

# INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE MANGANÊS NO ESPECTRO DE RME DO $Mn^{2+}$ EM $Ca(OH)_2$ \*

R. S. de Biasi\*\*

M. L. N. Grillo\*\*\*

## RESUMO

*O espectro de ressonância do spin eletrônico em amostras de hidróxido de cálcio dopado com manganês foi estudado à temperatura ambiente para concentrações de Mn entre 0,01 e 2,00 mol%. Os resultados sugerem que o alcance da interação de câmbio entre os íons de  $Mn^{2+}$  é aproximadamente 1,05 nm.*

## INTRODUÇÃO

O hidróxido de cálcio,  $Ca(OH)_2$ , é um material cerâmico com muitas aplicações industriais e biomédicas, cujas propriedades podem ser consideravelmente modificadas pela presença de elementos de transição como o ferro, o cromo e o manganês. A ressonância magnética eletrônica (RME) é uma técnica conveniente para estudar essas impurezas na estrutura do  $Ca(OH)_2$ . No presente trabalho, investigamos o efeito da concentração de manganês sobre o espectro do  $Mn^{2+}$  em hidróxido de cálcio policristalino. Esta investigação é importante por duas razões. Em primeiro lugar, uma

\*Tradução do artigo: R.S. de Biasi e M.L.N. Grillo, *Influence of manganese concentration on the ESR spectrum of  $Mn^{2+}$  in  $Ca(OH)_2$* , J. Phys.Chem. Solids 60, 1905 (1999).

\*\*Engenheiro Eletrônico (PUC/RJ), Mestre em Ciências em Engenharia Eletrônica (PUC/RJ) e Ph.D. em Engenharia Eletrônica (Universidade de Washington, Seattle, EUA). É Professor Titular do IME.

\*\*\* Bacharel em Física (UERJ), Mestre em Ciências em Física (PUC) e Doutora em Física (UFRJ). É Professora Adjunta da UERJ.

vez conhecidos os efeitos da concentração de manganês sobre o espectro, torna-se possível usar os resultados de RME para medir, de forma rápida e não-destrutiva, pequenas concentrações de Mn em  $Ca(OH)_2$  comercial; em segundo lugar, o conhecimento do alcance da interação de câmbio entre os íons de  $Mn^{2+}$  é essencial para uma melhor compreensão das propriedades magnéticas do hidróxido de cálcio dopado com manganês.

## HISTÓRICO

### RME de hidróxido de cálcio dopado com manganês

A análise do espectro de RME em monocristais de óxido de cálcio dopado com manganês<sup>1</sup> mostra que os íons de  $Mn^{2+}$  substituem os íons de cálcio na rede cristalina. O espectro pode ser descrito pelo hamiltoniano de spin

$$H = g\beta(H_x S_x + H_y S_y + H_z S_z) + D[S_z^2 - (1/3)S(S+1)] + A_{//}S_z I_z + A_{\perp}(S_x I_x + S_y I_y) \quad (1)$$

com  $g = 2,0010$ ,  $D/h = -56,29$  MHz,  $A_{//}/h = -257,8$  MHz e  $A_{\perp}/h = -252,8$  MHz.

### RME de soluções sólidas diluídas

A teoria do alargamento dipolar em soluções sólidas diluídas foi desenvolvida por Kittel e Abrahams<sup>2</sup> e generalizada por de Biasi e Fernandes<sup>3</sup> para levar em conta as interações de câmbio. Os principais resultados são os seguintes:

(I) a forma de onda da curva de absorção é uma lorentziana truncada;

(II) a largura de linha pico-a-pico da primeira derivada da curva de absorção pode ser expressa na forma

$$\Delta H_{pp} = \Delta H_o + \Delta H_d = \Delta H_o + c_1 f_e \quad (2)$$

(III) a intensidade da curva de absorção é dada por

$$I = c_2 f_e \quad (3)$$

onde  $\Delta H_o$  é a largura de linha intrínseca,  $\Delta H_d$  é o alargamento dipolar,  $c_1$  e  $c_2$  são constantes e  $f_e$  é a concentração de íons substitucionais da impureza paramagnética que não estão acoplados pela interação de câmbio, que pode ser expressa na forma

$$f_e = f(1 - f)^{z(r_c)} \quad (4)$$

onde  $f$  é a concentração de impurezas,  $z(r_c)$  é o número de sítios catiônicos incluídos em uma esfera de raio  $r_c$ , e  $r_c$  é o alcance efetivo da interação de câmbio.

