

JOSÉ ALBERTO OCHI

Jose Alberto Ochi
Departamento de Física
Universidade de São Paulo



ESTUDO DA SIMETRIA
DO CAMPO CRISTALINO SOBRE O
 Ni^{++} no $Ni(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$.



Tese de Mestrado
apresentada ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos necessários
para obtenção do título de
Mestre em Ciências.



SÃO PAULO

1972

AGRADECIMENTOS:

Desejamos expressar nossos agradecimentos ao Dr. Angelo Piccini e Dr. Carlos José de Azevedo Quadros, pela orientação constante no desenvolvimento deste trabalho.

Desejamos também agradecer ao Dr. Luiz Guimarães Ferreira, pelos constantes incentivos, ao Dr. Sadao Isotani pelas proveitosas discussões, a Kazunori Watari, pelo auxílio no processamento de dados, a Regina Keiko Obata e Bruno Manzon que nos auxiliaram na impressão e ainda às entidades Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico (BNDE) e Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq) pelo auxílio prestado ao grupo de RPE do Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperaturas quanto a aparelhagem, o que permitiu a execução deste trabalho e a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

I N D I C E

	pg.
Resumo	1
Introdução	2
I - Aspectos Teóricos.	3
II - Aspectos Experimentais	9
Medidas de RPE e Análise das Medidas .	10
III - Aparelhagem.	16
IV - Conclusão.	19
A - Apêndice	20
Referências.	23

ABSTRACT

In this work we made the study of the Ni^{++} behavior in a $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystal, using Electronic Paramagnetic Resonance techniques in temperatures ranging from 93K up to room temperature.

This work has two principal purposes: first the study of the electric field symmetry in the paramagnetic ion neighboring, and second, the direct evaluation of the spin Hamiltonian parameters.

The values of parameters obtained and the description of unit cell structure show good agreement with results of other works and are in accordance with theory.

RESUMO

Nêste trabalho fizemos um estudo do comportamento do ion de níquel Ni^{++} no cristal de $Ni(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$ usando técnicas de Ressonância Paramagnética Eletrônica.

Dois objetivos podem ser apontados nêste trabalho: primeiramente, o estudo da simetria do campo elétrico nas vizinhanças do ion paramagnético, e em segundo lugar, a avaliação dos parâmetros da Hamiltoniana de spin.

Nesta linha de raciocínio, procuramos completar o estudo, fazendo medidas desde 93K até a temperatura ambiente.

Os valores obtidos para os parâmetros, e a descrição da estrutura da célula unitária, se mostram concordes com os obtidos em outros trabalhos e coerentes com a teoria.

INTRODUÇÃO

A propriedade mais característica dos ions do grupo do ferro, é o fato de êles sofrerem de modo pronunciado a influência do campo cristalino, como consequência da sua estrutura eletrônica ⁽¹⁷⁾ ($3d^8$) .

Em sais que contenham este tipo de ions, o método de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) se mostra extremamente poderoso para o estudo das simetrias desse campo, além de fornecer diretamente os parâmetros da Hamiltoniana de spin.

Nêste sentido, as nossas medidas efetuadas sôbre o $Ni(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$ trazem informações adicionais àquelas obtidas por Oliveira ⁽¹⁾ usando as técnicas de susceptibilidade magnética (4,2K a 0,1K) . Além disso, medidas de RPE (J.Owen) feitas a temperatura ambiente fornecem valores dos parâmetros da Hamiltoniana. A diferença entre os valores do fator espectroscópico g obtidos por êste autor e por Oliveira é menor talvez que o êrro experimental.

Êstes trabalhos fornecem resultados coerentes, se comparados com outros obtidos para o fluorsilicato de níquel ^(4,5) $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$ que apresenta uma estrutura análoga ao bromato. Nenhum estudo no entanto foi feito a respeito da simetria do campo cristalino do bromato, bem como da variação com a temperatura do parâmetro de estrutura fina D da Hamiltoniana efetiva de spin. Esta variação foi verificada para o fluorsilicato ⁽⁵⁾ e atribuída a modificação do campo cristalino com a expansão térmica do cristal.

I - ASPECTOS TEÓRICOS

No modelo cristalográfico proposto para o Bromato de Níquel hexahidratado $[\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, os ions de níquel se encontram nos pontos de uma rede cúbica de faces centradas, sendo que cada níquel é cercado por um octaedro de águas (9,10,11,12), ligeiramente distorcido trigonalmente (16), devido à presença dos bromatos (fig.I).

A posição dos picos de absorção no espectro de RPE depende fortemente do ângulo entre a direção de distorção e do campo magnético externo. É portanto sumamente interessante a determinação da direção de distorção.

Em uma célula unitária temos várias possibilidades para esta direção e isto dificulta a sua determinação. Contudo, podemos estudar teoricamente o comportamento de um dos níqueis individualmente e, no final, comparar com os resultados experimentais, levando em consideração suas orientações relativas.

Com relação aos estados do Ni^{++} , investigações teóricas (7) dão para o estado mais baixo da configuração $3d^8$, o estado F_4 .

Um campo cristalino de simetria cúbica separa o estado F em dois tripletes e um singlete. O singlete é o estado de energia mais baixa, sendo que o triplete seguinte é da ordem de 10^4 cm^{-1} acima em energia. Um campo cristalino de simetria não cúbica, juntamente com o acoplamento spin-órbita, produzem uma pequena separação do singlete orbital mais baixo (8), que tem degenerância tripla devido ao spin do $\text{Ni}^{++} (S=1)$ (fig.II).

Ao aplicarmos um campo magnético externo, o comportamento do triplete de spin pode ser aproximadamente descrito por (6)

$$H = g\beta\vec{H} \cdot \vec{S} + DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) \quad , \quad (1)$$

supondo o campo cristalino de simetria rômbrica e onde

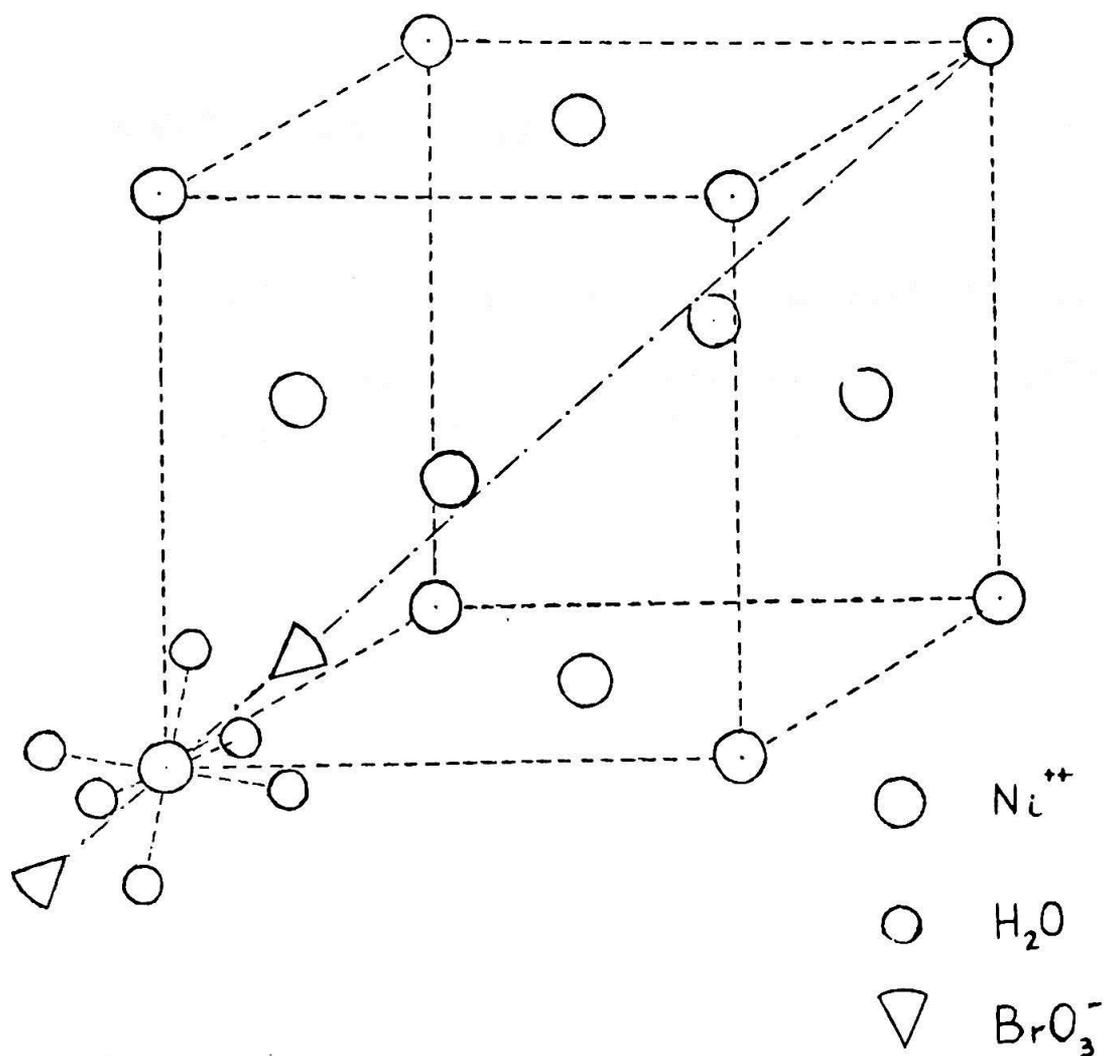


FIG. I - CÉLULA UNITÁRIA DO $Ni(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Na figura está indicada uma das quatro possíveis direções de distorção do campo cristalino provocada pela presença dos BrO_3^- .

