N.T. 752

JOÃO BAPTISTA DOMICIANO

SBI-FUSP

305M810T0752

CONTRIBUIÇÃO DA INTERAÇÃO SPIN-SPIN NO ESPECTRO DE RESSONÂNCIA
PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DE IONS Ni^{2+} DILUÍDOS EM CRISTAIS DE
FLUORBORATO DE ZINCO HEXAHIDRATADO

Tese apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
título de DOUTOR em Ciências.

Walter Luiz Domiciano

Walter Luiz

São Paulo
1985

Walter Luiz
Sua Regina Alek
Amândio Sainti/Is

538.364

D 669c

D

ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Domiciano, João Baptista

Contribuição da interação spin-spin no espectro de
ressonância paramagnética eletrônica de íons Ni^{2+} di-
luídos em cristais de fluorborato de zinco hexahidra-
tado. São Paulo, 1985.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Ins-
tituto de Física. Departamento de Física Experimental.
Área de Concentração: Física do Estado Sólido.

Unitermos: 1. Ressonância paramagnética eletrônica
2. Interação magnética; 3. Íons de níqueis; 4. Dilui-
ção magnética.

USP/IF/SBI - 35/85

Dedico este trabalho:

à Juliana, à Fernanda, ao Vítor, à Isabela

e

à Regina

esposa e companheira de todos os momentos, cuja de
dicação a nossos filhos e aos demais afazeres do
dia a dia permitiu o tempo necessário a tal
realização.

AGRADECIMENTOS

Desejamos, aqui, expressar os nossos agradecimentos a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial:

Ao Prof. Dr. Walter Sano, não só pela orientação constante e segura, mas também por sua amizade e dedicação que sempre tem contribuído para a nossa formação.

Ao Prof. José Alberto Ochi, pelos incentivos e pelas valiosíssimas discussões e sugestões, em especial sobre o Modelo de Pares.

Ao Prof. Dr. José Carlos Sartorelli, pela inestimável ajuda na época da coleta de dados, pelo suprimento de nitrogênio líquido e pelas discussões na parte inicial da teoria.

Aos Professores Eduardo Di Mauro, Américo Tsuneo Fujii e Clemêncio Teodoro Dotto pelas ajudas nas coletas de dados.

Ao Prof. Dr. Shigueo Watanabe pela cessão de equipamentos.

À Profa. Emante M. Juraitis, pelos empréstimos do micro-computador e da máquina de escrever.

Ao Prof. Dr. Klemensas Rimgaudas Juraitis e Prof. Marcos A. Silva por sugestões na parte da computação.

Aos amigos do Departamento de Física da UEL, pela cooperação.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) que, pelo convênio IPT-USP permitiram o uso do equipamento de RPE para coleta dos dados.

À equipe de criogenia do IFUSP, pelo fornecimento de nitrogênio.

À Alice Noriko Hocama e Celso Mattos pela datilografia.

À UEL (PICD) CAPES, FINEP e CNPq que contribuíram com recursos financeiros para a realização desta Tese.

RESUMO

Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica de Ni^{2+} diluídos em monocristais de $\text{Zn}(\text{FB}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram registrados na banda X, entre 77 e 300 K. Os cristais foram crescidos nas concentrações de Ni^{2+} , de 0,5; 0,8; 1,5; 3,9; 5; 15; 33; 53; 75; 78; 85; 88; 92; 98 e 100%.

Desenvolvemos um método de medida de concentração de Ni^{2+} , por espectrofotometria, para a determinação da concentração real, pois verificamos que nos cristais a proporção de Ni^{2+} é sempre maior que na solução utilizada para o crescimento.

Do espectro, obtivemos a largura da 2ª linha do níquel, " H_{z2} ", e verificamos que na região de temperaturas altas a largura de linha, para todas as concentrações, obedece à lei $\Delta H_{ms} = a + bT^2$. O primeiro termo varia com a concentração, por representar a contribuição da interação spin-spin e o termo bT^2 , que é a contribuição da relaxação spin-rede, mantém-se praticamente constante com a concentração, como era de se esperar.

As análises dos espectros indicaram que eles resultam da superposição de várias linhas e, para compreendermos as estruturas do espectro aplicamos, pela primeira vez, um modelo teórico que denominamos Modelo de Pares. Tal aplicação nos permitiu redeterminar, tanto os parâmetros da Hamiltoniana de Spin, D e g , quanto as larguras de linha das linhas componentes. Com a largura de linha das linhas componentes desta estrutura, pudemos

obter os parâmetros de interação spin-spin, a.

A aplicação do Modelo de Pares indica que a contribuição da interação spin-spin é de natureza basicamente dipolar.

A análise geral dos dados experimentais mostra que os resultados experimentais obtidos concordam com os modelos teóricos existentes.

ABSTRACT

Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectra of Ni^{2+} diluted in single crystals of $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were obtained in the X-band between 77 and 300 K. Samples were grown with Ni^{2+} concentrations of 0.5; 0.8; 1.5; 3.9; 5; 15; 33; 53; 75; 78; 85; 88; 92; 98 and 100%. These values were determined by an optical absorption method developed for the present work.

Analysis of the maximum slope line width of the second line (H_{z2}) has been shown that it obeys the $\Delta H = a + bT^2$ law. The a parameter which is associated with the spin-spin interaction changes with concentration while the coefficient of the quadratic term b which represents the spin-lattice relaxation contribution remains, practically, the same for all the specimens.

Careful analysis of thermal and concentration variations of the spectra indicated that they are formed by superposition of several lines. The structure of these lines was studied applying, for the first time, a theoretical model considering interacting pairs of magnetic ions. This model enabled us to determine the D and g spin Hamiltonian parameters, and the individual line width which gave the nature of the spin-spin interaction basically of dipolar origin.

Finally we concluded that our experimental results agree with available theoretical models.

ÍNDICE

	Página
. INTRODUÇÃO	01
. CAPÍTULO I - Estruturas Cristalinas	05
. CAPÍTULO II - Aspectos Teóricos	
II.1 - Campo Cristalino	08
II.2 - Hamiltoniana de Spin de íons Ni^{2+} sem interação	11
II.3 - Níveis de Energia de Spin	12
II.4 - Determinação dos Parâmetros D e g	17
II.5 - Probabilidade das Transições	19
II.6 - Hamiltoniana de Spin de íons Ni^{2+} , com interação magnética	20
II.7 - Método dos Momentos e Modelo de Ishiguro	24
II.8 - Aplicação do Modelo de Ishiguro nos nossos cristais	35
II.9 - Modelo de Pares	47
. CAPÍTULO III- Aspectos Experimentais	
III.1 - Preparação de Amostras	88
III.2 - Medidas das Concentrações de Ni das Amostras	89
III.3 - Características do Equipamentos ..	99
. CAPÍTULO IV - Procedimentos e Resultados Experimentais	
IV.1 - Medidas de RPE	110
IV.2 - Variação do Campo de Absorção em função da Temperatura e da Concen- tração de Ni	111
IV.3 - Comportamento da Largura de Linha com a Temperatura e Concentração .	129

IV.4 - Comportamento da Largura de Linha com a Temperatura e Concentração .	132
IV.5 - Discussão dos Resultados Experimen <u>t</u> ais de RPE	135
. CONCLUSOES	170
. REFERÊNCIAS	173

INTRODUÇÃO

A técnica da Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) tem sido largamente utilizada para ampliar os conhecimentos sobre os estados microscópicos de uma variedade de materiais que possuam íons paramagnéticos em suas estruturas. Dentre estes materiais, constituem ramo importante aqueles com íons de elementos de transição. A presença destes íons paramagnéticos possibilita os estudos de uma série de propriedades, não só dos próprios íons mas também da rede que os contém.

Uma experiência de RPE consiste basicamente na observação das transições entre níveis de energia cuja separação seja compatível com o quantum da microonda a ser absorvida. Atualmente, as aplicações desta técnica abrangem os estudos do campo cristalino, transição de fase, centros de cor, danos de radiação, radicais livres em materiais orgânicos, etc..

Dentre as publicações de RPE, relacionadas com íons de metais de transição, citamos Abragam & Bleaney ⁽¹⁾, Orton ⁽²⁾, Pake ⁽³⁾, etc..

O nosso trabalho consiste no estudo dos íons Ni^{2+} diluídos em cristais diamagnéticos de fluorborato de zinco hexahidratado, $(Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O)$, que passaremos a designar por FBZn, em concentrações variadas de Ni. O objetivo central é o estudo do espectro de RPE dos íons Ni^{2+} nos referidos cristais de concentrações variadas. A interação magnética contribui substancialmente

nas linhas de RPE. O efeito dessas interações que ocorre entre os íons vizinhos pode ser melhor compreendido pela diluição dos íons paramagnéticos, razão pela qual preparamos amostras com várias concentrações. A influência no espectro se faz sentir pelo alargamento das linhas ou pelo surgimento de linhas satélites.

Em trabalhos anteriores ^(4,5), tivemos oportunidade de iniciar os estudos das propriedades termodinâmicas deste tipo de cristal, numa concentração $\sim 3\%$, visando principalmente obter informações sobre a simetria do campo cristalino. Até então só existiam 2 trabalhos relacionados ^(6,7). O primeiro refere-se às medidas de raios X que determinaram os parâmetros de rede tanto do FBZn quanto do fluorborato de níquel hexahidratado, FBNi, à temperatura ambiente. O segundo é o estudo do espectro de RPE do sal concentrado, FBNi, entre 100 e 300K. Este e outros sais concentrados de Ni têm sido objeto de estudos do nosso grupo ⁽⁸⁾.

Além dos trabalhos acima, existem, na literatura, alguns outros que visaram estudar as interações entre íons paramagnéticos. Por exemplo, Van Vleck ⁽⁹⁾ (1948) propôs o método dos momentos para o estudo do alargamento de linhas, de forma particularizada para cristais cúbicos. Ishiguro et al ⁽¹⁰⁾ (1951) propôs um modelo para explicar a largura de linha do Fluorsilicato de Níquel concentrado, em termos das interações dipolar e de exchange, e as contribuições destas ao calor específico na temperatura do hélio líquido. Svare & Saidel ⁽¹¹⁾ (1964) estudaram o

deslocamento das linhas e suas larguras, à temperatura do hélio líquido. Al'tshuler et al⁽¹²⁾ (1965) estudaram, teórica e experimentalmente, o espectro de RPE de pares de Ni^{2+} , acoplados por interação de exchange. Tal estudo foi feito em cristais com Ni^{2+} diluídos em Fluorsilicato de zinco, e levou à determinação dos parâmetros de exchange entre 1ºs, 2ºs e 3ºs vizinhos. Gal-kin et al⁽¹³⁾ (1976) refizeram as experiências de Al'tshuler em condições diferentes: no hélio líquido e com a amostra submetida a pressão hidrostática. Este trabalho determinou novos valores para os parâmetros de exchange.

Crescemos uma série de cristais de $Ni:Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ em diversas concentrações de Ni, a partir de reagentes de alta pureza. Tivemos de preparar inclusive o ácido fluorbórico a partir do ácido fluorídrico e do ácido bórico, que resultaram num ácido muito mais puro do que o encontrado à venda. Medimos estas concentrações por uma técnica que desenvolvemos especialmente para este fim com base na absorção óptica.

Realizamos medidas de RPE na temperatura do N_2 líquido (77K) para 8 amostras: 0,5; 0,8; 1,5; 3,9; 5; 15; 33 e 53%. Posteriormente, obtivemos espectros com variação da temperatura desde 100K até 300K, com estas amostras e mais as de 75; 78; 85; 88; 92; 98 e 100%.

No capítulo I mostramos o modelo cristalográfico de nossos cristais, bem como os parâmetros de rede.

No capítulo II, apresentamos os aspectos teóricos, onde mostramos, de início o tratamento para o caso em que

os íons paramagnéticos são não interagentes (ou quase) e, depois, o tratamento para o caso dos íons interagentes.

No capítulo III apresentamos os aspectos experimentais, onde apresentamos o método de medida das concentrações de Ni nos cristais.

No capítulo IV apresentamos os resultados experimentais e, por último, as conclusões.

CAPITULO I

Estruturas Cristalinas

A primeira referência que se tem, com vistas à compreensão das estruturas do fluorborato de zinco e de níquel, é o trabalho de West⁽¹⁴⁾. Ele estudou a estrutura de uma série de percloratos hexahidratados de metais de transição, e concluiu que os fluorboratos correspondentes são isomorfos. Esta conclusão se confirmou, mais tarde, quando Moss e colaboradores⁽¹⁶⁾ mediram os parâmetros de rede do fluorborato de zinco hexahidratado (FBZn). Tal qual o sal de níquel (FBNi), este se forma numa estrutura pseudo-hexagonal (hexagonal com íons metálicos nos vértices e nos centros das faces). Esta estrutura corresponde, na classificação de Bravais, à estrutura ortorrômbica de corpo centrado (figura I-1). Os parâmetros de rede, medidos por Moss, para os 2 sais, são mostrados na tabela I-1, acompanhados dos parâmetros da estrutura ortorrômbica correspondente.

	a'	c'	a	b	c
Zn(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O	15,24	5,30	7,62	13,20	5,30
Ni(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O	15,32	5,16	7,66	13,27	5,16

Tabela (I-1) - Parâmetros de rede das estruturas pseudo-hexagonal (a', c') e ortorrômbica de corpo centrado (a, b, c), dados em Å. O parâmetro b é o mesmo para as duas estruturas.

A figura (I-1) mostra em (a) a projeção da rede sobre o plano da base e, em (b), uma vista lateral da mesma. Cada íon Zn^{2+} (ou Ni^{2+}) está no centro de um octaedro de águas, o qual por sua vez, situa-se no centro de um outro octaedro, de fluorboratos (BF_4). Na Figura (I-1-(c)) mostramos a rede ortorrômbica de corpo centrado em perspectiva que se obtém da estrutura pseudo-hexagonal quando se toma os átomos convenientemente. Vê-se que os 2 primeiros vizinhos situam-se à distância $c = 5,30 \text{ \AA}$; os 2 segundos vizinhos à distância $a = 7,62 \text{ \AA}$; e os 8 terceiros à distância $d = \frac{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}}{2} = 8,07 \text{ \AA}$

(a)

(b)

(c)

Figura (I-1) Estrutura Cristalina do $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

(a) Projeção sobre o plano da base

○ Zn ou Ni ● H_2O ● BF_4

(b) Vista Lateral

(c) Estrutura ortorrômbica de corpo centrado mostrando 1ºs, 2ºs e 3ºs vizinhos.

CAPITULO II

Aspectos Teóricos

Introdução

O estado fundamental do íon livre Ni^{2+} (configuração $3d^8$) é 3F_4 (15). Num cristal os íons Ni^{2+} estão sujeitos a campos elétricos e magnéticos dos íons vizinhos. As interações magnéticas são estudadas, no nosso caso, por meio de diluição do Ni^{2+} em cristais de fluorborato de zinco que é uma matriz não magnética. Variamos as taxas de diluição para aumentar ou diminuir as interações.

Vamos analisar teoricamente, a seguir:

(a) o caso em que os íons Ni^{2+} não têm interação magnética, aplicável numa situação de baixa diluição e,

(b) o caso com interação, aplicável nas situações em que as taxas de diluição de íons magnéticos são maiores.

II-1 - Campo Cristalino

No cristal de $\text{Ni}:\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ os íons Ni^{2+} substituem, aleatoriamente, uma parcela dos íons Zn^{2+} nas correspondentes posições de rede, ficando no centro de um octaedro

cujos vértices são ocupados por moléculas de água (figura I-1) . Estas moléculas de água são dipolos elétricos que dão o campo cristalino. Se este octaedro de águas fosse regular, o campo elétrico sobre o íon teria simetria cúbica. Este tipo de simetria remove a degenerescência orbital do nível fundamental do íon livre, em um singlete e 2 tripletos (2,3) . O singlete orbital é o estado com energia mais baixa, sendo que a energia do 1º nível acima, o tripleto orbital, está a cerca de 10^4 cm^{-1} acima (figura II-1). Cada um dos níveis orbitais tem degenerescência tripla devida ao spin ($S = 1$).

Se o octaedro de águas é distorcido, como ocorre nos nossos cristais, o campo elétrico sobre o íon Ni^{2+} passará a ter simetria mais baixa: trigonal, tetragonal ou rômbica. Um campo cristalino trigonal ou tetragonal, juntamente com a interação spin-órbita, consegue remover a degenerescência de spin do singlete orbital, resultando num singlete e num duplete de spin. A diferença de energia entre o singlete e o duplete de spin, a campo magnético zero, é definida como sendo o parâmetro de estrutura fina, D.

As populações dos diversos níveis de energia mostrados na fig. (II-1) são determinadas pela função distribuição de Boltzmann. À temperatura ambiente, $KT \sim 200 \text{ cm}^{-1}$, somente o singlete orbital é populado, pois a separação entre este e o tripleto orbital mais próximo é muito maior que KT . Assim, somente o grupo de 3 níveis do estado fundamental, com separação de alguns cm^{-1} , é envolvido nos nossos cálculos. Quando

as medidas são feitas em baixas temperaturas, como é o caso da maioria das nossas medidas, temos ainda mais segurança em ignorar os níveis superiores.

Figura (II-1) Níveis de energia do íon Ni^{2+} em campo cristalino intermediário, e $D < 0$

- (a) livre, ou seja, na ausência de campos elétrico e magnético;
- (b) sujeito a um campo cristalino cúbico
- (c) sujeito a um campo cúbico, com uma componente trigonal;
- (d) campo de distorção trigonal mais interação spin-órbita.

II-2 - Hamiltoniana de Spin de íons Ni^{2+} sem interação

A Hamiltoniana que leva em conta apenas o estado fundamental, é a que se chama Hamiltoniana de spin. Ela foi introduzida em 1940, por Van Vleck ^(9), e aperfeiçoada por Pryce ^(16) e Abragam e Pryce ^(17). Todas as grandezas, na Hamiltoniana de spin ficam escritas em termos do operador de spin efetivo $\tilde{S}$. Isto se faz da seguinte maneira: associa-se uma degenerescência de estado fundamental igual a $(2S + 1)$. Assim, se o estado fundamental tem uma degenerescência n , define-se o spin efetivo $\tilde{S}$ por $2\tilde{S} + 1 = n$. A cada um dos n níveis corresponderá um número quântico $M_S = \tilde{S}, \tilde{S} - 1, \dots, 0, \dots, -\tilde{S} + 1, -\tilde{S}$, e os operadores efetivos são $\tilde{S}_z, \tilde{S}_y, \tilde{S}_x$, etc.. Para o caso do Ni^{2+} , temos $\tilde{S} \equiv S = 1$ e $M_S = +1, 0, -1$. A grande vantagem do uso da Hamiltoniana de spin é que os resultados experimentais podem ser interpretados em termos de um reduzido número de parâmetros. Nos cristais de $\text{Ni}:\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, os espectros de RPE podem ser interpretados com o uso de apenas 2 parâmetros: o fator g e a constante D de estrutura fina.

Considerando a aplicação de um campo magnético externo, $\vec{H}$, a Hamiltoniana de spin tradicionalmente usada para descrever o comportamento dos níveis de energia de spin dos íons Ni^{2+} é ^(1):

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \beta \vec{H} \cdot \vec{L} + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (\text{II-1})$$

onde:

$\vec{g}$ = parâmetro do efeito Zeeman; é um tensor com valores principais g_x, g_y, g_z , que, no caso de haver distorção axial do campo cristalino, assumem os valores:

$$g_z = g_{\parallel} \quad \text{e} \quad g_x = g_y = g_{\perp};$$

β = magneton de Bohr = $0,046686 \text{ cm}^{-1}/\text{KG}$;

λ = fator de acoplamento spin-órbita;

$\vec{H}$ = campo magnético externo.

A aplicação do método das perturbações, em 1ª e 2ª ordens, à Hamiltoniana (II-1) leva a:

$$\mathcal{H} = \beta [g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + g_{\parallel} H_z S_z] + D [S_z^2 - (1/3) S(S+1)] \quad (\text{II-2})$$

onde já particularizamos para o caso de nossos cristais, onde o campo cristalino tem simetria trigonal. O parâmetro D contém o parâmetro da interação spin-órbita e serve para caracterizar a distorção do campo cristalino.

II-3 - Níveis de Energia de Spin

Os níveis de energia são determinados através de uma matriz com elementos do tipo $\langle M_{sj} | \mathcal{H} | M_{sk} \rangle$, resolvendo-se a equação secular correspondente.

Escolhendo a direção Z como eixo de quantização, teremos:

$$\langle M_{sj} | S_z | M_{sk} \rangle = M_{sk} \delta_{jk} \quad (\text{II-3})$$

$$\langle M_{sj} | S_+ | M_{sk} \rangle = [S(S+1) - M_{sk}(M_{sk}+1)]^{1/2} \delta_{j, k+1} \quad (\text{II-4})$$

$$\langle M_{sj} | S_- | M_{sk} \rangle = [S(S+1) - M_{sk}(M_{sk}-1)]^{1/2} \delta_{j, k-1} \quad (\text{II-5})$$

com

$$S_+ = S_x + iS_y$$

$$S_- = S_x - iS_y$$

Considerando o campo magnético aplicado numa direção qualquer ($\vec{H} = H(\ell, m, n)$ onde ℓ, m, n são os cossenos diretores de $\vec{H}$ em relação aos eixos x, y, z), e resolvendo o determinante obtém-se a equação secular.

$$\xi^3 - 2D\xi^2 - \xi[G_{\parallel}^2 n^2 + G_{\perp}^2(\ell^2 + m^2) - D^2] + G_{\perp}^2 D[\ell^2 + m^2] = 0 \quad (\text{II-6})$$

onde fizemos

$$\xi = (2/3)D + \epsilon \quad (\text{II-7})$$

$$G_{\parallel} = g_{\parallel} \beta H \quad (\text{II-8})$$

$$G_{\perp} = g_{\perp} \beta H \quad (\text{II-9})$$

A equação secular acima apresenta soluções analíticas simples quando o campo $\vec{H}$ tem uma das direções x, y , ou z . Para o caso de campo cristalino com simetria trigo -

nal, as direções x e y são equivalentes. Os níveis de energia de spin, bem como seus respectivos auto-estados podem ser escritos $(2,3,4)$:

$$\vec{H} // Z$$

Autovalores da energia

Autovetores de spin

$$\epsilon_- = (1/3)D - G_{//}$$

$$|\Psi_- \rangle = |-1\rangle \quad (\text{II-10-a})$$

$$\epsilon_0 = (-2/3)D$$

$$|\Psi_0 \rangle = |0\rangle \quad (\text{II-10-b})$$

$$\epsilon_+ = (1/3)D + G_{//}$$

$$|\Psi_+ \rangle = |+1\rangle \quad (\text{II-10-c})$$

$$\vec{H} \perp Z$$

$$\epsilon_1 = (-1/6)D - (1/2)D[1 + 4\sigma^2]^{1/2}$$

$$|\Psi_1 \rangle = a_- \{ |+1\rangle \pm |-1\rangle \} + b_- |0\rangle$$

(II-11-a)

$$\epsilon_2 = (1/3)D$$

$$|\Psi_2 \rangle = a_0 \{ |+1\rangle \pm |-1\rangle \}$$

(II-11-b)

$$\epsilon_3 = (-1/6)D + (1/2)D[1 + 4\sigma^2]^{1/2}$$

$$|\Psi_3 \rangle = a_+ \{ |+1\rangle \pm |-1\rangle \} + b_+ |0\rangle$$

(II-11-c)

onde os coeficientes a_- , a_0 , a_+ , b_- e b_+ estão relacionados com o campo H e com D , através da relação $\text{tg } 2\gamma = \frac{2G_{\perp}}{|D|}$.

Estes níveis de energia de spin, bem como as transições possíveis, estão representados nas figuras (II-2) e (II-3) para os 2 casos apresentados por nossos cristais: (a) $|D| > h\nu$ e (b) $|D| < h\nu$. Para comparação, apresentamos em (II-2-(c)) os níveis de energia se a simetria fosse cúbica.

Figura (II-3) Esquema dos níveis de energia para H_{12} ; $D < 0$. Em (a) $|D| > h\nu$, e ocorre apenas uma transição quando o campo assume o valor H_{11} ; em (b) $|D| < h\nu$, e ocorrem 2 transições. A probabilidade da 3ª transição (marcada com linha tracejada) é muito pequena.

II-4 - Determinação dos Parâmetros D e g

As transições possíveis entre os estados de spin das equações (II-10), que são estados puros, (figura II-2), obedecem à condição $|\epsilon_k - \epsilon_j| = h\nu$ e à regra de seleção $\Delta M_s = \pm 1$. Assim, a regra de seleção proíbe a transição $|-1\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$, embora ela seja energeticamente possível. Por outro lado, os estados de spin das equações (II-11), figura (II-3), não são estados puros, mas sim uma combinação linear deles, e as transições entre estes estados obedecem à condição $|\epsilon_i - \epsilon_l| = h\nu$.

Vamos, agora, determinar os campos magnéticos nos quais ocorrem as transições mostradas nas figuras (II-2) e (II-3). Fazendo $|\epsilon_k - \epsilon_j| = h\nu$ entre os níveis de energia das equações (II-10) ou $|\epsilon_i - \epsilon_l| = h\nu$ entre os níveis das equações (II-11), chegamos aos valores de campo magnético agrupados abaixo.

