

Cristina Barkevui Mekitarian de Mello

SBI-IFUSP



305M810T1451

ANÁLISE TÉRMICA E  
RESSONANCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA  
DE CLORETOS DE NÍQUEIS HIDRATADOS



Walter L.  
Henrique R. Freitas  
Carlos Henrique Dias Gomes

Dissertação apresentada ao  
Instituto de Física da Uni  
versidade de São Paulo, pa  
ra obtenção do título de  
Mestre em Ciências.

Defesa em 29/09/88

São Paulo

1988

538.364

M527a

M

e. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação  
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Mello, Cristina Barkevui Mekitarian de  
Análise térmica e ressonância paramagnética eletrônica de cloretos de níqueis hidratados. São Paulo, 1988.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física Experimental.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido.  
Orientador: Prof. Dr. Walter Sano.

Unitermos: 1. Ressonância paramagnética eletrônica; 2. Análise térmica; 3. Cloreto de níquel hidratado.

USP/IF/SBI - 35/88

Dedico este trabalho aos meus pais,  
à minha avó Escolástica, minha tia  
Iracema, aos meus irmãos e sobri-  
nhos e, especialmente, ao meu mari-  
do Márcio.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho. Em particular, agradecemos as seguintes pessoas e instituições:

- Especialmente ao Prof. Dr. Walter Sano pela orientação desta tese e pela grande contribuição na minha formação científica e sobretudo agradecemos a amizade e dedicação durante estes anos.

- Ao Prof. Dr. José Alberto Ochi e Prof. Dr. José Sartorelli pelas discussões e sugestões.

- À colega Prof<sup>a</sup>. Sonia Hatsue Tatumi pela colaboração em alguns aspectos deste trabalho.

- À Maria Madalena Salgado Bermudez e Adali Ballerini dos Santos pela datilografia e a Carlos Eduardo Franco de Siqueira pelos desenhos desta tese.

- Ao CNPq, à CAPES e à FINEP pelo apoio financeiro durante nossa formação científica.

## RESUMO

Estudamos cristais de  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , que foram crescidos especialmente para medidas térmicas e de Ressonância Paramagnética Eletrônica.

A Análise Térmica foi realizada através de um microcomputador Apple, com o desenvolvimento de um conversor analógico digital e um sistema de comando de potência do aquecedor. Um programa foi elaborado para a obtenção da variação linear da temperatura da amostra. Com isso determinamos que o  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  quando aquecido perde as primeiras duas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $55^\circ\text{C}$  transformando-se em  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , as duas seguintes a  $116^\circ\text{C}$  resultando em  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e as duas últimas a  $175^\circ\text{C}$ , tornando-se anidro  $\text{NiCl}_2$ . Medidas realizadas com cristais dihidratados confirmam que a perda das suas duas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  ocorre a  $175^\circ\text{C}$ . O calor latente de transição é consideravelmente maior para a passagem de tetra para dihidratado a  $116^\circ\text{C}$ . Os diferentes graus de hidratação foram confirmados por pesagem logo após as suas respectivas temperaturas de transição.

As medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica foram realizadas de  $20$  até  $200^\circ\text{C}$ . O  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  não apresentou sinal de RPE mas quando aquecido acima de  $55^\circ\text{C}$  sempre apresenta uma linha única com  $g$  próximo de  $2,2$  devido ao efeito do "exchange narrowing", características mantidas ao longo de toda a faixa de temperatura investigada. Nas correspondentes temperaturas de transição onde ocorreram as alterações dos níveis de hidratação registramos anomalias na intensidade, largura e forma de linha. O espectro acima de  $116^\circ\text{C}$  é semelhante ao do cristal de  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  o que confirma que a amostra passou a ser dihidratado nesta temperatura. A largura de linha do  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

entre 25 e 140°C apresenta uma lei de variação  $\Delta H = 100 + 10,5 \times 10^{-3} T^2$  (G) onde o termo independente indica a contribuição da interação spin-spin e o coeficiente de  $T^2$  a contribuição da interação spin-rede. Comparando-se com os dados existentes em temperaturas mais baixas verifica-se que o termo de interação spin-rede aumentou 3 vezes enquanto que o de interação spin-spin atribuído às interações de exchange e dipolar diminuiu por um fator 7. Entretanto esta última interação não é suficiente para promover a separação das linhas do espectro.

## ABSTRACT

Electron Paramagnetic Resonance and Thermal Analysis measurements have been performed with specially grown crystals of  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

The Thermal Analysis technique has been developed with an Apple micro-computer using a digital-to-analogic converter and a circuit to control the power of an oven. A program has been elaborated to give linear temperature variation of the sample.  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  has shown water lost transition at  $55^\circ\text{C}$  ( $T_{c1}$ ) giving  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , at  $116^\circ\text{C}$  ( $T_{c2}$ ) giving  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and at  $175^\circ\text{C}$  ( $T_{c3}$ ) becoming  $\text{NiCl}_2$ . In the same experience made with  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , it was confirmed that the two water molecules waste occur at  $175^\circ\text{C}$ . In the transition at  $T_{c2}$  the latent heat was larger than in the others. The water molecules waste in these transitions were confirmed by weighting.

The Electron Paramagnetic Resonance of  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  performed between 20 and  $200^\circ\text{C}$  showed that the single exchange narrowed line with  $g \cong 2,2$  is observed always above  $55^\circ\text{C}$ .

In all the transition temperatures anomalies in intensities, line width and line shape were observed. Above  $116^\circ\text{C}$  the spectra is similar to the obtained for  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  confirming that at this temperature it passed to di-hydrate. The line width variation of  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  between 25 and  $140^\circ\text{C}$  is  $\Delta H = 100 + 10,5 \cdot 10^{-3} T^2$  (G), where the independent term is the spin-spin interaction contribution and the  $T^2$  coefficient is the spin-lattice contribution. Comparing with low temperature data our spin-lattice term is 3 times larger and the spin-spin interaction due to exchange and di

polar interactions is smaller by a factor 7 insufficient, however, to separate the exchange narrowed lines.

INTRODUCTION

1. STRUCTURA CRISTALINA

1.1. Estructura de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1.2. Estructura de  $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

1.3. Estructura de  $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2. EXPERIMENTAL

2.1. Sample Preparation

2.2. Experimental Procedure

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. EPR Spectra

3.2. EPR Spectra of  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

3.3. EPR Spectra of  $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

3.4. EPR Spectra of  $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3.5. Comparison of EPR Spectra

3.6. Conclusions

IV. RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA

4.1. Principios

4.2. Estructura Fina

4.3. Estructura de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

4.4. Estructura de  $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

4.4.1. Aplicaciones

4.4.2. Metodo de Resonancia Paramagnetica

4.4.3. Estructura de  $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4.5. Resultados Experimentales

V. CONCLUSIONES

REFERENCIAS

ANEXOS



## ÍNDICE

INTRODUÇÃO .....	1
I. ESTRUTURA CRISTALINA	
1.1. Estrutura do $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	2
1.2. Estrutura do $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .....	3
1.3. Estrutura do $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	3
1.4. Estrutura do $\text{NiCl}_2$ .....	5
II. CRESCIMENTO DE CRISTAIS	
2.1. Aspectos Gerais .....	8
2.2. Aparelhagem .....	8
III. ANÁLISE TÉRMICA (AT)	
3.1. Introdução .....	11
3.2. Princípios Básicos .....	11
3.3. Parte Experimental .....	13
3.4. Resultados Obtidos .....	17
3.5. Comprovação das Perdas de Água por Pesagem .....	23
3.6. Considerações Finais .....	25
IV. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)	
4.1. Princípios .....	28
4.2. Estrutura Fina .....	30
4.3. Exchange Narrowing .....	32
4.4. Parte Experimental	
4.4.1. Aparelhagem .....	38
4.4.2. Medida de Ressonância Paramagnética Ele- trônica .....	40
4.4.3. Método de Medida .....	42
4.5. Resultados Experimentais .....	43
V. CONCLUSÃO .....	51
APÊNDICE I .....	54
REFERÊNCIAS .....	55

## INTRODUÇÃO

No nosso grupo, cristais hidratados têm sido objeto de estudo por meio de diversas técnicas e pela Ressonância Paramagnética Eletrônica. O interesse pelo trabalho que ora apresentamos surgiu da necessidade de conhecermos melhor as propriedades do cristal  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que apresentou condutividade elétrica unidimensional<sup>(22)</sup>. Verificamos que medidas como de condutividade e de constante dielétrica apresentam uma série de problemas pelo fato deste cristal ser altamente higroscópico. Surgiu daí o nosso interesse pelo estudo do comportamento das moléculas de água deste cristal, bem como também do  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (cloreto de níquel hexahidratado), pelo fato deste produzir o dihidratado pelo simples aquecimento. Para isto foi necessário construir um sistema de Análise Térmica para operar da temperatura ambiente até cerca de  $250^\circ\text{C}$ . Para acompanhar as alterações que os cristais sofreram com o aquecimento realizamos medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica do  $\text{Ni}^{2+}$ .

O trabalho está dividido da seguinte forma: no primeiro capítulo apresentamos as estruturas dos cristais; no segundo, o sistema de crescimento de cristais; no terceiro, Análise Térmica; no quarto, Ressonância Paramagnética Eletrônica e no último capítulo apresentamos a conclusão deste trabalho.

## I. ESTRUTURA CRISTALINA

### 1.1 Estrutura do Cloreto de Níquel Hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

Os cristais de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  têm estrutura monoclinica e pertencem ao grupo espacial  $C2m^{(1,2)}$ . Têm duas moléculas por célula unitária e os parâmetros de rede são:

$$a = 10,23 \text{ \AA}, b = 7,05 \text{ \AA}, c = 6,59 \text{ \AA} \text{ e } \beta = 122^\circ 10'$$

Quanto à disposição dos átomos temos que dois cloros e quatro moléculas de água são octohedricamente coordenadas ao íon  $\text{Ni}^{2+}$  para formar o grupo  $(\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ , as outras duas moléculas de água estão relativamente livres apenas ligadas por pontes de hidrogênio<sup>(3,16)</sup>.

A estrutura do  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , assim como as distâncias interatômicas e ângulos estão representadas na fig. 1.1.

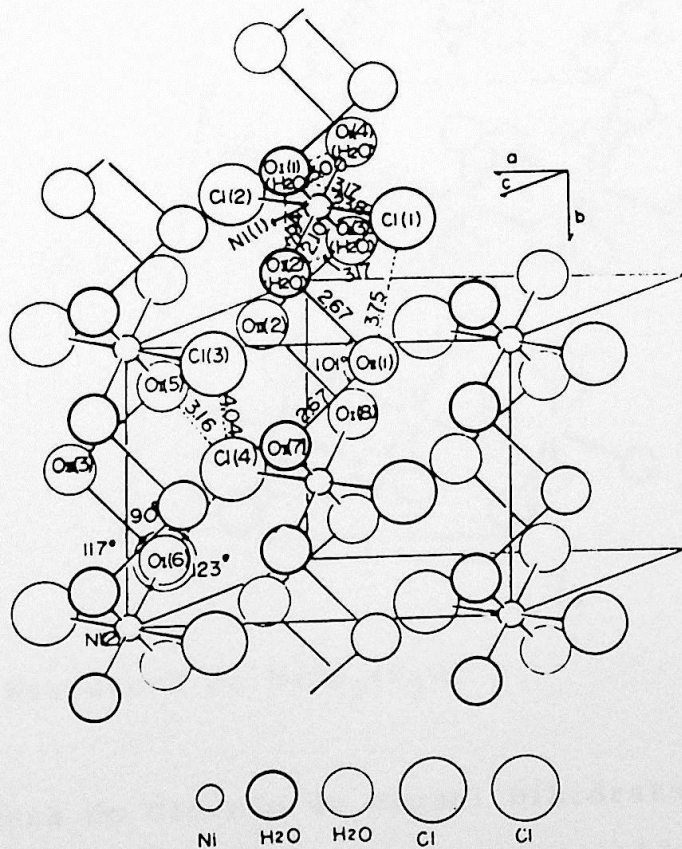


Fig. 1.1: Estrutura do cristal  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

### 1.2 Estrutura do Cloreto de Níquel Tetra hidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

O cristal  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  tem estrutura monoclinica de grupo espacial  $P2_1/n$  ( $C_{2h}^5$ ) com quatro moléculas por célula unitária<sup>(5)</sup>, dispostas da seguinte forma: os átomos de cloro na unidade molecular octaédrica estão na posição "cis". Esta unidade molecular é distorcida de  $8^\circ$  a  $11^\circ$  em relação a um octaedro perfeito. Os parâmetros de rede são:

$$a = 10,90 \text{ \AA}, b = 9,35 \text{ \AA}, c = 6,00 \text{ \AA} \text{ e } \beta = 100,5^\circ$$

Nesta estrutura quatro dos oito hidrogênios da unidade molecular, participam de pontes de hidrogênio<sup>(6)</sup>.

A estrutura do  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  encontra-se representada na figura 1.2.

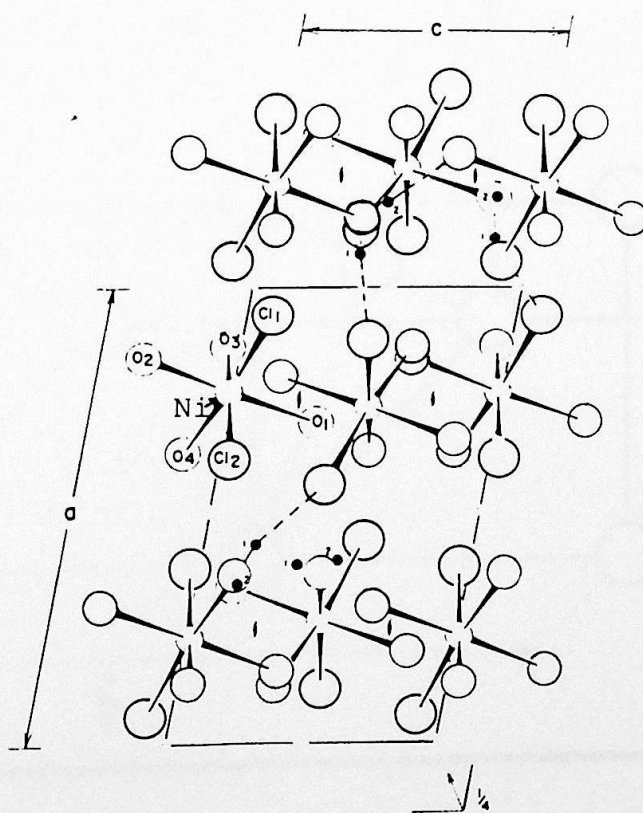


Fig. 1.2: Estrutura do  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

### 1.3 Estrutura do Cloreto de Níquel Dihidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

A estrutura do cloreto de níquel dihidratado

foi determinada por Morosin<sup>(8)</sup>. À temperatura ambiente a estrutura é monoclinica de grupo espacial  $I2/m$  com constantes de rede,  $a_1 = 6.9093 \text{ \AA}$ ,  $b_1 = 6.8858 \text{ \AA}$ ,  $c_1 = 8.8298 \text{ \AA}$  e  $\beta_1 = 92,246^\circ$ . Esta estrutura pode ser também descrita por um grupo de simetria  $C2/m$  com  $a = 11,432 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,885 \text{ \AA}$  e  $c = 6.9093 \text{ \AA}$  e  $\beta = 120,44^\circ$  aplicando-se uma transformação  $\vec{a} = \vec{a}_1 + \vec{c}_1$ ,  $\vec{b} = b_1$  e  $\vec{c} = a_1$ . Na figura 1.3 observa-se a cela unitária da rede cristalina do tipo  $I2/m$ . Esta estrutura apresenta quatro unidades fórmula por célula unitária<sup>(7)</sup>.

