UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

MEDIDAS MAGNETO-ÓTICAS DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO SPIN-REDE EM KBr E NOS HALOGENETOS DE Na E Cs

E

ESTUDO DO DICROISMO CIRCULAR MAGNÉTICO DO ION Co^{++} EM KCl

Renê Ayres Carvalho

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, para obtenção do Título de Doutor em Ciências (Física).

Orientador: Prof.Dr.H.C.Panepucci

USP / IFOSC / SBI
8-2-000184

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

1 9 7 7

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS..... I
RESUMO..... II
ABSTRACT..... III

CAPÍTULO I - MEDIDAS DO DICROISMO CIRCULAR MAGNÉTICO

I.1 Descrição elementar do DCM..... 1
I.2 Efeito Diamagnético..... 1
I.3 Efeito Paramagnético..... 4
I.4 Medida da Contribuição diamagnética do DCM..... 5
I.5 Contribuição Paramagnética do DCM..... 5
I.6 Medidas de tempos de relaxação spin-rede 6

CAPÍTULO II- TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA MEDIDAS DO DCM

II.1 Princípios do método..... 6
II.2 Modulador foto-elástico para a polarização da luz..... 9
II.3 Modulação da polarização da luz..... 9
II.4 Medida do dicroismo circular..... 11
II.5 Arranjo experimental para medidas de DCM 15

CAPÍTULO III - MEDIDAS DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO SPIN-REDE EM CENTROS F EM HALOGENETOS ALCALINOS

III.1 Introdução..... 17
III.2 Medidas magneto-óticas de T_1 em centros F: princípios básicos..... 19
III.3 Tempo de relaxação spin-rede do ponto de vista microscópico: Conceitos básicos.... 25
III.4 Medidas magneto-óticas de T_1 em centros F nos halogenetos de NaCs em KBr..... 33
III.5 Medidas de T_1 a temperaturas de He líquido e He líquido bombeado e no intervalo de 6 a $15^{o}K$..... 34

III.6 Resultados e Discussões..... 42
III.7 Processo Raman: Resultados e Discussões... 49

CAPÍTULO IV - ESTUDO DO DCM DO ÍON Co^{++}

IV.1 Introdução..... 52
IV.2 Arranjo experimental..... 54
IV.3.1 Ação do campo cristalino sobre o Íon Co^{++} ($3d^7$)..... 57
IV.3.2 Operador de potencial de campo cristalino 59
IV.3.3 Interação spin-órbita..... 66
IV.3.4 Transições óticas..... 75
IV.4 Resultados e discussões..... 78

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES 92

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... 94

REFERÊNCIAS..... 95

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr.Horácio C.Panepucci, pela orientação e discussões valiosas as quais contribuiram para a realização deste trabalho.

À Profa.Dra.Maria Cristina Terrile, colega e amiga, pela valiosa colaboração e discussões.

Ao Prof.Dr.Horácio A.Farach, pelo otimismo contagiante e pelas discussões proveitosas.

Em particular, agradeço ao Prof.Milton Ferreira de Souza, por franquear seu Laboratório para algumas medidas óticas, bem como pelas amostras fornecidas.

Ao Prof.Máximo Siu Li e ao Prof.Dr.René Robert, pela ajuda na preparação de algumas amostras e nas medidas de espectroscopia ótica.

Ao Sr.Carlos R.M.Fauvel e ao Sr.Nelson J.H.Gallo, pelo crescimento e coloração dos cristais.

Ao Sr.Ervino Ziemath, pela ajuda na parte técnica e confecções dos desenhos.

Aos técnicos da oficina mecânica: José L.Menegazzo, Edson F.Fernandes e Walter Bueno de Oliveira, pelos serviços técnicos prestados.

À Srta.Loreni Bastos Pereira que datilografou este trabalho.

Ao Sr.Paulo Roberto S.Beatrice pelos serviços de impressão desta tese.

À direção e aos professores e técnicos deste Departamento que de alguma forma me ajudaram.

Aos amigos, pelo calor humano.

RESUMO

Neste trabalho, descrevemos um espectrômetro ótico para medidas de Dicroismo Circular Magnético (DCM), utilizado nas seguintes experiências:

1) Medidas de tempo de relaxação spin-rede (T_1) para centros F em NaCl, NaBr, CsBr e CsCl, a temperatura de 1,8°K em campos magnéticos até 17000Gs. Verificamos a validade da teoria da referência (8) para explicar as diferenças observadas, no comportamento de T_1, para halogenetoscom diferentes íons alcalinos, bem como diferentes estruturas. Comprovamos que a interação hiperfina ainda continua a ser o mecanismo mais importante para esses centros.

Verificamos também que, para temperaturas entre 6°K e 15°K, os valores de experimentais para T_1 em KBr, concordam razoavelmente com a teoria da referência (21). Esta teoria é uma extensão daquèla da referência (8).

2) Espectros de DCM para $KCl:Co^{++}$ e $CaF_2:Co^{++}$ fóram obtidos para campos magnéticos até 56KGs e temperaturas entre 1,8°K e 4,2°K. Os resultados obtidos mostraram ser concordantes com a hipótese dos centros Co^{++} ocuparem sítios intersticiais na rede de KCl.

ABSTRACT

In this work we describe a Magnetic Circular Dicroism Spectrometer wich was used in the following experiments:

1) We measured the spin-lattice relaxation time (T_1) for F centers in NaCl, NaBr, CsBr and CsCl, at 1,8^{o}K in magnetic fields up to 15000Gs. We verified the suitability of the theory of ref.(08) to explain the differences observed for halides of differents alkali ions as well as for different structures. This proves that the hyperfine interaction is the most important mechanism for this kind of centers.

We also verified that, for temperatures between 6°K and 15°K, T_1, the T_1 experimental values fits the theory of ref.(21) reasonably well,for F centers in KBr. This theory is an extension of that of ref.(8).

2) We obtained the MCD spectra for KCl:Co^{++} and CaF_2:Co^{++} in different magnetic fields up to 56KGs, and in temperature range between 1,8^{o}K and 4,2^{o}K. Our results are consistent with the assumption that Co^{++} centers are intersticial in KCl lattice.

CAPÍTULO I

MEDIDAS DE DICROISMO CIRCULAR MAGNÉTICO (DCM)

I.1 Descrição elementar

As raias de absorção ou emissão dos elementos atômicos são em geral bem finas, e suas componentes Zeeman podem ser facilmente resolvidas em campos magnéticos não muito altos.

No caso de ions paramagnéticos em redes cristalinas, apesar de as estruturas Zeeman serem geralmente conhecidas por RPE, somente para um número bem reduzido de sistemas[1], as estruturas (fina e Zeeman) dos estados exitados podem ser estudadas por espectroscopia usual. Isto é, quando ocorra raias estreitas quer na emissão ou na absorção[2].

Em geral, a estrutura de estados exitados em sólidos não é facilmente conhecida porque a banda (ou as bandas) de absorção (ou emissão) são bastante alargadas pela interação "defeito - rede".

Karlov e Margerie[3] e, posteriormente, outros autores introduziram variadas técnicas experimentais as quais consistem na medida de pequenas diferenças entre os coeficientes de absorção para luz σ^+ e σ^- quando se aplica um campo magnético $\vec{H}_0$ segundo a direção de propagação da luz. Além disso, desenvolveram métodos que permitem a análise dos resultados experimentais[4] aplicados de início para o centro F em halogenetos alcalinos[3][5][6].

A fim de se conceituar melhor a origem microscópica do DCM, focalizaremos como exemplo dois sistemas simples citados na referência (7) e esquematizados na Fig.1.1.

I.2 Efeito Diamagnético

A Fig.1.1(a) mostra o esquema de níveis de uma impureza onde o nível fundamental é um singlete e o exitado, um tripleto com

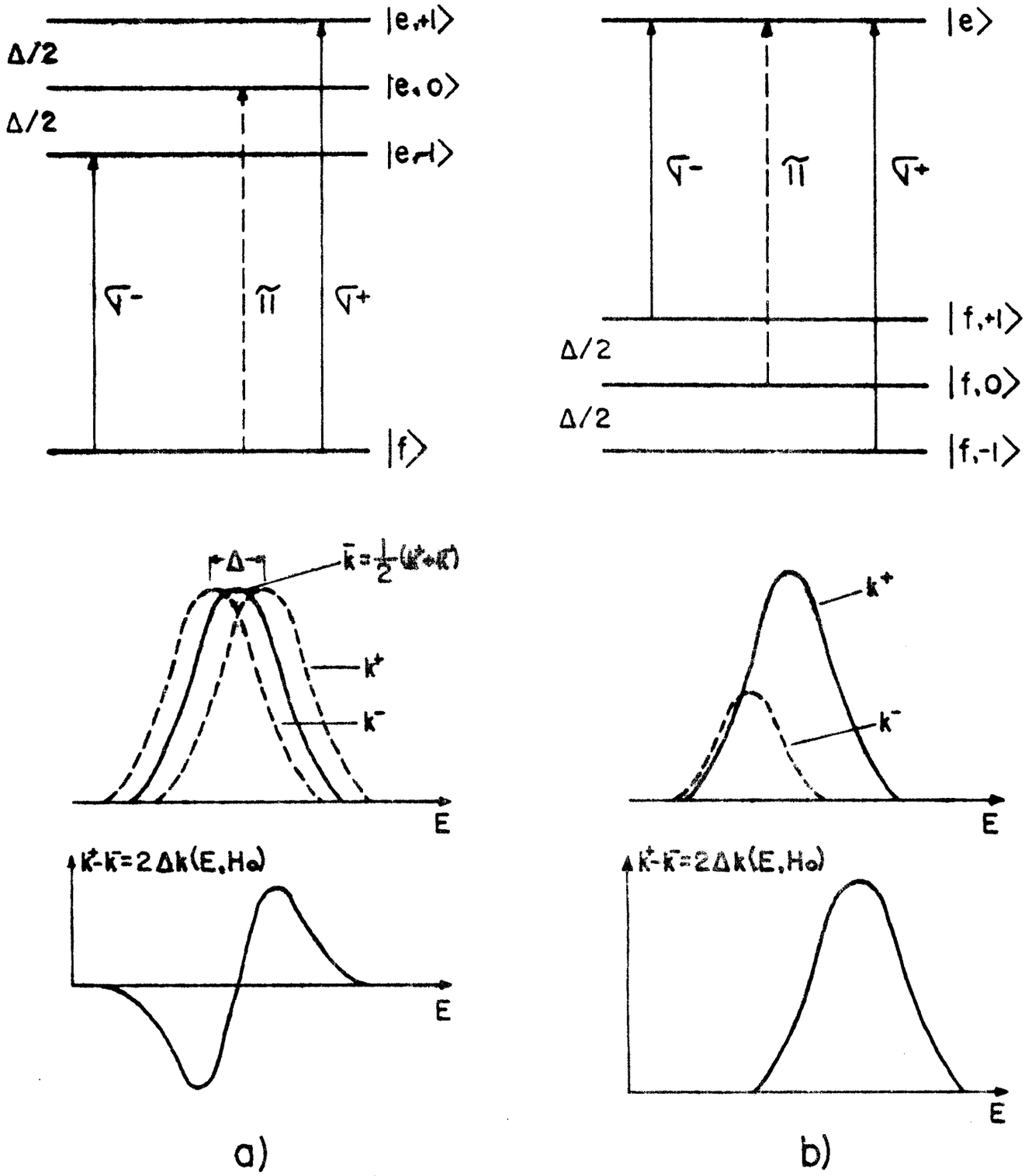

|e,+1⟩
Δ/2
|e,0⟩
Δ/2
|e,-1⟩
σ-
π
σ+
|f⟩
|e⟩
σ-
π
σ+
|f,+1⟩
Δ/2
|f,0⟩
Δ/2
|f,-1⟩
Δ
k̄ = 1/2 (k⁺+k⁻)
k⁺
k⁻
E
k⁺-k⁻=2Δk(E,H₀)
E
k⁺
k⁻
E
k⁺-k⁻=2Δk(E,H₀)
E
a)
b)

FIG.I.1

$J_z = \pm 1, 0$.

As regras de seleção estão indicadas na mesma figura.

As probabilidades de transição para luz σ^+ e σ^- propagando-se paralelamente ao campo $\vec{H}_0$ são iguais e portanto, as intensidades das correspondentes linhas de absorção serão também as mesmas.

Essas linhas estão centradas em $E=E_0 \pm g\beta H = E_0 \pm \Delta/2$; e se forem igualmente alargadas pelas vibrações da rede, com largura $w \gg \Delta$; observar-se-á uma única banda com intensidade dobrada, e centrada em E_0; ficando deste modo "escondida" a sua estrutura Zeeman.

Medindo-se separadamente os coeficientes de absorção $K^+(E)$ e $K^-(E)$ deveríamos obter duas bandas deslocadas entre si de Δ . Porém, com $\Delta \ll w$ a precisão obtida para Δ seria muito pobre.

Esta dificuldade é superada medindo-se diretamente o DCM $K^+(E)-K^-(E)=\Delta K$ por métodos diferenciais.

Como por hipótese as duas linhas têm mesma intensidade e mesma forma:

$$K^+(E) = \bar{K}(E - \frac{\Delta}{2})$$

$$K^-(E) = \bar{K}(E + \frac{\Delta}{2})$$

onde $\bar{K}(E)=1/2(K^+(E)+K^-(E))$ é o coeficiente médio de absorção.

Expandindo-se $K^+(E)$ e $K^-(E)$ até primeira ordem em Δ/w,

$$K^+(E) = \bar{K}(E) - \frac{\Delta}{2}\frac{d\bar{K}(E)}{dE} + \ldots \qquad \text{e}$$

$$K^-(E) = \bar{K}(E) + \frac{\Delta}{2}\frac{d\bar{K}(E)}{dE} + \ldots$$

Assim, a expressão para o DCM ficaria:

$$\Delta K(E) = -\Delta\frac{d\bar{K}(E)}{dE}$$

Observe-se que, para o sistema proposto: (a) a medida do dicroismo permitiria encontrar o mesmo resultado obtido em experiências onde o efeito Zeeman está resolvido, isto é, o fator de Landé do nível exitado.

Notemos também que o dicroismo magnético é linear com H em primeira ordem em Δ/w, e sua forma de linha proporcional à derivada da curva de absorção em campo nulo $\bar{K}(E)$.

Esse tipo de dicroismo estabelece-se imediatamente após a aplicação do campo magnético, uma vez que independe da temperatura da amostra; e por essa razão é denominado "dicroismo circular diamagnético".

I.3 Efeito Paramagnético

Consideremos agora o exemplo mostrado na Fig.1.1(b). Embora as probabilidades de transição para luz σ^+ e σ^- a partir dos sub-níveis $|f+1\rangle$ e $|f-1\rangle$ para o nível exitado, continuem iguais; o mesmo não acontece com as respectivas populações ω^+ e ω^-. Deste modo $\Delta K(E)=1/2(\omega^- - \omega^+)\bar{K}(E) \sim g\beta H/kT\ \bar{K}(E)$ (para $kT \ll g\beta H$).

O dicroismo agora, depende das populações dos sub-níveis magnéticos, do estado fundamental. Isto é, somente aparece quando ele for degenerado. Este é o chamado "efeito paramagnético"

ou de população. Depende fortemente da temperatura e não aparece imediatamente após a aplicação de $\vec{H}_0$, e sim com uma constante de tempo T_1 (tempo de relaxação spin-rede) com a qual se estabelece uma distribuição Boltzman de equilíbrio para o estado fundamental.

Em geral, a aplicação de um campo magnético dá lugar simultaneamente aos dois tipos de efeitos: o paramagnético (normalmente, varia com 1/T para temperaturas de He líquido) e o diamagnético independente de T.

Experimentalmente é possível separá-los de vários modos, sendo particularmente simples quando o nível fundamental é um dubleto de Kramers (é o caso dos centros F em halogenetos alcalinos).

I.4 Medida da contribuição diamagnética do DCM

Geralmente é a única parcela dominante em altas temperaturas (temperaturas de N_2 líquido ou maiores). Em baixas temperaturas poderia ser medida [6]:

1) Medindo-se o DCM em campo nulo e posteriormente em campo H_0, equalizando-se as populações dos sub-níveis Zeeman do estado fundamental de algum modo, como por exemplo: irradiando-se a amostra com microondas num campo H_0 ressonante;

2) Como anteriormente, porém equalizando-se as populações ω^+ e ω^- por meio de bombeio ótico a ser discutido posteriormente;

3) Quando o tempo de relaxação spin-rede for muito longo, procede-se como em (1), isto é, mede-se o DCM para $\vec{H}=0$ e depois para $\vec{H}=\vec{H}_0$ bem antes que se termalize o sistema de spins.

I.5 Contribuição paramagnética do DCM

Como já dissemos, é a única predominante em temperatu

ras de He líquido, uma vez que é, em geral, proporcional a 1/T.

Sua medida pode ser feita medindo-se o DCM com as populações dos sub-níveis de estado fundamental equalizados, e posteriormente com as populações daqueles sub-níveis em equilíbrio térmico com a rede $(\omega^+ \neq \omega^-)$[6].

I.6 Medidas de tempos de relaxação spin-rede T_1

O DCM paramagnético, dominante em temperaturas de He líquido, e dependendo (para um dado campo H_0) das populações dos sub-níveis Zeeman do estado fundamental de um centro paramagnético, tem sido ultimamente utilizado para medidas não ressonantes de T_1[3],[8],[9],[10],[11] daqueles estados.

I.7

No Capítulo III será discutido o uso dessa técnica para medidas de T_1 em centros F nos halogenetos alcalinos.

E no Apêndice I, apresentamos uma descrição resumida do DCM e rotação de Faraday sob os pontos de vista macroscópico e microscópicos.

CAPÍTULO II
TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA MEDIDAS DO DCM

II.1 Princípios do método

As intensidades $I_0^{\pm}$ e $I^{\pm}$ para luz $\sigma^{\pm}$ incidente e transmitidas, paralelamente a H_0, através de uma amostra paramagnética são relacionadas pela expressão:

$$I^{\pm} = I_0^{\pm} \exp|-\alpha(E,\sigma^{\pm})z_0| \qquad (II.1)$$

onde z_0 é a espessura da amostra, e os $\alpha(E,\sigma^{\pm})$ são os respectivos coeficientes de absorção para luz σ^+ ou σ^- e para dada energia $E=\hbar\omega$ do foton incidente.

$$\alpha(E,\sigma^{\pm}) = \frac{2\omega}{c} K^{\pm}(E) = \frac{2E}{\hbar c} K^{\pm}(E) \qquad (II.2)$$

como pode-se ver no Apêndice I.

Como o DCM $\Delta K=K^+(E)-K^-(E)$ não é medido diretamente, definiremos o que doravante chamaremos de "sinal de DCM", S, o qual, como veremos, é uma grandeza experimentalmente mensurável:

$$S = \frac{2(I^+ - I^-)}{I^+ + I^-} = \frac{\Delta I}{I} \qquad (II.3)$$ (8)

com $\Delta I=(I^+-I^-)$

$$I = \frac{1}{2}(I^+ + I^-)$$

Usando-se (II.2) em (II.3) e expandindo-se as exponenciais* poderemos escrever:

$$S \simeq -(\alpha^+ - \alpha^-)\ell = -\frac{2\omega}{c} z_0 \Delta K \qquad (II.4)$$

Em geral, a medida de S é feita dinamicamente, isto é, modulando-se a polarização da luz incidente na amostra (desde σ^+ até σ^-) e detetando-se sincronamente as intensidades I^+ e I^- transmitidas pela amostra.

A modulação da polarização da luz pode ser feita através de vários arranjos experimentais(7),(12). Neste trabalho utilizou-se o método foto-elástico desenvolvido por Baldacchini e Mollenauer(13) e posteriormente pelos autores da referência (14), como descreveremos a seguir.

---

* A expansão é válida sempre que $\alpha\ell \ll 1$ ou seja $2E/\hbar c\ \Delta K \ll 1$.

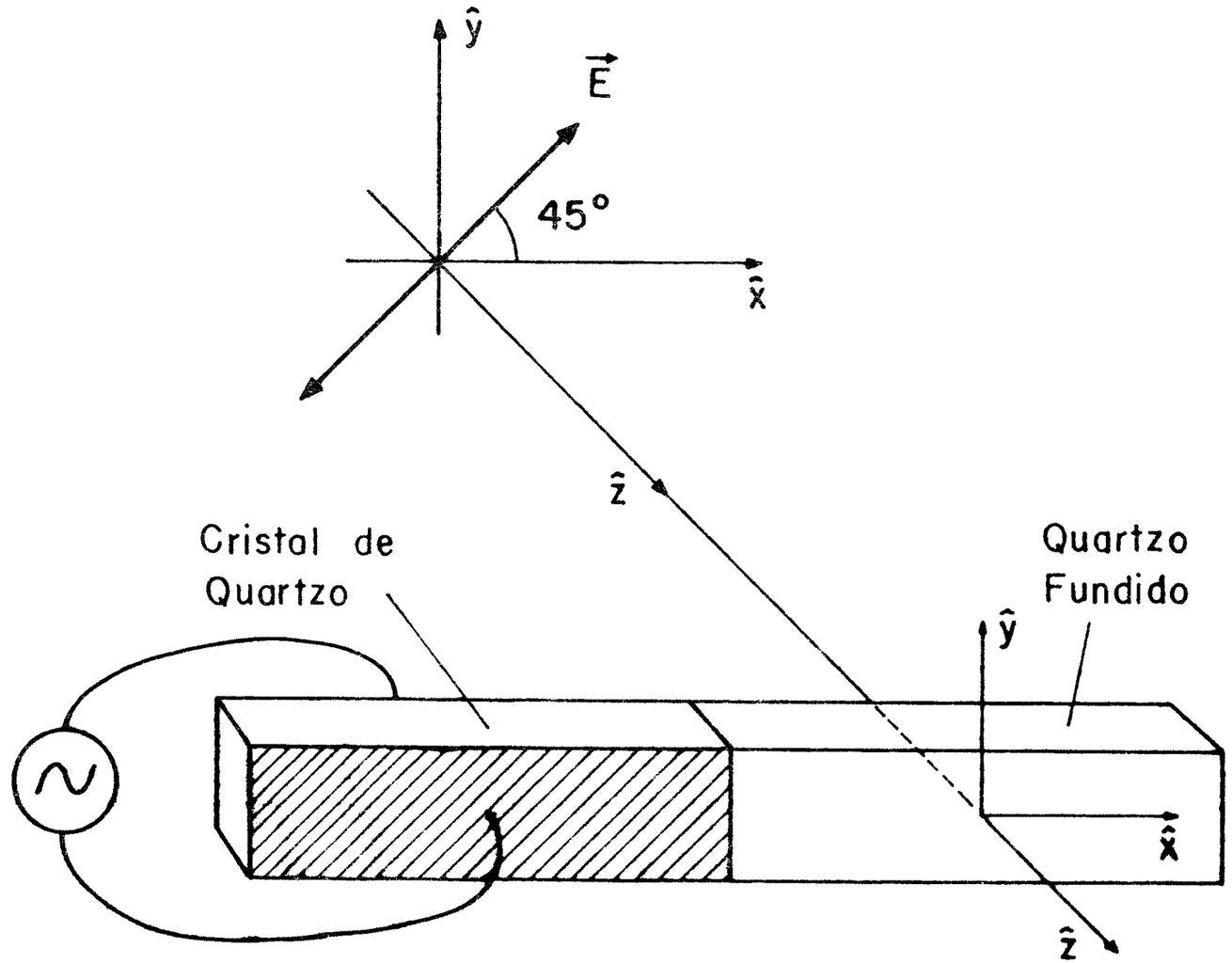


FIG.II.1 - Modulador fotoelástico

II.2 Modulador foto-elástico da polarização da luz

A Fig.II.1 mostra o esquema de um modulador foto-elástico constituído por um bloco de quartzo fundido, oticamente isotrópico, através do qual passa o feixe de luz; ao qual é colado a um transdutor piezoelétrico também de quartzo.

O conjunto é dimensionado de tal forma que possa oscilar num modo ressonante axial (direção $\hat{x}$) com frequência ω_0=50Kc/s; possuindo desta forma alto fator de qualidade Q.

Uma voltagem senoidal com amplitude V_0, aplicada ao transdutor, induz uma tensão elástica segundo a direção $\hat{x}$ a qual por sua vez cria uma birrefringência ótica (também harmônica) no modulador dada por

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda} P \cos\omega_0 t \qquad \text{(II.5)}$$

onde d é a espessura da lâmina, λ o comprimento de onda da luz e P, uma constante proporcional a QV_0. Então poderemos escrever

$$\delta = A \cos\omega_0 t \qquad \text{com} \qquad A = A(V_0/\lambda) \qquad \text{(II.6)}$$

II.3 Modulação da polarização da luz

De acordo com a Fig.II.1, o campo elétrico da luz linearmente polarizada incidindo na lâmina foto-elástica, pode ser descrito pela parte real de

$$\vec{E}_{inc} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} (\hat{x}\, e^{i(Kz-\omega t)} + \hat{y}\, e^{i(kz-\omega t)}) \qquad \text{(II.7)}$$

Após a passagem pela lâmina, as componentes $\vec{E}_x$ e $\vec{E}_y$ estarão defasadas de $\phi(t)$; e o campo elétrico resultante será:

$$\vec{E}_s = \frac{E_0}{\sqrt{2}} (\hat{x}\, e^{i(kz-\omega t)} + \hat{y}\, e^{i(kz-\omega t+\phi(t))}) \,. \qquad \text{(II.8)}$$

O mesmo, descrito em termos das bases circulares:

$$\vec{\psi}_{\pm} = \frac{\hat{x} \pm i\hat{y}}{\sqrt{2}} e^{i(kz-\omega t)} \qquad (II.9)$$

será

$$\vec{E}_s = A_+(t)\vec{\psi}_+ + A_-(t)\vec{\psi}_- \qquad (II.10)$$

onde os

$$A_{\pm}(t) = \frac{E_o}{\sqrt{2}} (1 \mp ie^{i\phi(t)}) \qquad (II.11)$$

são as amplitudes das componentes circulares da luz que incidirá na amostra e cujas intensidades são dadas por

$$I_o^{\pm}(t) = \frac{E_o^2}{2} |1 \pm \text{sen}\phi(t)| \qquad (II.12)$$

onde $\phi(t)$, sendo proporcional à birrefringência δ, será da forma

$$\phi(t) = \phi_o \cos\omega_o t \qquad (II.13)$$

A polarização da luz sendo então modulada simetrica - mente, as intensidades $I_o^{\pm}(t)$ também poderão ser descritas por

$$I_o^{\pm}(t) = \frac{I_o}{2} (1 \pm \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos n\omega_o t) \qquad (II.14)$$

onde ω_o é a frequência do modulador.

De (II.12), (II.13) e (II.14), os coeficientes a_n da série de Fourier poderão ser calculados em função da amplitude ϕ_o de modulação:

$$a_n = a_{2s+1}(\phi_o) = (-1)^s \, 2J_{2s+1}(\phi_o) \qquad (II.15)$$

com s=0,1,..ou seja, na série (II.14) aparecerão somente os a_n ímpares.

II.4 Medida do dicroismo circular

Após a transmissão pela amostra, as intensidades das componentes circulares da luz incidente, isto é, $I_0^+(t)$ e $I_0^-(t)$, descritas por (II.14), terão amplitudes I^+ e I^- diferentes e serão dadas por

$$I^{\pm}(t) = \frac{I^{\pm}}{2}\left(1 \pm \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos n\omega_0 t\right) \qquad \text{(II.16)}$$

A intensidade resultante no detetor será a soma das intensidades transmitidas, isto é,

$$I(t) = I^+(t)+I^-(t) \quad \text{ou}$$

$$I(t) = \frac{I^+ + I^-}{2} + \frac{I^+ - I^-}{2} \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos n\omega_0 t \qquad \text{(II.17)}$$

Em nossas experiências, a intensidade I(t) da luz transmitida é detetada por uma fotomultiplicadora. Um circuito de realimentação, operando na fonte de alta tensão, controla o ganho daquela de modo a manter constante o valor médio, V_{DC}, da voltagem $V_a(t)$ através da resistência R_a de anodo a qual é o análogo de I(t).

O tempo de resposta daquela realimentação é feito suficientemente lento de modo a não atenuar a componente alternada V_{AC} de $V_a(t)$. (Ver Fig.II.3)

Usando-se um amplificador sensível a fase, ("Lock-in Amplifier") poderemos medir a amplitude da n-ésima componente AC de (II.17).

