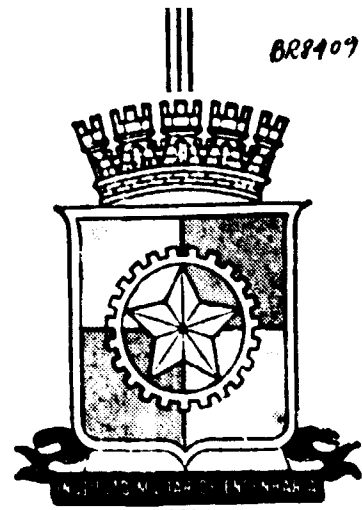


INIS-BR-223

BR940971A

MINISTÉRIO DO EXÉRCITO
DEP CTE_x



TESE DE MESTRADO

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA
DO V^{4+} NOS ORTOFOSFATOS DE
LANTÂNIO E CÉRIO

João Cardoso de Lima

IME

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DO
V⁴⁺ NOS ORTOFOSFATOS DE LANTÂNIO E CÉRIO

POR

JOÃO CARDOSO DE LIMA

TESE SUBMETIDA
COMO REQUISITO PARCIAL
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM CIÊNCIAS
EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Assinatura do Orientador da Tese



RONALDO SÉRGIO DE BIASI

Rio de Janeiro, RJ,

Novembro, 1983

A minha esposa, meus filhos,
minha mãe, meu pai (in memoriam)
e ao Prof. de Biasi.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Orientador Ronaldo Sérgio de Biasi, pelo estímulo e pela assistência constante e efetiva prestada durante toda a realização do trabalho e sem a qual certamente este não seria possível.

Ao Professor Álvaro Saavedra, pelas discussões e sugestões apresentadas e pela valiosa contribuição para a construção do modelo de um antiprisma coroadado distorcido.

Aos Professores Tessaleno Campos Devezas e Roberto Pascual, pelas discussões e sugestões apresentadas no decorrer do trabalho.

Ao Professor Aldo M. Ferreira, do Departamento de Física Molecular e do Estado Sólido do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, pela assistência nas medidas dos espectros fotoacústicos.

Aos Professores Ney Vernon Vugman e Hélio Amorim, do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pelas sugestões apresentadas e pela assistência nas medidas de difração de raios-X.

Ao Professor Luiz Oswaldo Teixeira da Silva, da Seção de Matemática e Informática do Instituto Militar de Engenharia; pela valiosa discussão sobre poliedros.

Aos colegas do Laboratório de Ressonância Magnética, Antonio Alberto Ribeiro Fernandes, Ricardo Wagner Dantas Rodrigues, Júlio Cesar Soares de Oliveira e Álvaro Simões, pela paciência nas discussões de todos os pontos de interesse e pela amizade demonstrada.

Aos amigos da Seção de Engenharia e Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia e da ASCOR-III do Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e Social, pela amizade demonstrada.

A Sônia, Vladimir e Vânia, pelo carinho demonstrado durante a realização deste trabalho.

A minha família, pelo apoio dado durante a realização deste trabalho.

Ao Instituto Militar de Engenharia (IME), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ao Programa de Recursos Humanos para o Setor Nuclear (PRONUCLEAR), à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e ao Ministério do Exército, pelo apoio financeiro que tornou possível a realização desta pesquisa.

SUMÁRIO

O espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) do íon V^{4+} foi investigado em amostras policristalinas de ortofosfato de lantânio ($LaPO_4$) e ortofosfato de cério ($CePO_4$) dopadas com 0,2% em peso de pentóxido de vanádio (V_2O_5). As medidas foram executadas à temperatura ambiente e 9,5 GHz.

No $LaPO_4$, os espectros de RPE revelaram a existência de dois sítios não-equivalentes, ambos de simetria axial, sendo que o sítio mais estável é provavelmente um sítio substitucional.

No $CePO_4$, foi observado apenas um espectro de simetria axial, atribuído ao íon V^{4+} em sítios substitucionais. Além disso, foi observada uma curva central, bastante larga, atribuída a aglomerados ferromagnéticos de íons de vanádio.

Foram executadas também medidas de absorção fotoacústica nos dois compostos. Os resultados das medidas de RPE e absorção fotoacústica, interpretados à luz da teoria dos orbitais moleculares, indicam que tanto no ortofosfato de lantânio como no ortofosfato de cério o orbital fundamental ($d_{x^2-y^2}$) do elétron desemparelhado é iônico puro, enquanto que os orbitais excitados d_{xy} e $d_{xz,yz}$

são parcialmente covalentes, sendo que o grau de covalência é maior para o orbital d_{xy} .

Finalmente, convém destacar que parte da teoria necessária para a interpretação dos espectros de RPE e absorção fotoacústica (análise do desdobramento dos níveis de energia de um elétron d no campo cristalino de um anti-prisma coroadado distorcido) foi desenvolvida pelo autor no presente trabalho, constituindo portanto uma contribuição original.

ABSTRACT

The Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectrum of V^{4+} was investigated in polycrystalline samples of lanthanum orthophosphate ($LaPO_4$) and cerium orthophosphate ($CePO_4$) doped with 0.2 wt % vanadium pentoxide (V_2O_5). Measurements were performed at room temperature and 9.5 GHz.

In $LaPO_4$, two non-equivalent axial sites were inferred from the EPR spectra. The most stable of these two sites is probably substitutional.

In $CePO_4$, a single axial spectrum was observed. It was attributed to V^{4+} in substitutional sites. A central, wide line was also seen; it was attributed to ferromagnetic clusters of vanadium ions.

Photoacoustic absorption spectra were also recorded for the two compounds. The EPR and photoacoustic absorption data, when analyzed using the molecular orbital theory, show that for both lanthanum orthophosphate and cerium orthophosphate the ground orbital ($d_{x^2-y^2}$) of the unpaired electron is purely ionic, while the excited orbitals d_{xy} and $d_{xz,yz}$ are partly covalent. The degree of covalency is higher for the d_{xy} orbital.

Finally, it should be pointed out that part of the theory used for the interpretation of the EPR and

photoacoustic absorption spectra (study of the ligand field splitting of a d orbital in a site of distorted capped antiprism structure) was developed by the author in the present work and is therefore an original contribution.

ÍNDICE

SUMÁRIO	iv
ABSTRACT	vi
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	xiv
SIMBOLOGIA	xvii
I. INTRODUÇÃO	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - Estrutura Cristalina do LaPO_4 e CePO_4	4
2.2 - Características Gerais do Espectro do V^{4+} em Sítios de Simetria Axial	5
III. TEORIA	12
3.1 - Introdução	12
3.2 - Desdobramento do Campo Ligante: Antiprisma Coroado Regular	12
3.3 - Desdobramento do Campo Ligante: Antiprisma Coroado Distorcido	17
IV. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	24
4.1 - Preparação das Amostras	24
4.2 - Verificação das Fases Presentes	25

4.3 - Equipamento Utilizado	26
V. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	27
5.1 - Espectros de RPE do V^{4+} em $LaPO_4$	27
5.2 - Espectros de RPE do V^{4+} em $CePO_4$	29
5.3 - Espectros de Absorção Fotoacústica	29
VI. ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	35
6.1 - Determinação dos Parâmetros do Hamiltoniano de Spin	35
6.2 - Determinação das Energias das Transições Ópticas	47
6.3 - Determinação dos Coeficientes dos Orbitais Moleculares	50
VII. DISCUSSÃO	54
7.1 - Estabilidade dos Sítios Substitucionais e Intersticiais de V^{4+} em $LaPO_4$ e $CePO_4$	54
7.2 - Efeitos de Aglomeração	55
7.3 - Sugestões para Futuras Pesquisas	55
VIII. RESUMO - CONCLUSÕES	57

APÊNDICE A - CÁLCULO DAS COORDENADAS DOS VÉR- TICES DE UM POLIEDRO DE COORDENA ÇÃO DO Ce EM CePO ₄	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

LISTA DE TABELAS

TABELA 1:	Integrais em θ e ϕ para os Orbitais $\psi(\ell)$ e Diferentes Potenciais Elétricos V_k .	20
TABELA 2:	Reagentes Utilizados para a Preparação das Amostras.	25
TABELA 3:	Tempos e Temperaturas de Tratamento de Três Amostras Seleccionadas de LaPO_4 .	28
TABELA 4:	Tempos e Temperaturas de Tratamento de Duas Amostras Seleccionadas de CePO_4 .	32
TABELA 5:	Comparação entre os Valores Teóricos e Experimentais dos Campos e Intensidades Relativas para os Picos do Espectro da Amostra A2.	36
TABELA 6:	Comparação entre os Valores Teóricos e Experimentais dos Campos e Intensidades Relativas para os Picos do Espectro da Amostra A5.	38
TABELA 7:	Comparação entre os Valores Teóricos e Experimentais dos Campos e Intensidades Relativas para os Picos do Espectro da Amostra A10.	41

TABELA 8: Parâmetros do Hamiltoniano de Spin para Dois Sítios de Simetria Axial em $V^{4+}:\text{LaPO}_4$.	44
TABELA 9: Comparação entre os Valores Teóricos e Experimentais dos Campos para os Picos do Espectro da Amostra B2.	45
TABELA 10: Parâmetros do Hamiltoniano de Spin para o Sítio de Simetria Axial em $V^{4+}:\text{CePO}_4$.	47
TABELA 11: Energias das Transições Ópticas para o Íon V^{4+} em LaPO_4 e CePO_4 .	50
TABELA 12: Coeficientes dos Orbitais Moleculares para o Íon V^{4+} em Sítios Substitucionais em LaPO_4 e CePO_4 .	53
TABELA 13: Coordenadas dos Átomos de Ce e O no Sistema de Referência Monoclínico.	59
TABELA 14: Coordenadas dos Átomos de Ce e O no Sistema de Referência Monoclínico, com o Átomo de Ce referido à Origem.	61
TABELA 15: Coordenadas (em Å) dos Átomos de Ce e O no Sistema de Referência Mo	

noclínico, com o Átomo de Ce referido
do à Origem. Também estão indicadas
as distâncias Ce-O.

62

**TABELA 16: Coordenadas dos Átomos de Ce e O em
um Sistema de Eixos Ortogonais.**

63

**TABELA 17: Coordenadas dos Átomos de Ce e O no
Sistema de Eixos da Figura 3.**

64

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1: Risco biológico relativo de vários nuclídeos radioativos em função do tempo (Extraído da Referência 1). 3
- Figura 2: Projeções da estrutura cristalina da monazita no plano ac e no plano ab (Ln: Ce ou La) (Referência 1). 6
- Figura 3: Poliedro de coordenação do Ce em CePO_4 (Apêndice A). 7
- Figura 4: Os quatro sítios catiônicos existentes na célula unitária da monazita. As operações de simetria que transformam um dado sítio nos outros três estão indicados na ilustração (Referência 1). 8
- Figura 5: Antiprisma coroadado regular. 13
- Figura 6: Energias dos orbitais d no campo cristalino do antiprisma coroadado regular, em função de G_4/G_2 . 16
- Figura 7: Projeção no plano xy do poliedro de coordenação do Ce em CePO_4 . O ângulo de distorção médio é $\epsilon = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4)/4 \approx 25^\circ$. 22
- Figura 8: Desdobramento dos níveis de energia dos orbitais d no campo cristalino

- do antiprisma coroadado regular (para $G_4/G_2 = 0,115$) e distorcido (para $G_4/G_2 = 0,115, \epsilon = 25^\circ$). 23
- Figura 9: Espectros de RPE de amostras de V^{4+} :
 $LaPO_4$. $T = 300K$, $\nu = 9,5$ GHz. (a) Amostra
 tra A2; (b) Amostra A5; (c) Amostra A10. 28
- Figura 10: Espectro de RPE da amostra B2. $T=300K$,
 $\nu = 9,5$ GHz. 30
- Figura 11: Espectro de RPE da amostra B4. $T=300K$,
 $\nu = 9,5$ GHz, $H_A = 341,91mT$, $H_B=348,30mT$.
 O ganho do espectrômetro é quatro vezes
 zez menor que na Figura 10. 31
- Figura 12: Espectros de absorção fotoacústica
 de amostras de $V^{4+}:LaPO_4$. (a) Amostra
 tra A5; (b) Amostra A2. 33
- Figura 13: Espectro de absorção fotoacústica da
 amostra B2. 34
- Figura 14: Comparação entre os espectros experimen
 mental (a) e simulado (b) para a amostra
 tra A2. Os campos de ressonância para
 ra o íon V^{4+} no Sítio I, calculados
 com base na Tabela 8 e nas equações
 (2) e (3), estão indicados para $H//z$
 (barras maiores) e para $H \perp z$ (barras
 menores). 37

Figura 15: Comparação entre os espectros experimental (a) e simulado (b) para a amostra A5. Os campos de ressonância para o íon V^{4+} no Sítio I e no Sítio II, calculados com base na Tabela 8 e nas equações (2) e (3), estão indicados para $H//z$ (barras maiores) e $H\perp z$ (barras menores).

40

Figura 16: Comparação entre os espectros experimental (a) e simulado (b) para a amostra A10. Os campos de ressonância para o íon V^{4+} no Sítio I e no Sítio II, calculados com base na Tabela 8 e nas equações (2) e (3), estão indicados para $H//z$ (barras maiores) e $H\perp z$ (barras menores).

43

Figura 17: Comparação entre os espectros experimental (a) e simulado (b) para a amostra B2. Os campos de ressonância para o íon V^{4+} , calculados com base na Tabela 10 e nas equações (2) e (3), estão indicados para $H//z$ (barras maiores) e $H\perp z$ (barras menores).

46

Figura 18: Espectro de absorção fotoacústica para o sítio II em $V^{4+}:\text{LaPO}_4$, obtido por subtração. (a) Amostra A5; (b) Amostra A2; (c) Espectro diferença.

49

SIMBOLOGIA

- A_{\parallel} - Constante de acoplamento hiperfino paralelo ao eixo de simetria axial.
- A_{\perp} - Constante de acoplamento hiperfino perpendicular ao eixo de simetria axial.
- a, b, c - 1) Constantes de rede; 2) Eixos do sistema monoclinico.
- d - Distância entre os ligantes e o íon paramagnético central.
- e_i - Carga efetiva do ligante O_i .
- G_2, G_4 - Equação (18).
- g_e - Fator de desdobramento espectroscópico do elétron livre.
- g_{\parallel} - Fator de desdobramento espectroscópico paralelo ao eixo de simetria axial.
- g_{\perp} - Fator de desdobramento espectroscópico perpendicular ao eixo de simetria axial.
- \vec{H} - Campo magnético externo.
- $H_{\ell\ell}$ - Elemento de matriz do Hamiltoniano.
- H_x, H_y, H_z - Componentes do campo magnético externo.
- H_{\parallel} - Campo de ressonância na direção paralela ao eixo de simetria axial.

- H_1 - Campo de ressonância na direção perpendicular ao eixo de simetria axial.
- \mathcal{H} - Hamiltoniano de spin.
- h - Constante de Planck.
- I - Spin nuclear.
- I_x, I_y, I_z - Componentes do operador spin nuclear.
- \vec{L} - Momento angular orbital.
- L_n - Sítio catiônico substitucional.
- L_z - Componente z do momento angular orbital.
- l - Número quântico de momento angular orbital.
- m - Número quântico de spin nuclear.
- O_i - Íon ligante.
- R_i - Distância entre o ponto (x, y, z) e o ligante O_i .
- r - Distância do ponto (x, y, z) à origem.
- r_i - Distância do ligante O_i à origem.
- S - Spin eletrônico.
- S_x, S_y, S_z - Componentes do operador spin eletrônico.
- V - Potencial elétrico total.
- V_i - Potencial elétrico devido ao ligante O_i .