D	$\vec{H}$	Transição	Valor do campo Magnético	equação
$ D > h\nu$	$\vec{H} // Z$	$+ \rightarrow 0$	$H_{z1} = \frac{1}{g_{\parallel \beta}} [D - h\nu]$	(II-12)
		$0 \rightarrow +$	$H_{z2} = \frac{1}{g_{\parallel \beta}} [D + h\nu]$	(II-13)
	$\vec{H} \perp Z$	$3 \rightarrow 2$	$H_{\perp 1} = \frac{1}{g_{\perp \beta}} [(D + h\nu) h\nu]^{1/2}$	(II-14)

$ D > h\nu$	$H//Z$	$- \rightarrow 0$	$H_{z1} = \frac{1}{g_{\parallel\beta}} [h\nu - D]$	(II-15)
		$0 \rightarrow +$	$H_{z2} = \frac{1}{g_{\parallel\beta}} [h\nu + D]$	(II-16)
	$\vec{H} \perp Z$	$3 \rightarrow 2$	$H_{\perp 1} = \frac{1}{g_{\perp\beta}} [(D + h\nu)h\nu]^{1/2}$	(II-17)
		$2 \rightarrow 1$	$H_{\perp 2} = \frac{1}{g_{\perp\beta}} [(h\nu - D)h\nu]^{1/2}$	(II-18)

A determinação dos parâmetros D , $g_{\parallel}$ e $g_{\perp}$ em função dos campos magnéticos de absorção é imediata. Para $|D| > h\nu$ combinamos as equações (II-12) a (II-14), e para $|D| < h\nu$ podemos combinar as 3 últimas equações (II-16) a (II-18). Os resultados estão agrupados abaixo:

$ D > h\nu$	$ D = \left(\frac{H_{z2} + H_{z1}}{H_{z2} - H_{z1}} \right) h\nu$	(II-19)
	$g_{\parallel} = \frac{2h\nu}{\beta} \left(\frac{1}{H_{z2} - H_{z1}} \right)$	(II-20)
	$g_{\perp} = \frac{h\nu}{H_{\perp 1}} \left(\frac{2H_{z2}}{H_{z2} - H_{z1}} \right)^{1/2}$	(II-21)
$ D < h\nu$	$ D = \left(\frac{H_{z2} - H_{z1}}{H_{z2} + H_{z1}} \right) h\nu$	(II-22)
	$g_{\parallel} = \frac{2h\nu}{\beta} \left(\frac{1}{H_{z2} + H_{z1}} \right)$	(II-23)
	$g_{\perp} = \frac{h\nu}{\beta H_{\perp 1}} \left(\frac{2H_{z2}}{H_{z2} + H_{z1}} \right)^{1/2}$	(II-24)

II-5 - Probabilidade das Transições

As transições indicadas por linhas tracejadas nas figuras (II-2) e (II-3), embora satisfaçam à condição $|\epsilon_j - \epsilon_i| = h\nu$, são transições com probabilidades muito baixas.

A probabilidade de transição por unidade de tempo (2,3) é dada por:

$$W_{ij} = \frac{g(\nu)}{\hbar^2} |\langle \psi_j | \mathcal{H}'(t) | \psi_i \rangle|^2 \delta(\omega_{ij} - \omega) \quad (\text{II-25})$$

com $\epsilon_j > \epsilon_i$ e onde $g(\nu)$ é uma função forma de linha, normalizada tal que $\int_0^\infty g(\nu) d\nu = 1$; $\mathcal{H}'(t)$ é a Hamiltoniana de perturbação dependente do tempo. Esta perturbação provém da microonda, cujo campo magnético $\vec{H}(t)$ tem amplitude $H_m \ll H$ e é linearmente polarizado num plano perpendicular a $\vec{H}$. Podemos escrever:

$$\mathcal{H}'(t) = \mathcal{H}' \cos \omega t = \beta \vec{H}_m \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \cos \omega t \quad (\text{II-26})$$

onde $\vec{H}_m \cos \omega t = \vec{H}_1(t)$; ω é a frequência da microonda e $|\psi_i\rangle$ e $|\psi_j\rangle$ são os autoestados da Hamiltoniana de spin, a qual é independente do tempo.

Substituindo, temos que:

$$W_{ij} = \frac{g(\nu) \beta^2}{\hbar^2} |\langle \psi_j | \vec{H}_m \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} | \psi_i \rangle|^2 \delta(\omega_{ij} - \omega) \quad (\text{II-27})$$

Como os autoestados de spin dependem fortemente da direção de $\vec{H}$ (figuras II-2 e II-3), é lógico esperar

que também a probabilidade de transição dependa da direção de $\vec{H}$. Como a intensidade das linhas de RPE é proporcional à probabilidade de transição, pode ocorrer que certas linhas não apareçam em algumas direções de $\vec{H}$, dependendo da sensibilidade do espectrômetro. Por outro lado, algumas transições proibidas podem ser observadas experimentalmente, devido a fatores não considerados na equação (II-25) (18). Por exemplo, as transições proibidas marcadas nas figuras (II-2(b)) e (II-3-(b)) aparecem nitidamente em nossos espectros como será descrito mais adiante.

II-6 - Hamiltoniana de Spin de íons Ni^{2+} com interação magnética

Por menor que seja a taxa de diluição magnética, sempre ocorrerão interações entre os íons paramagnéticos, pois sempre é possível a existência de íons próximos entre si. Assim, um tratamento mais realista deve incluir as interações magnéticas entre os íons. Para chegarmos à Hamiltoniana de um sistema com N íons interagentes podemos, para simplificar a notação, partir da Hamiltoniana de um par de íons.

Podemos escrever esta Hamiltoniana de um par de íons Ni^{2+} , acoplados por exchange isotrópico J , e com interação dipolar, como segue (3,12):

$$\mathcal{H}_p = \underbrace{\beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot (\vec{S}_j + \vec{S}_k)}_{\text{I Zeeman}} + \underbrace{D(S_{sj}^2 + S_{zk}^2)}_{\text{II}} + \underbrace{\tilde{A}_{jk} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k}_{\text{III exchange}}$$

$$+ \frac{g^2 \beta^2}{r_{jk}^3} \left[\underbrace{\vec{S}_j \cdot \vec{S}_k}_{\text{IV}} - 3 \underbrace{(\hat{r}_{jk} \cdot \vec{S}_j)(\hat{r}_{jk} \cdot \vec{S}_k)}_{\text{V}} \right] \quad (\text{II-28})$$

dipolar

Para nossos propósitos é vantajoso o uso de um sistema de eixos no qual a componente $\underline{z}$ do spin é diagonal. Assim, definimos os cossenos diretores de $\vec{r}_{jk}$ como sendo $\alpha_{jk}, \beta_{jk}, \gamma_{jk}$, onde γ_{jk} é o cosseno do ângulo θ_{jk} entre $\vec{r}_{jk}$ e o campo externo aplicado. Esta definição é vantajosa porque na situação de maior interesse, em que $\vec{H} // \vec{c}$, teremos $\alpha_{jk}, \beta_{jk}, \gamma_{jk}$ coincidentes com os cossenos diretores de $\vec{r}_{jk}$ em relação aos eixos cristalinos $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. Com esta definição o termo I (interação Zeeman) se escreve:

$$(I) = g_{\parallel} \beta H (S_{zj} + S_{zk}) \quad , \quad (\text{II-29})$$

e os produtos escalares do tipo $\hat{r}_{jk} \cdot \vec{S}_j$ terão a forma:

$$\alpha_{jk} S_{xj} + \beta_{jk} S_{yj} + \gamma_{jk} S_{zj} \cdot$$

Vamos desenvolver o 2º termo da interação dipolar:

$$(V) = -3[(\alpha_{jk} S_{xj} + \beta_{jk} S_{yj} + \gamma_{jk} S_{zj}) \cdot (\alpha_{jk} S_{xk} + \beta_{jk} S_{yk} + \gamma_{jk} S_{zk})]$$

$$(V) = -3\gamma_{jk}^2 S_{zj} S_{zk} - 3(\alpha_{jk}^2 S_{xj} S_{xk} + \beta_{jk}^2 S_{yj} S_{yk}) +$$

$$\begin{aligned}
& - 3[\alpha_{jk}^{\beta} S_{xj} S_{yk} + \alpha_{jk}^{\gamma} S_{xj} S_{zk} + \beta_{jk}^{\alpha} S_{yj} S_{xk} + \\
& + \beta_{jk}^{\gamma} S_{yj} S_{zk} + \gamma_{jk}^{\alpha} S_{zj} S_{xk} + \gamma_{jk}^{\beta} S_{zj} S_{yk}]
\end{aligned}$$

Escrevendo os operadores S_x e S_y em termos de S_+ e S_- e organizando as parcelas, teremos:

$$\begin{aligned}
(V) = & - 3\gamma_{jk}^2 S_{zj} S_{zk} - (3/4)(\alpha_{jk}^2 + \beta_{jk}^2)(S_{j+} S_{k-} + S_{j-} S_{k+}) + \\
& + \left[-(3/4)(\alpha_{jk}^2 - \beta_{jk}^2)(S_{j+} S_{k+} + S_{j-} S_{k-}) + \right. \\
& + (3/2)i\alpha_{jk}^{\beta} S_{j+} S_{k+} - S_{j-} S_{k-} + \\
& - (3/2)\gamma_{jk}(\alpha_{jk} - i\beta_{jk})(S_{j+} S_{zk} + S_{zj} S_{k+}) + \\
& \left. - (3/2)\gamma_{jk}(\alpha_{jk} + i\beta_{jk})(S_{j-} S_{zk} + S_{zj} S_{k-}) \right] \quad (II-30)
\end{aligned}$$

Levando os resultados (II-29) e (II-30) na (II-28) teremos:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_p = & g_{\beta} H(S_{zj} + S_{zk}) + D(S_{zj}^2 + S_{zk}^2) + \tilde{A}_{jk} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k + \\
& + \frac{g_{\beta}^2}{r_{jk}^3} \{ \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k - 3\gamma_{jk}^2 S_{zj} S_{zk} - (3/4)(\alpha_{jk}^2 + \beta_{jk}^2)(S_{j+} S_{k-} + S_{j-} S_{k+}) + \\
& + \left[-(3/4)(\alpha_{jk}^2 - \beta_{jk}^2)(S_{j+} S_{k+} + S_{j-} S_{k-}) + (3/2)i\alpha_{jk}^{\beta} S_{j+} S_{k+} - S_{j-} S_{k-} \right] +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -(3/2) \gamma_{jk} (\alpha_{jk} - i \beta_{jk}) (S_{j+} S_{zk} + S_{zj} S_{k+}) + \\
& -(3/2) \gamma_{jk} (\alpha_{jk} + i \beta_{jk}) (S_{j-} S_{zk} + S_{zj} S_{k-}) \Big] \Big\}
\end{aligned}$$

(II-31)

A Hamiltoniana de um sistema com N íons

se escreve:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} = & g_{\beta H} \sum_j S_{zj} + D \sum_j S_j^2 + \sum_{k>j} \tilde{A}_{jk} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k + \\
& + \sum_{k>j} \left[(g_{\beta}^2 \beta^2) / (r_{jk}^3) \right] \left\{ \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k - 3 \gamma_{jk}^2 S_{zj} S_{zk} + \right. \\
& - (3/4) (\alpha_{jk}^2 + \beta_{jk}^2) (S_{j+} S_{k-} + S_{j-} S_{k+}) + \\
& \left[- (3/4) (\alpha_{jk}^2 - \beta_{jk}^2) (S_{j+} S_{k+} + S_{j-} S_{k-}) + \right. \\
& + (3/2) i \alpha_{jk} \beta_{jk} (S_{j+} S_{k+} - S_{j-} S_{k-}) + \\
& - (3/2) \gamma_{jk} (\alpha_{jk} - i \beta_{jk}) (S_{j+} S_{zk} + S_{zj} S_{k+}) + \\
& \left. \left. - (3/2) \gamma_{jk} (\alpha_{jk} + i \beta_{jk}) (S_{j-} S_{zk} + S_{zj} S_{k-}) \right] \right\}
\end{aligned}$$

(II-32)

Esta Hamiltoniana é semelhante àquela proposta por Van Vleck⁽⁹⁾, exceto que aquela, por se referir a campo cristalino cúbico, não apresenta o termo em D .

Esta última equação será analisada mais adiante.

II-7 - Método dos Momentos e Modelo de Ishiguro

O alargamento das linhas de RPE é consequência do alargamento dos níveis de energia de spin, o qual, por sua vez, é o resultado das interações entre os íons paramagnéticos, e entre estes e os outros constituintes da rede cristalina. Dois mecanismos de alargamento são a relaxação spin-rede e a interação spin-spin.

A relaxação spin-rede consiste na troca de energia entre o sistema de spin e a rede. A contribuição à largura de linha dada pela relação spin-rede depende fortemente da temperatura, do processo de transferência de energia e do fato de o íon ser ou não de Kramers, sendo que, para nós, no intervalo de temperaturas de nossas medidas, esta contribuição tem uma dependência simples com a temperatura, como consequência de um processo de relaxação do tipo Raman de 2 fônons⁽¹⁾, dominante em temperaturas $T \gg \theta_D$.

O alargamento devido à interação spin-spin é suposto independar da temperatura na faixa das nossas medidas, com o que se torna possível separar este alargamento do espectro

experimental.

Para desenvolver uma teoria realista das larguras de linha, é necessário tratar o problema da interação de um grande número de íons interagentes. Van Vleck, 1948, (9), resolveu, essencialmente, tal problema, para o caso simples de cristal cúbico concentrado, pelo método dos momentos. Ishiguro et al, 1951, (10), utilizou o método dos momentos introduzindo o parâmetro de distorção D para calcular o valor do parâmetro de exchange do Fluorsilicato de Níquel.

Vamos analisar este método e realizar uma adaptação para o caso de cristais diluídos.

Consideramos a Hamiltoniana de Van Vleck, de N íons interagentes que é a (II-32) com $D = 0$. Os autovalores da energia desta Hamiltoniana são E_M e os correspondentes autotestados são $|M\rangle$. A ressonância magnética próxima de $\omega_0 = (g\beta H_0/\hbar)$ é considerada como um envelope de linhas finas, cada uma das quais correspondendo a uma transição, entre um estado $|M\rangle$ e um estado $|M'\rangle$. Como foi visto na seção (II-5), a intensidade de cada uma destas linhas, para $\vec{H}_1$ normal a $\vec{H}$, é proporcional a $|\langle M' | S_x | M \rangle|^2$.

A frequência de ressonância quadrática média é definida como uma média ponderada de $\omega_{MM'}^2$, onde os pesos são as intensidades de cada transição.

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{\sum_{MM'} \omega_{MM'}^2 |\langle M' | S_x | M \rangle|^2}{\sum_{MM'} |\langle M' | S_x | M \rangle|^2} \quad (\text{II-33})$$

onde $\omega_{MM'} \equiv (E_M - E_{M'})/\hbar$ e onde usamos a aproximação $g\beta H_0 \ll KT$ para igualar à unidade o fator exponencial de Boltzmann que aparece na intensidade.

Uma forma equivalente de escrever a (II-33) consiste em substituir a $\Sigma_{MM'}$ por uma integral de uma função forma de linha $f(\omega)$. Neste caso, para uma ordem genérica n ⁽¹⁹⁾, temos:

$$\langle \omega^n \rangle = \frac{\int_0^\infty \omega^n f(\omega) d\omega}{\int_0^\infty f(\omega) d\omega} \quad (\text{II-33-a})$$

e

$$\langle (\Delta\omega)^n \rangle = \frac{\int_0^\infty (\omega - \langle \omega \rangle)^n f(\omega) d\omega}{\int_0^\infty f(\omega) d\omega} \quad (\text{II-34})$$

onde a função forma de linha $f(\omega)$ pode ser definida como:

$$f(\omega) \propto \Sigma_{MM'} |\langle M' | S_x | M \rangle|^2 \delta(E_M - E_{M'} - \hbar\omega) \quad (\text{II-35})$$

A expressão (II-33-a) corresponde, para $n = 1$, ao centro da linha principal, para o caso de campo cúbico ($D = 0$). Temos:

$$\langle \omega \rangle^2 \equiv \omega_0^2 = \frac{g_H^2 \beta^2 H_0^2}{\hbar^2} \quad (\text{II-36})$$

A expressão (II-34) é o momento de ordem n ; a função $f(\omega)$ é, usualmente, ímpar e, então, são nulos os momentos de ordem ímpar. O momento de ordem 2 ou segundo momento é o que nos apresenta interesse, pois corresponde à largura de linha, como vere-

mos a seguir:

$$\begin{aligned}
 \langle (\Delta\omega)^2 \rangle &= \langle (\omega - \langle \omega \rangle)^2 \rangle = \langle \omega^2 - 2\omega\langle \omega \rangle + \langle \omega \rangle^2 \rangle = \\
 &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\omega^2 - 2\omega\langle \omega \rangle + \langle \omega \rangle^2) f(\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) d\omega} \\
 &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 f(\omega) d\omega - 2\int_{-\infty}^{\infty} \omega \langle \omega \rangle f(\omega) d\omega + \int_{-\infty}^{\infty} \langle \omega \rangle^2 f(\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) d\omega} = \\
 &= \langle \omega^2 \rangle - 2\langle \omega \rangle^2 + \langle \omega \rangle^2 = \langle \omega^2 \rangle - \langle \omega \rangle^2
 \end{aligned}$$

Em vista da (II-36), fica:

$$\langle (\Delta\omega)^2 \rangle = \langle \omega^2 \rangle - \omega_0^2 \quad (\text{II-37})$$

Então a (II-37) representa a largura de linha quadrática média, ou 2º momento, da linha principal em $\omega_0 = \frac{g\beta H_0}{\hbar}$. Em outras palavras, $\langle (\Delta\omega)^2 \rangle$ representa o desvio quadrático médio da frequência de ressonância, ou seja, a largura de linha, em termos de frequência.

Podemos, então, achar o 2º momento a partir dos cálculos de $\langle \omega^2 \rangle$ e ω_0^2 . Vamos calcular $\langle \omega^2 \rangle$. A maneira mais prática é retomar a expressão (II-33). O denominador daquela expressão é claramente a soma diagonal de um produto de matrizes, ou seja, é o traço de uma matriz:

$$\sum_{MM'} |\langle M' | S_x | M \rangle|^2 = \sum_{MM'} \langle M | S_x | M' \rangle \langle M' | S_x | M \rangle =$$

$$= \sum_M \langle M | S_x^2 | M \rangle = \text{tr } S_x^2 \quad (\text{II-38})$$

O numerador da (II-33) é:

$$\begin{aligned} & \sum_{MM'} [(E_M - E_{M'})/\hbar]^2 |\langle M' | S_x | M \rangle|^2 = \\ &= \hbar^{-2} \sum_{MM'} [\langle M | \mathcal{H} | M \rangle - \langle M' | \mathcal{H} | M' \rangle]^2 \langle M | S_x | M' \rangle \langle M' | S_x | M \rangle = \\ &= \hbar^{-2} \sum_{MM'} [\langle M | \mathcal{H} | M \rangle \langle M | \mathcal{H} | M \rangle + \langle M' | \mathcal{H} | M' \rangle \langle M' | \mathcal{H} | M' \rangle + \\ & \quad - \langle M | \mathcal{H} | M \rangle \langle M' | \mathcal{H} | M' \rangle - \langle M' | \mathcal{H} | M' \rangle \langle M | \mathcal{H} | M \rangle] \langle M | S_x | M' \rangle \langle M' | S_x | M \rangle \\ &= \hbar^{-2} \sum_{MM'} [\langle M | \mathcal{H} | M \rangle \langle M | S_x | M' \rangle \langle M' | S_x | M \rangle \langle M | \mathcal{H} | M \rangle + \\ & \quad + \langle M | S_x | M' \rangle \langle M' | \mathcal{H} | M' \rangle \langle M' | \mathcal{H} | M' \rangle \langle M' | S_x | M \rangle + \\ & \quad - \langle M | \mathcal{H} | M \rangle \langle M | S_x | M' \rangle \langle M' | \mathcal{H} | M' \rangle \langle M' | S_x | M \rangle + \\ & \quad - \langle M | S_x | M' \rangle \langle M' | \mathcal{H} | M' \rangle \langle M' | S_x | M \rangle \langle M | \mathcal{H} | M \rangle] = \\ &= \hbar^{-2} \sum_M [\langle M | \mathcal{H} S_x^2 \mathcal{H} | M \rangle + \langle M | S_x \mathcal{H}^2 S_x | M \rangle - \langle M | \mathcal{H} S_x \mathcal{H} S_x | M \rangle + \\ & \quad - \langle M | S_x \mathcal{H} S_x \mathcal{H} | M \rangle] = -\hbar^{-2} \text{tr} [\mathcal{H} S_x \mathcal{H} S_x - S_x \mathcal{H}^2 S_x - \mathcal{H} S_x^2 \mathcal{H} + \\ & \quad + S_x \mathcal{H} S_x \mathcal{H}] = -\hbar^{-2} \text{tr} [\mathcal{H} S_x - S_x \mathcal{H}]^2 = -\hbar^{-2} \text{tr} [\mathcal{H}, S_x]^2 \end{aligned} \quad (\text{II-39})$$

Em vista da (II-38) e (II-39), a (II-33) fica:

$$\langle \omega^2 \rangle = - \frac{\text{tr} [\mathcal{H}, S_x]^2}{\hbar^2 \text{tr } S_x^2} \quad (\text{II-40})$$

e, então, o 2º momento, expressão (II-37), fica:

$$\langle (\Delta\omega)^2 \rangle = - \frac{\text{tr} [\mathcal{H}, S_X]^2}{\hbar^2 \text{tr} S_X^2} - \omega_0^2 \quad (\text{II-41})$$

Esta última expressão originou-se da consideração da Hamiltoniana de N íons interagentes num cristal com campo cristalino cúbico, que é o caso da Hamiltoniana proposta por Van Vleck. Ocorre então que todas as transições correspondentes a $\Delta M = 1$ coincidem em uma mesma frequência ω_0 (ou campo H_0 , conforme figura (II-2-c)). Por isso podemos escrever $\hbar^2 \langle \omega \rangle^2 = \hbar^2 \omega_0^2 = g_{\parallel}^2 \beta^2 H_0^2$, como fizemos em (II-36).

Para cristais em que o campo cristalino tem simetria inferior à cúbica, existe uma separação dos níveis a campo magnético zero (ou seja, $D \neq 0$) e a expressão (II-41) precisa ser reformulada. É isto que procuraremos mostrar no que segue. No caso de campo cristalino trigonal, por exemplo, a figura (II-2) mostra que ocorrem transições em torno de 2 campos magnéticos H_0 diferentes. Neste caso, a aplicação direta da (II-41) nos levaria a uma mistura das linhas $|1+\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ e $|0\rangle \leftrightarrow |1+\rangle$, pois a Hamiltoniana não seleciona uma das transições, visto que em ambas se tem $\Delta M = 1$. Portanto, para calcular o 2º momento das linhas de ressonância, devemos modificar o modelo de tal maneira que a Hamiltoniana selecione apenas uma das transições. Este foi o procedimento de Ishiguro et al (1951),⁽¹⁰⁾ que resultou no modelo que denominamos Modelo de Ishiguro.

No modelo de Ishiguro os autores seleciona-

ram, tal como fizera Van Vleck, apenas a parte semi-diagonal da Hamiltoniana total do sistema de N íons interagentes, em campo cristalino trigonal:

$$\begin{aligned}
 H_{\text{trunc}} = & g_{\beta}^H \sum_{j=1}^N S_{zj} + D \sum_{j=1}^N S_{zj}^2 + \sum_{k>j}^N \tilde{A}_{jk} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k + \\
 & + \sum_{k>j}^N \left[(g_{\beta}^2) / (r_{jk}^3) \right] \{ S_j \cdot S_k - 2 \gamma_{jk}^2 S_{zj} S_{zk} + \\
 & - (3/4) (\alpha_{jk}^2 + \beta_{jk}^2) (S_{j+} S_{k-} + S_{j-} S_{k+}) \} \quad (\text{II-42})
 \end{aligned}$$

ou seja, tomaram a (II-33) truncada, sem a parte entre colchetes. Vê-se que a (II-42) contém apenas os termos de interação que comutam com os termos da energia dos íons isolados (2 primeiros termos). Assim, os termos da interação podem ser diagonalizados simultaneamente com os termos da energia referida, de modo que esta seleção corresponde ao processo de perturbação de 1ª ordem.