A leitura do "Lock-in", L, estará então relacionada com o sinal de DCM, S, definido em (II.4) pela relação:

$$S = 2\,\frac{L\sqrt{2}}{V_{DC}\,a_n} \qquad \text{(II.18)}$$

Desta maneira, a medida absoluta do DCM requer o conhecimento de

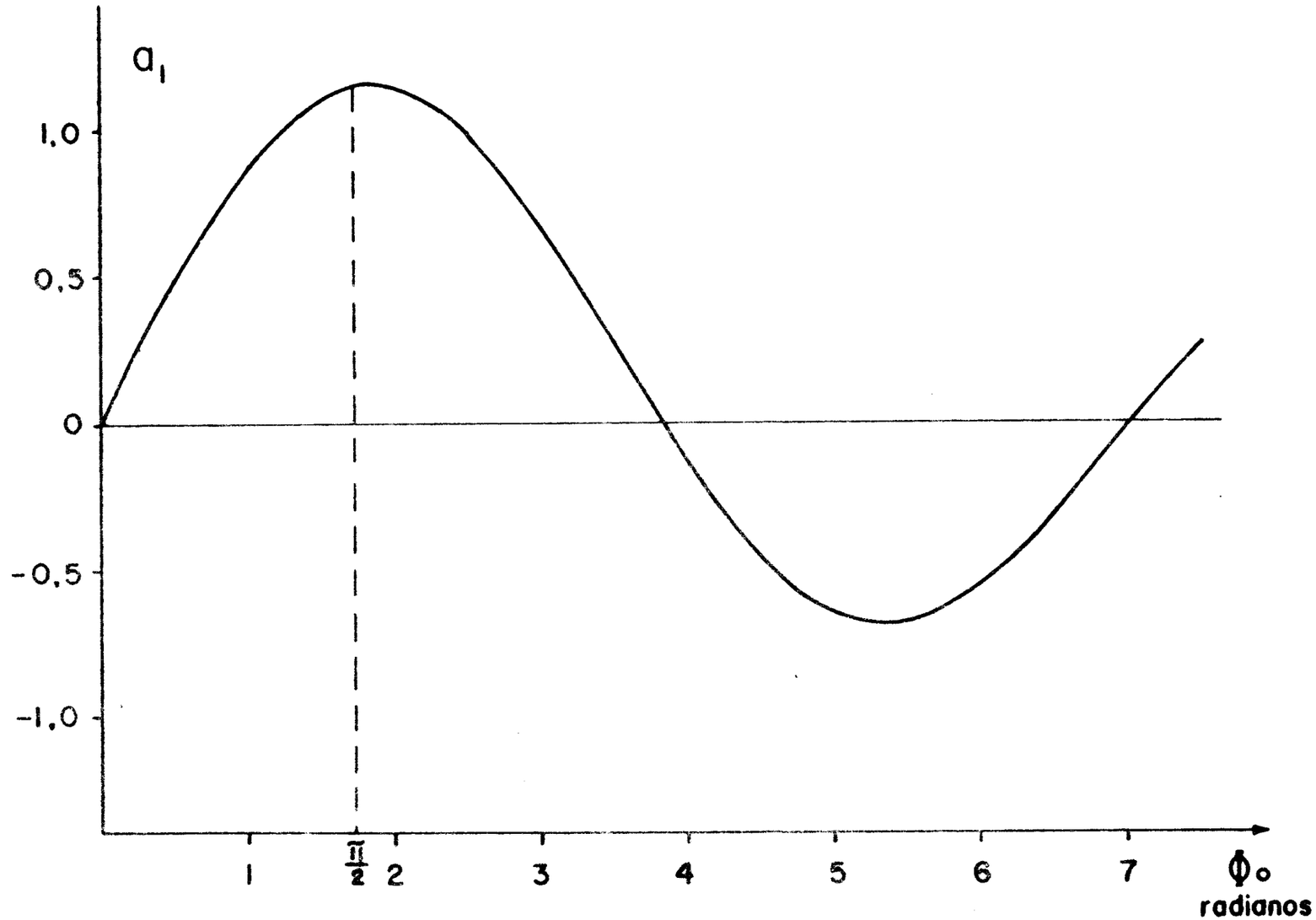


Fig.II.2

a_n.

O modo usual de se operar o Lock-in é sintonizá-lo na frequência fundamental de (II.17), isto é, para n=1 ou seja: $a_1(\phi_0)=2J_1(\phi_0)$.

A dependência de a_1 com a amplitude de modulação é mostrada na Fig.II.2. Note-se que o máximo de a_1 é 1,16 e ocorre após o valor de $\phi_0=\pi/2$.

Como já vimos de (II.6), a amplitude de modulação ϕ_0 é proporcional a V_0/λ; onde a amplitude V_0 da voltagem aplicada ao transdutor é lida diretamente no "dial" do oscilador que alimenta a lâmina foto-elástica.

A calibração de ϕ_0 contra V_0 pode ser feita, para cada λ, interpondo-se um polarizador circular para esse comprimento de onda entre a lâmina foto-elástica e o detetor.

Com esse arranjo, a expressão para a luz transmitida, obtida de (II.17), será

$$I(t)=\frac{I_c}{2}+\frac{I_c}{2}\sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos n\omega_0 t$$

e a leitura do "Lock-in" dará facilmente o valor de a_1 ($a_1=L\sqrt{2}/V_{DC}$) para qualquer amplitude de modulação ϕ_0.

Uma família de curvas $a_1(V_0,\lambda)$ para cada λ poderá ser feita experimentalmente, e com elas obtidos gráficos $V_0=V_0(\lambda)$ para cada amplitude de modulação ϕ_0 desejada.

Para medidas absolutas de DCM, é mais conveniente um valor próximo de $\pi/2$ para ϕ_0, o que corresponderá $a_1 \sim 1$.

Experimentalmente, o espectro de DCM é obtido registrando-se a leitura L do "Lock-in". É desejável então que o sinal de DCM, S, seja linear com L, ou seja, a_1 deverá permanecer constante.

Para isso é necessário ajustar-se continuamente a leitura do dial do oscilador (V_0) (um "helipot") a medida que o comprimento de onda da luz (λ) varie; de tal forma que a amplitude de mo-

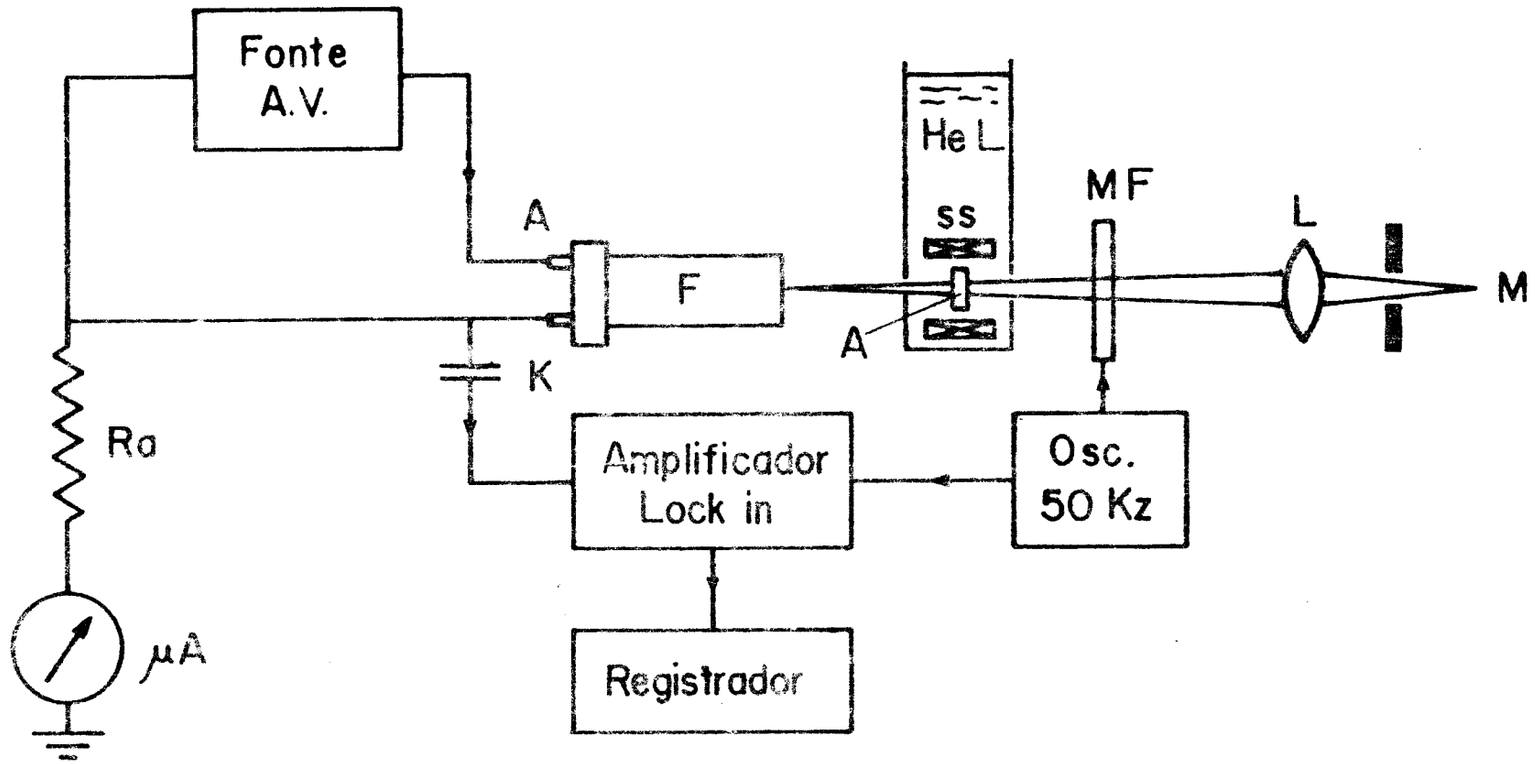


FIG.II.3 - Diagrama em blocos do sistema empregado para medidas de DCM à temperaturas de He líquido.

MF = modulador fotoelástico

A = amostra

SS = solenóide supercondutor

F = fotomultiplicadora

dulação ϕ_0 permaneça constante. O gráfico $V_0=V_0(\lambda)$ para ϕ_0= constante citado anteriormente, permitirá aquele controle.

II.5 Arranjo experimental para medidas de DCM

A Fig.II.3 mostra o arranjo experimental utilizado nas medidas de DCM. Seus principais componentes são descritos a seguir:

Fonte de luz

A fonte de luz (não mostrada na figura) que alimenta o monocromador, é uma fonte ORIEL, composta de uma lâmpada de arco de X_e de 150watts, lente colimadora, um filtro de água (de comprimento 10cm) e outro, de vidro ("Long Pass") para absorver as radiações ultra violetas do espectro. O feixe de luz é em seguida focalizado em um pequeno furo de ~0.5mm de diâmetro, feito em uma folha de alumínio e colada sobre a fenda de entrada do monocromador.

Monocromador

É um, Jarrell-Ash de 0,50m de distância focal, operando de 2000Å a 10.000Å com uma rede de 1200 traços por cm, e uma dispersão da ordem de 10Å/mm.

A imagem do pequeno furo sobre a fenda de entrada, é focalizada sobre a fenda de saída do monocromador, onde também está o foco da lente L colimadora do feixe de luz de medida.

Modulador foto-elástico

Uma unidade comercial (Morvue Electronic System), acionada por um oscilador de 50Kc/s, modula o estado de polarização do feixe proveniente do monocromador, da maneira já descrita anteriormente.

A amplitude de modulação pode ser ajustada de modo que a polarização da luz varie entre circular a direita σ^+ e circular a esquerda σ^-.

Sistema criogênico e campo magnético

Serão descritos especificamente para cada tipo de experiência descritas nos capítulos seguintes.

A intensidade de luz transmitida pela amostra A é detectada por uma fotomultiplicadora EMI 9558QB.

A componente AC da corrente de anodo é detectada pelo amplificador sensível à fase, PAR 128A e finalmente graficada por um registrador y-t Rikadenki.

A fim de se evitar variações do sinal de DCM causadas por ruidos de baixa frequência (como por exemplo, flutuações de intensidade da lâmpada de X_e); ou então, outras variações causadas pela dependência com λ da luminosidade da fonte de luz, da refletividade da rede de difração, do ganho da fotomultiplicadora etc., a componente I_{dc} da corrente de anodo é estabilizada por um circuito de realimentação adaptado à fonte de Alta voltagem Keithley, modelo 246 que alimenta a fotomultiplicadora.

No sistema atual, aquela corrente pode ser estabilizada para os seguintes valores: I_{dc}=0,95μA, 4,8μA e 10,5μA.

CAPÍTULO III

MEDIDAS DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO SPIN-REDE EM CENTROS F EM HALOGENETOS ALCALINOS

III.1 Introdução

Devido à alta transparência na região do espectro visível, os halogenetos alcalinos são adequados ao estudo dos centros de cor.

Em particular o centro F é o mais estudado nesses sais.

O modelo atualmente mais aceito para o mesmo, proposto por Boer (1937), consiste num elétron preso a uma vacância de um íon halógeno, como ilustra a Fig.III.1 para sais com estrutura do tipo NaCl e CsCl.

De acordo com esse modelo, o elétron F está sujeito a um potencial V(r) com simetria O_h, possuindo um esquema de níveis de energia também visto na mesma figura.

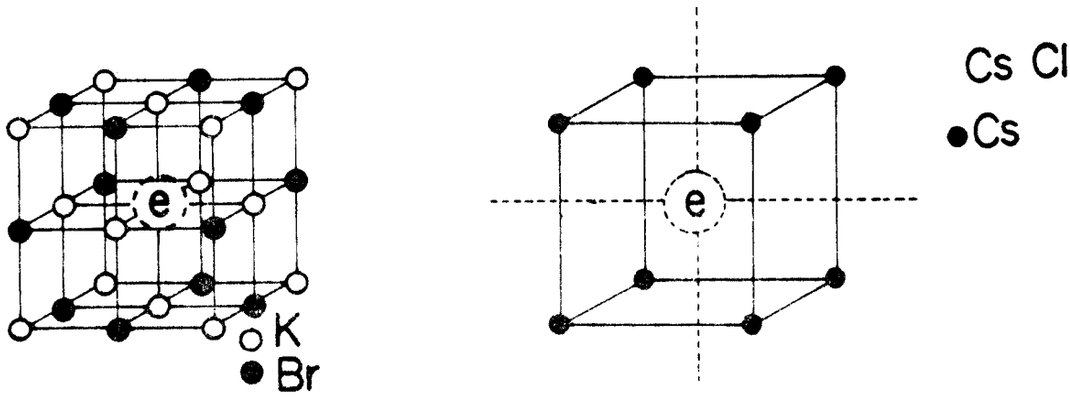
Medidas de absorção ótica, ressonância paramagnética eletrônica (EPR), ENDOR, Dicroismo Circular Magnético (DCM) tem confirmado a validade desse modelo.

Um estudo mais detalhado dos centros F encontra-se nas referências: Schulman, J.H. and Compton,D.W.[15], Markham,J.J.[16], Fowler,W.B.[17] e Pick,H.[18]

Atualmente há um crescente interesse no conhecimento dos tempos de relaxação spin-rede (T_1) de impurezas paramagnéticas em sólidos tendo em vista a possível aplicação desses sistemas em "lasers" e "masers".

O centro F em halogenetos alcalinos continua sendo objeto desse tipo de estudo; particularmente, o seu estado fundamental ($1s, {}^2S_{1/2}$) que é um par de Kramers.

As primeiras medidas de T_1 em centros F foram feitas com técnicas de microondas (EPR) e os resultados obtidos por vários autores foram bastante discrepantes (como se pode ver na Tabela I da ref.(19)).



- Modelo de Boer para centros F em KBr e CsCl.

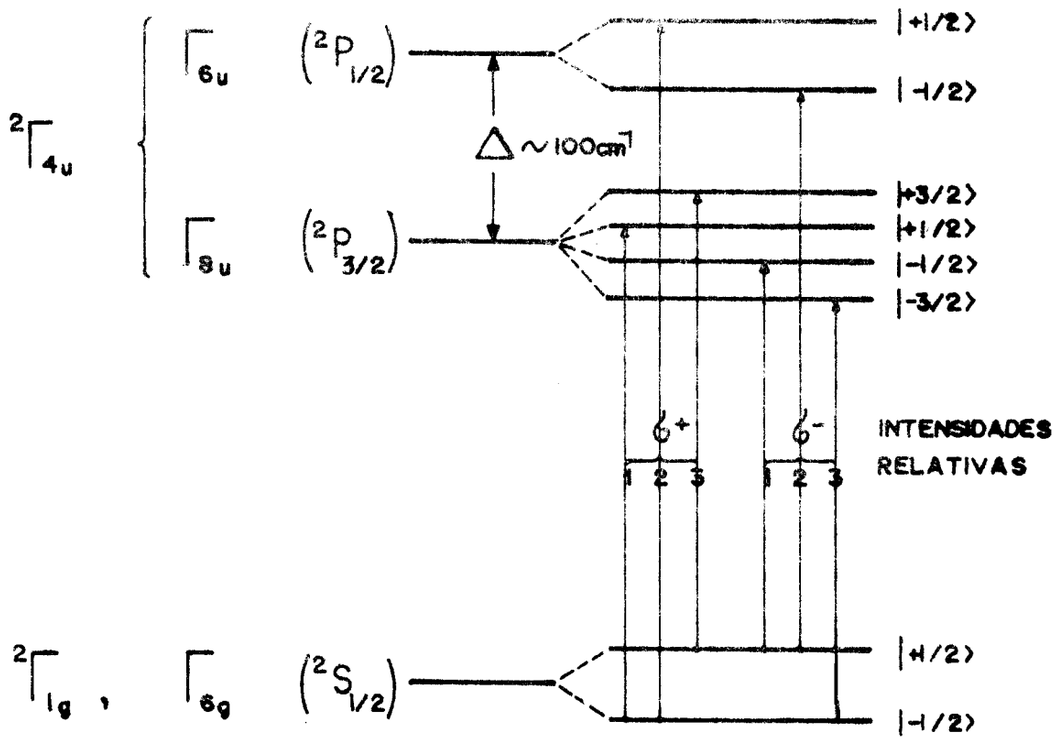


FIG.III.1 - Diagrama de níveis mostrando as transições permitidas para luz com polarização circular σ^+ e σ^- .

Nesse tipo de experiência, é necessária uma considerável densidade de centros ($\sim 10^{18}/cm^3$) a fim de se obter boa relação sinal/ruido.

Para concentrações desta ordem, começa haver formação de aglomerados de centros e interação entre os mesmos; fazendo com que novos mecanismos de relaxação tornem-se eficientes particularmente em campos magnéticos baixos[20].

Esse inconveniente introduz uma limitação na medida do tempo de relaxação intrínseco do centro F inconveniente esse superado pela utilização de amostras com baixas concentrações (10^{15} a $10^{16}/cm^3$).

Uma outra dificuldade experimental consiste em se verificar a dependência de T_1 com H; embora isso possa ser feito para o domínio de H no qual os tempos T_1 sejam longos.

Apesar de todas essas dificuldades, devemos destacar o trabalho dos autores da ref.(20) no qual apresentam medidas consideradas razoáveis para T_1 em centros F em KCl, usando técnicas de EPR.

Por essas razões, ao contrário das técnicas de EPR, as técnicas magneto-óticas revelaram-se particularmente vantajosas para os centros F ou seja:

a) Não sendo ressonantes, permitem medidas de T_1 em campos de qualquer intensidade;

b) Possuindo sensibilidade alta, permite medidas de T_1 para concentrações de centros F da ordem de $10^{15}/cm^3$ ou talvez menores, e desta forma, tempos de relaxação intrínsecos poderão ser medidos em campos baixos.

Medidas magneto-óticas mais recentes de T_1 em centros F nos halogenetos alcalinos podem ser encontradas nas referências (8), (21) e (22).

III.2 Medidas magneto-óticas de T_1 em centros F: Princípios básicos

Seja uma amostra contendo N centros paramagnéticos com

spin S=1/2. O sistema de equações que rege a evolução temporal das populações dos dois níveis Zeeman do estado fundamental são:

$$\dot{n}_+ = n_- W_{-+} - n_+ W_{+-}$$

$$\dot{n}_- = n_+ W_{+-} - n_- W_{-+} \qquad \text{(III.1)}$$

onde n_+ é a população do estado com $M_s=+1/2$ e energia $E_+=+1/2g\,H$, e n_- aquela correspondente aos estados com $M_s=-1/2$ e energia $E_- = -1/2g\,H$.

W_{+-} e W_{-+} são as probabilidades de transição entre aqueles estados devidas à interação dos spins eletrônicos com as vibrações da rede. Quando a amostra se encontra em equilíbrio térmico com a rede, as equações (III.1) ficam:

$$\frac{N_-}{N_+} = \frac{W_{+-}}{W_{-+}} \qquad \text{(III.2)}$$

onde N_+ e N_- são as populações de equilíbrio térmico.

Chamando-se $n_+(0)$ e $n_-(0)$ as populações no instante $t=0$, e tendo em vista que $n_+ + n_- = N_+ + N_- = N$, o sistema de equações (III.1) e (III.2) terá a solução:

$$(n_+ - n_-) = \{(n_+(0) - n_-(0)) - (N_+ - N_-)\}e^{-t/T_1} + (N_+ - N_-) \qquad \text{(III.3)}$$

com $$T_1^{-1} = W_{+-} + W_{-+} \,. \qquad \text{(III.4)}$$

Isto é, uma vez removida do equilíbrio térmico, a diferença de populações dos dois sub-níveis Zeeman, se recuperará, ou melhor, atingirá seu valor de equilíbrio $(N_+ - N_-)$ com um tempo característico T_1 (tempo de relaxação spin-rede).

Note-se que a equação (3) é concordante com aquela obtida através das equações fenomenológicas de Bloch para a magnetização M_z da amostra[19], uma vez que M_z é proporcional a $(n_+ - n_-)$. Des

ta maneira, T_1 representa o mesmo parâmetro nos dois casos. Ou seja, quando medimos a magnetização M_z da amostra, também medimos a polarização eletrônica P_e do estado fundamental dos centros F definida por:

$$P_e = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} \qquad \text{(III.5)}$$

Em termos de sua dependência com P_e, o sinal S do DCM pode ser dividido nas suas duas componentes[1]

$$S = S_p\,(P_e) + S_d(H) \qquad \text{(III.6)}$$

onde os índices p e d referem-se às componentes para e diamagnéticas respectivamente.

A separação de S nas duas parcelas citadas, vem do fato de se poder por o coeficiente de absorção $k(\sigma^{\pm})$ na forma $k(\sigma^{\pm}) = k_p(\sigma^{\pm}) + k_d(\sigma^{\pm})$.

A componente diamagnética está relacionada diretamente com os "splitting" Zeeman e as probabilidades de transição entre níveis sendo geralmente linear com H.

No entanto, para $|P_e| \approx 1$ (isto é, $n^- >> n^+$ o que se dá em temperaturas baixas), a contribuição paramagnética S_p será dominante[2],[4].

Em termos das populações dos sub-níveis do estado fundamental, pode-se escrever para $k_p(\sigma^{\pm})$:

$k_p(\sigma^{\pm}) = f^+\alpha(\sigma^{\pm},+) + f^-\alpha(\sigma^{\pm},-)$[19] onde $\alpha(\sigma^{\pm},+)$ e f^+ são o coeficiente de absorção e a população relativa do sub-nível $|+1/2\rangle$ e $\alpha(\sigma^{\pm},-)$ e f^- são as quantidades correspondentes ao sub-nível $|-1/2\rangle$.

Sendo o estado fundamental um par de Kramers

$\alpha(\sigma^+,+) = \alpha(\sigma^-,-) \equiv \alpha^+$ e

$$\alpha(\sigma^+,-) = \alpha(\sigma^-,+) \equiv \alpha^-$$

Deste modo, a expressão para a parte paramagnética do DCM, tendo em vista (II.4), ficará[8]

$$S_p(\lambda) = \frac{2\ell\omega}{c} (\alpha^+ - \alpha^-) P_e \qquad \text{(III.7)}$$

ou

$$S_p(\lambda) = K P_e$$

onde K depende do comprimento de onda (ou energia) do foton, espessura da amostra e a concentração de centros F, K dependerá, através de $(\alpha^+ - \alpha^-)$, também do desdobramento spin-órbita Δ[23] como mostra qualitativamente a Fig.III.1.

A expressão (III.7) mostra claramente que, uma vez afastada a polarização eletronicamente seu valor de equilíbrio, a medida de S é adequada para seguir a recuperação da mesma, e desta forma T_1 será facilmente medido.

Uma maneira possível para se afastar P_e de seu valor de equilíbrio consiste no bombeio ótico da amostra a qual discutiremos brevemente.

Bombeio ótico

O ciclo de bombeio ótico, esquematizado na Fig.III.2 consiste de quatro processos[24]:

1) absorção de um foton, passando o centro F para um estado exitado;

2) decaimento não radioativo para um estado exitado relaxado (EER);

3) decaimento luminescente do EER para o estado fundamental não relaxado;

4) decaimento não radioativo para o estado fundamental relaxado.

A memória de spin de um ciclo de bombeio ótico é geralmente descrita pelo parâmetro ε que é a fração de spin que sofrem transição entre spin $\uparrow$ e spin $\downarrow$ em um único ciclo.

As principais contribuições para ε são:

1) ε_1 representa o grau de "mistura de spin" nos estados exitados;

2) ε_2 é a contribuição devida ao decaimento não radioativo para um estado exitado relaxado;

3) ε_3 grande mistura de spin no estado exitado relaxado;

4) ε_4 contribuição devida ao segundo processo de decaimento não radioativo.

Desse modo, ε será dado por:

$$(1-\varepsilon)=(1-\varepsilon_1)(1-\varepsilon_2)(1-\varepsilon_3)(1-\varepsilon_4)$$

e, para $\varepsilon<<1$:

$$\varepsilon\simeq\varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3+\varepsilon_4 \qquad \text{(III-8)}$$

Nesta soma, ε_4 será desprezível porque o mecanismo de acoplamento spin-rede é pouco eficiente para o estado fundamental (tipo S). Com ε_3 possivelmente pequeno comparado a $\varepsilon_1+\varepsilon_2$, têm-se:

$$\varepsilon\simeq\varepsilon_1+\varepsilon_2 \qquad (\varepsilon<<1) \qquad \text{(III.9)}$$

O problema da memória de spins está discutido com mais detalhes na referência (24).

Os autores da mesma referência encontram, para a polarização do estado fundamental em equilíbrio dinâmico, a seguinte expressão:

$$\frac{dn_-}{dt} = - W_{-+}\, n_- + W_{+-}\, n_+ - W_- n_- + (1-\varepsilon)\, W_- n_- + \varepsilon W_+ n_+$$

$$\frac{dn_+}{dt} = - W_{+-}\, n_+ + W_{-+}\, n_- + W_+ n_+ + (1-\varepsilon)\, W_+ n_+ + \varepsilon W_- n_-$$

$$\frac{n_+ - n_-}{N} = \frac{-\mathrm{tgh}(g\beta H/2kT)\, T_p/T_1 + (n_+ - n_-)_s}{T_p/T_1 + 1}$$

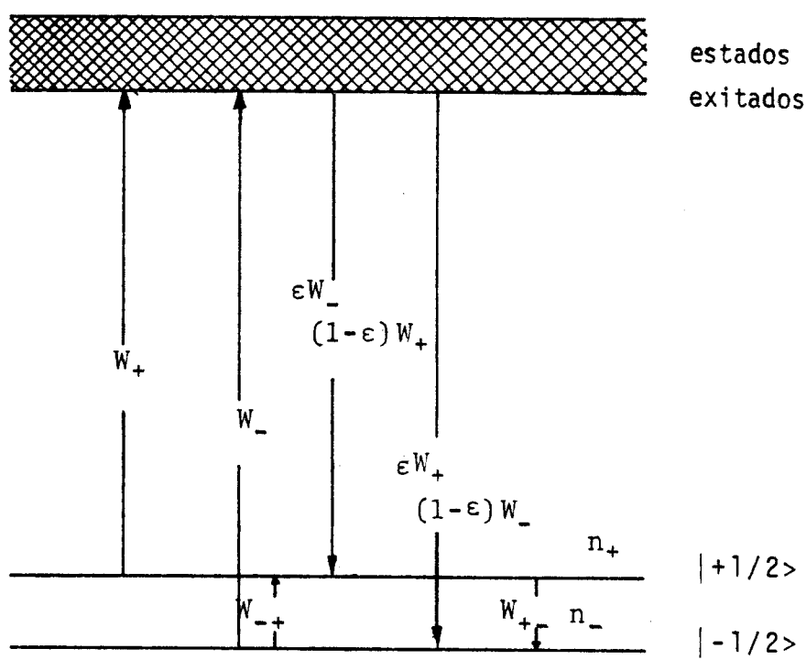


Fig.III.2

$$\frac{n_+ - n_-}{N} = \frac{(n_+ - n_-)_s - \mathrm{tgh}(g\beta H/2kT)T_p/T_1}{T_p/T_1 + 1} \qquad \text{(III.10)}$$

com $T_1^{-1} = W_{+-} + W_{-+}$; $T_p^{-1} = \varepsilon(W_+ + W_-)$ e $\frac{(n_+ - n_-)_s}{N} = \frac{\varepsilon(W_+ - W_-)^{(*)}}{T_p^{-1}}$

Desta maneira, a polarização P_e alcançada pelo bombeio ótico dependerá dos seguintes fatores:

a) Diferença de probabilidades de absorção $W_+ - W_-$, isto é, o bombeio será mais efetivo quando ocorrer apenas uma das transições. Por exemplo: iluminarem-se os centros F com luz σ^+ ou σ^-;

b) Intensidade da radiação incidente;

c) Memória de spins. Se a memória de spins ε , fosse nula, não haveria bombeio ótico;

d) Tempo de relaxação T_1. Quanto maior for T_1 (tempo de relaxação) mais efetivo será o bombeio ótico.

