EDUARDO DI MAURO

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA
ELETRÔNICA DO FLUORBORATO
DE ZINCO HEXAHIDRATADO
DOPADO COM Mn^{2+}

Dissertação apresentada
ao Instituto de Física
da Universidade de São
Paulo, para obtenção do
título de Mestre em Ci-
ências.

SBI-IFUSP

305M810T1280

Wanda C. Lora
Walter Luiz Gusmano
Walter Lora

São Paulo
1983

FICHA CATALOGRAFICA

Preparada pela Biblioteca do
Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Di Mauro, Eduardo
Ressonância paramagnética eletrônica do
 $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dopado com Mn^{2+} . São Paulo ,
1983.

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

Area de concentração: Física do Estado
Sólido.

Unitermos: 1. Ressonância paramagnética
eletrônica.

USP/IF-805/83.

A G R A D E C I M E N T O S

Em especial, desejamos expressar os nossos agradecimentos ao Prof. Dr. Walter Sano pela constante orientação durante toda fase de desenvolvimento deste trabalho.

Ao João Baptista Domiciano pelo inestimável auxilio durante a coleta de dados.

Ao Prof. Dr. Jose Carlos Sartorelli pelas valiosas discussões e sugestões na fase final do trabalho.

Ao Prof. Dr. Sadao Isotani pelas discussões na parte de estudos de RPE.

Ao Prof. Dr. Walter M. Pontuschka pelo auxilio na fase inicial de coleta de dados.

A equipe de Criogenia pelo fornecimento do nitrogênio.

Lidia e Inês pela ajuda na parte de datilografia.

Ao Edson, Josuê e Maria Aparecida da Xerografia.

A secção Gráfica pelos trabalhos finais.

Ao Carlos de Souza Pinto, Luis S. Pimentel, Tokio Morita, Sonia L. Deróbio e Mitsuoki Oshima e ao pessoal técnico do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) que permitiram o uso do equipamento de RPE para a realização das experiências.

Capes, CNPq e FINEP por fornecerem recursos financeiros à realização deste trabalho.

R E S U M O

Estudamos monocristais de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dopados com Mn^{2+} no intervalo de temperatura de 94K a 353K empregando a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Determinamos todos os parâmetros da Hamiltoniana de spin. Constatamos que o fator espectroscópico $g = 2,000 \pm 0,001$ é constante com a temperatura. Calculamos o parâmetro D e através da curva de D versus T confirmamos a existência de uma transição de fase a 181K. Verificamos que este parâmetro D apresenta variação linear com a temperatura acima de 200K ($D = (127 + 0,228T)\text{Gauss}$), o que está de acordo com a previsão do modelo de Walsh.

Com os espectros obtidos da variação angular do eixo c do cristal em relação ao campo magnético externo, constatamos que os resultados experimentais estão em excelente acordo com a teoria. Concluimos que o campo cristalino tem simetria trigonal em toda a faixa de temperatura pesquisada.

A B S T R A C T

We have studied monocrystals of $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ doped with Mn^{2+} in the range of the temperature of 94K to 353K employing the technics of Electron Paramagnetic Resonance (EPR). We have determined all the parameters of the spin Hamiltonian. We have verified that the spectroscopic factor $g = 2,000 \pm 0,001$ is constant with the temperature. We have calculated the parameter D and through the curve of D versus T confirmed the existence of a phase transition at 181K. We have verified that this parameter D shows linear variation with the temperature above 200K ($D = (127 + 0,228T)\text{Gauss}$), which agrees with the prevision of the Walsh's model.

With the spectra of the angular variation of the c axis of the crystal in relation to external magnetic field, we have verified that the experimental results are in excellent agreement with the theory. We have concluded that the crystal field has trigonal symmetry in all range of temperature investigated.

I N D I C E

	Página
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO I - ESTRUTURA DO CRISTAL.....	2
CAPÍTULO II - TEORIA	
II-1. Considerações sobre o Campo Cristalino....	4
II-2. Considerações sobre a Interação Hiperfina..	5
II-3. Hamiltoniana de spin.....	5
II-4. Níveis de Energia.....	7
II-5. Autovalores de Energia.....	7
II-6. Variação angular do centro da linha.....	20
II-7. Determinação dos parâmetros da Hamiltoniana de spin.....	23
CAPÍTULO III - EXPERIMENTO	
III-1. Características do Equipamento.....	26
III-2. Considerações sobre as Amostras.....	32
III-3. Objetivos.....	34
III-4. Procedimento.....	34
CAPÍTULO IV - RESULTADOS	
IV-1. Considerações sobre o centro da linha....	36
IV-2. Variação térmica dos centros das linhas..	36
IV-3. Parâmetros da Hamiltoniana de spin.....	39
IV-4. Variação angular dos centros das linhas..	42
IV-5. Erros envolvidos nas medidas e nos resultados.....	47

CAPÍTULO V - DISCUSSÃO.....49

CONCLUSÕES.....54

BIBLIOGRAFIA.....55

I N T R O D U Ç Ã O

Descoberta em 1944 por Zavoyskiy, a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) tornou-se uma das mais poderosas ferramentas da pesquisa física. Atualmente seu campo de aplicação é extremamente vasto, sendo que, apenas no campo da Física dos Sólidos, a RPE é aplicada nos estudos de íons paramagnéticos, defeitos em redes cristalinas, semicondutores, radicais livres, danos de radiação, centros de cor, etc.

No presente trabalho, tratamos dos monocristais $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (diamagnéticos) dopados com Mn^{2+} (paramagnéticos). Os íons Mn^{2+} ocupam as posições dos íons Zn^{2+} (diamagnéticos) permitindo assim que algumas propriedades do $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sejam conhecidas. As propriedades termodinâmicas deste cristal, foram estudadas recentemente pelo nosso grupo através da dopagem de Ni^{2+} , quando se descobriu uma transição de fase a $181\text{K}^{(1)}$. Confirmamos no presente trabalho o aparecimento de tal transição, caracterizada por uma descontinuidade na derivada da curva do parâmetro D , da distorção do campo cristalino, versus temperatura.

Com o íon Mn^{2+} diluído no cristal, e sendo sua concentração 1%, há uma fraca interação dipolar, bem como uma insignificante interação entre spins de íons vizinhos. Portanto, cada íon Mn^{2+} está praticamente livre da ação de seus íons (Mn^{2+}) vizinhos.

Determinamos com precisão todos os parâmetros da Hamiltoniana de spin e posteriormente a variação destes com a temperatura. Estudamos o comportamento da estrutura fina e estrutura hiperfina com a temperatura, bem como suas respectivas variações angulares.

Verificaremos que os resultados obtidos concordam plenamente com os modelos teóricos existentes.

C A P Í T U L O I

ESTRUTURA DO CRISTAL

O cristal de fluorborato de zinco hexahidratado, $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se forma numa estrutura ortorrômbica de corpo centrado⁽²⁾. Esta estrutura é equivalente a de um hexágono com os átomos de Zn ocupando os vértices e os centros de todas as faces. Todos os sais do tipo $\text{M}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$) são isomorfos⁽³⁾.

Apresentamos na tabela (I-1) as constantes de rede conhecidas⁽²⁾ para o $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

TABELA I-1

	$a'(\text{\AA})$	$c'(\text{\AA})$
$\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15,24	5,30
$\text{Mn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15,46	5,44

As constantes de rede a' e c' referem-se à estrutura hexagonal

A estrutura cristalina do $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pode ser vista na figura (I-1) em dois ângulos distintos. Em (a) apresentamos uma projeção da rede cristalina sobre o plano da base, enquanto que em (b) temos uma vista lateral desta rede. Observando-se ainda a figura (I-1), verifica-se que o zinco está no centro de um octaedro de águas e este octaedro, por sua vez, encontra-se no centro de um octaedro de fluorboratos.

FIGURA I-1. Estrutura cristalina do $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: (a) projeção sobre o plano da base; (b) vista lateral. Os parâmetros a' e c' referem-se à estrutura pseudo-hexagonal e a , b , c referem-se à estrutura ortorrômbica de corpo centrado.

C A P Í T U L O I I

TEORIA

II-1. CONSIDERAÇÕES SOBRE O CAMPO CRISTALINO

O estado fundamental do íon paramagnético Mn^{2+} na presença de um campo cristalino de valor intermediário conta com cinco elétrons desemparelhados no orbital 3d ($m_l = -2, -1, 0, +1, +2$), portanto, o momento angular de spin total é $S=5/2$. O termo resultante é ${}^6S^{(4)}$.