Não é difícil mostrar que a parte entre chaves { }, acima, pode ser descrita como:

$$\left\{ \left(\frac{3}{2} \gamma_{jk}^2 - \frac{1}{2} \right) \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k - 3 \left(\frac{3}{2} \gamma_{jk}^2 - \frac{1}{2} \right) S_{zj} \cdot S_{zk} \right\} ,$$

com o que a (II-42) fica:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{\text{trunc}} = & g_{\beta} H \sum_{j=1}^N S_{zj} + D \sum_{j=1}^N S_{zj}^2 + \\
& + \sum_{k>j}^N \left\{ \tilde{A}_{jk} + \left[(g_{\beta}^2 \beta^2) / r_{jk}^3 \right] \left[(3/2) \gamma_{jk}^2 - (1/2) \right] \right\} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k + \\
& + \sum_{k>j}^N \left\{ -3 \left[(3/2) \gamma_{jk}^2 - (1/2) \right] \left[(g_{\beta}^2 \beta^2) / r_{jk}^3 \right] S_{zj} S_{zk} \right\}
\end{aligned}
\tag{II-43}$$

ou ainda:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{\text{trunc}} = & g_{\beta} H \sum_{j=1}^N S_{zj} + D \sum_{j=1}^N S_{zj}^2 + \\
& + \sum_{k>j}^N A_{jk} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k + \sum_{k>j}^N B_{jk} S_{zj} S_{zk}
\end{aligned}
\tag{II-44}$$

onde:

$$A_{jk} = \underbrace{\tilde{A}_{jk}}_{\text{termo re}} + \underbrace{g_{\beta}^2 \beta^2 r_{jk}^{-3} \left[(3/2) \gamma_{jk}^2 - (1/2) \right]}_{\text{termo relativo à}}
\tag{II-45}$$

relativo à contribuição dipolar
 contribuição
 de exchange

e

$$B_{jk} = -3 g_{\beta}^2 \beta^2 r_{jk}^{-3} \left[(3/2) \gamma_{jk}^2 - (1/2) \right]
\tag{II-46}$$

(coeficiente de origem puramente dipolar)

Visto que: $\vec{S}_j \cdot \vec{S}_k = S_{xj} S_{xk} + S_{yj} S_{yk} + S_{zj} S_{zk}$, a (II-44) fica:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{trunc}} = & \sum_{j=1}^N (g\beta H S_{zj} + DS_{zj}^2) + \sum_{k>j}^N (A_{jk} + B_{jk}) S_{zj} S_{zk} + \\ & + \sum_{k>j}^N A_{jk} (\overline{S_{xj} S_{xk}} + \overline{S_{yj} S_{yk}}) \end{aligned} \quad (\text{II-47})$$

onde as barras, sobre os operadores no último termo, indicam que os estados de spin total devem ser projetados nos estados $M = +1, 0$ e -1 , como segue:

$$\begin{aligned} \overline{S_{xj} S_{xk}} + \overline{S_{yj} S_{yk}} &= (1/2) (\overline{S_{+j} S_{-k}} + \overline{S_{-j} S_{+k}}) = \\ &= (1/2) (P_{0j} P_{-k} S_{+j} S_{-k} P_{-j} P_{0k} + P_{+j} P_{0k} S_{+j} S_{-k} P_{0j} P_{+k} + \\ &+ P_{0j} P_{+k} S_{-j} S_{+k} P_{+j} P_{0k} + P_{-j} P_{0k} S_{-j} S_{+k} P_{0j} P_{-k}) \end{aligned} \quad (\text{II-48})$$

onde P_{+i} , P_{0i} e P_{-i} são respectivamente os operadores de projeção correspondentes aos estados $M_i = +1, 0, -1$ do i -ésimo íon. Por exemplo, P_{+i} projeta o estado de spin total $|M\rangle = |m_1, m_2, \dots, m_i, \dots, m_N\rangle$ sobre o estado $|+1\rangle$ do íon i . A projeção deve-se ao fato de que os operadores S_{+i} e S_{-i} referem-se a cada íon individualmente, ou seja, atuam em estados de íons individuais. Como estamos trabalhando com uma Hamiltoniana de um sistema de N íons, e por conseguinte com estados de spin total $|M\rangle = |m_1, m_2, \dots, m_i, \dots, m_N\rangle$, deveremos projetar este estado to-

tal sobre os estados M_i (ou +1, ou 0, ou -1) dos íons individuais, pois com isto obtemos estados proporcionais aos estados M_i tais que sobre eles os operadores S_{+i} e S_{-i} poderão atuar.

Então, para finalizar a análise da Hamiltoniana, vamos escrevê-la, em sua forma final:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{\text{trunc}} = & \sum_{j=1}^N (g\beta H S_{zj} + D S_{zj}^2) + \sum_{k>j}^N (A_{jk} + B_{jk}) S_{zj} S_{zk} + \\
 & + (1/2) \sum_{k>j}^N A_{jk} [P_{oj} P_{-k} S_{+j} S_{-k} P_{-j} P_{ok} + P_{+j} P_{ok} S_{+j} S_{-k} P_{oj} P_{+k} + \\
 & + P_{oj} P_{+k} S_{-j} S_{+k} P_{+j} P_{ok} + P_{-j} P_{ok} S_{-j} S_{+k} P_{oj} P_{-k}]
 \end{aligned}
 \tag{II-49}$$

Esta é, então, a Hamiltoniana que seleciona uma das transições dentre $|+\rangle \longleftrightarrow |0\rangle$ e $|0\rangle \longleftrightarrow |+\rangle$. Esta última corresponde à 2ª linha do níquel, cujo 2º momento desejamos calcular. Para esta linha podemos escrever, em vista da (II-13) ou (II-16):

$$\hbar^2 \langle \omega \rangle^2 = (-|D| + g\beta H)^2 \tag{II-50}$$

Então a (II-41), reformulada para o caso de campo cristalino trigonal, fica:

$$\langle (\Delta\omega)^2 \rangle = - \frac{\text{tr}[\mathcal{H}_{\text{trunc}}, S_x]^2}{\hbar^2 \text{tr} S_x^2} - (-|D| + g\beta H)^2 \tag{II-51}$$

com a observação de que aqui o operador $\hat{S}_x$ deve ser escrito como:

$$\hat{S}_x = \sum_{i=1}^N (P_{+i} S_{xi} P_{oi} + P_{oi} S_{xi} P_{+i}) \quad (\text{II-52})$$

A (II-51) é, respeitada a (II-52), a fórmula para se calcular o 2º momento da linha H_{z2} (esquematizada na fig. (II-2), no Modelo de Ishiguro.

Os cálculos de $\text{tr} [\mathcal{H}_{\text{trunc}}, S_x]^2$ e $\text{tr} S_x^2$, que aparecem em (II-51) são extremamente trabalhosos, especialmente o primeiro. Os resultados, inclusive apresentados por Ishiguro et al (1951), (10) são:

$$\begin{aligned} -\text{tr} [\mathcal{H}_{\text{trunc}}, S_x]^2 &= (N/3)(2S + 1)^N \left\{ D^2 (1 + \xi)^2 + \right. \\ &\quad \left. + \sum_j \left[A_{jk}^2 + 5 [g_{\parallel}^4 \beta^4 / r_{jk}^6] \left[(3/2) \gamma_{jk}^2 - (1/2) \right]^2 \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{II-53})$$

$$(\text{com } \xi = \frac{g\beta H}{-|D|})$$

$$\text{e } \text{tr } S_x^2 = (N/3)(2S + 1)^N \quad (\text{II-54})$$

Então, para a transição $|0\rangle \longleftrightarrow |+\rangle$, a (II-51) fica:

$$g_{\parallel}^2 \beta^2 \Delta H^2 = \sum A_{jk}^2 + \sum (5/4) (g_{\parallel}^4 \beta^4 / r_{jk}^6) [3\gamma_{jk}^2 - 1]^2 \quad (\text{II-55})$$

Esta expressão representa o modelo de Ishiguro.

Comparando este resultado com aquele obtido por Van Vleck, vemos, de imediato, que a interação de exchange contribui para a largura de linha quando $D \neq 0$.

II-8 - Aplicação do Modelo de Ishiguro nos nossos cristais

As somatórias que aparecem em (II-55) podem, no caso de cristais concentrados, ser realizadas direta e facilmente, bastando conhecer a geometria da rede. Por exemplo, a contribuição de exchange, $\sum \tilde{A}_{jk}$, seria, para cristais de $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

$$2J_1^2 + 2J_2^2 + 8J_3^2 \quad (\text{II-56})$$

visto que existem 2 primeiros, 2 segundos e 8 terceiros vizinhos Ni^{2+} (onde J_1 , J_2 e J_3 são os parâmetros de exchange).

Nos caso de cristais diluídos (íons Ni^{2+} diluídos na rede diamagnética $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), a existência de vizinhos Ni^{2+} deve ser tratada em termos de probabilidade e os coeficientes de J_1^2 , J_2^2 e J_3^2 na (II-56), ou os coeficientes do termo dipolar da (II-55), devem conter esta probabilidade que é, por sua vez, função da concentração c de Ni^{2+} na amostra. Griffiths et al (20) analisaram as probabilidades de ocupação dos pontos de rede pelos íons paramagnéticos Ir, em 2 cristais fcc, diluídos, $(\text{NH}_4)_2 [\text{Ir}, \text{PtCl}_6]$ e $\text{K}_2 [\text{Ir}, \text{PtCl}_6]$. Os íons estão distribuídos aleatoriamente nos pontos da rede, substituindo os íons diamagnéticos Pt. A probabilidade de um ponto particular da rede estar ocupado por Ir, quando nenhum dos 12 primeiros vizinhos é Ir, é $P_{\text{isol}} = c(1-c)^{12}$ ou seja, é o produto das probabilidades parciais: c , de um ponto particular estar ocupado por Ir, quando nenhum dos 12 primeiros vizinhos é Ir, é $P_{\text{isol}} = c(1-c)^{12}$, ou

seja, é o produto das probabilidades parciais: c , de um ponto particular estar ocupado por Ir, e $(1-c)^{12}$, de existir 12 pontos adjacentes não ocupados por Ir. Analogamente, a probabilidade de encontrar Ir como membro de um par de 1^{os} vizinhos, não tendo nenhum outro Ir nas 18 posições adjacentes, é $P_1 = 12c^2(1-c)^{18}$. O fator c^2 significa a probabilidade de ocupação simultânea dos 2 pontos que formam o par, e na fcc existem 12 orientações possíveis para tal formação. A probabilidade de pares de 2^{os} vizinhos é $P_2 = 6c^2(1-c)^{30}$. Vê-se que P_2 está incluída em P_{isol} .

Este modelo de diluição não é aplicável aos nossos espectros experimentais. Os espectros de EPR daqueles autores apresentam as linhas dos pares totalmente resolvidas. Nestes casos, pode-se comprar as intensidades das linhas entre si, sem a necessidade de normalização. No nosso caso, entretanto, a maioria dos espectros apresenta linhas não resolvidas. Assim, para uma comparação direta com nossos espectros, necessitamos de um modelo que nos forneça as intensidades das linhas, normalizadas, pois precisamos da soma das contribuições relativas dos íons isolados, pares, trincas, etc., tanto para a intensidade quanto para a largura de linha.

Um modelo adequado à nossa situação foi desenvolvido⁽²¹⁾. No presente modelo foi pressuposta a existência de pontos de rede ocupados por Ni^{2+} e, então, foram analisadas as probabilidades de ocupação dos outros pontos de rede, vizinhos dos pontos ocupados. Visto que existem pontos de rede ocupados com Ni^{2+} ao longo de todo o cristal, dividimos o mesmo em regiões γ , cada uma destas regiões contendo um íon Ni^{2+} em seu centro. A ocupação dos demais pontos internos a cada uma das regiões é, então, analisada probabilisticamente. É importante consi -

derar 2 questões: 1) os critérios para se delimitar as regiões vêm do tipo de propriedade do cristal a ser estudada. Por exemplo, no nosso caso, em que pretendemos o estudo das interações magnéticas, é suficiente que a região contenha até 3ºs vizinhos; 2) Ao invés de se pensar na totalidade das regiões do cristal, podemos analisar uma qualquer delas, pois podemos supor que ela representará a média do que ocorre em todas as regiões.

Se delimitarmos uma região γ do cristal, por exemplo, a região que contém até 3ºs vizinhos, a probabilidade de se encontrar um íon Ni^{2+} isolado, conforme fig.(II-4), é:

$$P_{\text{isol}} = (1-c)^{12} \quad (\text{II-57})$$

Para clareza de notação, devemos observar que $\gamma = 12$ representa a vizinhança do íon central Ni^{2+} , sendo que, neste caso, dos 12 vizinhos nenhum é Ni^{2+} , ou seja, $\delta = 0$

Figura (II-4) Região $\gamma = 12$ delimitada no cristal. Nenhum ponto da região é ocupado por Ni^{2+} , ou seja, $\delta = 0$. O íon Ni^{2+} está isolado.

A probabilidade de existir um íon Ni^{2+} , além do central, é:

$$P_1 = 12c(1-c)^{11} \quad (\text{II-58})$$

A probabilidade é, neste caso, o produto de 2 probabilidades: c , de 1 ponto da vizinhança estar seguramente ocupado por Ni^{2+} e $(1-c)^{11}$, de os outros 11 pontos da região estarem seguramente não ocupados por Ni^{2+} . Visto que 1 ponto da região γ é ocupado por Ni^{2+} , temos $\delta = 1$. A existência de 2 íons constitui um par de íons. Este par pode se formar numa maneira qualquer dentre as 12 possíveis (figura II-5).

Figura (II-5) - As 12 possibilidades de formação de pares de íons Ni^{2+} (íon central com 1 íon na região γ). Em (a) pares de primeiros vizinhos; em (b) pares de segundos vizinhos e em (c) as 8 possibilidades de pares de terceiros vizinhos (íon central com outro íon em um dos vértices).

A probabilidade da existência de 2 íons Ni^{2+} , além do central, é:

$$P_2 = 66 c^2 (1 - c)^{10} \quad (\text{II-59})$$

Teríamos, agora, a formação de "trincas" de íons Ni^{2+} , ou seja, $\delta = 2$ porque 2 dos 12 pontos da região γ são ocupados por Ni^{2+} . Na figura seguinte mostramos 2 possibilidades de formação de trincas, sendo que existem ao todo 66 maneiras possíveis.

Figura (II-6) "Trincas" de íons Ni^{2+} . Representamos apenas estas 2 possibilidades, mas existem ao todo 66 maneiras de se formar "trincas".

Para sintetizar podemos escrever:

$$P_{\gamma, \delta} = \frac{\gamma!}{\delta!(\gamma - \delta)!} c^\delta (1 - c)^{\gamma - \delta} \quad (\text{II-59})$$

ou

$$P_{\gamma_1, \delta_1, \gamma_2, \delta_2, \gamma_3, \delta_3} = \frac{\gamma_1!}{\delta_1!(\gamma_1 - \delta_1)!} \cdot \frac{\gamma_2!}{\delta_2!(\gamma_2 - \delta_2)!} \cdot \frac{\gamma_3!}{\delta_3!(\gamma_3 - \delta_3)!} c^{\sum \delta_i} (1-c)^{(\sum \gamma_i - \sum \delta_i)} \quad (\text{II-60})$$

onde $\gamma_1 = 2$, $\gamma_2 = 2$ e $\gamma_3 = 8$ são subregiões da região γ , de primeiros, segundos e terceiros vizinhos, respectivamente. A condição de normalização é dada por:

$$\sum_{\delta=0}^{\gamma} P = \sum_{\delta=0}^{\gamma} \frac{\gamma!}{\delta!(\gamma - \delta)!} c^\delta (1-c)^{\gamma - \delta} = 1 \quad (\text{II-61})$$

onde, para o nosso caso, $\gamma = 12$.

A expressão (II-60) nos fornece as probabilidades dos distintos agrupamentos de íons Ni^{2+} nos cristais diluídos, em função da concentração e é uma distribuição de probabilidades de Bernoulli. No presente trabalho, previmos todas as configurações possíveis e calculamos a probabilidade de cada uma. Isto foi necessário para que pudéssemos realizar a soma das probabilidades e, com isto, calcular as contribuições à largura de linha. A distribuição de probabilidades é apresentada a seguir. Vê-se, por exemplo, que os pares formam-se, sempre com 1 íon na região γ

(além do íon central), ou seja, $\delta = 1$, sendo que este íon pode estar na subregião de primeiros vizinhos ($\delta_1 = 1$, $\delta_2 = \delta_3 = 0$) ou na de segundos vizinhos ($\delta_2 = 1$, $\delta_1 = \delta_3 = 0$) ou ainda na de terceiros vizinhos ($\delta_3 = 1$, $\delta_1 = \delta_2 = 0$)

	δ_1 δ_2 δ_3	probabilidade	δ_1 δ_2 δ_3	probabilidade	
$\delta = 0$ íon isolado	0 0 0	$(1-c)^{12}$	2 2 8	c^{12}	$\delta = 12$ (concentrado)
$\delta = 1$ (pares)	1 0 0 0 1 0 0 0 1	$x c(1-c)^{11}$ 2 2 8	1 2 8 2 1 8 2 2 7	$x c^{11}(1-c)$ 2 2 8	$\delta = 11$
$\delta = 2$ (trincas)	2 0 0 0 2 0 0 0 2 1 1 0 1 0 1 0 1 1	$x c^2(1-c)^{10}$ 1 1 28 4 16 16	0 2 8 2 0 8 2 2 6 1 1 8 1 2 7 2 1 7	$x c^{10}(1-c)^2$ 1 1 28 4 16 16	$\delta = 10$
$\delta = 3$	2 1 0 2 0 1 1 2 0 1 0 2 1 1 1 0 1 2 0 2 1 0 0 3	$x c^3(1-c)^9$ 2 8 2 56 32 56 8 56	0 1 8 0 2 7 1 0 8 1 2 6 1 1 7 2 1 6 2 0 7 2 2 5	$x c^9(1-c)^3$ 2 8 2 56 32 56 8 56	$\delta = 9$

		$x c^4 (1-c)^8$			$x c^8 (1-c)^4$	
$\delta = 4$ (quinas)	2 2 2	1		0 0 8	1	$\delta = 8$
	2 1 1	16		0 1 7	16	
	2 0 2	28		0 2 6	28	
	1 2 1	16		1 0 7	16	
	1 1 2	112		1 1 6	112	
	1 0 3	112		1 2 5	112	
	0 2 2	28		2 0 6	28	
	0 1 3	112		2 1 5	112	
	0 0 4	70		2 2 4	70	
		$x c^5 (1-c)^7$			$x c^7 (1-c)^5$	
$\delta = 5$	2 2 1	8		0 0 7	8	$\delta = 7$
	2 1 2	56		0 1 6	56	
	2 0 3	56		0 2 5	56	
	1 2 2	56		1 0 6	56	
	1 1 3	224		1 1 5	224	
	1 0 4	140		1 2 4	140	
	0 2 3	56		2 0 5	56	
	0 1 4	140		2 1 4	140	
	0 0 5	56		2 2 3	56	
		$x c^6 (1-c)^6$			$x c^6 (1-c)^6$	
$\delta = 6$	2 2 2	28				
	2 1 3	112		0 2 4	70	
	2 0 4	70		0 1 5	112	
	1 2 3	112		0 0 6	28	
	1 1 4	280				
	1 0 5	112				

A figura (II-7) mostra as probabilidades em função da concentração, para íons isolados ($\delta = 0$), pares ($\delta = 1$) e trincas ($\delta = 2$).

Figura (II-7) Probabilidade da existência de íons isolados, pares e trincas, em função da concentração.

Para acharmos a contribuição das interações de exchange à largura da linha, devemos, em lugar da (II-56), escrever:

$$(\sum_i n_i P_{i1}) J_1^2 + (\sum_i n_i P_{i2}) J_2^2 + (\sum_i n_i P_{i3}) J_3^2 \quad (\text{II-62})$$

onde $\sum n_i P_{i1}/12$ representa a probabilidade de existência de primeiros vizinhos Ni^{2+} ($\sum n_i P_{i1}$ representa o número de primeiros vizinhos Ni^{2+} na célula unitária); $\sum n_i P_{i2}/12$ a de segundos vizinhos, etc..., sendo que

$$(1/12)[\sum n_i P_{i1} + \sum n_i P_{i2} + \sum n_i P_{i3}] = c \quad (II-63)$$

onde c é a concentração de Ni^{2+} na amostra. Para o cristal concentrado, $c = 1$, vê-se que teríamos

$$\sum n_i P_{i1} = 2, \quad \sum n_i P_{i2} = 2 \quad e \quad \sum n_i P_{i3} = 8$$

A contribuição dipolar para o alargamento da linha é expressa pelo segundo termo de (II-55), ou seja, pela soma de parcelas $(3\gamma_{jk}^2 - 1)^2/r_{jk}^6$. A interação dipolar depende da direção do campo aplicado, e temos $\gamma_{jk} = \vec{r}_{jk} \cdot \vec{H}/r_{jk} H$. Para o nosso cristal, e para $\vec{H}$ aplicado na direção de distorção do campo cristalino, temos:

$$\begin{aligned} \text{para 1}^\circ\text{s vizinhos} \quad & \left\{ \vec{r}_{jk} \cdot \vec{H} = \pm r_{jk} H, \text{ ou seja, } \gamma_{jk} = \pm 1, \right. & \text{com} \\ & r = 5,16 \text{ \AA} ; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{para 2}^\circ\text{s vizinhos} \quad & \left\{ \vec{r}_{jk} \cdot \vec{H} = 0, \quad \gamma_{jk} = 0, \right. & \text{com } r = 7,66 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{para 3}^\circ\text{s vizinhos} \quad & \left\{ \vec{r}_{jk} \cdot \vec{H} = r_{jk} H \cos \theta, \text{ com } \cos \theta = \gamma_{jk} = \pm 0,319 \text{ e} \right. \\ & \text{com } r = 8,08 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Assim, a contribuição dipolar fica:

$$\text{de 1ºs vizinhos : } \sum_k (1/r_{jk}^6) [3x_1 - 1]^2 = \sum_k 4/(5,16)^6 \quad (\text{II-64})$$

$$\text{de 2ºs vizinhos : } \sum_k (1/r_{jk}^6) [0 - 1]^2 = \sum_k 1/(7,66)^6 \quad (\text{II-65})$$

$$\text{de 3ºs vizinhos : } \sum_k (1/r_{jk}^6) [3x(0,319)^2 - 1]^2 = \sum_k (0,4826)/(8,08)^6 \quad (\text{II-66})$$

onde $\sum_k$ é, respectivamente: $\sum_i P_{i1}$, $\sum_i P_{i2}$ e $\sum_i P_{i3}$.

II-9 - Modelo de Pares

Conforme mostraremos no capítulo IV, o modelo de Ishiguro, mesmo com as adaptações para sais diluídos descritas no item anterior, não explicou bem os nossos resultados experimentais dos cristais com baixa taxa de diluição. Através de uma análise mais acurada de nossos espectros, verificamos que aquilo que parecia ser a linha H_{z2} do níquel é, na verdade, uma soma de linhas. Estas linhas só se apresentam resolvidas nas amostras de baixas concentrações de Ni^{2+} , medidas na temperatura do N_2 líquido. As posições e intensidades destas linhas mostraram que se tratam das linhas de pares, como obtidas por S. A. Al'tshuler e R. M. Valishev (12). Estas constatações mostraram-nos a necessidade de desenvolver um modelo que nos possibilitasse separar, do espectro total, as linhas de pares, trincas, etc., para podermos entender sobre a origem da referida linha.

Limitamo-nos ao desenvolvimento de um modelo para obtermos a separação apenas das linhas dos pares, por algumas razões: i) as linhas dos pares apresentam-se resolvidas nas condições já citadas, isto é, baixas concentrações e baixas temperaturas; ii) são as linhas de pares as que mais influem nos espectros das amostras de baixas concentrações, pois as linhas de trincas têm intensidades muito pequenas, visto que é pequena a sua população relativa; iii) um modelo para isolar as linhas de trincas, como já podíamos prever, é bem mais complexo.

O modelo de pares, que apresentamos a se-

guir(21), foi desenvolvido com o objetivo de separar as linhas de pares, dos espectros experimentais dos nossos cristais mais diluídos. Com a separação, podemos entender sobre quantas e quais linhas compõem a linha resultante " H_{z2} " e, assim, entender sobre as interações que contribuem para a sua largura.

Para uma rede cristalina de N pontos, ocupados por n íons paramagnéticos ($n \leq N$), a Hamiltoniana do sistema, sem interação hiperfina e com $S > 1/2$, pode ser escrita:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{local}} + \mathcal{H}_{\text{interação}} \quad (\text{II-67})$$

onde

$$\mathcal{H}_{\text{local}} = \sum_{i=1}^n \beta S_i^z \cdot g \cdot H + \sum_{i=1}^n D(S_{zi})^2 \quad (\text{II-68})$$

$$\mathcal{H}_{\text{interação}} = \mathcal{H}_{\text{dipolar}} + \mathcal{H}_{\text{troca}} \quad (\text{II-69})$$

com

$$\mathcal{H}_{\text{dipolar}} = \sum_{\substack{i,j \\ (j>i)}}^n \mathcal{H}_p(i,j) ;$$

$$\mathcal{H}_p(i,j) = \left[1/|\vec{r}_{ij}|^3 \right] \{ \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j - 3(\vec{\mu}_i \cdot \hat{\vec{r}}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \hat{\vec{r}}_{ij}) \} ,$$

com

$$\vec{\mu}_{ij} = g \cdot \vec{S}_{i,j} \quad \text{e} \quad \hat{\vec{r}}_{ij} = \vec{r}_{ij}/|\vec{r}_{ij}| ;$$

e

$$\mathcal{H}_{\text{troca}} = \sum_{\substack{i,j \\ (j>i)}}^{\text{1ºs vizinhos}} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j .$$

A Hamiltoniana local (II-68) é, portanto, uma soma simples de Hamiltonianas individuais e independentes, enquanto a Hamiltoniana de interação (II-69) é a responsável pelos acoplamentos entre íons, aos pares.

Para sais diluídos, à medida que a concentração vai abaixando, estes acoplamentos vão também, em média, diminuindo, ao ponto de, em situações extremas ($c \ll 1$), praticamente não haver interação. Consequentemente, a maioria dos n íons passa a se comportar como quase livres. Estes íons estão distribuídos aleatoriamente nos pontos de rede, distanciados uns dos outros. Existe, no entanto, mesmo a baixas concentrações, possibilidade de que alguns íons paramagnéticos fiquem com vizinhos do mesmo tipo, a distâncias relativamente pequenas, mantendo, assim, as mesmas interações fortes observadas no sal magneticamente concentrado. A idéia é separar, no espectro de RPE a contribuição relativa de cada tipo de interação.

II-9-1 - Par Formado com um Íon Central mais um "Íon Médio"

A Hamiltoniana para sais diluídos, que acabamos de escrever, tem a mesma forma que para sais magneticamente concentrados (basta fazer $n = N$). Seu tratamento, no entanto, deve ser diferente, uma vez que nos diluídos os n íons paramagnéticos estão localizados aleatoriamente na rede.

Conforme nossas discussões da seção (II-8) , reforçadas pelas considerações acima, precisamos considerar a distribuição de Bernoulli para vermos as possíveis configurações que os íons magnéticos têm ao longo da rede:

$$P_{\gamma, \delta} = \binom{\gamma}{\delta} c^{\delta} (1-c)^{\gamma-\delta} \quad (\text{II-70})$$

onde $P_{\gamma, \delta}$ é a probabilidade de que um íon i paramagnético qualquer da rede tenha como vizinhos δ íons iguais a si, em posições determinadas dentro de γ posições possíveis. A figura (II-8) procura esquematizar tal distribuição.