III.3 Tempo de relaxação spin-rede do ponto de vista microscópico: Conceitos básicos

A hamiltoniana que descreve o sistema formado pelos elétrons F interagindo com as vibrações da rede pode ser descrita como uma parte; $H_{e\ell}$, que pode depender das coordenadas do elétron F , bem como das coordenadas dos ions vizinhos; e outra, H_R, que descreve somente as vibrações da rede.

Ou seja:

$$H = H_{e\ell} + H_R$$

(*) A Fig.III.2 ilustra as definições de W_+ e W_-.

$H_{e\ell}$ pode ser escrito como[19]:

$$H_{e\ell} = H_o + H_{xtal} + H_{so} + H_z + H_{hfs} + H_{ss} \qquad \text{(III.11)}$$

onde:

H_o : descreve as interações não dependentes das coordenadas dos íons vizinhos e do spin eletrônico.

H_{xtal}: $\sum_j e\, V_j$ é o potencial do campo cristalino.

H_{so}: $\sum_j \xi_j \vec{\ell}_j \vec{S}$ é a interação spin-órbita.

H_z: $\sum_j \beta \vec{H}.(\vec{\ell}_i + 2\vec{S})$ é a interação Zeeman.

H_{hfs}: $\sum_j A_j\, \vec{I}_j.\vec{S} + \frac{B_j}{r_j^3}\left[3\frac{(\vec{I}_j.\vec{r}_j)(\vec{S}.\vec{r}_j)}{r_j^2} - (\vec{I}_j.\vec{S})\right]$ é a interação hiperfina do elétron F com os spins nucleares dos ions vizinhos.

H_{ss}: $\sum_j \frac{C_j}{r_j^3}\left[3\,\frac{(\vec{S}_j.\vec{r}_j)(\vec{S}.\vec{r}_j)}{r_j^2} - (\vec{S}_j.\vec{S})\right]$ é a interação dipolar com os elétrons dos centros F vizinhos.

Cada uma das parcelas cima, pode ser escrita como uma parte dependente apenas das <u>posições de equilíbrio</u> dos ions da rede, e uma restante que dependerá dos <u>deslocamentos dos ions</u> a partir de suas posições de equilíbrio (e portanto das vibrações da rede).

Desta forma, poderemos escrever formalmente a hamilto-

niana do sistema spins+rede na forma:

$$H = (H_e + H_R) + H_{int} \qquad (III.12)$$

onde H_e é a parte de $H_{e\ell}$ que descreve os estados do elétron F com a rede em repouso. Os estados da rede, descrita por H_R, são dados pelos números de ocupação $n(\nu_{kj})$ de fonons com energia $h\nu_{kj}$, índice de polarização j e vetor de onda $\vec{k}$.

Em H_{int} estão incluidas todas as parcelas de $H_{e\ell}$ que dependem dos deslocamentos $\vec{u}_m$ dos m íons vizinhos ao centro F a partir das posições de equilíbrio dos mesmos (rede em repouso), e que ligarão estados com diferentes m_s. Ou seja, todos os mecanismos responsáveis pela relaxação.

Por exemplo: se admitimos ser a interação hiperfina o único mecanismo importante no processo de relaxação spin-rede, então: $H_{int}(t) \rightarrow H_{hfs} - H^o_{hfs}$ onde H^o_{hfs} seria aquela interação para os ions da rede em suas posições de equilíbrio.

Em geral, está-se interessado no comportamento de T_1 para o centro F isolado (comportamento intrínseco), e deste modo, a interação H_{ss} não será incluída em H.

O inverso do tempo de relaxação, $T_1^{-1} = (W_{+-} + W_{-+})$, é obtido fazendo-se uma média estatística das probabilidades de transição por unidade de tempo P_{+-} e P_{-+}.

P_{+-} ou P_{-+} pode ser calculado por meio da regra de ouro de Fermi:

$$P_{\pm} = \sum_b \frac{2\pi}{h} |\langle b|H_{int}|a\rangle|^2 \, \delta(E_b - E_a) \qquad (III.13)$$

onde os estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ são auto-estados de $H_e + H_R$ para os quais o número quântico m_s muda de $m_s = \pm 1/2 \rightarrow m_s = \mp 1/2$.

Para isso, o que geralmente se faz é expandir-se $H_{int}(t)$ em uma série de potências dos deslocamentos, $\vec{u}_{\ell m}$, dos m íons vizinhos ao centro F, relativos ao centro da vacância. Ou seja, chamando-se $\vec{r}_\ell{}^o$ e $\vec{r}^o_{\ell m}$ as posições de equilíbrio do centro da vacância e

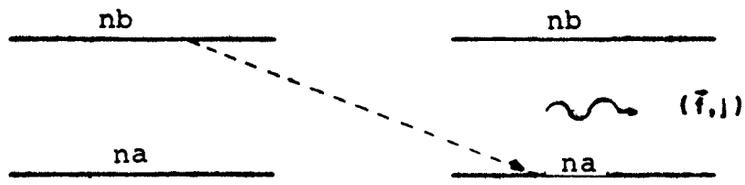


FIG.III.3 - a) Diagrama do processo direto

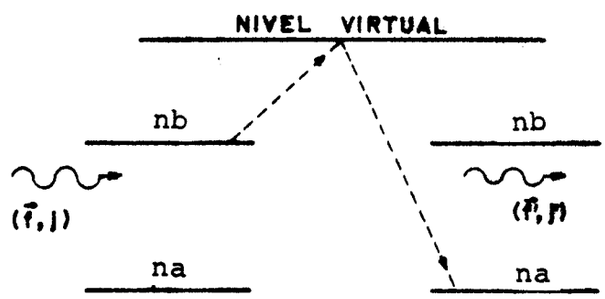


FIG.III.3 - b) Diagrama do processo Raman

dos m-ésimos íons vizinhos, e $\vec{u}_\ell$ e $\vec{u}_m$ os respectivos deslocamentos, tem-se $\vec{u}_{\ell m}=\vec{u}_\ell-\vec{u}_m$. Os $\vec{u}_{\ell m}$ podem ser escritos na forma usual, isto é, em termos dos operadores, a_{kj} e $a^\dagger_{kj}$, de criação e destruição de fonons.

Desta maneira, os processos de relaxação serão classificados segundo o número de fonons da rede que intervêem no mesmo; ou seja, segundo a escolha do termo na expansão de $H_{int}(t)$ e da ordem do cálculo de perturbações sobre o mesmo. A cada processo de relaxação corresponde uma diferente dependência com a temperatura T; sendo os mais importantes os seguintes:

1) Processo Direto:- Correspondente à absorção ou a emissão de um único fonon com energia $h\nu_{kj}=\pm g\beta H$, como está esquematizado na Fig.III.3a.

Esse processo conduz, para T_1^{-1}, uma dependência com T e H da forma

$$T_1^{-1}= A\ H^3 \coth \frac{g\beta H}{2kT}$$

onde o fator A, sendo independente de T, depende da parte de spin e poderá depender de H.

2) Processo Raman:- Neste processo, esquematizado na Fig.III.3b, é criado um fonon com energia $h\nu'_{\vec{k}'j'}$ e destruido outro com energia $h\nu_{kj}$, tal que $h\nu_{\vec{k}j}-h\nu_{\vec{k}'j'}=\pm g\beta H$.

Praticamente, quase todos os fonons do espectro participarão da relaxação.

Para $T<<\theta_D$ este processo dá uma dependência com T para T_1^{-1} da forma

$$T_1^{-1} = B\ T^7 \qquad \text{(III.15)}$$

A dependência de B com H dependerá particularmente da natureza de H_{int} e do estado fundamental.

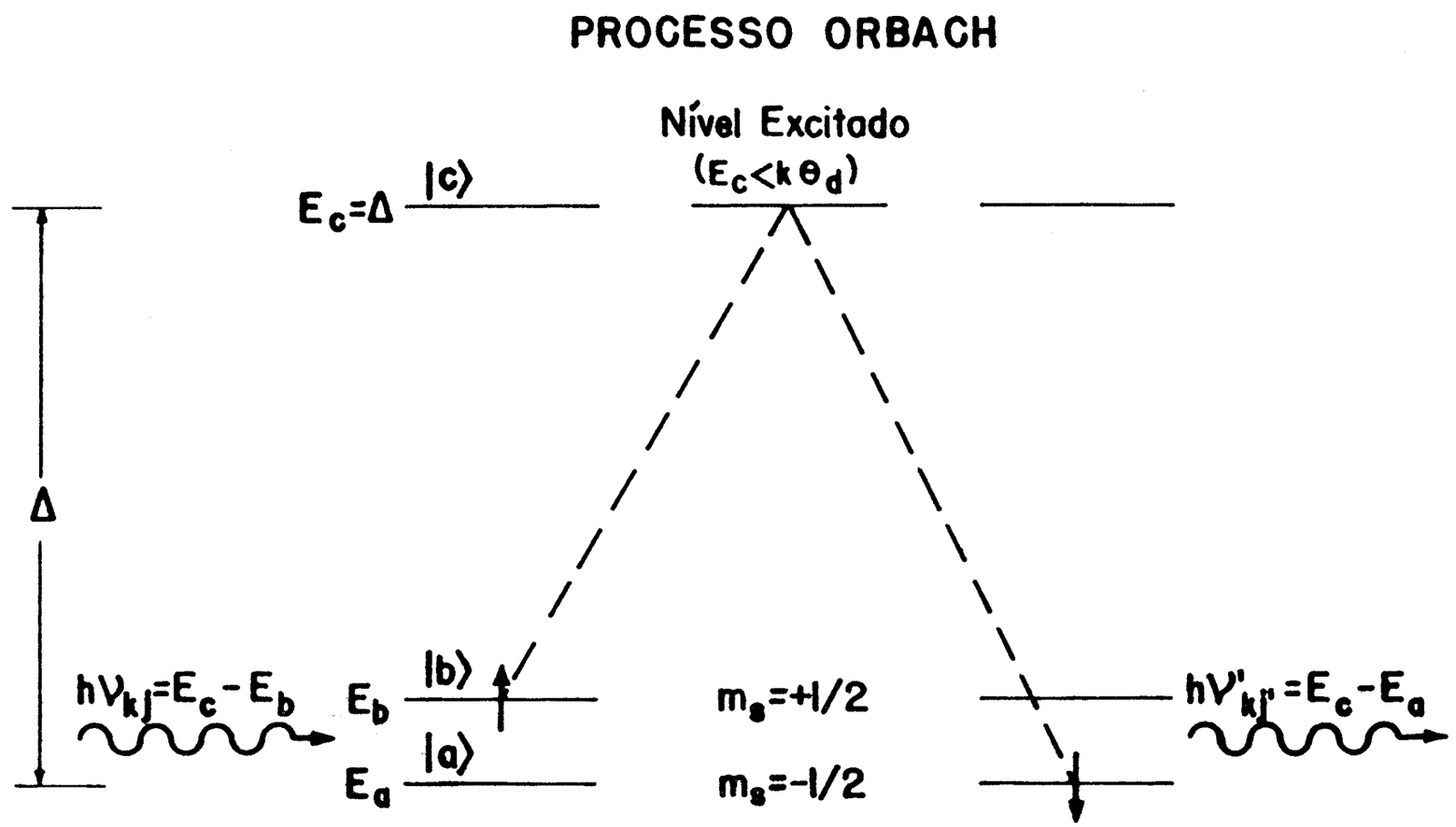

PROCESSO ORBACH
Nível Excitado
($E_c < k\theta_d$)
$E_c = \Delta$
$|c\rangle$
Δ
$h\nu_{kj} = E_c - E_b$
E_b
$|b\rangle$
E_a
$|a\rangle$
$m_s = +1/2$
$m_s = -1/2$
$h\nu'_{kj'} = E_c - E_a$

FIG.III.4

3) Processo Orbach[25]:- É um processo também envolvendo dois fonons. Suponha-se um íon magnético possuindo um conjunto de níveis como indicado na Fig.III.4, onde o estado fundamental é , por exemplo, um par de Kramers, e o terceiro estado exitado |c> com energia $E_c < K\theta_D$.

É possível para o íon, por exemplo, no estado |b> absorver um fonon e passar ao estado exitado |c> e, em seguida, decair para o estado |a>.

Esse processo poderá conduzir uma relaxação mais rápida que a passagem direta do estado |a> para o |b> ; e conduz uma dependência de T_1 com T da forma:

$$T_1^{-1} \sim [\exp(\Delta/kT) - 1] \qquad \text{(III.16)}$$

o que o distingue de outros processos. Não foi observado para os centros F.

Para cada processo referido acima, um ou mais mecanismos microscópicos poderão ser eficientes na relaxação:

1) Mecanismo de Kronig e Van Vleck[26]

Provêm da modulação do campo cristalino pelas vibrações da rede. É o mais importante para a maioria das impurezas.

Esse mecanismo é pouco eficiente para os centros F porque o elemento de matriz do campo cristalino entre os sub-níveis do estado fundamental (1s, $^2S_{1/2}$) seria nulo.

No entanto, a interação H_{so} e H_z podem misturar dobletes Kramers de estados exitados com aqueles do estado fundamental.

Essa mistura permitirá elemento de matriz não nulo entre os sub-níveis do estado fundamental, em primeira ordem de perturbação, proporcional a H ou seja uma probabilidade de transição proporcional a H^2.

Para o processo direto, a dependência de T_1^{-1} com H é da forma:

$$T_1^{-1} = A\, H^5 \coth \frac{g\beta H}{2kT} \qquad \text{(III.17)}$$

2) Relaxação via modulação da interação hiperfina

É o mecanismo mais eficiente para a relaxação nos centros F nos halogenetos alcalinos a baixas temperaturas e campos menores que 20.000Gs[8].

A contribuição devida ao termo de contato de Fermi é a mais importante nesse mecanismo.

Para o processo direto, a dependência de T_1^{-1} com H e T é do tipo

$$T_1^{-1} = A\, H^3 \coth \frac{g\beta H}{2kT} \qquad \text{(III.18)}$$

3) Relaxação via interação dipolar entre centros

As vibrações da rede podem modular a interação dipolar H_{ss} entre pares de centros F, através da separação r_{ij} entre os mesmos.

Esse mecanismo é eficiente em campos magnéticos baixos e para altas concentrações de centros F.

A dependência de T_1^{-1} com H e T é similar a expressão (III.18), porém a constante A dependerá do quadrado da concentração de centros F da amostra.

A tabela a seguir mostra, resumidamente, a dependência de T_1^{-1} com H e T para os diversos processos e mecanismos.

Mec. / Proces.	Kronig e Van Vleck[26]	HFS	Waller[26]
Direto	$A(\xi^2)H^5 \coth g\beta H/2kT$	$A(\nu^2)H^3 \coth g\beta H/2kT$	$A(\eta^2)H^3 \coth g\beta H/2kT$
Raman 1a.ordem	$A(\xi^2)\, H^2T^7$	$A(\nu^2)\, T^7$	$A(\eta^2)\, T^7$
2a.ordem	$A(\xi^4)\, T^9$		

Nela, ξ é a interação spin-órbita, ν é a constante de interação hiperfina em unidades de frequência e η é a concentração de centros na amostra.

III.4 Medidas magneto-óticas de T_1 em centros F nos halogenetos de Na e Cs e em KBr

Recentemente, H.Panepucci e Mollenauer[8] estudaram o comportamento de T_1^{-1} com campos magnéticos até 50KGs e a temperatura de 1,8°K, para os halogenetos de potássio: KCl, KBr e KI; e obtiveram resultados experimentais que estão de acordo com a expressão:

$$T_1^{-1} = (A\ H^3 + B\ H^5)\ \coth \frac{g\beta H}{2kT} \qquad \text{(III.19)}$$

Para o primeiro termo de (III.19) aqueles autores apresentaram pela primeira vez um cálculo detalhado de T_1^{-1} baseado num modelo no qual a modulação da interação hiperfina isotrópica: $\sum_m A_m\ \vec{I}_m.\vec{S}$, do elétron F se dá predominantemente com as duas primeiras camadas de ions vizinhos.

E mostram também que, em campos altos (maiores que 20KGs, o mecanismo do tipo Kronig-Van Vleck é importante.

Com aquela teoria, explicam o comportamento de T_1^{-1} com respeito às propriedades magnéticas dos vários íons halógenos dos sais estudados, e obtiveram boa concordância entre os valores teóricos e experimentais para os coeficientes A.

Como aquela teoria também prediz a dependência de T_1^{-1} com respeito às propriedades magnéticas dos íons alcalinos, um dos objetivos desse trabalho foi a verificação da validade da mesma para outros sais que não, os de potássio, ou sejam: NaBr e NaCl; in-

cluindo-se também aqueles outros que possuem diferente estrutura, tais como os halogenetos de Cs: CsCl e CsBr.

Outro objetivo deste trabalho, consistiu na verificação da dependência, com a temperatura, do tempo de relaxação spin-rede de centros F em KBr no intervalo de 6 a 15°K.

Os dados experimentais obtidos estão de acordo com a expressão

$$T_1^{-1} = BT^7 + CT^9$$

prevista pela teoria desenvolvida na ref.(21).

A mesma teoria mostra que a interação hiperfina ainda é o principal mecanismo responsável pelo termo T^7, dominante na relaxação, para a qual o processo Raman é o mais importante.

III.5 Medidas de T_1 a temperaturas de He líquido, He líquido bombeado e no intervalo de 6 a 15°K:

Parte Experimental

a) Campo magnético e sistema criogênico

Os campos magnéticos eram obtidos por meio de um pequeno solenóide supercondutor (Fig.III.5) de Nb-25%Zr, adaptado a um criostato de imersão Janis Research Co. modelo DT com janelas óticas.

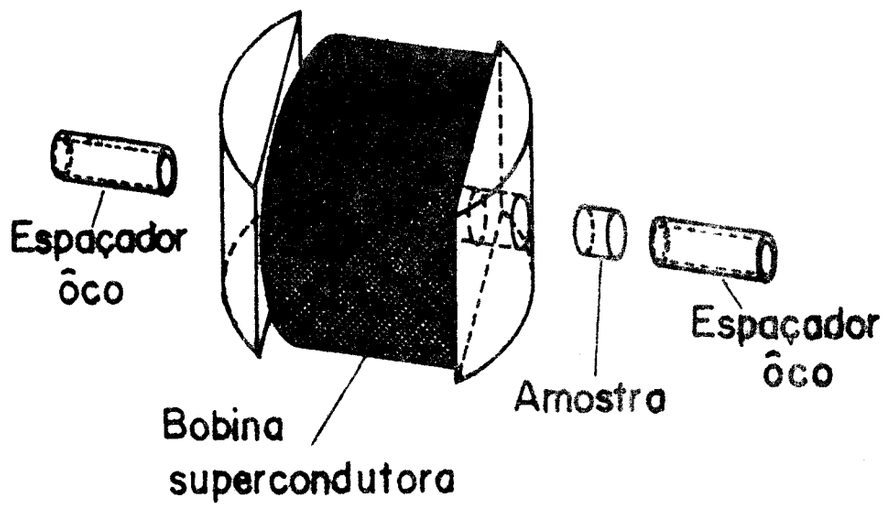


Fig.III.5 Solenóide supercondutor.

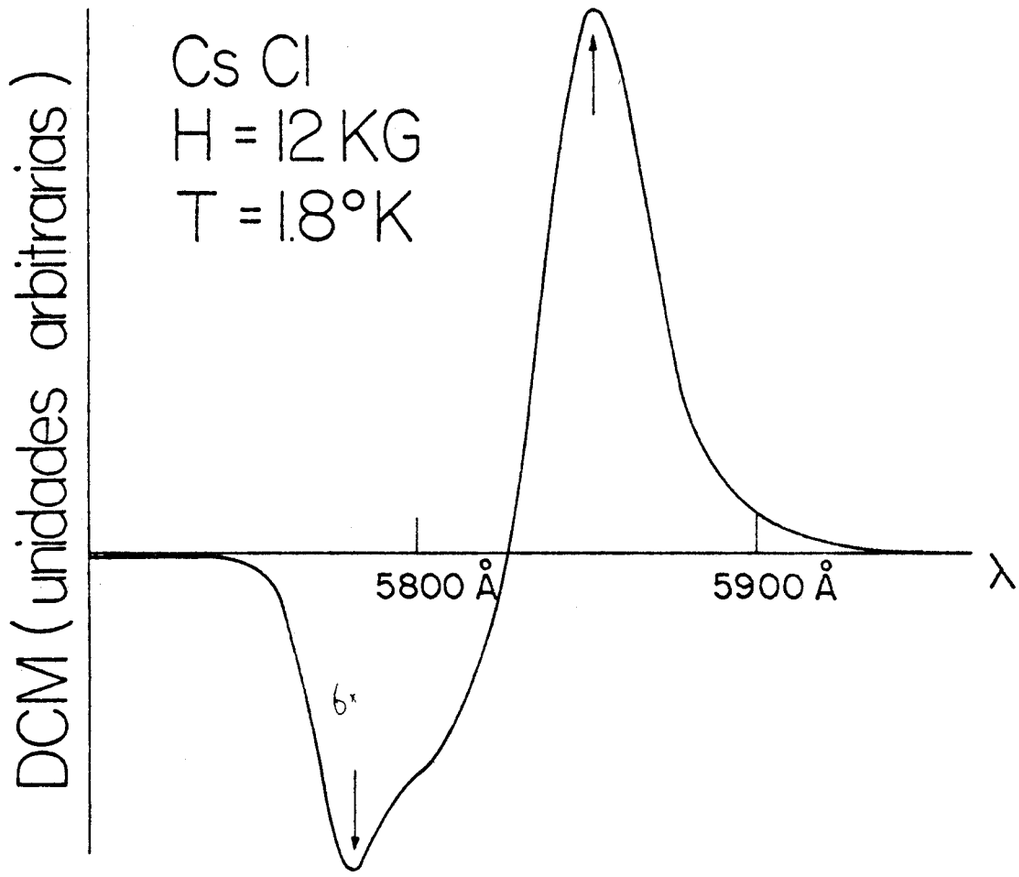


Fig.III.6 Dicroismo circular magnético dos centros F em CsCl. As setas assinalam os comprimentos de onda mais a - propriados para luz monitora.

Para alimentá-lo, foram utilizadas fontes de corrente HP 6264B e ORIEL 6128. A corrente era medida utilizando-se resistências padrões de $10^{-3}\Omega$ e $10^{-2}\Omega$.

As amostras, com forma cilíndrica de 6mm de diâmetro e aproximadamente 4mm de espessura, eram colocadas no centro do solenóide por meio de dois espaçadores cilíndricos ôcos.

A maioria das medidas de T_1 foram feitas a $1,8^{o}K$ que era a temperatura mais baixa atingida pelo nosso sistema de bombeio de hélio, e cuja leitura era feita por intermédio da pressão do vapor de He lida num manômetro Wallance e Tierman 0-20mm Hg.

As medidas de T_1 foram feitas registrando-se o sinal de DCM após uma magnetização transiente da amostra.

Esta pode ser feita ou por (a) um pulso de luz de alta intensidade, polarizada circularmente, propagando-se ao longo do campo magnético H; (b) termalizando-se a amostra em campo muito alto (ou muito baixo), e então passando-o a um valor final desejado.

Este último método foi utilizado em todas as medidas, uma vez que o pequeno solenóide pode ser energizado até seu campo máximo de 17KGs em um tempo (<1seg.) muito menor que T_1.

Uma recuperação exponencial do sinal de DCM foi sempre observada.

A fim de se encontrar o melhor comprimento de onda para o feixe de luz de medida, o sinal de DCM era registrado versus comprimento de onda λ como está indicado na Fig.III.6 para centros F em CsCl.

O diagrama em blocos do arranjo experimental utilizado, já descrito anteriormente, está mostrado na Fig.II.3.

b) <u>Medidas de T_1 em função da temperatura entre 6 e $15^{o}K$ para centros F em KBr</u>

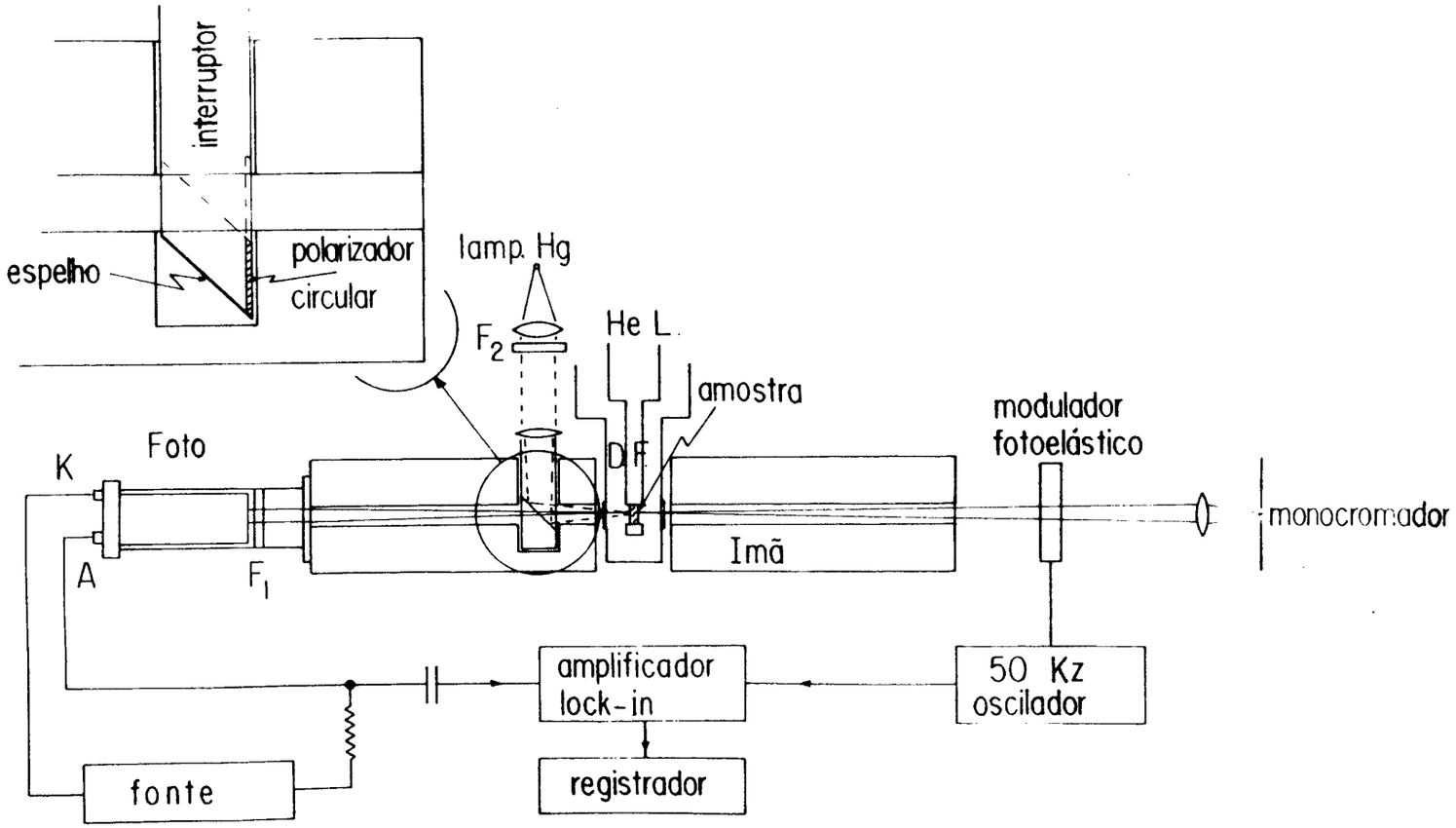


Fig.III.7 Diagrama em blocos do sistema empregado para medidas em temperaturas acima de $4^{o}K$.

O arranjo experimental para essas medidas, visto na Fig.III.7, é similar ao descrito anteriormente. Devido ao fato de se medir temperaturas acima de He líquido, a bobina supercondutora foi trocada por um imã com núcleo de ferro (Ealing) cujas peças polares eram furadas a fim de permitir a passagem de luz paralelamente a $\vec{H}$. O máximo campo possível era ~2000Gs. A amostra de KBr usada, de 10x7x2mm e envolvida em folha de Indio (deixando-se descoberta apenas a região a ser iluminada), era presa à extremidade do dedo frio (Fig.III.8) de um criostato Janis Research Co. provisto de janelas óticas.

Uma resistência calafetora de Ni-Cr de 200Ω, enrolada no suporte da amostra, permitia a variação da temperatura da mesma.

O termômetro utilizado era uma resistência Allen Bradley de carvão de 100Ω, previamente calibrada contra a pressão de vapor do He para 4,2°K e temperaturas inferiores.

A extrapolação foi feita com a fórmula

$$\frac{\log R}{T} = a_0 + a_1 \log R + a_2 \log^2 R \quad (27)$$

pelo método dos mínimos quadrados.

O método descrito anteriormente para perturbar a magnetização de equilíbrio (variação rápida do campo), é agora impraticável.

Por essa razão o bombeio ótico, já discutido no item anterior foi utilizado:

Para a amostra de centros F em KBr, a potência necessária para o bombeio ótico foi obtida utilizando-se a raia amarela (λ_p=5800Å) do Hg a qual está próxima a um dos máximos do sinal de DCM.

