devidos às diferentes formas de preparação de filmes de carbeto nitrogenado. Os filmes foram depositados com plasma a base de benzeno, e em misturas contendo acetileno, nitrogênio e oxigênio. Os estudos realizados nestes sistemas foram publicados no **Journal of physics and chemistry of solids** no volume 00 do 2002 intitulado: *Magnetic properties of oxygenated carbon nitride films from RF-Discharge in an acetylene, nitrogen and oxygen mixtures environments* e no volume 262 do 2000 no **Journal of non-crystalline solids** intitulado: *Deposition mechanisms and properties of oxygenated carbon nitride films from RF-discharges of acetylene, nitrogen, oxygen and argon mixtures*, com citação à contribuição do nosso grupo.

O segundo estudo realizado consistiu na aplicação da ressonância paramagnética eletrônica sobre sistemas tratados termicamente e produzidos por método de descarga. Em principio, utilizou-se atmosfera de nitrogênio para garantir a produção de partículas da ordem de nanômetros, enquanto que o plasma foi obtido a base de acetona e bi-

metaoxietanol misturado com minerais de ferro, manganês, e níquel. Não obstante estes sistemas sejam muito interessantes de estudar devido a suas possíveis aplicações seu estudo ainda não foi concluído.

Por último, em colaboração com o Prof.Dr. Nicu Dadarlat, no estudo de óleos e margarinas, aprendi a utilizar a técnica fotopiroelétrica e a extrair importantes parâmetros físicos que caracterizam amostras termicamente.

Especificamente, utilizamos estas técnicas para estudar a efusividade térmica em alguns alimentos pastosos como óleos, margarinas e manteigas. Desta interação foi possível ter uma publicação na revista **Instrumentation Science & Technology** no Vol. 30:(2) de 2002 intitulado: *An application of the front photopyroelectric technique for measuring the thermal effusivity of some foods*. Por outro lado, foram apresentados os resultados obtidos em alguns destes materiais na conferencia de **Applied Lasers Techniques International Conference**, em Constântan, România, em setembro do 2001 e publicado no Proc. SPIE 4762, USA. O trabalho teve como titulo *An application of the laser induced photopyroelectric effect for measuring the thermal effusivity of some (semi)liquid foodstuffs*.

B.3.1 Resumo

03 Publicações em periódicos internacionais indexados:

- Applied Clay Science Vol.x, xxx-xxx (2002).
- Instrumentation Science & Technology 30(2), 157-165 (2002).
- Journal of Physics and Chemistry of Solids, xx(00), xxx-xxx (2002).

02 Trabalhos completos em Proceedings de conferência

- **Applied Lasers Techniques International Conference**, Constântan, România, Setembro 2001 (Proc. SPIE 4762).
- **XII International conference on photoacoustic and photothermal phenomena**, Toronto, Canada, Junho 2002.

01 Agradecimento de contribuição de nosso grupo no periódico internacional indexado

- Journal of Non-Crystalline Solids, 262, 216-227 (2000)

04 Resumos no **XXIV** e no **XXV Encontro Nacional de Física da Material Condensada**.

- *Estudo in situ de íons de Fe^{3+} em peneiras moleculares MCM-41 aplicando ressonância paramagnética eletrônica*; Maio 2001.
- *Quantitative analysis of clay minerals and iron oxides in soil samples*; Maio 2001.
- *Espectroscopia fotoacústica aplicada à identificação do β -caroteno em óleos vegetais*; conferência em Maio 2002.
- *Efeitos do processo de preparação na geração e controle de defeitos associados com a não linearidade óptica de segunda ordem em preformas vitreas de $SiO_2:GeO_2$ fabricadas pelo método VAD*, Maio 2002

Apêndice C

Constantes e abreviações

C.1 Constantes

g_e	2.00232
c	3×10^{10} cm/seg
h	6.6262×10^{-27} erg 2·seg
e	1.60210×10^{19} coulomb
a	$\frac{\beta_c}{6} = 4,04898 \times 10^{18}$ erg
β	$9,2741 \times 10^{-21} \frac{\text{erg}}{\text{Gauss}}$
a	Parâmetro de desdobramento a campo zero do estado-S de um íon num campo isotrópico
β	Magneton de Bohr
β_c	Parâmetro da componente isotrópica do hamiltoniano de campo cristalino