Figura (II-8) - Distribuição de Bernoulli, para descrever as probabilidades de ocupação dos pontos da rede diamagnética $\bullet$ por íons paramagnéticos $\odot$

A probabilidade de ocorrência de uma dada configuração de vizinhos depende, então, da concentração c da amostra ($c = n/N$) e, em segunda instância, do tamanho da região R , isto é, do número total de configuração de vizinhos no qual estamos interessados. Esta segunda colocação implica em uma opção quase que arbitrária sobre o número de posições γ escolhido. É claro que a solução exata do problema corresponde a $\gamma = N$,

ou seja, à própria rede. Para baixas concentrações, no entanto, a solução é mais simples se considerarmos os momentos da distribuição de Bernoulli.

O primeiro momento, isto é, o número médio $\langle \delta \rangle$ de íons paramagnéticos dentro da região r , a uma dada concentração c da amostra, é dado por

$$\langle \delta \rangle = \sum_{\delta} \delta P_{\gamma \delta} = \gamma c.$$

Assim, para $\langle \delta \rangle = 1$ temos $\gamma_1 c = 1$; para $\langle \delta \rangle = 2$ temos $\gamma_2 c = 2$, ou seja, o tamanho da região dentro da qual temos em média 1 íon paramagnético é $\gamma_1 = 1/c$; 2 íons paramagnéticos é $\gamma_2 = 2/c$, etc..

O valor de γ_1 nos permite calcular a distância média entre dois íons paramagnéticos quaisquer. Se, de maneira simplificada, supusermos a região r como uma esfera de raio R centrada em um íon i , teríamos que ter $(\gamma_1 + 1)$ células primitivas dentro do volume $(4/3) \pi R^3$. Se tivermos α íons por célula unitária, o volume da célula primitiva é $v_p = (abc)/\alpha$ (aqui c é lado da célula). Assim,

$$(4/3) \pi R^3 \approx (\gamma_1 + 1) v_p \text{ ou } R = R_M^{(1)} = \sqrt[3]{(3/4\pi)(\gamma_1 + 1)(abc)/\alpha}.$$

$R_M^{(1)}$ seria, então, a distância média entre um íon i qualquer e seu vizinho mais próximo. Este íon que, em média, situa-se à distância $R_M^{(1)}$ será denominado "íon médio".

Para os nossos cristais $(\text{Ni}:\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ temos, $(abc)/\alpha = v_p = 266,5 \text{ \AA}^3$, ou seja, $R_M^{(1)} \sim 3,99 \sqrt[3]{(1+c)/c}$.

Por exemplo, com $c \sim 1\%$ temos $R_M^{(1)} \sim 18,6 \text{ \AA}$ que é muito maior que a aresta $\underline{c} \cong 5,30 \text{ \AA}$ do cristal.

Evidências experimentais indicam que nas baixas concentrações até mesmo as interações entre 1^{os} vizinhos são pequenas e então para uma solução do problema com razoável aproximação basta considerar as interações até no máximo à distância $R_M^{(1)}$, e tratar os resultados de modo probabilístico de acordo com (II-60).

(a) Hamiltoniana do par

A Hamiltoniana do par formado pelo íon central mais um íon médio pode ser escrita como a Hamiltoniana de um íon qualquer i que interage com seu vizinho médio mais próximos, isto é, com um vizinho distante $R_M^{(1)} = R_M$:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{(M)} = & \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}_i + D(S_{zi})^2 + \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}_j + D(S_{zj})^2 + \\ & + (1/R_M^3) [\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j - 3(\vec{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \hat{r}_{ij})] \end{aligned} \quad (\text{II-71})$$

Considerando o campo $\vec{H} = H\vec{Z}$; $\vec{g}$ com valores principais $g_x = g_y = g_{\perp}$ e $g_z = g_{\parallel}$, podemos reescrever a (II-71) como:

$$\mathcal{H}^{(M)} = g_{\parallel} \beta H (S_{zi} + S_{zj}) + D[(S_{zi})^2 + (S_{zj})^2] + \mathcal{H}_p(i, j) \quad (\text{II-72})$$

com

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_p(i,j) = & u_{\parallel}^M (1 - 3\cos^2 \theta_{ij}) S_{zi} S_{zj} + \\
& - \left[(u_{\perp}^M)/4 \right] \left[(S_{+i} S_{-j} + S_{-i} S_{+j}) \cdot (1 - 3\cos^2 \theta_{ij}) + \right. \\
& + 3(S_{+i} S_{+j} e^{-2i\phi_{ij}} + S_{-i} S_{-j} e^{+2i\phi_{ij}}) \sin^2 \theta_{ij} \left. \right] + \\
& + u_x^M \left[(S_{-i} S_{zj} + S_{-j} S_{zi}) e^{i\phi_{ij}} + \right. \\
& + (S_{+i} S_{zj} + S_{+j} S_{zi}) e^{-i\phi_{ij}} \left. \right] \cdot \sin \theta_{ij} \cdot \cos \phi_{ij}
\end{aligned}$$

onde

$$u_{\parallel}^M = (g_{\parallel} \beta)^2 / R_M^3$$

$$u_{\perp}^M = (g_{\perp} \beta)^2 / R_M^3$$

$$u_x^M = (g_{\parallel} g_{\perp} \beta^2) / R_M^3$$

e ϕ_{ij} e θ_{ij} são ângulos diretores de $\vec{r}_{ij}$.

Para definirmos a posição do íon médio precisamos das 3 coordenadas: r_{ij} , θ_{ij} e ϕ_{ij} . Já definimos $r_{ij} \sim R_M$. Resta definir em que ângulos θ_{ij} e ϕ_{ij} sobre a superfície da esfera está esse vizinho médio. Dado ao caráter quase axial da interação dipolar, comportando, portanto, soluções diferentes para $\theta = 0^\circ$ e $\theta = \pi/2$, podemos considerar este vizi -

nho médio em $\theta_{ij} = \pi/2$ e ϕ_{ij} qualquer, uma vez que no fluor_u borato temos mais íons próximos ao plano equador do que próximos ao eixo Z, conforme mostraremos em seguida.

É claro que a consideração $\theta_{ij} = \pi/2$ representa uma simplificação, que trará consequências nas simulações dos espectros que serão discutidas oportunamente.

Quanto à afirmação de que temos mais íons próximos ao plano equador do que próximos ao eixo Z, faremos uma breve justificativa. Para contar o número de íons, bem como suas respectivas posições dentro da esfera, podemos proceder à análise seguinte:

$$4^{\text{os}} \text{ vizinhos } \begin{cases} 2 \text{ em } \theta = 55,2^\circ \\ r = 9,3\text{\AA} \\ 2 \text{ em } \theta = 124,8^\circ \end{cases}$$

$$5^{\text{os}} \text{ vizinhos } \begin{cases} 1 \text{ em } \theta = 0^\circ \\ r = 10,6\text{\AA} \\ 1 \text{ em } \theta = 180^\circ \end{cases}$$

e assim por diante, até onde fôr de interesse. Por exemplo, se considerarmos uma esfera que inclua até 3^{os} vizinhos, teríamos 2 íons situados na região 1, exatamente sobre o eixo Z, e 10 íons na região 2, conforme figura seguinte.

A identificação dos vizinhos, e suas posições, torna-se mais difícil à medida que aumentamos o raio da esfera. Limitamo-nos à identificação de vizinhos até $r \sim 15 \text{ \AA}$, isto é, $r \sim R_M$. A figura seguinte mostra a população de íons em função do ângulo polar θ . Vê-se claramente a maior densidade de íons próximos do plano equador.

Tomando-se, então, $\theta_{ij} = \pi/2$, teremos:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_p = & \underbrace{u_{\parallel}^M S_{zi} S_{zj}}_{(1)} - \underbrace{(u_{\perp}^M/4) (S_{+i} S_{-j} + S_{-i} S_{+j})}_{(2)} + \\
 & \underbrace{-(3/4)u_{\perp}^M \left[S_{+i} S_{+j} e^{-2i\phi_{ij}} + S_{-i} S_{-j} e^{+2i\phi_{ij}} \right]}_{(3)}
 \end{aligned}
 \tag{II-73}$$

É interessante fazermos uma analogia entre estes termos da interação dipolar e os da interação de exchange, embora em nossos cristais os íons praticamente não tenham esta última interação por razões que explicaremos mais adiante. Para tal analogia, basta lembrarmos que

$$J^{(ij)} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = J_{//}^{(ij)} S_{zi} S_{zj} + (1/2) J_{\perp}^{(ij)} (S_{+i} S_{-j} + S_{-i} S_{+j}).$$

Assim, vemos que o fator $u_{//}$ da (II-73) tem o mesmo efeito de um exchange paralelo ($J_{//}$), deslocando o valor da energia dos estados $|m_i, m_j\rangle$ nos quais $m_i \neq 0$ e $m_j \neq 0$. O termo (2) tem o papel de um exchange perpendicular, porém, com metade do valor e sinal contrário ($J_{\perp}^{(ij)} \longrightarrow - (1/2) u_{\perp}^{(i,j)}$), e mistura estados que tenham o mesmo valor de $S_z(\text{total})$ ($|10\rangle$ com $|01\rangle$, etc). O termo (3) mistura estados cujos $S_z(\text{total})$ diferem de $\Delta S_z = 2$. Assim, temos misturas de $|11\rangle$ com $|00\rangle$; $|10\rangle$ com $|0-1\rangle$ etc.. O efeito dessa mistura só é mais sensível nas regiões de campo próximos à região de cruzamento dos níveis (ver região tracejada na figura II-9)). Estas regiões de cruzamentos dos níveis estão em $H \sim 0$ e $H \sim |D|/g_{//}\beta$. Se tivermos uma relação entre a energia de microonda $h\nu$ e $|D|$ tal que $h\nu = \alpha |D|$ ou $|D| = \alpha(h\nu)$, com α um número quase inteiro, as transições ocorrem nas regiões de cruzamento. Mas, como vimos, as regiões de cruzamento correspondem às misturas de estados com $\Delta S_z = 2$, ou seja, temos nessas regiões o surgimento de "linhas proibidas", cuja probabilidade de transição depende fortemente do campo magnético, como se pode depreender da curvatura dos níveis. Estas linhas afetam basicamen

Figura (II-9) Ilustração da mistura de níveis nas regiões de seus cruzamentos.

te a linha H_{z1} (esquemmatizada na figura II-2) e inexistem na região de H_{z2} (como será visto mais adiante, por exemplo na figura (II-10), as linhas H_{21} , H_{42} , H_{76} e H_{85} , que compõem H_{z2} , estão suficientemente fora das regiões de cruzamento dos níveis). Se trabalharmos, então, com a linha H_{z2} , o termo (3) acima pode ser desprezado. Ficamos então com:

$$\mathcal{H}^{(M)} \simeq G_{\parallel} (S_{zi} + S_{zj}) + D \left[(S_{zi})^2 + (S_{zj})^2 \right] +$$

$$+ u_{\parallel}^M S_{zi} S_{zj} - (u_{\perp}^M/4) (S_{+i} S_{-j} + S_{-i} S_{+j})$$

(II-74)

(b) Solução da Hamiltoniana

A solução da Hamiltoniana se faz a partir de uma matriz com elementos do tipo $\langle m_{sjm} m_{skn} | \mathcal{H}^M | m_{sjm'} m_{skn'} \rangle$.

	$ 11\rangle$	$ 10\rangle$	$ 01\rangle$	$ 1-1\rangle$	$ 00\rangle$	$ -11\rangle$	$ 0-1\rangle$	$ -10\rangle$	$ -1-1\rangle$
$\langle 11 $	$2(G_{\parallel} + D) + u_{\parallel}^M$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\langle 10 $	0	$(G_{\parallel} + D)$	$-u_{\perp}/2$	0	0	0	0	0	0
$\langle 01 $	0	$-u_{\perp}/2$	$(G_{\parallel} + D)$	0	0	0	0	0	0
$\langle 1-1 $	0	0	0	$(2D - u_{\parallel}^M)$	$-u_{\perp}/2$	0	0	0	0
$\langle 00 $	0	0	0	$-u_{\perp}/2$	0	$-u_{\perp}/2$	0	0	0
$\langle -11 $	0	0	0	0	$-u_{\perp}/2$	$(2D - u_{\parallel}^M)$	0	0	0
$\langle 0-1 $	0	0	0	0	0	0	$(-G_{\parallel} + D)$	$-u_{\perp}/2$	0
$\langle -10 $	0	0	0	0	0	0	$-u_{\perp}/2$	$(-G_{\parallel} + D)$	0
$\langle -1-1 $	0	0	0	0	0	0	0	0	$-2(G_{\parallel} - D) + u_{\parallel}^M$

Os níveis de energia e os autoestados são escritos a seguir:

Autovalores da energia	Autoestados	simetria	spin total
$\epsilon_1 = 2(D+G_{//}) + u_{//}^M$	$\Psi_1 = 1\ 1\rangle$	par	+2
$\epsilon_2 = (D+G_{//}) - (u_{\perp}^M/2)$	$\Psi_2 = (1/\sqrt{2})[10\rangle + 01\rangle]$	par	+1
$\epsilon_3 = (D+G_{//}) + (u_{\perp}^M/2)$	$\Psi_3 = (1/\sqrt{2})[10\rangle - 01\rangle]$	ímpar	+1
$\epsilon_4 = (1/2)[\epsilon_5 + \sqrt{\epsilon_5^2 + 2(u_{\perp}^M)^2}]$	$\Psi_4 = (1/\sqrt{2}) \cdot \frac{1}{\sqrt{\epsilon_4^2 + 2(\frac{u_{\perp}^M}{2})^2}} [\epsilon_4$ $(1-1\rangle + -11\rangle) - u_{\perp} 00\rangle]$	par	0
$\epsilon_5 = 2D - u_{//}^M$	$\Psi_5 = (1/\sqrt{2})(1-1\rangle - -11\rangle)$	ímpar	0
$\epsilon_6 = (1/2)[\epsilon_5 - \sqrt{\epsilon_5^2 + 2(u_{\perp}^M)^2}]$	$\Psi_6 = (1/\sqrt{2}) \cdot \frac{1}{\sqrt{\epsilon_6^2 + 2(\frac{u_{\perp}^M}{2})^2}} [\epsilon_6$ $(1-1\rangle + -11\rangle) - u_{\perp}^M 00\rangle]$	par	0
$\epsilon_7 = (D-G_{//}) - (u_{\perp}^M/2)$	$\Psi_7 = (1/\sqrt{2})[0-1\rangle + -10\rangle]$	par	-1
$\epsilon_8 = (D-G_{//}) + (u_{\perp}^M/2)$	$\Psi_8 = (1/\sqrt{2})[0-1\rangle - -10\rangle]$	ímpar	-1
$\epsilon_9 = 2(D-G_{//}) + u_{//}^M$	$\Psi_9 = -1-1\rangle$	par	-2

onde

$$\alpha = - \frac{(\epsilon_4 - u_{\perp}^{(M)})}{\sqrt{2} \sqrt{\epsilon_4^2 + 2(u_{\perp}^M/2)^2}} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{(\epsilon_6 - u_{\perp}^{(M)})}{\sqrt{2} \sqrt{\epsilon_6^2 + 2(u_{\perp}^M/2)^2}}.$$

Nas nossas medidas os casos que podem ser aplicados ocorrem para $|D| < h\nu$. Precisamos, então, considerar a penas a metade da matriz, abaixo ou acima da diagonal. Listamos abaixo as transições possíveis, na ordem crescente em que elas ocorrem com o campo magnético, e apresentamos um diagrama esquemático dos níveis de energia e das transições

		C a m p o	Prob. de transição P_{if}
Próximas	1)	$H_{53} = (1/g_{\parallel}\beta) [h\nu + D - (u_{\parallel}^M + u_{\perp}^M/2)]$	1/2
a	2)	$H_{62} = (1/2g_{\parallel}\beta) [2h\nu - (u_{\parallel}^M - u_{\perp}^M) - \sqrt{\epsilon_s^2 + 2(u_{\perp}^M)^2}]$	β^2
H_{z1}	3)	$H_{74} = (1/2g_{\parallel}\beta) [2h\nu + (u_{\parallel}^M - u_{\perp}^M) - \sqrt{\epsilon_s^2 + 2(u_{\perp}^M)^2}]$	α^2
	4)	$H_{97} = (1/g_{\parallel}\beta) [h\nu + D + (u_{\parallel}^M + u_{\perp}^M/2)]$	1
Próximas	5)	$H_{21} = (1/g_{\parallel}\beta) [h\nu - D - (u_{\parallel}^M + u_{\perp}^M/2)]$	1
a	6)	$H_{42} = (1/2g_{\parallel}\beta) [2h\nu - (u_{\parallel}^M - u_{\perp}^M) + \sqrt{\epsilon_s^2 + 2(u_{\perp}^M)^2}]$	α^2
H_{z2}	7)	$H_{76} = (1/2g_{\parallel}\beta) [2h\nu + (u_{\parallel}^M - u_{\perp}^M) + \sqrt{\epsilon_s^2 + 2(u_{\perp}^M)^2}]$	β^2
	8)	$H_{85} = (1/g_{\parallel}\beta) [h\nu - D + (u_{\parallel}^M + u_{\perp}^M/2)]$	1/2
			$\Sigma P_{if} = 6$

Figura (II-10) Níveis de energia de pares de íon central + íon médio. (Gráfico fora de escala). A figura refere-se ao caso $D < 0$ e $|D| < h\nu$.

É interessante observar que as transições só ocorrem entre estados de mesma simetria. Para $D < 0$ e $|D| < h\nu$, estas transições, em ordem crescente de campo magnético, ficam:

$$H_{53} < H_{62} \equiv H_{74} < H_{97}, \text{ formando } H_{z1}$$

$$H_{21} < H_{42} \equiv H_{76} < H_{85}, \text{ formando } H_{z2}.$$

Então, o conjunto das 8 linhas, assim agrupadas, constituem, juntamente com as outras 8 linhas de pares de 1º vizinhos que veremos adiante, as duas linhas assimétricas mais intensas que são registradas para o sal diluído, e que são comumente identificadas como H_{z1} e H_{z2} . A figura (II-10-a) mostra os deslocamentos dos centros das 8 linhas do par com a interação dipolar. Vemos que para $u = 0$ ocorre a coincidência dos centros das 4 primeiras linhas com o centro da linha H_{z1} e das 4 últimas com o centro da H_{z2} . Com uma interação dipolar isotrópica não nula ocorre uma separação dos centros das linhas, sendo que a separação das linhas H_{62}, H_{74} e H_{42}, H_{76} só ocorre com interação dipolar anisotrópica.

A seguir, faremos uma discussão para ressaltar uma série de aspectos relacionados com a última figura.

Figura (II-10-a) Diagrama esquemático dos deslocamentos dos centros das linhas do par íon central mais "íon médio" com a interação dipolar isotrópica. A figura mostra que é necessário $u^{(M)} \sim |D|/5$ para que uma linha satélite, suposta na posição H_{51} possa ser identificada como H_{21} . Uma segunda linha satélite, suposta em H_{52} , não pode, entretanto, ser identificada como H_{85} . As linhas H_{z1} e H_{z2} , dos íons Ni^{2+} livres, são as mesmas esquematizadas na figura (II-2(b)).

(d) Discussão

A intensidade do sinal de RPE depende, em geral, não só da probabilidade de transição mas também da diferença entre as populações dos níveis envolvidos na transição. No entanto, levando-se em consideração que na temperatura das medidas $KT \sim K_B 77 \sim 53 \text{ cm}^{-1} \gg h\nu > |D|$, podemos considerar que todos os níveis na figura (II-10) sejam igualmente populados. Então as transições existentes entre tais níveis não são afetadas por diferenças de população. Portanto utilizamos apenas as probabilidades de transição no cálculo das intensidades das 8 linhas par-ciais. Assim sendo, podemos observar que:

- 1) A largura da linha total, tanto de H_{z1} quanto de H_{z2} devem ser da ordem de $H_{97} - H_{53} = H_{85} - H_{21}$. Na figura (II-11) ilustramos esta afirmação, esquematicamente, para H_{z2} . Tomando as expressões dos campos temos

$$H_{97} - H_{53} = H_{85} - H_{21} = (2u_{//}^M + u_{\perp}^M) / (g_{//} \beta).$$

Se g for isotrópico, fica,

$$(1/2) \Delta H_{1/2} \sim 3(u^M) / g_{//} \beta.$$

- 2) Representamos na figura duas linhas satélites, nas posições H_{s1} e H_{s2} , tais que H_{s1} é resolvida e H_{s2} parcialmente resolvida, como é comum em nossos espectros, de baixas concentra - ções, no N_2 líquido. Desejamos discutir brevemente se as inte

Figura (II-11) - Ilustração esquemática de $(1/2) \Delta H_{1/2} \sim (H_{85} - H_{21})$. A linha tracejada, assimétrica, é a resultante da soma das 4 linhas do par, associadas a H_{z2} .

rações dipolares $u^{(M)}$ podem dar origem a tais linhas. A figura mostra que só uma interação dipolar $u^{(M)} \sim |D|/5 \sim 0,04 \text{ cm}^{-1}$ conseguiria deslocar a linha H_{21} até a posição H_{s1} . Vemos, portanto, que tais linhas satélites não podem originar-se das interações dipolares $u^{(M)}$. Visto que o "íon médio" está distante $R_M \sim 10 \text{ Å}$ do íon central, a interação dipolar entre tais íons é muito fraca, isto é, entre uma e duas ordens de grandezas menor que o valor necessário. Nas seções seguintes,

mostraremos a origem de tais linhas satélites.

- 3) Tanto o centro de H_{z1} quanto o de H_{z2} são deslocados, pois respectivamente as linhas $H_{62} \equiv H_{74}$ e $H_{42} \equiv H_{76}$ são as que têm a maior probabilidade relativa (1,5), ditando, portanto, o ponto mais alto da curva de absorção. O deslocamento, Δ , depende da interação dipolar média e, portanto, da concentração, pois, por exemplo, (para $D < 0$),

$$\begin{aligned} \Delta \approx H_{76} - (1/2)(h\nu + |D|) &\approx (1/2g_{\parallel\beta})[2h\nu + (u_{\parallel} - u_{\perp}) + \\ &+ \sqrt{\epsilon_s^2 + 2u_{\perp}^2} - (1/g_{\parallel\beta})(h\nu + |D|)] = (1/g_{\parallel\beta})[(1/2)\sqrt{\epsilon_s^2 + 2u_{\perp}^2} - |D|] \\ \Delta \approx (1/g_{\parallel\beta}) &\left[(1/2) \sqrt{(2|D| + u_{\parallel}^2) + 2u_{\perp}^2} - |D| \right] \end{aligned}$$

(II-75)

- 4) Este deslocamento Δ , que ocorre em ambas as linhas (H_{z1} e H_{z2}) não afeta o valor de $g_{\parallel}$ (obtido experimentalmente), pelo menos em temperaturas altas, pois como se vê da eq. (II-23), $g_{\parallel}$ só depende do valor médio entre H_{z1} e H_{z2} ; mas afeta o valor experimental do parâmetro D como se pode ver na eq. (II-22).
- 5) Em termos da forma de linha, como H_{53} é próxima de $H_{62} \equiv H_{74}$, e H_{85} é próxima de $H_{42} \equiv H_{76}$, as curvas de absorção (integrais) (ou seja, H_{z1} e H_{z2}) terão caudas mais alongadas para o centro do espectro ($H = (h\nu)/g_{\parallel\beta}$), devido as linhas H_{97} e H_{21} estarem mais distantes, enquanto que, em termos da derivada do espectro, os lóbulos externos (de H_{z1} e H_{z2}) serão mais salientes.

- 6) Para nenhum sal diluído as linhas do par são resolvidas e a comparação dessa estrutura como o espectro experimental deve se basear nas observações da assimetria apresentada tanto por H_{z2} , quanto por H_{z1} bem como pelos deslocamentos (Δ) sofridos em função da concentração.
- 7) As linhas H_{62} e H_{74} , de H_{z1} , e H_{42} e H_{76} de H_{z2} , só se separam se tivermos $u_{//} \neq u_{\perp}$, o que implica em $g_{//} \neq g_{\perp}$. Estas ocorrências implicariam que tanto a absorção H_{z1} quanto a H_{z2} seriam linhas mais salientes em suas regiões centrais, resultando num comportamento de uma gaussiana. Visto que para o fluoroborato aparentemente isto não ocorre, os picos agudos provocados pelas coincidências ($H_{62} \equiv H_{74}$ e $H_{42} \equiv H_{76}$), mais as longas caudas devidas a H_{97} e H_{21} , dão um comportamento quase que de uma Lorentziana, com as assimetrias já apontadas.
- 8) Os íons que se situam a distâncias $r_{ij} > R_M$ terão interações menores, o que implica que a largura das linhas respectivas também sejam menores. Estas interações contribuem, então, para que H_{z1} e H_{z2} sejam mais agudas em seus centros, acentuando, assim, a forma de uma Lorentziana.

Até aqui, mostramos a existência de pares formados com um íon central mais um "íon médio"; calculamos seus níveis de energia e as 8 linhas deles decorrentes, bem como as posições destas linhas em relação a H_{z1} e H_{z2} . No que se segue, discutiremos a existência de outros pares, seus níveis de energia, as transições possíveis e as posições das linhas.

II-9-2 - Pares Formados com um Íon Central mais outro Vizinho

Como os íons se distribuem aleatoriamente ao longo da rede, existe uma probabilidade, não desprezível, de que existam íons colocados lado a lado, efetivamente nas posições de 1ºs ou 2ºs ou 3ºs vizinhos, formando pares, ou mesmo trincas (íon central i mais seus dois 1ºs vizinhos), mesmo em baixas concentrações. Dependendo dos parâmetros de rede do cristal, as interações, nestes pares formados por vizinhos mais próximos, podem ser suficientemente fortes de modo a permitir, inclusive, que parte de seu espectro apareça resolvido, formando linhas satélites.