A fonte de luz era uma lâmpada de arco de alta pressão de 500W, com um filtro de interferência centrado em λ_p. Um outro filtro de interferência centrado em λ_m=6328Å, colocado em frente a fotomultiplicadora., permitia a passagem do feixe de medida e impe -

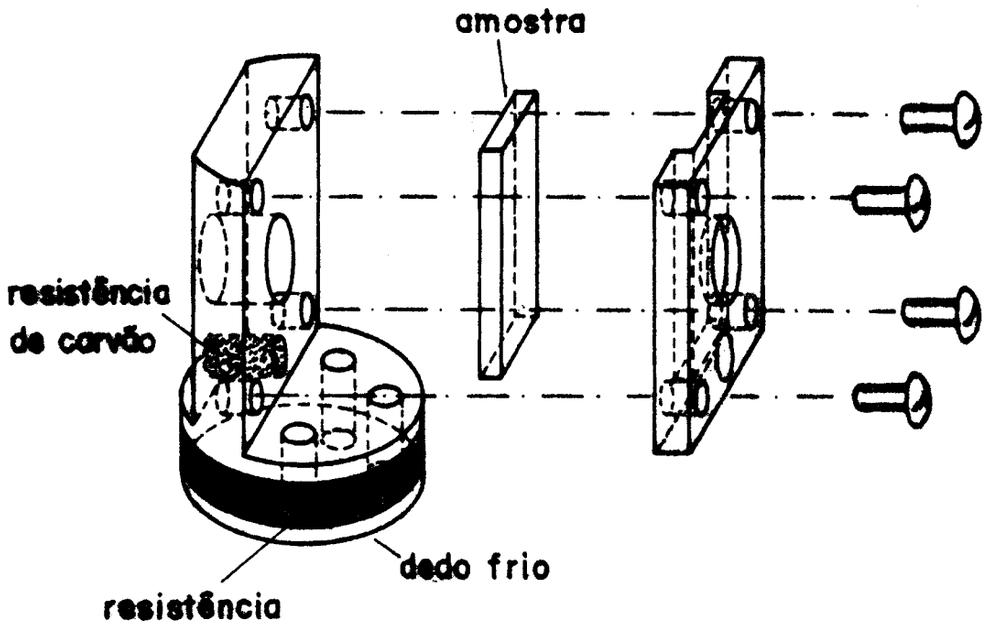


Fig.III.8 Suporte para amostras.

dia a entrada da luz de bombeio.

Esta, depois de refletida em um pequeno espelho metálico, era polarizada circularmente e a seguir focalizada na amostra durante curto intervalo de tempo.

A saída do amplificador (PAR) era ligada a um multicanal,

O mecanismo de bombeio, sendo sincronizado ao multicanal, permitia várias repetições de uma mesma experiência eliminando-se quase totalmente o ruído eletrônico que acompanhava o sinal de DCM o qual era registrado a seguir.

Estes resultados são discutidos na referência (28).

c) Preparo da amostras

Os cristais de KBr, NaCl e NaBr foram crescidos no Laboratório de Crescimento de Cristais do Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, pelo método Czochralski. Os centros F nos cristais de KBr e NaCl foram obtidos pelo método da coloração aditiva descrito na referência (29), o qual consiste em aquecer-se o monocristal em presença do alcali, em atmosfera de argônio, a uma temperatura próxima ao ponto de fusão do sal.

Com este método, evita-se a formação de centros de "buracos" (holes) como ocorre irradiando-se a amostra com raios-X.

As amostras de CsCl e CsBr foram cortadas de monocristais Harshaw.

São bastante higroscópicas, não clivam e os centros F são inestáveis a temperatura ambiente.

Depois de polidas em atmosfera de N2 seco, eram irradiadas com raios-X provenientes de um anôdo de W, (90KV, 10mA) com um filtro de 1,5mm de Al; e a seguir instaladas no criostato em atmosfera de He.

Também, pelos motivos acima, a amostra de NaBr foi colorida com raios-X, clivada e imediatamente colocada dentro do criostato.

A densidade de centros F foi estimada pela fórmula de

Smakula[15] usando-se um espectrofotômetro Cary 17 para medida da densidade ótica.

As concentrações de centros F obtidas para as diversas amostras foram:

$KBr \simeq 8\times10^{15}/cm^3$

$NaCl \simeq 3,5\times10^{16}/cm^3$

$NaBr \simeq 10^{16}/cm^3$

$CsCl \simeq 10^{16}/cm^3$

$CsBr \simeq 10^{16}/cm^3$

Os espectros óticos não mostravam quantidade apreciável de outros centros de cor.

III.5 Resultados e Discussões

III.5.1 Processo Direto

A expressão teórica derivada na referência (8) para T_1^{-1} foi baseada na modulação da interação hiperfina pelas vibrações da rede.

Em temperaturas de hélio líquido bombeado ($T<4^oK$), onde o processo direto é dominante, a relaxação predita é

$$T_1^{-1} = \frac{16\pi^3}{9}\frac{1}{\rho v^5}\frac{g^3\beta^3H^3}{h^2}\sum_s N_s\nu_s^2 I_s(I_s+1)r_{\ell s}^2\left(\frac{1}{r_{\ell s}}+\frac{n}{a}\right)^2 \times$$

$$\times \coth\frac{g\beta H}{2kT} = A\,H^3\coth\frac{g\beta H}{2kT} \qquad \text{(III.20)}$$

onde s indica a esfera de coordenação com N_s íons; cada um a distância $r_{\ell s}$ do centro de vacância e tendo spin nuclear I_s. β é o magneton de Bohr, h é a constante de Planck e a é a distância inter-iônica.

Os parâmetros em (III.20) foram tomados de resultados experimentais independentes e estão dados na Tabela II.

Para a velocidade do som usamos a velocidade transversal calculada com $v=(C_{44}/\rho)^{1/2}$.

A constante C_{44} e a densidade ρ do cristal foram obtidas das referências indicadas na mesma tabela.

η é um parâmetro variacional que entra na função de onda tipo III de Gourary and Adrian para o estado fundamental do centro F[30]. Em nossos cálculos usamos valores de η interpolados dos dados incluidos na mesma referência. É interessante remarcar que os valores de η são aproximadamente os mesmos para diferentes halogenetos alcalinos.

O fator g é medido em experiências de EPR; e ν_s é a constante de interação hiperfina entre o elétron F e a camada de s núcleos em Hz, e é obtida em experiências de ENDOR.

Não encontramos dados de ENDOR para centros F em NaBr, CsCl e CsBr.

Para NaBr, estimamos os valores de ν_s (ν_1 e ν_2) a partir daqueles correspondentes a: NaCl, KCl e KBr. De fato, a interação hiperfina isotrópica é dada por

$$h\nu_m = \frac{8\pi}{3} g\beta\, g_m^N\, \beta_m^N\, |\psi(r_{\ell m})|^2 \qquad \text{(III.21)}$$

onde g_m^N e β_m^N são o fator giromagnético e o magneton nuclear do m-ésimo íon respectivamente.

Para $\psi(r_{\ell m})$ usamos a função de onda tipo III de Gourary e Adrian[30], $\Phi_F(r_{\ell m})$, ortogonalizada a todos os orbitais dos íons vizinhos.

Pode-se mostrar que $|\psi(r_{\ell m})|^2 = A_m |\Phi_F(r_{\ell m})|^2$ onde A_m[30][31] é o fator de amplificação que depende somente da estrutura eletrônica do m-ésimo íon, e

$$\Phi_F(r_{\ell m}) = K(\eta)\, \frac{a}{\eta r_{\ell m}} \exp(-\eta r_{\ell m}/a) \qquad \text{(III.22)}$$

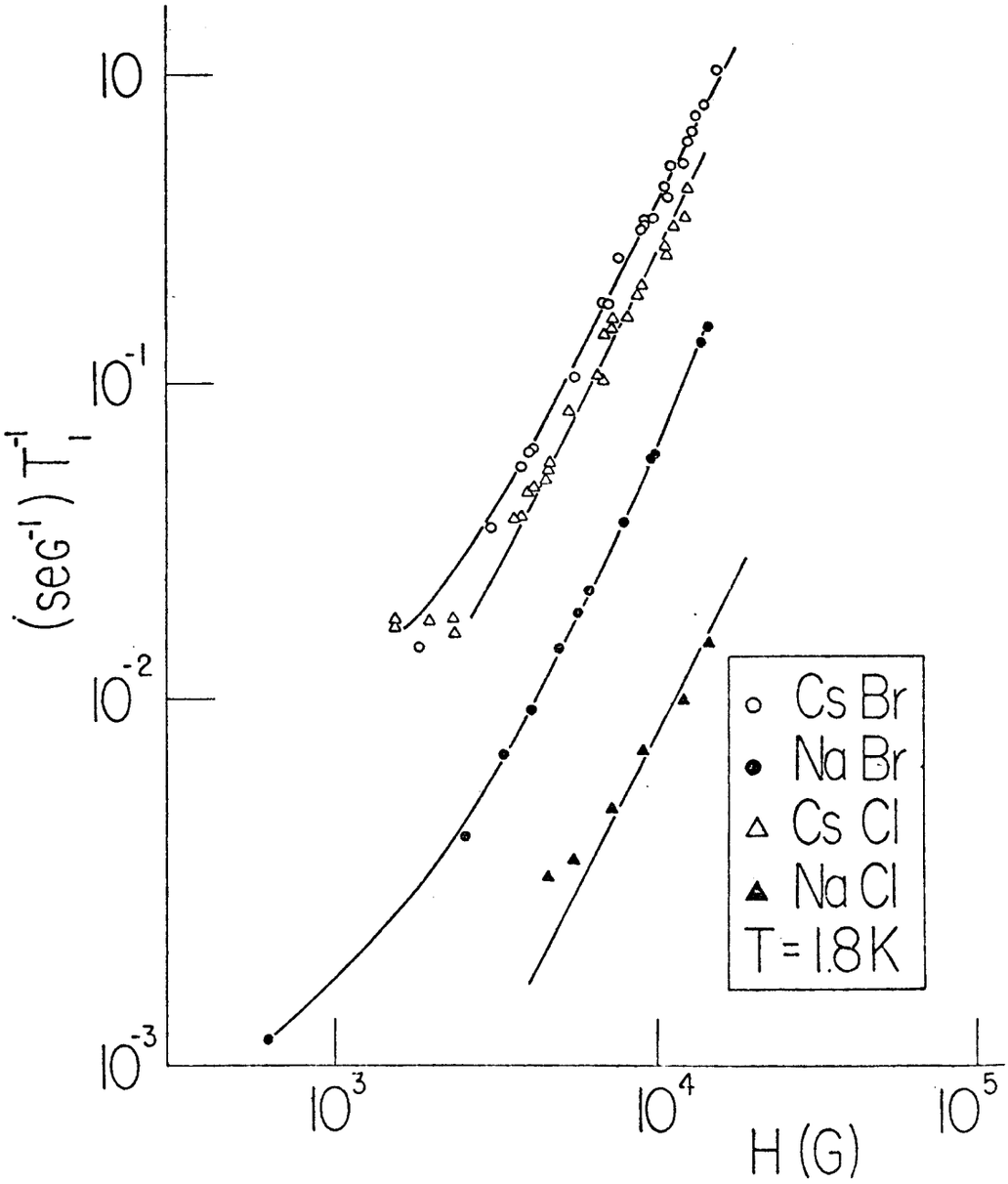


Fig.III.9 Valores experimentais de T_1^{-1} para centros F em NaCl, NaBr, CsCl e CsBr. As linhas cheias representam as curvas de melhor ajuste. Note-se que a influência dos íons halógenos é muito menor nos sais de Cs.

onde $K(\eta)$ é uma constante[30].

Como dissemos antes, os valores de η são similares para aqueles sais e o mesmo pode ser dito com respeito a distância inter-iônica a. Então $|\Phi_F(r_{\ell m})|^2$ é aproximadamente o mesmo para os halogenetos alcalinos considerados.

Com essas aproximações, usando (III.21) e (III.22) e desprezando-se pequenas diferenças em g podemos escrever:

$$\frac{(\nu_{Na}) \text{ em NaBr}}{(\nu_K) \text{ em KBr}} \simeq \frac{g^N_{Na}\ \beta^N_{Na}\ A_{Na}}{g^N_K\ \beta^N_K\ A_K} \qquad \text{(III.23)}$$

e analogamente

$$\frac{(\nu_{Br}) \text{ em NaBr}}{(\nu_{Cl}) \text{ em NaCl}} \simeq \frac{g^N_{Br}\ \beta^N_{Br}\ A_{Br}}{g^N_{Cl}\ \beta^N_{Cl}\ A_{Cl}} \qquad \text{(III.24)}$$

Os valores dos fatores de amplificação são conhecidos de experiências de ENDOR em KCl, KBr e NaCl[32], a partir das quais as frequências dadas na Tabela II foram calculadas usando-se (III.23) e (III.24).

Os ν_s para os ions de Cs em CsCl foram obtidos da estrutura hiperfina resolvida em espectro de EPR[33], e o mesmo valor foi admitido para o mesmo ion em CsBr de acordo com os argumentos anteriores.

Além disso, como os oito primeiros núcleos vizinhos de Cs têm momento magnético muito maior que aquele dos seis íons da próxima camada, desprezaremos as contribuições destes últimos para a relaxação.

A Fig.III. 9 mostra os resultados experimentais para os halogenetos de Cs e Na a 1,8°K como função do campo magnético. Nela, as linhas cheias representam a equação empírica

$$T_1^{-1} = (A\ H^3 + B\ H^5)\ \coth \frac{g\beta H}{2kT} \qquad \text{(III.25)}$$

onde A e B são parâmetros ajustados pelo método de regressão múltipla. No ajuste dos dados desprezamos os pontos correspondentes a campos muito baixos os quais mostram um comportamento extrínseco para a relaxação.

Os valores experimentais para A assim obtidos são dados na terceira coluna na Tabela III onde incluimos também aqueles correspondentes aos halogenetos de Potássio obtidos da referência (8).

O efeito do aumento do momento magnético dos cations indo-se do K ao Cs é evidente destes resultados.

Como esperado, este efeito é mais acentuado no caso dos cloretos, uma vez que a segunda camada de ions não contribue significativamente à relaxação nesse grupo de sais. Por outro lado, os núcleos de Bromo na segunda camada dominam a relaxação em KBr e NaBr, novamente como esperado.

Ambos os sais de Cs dão tempos de relaxação bem próximos, o que mostra a consistência de nossas hipóteses em se tomar a interação hiperfina para o Cs a mesma em ambos os sais. Tempos de relaxação ligeiramente menores em CsBr são devidos a contribuição da segunda camada.

A comparação dos valores experimentais com os valores teóricos de A calculados a partir da equação (III.20) e que são dados na quarta coluna da Tabela III, mostra que essa expressão pode predizer razoavelmente a relaxação para os centros F; e que a mesma toma conta da contribuição de ambos, cation e anion tanto em estrutura do tipo NaCl como do tipo CsCl.

O segundo termo em (III.25) adquire importância em campos altos (H_0>20.KGs).

Apesar de nossas medidas terem sido feitas em campos somente para campos até ~17.000Gs, foi possível estimar-se a ordem da magnitude do coeficiente B. Esses valores são mostrados na quinta coluna da Tabela III.

Aquele termo pode ser explicado como resultante do mecanismo do tipo Kronig e Van Vleck, isto é, devido ao efeito conju

TABELA II

Estrutura		ρ gr/cm^3	C_{44} 10"dinas/cm^2	ν_1 MHz	ν_2 MHz	η	g_{zz}	N_1	N_2	I_1	I_2
NaCl	NaCl	2,210[a]	1,331[a]	61,5[d]	12,5[d]	2,38[f]	1,987[g]	6	12	3/2	3/2
NaBr	NaCl	3,299[a]	1,070[a]	55	65	2,41	1,994[h]	6	12	3/2	3/2
CsCl	CsCl	3,9880[b]	0,804[b]			2,73		8	6	7/2	3/2
CsBr	CsCl	4,6550[c]	0,999[c]	138,6[e]		2,81	1,9840[e]	8	6	7/2	3/2

Parâmetros usados nos cálculos teóricos

(a) Ref.(34); (b) Ref.(35); (c) Ref.(36); (d) Ref.(32);

(e) Ref.(33); (f) Ref.(30); (g) Ref.(37); (h) Ref.(38).

Tabela III

	T ^{o}K	A exp $G^{-3}\ sec^{-1}$	A teor $G^{-3}\ sec^{-1}$	B exp $G^{-5}\ sec^{-1}$	B teor $G^{-5}\ sec^{-1}$
KCl	1.6[a]	3.5×10^{-16}	7.9×10^{-17}	7.2×10^{-24}	1.4×10^{-25}
NaCl	1.8	2.8×10^{-15}	2.9×10^{-15}	3.0×10^{-24}	1.9×10^{-25}
CsCl	1.8	3.1×10^{-13}	7.4×10^{-13}	1.0×10^{-22}	2.2×10^{-24}
KBr	1.6[b]	1.1×10^{-14}	2.4×10^{-15}	1.7×10^{-23}	3.0×10^{-24}
NaBr	1.8	1.7×10^{-14}	5.8×10^{-14}	2.5×10^{-23}	1.5×10^{-15}
CsBr	1.8	3.4×10^{-13}	7.4×10^{-13}	4.1×10^{-21}	2.1×10^{-24}

Valores experimentais e teóricos dos parâmetros na Eq.(III.25)

(a) Re.(19); (b) Ref.(8)

gado do campo cristalino e da interação spin-órbita.

Na mesma tabela os valores experimentais de B são comparados com aqueles resultantes de um formalismo baseado na modulação do tensor $\bar{g}$ do elétron F pelas vibrações da rede.

Essa teoria[39] permite estimar-se a ordem de magnitude de B os quais concordam em nossos valores experimentais.

III.6 Processo Raman: Resultados e Discussões

As medidas feitas para tempos de relaxação de centros F em KBr no intervalo de temperatura entre 6^oK e 15^oK são mostradas na Fig.III10.

Como um dos problemas presentes nos trabalhos anteriores sôbre relaxação spin-rede em centros F era assegurar um comportamento intrínseco para a relaxação, testamos nossas amostras fazendo medidas de T_1^{-1} em baixas temperaturas ($T \sim 2^oK$) e para campo menores que 1KG.

Este procedimento não mostrou nenhum comportamento extrínseco, ou seja, dependente da concentração de centros.

Além disso, as curvas de relaxação mostraram ser exponenciais com uma única constante de tempo.

Os valores experimentais para T_1^{-1} foram ajustados para uma lei da forma:

$$T_1^{-1} = B\,T^7 + C\,T^9 \qquad \text{(III.26)}$$

com B e C independentes do campo magnético no intervalo de 400 a 1800Gs.

A teoria de Panepucci, extendida para processos a dois fonons (Raman), mostrou que a interação hiperfina ainda é o mecanismo dominante na relaxação spin-rede[28].

De fato, o valor de B obtido do ajuste dos dados experimentais pelo método dos quadrados mínimos: $B_{exp} \simeq 4 \times 10^{-9}\ {}^oK^{-7} sec^{-1}$,

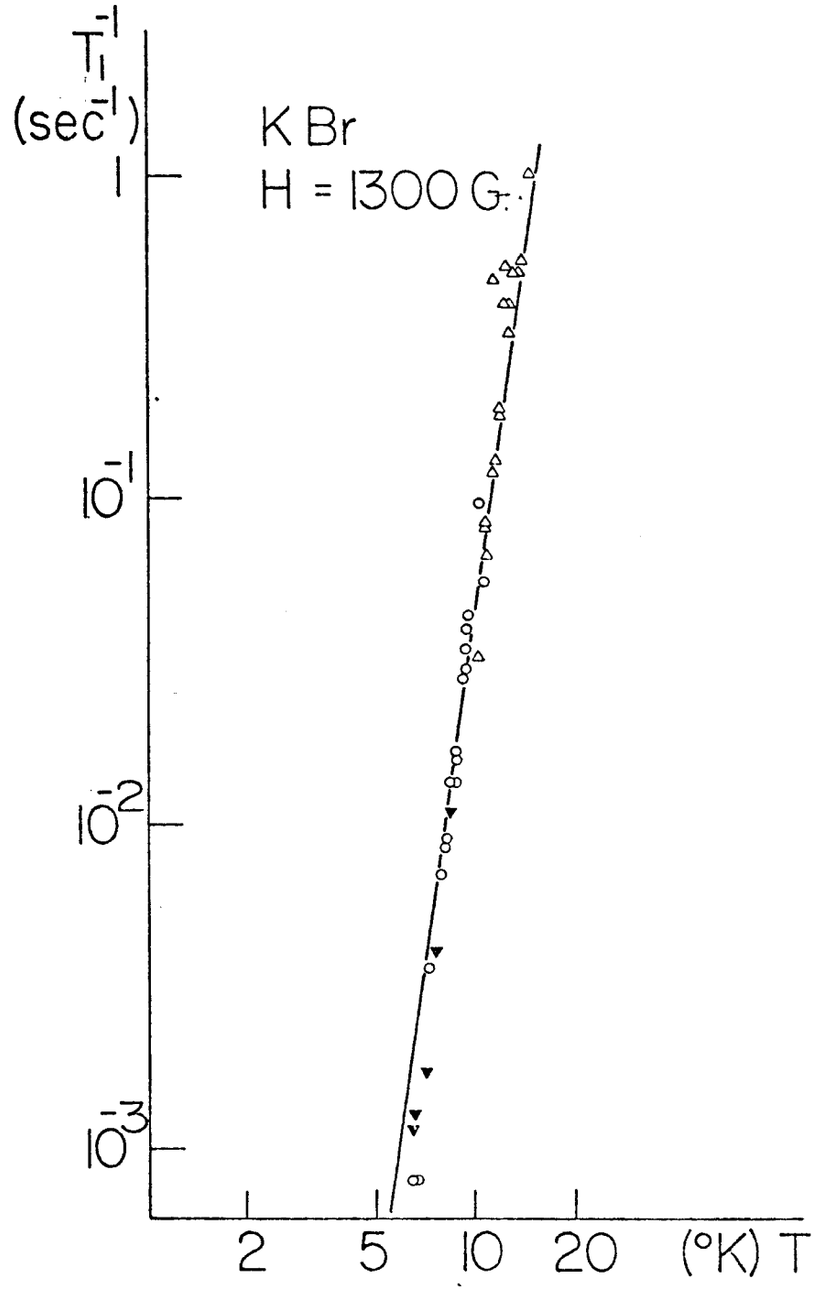


Fig.III.10 Valores experimentais da T_1^{-1} para centros F em KBr, em função da temperatura, em um campo de 1200G. A linha cheia representa a curva de melhor ajuste.

está em razoável acordo com aquele oriundo da teoria desenvolvida na referência (28), ou seja: $B_{teor.} \simeq 1.5 \times 10^{-8}\ {}^{o}K^{-7} sec^{-1}$.

Por outro lado, observamos que, apesar da baixa dispersão dos pontos experimentais devida à técnica ótica empregada, os dados da Fig.(III.10) não permitem uma conclusão definitiva com respeito a um processo em T^9.

A escolha da forma da Eq.(III.26) foi considerada plausível, baseando-se apenas em considerações teóricas. Mesmo assim, aquela expressão reflete o comportamento de T_1^{-1} com T para várias ordens de magnitude.

CAPÍTULO IV
ESTUDO DO D.C.M. DO ÍON CO^{++}

IV.1.1 Introdução

Nos últimos anos, os espectros óticos dos íons paramagnéticos da série $3d^n$, em matrizes cristalinas, têm sido objeto de estudo por vários autores. Particularmente, os espectros óticos de absorção do íon Co^{++} foram estudados em várias matrizes cristalinas; ora coordenadas tetrahedricamente em monocristais com estruturas do tipo das wurtzitas: Z_nO, Z_nS e C_dS[48], ou em outros complexos[49],[50]; ora em coordenação octahédrica, como em M_gO[49].

Paralelamente, outros autores[51][52][53][54][55][56] observaram espectros óticos de absorção do Co^{++} em vários halogenetos alcalinos (L_iCl, NaCl, KCl, NaBr, KBr) a fim de obterem informações sobre o sítio que o Co^{++} ocupa naquelas matrizes. Para esse fim, compararam os espectros obtidos com aqueles do Co^{++} em compostos onde este íon está sujeito à campos cristalinos com simetria previamente conhecidas (O_h ou T_d).

Até agora, os sistemas melhor estudados foram NaCl : Co^{++} e KCl:Co^{++}[51][56].

Os autores das referências (51), (56) tendo em conta as energias das duas principais bandas de absorção: a mais intensa na região do visível (V) e a segunda, no infra-vermelho próximo (IV), (ver Fig.IV.1b) concluem que o Co^{++} entra em sítios intersticiais nas matrizes de NaCl e KCl; ou seja, sujeito a um campo cristalino com simetria T_d.

Os autores das referências (53),(55) afirmam que os íons de cobalto também ocupam sítios com simetria O_h, além daqueles, com simetria T_d. Isto é, podem entrar substitucionalmente naquelas matrizes; o que foi verificado experimentalmente apenas em amostras fortemente "dopadas" comparando-se o espectro observado com o correspondente ao do $CoCl_2$ para o qual o Co^{++} está sujei

to a um campo cristalino com simetria O_h.

Estudos de fotoelasticidade, ITC e espectroscópicos, mostraram que as impurezas divalentes tais como Ca^{++}, Mn^{++}, Sr^{++} etc., bem como as terras raras divalentes, entram substitucionalmente nas matrizes de halogenetos alcalinos[57].

O íon Co^{++} parece ser uma exceção entrando intersticialmente nas matrizes de NaCl e KCl.

As primeiras experiências (que nos foram comunicadas), as quais estão de acordo com essa hipótese, foram experiências fotoelásticas conduzidas em monocristais de KCl impurificados com Co^{++}[57].

Nestas, impurezas divalentes difundiam-se termicamente nos monocristais e verificava-se uma contração do parâmetro de rede para o caso de impurezas substitucionais (simetria O_h); e uma expansão da rede, para o Co^{++} intersticial.

Pelas razões expostas, interessou-nos especificamente o estudo do sistema $KCl:Co^{++}$.

Para esse fim, além dos espectros óticos de absorção a 77^oK e $\sim 8^oK$ para a banda do visível, mostrados na Fig.IV.1a), foram obtidos espectros óticos de DCM para campos magnéticos até 56KGs e a temperaturas de He líquido e He líquido bombeado; não somente para $KCl:Co^{++}$, mas também para $CaF_2:Co^{++}$. Esses espectros são mostrados nas Figs.IV.2 e IV.3. A razão de se incluir o sistema $CaF_2:Co^{++}$ foi porque já se sabe que o íon Co^{++} entra na rede de CaF_2 substituindo um íon de Ca^{++}[58],[59] e portanto, coordenado por oito íons F^-, ficará sujeito a um campo cristalino cúbico (simetria T_d).

Deste modo, se o íon Co^{++} entrar intersticialmente na rede de KCl terá um esquema de níveis de energia, e portanto um espectro ótico, similar ao do sistema $CaF_2:Co^{++}$.

Os espectros de DCM do Co^{++} em M_gO, C_aO e L_iF[60],[61], onde o Co^{++} está sujeito a um campo cristalino com simetria O_h, são similares entre si. Quando comparados com aqueles por nós obtidos em KCl e CaF_2, nota-se que ambos os

conjuntos apresentam estruturas diferentes.

Na Fig.IV.3, pode-se comparar os espectros de DCM dos sistemas $M_gO:Co^{++}$ e $KCl:Co^{++}$.

Neste trabalho, as informações adicionais por nós obtidas a partir dos espectros de DCM, na região do visível, estão de acordo com a hipótese do íon Co^{++} ocupar uma posição intersticial na rede de KCl. Efetivamente, os sinais e a posição das transições observadas, estão de acordo com os resultados teóricos apresentados no item IV.3.4.

IV.2.1 Arranjo Experimental

O sistema utilizado para medidas de DCM é similar ao descrito em II.5.

Para as primeiras medidas do espectro de DCM em KCl : Co^{++}, o sistema criogênico utilizado bem como a fonte do campo magnético são os mesmos descritos anteriormente em III.4.

Com aquele sistema, o mais alto campo magnético possível foi H≈17.000Gs; enquanto que a temperatura do banho de He podia ser estabilizada desde 4.2^oK até 1.8^oK.

Posteriormente, com a aquisição de um criostato com uma bobina supercondutora da IGC (Intermagnetics General Corporation), campos magnéticos até 60.000Gs foram disponíveis.

Também nesse sistema, a amostra é colocada no interior do solenóide com a direção (1,0,0) paralelamente ao campo $\vec{H}_o$. O conjunto trabalha imerso em He líquido de modo tal que o campo $\vec{H}_o$ aplicado à amostra seja paralelo ao vetor de onda $\vec{k}$ da luz incidente.

A mínima temperatura atingível neste caso foi pouco inferior a do ponto λ (~ 2.16^oK).

A identificação do sinal do DCM foi feita utilizando-se um polarizador circular operando como analizador, ou seja, como

uma amostra "100% dicroica"(*).

Quando operando como polarizador, ele gera luz polarizada "circularmente à esquerda" na convenção usual da ótica, ou luz σ^+ na convenção do momento angular.