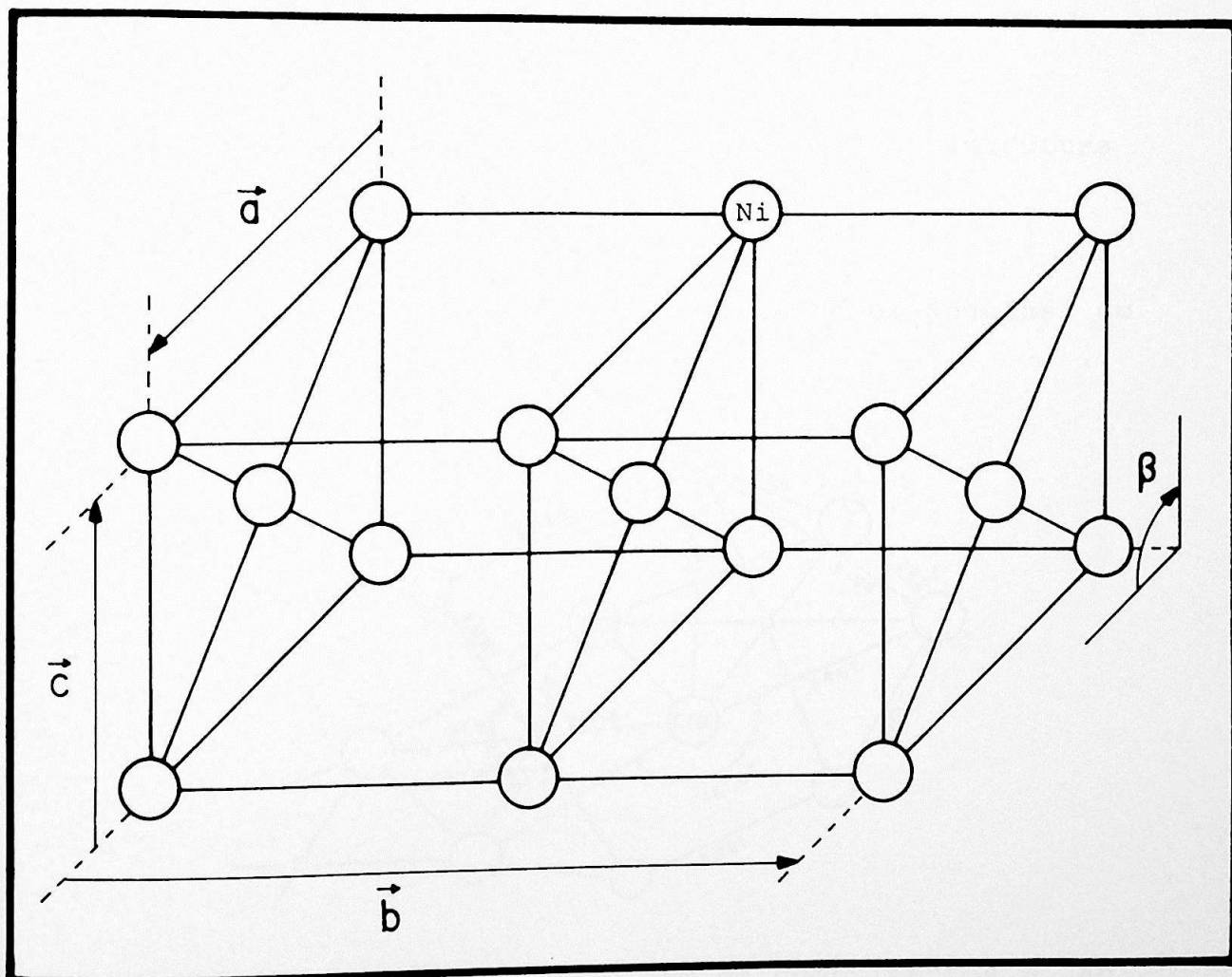


Fig. 1.3: Representação da cela unitária de uma estrutura monoclinica de grupo de simetria  $I2/m$ <sup>(22)</sup>.

Os íons níquel são octahedricamente coordenados

por duas moléculas de água e por quatro íons cloro de maneira a formar uma cadeia linear extensa paralela à direção  $\vec{b}$  (figura 1.4).

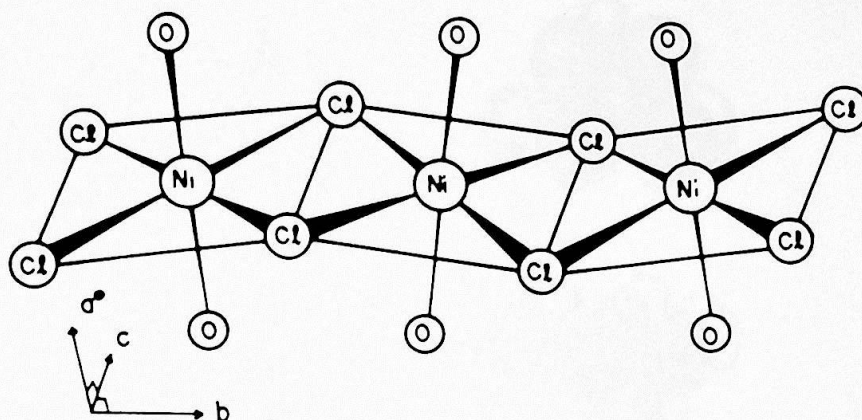


Fig. 1.4: Cadeias lineares ao longo do eixo  $\vec{b}$  na estrutura do cristal  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

As distâncias interatômicas e os ângulos do  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  encontram-se na figura 1.5.

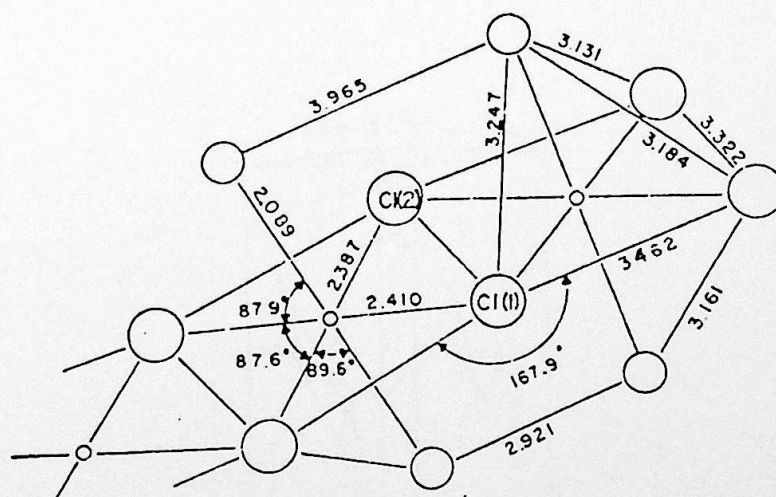


Fig. 1.5: Estrutura do  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  com os comprimentos e ângulos das separações interatômicas.

#### 1.4 Estrutura do Cloreto de Níquel ( $\text{NiCl}_2$ )

O cloreto de níquel apresenta estrutura romboédrica de grupo de simetria  $D_{3d}^5$  ( $R3m$ ) com uma molécula por

cela unitária. Os parâmetros de rede são  $a_0 = 6,13 \text{ \AA}$  e  $\alpha = 33^\circ 36'$ . Esta estrutura está representada na figura 1.6<sup>(9)</sup>.

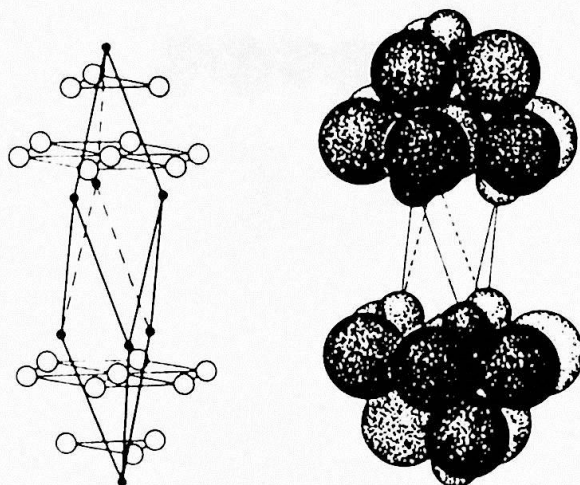


Fig. 1.6: Estrutura romboédrica do  $\text{NiCl}_2$  com os átomos de cloro representados por círculos maiores.

Esta estrutura romboédrica corresponde a uma estrutura hexagonal com três moléculas por cela unitária (figura 1.7).

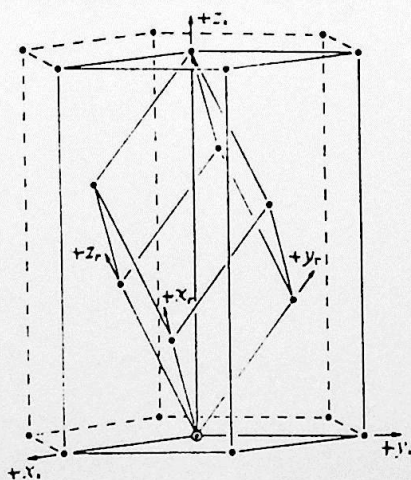


Fig. 1.7: Estrutura romboédrica e correspondente hexagonal<sup>(10)</sup>.

Os parâmetros rede para a estrutura hexagonal são  $a_0' = 3.543 \text{ \AA}$  e  $c_0' = 17.335 \text{ \AA}$  e a representação desta estrutura encontra-se na figura 1.8.

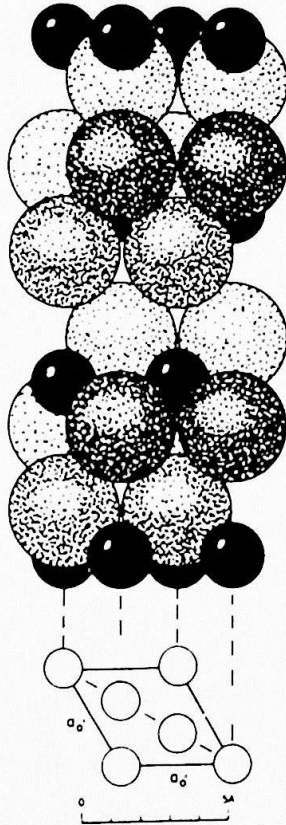


Fig. 1.8: Estrutura hexagonal do  $\text{NiCl}_2$ .



## II - CRESCIMENTO DE CRISTAIS

### 2.1 Aspectos Gerais

Para a obtenção dos cristais de cloreto de níquel dihidratado, partimos de uma solução aquosa de cloreto de níquel hexahidratado e de cloreto de lítio (catalizador) uma razão molar de 3:1. A temperatura do banho é mantida constante a 70°C e a otimização da concentração é feita através da evaporação do solvente.

Os cristais de  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  apresentam uma forma agulhada, de prisma retangular e (dimensões típicas de  $0,5 \times 1 \times 6\text{mm}^3$ ), sua cor é amarelada com brilho metálico e são extremamente higroscópicos.

Após a separação dos cristais da solução é feita uma lavagem com acetona e secagem com papel de filtro. Uma vez secos são conservados num tubo de ensaio fechado dentro de dissecador contendo sílica-gel.

Com o intuito de obter cristais mais puros crescemos também cristais com a passagem de corrente elétrica (DC ou AC) na solução<sup>(13)</sup>. Entretanto, não verificamos nenhuma diferença nos resultados de medida de AT e RPE com estes cristais.

Os cristais de  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram crescidos por processo semelhante mas a temperaturas de 50°C e 30°C respectivamente. O hexahidratado na maioria das vezes foi utilizado o do próprio frasco do fornecedor.

### 2.2 Aparelhagem

Foi utilizado no crescimento um recipiente de vidro de  $30 \times 30 \times 30\text{cm}^3$  para o banho termostático; um aquecedor de 1000W, um termômetro de contato para controle de temperatura acoplado a um sistema regulador de temperatura (fi

gura 2.1); um circulador de água para a homogeneização de temperatura do banho; um sistema de reabastecimento cuja finalidade é manter o nível de água; e um termômetro de mercúrio para medida direta da temperatura.

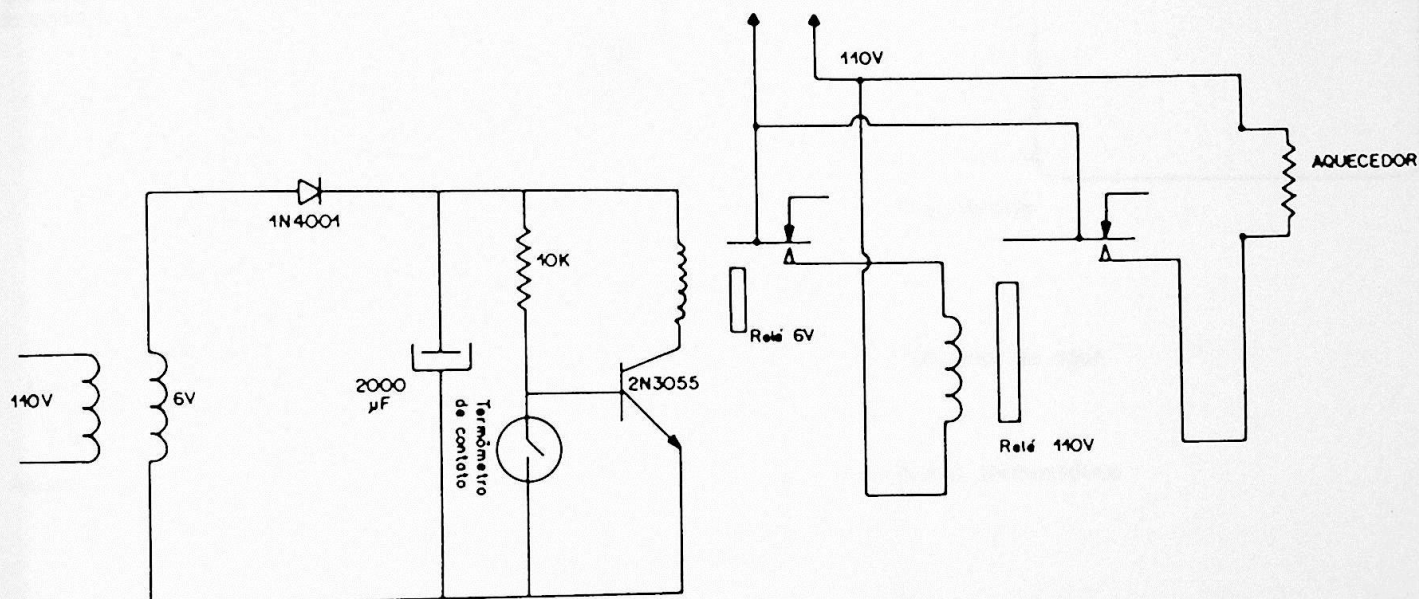


Fig. 2.1: Sistema regulador de temperatura.

A solução a ser cristalizada foi colocada num erlenmayer de 250ml. No caso do crescimento com corrente elétrica foi acrescentado dentro do erlenmayer 2 eletrodos de níquel-cromo que por sua vez estavam ligados numa fonte de tensão.

O sistema completo de crescimento está esquematizado na figura 2.2.

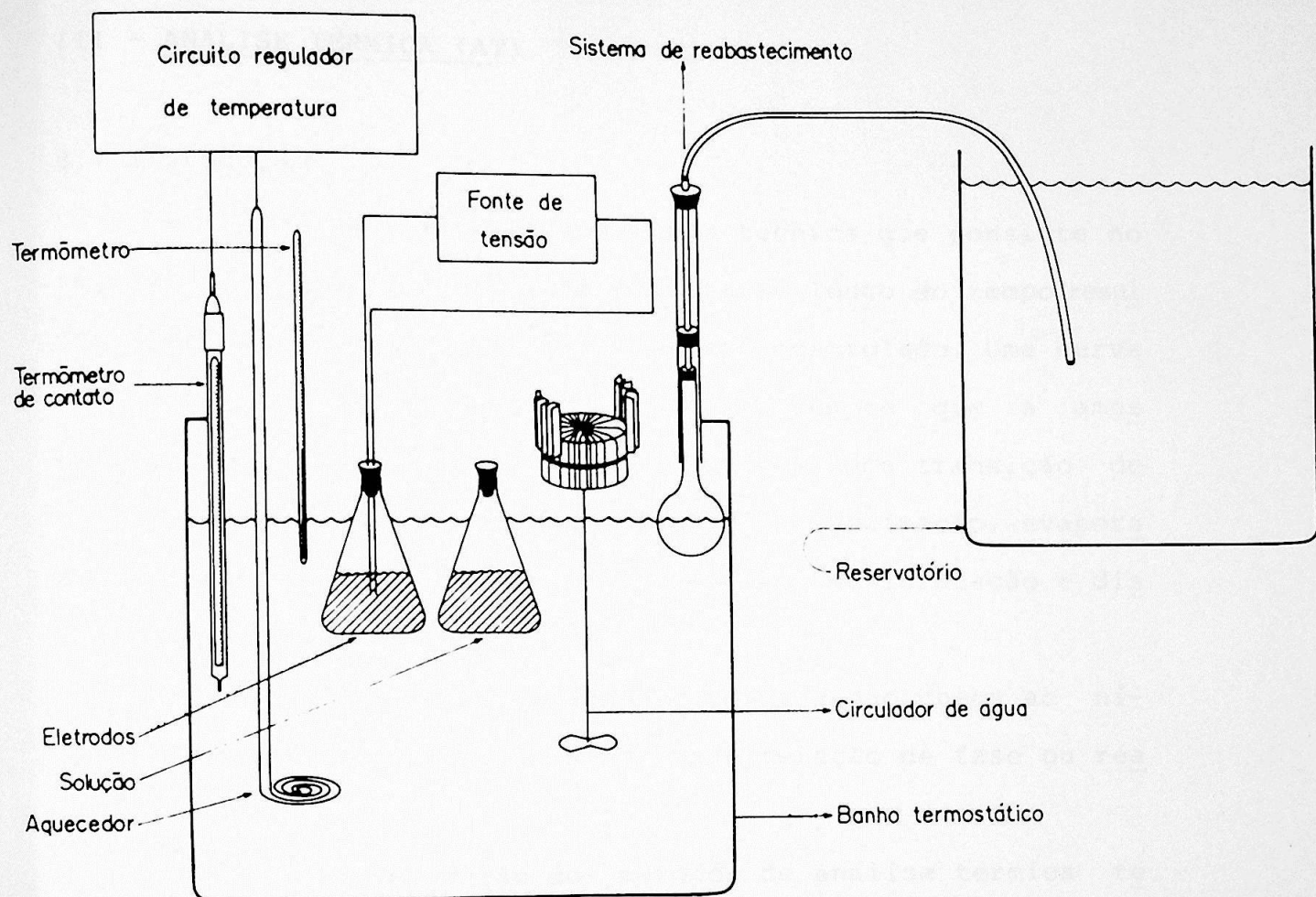


Fig. 2.2: Desenho esquemático de um sistema de crescimento de cristais por solução aquosa.

### III - ANÁLISE TÉRMICA (AT)

#### 3.1 Introdução

A análise térmica é uma técnica que consiste no registro da temperatura de uma amostra ao longo do tempo resultante de um aquecimento ou resfriamento controlado. Uma curva de análise térmica apresentará anomalias sempre que a amostra absorver ou liberar calor. Isto ocorre numa transição de fase (alteração na estrutura cristalina), sublimação, evaporação, ou em reações químicas, decomposição, desidratação e dissociação.