A rigor, teríamos que resolver as Hamiltonianas de todos os possíveis pares, trincas, etc., formados por íons que estivessem a uma distância $r_{ij} < R_M$. Este trabalho, bastante exaustivo, explicaria espectros na região de temperaturas do H_e líquido, quando estes efeitos ficariam mais nítidos, ou para amostras com concentrações $c \sim 50\%$, quando estas combinações têm maior probabilidade de ocorrência. Para baixas concentrações, além do par formado pelo íon central mais "íon médio", anteriormente discutido, a probabilidade maior de ocorrência é de pares formados pelo íon central mais um dos vizinhos mais próximos, sendo muito pequenas as probabilidades das trincas, conforme mostrado na figura (II-7). Como estamos limitando os nossos estudos para baixas concentrações, vamos tratar de pares até 2ºs vizinhos, que parecem ser os que contribuem para os nossos espectros.

(a) Hamiltoniana de Pares com 1ºs Vizinhos

No $\text{Ni:Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, os primeiros vizinhos estão ao longo do próprio eixo de distorção, z , a uma distância $c \sim 5,3 \text{ \AA}$. A Hamiltoniana desse sistema reduzido seria, então, a de um íon qualquer (denotado por 1) que interage com um de seus 1ºs vizinhos, (denotado por 2), e é dada por:

$$\mathcal{H}^{(1)} = g_{\parallel} \beta H (S_{z1} + S_{z2}) + D[S_{z1}^2 + (S_{z2})^2] + \mathcal{H}_J + \mathcal{H}_{\text{DiP}} \quad (\text{II-76})$$

(pois $\vec{H} = H\hat{z}$; $\theta = 0^\circ$ e ϕ qualquer), onde a Hamiltoniana de exchange

$$\mathcal{H}_J = J_{\parallel}^{(1)} S_{z1} S_{z2} + (1/2) J_{\perp}^{(1)} (S_{+1} S_{-2} + S_{-1} S_{+2}) ,$$

e a de interação dipolar

$$\mathcal{H}_{\text{DIP}} = 2u_{\parallel}^{(1)} S_{z1} S_{z2} + (1/2) u_{\perp}^{(1)} (S_{+1} S_{-2} + S_{-1} S_{+2}) ,$$

com

$u_{\parallel}^{(1)} = (g_{\parallel} \beta)^2 / R_1^3$; $u_{\perp}^{(1)} = (g_{\perp} \beta)^2 / R_1^3$ e $R_1 =$ distância entre o íon central e um 1º vizinho. Juntando as parcelas e reescrevendo, a (II-76) fica:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{(1)} = & g_{\parallel} \beta H (S_{z1} + S_{z2}) + D[(S_{z1})^2 + (S_{z2})^2] + \\ & + (J_{\parallel}^{(1)} - 2u_{\parallel}^{(1)}) S_{z1} S_{z2} + (1/2)(J_{\perp}^{(1)} + u_{\perp}^{(1)})(S_{+1} S_{-2} + S_{-1} S_{+2}). \end{aligned} \quad (\text{II-77})$$

Comparando esta Hamiltoniana com a do íon médio (eq. II-74), vemos que, em vista da igualdade dos 2 primeiros termos, a diferença só aparece no termo de interação, onde $u_{//}^{(M)}$ é substituído por $(J_{//}^{(1)} - 2u_{//}^{(1)})$ e $-u_{\perp}^{(M)}/2$ por $(J_{\perp}^{(1)} + u_{\perp}^{(1)})$. Observando apenas a interação dipolar, vemos que $u_{//}^{(1)}$ corresponde a $-u_{//}^{(M)}/2$ e $u_{\perp}^{(1)}$ a $-u_{\perp}^{(M)}/2$, ou seja, o fato de o 1º vizinho estar ao longo do eixo z faz com que mude substancialmente o efeito da interação dipolar sobre os níveis de energia. Assim, mesmo em uma rede cúbica simples, o efeito da interação dipolar entre 1ºs vizinhos ao longo do eixo de distorção, z , é o dobro daquele observado com 1º vizinho a 90º, além da inversão de alguns níveis de energia pela presença do sinal negativo.

Com relação apenas à Hamiltoniana (II-77), o efeito da interação dipolar é evidente. Vemos que $u_{\perp}$ tem exatamente o mesmo papel do exchange perpendicular $J_{\perp}$ (caso $J > 0$), enquanto o termo $-2u_{//}$ acaba funcionando no sentido oposto ao $J_{//}$. Se escrevemos

$$A_{//}^{(1)} = (J_{//}^{(1)} - 2u_{//}^{(1)}) \quad \text{e} \quad A_{\perp}^{(1)} = (J_{\perp}^{(1)} + u_{\perp}^{(1)}) \quad , \quad (\text{II-78})$$

vemos que no total $A_{//}^{(1)}$ e $A_{\perp}^{(1)}$ acabam funcionando como um exchange anisotrópico, mesmo que $J_{//}^{(1)}$ seja igual a $J_{\perp}^{(1)}$.

(b) Solução da Hamiltoniana de Pares de 1^{os}
Vizinhos

A solução da Hamiltoniana (II-77) é análoga à do íon médio, bastando fazer as substituições já citadas. Teremos:

Níveis	Autoestados	Simetria
$\epsilon_1 = 2(D + G_{//}) + A_{//}$	$\Psi_1 = 11\rangle$	par
$\epsilon_2 = (D + G_{//}) + A_{\perp}$	$\Psi_2 = (1/\sqrt{2}) [01\rangle + 10\rangle]$	par
$\epsilon_3 = (D + G_{//}) - A_{\perp}$	$\Psi_3 = (1/\sqrt{2}) [10\rangle - 01\rangle]$	ímpar
$\epsilon_4 = (1/2) \left[\epsilon_5 + \sqrt{\epsilon_5^2 + 8A_{\perp}^2} \right]$	$\Psi_4 = (1/\sqrt{2}) \cdot (1/\sqrt{\epsilon_4^2 + 2A_{\perp}^2}) \cdot$ $[\epsilon_4 (1-1\rangle + -11\rangle) + 2A_{\perp} 00\rangle]$	par
$\epsilon_5 = 2D - A_{//}$	$\Psi_5 = (1/\sqrt{2}) [1-1\rangle - -11\rangle]$	ímpar
$\epsilon_6 = (1/2) \left[\epsilon_5 - \sqrt{\epsilon_5^2 + 8A_{\perp}^2} \right]$	$\Psi_6 = (1/\sqrt{2}) \cdot (1/\sqrt{\epsilon_6^2 + 2A_{\perp}^2})$ $[\epsilon_6 (1-1\rangle + -11\rangle) + 2A_{\perp} 00\rangle]$	par
$\epsilon_7 = (D - G_{//}) + A_{\perp}$	$\Psi_7 = (1/\sqrt{2}) [0-1\rangle + (-10 >]$	par
$\epsilon_8 = (D - G_{//}) - A_{\perp}$	$\Psi_8 = (1/\sqrt{2}) [0-1\rangle - -10\rangle]$	ímpar
$\epsilon_9 = 2(D - G_{//}) + A_{//}$	$\Psi_9 = -1-1\rangle$	par

(c) Transições entre os Níveis de Energia
dos Pares de 1^{os} Vizinhos

Da mesma forma anterior, as transições só ocorrem entre estados de mesma simetria. Para $D < 0$, com $|D| < h\nu$, estas transições, em ordem crescente de campo magnético, se $0 < J_{//} \sim J_{\perp} < |u|$, ficam:

	Campo	Prob. de transição
Próximas	$H_{97} = (1/g_{//}\beta)[h\nu + D + (A_{//} - A_{\perp})]$	1
a	$H_{62} = (1/2g_{//}\beta)[2h\nu - (A_{//} + 2A_{\perp}) - \sqrt{\epsilon_5^2 + 8A_{\perp}^2}]$	P(6)
H_{z1}	$H_{74} = (1/2g_{//}\beta)[2h\nu + (A_{//} + 2A_{\perp}) - \sqrt{\epsilon_5^2 + 8A_{\perp}^2}]$	P(4)
	$H_{53} = (1/g_{//}\beta)[h\nu + D - (A_{//} - A_{\perp})]$	1/2
Próximas	$H_{85} = (1/g_{//}\beta)[h\nu - D + (A_{//} - A_{\perp})]$	1/2
a	$H_{42} = (1/2g_{//}\beta)[2h\nu - (A_{//} + 2A_{\perp}) + \sqrt{\epsilon_4^2 + 8A_{\perp}^2}]$	P(4)
H_{z2}	$H_{76} = (1/2g_{//}\beta)[2h\nu + (A_{//} + 2A_{\perp}) + \sqrt{\epsilon_4^2 + 8A_{\perp}^2}]$	P(6)
	$H_{21} = (1/g_{//}\beta)[h\nu - D - (A_{//} - A_{\perp})]$	1

com

$$\sqrt{\epsilon_5^2 + 8A_{\perp}^2} = \sqrt{\epsilon_5^2 + 8A_{\perp}^2} ; \quad P(4) = \frac{(\epsilon_4 + 2A_{\perp})^2}{2(\epsilon_4^2 + 2A_{\perp}^2)} ;$$

$$P(6) = \frac{(\epsilon_6 + 2A_{\perp})^2}{2(\epsilon_6^2 + 2A_{\perp}^2)} ; \quad P(4) + P(6) = 3/2 \quad e,$$

consequentemente, $\Sigma P(i,f) = 6$.

Na figura (II-12) apresentamos um diagrama esquemático dos níveis de energia e das transições.

Figura (II-12) Níveis de energia de pares de 1^{os} vizinhos (gráfico fora de escala). A figura refere-se ao caso $D < 0$, $|D| < h\nu$ e $J_{//} = J_{\perp} = 0$.

Pelas expressões dos campos de absorção vemos que, agora, H_{76} , H_{42} , H_{74} e H_{62} dependem não só da interação dipolar, mas também da interação de exchange entre íons primeiros vizinhos. Neste sentido, analisamos os deslocamentos dos centros de todas as linhas de pares de primeiros vizinhos com a variação da interação dipolar e de exchange. A idéia é verificar de que forma os deslocamentos das linhas podem explicar as posições das linhas satélites que aparecem nos espectros dos sais diluídos. A figura (II-13-a) mostra os deslocamentos devido à variação da interação dipolar (quando não consideramos a interação de exchange). A figura (II-13-b) mostra os deslocamentos devidos à interação de exchange (quando não consideramos a interação dipolar).

Analisando a figura (II-13-a), vemos que:

- 1) se ambas as interações são nulas, todas as linhas do par coincidem, como é de se esperar, com as linhas dos íons Ni^{2+} livres, ou seja, $H_{z1} = (1/g_{\parallel} \beta)(h\nu - |D|)$ e $H_{z2} = (1/g_{\parallel} \beta)(h\nu + |D|)$.
- 2) Se a interação dipolar é diferente de zero, as linhas H_{85} e H_{53} são deslocadas em direção ao centro do espectro, enquanto H_{21} e H_{97} são deslocadas em direção à parte externa do espectro. É importante observar que a separação entre as linhas é $2(2u_{\parallel} + u_{\perp})/g_{\parallel} \beta$, ou seja, $6u^{(1)}/g \beta$, enquanto na figura (II-10-a) era apenas $3u^{(M)}/g \beta$.

Figura (II-13-a) Diagrama esquemático dos deslocamentos dos centros das linhas dos pares de vizinhos com a variação da interação dipolar (isotrópica). A figura representa o caso em que a interação de exchange é nula e $D < 0$. Uma interação dipolar pequena ($u \ll |D|$) é suficiente para produzir grandes deslocamentos das linhas. As duplas de linhas tracejadas, junto de $H_{42} \equiv H_{76}$ e $H_{62} \equiv H_{74}$, representam os desdobramentos destas se considerássemos também a interação de exchange em mesma escala.

Figura (II-13-b) Diagrama esquemático dos deslocamentos dos centros das linhas dos pares de lós vizinhos com a variação da interação de exchange (isotrópica). A figura representa o caso em que a interação dipolar é nula e $D < 0$. É necessário um exchange $J \sim |D|$ para deslocar a linha H_{42} para a posição de uma linha satélite H_{s1} .

3) As inclinações das retas mostram que uma interação dipolar, mesmo que pequena ($u^{(1)} \ll |D|$), é suficiente para produzir um grande deslocamento das linhas. Os deslocamentos das linhas H_{85} e H_{21} , por exemplo, são suficientes para explicar a presença de linhas satélites como as que consideramos (H_{s1} e H_{s2}). A identificação de H_{85} com H_{s1} , e H_{21} com H_{s2} , pode ser justificada ainda por: (a) os valores de $u^{(1)}$ necessários ($u^{(1)} \sim |D|/13 \sim 0,015 \text{ cm}^{-1}$) são da ordem dos valores esperados para a interação dipolar entre íons primeiros vizinhos, quando calculados a partir de $u^{(1)} \sim (g_{\parallel} \beta)^2 / r^3$ onde r é a distância de primeiros vizinhos; (b) quando introduzimos as probabilidades de transição das linhas H_{85} e H_{21} para ajustar a linha " H_{z2} " dos espectros, considerando os valores referidos para $u^{(1)}$, conseguimos os melhores ajustes, como veremos no capítulo IV.

Analisando a figura (II-13-b), vemos que:

4) Se ambas as interações são nulas, é lógico que todas as linhas devem coincidir com H_{z1} e H_{z2} . Se existir um exchange isotrópico, mesmo que pequeno, ocorrerá a separação das linhas H_{42} e H_{76} , de H_{z2} , e das linhas H_{62} e H_{74} , de H_{z1} . Por outro lado, as linhas H_{85} , H_{21} , H_{53} e H_{97} só são afetadas por um exchange anisotrópico. Assim, na presença de uma exchange isotrópico, não considerando a interação dipolar, estas linhas continuam coincidindo com H_{z2} e H_{z1} .

- 5) A separação das linhas H_{42} , H_{76} e H_{62} , H_{74} é quase linear com os valores de J , para J pequenos ($0 \sim |J| \sim u$).
- 6) Pelo comportamento de H_{42} e H_{74} com J , é necessário $J \sim |D|$ para fazer com que um exchange antiferromagnético desloque o centro de tais linhas para posições próximas das linhas satélites já referidas. Em outras palavras, é necessário um exchange isotrópico $J \sim |D|$ para podermos interpretar a linha H_{s1} como sendo H_{42} . Deve-se notar que tal J corresponde à previsão da linha H_{76} numa posição completamente fora de H_{s2} . A identificação de H_{42} com H_{s1} e H_{76} com H_{s2} não é aceitável por algumas razões: (a) o elevado valor de J necessário para explicar a posição de H_{42} em H_{s1} ; (b) tal valor de J deslocaria a linha H_{76} para uma posição onde não se registra linhas satélites; (c) ao introduzirmos as probabilidades de transição das linhas H_{42} e H_{76} para ajustar a linha " H_{z2} ", considerando valores de J da ordem dos acima, não conseguimos ajustes sequer razoáveis.

Comparando as figuras (II-13-a) e (II-13-b) observamos que se pode explicar a presença de linhas satélites em posições como H_{s1} e H_{s2} muito mais como resultado das interações dipolares entre 1ºs vizinhos do que de interações de exchange entre os mesmos. As justificativas básicas para tal afirmação estão, essencialmente, nos itens 3 e 6 anteriores.

Comparando as figuras (II-13-a) e (II-10-a) vemos que a interação dipolar entre primeiros vizinhos é a que explica a existência das linhas satélites porque ela é mais forte.

Como vemos, existe uma série de razões que mostram que as linhas satélites são devidas à interação dipolar entre primeiros vizinhos.

Para possibilitar uma comparação mais direta, apresentamos, na figura (II-13-(c)), um esquema das posições relativas das linhas. Na parte superior, mostramos as 8 linhas de pares formados com "íon médio", em relação às linhas H_{z1} e H_{z2} . Pelo fato de u^M ser uma interação dipolar fraca, as linhas situam-se próximas de H_{z1} e H_{z2} , influenciando apenas a parte central das linhas resultantes " H_{z1} " e " H_{z2} ". Nenhuma das linhas destes pares são, portanto, resolvidas nas temperaturas e concentrações que medimos. Ao meio, mostramos as 8 linhas dos pares de 1ºs vizinhos. A interação dipolar $u^{(1)}$, entre íons primeiros vizinhos, por ser forte, desloca as linhas H_{97} e H_{53} , de H_{z1} e H_{85} e H_{21} , de H_{z2} , para fora do centro da linha resultante, tornando-as resolvidas nos espectros de concentrações baixas, na temperatura do N_2 líquido. Se sobreposmos os 2 conjuntos de linhas (o superior e o do meio) vemos que, por exemplo, a linha " H_{z2} " resultante deve ter o centro deslocado para a esquerda de H_{z2} , e deve ter a "cauda" externa mais alongada, pelo menos em altas temperaturas.

(d) Hamiltoniana de Pares com 2ºs Vizinhos

No $Ni:Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$, os 2ºs vizinhos estão a uma distância $R_2 \approx 7,66 \text{ \AA}$, a 90° do eixo z. Introduzindo a

Figura (II-13-c) Esquema das posições relativas das 8 linhas de pares com íon médio (ao alto) e das 8 linhas de pares de íons vizinhos (ao meio), quando não consideramos interação de exchange. Na parte inferior, o esquema mostra a separação das linhas $(H_{62}^{(L)}, H_{76}^{(L)})$ e $(H_{42}^{(L)}, H_{76}^{(L)})$ dos pares de íons vizinhos, quando consideramos uma exchange isotrópica. As probabilidades de transição mostram que a linha resultante " H_{z2} " deve ter os picos mais agudos nas proximidades de H_{z2} .

interação de troca e fazendo-se as analogias correspondentes à Hamiltoniana do íon médio, a Hamiltoniana de pares de 2^{os} vizinhos se escreve:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{(2)} = & g_{\parallel} \beta H [S_{zi} + S_{zj}] + D[(S_{zi})^2 + (S_{zj})^2] + \\ & + (1/2) A_{\parallel}^{(2)} S_{zi} S_{zj} + (1/2) A_{\perp}^{(2)} (S_{+i} S_{-j} + S_{-i} S_{+j}) + \\ & - (3/4) u_{\perp}^{(2)} (S_{+i} S_{+j} + S_{-i} S_{-j}) \end{aligned} \quad (\text{II-79})$$

Onde, agora,

$$A_{\parallel}^{(2)} = (J_{\parallel}^{(2)} + u_{\parallel}^{(2)}) ; \quad A_{\perp}^{(2)} = (J_{\perp}^{(2)} - u_{\perp}^{(2)}/2),$$

e onde o último termo, por misturar estados cujos $S_z(\text{total})$ diferem de $\Delta S_z = 2$, será desprezado, ficando a Hamiltoniana semelhante à (II-77). É bom lembrar que, aqui

$$u_{\parallel}^{(2)} = (g_{\parallel} \beta)^2 / R_2^3 \quad \text{e} \quad u_{\perp}^{(2)} = (g_{\perp} \beta)^2 / R_2^3 .$$

As expressões dos níveis de energia, bem como das respectivas funções de onda, são as mesmas que as obtidas para pares de 1^{os} vizinhos, bastando trocar $A_{\parallel}^{(1)}$ por $A_{\parallel}^{(2)}$ e $A_{\perp}^{(1)}$ por $A_{\perp}^{(2)}$. Se desprezarmos inicialmente o efeito do exchange, a ordem de ocorrência das linhas será aquela do íon médio (figura (II-10)), porém com as bordas H_{53} , H_{97} , H_{21} e H_{85} mais espalhadas, pois $R_2 < R_M$. Assim, dependendo da concentração da

amostra, estas linhas podem ser resolvidas, pelo menos em parte.

(e) Outros Pares

Pares com outros vizinhos, 3º, 4º, até o vizinho médio, tem as seguintes características:

- 1) Dificilmente apresentam interação de exchange, devido a grande distância entre os íons;
- 2) A intensidade da interação dipolar será sempre menor que $u_{//}^{(2)}$ e, portanto, tais pares não contribuirão com linhas satélites. Como a grande maioria destes vizinhos está tanto fora do eixo $\underline{z}$ quanto fora do plano equador, a interação dipolar com um vizinho $\underline{n}$ qualquer pode ser escrita por:

$$\mathcal{H}_{\text{Dip}}^{(n)} = \underbrace{u_{//}^{(n)} (1 - 3\cos^2 \theta_{ij}) S_{zi} S_{zj}}_{(1)} +$$

$$\underbrace{-(u_{\perp}^{(n)}/4) \left[(S_{+i} S_{-j} + S_{-i} S_{+j}) (1 - \cos^2 \theta_{ij}) \right]}_{(2)} +$$

$$\underbrace{- 3(S_{+i} S_{+j} e^{-2i\phi_{ij}} + S_{-i} S_{-j} e^{2i\phi_{ij}}) \sin^2 \theta_{ij}}_{(3)} +$$

$$\underbrace{+u_x^{(n)} \left[(S_{-i} S_{zj} + S_{-j} S_{zi}) e^{i\phi_{ij}} + (S_{+i} S_{zj} + S_{+j} S_{zi}) e^{-i\phi_{ij}} \right]}_{(4)} \sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij}$$

com

$$u_{//}^{(n)} = (g_{//}\beta)^2/R_n^3 \quad ; \quad u_{\perp}^{(n)} = (g_{\perp}\beta)^2/R_n^3 \quad ; \quad u_x^{(n)} = g_{//}g_{\perp}\beta^2/R_n^3 .$$

Os termos (1), (2) e (3) são equivalentes aos três últimos termos da (II-79), onde $\theta_{ij} = \pi/2$ e $\phi_{ij} = 0$. O último, (4), tem como consequência eliminar os últimos cruzamentos de níveis que ainda poderiam existir, afetando os níveis na região $H \sim |D|/g_{//}\beta$ e $H \sim 0$. A mistura se faz entre estados cujos S_z difiram de $\Delta M = 1$, isto é, afeta todos os níveis, aos pares ($|11\rangle$ com $|10\rangle$ e $|01\rangle$; $|10\rangle$ e $|01\rangle$ com $|1-1\rangle$ e $|-11\rangle$, etc.). O resultado prático é o surgimento de linhas "proibidas", fortemente assimétricas, na região próxima a $H \sim |D|/g_{//}\beta$, pois estas resultam da contribuição de vizinhos $\underline{n}$, a várias distâncias, com valores variados de u , e a várias orientações, o que parcela as contribuições de $u_{//}^{(n)}$, $u_{\perp}^{(n)}$ e $u_x^{(n)}$. Mais uma vez, no entanto, o surgimento de linhas proibidas não prejudica o nosso estudo da linha H_{z2} , visto que esta se situa suficientemente fora da região $H \sim |D|/g_{//}\beta$, e assim podemos desprezar o termo (4).

II-9-3 - Contribuição Relativa de cada Tipo de Par

Como já foi dito, o cálculo mais próximo do real teria que levar em consideração pelo menos todos os pares que um dado íon $\underline{i}$ pode formar com seus possíveis vizinhos den

tro da região r , onde o número de posições γ é ditado pela concentração. No entanto, apenas as interações com 1ºs vizinhos, e eventualmente com 2ºs vizinhos, podem apresentar as linhas satélites. As demais apenas vão alargando a base da linha do íon médio. No caso de nossos cristais, conforme veremos nos espectros apresentados no capítulo (IV), as linhas de pares de 2ºs vizinhos, inclusive, têm este papel. Assim sendo, podemos computar as contribuições de todos os pares, que não aqueles de 1ºs vizinhos, como sendo devidas ao íon médio. Isto implica em tomarmos $\gamma = 2$, isto é, as 2 posições possíveis de 1º vizinho. Assim, a ponderação feita na probabilidade de Bernoulli, eq. (II- 70), nos permite determinar a intensidade $I = I(H)$ do espectro:

$$\begin{aligned}
 I(H) = & \frac{2!}{0!(2-0)!} (1-c)^2 \times \left(\begin{array}{l} \text{intensidade do espectro} \\ \text{de pares com íon médio} \end{array} \right) + \\
 & + \frac{2!}{1!(2-1)!} c(1-c) \times \left(\begin{array}{l} \text{intensidade do espectro} \\ \text{de pares de 1ºs vizinhos} \end{array} \right) + \\
 & + \frac{2!}{2!(2-2)!} c^2 \times \left(\begin{array}{l} \text{intensidade do espectro} \\ \text{de trincas entre 1ºs vizinhos} \end{array} \right).
 \end{aligned}$$

Para baixas concentrações temos $c^2 \ll 2c(1-c)$, o que elimina a necessidade de cálculo das trincas. As intensidades normalizadas são:

$$I^{(M)}(H) = [\sum (P_{if}^{(M)} \mathcal{F}(H_{if}^{(M)}))] / [\sum P_{if}^{(M)}]$$

$$I^{(1)}(H) = [\sum (P_{if}^{(1)} \mathcal{L}(H_{if}^{(1)}))] / [\sum P_{if}^{(1)}]$$

onde $P_{if}^{(M)}$ e $P_{if}^{(1)}$ são as probabilidades de transição, respectivamente das linhas $H_{if}^{(M)}$ e $H_{if}^{(1)}$; $\mathcal{L}(H_{if})$ é a função Lorentziana de cada linha componente, ou seja, é a função forma de linha já justificada (seção (II-9-1-(d))).