O campo elétrico cristalino pode afetar os spins dos elétrons somente através de interações de ordens superiores como as consideradas por Van Vleck & Penney (1934)⁽⁵⁾. Os spins dos elétrons são quase livres para serem orientados em um campo magnético externo⁽⁶⁾.

Para estudarmos a presença do Mn^{2+} no cristal $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ temos que o Mn^{2+} está sob a ação de um campo elétrico produzido pelas moléculas de água que o cercam numa configuração octaédrica. A existência deste campo elétrico se deve ao fato que cada molécula de água é um dipolo elétrico.

Se a configuração octaédrica fosse regular o campo elétrico cristalino que agiria sobre o íon teria simetria cúbica, e sendo o nível fundamental 6 vezes degenerado, tal campo removeria esta degenerescência produzindo dois grupos de níveis: um 4 vezes degenerado e outro 2 vezes degenerado como indicado por Bethe (1929)⁽⁷⁾.

No nosso caso, como na maioria dos cristais, o octaedro não é regular, portanto, o campo elétrico apresentará simetria mais baixa (axial ou rômica) que a simetria cúbica.

Wyckoff⁽⁸⁾ estudou a estrutura cristalina do $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que é idêntica a do nosso cristal. Esta estrutura é descrita como ortorrômbica, pseudo-hexagonal, com dois íons metálicos por unidade de célula ortorrômbica. Na vizinhança de cada íon as seis moléculas de água estão posicionadas no centro das faces de um cubo, sendo que uma das diagonais do cubo tem a direção do eixo cristalográfico c . Há uma ligeira extensão do cubo ao longo deste eixo resultando em uma configuração de simetria trigonal.

A parcela do campo cristalino referente à simetria trigonal remove a degenerescência do sextupletto inicial em três dubletos, com separações de $4D$ e $2D$, sendo D o parâmetro da Hamiltoniana de spin (equação (II-1)) conhecido como parâmetro do campo cristalino.

II-2. CONSIDERAÇÕES SOBRE A INTERAÇÃO HIPERFINA

Além do campo cristalino considerado acima, devemos também levar em consideração o "splitting" causado pela interação envolvendo o spin I do núcleo de manganês e o spin S já mencionado. Tal "splitting" é provocado pela interação entre o campo magnético dos elétrons e o momento magnético do núcleo⁽⁶⁾.

Sendo $I=5/2$ o spin do núcleo de Mn^{2+} , cada um dos níveis anteriores serão separados em seis componentes, cada componente correspondendo a uma das $(2I+1)$ orientações que o spin nuclear adquire em um campo magnético muito alto, campo este produzido pelos elétrons na vizinhança do núcleo.

II-3. HAMILTONIANA DE SPIN

A descrição física do sistema que estamos considerando se fará por meio da Hamiltoniana de spin.

A Hamiltoniana de spin nos permite descrever os níveis envolvidos no estudo de RPE em função de um certo número de parâmetros a serem determinados experimentalmente.

Como estamos tratando somente de transições dentro do estado fundamental $\underline{6S}$ os termos dominantes na Hamiltoniana de spin são⁽⁴⁾:

$$H = g\beta\vec{H} \cdot \vec{S} + D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2) + \frac{1}{180}F[35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2] + \frac{1}{6}a[S_1^4 + S_2^4 + S_3^4 - \frac{1}{5}S(S+1)(3S^2 + 3S - 1)] + AS_zI_z + B(S_xI_x + S_yI_y) \quad (II-1)$$

Na Hamiltoniana acima temos:

g = fator espectroscópico

β = magneton de Bohr

$\vec{H}$ = campo magnético externo

$\vec{S}$ = operador spin do elétron

D, E, F, a = parâmetros do campo cristalino

A, B = parâmetros da interação hiperfina

Consideramos que o fator espectroscópico g é isotrópico⁽⁴⁾.

A primeira parcela na Hamiltoniana acima representa a interação de Zeeman.

Os termos em $\underline{D}$ e $\underline{F}$ referem-se à parte axial da distorção do campo cristalino e o termo em $\underline{a}$ refere-se à parte cúbica do campo cristalino. O termo em $\underline{E}$ representa a parte rômica da distorção do campo cristalino. Como estamos tratando de um caso em que a simetria é axial (trigonal), tomamos $\underline{E}=0$.

Os índices 1, 2, 3 no termo em a referem-se a eixos cartesianos, o eixo z neste sistema de eixos é posicionado na direção $[1\ 1\ 1]$ ⁽⁹⁾.

Quanto a interação hiperfina consideramos que a simetria é axial.

II-4. NÍVEIS DE ENERGIA

Quando um campo magnético externo é aplicado na direção paralela ao eixo z de simetria toda degenerescência é removida e nós temos um diagrama de energia conforme esquematizado na figura (II-1). Nesta figura podemos observar que as transições permitidas são aquelas que satisfazem a regra de seleção ($\Delta M = \pm 1$ e $\Delta m = 0$), onde $M = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \dots, \frac{5}{2}$, correspondem as várias orientações do spin total S, e $m = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \dots, -\frac{5}{2}$, correspondem as várias orientações do spin total I.

II-5. AUTOVALORES DE ENERGIA

Chamando de $|M, m\rangle$ as funções de onda tais que: M toma valores $S, (S - 1), \dots, -S$ e m analogamente toma valores $I, (I - 1), \dots, -I$.

Para determinarmos os autovalores de energia correspondentes ao estado fundamental do Mn^{2+} é necessário encontrar a matriz com elementos do tipo $\langle M_k, m_k | H | M_m, m_m \rangle$ e a partir desta matriz resolver a equação secular correspondente.

Devido a Hamiltoniana de spin ser constituída de vários termos, calcularemos separadamente a contribuição de cada termo.

Consideraremos inicialmente a Hamiltoniana:

FIGURA II-1. Diagrama de energia mostrando o "splitting" dos níveis quando aplicamos um campo magnético externo $\vec{H}$. As transições são indicadas por flechas.

$$H_1 = g \vec{H} \cdot \vec{S} + D[Sz^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] \quad (\text{II-2})$$

Lembrando que o termo em D refere-se a parte axial do campo cristalino, e desde que $\underline{z}$ é o eixo de simetria do cristal, podemos escolher o eixo $\underline{y}$ perpendicular ao campo de maneira a tornar o cálculo mais simples.

Portanto, podemos reescrever (II-2) como:

$$H_1 = g\beta(H_xS_x + H_zS_z) + D[Sz^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] \quad (\text{II-3})$$

Um método muito útil para simplificar (II-3) consiste numa rotação de eixos em torno de $\underline{y}$, tal que $\underline{z}'$ seja paralelo a $\vec{H}$ como mostra a figura (II-2).

FIGURA II-2. O sistema de eixos foi rodado em torno de $\underline{y}$, de tal forma que $\underline{z}' // \vec{H}$.

Esta rotação tem como objetivo diagonalizar a primeira parcela da Hamiltoniana quando for construída a matriz mencionada acima. Em outras palavras, nós escolhemos a direção de $\vec{H}$ como nosso novo eixo de quantização.

A rotação pode ser representada pela equação matricial:

$$\begin{bmatrix} x \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x' \\ z' \end{bmatrix} \quad (\text{II-4})$$

Da mesma forma, as componentes do ve-

tor $\vec{S}$ podem ser transformadas de acordo com:

$$\begin{pmatrix} S_x \\ S_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S'_x \\ S'_z \end{pmatrix} \quad (\text{II-5})$$

Sabemos que:

$$\begin{aligned} H_x &= H \sin \theta \\ H_z &= H \cos \theta \end{aligned} \quad (\text{II-6})$$

Usando, (II-5) e (II-6) em (II-3) temos:

$$H_1' = g\beta H S'_z + D \left[-S'_x \sin \theta + S'_z \cos \theta \right]^2 - \frac{1}{3} D S(S+1) \quad (\text{II-7})$$

Em aproximação de primeira ordem, necessitamos conhecer somente termos diagonais que surgem dos operadores $\underline{S'_z}$, $\underline{S'^2_z}$ e $\underline{S'^2_x}$.

$$S_x^2 = \frac{1}{4} (S_+ + S_-)^2 = \frac{1}{4} (S_+^2 + S_-^2 + S_+ S_- + S_- S_+) \quad (\text{II-8})$$

Então:

$$\langle M | S_x'^2 | M \rangle = \frac{1}{2} [S(S+1) - M^2] \quad (\text{II-9})$$