Operando como analizador, absorverá "luz circularmente polarizada à direita" ou luz σ^- na convenção do momento angular.

O sinal do DCM de nossa "amostra", o qual é negativo ($k_+(\sigma^+)-k_-(\sigma^-)<0$), é então facilmente registrado.

Obtenção e preparo das amostras

As amostras de KCl, impurificadas com Co^{++}, foram clivadas de monocristais crescidos no "Laboratório de Cristais Iônicos"deste Departamento, pelo método Czochralski, em atmosfera de argônio.

O sal do KCl em pó era misturado com 10^{-3}mol% de $CoCl_2.6H_2O$ e desidratada por aquecimento (T ~ 500°C) no vácuo.

Os monocristais obtidos eram bastante transparentes, porém alguns deles apresentavam uma leve tonalidade azulada.

As concentrações do íon Co^{++} em nossas amostras não foram medidas. No entanto, aquelas obtidas pelo autor da referência (56), o qual utilizou 1mol% de $CoCl_2.6H_2O$ para o crescimento de seus monocristais ($KCl:Co^{++}$), possuiam concentrações entre 3×10^{17} e 3×10^{18} ions/cm^3.

Por essa razão acreditamos que as concentrações de Co^{++} em nossas amostras sejam inferiores às obtidas por aquele autor. (observesse, por exemplo, a escala de densidade ótica na medida dos espectros de absorção na região visível visto nas figuras 1a e 1b).

Os espectros de absorção na região visível para KCl : Co^{++}, a 77°K e 8°K (mostradas na Fig.1a), foram feitos utilizando

(*) O polarizador circular utilizado pertence a um conjunto anexo ao volume "Waves"Vol. 3 da série "Berkeley Physics Course", sendo o mesmo um "Left handed polarizer".

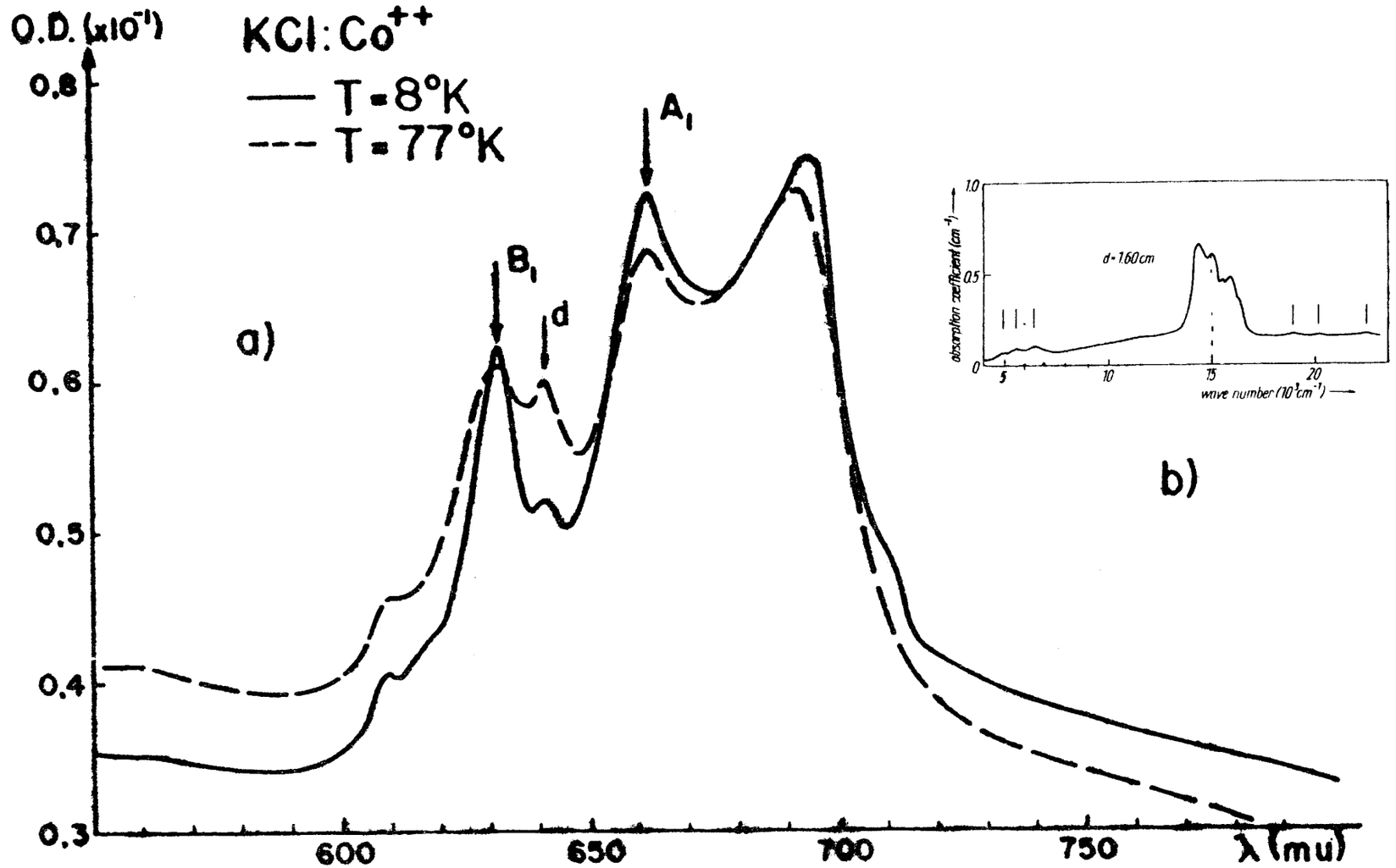


Fig.IV.1(a) Espectros de absorção para $KCl:Co^{++}$ em baixas temperaturas. As setas indicam os picos correspondentes às transições entre os níveis de $^4A_2$ e $^4T_1(^4P)$.

(b) Idem, para temperatura ambiente[56].

um espectrofotômetro Cary, modelo 17.

Para o estudo do Co^{++} em CaF_2, utilizamo-nos de uma pequena amostra (procedência: RCA) cuja concentração de íons Co^{++} não era conhecida. Apresentava uma cor "vermelho-vinho" e já se encontrava serrada segundo o plano (1,1,0) e suas faces posteriormente polidas.

Alguns dos espectros óticos de DCM tanto para $KCl:Co^{++}$ quanto $CaF_2:Co^{++}$ são mostrados nas Figs.IV.4 e IV.5.

Tentou-se uma experiência de EPR, em banda X com detecção super-heterodina, do Co^{++} em KCl a temperatura de He líquido bombeado. Não se obteve nenhum sinal com g da ordem de 4 (o que implicaria estar o Co^{++} em um sítio com simetria O_h).

Por outro lado, observou-se um pequeno sinal com g-2. (Característico do Co^{++} em sítio com simetria T_d). No entanto, este último resultado não foi todavia conclusivo.

O espectrômetro de EPR utilizado, está descrito detalhadamente na referência (62).

IV.3.1 Ação do Campo Cristalino sobre o Íon Co^{++} ($3d^7$)

Pretende-se descrever o comportamento de um íon quando o mesmo está incorporado a uma matriz cristalina e portanto sentindo a ação de um certo número de vizinhos. Quando usamos o termo "campo ligante", estamos nos referindo às interações de vários tipos presentes, (entre o íon central e seus vizinhos da matriz cristalina) e que nem sempre poderemos descrevê-las com precisão.

Uma das variantes da teoria do campo ligante é o chamado modelo de "campo cristalino"; o qual consiste em supor-se que o efeito dos ligantes sobre o íon central resulta apenas da ação do campo elétrico produzido por aqueles sobre este último (Efeito Stark), os quais são considerados simples cargas (ou dipolos) pontuais.

Esta descrição do campo ligante não pretende corresponder exatamente a realidade.

Não tentaremos o cálculo, a partir de "primeiros princípios" de entidades que dependam do conhecimento detalhado das interações, tal como as energias. Tais quantidades são calculadas em função de parâmetros cujos valores serão determinados de forma semi-empírica.

O nosso problema seria então descrever os níveis de energia de um íon sujeito a um campo elétrico especificado pela sua simetria, e por certo número de parâmetros.

Nesse problema, procuram-se então as soluções do hamiltoniano

$$H = \sum_{j}^{N} \left[- \frac{h^2}{2m} \nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{r_j} \right] + \sum_{j>K} \frac{e^2}{r_{jk}} + \sum_{j} \zeta \vec{\ell}_j . \vec{s}_j +$$

$$+ \sum_{j} eV(r_j) \qquad \text{(IV.1)}$$

onde o último termo representa a interação dos elétrons de valência do íon central com o campo cristalino e as parcelas restantes referem-se ao íon livre.

No Apêndice II, discute-se as soluções do íon livre descrito pela hamiltoniana $H_{liv}=H_0+H_1$, e tratou-se a parcela H_1(a qual contém a repulsão H_{e-e} entre elétrons), como uma perturbação; e cujo efeito, é calculado em primeira ordem diagonalizando-a dentro do conjunto de funções pertencentes a um nível degenerado de H_0, isto é, dentro de uma configuração. Ao se proceder desta forma, admitia-se que $H_0 >> H_{e-e} >> H_{s-o}$; isto é, que a diferença de energia entre os estados que resultam de um termo, por efeito de H_{s-o}, é muito menor que as diferenças entre as energias dos termos que resultam de uma configuração e essas por sua vez, muito menores que a separação entre configurações.

Esta forma de cálculo corresponde ao esquema de acoplamento chamado Russell-Sanders ou L-S. Em tal caso, os momentos angulares dos elétrons são acoplados pelo efeito de H_{e-e} para formar

os termos LS, e pode-se mostrar[63] que, dentro de cada um destes termos H_{s-o} pode ser substituido pelo operador equivalente $\lambda(L,S)$ $\vec{L}.\vec{S}$, o qual conduz à conhecida regra do intervalo de Landé para a diferença de energia entre dois estados consecutivos:

$$E(J+1) - E(J) = \lambda J \qquad (IV.2)$$

Os íons do primeiro grupo de transição, $(3d^n)$, segue geralmente aquele esquema de acoplamento. Acrescentando-se o potencial de campo cristalino, $H_{xtal} = \sum_j eV(r_j)$ como uma nova perturbação, é necessário compará-la com as parcelas anteriores, H_{e-e} e H_{s-o}; a fim de se decidir a ordem a ser seguida em um cálculo de perturbações.

Um dos casos limites, ao qual se aplica o cálculo de perturbações em primeira ordem, é o do chamado "campo cristalino fraco", quando

$$H_{e-e} >> H_{xtal} >> H_{s-o} \; . \qquad (IV.3)$$

Outro caso limite, é o chamado esquema de campo forte, para o qual $H_{xtal} >> H_{e-e} >> H_{s-o}$; correspondente aos íons da série 4d e 5d.

O Co^{++} não responde estritamente a nenhum dos casos extremos.

IV.3.2 Operador do Potencial de Campo Cristalino

Tínhamos escrito o hamiltoniano do campo cristalino como:

$$H_{xtal} = \sum_j eV(r_j) \qquad (IV.4)$$

onde $V(r_j)$ representa o potencial devido aos íons vizinhos na posição do elétron j.

Quando se deseja calcular o efeito de H_{xtal} sobre o

ion livre, é necessário uma expressão para $V(r_j)$ a fim de se calcularem elementos de matriz a um elétron.

O potencial $V(r_j)$ na expressão (IV.4) pode ser obtido somando-se o potencial de cada íon vizinho.

Desenvolvendo-se $V(r_j)$ em esféricos harmônicos, podemos escrever[64]:

$$V(r,\theta,\phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha} r^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(\theta,\phi)$$

com

$$\gamma_{n\alpha} = \sum_{j=1}^{k} \frac{4\pi}{(2n+1)} q_j \frac{Z_{n\alpha}(\theta_j \phi_j)}{R_j^{n+1}} \qquad \text{(IV.5)}$$

onde: r,θ e ϕ são as coordenadas de um elétron do íon central; e q_j, R_j, θ_j e ϕ_j são as cargas elétricas e as coordenadas dos ligantes vizinhos. Os $Z_{n\alpha}$ são combinações lineares de esféricos harmônicos (Tesserals harmonicos) definidos como:

$$Z_{no} = Y_n^o$$

$$\left.\begin{aligned} Z_{nm}^c &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[Y_n^{-m} + (-1)^m Y_n^m\right] \\ Z_{nm}^s &= \frac{i}{\sqrt{2}} \left[Y_n^{-m} - (-1)^m Y_n^m\right] \end{aligned}\right\} m>0$$

No desenvolvimento da série em (Iv.5) devemos buscar combinações de esféricos harmônicos com $L \leqslant 4$; isto porque o cálculo dos elementos de matriz de $V(r_j)$ são feitos entre funções de onda que também são dadas em termos de esféricos harmônicos; os quais, no caso de elétrons d, são os Y_2^m.

Assim, o potencial devido a um arranjo tetrahedrico de cargas pontuais será, de acordo com (IV.5):

$$V_T(\theta,\phi) = \left(\frac{4Ze}{d}\right) + i\left(\frac{e}{R}\right)\left(\frac{r}{R}\right)^3\left(\frac{40}{9}\right)^{1/2}\left(\frac{4\pi}{7}\right)^{1/2}\left[Y_3^{-2} - Y_3^2\right] -$$

$$- \frac{4}{9}\left(\frac{e}{R}\right)\left(\frac{r}{R}\right)^4\left(\frac{7}{2}\right)\left(\frac{4\pi}{9}\right)^{1/2}\left[Y_4^0 + \left(\frac{5}{14}\right)^{1/2}\left(Y_4^4 + Y_4^{-4}\right)\right] \qquad (IV.6)$$

onde o eixo z é o eixo de ordem 2 (C_2^z).

No levantamento das degenerescências dos níveis de energia do íon livre ("termos") a contribuição importante vem da última parcela de (IV.6), porque o efeito do termo cúbico do potencial ($\sim[Y_3^{-3}-Y_3^3]$), somente misturaria estados com paridade ímpar oriundos de configurações exitadas (por exemplo, $3d^6 4P$) com aqueles, provenientes da configuração (par) $3d^7$.

Essa mistura dá uma correção desprezível[48] para as energias; porém, é graças a essas misturas que se fazem permitidas as transições dipolares elétricas na absorção da luz.

O primeiro termo em (IV.6), sendo uma constante não contribuirá para o desdobramento dos níveis do íon livre.

Todas as funções d têm a mesma parte radial e podemos incluir a única integral em r (que aparece nos elementos de matriz), dentro de uma constante multiplicadora a escrever:

$$V(r_j) = \alpha'\left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}}\left(Y_4^4 - Y_4^{-4}\right)\right] \qquad (IV.7)$$

Comparando-se as expressões do potencial para o octahedro, cubo e um tetrahedro de cargas pontuais, chega-se a essa mesma dependência angular(*). Se nas várias estruturas, admitir-se as mesmas distâncias R e mesmas cargas para os ligantes, chega-se a importante relação numérica:

(*) Com as simplificações citadas anteriormente; isto é, considerando-se a diagonalização do problema dentro apenas da configuração 3d.

$$V_{oct}:V_{cubo}:V_{tet} = 1:-8/9:-4/9$$

Como H_{xtal} transforma-se de acordo com a representação identidade, A_1, do grupo O (isomorfo de T_d), a expressão em (IV.6) poderia ser encontrada facilmente buscando-se uma combinação linear de esféricos harmônicos (com $L \leq 4$) que se transforme segundo a representação identidade A_1 do grupo O. Isto pode ser feito a partir da tabela A19 (anexa ao Apêndice II).

Finalmente, definimos o parâmetro $D_q = \alpha' 1/2\pi . 3/\sqrt{2} . 1/2 1$ que é uma medida da <u>intensidade do campo cristalino</u>.

<u>O problema de um íon ($3d^3$) sob ação de um potencial com simetria octahedrica (O_h), e do íon $3d^7$, num potencial tetrahedrico (T_d) ou cúbico</u>.

Na aproximação de campo fraco, o tratamento em primeira ordem é feito diagonalizando-se H_{xtal} separadamente dentro do grupo de funções $|LM_L SM_S>$ <u>pertencentes a cada termo</u> da hamiltoniana do íon livre, H_{liv}, isto é, desprezando-se o efeito de elementos não diagonais ligando estados de distintos termos.

Nessa altura, a teoria dos grupos ajuda-nos a resolver o problema de forma elegante: As funções $|LM_L>$, para um dado L, expandem uma representação Γ^L (redutível) do grupo O; e se podem encontrar combinações lineares daquelas que se transformem segundo as representações Γ_i irredutíveis de O. (ver Tabela A19 do Grifith anexa ao Apêndice II)

Note-se que o hamiltoniano não contendo operadores de spin, as funções $|LM_L SM_S>$ podem ser escritas formalmente $|LM_L>|S_{MS}>$, onde as $|SM_S>$ dependem apenas das coordenadas de spin as quais não são afetadas pelas transformações de O e não contribuem para a determinação das energias; no entanto, fixam apenas a multiplicidade 2S+1 de spin de cada nível.

Aquelas combinações lineares das bases $|LM_L>|SM_S>$ que se transformam segundo as representações irredutíveis de O, denota-

das como $|\Gamma M_\Gamma\rangle|SM_S\rangle$ são tais que

$$\langle\Gamma M_\Gamma|H_{xtal}|\Gamma' M_{\Gamma'}\rangle = a\delta_{\Gamma\Gamma'}\ \delta_{M_\Gamma M_{\Gamma'}} \qquad (IV.8)$$

isto é, nessas novas bases, H_{xtal} resulta automaticamente diagonal.

Ademais como todos os estados pertencentes a mesma representação são degenerados.

$$\langle\Gamma M_\Gamma|H_{xtal}|\Gamma M_\Gamma\rangle = \langle\Gamma M_{\Gamma'}|H_{xtal}|\Gamma M'_\Gamma\rangle = E(\Gamma) \qquad (IV.9)$$

Deste modo seria necessário calcular-se apenas um só elemento de matriz para cada Γ que resulta de um termo. (Isto somente é verdade se um determinado Γ_i aparecer apenas uma vez na decomposição de cada termo, e se além disso, não considerarmos misturas de estados provenientes de outros termos com mesmo Γ_i como é o caso dos dois níveis $^4T_1(4_F)$ e $^4T_1(4_P)$).

Usaremos a notação $^{2S+1}\Gamma$ para cada nível de campo cristalino (ou $^{2S+1}\Gamma(^{2S+1}L)$ quando necessitarmos distinguir aqueles níveis originários de termos diferentes, porém com a mesma representação).

Consideremos agora um íon cuja configuração seja $3d^3$. Para sabermos como se desdobrará, por exemplo, o termo 4_F do estado fundamental do íon livre (ver Apêndice II), sujeito a um campo de simetria O_h, poderemos fazê-lo: (a) usando-se as fórmulas de decomposição fornecidas pela teoria de grupos:

$$\Gamma = \sum_i n_i \Gamma_i \qquad (IV.10)$$

com

$$n_{\Gamma_i} = \frac{1}{h} \sum_R \chi^*_{\Gamma_i}(R)\ \chi_\Gamma(R)$$

onde: Γ é a representação redutível de O expandida pelos estados degenerados do termo ^4F, $\chi_\Gamma(R)$ é o "caracter" de Γ e Γ_i e $\chi_{\Gamma_i}(R)$ as representações irredutíveis de O e os respectivos "caracteres". Es-

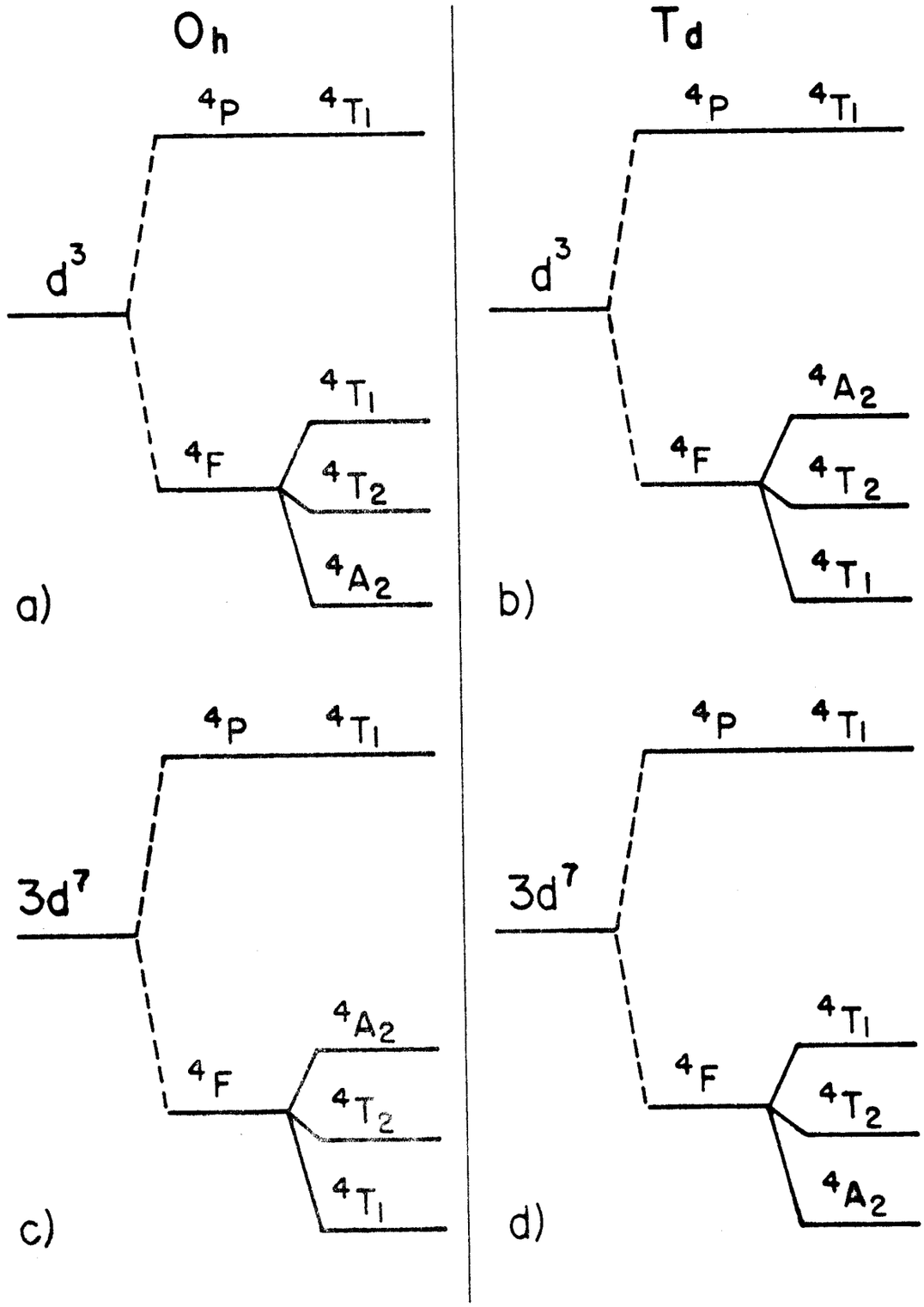


Fig.IV.2 Esquema de níveis de energia para ions $3d^3$ e $3d^7$ sujeitos a campo cristalino com simetria O_h e T_d.

sa decomposição é facilmente feita com a ajuda de uma tabela de caracteres do grupo. (b) Na tabela A19 do Grifith (Apêndice II) encontramos já o resultado dessa decomposição, bem como as respectivas funções de onda $|\Gamma M_\Gamma>$ escritas como combinações lineares das funções de onda dos termos.

Assim, as 7 funções orbitais F geram uma representação de O a qual se reduz em A_2 (unidimensional); T_1 e T_2 (tridimensionais).

Na Fig.IV.2(a) mostramos os "termos" ^4F e ^4P de um íon com <u>três elétrons d</u> ($3d^3$) e sujeito a um campo com simetria O_h com as energias já na ordem correta. Observe-se que o termo ^4P não se decompõe sob a ação do campo cristalino, passando a se chamar $^4T_1(4_P)$. Isto significa que, mesmo após a aplicação de H_{xtal}, as autofunções de $^4T_1(4_P)$ comportam-se de maneira similar àquelas do nível ^4P quando sujeitas às transformações de O. Isto é ^4P e $^4T_1$ são estados isomorfos em O.

Os níveis $^4A_2$, $^4T_1$ e $^4T_2$ provenientes do termo ^4F se encontram invertidos com relação àqueles correspondentes ao mesmo íon ($3d^3$) sob a ação de um campo cristalino com simetria do <u>tetrahedro</u> (T_d) ou do <u>cubo</u> (Fig.IV.2(b)). Isto porque, para esta última simetria, o <u>sinal</u> do campo cristalino é oposto ao daquele com simetria O_h; ou seja:

$$D_q(oct):D_q(cubo):D_q(tetr)=1:-8/9:-4/9 \qquad (IV.11)$$

O esquema de níveis para um íon com configuração $3d^7$ (ver Apêndice II) pode ser formalmente descrito como um íon com a camada 3d completa ($3d^{10}$) mais três cargas eletrônicas positivas (buracos); e portanto possuindo configuração $3d^3$ (com três "elétrons" positivos). Com isso, as energias relativas dos <u>termos</u> de um íon $3d^7$ não sofreria alteração; porém, a sequência, em energia, dos níveis oriundos de cada termo pela aplicação do campo cristalino O_h, ficará invertida com relação àquela proveniente de um íon de configuração $3d^3$ (com três elétrons) sujeitos ao mesmo campo

cristalino; como ilustramos às Figs.IV.2(a) e IV.2(c) para campos com simetria O_h e às Figs.IV.2(b) e IV.2(d) para as simetrias tetrahedrica e cúbica (T_d).

Resumindo-se: o esquema mostrado na Fig.IV.2(d) é compatível com o íon Co^{++} sujeito tanto a um campo cristalino com simetria tetrahedrica quanto a um campo de simetria cúbica.

As energias em unidades de D_q para os níveis $^4T_1$, $^4T_2$ e $^4A_2$ oriundos de ^4F estão postas no esquema de níveis da Fig. IV.3.

Note-se também que o esquema de níveis de um íon $3d^7$ sujeito a um campo cristalino com simetria T_d é similar ao de um íon $3d^3$ sob ação de um campo cristalino com simetria O_h. (Fig.IV.2 (a) e Fig.IV.2(d))

A discussão anterior também está baseada no isomorfismo dos grupos O_h e T_d.

IV.3.3 Interação Spin-Órbita

Quando se introduz a interação spin-órbita H_{s-o}, a hamiltoniana total que descreve o íon somente será invariante frente a todas as operações de simetria do grupo duplo O^*(ou T_d^*). Isto porque o íon possue número ímpar de elétrons, e portanto o spin é semi-inteiro[65].

Em particular, necessitamos conhecer como se desdobrarão, sob ação de H_{s-o}, os estados de campo cristalino $^4A_2(^4F)$ e $^4T_1(^4P)$, os quais possuem spin S=3/2 (degenerescência de spin 2S+1=4).

Novamente apelamos para a teoria de grupos: S=3/2 transforma-se de acordo com a representação U' em O^* (Griffith, Tabela A19, Apêndice II).

Necessita-se agora decomporem-se os produtos de representações: $A_2 \times U'$ e $T_1 \times U'$ o que pode ser feito com o auxílio da Tabela A 9 do Apêndice II, ou seja:

	$\|1\,\frac{3}{2}\rangle$	$\|1\,\frac{1}{2}\rangle$	$\|1\,-\frac{1}{2}\rangle$	$\|1\,-\frac{3}{2}\rangle$	$\|0\,\frac{3}{2}\rangle$	$\|0\,\frac{1}{2}\rangle$	$\|0\,-\frac{1}{2}\rangle$	$\|0\,-\frac{3}{2}\rangle$	$\|-1\,\frac{3}{2}\rangle$	$\|-1\,\frac{1}{2}\rangle$	$\|-1\,-\frac{1}{2}\rangle$	$\|-1\,-\frac{3}{2}\rangle$
$\|1\,\frac{3}{2}\rangle$	$\frac{3}{2}$											
$\|1\,\frac{1}{2}\rangle$		$\frac{1}{2}$			$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$							
$\|1\,-\frac{1}{2}\rangle$			$-\frac{1}{2}$			$\sqrt{2}$						
$\|1\,-\frac{3}{2}\rangle$				$-\frac{3}{2}$			$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$					
$\|0\,\frac{3}{2}\rangle$		$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$			0							
$\|0\,\frac{1}{2}\rangle$			$\sqrt{2}$			0			$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$			
$\|0\,-\frac{1}{2}\rangle$				$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$			0			$\sqrt{2}$		
$\|0\,-\frac{3}{2}\rangle$								0			$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$	
$\|-1\,\frac{3}{2}\rangle$						$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$			$-\frac{3}{2}$			
$\|-1\,\frac{1}{2}\rangle$							$\sqrt{2}$			$-\frac{1}{2}$		
$\|-1\,-\frac{1}{2}\rangle$								$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$			$\frac{1}{2}$	
$\|-1\,-\frac{3}{2}\rangle$												$\frac{3}{2}$

Elementos de matrizes spin-órbita, $\langle M_L M_S | \lambda \vec{L}.\vec{S} | M_L' M_S' \rangle$ entre os estados do nível $4T_1(4P)$. (omitimos a constante λ).

$$A_2 \times U' = U'$$

e (IV.12)

$$T_1 \times U' = E' + E'' + 2U'$$

Isto significa que, sob a ação de H_{s-o}, o nível $^4A_2$ não se desdobra e que o nível $^4T_1$ se desdobraria em quatro níveis: E' e E" duplamente degenerados e dois níveis U'(com degenerescência 4).