Então, a reprodução do espectro em primeira aproximação se faz calculando $I(H)$, ou seja:

$$I(H) = [1/\sum P_{if}] \{ (1-c)^2 [\sum (P_{if}^{(M)} \mathcal{L}(H_{if}^{(M)}))] + c(1-c) [\sum (P_{if}^{(1)} \mathcal{L}(H_{if}^{(1)}))] \} \quad (\text{II-81})$$

Quanto à largura da linha, apesar de cada par ser afetado diferentemente (pois o vizinho mais próximo de um par está a uma distância qualquer), fazendo, em consequência, com que cada linha seja espalhada dentro de uma região ditada por essa perturbação, ainda aqui, em primeira aproximação, podemos supor que este vizinho está a uma distância R_M , já calculada anteriormente. Assim, como só há contribuição dipolar, a largura total da linha do íon médio é

$$(1/2) \Delta H_{1/2} \cong H_{85}^{(M)} - H_{21}^{(M)} \approx (2u_{\parallel}^{(M)} + u_{\perp}^{(M)})/g_{\parallel} \beta$$

(II-82)

CAPITULO III

Aspectos Experimentais

III-1 - Preparação de Amostras

Os monocristais de $\text{Ni:Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram crescidos a partir da evaporação lenta de soluções aquosas mantidas num banho termostático de água, à temperatura de 35°C . Obtivemos estas soluções aquosas-mãe, com diversas concentrações de Ni, a partir da mistura de quantidades adequadas de soluções de $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em soluções de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que por suas vezes foram obtidas, respectivamente, a partir das reações de NiCO_3 com HBF_4 e ZnO com HBF_4 .

A obtenção de HBF_4 de alta pureza, conveniente para nosso trabalho, foi um dos problemas que tivemos de resolver. Ocorre que tal ácido é encontrado no comércio contendo teor de Fe alto (maior que aqueles contidos nos carbonatos e óxidos utilizados). Visto que o nosso interesse era o estudo das interações magnéticas dos íons Ni^{2+} e o consequente alargamento das linhas de RPE, qualquer impureza magnética poderia falsear os resultados. Pelo rótulo dos reagentes a impureza que se apresentava em maior porcentagem era o Fe. Por isso o HBF_4 foi preparado a partir da reação de HF com HBO_3 , ambos encontrados no comércio com teor de Fe suficientemente baixo (~ 1 p.p.m.).

Devido a grande toxidez do HF, tivemos que efetuar a reação em câmaras de exaustores e, por causa de sua grande volatilidade, tivemos de fazer a reação em recipiente de plástico resfriado em banho de gelo. A reação só se completou no decorrer de alguns dias.

Os monocristais obtidos apresentam a forma de agulha prismáticas de base triangular, com coloração tanto mais esverdeada quanto maior a concentração de Ni na amostra. É possível identificar o eixo c dos cristais como sendo o eixo das agulhas porque os cristais crescem ao longo da direção [001].

Os monocristais, de diferentes concentrações, foram mantidos em dissecadores contendo silica-gel, para posteriores medidas de concentração e de RPE. Fizemos medidas de densidade com alguns monocristais selecionados, através das medidas de suas dimensões e de suas massas, e obtivemos o valor $\rho = 2,02 \text{ g/cm}^3$, sendo $2,12 \text{ g/cm}^3$ o valor encontrado na literatura. Efetuamos, ainda, a difração de raios-X pelo método do pó, o que nos mostrou que os monocristais utilizados em nossos experimentos apresentavam a estrutura conhecida e descrita no capítulo I.

III-2 - Medidas das Concentrações de Ni das Amostras

No crescimento dos cristais, a ocupação dos

pontos de rede por íons Ni^{2+} ou Zn^{2+} é um processo competitivo aleatório, ou seja, estes íons não ocupam os pontos de rede necessariamente na mesma proporção com que são misturadas as soluções que os contém. É necessário, então, medir a concentração real de Ni^{2+} nos cristais.

Para sabermos a concentração real de íons Ni^{2+} nos monocristais de $\text{Ni}:\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, desenvolvemos um método de medidas, por absorção óptica. O método consiste em obter uma curva de absorção versus concentração de Ni para uma solução padrão, para, posteriormente, utilizarmos esta curva para se achar as concentrações de Ni dos cristais, por comparação.

As bandas de absorção óptica do complexo $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ são localizadas em $8\,500\text{ cm}^{-1}$, $13\,500\text{ cm}^{-1}$ e $25\,300\text{ cm}^{-1}$ (22). Analisamos estas curvas de absorção e verificamos que a última é a mais adequada porque é a mais intensa e não coincide com qualquer outra absorção. A única absorção inconveniente seria a do complexo $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$, a $25\,200\text{ cm}^{-1}$, mas esta não nos trouxe qualquer problema pois é desprezível a quantidade de Mn em nossos cristais, nem sequer fazendo parte das análises químicas constantes nos rótulos dos componentes químicos utilizados.

(a) Preparação da Solução Padrão

Escolhemos o sal $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por ser bastante estável e porque, ao ser diluído, forma complexos

$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$. Para que tivéssemos a curva Absorção versus Concentração (AxC) na região de interesse, partimos de uma solução obtida com a diluição de $5,0000\bar{0}$ g do sal em $1\ 00\bar{0}$ cm^3 de água pura (destilada e desionizada). Dividimos esta quantidade em 10 partes, cada qual num balão volumétrico graduado de $10\bar{0}$ cm^3 , e assim obtivemos outras 19 soluções:

i) do 1º balão retiramos $5\ \text{cm}^3$ com uma pipeta aferida e juntamos a $95\ \text{cm}^3$ de água pura, obtendo, assim, uma solução 5% da inicial; nos $95\ \text{cm}^3$ que restaram no 1º balão, adicionamos $5\ \text{cm}^3$ de água pura, obtendo, assim, uma solução 95% da inicial.

ii) do 2º balão retiramos $10\ \text{cm}^3$ com uma pipeta aferida e juntamos a $90\ \text{cm}^3$ de água pura, obtendo, assim, uma solução 10% da inicial, e assim por diante.

O cálculo da concentração de Níquel nestas soluções-padrão se faz facilmente: 5g de sal em $1\ 000\ \text{cm}^3$ de água significa 5×10^{-3} g/ cm^3 . Então, como exemplo, a solução mais diluída, de 5% que tem $5\ \text{cm}^3$ da solução inicial, tem 25×10^{-3} g do sal em $100\ \text{cm}^3$ de solução. Como a "molécula-grama" do sal é 395 g, obtém-se:

$$C = 3,812 \times 10^{17} \quad \text{íons Ni}^{2+} / \text{cm}^3$$

(b) Curva Padrão de Absorção versus Concen -
tração (Curva A x C)

Registramos as curvas de absorção óptica das 20 soluções e obtivemos, conforme esperávamos, a reta mostrada na figura (III-1). Utilizamos do Espectrofotômetro Zeiss do IFUSP, que será descrito adiante

Figura (III-1) Curva de absorção versus concentração (A x C)

(c) Cálculo da Concentração de Ni no Cristal

Se denominarmos C' esta concentração, teremos:

$$C' = \frac{\text{n}^\circ \text{ de íons Ni}}{\text{n}^\circ \text{ Ni} + \text{n}^\circ \text{ Zn}} = \frac{x}{x + y} \quad (\text{III-1})$$

Podemos escrever:

$$\underbrace{C' [\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]}_{\text{mol} = 340,3} + \underbrace{(1-C') [\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]}_{\text{mol} = 346,99} = \underbrace{M}_{\text{mol do cristal}}$$

o que dá:

$$C' = \frac{346,99 - M}{6,69} \quad (\text{III-2})$$

Assim, dado um cristal de massa m (em gramas), C' deste cristal será obtida como segue:

$$\frac{m}{M} = \text{n}^\circ \text{ de moles de (Ni + Zn)} = \frac{x + y}{N_0},$$

ou seja:

$$\frac{x + y}{N_0} = \frac{m}{M} \quad (\text{III-3})$$

Da comparação dos 3 resultados acima, vem:

$$\frac{x}{N_0} = \left(\frac{346,99 - M}{6,99} \right) \cdot \frac{m}{M}$$

de onde tiramos:

$$M = \frac{349,99 \, mN_0}{6,69x + mN_0},$$

o que, substituído na (III-3) dá:

$$\frac{N}{N_0} = \frac{m}{\frac{346,99 \, m \, N_0}{6,69x + mN_0}} = \frac{6,69x + mN_0}{346,99 \, N_0}$$

Temos, finalmente:

$$C' = \frac{x}{N} = \frac{x}{\frac{6,69x + mN_0}{346,99}}$$

ou seja:

$$C' = \frac{346,99x}{6,69x + mN_0} \quad (\text{III-4})$$

(d) Preparação da Solução para medida da
Concentração de Ni no Cristal

Cada cristal, ou grupos de cristais, seco, é pesado cuidadosamente e, então, diluído em um volume medido de água pura (filtrada e desionizada). É possível, e conveniente, prever o volume adequado de água pura, para que a concentração resultan

té produza uma absorção cuja intensidade possa ser comparada com a curva A x C padrão, ou seja, absorção que caia na região da curva A x C.

Com a solução assim preparada, registramos a curva de absorção óptica e, levando em conta o volume da água utilizado na diluição, podemos achar $\underline{x}$ (número de íons Ni/ cm³ de solução) através da curva padrão A x C. Após achar $\underline{x}$, a equação (III-4) nos fornece C'.

É importante observar que tivemos o cuidado de refazer a curva padrão A x C sempre que necessitávamos fazer novas determinações de concentrações. Tal cuidado se deve ao fato de as lâmpadas do espectrofotômetro, com o uso, diminuírem de intensidade. Em outras palavras: retas semelhantes àquela da figura (III-1) geralmente apresentam inclinações diferentes entre si, se houver intervalo de alguns meses entre as suas obtenções.

(e) Resultados das medidas das concentrações

A figura (III-2) mostra algumas curvas de absorção óptica, para exemplificar. A primeira é a absorção produzida por 0,33470g de cristais (2% nominal) secos, diluídos em 2,00 ml de água pura. Ao compararmos com a curva padrão A x C, usando a expressão (III-4), calculamos $c = 3,9\%$. A 2ª curva é a absorção produzida por 0,40440 g de cristais (8% nomi

nal) secos, diluídos em 2,00 ml de água pura. A comparação com a curva padrão forneceu $c = 15\%$. As 3ª e 4ª curvas originaram-se, respectivamente, de 0,06832g de cristais (55% nominal), diluídos em 2,00 ml de água e, posteriormente, em mais 2,00 ml. Vê-se a linearidade das medidas. A concentração real é 78%.

Figura (III-2-a) Curva de absorção de 0,33470g de cristais (2% nominal) diluídos em 2,00 ml de água pura. Para comparação, mostramos a curva referente à solução padrão (100%) registrada na mesma ocasião.

Figura(III-2-b) Curva de absorção de 0,40440 g de cristais (8% nominal) diluídos em 2,00ml de água pura.

Figura (III-2-c) Curva de absorção de 0,06832g de cristais (55% nominal) diluídos em 2,00ml de água pura.

Figura (III-2-d) Curva de absorção de 0,06832g de cristais (55% nominal) diluídos em 4,00 ml de água pura.

III-3 - Características dos Equipamentos

O espectrofotômetro utilizado nas medidas de absorção óptica é o Zeiss-DMR 21 WZ do IFUSP, e que possui escala de registro em cm^{-1} . Na figura (III-3) mostramos o espectrofotômetro em suas principais unidades. Os porta-amostras, no nosso caso de amostras líquidas, são cubetas de quartzo, na forma de prismas quadrados retos, com lados de $1,00\bar{0}$ cm de largura e cerca de 2 cm de altura. A precisão dos lados das cubetas é importante porque nos assegura que os feixes paralelos atravessam as mesmas distâncias nos 2 porta-amostras; aquele que contém a solução a ser medida e aquele que contém a referência (água destilada e desionizada).

Figura (III-3) Espectrofotômetro DMR 21

- 1-1 - amplificador
- 1-2 - unidade de medida e registro
- 1-3 - monocromador
- 1-4 - unidade das lâmpadas

O espectrômetro usado para registrar os espectros de RPE é um equipamento JEOL, modelo JES-PE-3X, figuras (III-4) a (III-6), que opera na banda X ($\nu \sim 9,4$ GHz), também descrito em trabalhos anteriores (8,23).

As principais características do equipamento são:

campo magnético	{	valor máximo 13,5 KG; homogeneidade de $10^{-6}/10\text{mm}\varnothing$; placas polares de 300 mm de diâmetro e distância - das de 60 mm.
modulação do campo	{	frequência de 100 KHz com amplitude máxima de 20G (opção para 80 KHz).
Microonda	{	Gerada por Klystron, potência máxima de 200 mW no centro da cavidade, podendo ser atenuada de 30 dB ou mais; detecção por reflexão (diodo).
Cavidade	{	cilíndrica modo TE ₀₁₁
Espectrômetro	{	sensibilidade 5×10^{11} spins/Gauss

Figura (III-4) Visão de conjunto do equipamento.

Figura (III-5) Diagrama de bloco da ponte de microonda.

Figura (III-6)

Diagrama de bloco do circuito AFC (controle automático de frequência).

(a) Descrição do Sistema para medidas com
temperatura variável

O sistema controlador de temperaturas, figuras (III-7 e III-8) consta de um dewar de N_2 líquido fechado, que é conectado à cavidade por tubos que conduzem o fluxo de N_2 gasoso. A temperatura da amostra é controlada eletronicamente, sendo que a variação de fluxo do gás N_2 é produzida pela variação da corrente elétrica que passa pelo resistor existente no interior do dewar. Visto que nossas medidas exigem orientação das amostras, usamos um goniômetro e um vernier. Este sistema é mostrado na figura (III-8)

(b) Descrição do Sistema para Medidas na
Temperatura do N_2 líquido

O sistema para medidas de RPE na temperatura do N_2 líquido é mostrado nas figuras (III-9). Basicamente, o sistema é constituído de um dewar apropriado e um suporte do tubo porta-amostras. O dewar possui parede dupla, banhadas de prata na sua parte superior, com vácuo no entremeio, para minimizar trocas de calor. Também aqui tivemos de usar um rotor (goniômetro + vernier) para podermos orientar as amostras. A figura (III-9-a) mostra as partes componentes do sistema: dewar, suporte do tubo porta-amostras, vernier e goniômetro. A figura (III-9-b) mostra o sistema completo, com dewar já inserido na cavidade ressonante. A parte do dewar que fica inserida é de quartzo sem metalização.

Figura (III-7) Diagrama esquemático do sistema controlador de temperatura.

Figura (III-8) - Sistema para medidas em temperatura variável.

FIG.(III-9-A) COMPONENTES DO SISTEMA PARA MEDIDAS NA TEMPERATURA DO N_2 LÍQUIDO.

Figura (III-9-b) - Conjunto completo para medidas na temperatura do N_2 líquido.

O processo de montagem do sistema para medidas na temperatura do N_2 líquido inicia-se com a fixação do mono cristal num bastão de quartzo. Para a fixação, fizemos um teste com alguns tipos de colas e escolhemos a que não apresentou absorção significativa: a de isopor dissolvido em benzeno. O bastão de quartzo com a amostra convenientemente colada é colocado no tubo porta-amostras, o qual é cuidadosamente vedado. Este é colocado no fixador que é colocado no suporte prendedor do tubo porta-amostras. O conjunto, então resultante, é fixado no goniômetro e este é ajustado no suporte do tubo porta-amostras. A parte interna do suporte do tubo porta-amostras é revestida com feltro, o que permite um ajuste deste com a borda superior do dewar.

Antes de mergulhar o tubo porta-amostras no N_2 líquido do dewar, foi necessário um meticoloso procedimento para evitar a formação de bolhas junto às paredes externas do tubo: limpar cuidadosamente o tubo porta-amostras e, a cerca de 4 cm do fundo do tubo (cerca de 3,5 cm acima da amostra), passar "um anel" de graxa silicone, enrolando, sobre a graxa, umas 3 ou 4 voltas de fio de algodão. Completada esta operação, o tubo de amostras é inserido no dewar contendo N_2 líquido e, após algum tempo, a porção tubular do dewar é introduzida na cavidade de ressonância do espectrômetro. As precauções acima descritas, bem como uma limpeza cuidadosa da parte tubular do dewar são essenciais pois a presença de gotículas de água ou ar de qualquer sujeira, altera o Q da cavidade, instabilizando o controle automático de frequências.

CAPÍTULO IV

Procedimentos e resultados experimentais

IV-1 - Medidas de RPE

As medidas de RPE, por nós efetuadas, visa - ram principalmente estudar a contribuição da interação magnética para a forma das linhas. As medidas foram realizadas de forma a nos permitir o estudo da variação da largura da linha com a temperatura para várias concentrações de Ni, com o fim de separarmos a parte devida exclusivamente à interação spin-spin.

Registramos cerca de 700 espectros, em várias condições: (a) na temperatura do N_2 líquido, registramos espectros de 8 amostras, com concentrações 0.5, 0.8, 1.5, 3.9, 5, 15, 33 e 53%; (b) em variadas temperaturas, desde cerca de 100K até 300K, registramos espectros de 15 amostras, ou seja, as 8 anteriores e mais as 75, 78, 85, 88, 92, 98 e 100%.

Desenvolvemos o presente capítulo em duas etapas. Numa 1ª etapa, apresentamos o comportamento com a temperatura:

(a) dos campos de absorção, "centro das linhas", para as várias amostras, inclusive na temperatura do N_2 ;

(b) do parâmetro D e

(c) das larguras de linha.

Numa 2ª etapa, faremos a análise e a discus-

são dos resultados experimentais e apresentamos a correção dos dados experimentais e a comparação com a teoria.

Apresentamos, a seguir, uma série de espectros que mostram com nitidez as características e detalhes que desejamos analisar. Tal amostragem de espectros, neste ponto, visa dar maior clareza à apresentação dos resultados experimentais, bem como aos critérios usados nas leituras dos espectros e às discussões que faremos a partir da seção (IV-5). As figuras (IV-1) a (IV-8) mostram espectros das 8 amostras medidas no N_2 líquido. As figuras (IV-9) a (IV-11) mostram espectros da amostra 3.9%, escolhida para exemplificar a variação do espectro com a temperatura, que discutiremos em seções seguintes.

IV-2 - Variação do Campo de Absorção em função da Temperatura e da Concentração de Ni

A figura (IV-12) mostra a montagem horizontal da amostra, ou seja, a montagem com a qual se pode registrar o espectro de RPE na situação em que o campo magnético aplicado seja paralelo ao eixo de distorção do campo cristalino. Conforme descrito na seção (III-1), tal eixo coincide com o eixo c das agulhas cristalinas. Nesta situação, em que $H//z$, obtemos espectros tais como os apresentados anteriormente (figuras (IV-1) a (IV-11), onde se vê que os espectros contêm 2 linhas principais, assimétricas e mais intensas, com campos de absorção " H_{z1} " e

Figura (IV-1) Espectro de RPE da amostra 0,5% na temperatura de 77K.

Figura(IV-2) Espectro de RPE da amostra 0,8% na temperatura de 77K.

Figura (IV-3) Espectro de RPE da amostra 1,5% na temperatura de 77K.

Figura (IV-3a) Espectro de RPE da amostra 1,5% na temperatura de 77K (ampliado).

Figura (IV-4) Espectro de RPE da amostra 3,9% na temperatura de 77K.

Figura(IV-4a) Espectro de RPE da amostra 3,9% na temperatura de 77K (Ampliado)

Figura (IV-5) Espectro de RPE da amostra 5% na temperatura de 77K.

Figura (IV-6) Espectro de RPE da amostra 15%
na temperatura de 77K.

Figura (IV-7) Espectro de RPE da amostra 33% na temperatura de 77k.

Figura (IV-8) Espectro de RPE da amostra 53% na temperatura de 77K.

Figura (IV-9 -a)
 Espectro de RPE
 (linha " H_{z2} ") da
 amostra 3,9% na
 temperatura 111K.

Figura (IV-9 -b)
 linha " H_{z2} " - 3,9%
 temperatura 143K.

Fig. (IV-9 -c)
 linha " H_{z2} "
 em 179K.

Figura(IV-10) Linha " H_{22} " amostra 3,9% - temperatura 210K. Já se nota o aparecimento da linha do oxigênio entre ~ 7500 a 10000G .

Figura(IV-11) Linha " H_{22} " amostra 3,9% - temperatura 298K. A linha do O_2 altera o sinal, e mostramos o sinal corrigido.

" H_{z2} ". A origem destas 2 linhas tem sido atribuída aos íons Ni^{2+} livres, ou seja, estas linhas têm sido identificadas como H_{z1} e H_{z2} , esquematizadas na figura (II-2). As discussões que serão apresentadas neste capítulo mostrarão uma interpretação nova para estas linhas.

Figura (IV-12) Montagem horizontal para medidas de RPE em temperaturas variáveis.

A figura (IV-13) mostra os campos de absorção " H_{z1} " e " H_{z2} ", em função da temperatura, para diversas concentrações de Ni. Limitamo-nos à apresentação de apenas 8 amostras, para não congestionarmos a figura.

Nas partes inferior e superior da figura estão, respectivamente, os campos de absorção " H_{z1} " e " H_{z2} ". Na parte central da figura estão os campos de absorção $H_{\perp 1}$ das linhas que são obtidas quando se registra os espectros de RPE com a amostra na mesma montagem horizontal, mas na situação em que o campo magnético aplicado seja perpendicular à direção de distorção do campo cristalino (esquematisado na figura (II-3)).

O critério de leitura do campo H_0 foi o seguinte: o ponto de cruzamento da linha de EPR (derivada primeira da curva de absorção) com a linha base (ver espectros apresentados). Este critério mostrou-se prático na maior parte da faixa de temperaturas em que medimos.

A primeira dificuldade aparece na determinação de " H_{z1} " nas temperaturas próximas da região de reflexão. Ocorre que para $|D| = h\nu$, o centro da linha " H_{z1} " está em $H_0 = 0$, como prevê a equação II-12. A temperatura em que se dá a reflexão, ($T \sim 150K$) é diferente para as várias concentrações. É tanto mais alta quanto maior for a concentração da amostra. As linhas " H_{z1} " logo acima ou abaixo desta temperatura apresentam-se incompletas e mais assimétricas do que nas temperaturas bem afastadas desta, conforme mostra a figura (IV-14). Estas anomalias nas formas das linhas tornam impraticáveis as leituras de seus campos de absorção. Por isso os valores de " H_{z1} " nas temperaturas próximas àquela do ponto de reflexão foram estimados a partir dos valores dos parâmetros da Hamiltoniana de spin, conforme veremos na seção seguinte.

Figura (IV-14)

Linhas "H_{Z1}" ,
da amostra 1,5%,
registradas na
região de tempe-
raturas em que
 $|D| \sim h\nu$. Para
 $|D| = h\nu$ o cen-
tro da linha es-
tá em $H_0 = 0$, o
que ocorre em
 $T = (139 \pm 1)K$.

A segunda dificuldade surge nos espectros a temperaturas altas. Pode se ver nas figuras (IV-10) e (IV-11) que a linha " H_{z2} ", - objeto principal de nossos estudos - sofre a influência de uma linha de absorção do oxigênio, na região entre 7500G a $\sim$ 10000G. Para se ter, então, a linha " H_{z2} " sem esta sobreposição, foi necessário retirar a linha do oxigênio. Inicialmente varremos o oxigênio, ou seja, o ar de dentro da cavidade de ressonância, utilizando um fluxo de N_2 gasoso. Mas isto não foi suficiente, devido ao ar do interior do tubo porta amostras. A saída foi registrar os espectros também na direção perpendicular à direção de distorção do campo cristalino, para obter o sinal do O_2 isolado. Como se vê na figura (II-3-(a)), existe, em temperaturas altas, apenas uma linha do níquel na direção perpendicular. Esta linha aparece em campos bem abaixo da região da linha do oxigênio. Então o sinal do O_2 é registrado fora de qualquer linha do níquel. Estes registros isolados permitiram que os subtraíssemos do espectro obtido na direção paralela, uma vez que a linha do oxigênio é isotrópica. Esta trabalhosa tarefa de corrigir o sinal registrado foi feita para todos os espectros analisados, numa extensa faixa de temperaturas desde $\sim$ 200 a $\sim$ 300K.

IV-3 - Comportamento do Parâmetro D com a Temperatura e Concentração

Na figura (IV-15) apresentamos o comporta -

mento do parâmetro D da Hamiltoniana de spin, com a temperatura, para as mesmas 8 amostras cujos campos de absorção foram apresentados. Os valores de $|D|$ são calculados pelas equações (II-19) ou (II-22), conforme $|D|$ seja maior ou menor que $h\nu$, utilizando-se os campos de absorção " H_{z2} " e " H_{z1} " descritos na seção anterior.

Na região $|D| = h\nu$ ($\sim 0,3 \text{ cm}^{-1}$) a determinação dos valores de $|D|$ apresentou alguma dificuldade, como decorrência da dificuldade de se determinar " H_{z1} ", devida à reflexão.

Para determinarmos $|D|$ nas temperaturas próximas de $|D| = h\nu$ utilizamos o seguinte critério: tomamos para valores de $g_{//}$ e $g_{\perp}$ os mesmos valores obtidos nas temperaturas mais próximas da região $|D| = h\nu$, cujos campos ainda puderam ser lidos pelo critério direto da linha base (uma temperatura bem abaixo do ponto de reflexão e outra bem acima). Com estes valores adotados, para $g_{//}$ e $g_{\perp}$, determinamos o valor de " H_{z1} " consistente nas equações (II-20) e (II-21) ou (II-23) e (II-24) e determinamos $|D|$ através da equação (II-19) ou (II-22).

Verifica-se que os valores de $|D|$ podem ser descritos muito bem por uma dependência linear com a temperatura, da forma $|D| = |D_0| + \alpha T$, na região de temperaturas altas ($T > 220\text{K}$), o que é consistente com o modelo de Walsh⁽²⁴⁾. No que se segue, apresentamos a dependência linear verificada na região de temperaturas altas, para 14 amostras, ou seja, as 8 amos-

tras registradas na figura (IV-15) e mais 6 que deixamos de registrar.