- V_k - Função das coordenadas x, y, z na expressão do potencial.
- x_i, y_i, z_i - Coordenadas do ligante O_i .
- β - 1) Magneton de Bohr; 2) Ângulo entre os eixos a e c no sistema monoclinico.
- Δ_0, Δ_1 - Energias de transições eletrônicas.
- ϵ - Ângulo de distorção.
- θ - Ângulo de rotação.
- λ_0 - Constante de acoplamento spin-órbita para o íon livre.
- ν - Frequência de microondas.
- ψ - Função de onda.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Um dos problemas da atualidade é o armazenamento dos rejeitos resultantes da queima do combustível nuclear em reatores comerciais. Estes rejeitos apresentam altos índices de radioatividade e levam um tempo muito grande para decair a um nível de radioatividade tolerável pelos seres humanos e outras espécies vivas.

A Figura 1 mostra o tempo necessário para que a radioatividade dos actinídeos e outros isótopos de longa vida geralmente encontrados entre os produtos de fissão decaia a níveis considerados seguros¹. Como vemos na figura, o ^{137}Cs , o ^{90}Sr e o ^{244}Cm são importantes até cerca de 1000 anos; o amerício-241 e o plutônio-240 são importantes até 5000 anos; o amerício-243 e o plutônio-239 ainda existem em quantidades significativas após 20.000 a 30.000 anos. O risco biológico total (curva Σ) diminui progressivamente após os primeiros 100 anos, passa por um mínimo após 100.000 anos e aumenta ligeiramente até 1 milhão de anos, graças à formação de ^{226}Ra e ^{229}Th . Considerando um período de imobilização razoável como aquele em que o risco biológico total decaia a um centésimo ou um milésimo do risco após 100 anos, a figura mostra que os resíduos devem ser armazenados em um meio que se mantenha estável por 1000 a 10.000 anos.

Uma das soluções propostas¹ para a imobilização dos rejeitos radioativos consiste no uso de ortofosfatos de lantânio e cério (LaPO_4 e CePO_4), que são análogos do mineral monazita. Existem várias razões para essa escolha. Em primeiro lugar, a monazita apresenta uma grande estabilidade físico-química ($\sim 10^9$ anos) sob diversas condições geológicas. Além disso, o mineral é capaz de incorporar em sua rede cristalina, em solução sólida, altas concentrações de urânio e tório. Finalmente, a monazita apresenta uma boa resistência a danos causados pela radiação natural de íons em solução sólida e a mobilidade desses íons na monazita é extremamente baixa.

As propriedades físico-químicas dos ortofosfatos de lantânio e cério têm sido objeto de investigações intensivas¹⁻¹⁰, que incluem o estudo de soluções sólidas de íons de metais de transição, terras raras e actínídeos nesses materiais. O objetivo dessas investigações é relacionar as propriedades fundamentais das soluções sólidas aos parâmetros que determinam a aplicabilidade dos análogos sintéticos da monazita como meio de contenção de resíduos radioativos.

No presente trabalho, foram investigadas, através de técnicas de ressonância paramagnética eletrônica, as propriedades do íon V^{4+} em solução sólida nos ortofosfatos de lantânio e cério.

O trabalho pode ser dividido em três partes: na primeira (Capítulo II) é apresentada uma revisão bibliográfica; na segunda (Capítulo III) uma teoria importante para a análise dos resultados experimentais, a teoria do campo ligante, é aplicada ao sistema a ser estudado; na terceira (Capítulos IV a VII) os resultados experimentais são apresentados e discutidos.

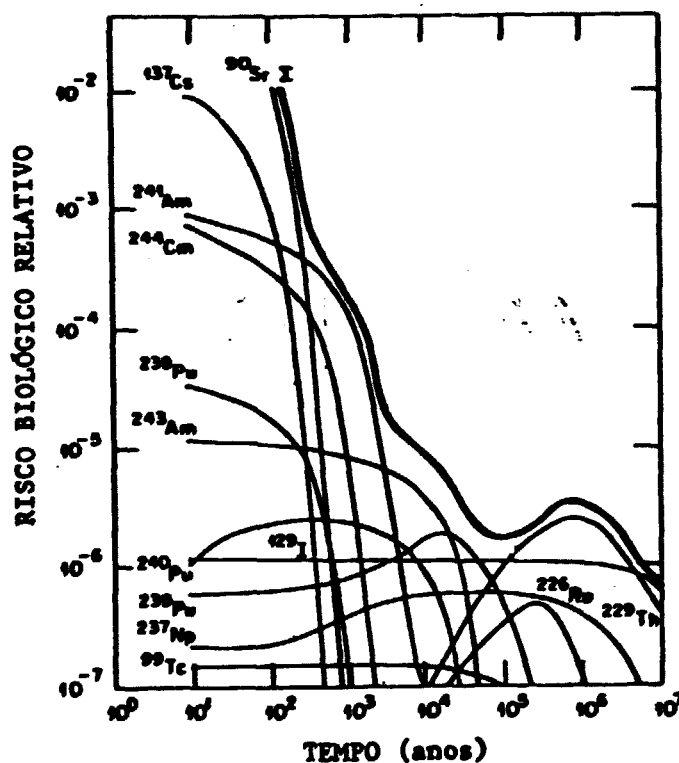


Figura 1: Risco biológico relativo de vários nuclídeos radioativos em função do tempo (Extraído da Referência 1).

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Estrutura Cristalina do LaPO_4 e CePO_4

Os ortofosfatos de lantânio e cério podem existir em duas diferentes fases cristalinas. A fase hexagonal¹¹ se forma quando a cristalização ocorre em baixas temperaturas. Esta fase é metaestável; acima de 400°C , ocorre uma transformação irreversível para a fase monoclínica¹². No presente trabalho, há interesse exclusivamente nesta última fase, que é análoga ao mineral natural monazita.

A fase monoclínica do LaPO_4 e CePO_4 foi estudada por diversos pesquisadores^{5,6,13,14}. A rede cristalina pertence ao grupo espacial $P2_1/n$. Os valores experimentais dos parâmetros de rede diferem ligeiramente de trabalho para trabalho, mas observa-se que os parâmetros a, b e c para o LaPO_4 são cerca de 0,6% maiores que para o CePO_4 . Os valores mais recentes⁶ para os parâmetros de rede são: LaPO_4 : $a = 6,837 \text{ \AA}$, $b = 7,077 \text{ \AA}$, $c = 6,510 \text{ \AA}$, $\beta = 103,24^\circ$; CePO_4 : $a = 6,800 \text{ \AA}$, $b = 7,023 \text{ \AA}$, $c = 6,472 \text{ \AA}$, $\beta = 103,47^\circ$.

A configuração dos átomos dentro da célula unitária da monazita foi estudada por Beall et al.⁵ Segundo esses pesquisadores, a estrutura é composta de átomos de La ou Ce com número de coordenação igual a nove, ligados por

tetraedros distorcidos de fosfato (Figura 2). O poliedro formado pelos nove íons de oxigênio em torno do átomo de CeouLa (Figura 3 e Apêndice A) pode ser descrito como um antiprisma coroadado distorcido (vide Capítulo III). Existem quatro sítios não-equivalentes para o cátion na célula unitária (Figura 4). Os sítios 1 e 4 apresentam simetria de inversão e portanto são magneticamente equivalentes. O mesmo ocorre com os sítios 2 e 3. A operação que liga esses dois conjuntos de sítios é uma rotação de 180° em torno do eixo b da estrutura monoclinica. Assim, no caso de pós, os quatro sítios são magneticamente equivalentes.

2.2 - Características Gerais do Espectro do V^{4+} em Sítios de Simetria Axial

O estado fundamental do íon V^{4+} é um estado ${}^2D_{3/2}$, onde D corresponde a um momento angular orbital $L = 2$. A configuração eletrônica da camada incompleta é $3d^1$. O principal isótopo do vanádio, o ${}^{51}V$, com uma abundância de 99,76%, possui spin nuclear $I = 7/2$.

O espectro de RPE do V^{4+} em sítios de simetria axial pode ser interpretado com o auxílio do Hamiltoniano de spin¹⁵:

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) \quad (1)$$

onde g_{\parallel} e g_{\perp} são os fatores de desdobramento espectroscó-

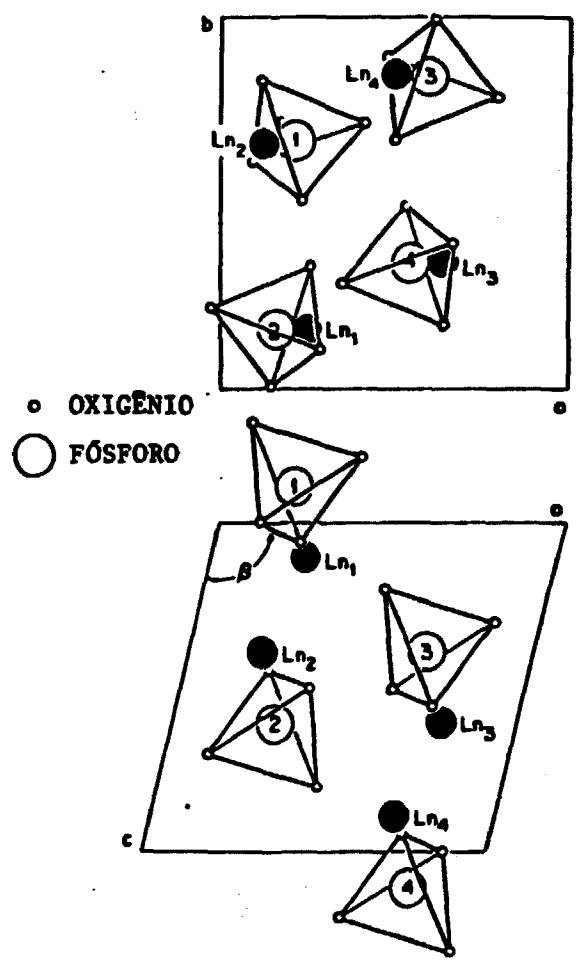


Figura 2: Projeções da estrutura cristalina da monazita no plano ac e no plano ab (Ln : Ce ou La) (Referência 1)..

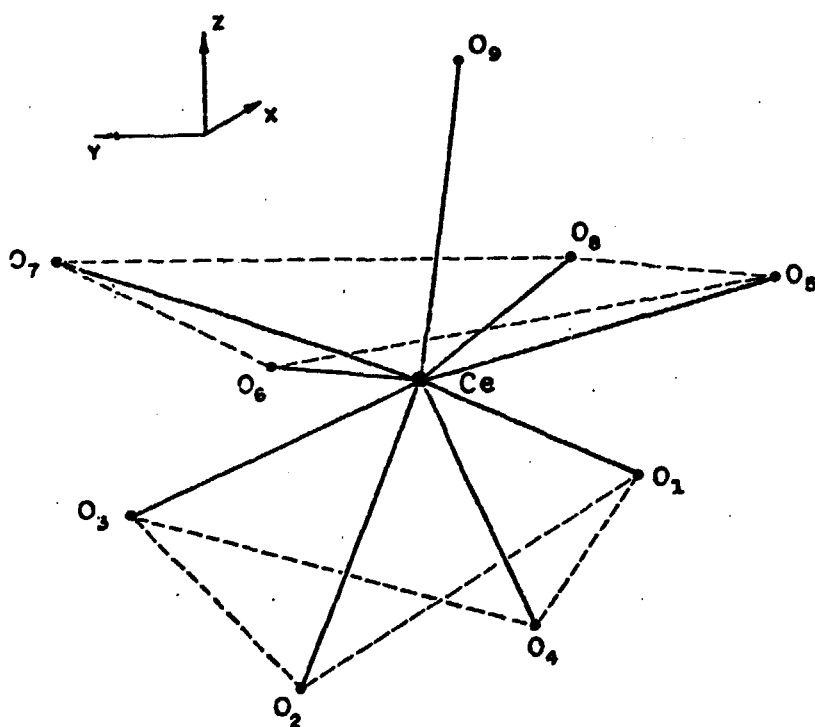
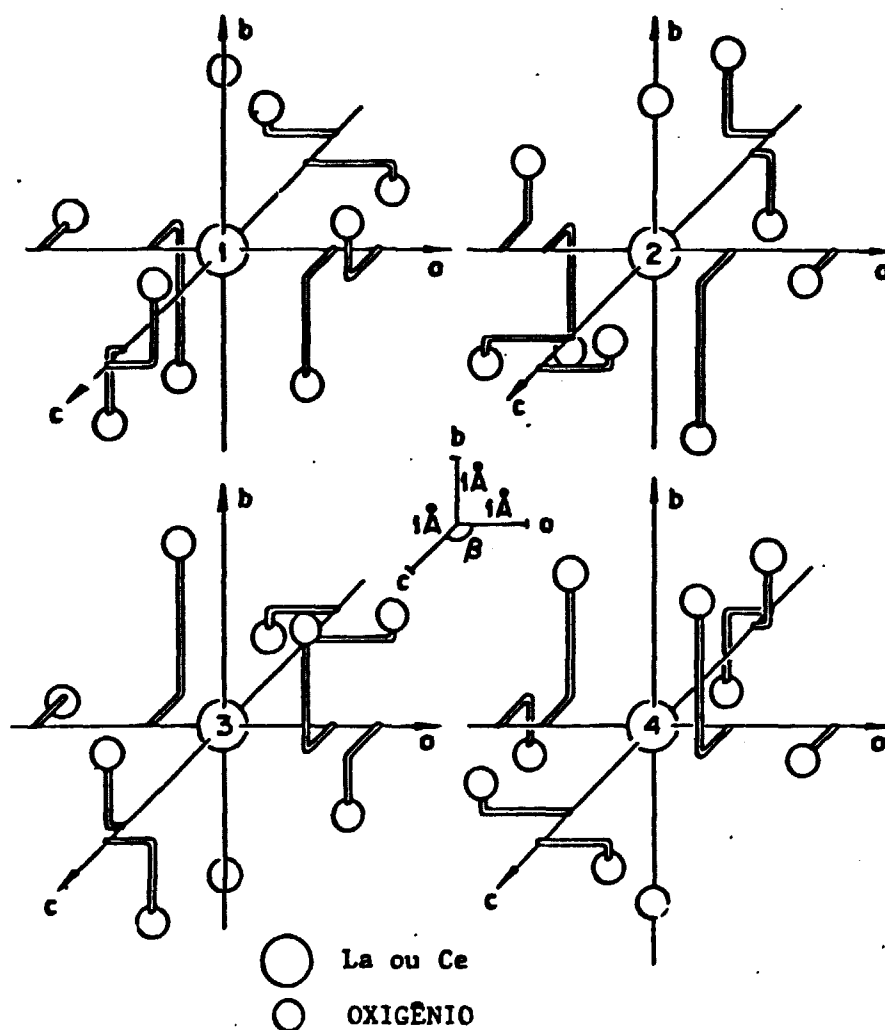


Figura 3: Poliedro de coordenação do Ce em CePO_4 (Apêndice A).



SÍTIO	OPERAÇÃO DE SIMETRIA SÍTIO 1 → SÍTIO n
2	ROTAÇÃO DE 180° EM TORNO DO EIXO b
3	REFLEXÃO NO PLANO ac
4	INVERSÃO

Figura 4: Os quatro sítios catiônicos existentes na célula unitária da monazita. As operações de simetria que transformam um dado sítio nos outros três estão indicadas na ilustração. (Referência 1).

pico paralelo e perpendicular; β é o magneton de Bohr; H_x , H_y e H_z são as componentes do campo magnético aplicado, \vec{H} ; S_x , S_y e S_z são as componentes do operador spin eletrônico; A_{\parallel} e A_{\perp} são as constantes de acoplamento hiperfino paralelo e perpendicular; I_x , I_y e I_z são as componentes do operador spin nuclear e z é o eixo de simetria axial do sítio.