A fim de sabermos as energias associadas a cada representação oriunda do nível $^4T_1(4P)$, diagonalizou-se a interação $H_{s-o} = \sum_i \zeta_d \vec{\ell}_i . \vec{s}_i$ dentro do sub-espaço (dimensão 12) gerado pelo produto direto entre as auto-funções orbitais $|LM_L>$ de $^4T_1$ (^4P) (dimensão 3) com as quatro auto-funções (de spin), $|SM_S>$, com S=3/2.

Como já vimos anteriormente, as três funções orbitais de $^4T_1(^4P)$ são as mesmas do "termo" P do íon livre; (ver tabela A19 do Apêndice II) ou seja são as $|LM_L>$ com L=1:

$$|T_1\ 1> = |1\ 1>$$
$$|T_1\ 0> = |1\ 0> \qquad \text{(IV.13)}$$
$$|T_1 -1> = |1 -1>$$

Assim, o sub-espaço, dentro do qual será diagonalizada a interação H_{s-o}, terá como bases as 12 funções do tipo $|LM_L>|SM_S>$ as quais serão denotadas simplesmente como $|M_L M_S>$.

Por outro lado, o operador $\sum_i \zeta_d \vec{\ell}_i . \vec{s}_i$, dentro daquele sub-espaço, pode ser substituído pelo operador equivalente:

$$H_{s-o} = \lambda \vec{L} . \vec{S} \qquad \text{(IV.14)}$$

e a matriz desse operador é apresentada anexa.

Quando diagonalizada, deu os seguintes auto-valores para a s energias (relativas ao nível $^4T_1(^4P)$:

$$E_I = \frac{3}{2}\lambda \qquad \text{(degenerescência 6)}$$

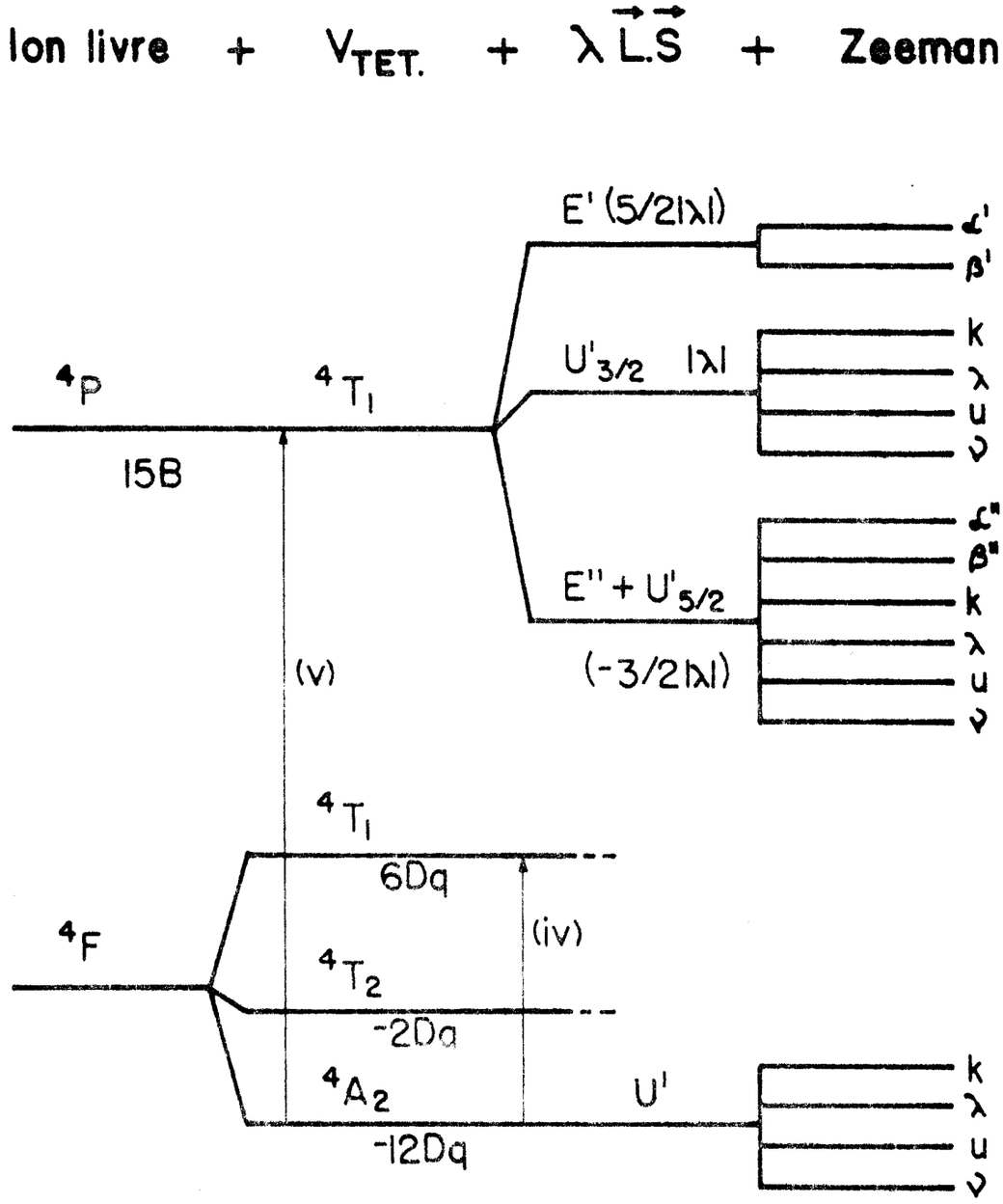


Fig.IV.3 Esquema de níveis de energia para um íon $3d^7$ em campo cristalino com simetria T_d. Mostram-se os desdobramentos de níveis devidos às interações spin-órbita e Zeeman.

$$E_{II} = -\lambda \qquad \text{(degenerescência 4)}$$

$$E_{III} = -\frac{5}{2}\lambda \qquad \text{(degenerescência 2)} \qquad \text{(IV.15)}$$

Sabe-se, porém, que a constante spin-órbita do Co^{++} (íon livre) é negativa[63], $\lambda \simeq -180 cm^{-1}$, porque a sub-camada 3d está mais da metade cheia.

Também foram reportados valores dessa ordem de grandeza para Co^{++} tanto em sítios com simetria T_d e cúbica em matrizes de Z_nO, Z_nS e C_dS[48][49], CaF_2 Co^{++}[58] e outros complexos[50], quanto em sítios com simetria O_h como $M_gO:Co^{++}$[49]. Porque, em primeira ordem de aproximação, o acoplamento spin-órbita não depende da coordenação presente (octahedrica ou tetrahedrica)[49].

Deste modo, as energias encontradas são:

$$E_{III} = +\frac{5}{2}|\lambda|$$

$$E_{II} = +|\lambda|$$

$$E_{I} = -\frac{3}{2}|\lambda|$$

À representação irredutível E' está associado o auto-valor $+5/2|\lambda|$; à uma das representações U', a qual chamaremos 3/2 U', o auto-valor $+|\lambda|$. À representação E" e a U' restante a qual chamaremos de 5/2 U', associamos o auto-valor $-3/2|\lambda|$. Pelo fato destas duas representações (E" e 5/2 U') estarem associadas ao mesmo nível de energia, dizemos que há uma degenerescência "acidental".

De fato, segundo a Tabela A19 do Apêndice II as funções de base pertencentes à representação E' são:

$$|E'\alpha'\rangle = |\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\rangle \qquad (J=\frac{1}{2}) \qquad \text{(IV.16)}$$

$$|E'\beta'\rangle = |\frac{1}{2}\ -\frac{1}{2}\rangle$$

e, transformam-se sob operações de O^* como as auto-funções do mo - mento angular J=1/2.

Da mesma forma, as bases associadas à representação 3/2 U' são:

$$|\frac{3}{2}\ U'> = |\frac{3}{2}\ \frac{3}{2}>$$

$$|\frac{3}{2}\ U'\lambda> = |\frac{3}{2}\ \frac{1}{2}>$$

$$|\frac{3}{2}\ U'\mu> = |\frac{3}{2}\ -\frac{1}{2}> \qquad (J=\frac{3}{2})$$

$$\frac{3}{2}\ U'\nu> = |\frac{3}{2}\ -\frac{3}{2}> \qquad \text{(IV.17)}$$

e comportam-se como as auto-funções do momento angular J=3/2.

Finalmente, o conjunto das seis funções formado pelas duas auto-funções de E" e pelas quatro bases de 5/2 U' constituem o sextupleto, ao qual está associado ao nível de energia $-3/2|\lambda|$,

$$|E''\alpha''> = \frac{1}{\sqrt{6}}\ |\frac{5}{2}\ \frac{5}{2}> - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}}\ |\frac{5}{2}\ -\frac{3}{2}>$$

$$|E''\beta''> = \frac{1}{\sqrt{6}}\ |\frac{5}{2}\ -\frac{5}{2}> - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}}\ |\frac{5}{2}\ \frac{3}{2}>$$

$$|U'\kappa> = -\frac{1}{\sqrt{6}}\ |\frac{5}{2}\ \frac{3}{2}> - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}}\ |\frac{5}{2}\ -\frac{5}{2}>$$

$$|U'\lambda> = |\frac{5}{2}\ \frac{1}{2}> \qquad (J=\frac{5}{2})$$

$$|U'\mu> = -|\frac{5}{2}\ -\frac{1}{2}>$$

$$|U'\nu> = \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}}\ |\frac{5}{2}\ \frac{5}{2}> + \frac{1}{\sqrt{6}}\ |\frac{5}{2}\ -\frac{3}{2}> \qquad \text{(IV.18)}$$

e que se transformam sob as operações de simetria de O^* como a componentes de um momento angular em J=5/2.

Devemos observar que nessas bases, o operador H_{s-o} é diagonal.

A aplicação de um campo magnético , levanta a degenerescência de cada nível, referidos anteriormente, como indicam as Figs.IV.3 e IV.6.

Em particular, o estado fundamental (S=3/2) se abriria em quatro níveis aos quais estão associadas as funções $|U'\rangle=|3/2\rangle$, $|U'\lambda\rangle=|1/2\rangle$, $|U'\mu\rangle=|-1/2\rangle$ e $|U'\nu\rangle=|-3/2\rangle$.

No entanto, devido a existência de cargas não compensadas (vacâncias de íons positivos), deverá ocorrer uma pequena distorção do campo cristalino; ou seja, a simetria T_d deverá ser abaixada (mesmo não havendo o problema da compensação de cargas, essa distorção geralmente ocorre).

O efeito de um campo cristalino com simetria menor que a cúbica é quebrar o nível U' em dois níveis duplamente degenerados. como ilustra a Fig.IV.7.

A separação a campo zero, 2D, poderá ser devida a uma distorção trigonal (por exemplo, C_{3v}).

Para campos cristalinos com simetria menor que a cúbica, geralmente costuma-se escrever o hamiltoniano de spins para o estado fundamental na seguinte forma:

$$H_s = \beta(\vec{H}.\bar{\bar{g}}.\vec{S}) + \vec{S}.\bar{\bar{D}}.\vec{S} \qquad (IV.19)$$

O tensor $\bar{\bar{D}}$ vem da interação spin-spin combinada com a interação spin-órbita, e <u>depende da distorção do campo cristalino</u>.

O dubleto de mais baixa energia dependerá do sinal do parâmetro D (separação a campo zero).

Em alguns casos D é negativo[66] e em outros, positivo[67].

Os resultados por nós obtidos a partir dos espectros óticos de DCM são compatíveis com aqueles publicados pelo autor da

$\lambda \vec{L}\vec{S}$ + Zeeman

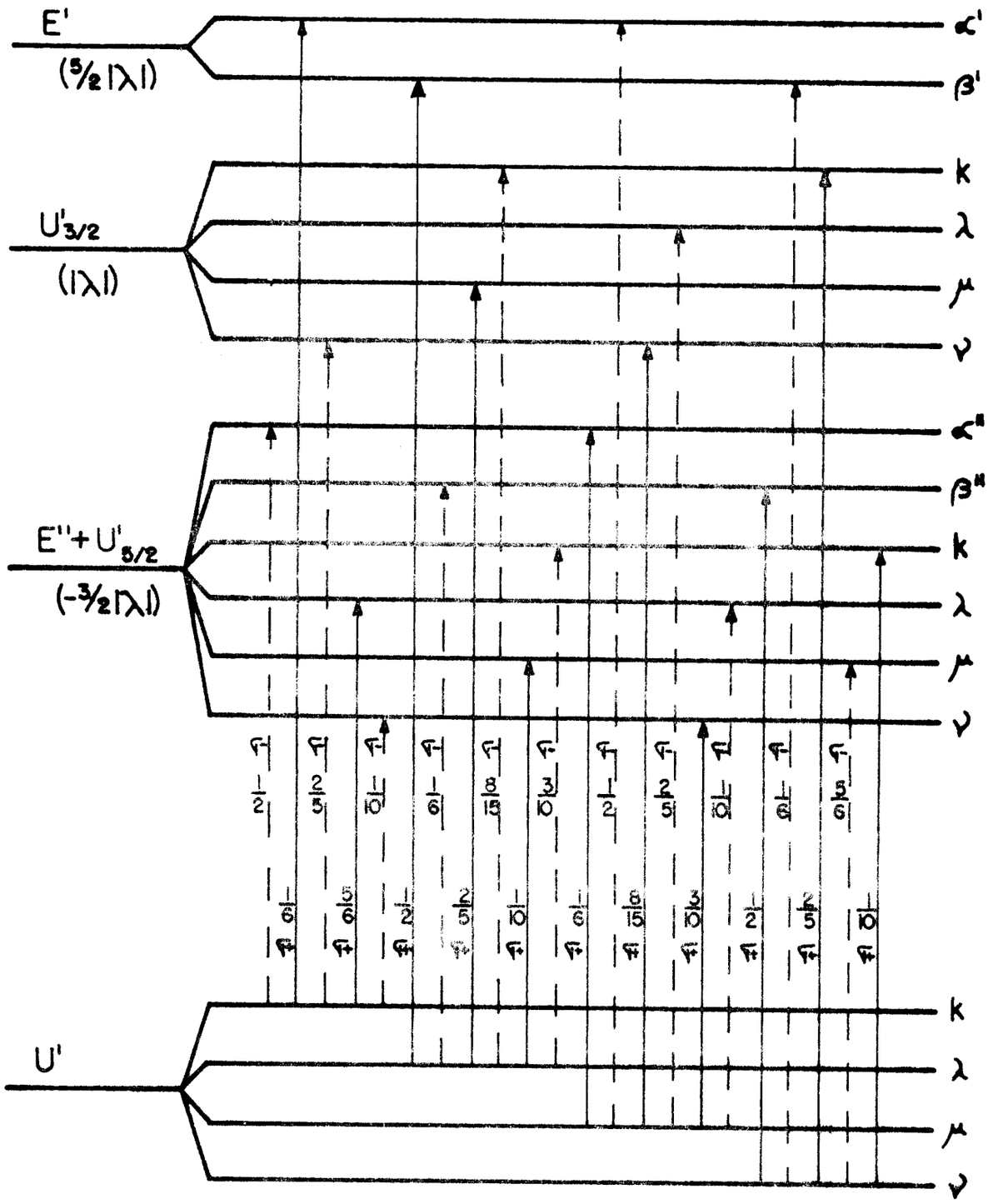


Fig.IV.6

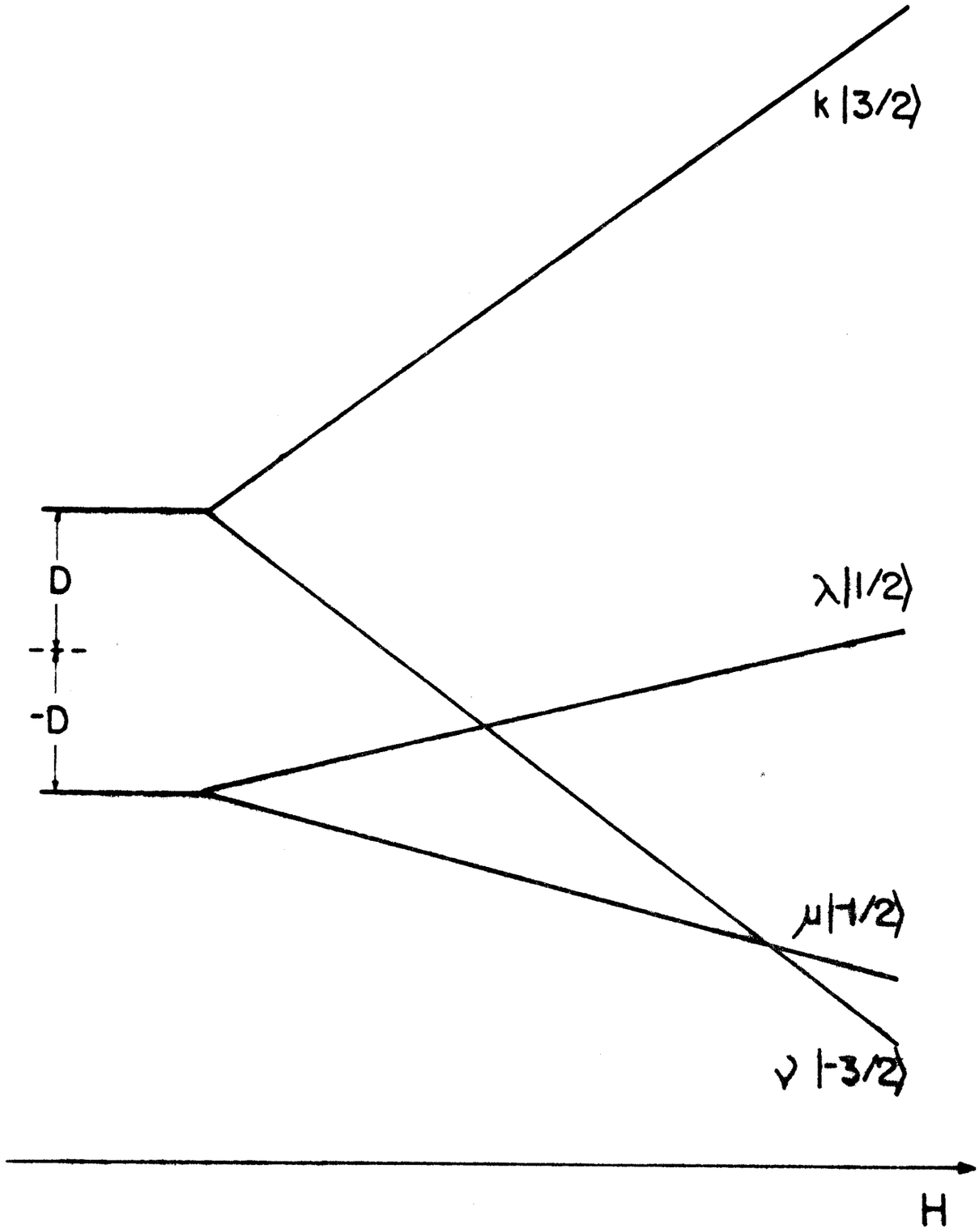


Fig.IV.7

referência (67) (o dobleto de mais baixa energia contém os estados $|+1/2>$ e $|-1/2>$) para os sais $CoCs_3Cl_4$ e $C_oCs_3Cl_5$ onde a simetria do Co^{++} também é tetrahedrica; ou seja, compatíveis com a distorção mostrada na Fig.IV.7 (D 0).

IV.3.4 Transições Óticas

O operador que descreve a interação da radiação com a matéria pode ser decomposto nos seguintes termos: dipolar elétrico, dipolar magnético, quadrupolar elétrico, etc.

Quando for permitida, a transição dipolar elétrica será deminante na intensidade de absorção de luz.

Quando o grupo de simetria do hamiltoniano possuir centro de inversão, as auto-funções de H têm paridade definida, e os elementos de matriz do operador dipolar elétrico, $\vec{P}=\sum_i e\vec{r}_i$, serão nulos.

No entanto, transições dipolares elétricas podem ocorrer se considerarem-se estados vibracionais dos núcleos atômicos. Isto daria uma forte dependência da intensidade de absorção com a temperatura[68].

Por outro lado, se o grupo de simetria do hamiltoniano não contiver a inversão (como é o caso do grupo T_d), as transições dipolares elétricas serão agora permitidas. Isto ocorre porque estados de paridade ímpar, provenientes de configurações exitadas, poderão se misturar com aqueles, oriundos da configuração $3d^7$ (de paridade par); resultando assim que os auto-estados do hamiltoniano não mais serão auto-estados do operador paridade.

O cálculo exato das intensidades das transições seria demasiadamente trabalhoso pois, teríamos que levar em conta, na obtenção das funções de onda, misturas devidas: a campo cristalino, spin-órbita e interação Zeeman, além da mistura de configurações já referidas.

Nos limitaremos então à análise das transições do pon

to de vista apenas da teoria de grupos; isto é, não tentaremos obter a forma de linha de absorção para os espectros de DCM segundo a equação (18) do Apêndice I. Ou seja, encontraremos as transições dipolares elétricas permitidas e os coeficientes de acoplamento das transições para estados, com polarização circular σ^+ e σ^-, da luz absorvida (para o grupo T_d).

Sem considerarmos ainda a interação spin-órbita, e dentro do esquema de níveis visto na Fig.Iv.3, as transições permitidas a partir do estudo fundamental ($^4A_2$) são: de

$$^4A_2 \xrightarrow{(iv)} {}^4T_1(^4F) \text{ , no infravermelho próximo e}$$

$$^4A_2 \xrightarrow{(v)} {}^4T_1(^4P) \text{ , para a região visível.}$$

Isto porque, o operador dipolar elétrico transforma-se como T_2 em T_d e utilizando-se a Tabela A 9, pode-se ver que $T_2 \times A_2$ contém T_1.

Quando consideramos a interação spin-órbita , a estrutura dos níveis é aquela já discutida no item anterior.

A fim de interpretarmos os espectros óticos de DCM, interessa-nos os elementos de matriz dos operadores dipolares elétricos $P_\pm = P_x \pm iP_y$ (com $\vec{P} = \sum_i e\vec{r}_i$) para luz com polarização circular σ^+ ou σ^-.

Como já dissemos, o operador dipolar elétrico transforma-se como T_2 em T_d; isso porque x,y e z são bases para T_2 em T_d e ξ, η e ζ (proporcionais a yz, xz e xy) são as correspondentes bases para T_2 em O^* (ver Tabela A16).

Uma vez que trabalhamos com o grupo O^*, e sendo O^* e T_d^* isomorfos, as componentes $P_\pm$ do operador dipolar elétrico se transformarão como:

$$T_2 \quad 1 = -\frac{i}{\sqrt{2}}(T_2\xi + iT_2\eta)$$

$$T_2 - 1 = \frac{i}{\sqrt{2}}(T_2\xi - iT_2\eta) \qquad \text{(IV.20)}$$

As transições (regras de seleção) a partir do quadrupleto (κ,λ,μ e ν) do estado fundamental U' para os estados exitados podem ser calculados usando-se o teorema de Wigner-Eckart:

$$\langle \Gamma^f M_f | T^\gamma_m | \Gamma^i M_i \rangle = \langle \Gamma^i \gamma M_i m | \Gamma^f M_f \rangle . \langle \Gamma^f || T^\gamma || \Gamma_i \rangle \qquad (IV.21)$$

coeficiente de acoplamento — elemento de matriz reduzido

onde: Γ^i e Γ^f são as representações dos estados inicial e final da transição; M_i e M_f individualiza as auto-funções dentro dos sub-espaços de Γ^i e Γ^f; T^γ é o operador irredutível representando a transição e T^γ_m é a sua componente ativa.

Para que a probabilidade de transição seja diferente de zero, é necessário que $\Gamma^\gamma \times \Gamma^i$ contenha Γ^f.

Na Fig.IV.6, mostramos os quadrados dos coeficientes de acoplamento das transições permitidas (para luz σ^+ ou σ^-) entre os níveis =3/2, λ=1/2, μ=1/2 e ν=-3/2 do estado fundamental U! e os vários níveis dos estados exitados.

Esses coeficientes, são obtidos diretamente da Tabela 20 (no Apêndice II) para as componentes do operador dipolar elétrico definidas em (IV.20).

Desta forma, as probabilidades de transição ficam conhecidas a menos de uma constante multiplicadora (elemento de matriz reduzidos).

IV.4 Resultados e Discussões

IV.4.1

Como já nos referimos no ítem (IV.2.1), nossas amostras de $KCl:Co^{++}$ (espessura ~4mm) apresentavam alta transparência (baixa densidade ótica).

Os espectros obtidos por nós a $77^{o}K$ e $8^{0}K$, na região visível, mostram (Fig.IV.1(b)) uma banda de absorção possuindo várias estruturas. Na mesma Fig.1(b) apresentamos o espectro ótico de absorção no infra-vermelho próximo e na região visível, a temperatura ambiente, obtidos pelo autor da referência (56) (T.Nasu) para o $KCl:Co^{++}$ em amostras contendo alta concentração de íons Co^{++}(56).

Na Fig.1(b), observa-se as duas principais bandas de absorção. Como já dissemos, a primeira se encontra no infra-vermelho próximo (i.v), a qual foi associada a transição $^4A_2 \longrightarrow {}^4T_1(^4P)$; e a mais intensa na região visível (v) $^4A_2 \longrightarrow {}^4T_1(^4F)$. Estas transições são mostradas no esquema de níveis da Fig.IV.3.

A transição $^4A_2 \longrightarrow {}^4T_2(^4F)$, é proibida por simetria.

A assinalação das transições permitidas foram feitas admitindo-se o íon Co^{++} em sítio com simetria T_d e utilizando-se as expressões que dão as energias das respectivas transições(56):

estados	energia
$^4A_2$	$-\frac{6}{5}\Delta - 15B$
$^4T_1(^4F)$	$\frac{1}{2}\left[(\frac{3}{5}\Delta - 15B)-(\Delta^2-18\Delta B+225B^2)^{1/2}\right]$
$^4T_1(^4P)$	$\frac{1}{2}\left[(\frac{3}{5}\Delta - 15B)+(\Delta^2-18\Delta B+225B^2)^{1/2}\right]$

(IV-22)

onde $\Delta = 10D_q$.

Os valores obtidos por T.Nasu para os parâmetros foram: $D_q=325$ e $B=734$.

Esses valores são compatíveis com aqueles correspondem-

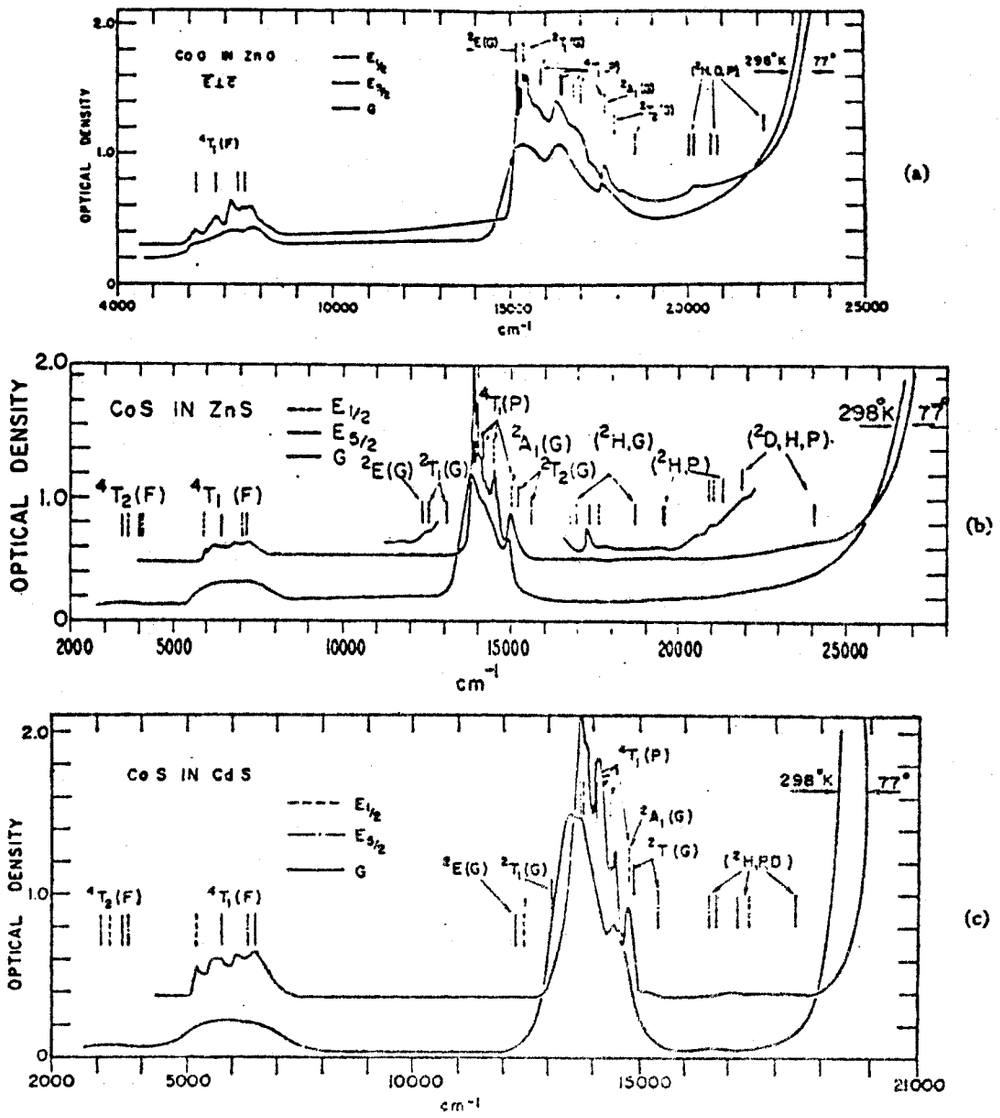
tes ao Co^{++} coordenados tetrahedricamente em outras matrizes cristalinas (Z_nO, Z_nS e C_dS)[48].