No entanto, a análise térmica não chega ao nível de detalhe para indicar se é uma alteração de fase ou reação química.

A introdução dos métodos de análise térmica teve início com a descoberta do termopar, feito em 1878 por Le Chatelier que estudou substâncias minerais através do seu aquecimento. A técnica utilizada era o registro direto da temperatura durante o aquecimento e no resfriamento quando a fonte de calor era desligada.

#### 3.2 Princípios Básicos

Toda reação química que ocorre numa substância libera ou absorve calor, causando uma alteração na sua temperatura. Esta alteração pode ser acompanhada até por uma alteração no peso correspondendo à formação ou redução do produto.

A análise térmica é, em resumo, o registro de alterações de energia, exo ou endotérmicas, causadas por alguma mudança estrutural ou química. Geralmente, transições de fase, reduções, desidratações e algumas decomposições são reações endotérmicas, enquanto que oxidação, cristalização e al

gumas outras reações de decomposição são exotérmicas. A posição das alterações na curva de AT indicam quais os tipos de reações que ocorrem, isto é, se houve perda ou ganho de energia pela amostra.

Modernamente utilizam-se de técnicas para que o aquecimento da amostra seja linear ao longo do tempo<sup>(18,19)</sup>. Na figura 3.1 observa-se que a função temperatura,  $T = f(t)$ , é linear até o momento que a amostra sofre alteração, a inclinação da reta representa a taxa de aquecimento ( $f'(t) = K$ ) que se mantém constante no início. No momento no qual a alteração endo ou exotérmica tem lugar a forma da curva se altera e a inclinação assume um valor diferente. O efeito exotérmico causa um crescimento na taxa de aquecimento ( $f'(t) > K$ ), enquanto que um efeito endotérmico causa uma diminuição na taxa de aquecimento ( $f'(t) < K < 0$ ).

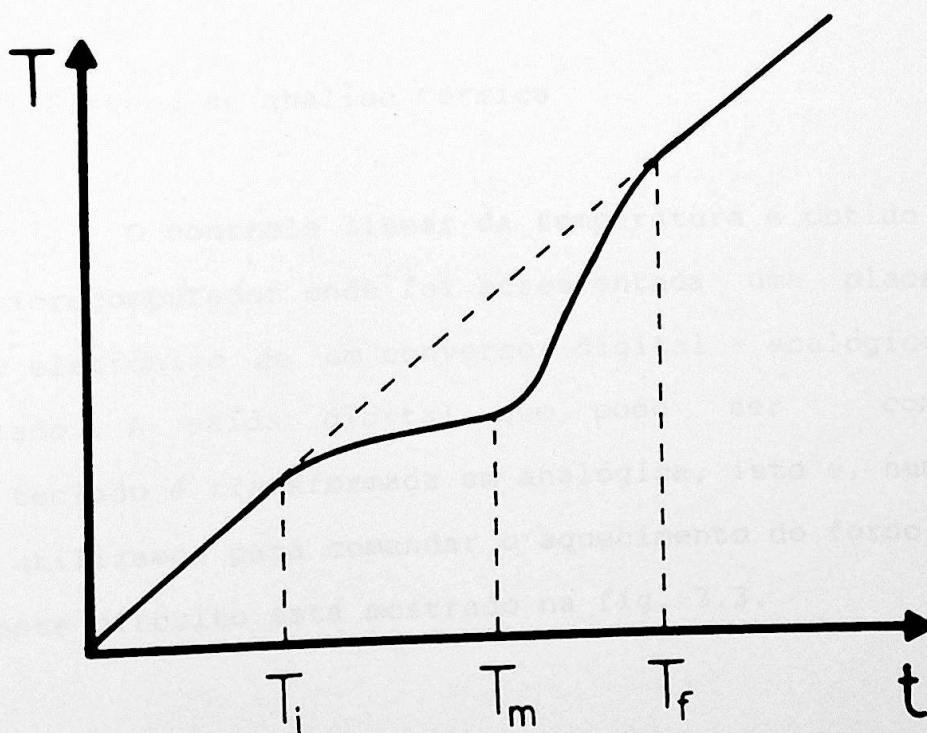


Fig. 3.1: Curva de análise térmica de aquecimento para uma amostra com transição de fase (processo endotérmico).  $T_i$  - temperatura inicial do efeito;  $T_m$  - temperatura do ponto de menor inclinação;  $T_f$  - temperatura final.

Este método é amplamente utilizado por ser uma técnica e que fornece resultados em pouco tempo o que tem propiciado a utilização por indústrias, por exemplo, no controle de qualidade de peças de material plástico.

### 3.2 Parte Experimental

O sistema de análise térmica desenvolvido por nós foi baseado num microcomputador da linha Apple (Exato Pro). Construimos um controlador de potência para um pequeno forno e o registrador potenciométrico utilizado foi o ECB, modelo RB 201. Esquemáticamente temos:

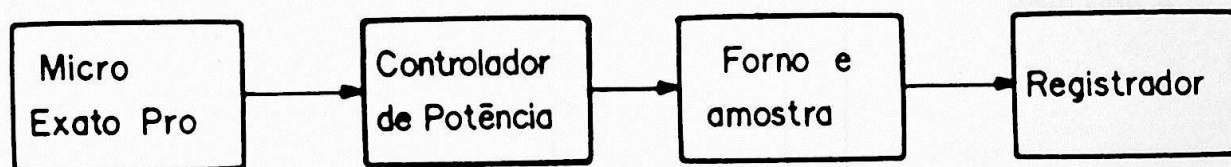


Fig. 3.2: Sistema de análise térmica

O controle linear da temperatura é obtido através do microcomputador onde foi acrescentada uma placa com circuito eletrônico de um conversor digital - analógico por nós montado. A saída digital que pode ser comandada pelo teclado é transformada em analógica, isto é, numa tensão que utilizamos para comandar o aquecimento do forno. O esquema deste circuito está mostrado na fig. 3.3.

## CONVERSOR DIGITAL ANALOGICO

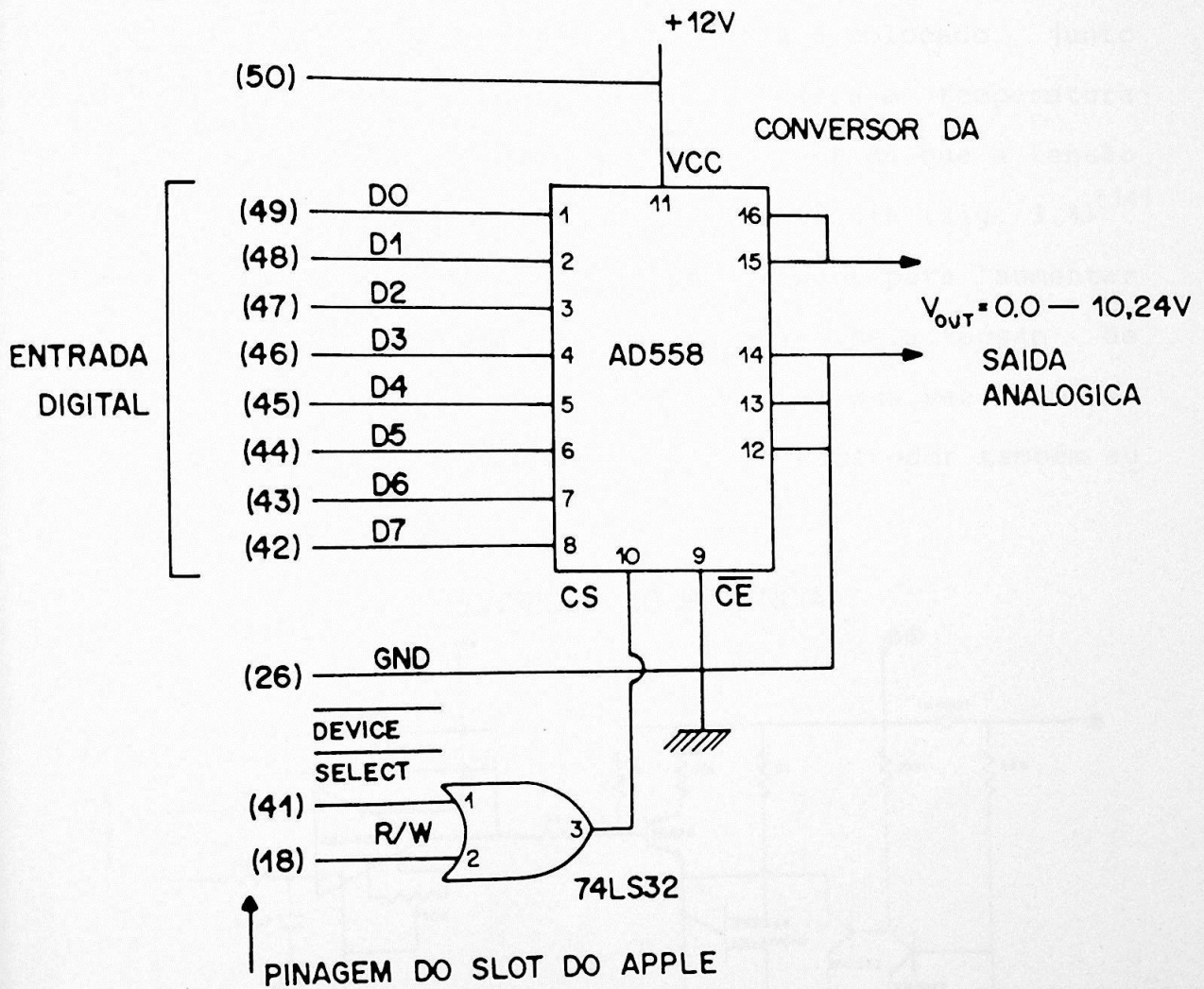


Fig. 3.3: Circuito conversor digital-analógico.

Ao número zero digitado no teclado ou fornecido pelo programa de controle <sup>(15)</sup> (anexo 1) corresponde 0 volts de saída e o número 255 a 10V. Como as tensões intermediárias correspondem aos números compreendidos nesta faixa de 0 a 255, isto nos permite obter uma tensão de referência que podemos fazer variar linearmente com o tempo e utilizá-lo para comandar o aquecedor. Um termopar de cobre-constantan é colocado junto do aquecedor de onde vem uma tensão que indica a temperatura do forno (fig. 3.5). Se esta tensão for menor do que a tensão de referência o circuito controlador de potência (fig. 3.4)<sup>(14)</sup> fornece uma corrente elétrica para o aquecedor para aumentar a temperatura até a temperatura estabelecida pela tensão de referência. Como a tensão de referência, por sua vez, aumenta linearmente com o tempo, a temperatura do aquecedor também aumenta da mesma forma.

CONTROLE DE POTÊNCIA

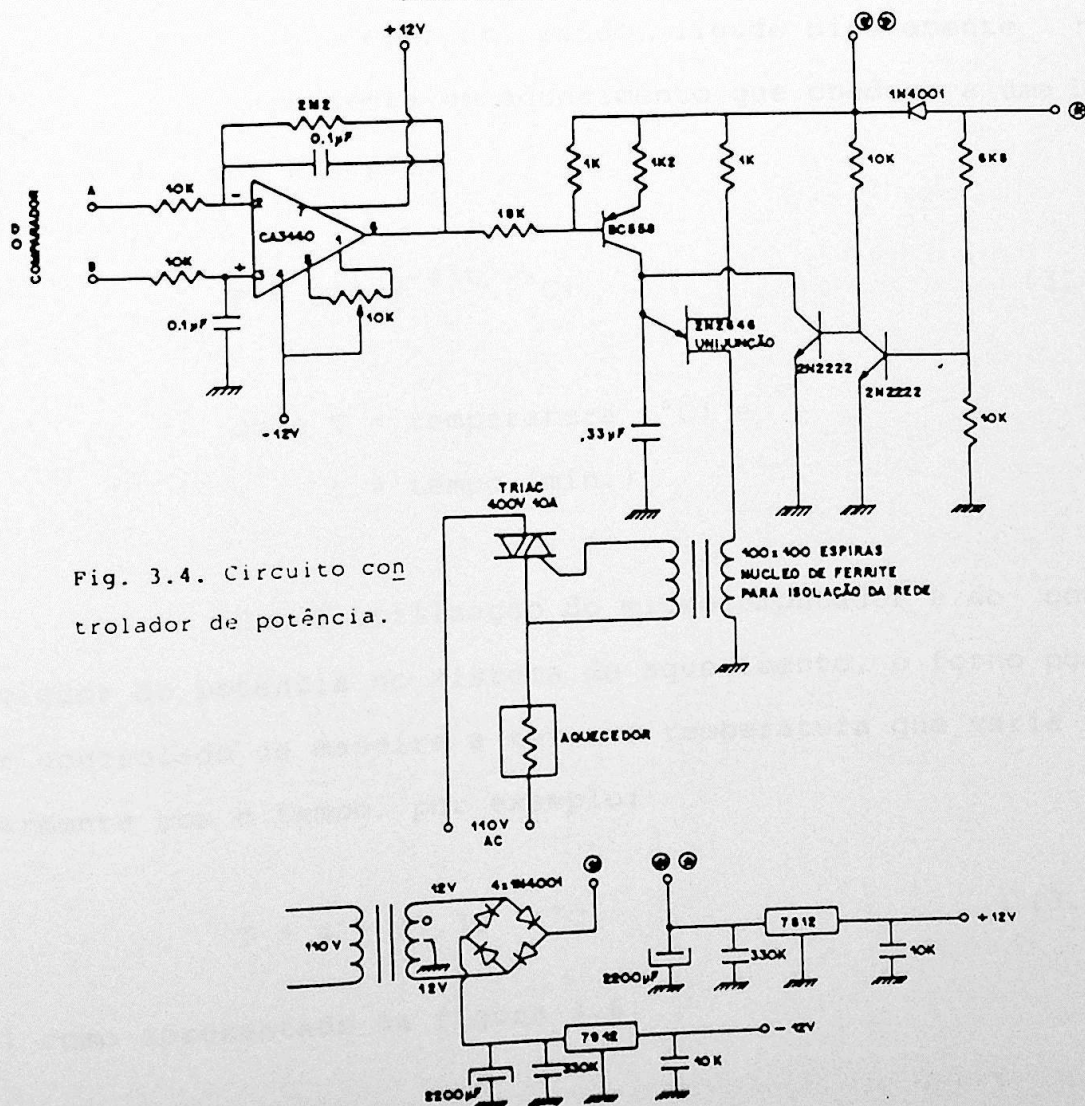


Fig. 3.4. Circuito controlador de potência.



A amostra foi colocada dentro de um tubo de quartzo (tubo porta amostra de RPE de 3mm de diâmetro interno) e inserido num forno que consiste num ferro de solda de 100W sem a ponta. Em contato direto com a amostra foi colocado um segundo termopar de cobre-constantan ligado diretamente no registrador (fig. 3.5).

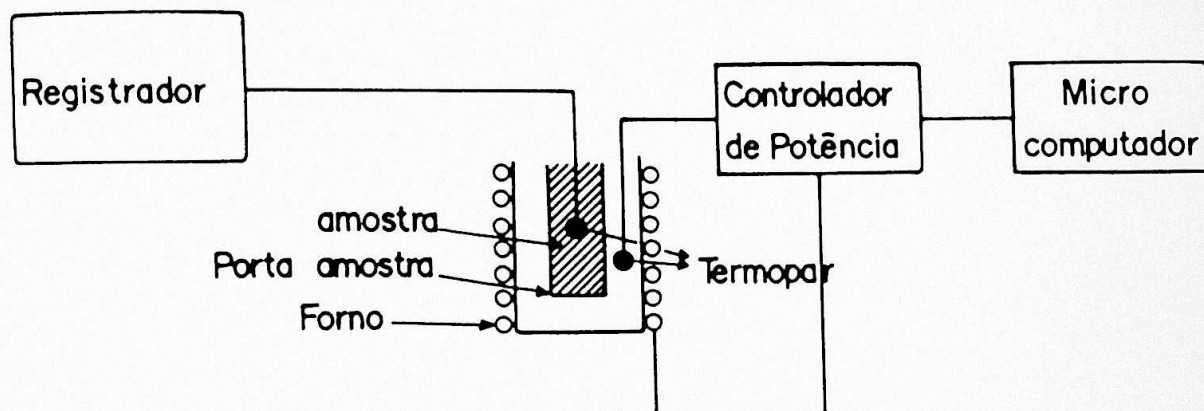


Fig. 3.5: Sistema de análise térmica.

O aquecedor utilizado, ligado diretamente na rede elétrica, apresenta um aquecimento que obedece a uma lei exponencial, por exemplo:

$$T = 214 e^{-43t} \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (3.1)$$

onde  $T$  = temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) e

$t$  = tempo (min.)

Com a utilização do microcomputador e do controlador de potência no sistema de aquecimento, o forno pode ser controlado de maneira a ter uma temperatura que varie linearmente com o tempo, por exemplo:

$$T = 4 + 17,3t \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (3.2)$$

tal como apresentado na figura 3.6.

### 3.4 Resultados Obtidos

Para as amostras de nosso interesse basta que o registro de AT seja feito da temperatura ambiente até  $210^{\circ}\text{C}$ .

Apresentamos na figura 3.6 o registro da temperatura do forno sem amostra, em função do tempo.