## MÉTODO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

### Preparação das amostras

As amostras dopadas com manganês usadas neste estudo foram preparadas a partir de  $CaCO_3$  e  $MnO_2$  em pó de alta pureza. Os pós foram misturados, tratados por 24h a  $1.200^\circ C$  no ar e hidratados por 30 dias em atmosfera ambiente. As concentrações de manganês foram determinadas por análise química. Os espectros de difração de raios X de todas as amostras corresponderam, dentro do erro experimental, ao espectro<sup>4</sup> do  $Ca(OH)_2$ . Nenhuma outra fase foi observada.

### Medidas de ressonância magnética

Todas as medidas de ressonância magnética foram realizadas à temperatura ambiente e 9,50 GHz. Os espectros de amostras típicas aparecem na figura 1. Em princípio, os dados de largura de linha podem ser obtidos a partir de qualquer linha do espectro do pó. A linha indicada por uma seta na figura 1(a) foi a escolhida. Os resultados aparecem na tabela 1, juntamente com os dados relativos à intensidade.

## DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A variação teórica com a concentração da largura de linha pico-a-pico  $\Delta H_{pp}$ , dada pela equação 2, aparece na figura 2 para  $\Delta H_0 = 0,47$  mT e seis valores diferentes da interação de câmbio. Os valores de  $r_c$  e  $z(r_c)$  para as 12 primeiras esferas de coordenação aparecem na tabela 2, onde  $n$  é o número de ordem de cada esfera de coordenação ( $n = 1$  corresponde à situação em que nenhum sítio vizinho é incluído e assim por diante). Os valores de  $z(r_c)$  são os apropriados para a rede cristalina do  $Ca(OH)_2$ ; os valores de  $r_c$  foram calculados para as constantes de rede à temperatura ambiente, medidas<sup>4</sup> por difração de raios X,  $a_0 = 0,3593$  nm,  $c_0 = 0,4909$  nm. Os dados experimentais também aparecem na figura 2. Os resultados experimentais estão próximos da curva teórica para  $n = 11$ , que corresponde, de acordo com a tabela 2, a um alcance  $r_c = 1,05$  nm para a interação de câmbio.

A figura 3 mostra a intensidade teórica [equação 3] e experimental (tabela 1) do espectro. A escala vertical é arbitrária e foi escolhida para o melhor ajuste possível dos pontos experimentais à curva teórica para  $n = 11$  ou  $z(r_c) = 86$ . A concordância foi excelente.