Em geral, $g_{\parallel} \beta H$, $g_{\perp} \beta H \gg A_{\parallel}$, A_{\perp} na equação (1). Nesse caso, as posições aproximadas dos campos de ressonância podem ser calculadas teoricamente usando-se a teoria das perturbações de segunda ordem para diagonalizar o Hamiltoniano (1). O resultado é o seguinte¹⁵:

$$H_{\parallel}(m) = H_{0\parallel} - A_{\parallel} m / g_{\parallel} \beta - (A_{\perp}^2 / 2 g_{\parallel}^2 \beta H_{0\parallel}) [I(I+1) - m^2] \quad (2)$$

$$H_{\perp}(m) = H_{0\perp} - A_{\perp} m / g_{\perp} \beta - [(A_{\parallel}^2 + A_{\perp}^2) / 4 g_{\perp}^2 \beta^2 H_{0\perp}] [I(I+1) - m^2] \quad (3)$$

onde $H_{\parallel}(m)$ são os campos de ressonância para $\vec{H} // z$, $H_{\perp}(m)$ são os campos de ressonância para $\vec{H} // x, y$, $H_{0\parallel} = h\nu / g_{\parallel} \beta$, $H_{0\perp} = h\nu / g_{\perp} \beta$, ν é a frequência de microondas, $I = 7/2$ e $-I \leq m \leq I$.

No caso de amostras policristalinas, todas as orientações do campo magnético aplicado em relação ao eixo de simetria do sítio são igualmente prováveis; nesse caso, o espectro de RPE apresenta picos nas posições para as quais a variação angular do campo de ressonância passa por um máximo ou por um mínimo. É possível demonstrar¹⁵ que para o

Hamiltoniano (1) a posição desses picos é dada pelas equações (2) e (3).

O efeito de um campo cristalino de simetria axial sobre um estado 2D é desdobrá-lo¹⁶ em três estados simples, d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} , e um estado duplamente degenerado, $d_{xz,yz}$.

De acordo com as teorias do campo cristalino e dos orbitais moleculares¹⁷, os parâmetros do Hamiltoniano de spin estão relacionados aos parâmetros do campo cristalino através de equações que dependem da simetria do sítio e do grau de covalência das ligações atômicas entre o íon central e os ligantes. Para um estado fundamental não-degenerado, essas equações são as seguintes¹⁷⁻¹⁹:

a) Estado fundamental d_{z^2} :

$$g_{\parallel} = g_e \quad (4)$$

$$g_{\perp} = g_e - 6\lambda_0 B_{z^2}^2 B_{xz,yz}^2 / \Delta_{\perp} \quad (5)$$

$$A_{\parallel} = - P[(K - 4/7)B_{z^2}^2 + (11/7)(g_{\perp} - g_e)] \quad (6)$$

$$A_{\perp} = - P[(K + 2/7)B_{z^2}^2 - (15/14)(g_{\perp} - g_e)] \quad (7)$$

onde $g_e = 2,0023$, λ_0 é a constante de acoplamento spin-órbita do íon livre, B_{z^2} e $B_{xz,yz}$ são as frações de orbitais tipo d nas funções anti-ligantes correspondentes, $\Delta_{\perp} = E(xz,yz) - E(z^2)$, K é um termo que representa a interação de contato de Fermi e $P = g_e \beta_N \beta_N \langle d_{z^2} | r^{-3} | d_{z^2} \rangle$, on-

de r é a distância entre o elétron desemparelhado e o núcleo do íon central.

b) Estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ ou d_{xy} :

$$g_{\parallel} = g_e - 8\lambda_0 B_a^2 B_b^2 / \Delta_{\parallel} \quad (8)$$

$$g_{\perp} = g_e - 2\lambda_0 B_a^2 B_{xz,yz}^2 / \Delta_{\perp} \quad (9)$$

$$A_{\parallel} = -P[(4/7 + K)B_a^2 - (g_{\parallel} - g_e) - (3/7)(g_{\perp} - g_e)] \quad (10)$$

$$A_{\perp} = -P[(K - 2/7)B_a^2 - (11/14)(g_{\perp} - g_e)] \quad (11)$$

onde $\Delta_{\parallel} = E(b) - E(a)$, $\Delta_{\perp} = E(xz,yz) - E(a)$, $P = g_e \beta g_N B_N \langle d_a | r^{-3} | d_a \rangle$.
 Para um estado fundamental $d_{x^2-y^2}$, $a = x^2 - y^2$, $b = xy$; para um estado fundamental d_{xy} , $a = xy$, $b = x^2 - y^2$.

As equações (4) a (11) são válidas para $\Delta_{\parallel}, \Delta_{\perp} \gg \lambda_0$. O caso em que essas desigualdades não são satisfeitas é discutido na literatura, onde também é abordado o caso em que o estado fundamental é degenerado¹⁶.

Recentemente, foi mostrado por Oversluizen e Metselaar²⁰ que para o íon de V^{4+} no estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ ou d_{xy} , as equações (8) a (11), quando aplicadas aos parâmetros do Hamiltoniano de spin publicados na literatura para um grande número de compostos, levam a valores coerentes para os coeficientes B_a e B_b se supusermos que $A_{\parallel} < 0$, $A_{\perp} < 0$ e $P = 122 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

CAPÍTULO III

TEORIA

3.1 - Introdução

Como foi visto no item 2.1, o poliedro formado pelos nove íons de oxigênio em torno do átomo de lantânio ou de cério na monazita tem a forma de um antiprisma coroadado distorcido. Para aplicar a teoria do campo cristalino apresentada no capítulo anterior ao caso do íon V^{4+} em sítios substitucionais na monazita, é preciso conhecer o desdobramento causado pelo campo cristalino na configuração mencionada acima. Esta análise não foi encontrada na literatura, constituindo portanto uma contribuição original desenvolvida no presente trabalho. O estudo do desdobramento causado pelo campo ligante no antiprisma coroadado regular é apresentado no item 3.2; o caso do poliedro distorcido é examinado no item 3.3.

3.2 - Desdobramento do Campo Ligante: Antiprisma Coroadado Regular

O antiprisma coroadado regular (Figura 5) é o poliedro obtido a partir de um cubo girando-se uma das bases de 45° e acrescentando-se um nono vértice sobre o eixo de simetria quádrupla, a uma distância do centro igual a metade da diagonal do cubo. Supondo que o íon paramagnético Ln está no centro do cubo e os ligantes O_1 a O_9 nas posições dos vértices, as coordenadas (x_i, y_i, z_i) dos dez átomos são :

$Ln(0,0,0)$; $O_1(-a,-a,-a)d$; $O_2(-a,-a,-a)d$; $O_3(a,a,-a)d$;
 $O_4(a,-a,-a)d$; $O_5(0,-a/2,a)d$; $O_6(-a/2,0,a)d$; $O_7(0,a/2,a)d$;
 $O_8(a/2,0,a)d$; $O_9(0,0,1)d$, onde $a=\sqrt{3}/3$, d é a distância en
 tre os ligantes e o íon paramagnético central e o sistema
 de coordenadas usado é o mesmo da Figura 5.

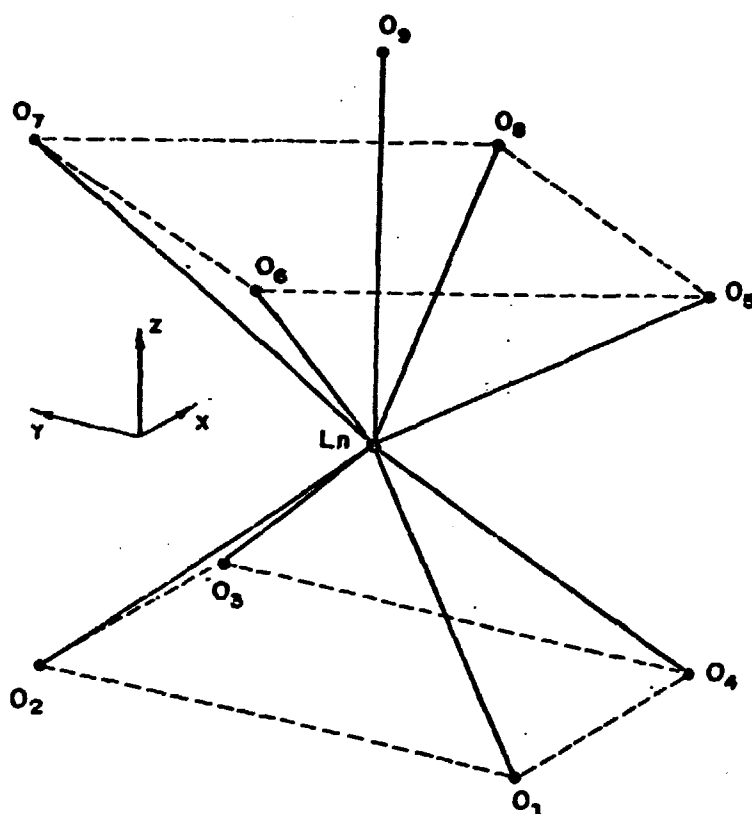


Figura 5: Antiprisma coroado regular.

O método usado para calcular o potencial elétrico a que está submetido o elétron desemparelhado do íon central foi o descrito por Orton²¹. O potencial elétrico devido a um ligante O_i de coordenadas (x_i, y_i, z_i) é dado por:

$$V_i = \frac{e_i}{R_i} = \frac{e_i}{[(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2 + (z-z_i)^2]^{1/2}} \quad (12)$$

onde e_i é a carga efetiva do íon O_i e R_i é a distância entre o ponto (x,y,z) e o íon O_i .

A equação (12) também pode ser escrita na forma:

$$V_i = \frac{e_i}{[r^2 + r_i^2 - 2(x_i x + y_i y + z_i z)]^{1/2}} \quad (13)$$

onde $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ é a distância da origem ao ponto (x,y,z) e $r_i^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2$ é a distância da origem ao íon O_i .

Supondo que não há superposição entre os orbitais do íon central e os ligantes, isto é, que $r \ll r_i$, podemos substituir o denominador da equação (13) por uma expansão binomial contendo termos do tipo r/r_i , $x_i x/r_i$, etc. No caso de um elétron d , é possível demonstrar²¹ que apenas as potências 2 e 4 das coordenadas do elétron precisam ser incluídas na expansão.

Aplicando o método descrito acima ao caso do antiprisma coroadado regular, obtemos o seguinte potencial elétrico:

$$V = \sum_{i=1}^9 V_i = \frac{e}{2d^3} [3z^2 - r^2] - \frac{19}{72} \frac{e}{d^5} [35z^4 - 30r^2 z^2 + 3r^4] \quad (14)$$

De acordo com o teorema de Stevens^{16,21}, entre os termos da equação (14) e os operadores do Hamiltoniano correspondente existem as seguintes relações:

$$3z^2 - r^2 + -(6/21) \langle r^2 \rangle [L_z^2 - 2] \quad (15)$$

$$35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4 + (2/63) \langle r^4 \rangle [35L_z^4 - 155L_z^2 + 72] \quad (16)$$

onde $\langle r^n \rangle = \int_0^\infty [R(r)]^2 r^n \cdot r^2 dr$ e $R(r)$ é a função de onda radial do elétron desemparelhado.

Aplicando as relações (15) e (16) ao potencial V , dado pela equação (14), obtemos o seguinte Hamiltoniano:

$$H = -\frac{1}{7} \frac{e}{d^3} \langle r^2 \rangle [L_z^2 - 2] - \frac{19}{2268} \frac{e}{d^5} \langle r^4 \rangle [35L_z^4 - 155L_z^2 + 72] \quad (17)$$

As auto-funções do Hamiltoniano (17) podem ser escritas na forma usual $d_z^2 = |0\rangle$, $d_{xz,yz} = (1/\sqrt{2})(|1\rangle + |-1\rangle)$, $d_{xy} = (1/\sqrt{2})(|2\rangle - |-2\rangle)$, $d_{x^2-y^2} = (1/\sqrt{2})(|2\rangle + |-2\rangle)$. Os auto-valores correspondentes são:

$$E(z^2) = \frac{2}{7} G_2 - \frac{114}{189} G_4 \quad (18)$$

$$E(xz,yz) = \frac{1}{7} G_2 + \frac{76}{189} G_4 \quad (19)$$

$$E(xy) = E(x^2-y^2) = -\frac{2}{7} G_2 - \frac{19}{189} G_4 \quad (20)$$

onde $G_2 = e \langle r^2 \rangle / d^3$, $G_4 = e \langle r^4 \rangle / d^5$.

As equações (18) a (20) também podem ser escritas na forma:

$$\frac{E(z^2)}{G_2} = \frac{2}{7} - \frac{114}{189} \frac{G_4}{G_2} \quad (21)$$

$$\frac{E(xz, yz)}{G_2} = \frac{1}{7} + \frac{76}{189} \frac{G_4}{G_2} \quad (22)$$

$$\frac{E(xy)}{G_2} = \frac{E(x^2 - y^2)}{G_2} = -\frac{2}{7} - \frac{19}{189} \frac{G_4}{G_2} \quad (23)$$

As equações (21) a (23) estão representadas graficamente na Figura 6.

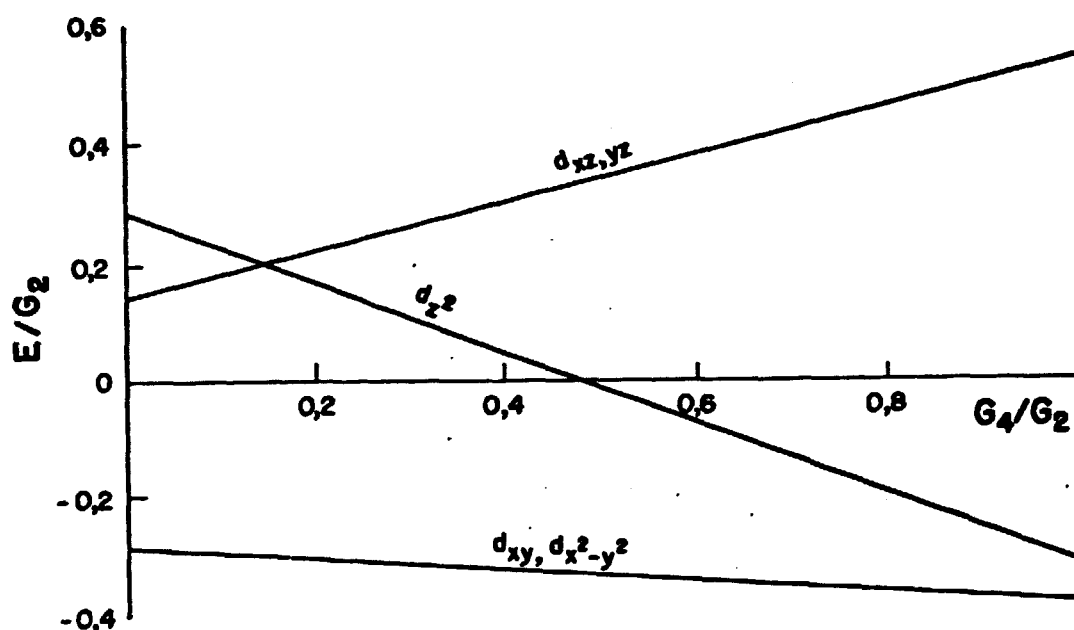


Figura 6: Energias dos orbitais d no campo cristalino do antiprisma coroadado regular, em função de G_4/G_2 .

Para determinar qual é o estado fundamental, vamos estimar o valor de G_4/G_2 usando os valores de $\langle r^2 \rangle$ e $\langle r^4 \rangle$ para o íon V^{4+} livre e substituindo d pelo valor médio, d_m , da distância cátion-ligante no ortofosfato de cé-

rio. De acordo com Abragam e Bleaney²², $\langle r^2 \rangle = 0,386 \text{ \AA}^2$, $\langle r^4 \rangle = 0,282 \text{ \AA}^4$; segundo os dados de Beall et al⁵, $d_m = 2,52 \text{ \AA}$. Assim, temos:

$$\frac{G_4}{G_2} = \frac{\langle r^4 \rangle}{d^2 \langle r^2 \rangle} = 0,115 \quad (24)$$

Substituindo nas equações (21) a (23), temos : $E(z^2)/G_2 = 0,22$, $E(xz,yz)/G_2 = 0,19$, $E(xy)/G_2 = E(x^2-y^2)/G_2 = -0,30$. O estado fundamental para o antiprisma coroadado regular é portanto o estado degenerado d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$.