Amostra %	Ajuste		região do ajuste (K)	Coeficiente de correlação
	$ D_O (\text{cm}^{-1})$	$\alpha (\text{cm}^{-1}/\text{K})$ $\times 10^{-3}$		
0,5	0,141	1,74	$T \geq 220$	0,9992
1,5	0,140	1,73	$T \geq 220$	0,9996
3,9	0,136	1,73	$T \geq 220$	0,9994
5	0,119	1,74	$T \geq 220$	0,9997
15	0,121	1,71	$T \geq 213$	0,9998
33	0,098	1,72	$T \geq 214$	0,9989
53	0,109	1,70	$T \geq 220$	0,9988
75	0,058	1,71	$T \geq 220$	0,9993
78	0,051	1,74	$T \geq 220$	0,9997
85	0,048	1,71	$T \geq 230$	0,9997
88	0,044	1,68	$T \geq 220$	0,9996
92	0,038	1,68	$T \geq 220$	0,9999
98	0,033	1,67	$T \geq 220$	0,9999
100	0,026	1,68	$T \geq 230$	0,9997

IV-4 - Comportamento da Largura de Linha com a Temperatura e Concentração

As larguras de linhas medidas são as de
"maximum slope", ΔH_{ms} , conforme ilustrado nos espectros apresen-

tados no início do capítulo.

Visto que era mais prático estudarmos a linha $"H_{z2}"$, fizemos as leituras de tais larguras para 15 amostras, em toda a faixa de temperaturas, como podem ser observados na figura (IV-16). Vemos que, para todas as amostras, os valores de ΔH_{ms} na região de temperaturas altas, $T \geq 220$ K, ajustam-se bem por uma curva do tipo $\Delta H_{ms} = a + bT^2$, onde a corresponde à contribuição resultante da interação spin-spin e o termo em T^2 é devido à relaxação spin-rede via processo Raman de 2 fônons⁽¹⁾. A seguir, apresentamos os resultados dos ajustes obtidos para a lei acima.

Amostra %	Ajuste		Coeficiente de correlação
	a (G)	b (G/K ²) x10 ⁻³	
0,5	71	6,4	0,996
0,8	90	6,3	0,996
1,5	124	6,0	0,998
3,9	197	5,9	0,994
5	235	5,8	0,990
15	465	5,6	0,989
33	728	5,4	0,981
53	710	5,4	0,982
75	893	4,6	0,999
78	893	4,9	0,999
85	841	5,0	0,998

FIGURA (IV-16) COMPORTAMENTO DA LARGURA DE LINHA ΔH_{MS} COM T^2 , PARA 15 DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE Ni.

88	828	5,1	0,999
92	761	4,5	0,999
98	701	4,2	0,998
100	637	3,8	0,995

O parâmetro a , de interação spin-spin, passa por um máximo nas concentrações em torno de 75%.

IV-5 - Discussão dos Resultados Experimentais de RPE

1. Necessidade de Corrigir os Dados Obtidos das leituras diretas dos espectros

A figura (IV-17) mostra uma comparação entre os valores experimentais de a , parâmetro de interação spin-spin, e os valores previstos pelo modelo de Ishiguro.

Os valores experimentais de a , como já vimos, provêm dos ajustes de ΔH_{ms} versus T^2 , feitos na figura (IV-16). Ao tentarmos explicar a discordância mostrada na figura (IV-17), um dos primeiros pontos a questionar são os critérios usados nos referidos ajustes. Neste sentido, procedemos a uma análise mais acurada dos ajustes, como segue. Em primeiro lugar, variamos a região a ser ajustada. Enquanto na figura (IV-16) a região é $T \gtrsim 220$ K, refizemos os ajustes considerando novas regiões: $T \gtrsim 230$ K e $T \gtrsim 240$ K. Verificamos que são muito pe -

Figura (IV-17) Comparação entre os valores experimentais do parâmetro a (marcados com +) e os valores previstos pelo modelo de Ishiguro (até 3^{os} vizinhos). (linha contínua quando calculado com os parâmetros de rede do zinco e linha tracejada, com parâmetros do níquel).

quenas as correções de a provenientes deste procedimento. Em se gundo lugar, analisamos as variações das inclinações das retas de ajuste decorrentes dos erros de leitura de ΔH_{ms} . A largura de

linha ΔH_{ms} é, como já vimos, medida diretamente no espectro experimental, registrado em papel milimetrado, fazendo-se a leitura do "maximum slope", conforme mostrado nos espectros ilustrativos apresentados no início deste capítulo. Visto que cada milímetro do papel corresponde em nossas medidas a 30 G, estimamos a precisão de leitura de cada pico em 15 G e, conseqüentemente, a precisão na medida de ΔH em 30 G. Quando estes erros de medida de ΔH são considerados nos ajustes, verifica-se que as correções de a ainda não são suficientes para explicar as discordâncias. As análises que se seguiram para chegarmos às explicações da discordância ainda remanescente, levaram ao Modelo de Pares, descrito no capítulo II - seção (II- 9), cuja proposta surgiu das observações que descrevemos a seguir.

Na figura (IV-18) reapresentamos os espectros (2ª linha) das amostras 1,5; 3,9; 5; 15; 33 e 53%, todos medidos na temperatura do N_2 líquido. Na figura (IV-19) o fazemos para a amostra 3,9% com a variação da temperatura. No ta-se, claramente, nos espectros da primeira figura, a existência de uma linha satélite, que aparece resolvida nas amostras de menores concentrações, e que vai se sobrepondo à linha principal, gradativamente, conforme se aumenta a concentração. Já na segunda figura, vê-se que, com o alargamento da linha principal em virtude do aumento de temperatura, a linha satélite "desaparece" gradativamente. Podemos notar, em conseqüência, que a linha registrada é resultante de uma soma de linhas. A linha resultante é as simétrica, sendo a parte superior (esquerda) mais saliente, espe

Figura (IV-18) - Linha " H_{z2} " de várias amostras, no N_2 líquido, mostrando a linha satélite que se sobrepõe à linha principal (com aumento da concentração. (São os mesmos espectros das figuras (IV-3) a (IV-8)).

Figura (IV-19) - Linha " H_{z2} " dos espectros da amostra 3,9%. Com o aumento da temperatura a linha principal alarga-se, fazendo "desaparecer" a linha satélite. (São os mesmos espectros das figuras (IV-9) a (IV-11)).

cialmente em sua base, com cauda mais alongada. Pode-se perceber, pelas figuras, que a soma de linhas pode resultar posições diferentes para os picos superior (esquerdo) e inferior (direito) da linha. Portanto, as leituras das larguras de linha, se feitas diretamente na linha resultante, fornecem valores que não são os da linha H_{z2} do íon livre. Em outras palavras: as figuras mostram que a segunda linha assimétrica que registramos para os sais diluídos, e que comumente tem sido identificada com a linha H_{z2} dos íons livres, resulta, na verdade, de uma soma de linhas. Destas constatações, surgiu a fundamentação do Modelo de Pares, apresentado na seção (II-9), o qual mostra que devemos considerar que tanto " H_{z1} " quanto " H_{z2} " tem estrutura, sendo cada uma formada por pelo menos 4 linhas.

2. Aplicação do Modelo de Pares

A aplicação do Modelo de Pares consistiu, basicamente, em reproduzir a linha " H_{z2} " dos espectros experimentais para algumas concentrações mais baixas, em toda a faixa de temperaturas em que medimos. Para o ajuste da linha, usamos a relação abaixo (relação II-81):

$$I(H) = (1/\Sigma P_{if}) \left[(1-c)^2 \Sigma (P_{if}^{(M)} \cdot \mathcal{L}(H_{if}^{(M)})) + c(1-c) \Sigma (P_{if}^{(1)} \cdot \mathcal{L}(H_{if}^{(1)})) \right]$$

(IV-1)

onde $\sum P_{if} = 6$ e onde as funções $\phi(H_{if})$ são derivadas primeira da função Lorentziana:

$$\phi(H-H_{if}) = K \left[(H-H_{if}) / (1/2) \Delta H_{ms} \right] / \left\{ 3 + \left[(H-H_{if}) / (1/2) \Delta H_{ms} \right]^2 \right\}^2$$

(IV-2)

onde K é um fator de normalização e H_{if} é o campo de absorção de cada uma das 8 linhas componentes. As justificativas para o uso da função Lorentziana como função forma de linha foram discutidas por ocasião da apresentação do Modelo.

Vê-se que o cálculo de $I(H)$ exige os cálculos das probabilidades de transição $P_{if}^{(M)}$ e $P_{if}^{(1)}$, bem como das funções Lorentzianas $\phi(H_{if}^{(M)})$ e $\phi(H_{if}^{(1)})$. Estas, por sua vez, exigem os cálculos dos campos de absorção das 4 linhas dos pares com "íon médio", $H_{if}^{(M)}$, e mais os das 4 linhas dos pares de 1ºs vizinhos, $H_{if}^{(1)}$. Para os cálculos dos campos e das probabilidades usamos as expressões abaixo (deduzidas nas seções (II-9-1(c)) e (II-9-2(c)) :

centros das linhas de pares com "íon médio"

$$\begin{aligned} H_{21}^{(M)} &= (1/g_{//} \beta) [h\nu - D^{(M)} - (u_{//}^M + u_{\perp}^M/2)] \\ H_{42}^{(M)} &= (1/2g_{//} \beta) \left[2h\nu - (u_{//}^M - u_{\perp}^M) + \sqrt{(2D - u_{//}^M)^2 + 2(u_{\perp}^M)^2} \right] \\ H_{76}^{(M)} &= (1/2g_{//} \beta) \left[2h\nu + (u_{//}^M - u_{\perp}^M) + \sqrt{(2D - u_{//}^M)^2 + 2(u_{\perp}^M)^2} \right] \\ H_{85}^{(M)} &= (1/g_{//} \beta) \left[h\nu - D^{(M)} + (u_{//}^M + u_{\perp}^M/2) \right] \end{aligned}$$

(IV-3)

probabilidades de transição para as linhas de pares com "íon médio"

$$P_{21}^{(M)} = 1$$

$$P_{42}^{(M)} = \alpha^2 = \frac{\left[2D^{(M)} - u_{//}^M - 2u_{\perp}^M + \sqrt{(2D^{(M)} - u_{//}^M)^2 + 2(u_{\perp}^M)^2} \right]^2}{4 \left[(2D^{(M)} - u_{//}^M)^2 + (2D^{(M)} - u_{//}^M) \sqrt{(2D^{(M)} - u_{//}^M)^2 + 2(u_{\perp}^M)^2} + 2(u_{\perp}^M)^2 \right]}$$

$$P_{76}^{(M)} = \beta^2 = \frac{\left[2D^{(M)} - u_{//}^M - 2u_{\perp}^M - \sqrt{(2D^{(M)} - u_{//}^M)^2 + 2(u_{\perp}^M)^2} \right]^2}{4 \left[(2D^{(M)} - u_{//}^M)^2 - (2D^{(M)} - u_{//}^M) \sqrt{(2D^{(M)} - u_{//}^M)^2 + 2(u_{\perp}^M)^2} + 2(u_{\perp}^M)^2 \right]}$$

$$P_{85}^{(M)} = 1/2$$

(IV-4)

centros das linhas de pares de primeiros vizinhos

$$H_{85}^{(1)} = (1/g_{//\beta}) \left[h\nu - D^{(1)} + (J_{//}^{(1)} - J_{\perp}^{(1)} - 2u_{//}^{(1)} - u_{\perp}^{(1)}) \right]$$

$$H_{42}^{(1)} = (1/2g_{//\beta}) \left[2h\nu - J_{//}^{(1)} + 2J_{\perp}^{(1)} - 2(u_{//}^{(1)} - u_{\perp}^{(1)}) + \sqrt{(2D^{(1)} - J_{//}^{(1)} + 2u_{//}^{(1)})^2 + 8(J_{\perp}^{(1)} + u_{\perp}^{(1)})^2} \right]$$

$$H_{76}^{(1)} = (1/2g_{//\beta}) \left[2h\nu + J_{//}^{(1)} + 2J_{\perp}^{(1)} - 2(u_{//}^{(1)} - u_{\perp}^{(1)}) + \sqrt{(2D^{(1)} - J_{//}^{(1)} + 2u_{//}^{(1)})^2 + 8(J_{\perp}^{(1)} + u_{\perp}^{(1)})^2} \right]$$

$$H_{21}^{(1)} = (1/g_{//\beta}) \left[h\nu - D^{(1)} - (J_{//}^{(1)} - J_{\perp}^{(1)} - 2u_{//}^{(1)} - u_{\perp}^{(1)}) \right]$$

(IV-5)

probabilidades de transição para as linhas de pares de 1^{os} vizinhos

$$\begin{aligned}
 P_{85}^{(1)} &= 1/2 & P_{21}^{(1)} &= 1 \\
 P_{42}^{(1)} &= (1/4) \left\{ \left[2D^{(1)} - J^{(1)} + 2u^{(1)} \right] + 4 \left[J^{(1)} + u^{(1)} \right] + \right. \\
 &\quad \left. \sqrt{\left[2D^{(1)} - J^{(1)} + 2u^{(1)} \right]^2 + 8 \left[J^{(1)} + u^{(1)} \right]^2} \right\}^2 / \\
 &\quad \left\{ \left[2D^{(1)} - J^{(1)} + 2u^{(1)} \right]^2 + 8 \left[J^{(1)} + u^{(1)} \right]^2 + \right. \\
 &\quad \left. \left[2D^{(1)} - J^{(1)} + 2u^{(1)} \right] \sqrt{\left[2D^{(1)} - J^{(1)} + 2u^{(1)} \right]^2 + 8 \left[J^{(1)} - u^{(1)} \right]^2} \right\} \\
 P_{76}^{(1)} &= (1/4) \left\{ \left[2D^{(1)} - J^{(1)} + 2u^{(1)} \right] + 4 \left[J^{(1)} + u^{(1)} \right] + \right. \\
 &\quad \left. - \sqrt{\left[2D^{(1)} - J^{(1)} + 2u^{(1)} \right]^2 + 8 \left[J^{(1)} + u^{(1)} \right]^2} \right\}^2 / \\
 &\quad \left\{ \left[2D^{(1)} - J^{(1)} + 2u^{(1)} \right]^2 + 8 \left[J^{(1)} + u^{(1)} \right]^2 + \right. \\
 &\quad \left. - \left[2D^{(1)} - J^{(1)} + 2u^{(1)} \right] \sqrt{\left[2D^{(1)} - J^{(1)} + 2u^{(1)} \right]^2 + 8 \left[J^{(1)} + u^{(1)} \right]^2} \right\} \\
 &\hspace{15em} (IV-6)
 \end{aligned}$$

Como se pode ver, o cálculo destas expressões exige o conhecimento de uma série de parâmetros que devem ser determinados a partir dos espectros:

$D^{(M)}$, $g_{//}^{(M)}$, $D^{(1)}$, $g_{//}^{(1)}$, $u_{//}^{(M)}$, $u_{\perp}^{(M)}$, $u_{//}^{(1)}$, $u_{\perp}^{(1)}$, $J_{//}^{(1)}$, $J_{\perp}^{(1)}$, além do ΔH_{ms} que aparece na (IV-2).

Em nossos cálculos podemos considerar, com base em evidências experimentais, que: (a) $J_{//}^{(1)} = J_{\perp}^{(1)} = 0$; (b) $u_{//}^{(M)} = u_{\perp}^{(M)} = u^{(M)}$ e (c) $u_{//}^{(1)} = u_{\perp}^{(1)} = u^{(1)}$. No que se segue, mostraremos as justificativas de tais considerações.

A consideração (a) se justifica pelo fato de que as posições das linhas satélites presentes em nossos espectros, associadas a " H_{z2} " (ver espectros no início do capítulo), são explicadas essencialmente pelas interações dipolares en-

tre íons 1^{os} vizinhos, conforme discussões na seção (II-9-2(c)) . Assim, podemos fazer $J = 0$. A consideração (b) se justifica pelo fato de que sendo $u_{//}^{(M)} = (g_{//\beta})^2 / R_M^3$ e $u_{\perp}^{(M)} = (g_{\perp\beta})^2 / R_M^3$, e sendo g aproximadamente isotrópico, a referida consideração está dentro das aproximações inerentes ao modelo. A última consideração também decorre do fato de g ser aproximadamente isotrópico, o que torna $u_{//}^{(1)} = (g_{//\beta})^2 / R_1^3 \sim u_{\perp}^{(1)} = (g_{\perp\beta})^2 / R_1^3$. Como reforço desta última justificativa, podemos ver, pelas expressões (IV-5), que os parâmetros $u^{(1)}$ são os que definem as posições das linhas dos pares de 1^{os} vizinhos, visto que $J \sim 0$. Pois bem, quando adotamos $u_{//}^{(1)} = u_{\perp}^{(1)}$, o valor calculado para $H_{85}^{(1)}$ concorda muito bem com a posição da linha satélite, resolvida, que se apresenta à esquerda de " H_{z2} ", nas baixas concentrações, e na temperatura de N_2 líquido. A identificação desta linha satélite com $H_{85}^{(1)}$ foi amplamente justificada na teoria.

As considerações acima simplificam bastante as expressões dos campos e das probabilidades de transição anteriores. Mesmo assim, tivemos de calcular, para cada concentração, os parâmetros $D^{(M)}$, $g_{//}^{(M)}$, $D^{(1)}$, $g_{//}^{(1)}$, $u^{(M)}$ e $u^{(1)}$, a partir dos dados experimentais.

Para calcular $D^{(M)}$ e $g_{//}^{(M)}$, utilizamos as expressões seguintes (eqs. (II-22) e (II-23):

$$|D| = h\nu (H_{z2} - H_{z1}) / (H_{z2} + H_{z1})$$

$$g_{//} = (2h\nu/\beta) (1/(H_{z2} + H_{z1}))$$

Devemos observar que estas expressões foram deduzidas para íons não interagentes, onde H_{z1} e H_{z2} são as linhas esquematizadas na figura (II-2(b)). Nos nossos cristais, os íons Ni^{2+} têm interação magnética, a qual faz com que os centros das linhas registradas experimentalmente apresentem-se deslocados de Δ em relação a H_{z1} e H_{z2} (figura (II-10-a)). Entretanto, nas baixas concentrações e temperatura do N_2 líquido, o deslocamento Δ é muito pequeno (~ 15 G tanto em relação a H_{z1} , quanto H_{z2}). Por isso, pudemos utilizar em nossos cristais a referida expressão para $|D|$. Quanto ao parâmetro $g_{//}^{(M)}$, a expressão é totalmente apropriada, pois os valores de $g_{//}$ não são alterados pelos deslocamentos. Vale acrescentar que tais expressões foram usadas apenas para calcular valores preliminares destes parâmetros e, com eles, iniciarmos os ajustes na temperatura do N_2 líquido. Os valores melhores destes parâmetros, mesmo nas demais temperaturas, foram obtidos pelo melhor ajuste da linha.

Para calcular $D^{(1)}$ e $g_{//}^{(1)}$, utilizamos também as expressões acima, sendo que, agora, os campos são $\overline{H}_{z1}^{(1)}$ e $\overline{H}_{z2}^{(1)}$, com

$$\overline{H}_{z1}^{(1)} = (H_{97}^{(1)} + H_{53}^{(1)})/2$$

$$\overline{H}_{z2}^{(1)} = (H_{85}^{(1)} + H_{21}^{(1)})/2,$$

sendo que $H_{85}^{(1)}$, $H_{21}^{(1)}$, $H_{97}^{(1)}$ e $H_{53}^{(1)}$ devem ser lidos nos espectros experimentais.

O cálculo de $u^{(M)}$ exigiu uma correção pre

liminar dos ajustes mostrados na figura (IV-16), para as amostras que estudamos (baixas concentrações). Esta correção foi necessária pelas razões explicadas a seguir. Discutimos na seção anterior sobre a linha satélite que se apresenta à esquerda de " H_{z2} ", resolvida nas baixas concentrações e temperatura do N_2 líquido. A figura (IV-19) mostra que, com o aumento da temperatura, esta linha vai sendo encoberta pela linha principal, até "desaparecer", em temperaturas acima de cerca de 140 K. Vê-se, nesta figura, que a linha resultante apresenta uma assimetria crescente, fazendo crer que a sobreposição certamente produz valores distorcidos para a largura de linha ΔH_{ms} . Estas distorções nos valores de ΔH_{ms} podem ser vistas na figura (IV-16), onde o comportamento de ΔH_{ms} com T^2 apresenta um "calombo" que se estende numa ampla faixa, desde cerca de 140 K até cerca de 220 K. Em temperaturas acima desta faixa, pudemos ajustar linearmente os valores de ΔH_{ms} , pela lei $\Delta H_{ms} = a + bT^2$. Ocorre que os valores de a obtidos nos ajustes apresentam discordância com os previstos pelo modelo de Ishiguro (figura (IV-17)). Todas estas constatações indicam que os valores não distorcidos de ΔH_{ms} são menores do que os mostrados na figura (IV-16), de forma que temos, na realidade, uma reta mais abaixo, mais ou menos paralela à anterior, passando pelo correspondente ponto a 77K. A figura (IV-20) mostra esta reta, construída para a amostra 1,5%, para exemplificar. Com este procedimento obtivemos a largura de linha extrapolada à $T = 0$. Com isto, obtivemos um valor do parâmetro a mais próximo do real. Assim procedendo, encontramos $a = \Delta H_{ms}$ em $T = 0$, para cada uma

Figura (IV-20) Reta construída paralela à reta ajuste passando pelo ponto correspondente à temperatura do N_2 líquido. Tal construção possibilita extrapolar os valores de ΔH_{ms} à $T=0$. Obtemos $\Delta H_{ms}(T=0) \cong 50G$, para a amostra 1,5%.

das 5 amostras de concentrações baixas (0,5; 0,8; 1,5; 3,9 e 5%). Com isto, pudemos calcular $u^{(M)}$, a partir da relação seguinte (eq. II-82):

$$a = \Delta H_{ms}(T=0) = (1/\sqrt{3})(6u^{(M)})/g_{\parallel}^{(M)} \beta$$

ou seja

$$u^{(M)} = (\sqrt{3} a g_{\parallel}^{(M)} \beta)/6$$

onde o fator $\sqrt{3}$ surge da relação entre ΔH_{ms} e $\Delta H_{1/2}$. Por exemplo, com $\Delta H_{ms} = 50G$, (figura (IV-20)), e $g_{//}^{(M)} = 2,1989$, achamos $u_{//}^{(M)} = 0,0015 \text{ cm}^{-1}$. Este valor aproximado de $u_{//}^{(M)}$, assim obtido por extrapolação a $T = 0$, vale também em outras temperaturas, conforme veremos mais adiante nos ajustes dos espectros.

O cálculo de $u^{(1)}$ baseou-se numa expressão semelhante, $\Delta H = 6u^{(1)}/g_{//}^{(1)}\beta$, sendo ΔH , aqui, a largura de linha de pares, dada diretamente pela, diferença $(H_{21}^{(1)} - H_{85}^{(1)})$, ou $(H_{53}^{(1)} - H_{97}^{(1)})$, conforme podemos ver na figura (II-13-c). Os valores destes campos foram lidos nos espectros das 5 amostras de concentrações baixas e na temperatura de N_2 líquido, pois, dentre todas as medidas que fizemos, é nestas condições que os espectros apresentam estas 4 linhas resolvidas. Por exemplo, as figuras (IV-3) e (IV-3(a)) mostram espectros da amostra 1,5%, onde $H_{21} \sim 5190G$; $H_{85} \sim 4410G$; $H_{53} \sim 1650 G$ e $H_{97} \sim 850 G$. Então $\Delta H \sim 790 G$.

Para terminarmos as discussões sobre os métodos utilizados nos cálculos dos parâmetros, resta discutir sobre o cálculo de ΔH_{ms} , o que faremos logo a seguir. Antes, porém, vamos exemplificar os valores obtidos para os parâmetros já discutidos. Agrupamos, abaixo, os valores dos parâmetros, obtidos para a amostra 1,5%:

$$\begin{aligned} D^{(M)} &= -0,1950 \text{ cm}^{-1} \\ g_{//}^{(M)} &= 2,1968 \\ D^{(1)} &= -0,1878 \text{ cm}^{-1} \\ g_{//}^{(1)} &= 2,1872 \end{aligned}$$

$$u^{(M)} = 0,0015 \text{ cm}^{-1}$$

$$u^{(1)} = 0,0140 \text{ cm}^{-1}$$

Estes valores representam a média de uma série de leituras feitas em vários espectros registrados em idênticas condições. Estes procedimentos foram utilizados também para as outras 4 concentrações baixas estudadas. A precisão nos valores acima foi conseguida com base nas leituras feitas em espectros com a escala do campo magnético expandida, onde cada milímetro do papel equivale a 5,6 G. Nesta escala, podemos estimar os erros de leituras dos campos em $\Delta H \sim 3\text{G}$, o que, convertido em cm^{-1} , resulta em $\Delta E \sim g_{\parallel} \beta \Delta H \sim 0,0004 \text{ cm}^{-1}$.

O cálculo de um valor inicial de ΔH_{ms} , é o que discutiremos a seguir. Vemos que cada uma das 8 funções Lorentzianas (IV-2) exige conhecimento de um parâmetro ΔH_{ms} , e nós consideramos que as 8 linhas têm a mesma largura. Portanto, um mesmo valor de ΔH_{ms} é introduzido nas 8 funções Lorentzianas, para cada concentração. Para ajustar as linhas " H_{z2} " na temperatura do N_2 líquido, adotamos, para valor inicial de ΔH_{ms} , o valor do parâmetro a , obtido pela extrapolação à $T = 0$, anteriormente discutida. As razões de tal critério são explicadas a seguir.