C.2 Abreviações

p.p.	Pico a pico.
RPE	Ressonância paramagnética eletrônica
DRX	Difração de raios-X
EFRX	Espectroscopia de fluorescência de raios-X
EFA	Espectroscopia fotoacústica
SiO ₂	Silicato de Sódio
CTABr	Brometo de cetiltrimetilamônio
HF	Ácido Fluorídrico
HCl	Ácido Clorídrico
CH ₃ COOH	Ácido Acético
HNO ₃	Ácido Nítrico
HI	Ácido Iodídrico
H ₃ PO ₄	Ácido Fosfórico
CaCl ₂	Cloreto de Cálcio
BaSO ₄	Sulfato de Bário
MCM	Mobil's crystalline material
K ₃ Fe(C ₂ O ₄) ₃ ·3H ₂ O	Tris-oxaloferrato de potássio trihidratado

Apêndice D

Glossário

Método de Slater: É o método usado para resolver determinantes de matrizes.

Aproximação de Russell-Saunders: Só é válida para átomos nos quais as interações de intercambio eletrostático e as interações órbita-órbita entre diferentes elétrons no mesmo estado são maiores que as interações magnéticas spin-órbita num mesmo elétron.

Mesoporo uniforme: Mesoporos são poros com diâmetro entre 2-50 nm, e eles são uniformes quando possuem a mesma estrutura, o mesmo diâmetro, o mesmo alinhamento no espaço, etc.

Unidades m^2/g para a área superficial dos mesoporos: Esta é uma unidade de área superficial específica (lê-se: metro quadrado por grama). Por exemplo, se uma estrutura tem uma área de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, significa que a superfície de 1 grama da amostra mede 100 metros quadrados.

Baixa acidez superficial: Baixa acidez significa que na superfície da estrutura existem poucos sítios ácidos.

Baixa estabilidade hidrotérmica: Baixa estabilidade hidrotérmica significa ter pouca resistência física à temperatura, água, etc.

Heteroelemento: Heteroelemento é todo e qualquer elemento estranho numa estrutura. Por exemplo, nos meus materiais o ferro é um heteroelemento porque

a maior parte da estrutura é constituída de silício e oxigênio, e para melhorar o material, eu coloco o Fe.

Reação de oxidação: Uma reação de oxidação é quando uma das espécies envolvidas perde elétrons para uma outra espécie na mesma reação.

Raio iônico: É a medida do raio iônico de um íon e mede-se da mesma forma que o raio de uma esfera.

Substituição isomórfica: É quando se substitui um átomo pelo outro na estrutura de forma que o substituinte adquire a mesma simetria de quem foi substituído.

Aplicação catalítica da MCM-41 isomorficamente substituída com Fe³⁺: Aplicação catalítica é quando se faz uma reação que tem a velocidade melhorada pela adição da MCM-41, onde ela é o catalisador.

Espectroscopia de Mossbauer: A técnica de espectroscopia de Mossbauer emprega a radiação gama para observar transições eletrônicas.

Absorção de moléculas-sondas: Na absorção de moléculas-sondas, associada à espectroscopia no infravermelho, adiciona-se ao composto uma molécula que pode ser medida no infravermelho. Esta molécula interage com o composto e conforme o que se formou sabe-se como é a superfície do material.

Extração surfactante: É quando se extrai com solventes o brometo de cetiltrimetilamônio que é um surfatante (detergente).

Solução azeotrópica: Têm-se duas soluções com possibilidade de separação por destilação já que elas vaporizam na mesma temperatura.

50% v/v/ HCl 0,15 mol/L: Significa que em um litro de líquido 50% é HCl e os outros 50% é água (v/v volume por volume). 0,15 mol/litro significa que em um litro de HCl somente 0,15 é HCl e o restante 0,85 é água.