3.3 - Desdobramento do Campo Ligante: Antiprisma Coroadado Distorcido

Vamos agora examinar o efeito de distorções sobre os níveis de energia do elétron desemparelhado. Na prática, interessa apenas determinar qualitativamente qual o estado fundamental, já que os resultados da teoria do campo cristalino, na aproximação de cargas pontuais, são sabidamente imprecisos no caso de íons de metais de transição²¹.

Para a simetria do antiprisma coroadado, distorções lineares, como uma compressão ou alongamento na direção de um dos eixos de simetria, não removem a degeneração do estado fundamental. Assim, vamos considerar o efeito da

rotação de uma das bases do poliedro. Para isso, vamos supor que as coordenadas dos ligantes são: $O_1(-a,-a,-a)d$; $O_2(-a,-a,-a)d$; $O_3(a,a,-a)d$; $O_4(a,-a,-a)d$; $O_5(-a\cos\theta - a\sin\theta, -a\cos\theta + a\sin\theta, a)d$; $O_6(-a\cos\theta + a\sin\theta, a\cos\theta + a\sin\theta, a)d$; $O_7(a\cos\theta + a\sin\theta, a\cos\theta - a\sin\theta, a)d$; $O_8(a\cos\theta - a\sin\theta, -a\cos\theta - a\sin\theta, a)d$; $O_9(0,0,1)d$, onde a e d têm o mesmo significado que no item anterior. Se $\theta = \pi/4$, a configuração dos ligantes corresponde à do antiprisma coroadado regular; se $\theta = 0$, tem-se um poliedro que pode ser chamado de cubo coroadado, isto é, um cubo com uma nona carga sobre o eixo dos z . Para ângulos intermediários, a configuração é a de um antiprisma coroadado distorcido.

O potencial elétrico devido à distorção pode ser calculado utilizando-se o método descrito no item anterior. O resultado final é:

$$V = \frac{e}{2d^3} [2z^2 - (x^2 + y^2)] - \frac{e}{72d^5} \left\{ 152 z^4 + \right. \\ \left. + [337 - 140(\sin^4\theta + \cos^4\theta + 6\sin^2\theta\cos^2\theta)](x^4 + y^4) + \right. \\ \left. + [114 - 840(\sin^2\theta - \cos^2\theta)^2]x^2y^2 - 456 z^2(x^2 + y^2) \right\} \quad (25)$$

Para calcular os elementos de matriz associados ao potencial V , vamos usar o método proposto por Randić²². Este método consiste em determinar elementos de matriz da forma $\langle \ell | V_k | \ell \rangle$, onde $\ell = 0, \pm 1, \pm 2$, V_k são as funções das coordenadas x, y e z que aparecem no potencial considera

do e os orbitais são expressos na forma:

$$\psi(0) = (5/16\pi)^{1/2} R(r) (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (26)$$

$$\psi(\pm 1) = (15/8\pi)^{1/2} R(r) \sin \theta \cos \theta \exp(\pm i \phi) \quad (27)$$

$$\psi(\pm 2) = (15/32\pi)^{1/2} R(r) \sin^2 \theta \exp(\pm 2i\phi) \quad (28)$$

As integrações em R levam a constantes da forma $G_n = e \langle r^n \rangle / d^{n+1}$, já introduzidas no item anterior. O resultado das integrações em θ e ϕ aparece na Tabela 1. Usando esta tabela, obtem-se os seguintes elementos de matriz para o Hamiltoniano associado ao potencial V :

$$H_{00} = \frac{2}{7} G_2 - \frac{114}{189} G_4 \quad (29)$$

$$H_{11} = \frac{1}{7} G_2 + \frac{76}{189} G_4 \quad (30)$$

$$H_{22} = -\frac{2}{7} G_2 - \frac{19}{189} G_4 \quad (31)$$

$$H_{2-2} = -\frac{140}{189} G_4 \cos^2 2\theta \quad (32)$$

onde $G_2 = e \langle r^2 \rangle / d^3$, $G_4 = e \langle r^4 \rangle / d^5$.

Diagonalizando a matriz do Hamiltoniano, obtem-se os seguintes auto-valores:

$$\frac{E(z^2)}{G_2} = \frac{2}{7} - \frac{114}{189} \frac{G_4}{G_2} \quad (33)$$

TABELA 1: Integraís em θ e ϕ para os Orbitais $\psi(\ell)$ e para Diferentes Potenciais Elétricos V_k .

V_k	$\langle 0 V_k 0\rangle$	$\langle \pm 1 V_k \pm 1\rangle$	$\langle \pm 2 V_k \pm 2\rangle$	$\langle \pm 2 V_k \mp 2\rangle$
z^2	11/21	9/21	3/21	0
x^2+y^2	10/21	12/21	18/21	0
z^4	9/21	5/21	1/21	0
x^4+y^4	6/21	6/21	12/21	2/21
x^2y^2	1/21	1/21	2/21	-1/21
$(x^2+y^2)z^2$	2/21	4/21	2/21	0

$$\frac{E(xz, yz)}{G_2} = \frac{1}{7} + \frac{76}{189} \frac{G_4}{G_2} \quad (34)$$

$$\frac{E(xy)}{G_2} = -\frac{2}{7} - \frac{19 - 140 \cos^2 2\theta}{189} \frac{G_4}{G_2} \quad (35)$$

$$\frac{E(x^2 - y^2)}{G_2} = -\frac{2}{7} - \frac{19 + 140 \cos^2 2\theta}{189} \frac{G_4}{G_2} \quad (36)$$

Comparando as equações (33) a (36) com as equações (18) a (20), vê-se que o efeito das distorções é desdobrar o estado degenerado d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$, sem afetar as energias dos estados d_z^2 e $d_{xz, yz}$. De acordo com as equações (35) e (36), este desdobramento é dado por:

$$\frac{\delta}{G_2} = \frac{E(xy) - E(x^2 - y^2)}{G_2} = \frac{280}{189} \frac{G_4}{G_2} \cos^2 2\theta \quad (37)$$

A equação (37) mostra que o estado fundamental é $d_{x^2-y^2}$ para qualquer valor de θ diferente de $\pi/4$. Para $\theta = \pi/4$, o estado fundamental é o estado degenerado $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} .

No caso da monazita, o ângulo $\epsilon = \pi/4 - \theta$ que caracteriza a distorção em relação à simetria do antiprisma coroadado regular é tão grande (Figura 7) que o poliedro resultante pode ser considerado como uma forma intermediária entre o antiprisma coroadado e o cubo coroadado. No caso do CePO_4 , $\epsilon = 25^\circ$ (vide Apêndice A).

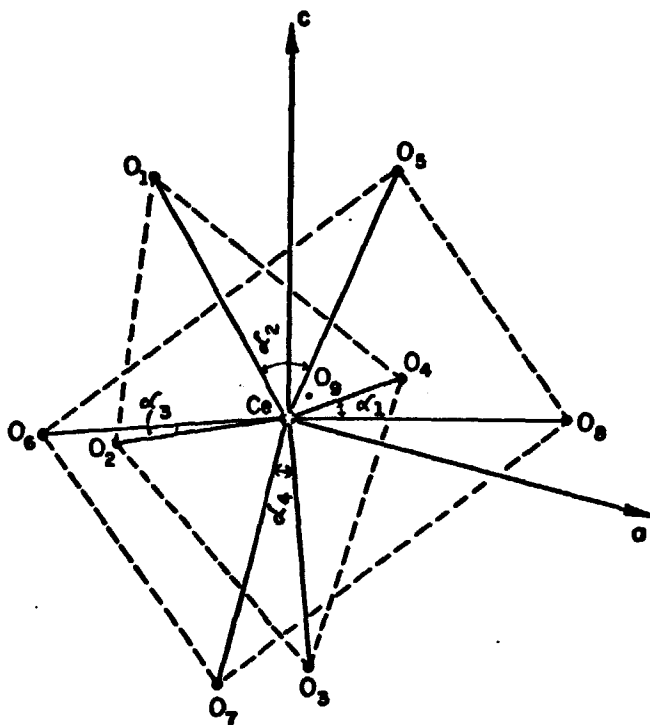


Figura 7: Projeção no plano ac do poliedro de coordenação do Ce em CePO_4 . O ângulo de distorção médio é $\epsilon = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4)/4 \simeq 25^\circ$ (Apêndice A).

A Figura 8 mostra o desdobramento dos níveis de energia do antiprisma coroado regular e distorcido, calculado a partir das equações (18) a (20) com $G_4/G_2 = 0,115$ (vide item 3.1) e das equações (33) a (36) com $G_4/G_2 = 0,115$, $\theta = \pi/4 - \epsilon = 20^\circ$. Embora os valores numéricos calculados para os desdobramentos não se apliquem diretamente ao caso real, devido às várias aproximações usadas, a condição qualitativa de que o estado fundamental é o estado $d_{x^2-y^2}$ permanece válida.

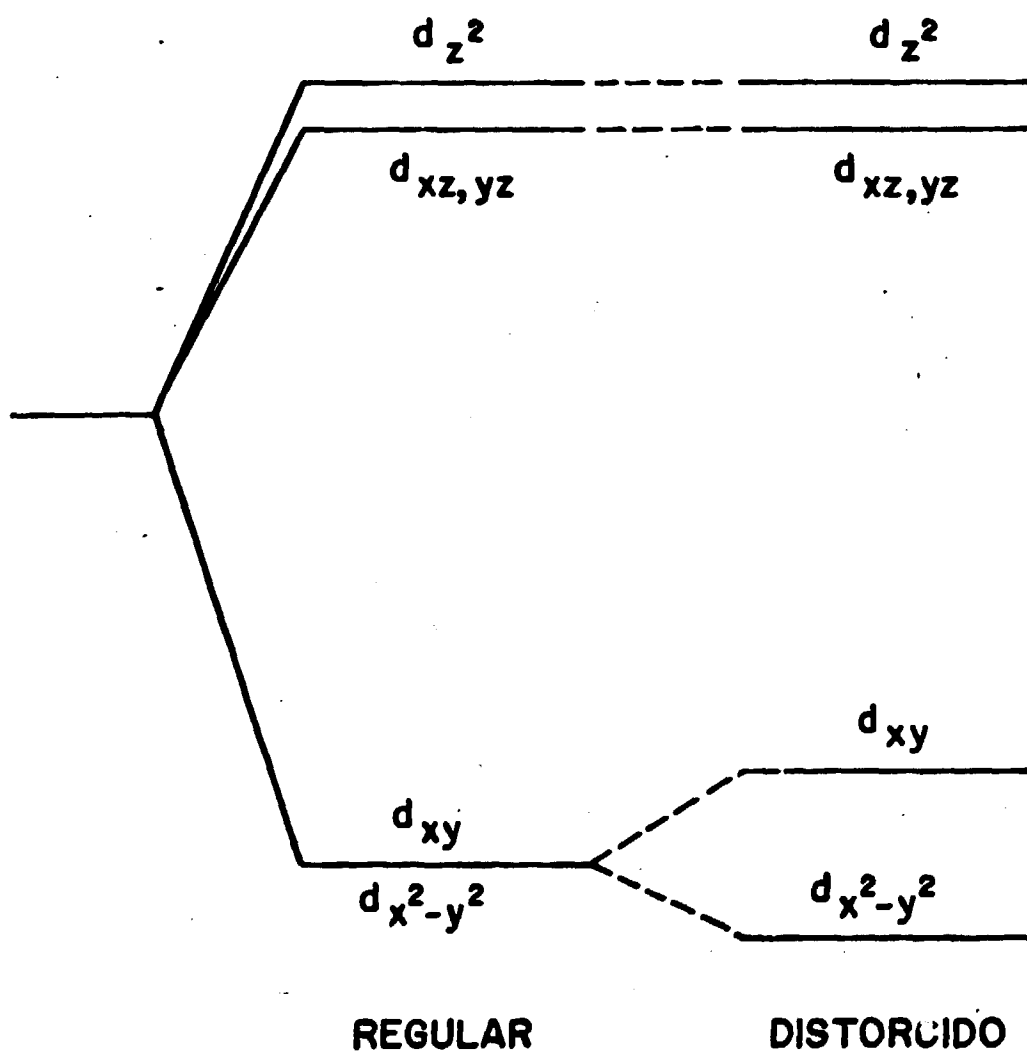


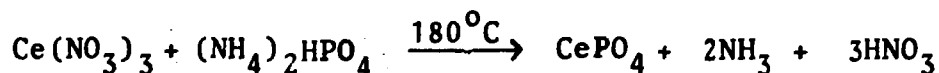
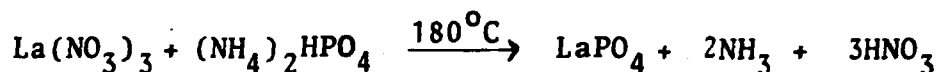
Figura 8: Desdobramento dos níveis de energia dos orbitais d no campo cristalino do antiprisma coroado regular (para $G_4/G_2 = 0,115$) e distorcido (para $G_4/G_2 = 0,115$, $\epsilon = 25^\circ$).

CAPÍTULO IV

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 - Preparação das Amostras

As amostras de ortofosfato de lantânio e cério foram preparadas misturando-se, em meio ácido, quantidades estequiométricas de fosfato dibásico de amônia e nitrato de lantânio (ou cério) e aquecendo-se a mistura até ocorrer precipitação. As reações são as seguintes:



A dopagem com vanádio foi executada acrescentando-se à mistura uma quantidade de pentóxido de vanádio (V_2O_5) correspondente a 0,2% em peso do produto final. Os reagentes utilizados aparecem na Tabela 2.

Depois de seco, o precipitado foi submetido a um tratamento térmico a uma temperatura mais elevada, 420, 820 ou 1020°C, por um tempo que variou de 1 a 24 horas. A influência do tempo e temperatura deste tratamento será discutida no próximo capítulo.

TABELA 2: Reagentes Utilizados para a Preparação das Amostras.

Produto: LaPO_4		
Reagente	Quantidade	Fabricante
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4g	Merck
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1,22g	Baker
HNO_3	10 cm^3	Carlo Erba
V_2O_5	0,00168g	Carlo Erba
Produto: CePO_4		
Reagente	Quantidade	Fabricante
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4g	Riedel-de Hain
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1,24g	Baker
HNO_3	10 cm^3	Carlo Erba
V_2O_5	0,00168g	Carlo Erba

4.2 - Verificação das Fases Presentes

Todas as amostras preparadas foram analisadas por difração de raios-X, à temperatura ambiente. As linhas do espectro corresponderam, dentro do erro experimental, às do mineral natural monazita (Cartão JCPDS 11-556). Nenhuma outra fase foi observada.

4.3 - Equipamento Utilizado

Os tratamentos térmicos das amostras foram executados em um forno Marshall modelo 1135 com controlador de temperatura.

Para as medidas de difração de raios-X, foi usado um difratômetro de raios-X Philips PW 1140/60.

As medidas de RPE foram executadas em um espectrômetro Varian E-12 trabalhando na Banda X (9,5 GHz). A frequência do campo de microondas foi medida com um frequencímetro Hewlett-Packard modelo 5340A e o campo magnético externo aplicado foi medido com um gaussímetro de NMR Systron-Donner modelo 3193.

Os espectros de absorção fotoacústica foram obtidos em um espectrômetro fotoacústico EG&G PARC modelo 6001.

Para a simulação dos espectros de RPE, foi usado um computador Burroughs B6900.

Para os cálculos de transformação de coordenadas, foi usado um microcomputador Schumec.

CAPÍTULO V

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 - Espectros de RPE do V^{4+} em $LaPO_4$

Os espectros de RPE de três amostras selecionadas de $LaPO_4$ aparecem na Figura 9. Os tempos e temperaturas de tratamento térmico correspondentes estão indicados na Table 3.