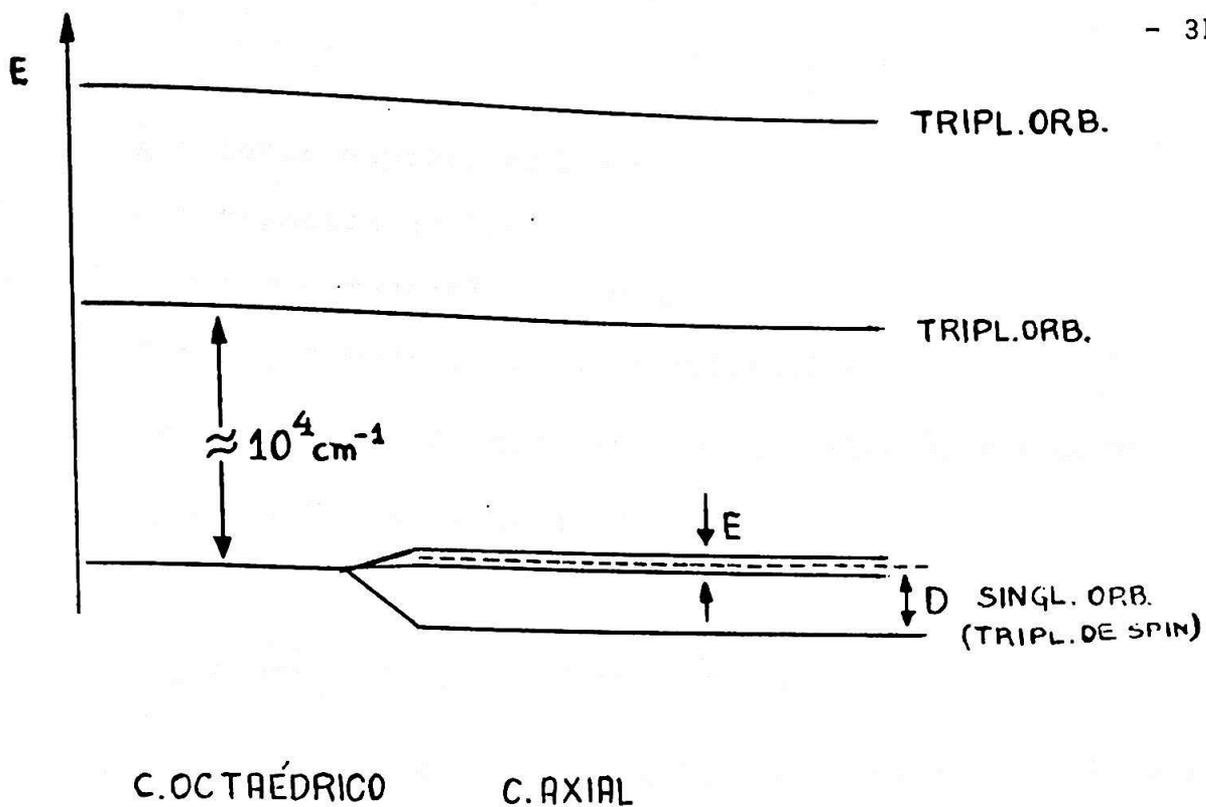


FIG. II - ESQUEMA DE NÍVEIS DE ENERGIA ORBITAL DO Ni⁺⁺.

Como na temperatura ambiente $kT \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ praticamente só o singlete orbital está ocupado.

g = fator espectroscópico

β = magneton de Bohr

H = campo magnético externo

D e E parâmetros do campo cristalino

Tomando a direção Z como eixo de quantização e usando

$$\vec{H} = H (\ell \vec{i} + m \vec{j} + n \vec{k})$$

e

$$S_x = \frac{S_+ + S_-}{2}, \quad S_y = \frac{S_+ - S_-}{2i},$$

podemos aplicar a Hamiltoniana (1) aos estados de spin $| \pm 1 \rangle$ e $| 0 \rangle$, e obter os auto valores de energia com a equação secular

$$\det \left(\sum_{ij} \langle i | H - w | j \rangle \right) = 0 \quad (2)$$

onde

$$| j \rangle = | +1 \rangle, | -1 \rangle, | 0 \rangle,$$

H é a Hamiltoniana de spin e w são os auto valores de energia.

A matriz assim obtida é

$$\begin{pmatrix} ng\beta H + D - w & \frac{\sqrt{2}}{2} (\ell - im) g\beta H & E \\ \frac{\sqrt{2}}{2} (\ell + im) g\beta H & -w & \frac{\sqrt{2}}{2} (\ell - im) g\beta H \\ E & \frac{\sqrt{2}}{2} (\ell + im) g\beta H & -ng\beta H + D - w \end{pmatrix} \quad (3)$$

cujo determinante vale

$$-w^2 + 2Dw^2 + w (g^2 \beta^2 H^2 + E^2 - D^2) - g^2 \beta^2 H^2 [D(\ell^2 + m^2) - E(\ell^2 - m^2)] = 0 \quad (4)$$

Esta equação mostra como o comportamento dos níveis depende da direção do campo magnético com relação aos eixos de simetria, quando D e E são da ordem do quantum de energia de microonda absorvido.

Para efeito de comparação com os resultados experimenta

tais, é suficiente calcularmos os auto valores de energia nas direções em que o campo magnético é paralelo aos eixos do campo rômico, ou seja

$$H || x (\ell=1, m=0) \quad \begin{cases} w_1 = \frac{D+E}{2} - \left[\left(\frac{D+E}{2} \right)^2 + g^2 \beta^2 H^2 \right]^{1/2} \\ w_2 = D-E \\ w_3 = \frac{D+E}{2} + \left[\left(\frac{D+E}{2} \right)^2 + g^2 \beta^2 H^2 \right]^{1/2} \end{cases} \quad (5)$$

$$H || y (\ell=0, m=1) \quad \begin{cases} w_1 = D+E \\ w_2 = \frac{D-E}{2} - \left[\left(\frac{D-E}{2} \right)^2 + g^2 \beta^2 H^2 \right]^{1/2} \\ w_3 = \frac{D-E}{2} + \left[\left(\frac{D-E}{2} \right)^2 + g^2 \beta^2 H^2 \right]^{1/2} \end{cases} \quad (6)$$

$$H || Z (\ell=m=0) \quad \begin{cases} w_1 = D - (E^2 + g^2 \beta^2 H^2)^{1/2} \\ w_2 = D + (E^2 + g^2 \beta^2 H^2)^{1/2} \\ w_3 = 0 \end{cases} \quad (7)$$

Para a maioria dos sais com estrutura análoga ao bromato no entanto temos $D \gg E$ ⁽¹⁾, o que nos permite colocar $E = 0$. A validade desta suposição poderá ser testada, comparando os resultados obtidos nos cálculos teóricos com os dados experimentais.

Com a suposição acima, o campo cristalino passa a ser considerado como se tivesse simetria axial (trigonal ou tetragonal), uma vez que $E=0$ implica uma equivalência entre as direções x e y do campo cristalino.

Assim, das equações 5 (ou 6) e 7 obtemos os níveis de energia para a direção em que H é paralelo a Z e que são dados por

$$H \parallel Z \quad \begin{cases} w_1 = D - g\beta H \\ w_2 = D + g\beta H \\ w_3 = 0 \end{cases} \quad (8)$$

E para a direção perpendicular

$$H \perp Z \quad \begin{cases} w_1 = \frac{D}{2} - \left[\left(\frac{D}{2}\right)^2 + g^2 \beta^2 H^2 \right]^{1/2} \\ w_2 = D + \left[\left(\frac{D}{2}\right)^2 + g^2 \beta^2 H^2 \right]^{1/2} \\ w_3 = 0 \end{cases} \quad (9)$$

Além disso, podemos obter os auto estados (ver apêndice) de spin, relativos a êsses níveis

<i>nível de energia</i>	<i>estado</i>
$H \parallel Z \quad \begin{cases} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{cases}$	$\begin{cases} -1\rangle \\ 1\rangle \\ 0\rangle \end{cases} \quad (10)$
$H \perp Z \quad \begin{cases} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{cases}$	$\begin{cases} g\beta \frac{H}{\sqrt{2}} \{ 1\rangle + -1\rangle \} - w_3 0\rangle \\ \{ 1\rangle - -1\rangle \} \\ g\beta \frac{H}{\sqrt{2}} \{ 1\rangle + -1\rangle \} - w_1 0\rangle \end{cases} \quad (11)$

Pelas equações (10) e (11) podemos ver a forte dependência existente entre os estados de spin e a direção do campo magnético. Em consequência disto, as probabilidades de transição impoem uma dependência angular à intensidade dos picos de absorção, que em certos casos pode diminuir sensivelmente, haven do regiões em que determinadas transições podem até não ser observadas experimentalmente. Quando H é colocado paralela- mente ao eixo do campo cristalino, as regras de seleção $\Delta M=1$ nos permitem observar as transições $w_2 \longleftrightarrow w_3$ (fig.III) e

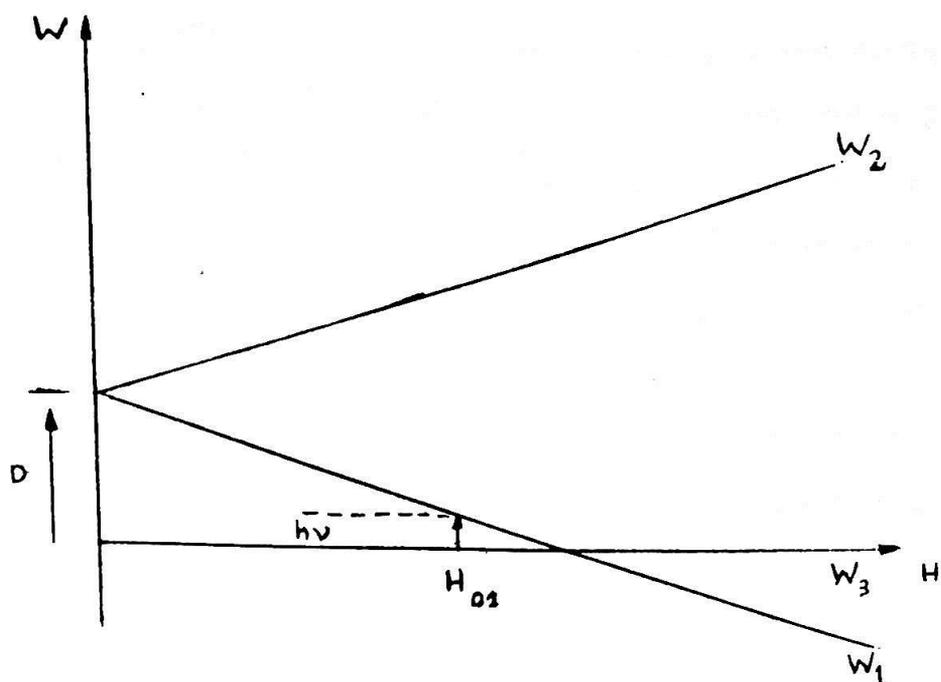


FIG. III - Esquema de níveis de energia de spin quando o campo magnético é colocado paralelamente ¢ direção de distorção ($H \parallel Z$).