Lista de Figuras

1.1	Detecção de fase sensível	3
1.2	Espectros sobre amostras policristalinas, a) simetria axial; b) simetria rômica. i) Bandas de absorção e ii) primeiras derivadas.	4
1.3	Movimento de precessão de um dipolo magnético em um campo magnético $\vec{H}_1 \ll \vec{H}_o$ oscilando com uma frequência angular ω no plano xy	6
1.4	Dipolo magnético na presença de um campo constante \vec{H}_o e um campo oscilante \vec{H}_1 com $\omega = \omega_o$	7
1.5	Ângulos que especificam a orientação de um cristal completamente anisotrópico.	10
1.6	Forma de linha de um espectro de pó de RPE descrito pela equação 1.27.	12
1.7	Montagem experimental para a espectroscopia de ressonância paramagnética. (1) Amplificador Lock-in, (2) eletroímã, 3. klystron, (4) guia de onda, (5) frequencímetro, (6) fonte, (7) microcomputador e (8) cavidade ressonante.	13
2.1	Esquema de uma célula fotoacústica convencional	16
2.2	Diferentes mecanismos da geração do sinal fotoacústico.	21
2.3	Montagem experimental para a espectroscopia fotoacústica	24
3.1	Estrutura hexagonal regular da MCM-41. Na esquerda observam-se os tubos hexagonalmente arranjados e na direita dois canais hexagonais compostos de SiO_2	25
3.2	Esquema da estrutura local das peneiras moleculares MCM-41 com M podendo ser um cátion trivalente como: Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , etc e cátion H^+ é o próton balanceador da carga estrutural chamado também sítio ácido de Brönsted.	26
3.3	Difratogramas de raios-X das amostras [Fe]-MCM-41: (A) amostra hexagonal ordenada, (B) amostra hexagonal com baixo ordenamento e (C) amostra tubular.	31

3.4	Espectro de absorção fotoacústica da amostra MA 8.00 recém sintetizada	33
3.5	Espectro de absorção fotoacústico da amostra MA 8 após tratamento hidrotérmico (A), extraída (B) e calcinada (C).	34
3.6	Espectro de absorção fotoacústico da amostra MA 6 recém sintetizada indicando a de- convolução do espectro (linha contínua) em cinco gaussianas (linhas pontilhadas). . . .	35
3.7	Amplitude do sinal fotoacústico como função da frequência de modulação na banda de 490 nm na amostra MA 6.00, como exemplo típico. A linha sólida representa o melhor ajuste dos dados experimentais dando uma dependência de f^{-1}	37
3.8	Fase fotoacústica como função da frequência de modulação, na banda de 490 nm da amostra MA 6.00, como exemplo típico. A linha sólida representa o melhor ajuste dos dados experimentais da EFA com a equação 3.1.	38
3.9	Espectros de UV-Visível por reflectância difusa das amostras estudadas: (A) [Si]-MCM- 41, e amostras [Fe]-MCM-41 calcinadas, (B) MA 2.02 e (C) MA 3.02.	40
3.10	Espectros de RPE das peneiras MA 1 e MA 5 nas fases precursoras (P), com tratamento hidrotérmico, extraídas e calcinadas.	43
3.11	Espectro de RPE da amostra MA 4, recém sintetizada, e convolução dos espectros simulados dos sítios possíveis que comporiam o espectro experimental desta peneira molecular [Fe]-MCM-41.	44
3.12	Modificação do estado de coordenação do Fe^{3+} em presença de moléculas de água. . . .	49
3.13	Espectros de RPE da amostra MA 7.02 (A e B) e da amostra MA 4.02 (C e D): A e C- amostras hidratadas, B e D- amostras submetidas à desidratação sob vácuo.	50
3.14	Séries de espectros de ressonância paramagnética eletrônica do processo de hidratação da amostra MA 7.02 e da amostra MA 4.02.	52
3.15	Espectros de RPE em temperaturas de (A)83 K, (B) 180 K e (C) 291 K da amostra MA 4.00 e MA 4.02.	53
4.1	Representação esquemática das estruturas cristalinas dos argilominerais e suas distâncias interplanares (001) correspondentes[<i>Polivanov, 2000</i>].	58
4.2	Esquema típico de uma camada 1:1 [<i>Polivanov, 2000</i>].	59
4.3	Esquema típico de uma camada 2:1; (A) Com carga zero na superfície da camada, (B) Com cátion na intercamada compensando a carga da camada [<i>Polivanov, 2000</i>].	61