Os termos diagonais de (II-7) são:

$$\langle M | H_1' | M \rangle = g\beta H M + \frac{D}{2} \left[M^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] (3\cos^2 \theta - 1) \quad (\text{II-10})$$

Vamos calcular agora, os termos que aparecem fora da diagonal.

$$\langle M | S_x'^2 | M - 2 \rangle = \frac{1}{4} [S(S+1) - (M+2)(M+1)]^{1/2} [S(S+1) - M(M+1)]^{1/2} \quad (\text{II-11})$$

$$\langle M | S_x' S_z' | M - 1 \rangle = \frac{1}{2} (M-1) [S(S+1) - M(M-1)]^{1/2} \quad (\text{II-12})$$

$$\langle M | S_x' S_z' | M + 1 \rangle = \frac{1}{2} (M+1) [S(S+1) - M(M+1)]^{1/2} \quad (\text{II-13})$$

$$\langle M | S_z' S_x' | M - 1 \rangle = \frac{1}{2} M [S(S+1) - M(M-1)]^{1/2} \quad (\text{II-14})$$

$$\langle M | S_z' S_x' | M + 1 \rangle = \frac{1}{2} M [S(S+1) - M(M+1)]^{1/2} \quad (\text{II-15})$$

Passaremos a considerar a contribuição do termo em $\underline{F}$:

$$H_2 = \frac{F}{180} [35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2] \quad (\text{II-16})$$

Como $\underline{F}$ é bem menor que $\underline{D}^{(10)}$, calcularemos somente sua contribuição diagonal (aproximação de 1ª ordem).

Para simplificar (II-16), substituiremos $\underline{S}$ pelo seu valor (5/2), então:

$$H_2 = \frac{F}{180} [35S_z^4 - \frac{475}{2}S_z^2 + \frac{2835}{16}] \quad (\text{II-17})$$

Sendo $S_z = -S_x' \sin \theta + S_z' \cos \theta$, temos que desenvolver $\underline{S_z^2}$ e $\underline{S_z^4}$ e posteriormente calcular cada um dos

termos do desenvolvimento. Efetuando este cálculo temos:

$$\langle M | S_z^2 | M \rangle = \frac{1}{2} \left(M^2 - \frac{35}{4} \right) (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{II-18})$$

$$\begin{aligned} \langle M | S_z^4 | M \rangle = & \frac{5}{8} \left(7M^4 - \frac{95}{2}M^2 + \frac{161}{8} \right) \cos^4 \theta - \frac{15}{4} \left(M^4 - \frac{19}{2}M^2 + \right. \\ & \left. \frac{63}{8} \right) \cos^2 \theta + \frac{1}{8} \left(3M^4 - \frac{95}{2}M^2 + \frac{1085}{8} \right) \end{aligned} \quad (\text{II-19})$$

Portanto, temos:

$$\begin{aligned} \langle M | H_2' | M \rangle = & \frac{F}{144} \left\{ \frac{35}{2} \left(7M^4 - \frac{95}{2}M^2 + \frac{161}{8} \right) \cos^4 \theta - 5 \left(21M^4 - \frac{285}{2}M^2 - \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{7}{8} \right) \cos^2 \theta + \frac{1}{2} \left(21M^4 - \frac{285}{2}M^2 - \frac{3437}{8} \right) \right\} \end{aligned} \quad (\text{II-20})$$

Vamos agora considerar o termo em a:

$$H_3 = \frac{1}{6} a \left[S_1^4 + S_2^4 + S_3^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right] \quad (\text{II-21})$$

Este termo $\bar{e}$ mais convenientemente escrito em termos de S_3 , S_+ e S_- .

Sendo que:

$$S_1 = \frac{1}{2} (S_+ + S_-) \quad (\text{II-22})$$

$$S_2 = \frac{1}{2i} (S_+ - S_-)$$

onde: os operadores S_+ e S_- referem-se agora aos eixos 1,

2, 3 e não x, y, z como antes.

Portanto temos:

$$H_3 = \frac{a}{120} [35S_3^4 - 30S(S+1)S_3^2 + 25S_3^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2] + \frac{a}{48}(S_+^4 + S_-^4) \quad (\text{II-23})$$

Como se sabe que $a \ll D^{(10)}$, calcularemos somente a contribuição diagonal deste termo, portanto não consideraremos a última parcela de (II-23).

Podemos escrever uma Hamiltoniana semelhante à acima para a direção $\underline{z}'$:

$$H'_3 = \frac{a'}{N} [35S_{z'}^4 - 30S(S+1)S_{z'}^2 + 25S_{z'}^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2] \quad (\text{II-24})$$

onde: $\underline{a'}$ e $\underline{N}$ são relativos a direção $\underline{z'}$ e serão determinados posteriormente.

As equações (II-21), (II-23) e (II-24) podem ser escritas genericamente como:

$$H_3 = \sum_{i,j,k,l} a_{ijkl} S_i S_j S_k S_l \quad (\text{II-25})$$

De (II-21) temos:

$$H_3 = \frac{1}{6} a [S_1^4 + S_2^4 + S_3^4 - \frac{3}{5} \hat{S}^4 + \frac{1}{5} \hat{S}^2] \quad (\text{II-26})$$

Lembrando que:

$$\hat{s}^2 = s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 \quad (\text{II-27})$$

Vamos obter os elementos a_{ijkl} comparando as equações (II-25) e (II-26).

$$a_{ijkl} = \begin{cases} \frac{1}{15}a & \text{para: } i=j=k=l, \\ -\frac{1}{10}a & \text{para: } i=j \neq k=l, \end{cases} \quad (\text{II-28})$$

e todos os outros são nulos.

Chamando de $\underline{l}$, $\underline{m}$, $\underline{n}$ os cossenos dos ângulos que $\underline{z}'$ forma respectivamente com os eixos $\underline{1}$, $\underline{2}$ e $\underline{3}$, temos:

$$\begin{aligned} a' &= \frac{1}{H^4} \sum_{i,j,k,l} a_{ijkl} H_i H_j H_k H_l = \frac{1}{15}a(l^4 + m^4 + n^4) - \\ &\frac{1}{5}a(l^2 m^2 + m^2 n^2 + n^2 l^2) = \\ &= \frac{a}{15} [1 - 5(l^2 m^2 + m^2 n^2 + n^2 l^2)] \end{aligned} \quad (\text{II-29})$$

Escrevendo:

$$\begin{aligned} \phi &= l^2 m^2 + m^2 n^2 + n^2 l^2 \\ p &= 1 - 5\phi \end{aligned} \quad (\text{II-30})$$

Podemos reescrever (II-24) como:

$$\begin{aligned} H_3' &= \frac{a}{15N} p \left[35S_z'^4 - 30S(S+1)S_z'^2 + 25S_z'^2 - 6S(S+1) + \right. \\ &\left. 3S^2(S+1)^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{II-31})$$

Caso $\underline{z}'$ fosse paralelo ao eixo $\underline{3}$, o valor de $\underline{p}$ seria $\underline{1}$ e (II-31) se reduziria a (II-23), portanto podemos concluir que $\underline{N}=8$.

Usando $\underline{S}=5/2$ em (II-31) temos:

$$\langle M | H'_3 | M \rangle = \frac{ap}{120} (35M^4 - \frac{475}{2}M^2 + \frac{2835}{16}) \quad (\text{II-32})$$

As contribuições dos termos considerados até o momento, constituem o que é chamado de estrutura fina.

Para completarmos nosso cálculo precisamos determinar as contribuições dos termos da estrutura hiperfina, porém, antes de efetuarmos tal cálculo vamos encontrar os autovalores de energia para a estrutura fina.

Levando em consideração todos os termos calculados até o momento, podemos construir a matriz abaixo.