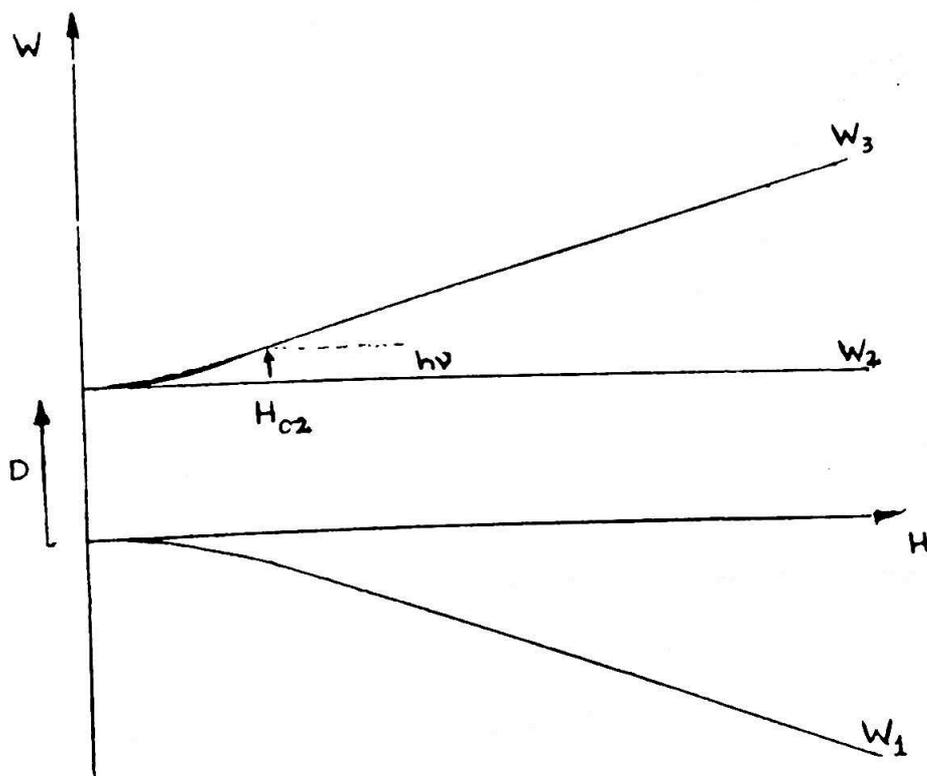


FIG. IV - Esquema de níveis de energia de spin quando $H \perp Z$.

$w_1 \longleftrightarrow w_3$, sendo $w_1 \longleftrightarrow w_2$ uma transição proibida. No caso em que H é perpendicular a Z poderíamos ter a priori todas as transições entre w_1 , w_2 e w_3 , pois estes são estados misturados. No entanto, o nosso espectrômetro trabalha em uma região em que $h\nu < D$ para o $Ni(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$, o que limita o número de linhas por nós observado (fig.IV).

Assim, nestas duas direções principais teremos apenas uma linha de ressonância para cada direção, e que serão denotadas pelo valor do campo magnético no centro da curva (figs.III e IV), H_{01} e H_{02} .

Na região intermediária a essas duas situações, poderemos notar nos resultados experimentais, o deslocamento das linhas com a orientação do campo magnético, bem como o aparecimento em determinadas direções de mais de duas linhas, situação a ser analisada posteriormente. Como D é a maior separação entre os níveis de energia a campo nulo e a uma determinada temperatura, podemos determinar, através de (4), que os centros dos picos de absorção obtidos nas situações intermediárias H_0 entre $H \parallel Z$ e $H \perp Z$ estão nos intervalos

$$H_{00} < H_0 < H_{02} \quad \text{e} \quad H_0 > H_{01}, \quad (12)$$

onde H_{00} é o centro do pico da absorção quando H faz um ângulo de $54^{\circ},3..$ com a direção Z .

Para o cálculo do fator espectroscópico g precisamos usar os valores do campo magnético H_{01} e H_{02} correspondentes às transições em que $H=H_{\parallel}$ e $H=H_{\perp}$.

Para $H=H_{\parallel}$ temos transição quando

$$|w_1 - w_3| = h\nu \quad (13)$$

ou

$$|D - g\beta H_{01}| = h\nu$$

Quando $H=H_{\perp}$ temos

$$|w_3 - w_2| = h\nu$$

ou

(14)

$$\left| -\frac{D}{2} + \left[\left(\frac{D}{2}\right)^2 + g^2 \beta^2 H_{O_2}^2 \right]^{1/2} \right| = h\nu$$

De (13) e (14) obtemos para o valor de g

$$g = \frac{h}{2 H_{O_2}} \left\{ \frac{H_{O_1}}{H_{O_2}} + \left[\left(\frac{H_{O_1}}{H_{O_2}}\right)^2 + 8 \right]^{1/2} \right\} \quad (15)$$

Este valor de g na equação (13) nos fornece o valor do parâmetro de estrutura fina D

$$D = h\nu \left\{ 1 + \frac{H_{O_1}}{2H_{O_2}} \left(\frac{H_{O_1}}{H_{O_2}} + \left[\left(\frac{H_{O_1}}{H_{O_2}}\right)^2 + 8 \right]^{1/2} \right) \right\} \quad (16)$$

Nos cálculos apresentados até agora, assumimos um fator g isotrópico ($g_{||} = g_{\perp}$), uma vez que desvios desta condição são da ordem de

$$\frac{g_{||} - g_{\perp}}{g_{||}} \sim \frac{1}{250} \quad (5)$$

praticamente impossível de se detectar em RPE.

II - ASPECTOS EXPERIMENTAIS

Preparação da Amostra

A orientação da amostra é um fator de fundamental importância, devido ao comportamento anisotrópico do $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em medidas de RPE.

Para essa orientação, usamos o método Laue da difração refletida de raios X. O aparelho usado foi o PW1008/85 da Philips com os acessórios apropriados.

Devido ao fato de nas primeiras figuras de difração - obtidas o cristal mostrar uma estrutura cúbica, como esperado, (13,14,15) bastou conseguirmos determinar a direção $[110]$ pois todas as outras direções principais do cristal são perpendiculares a esta.

A escolha do cristal amostra não constitui um problema sério, uma vez que o $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ forma cristais de tamanho razoável ($\sim 2\text{cm}^3$) e de elevado grau de perfeição além de serem bastante estáveis na faixa de temperaturas em que trabalhamos.

Sua cristalização na maioria dos casos se dá segundo um octaedro regular, onde a direção $[110]$ é geralmente paralela a mediana que une dois lados diametralmente opostos - (fig.V) do octaedro.

Com estas informações, escolhemos um cristal amostra de aproximadamente 0.5cm^3 , o qual foi fixado em um duplo goniômetro, usando uma massa adesiva (fig.VI). Esta primeira colocação é tal que duas das faces do octaedro fiquem paralelas à direção do feixe.

Desta maneira pudemos conseguir nos primeiros espectros de raio X a direção almejada, bastando apenas, para melhor ajuste, fazermos pequenas rotações com os dois goniômetros.

A direção correta é obtida quando os pontos de inten-

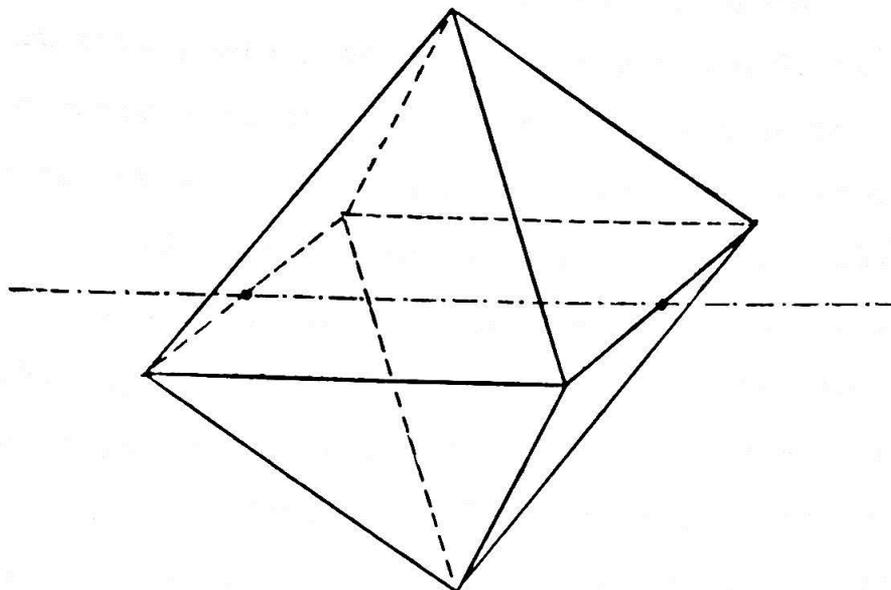


FIG.V - Direção do eixo $[1\ 1\ 0]$ com relação à morfologia externa do cristal

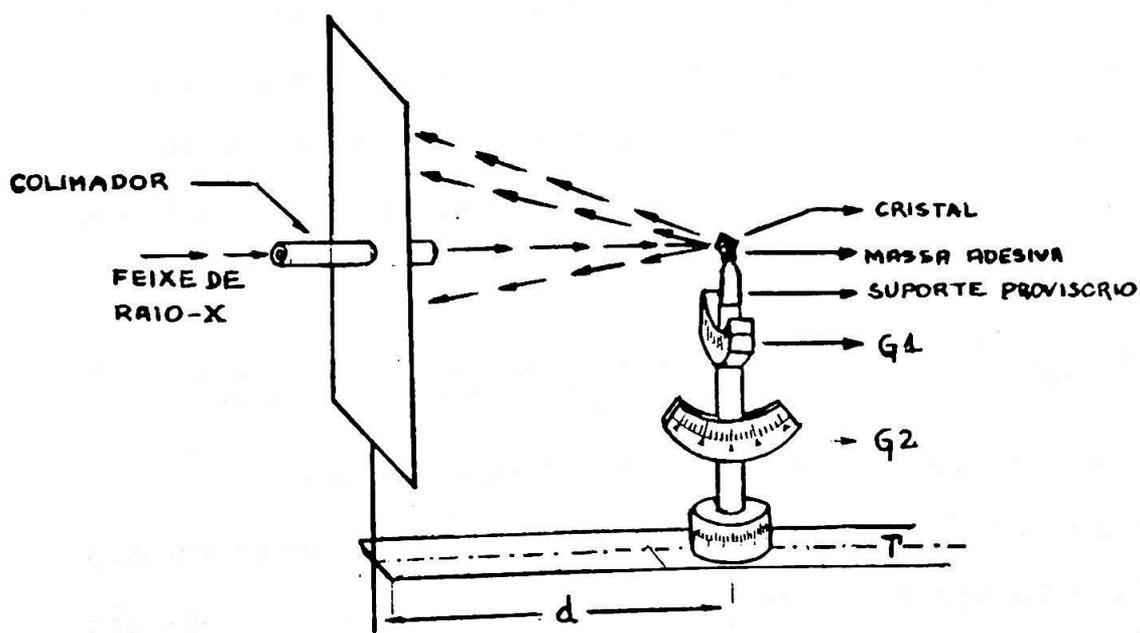


FIG VI

sidades iguais da figura de difração apresentam a simetria de um retângulo, com lados na proporção $1 : \sqrt{2}$.

Orientada a amostra, precisamos agora colocá-la dentro de um tubo porta amostra de quartzo (3mm de diâmetro interno), que posteriormente será posto na cavidade ressonante do espectrômetro de RPE. Para obtermos isto, com a amostra ainda no suporte do goniômetro, colamos um novo suporte cilíndrico, (este provisório) de aproximadamente 3mm de diâmetro com verniz (comercial). Após a secagem do verniz, o cristal foi destacado do suporte do goniômetro e lixado de modo que sua superfície externa acompanhasse o formato cilíndrico do suporte provisório, até que pudesse ser introduzido no tubo de quartzo. Após esta operação, a amostra foi fixada no fundo do tubo por meio de uma pequena peça de teflon, a fim de que o cristal ficasse solidário às rotações do tubo.