Nas baixas concentrações e temperatura do N_2 líquido, as linhas satélites de " H_{z2} " são resolvidas e, então, a linha central é, segundo o Modelo de Pares, resultante basicamente das 4 linhas de pares com "íon médio", com a estrutura esquematizada na figura (II-11). Então, a largura desta linha

central resulta basicamente da estrutura, isto é, das posições relativas das 4 linhas de pares (a relaxação spin-rede contribui para a largura de cada linha e, portanto, também contribui para a largura da linha resultante, ou seja a linha central). O que interessa, para o nosso propósito imediato de achar um valor preliminar de ΔH_{ms} , é que tanto a largura ΔH_{ms} de cada linha componente quanto o parâmetro a são menores do que a largura da linha central. Como desejamos um valor de ΔH_{ms} apenas preliminar, adotamos $\Delta H_{ms} \sim a$. O valor final surge ao se conseguir o melhor ajuste.

Terminamos, com isto, a discussão sobre os métodos utilizados nos cálculos dos valores preliminares dos varios parâmetros presentes na equação de ajuste.

(3) Resultados da Aplicação do Modelo de Pares

Estamos, agora, fundamentados para mostrar os resultados da aplicação do Modelo de Pares. A aplicação, conforme já discutimos, consistiu em ajustar a linha " H_{z2} " do espectro, usando a equação (IV-1). Utilizamos um micro-computador para calcular as expressões (IV-2) a (IV-6) e realizar as somató-rias. O ajuste da linha foi feito inicialmente na temperatura do N_2 líquido e, depois, em temperaturas variadas, desde $\sim 100K$ até $\sim 270 K$, para as 5 concentrações mais baixas: 0,5; 0,8; 1,5 ; 3,9 e 5%.

As figuras (IV-21) a (IV-25) mostram as re -

produções da linha " H_{z2} " na temperatura do N_2 líquido. As figuras seguintes, (IV-26) e (IV-27), exemplificam as reproduções nas temperaturas mais altas, para as concentrações 1,5 e 5%.

Vemos que o Modelo de Pares ajusta com boa aproximação a linha " H_{z2} ", tanto a 77 K quanto nas demais temperaturas. No que se segue, analisaremos alguns aspectos dos ajustes. Para tornar mais clara a discussão, dividimos-na em 2 partes: (a) ajuste em função da concentração e (b) ajuste em função da temperatura.

Para discutirmos os ajustes em função da concentração, podemos dividir a linha " H_{z2} " em 3 partes: linha satélite esquerda, linha central e linha satélite direita. As linhas satélites são bem ajustadas, tanto em suas posições quanto nas intensidades. As posições são dadas pelo parâmetro $u^{(1)}$, figura (II-13-a), e as intensidades, pelas probabilidades de transição. Também a assimetria da linha central é bem explicada pelo Modelo. A parte central desta linha resulta basicamente das 4 linhas dos pares com "íon médio", cujas posições são dadas pelo parâmetro $u^{(M)}$, figura (II-10-a). O máximo (pico superior esquerdo) e o mínimo (pico inferior direito) são ajustados razoavelmente. A dificuldade de ajustar estas regiões parece aumentar para concentrações menores. Na extremidade esquerda da linha central, o ajuste não é muito bom, pois nessa região existem outras linhas que o Modelo, por ser aproximado, não as inclui.

Representamos na tabela (IV-1) os valores dos parâmetros de ajuste, em função da concentração (são os mesmos va

Figura (IV-21)
 Reprodução da linha " H_{z2} "
 da amostra 0,5%, a 77K.

Figura (IV-22)
 Reprodução da linha
 " H_{z2} " da amostra
 0,8%, a 77K.

CONC=0.015
T= 77 K
FATOR NORM=3500.

D(M)=-0.195
D(1)=-0.1878
U(M)= 0.0015
U(1)= 0.014
G(M)= 2.1968
G(1)= 2.1872
HNI = 0.3088
BETA=0.000046686
 Δ HMS=60.

H21M=4891 G
H42M=
H76M=4919 G
H85M=4934 G
H851=4452 G
H421=
H761=4737 G
H211=5275 G

Figura (IV-23)
Reprodução da linha " H_{z2} "
amostra 1,5%, a 77K.

CONC=0.039
T= 77 K
FATOR NORM=3750.

D(M)=-0.1935
D(1)=-0.1832
U(M)= 0.003
U(1)= 0.0136
G(M)= 2.2
G(1)= 2.184
HNI = 0.3091
BETA=0.000046686
 Δ HMS=120.

H21M=4850 G
H42M=
H76M=4908 G
H85M=4937 G
H851=4428 G
H421=
H761=4706 G
H211=5328 G

Figura (IV-24)
Reprodução da linha
" H_{z2} " da amostra
3,9%, a 77K.

CONC=0.015
T=219 K
FATOR NORM=2000.

DCM=-0.5
DC1=-0.4745
UCM=0.0015
UC1=0.014
GCM=2.1968
GC1=2.1872
HNI=0.3088
BETA=0.000046686
 Δ HMS=410.

H21M=7864 G
H42M=
H76M=7893 G
H85M=7908 G
H951=7260 G
H421=
H761=7538 G
H211=6082 G

Figura (IV-26-c)
Reprodução da
linha "H₂" cor-
do O₂, da amostra
tra 1,5%, a 219K.

CONC=0.015
T=157 K
FATOR NORM=1600.

DCM=-0.36
DC1=-0.3417
UCM=0.0015
UC1=0.014
GCM=2.1968
GC1=2.1872
HNI=0.3088
BETA=0.000046686
 Δ HMS=250.

H21M=6499 G
H42M=
H76M=6528 G
H85M=6543 G
H951=5959 G
H421=
H761=6239 G
H211=6782 G

Figura (IV-26-b)
Reprodução da
linha "H₂" da
amostra 1,5%, a
157K.

CONC=0.015
T=104 K
FATOR NORM=2600.

DCM=-0.2222
DC1=-0.2109
UCM=0.0015
UC1=0.014
GCM=2.1968
GC1=2.1872
HNI=0.3088
BETA=0.000046686
 Δ HMS=100.

H21M=5156 G
H42M=
H76M=5185 G
H85M=5199 G
H951=4678 G
H421=
H761=4692 G
H211=5501 G

Figura (IV-26-a)
Reprodução da linha
"H₂" da amostra 1,5%
a 104K.

CONC=0.015
T=243 K
FATOR NORM=1800

D(M)=-0.5439
D(1)=-0.5162
U(M)=0.0015
U(1)=0.014
G(M)=2.1968
G(1)=2.1872
HNI = 0.3088
BETA=0.000046686
 ΔH =480.

H21M=8293 G
H42M=
H76M=8321 G
H85M=8336 G
H851=7668 G
H421=
H761=7946 G
H211=8491 G

Figura (IV-26-e)
Reprodução da linha
"H₂" corrigida do
sinal do O₂, da
amostra 1,5%, a
243K.

CONC=0.015
T=235 K
FATOR NORM=1800

D(M)=-0.53
D(1)=-0.503
U(M)=0.0015
U(1)=0.014
G(M)=2.1968
G(1)=2.1872
HNI = 0.3088
BETA=0.000046686
 ΔH =450.

H21M=8157 G
H42M=
H76M=8196 G
H85M=8200 G
H851=7339 G
H421=
H761=7817 G
H211=8361 G

Figura (IV-26-d)
Reprodução da linha
"H₂" corrigida do
sinal do O₂, da amo-
stra 1,5%, a 235K.

Figura (IV-27-a)
 Reprodução da linha
 " H_{z2} " da amostra 5%
 a 103K.

Figura (IV-27-b)
 Reprodução da
 linha " H_{z2} " da
 amostra 5%,
 a 120K.

CONC=0.05
T=157 K
FATOR NORM=3100.

D(M)=-0.361
D(1)=-0.3376
U(M)= 0.0044
U(1)= 0.0136
G(M)= 2.1968
G(1)= 2.1799
HNI = 0.3082
BETA=0.000046686
 $\Delta HMS=340.$

H21M=6462 G
H42M=
H76M=6548 G
H85M=6590 G
H351=5946 G
H421=
H761=6219 G
H211=6748 G

Figura (IV-27-c)
Reprodução da linha " H_{22} "
da amostra 5%, a 157K.

CONC=0.05
T=243 K
FATOR NORM=2600.

D(M)=-0.5397
D(1)=-0.5047
U(M)= 0.0044
U(1)= 0.0136
G(M)= 2.1968
G(1)= 2.1799
HNI = 0.3082
BETA=0.000046686
 $\Delta HMS=580.$

H21M=8204 G
H42M=
H76M=8290 G
H85M=8333 G
H351=7588 G
H421=
H761=7859 G
H211=8389 G

Figura (IV-27-d)
Reprodução da linha
" H_{22} ", corrigida do
sinal do O_2 , da
amostra 5%, a 243K.

Figura(IV-27-e)

Reprodução da linha " H_{z2} ",
corrigida do sinal do
 O_2 , da amostra 5%, a 264 K.

lores listados junto às figuras)

c	$D^{(M)} (\text{cm}^{-1})$	$D^{(l)} (\text{cm}^{-1})$	$g_{//}^{(M)}$	$g_{//}^{(l)}$	$u^{(M)} (\text{cm}^{-1})$	$u^{(l)} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta H_{ms}^{(M)} (\text{G})$
0,005	-0,1990	-0,1837	2,1923	2,1816	0,0007	0,0136	70
0,008	-0,1958	-0,1840	2,1958	2,1966	0,0012	0,0136	70
0,015	-0,1950	-0,1878	2,1968	2,1872	0,0015	0,0140	60
0,039	-0,1935	-0,1832	2,2000	2,1840	0,0030	0,0136	120
0,050	-0,1936	-0,1821	2,1974	2,1799	0,0044	0,0136	150

Tabela (IV-1) Valores dos parâmetros de ajuste, em função da concentração, na temperatura do N_2 líquido.

Observamos que os valores de $D^{(M)}$ diminuem ligeiramente com o aumento da concentração. O mesmo ocorre com $D^{(l)}$, sendo seus valores menores que os de $D^{(M)}$ em cerca de 6%. Isto significa que a separação entre os centros dos 2 grupos de linhas dos pares com "íon médio" difere da correspondente separação entre os centros dos 2 grupos de linhas de pares de 1^{os} vizinhos em cerca de 100 G. Estas diferenças entre $D^{(M)}$ e $D^{(l)}$ não deveriam acontecer pois o parâmetro D se origina da distorção do octaedro de águas.

Os parâmetros $g_{//}^{(M)}$ e $g_{//}^{(l)}$ praticamente não variam com a concentração e as pequenas diferenças entre seus valores numéricos estão dentro do erro experimental.

Com relação ao parâmetro $u^{(M)}$, devemos lembrar que ele dita a separação entre as linhas H_{85} e H_{21} dos

pares com "íon médio" (figura (II-11)). O aumento nos valores de $u^{(M)}$, observado na tabela, indica aumento tanto da separação entre estas linhas quanto do deslocamento, Δ , do centro da linha. O aumento da separação das linhas resulta em aumento da largura da linha resultante; o aumento de Δ resulta em aumento da assimetria. A variação de $u^{(M)}$ com a concentração obedece aproximadamente a uma relação $u^{(M)} \propto c/(1 + c)$, ou seja, concorda com o modelo da esfera discutido na seção (II-9-1).

Os valores de $u^{(1)}$, como se vê na tabela, não variam com a concentração. Isto correspondeu à hipótese

$$u^{(1)} \sim (g_{\beta}^{(1)})^2 / r^3$$

onde r é o parâmetro de rede, o qual, de fato, não deve sofrer variações com a concentração. O valor de $u^{(1)}$ que melhor ajustou as linhas é $0,0136 \text{ cm}^{-1}$, o qual corresponde a um parâmetro de rede $r = 5,28 \text{ \AA}$, que é ligeiramente menor que o valor obtido à temperatura ambiente (6).

Os valores de $\Delta H_{ms}^{(M)}$ (ou $\Delta H_{ms}^{(1)}$, pois as consideramos iguais) aumentam com a concentração. Os valores de $\Delta H_{ms}^{(M)}$ são bastante sensíveis aos ajustes, assumindo valores diversos dependendo da parte da curva que se quer ajustar melhor, como se verifica na tabela, especialmente para as 2 concentrações mais baixas, nas quais $\Delta H_{ms}^{(M)}$ assumiu valores aparentemente altos comparados com os demais.

Para a discussão dos ajustes em função da temperatura, incluímos espectros onde as linhas satélites ainda são parcialmente resolvidas, isto é, ainda não estão totalmente

encobertas pela linha principal (figuras (IV-26-a), (IV-27-a) e (IV-27-b). Vemos que nestes casos os ajustes ainda são semelhantes àqueles da temperatura do N_2 líquido, e que as linhas satélites são bem explicadas mesmo nestes casos de maior sobreposição de linhas. À medida que aumentamos a temperatura os ajustes são bem melhores por causa do alargamento das linhas individuais pelo efeito da relaxação spin-rede, o qual acaba mascarando detalhes não previstos pelo Modelo, (figura (IV-28). Vê-se que, com o aumento da temperatura, a largura das linhas individuais se aproxima da linha resultante, sem alterar a estrutura.

Sobre os parâmetros que reproduzem os espectros em toda faixa desde $\sim 100K$ até $\sim 270K$, devemos observar os comportamentos de $D^{(M)}$, $\Delta H_{ms}^{(M)}$, $u^{(M)}$ e $u^{(1)}$, pois os parâmetros $g_{//}^{(M)}$ e $g_{//}^{(1)}$ são constantes com a temperatura.

Os valores de $|D^{(M)}|$ têm aproximadamente o mesmo tipo de comportamento com a temperatura observado para $|D|$ (figura (IV-15). A figura (IV-29) mostra tal comportamento, para a amostra 3,9%, em comparação com o correspondente da figura (IV-15). Foram analisadas todas as 5 concentrações e verificou-se o mesmo comportamento; por isso escolhemos uma para exemplificar. Vê-se que os valores de $|D^{(M)}|$ são menores que os de $|D|$. O comportamento de $|D^{(M)}|$ na região de temperaturas altas está em acordo com o comportamento $|D^{(M)}| = |D_0^{(M)}| + \alpha T$, previsto por Walsh⁽²⁴⁾. As diferenças entre os valores de $|D|$ e $|D^{(M)}|$ indicam que os centros das linhas experimentais, " H_{z1} " e " H_{z2} ", estão deslocados, devido ao fato destas linhas terem estrutura (figura (II-10-a). Estas diferenças são da ordem de até 250 G.

Figura (IV-28) Ilustração esquemática do alargamento das linhas de pares com o aumento da temperatura, em virtude do efeito da relaxação spin-rede.

Figura (IV-29) Comparação entre os valores de $|D|$ (●) e os valores de $|D^{(M)}|$ (+) para a amostra 3,9%, em função de T .

A figura (IV-30) mostra o comportamento de $|D^{(M)}|$ com a temperatura, para algumas concentrações. Foram analisados os comportamentos para as 5 amostras que estudamos, mas apresentamos apenas 3 para não congestionar a figura visto que os valores das outras 2 amostras são coincidentes. Vê-se que não existe diferenças entre os valores de $D^{(M)}$ para as diferentes concentrações ao contrário do que se poderia concluir pela figura (IV-15).

Figura (IV-30) Comportamento de $|D^{(M)}|$ com a temperatura, para 3 concentrações: ○ 1,5%; + 3,9% e ● 5%.

A figura (IV-31) mostra o comportamento de $\Delta H_{ms}^{(M)}$, para a amostra 5% em comparação com o $\Delta H_{ms}^{(M)}$ correspondente da figura (IV-16). O comportamento de $\Delta H_{ms}^{(M)}$ é idêntico para as 5 concentrações baixas que analisamos e, por isso escolhemos uma para exemplificar. Os valores de ΔH_{ms} representam a largura da linha experimental, " H_{z2} ", e os de $\Delta H_{ms}^{(M)}$ representam as larguras de cada uma das 8 linhas componentes de " H_{z2} " (4 de pares com "íon médio" e 4 de pares de 1ºs vizinhos). Os "calombos" na curva ΔH_{ms} versus T^2 tendem a desaparecer. Isto indica que se utilizássemos um modelo mais elaborado, que incluísse outros pares, além de 1ºs vizinhos, trincas, etc., eliminaríamos ca da vez mais os "calombos".

Figura (IV-31) Comparação entre os valores de ΔH_{ms} da linha " H_{z2} " (marcadas com +) e os valores de $\Delta H_{ms}^{(M)}$ (marcados com ●).

Na região de temperaturas altas, onde está centrado nosso interesse, notamos também o comportamento de $\Delta H_{ms}^{(M)} = a + bT^2$, mas com novos valores de a e b.

Em cada temperatura, a diferença entre o valor de ΔH_{ms} e os de $\Delta H_{ms}^{(M)}$ significa a diferença entre a largura da linha resultante " H_{z2} " e a de cada uma das 8 linhas individuais. Vê-se que nas temperaturas altas estas diferenças tendem a se anular, ou seja, a largura de cada linha individual aproxima-se da largura da linha resultante (esquema na figura (IV-28)).

A figura (IV-32) mostra o comportamento de $\Delta H_{ms}^{(M)}$ com a temperatura, para as concentrações 1,5; 3,9 e 5%. O comportamento para as outras 2 amostras, de 0,5 e 0,8% é semelhante.

Figura (IV-32) Comportamento de $\Delta H_{ms}^{(M)}$ com T^2 , para 3 concentrações: ○ 1,5%, ⊕ 3,9% e ● 5%.

Os valores do parâmetro $\underline{a}$ são bem diferentes daqueles mostrados, por exemplo, na figura (IV-17).

É interessante analisar a concordância entre os valores de $u^{(M)}$ obtidos pelos ajustes de $\Delta H_{ms}^{(M)}$ em altas temperaturas e aqueles obtidos pelos critérios de construção da reta paralela, do tipo mostrado na figura (IV-20). O comportamento de $\Delta H_{ms}^{(M)} = a + bT^2$ fornece, em $T = 0$, $\Delta H_{ms}^{(M)} = a$, ou seja, $\Delta H_{1/2} / \sqrt{3} = a$. Visto que $\Delta H_{1/2} \sim 6u^{(M)} / g_{//}^{(M)}$, podemos achar $u^{(M)}$ a partir dos ajustes em altas temperaturas, ou seja, $u^{(M)} \sim g_{//}^{(M)} \text{ a } \sqrt{3} / 6$. Para as concentrações 1,5%, 3,9% e 5%, calculamos: $0,0018 \text{ cm}^{-1}$, $0,0034 \text{ cm}^{-1}$ e $0,0038 \text{ cm}^{-1}$. Estes valores concordam plenamente com aqueles calculados pelos critérios descritos na seção anterior, com representação na figura (IV-20), ou seja, $0,0015 \text{ cm}^{-1}$, $0,0030 \text{ cm}^{-1}$ e $0,0044 \text{ cm}^{-1}$.

A figura (IV-33) mostra o comportamento dos novos valores de $\underline{a}$ com a concentração na região de concentração onde foi possível aplicar o Modelo de Pares. De posse destes novos valores de $\underline{a}$ comparamos com os valores de $\underline{a}$ obtidos do Modelo de Ishiguro que aplicamos nesta região de concentração.

O parâmetro $u^{(M)}$ não varia com a temperatura, e isto significa que não há variação das posições relativas das linhas de pares com "íon médio", ou seja, a estrutura se mantém.

O parâmetro $u^{(1)}$ também é constante com a temperatura, como esperávamos, o que indica que não há variação das posições relativas das linhas de pares de 1ºs vizinhos.

Figura (IV-33) Comparação entre os valores experimentais do parâmetro a (marcados com +) e os valores previstos pelo modelo de Ishiguro (linha contínua)

CONCLUSÕES

Estudamos a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) de monocristais de fluorborato de zinco hexahidratado dopado com níquel ($\text{Ni} : \text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), em 15 concentrações de Ni^{2+} . Para tanto, desenvolvemos um método de medida de concentração de Ni^{2+} nas amostras, com base na absorção óptica.

Os espectros obtidos indicam um comportamento $\Delta H_{\text{ms}} = a + bT^2$, que pôde ser verificado para a 2ª linha do espectro, " H_{z2} ", em altas temperaturas. Os parâmetros a, assim obtidos, tiveram de ser redeterminados, pois a presença de linhas satélites no espectro, observadas a 77K, indicou-nos a existência de uma estrutura no espectro de RPE nas temperaturas onde este parâmetro a foi determinado experimentalmente. Esta estrutura pôde ser definida através de um Modelo de Pares, que introduzimos com sucesso no presente trabalho, para compreendermos a variação do espectro em função tanto da concentração quanto da temperatura. A aplicação deste Modelo nos permitiu dar uma nova interpretação para a largura de linha e para os parâmetros da Hamiltoniana de Spin.

Verificamos que o parâmetro de distorção D, resultante da análise desta estrutura de linhas obedece à lei de variação de Walsh, e tem o mesmo valor para diferentes concentrações, ao contrário do que se poderia concluir se ignorássemos a existência desta estrutura. O parâmetro g praticamente não varia nem com a concentração nem com a temperatura, com valor em

torno de 2,195.

Concluimos que a lei de variação $\Delta H_{ms} = a + bT^2$ deve ser aplicada às linhas individuais que compõem a linha resultante registrada experimentalmente. Com o valor de a obtido dessa forma, estudamos a interação spin-spin, basicamente de natureza dipolar. Seu efeito é apresentar uma estrutura de linhas que, a altas concentrações ou a altas temperaturas, resultam em assimetria nas linhas. Estas assimetrias levam a determinações incorretas do centro da linha bem como de sua largura.

No Modelo de Pares considerado a interação é feita aos pares com um primeiro vizinho e com um íon médio. A interação com o primeiro vizinho é $u^{(1)} = (0,0136 \pm 0,0005) \text{ cm}^{-1}$ e com o vizinho médio é dependente da concentração do Ni^{2+} .

Verificamos que a variação da largura de linha individual com a concentração está de acordo com o modelo de Ishiguro que adaptamos para sais diluídos.

Com este trabalho, julgamos ter dado uma contribuição importante ao conhecimento das propriedades do sal diluído que estudamos. O método que desenvolvemos para medida da concentração de Ni^{2+} nos cristais é inédito e certamente terá aplicações não só em outros cristais de níquel, mas também em cristais cujo elemento a ser medido forma complexos que apresentem absorção óptica. O registro de grande quantidade de espectros de RPE em tantas concentrações, a análise criteriosa dos mesmos, e a descoberta fundamental de que o espectro possui estrutura, são aspectos muito importantes. A aplicação do Modelo de Pares, que expli-

ca a estrutura, levando à determinação da interação dipolar e de parâmetros mais puros, e a adaptação do Modelo de Ishiguro aos nossos cristais, diluídos, permitindo verificar a consistência dos resultados dos 2 modelos independentes, também constituem contribuições originais nos estudos de RPE.

REFERÊNCIAS

- 01) A.ABRAGAM e B. BLEANEY, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Claredon Press, Oxford, England (1970).
- 02) J.W. ORTON, "Electron Paramagnetic Resonance", London Iliffe Books, London, England (1968).
- 03) G.E.PAKE e T.L.ESTLE, "The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance", 2nd edition W.A.Benjamin, Inc. , (1973).
- 04) J.B.DOMICIANO, "Variação Térmica do Espectro de RPE do Ni:Zn (BF₄)₂ 6H₂O", dissertação de Mestrado, IFUSP (1978).
- 05) J.B.DOMICIANO, W.SANO, K.R.JURAITIS e S. ISOTANI, J.Phys.Soc. Jpn 48, 1449, (1980).
- 06) K.C.MOSS, D.R.RUSSEL e D.W.A. SHARP, Acta Cryst. 14, 330, (1961).
- 07) W.SANO, S.ISOTANI, J.A.OCHI e J.C.SARTORELLI, J.Phys.Soc.Jpn 46, 26 (1979).
- 08) J.C.SARTORELLI, Tese de Doutorado IFUSP, (1979).
- 09) J.H.VAN VLECK, Phys Review, 74, 1168 (1948).
- 10) E.ISHIGURO, K.KAMBE e T.USUI, Physica, 17, 310(1951).
- 11) I.SVARE e G.SEIDEL, Phys. Rev., 134, A 172 (1964).
- 12) S.A. AL'TSHULER e R.M. VALISHEV, Soc.Phys. JETP, 21, 309 (1965).
- 13) A.A.GALKIN, A.YU. KOZHUKHAR e G.A.TSINTSADZE, Soc.Phys. JETP, 43, 128(1976).
- 14) C.D.WEST, Z. Kristallogr., 91A, 480(1935).
- 15) R.SCHLAPP e W.G.PENNEY, Phys. Rev. 42, 666 (1932).
- 16) H.M.L.PRYCE, Proc.Phys.Soc., A63, 25(1950).

- 17) A.ABRAGAM e H.M.L.PRYCE, Proc.Phys.Soc., A205, 135(1951).
- 18) S.A.AL'TSHULER e B.M. KOZYREV, "Electron Paramagnetic Resonance", Academic Press, New York, USA (1964).
- 19) C.P. SLICHTER, "Principles of Magnetic Resonance", 2nd edition, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
- 20) J.H.E.GRIFFITHS, J.OWEN, J.G.PARK e M.F.PARTRIDGE, Proc.Roy. Soc., A250, 84 (1959).
- 21) J.A.OCHI e W.SANO, Resumo 37ª Reunião Anual da SBPC, Belo Horizonte, 1985.
- 22) C.J.BALHAUSEN, "Introduction to Ligand Field Theory", McGraw-Hill Book, New York, USA (1962).
- 23) E. DI MAURO, Tese de Mestrado, IFUSP (1983).
- 24) W.M.WALSH JR., Phys.Rev., 114, 1473 (1959).