Além disso, verifica-se que tanto as intensidades observadas por nós (Fig.1(a), quanto aquelas observadas pelo autor da referência (56), praticamente não variam com a temperatura. As pequenas modificações observadas podem ser atribuídas ao alargamento das linhas com a temperatura. Esse fato concorda com a discussão feita no ítem IV-3.4 ; ou seja: as intensidades observadas devem depender quase exclusivamente das misturas de configurações com paridade opostas.

Devemos acrescentar que os espectros óticos de absorção, obtidos por nós e pelo autor da referência (56), são semelhantes àqueles do Co^{++} nas matrizes de wurtzitas (Z_nO, Z_nS, etc.) na referência (48) citada anteriormente.

A seguir, apresentamos uma tabela que nos permite comparar as transições observadas do Co^{++} em diferentes compostos.

Na quarta coluna, incluimos os picos por nós observados a partir do espectro de DCM.



Espectros de absorção do Co^{++} em cristais com estruturas do tipo das wurtzitas, medidos a $77^{o}K$ e $290^{o}K$. (a) Espectro axial de Z_nO:Co. (b) Z_nS:Co orientado com ||100|⊥ ao feixe de luz. (c) C_dS:Co orientado com ||100|⊥ ao feixe de luz.(48)

TABELA IV

Comparação das transições (em cm^{-1}) observadas para espectros óticos em compostos tetrahedricos

ZnO:Co	ZnS:Co	CdS:Co	KCl:Co		
16262	13881	13541	15122	5/2U'	$^4T_1(^4P)$
	13974	13618		E"	$^4T_1(^4P)$
	14118	13847	15605	3/2U'	$^4T_1(^4P)$
	14485	14142	15828	E'	$^4T_1(^4P)$
	604	601	706		
	Transições spin-proibidas				
15145	12377		14848	U' -	$^2E\ (^2G)$
	12437		146135	E' -	$^2T_1\ (^2G)$
	12488				
	13188	13045	14351	U' -	$^2T_1\ (^2G)$
	13761				
17679	15006	14485	16460	E' -	$^2A_1(^2G)$
18094	15345	14760		U' -	$^2T_2(^2G)$

Nela mostramos dois grupos de transições: no primeiro, as transições entre o nível fundamental U' para o conjunto de níveis provenientes de $^4T_1(^4P)$; e no segundo, tabelamos as transições spin proibidas a partir do nível fundamental U' para os vários níveis originários, principalmente do termo ^2G do íon livre.

Na última linha da primeira parte da tabela, os números indicam as diferenças de energia entre os picos correspondentes às transições $U'(^4A_2) \longrightarrow E'(^4T_1(^4P))$

$$U'(^4A_2) \longrightarrow E''+U'_{5/2}(^4T_1(^4P)$$

Essas diferenças de energia correspondem a 4λ para os sistemas $KCl:Co^{++}$ e $CaF_2:Co^{++}$ como veremos.

Os pequenos picos na região de $20.000cm^{-1}$, observados por T.Nasu, possivelmente poderiam advir das transições spin proibidas[56].

IV.4.2 Espectros de DCM em $KCl:Co^{++}$ e $CaF_2:Co^{++}$

Os espectros óticos de DCM do íon Co^{++} nas matrizes de KCl e CaF_2 foram obtidos para as temperaturas de He líquido e He líquido bombeado, no intervalo de 1.8^oK a 4.2^oK; e para campos magnéticos até 56KGs.

As figuras IV.4 e IV.5 mostram alguns desses resultados.

Dentro daquele intervalo de temperaturas e campos magnéticos, não se verificou uma mudança apreciável na forma dos espectros medidos (somente um pequeno aumento relativo da intensidade do DCM na região de baixa energia do espectro).

Essas experiências nos fêz acreditar (conforme o que foi discutido no item IV.3.3) que, o parâmetro que mede a separação em campo magnético nulo, 2D, entre os dois dobletos do estado fundamental, é tal que:

$$2D \gtrsim g\beta H \text{ para } H \sim 50KGs.$$

Os nossos resultados, como veremos, mostraram ser compatíveis com aqueles reportados por Allard[67] ($D \sim 5cm^{-1}$ e positivo); ou seja, que o dobleto de menor energia é o de spin S=1/2:

$$|U'\lambda\rangle = +|1/2\rangle$$
$$|U'\mu\rangle = -|1/2\rangle \qquad (IV.23)$$

A interpretação e assinalação dos principais picos observados nos espectros do DCM, tanto em $KCl:Co^{++}$ quanto em $CaF_2:Co^{++}$, foram feitas levando-se em conta apenas aquelas transições para luz σ^+ e σ^- oriundas do referido dobleto, e mostradas no esquema de níveis na Fig.IV.6.

Chamemos $S_{E'}$, $S_{U'3/2}$ e $S_{E''+U'5/2}$ o dicroismo $\Delta\kappa = k_+(\sigma^+)-k_-(\sigma^-)$ associado a cada grupo de transições a partir do dobleto fundamental λ,μ aos conjuntos de níveis Zeeman de E', $U'_{3/2}$ e $E''+U'_{5/2}$.

E ainda, P_μ e P_λ as populações daquele dobleto.

Lembrando-se que $P_\mu > P_\lambda$, e tendo em vista os resultados em IV.6, ter-se-á:

$$S_E \sim -\frac{1}{2} P_\mu + \frac{1}{2} P_\lambda = -\frac{1}{2}(P_\mu - P_\lambda)$$

$$S_{U'3/2} \sim -\frac{2}{5} P_\mu + \frac{8}{15} P_\lambda - \frac{8}{15} P_\lambda + \frac{2}{5} P_\lambda = +\frac{2}{15}(P_\mu - P_\lambda)$$

$$S_{E''} \sim +\frac{1}{6} P_\mu - \frac{1}{6} P_\lambda = +\frac{1}{6}(P_\mu - P_\lambda) \qquad \text{(IV.24)}$$

$$S_{U'5/2} \sim -\frac{1}{10} P_\mu + \frac{3}{10} P_\mu - \frac{3}{10} P_\lambda + \frac{1}{10} P_\lambda = +\frac{1}{5}(P_\mu - P_\lambda)$$

Os coeficientes de cada parcela acima, não refletem as reais intensidades do DCM conforme já se discutiu no item IV.3.4. No entanto, o que nos interessa no momento, são os <u>sinais</u> daquelas parcelas; uma vez que a espectroscopia do DCM permite-nos descriminá-las.

Na Fig.IV.4, aos picos de maior intensidade A_1 e B_1 ($KCl:Co^{++}$) bem como ao "ombro" <u>d</u> entre eles, associamos os três grupos de transições referidos anteriormente.

As mesmas assinalações faremos aos correspondentes picos A_2, <u>2</u> e B_2 para o Co^{++} em CaF_2.

Isto porque:

a) A separação em energia entre os picos A_1 e B_1 (em $KCl:Co^{++}$) corresponde à diferença de energia Δ entre as transições até os níveis E^+ e $E''+U'_{5/2}$ (ver Fig.IV.6); ou seja:

$$\Delta = \frac{5}{2}|\lambda| - \left(-\frac{3}{2}|\lambda|\right) = 4|\lambda|$$

O valor experimental para Δ é $\Delta \simeq 720 cm^{-1}$ dando para a constante de

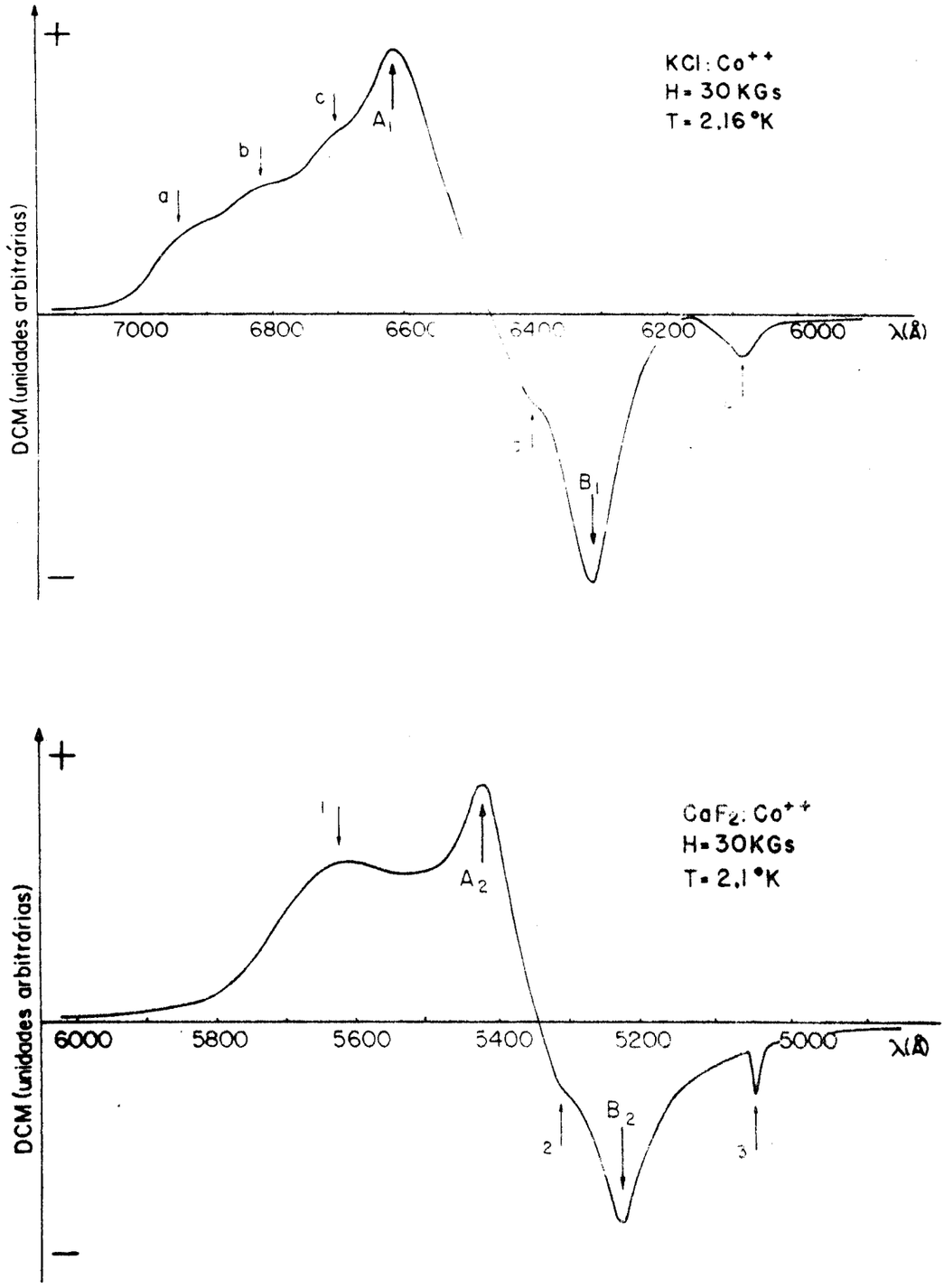


Fig.IV.4 Espectros de DCM para o Íon Co^{++} em matrizes de KCl e CaF_2 .

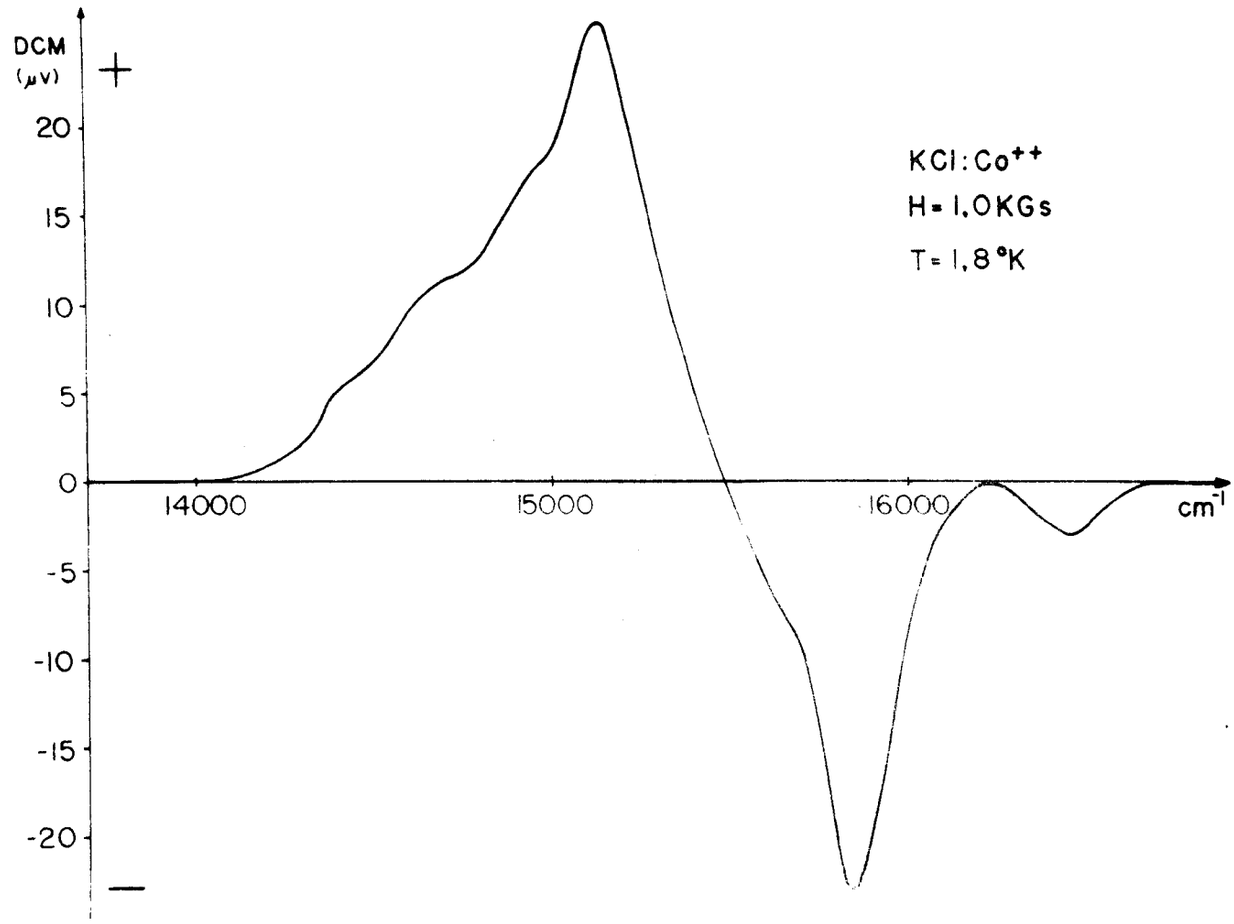


Fig.IV.5(a) DCM do Co^{++} em KCl para campo magnético de baixa intensidade.

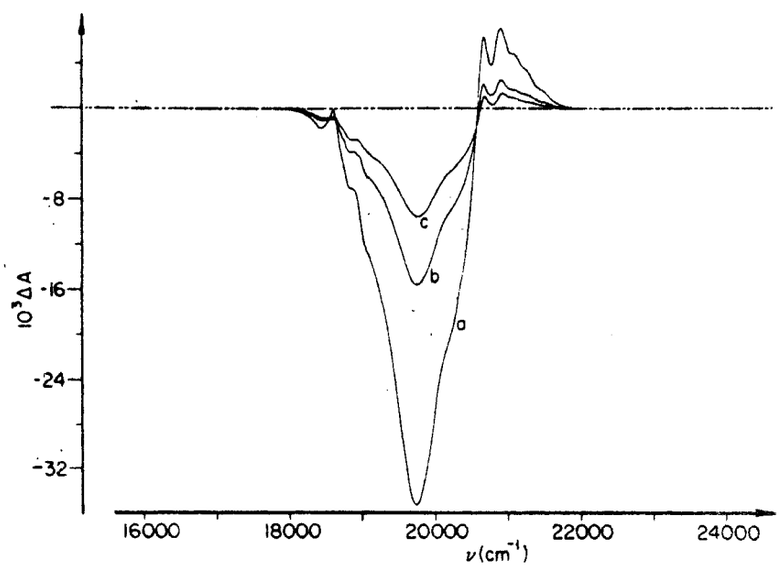


Fig.IV.5(b) Espectro de DCM da banda de 20.000cm^{-1} de $M_gO:Co^{++}$(60) para H=+10KGs . (a) 13°K, (b) 29°K, (c) 51°K.

interação spin-órbita: $|\lambda| \approx 180cm^{-1}$, ou seja, o mesmo valor reportado na literatura para a constante λ do íon livre ($\lambda = -180cm$).

A separação do "ombro" d, a partir do pico A_1 de mais alta energia, também concorda com a diferença δ de energia entre os níveis E' e $U'_{3/2}$. Ou seja:

$$\delta = \simeq \frac{5}{2} |\lambda| - |\lambda| = \frac{3}{2} |\lambda|$$

cujo valor experimental é aproximadamente $\delta \approx 260cm^{-1}$; resultado esse também concordante com o valor anterior para $|\lambda|$.

b) os sinais observados, negativos para a transição A_1 de mais alta energia e positivos para o pico d e B_1, estão de acordo com os resultados obtidos em (IV.24) onde consideramos o parâmetro D positivo como já havíamos discutido no item IV.3.3.

Se o sinal de D fosse negativo, (dupleto inferior +3/2 e -3/2) poderia se esperar para o sinal do DCM do pico de mais alta energia (A_1) o mesmo que o daquela de mais baixa energia (B_1).

As conclusões e resultados obtidos nos itens (a) e (b) são igualmente válidos para o íon Co^{++} em CaF_2. As posições observadas para os picos A_2,2 e B_2 foram aproximadamente: $19140cm^{-1}$, $18750cm^{-1}$ e $18420cm^{-1}$, respectivamente.

O corrimento observado da banda de absorção para maiores energias, neste caso, é devido ao fato de o campo cristalino cúbico ser mais intenso que no caso do $KCl:Co^{++}$.

c) O espectro do DCM observado pelo autor da referência[69] para $CoCl_4$, no qual o Co também é coordenado tetrahedricamente, e semelhante àqueles por nós obtidos. A Tabela V mostramos a seguir, as transições observadas nos espectros por nós observados e naquele da ref.(69).

d) Na Fig.IV.5(b), apresentamos o espectro ótico do DCM, obtido da ref.(60), para o íon Co^{++} em M_gO, onde o Co^{++} é coordenado por um octahedrico de cargas.

Neste caso, a característica principal do espectro de

TABELA V

	$CaF_2:Co^{(a)}$	$KCl:Co^{++(b)}$	$CoCl_4^{(b)}$
	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
$^4A_2 \rightarrow {}^2G$	19827	16460	16348
$^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(^4P)$	19139	15828	15828
	18868	15605	15739
	18433	15122	15478
$^4A_2 \rightarrow {}^2G$	17798	14848	14348
		14613	
		14351	

(a) Este trabalho
(b) Ref.(69)

DCM é uma banda larga e negativa, com algumas estruturas que ocorrem na mesma posição da banda de absorção mais intensa, a qual é assinalada a transição $^4_aT_{1g} \rightarrow {}^4_bT_{1g}$.

Devemos acrescentar que o autor da referência (61) obteve também resultados similares para o Co^{++} em M_gO, C_aO e L_iF onde o Co^{++} está sujeito a um campo cristalino com a mesma simetria anterior (O_h).

Os espectros de DCM obtidos nas referências acima citadas, para as quais o Co^{++} está sujeito a uma condenação octahedrica, mostram aspectos e estruturas diferentes daqueles obtidos por nós em KCl e CaF_2.

IV.4.3 Outras medidas de DCM em $KCl:Co^{++}$ e $CaF_2:Co^{++}$

1) Em outras experiências feitas, observamos a variação do DCM com H e T tanto em $KCl:Co^{++}$, quanto em $CaF_2:Co^{++}$. Na Fig.IV.8, mostramos a variação do DCM com o campo magnético H.

À temperatura de T 4.2°K, observa-se inicialmente uma dependência linear com H, tanto em $KCl:Co^{++}$ (pico de 6610Å), quan

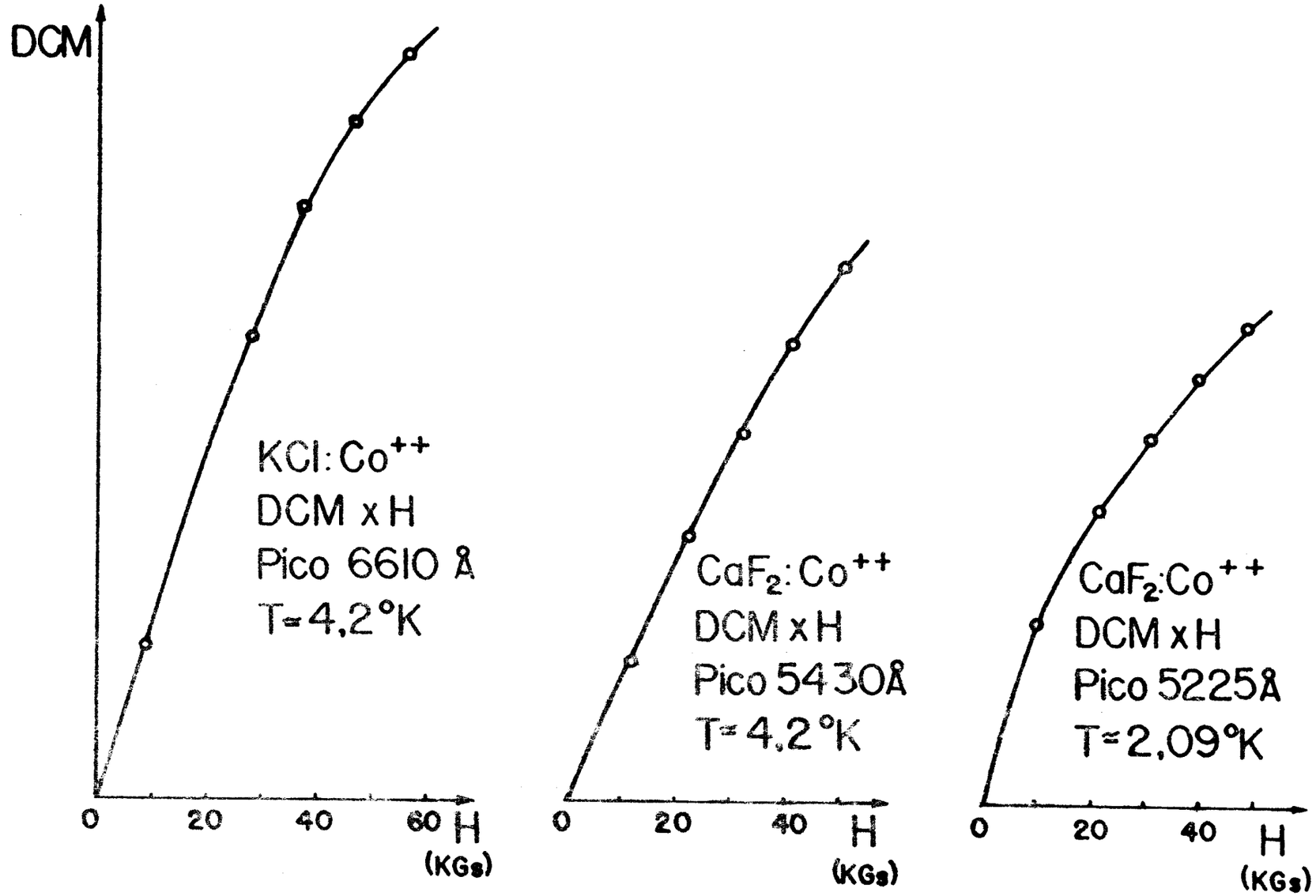

DCM
KCl:Co++
DCM x H
Pico 6610 Å
T=4,2°K
0
20
40
60
H
(KGs)
CaF2:Co++
DCM x H
Pico 5430Å
T=4,2°K
0
20
40
H
(KGs)
CaF2:Co++
DCM x H
Pico 5225Å
T=2,09°K
0
20
40
H
(KGs)

Fig.IV.8

to em $CaF_2:Co^{++}$ (pico de 5430Å). Apenas para altos valores de H, observa-se um pequeno afastamento da linearidade; isto porque, não valendo a aproximação DCM~$g\beta H/2kT$, a expressão que o mesmo deverá seguir seria: DCM~tgh $g\beta H/2kT$. (Estamos admitindo, que a temperaturas de He a contribuição para o DCM será essencialmente "paramagnética").

A dependência com H para o pico de 5230Å do $CaF_2:Co^{++}$ sendo feita a temperatura mais baixa, mostrou uma "saturação" em campos mais baixos, como era de se esperar.

2) Verificamos igualmente que o DCM cresce com 1/T como era de se esperar devido a sua origem paramagnética.

No entanto, a análise quantitativa dos resultados experimentais não foi possível, devido a superposição dos vários picos e a variação da largura dos mesmos com a temperatura.

3) Tentamos medir o tempo de relaxação spin-rede utilizando o sistema e o método experimentais descritos em III-5(a). O fato de não termos conseguido medir T_1, significa que o mesmo é menor que o menor tempo que o nosso sistema permitia medir; ou seja, T_1<0,5seg. Por razões teóricas, para este tipo de centros poderíamos esperar processos Orbach que conduzem a tempos de relaxação do tipo:

$$T_1^{-1} \sim [\exp(\Delta/kT)-1]$$

Isto porque, próximo do dobleto fundamental |+1/2> e |-1/2>, encontra-se outro dobleto |+3/2>, |-3/2>, separados a campo zero por 2D. (2D~10cm^{-1}).

4) Os outros picos que aparecem nos espectros de DCM como já assinalamos na tabelaIV, podem ser atribuidos a transições para os sub-níveis provenientes do termo ^2G.

5) Tendo em vista os fatos anteriormente discutidos po

demos esperar um espectro de EPR correspondente a um valor para o fator g, da ordem de 2,4.

Como resultado de nossas tentativas para obtermos esse espectro somente conseguimos, observar um único sinal com g na região esperada.

No entanto, por sér aquele extremamente fraco, e não observando-se nenhuma estrutura, não podemos ser conclusivos em atribuí-lo ao Co^{++}.

Ao se tentar aumentar a concentração de íons Co^{++}, no KCl dá-se lugar a formação de precipitados dentro da matriz cristalina; não se conseguindo observar um sinal de EPR adequado.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentamos os detalhes da construção de um espectrômetro ótico para medidas de Dicroismo Circular Magnético e mostramos as vantagens desse método para o estudo de dois problemas diferentes.

Em primeiro lugar estudamos a dependência de T_1, com o campo magnético e com a temperatura, dos tempos de relaxação spin-rede de centros F em halogenetos alcalinos.

Esse método experimental mostra ser o mais adequado para medidas de T_1 em centros F, porque:

a) Sendo um método de grande sensibilidade, permite o estudo de T_1 para amostra com baixa concentração de centros F. Assim, o problema da formação de conglomerados de centros é minimizado;

b) Sendo um método não ressonante faz-se desnecessário o uso de microondas permitindo medir-se continuamente a dependência de T_1 com H dentro de um grande intervalo;

c) No caso de linhas inhomogeneamente alargadas, o DCM "vê" toda a magnetização do estado fundamental;

d) Com esse método, é possível medir-se a relaxação permitindo-se uma magnetização inicial maior ou menor a magnetização de equilíbrio. Quando se utiliza o bombeio ótico, pode-se inclusive partir-se de uma magnetização inicial oposta àquela de equilíbrio.

Com esse método, obtivemos a dependência de T_1^{-1} com o campo magnético, a temperatura de 1.8°K, e comprovamos que o modelo da referência (19) explica o comportamento de T_1 para sais com diferentes alcalis e estruturas diferentes.

Também medimos a dependência com a temperatura de T_1^{-1} para centros F em KBr até 15°K. Verificou-se uma concordância razoável com o modelo da referência (21).

O segundo problema ao qual aplicamos o método do DCM foi

o estudo do íon Co^{++} em KCl, onde a simetria do sítio ocupado por ele é discutida; e em CaF_2 onde a coordenação cúbica do Co^{++} já foi previamente determinada.