Como será visto adiante na apresentação das medidas de RPE, a amostra está orientada na direção desejada dentro de 1° . A certeza deste resultado vem do fato de nos testes de orientação através dos espectros de RPE, notar-se um deslocamento sensível dos centros das linhas de ressonância para variações angulares menores que 0.5° . Além disso, a análise da variação angular das intensidades das linhas, levando em conta o modelo previsto, demonstra indubitavelmente que a orientação é correta.

Medidas de RPE e Interpretação dos Resultados

O comportamento anisotrópico do cristal e a dependência do espectro de RPE com a temperatura constituem as linhas básicas de nossas medidas que visam ao estudo da vizinhança do ion paramagnético Ni^{++} no $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bem como a avaliação do parâmetro de estrutura fina D da Hamiltoniana de spin.

Para tanto, realizamos uma série de tomada de dados -

os quais podemos assim descrever sucintamente:

a) Na temperatura ambiente e com a amostra orientada de maneira que a direção do campo magnético externo do eletro-ímã fôsse contida no plano (1 1 0) do cristal, tiramos os espectros de RPE variando a direção do campo magnético de 5° em 5° ou de $2^\circ 30'$ nas regiões de maior interêsse.

b) Na temperatura de 93K repetimos a operação do item a). Estas medidas foram também estendidas a temperaturas intermediárias, ou seja, entre 93K e a temperatura ambiente.

c) Obedecendo as condições impostas pela relação 12 (aspectos teóricos) para a localização dos picos nas posições intermediárias entre as direções $H \parallel Z$ e $H \perp Z$ e com o campo magnético na direção em que o centro da linha de absorção, identificada como H_{O1} , apresenta um mínimo, variamos a temperatura desde 300K até 93K. Para termos certeza da condição de equilíbrio térmico em cada temperatura considerada, estas medidas foram refeitas no sentido das temperaturas crescentes.

d) Repetimos a experiência do item c) com o campo magnético na direção em que o centro da linha identificada como H_{O2} apresenta um máximo. O mínimo e o máximo apresentados pelas linhas de absorção aos quais nos referimos nos itens c) e d) são respectivamente os valores mínimos e máximos do campo magnético com relação a sua variação angular, para os quais observamos a linha de absorção. Devido a variações lentas das posições de H_{O1} e H_{O2} com a temperatura nas medidas dos itens c) e d), essas medidas foram efetuadas em intervalos de temperatura de 20K.

Com os dados obtidos nos itens a) e b) procuramos então determinar a variação da posição dos picos de absorção com relação ao ângulo feito entre o campo magnético externo e a direção de distorção do campo cristalino. Desta maneira, podemos observar as transições nas condições em que $H = H \parallel$ e

$H = H_{\perp}$, além de observar o comportamento do espectro entre estas direções principais.

No que tange ao cálculo dos parâmetros da Hamiltoniana de spin, as condições $H_{||}$ e H_{\perp} são suficientes, como visto na parte teórica, mas no entanto não o são para explicar de forma completa a simetria e distribuição dos ions paramagnéticos, uma vez que surgem vários picos, atribuídos aos níqueis magneticamente não equivalentes na célula unitária.

Os resultados obtidos dos itens c) e d) fornecem os dados experimentais necessários ao cálculo do parâmetro D do campo cristalino, e consequentemente seu comportamento com a temperatura.

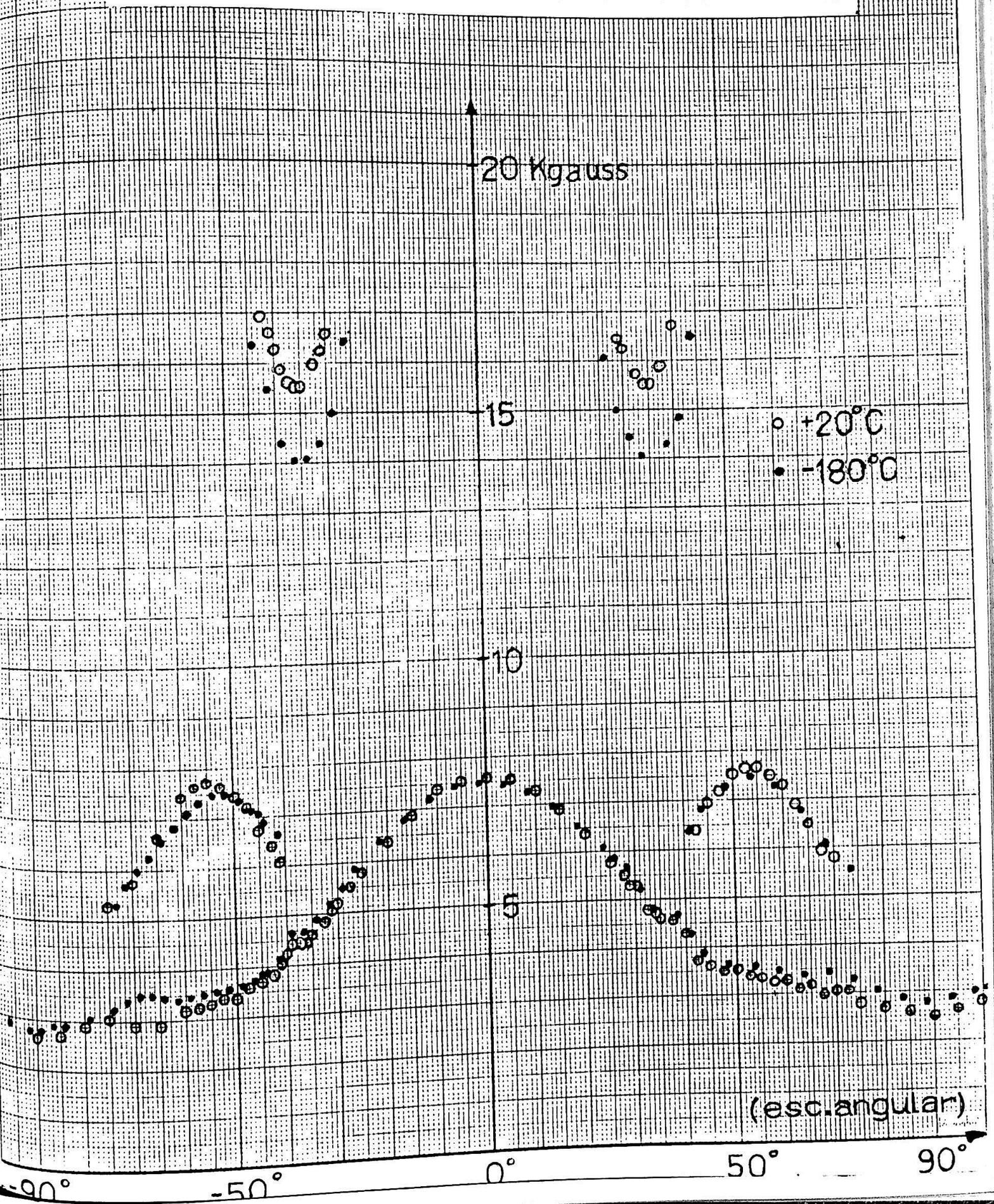
As medidas indicadas nos itens a) e b) acima estão representados na figura VIII, onde no eixo vertical H temos o valor do campo magnético externo correspondente ao centro das curvas experimentais de absorção, e no eixo horizontal θ o ângulo que caracteriza a direção do campo magnético.

Estes dados nos fornecem como resultado o comportamento angular completo do espectro nas temperaturas de 93K à 300K. Podemos observar a acentuada variação dos centros das curvas de absorção com a orientação do campo magnético, bem como a simetria dos espectros com relação a direção $\theta = 0$.

O principal destaque, é para com as linhas à $\pm 54^{\circ}$ e à $\pm 35^{\circ}$. Cada par de curvas ($+54^{\circ}$, -35°) e (-54° , 35°) corresponde a ions de níquel cujos eixos de distorção estão contidos no plano (1 1 0), e fazendo ângulos de aproximadamente 70° entre si. As absorções para os ângulos $\theta = \pm 35^{\circ}$ correspondem à condição em que H é paralelo a direção de distorção do campo cristalino, enquanto que as de $\pm 54^{\circ}$ correspondem ao campo magnético perpendicular.

As absorções na região angular próxima a $\theta = 0$, mostram claramente serem devidas à níqueis cujos eixos de distor-

FIG.VIII - Comportamento angular dos centros das linhas de RPE.



ção são perpendiculares ao campo magnético externo e estão contidos num plano perpendicular ao $(1\ 1\ 0)$. Esta afirmação é reforçada pelo fato de as intensidades das absorções relativas a essa direção serem o dobro das observadas a $\theta = \pm 54^\circ$ (fig.IX), o que corresponde a termos no primeiro caso a absorção simultânea de dois níqueis com distorções coplanares. Segundo a figura I, isto corresponde a termos o campo magnético em uma direção equivalente à $[1\ 1\ 0]$. Vale notar que a situação $H_{||}$ não ocorre para estes níveis, pois o menor ângulo feito entre o campo magnético e as direções de distorção dos mesmos é 54° . Por esta razão observamos esse espectro em uma faixa angular maior (fig.VIII) que as apresentadas em torno de $\pm 54^\circ$.

Ainda usando a figura I, vemos que para o campo magnético na direção $[0\ 0\ 1]$ da rede, o ângulo entre o mesmo e as quatro direções de distorção é único. Na figura VIII isto corresponde à única linha que aparece em $\theta = \pm 90^\circ$. Estas linhas no entanto são pouco intensas, pelo fato de a probabilidade de transição ser quase nula nessa direção.

Estes nossos resultados fornecem uma descrição da localização dos ions Ni^{++} magneticamente não equivalentes dentro da célula primitiva a partir do modelo proposto por Oliveira: eles se encontram nos vértices de um tetraedro regular (fig. X), com as direções de distorção voltadas para o centro do tetraedro. Esta configuração confirma a posição dos bromatos na direção $[1\ 1\ 1]$ com relação à rede e conseqüentemente a ligeira distorção do octaedro de águas nesta direção (1).

O gráfico da fig.XI nos fornece o comportamento dos centros das linhas de absorção nas condições em que H é paralelo à distorção do campo cristalino (H_{01}) e quando H é perpendicular a essa direção (H_{02}) com relação a temperatura.