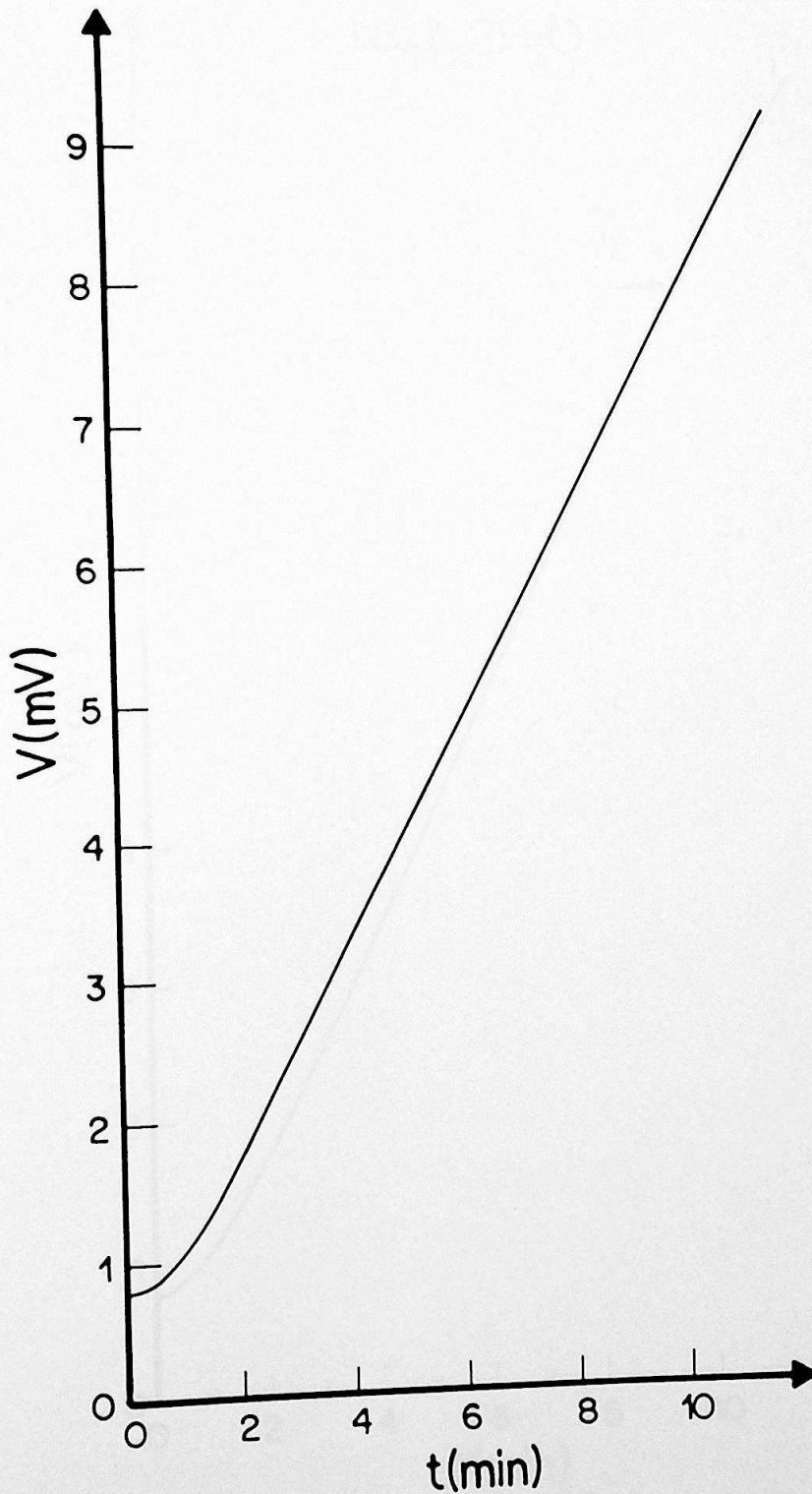


Fig. 3.6: Curva de aquecimento do forno.

Na fig. 3.7 tem-se a curva de análise térmica do cristal  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , onde se observa uma anomalia a partir de  $175^\circ\text{C}$ . Pelo sentido da inclinação da curva, a transformação é endotérmica e deve corresponder à perda das duas moléculas de água do cristal.

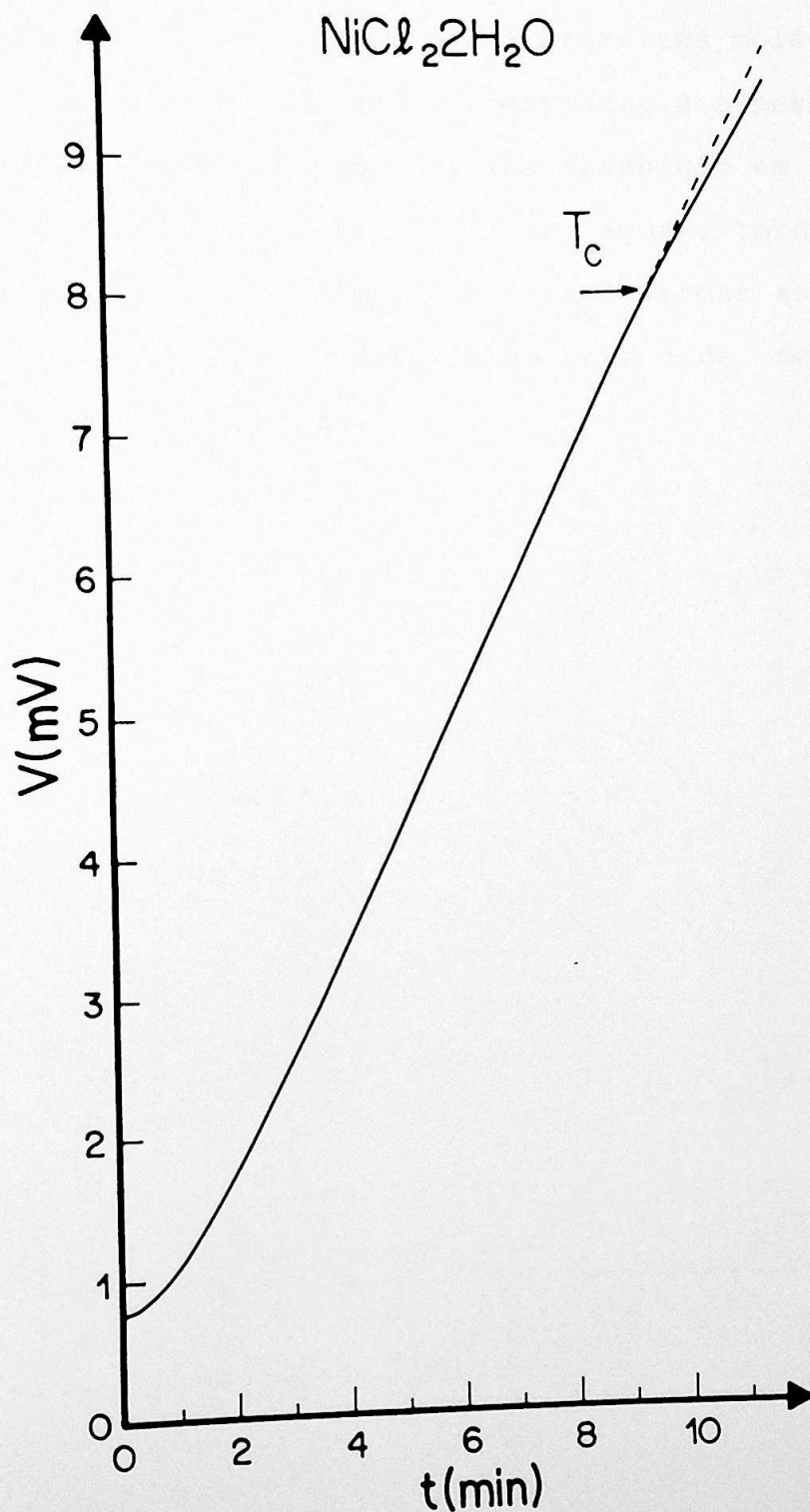


Fig. 3.7: Curva de AT de 23,5 mg do cristal  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Medindo-se a massa do cristal antes e depois do aquecimento pudemos determinar a quantidade de água que inicialmente estava presente na amostra. A proporção de água encontrada foi de 10% além do esperado.

Na fig. 3.8 apresentamos a curva de AT para o cristal  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , observam-se 3 transições, a primeira em  $55 \pm 5^\circ\text{C}$  que atribuímos à perda das 2 primeiras moléculas de água, a segunda a  $116 \pm 1^\circ\text{C}$  que corresponderia à perda de mais 2 moléculas de água e por fim a última transição em  $175 \pm 1^\circ\text{C}$  que corresponderia a perda das 2 últimas águas, tornando-se o cristal anidro. Pela inclinação das curvas, todas as 3 transições são transformações endotérmicas como é de se esperar nos casos de perdas de águas.

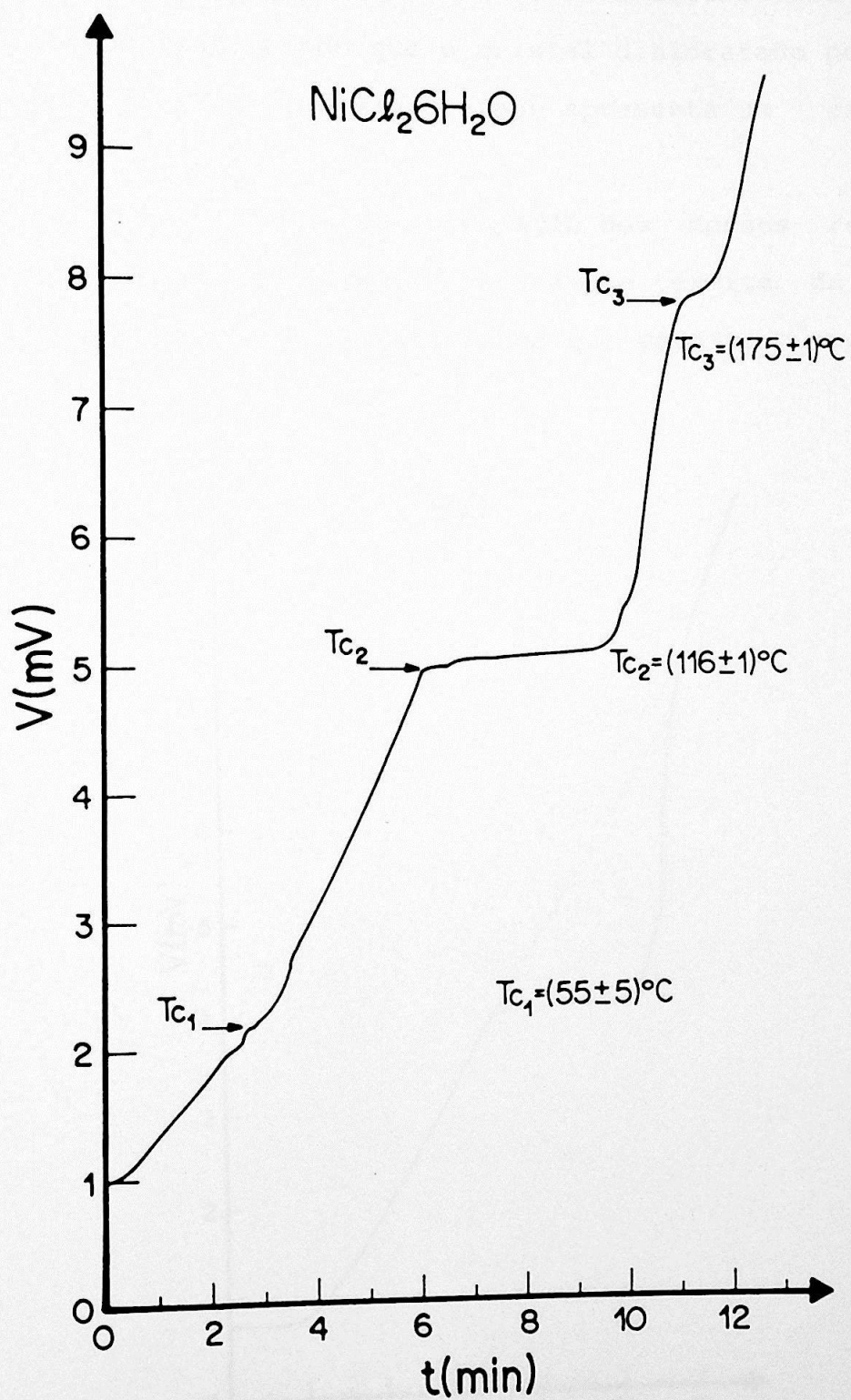


Fig. 3.8: Curva de AT do aquecimento de 68,2 mg do cristal  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Neste caso a pesagem da amostra antes e depois da experiência indicou que a quantidade de água perdida foi de 8% além da esperada. A razão porque a quantidade de água obtida é maior que a esperada está no fato destas substâncias serem higroscópicas, sendo que o cristal dihidratado por ser mais higroscópico que o hexahidratado apresenta um excesso maior.

Para termos de comparação dos nossos resultados, realizamos uma experiência de análise térmica da água como mostrado na fig. 3.9. Esta curva que envolve o processo

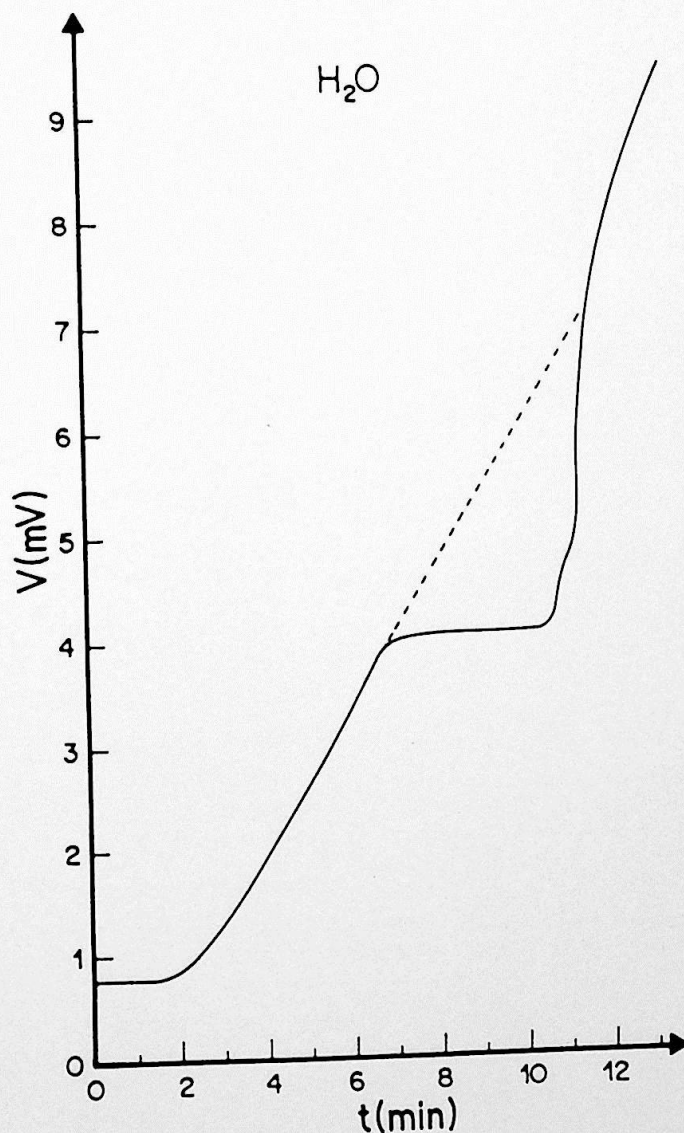


Fig. 3.9: Curva de análise térmica para a água. A linha tracejada corresponde ao aquecimento linear do forno, sem amostra.

de vaporização de 12,1 mg de água a cerca de 100°C, apresenta um patamar muito parecido com a segunda transição do  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como mostrado na fig. 3.8. Podemos dizer diante deste fato que a energia liberada pelo cristal nesta transição deve ser equivalente à energia envolvida no processo de vaporização da água, que corresponde a 6,5 cal; sabendo-se que o número de moles do cristal é de  $2,87 \cdot 10^{-4}$  moles, obtivemos para a transição em 116°C uma energia liberada que é de 22.761 cal/mol.

### 3.5 Comprovação das Perdas de Água por Pesagem

Para confirmar os resultados obtidos pelo método de análise térmica foi feito o aquecimento seguido de pesagem das amostras para cada uma das transições observadas.

As amostras foram submetidas a um aquecimento e mantidas numa temperatura constante superior às temperaturas de transição.

O sistema consiste num forno (ferro de solda de 100 W sem a ponta); um variac para o controle manual de temperatura; um termopar de cobre-constantan para medida da temperatura do forno e um tubo porta amostra feito de papel alumínio, como esquematizado na fig. 3.10.

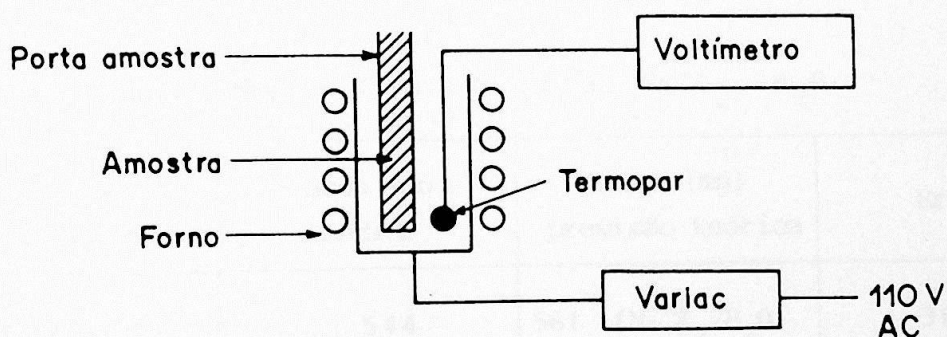


Fig. 3.10: Sistema de aquecimento para desidratação das amostras.