Como aproximação de primeira ordem, levaremos em consideração apenas os elementos diagonais da matriz, sendo assim, os autovalores de energia em primeira ordem são:

$$E_1^1 = \frac{5}{2}g\beta H + \frac{5}{3}D(3\cos^2\theta - 1) + \frac{F}{2304}(-\frac{1855}{2}\cos^4\theta + 5695\cos^2\theta - \frac{7999}{2}) + \frac{1}{2}ap \quad (\text{II-33})$$

$$E_2^1 = \frac{3}{2}g\beta H - \frac{D}{3}(3\cos^2\theta - 1) + \frac{F}{2304}(-\frac{28735}{2}\cos^4\theta + 17215\cos^2\theta - \frac{10303}{2}) - \frac{3}{2}ap \quad (\text{II-34})$$

	$ \frac{5}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{-1}{2}\rangle$	$ \frac{-3}{2}\rangle$	$ \frac{-5}{2}\rangle$
$ \frac{5}{2}\rangle$	$+ \frac{5}{2}gBH + \frac{5}{3}D(3\cos^2\theta - 1) + \frac{F}{2304}(-\frac{1855}{2}\cos^4\theta + 5695\cos^2\theta - \frac{7999}{2}) + \frac{1}{2}ap - E$	$- 2\sqrt{5}\sin\theta\cos\theta D$	$\frac{\sqrt{10}}{2}\sin^2\theta D$			
$ \frac{3}{2}\rangle$	$- 2\sqrt{5}\sin\theta\cos\theta D$	$+ \frac{3}{2}gBH - \frac{D}{3}(3\cos^2\theta - 1) + \frac{F}{2304}(-\frac{28735}{2}\cos^4\theta + 17215\cos^2\theta - \frac{10303}{2}) - \frac{3}{2}ap - E$	$- 2\sqrt{2}\sin\theta\cos\theta D$	$\frac{3}{2}\sqrt{2}\sin^2\theta D$		
$ \frac{1}{2}\rangle$	$\frac{\sqrt{10}}{2}\sin^2\theta D$	$- 2\sqrt{2}\sin\theta\cos\theta D$	$+ \frac{1}{2}gBH - \frac{4}{3}D(3\cos^2\theta - 1) + \frac{F}{2304}(\frac{4865}{2}\cos^4\theta + 2815\cos^2\theta - \frac{7423}{2}) + ap - E$		$\frac{3}{2}\sqrt{2}\sin^2\theta D$	
$ \frac{-1}{2}\rangle$		$\frac{3}{2}\sqrt{2}\sin^2\theta D$		$- \frac{1}{2}gBH - \frac{4}{3}D(3\cos^2\theta - 1) + \frac{F}{2304}(\frac{4865}{2}\cos^4\theta + 2815\cos^2\theta - \frac{7423}{2}) + ap - E$	$2\sqrt{2}\sin\theta\cos\theta D$	$\frac{\sqrt{10}}{2}\sin^2\theta D$
$ \frac{-3}{2}\rangle$			$\frac{3}{2}\sqrt{2}\sin^2\theta D$	$2\sqrt{2}\sin\theta\cos\theta D$	$- \frac{3}{2}gBH - \frac{D}{3}(3\cos^2\theta - 1) + \frac{F}{2304}(-\frac{28735}{2}\cos^4\theta + 17215\cos^2\theta - \frac{10303}{2}) - \frac{3}{2}ap - E$	$2\sqrt{5}\sin\theta\cos\theta D$
$ \frac{-5}{2}\rangle$				$\frac{\sqrt{10}}{2}\sin^2\theta D$	$2\sqrt{5}\sin\theta\cos\theta D$	$- \frac{5}{2}gBH + \frac{5}{3}D(3\cos^2\theta - 1) + \frac{F}{2304}(-\frac{1855}{2}\cos^4\theta + 5695\cos^2\theta - \frac{7999}{2}) + \frac{1}{2}ap - E$

$$E_3^1 = \frac{1}{2}g\beta H - \frac{4}{3}D(3\cos^2\theta - 1) + \frac{F}{2304}\left(\frac{4865}{2}\cos^4\theta + 2815\cos^2\theta - \frac{7423}{2}\right) + ap \quad (\text{II-35})$$

$$E_4^1 = -\frac{1}{2}g\beta H - \frac{4}{3}D(3\cos^2\theta - 1) + \frac{F}{2304}\left(\frac{4865}{2}\cos^4\theta + 2815\cos^2\theta - \frac{7423}{2}\right) + ap \quad (\text{II-36})$$

$$E_5^1 = -\frac{3}{2}g\beta H - \frac{D}{3}(3\cos^2\theta - 1) + \frac{F}{2304}\left(-\frac{28735}{2}\cos^4\theta + 17215\cos^2\theta - \frac{10303}{2}\right) - \frac{3}{2}ap \quad (\text{II-37})$$

$$E_6^1 = -\frac{5}{2}g\beta H - \frac{5}{3}D(3\cos^2\theta - 1) + \frac{F}{2304}\left(-\frac{1855}{2}\cos^4\theta + 5695\cos^2\theta - \frac{7999}{2}\right) + \frac{1}{2}ap \quad (\text{II-38})$$

Para aproximação de segunda ordem, os autovalores são⁽⁴⁾:

$$E_n^2 = E_n^1 + \sum_{m \neq n} \frac{|H_{nm}|^2}{E_n^1 - E_m^1} \quad (\text{II-39})$$

onde os H_{nm} são elementos da matriz, e estamos assumindo: $g\beta H \gg D, F, a$.

Adotando:

$$H_0 = h\nu/g\beta \quad (\text{II-40})$$

onde $h\nu$ é o quantum de microondas responsável por uma transição, temos:

$$E_1^2 = E_1^1 + 20 \frac{D^2}{g\beta H_0} \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \frac{5 D^2}{4g\beta H_0} \sin^4 \theta \quad (\text{II-41})$$

$$E_2^2 = E_2^1 - 12 \frac{D^2}{g\beta H_0} \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \frac{9 D^2}{4g\beta H_0} \sin^4 \theta \quad (\text{II-42})$$

$$E_3^2 = E_3^1 - 8 \frac{D^2}{g\beta H_0} \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \frac{D^2}{g\beta H_0} \sin^4 \theta \quad (\text{II-43})$$

$$E_4^2 = E_4^1 + 8 \frac{D^2}{g\beta H_0} \sin^2 \theta \cos^2 \theta - \frac{D^2}{g\beta H_0} \sin^4 \theta \quad (\text{II-44})$$

$$E_5^2 = E_5^1 + 12 \frac{D^2}{g\beta H_0} \sin^2 \theta \cos^2 \theta - \frac{9 D^2}{4g\beta H_0} \sin^4 \theta \quad (\text{II-45})$$

$$E_6^2 = E_6^1 - 20 \frac{D^2}{g\beta H_0} \sin^2 \theta \cos^2 \theta - \frac{5 D^2}{4g\beta H_0} \sin^4 \theta \quad (\text{II-46})$$

Finalmente, passaremos a considerar a contribuição da interação hiperfina nos autovalores de energia.

A Hamiltoniana da interação hiperfina é:

$$H_4 = AS_z I_z + B(S_x I_x + S_y I_y) \quad (\text{II-47})$$

Faremos rotações para I_x e I_z semelhantes as que fizemos para S_x e S_z na figura (II-2).

Rodando o sistema referente aos operadores do núcleo de um ângulo α em torno de y e usando (II-5) temos:

$$H_4 = A(-S'_x \sin \theta + S'_z \cos \theta)(-I'_x \sin \alpha + I'_z \cos \alpha) +$$

$$+ B(S'_x \cos \theta + S'_z \sin \theta)(I'_{x'} \cos \alpha + I'_{z'} \sin \alpha) + BS_y I_y \quad (\text{II-48})$$

O termo $S'_z I'_{x'}$ acopla estados $|M, m\rangle$ e $|M, m \pm 1\rangle$. Estes estados diferem em energia por termos em A e B , assim os termos fora da diagonal que surgirem de $S'_z I'_{x'}$ não podem ser tratados por teoria de perturbação de segunda ordem, pois o denominador $(E_n - E_m)$ em (II-39) não é muito maior que o numerador. Portanto, vamos escolher α de tal forma que o coeficiente de $S'_z I'_{x'}$ seja nulo, isto é:

$$A \cos \theta \sin \alpha - B \sin \theta \cos \alpha = 0 \quad (\text{II-49})$$

Podemos satisfazer essa condição escrevendo:

$$\sin \alpha = \frac{B}{K} \sin \theta \text{ e } \cos \alpha = \frac{A}{K} \cos \theta \quad (\text{II-50})$$

onde K é, até o momento, um parâmetro arbitrário.

A equação (II-48) pode ser escrita como:

$$H_4 = \frac{AB}{K} S'_x I'_{x'} - \frac{A^2 - B^2}{K} S'_x I'_{z'} \sin \theta \cos \theta + \\ + \frac{A^2 \cos^2 \theta + B^2 \sin^2 \theta}{K} S'_z I'_{z'} + BS_y I_y \quad (\text{II-51})$$

Vamos definir K como:

$$K^2 = A^2 \cos^2 \theta + B^2 \sin^2 \theta \quad (\text{II-52})$$

Portanto:

$$H_4 = \frac{AB}{K} S_x' I_x' - \frac{A^2 - B^2}{K} S_x' I_z' \sin\theta \cos\theta + K S_z' I_z' +$$

$$+ B S_y I_y \quad (\text{II-53})$$

O termo diagonal $S_z' I_z'$ tem coeficiente K , e os autovalores de H_4 em primeira ordem são KM_m .