Observando a estrutura dos níveis de energia na primeira condição (Eq.13) vemos que a variação linear da linha H_{01}

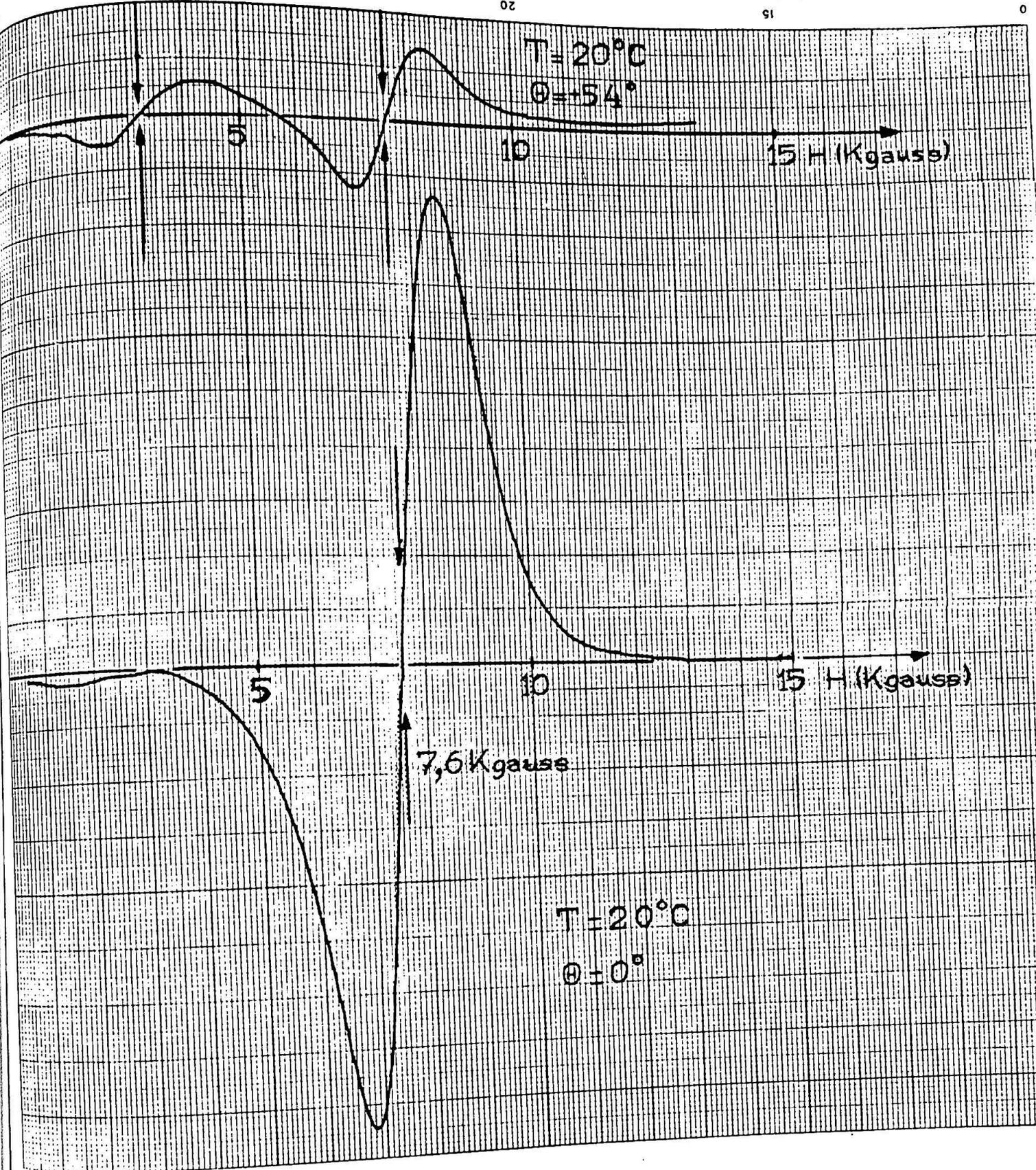


FIG.IX - Comparação entre as linhas que aparecem para orientação do campo magnético $\theta=0^\circ$ e $\theta=54^\circ$ com relação à direção $|110|$ do cristal. Ambas as linhas correspondem a condição de $H \perp Z$, sendo que, a primeira envolve a absorção por dois níqueis, enquanto o segundo corresponde a absorção de um níquel somente.

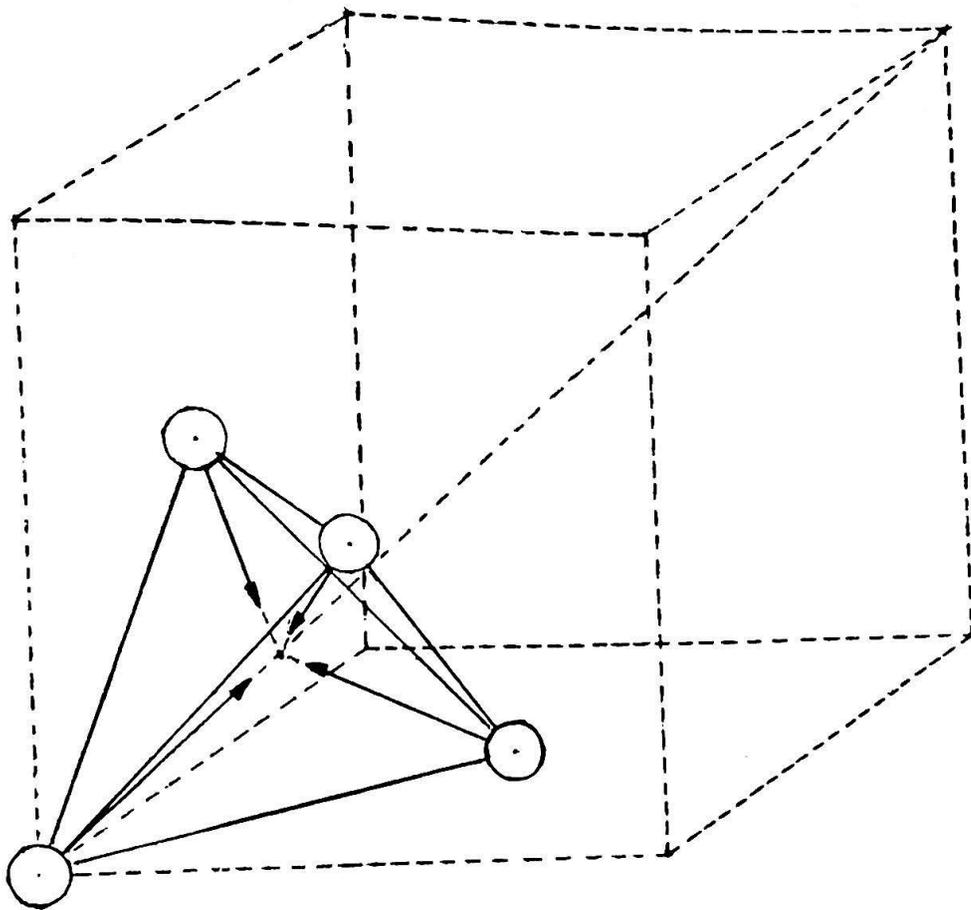


FIG.X - Orientação relativa das quatro possíveis direções de distorção do campo cristalino.

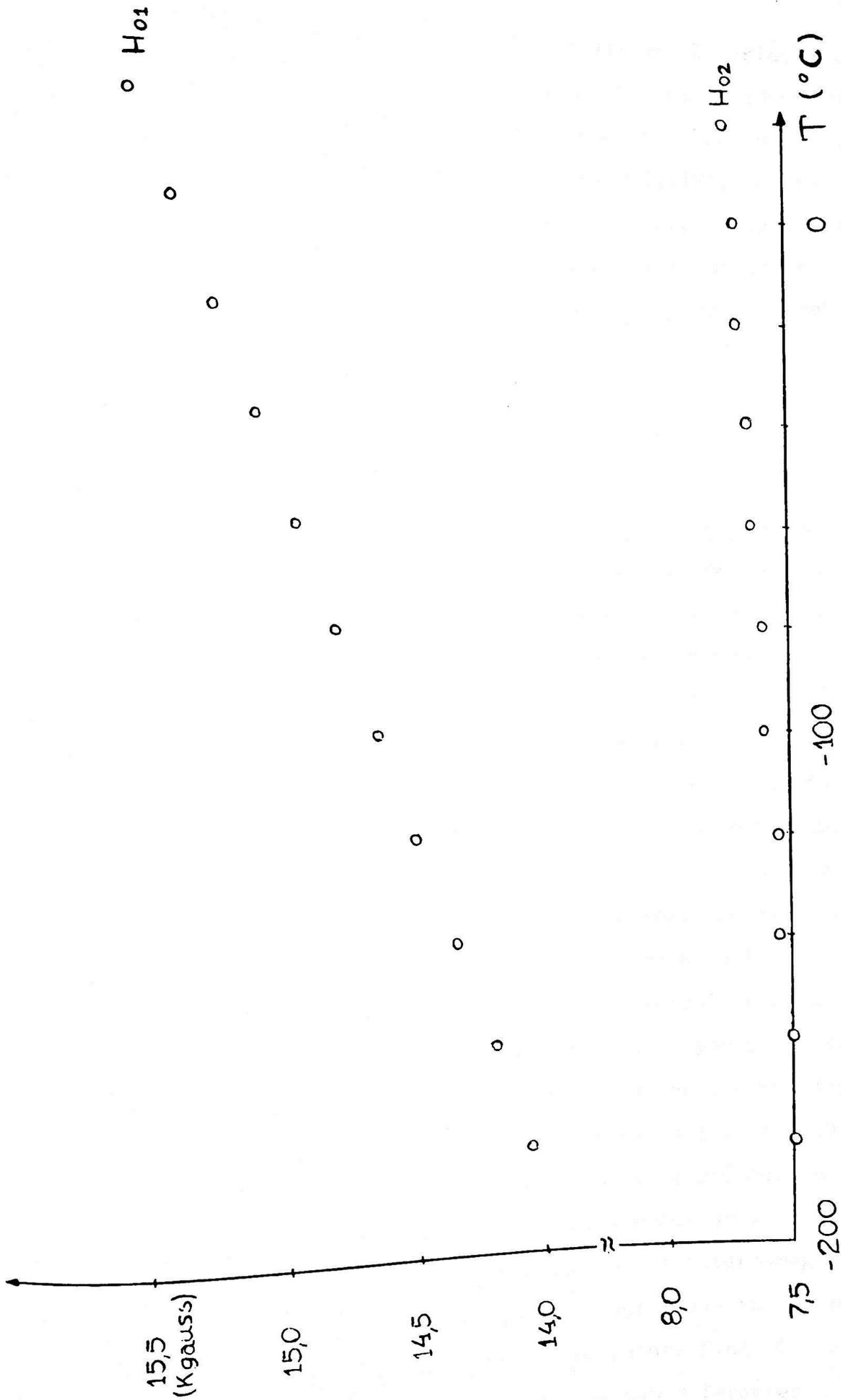


FIG.XI - Comportamento das linhas H_{01} e H_{02} com a temperatura.

com a temperatura, pode ser atribuída totalmente à variação também linear do parâmetro de estrutura fina D com a temperatura. Por outro lado, o valor aproximadamente constante de H_{O_2} com a temperatura já era prevista teoricamente (fig.IV), levando em conta a estrutura dos níveis para essa orientação do campo magnético. Enquanto prevemos uma dependência direta da linha H_{O_1} com o valor de D (Eq. 13), para a linha H_{O_2} podemos obter através da equação (14)

$$H_{O_2} = \frac{h\nu}{g\beta} \left[1 + \frac{D}{h\nu} \right]^{1/2} \quad (17)$$

ou seja, uma variação bem menos acentuada.