De um modo geral, observou-se que as amostras tratadas a $420^{\circ}C$ apresentam o espectro típico do íon V^{4+} em um sítio de simetria axial, independentemente do tempo de tratamento (Figura 9a). Este sítio será chamado de Sítio I. O espectro das amostras tratadas a $820^{\circ}C$ revela a presença de um segundo sítio, também de simetria axial, que será chamado de Sítio II. Alguns dos picos do espectro associado ao Sítio II estão indicados por setas nas Figuras 9b e 9c. A intensidade relativa dos picos associados a este segundo sítio aumenta com o tempo de tratamento a $820^{\circ}C$ até cerca de 20 horas e se mantém constante para maiores tempos de tratamento. No caso de amostras tratadas a $1020^{\circ}C$, a intensidade dos picos do espectro associado ao Sítio II aumenta com o tempo de tratamento até cerca de 2 horas e se mantém constante para maiores tempos. Para as duas temperaturas de tratamento, 820 e $1020^{\circ}C$, a intensidade máxima do espectro associado ao Sítio II é de cerca de 75% da

intensidade do espectro associado ao Sítio I.

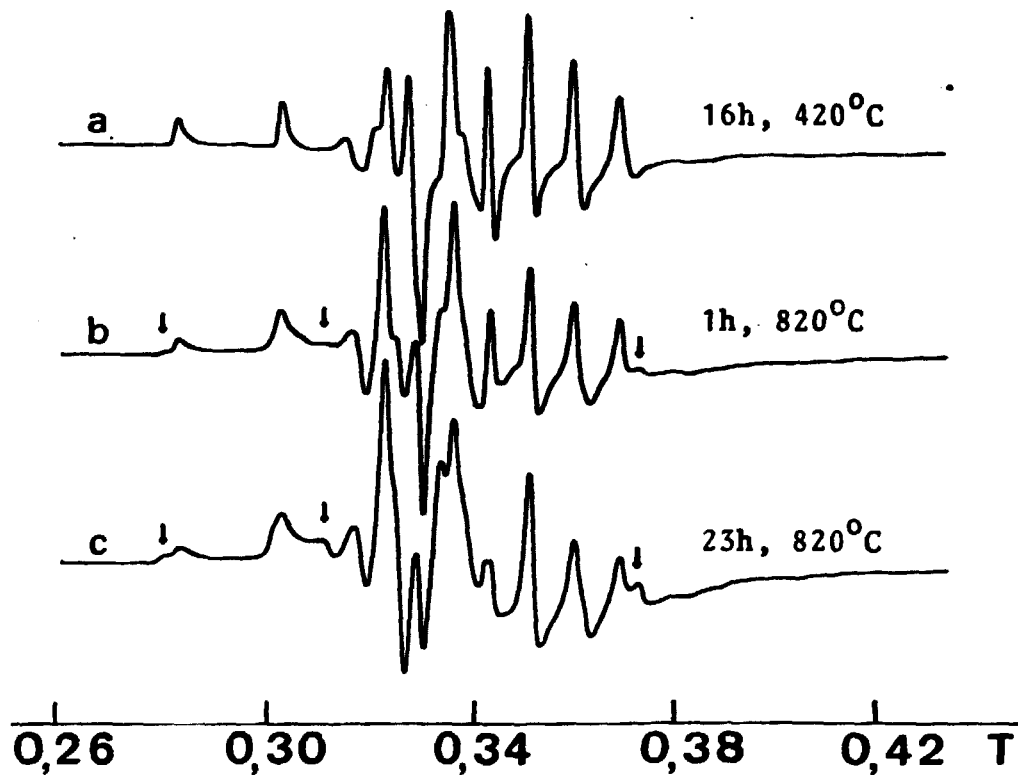


Figura 9: Espectros de RPE de amostras de $V^{4+}:\text{LaPO}_4$. $T = 300\text{K}$, $\nu = 9,5\text{ GHz}$. (a) Amostra A2; (b) Amostra A5; (c) Amostra A10.

TABELA 3: Tempos e Temperaturas de Tratamento de Três Amostras Seleccionadas de LaPO_4 .

Amostra	Tempo de tratamento (horas)	Temperatura de tratamento ($^{\circ}\text{C}$)
A2	16	420
A5	1	820
A10	23	820

5.2 - Espectros de RPE do V^{4+} em $CePO_4$

Os espectros de RPE de duas amostras selecionadas de $CePO_4$ aparecem nas Figuras 10 e 11. Os tempos e temperaturas de tratamento térmico correspondentes estão indicados na Tabela 4.

De um modo geral, observou-se que as amostras de $CePO_4$ apresentam, além de um espectro típico de íon V^{4+} em um sítio de simetria axial, uma linha central, bastante larga ($\Delta H_{pp} \approx 6$ mT) e intensa. Para temperaturas de tratamento de 420 e 1020°C, a intensidade desta linha aumenta com o tempo de tratamento. Mesmo depois que a amostra é retirada do forno e mantida à temperatura ambiente, a intensidade da linha central continua a aumentar. Alguns meses depois de preparada a amostra, a linha central domina totalmente o espectro (Figura 11).

No caso de tratamentos térmicos a 820°C, a intensidade da linha central não varia com o tempo de tratamento e se mantém constante à temperatura ambiente, mesmo vários meses após preparada a amostra (Figura 10).

5.3 - Espectros de Absorção Fotoacústica

A Figura 12 mostra os espectros de absorção fotoacústica de duas amostras de V^{4+} : $LaPO_4$ (A2 e A5). O espectro de absorção fotoacústica de V^{4+} : $CePO_4$ (amostra B2)

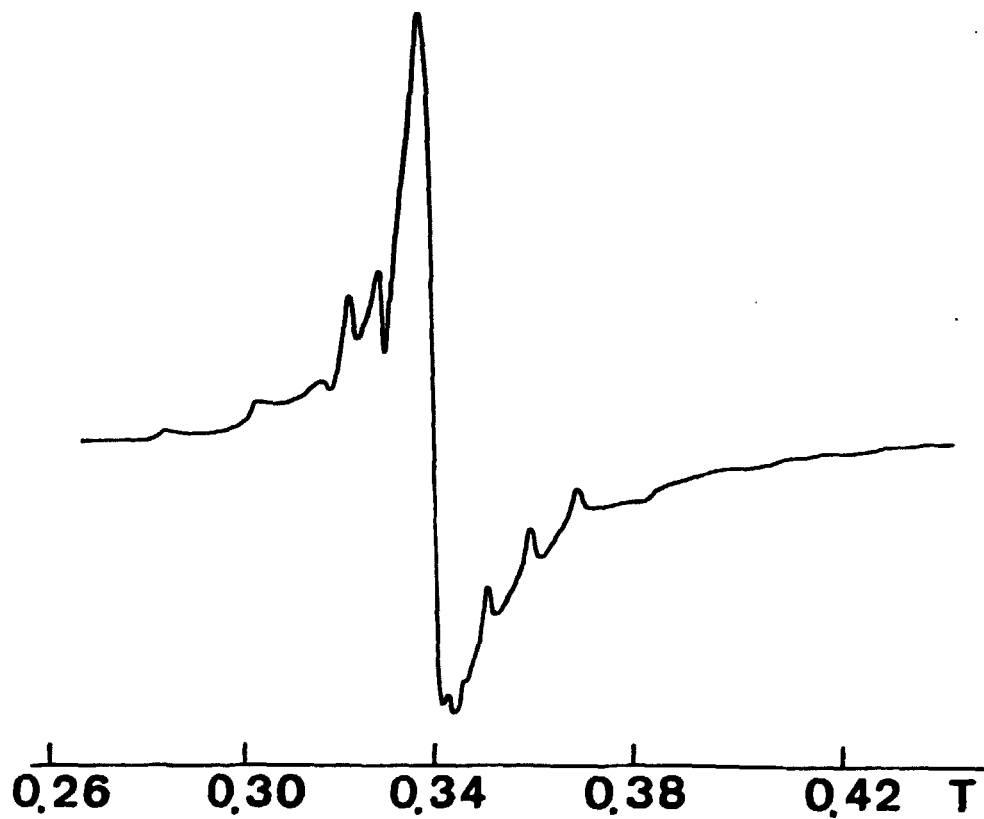


Figura 10: Espectro de RPE da amostra B2. $T=300\text{K}$, $\nu=9,5\text{GHz}$.

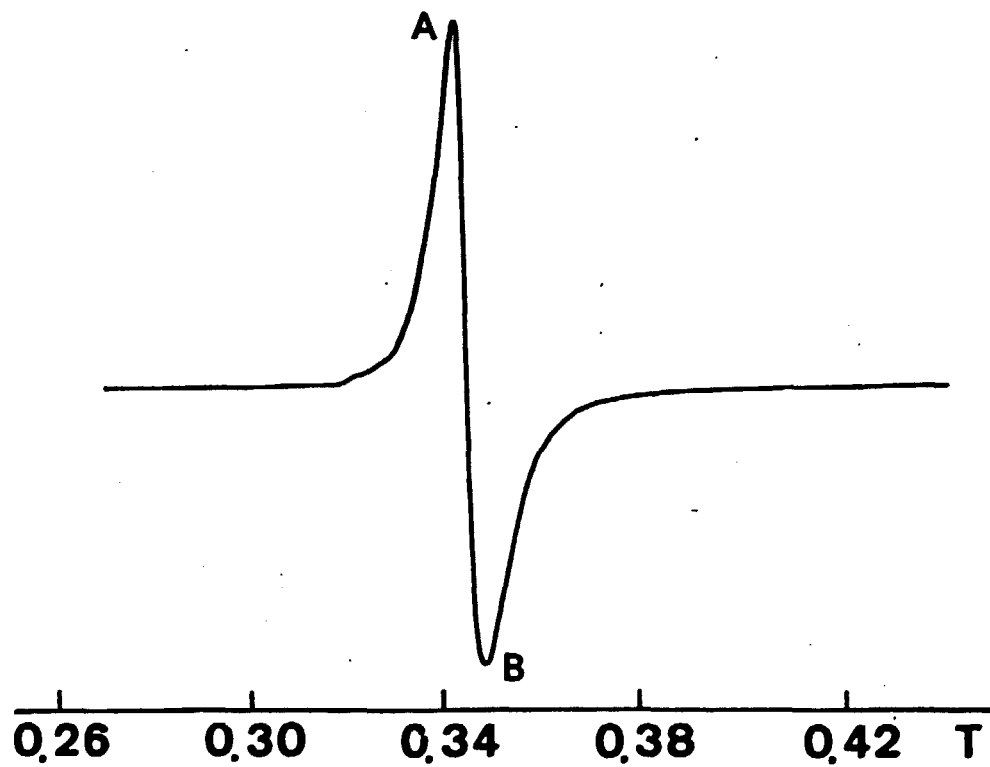


Figura 11: Espectro de RPE da amostra B4. $T=300\text{K}$, $\nu=9,5\text{ GHz}$, $H_A = 341,91\text{ mT}$, $H_B = 348,30\text{ mT}$. O ganho do espectrômetro é quatro vezes menor que na Figura 10.

aparece na Figura 13. De um modo geral, observou-se que os espectros de absorção fotoacústica das amostras de LaPO_4 e CePO_4 apresentam dois picos. No caso de amostras de LaPO_4 tratadas a 420°C e de amostras de CePO_4 , a posição dos picos independe do tempo de tratamento. No caso de amostras de LaPO_4 tratadas a 820 e 1020°C , a posição dos picos varia com o tempo de tratamento. O significado dessas observações será discutido no próximo capítulo.

TABELA 4: Tempos e Temperaturas de Tratamento de Duas Amostras Seleccionadas de CePO_4 .

Amostra	Tempo de tratamento (horas)	Temperatura de tratamento ($^\circ\text{C}$)
B2	6	820
B4	24	1020

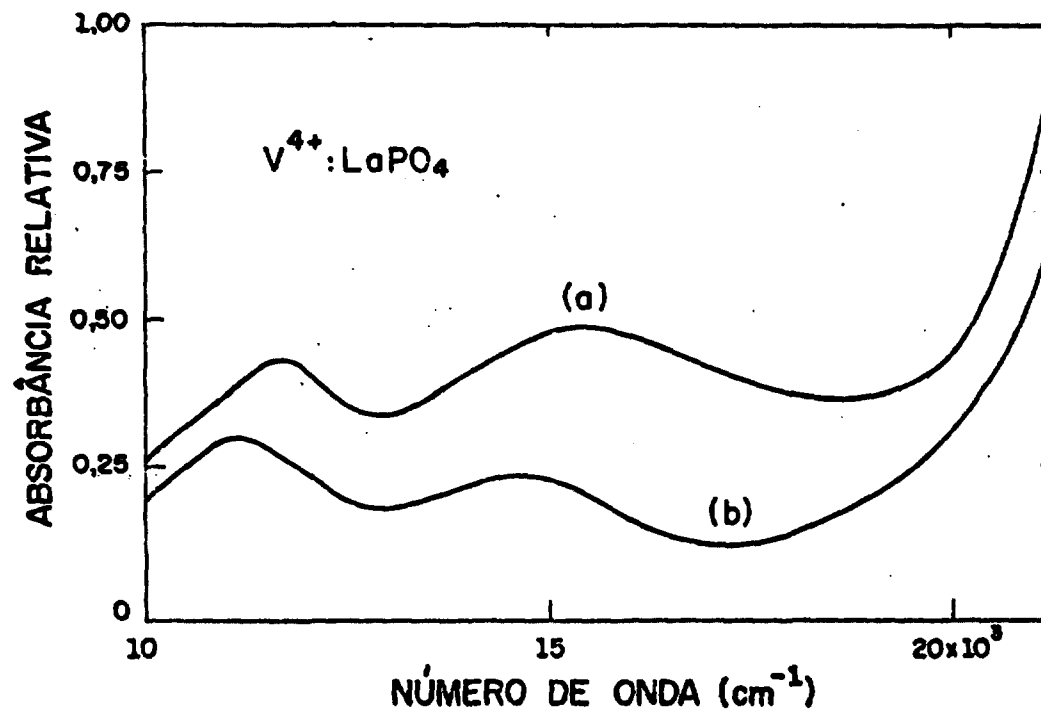


Figura 12: Espectros de absorção fotoacústica de amostras de V⁴⁺:LaPO₄. (a) Amostra A5; (b) Amostra A2.

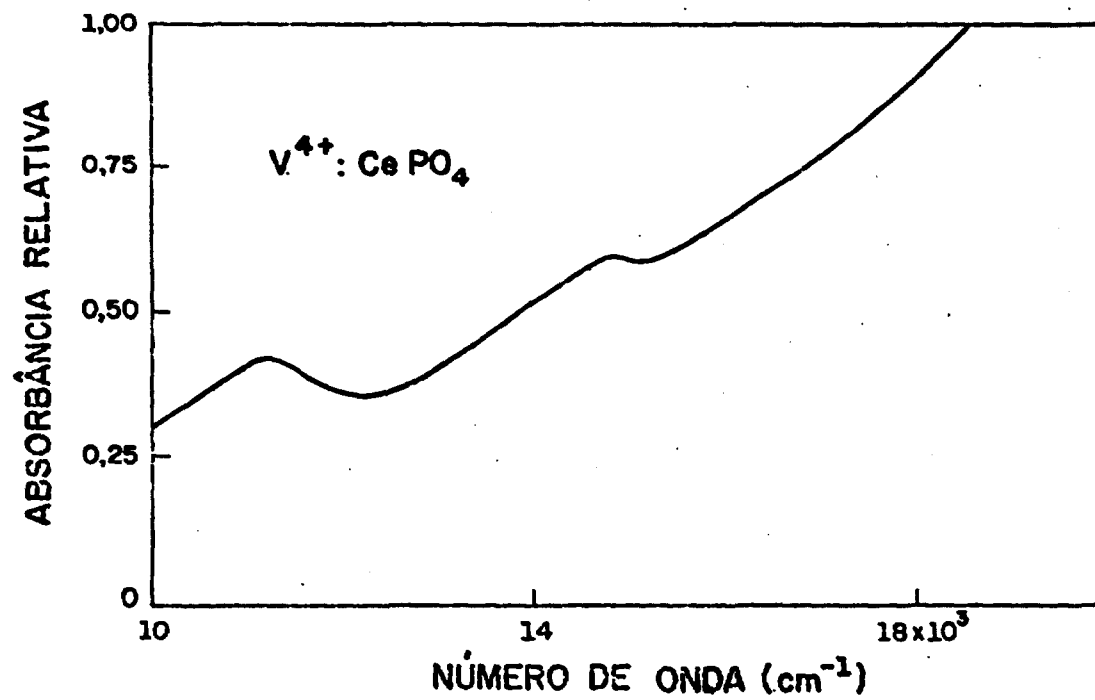


Figura 13: Espectro de absorção fotoacústica da amostra B2.