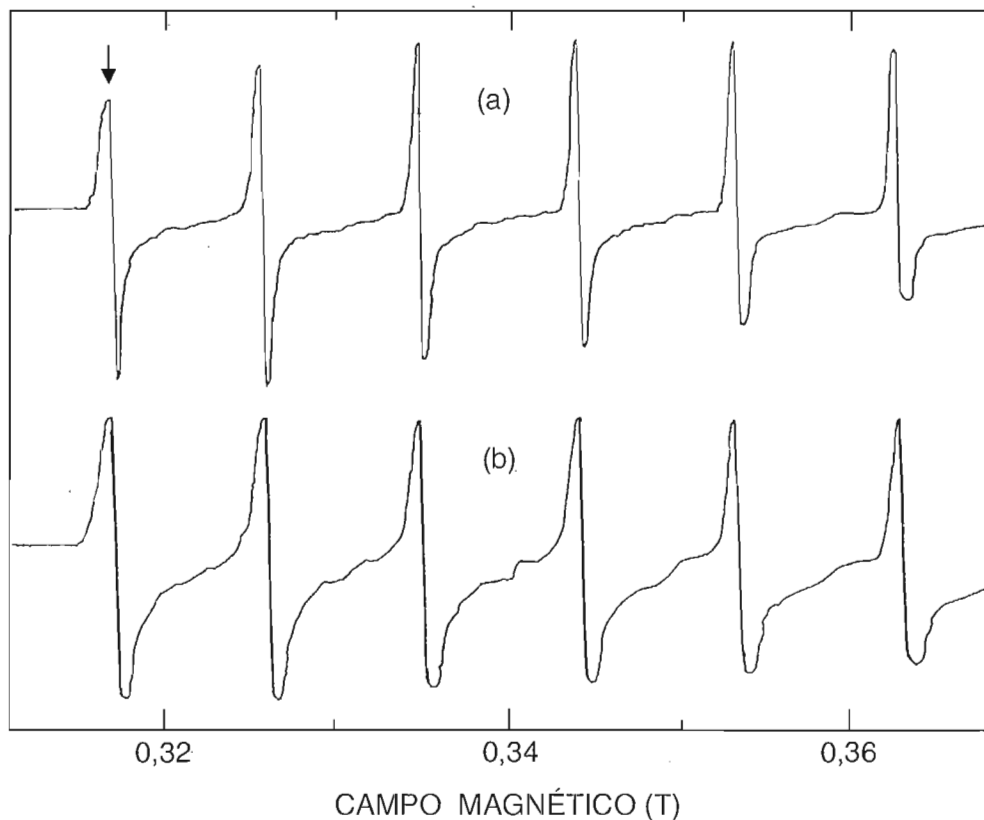
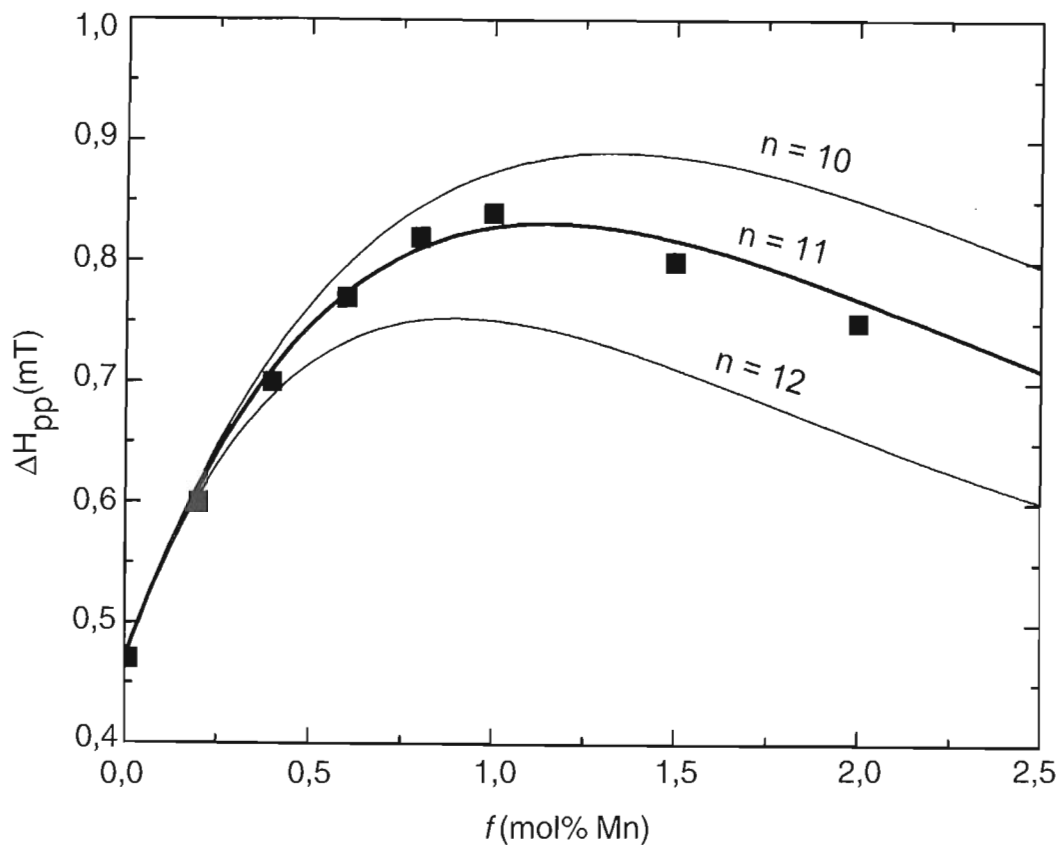


Figura 1: (a) Espectro de RME de uma amostra de  $Ca(OH)_2$  dopada com 0,01 mol% Mn; (b) espectro de RME de uma amostra de  $Ca(OH)_2$  dopada com 0,40 mol% Mn.

f(mol %)	$\Delta H_{pp}$ (mT)	$I_R$
0,01	0,47	10
0,20	0,60	150
0,40	0,70	300
0,60	0,77	350
0,80	0,82	400
1,00	0,84	420
1,50	0,80	400
2,00	0,75	340