Utilizando-nos dos valores de H_{O_1} e H_{O_2} apresentados no gráfico da figura XI, pudemos calcular através das equações (15) e (16) os valores de g e D , valores estes apresentados na tabela I, bem como seus respectivos erros.

O comportamento linear de D com a temperatura é evidenciado separadamente no gráfico da figura XII.

A variação linear do valor de D com a temperatura parece estar ligado unicamente à mudança do campo cristalino devido a contrações térmicas do cristal. Conclusões análogas foram apresentadas por Penrose ⁽⁵⁾, baseado em trabalho teórico de Opechowski ⁽⁸⁾, a respeito do fluorsilicato de Niquel.

O valor de D obtido por Owen com medidas de EPR a 290 K concorda perfeitamente com os resultados por nós obtidos. As medidas de Oliveira de susceptibilidade magnética revelam para D o valor de 0.61 cm^{-1} na região entre 0.1 K e 4,2 K. Os valores da extrapolação de nossos resultados até aquela temperatura no entanto, não conferem com este resultado. Isto talvez seja em parte devido a transição de fase antiferromagnética que ocorre a 0.21 K ⁽¹⁾. Contudo, vale notar que na maioria dos casos, os valores do parâmetro de estrutura fina D obtidos através de susceptibilidade magnética são diferentes dos

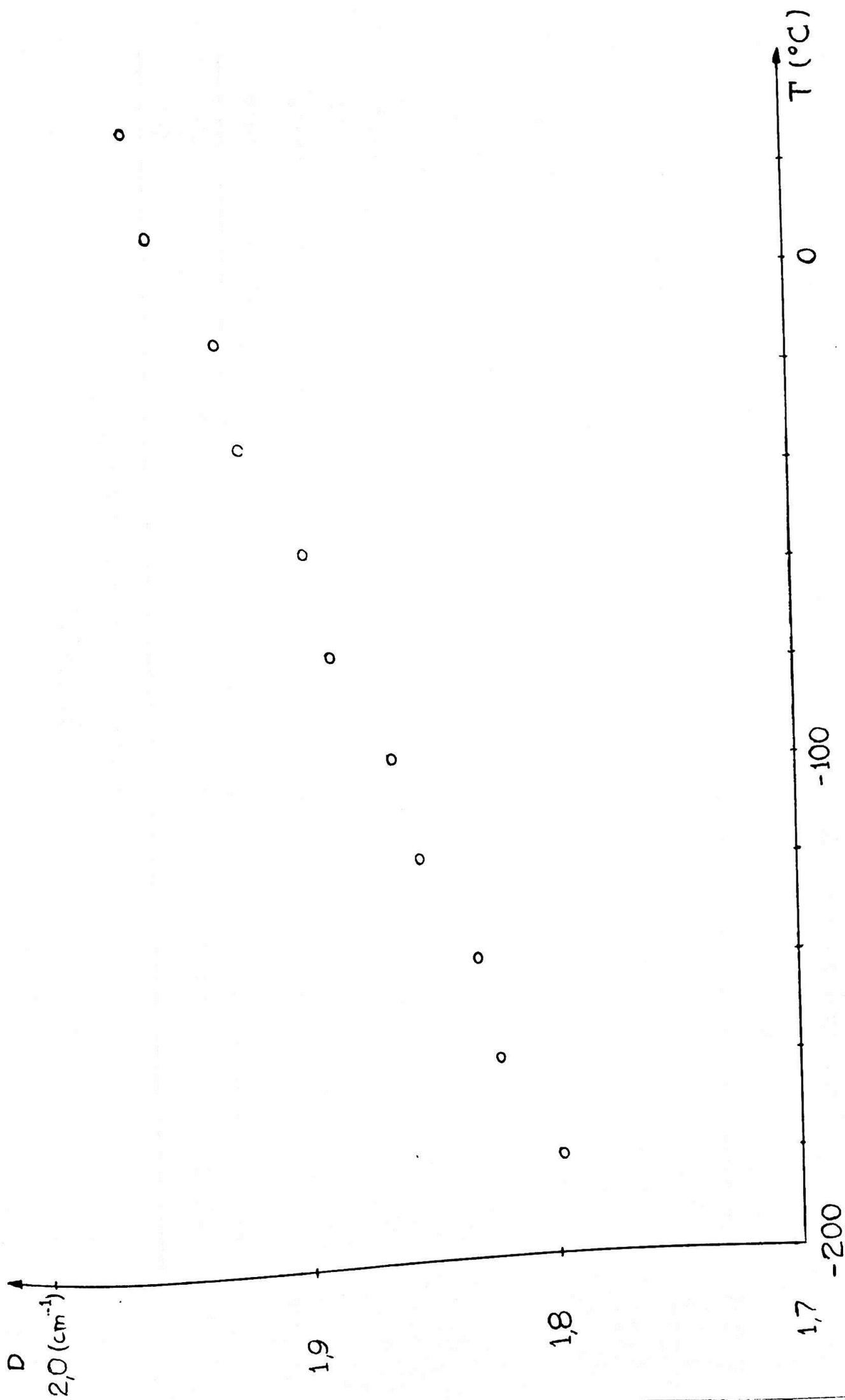


FIG. XII - Comportamento do parâmetro D com a temperatura.

TABELA I

Valores Calculados para g e D (a)

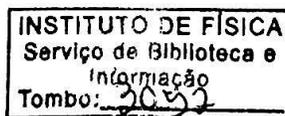
θ (°C)	H_{O1} (gauss)	H_{O2} (gauss)	g	(b) σ_g	D	(b) σ_D
20	15550	7750	2.292	0.024	1.967	0.018
0	15400	7700	2.303	0.024	1.959	0.018
-20	15250	7700	2.290	0.024	1.933	0.018
-40	15100	7650	2.301	0.024	1.925	0.018
-60	14950	7650	2.287	0.024	1.900	0.017
-80	14800	7600	2.298	0.024	1.891	0.017
-100	14650	7600	2.285	0.024	1.866	0.017
-120	14500	7550	2.295	0.024	1.857	0.017
-140	14350	7550	2.282	0.024	1.832	0.017
-160	14200	7500	2.292	0.024	1.823	0.017
-180	14250	7500	2.279	0.024	1.798	0.017

(a) g e D calculados através das equações (15) e (16) com

$$h\nu = (30304 \pm 3) \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

(b) Para o cálculo de erros: $\sigma_H = 250$ gauss

$$\bar{g} = (2.291 \pm 0.024)$$



obtidos através de RPE (Owen) (18) . No nosso caso especificamente, a variação do valor de D aparece como consequência da variação da vibração da rede, ao passo que na região do trabalho de Oliveira a influência desse fator é ínfima, esperando-se para aquelas temperaturas um valor aproximadamente constante.

III - APARELHAGEM

O espectrômetro, bem como a aparelhagem em geral, são as descritas por Hennies (2) com algumas modificações, umas sugeridas pelas características das medidas que realizamos, outras comportadas no plano geral de aperfeiçoamento da aparelhagem do Grupo de RPE junto ao qual foi realizado este trabalho. Nos limitaremos então, a descrever com um pouco de detalhes apenas os componentes que apresentam inovações substanciais com relação a que está descrito na referência supra citada.

A cavidade que utilizamos foi a E-231 da Varian, que opera no modo TE-011 e com um "fator de qualidade" $Q \sim 7000$. Em seu corpo estão incrustadas as bobinas moduladoras, as quais são alimentadas por um sistema modulador de campo em 100KHz, a unidade V-4560 da Varian.

Na extremidade superior da cavidade ressonante, foi adaptado um suporte para o tubo porta amostra provido de um goniômetro (fig.XIV). Este nos permitiu estabelecer uma escala angular arbitrária para os espectros de RPE tirados nas várias orientações da amostra, com relação a direção do campo magnético externo.

Para variarmos a temperatura da amostra desde a temperatura ambiente até 93K foi utilizado o "E-257 Variable Temperature Accessory" da Varian.

Na figura XV damos o esquema geral deste sistema de variação e controle de temperatura cujo funcionamento básico podemos assim resumir: a amostra é resfriada por um fluxo contínuo de nitrogênio gasoso seco de temperatura controlável que percorre a cavidade no sentido vertical, dentro de um dewar de quartzo. A saída do gás é aberta à atmosfera através de um tubo colocado na conexão de aço inoxidável entre a cavidade e o goniômetro. O diâmetro deste tubo de saída é pequeno ($\sim 5\text{mm}$) pa