4.4	Difratograma de pó (linha de círculos) de uma amostra de argila e o resultado do ajuste com o método de Rietveld [43] numa análise de fases qualitativa, sendo a linha pontilhada sua diferença.	64
4.5	Geometria do espectrômetro de fluorescência VRA35. Destacam-se a fonte de Raios-X(XT), a amostra(SP), o cristal analisador (CR) e os detectores de fluxo (FC) ou de cintilação (SC), cujas posições relativas são fixas.	65
4.6	Espectro de fluorescência $\theta/2\theta$ numa amostra de argila. São identificados pelas reflexões de Bragg os comprimentos de onda característicos emitidos por cada elemento que compõe a amostra.	66
4.7	Espectro UV-visível do sinal fotoacústico típico de uma amostra de solo a 20 Hz de modulação.	68
4.8	Espectro convoluído com cinco gaussianas que representam as cinco bandas de absorção do Fe^{3+} ((A):370 nm, (B):430 nm, (C):490 nm, (D):540 e (E):650 nm) sendo a linha pontilhada o melhor ajuste.	69
4.9	Amplitude do sinal fotoacústico como função da frequência de modulação, em 490 nm para uma amostra de solo. A linha sólida corresponde ao ajuste dos dados experimentais para f^{-1}	70
4.10	Fase fotoacústica como função da frequência de modulação, em 490nm para uma amostra de solo. A linha sólida corresponde ao ajuste da equação 2.18.	72
4.11	Espectros fotoacústicos da amostra A'1:=(i) com tratamento de remoção de óxido de ferro e lavada com citrato de sódio (ii), e água destilada (iii).	73
4.12	Espectro típico de RPE das argilas (amostra A'1).	74
4.13	Espectros RPE das amostras da cava A'. Das camadas 1→4, isto é da A'1→A'4 respectivamente.	75
4.14	Espectro de RPE típico convoluído da amostra A'1, mostrando os diferentes sítios resumidos na tabela 4.6. <i>Linha pontilhada são dados do espectro experimental.</i>	77
4.15	Espectros RPE na amostra A'1:=(i) com tratamentos de remoção e de lavagem com citrato de sódio (ii), e água destilada (iii).	78
A.1	Diagrama vetorial do íon central e o ligante.	87
A.2	Esquema dos termos para um sistema d^1 num campo eletrostático de cargas pontuais, com $\Delta \equiv 10 Dq$ [61].	94

A.3	Diagrama de desdobramento dos termos do sistema d^2 numa estrutura octaédrica para o caso de campo ligante fraco, $C/B = 4$ [61].	104
A.4	Diagrama de desdobramento dos termos de energia para um sistema d^2 num tratamento de campo ligante forte em simetria octaédrica [35].	108
A.5	Diagrama de energia de Tanabe e Sugano para ions $3d^5$, com $C/B = 4.48$ publicados em 1954 [35].	110
A.6	Arranjo octaédrico de seis íons negativos (círculos sólidos) numa distância d desde o íon central positivo (círculos vazios). A distorção axial resulta quando a separação d_z é variada num valor ε (mostrado pelos dois círculos vazios fora da origem de coordenadas que representam os íons negativos), entanto que numa distorção rômbrica resulta quando a variação de d é feita no plano xy	116
A.7	Ângulo polar e ângulo azimutal	122
A.8	Espectro de um íon de Mn^{2+} em simetria tetragonal, registrado com o campo magnético paralelo ao eixo z do tensor \hat{D} , mostrando o efeito do desdobramento a campo nulo . . .	125
A.9	Diagramas dos níveis de energia para um $3d^5$ num campo cristalino octaédrico. Este é aplicado quando o campo magnético é paralelo ao eixo principal.	128
A.10	Dependência da energia em função de X_o para os três dubletos resultantes	129
A.11	Valores da função $g(X_o)$ no dubleto de estado fundamental do sistema.	130
A.12	Valores da função $g(X_o)$ nos dubletos de estados excitados; acima, primeiro estado excitado e, embaixo, segundo estado excitado.	131