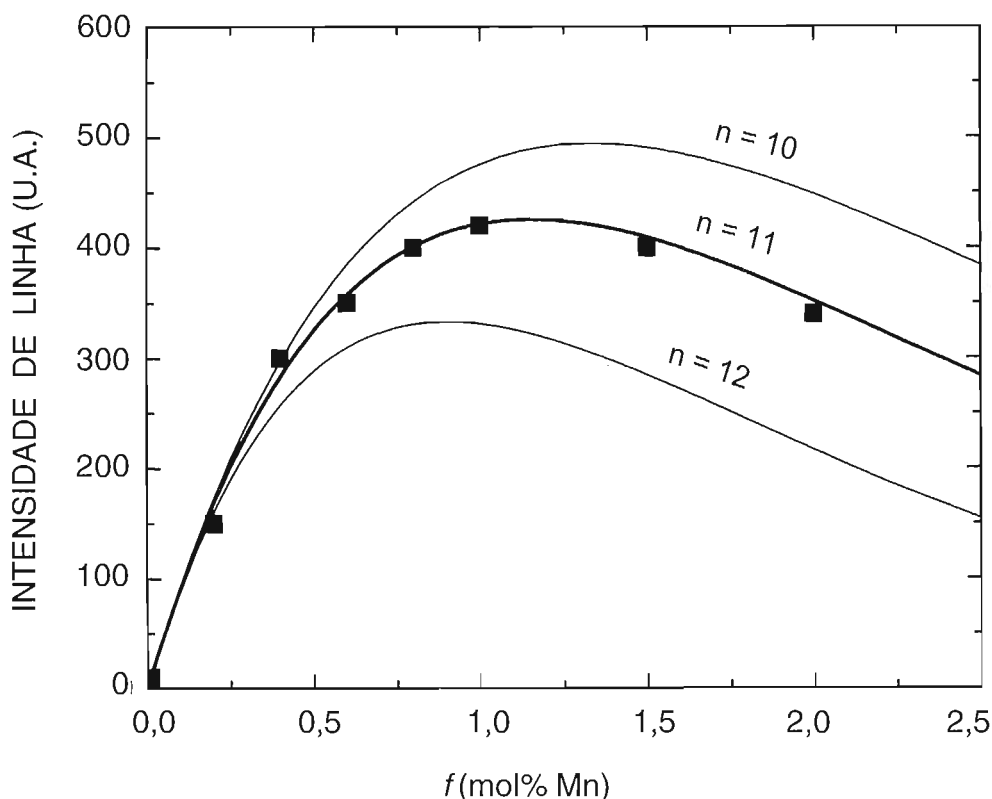
Tabela 1: Resultados experimentais para o sistema  $Mn^{2+}$ - $Ca(OH)_2$ (T = 300 K,  $\nu$  = 9,50 GHz)



**Figura 2:** Variação com a concentração da largura de linha pico-a-pico,  $\Delta H_{pp}$ , em  $Ca(OH)_2$  dopado com Mn. Os círculos são pontos experimentais; as curvas representam os resultados de cálculos teóricos para três diferentes alcances da interação de câmbio.

n	$r_c$ (nm)	$z(r_c)$
1	0,00	0
2	0,36	6
3	0,49	8
4	0,61	20
5	0,62	26
6	0,72	32
7	0,79	48
8	0,87	60
9	0,95	72
10	0,98	74
11	1,05	86
12	1,07	110

**Tabela 2:** Valores de  $r_c$  e  $z(r_c)$  para o  $Ca(OH)_2$



**Figura 3:** Variação com a concentração da intensidade de linha,  $I_R$ , em  $Ca(OH)_2$  dopado com Mn. Os círculos são pontos experimentais; as curvas representam os resultados de cálculos teóricos para três diferentes alcances da interação de câmbio.

Não se conhece a razão pela qual o alcance da interação de câmbio é muito maior no  $Ca(OH)_2$  que no  $CaO$  (1,05 nm e 0,59 nm, respectivamente<sup>5,6</sup>). Entretanto, parece razoável supor que os ângulos das ligações químicas sejam mais favoráveis à interação de câmbio indireta<sup>7</sup> no hidróxido do que no óxido.

CTT

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - HOLUJ, F., QUICK, S.M. e ROSEN, M. *Phys. Rev.* B6, 3169 (1972).
- 2 - KITTEL, C. e ABRAHAMS, E. *Phys. Rev.* 90, 238 (1953).
- 3 - DE BIASI, R.S. e FERNANDES, A.A.R. *J.Phys.* C 16, 5481 (1983).
- 4 - SWANSON, H.E. e TATGE, E. *Natl. Bur. Standards Circ.* (Vol. I) 539 (1953).
- 5 - Este trabalho.
- 6 - DE BIASI, R.S. e GRILLO, M.L.N. *J.Alloys Comp.* 282, 5 (1999).
- 7 - ANDERSON, P.W. *Phys. Rev.* 115, 2 (1959).