Nestas experiências utilizamos porta amostras de folha de alumínio no lugar dos tubos de quartzo para evitar a condensação de água nas paredes do tubo. Com isso foi possível aumentar a razão massa da amostra/porta amostra. A pesagem foi feita utilizando-se uma balança Chyo Jupiter SD-160, de  $10^{-4}$  g.

Os resultados obtidos para a desidratação de  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  encontram-se na tabela 3.1.



3.1: Tabela para 33,7 mg  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Temperatura do forno ( $^{\circ}\text{C}$ )	Massa de $\text{NiCl}_2$ medida (mg)	Massa de $\text{NiCl}_2$ Previsão teórica (mg)	Erro
250	27,6	26,4	5%

O resultado acima confirma que o cristal perde 2 moléculas de água ( $T_c = 175^{\circ}\text{C}$ ).

Para o cristal  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (apresentamos os resultados na tabela 3.2).

3.2: Tabela para 683 mg de  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 

Temperatura do forno ( $^{\circ}\text{C}$ )	Massa (mg) medida	Massa (mg) previsão teórica	Erro
140	544	561 ( $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	3%
258	466	439 ( $\text{NiCl}_2$ )	5%

A partir destes dados podemos concluir que o cristal tetrahidratado perde 2 moléculas de água numa primeira etapa e depois as outras 2 para se tornar anidro. Isto está de acordo com o resultado acima obtido para  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , cuja transição se dá a  $T_c = 175^{\circ}\text{C}$  e também com os resultados apresentados a seguir para  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Para o cristal hexahidratado as pesagens foram realizadas após cada uma das três transições ( $T_{c1} = 55^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{c2} = 116^{\circ}\text{C}$  e  $T_{c3} = 175^{\circ}\text{C}$ ). Os resultados encontram-se na tabela 3.3

3.3: Tabela para 250 mg  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

Temperatura do forno °C	Massa (mg) medida	Massa (mg) Previsão Teórica	Erro
100	198	212 ( $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	7%
155	183	174 ( $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	5%
300	143	136 ( $\text{NiCl}_2$ )	5%

Com estes resultados ficou confirmado que o cristal perde 2 moléculas de água em cada uma das três transições, determinadas pelo método de análise térmica.

Os erros acima devidos a diferença entre o valor medido e o esperado podem ser atribuídos a limitações do método e também ao fato dos cristais serem higroscópicos, o que acarretaria a existência de uma certa quantidade de água inicial na superfície dos cristais além das águas da sua fórmula química.

### 3.6: Considerações Finais

O calor envolvido no processo de análise térmica é dado por:

$$\frac{dQ}{dt} = P_{el} - P_{ir} - P_{co} + P_{ab} - P_{cod} \quad (3.3)$$

onde: a)  $P_{el}$  é a potência elétrica fornecida ao aquecedor, o aquecimento é obtido através de uma resistência, logo:

$$P_{el} = \frac{V^2}{R} \quad (3.4)$$

onde  $R$  é a resistência do aquecedor.

b)  $P_{ir}$  é a potência perdida por irradiação e é dada por:

$$P_{ir} = \sigma T^4 \quad (3.5)$$

onde  $\sigma$  é a constante de Stefan-Boltzmann.

- c)  $P_{co}$  é a potência perdida por convecção devido ao fluxo de ar dentro e fora do aquecedor.

$$P_{co} = \alpha (T - T_{amb}) \quad (3.6)$$

onde  $\alpha$  é uma constante de proporcionalidade e  $T_{amb}$  é a temperatura ambiente.

- d)  $P_{ab}$  é a potência absorvida do meio ambiente e é dada por:

$$P_{a} = \sigma T_{amb}^4 \quad (3.7)$$

onde  $\sigma$  é a constante de Stefan-Boltzmann.

- e)  $P_{cod}$  é a potência de condução que é dissipada pelo fio de ligação do forno e pelo ar, descritos por:

$$P_{cod} = K (T - T_{amb})$$

onde  $K$  é uma constante de proporcionalidade.

Como o objetivo principal de AT é obter aquecimento linear a taxas variáveis normalmente<sup>(19)</sup> de 2°C/min a 20°C/min de modo a adequar a experiência ao tipo de amostra em estudo, um programa de controle por microcomputador implicaria na necessidade de resolver a equação 3.3. Com isto seria possível programar a intensidade da corrente elétrica do forno em função do tempo para fazer o aquecimento conforme a necessidade. Entretanto, não obtivemos sucesso neste procedimento devido a dificuldades em determinar as constantes envolvidas, que variam muito com a geometria do aquecedor e do porta amostra e com as condições ambientais, tais como, temperatura, umidade e circulação de ar. Desta forma procuramos inicialmente construir um sistema que fosse adequado para o nosso caso particular de estudo de transições de fase de cristais  $NiCl_2 \cdot 2H_2O$  e  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ . Futuramente, podemos adequar este tipo

de medida para outras amostras baseando-nos nos conhecimentos adquiridos neste trabalho. Estenderemos o método, também, para realizar medidas diferenciais.



#### IV. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

##### 4.1 Princípios

A ressonância paramagnética eletrônica foi descoberta em 1945 por Zavoisky, na União Soviética, e confirmada independentemente por Cumerow e Halliday nos Estados Unidos poucos meses depois<sup>(36)</sup>.

Um átomo ou molécula que possua elétrons desemparelhados tem um momento magnético que pode absorver energia de microonda em presença de campo magnético.

Se um elétron é colocado em um campo magnético uniforme  $\vec{H}$ , o vetor momento magnético associado a esse elétron precessionará em torno da direção  $\vec{H}$  com uma frequência angular  $\omega$ , que é dada por

$$\omega = g \left( \frac{e}{2mc} \right) H \quad (4.1)$$

que é a frequência de precessão clássica de Larmor, onde  $g$  é o fator de resolução espectroscópica (fator de Landé),  $e$  é a carga do elétron,  $m$  é a massa do elétron e  $c$  é a velocidade da luz. Se multiplicarmos ambos os termos por  $\hbar$  (constante de Plank) teremos

$$\hbar\omega = g \left( \frac{e\hbar}{2mc} \right) H \quad (4.2)$$

onde  $e\hbar/2mc$  é o magneton de Bohr ( $\beta$ ). Logo:

$$\hbar\omega = g\beta H \quad (4.3)$$

Esta equação é condição fundamental para o correr a ressonância magnética.

Vamos considerar uma substância cujas moléculas tenham um elétron desemparelhado (spin livre), portanto,  $S = 1/2$ . Consideremos também que todos os elétrons desemparelhados da amostra tenham uma energia  $E_0$  na ausência de campo magnético externo. Ao se aplicar um campo magnético  $\vec{H}$ , os spins se quantificam, tomando os valores possíveis  $m_s = \pm 1/2$ , isto é, se alinham paralelos e antiparalelos ao campo aplicado (fig. 4.1). Assim a energia é escrita como:

$$E = E_0 + m_s g \beta H .$$

O diagrama dos níveis de energia para o elétron livre está representado na figura 4.1.

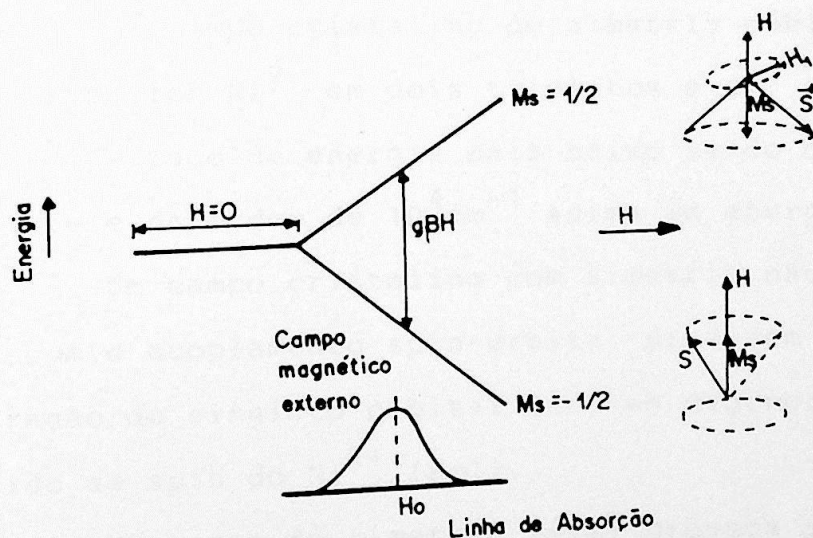


Fig. 4.1: Níveis de energia de um elétron livre num campo magnético  $H$ , ilustrando a transição de ressonância magnética na frequência  $\omega$  e campo  $H_0$  (33).

A ressonância paramagnética eletrônica con-

siste na transição entre os dois níveis de energia. Um elétron inicialmente num nível inferior pode ser excitado a um nível superior com a absorção de um quantum de energia do campo de microondas de frequência fixa. Esta absorção de energia pode ser detectada através de equipamentos eletrônicos próprios variando-se o campo magnético aplicado.

Representando  $\hbar$  e  $\beta$  com os valores numéricos, a condição de ressonância fica

$$H(\text{KG}) = \frac{0,71449}{g} 2\pi f \text{ (GHz)}$$

(1GHz =  $10^9$ Hz)

#### 4.2 Estrutura Fina

Um campo cristalino de simetria cúbica separa o estado F do íon  $\text{Ni}^{2+}$  em dois tripletos e um singlete. O singlete é o estado de energia mais baixo sendo que o triplete seguinte é da ordem de  $10^4 \text{cm}^{-1}$  acima em energia<sup>(39)</sup>.

Um campo cristalino com simetria não cúbica, juntamente com o acoplamento spin-órbita, produzem uma pequena separação do singlete orbital que tem degenerescência tripla devido ao spin do  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S=1$ ).

Um campo de simetria axial provoca uma separação representada pelo operador  $D\{S_z^2 - 1/3 S(S+1)\}$  na Hamiltoniana e campos de mais baixa simetria dão uma separação adicional representada por  $E(S_x^2 - S_y^2)$ . Para a maioria dos casos  $D \gg E$  o que nos permite colocar  $E = 0$ . Com esta suposição o campo cristalino passa a ser considerado como se tivesse simetria axial (trigonal ou tetragonal). O termo  $D[S_z^2 - 1/3 S(S+1)]$  implica que, com  $H = 0$  e  $S = 1$

por exemplo, os níveis caracterizados por  $M = \pm 1$  estão se-  
parados do nível  $M = 0$  por  $D$ . Da Hamiltoniana

$$\mathcal{H} = g \beta H S_z + D\{S_z^2 - 1/3 S(S+1)\} \quad (4.4)$$

com  $S = 1$  e  $H$  paralelo a  $z$ , temos energias  $\pm g \beta H + 1/3 D$  para os níveis  $M = \pm 1$ , e energia  $-2/3 D$  para  $M = 0$  (fig. 4.2). A transição  $\Delta M = \pm 1$  então ocorre no campo  $H$  desde que  $g \beta H \pm D = h\nu$ . Isto é a estrutura fina no espectro, consistindo de duas linhas de absorção separadas num campo magnético por  $2D/g \beta$ .

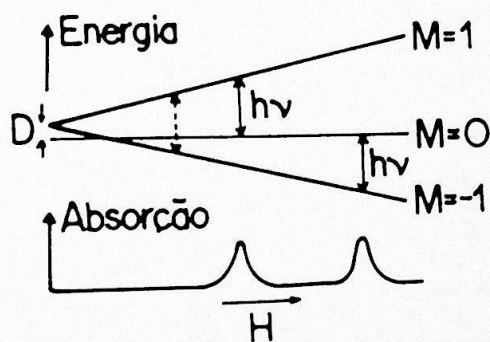


Fig. 4.2: Níveis de energia e correspondente espectro de absorção ressonante, para o ion  $Ni^{+2} 3d^8$ , num campo cristalino cúbico, com uma pequena componente de simetria axial que separa o tripleto de spin. A transição pontilhada é geralmente proibida por corresponder a  $\Delta M = \pm 2$ . O campo aplicado  $H$  é paralelo a  $z$  <sup>(35)</sup>.

No caso dos cristais do tipo  $NiCl_2 \cdot 2H_2O$  e  $NiCl_2 \cdot 4H_2O$  o espectro de ressonância apresenta uma única linha de absorção, devido ao fato de as transições correspondentes a  $\Delta M = \pm 1$  coincidirem num mesmo ponto. Este efeito é chamado de exchange narrowing <sup>(29,32)</sup>.



### 4.3 Exchange Narrowing

A matriz de exchange é construída por elementos  $\pm i\omega_e$  onde  $\omega_e$  é a frequência de exchange. No caso de termos todas as linhas hiperfinas igualmente acopladas por exchange todos os elementos da diagonal são iguais a  $-i\omega_e/N-1$  para uma matriz  $N \times N$ . Temos, então, a seguinte matriz de exchange:

$$\begin{pmatrix} i\omega_e & -i\omega_e \\ -i\omega_e & i\omega_e \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Anderson<sup>(32)</sup> considerou o caso do espectro de spin 1/2 com duas linhas de absorção nas posições  $\omega_1$  e  $\omega_2$  separadas por uma distância  $2A$ , como podemos ver na figura 4.3.a. Na ausência de exchange a separação das linhas é dada por:

$$2A = (\omega_2 - \omega_1) \quad (4.6)$$

e a sua posição média está localizada em

$$\omega_0 = 1/2(\omega_2 + \omega_1) \quad (4.7)$$

como mostrado na figura 4.3.b.

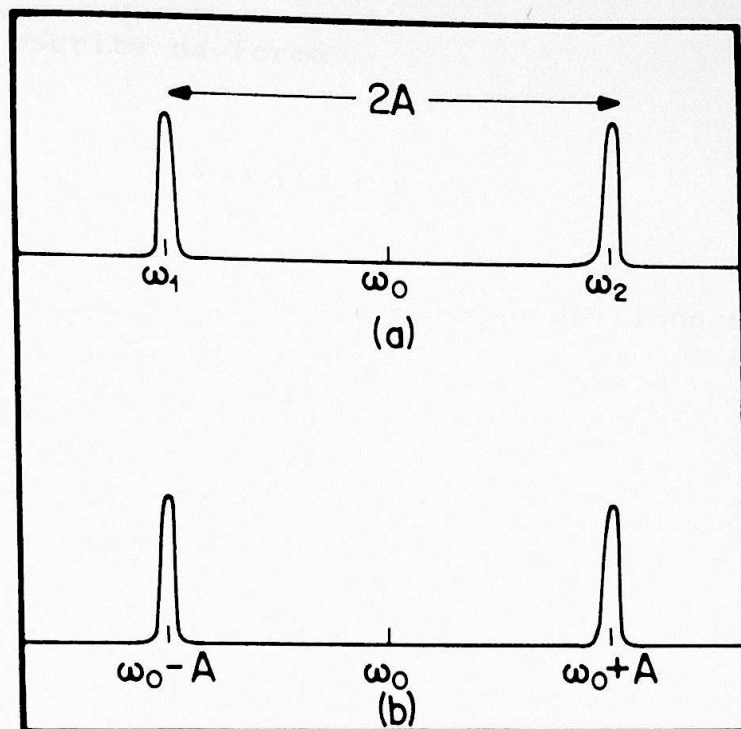


Fig. 4.3: a) Duas linhas de absorção resultantes de interação hiperfina separadas por  $2A$ .  
 b) Redefinição das coordenadas das mesmas linhas em termos da posição média  $\omega_0$ .

A correspondente matriz posição é

$$\begin{pmatrix} \omega_1 & 0 \\ 0 & \omega_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \omega_0 + A & 0 \\ 0 & \omega_0 - A \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

Combinando a matriz 4.8 com a matriz de exchange temos:

$$\begin{pmatrix} \omega_0 + A + i\omega e & -i\omega e \\ -i\omega e & \omega_0 - A + i\omega e \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

que tem autovalores

$$\lambda = i\omega e + \omega_0 \pm (A^2 - \omega e^2)^{1/2} \quad (4.10)$$

e pode ser escrita na forma

$$\lambda = i\Delta\omega \pm P \quad (4.11)$$

onde  $\Delta\omega$  é a largura e  $P$  é a posição da linha espectral.

Para  $A > \omega e$  temos:

$$\begin{aligned} \Delta\omega &= \omega e \\ P &= \omega_0 + A_{\text{eff}} \end{aligned} \quad (4.12)$$

onde

$$A_{\text{eff}} = (A^2 - \omega e^2)^{1/2} \quad (4.13)$$

que decresce continuamente com o exchange (fig. 4.4), e a largura de linha aumenta linearmente de acordo com o trecho I da figura 4.5.