Para as correções de segunda ordem, usaremos (II-39) da seguinte maneira:

$$E_{M,m}^2 = E_{M,m}^1 + \sum_{M' \neq M} \sum_{m'} \frac{\langle M, m | H_4 | M', m' \rangle}{g \beta H_0 (M - M')} \quad (\text{II-54})$$

Substituindo (II-53) em (II-54) e efetuando o cálculo com $S=5/2$ e $I=5/2$, temos:

$$E_{M,m}^2 = KM_m + \frac{B^2}{4g\beta H_0} \left(\frac{A^2 + K^2}{K^2} \right) \left(\frac{35}{4} M - M_m^2 \right) + \frac{B^2}{2g\beta H_0} \left(\frac{A}{K} \right) \left(M_m^2 - \frac{35}{4} \right)$$

$$+ \frac{1}{2g\beta H_0} \left(\frac{A^2 - B^2}{K} \right)^2 M_m^2 \sin^2\theta \cos^2\theta \quad (\text{II-55})$$

onde $E_{M,m}^2$ são os autovalores de energia para a interação hiperfina.

Portanto, os autovalores da Hamiltoniana (II-1) são as equações de (II-41) a (II-46), acrescidas de (II-55).

II-6. VARIAÇÃO ANGULAR DO CENTRO DA LINHA

Dividiremos em duas partes as nossas considerações a respeito da variação angular do centro da linha de RPE.

Na primeira parte consideraremos a estrutura fina. As transições possíveis são $\Delta M = \pm 1$, portan-

to, teremos relações do tipo:

$$h\nu = g\beta H + f(D, F, a, \frac{D^2}{g\beta H_0}) \quad (\text{II-56})$$

onde H refere-se ao centro de cada linha da estrutura fina.

Usando as equações de (II-41) a (II-46) e definindo:

$$q = \frac{F}{g\beta} (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) \quad (\text{II-57})$$

Podemos escrever:

$$\text{para: } M = +\frac{5}{2} \longleftrightarrow +\frac{3}{2},$$

$$\begin{aligned} H_1 = H_0 - 2\frac{D}{g\beta}(3\cos^2\theta - 1) - 32\frac{D^2}{g^2\beta^2H_0}\cos^2\theta\sin^2\theta + \\ + \frac{D^2}{g^2\beta^2H_0}\sin^4\theta - \frac{q}{6} - \frac{2pa}{g\beta} \end{aligned} \quad (\text{II-58})$$

$$\text{para: } M = +\frac{3}{2} \longleftrightarrow +\frac{1}{2},$$

$$\begin{aligned} H_2 = H_0 - \frac{D}{g\beta}(3\cos^2\theta - 1) + 4\frac{D^2}{g^2\beta^2H_0}\cos^2\theta\sin^2\theta \\ - \frac{5D^2}{4g^2\beta^2H_0}\sin^4\theta + \frac{5}{24}q + \frac{5pa}{2g\beta} \end{aligned} \quad (\text{II-59})$$

$$\text{para: } M = +\frac{1}{2} \longleftrightarrow -\frac{1}{2},$$

$$H_3 = H_0 + 16\frac{D^2}{g^2\beta^2H_0}\cos^2\theta\sin^2\theta - 2\frac{D^2}{g^2\beta^2H_0}\sin^4\theta \quad (\text{II-60})$$

$$\text{para: } M = -\frac{1}{2} \longleftrightarrow -\frac{3}{2},$$

$$H_4 = H_0 + \frac{D}{g\beta}(3\cos^2\theta - 1) + 4\frac{D^2}{g^2\beta^2H_0}\cos^2\theta\sin^2\theta - \frac{5D^2}{4g^2\beta^2H_0}\sin^4\theta - \frac{5}{24}q - \frac{5pa}{2g\beta} \quad (\text{II-61})$$

$$\text{para: } M = -\frac{3}{2} \longleftrightarrow -\frac{5}{2},$$

$$H_5 = H_0 + 2\frac{D}{g\beta}(3\cos^2\theta - 1) - 32\frac{D^2}{g^2\beta^2H_0}\cos^2\theta\sin^2\theta + \frac{D^2}{g^2\beta^2H_0}\sin^4\theta + \frac{q}{6} + \frac{2pa}{g\beta} \quad (\text{II-62})$$

As equações de (II-58) a (II-62) nos fornecem a variação angular do centro da linha H em função do ângulo θ.

Na segunda parte consideraremos a estrutura hiperfina.

A estrutura hiperfina dos sais de manganês são aproximadamente isotrópicas⁽⁶⁾, sendo assim, consideraremos somente a estrutura hiperfina na direção paralela e perpendicular ao eixo z'.

As transições possíveis são ΔM=±1 e Δm=0, portanto temos:

$$E_{M,m} - E_{M-1,m} = Km + \frac{B^2}{4g\beta H_0}\left(\frac{A^2 + K^2}{K^2}\right)\left(\frac{35}{4} - m^2\right) + \frac{B^2}{2g\beta H_0}\left(\frac{A}{K}\right)(2M - 1)m + \frac{1}{2g\beta H_0}\left(\frac{A^2 - B^2}{K}\right)^2 m^2 \sin^2\theta \cos^2\theta \quad (\text{II-63})$$

Então para a direção paralela, devemos acrescentar às equações de (II-58) a (II-62) a expressão:

$$- \frac{Am}{g\beta} - \frac{B^2}{2g^2\beta^2 H_0} \left[\frac{35}{4} - m^2 + m(2M - 1) \right] \quad (\text{II-64})$$

Enquanto que, para a direção perpendicular deve ser acrescentado:

$$- \frac{Bm}{g\beta} - \frac{A^2 + B^2}{4g^2\beta^2 H_0} \left[\frac{35}{4} - m^2 + m(2M - 1) \right] \quad (\text{II-65})$$

Na expressão acima, fizemos a seguinte aproximação:

$$AB \approx \frac{1}{2}(A^2 + B^2) \quad (\text{II-66})$$

que se deve ao fato da estrutura hiperfina ser aproximadamente isotrópica.

II-7. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DA HAMILTONIANA DE SPIN

Como a contribuição do termo em $\underline{F}$ é muito pequena⁽¹⁰⁾, nós a desprezaremos de agora em diante.

Os coeficientes $(D/g\beta)$, $(a/g\beta)$, $(A/g\beta)$, etc., podem ser escritos simplesmente como $\underline{D}$, $\underline{a}$, $\underline{A}$, etc., se os mesmos forem expressos em unidades de campo magnético, em vez de os serem nas unidades de energia.

Determinaremos os parâmetros da Hamiltoniana de spin da seguinte forma:

II-7.1. Determinação dos parâmetros D e a

Quando tomamos $\theta=0$ temos de (II-30): $p=-2/3$, pois o eixo cristalográfico é posicionado na direção $[1\ 1\ 1]$ em relação aos eixos do campo cúbico. Portanto,

tomando $\theta=0$ nas equações de (II-58) a (II-62), podemos determinar $\underline{D}$ e $\underline{a}$, uma vez conhecidos os centros das linhas de estrutura fina.

Considerando-se (II-58), (II-59) e (II-60) com $\theta=0$, podemos escrever:

$$D = \frac{1}{28} [9(H_3 - H_2) + 5(H_2 - H_1)] \quad (\text{II-67})$$

$$a = \frac{3}{14} [(H_3 - H_2) - (H_2 - H_1)] \quad (\text{II-68})$$

II-7.2. Determinação dos parâmetros A e B

A distância de linhas (transições) sucessivas da estrutura hiperfina pode ser escrita, considerando (II-64), como:

$$\left[A + \frac{B^2}{H_0} (M - m) \right] \quad (\text{II-69})$$

Portanto, o valor de $\underline{A}$ pode ser facilmente encontrado tomando-se a média de todas as separações das linhas de estrutura hiperfina nos cinco grupos desta.

Analogamente, o valor de $\underline{B}$ pode ser encontrado a partir da equação (II-65).

II-7.3. Determinação do parâmetro g

A partir das equações (II-60) e (II-64), e tomando $\theta=0$ temos que o ponto médio das linhas centrais ($m=1/2$ e $m=-1/2$) pode ser escrito como:

$$H_m = H_o - \frac{17B^2}{4H_o} \quad (\text{II-70})$$

Então:

$$H_o = \frac{H_m + \sqrt{H_m^2 + 17B^2}}{2} \quad (\text{II-71})$$

E o valor de $\underline{g}$ é encontrado por meio da relação (II-40).