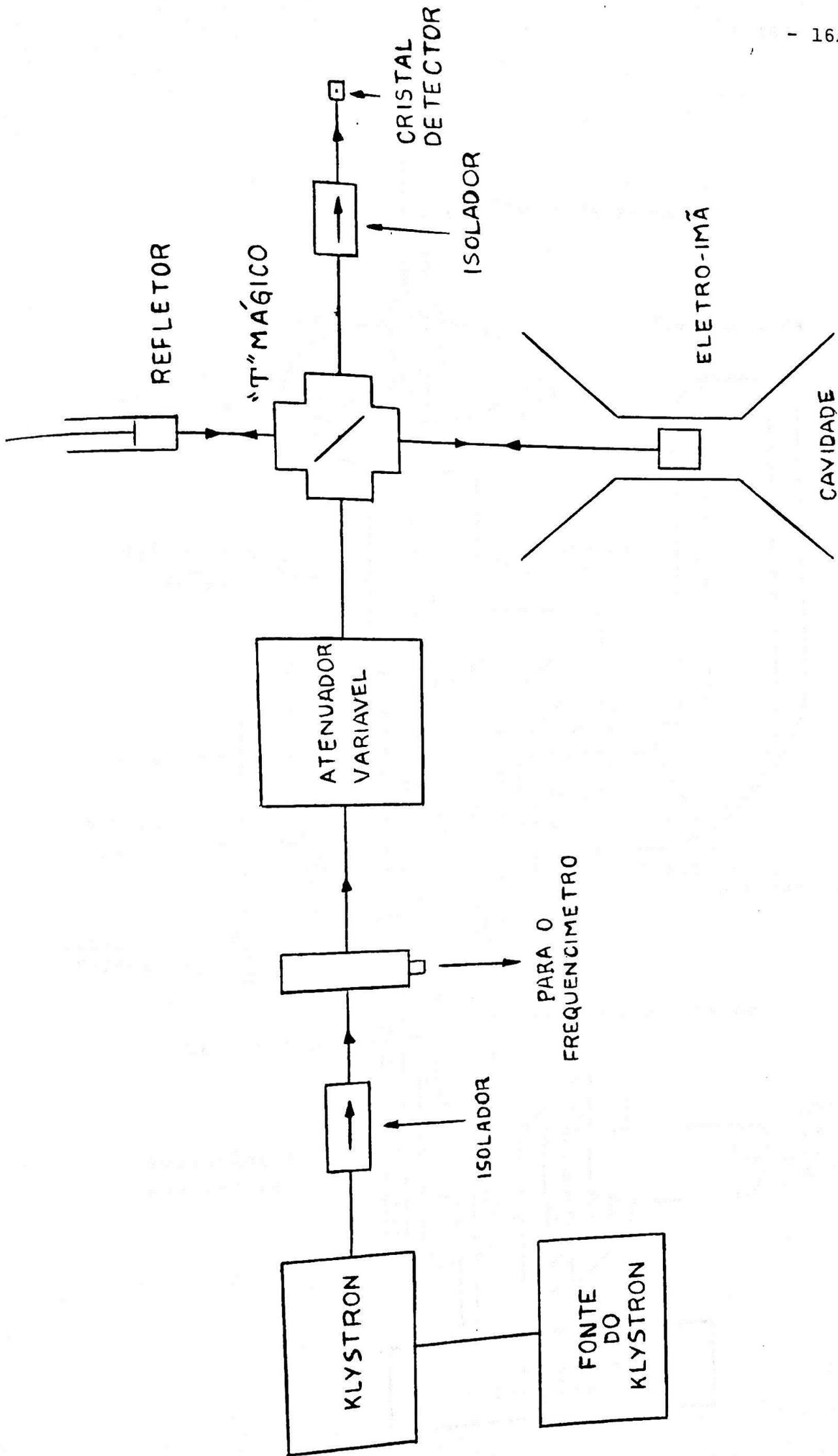
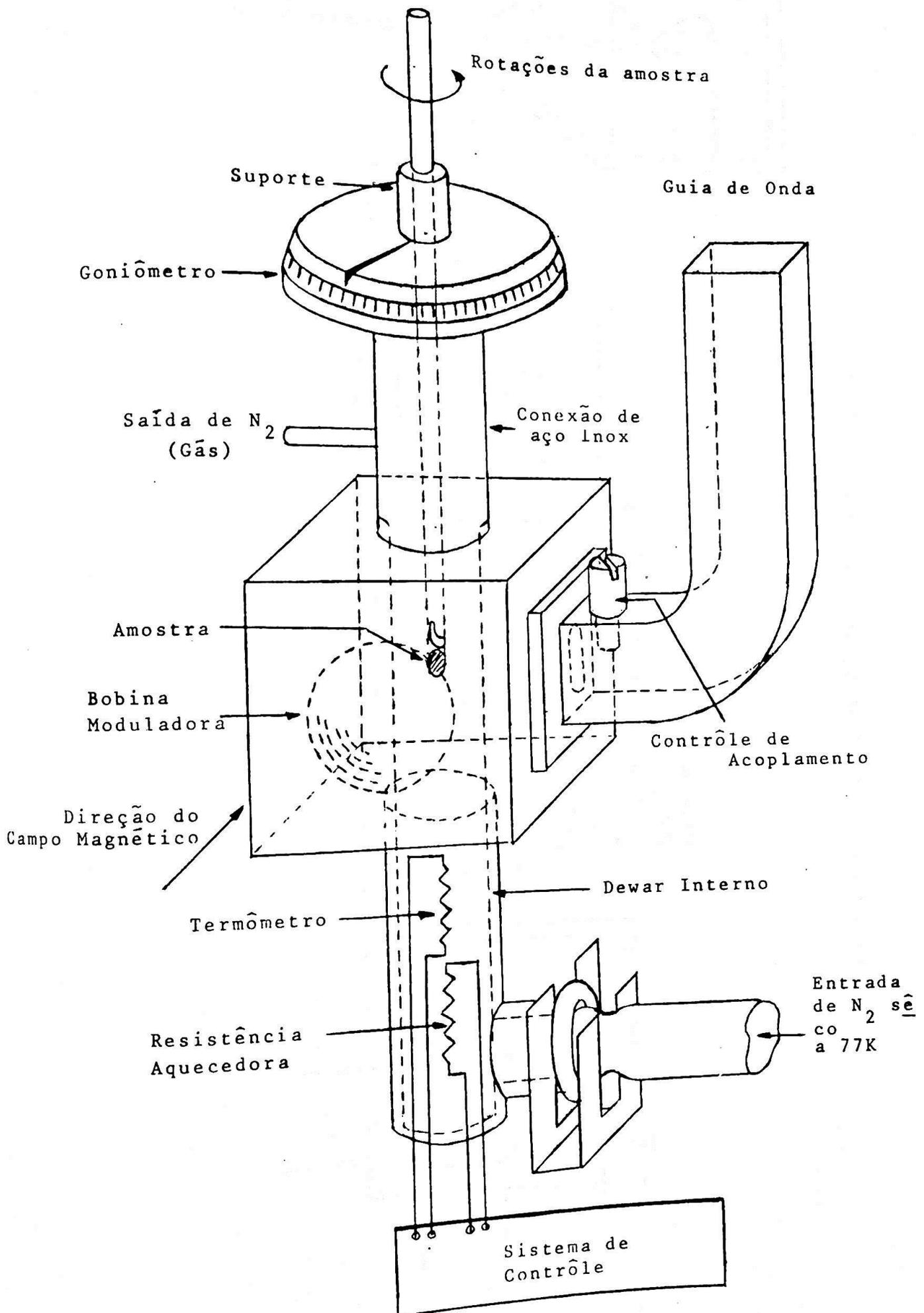


FIG. XIII - Diagrama de bloco da ponte de hiperfrequência.



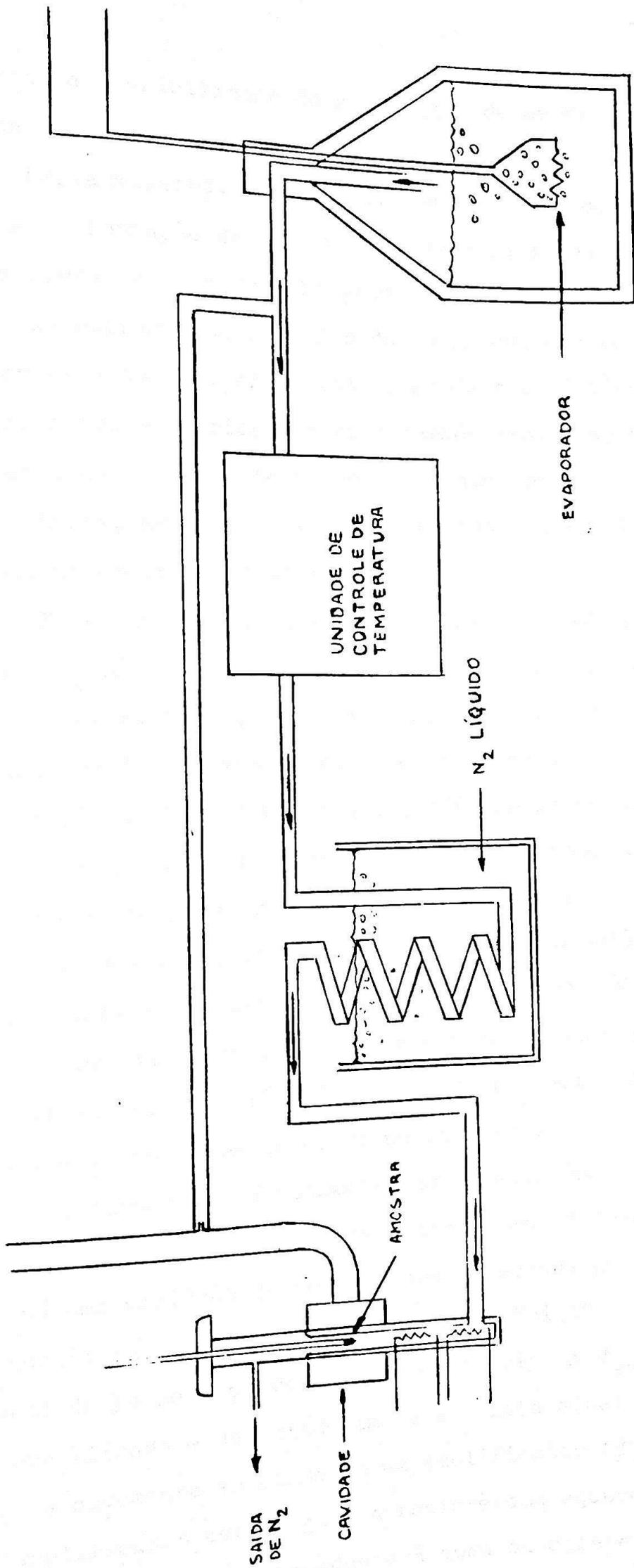


FIG.XV - Abastecimento do sistema de refrigeração.

ra minimizar a possibilidade de penetração de ar no interior da conexão de aço inoxidável.

Desta maneira, fica consideravelmente reduzida a possibilidade de formação de gelo no interior da conexão, o que impediria a livre rotação do tubo porta amostras.

Na extremidade inferior da cavidade, dentro do dewar junto à entrada do gás, estão colocadas duas resistências, uma aquecedora e outra funcionando como termômetro, que nos permitem variar e controlar a temperatura da amostra.

Enfim, na figura XVI apresentamos o circuito elétrico da unidade de controle de temperatura.

Este sistema originalmente era abastecido por um cilindro de N_2 seco que pudesse fornecer de 0.3 a 1.35 m^3/h de gás. Na nossa montagem, o cilindro foi substituído por um bujão de nitrogênio líquido, dotado de um evaporador mergulhado em seu interior. Esta substituição, além de preencher os requisitos exigidos, tem a vantagem de ser mais econômica e ainda permitir maior tempo de duração das experiências.

A pressão do fluxo de N_2 que sai do bujão, é limitada por uma válvula no interior da unidade de controle à $1Kgr/cm^3$. O fluxo assim controlado, passa por uma serpentina que está também mergulhada em N_2 líquido e finalmente chega ao dewar de quartzo que se encontra inserido na cavidade.