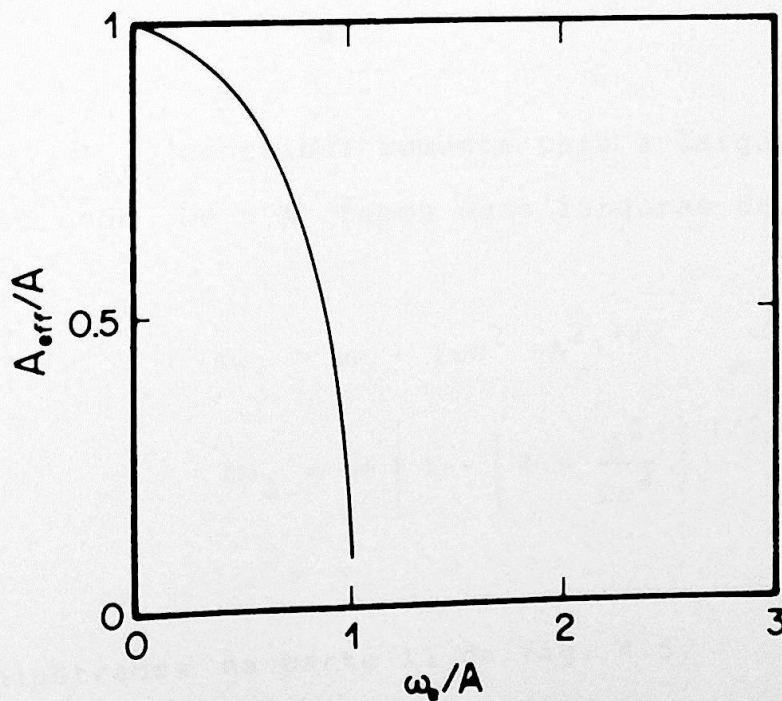


Fig. 4.4: Variação de  $A_{\text{eff}}$  com a frequência  $\omega e$ , ambas normalizadas.

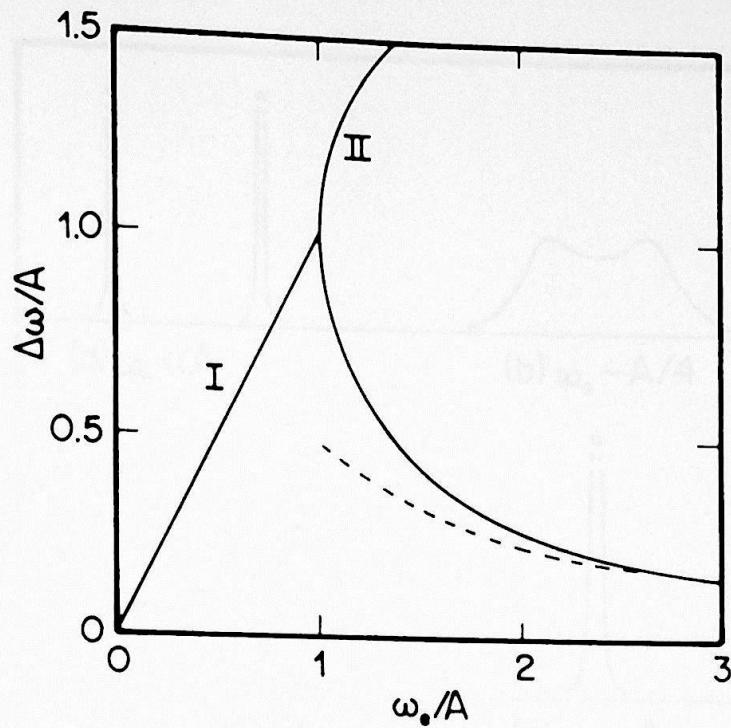


Fig. 4.5: Dependência da largura de linha  $\Delta\omega$  com a frequência  $\omega_e$ , ambas normalizadas.

Quando  $\omega_e > A$  temos:

$$\Delta\omega = \omega_e \pm (\omega_e^2 - A^2)^{1/2}$$

$$P = \omega_0 \quad (4.14)$$

Neste caso o  $A_{\text{eff}}$  contribui somente para a largura de linha. Para o caso onde  $\omega_e > A$  temos duas larguras de linha sobrepostas,

$$\Delta\omega_1 = \omega_e + (\omega_e^2 - A^2)^{1/2} \quad e$$

$$\Delta\omega_2 = \omega_e \left[ 1 - \left( 1 - \frac{A^2}{\omega_e^2} \right)^{1/2} \right] \quad (4.15)$$

que estão ilustradas na parte II da fig. 4.5.

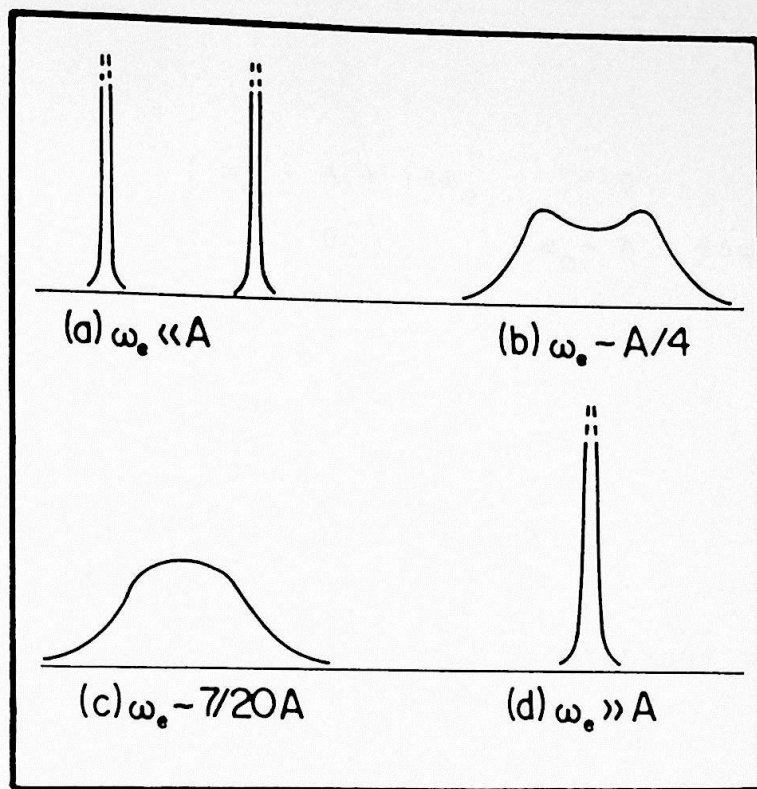


Fig. 4.6: Seqüência de colapso do duplete a medida que aumenta o efeito de exchange. a) Dubleto hi perfino no caso de exchange desprezível; b) com exchange fraco; c) com exchange moderado, d) exchange forte.

No caso de  $\omega_e \gg A$  a largura de linha tem o valor

$$\Delta\omega_2 = \frac{A^2}{2\omega_e} \quad (4.16)$$

que é a fórmula do exchange narrowing (a parte tracejada da fig. 4.5). Na fig. 4.6 pode-se observar o efeito do exchange para os diversos casos, sendo que o último corresponde ao exchange narrowing.

Esta discussão foi feita para o caso onde a forma de linha corresponde a uma função delta. Para o caso da Lorentziana temos que o elemento  $\Delta\omega_0$  (largura de linha intrínseca) deve ser adicionado aos elementos da diagonal da matriz posição, logo:

$$\begin{pmatrix} \omega_0 + A + i\Delta\omega_0 & 0 \\ 0 & \omega_0 - A - i\Delta\omega_0 \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

com autovalores

$$\lambda' = i\Delta\omega_0 + \omega_0 \pm A \quad (4.18)$$

Combinando esta matriz com a matriz de exchange temos:

$$\begin{pmatrix} \omega_0 + A + i\omega e + i\Delta\omega_0 & -i\omega e \\ -i\omega e & \omega_0 - A + i\omega e + i\Delta\omega_0 \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

de autovalor

$$\begin{aligned} \lambda' &= \lambda + i\Delta\omega_0 \\ &= i(\Delta\omega_0 + \omega e) + \omega_0 \pm (A^2 - \omega e^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (4.20)$$

Portanto, a largura de linha para o caso do exchange forte fica na forma:

$$\Delta\omega = \Delta\omega_0 + \frac{A^2}{2\omega e} \quad (4.22)$$

A forma da linha quando ocorre exchange narrowing para  $\Delta\omega_0 = 0$  é dada por Anderson<sup>(37)</sup>, como sendo,

$$Y(\omega - \omega_0) = \frac{8\omega e A^2}{(\omega - \omega_0)^4 + 2(\omega - \omega_0)^2(2\omega e^2 - A^2) + A^4} \quad (4.23)$$

Para exchange fraco  $\omega_e \ll A$  temos:

$$Y(\omega - \omega_0) \approx \frac{2\omega_e}{(\omega - \omega_0 \pm A)^2 + \omega_e^2} \quad (4.24)$$

que é uma forma de linha Lorentziana com centros em duas posições

$$\omega = \omega_0 \pm A \quad (4.25)$$

Para exchange forte  $\omega_e \gg A$  a forma de linha no centro,  $|\omega - \omega_0| < A$  será:

$$Y(\omega - \omega_0) \approx \frac{2A^2/\omega_e}{(\omega - \omega_0)^2 + (A^2/2\omega_e)^2} \quad (4.26)$$

que é um singleto de largura  $A^2/2\omega_e$  centrado na posição  $\omega = \omega_0$ . Esta linha é uma Lorentziana.

#### 4.4 Parte Experimental

##### 4.4.1 Aparelhagem

O espectrômetro utilizado neste trabalho foi o Jeol JES-PE-3X que opera na banda X (~9GHz), com controle de temperatura modelo JES-VT-3A.

O espectrômetro funciona basicamente da seguinte forma:

Uma onda eletromagnética é gerada no Klystron (fig. 4.7), a saída é feita através de um isolador que impede o retorno da microonda. Em seguida, passa através de um atenuador e um T mágico, onde é dividida em duas, uma parte alimenta a cavidade ressonante e a outra parte o parafuso

de sintonização. No último braço do T mágico compara-se a parte refletida da cavidade e do parafuso. A diferença é detectada por um detector de cristal.

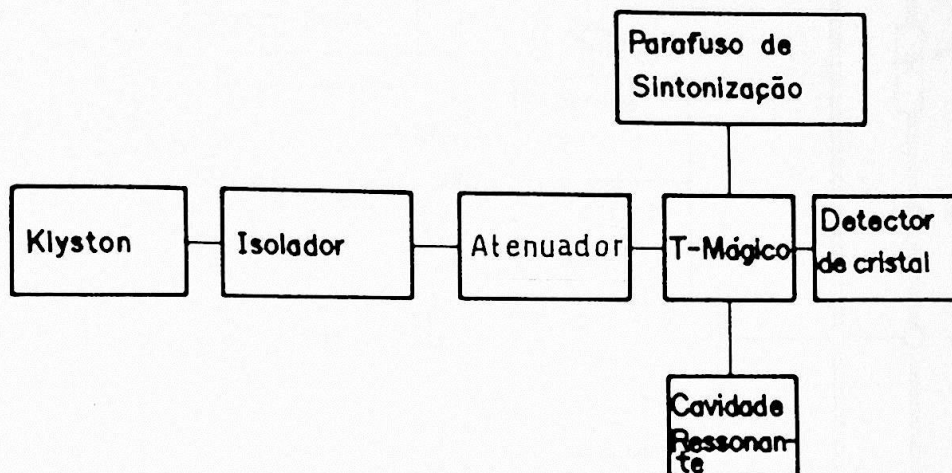


Fig. 4.7: Diagrama de bloco da unidade de microonda incluindo a cavidade ressonante<sup>(38)</sup>.

O controlador de temperatura é usado para observação da variação do espectro de EPR em função da temperatura. Esta variação é conseguida pela aplicação de ar quente nas vizinhanças da amostra. O ar proveniente de um compressor passa através de um tubo com aquecedor interno, sendo a sua temperatura controlada eletronicamente. O regulador automático de temperatura controla o aquecimento de acordo com a diferença entre a temperatura detectada por um termopar cobre-constatan colocado nas proximidades da amostra e uma temperatura pré-determinada.



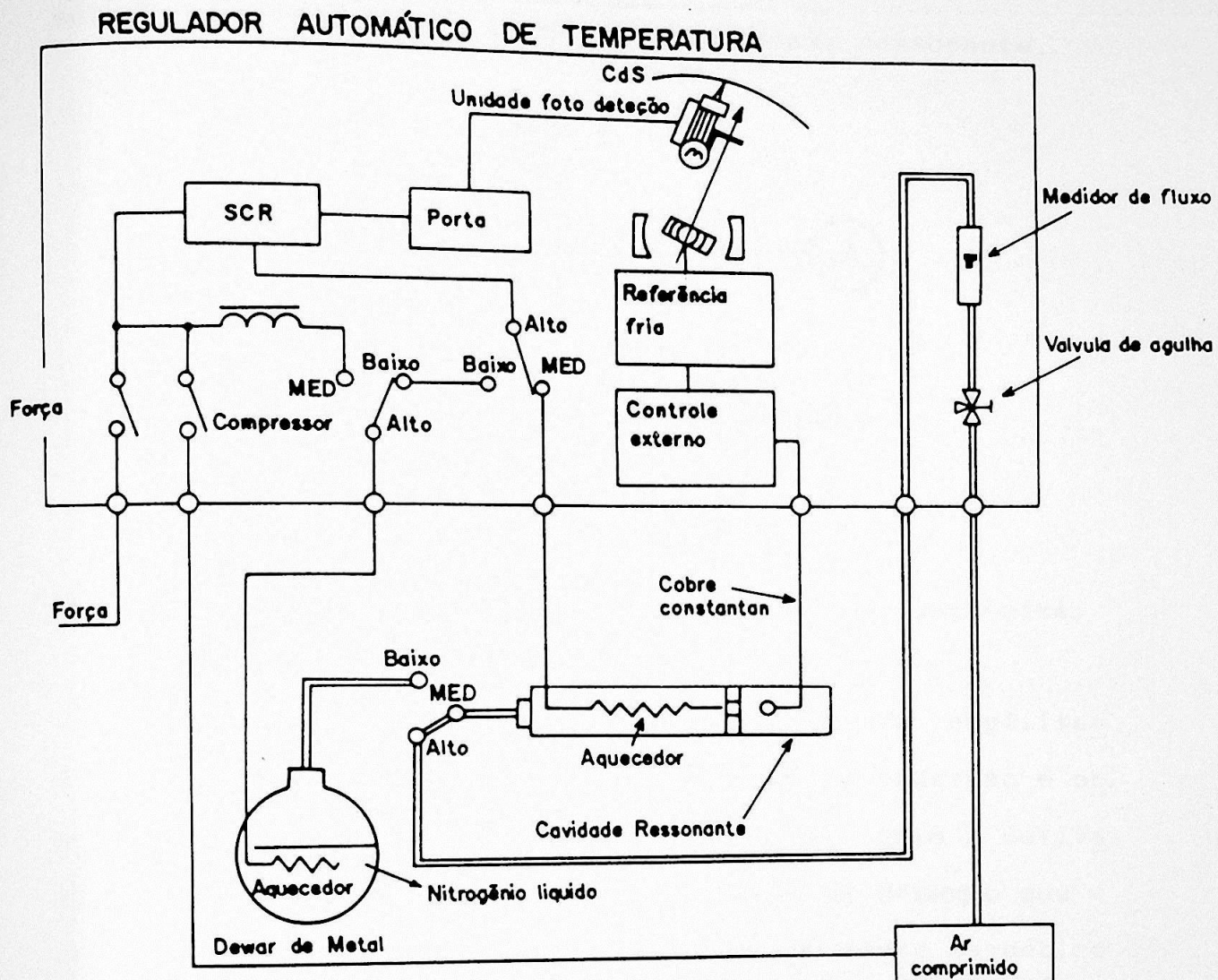


Fig. 4.8: Diagrama de bloco do controlador de temperatura variável<sup>(38)</sup>.

#### 4.4.2 Medida de Ressonância Paramagnética Eletrônica

A amostra é colocada dentro de um tubo de quartzo de 3 mm de diâmetro interno junto com termopar de cobre-constantan e é selado para impedir a deteriorização da amostra por absorção de água do meio ambiente. Ela é colocada dentro da cavidade ressonante entre os polos de um eletroímã (ver fig. 4.9). A amostra então é sujeita a um campo de microonda tendo uma frequência constante " $\nu$ " perpendicular ao campo H do eletroímã. H é aumentado linearmente com o tempo e quando se dá a condição de ressonância ( $h\nu = g\beta H$ ), parte da energia da microonda é absorvida na amostra que re

sulta numa alteração do fator  $-Q$  da cavidade ressonante.

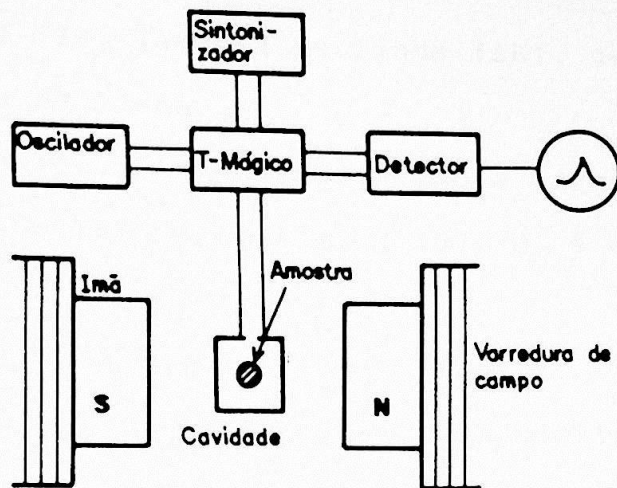


Fig. 4.9: Sistema de ressonância paramagnética eletrônica.

A variação do fator- $Q$  é detectada, amplificada e registrada, nestas condições um sinal de absorção é observado (fig. 4.10). A curva diferencial na figura é derivada da curva de absorção, devido ao sistema de detecção que é utilizado através da técnica de modulação do campo magnético como mostra a mesma figura.