Lista de Tabelas

3.1	<i>Peneiras moleculares preparadas pelo mesmo método em diversas composições.</i>	32
3.2	<i>Bandas de absorção fotoacústica obtidas do espectro de absorção pela EFA nas peneiras moleculares [Fe]-MCM-41.</i>	35
3.3	<i>Intensidades em unidades arbitrárias das bandas de absorção fotoacústica obtidas nos espectros de EFA para as peneiras moleculares.</i>	36
3.4	<i>Tempo de relaxação não radiativo τ e tempo de difusão térmica τ_β resolvidos no estudo de EFA nas peneiras moleculares com erro estatístico de $\tau \pm 0,1ms$ e $\tau_\beta \pm 0,04ms$. . .</i>	39
3.5	<i>Sítios detectados pela RPE nas peneiras moleculares [Fe]-MCM-41.</i>	41
3.6	<i>Análise das contribuições percentuais da intensidade para as posições das bandas de absorção obtidas na análise dos espectros de RPE.</i>	46
3.7	<i>Análise das contribuições percentuais da intensidade para as posições das bandas de absorção obtidas na análise dos espectros de RPE.</i>	47
3.8	<i>Análise das contribuições percentuais da intensidade para as posições das bandas de absorção obtidas na análise dos espectros de RPE.</i>	48
3.9	<i>Intensidades dos sinais dos sítos isotrópicos K e J, em u.a., das amostras MA 4.02 e MA 7.02 mostradas na figura 3.14.</i>	49
4.1	<i>Classificação dos grupos de argilominerais mais comuns nos solos [42]</i>	60
4.2	<i>Intensidades de DRX medidas em diferentes frações de pó de quartzo.</i>	63
4.3	<i>Resultados da FRX da concentração de Fe nas diferentes amostras para três locais de extração diferentes (A',B',C') e nas diferentes profundidades (da camadas superior 1 até à inferior 5)</i>	67
4.4	<i>Posições das bandas de absorção obtidas da análise dos espectros fotoacústicos das argilas.</i>	68

4.5	<i>Tempo de relaxação não-radiativo τ e tempo de difusão térmica τ_β com erro estatístico de $\tau \pm 0,1ms$ e $\tau_\beta \pm 0,02ms$.</i>	71
4.6	<i>Sítios detectados pela RPE nas argilas estudadas.</i>	76
4.7	<i>Análise das intensidades RPE para uma amostra com diferentes tratamentos, sendo (i) a amostra original (A'1), e as (ii) e (iii) as amostras lavadas com citrato de sódio e água destilada, respectivamente.</i>	79
4.8	<i>Relações percentuais das diferentes intensidades (Int.) que ocupam os sítios simétricos octaédricos e os sítios anisotrópicos respectivos aos espectros de pó resolvidos pelos resultados obtidos nos espectros de RPE sendo (i) a amostra original e as (ii) e (iii) as amostras processadas e já comentadas no texto.</i>	80
A.1	<i>Valores da carga nuclear efetiva do Fe e ion Fe^{3+}.</i>	85
A.2	<i>Números quânticos associados aos níveis de energia do sistema [59].</i>	86
A.3	<i>Desdobramento dos termos num campo ligante fraco de uma estrutura d^2</i>	99
A.4	<i>Termos do estado base para a configuração d^n [59].</i>	103
A.5	<i>Configurações e termos para sistemas d^n, na estequiometria octaédrica, num campo ligante forte [59].</i>	106
A.6	<i>Configurações e termos para sistemas d^n, em estequiometria tetraédrica, num campo ligante forte [59].</i>	107
A.7	<i>Diferentes notações utilizadas na literatura para definir termos de energia.</i>	109
A.8	<i>Valores de B, C e C/B para os diferentes metais de transição descritos por Tanabe e Sugano [35].</i>	110
A.9	<i>Matrizes do hamiltoniano resolvido por Tanabe e Sugano em 1954 [35] para um íon d^5 (parte 1/2).</i>	111
A.10	<i>Matrizes do hamiltoniano resolvido por Tanabe e Sugano em 1954 [35] para um íon d^5 (parte 2/2).</i>	112
A.11	<i>Arranjo geométrico espacial dependente das cargas pontuais negativas [62]</i>	114
A.12	<i>Operadores de equivalência entre as funções x, y, z e de momento angular total [62].</i>	117
A.13	<i>Regra de Hund para alto spin de um elemento $3d^5$ obedecendo o princípio de exclusão de Pauli.</i>	126

Bibliografía

- [1] "El Significado del tensor giromagnético en resonancia paramagnética electrónica" M. Moreno, Departamento de ciencias de la tierra y física de la materia condensada, Universidad de Cantabria, (Libro: *Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica*), País Vasco (1993)
- [2] E.U. Condon, G.H. Shortley, "Theory of atomic spectra", Cambridge (1953)
- [3] "Espectroscopia de resonancia paramagnética" T. Rojo, L. Lezama, J.M. Barandiarán, (Libro: *Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica*), 9 Ser. Edt. de la Universidad del País Vasco (1993)
- [4] "Paramagnetismo electrónico" Juan A. McMillan, Editado: Depto. de Asuntos Científicos de la Secretaría General de la OEA, Washington DC, U.S.A. (1975)
- [5] "Electron spin resonance; A comprehensive treatise on experimental techniques" Charles P. Poole, Jr., John Wiley and Sons, U.S.A. (1967)
- [6] "Procesos de relajación en las resonancias magnéticas" V.M. Orera, I.C.M.A., (Libro: *Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica*), País Vasco (1993)
- [7] "Electron spin resonance in chemistry" Peter B. Ayscough, Methuen & Co. Ltd, 11 London EC4 (1967)
- [8] "Paramagnetic resonance; An introductory monograph" G.E. Pake, W.A. Benjamin, INC., USA (1962)