CAPÍTULO VI

ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

6.1 - Determinação dos Parâmetros do Hamiltoniano de Spin

Como foi visto no capítulo anterior, as amostras de LaPO_4 tratadas a 420°C apresentam o espectro típico do íon V^{4+} em um sítio de simetria axial (Sítio I). Para determinar os valores dos parâmetros do Hamiltoniano de spin associado a este sítio, foram obtidos valores aproximados para os parâmetros, com base nas medidas experimentais para a amostra A2 e nas equações (2) e (3). Em seguida, o espectro do p \bar{o} foi simulado com o auxílio de um programa de computador²⁴ e os parâmetros foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados para a melhor concordância possível com os dados experimentais. Os parâmetros associados ao Sítio II foram determinados de forma semelhante, a partir das medidas experimentais para as amostras A5 e A10. Na simulação dos espectros das amostras A5 e A10, foram usados os valores conhecidos dos parâmetros do Sítio I e a intensidade relativa dos dois espectros, I_2/I_1 , foi ajustada pelo método dos mínimos quadrados para a melhor concordância possível com os dados experimentais. Os resultados aparecem nas Figuras 14 a 16 e nas Tabelas 5 a 8.

Os parâmetros do Hamiltoniano de spin para o único sítio observado em amostras de CePO_4 foram determina-

dos usando-se o mesmo procedimento. Os resultados aparecem na Figura 17 e nas Tabelas 9 e 10.

TABELA 5: Comparação entre os Valores Teóricos e Experimentais dos Campos e Intensidades Relativas para os Picos do Espectro da Amostra A2 (Parâmetros da simulação: $\nu=9,5\text{GHz}$, $\Delta H=2,3\text{mT}$, $I_2/I_1=0$).

Campo Magnético (mT)		Intensidade Normalizada	
E	T	E	T
281,85	281,54	0,114	0,133
301,71	301,45	0,205	0,212
313,65	314,40	0,068	0,078
317,33	316,53	-0,091	-0,226
319,61	-	0,114	-
321,70	320,97	0,355	0,530
323,66	322,71	-0,114	-0,187
326,09	326,96	0,318	0,234
328,78	328,70	-1,000	-1,000
334,21	334,89	0,659	0,893
336,76	-	0,114	-
340,44	340,88	-0,295	-0,352
341,95	342,43	0,432	0,160
343,37	343,97	-0,314	-0,158
350,16	350,35	0,682	0,347
351,57	352,48	-0,250	-0,097
358,72	358,86	0,477	0,286
360,83	361,37	-0,227	-0,262
367,90	367,94	0,432	0,325
370,77	369,88	-0,068	-0,128
381,47	381,67	-0,001	-0,116
401,79	401,77	-0,001	-0,071
422,40	422,06	-0,001	-0,049

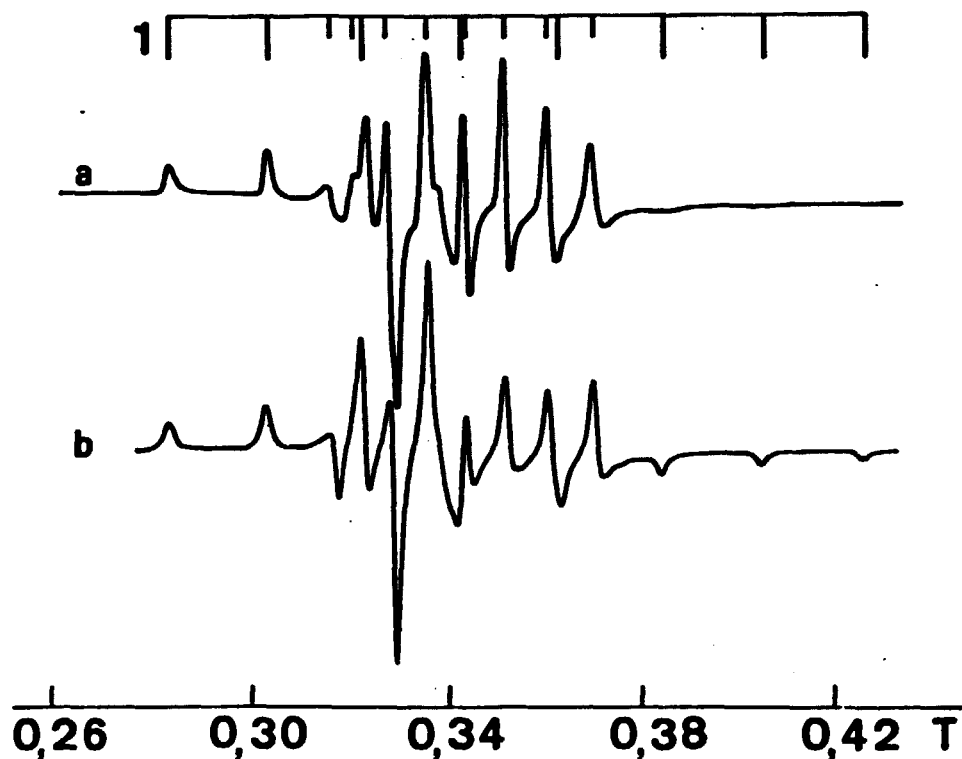


Figura 14: Comparação entre os espectros experimental (a) e simulado (b) para a amostra A2. Os campos de ressonância para o íon V^{4+} no Sítio I, calculados com base na Tabela 8 e nas equações (2) e (3), estão indicados para $H//z$ (barras maiores) e para $H \perp z$ (barras menores).

TABELA 6: Comparação entre os Valores Teóricos e Experimentais dos Campos e Intensidades Relativas para os Picos do Espectro da Amostra A5 (Parâmetros da Simulação: $\nu=9,5\text{GHz}$, $\Delta H=2,3\text{mT}$, $I_2/I_1=0,45$).

Número de ordem	Campo Magnético (mT)		Intensidade Normalizada	
	E	T	E	T
1	279,27	279,41	0,048	0,095
2	279,75	280,03	0,044	0,091
3	281,63	281,50	0,135	0,144
4	301,33	301,15	0,298	0,308
5	309,19	308,67	0,067	0,045
6	311,25	310,55	0,019	-0,108
7	314,77	314,74	0,163	0,112
8	317,41	317,04	-0,221	-0,305
9	321,04	312,22	1,000	0,903
10	324,88	324,77	-0,412	-0,563
11	326,96	327,07	0,154	0,127
12	328,69	328,74	-0,952	-1,000
13	332,25	332,71	0,289	0,399
14	332,65	333,34	0,281	0,368
15	334,69	334,80	0,933	0,864
16	339,56	339,61	-0,288	-0,262
17	342,20	342,33	0,337	0,099
18	343,89	344,00	-0,240	-0,312
19	350,19	350,27	0,712	0,998
20	351,85	352,27	-0,385	-0,148
21	358,74	358,85	0,404	0,302

Número de ordem	Campo Magnético (mT)		Intensidade Normalizada	
	E	T	E	T
22	362,13	361,98	-0,327	-0,231
23	367,93	367,83	-0,269	0,304
24	369,86	369,72	-0,125	-0,098
25	371,59	371,39	-0,067	0,050
26	373,35	373,48	-0,135	-0,118
27	378,92	378,71	-0,035	-0,060
28	381,18	381,63	-0,115	-0,130
29	388,16	387,90	-0,048	-0,053
30	401,87	401,70	-0,048	-0,075
31	410,75	410,06	-0,019	-0,028
32	422,27	422,19	-0,019	-0,051
33	432,11	432,22	-0,004	-0,019

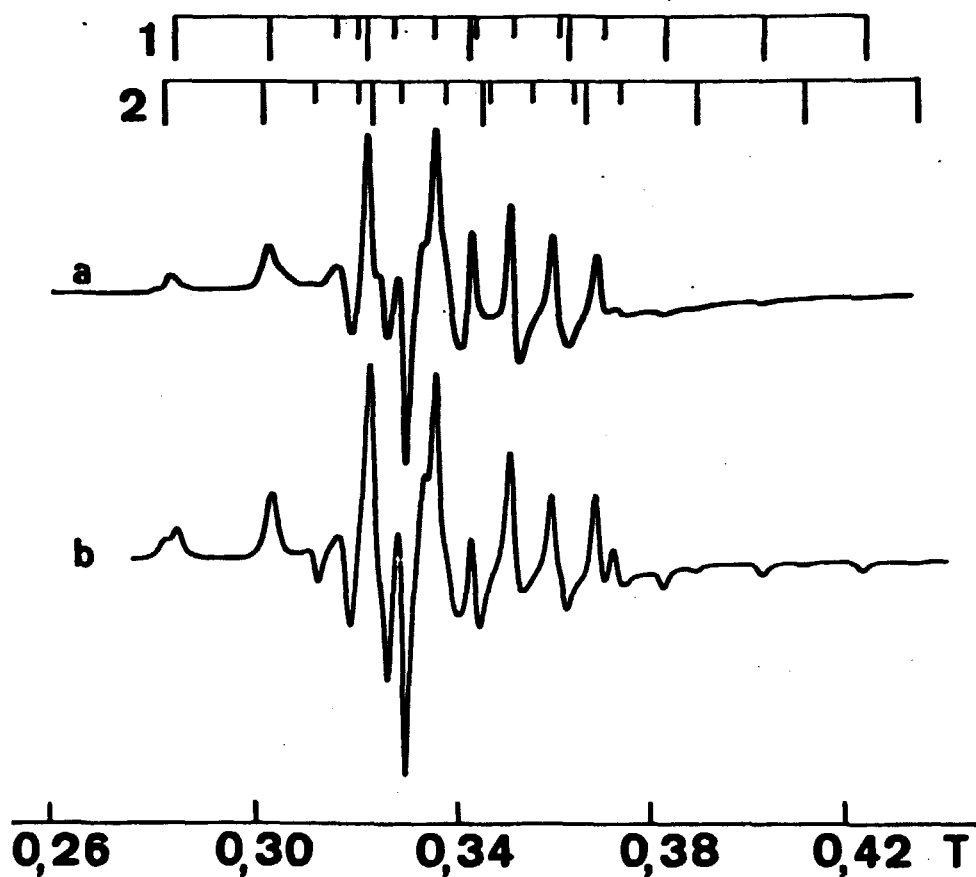


Figura 15: Comparação entre os espectros experimental (a) e simulado (b) para a amostra A5. Os campos de ressonância para o íon V^{4+} no Sítio I e no Sítio II, calculados com base na Tabela 8 e nas equações (2) e (3), estão indicados para H/z (barras maiores) e H/z (barras menores).

TABELA 7: Comparação entre os Valores Teóricos e Experimentais dos Campos e Intensidades Relativas para os Picos do Espectro da Amostra A10 (Parâmetros da Simulação: $\nu=9,5\text{GHz}$, $\Delta H=2,3\text{mT}$, $I_2/I_1=0,75$).

Número de ordem	Campo Magnético (mT)		Intensidade Normalizada	
	E	T	E	T
1	279,32	279,20	0,059	0,115
2	280,13	280,24	0,059	0,095
3	281,59	281,50	0,068	0,124
4	301,13	300,94	0,265	0,314
5	309,33	308,67	0,103	0,054
6	311,46	310,55	0,015	-0,161
7	315,01	314,74	0,162	0,113
8	317,51	317,24	-0,132	-0,349
9	321,37	321,43	1,000	1,000
10	324,96	324,77	-0,662	-0,778
11	327,06	327,07	-0,059	0,051
12	328,67	328,74	-0,471	-0,827
13	332,28	332,51	0,471	0,479
14	333,28	333,55	0,412	0,347
15	334,71	334,80	0,618	0,692
16	339,02	339,19	-0,118	-0,209
17	341,81	342,12	0,018	0,063
18	345,52	344,00	-0,191	-0,340
19	350,25	350,48	0,485	0,492
20	352,13	352,57	-0,515	-0,150
21	358,85	358,85	0,132	0,258

Número de ordem	Campo Magnético (mT)		Intensidade Normalizada	
	E	T	E	T
22	362,25	362,19	-0,382	-0,200
23	368,09	367,83	0,029	0,238
24	370,01	369,51	-0,118	-0,068
25	371,71	371,39	-0,103	0,120
26	373,70	373,48	-0,221	-0,127
27	379,19	378,91	-0,161	-0,060
28	381,40	381,63	-0,161	-0,114
29	387,74	387,90	-0,103	-0,065
30	402,10	401,70	-0,074	-0,063
31	409,71	406,51	-0,059	-0,010
32	422,56	422,19	-0,044	-0,043
33	432,06	432,22	-0,044	-0,026

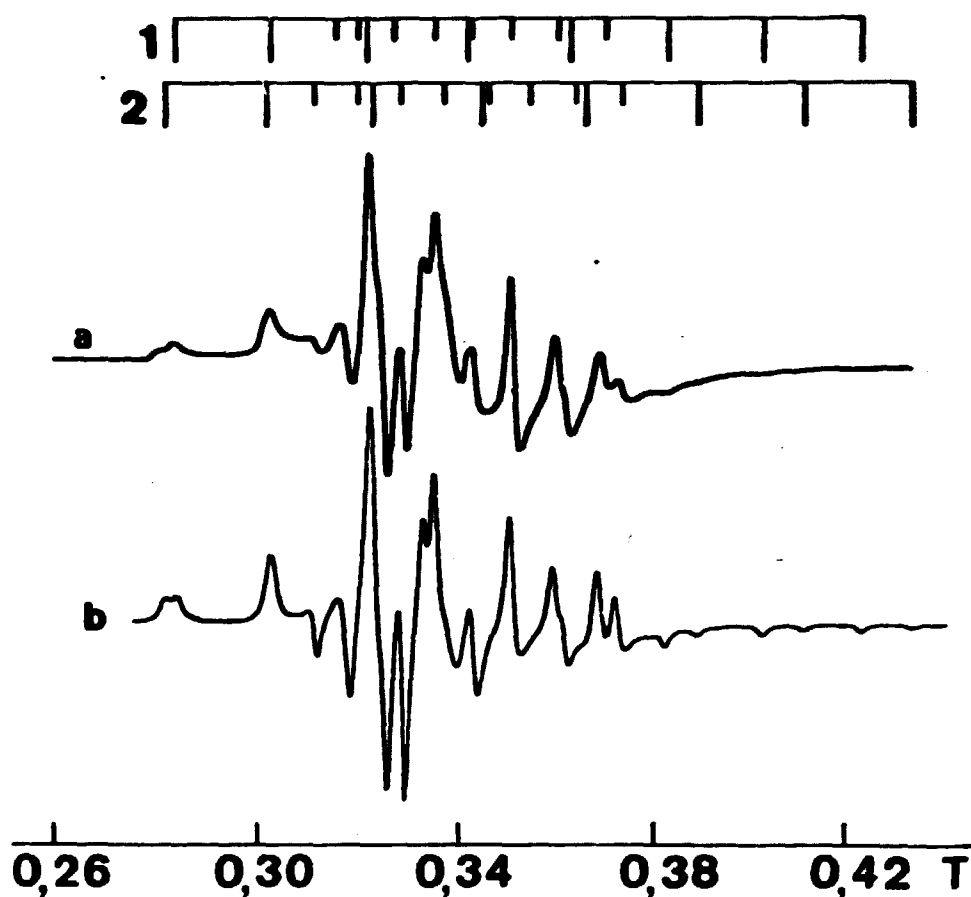


Figura 16: Comparação entre os espectros experimental (a) e simulado (b) para a amostra A10. Os campos de ressonância para o íon V^{4+} no Sítio I e no Sítio II, calculados com base na Tabela 8 e nas equações (2) e (3), estão indicados para $H//z$ (barras maiores) e $H \perp z$ (barras menores).