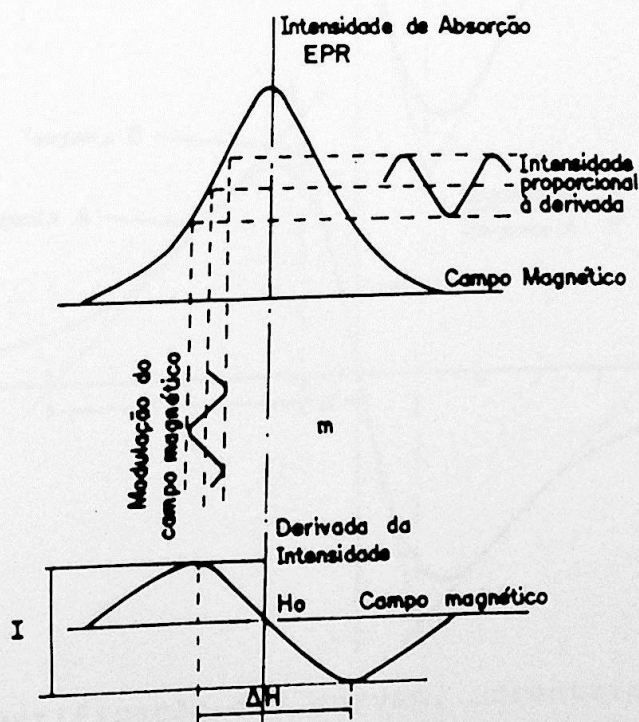


Fig. 4.10: Processo de obtenção do espectro derivada da curva de absorção.

#### 4.4.3 Método de Medida

Dos espectros de RPE obtemos os seguintes dados: intensidade ( $I$ ), largura de linha ( $\Delta H$ ), centro da linha ( $H_0$ ) e forma de linha.

Tanto a intensidade como a largura são obtidas diretamente do espectro (fig. 4.10).  $H_0$  é o ponto onde a derivada é nula.

Para determinar se a forma de linha corresponde a uma Lorentziana ou Gaussiana foi utilizado o método da tangente<sup>(33)</sup>. Neste método ilustrado na figura 4.11 a razão das tangentes b:a será de 4:1 para uma Lorentziana e 2,2:1 para uma curva Gaussiana ignorando-se o sinal.

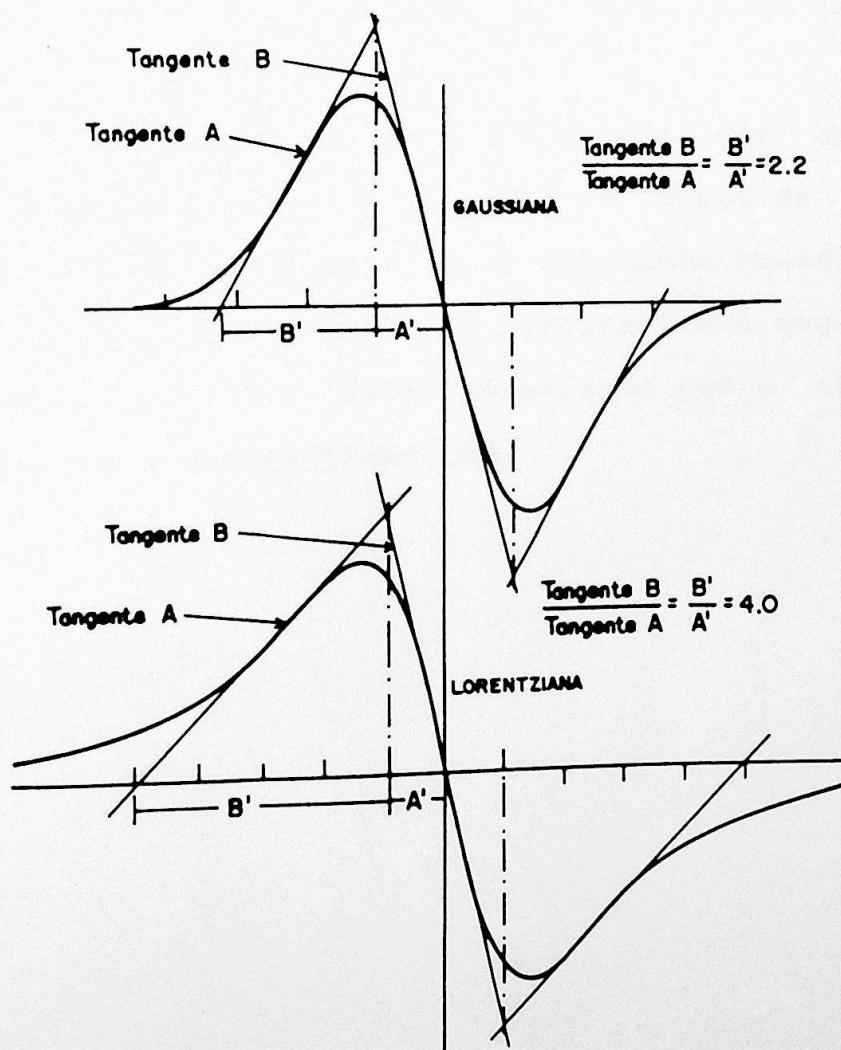


Fig. 4.11: Identificação das curvas, Lorentziana e Gaussiana pelo método da tangente<sup>(33)</sup>.

#### 4.5 Resultados Experimentais

Dos espectros de RPE obtidos determinamos os valores de  $\Delta H$ ,  $I$  e conformação numa faixa de temperatura que vai da temperatura ambiente até 200°C.

Para o cristal  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  o sinal de RPE só a pareceu a partir de 70°C. Isto se deve ao fato de que nesta temperatura o cristal provavelmente perdeu 2 moléculas de água, tornando-se  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Continuando o aquecimento observa-se uma brusca alteração na intensidade em 116°C (fig. 4.12.a) onde ocorre uma segunda transição, ficando o cristal provavelmente com apenas 2 moléculas de água; estas por sua vez são perdidas na última transição a 175°C, quando observamos uma anomalia na intensidade. Acima desta temperatura o cristal então torna-se anidro.

O efeito das transições pode ser observado também no gráfico da largura de linha em função da temperatura (fig. 4.12.b), onde observa-se uma queda brusca da largura de linha em 116°C (389K) que caracteriza a segunda transição, a seguir em 175°C (448K) observa-se outra anomalia, que caracteriza a última transição.

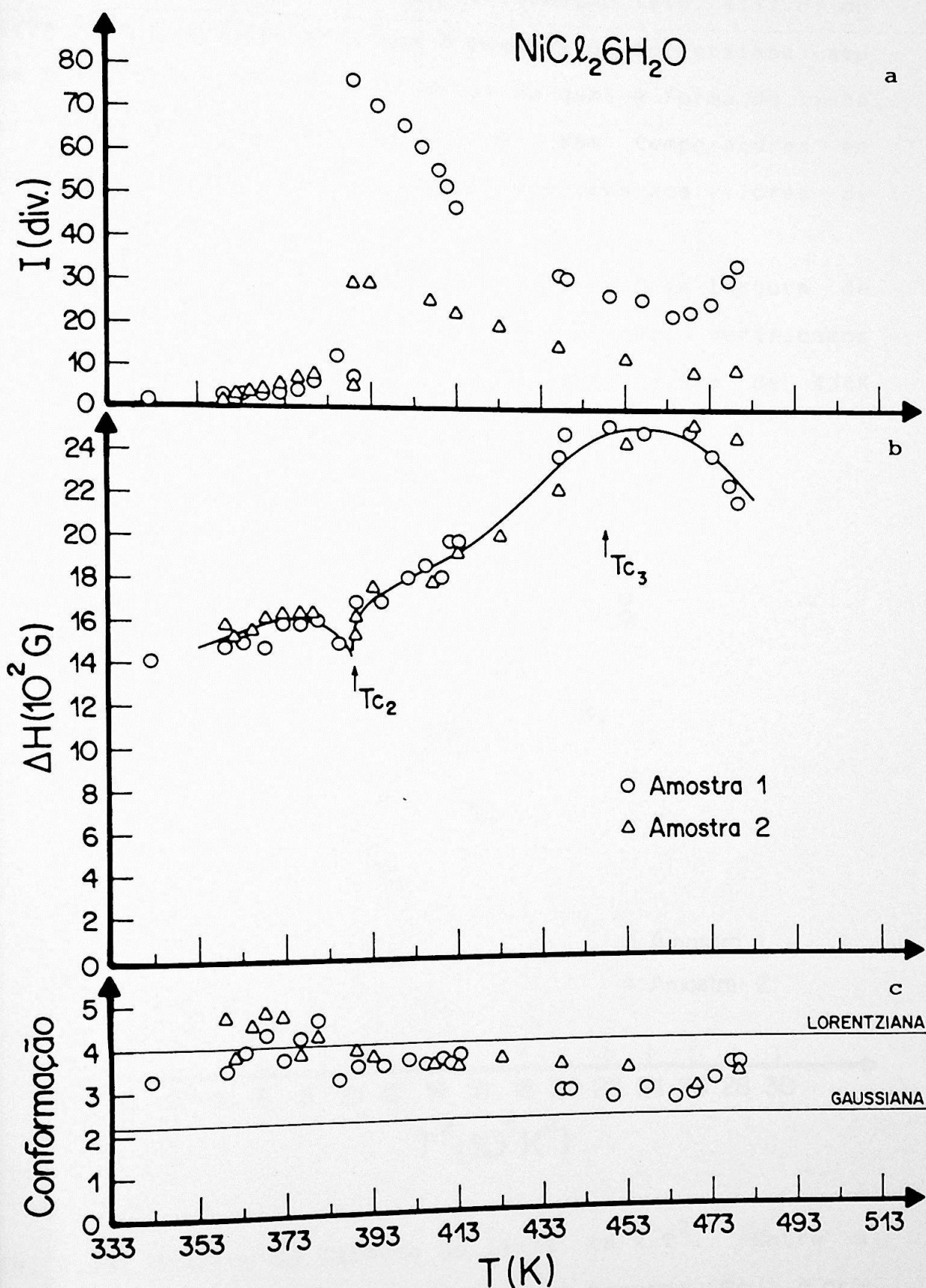


Fig. 4.12: Gráficos a) Intensidade x Temperatura, b) Largura de linha x Temperatura; c) Conformação x T para o cristal  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . As amostras são de quantidades diferentes, por isso há uma diferença no gráfico I x T.

Pelo gráfico da conformação (fig. 4.12.c) observa-se que a forma de linha é próxima da Lorentziana até uma temperatura de  $140^{\circ}\text{C}$ , a partir da qual a forma de linha apresenta uma tendência a Gaussiana. Nas temperaturas em que ocorrem transições observamos mudanças nos valores de conformação.

Para analisar o comportamento da largura de linha fizemos um gráfico  $\Delta H \times T^2$  com o qual verificamos ser possível ajustar uma reta até a temperatura de  $436\text{K}$  ( $163^{\circ}\text{C}$ ).

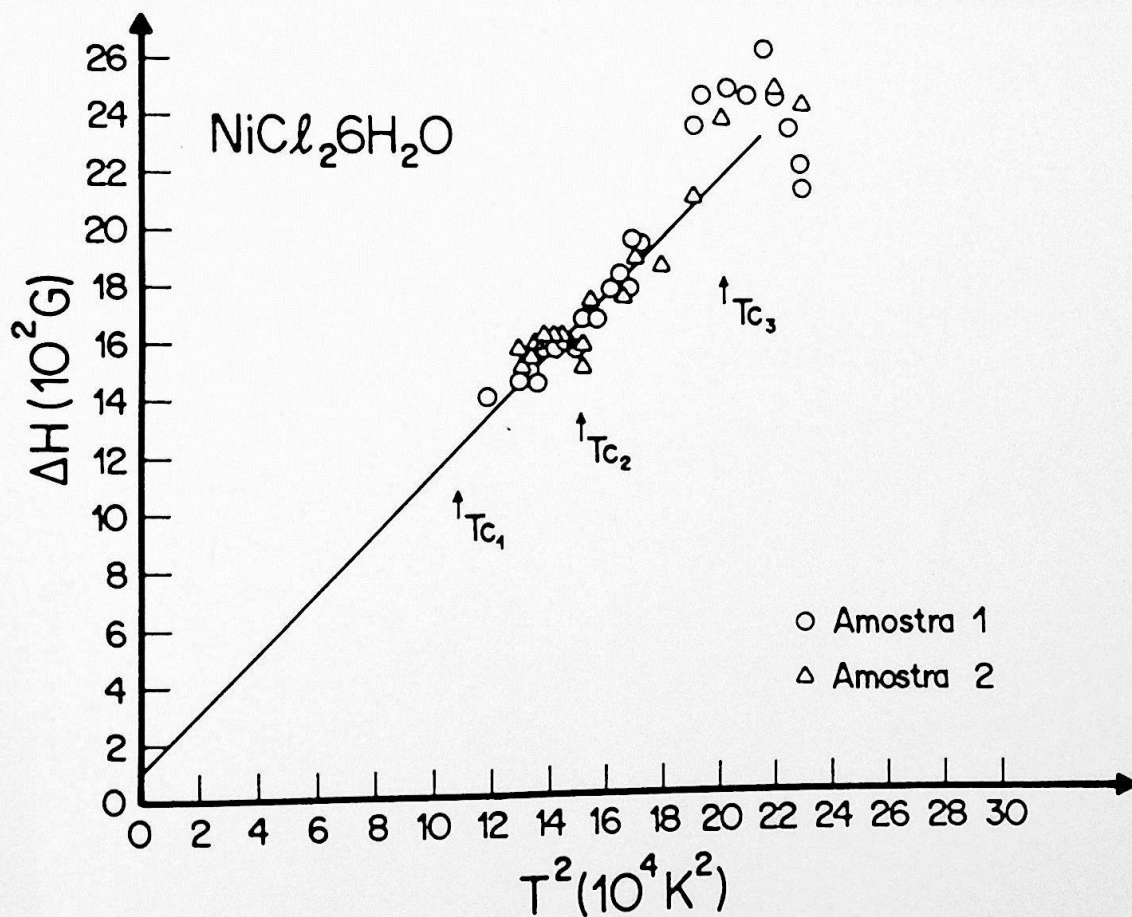


Fig. 4.13: Gráfico da largura de linha  $\Delta H \times T^2$ . Entre a primeira transição ( $T_{c1}$ ) e a segunda ( $T_{c2}$ ) o cristal é tetrahidratado, entre a segunda ( $T_{c2}$ ) e a terceira ( $T_{c3}$ ) é dihidratado e acima de  $T_{c3}$  o cristal é anidro.

Para verificar se as anomalias correspondem às perdas de água tiramos o espectro do cristal  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Neste caso os espectros podem ser obtidos a partir da temperatura ambiente e pelo gráfico de intensidade x temperatura (fig. 4.14.a) observa-se uma alteração do comportamento da curva em  $180^\circ\text{C}$  ( $453\text{K}$ ) o que indica que nesta temperatura o cristal perde toda a água tornando-se anidro. Observa-se também nítida alteração no gráfico da largura de linha x temperatura (fig. 4.14.b).

Na conformação observa-se que a forma de linha para o cristal dihidratado se comporta aproximadamente como uma Lorentziana (fig. 4.14.c).

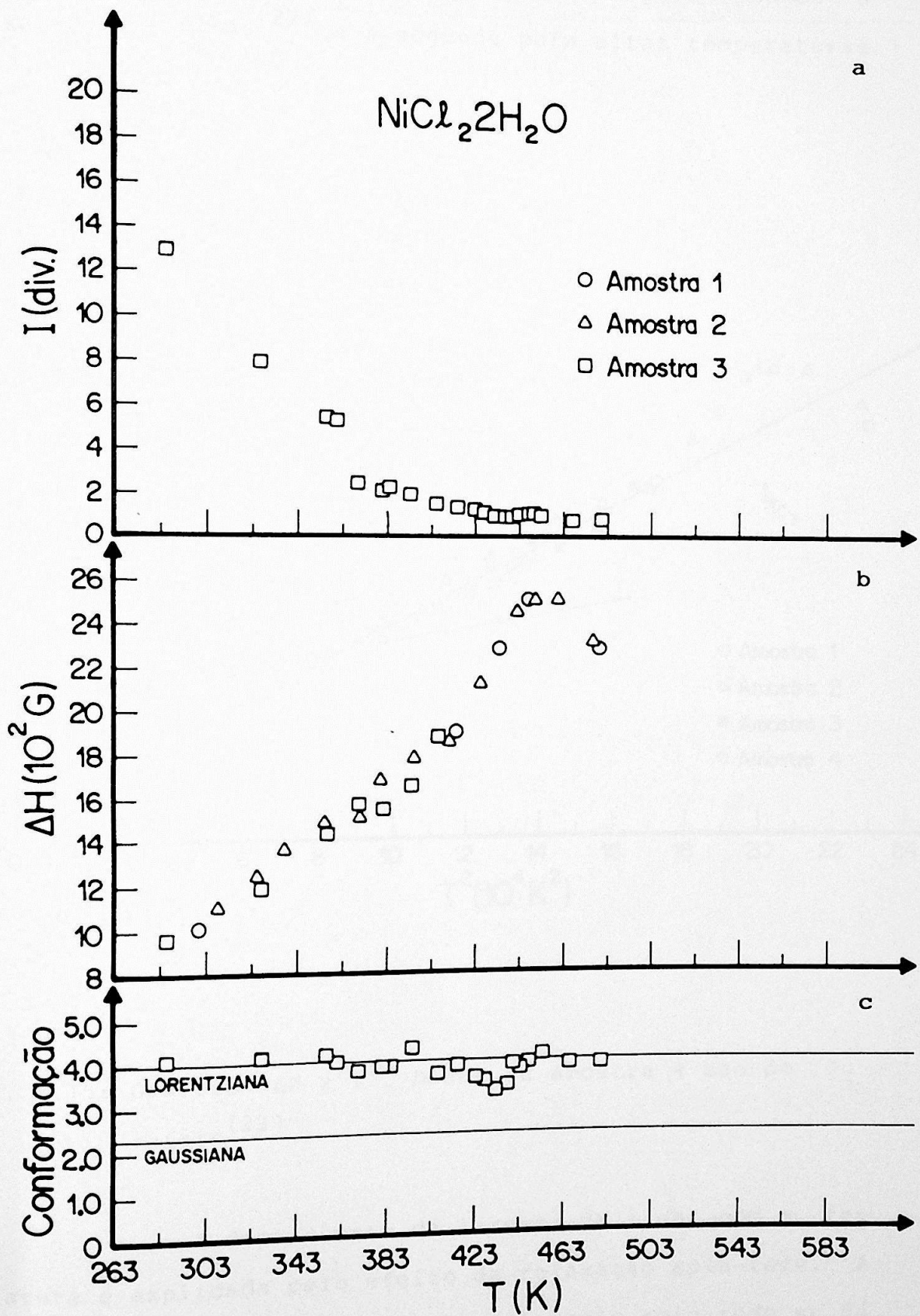


Figura 4.14: Gráficos de a) Intensidade x Temperatura; b) Largura de linha x Temperatura; c) Con\_ formação x Temperatura.