- [9] "Aspectos experimentales de la resonancia paramagnética electrónica" Luis M. Lezama, Dept. de Química Inorgánica, UPV/EHU, (Libro: *Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica*), País Vasco (1993)
- [10] Rosencwaig, A., "Photoacoustic and photothermal spectroscopy" Chemical Analysis Series, Vol. 57 (P.J. Elsing and J.D. Wineforder, Eds.) Wiley, New York USA (1980)
- [11] A. Rosencwaig and A. Gersho, J. Appl. Phys., 47, 64 (1976)
- [12] M. Born, E. Wolf, "Principles of optics: Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light", Oxford: Pergamon (1987)
- [13] "Tesis de doctorado de A.M. Mansanares", IFGW/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil. (1991)
- [14] L.C. Aamodt, J.C. Murphy, J.G. Parker, Journal Appl. Phys, 48, 927 (1977)
- [15] A. Mandelis, Y.C. Teng, B.S.H. Royce, Journal Appl. Phys., 50, 7138 (1979)
- [16] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J. L. Schlenker, Journal of the Am. Chem. Soc. 114, (27), 10.834-10.843 (Dec. 1992)
- [17] J. C. Vartuli, S. S. Shih, C. T. Kresge, J. S. Beck, Mesoporous Molecular Sieves 117, 13-21 (1998)
- [18] A. Tuel, Microp. Mesop. Mater. 27, 151 (1999)
- [19] P. Behrens, G.D. Stucky, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32, 696 (1993)
- [20] R. Schmidt, M. Stocker, D. Akporiaye, E.H. Torstad, A. Olsen, Microporous Materials 5, (1-2) 1-7 (1995)
- [21] N. Coustel, F. Drenzo, F. Fajula, J. Chem. Soc.-Chem. Comm. (8) 967-968 (1994)
- [22] P.I. Ravikovitch, D. Wei, W.T. Chueh, G.L. Baller, A.V. Neimark, Journal Phys. Chem. B 101, 3671 (1997)
- [23] J.S. Beck, J.C. Vartuli, Cur. Opinion Solid State and Mater. Sci 1, 76 (1996)

- [24] A. Corma, V. Fornés, M.T. Navarro, J. Perez-Pariente, *Journal Catal.* 148,569 (1994)
- [25] P. Meriaudeau, S.B. Abdul, C. Naccache, *J. Catal.* 139,679 (1993)
- [26] U. Oberhagemann, I. Kinsk, I. Durdorf, B. Marler, H. Gies, *Journal Noncryst. Solids* 197, 145 (1996)
- [27] C.F. Cheng, J. Klinowski, *J. Chem. Soc; Faraday Trans.* 289, 92 (1996)
- [28] Z.Y. Tuan, S.Q. Liu, T.H. Chen, J.Z. Wang, H.X. Li, *Journal Chem. Soc., Chem. Commun.* 1617 (1995)
- [29] Z.Y. Yuan, S.H. Lüi, T.H. Chen, J.Z. Wang, H.X. Li, *J. Chem. Soc; Chem. Comm.* 973 (1995)
- [30] H. Kosslick, G. Lischke, B. Parlitz, W. Storek, R. Fricke, *Appl. Catal. A:Gen.* 184(1), 49 (1999)
- [31] H. Kosslick, G. Lischke, G. Walther, W. Storek, A. Martin, R. Fricke, *Microp. Mater.* 9(1-2), 13 (1997)
- [32] S. Shacht, M. Janicke, F. Schuth, *Microp. Mesop. Mater.* 22, 485 (1998)
- [33] S.K. Badamali, P. Selvam, *Rec. Adv. Basic Ap. Asp. Indus. Cat.* 113,749-758 (1998)
- [34] S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchinina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola, G. Vlaic, *J. Catal.* , 158, 486 (1996)
- [35] Y. Tanabe, S. Sugano, *Journal Physics Soc. Japan*, 9, 753 (1954)
- [36] A. García-Quiroz, S.A. Tomás, H. Vargas, A. Cruz-Orea, J.J. Alvarado-Gil, L.Veleza, L.C.M. Miranda, *Instrumentation Science & Technology*, 26, (2&3), 241-260 (1998)
- [37] T. Abe, Y. Tachibana, T. Uematsu, M. Iwamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1617 (1995)
- [38] N.Y. He, J.M. Cao, S.L. Bao, Q.H. Xu, *Mater. Let.* 31, (1-2) 133-136 (1997)
- [39] A. Tuel, J. Arcon, J. M. M. Millet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94, 3501 (1998)