TABELA 8: Parâmetros do Hamiltoniano de Spin para Dois Sítios de Simetria Axial em $V^{4+}:\text{LaPO}_4$.

Parâmetro	LaPO_4 (I)	LaPO_4 (II)
g_{\parallel}	1,9280	1,9070
g_{\perp}	1,9780	1,9840
$ A_{\parallel} $ (cm^{-1})	$180,93 \times 10^{-4}$	$194,99 \times 10^{-4}$
$ A_{\perp} $ (cm^{-1})	$68,34 \times 10^{-4}$	$81,05 \times 10^{-4}$

TABELA 9: Comparação entre os Valores Teóricos e Experimentais dos Campos para os Picos do Espectro da Amostra B2 (Parâmetros da Simulação: $\nu=9,5\text{GHz}$, $\Delta H=2,5\text{mT}$).

Campo Magnético (mT)	
E	T
281,94	281,34
301,29	301,21
314,81	314,65
316,63	316,79
320,88	320,88
322,68	322,83
326,91	327,18
329,18	329,07
334,47	335,30
340,90	340,75
342,32	342,90
345,43	345,23
350,44	350,69
352,69	353,22
359,37	359,26
360,32	361,21
367,67	368,41
369,65	370,75
380,99	381,27
401,38	401,53
421,30	421,79

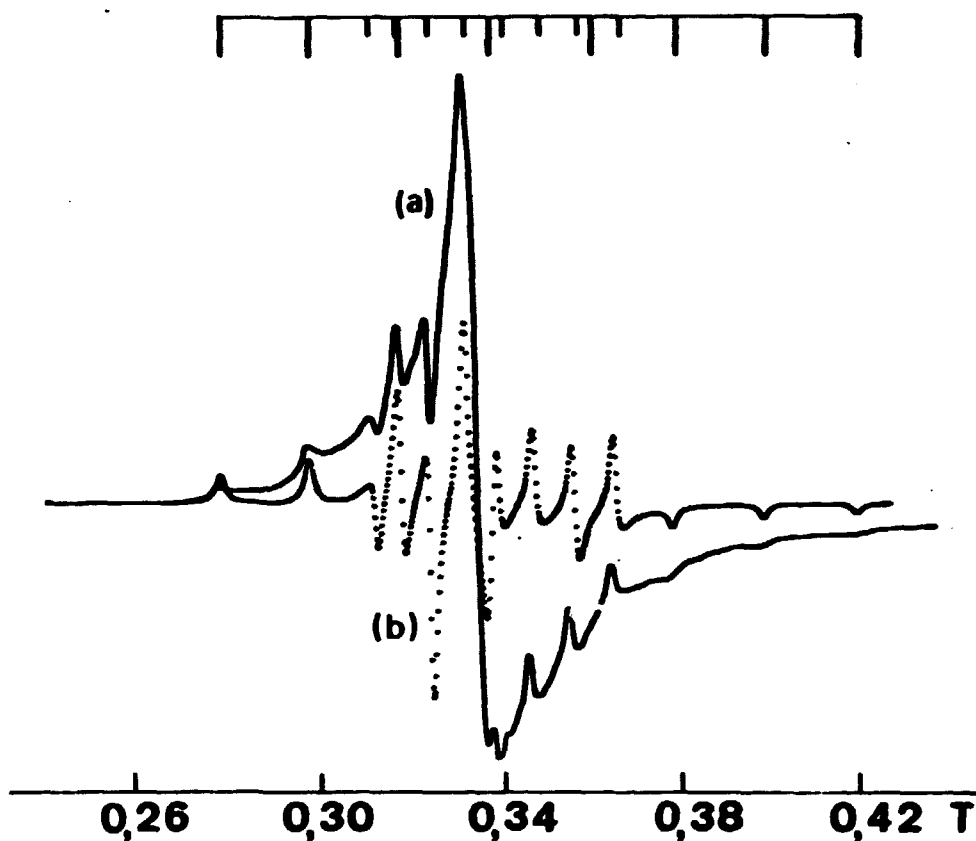


Figura 17: Comparação entre os espectros experimental (a) e simulado (b) para a amostra B2. Os campos de ressonância para o íon V^{4+} , calculados com base na Tabela 10 e nas equações (2) e (3), estão indicados para $H//z$ (barras maiores) e $H\perp z$ (barras menores).

TABELA 10: Parâmetros do Hamiltoniano de Spin para o Sítio de Simetria Axial em $V^{4+}:\text{CePO}_4$.

Parâmetro	CePO_4
g_{\parallel}	1,9293
g_{\perp}	1,9755
$ A_{\parallel} $ (cm^{-1})	$180,05 \times 10^{-4}$
$ A_{\perp} $ (cm^{-1})	$68,71 \times 10^{-4}$

Nesse caso, não foi possível comparar as intensidades teóricas dos picos com as intensidades experimentais, devido à presença de uma linha central superposta ao espectro (Figura 17).

6.2 - Determinação das Energias das Transições Ópticas

De acordo com os resultados de RPE, nas amostras de LaPO_4 tratadas a 420°C o V^{4+} ocupa um único sítio (Sítio I). Assim, os picos do espectro de absorção fotoacústica de amostras tratadas a esta temperatura, como o espectro (b) da Figura 12, podem ser atribuídos às transições

ópticas do V^{4+} no Sítio I. Por outro lado, os espectros de amostras tratadas a 820 e 1020°C, como o espectro (a) da Figura 12, são na verdade a superposição dos espectros do V^{4+} no Sítio I e no Sítio II. Para determinar as energias das transições ópticas do V^{4+} no Sítio II, foi usado um processo de subtração. De acordo com o espectro de RPE, a relação de intensidades entre os espectros dos Sítios I e II na amostra A5 é $I_2/I_1=0,45$. Supondo que as intensidades são proporcionais às ocupações relativas, aproximadamente 70% dos íons de V^{4+} estão no Sítio I e 30% estão no Sítio II. Assim, a curva de absorção para o Sítio II puro pode ser obtida subtraindo-se numericamente da curva da amostra A5 a curva da amostra A2 (Sítio I puro) com sua intensidade reduzida a 70% (ou seja, com as ordenadas multiplicadas por um fator de 0,7). Na prática, o processo de subtração pode ser realizado pelo próprio espectrômetro de absorção fotoacústica, que dispõe de uma memória para este fim. O resultado está ilustrado na Figura 18, que mostra: (a) a curva da amostra A5; (b) a curva da amostra A2, com as ordenadas multiplicadas por 0,7; (c) a curva diferença. Os picos da curva (c) podem portanto ser atribuídos às transições ópticas do V^{4+} no Sítio II.

No caso do $CePO_4$, foi observado apenas um sítio, e portanto os picos da curva de absorção (Figura 13) podem ser atribuídos diretamente aos íons de V^{4+} neste sítio.

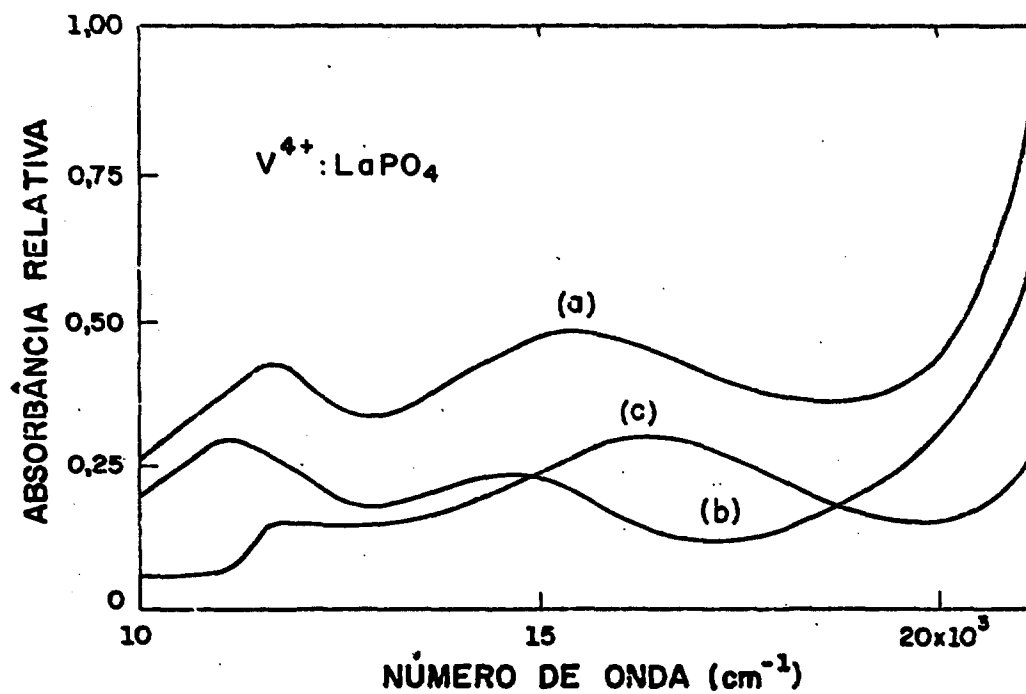


Figura 18: Espectro de absorção fotoacústica para o sítio II em $V^{4+} : LaPO_4$, obtido por subtração. (a) Amostra A5; (b) Amostra A2; (c) Espectro diferença.

A Tabela 11 mostra as energias das transições ópticas para os íons de V^{4+} nos Sítios I e II de $LaPO_4$ e no sítio único de $CePO_4$.

TABELA 11: Energias das Transições Ópticas para o íon V^{4+} em $LaPO_4$ e $CePO_4$.

Transição	Energia (cm^{-1})		
	$LaPO_4$ (I)	$LaPO_4$ (II)	$CePO_4$
Δ_1	11 200	11 700	11 200
Δ_2	14 700	16 100	14 800

6.3 - Determinação dos Coeficientes dos Orbitais Moleculares

Como foi visto no item 2.2, os coeficientes dos orbitais moleculares de um elétron d^1 em um estado fundamental não-degenerado podem ser calculados a partir dos parâmetros de RPE e absorção óptica com o auxílio das equações (4) a (7) (estado fundamental d_z^2) ou das equações (8) a (11) (estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ ou d_{xy}). Examinando as equações (4), (5), (8) e (9), vemos que para um estado fundamental d_z^2 , $g_{\parallel} = g_e$ e $g_{\perp} < g_e$, enquanto que para um estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ ou d_{xy} , $g_{\parallel} < g_e$, $g_{\perp} < g_e$. Tan-

to para os dois sítios observados nas amostras de $V^{4+}:\text{LaPO}_4$ (Tabela 8) como para o sítio único observado em $V^{4+}:\text{CePO}_4$ (Tabela 10), temos $g_{\parallel} < g_e$, $g_{\perp} < g_e$. Assim, é de se esperar que nos três casos o estado fundamental seja $d_{x^2-y^2}$ ou d_{xy} , caso em que as equações (8) a (11) devem ser usadas. Para isso, porém, é preciso conhecer os valores de Δ_{\parallel} e Δ_{\perp} . Como vimos no item anterior, foram observadas duas transições ópticas para cada sítio (Tabela 11). Uma dessas transições deve corresponder a Δ_{\parallel} e a outra a Δ_{\perp} . Não é possível, entretanto, com base apenas nos dados de RPE e absorção fotoacústica, determinar qual das transições corresponde a Δ_{\parallel} e qual corresponde a Δ_{\perp} .

Para identificar corretamente as transições ópticas, é preciso investigar a simetria dos sítios correspondentes. Ora, a monazita é capaz de acomodar uma grande variedade de íons em posições substitucionais¹. É de se esperar portanto que o sítio observado em CePO_4 e um dos sítios observados em LaPO_4 sejam sítios substitucionais. Além disso, como os dois compostos apresentam estruturas cristalinas muito semelhantes, os parâmetros do Hamiltoniano de spin para o íon V^{4+} em sítios substitucionais nos dois compostos devem ter valores próximos. De acordo com as Tabelas 7 e 9, os valores dos parâmetros do Hamiltoniano de spin para um dos sítios em LaPO_4 (o Sítio I) diferem de menos de 0,5% dos valores para o CePO_4 . Assim, o Sítio I em LaPO_4 e o sítio único no CePO_4 são provavelmente sítios substitucionais. Nesse caso, de acordo com o que foi vis-

to no Capítulo III, o estado fundamental para esses sítios é $d_{x^2-y^2}$ e o primeiro estado excitado é d_{xy} .

Estamos agora em condições de calcular os coeficientes dos orbitais moleculares para o Sítio I em LaPO_4 e o sítio único em CePO_4 . Se o estado fundamental é $d_{x^2-y^2}$ e o primeiro estado excitado é d_{xy} , as transições ópticas da Tabela 11 obedecem à seguinte correspondência: $\Delta_1 = \Delta_2$, $\Delta_2 = \Delta_1$. Aplicando as equações (8) a (11) com $a = x^2 - y^2$, $b = xy$, supondo $A_{//} < 0$, $A_{\perp} < 0$, $P = 122 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (vide item 2.2) e usando os valores experimentais que aparecem nas Tabelas 7, 9 e 10, podemos calcular os valores de $B_{x^2-y^2}$, B_{xy} , $B_{xz,yz}$ e K para os dois íons substitucionais. Os resultados, que aparecem na Tabela 12, mostram que para as duas redes hospedeiras o orbital fundamental ($d_{x^2-y^2}$) é iônico puro, enquanto que os orbitais d_{xy} e $d_{xz,yz}$ são parcialmente covalentes. O grau de covalência é maior para o orbital d_{xy} , isto é, no plano perpendicular ao eixo de simetria axial.

Se o Sítio I em LaPO_4 é um sítio substitucional, o Sítio II, por exclusão, só pode ser um sítio intersticial, pois na monazita em pó todos os sítios substitucionais são magneticamente equivalentes (vide item 2.1). Como a simetria deste sítio intersticial não é conhecida, não foi possível calcular os valores dos coeficientes dos orbitais moleculares para o sítio $\text{LaPO}_4(\text{II})$, já que, como foi visto acima, a aplicação das equações (8) a (11) exi-

ge a identificação do estado fundamental e dos estados excitados.

TABELA 12: Coeficientes dos Orbitais Moleculares para o Íon V^{4+} em Sítios Substitucionais em $LaPO_4$ e $CePO_4$.

Coeficiente	$LaPO_4(I)$	$CePO_4$
$B_{x^2-y^2}$	1,00	1,00
B_{xy}	0,65	0,64
$B_{xz,yz}$	0,85	0,89
K	0,83	0,83

CAPÍTULO VII

DISCUSSÃO

7.1 - Estabilidade dos Sítios Substitucionais e Intersticiais de V^{4+} em $LaPO_4$ e $CePO_4$

De acordo com os resultados experimentais (Capítulo V) e a interpretação teórica desses resultados (item 6.3), para tratamentos térmicos a $420^{\circ}C$, o íon V^{4+} ocupa apenas sítios substitucionais na rede de $LaPO_4$. Para tratamentos térmicos em temperaturas mais elevadas, é observado um sítio intersticial. Para grandes tempos de tratamento, cerca de 40% dos íons de V^{4+} estão em sítios intersticiais. Estas observações são compatíveis com um processo termicamente ativado, com a migração de íons de V^{4+} do sítio substitucional (mais estável) para o sítio intersticial.

No caso de $CePO_4$, é observado apenas o sítio substitucional. Isto indica que a energia de ativação aparente para difusão dos íons de V^{4+} de sítios substitucionais para sítios intersticiais é maior que em $LaPO_4$.

Podemos concluir portanto que tanto em $LaPO_4$ como em $CePO_4$, os sítios mais estáveis para o íon V^{4+} são os sítios substitucionais.