O termômetro juntamente com a resistência variável, formam um braço de uma ponte "detector de zero" (Wheatstone). Quando há uma variação de temperatura detectada pelo termômetro ou quando fixamos uma nova temperatura no "dial" (resistência variável) do painel, ocorre um desequilíbrio ΔV_{ac} na ponte, que é amplificado e detectado em fase. Este sinal é convertido em dc e novamente injetado em um amplificador (dc). À saída deste amplificador está ligada a resistência aquecedora. À voltagem erro ΔV_{ac} correspondente à soma ou diferença entre as

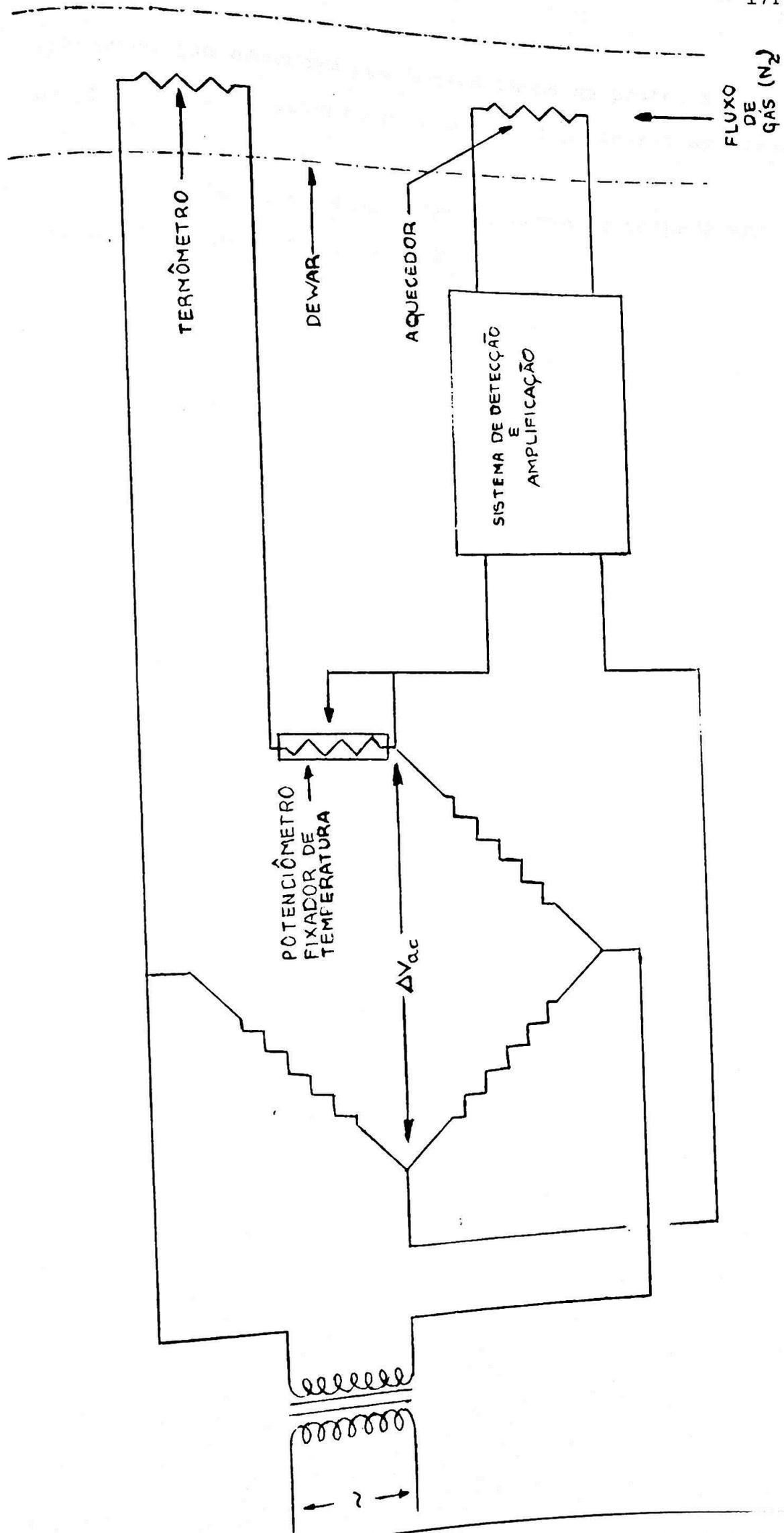


FIG.XVI - Sistema de controle de temperatura.

voltagens que aparecem nos outros ramos da ponte, faz corresponder no fim, a um aumento ou diminuição da tensão aplicada à resistência aquecedora.

Este sistema nos permite manter a temperatura da amostra seguramente dentro de $\pm 1K$.

IV - CONCLUSÕES

Os valores da Tabela I para os parâmetros g e D da Hamiltoniana de spin, confirmam as previsões do comportamento - do $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

O fator g é isotrópico além de permanecer constante com a variação de temperatura, pelo menos dentro do erro experimental (1%).

O parâmetro de estrutura fina D , varia monotonamente com a temperatura, tomando valores entre 1.797 e 1.967 cm^{-1} na região de 93K até 300K.

A variação do parâmetro D parece estar ligada somente à variação da componente axial do campo cristalino com a contração térmica.

A reprodução dos resultados experimentais permite confirmar a suposição feita por Oliveira de que o parâmetro E (distorção rômica) é nulo ou pelo menos menor que os erros experimentais.

APÊNDICE

Cálculo dos Estados:

A Hamiltoniana, aplicada a um estado genérico com eixo de distorção do campo cristalino nos dá a matriz

$$\begin{pmatrix} n\lambda + D & \frac{(\ell+im)\lambda}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{\lambda}{\sqrt{2}} (\ell+im) & 0 & \frac{(\ell-im)\lambda}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{\lambda(\ell+im)}{\sqrt{2}} & -n\lambda + D \end{pmatrix} \quad (A_1)$$

onde $\lambda = g\beta H$ e ℓ, m, n são os cossenos diretores do campo magnético com relação a x, y e z , eixos do campo cristalino.

Podemos obter os auto estados através de $\hat{M}\vec{v}_t = w_t\vec{v}_t$ (A_2), onde \hat{M} é o operador matricial, \vec{v}_t = auto estados ou auto vetores que são combinações de $|\pm 1\rangle$ e $|-0\rangle$ e w_t são os auto valores de energia, dados pelas equações (8) ou (9).

Quando H é paralelo ao eixo de simetria do campo cristalino $n=1$ e $\ell=m=0$. Aplicando estes valores em A_1 e usando a equação A_2

$$\begin{pmatrix} \lambda + D & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda + D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_t \\ b_t \\ c_t \end{pmatrix} = w_t \begin{pmatrix} a_t \\ b_t \\ c_t \end{pmatrix} \quad (A_3)$$

onde a_t, b_t e c_t são as componentes dos auto vetores.

Identificando membro a membro as componentes dos vetores em A_3 vem

$$\begin{aligned} a_t(\lambda + D) &= w_t a_t \\ 0 &= w_t b_t \\ c_t(D - \lambda) &= w_t c_t \end{aligned} \quad (A_4)$$

Quando $w_t = w_1 = D - g\beta H$ nas equações A_4 , temos que $a_1 = 0 = b_1$ e $c_1 \neq 0$, o que implica que o auto estado referente ao auto valor w_1 depende só do estado $|-1\rangle$.

Para $w_t = w_2 = D + \lambda$ vem $a_2 \neq 0$ e $b_2 = c_2 = 0$.

Para $w_t = w_3 = 0$ temos $a_3 = c_3 = 0$ e $b_3 \neq 0$.

Assim os auto valores e auto estados da Hamiltoniana quando H é paralela a Z valem

auto valor	auto estado	
$w_1 = D - g\beta H$	$ -1\rangle$	
$w_2 = D + g\beta H$	$ 1\rangle$	(A ₅)
$w_3 = 0$	$ 0\rangle$	

Quando H é colocado perpendicularmente ao eixo de distorção, $n = 0 = m$ e $\ell = 1$ (ou $\ell = 0, m = 1$), usando A_2

$$\begin{pmatrix} D & \frac{\lambda}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{\lambda}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{\lambda}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{\lambda}{\sqrt{2}} & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_t \\ b_t \\ c_t \end{pmatrix} = w_t \begin{pmatrix} a_t \\ b_t \\ c_t \end{pmatrix} \quad (A_6)$$

Identificando membro a membro as componentes

$$D a_t + \frac{\lambda}{\sqrt{2}} b_t = w_t a_t \quad (A_7)$$

$$\frac{\lambda}{\sqrt{2}} a_t + \frac{\lambda}{\sqrt{2}} c_t = w_t b_t \quad (A_8)$$

$$\frac{\lambda}{\sqrt{2}} b_t + D c_t = w_t c_t \quad (A_9)$$

De A_7 e A_9 vemos que $a_t = c_t$ se $w_t \neq D$

Se $w_t = w_1 = \frac{D}{2} - \left[\left(\frac{D}{2} \right)^2 + \lambda^2 \right]^{1/2}$, $a_1 = \frac{\lambda}{\sqrt{2}} = c_1$ e $b_1 =$

$= (w_1 - D) - w_3$ satisfazem as equações (A_7) a (A_9) .

Para $w_t = w_2 = D$, de (A_9) temos $b_2 = 0$, e com (A_8)

$$a_2 + c_2 = 0.$$

Para o nível $w_t = w_3 = \frac{D}{2} + [(\frac{D}{2})^2 + \lambda^2]^{1/2}$, $a_3 = \frac{\lambda}{\sqrt{2}} =$
 $= c_3$ e $b_3 = (w_3 - D) = -w_1$.

Assim, os auto estados e auto valores de energia para H perpendicular a direção Z são

<i>auto valores</i>	<i>auto estados</i>
$w_1 = \frac{D}{2} - [(\frac{D}{2})^2 + \lambda^2]^{1/2}$	$\frac{\lambda}{\sqrt{2}} \{ 1\rangle + -1\rangle \} - w_3 0\rangle$
$w_2 = D$	$\{ 1\rangle - -1\rangle \}$
$w_3 = \frac{D}{2} + [(\frac{D}{2})^2 + \lambda^2]^{1/2}$	$\frac{\lambda}{2} \{ 1\rangle + -1\rangle \} - w_1 0\rangle$

REFERÊNCIAS:

1. Oliveira Jr., N.F. , Tese de Doutorado apresentada à Cadeira de Mec. Rac. e Cel. do Depto. de Física da F.F.C.L.da U.S.P.
2. Hennies, C.E. , Tese de Doutorado apresentada à Cadeira de Fís. Apl. do Depto. de Física da F.F.C.L. da U.S.P.
3. Bagguley, D.M.S.; Bleaney, B.; Griffiths, J.H.E.; Penrose, R. P. and Plumpton, B.I., 1948, Proc. Phys. Soc., 61, 551
4. Holden, A.N.; Kittel, C. and Yager, W.A. , 1949, Phys. Rev., 75, 1443.
5. Penrose, R.P. and Stevens, K.W.H. , 1950, Proc. Phys. Soc. A63, 29.
6. Griffiths, J.H.E. and Owen, J., 1952a., Proc. Roy. Soc. A, 213, 459; 1952b, Proc. Phys. Soc. A, 65, 951; 1954, Proc. Roy. Soc. A226, 96.
7. Schlapp, R. and Penney, W.G., 1932, Phys. Rev., 42, 666.
8. Becquerel, J. and Opechowski, W., 1939, Physica, 6, 1039.
9. Watanabe, P. 1962, J. Phys. Soc. (Japan), 17, 1856.
10. How, S.L. and Bloembergen, N. 1965, Phys. Rev., 138, A, 1218.
11. Berger and Friedberg, 1964, Phys. Rev., 136A , 158.
12. Stout, J.W. and Hadley, W.B., 1964, J. Chem. Phys., 40, 55.
13. Beevers, C.A. and Lipson, H., 1932, Z. Krist. 83, 123.
14. West, 1935, Z. Krist., 91, 480.
15. Yu, S.H. and Beevers, C.A., 1936, Z. Krist., 95, 426.
16. Jahn, H.A. and Teller, E., 1957, Proc. Roy. Soc., (London), A 161, 220.
17. Pryce, M.H.L., 1952, Proc. Roy. Soc., (London) A214, 237.
18. Owen, J. (K.D. Bowers, J. Owen, Rep. Prog. Phys. 18, 304, 1955).