- [40] Y. Matsuoka, M. Ikeya, Japanese journal of applied physics, Part 1, No. 11, 34 6068-6072 (November 1995)
- [41] "Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica; *Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica en sistemas biológicos*" Milagros Medina, Richard Cammack, (Libro: *Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica*), Ser. Edt. de la Universidad del Pais Vasco 225-251 (1993)
- [42] Moore D.M., Reynolds Jr R.C., "X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals" Oxford University, N.Y. (1997)
- [43] R.A. Young, A. Sakthivel, T.S. Moss, C.O. Paiva-Santos, "DBWS-9411, an Upgrade of the DBWS Programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computer", J. Appl. Cryst, (28) 366-367 (1995)
- [44] R.E. Meads, P.J. Malden, "Electron spin resonance in natural kaolinites containing F^{3+} and other transition metal ions", Clay Minerals (10) 313-345 (1975)
- [45] E.P. Bertin, "Principles and practice of X-ray spectrometric analysis" Ed. Plenum Press, New York (1975)
- [46] T. Abritta, F. de Souza de Barros, J. Luminescence (40) 187 (1988)
- [47] T. Abritta, N. Cerlla, H. Vargas, Chem. Phys. Letters (161) 12 (1989)
- [48] L.P. Sosman, T. Abritta, M.R. Amaral Jr, N. Cella, H. Vargas, Solid State Comm. (105) 135 (1998)
- [49] G.A.R. Lima, M.L. Baesso, Z.P. Arguello, E.C. da Silva, H. Vargas, Phys. Rev. B, (36) 9812 (1987)
- [50] M.L. Baesso, A.M. Mansanares, E.C. da Silva, H. Vargas, Phys. Rev. B, 40, 1880 (1989)
- [51] O.P. Mehra, M.L. Jackson, Clays and clay minerals, 7, 317-327 (1960)
- [52] T. Castner, G.S. Newell, W.C. Holton, C.P. Slichter, Journal of chemical physics, 668-673 (32:3) (1960)

- [53] N.A. Eissa, N.H.Sheta, W.M. Elmeligy, S.M. Alminyawi, H.A. Sallam, Radiation physics and chemistry, 1-2 (44) (1994)
- [54] Roland Aasa, J. Chem. Phys. 52(8), (1970)
- [55] B. Wichterlová, P. Jirú, React. Kinet. Catal. Lett. 197-201 (13:3) (1980)
- [56] A.N. Kothastane, V.P. Shiralkar, S.G. Hegde, S.B. Kulkarni, Zeolites 253-260 (6) (1986)
- [57] D. Goldfarb, M. Bernardo, K.G. Strohmaier, D.E.W. Vaughan, H. Thomann, Journal Am. Chem. Soc. 116, 6344-6353 (1994)
- [58] "Introduction to ligand field theory", Carl J. Ballhausen, McGraw-Hill Book Company (1962)
- [59] B.N. Figgis "Introduction to ligand fields", Interscience publishers JW&Sons, USA (1966)
- [60] "Quantum mechanics" Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloë Ed. John Wiley & Sons, V.1 e V.2, Paris, France (1977)
- [61] Hans L. Schläfer, Günter Gliemann "Basic principles of ligand field theory", Ed. John Wiley & Sons Ltd, England (1969)
- [62] "Electron spin resonance, elementary theory and practical applications" John E. Wertz, James R. Bolton, Ed. McGraw-Hill Book Company (1972)
- [63] "Encyclopedia of physics" Chief editor S.Flügge, Edt. H.P.J. Wijn, 18/1 Magnetism, Germany (1968)
- [64] B. Bleaney and K.W.H. Stevens, Rep. Progr. Phys. 16, 108 (1953)