7.2 - Efeitos de Aglomeração

Nas amostras de CePO_4 , além do espectro de V^{4+} atribuído a sítios substitucionais, observa-se uma linha central bastante larga e intensa (vide item 5.2). Esta linha é atribuída a aglomerados de íons de V^{4+} em posições substitucionais. Isso porque tanto a intensidade como a posição dos picos dessa linha (na região de 330 a 350 mT) são características de íons acoplados ferromagneticamente. O fato de que nas amostras tratadas a 420 e 1020°C a linha central aumenta com o tempo, mesmo quando a amostra é mantida à temperatura ambiente, é de certa forma surpreendente; isto parece indicar que a energia aparente para a difusão dos íons de V^{4+} de sítios substitucionais para outros sítios substitucionais em CePO_4 é extremamente baixa. O fato de que o mesmo fenômeno não é observado nas amostras preparadas a 820°C permanece sem explicação.

Nas amostras de LaPO_4 , preparadas de forma idêntica, não foram observados efeitos de aglomeração.

7.3 - Sugestões para Futuras Pesquisas

Como é de se esperar de qualquer pesquisa científica, o presente trabalho responde a algumas perguntas e ao mesmo tempo dá origem a um certo número de questões a serem investigadas em maior profundidade. Entre as sugestões mais óbvias para futuras pesquisas estão as seguin-

tes: 1) estudar a simetria dos sítios intersticiais na rede cristalina de LaPO_4 , para verificar qual deles é compatível com o espectro do Sítio II (vide Capítulos V e VI); 2) realizar uma investigação sistemática da intensidade relativa dos espectros de V^{4+} nos Sítios I e II de LaPO_4 em função do tempo e temperatura do tratamento térmico, para determinar a energia de ativação aparente para difusão dos íons de sítios substitucionais para sítios intersticiais; 3) investigar o comportamento da linha central observada nas amostras de CePO_4 em função da temperatura de medida; caso a linha se deva realmente a aglomerados ferromagnéticos, talvez seja possível observar uma transição da fase magnética em altas temperaturas; 4) estudar a influência da concentração de vanádio sobre os espectros de RPE do íon V^{4+} em LaPO_4 e CePO_4 .

Todos os estudos mencionados acima são importantes para uma melhor avaliação da adequabilidade dos análogos sintéticos da monazita como meio de contenção primária de rejeitos radioativos, motivação principal do presente trabalho, para a qual os resultados aqui expostos representam apenas um primeiro passo.

CAPÍTULO VIII

RESUMO - CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados os espectros de RPE do íon V^{4+} em $LaPO_4$ e $CePO_4$, tendo-se chegado às seguintes conclusões:

- 1) No $LaPO_4$, o íon V^{4+} ocupa dois sítios não-equivalentes, ambos de simetria axial. O sítio mais estável é provavelmente um sítio substitucional;
- 2) No $CePO_4$, o íon V^{4+} ocupa apenas um sítio, de simetria axial. Este sítio é provavelmente substitucional;
- 3) No $CePO_4$ (mas não no $LaPO_4$) parte dos íons em sítios substitucionais parecem estar presentes sob a forma de aglomerados ferromagnéticos;
- 4) Nos dois materiais, o orbital fundamental ($d_{x^2-y^2}$) do elétron desemparelhado do íon V^{4+} em sítios substitucionais é iônico puro, enquanto que os orbitais excitados d_{xy} e $d_{xz,yz}$ são parcialmente covalentes. O grau de covalência é maior para o orbital d_{xy} .

APÊNDICE A

CÁLCULO DAS COORDENADAS DOS VÉRTICES DE UM POLIEDRO DE COORDENAÇÃO DO Ce EM CePO_4

Como foi visto no item 2.1, existem quatro sítios não-equivalentes para o cátion na célula unitária da monazita. O poliedro de coordenação que aparece em perspectiva na Figura 3 corresponde ao sítio 2 da Figura 4. As coordenadas do cátion e dos nove átomos de oxigênio foram calculadas a partir dos dados para o CePO_4 (Referência 5, Tabela 2), usando-se as transformações¹³:

$$\text{Ce} : 0,5 - x; 0,5 + y; 0,5 - z$$

$$\text{O}_1 : 0,5 - x_3; 0,5 + y_3; 1,5 - z_3$$

$$\text{O}_2 : x_3 - 0,5; 0,5 - y_3; z_3 - 0,5$$

$$\text{O}_3 : 0,5 - x_1; 0,5 + y_1; 0,5 - z_1$$

$$\text{O}_4 : x_2; y_2; z_2$$

$$\text{O}_5 : 0,5 - x_4; 0,5 + y_4; 1,5 - z_4$$

$$\text{O}_6 : -x_4; 1,0 - y_4; 1,0 - z_4$$

$$\text{O}_7 : 0,5 - x_2; 0,5 + y_2; 0,5 - z_2$$

$$\text{O}_8 : 1,0 - x_2; 1,0 - y_2; 1,0 - z_2$$

$$\text{O}_9 : x_1; 1,0 + y_1; z_1$$

As coordenadas dos átomos no sistema monoclinico a,b,c, calculadas com base nas transformações acima, aparecem na Tabela 13.

TABELA 13: Coordenadas dos Átomos de Ce e O no Sistema de Referência Monoclínico.

	a	b	c
Ce	0,2182	0,6591	0,4000
O ₁	0,0266	0,6061	0,6960
O ₂	-0,0266	0,3939	0,3040
O ₃	0,2506	0,5059	0,0561
O ₄	0,3813	0,3314	0,4995
O ₅	0,3718	0,7163	0,7914
O ₆	-0,1282	0,7837	0,2914
O ₇	0,1187	0,8314	0,0005
O ₈	0,6187	0,6686	0,5005
O ₉	0,2424	1,0059	0,4439

O passo seguinte consistiu em calcular as coordenadas dos átomos em um sistema de referência ortogonal. Para isso, o átomo de cério foi primeiro referido à origem, subtraindo-se suas coordenadas das coordenadas dos átomos de oxigênio (Tabela 14). Os valores das coordenadas foram então convertidos para unidades de comprimento (Å), multiplicando-se os valores da Tabela 14 pelas constantes de rede⁵: $a = 6,777 \text{ \AA}$, $b = 6,993 \text{ \AA}$, $c = 6,445 \text{ \AA}$, $\beta = 103,54^\circ$. As coordenadas resultantes, usadas para construir a projeção da Figura 7, aparecem na Tabela 15. Essas coordenadas foram referidas a um sistema de eixos ortogonais x, y, z , em que $z=b$, $y=a$ e x faz um ângulo de $13,54^\circ$ com o eixo c . Os valores das coordenadas no novo sistema aparecem na Tabela 16.

Finalmente, para uma melhor visualização do poliedro, as coordenadas foram giradas de -88° em torno do eixo z , de modo a que a reta O_6-O_8 ficasse paralela ao plano xz . As coordenadas finais, usadas na Figura 3, aparecem na Tabela 17.

TABELA 14: Coordenadas dos Átomos de Ce e O no Sistema de Referência Monoclínico, com o Átomo de Ce referido à Origem.

	a	b	c
Ce	0	0	0
O ₁	-0,1916	-0,0530	0,2960
O ₂	-0,2448	-0,2652	-0,0960
O ₃	0,0324	-0,1532	-0,3439
O ₄	0,1631	-0,3277	0,0995
O ₅	0,1536	0,0572	0,3914
O ₆	-0,3464	0,1246	-0,1086
O ₇	-0,0995	0,1723	-0,3995
O ₈	0,4005	0,0095	0,1005
O ₉	0,0312	0,3468	0,0439

TABELA 15: Coordenadas (em Å) dos Átomos de Ce e O no Sistema de Referência Monoclínico, com o Átomo de Ce referido à Origem. Também estão indicadas as distâncias Ce-O.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	d _{Ce-O} (Å)
Ce	0	0	0	-
O ₁	-1,2985	-0,3706	1,9077	2,573
O ₂	-1,6549	-1,8545	-0,6187	2,468
O ₃	0,2196	-1,0713	-2,2164	2,517
O ₄	0,6784	-2,2916	0,6413	2,560
O ₅	1,0409	0,4000	2,5226	2,526
O ₆	-2,3476	0,8713	-0,7000	2,448
O ₇	-0,6743	1,2049	-2,5748	2,779
O ₈	2,7142	0,0664	0,6477	2,640
O ₉	0,2114	2,4252	0,2829	2,445

TABELA 16: Coordenadas dos Átomos de Ce e O em um Sistema de Eixos Ortogonais.

	Coordenadas (Å)		
	x	y	z
Ce	0	0	0
O ₁	2,2117	-1,2623	-0,3706
O ₂	-0,2313	-1,6089	-1,8546
O ₃	-2,2679	0,2135	-1,0713
O ₄	0,3825	1,0747	-2,2916
O ₅	2,2789	1,0121	0,4000
O ₆	-0,1503	-2,2823	0,8713
O ₇	-2,4169	-0,6555	1,2049
O ₈	0,0123	2,6388	0,0664
O ₉	0,2334	0,2056	2,4252

TABELA 17: Coordenadas dos Átomos de Ce e O no Sistema de Eixos da Figura 3.

	Coordenadas (Å)		
	x	y	z
Ce	0	0	0
O ₁	-1,1887	-2,2523	-0,3706
O ₂	-1,6157	0,1781	-1,8546
O ₃	0,1386	2,2738	-1,0713
O ₄	1,0868	-0,3468	-2,2916
O ₅	1,0868	-2,2444	0,4000
O ₆	-2,2861	0,0749	0,8713
O ₇	-0,7349	2,3941	1,2049
O ₈	2,6379	0,0749	0,0664
O ₉	0,2132	-0,2265	2,4252

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

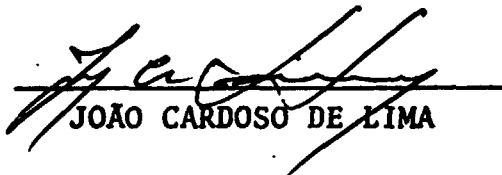
1. Abraham, M.M., Boatner, L.A., Beall, G.W., Finch, C.B., Floran, R.J., Huray, P.G. e Rappaz, M., A Review of Research on Analogs of Monazite for the Isolation of Actinide Wastes, em Alternate Nuclear Waste Forms and Interactions in Geologic Media, ed. L.A. Boatner e G.C. Battle, Jr., U.S. Department of Energy CONF-8005107, 1980, p.144.
2. McCarthy, G.J., White, W.B. e Pfoertsch, D.E., Synthesis of Nuclear Waste Monazites, Ideal Actinide Hosts for Geologic Disposal, Mat. Res. Bull. 13, 1239 (1978).
3. Abraham, M.M., Boatner, L.A., Quinby, T.C., Thomas, D.K. e Rappaz, M., Preparation and Compaction of Synthetic Monazite Powders, Radioactive Waste Management 1, 181 (1980).
4. Rappaz, M., Abraham, M.M., Ramey, J.O. e Boatner, L.A., EPR spectroscopic characterization of Gd^{3+} in the monazite-type rare-earth orthophosphates: $LaPO_4$, $CePO_4$, $PrPO_4$, $NdPO_4$, $SmPO_4$ and $EuPO_4$, Phys. Rev. B23, 1012 (1981).
5. Beall, G.W., Boatner, L.A., Mullica, D.F. e Milligan, W.O., The Structure of Cerium Orthophosphate, a Synthetic Analogue of Monazite, J. inorg. nucl. Chem. 43, 101 (1981).

6. Pepin, J.G. e Vance, E.R., Crystal Data for Rare Earth Orthophosphates of the Monazite Structure-Type, *J. inorg. nucl. Chem.* 43, 2807 (1981).
7. Pepin, J.G., Vance, E.R. e McCarthy, G.J., The Crystal Chemistry of Cerium in the Monazite Structure-Type Phase of Tailored-Ceramic Nuclear Waste Forms, *Mat. Res. Bull.* 16, 627 (1981).
8. Kelly, K.L., Beall, G.W., Young, J.P. e Boatner, L.A., Valence States of Actinides in Synthetic Monazites, em Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol.3, ed. J.G. Moore, Plenum, New York, 1981, p.189.
9. Begun, G.M., Beall, G.W., Boatner, L.A. e Gregor, W.J., Raman Spectra of the Rare Earth Orthophosphates, *J. Raman Spectroscopy* 11, 273 (1981).
10. Petek, M., Abraham, M.M. e Boatner, L.A., Lanthanide Orthophosphates as a Matrix for Solidified Radioactive Defense and Reactor Wastes, em Scientific Bases for Nuclear Waste Management, Vol.4, ed. S.V. Topp, Elsevier, New York, 1982, p.181.
11. Mooney, R.C.L., X-ray Diffraction Study of Cerous Phosphate and Related Crystals, I. Hexagonal Modification, *Acta Cryst.* 3, 337 (1950).
12. Bondar, I.A., Domanskii, A.I., Mezentseva, L.P., Degen, M.G. e Kalinina, M.E., Physicochemical Study of Rare Earth Orthophosphates, *J. Inorg. Chem.* 21, 1126 (1976).

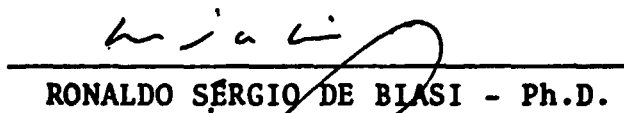
13. Mooney, R.C.L., Crystal Structures of a Series of Rare Earth Phosphates, *J. Chem. Phys.* 16, 1003 (1948).
14. Kizilyalli, M. e Welch, A.J.E., Crystal data for lanthanide orthophosphates, *J. Appl. Cryst.* 9, 413 (1976).
15. Barry, T.I., Exploring the Role of Impurities in Non-Metallic Materials by Electron Paramagnetic Resonance, *J. Mater. Sci.* 4, 485 (1969).
16. Wertz, J.E. e Bolton, J.R., Electron Spin Resonance, McGraw-Hill, New York, 1972, Capítulos 11 e 12.
17. Kivelson, D. e Neiman, R., ESR Studies on the Bonding in Copper Complexes, *J. Chem. Phys.* 35, 149 (1961).
18. Banks, E., Greenblatt, M. e McGarvey, B.R., ESR and Optical Spectroscopy of CrO_4^{3-} in Chlorospodiosite, $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$, *J. Chem. Phys.* 47, 3772 (1967).
19. McGarvey, B.R., The Structure of the Octacyanomolybdate (V) and tungstate (V) Ions from Electron Spin Resonance, *Inorg. Chem.* 5, 476 (1966).
20. Oversluizen, G. e Metselaar, R., ESR and optical absorption spectra of reduced vanadium ions in $\text{Ca}_2\text{NaMg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ garnet, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 15, 4869 (1982).
21. Orton, J.W., Electron Paramagnetic Resonance, Gordon and Breach, New York, 1968.

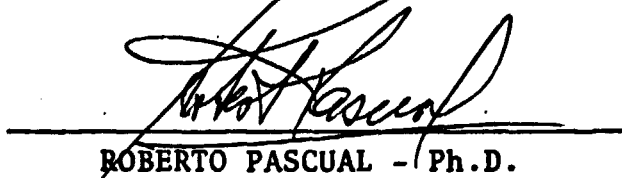
22. Randic, M., Ligand Field Splitting of d Orbitals in Eight Coordinated Complexes of Dodecahedral Structure, J. Chem. Phys. 36, 2094 (1962).
23. Abragam, A. e Bleaney, B., Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon, Oxford, 1970, p.399.
24. Taylor, P.C. e Bray, P.J., Computer Simulations of Magnetic Resonance Spectra Observed in Polycrystalline and Glassy Samples, J. Magn. Res. 2, 305 (1970).

Tese apresentada por


JOÃO CARDOSO DE LIMA

e aprovada pelos Srs.


RONALDO SÉRGIO DE BLASI - Ph.D.


ROBERTO PASCUAL - Ph.D.


TESSALENO CAMPOS DEVEZAS - Dr. Ing.


ÁLVARO SAAVEDRA - M.C.