Devemos salientar que com os procedimentos descritos acima não se determinam os sinais dos parâmetros, apenas no caso dos parâmetros $\underline{D}$ e $\underline{a}$ determinam-se seus sinais relativos. Estas considerações sobre os sinais dos parâmetros são encontradas nas referências (4) e (6).

C A P Í T U L O I I I

EXPERIMENTO

III-1. CARACTERÍSTICAS DO EQUIPAMENTO

O espectrômetro usado para realizar as nossas experiências foi um equipamento JEOL, modelo JES-PE-3X, que opera na banda X ($\sim 9,4$ GHz). Na figura (III-1) apresentamos uma visão de conjunto do equipamento. O diagrama de bloco da ponte de microonda está na figura (III-2), enquanto que o controle automático de frequência (AFC) apresentamos na figura (III-3). Apresentamos também um diagrama esquemático do sistema controlador de temperatura (figura (III-4)) e um arranjo da montagem nas vizinhanças da cavidade (figura (III-5)).

Nas medidas à baixa temperatura usamos N_2 líquido no dewar (figura (III-4)). Para medir a temperatura no local da amostra foi usado um termopar (cobre-constantan) acoplado a um registrador (Varian, linear 252), sendo que para obter maior precisão, além do registrador, usamos um eletrômetro (Keithley modelo 153) com precisão de $10\mu V$.

As principais características do equipamento são:

1) Espectrômetro

Sensibilidade: $\left\{ \begin{array}{l} 5 \times 10^{10} \text{ spins/Gauss} \\ \text{(frequência de modulação: } 100 \text{ KHz)} \\ 5 \times 10^{11} \text{ spins/Gauss} \\ \text{(frequência de modulação: } 80 \text{ Hz)} \end{array} \right.$

Resolução: 1×10^{-5} ou melhor

FIGURA III-1. Visão de conjunto do equipamento.

FIGURA III-2. Diagrama de bloco da ponte de microonda.

FIGURA III-3. Diagrama de bloco do circuito AFC (controle automático de frequência).

FIGURA III-4. Diagrama esquemático do sistema controlador de temperatura.

FIGURA III-5. Arranjo da montagem nas yizinhanças da cavi-
dade.

Modulação do campo : { modulação 100 KHz
 largura de modulação: 0,02 ~ 20 Gauss
 { modulação 80 Hz
 largura de modulação: 0,02 ~ 20 Gauss

2) Microonda

Método de detecção: tipo reflexão com diodo

Frequência de referência: banda X (9400 MHz)

Potência máxima da microonda: 200 mW (na posição da amostra)

Atenuação produzida: 30 dB ou mais

3) Cavidade: cilíndrica modo TE 011

4) Ímã

Diâmetros dos pólos: 300 mm

Distância dos pólos: 60 mm

Intensidade máxima do campo: 13500 Gauss

Homogeneidade do campo: 1×10^{-6} /10 mm

III-2. CONSIDERAÇÕES SOBRE AS AMOSTRAS

Crescemos monocristais de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com dopagem de Mn^{2+} em solução aquosa com temperatura controlada por meio de um banho termostático a 35°C. Os monocristais obtidos apresentavam-se sob a forma de agulhas prismáticas cujas bases são triangulares. O eixo c do cristal foi identificado como sendo o eixo da agulha devido a sua geometria externa.

Escolhemos para as medidas de RPE

aqueles monocristais que apresentam forma geométrica mais regular.

Os monocristais foram fixados em bastões de quartzo conforme a figura (III-6). Para a fixação usamos cola preparada com isopor dissolvido em benzeno. Antes de iniciarmos as medidas de RPE dos cristais tomamos medidas dos bastões com cola à parte, onde pudemos nos certificar que as intensidades das linhas de absorção apresentadas pelos mesmos são desprezíveis em relação as dos cristais.

Com a montagem utilizada (figura (III-6)) que permite a rotação do cristal no plano horizontal, pode-se realizar medidas com o eixo c do cristal formando qualquer ângulo com a direção do campo magnético externo.

FIGURA III-6. Diagrama esquemático nas vizinhanças da amostra. O bastão de quartzo pode girar em torno da direção vertical.

III-3. OBJETIVOS

Os principais objetivos do presente trabalho são:

- a) Medir os centros das linhas da estrutura fina e estudar as suas variações, angular e térmica.
- b) Determinar os parâmetros da Hamiltoniana de spin e estudar a variação dos mesmos com a temperatura.
- c) Confirmar a simetria trigonal do campo cristalino.
- d) Estudar a transição de fase.

III-4. PROCEDIMENTO

Com a amostra na cavidade, nosso primeiro passo foi orientá-la paralelamente ao campo magnético (esta orientação foi realizada à temperatura ambiente). A seguir, com o auxílio do controlador de temperatura, baixamos a temperatura até o limite conseguido no aparelho (94K). A partir desta temperatura registramos espectros em intervalos de aproximadamente 80°C de temperatura, até atingirmos a temperatura de 252K.

Repetimos todo o procedimento anterior várias vezes e obtivemos a reprodutibilidade em todos os casos.

Posteriormente, escolhemos três temperaturas para efetuarmos a variação angular da amostra. As temperaturas escolhidas foram 142K, 228K e 297K. A partir da temperatura de 94K aquecemos a amostra até a temperatura de 142K, quando efetuamos medidas de RPE com a variação angular em intervalos de 20° até atingirmos 100°, quando então passamos a intervalos de 10° até atingirmos 90°. A variação angular foi realizada nos dois sentidos

(horário e anti-horário) e os resultados foram coincidentes. Voltando a direção paralela e aumentando-se a temperatura até atingirmos a temperatura de 228K, repetimos o procedimento usado para a temperatura de 142K. Finalmente, um procedimento análogo foi usado também para a temperatura de 297K.

Repetimos ainda todo o procedimento em outras ocasiões e verificamos que as medidas eram sempre reprodutíveis.

Passaremos no capítulo seguinte a apresentar os resultados encontrados.

C A P Í T U L O I V

RESULTADOS

IV-1. CONSIDERAÇÕES SOBRE O CENTRO DA LINHA

Até o momento, nos referimos aos centros das linhas de estrutura fina sem especificar como estes centros foram determinados. Nas figuras (IV-1) e (IV-2) apresentamos espectros obtidos, respectivamente, nas direções paralela e perpendicular à direção do campo magnético. Nestas figuras aparecem as derivadas primeiras das curvas de absorção com estrutura hiperfina. O ponto equidistante entre o pico de máximo e o pico de mínimo é o centro da linha de estrutura hiperfina.

Observam-se nas figuras que as linhas de estrutura hiperfina podem ser divididas em 5 grupos de 6 linhas, sendo que cada grupo corresponde a uma das linhas da estrutura fina. Tomaremos como centros das linhas de estrutura fina o ponto médio entre as linhas centrais de cada grupo (veja figuras (IV-1) e (IV-2)). Este procedimento não determina exatamente o centro da linha (isto pode ser visto por (II-64)), mas nos fornece uma boa aproximação. Como os parâmetros $\underline{D}$ e $\underline{a}$ são calculados de tal forma que envolvem apenas valores relativos dos centros das linhas de estrutura fina, eles não serão afetados pelo procedimento adotado. No caso do parâmetro $\underline{g}$ estamos determinando com exatidão o centro da linha (veja equação (II-70)) a partir do ponto médio entre as linhas centrais.

IV-2. VARIAÇÃO TÉRMICA DO CENTRO DAS LINHAS

Na figura (IV-3) apresentamos a variação dos centros das linhas da estrutura fina com a tempe-

$H_1 = 2651$ Gauss
 $H_2 = 3002$ Gauss
 $H_3 = 3310$ Gauss
 $H_4 = 3616$ Gauss
 $H_5 = 3972$ Gauss

FIGURA IV-1. Espectro obtido
 à temperatura de
142K na direção
 paralela ao cam-
 po magnético.

$H_1 = 3003 \text{ Gauss}$
 $H_2 = 3135 \text{ Gauss}$
 $H_3 = 3291 \text{ Gauss}$
 $H_4 = 3465 \text{ Gauss}$
 $H_5 = 3632 \text{ Gauss}$

FIGURA IV-2. Espectro ob-
 tido a 142K
 na perpendi-
 cular a H.

ratura. Notam-se que os centros das linhas extremas apresentam uma mudança mais acentuada que os centros das linhas internas, sendo que o da linha central praticamente não apresenta mudança.