Na figura 4.15 temos o gráfico largura de linha versus temperatura ao quadrado. O gráfico apresenta duas retas de inclinações diferentes, a primeira para pontos a baixas temperaturas<sup>(22)</sup> e a segunda para altas temperaturas.

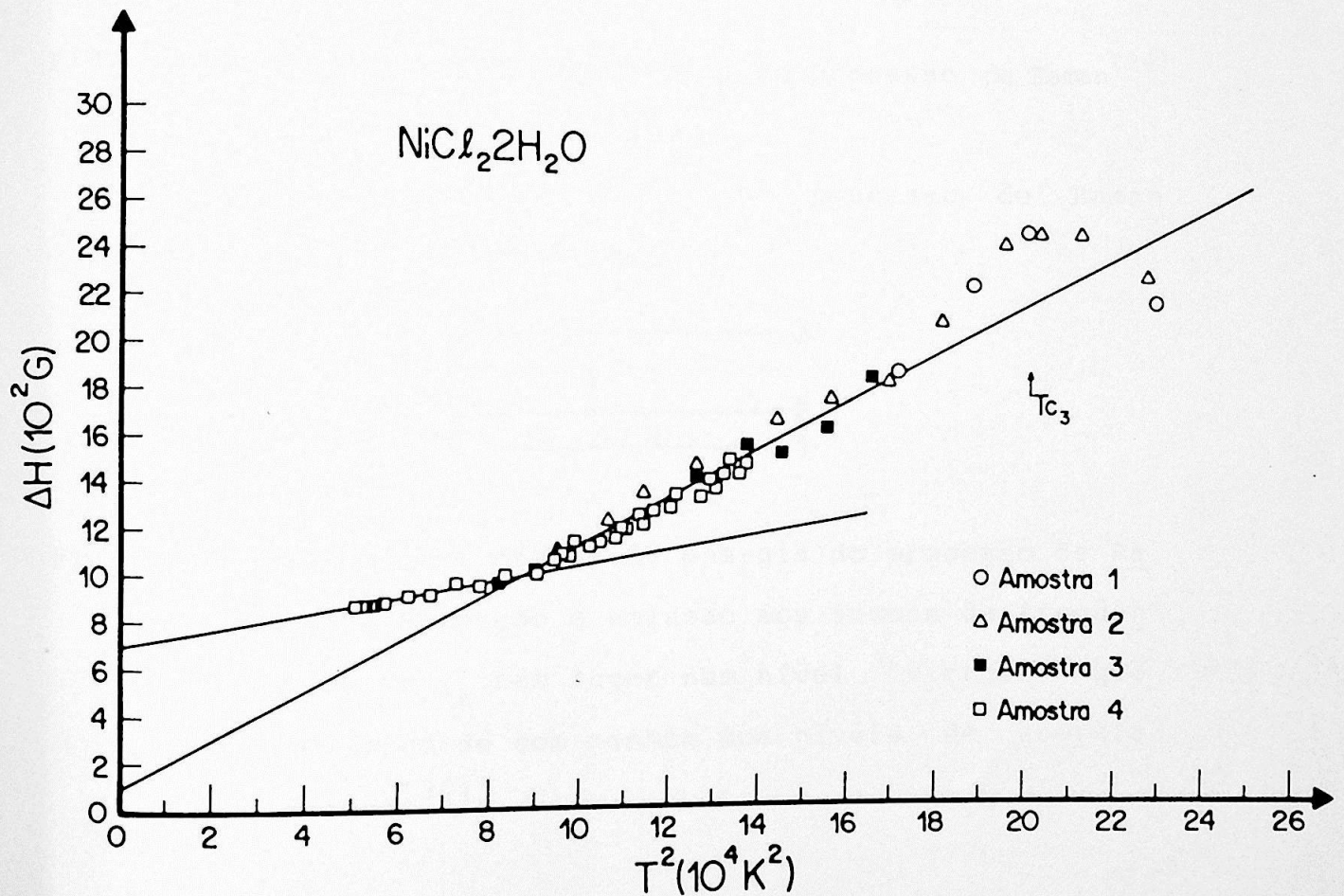


Fig. 4.15: Gráfico  $\Delta H \times T^2$ . Dados da amostra 4 são de Juraitis<sup>(22)</sup>.

A dependência da largura de linha com a temperatura é explicada pelo efeito da relaxação spin-rede. A dependência observada indica que a relaxação spin-rede se dá pelo processo Raman de dois fonons que consiste na absorção de um fonon de energia  $h\nu_1$  pelo sistema de spin combinado

com a emissão de um fonon  $h\nu_2$  sendo que a diferença de energia  $(h\nu_2 - h\nu_1 = h\nu)$  é absorvida pelo spin (fig. 4.16).

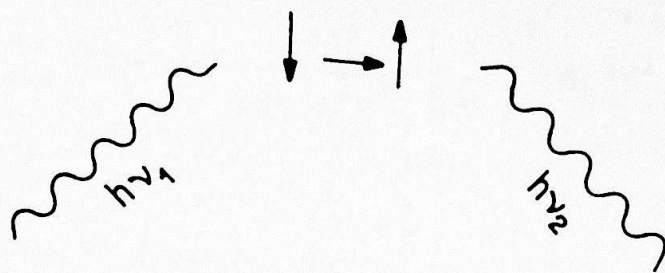


Fig. 4.16: Representação esquemática do processo de Raman<sup>(34)</sup>.

Os níveis de energia no processo de Raman apresentam-se da seguinte forma:

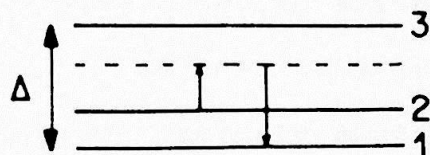


Fig. 4.17: Esquema dos níveis de energia do processo de Raman. A absorção e emissão dos fonons de frequência  $\nu_1$  e  $\nu_2$  tem lugar num nível "virtual" que não coincide com nenhum dos níveis de energia iônicos<sup>(36)</sup>.

A largura de linha está relacionada com o tempo de relaxação pela fórmula:

$$\Delta H = \frac{\hbar}{g\beta} T_1^{-1} \quad (4.27)$$

e o tempo de relaxação spin-rede é dado pela fórmula:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{18\Delta^2}{20\pi^3 \rho^2 \nu^{10}} \left( \frac{K}{\hbar} \right)^7 \Theta_D^5 T^2 \quad (4.28)$$

unindo-se 4.27 e 4.28 temos:

$$\Delta H = \frac{\hbar}{g\beta} \frac{18\Delta^2}{20\pi^3 \rho^2 v^{10}} \left( \frac{K}{\hbar} \right)^7 \theta_D^5 T^2 \quad * (23) \quad (4.29)$$

Portanto podemos escrever

$$\Delta H = a + bT^2 \quad (4.30)$$

onde o termo independente é devido a interação spin-spin.

A equação da reta para altas temperaturas para o cristal dihidratado referente ao gráfico 4.15 é

$$\Delta H = 100 + 10,5 \cdot 10^{-3} T^2 \quad (4.31)$$

Esta equação foi traçada sobre os dados do cristal hexahidratado do gráfico 4.13 para comprovar que no trecho onde há ajuste o cristal é o mesmo, isto é, dihidratado resultante do processo de desidratação por efeito de aquecimento.

\*  $\Delta$  - separação de energia dos níveis orbitais;  $v$  - velocidade do som;  $\rho$  - densidade;  $\theta_D$  - temperatura de Debye;  $K$  - constante de Boltzmann;  $\hbar$  - constante de Planck.

## CONCLUSÃO

O Sistema de Análise Térmica que foi construído para operar de 20 a 200°C para medir as transições de fase do cristal hexahidratado indicou que a primeira transição ocorre em  $55 \pm 5^\circ\text{C}$  ( $T_{c_1}$ ); a segunda em  $116 \pm 1^\circ\text{C}$  ( $T_{c_2}$ ) e a terceira em  $175 \pm 1^\circ\text{C}$  ( $T_{c_3}$ ).

Em cada uma destas transições provavelmente houve perda de 2 moléculas transformando o cristal inicial sucessivamente em tetrahidratado, dihidratado e anidro. Do ponto de vista do calor latente envolvido nestas transições, a passagem do tetra para o dihidratado em  $T_{c_2}$  é a que envolve maior quantidade de energia. Tal fato deve estar relacionado com a diferença no arranjo dos átomos na estrutura das duas substâncias. Como já foi descrito no capítulo inicial deste trabalho, uma diferença significativa está no octohedro de cloros e águas que envolve os átomos de níquel, no dihidratado quatro cloros estão num plano e duas moléculas de água estão em posições opostas em relação ao níquel. No caso do tetrahidratado o octohedro é formado por quatro moléculas de água e dois cloros adjacentes (posição "cis"). Na primeira transição o calor latente na passagem de hexa para tetrahidratado é bem menor o que é razoável pois duas moléculas de água estão fracamente ligadas na estrutura do hexahidratado e acreditamos que sejam estas as moléculas perdidas neste processo de desidratação. Na última transição verificamos apenas que o calor latente envolvido é um pouco maior do que na primeira. A mesma experiência de Análise Térmica utilizando o cristal dihidratado, partindo-se também da temperatura ambiente, apresenta uma única transição em  $175 \pm 1^\circ\text{C}$  que coincide com a última do cristal hexahidratado ( $T_{c_3}$ ).

Comprovamos que estas transições envolvem perdas de água por pesagem no início e no fim da experiência de Análise Térmica tanto para o  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como para o  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Para este último as pesagens foram efetuadas antes e depois de cada uma das três transições com a utilização de uma maior quantidade de amostras do que na experiência de Análise Térmica. O mesmo procedimento foi adotado para amostras de  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  para verificar as transições correspondentes a  $T_{c2}$  e  $T_{c3}$ . E igualmente para o  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para comprovarmos que se torna anidro. Além disto medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica realizadas com o cristal  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  com aquecimento, mostram que os espectros acima de  $T_{c2}$  apresentam as mesmas características dos espectros do  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  obtidos na mesma faixa de temperaturas o que nos permite dizer que se tratam das mesmas substâncias.

O espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica do cristal  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  apresenta anomalias na intensidade, largura de linha e conformação nas correspondentes temperaturas de transição sendo que a linha surge após a primeira transição, quando a amostra inicial passa a ser tetra hidratada. O hexahidratado não apresenta linha de RPE provavelmente por ter uma distorção do campo cristalino grande, acima de  $1,3 \text{ cm}^{-1}$ .

Em todos os casos em que observamos sinal de RPE, ou seja, nas fases tetra hidratado, dihidratado e anidro a linha única com  $g$  próximo de 2,2 pode ser atribuída ao efeito de exchange-narrowing. Os espectros obtidos para o cristal  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  na mesma faixa de temperatura, analogamente apresentam anomalias sobretudo na largura de linha na temperatura de transição  $T_c = T_{c3} = 175^\circ\text{C}$ . Além disso o gráfico  $\Delta H \times T^2$  apresenta uma região linear semelhante aos dados obtidos entre  $T_{c2}$  e  $T_{c3}$  por aquecimento do  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , tendo sido possível ajustar a mesma reta ( $\Delta H = 100 + 10,5 \cdot 10^{-3} T^2$ ).

Resultados anteriores obtidos a temperaturas mais baixas<sup>(26)</sup> (figura 4.15), indicam também a existência de uma região linear com coeficiente angular 3 vezes menor e o coeficiente linear 7 vezes maior. Este último coeficiente que corresponde a interação spin-spin mostra que na região de temperatura onde trabalhamos houve um enfraquecimento da interação de exchange mas não o suficiente para a resolução das linhas.

APÊNDICE I

```
10  N = 1000
20  LET W1 = 0
30  POKE - 16208, W1
50  FOR I = 1 TO N
60  NEXT I
70  LET W1 = W1 + 1
80  PRINT W1
90  IF W1 > 100 THEN N = 5000
100 IF W1 > 230 THEN N = 20.000
110 IF W1 > 255 GOTO 130
120 GOTO 30
130 LET W1 = 0
140 POKE - 16208, W1
150 PRINT W1
160 END
```

## REFERÊNCIAS

1. Mizuno J. - J.Phys.Soc. Japan 16, 1574 (1961)
2. Mizuno J. - J.Phys.Soc. Japan 15, 1412 (1960)
3. Kleinberg R. - J.Chem. Phys. 50, 4690 (1969)
4. Kleinberg R. - J. App. Phys. 38, 1453 (1967)
5. Zalkin A., Forrester J.D. e Templeton D.H. - Inorg. Chem. 3, 529 (1964)
6. Mc Elearney J.N., Losee D.B., Merchant S. e Carlin R.L. - Phys. Rev. B 7, 3314 (1973)
7. Swüste C.H.W., Botterman A.C., Milenaar J. e Jonge W.J.M. J. Chem. Phys. 66, 5021 (1977)
8. Morosin B. - Acta. Chyst. 23, 630 (1967)
9. Wyckoff R.W.G. - "Chystal Structures" 2ª ed. vol. 1 Interscience (1965)
10. International Table of X-Ray - vol. I.
11. Kittel C. - "Introdução à Física do Estado Sólido", Guanabara Dois (1978).
12. Wyckoff R. - "The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups" - 2ª ed. (1930)
13. Epsteins A.J. e Miller J.S. - Investigacion y Ciencia - edição espanhola de Scientific American 39, 16 (1979)
14. Bedford J. - Lab. Pract. 25, 853 (1976)
15. Coffon J.W. - "The Apple Connection" - Sybex (1982)
16. Legrand J.P. e Renard J.P. - C.R. Acad. Soc. Paris nº 18 t268 (1969)
17. Sabatier - Bull. Soc. Chim. 1, 88 (1889)
18. Blazek A. - "Thermal Analysis" Van Nostrand-Reinhold (1973)
19. Daniels T. - "Thermal Analysis" (1973)
20. Wendlandt W.W. - "Thermal Methods of Analysis" - New York Interscience (1964)



21. Juraitis K.R. - Estudo da Transição de Fase Estrutural do  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Tese de Mestrado IFUSP (1978)
22. Juraitis K.R. - Estudo da Transição de Fase Estrutural do Cloreto de Níquel Dihidratado com Diferentes Técnicas Experimentais. Tese de Doutorado IFUSP (1984)
23. Sartorelli J.C. - Contribuição do Exchange na Largura de Linha de Ressonância Paramagnética Eletrônica do íon  $\text{Ni}^{2+}$ . Tese de Doutorado IFUSP (1982).
24. Ochi J.A. - Estudo da Simetria do Campo Cristalino sobre o  $\text{Ni}^{2+}$  no  $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Tese de Mestrado IFUSP (1972)
25. Becerra C.C. - Estudo das Transições de Fase nos Antiferromagnetos  $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Tese de Doutorado IFUSP (1974)
26. Juraitis K.R. ; Domiciano J.B. e Sano W. - J. Phys. Chem. Solids 44, 531 (1983)
27. Nuveau Traité de Chimie Minérale - Tome XVII Masson (1963)
28. Johnson W.L. e Reese W. - Phys. Rev. B 2, 1355 (1970)
29. Anderson P.W. e Weiss P.R. - Reviews of Modern Physics 25, 269 (1953)
30. Van Vleck J.H. - Phys. Rev. 74, 1168 (1948)
31. Rugdale D.E. - J. Phys. C: Solid State Phys. 7, 3758 (1974)
32. Poole C.P.; Farah H.A. - "The Theory of Magnetic Resonance" Interscience (1972)
33. Alger R.S. - "Electron Paramagnetic Resonance" - London Iliffe Books (1968)
34. Abragam A. e Bleaney B. - "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions" - Clarendon Press, Oxford (1970)
35. Bowers K.D. e Owen J. - Rep. Progr. Phys. 18, 304 (1955)
36. Orton J.W. - "Electron Paramagnetic Resonance" - Iliffe Books LTD (1968)
37. Anderson P.W. - J. Phys. Soc. Japan 9, 316 (1954)

38. Manual de Operações da Jeol

39. Pryce M.H.L. - Nuovo Cimento Suppl. vol. VI, série X, 817  
(1957)