IV-3. PARÂMETROS DA HAMILTONIANA DE SPIN

Calculamos os parâmetros da Hamiltoniana de spin de acordo com a secção (II-7). Esses parâmetros foram calculados para várias temperaturas. A frequência da microonda foi ajustada em 9,34 GHz. Encontram-se abaixo os nossos resultados:

IV-3.1. Parâmetro D

A figura (IV-4) apresenta a variação de D com a temperatura. Calculamos este parâmetro por meio da equação (II-67). Podemos observar que os valores de D que se encontram abaixo da temperatura de 150K variam de forma linear com a temperatura e podem ser descritos por:

$$D = 127 + 0,228T \quad (IV-1)$$

onde D está sendo medido em Gauss.

Da mesma forma, os valores de D acima de 200K variam também de forma linear e podem ser descritos por:

$$D = 149 + 0,107T \quad (IV-2)$$

Os valores de D que se encontram na faixa de 150K a 200K serão discutidos no capítulo seguinte.

IV-3.2. Parâmetros g e a

FIGURA IV-3. Variação dos centros das linhas da estrutura fina com a temperatura.

FIGURA IV-4. Variação do parâmetro $\underline{D}$ com a temperatura.

Verificamos que os parâmetros $\underline{g}$ e $\underline{a}$ são constantes com a temperatura se levamos em conta os erros experimentais discutidos no final deste capítulo.

Na tabela (IV-1) encontram-se os valores de $\underline{g}$ e $\underline{a}$ calculados para uma série de temperaturas. O parâmetro $\underline{a}$ foi calculado por meio da equação (II-68), enquanto que, o parâmetro $\underline{g}$ por meio da (II-40).

Os sinais dos parâmetros $\underline{D}$ e $\underline{a}$ são apenas relativos.

IV-3.3. Parâmetros A e B

Os parâmetros $\underline{A}$ e $\underline{B}$ são praticamente constantes com a temperatura. Calculamos $\underline{A}$ e $\underline{B}$ para várias temperaturas e tomando-se uma média dos valores encontrados obtivemos: $A = \underline{97,9}$ Gauss e $B = \underline{97,0}$ Gauss.

IV-4. VARIAÇÃO ANGULAR DOS CENTROS DAS LINHAS

Fizemos variação angular dos centros das linhas para as temperaturas de $\underline{142K}$, $\underline{228K}$ e $\underline{297K}$, os valores obtidos encontram-se respectivamente nas figuras (IV-5), (IV-6) e (IV-7). Nestas figuras estão também representadas as curvas teóricas calculadas das equações de (II-58) a (II-62). Os centros das linhas H_1 , H_2 , H_3 , H_4 e H_5 são representadas por símbolos distintos (veja as figuras), enquanto que, as curvas teóricas são representadas por linhas contínuas. Para ajustarmos as curvas teóricas utilizamos os seguintes valores:

$$T = 142K \rightarrow D = 162G; a = -9,2G$$

$$T = 228K \rightarrow D = 176G; a = -8,8G$$

$$T = 297K \rightarrow D = 183G; a = -7,7G$$

A variação angular dos centros das

TABELA IV-1

T(K)	g	a(Gauss)
94	1,999	-9,6
104	1,998	-10,1
111	1,998	-10,5
120	1,998	-10,1
129	1,998	-9,4
138	1,999	-9,4
147	1,999	-9,6
157,5	1,999	-9,6
165	1,999	-9,9
173	1,999	-9,6
182,5	2,000	-9,9
189	2,001	-9,9
195	2,001	-9,4
204	2,000	-9,0
214	2,001	-9,0
224	2,000	-9,2
233	2,000	-8,8
243	2,001	-9,0
251	2,001	-8,8
259	2,000	-8,4
267	2,001	-9,0
275	2,001	-8,8
280,5	2,000	-7,9
287	2,000	-8,1
294,5	2,000	-7,1
299,5	2,000	-7,9
307,5	2,000	-7,7
316	2,000	-7,9
325,5	2,000	-7,9
335	2,000	-7,9
344	2,000	-7,5
352,5	2,000	-7,7

FIGURA IV-5. Variação angular dos centros das linhas da estrutura fina para a temperatura de 142K.

FIGURA IV-6. Variação angular dos centros das linhas da estrutura fina a temperatura de 228K.

FIGURA IV-7. Variação angular dos centros das linhas da estrutura fina para a temperatura de 297K.

linhas com o ângulo θ é inteiramente determinada pelas equações de (II-58) a (II-62) para os termos que envolvem $\underline{D}$, mas não para os termos em $\underline{a}$, pois, não se conhece nenhuma relação entre o plano particular que θ é medido com os eixos cúbicos. Como o termo em $\underline{a}$ é pequeno comparado com $\underline{D}$, assumimos arbitrariamente para efeito de cálculo que este plano ^{passa} por um dos eixos cúbicos. Pode-se determinar exatamente o termo em $\underline{a}$ apenas para determinados ângulos, como por exemplo para $\theta=90^\circ$ pois neste caso $p=-1/4$.

Nas figuras (IV-5), (IV-6) e (IV-7) notamos que ocorre uma quase sobreposição dos centros das linhas para θ próximo de 55° , isto é coerente com a previsão teórica, pois para $\theta=54,74^\circ$ temos: $\cos^2\theta=1/3$ o que anula o termo em $\underline{D}$.

IV-5. ERROS ENVOLVIDOS NAS MEDIDAS E NOS RESULTADOS

Discutiremos primeiramente os erros envolvidos nas medidas realizadas e, posteriormente, mostraremos como estes erros propagam-se nos resultados obtidos.

IV-5.1. Erros envolvidos nas medidas

Antes de realizarmos nossas medidas, pudemos constatar que o campo magnético do ímã se encontrava calibrado. Esta verificação foi feita utilizando-se uma amostra de DPPH cujo fator espectroscópico g é bem conhecido.

O campo magnético é determinado por meio do espectro obtido em papel milimetrado, tal que, a menor divisão deste papel corresponde a 10G. Estimamos, portanto, que o erro cometido na determinação do valor do campo magnético é da ordem de 5G.

Quanto ao erro na frequência de micro-ondas, verificamos que é muito pequeno para influir nos resultados.

A temperatura que foi medida simultaneamente em um registrador e num eletrômetro por meio de um termopar encostado na amostra conta com um erro da ordem de 0,5° C.

Na orientação do cristal, podemos afirmar que o erro cometido não ultrapassa 1°.

IV-5.2. Erros envolvidos nos resultados

Os erros envolvidos nos parâmetros D, a, A e B dependem apenas de valores relativos do campo magnético, por isso, tais erros foram avaliados a partir de uma incerteza de 5G no valor do campo. Portanto, temos:

Parâmetro	Erro
D	2 G
a	1,5G
A	0,9G
B	0,9G

Quanto ao parâmetro g, aumentamos a precisão na determinação do campo magnético fazendo uma varredura minuciosa nas vizinhanças da linha central, sendo assim, estimamos que o erro cometido na sua determinação é da ordem de 0,001.

C A P Í T U L O V

DISCUSSÃO

Verificamos que os espectros apresentam uma separação total das linhas, tal separação pode ser observada graças à fraca interação de "exchange", existente entre os íons paramagnéticos de Mn^{2+} , devido ao efeito da diluição destes íons dentro do cristal matriz de $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Ao analisarmos os centros das linhas da estrutura fina (figura (IV-3)), observamos que os mesmos se afastam mutuamente à medida que a temperatura cresce, por causa do aumento no valor do parâmetro $\underline{D}$ (figura (IV-4)) para valores crescentes de temperatura. Observamos também que o centro da linha central da estrutura fina praticamente não apresentou variação com a temperatura (figura (IV-3)). Sendo esta linha que dá o valor do parâmetro $\underline{g}$ (vide secção (II-7.3)), isto significa que este parâmetro permanece constante com a variação de temperatura.

O parâmetro $\underline{D}$ cresce linearmente com a temperatura até 150K (figura (IV-4)), quando então aparece um "joelho" que se estende até 200K. A partir desta temperatura, $\underline{D}$ cresce linearmente com outra inclinação pelo menos até o maior valor registrado de temperatura (353K). O aparecimento do "joelho" caracteriza uma transição de fase. O $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ dopado com Ni^{2+} foi recentemente estudado pelo nosso grupo⁽¹⁾, e constatou-se o aparecimento da mesma anomalia no gráfico $\underline{D}$ versus $\underline{T}$ na faixa de temperatura que vai de 180K até 210K.

Sendo o parâmetro $\underline{D}$ responsável pela parte axial do campo cristalino, podemos afirmar que a dis-

torção causada por tal campo é pequena ($\underline{D} \ll 1 \text{ cm}^{-1}$), entretanto, a distorção é suficiente para a separação completa dos centros das linhas da estrutura fina, pois, o termo em $\underline{D}$ é o principal responsável pela separação das linhas da estrutura fina pelo fato de $\underline{a} \ll \underline{D}$.

Walsh⁽¹¹⁾ empregou RPE em cristais de fluorsilicato de níquel observando a mudança no parâmetro $\underline{D}$ com a temperatura para o Ni^{2+} . Ele idealizou um modelo de um íon cercado por seis dipolos elétricos formando um octaedro alongado na direção do eixo trigonal. A partir deste modelo concluiu que a variação do parâmetro $\underline{D}$ com a temperatura tem a forma:

$$\underline{D} = \underline{D}_0 \left[1 + \frac{h}{4\pi^2} \sum_i \frac{B_{ii}}{\nu_i} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu_i/kT} - 1} \right) \right] \quad (\text{V-1})$$

onde o parâmetro $\underline{D}_0$ é o valor de $\underline{D}$ na ausência de todas as vibrações, isto é, $\underline{D}_0$ é o "splitting" produzido por um modelo perfeitamente estático. As constantes ν_i são as frequências de vibração da rede. As constantes, $\underline{B}_{ij}$ e $\underline{\nu}_i$, dependem da forma geométrica da amostra.

O modelo de Walsh quando tomado à temperatura ambiente, ou seja, quando $kT > h\nu_i$, pode ser aproximado por uma equação envolvendo um termo constante e um termo linear em $\underline{T}$. Portanto a equação (V-1) pode ser escrita como:

$$\underline{D} \approx \underline{D}_0 (1 + \alpha \underline{T}) \quad (\text{V-2})$$

Ao analisar os resultados obtidos, ele assumiu que as contribuições ao parâmetro $\underline{D}$ se devem à distorção estática dos átomos situados na vizinhança do Ni^{2+} e ao mecanismo vibracional do cristal. Manoogian e Leclerc^(12,13) em estudos recentes sobre complexos magnéticos $\text{Cr}^{3+}6\text{H}_2\text{O}$ nas famílias dos cristais hidratados rela-

tam também um estudo onde as contribuições estática e vibracional, em gráficos de $\underline{D}$ versus $\underline{T}$.

Verificamos (figura (IV-4)) que os nossos resultados para a dependência do parâmetro $\underline{D}$ com a temperatura variam de forma linear acima de 200K. Aplicando para o nosso caso o modelo de Walsh, podemos igualar as equações (IV-2) e (V-2), desta igualdade obteremos: $D_0=149G$ e $\alpha=7,18 \times 10^{-4} K^{-1}$.

Para valores abaixo de $\underline{D}$ decresce ligeiramente até 150K, quando passa então a decrescer novamente de forma linear até o menor valor de temperatura alcançado pelo nosso equipamento (94K).

A variação angular dos centros das linhas da estrutura fina (figuras (IV-5), (IV-6) e (IV-7)) está em excelente acordo com a teoria apresentada (equações de (II-58) a (II-62)), verifica-se que a separação máxima das linhas ocorre para $\theta=0^\circ$, enquanto que, a mínima (ou quase sobreposição) das linhas ocorre para $\theta=54,7^\circ$, como era esperado teoricamente.

Por meio da variação angular pudemos confirmar que os parâmetros da estrutura fina $\underline{E}$ e $\underline{F}$, tomados como nulos no desenvolvimento teórico, não apresentam contribuição significativa, pois sem os mesmos verificamos que o modelo teórico concorda plenamente com os pontos obtidos experimentalmente. Sendo nulo o parâmetro $\underline{E}$ está confirmado que o nosso cristal apresenta uma distorção trigonal, e o eixo $\underline{c}$ identificado como a direção da distorção do campo cristalino.

Apresentamos na tabela (V-1) os nossos resultados encontrados para os parâmetros da Hamiltoniana de spin à temperatura ambiente, comparamos também com resultados de outros trabalhos. Os sinais dos parâmetros encontrados na tabela (V-1) são apenas relativos.

TABELA V-1

COMPOSTO	g	D(Gauss)	a(Gauss)	A(Gauss)	B(Gauss)	REFERÊNCIA
$\text{Mn}^{2+}:\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,000 $\pm 0,001$	180 ± 2	-7,7 $\pm 1,5$	97,9 $\pm 0,9$	97,0 $\pm 0,9$	o presente trabalho
$\text{Mn}^{2+}:\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,000(*) $\pm 0,001$	-192 ± 2	7,5 $\pm 1,5$	-103,1 $\pm 1,0$	-100,1 $\pm 1,0$	(6)
$\text{Mn}^{2+}:\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,999 $\pm 0,001$	127 ± 1	9,5 $\pm 1,0$	95,8 $\pm 0,3$	96,1 $\pm 0,3$	(14)
$\text{Mn}^{2+}:\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,001 $\pm 0,001$	47,8 $\pm 1,0$	6,7 $\pm 1,0$	-92,7 $\pm 1,0$	-93,9 $\pm 2,0$	(15)
$\text{Mn}^{2+}:\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,002 $\pm 0,001$	146,6 $\pm 1,0$	8,8 $\pm 1,0$	-91,8 $\pm 1,0$	-94,3 $\pm 2,0$	(16)

*T = 90K

Podemos observar (tabela (V-1)) que os valores do parâmetro g encontrados nos compostos, praticamente não apresentam variação. Para os parâmetros a, A e B podemos afirmar que apresentam pequena variação. Mas no caso do parâmetro D pode-se observar que os compostos apresentam valores distintos em cada cristal.

C O N C L U S Õ E S

Estudamos o $\text{Mn}^{2+}:\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ no intervalo de temperatura de 94K a 353K e concluimos que:

A Hamiltoniana de spin proposta é adequada para descrever os níveis de energia.

O parâmetro g é constante no intervalo de temperaturas pesquisadas com $g = 2,000 \pm 0,001$.

A variação linear de D com a temperatura, acima de 200K, está perfeitamente de acordo com as previsões do modelo de Walsh⁽¹¹⁾.

Os nossos resultados experimentais da variação angular estão em excelente acordo com a teoria.

O campo cristalino tem simetria trigonal em toda a faixa de temperatura pesquisada.

Confirmamos a existência de uma transição de fase a 181K, através da curva de D versus I que apresenta um "joelho".

B I B L I O G R A F I A

- 1) J.B.Domiciano, W.Sano, K.R.Juraitis e S.Isotani- J.Phys. Soc.Jpn.48, 1449(1980).
- 2) K.C.Moss, D.R.Russel e D.W.A.Sharp- Acta Cryst.14, 230(1961).
- 3) C.D.West- Z.Kristallogr.91A, 480(1935).
- 4) J.W.Orton- Eletron Paramagnetic Resonance, London Iliffe Books LTD(1968).
- 5) J.H.Van Vleck e W.G.Penney- Phil.Mag.17, 961(1934).
- 6) B.Bleaney e D.J.E.Ingram- Proc.Roy.Soc.A205, 336(1951).
- 7) H.Bethe- Ann.Phys.Lpz.3, 133(1929).
- 8) R.W.G.Wyckoff- Crystal Structures, Interscience Publishers, Inc., New York, 2^a ed., Vol.3(1965).
- 9) S.A.Al'tshuler e B.M.Kozyrev- Eletron Paramagnetic Resonance, Academic Press Inc.(1964).
- 10) A.Abragam e M.H.L.Pryce- Proc.Roy.Soc.(London)A205, 135(1951).
- 11) Jr.W.M.Walsh- Phys.Rev.114, 1473(1959).
- 12) A.Mannogian e A.Leclerc- J.Chem.Phys.63, 4450(1975).
- 13) A.Mannogian e A.Leclerc- J.Chem.Phys.63, 4456(1975).
- 14) I.J.Fritz e L.Yarmus- Phys.Rev.173, 445(1968).
- 15) R.Dayal, D.Ramachandra Rao e P.Venkateswarlu- J.Chem.

Phys.70, 2487(1979).

16) R.Dayal, D.Ramachandra Rao e P.Venkateswarlu- Can.J.
Phys.56, 1175(1978).