Para essas amostras, obtivemos espectros de DCM em diferentes campos magnéticos, até 56KGs; e para o intervalo de temperaturas desde $1,8^oK$ até $4,2^oK$.

Da interpretação desse espectro concluimos que:

a) Os nossos resultados estão de acordo com a hipótese de o Co^{++} ocupar uma posição intersticial na rede de KCl;

b) Para os dois sais estudados, o estado fundamental é um singleto orbital e o acoplamento Russell-Saunders é uma boa aproximação;

c) Como a espectroscopia de DCM permite a discriminação dos sinais da polarização circular nas transições observadas, pode-se assinalar as transições mais intensas na região visível do espectro.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A) SUGESTÕES RELATIVAS A TEMPOS DE RELAXAÇÃO SPIN-REDE

1) Estudo de tempos de relaxação spin-rede em outros centros de cor paramagnéticos;

2) Estender o estudo teórico e experimental da relaxação spin-rede para a região de campos magnéticos baixos ($H<<1000Gs$);

3) Aperfeiçoar o sistema experimental para medidas de pequenos tempos de relaxação ($T_1<1/2seg.$) e estudar o comportamento de T_1 em campos magnéticos altos ($H>20KGs$);

4) Modificação do sistema experimental para fazê-lo operacional na região do infravermelho próximo e ultravioleta.

B) SUGESTÕES RELATIVAS AO ESTUDO DO ÍON Co^{++}

1) Estudo do DCM para a banda de absorção no infravermelho próximo;

2) Detecção ótica da ressonância paramagnética eletrônica para melhor estudar-se o estado fundamental do íon Co^{++} em KCl;

3) Medir-se os tempos de relaxação spin-rede, para se verificar a existência de processos tipo Orbach, e determinar-se o parâmetro de separação a campo zero, D.

C) OUTRAS APLICAÇÕES DO MÉTODO

1) Estudo da polarização circular induzida pelo campo magnético, na fluorescência do $KCl:S_m^{++}$;

2) Estudo da difusão da magnetização eletrônica de centros F em halogenetos alcalinos.

REFERÊNCIAS

(1) Margerie,J., Tese, Faculté des Sciences de L'Université de Paris, (1965).

(2) S.Geshwind, Electron Paramagnetic Resonance (Plenum Press , 1972.

(3) Karlov,N.V.; Margerie,J. et Merle-D'Aubigné,Y., Le Journal de Physique, Tome 24, Octobre 1963, page 717.

(4) Henry,C.H.; Stephen E. Schnatterly, and Charles P.Slichter , Phys.Rev.137, 2A, 1965.

(5) Margerie,J., Zeeman Continental Conference, Amsterdam, Physica, 33, 238 (1967).

(6) Margerie,J., Ann.Phys.5, 15 (1970).

(7) Annie Roussel, Tese, Faculté des Sciences de L'Université de Grenouble (1970).

(8) Panepucci,H. and Mollenauer,L.F., Phys.Rev., 178, 589 (1969).

(9) Mort,Luty and Brawn, Phys.Rev.137, A566 (1965).

(10) Romestain,R. et Margerie,J., C.R.Acad.Sc.Paris, 258, 2525(1964).

(11) Margerie,J. et Romestain,R., C.R.Acad.Sc.Paris, 258, 4490(1964).

(12) Magnetic Circular Anisotropy in Crystals, Starostin, N.V., and Feofilov, P.P., Usp.Fiz.Nauk 97, 621 (1969).

(13) Baldacchini,G. and Mollenauer,L.F., Applied Optics ( ).

(14) Jasperson,S.N. and Schnaterly,S.E., The Review of Scientific Instruments, 40, 6 (1969).

(15) Schulman,J.H. and Compton,D.W., Color Centers in Solids , Pergamon Press, MacMillan, N.Y. (1962).

(16) Markham,J.J., F Centers in Alkali Halides, Solid State Physics, Supplement 8, Academic Press, N.Y.,London (1966).

(17) Fowler,W.B., Physics of Color Centers, Academic Press, N.Y., London (1968).

(18) Pick,H., Optical Properties of Solids, pág.653, North Holland Publ.Co., (1972).

(19) Panepucci,H., Tese, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas , Rio de Janeiro (1971).

(20) Feldman,D.W., Warren,R.W. and Castle,J.G., Phys.Rev.A, 135 , 470 (1964).

(21) Terrile,M.C., Panepucci,H., Carvalho,R.A., Phys.Rev.B, 15 de dezembro 1976.

(22) Carvalho,R.A., Terrile,M.C., Panepucci,H.C., Phys.Rev.B, 15 de dezembro 1976.

(23) Margerie,J., C.R.Acd.Sc.Paris, 258, 2525 (1964).

(24) Mollenauer,L.F. and Pan,S., Phys-Rev.B., 6, 772 (1972).

(25) Abragam,A. and Bleaney,B., Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press-Oxford (1970), pág.560.

(26) Manekov,A.A. and Orbach,R., Spin-Lattice Relaxation in Ionic Solids, Harper and Row (1966).

(27) Zimmerman,J.E. and Hoare,F.E., Phys.Chem.Solids 17, 52 (1960).

(28) Ver ref.(21).

(29) Robert,R., Tese, Instituto de Física e Química de São Carlos , USP, São Carlos, SP (1974).

(30) Gourary,B.S., and Adrian,F.J., Solid State Physics 10, Academic Press (1960).

(31) Gourary,B.S., and Adrian, F.J., Phys.Rev., 105, 1180 (1957).

(32) Seidel,H., Z.Für Physik, 165, 218 (1961).

(33) Hughes,F. and Allard,J.G., Phys.Rev. 125, 173 (1962).

(34) Lewis,J.T., Lehoessy, A. and Briscol, C.V., Phys.Rev.,161, 877, (1967).

(35) Slage,D.D. and McKintry,H.M., J.Appl.Phys., 38, 451 (1967).

(36) Vallin,J., Bekman,O. and Slamer,K., J.Appl.Phys., 35, 1222, (1964).

(37) Kip, A.F., Kittel,C., Levi,R.A. and Portis,A.M., Phys.Rev., 91, 1066 (1953).

(38) Holton,W.C. and Blum,H., Phys.Rev., 125, 89 (1962).

(39) Panepucci,H., Terrile,M.C., a ser publicado.

(40) Starostin,N.V., Feofilov,P.P., Soviet Phys.Uspekhi, 12, 252, (1969).

(41) Brown,F.C. and Laramore,G., Applied Optics 6, 669 (1967).

(42) Shen,Y.R., Phys.Rev., 133, A511 (1964).

(43) Buckingham,A.D. and Stephens, P.J., Ann.Rev.Phys.Chem., 17, 399 (1966).

(44) Davidov,A.S., Quantum Mechanics, N.Press (1966).

(45) Condon,E.U., and Shortley, G.H., The Theory of Atomic Spectra, Cap.VI, pg 158.

(46) Schläfer, G., Basic Principles of Ligand Field Theory, pg.222.

(47) Ferguson,J., The J.Chem.Phys., 39, 116 (1963).

(48) Weakliem,H.A., The J.Chem.Phys., 36, 2117 (1961).

(49) Pappalardo,R.; Wood,D.L.; and Linares,R.C.; The Journal of Chemical Physics 35, 2041 (1961).

(50) Cotton,F.A., Goodgame, D.M.L., and Goodgame, M., J.Am.Chem. Soc.

(51) Washimiaya,S., J.Phys.Soc.Japan, 18, 1719 (1963).

(52) Marian,E.H., J.Phys.Soc.Japan 19, 760 (1964).

(53) Bohun,A., and Trutia,A., Phys.Stat.Sol., 9, 131 (1965).

(54) Musa,M., Phys.Stat.Sol., 16, 771 (1966).

(55) Reynolds,M.L.; Hayston,W.E. and Garlick,G.F.J., Phys.Stat.Sol. 30, 97 (1968).

(56) Nasu,T., Phys.Stat.Sol. 70, 97 (1975).

(57) Souza,M.F. de, Comunicação Pessoal.

(58) Stahl-Brada,R. and Low,W., Phys.Rev. 113, 775 (1959).

(59) Shwotzer,G. and Ulrici,W., Phys.Stat.Sol (b), 64, K115 (1974).

(60) Mann,A.J. and Stephens, P.J., Phys.Rev.B 863 (1974).

(61) Douglas,I.N., Phys.Stat.Sol.73, 641 (1976).

(62) Durand,J.E.R., Tese de Doutorado, IFQSC/USP (1975)

(63) Ballhansen,C.J., Ligand Field Theory, McGraw-Hill, pg.29.

(64) Hutchings,M.T., Solid State Phys., 16, pg.227 (1964).

(65) Tinkham, Group Theory and Quantum Mechanics, pg.75.

(66) Abragham A., and Bliney,B., Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, pg.560.

(67) Allard,N., Compt.Rend.252, 3970 (1961).

(68) Griffith, The Theory of Transition Metal Ions, Cambridge at the University Press (1971).

(69) Denning,R.G., J.Chem.Phys., 45, 1307 (1966).

APÊNDICE I

I.1

Em geral, a resposta de um meio dielétrico e cristalino a um campo elétrico $\vec{E}(\omega,t)$ é dada pelo vetor polarização $\vec{P}$. Muitas vezes é conveniente incorporá-la ao vetor deslocamento elétrico $\vec{D}(\omega)=\vec{E}(\omega)+4\pi\vec{P}(\omega)$, o qual está relacionado com $\vec{E}(\omega)$ através do tensor da susceptibilidade elétrica complexa $\tilde{\chi}(\omega)=\tilde{\chi}'(\omega)-i\tilde{\chi}''(\omega)$:

$$\vec{D}(\omega) = (+4\pi\tilde{\chi}).\vec{E},$$

ou através do tensor da constante dielétrica complexa:

$$\vec{D}(\omega)= \tilde{\varepsilon}(\omega).\vec{E}(\omega).$$

Deste modo, o comportamento de uma onda eletromagnética (luz) propagando-se em um meio cristalino poderá ser descrito por meio de um dos dois tensores: $\tilde{\chi}(\omega)$ ou $\tilde{\varepsilon}(\omega)$.

Em cristais anisotrópicos, e para uma direção arbitrária do vetor de onda $\vec{K}$, um dado estado de polarização da luz, $\hat{e}_n$, irá se modificando à medida que esta se propague. Em geral isso se deverá do fato de $\hat{e}_n$ não ser um auto-estado de polarização, isto é, a onda luminosa com polarização $\hat{e}_n$ poderá ser decomposta em termos de dois auto-estados de polarização ortogonais $\hat{e}_1$ e $\hat{e}_2$, possuindo cada componente vetores de onda $\vec{K}_1$ e $\vec{K}_2$ diferentes, ou seja, índices de refração complexo $\hat{n}_1=n_1-i\kappa_1$ e $\hat{n}_2=n_2-i\kappa_2$ também diferentes. Deste modo à medida que a onda de luz se propaga através do cristal seu coeficiente de absorção α_n também poderá seguir variando.

Exceções ocorrem quando a direção de propagação coincida com um dos eixos óticos do cristal (exceção feita ao quartzo) para o qual os auto-estados de polarização da luz são degenerados, isto é, possuem o mesmo índice de refração $\hat{n}$.

Por essas razões, as experiências magneto-óticas têm sido conduzidas inicialmente em cristais cúbicos para os quais não a-

parecem as complicações devidas à anisotropia intrínseca da matriz cristalina.

Se o cristal é cúbico, e as impurezas não estão alinhadas, ele será isotrópico com relação a propagação da luz, isto é, o tensor $\varepsilon_{ij}(\omega)$ reduz-se a uma única constante $\varepsilon(\omega)$.

A aplicação de um campo magnético $\vec{H}_0$ segundo a direção (100) do mesmo cristal, abaixa a simetria do sistema de O_h para C_{4v}, e novamente a resposta do meio, à propagação da luz, será descrita pelo tensor $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ (40),(41):

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ -\varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \qquad (1)$$

onde $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{xy}^{(1)} - i\,\varepsilon_{xy}^{(2)}$ e os superescritos indicam as partes real e imaginária, respectivamente.

A forma de $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ permanece a mesma para uma orientação arbitrária de $\vec{H}_0$, desde que apenas efeitos lineares em $\vec{H}_0$ sejam levados em conta (41).

Consideremos agora uma onda eletromagnética com frequência ω, linearmente polarizada, propagando-se ao longo do eixo z do cristal cúbico, quando $H_1=0$.

Ela poderá ser descrita como a superposição de dois estados circulares degenerados σ^+ e σ^- com iguais amplitudes:

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}_+(\vec{r},t)+E_-(\vec{r},t) \quad \text{com}$$

$$\vec{E}_+(\vec{r},t)=E_0(\omega)(\hat{x}+i\hat{y})e^{i(\omega t-\vec{K}_+.\vec{r})} \quad \text{e}$$

$$\vec{E}_-(\vec{r},t)=E_0(\omega)(\hat{x}-i\hat{y})e^{i(\omega t-\vec{K}_-.r)} \qquad (2)$$

onde $\quad |K_\pm| = \omega/C\,|n_\pm - i\kappa_\pm| \quad$ e $\quad \hat{n}_\pm = n_\pm - i\kappa_\pm$

é o índice de refração complexo do cristal.

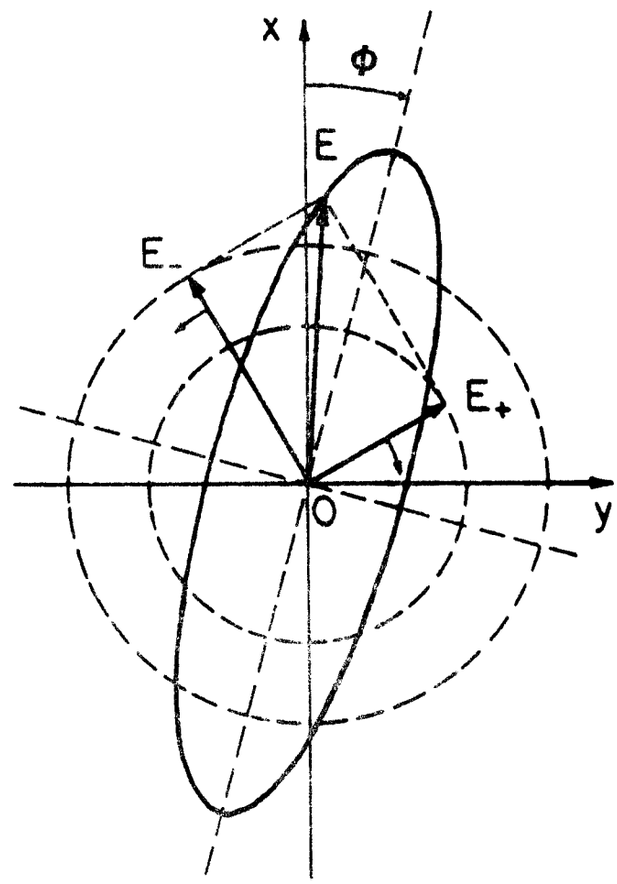
O sinal + e - referem-se aos estados de polarização σ^+ ou σ^-, respectivamente.

Naquela condição ($H_0=0$), o estado de polarização da luz (linear) não sofrerá alteração alguma.

Na presença de um campo magnético $\vec{H}=H_0\hat{z}$ com $H_0\neq 0$, as duas componentes circulares propagar-se-ão com diferentes velocidades de fase ($n_+\neq n_-$), bem como serão absorvidas diferentemente ($k_+\neq k_-$).

Como resultado, a luz linear incidente no cristal, propagando-se paralelamente a $\vec{H}_0$, terá o seu estado de polarização modificado para elítico como mostra a figura.

Passagem da luz polarizada através de um meio oticamente ativo. A luz linearmente polarizada é transformada em eliticamente polarizada. O ângulo de rotação Φ do eixo maior da elipse é determinado pela diferença de fase das componentes E_+ e E_-; a elipticidade Θ é determinada pela diferença entre as intensidades dessas componentes.



Após a luz incidente ter percorrido o cristal de espessura z, as intensidades $I^{\pm}$ para cada componente $\vec{E}_{\pm}(\omega)$ serão dadas por

$$I^{\pm}(\omega) \sim \vec{E}_{\pm}(\omega,z)\vec{E}_{\pm}(\omega,z)^{*} \quad \text{ou seja:}$$

$$I_t^{\pm} = I_0^{\pm}\, e^{-(2\omega/ck_{\pm})z}$$

onde $\alpha_{\pm}(\omega) = 2\ \omega/c\ k_{\pm}(\omega)$ (3)

é o coeficiente de absorção do cristal.

Nas medidas polarimétricas mede-se: ou a birrefringência circular, ou seja, o ângulo de rotação Φ do eixo maior da elipse relativamente ao plano de polarização da luz incidente (Rotação de Faraday); ou o grau de elipticidade Θ, ângulo cuja tangente é a razão entre os eixos menor e maior da elipse (Dicroismo Circular Magnético).

Se Φ e Θ são medidos em radianos por unidade de espessura do cristal, suas expressões serão:

$$\Phi(\omega) = \frac{\omega}{2c}\,(n_+(\omega)-n_-(\omega))$$

$$\Theta(\omega) = \frac{\omega}{2c}(k_+(\omega)-k_-(\omega)) = \frac{1}{4}(\alpha_+(\omega)-\alpha_-(\omega)) \qquad (4)$$

A relação entre as componentes do tensor $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ e as grandezas anteriores, podem ser obtidas da seguinte forma:

As equações (1) e (2), quando levadas na equação de onda para meios não magnéticos,

$$\nabla^2\vec{E} = \frac{1}{c}\,\frac{\partial^2\vec{D}}{\partial t^2} \qquad (5)$$

dão os seguintes resultados:

$$\vec{K}_+^2\ E_0(\hat{x}+i\hat{y})e^{i(\omega t-\vec{K}_+.\vec{r})} = \frac{\omega^2}{c^2}\,\tilde{\varepsilon}.E_0(\hat{x}+i\hat{y})e^{i(\omega t-\vec{K}_+.\vec{r})}$$

$$\vec{K}_-^2\ E_0(\hat{x}-i\hat{y})e^{i(\omega t-\vec{K}_-.\vec{r})} = \frac{\omega^2}{c^2}\,\tilde{\varepsilon}.\ E_0(\hat{x}-i\hat{y})e^{i(\omega t-\vec{K}_-.\vec{r})} \qquad (6)$$

Com $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ dados por (1), tem-se:

$$\vec{K}_+^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\,(\varepsilon_{xx}+\varepsilon_{xy})$$

$$\vec{K}_-^2 = \frac{\omega^2}{c^2}(\varepsilon_{xx} - i\varepsilon_{xy}) \tag{7}$$

como

$$|\vec{K}_\pm|^2 = \frac{\omega\omega}{c}(n_\pm - i\kappa_\pm)$$ as equações (6) ficam:

$$\frac{\omega^2}{c^2}\{(n_+^2 - k_+^2) - i2n_+k_+\} = \frac{\omega^2}{c^2}(\varepsilon_{xx} + i\varepsilon_{xy})$$

$$\frac{\omega^2}{c^2}\{(n_-^2 - k_-^2) - i2n_-k_-\} = \frac{\omega^2}{c^2}(\varepsilon_{xx} - i\varepsilon_{xy}) \tag{8}$$

ou seja:

$$(n_+^2 - n_-^2) - (k_+^2 - k_-^2) = 2\varepsilon_{xy}^{(2)} \quad \text{e}$$

$$n_+k_+ - n_-k_- = -\varepsilon_{xy}^{(1)} \tag{9}$$

Neste ponto, introduziremos duas aproximações válidas para soluções diluidas de centros paramagnéticos em matrizes não magnéticas:

$$n_+ \sim n_- \simeq n_o \quad \text{e}$$

$$n_+^2 - n_-^2 \simeq 2n_o(n_+ - n_-) >> k_+^2 - k_-^2 \tag{10}$$

Com essas aproximações e usando-se (4) e (9), as equações (4) ficam:

$$\Phi = \frac{\omega}{2cn_o}\varepsilon_{xy}^{(2)}$$

$$\Theta = -\frac{\omega}{2cn_o}\varepsilon_{xy}^{(1)} \tag{11}$$

Para as relações de dispersão ligando Φ e Θ são usadas as conhecidas relações de Kramers e Kronig as quais relacionam as partes real e imaginária do tensor da constante dielétrica[40]:

$$\Phi(\omega) = -\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \omega^2\,\Theta(\omega')\,|(\omega^2-\omega'^2)\omega'|^{-1}\,d\omega'$$

$$\Theta(\omega) = -\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \omega\,\Phi(\omega')\,|\omega^2-\omega'^2|^{-1}\,d\omega' \qquad (12)$$

I.2 Análise Microscópica

A análise mais consistente da dispersão do DCM e da rotação de Faraday em bandas de absorção, é feita do ponto de vista microscópico, calculando-se Φ e Θ de "primeiros princípios"; ou seja, calculando-se as polarizabilidades (susceptibilidades) dos centros individuais oticamente ativos na presença de um campo magnético externo.

Com as expressões teóricas, propostas pelos autores das referências (42) e (43), para $\phi(\omega)$ e $\Theta(\omega)$, em bandas de absorção, foi possível explicarem-se um grande número de experiências em configurações nas quais $\vec{K}||\vec{H}$.

Suplementando-se as equações de Maxwell pela relação material relacionando $\vec{E}$ e $\vec{D}$ na forma

$$\vec{D} = \vec{E}+4\pi\Sigma N_a\vec{m}^a \qquad (13)$$

onde $\vec{m}$ é o momento dipolar elétrico induzido pelo campo eletromagnético, e N_a é o número de centros oticamente ativos no estado $|a\rangle$.

Para meios sem atividade ótica natural, tem-se

$$m_\nu = \sum_\mu \alpha_{\nu\mu} E_\mu \qquad \nu,\mu = x,y,z \qquad (14)$$

onde $\alpha_{\mu\nu}$ é o tensor de polarizabilidade elétrica o qual é uma fun-

ção do campo magnético estático $\vec{H}_0$ e cuja forma matricial é similar a da matriz em (1).

Resolvendo-se simultaneamente (1),(2),(5),(13) e (14) teremos:

$$\phi = -\frac{i\pi\omega(n_0^2+2)^2}{9n_0c} \sum_a N_a(\alpha_{xy}^a - \alpha_{yx}^a) \qquad (16)$$

onde ϕ é o ângulo complexo de rotação:

$$\phi = \Phi - i\Theta \qquad (17)$$

Em (16) tomou-se em conta a diferença entre o campo externo e o campo que age nos centros no meio material (campo local). Admitiu-se um campo de Lorentz efetivo , o que deu lugar ao fator $(n_0^2+2)^2/9n_0$ onde n_0 é o índice médio de refração.

A polarizabilidade $\alpha_{\nu\mu}$ pode ser calculada quanticamente[44], e o resultado para o ângulo complexo de rotação, numa região de um grupo de transições a→b (com as aproximações anteriores) será:

$$\phi = -\frac{\pi e^2(n_0^2+2)^2}{2mC.9n_0} \sum_{b,a} \hat{X}(\omega,\omega_{ba}) \frac{\omega^2}{\omega_{ba}^2} (f_{ba}^+ - f_{ba}^-) \qquad (18)$$

onde:

$\hat{X}(\omega,\omega_{ba})$ é uma função complexa que descreve a forma da dispersão e absorção na vizinhança de uma ressonância individual $\omega_{ba}' = (E_b - E_a)/\hbar$

$$X(\omega,\omega_{ba}) = g(\omega,\omega_{ba}) - if(\omega,\omega_{ba})$$

Os $f_{ba}^{\pm} = 2m\omega_{ba}/\hbar e^2 |\langle s|\vec{m}_{\pm}|b\rangle|^2 N_a$ são os "oscillator strengths" para as duas componentes de luz circularmente polarizadas.

$\vec{m}_{\pm} = \vec{m}_x \pm i\vec{m}_y$ com $\vec{m} = \sum_i e\vec{r}_i$ são os operadores (momentos de

dipolo elétrico) correspondentes a aquelas transições.

Os fatores N_a, $\bar{X}$ e as amplitudes de probabilidades das transições em (18), são funções do campo magnético $\vec{H}_o$:

1) N_a, através do fator de Boltzmann, o qual determina as populações relativas do estado fundamental $|a>$.

2) $\bar{X}$ através de ω_{ba}.

3) E as probabilidades de transição, através das funções de onda dos estados $|a>$ e $|b>$, perturbadas pelo campo $\vec{H}_o$. A primeira das três contribuições, citadas acima, ao DCM é o chamado efeito "paramagnético".

As outras duas origens do DCM são independentes da temperatura e são costumeiramente referidas na literatura como "efeito diamagnético".

APÊNDICE II

ION LIVRE

II.1

Um sistema atômico com carga +Ze e N elétrons (massa m, e carga -e) é descrito pela equação de Schrödinger(*)

$$\left[-\frac{h^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\Delta_i - \sum_{i=1}^{N}\frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}}\right]\Psi = E\Psi \qquad (1)$$

onde:

Δ_i é o Laplaciano que opera nas coordenadas espaciais $(r_i\theta_i\phi_i)$ do i-ésimo elétron.

$-Ze^2/r_i$ é a energia Coulombiana de interação entre o núcleo atômico e o i-ésimo elétron.

e^2/r_{ij} é a energia de interação entre o i-ésimo e o j-ésimo elétron.

Ψ é a função de onda de N elétrons:

$$\Psi=\Psi\ (\vec{r}_1,\sigma_1;\vec{r}_2,\sigma_2;\ldots\ \vec{r}_N\sigma_N)\ .$$

E é a energia total dos N elétrons.

A equação de Schrödinger (1) não pode ser resolvida exatamente para N>1. A energia E e as funções de onda Ψ são obtidas por métodos aproximados.

Normalmente, a chamada aproximação de campo central juntamente com um cálculo de perturbações é utilizado para a solução da equação (1). Este procedimento, é conhecido como a "Teoria de Slater para átomos e íons[45].

(*) Despreza-se efeitos relativísticos e do spin eletrônico.

II.2 Aproximação do Campo central

Soma-se ao hamiltoniano $+\sum_{i=1}^{N} eV(r_i) - \sum_{i=1}^{N} eV(r_i)$

$$H = -\frac{h^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\Delta_i - \sum\frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2}\sum_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N} eV(r_i) -$$

$$- \sum_{i=1}^{N} eV(r_i) \qquad (2)$$

H é subsequentemente dividido em duas partes H_o e H_1

$$H = H_o + H_1 \qquad (3)$$

Com

$$H_o = -\frac{h^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\Delta_i - \sum_{i=1}^{N} eV(r_i) \qquad (4)$$

e

$$H_1 = -\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{Ze^2}{r_i} - eV(r_i)\right] + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} \qquad (5)$$

Se a função V(r) é escolhida de modo que H_1 seja menor possível, e se $H_1 << H_o$, então H_1 poderá ser tratado como uma perturbação sobre o sistema não perturbado descrito pela equação de Schrödinger

$$H_o\Psi_o = E\Psi_o \qquad (6)$$

$\sum_{i=1}^{N} V(r_i)$ é o chamado potencial de blindagem.

A equação (6) pode ser resolvida com o produto de funções de onda a um elétron $\psi^{(i)}(\vec{r}_i\sigma_i)$. Ou seja:

$$\Psi_0(\vec{r}_1,\sigma_1;..\vec{r}_N,\sigma_N)=\psi(\vec{r}_1,\sigma_1).\psi^{(2)}(\vec{r}_2,\sigma_2)..\psi^{N}(\vec{r}_N,\sigma_N) \tag{7}$$

é uma auto-função com energia

$$E = \varepsilon^{(1)}+\varepsilon^{(2)}+...+\varepsilon^{(N)} \tag{8}$$

Os $\psi^{(i)}(\vec{r}_i,\sigma_i)$ e $\varepsilon^{(i)}$ são as auto-funções e auto-valores da equação a um elétron:

$$\left|-\frac{h^2}{2m}\Delta - eV(r)\right|\psi(\vec{r},\sigma)=\varepsilon\psi(\vec{r},\sigma) \tag{9}$$

No entanto, para que o princípio de Pauli seja satisfeito, a solução Ψ_0 deverá ser "substituida" por uma especial combinação linear normalizada, de funções (obtidas permutando-se as coordenadas dos elétrons em Ψ_0) da forma:

$$\Phi=\frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_P(-1)^P P\Psi_0 \tag{10}$$

a fim de que as funções de onda de (6) possuam sentido físico.

A função Φ definida em (10) pode ser posta em forma determinantal (determinante de Slater):

$$\Phi=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \psi_{a_1}(\vec{r}_1,\sigma_1) & \psi_{a_2}(\vec{r}_1,\sigma_1) & \cdots\cdots & \psi_{a_N}(\vec{r}_1,\sigma_1) \\ \Psi_{a_1}(\vec{r}_2,\sigma_2) & \Psi_{a_2}(\vec{r}_2,\sigma_2) & \cdots\cdots & \psi_{a_N}(\vec{r}_2,\sigma_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_{a_1}(\vec{r}_N,\sigma_N) & \Psi_{a_2}(\vec{r}_N,\sigma_N) & \cdots\cdots & \psi_{a_N}(\vec{r}_N,\sigma_N) \end{vmatrix} \tag{11}$$

A função Φ se anula identicamente quando dois ou mais conjuntos de números quânticos $a_i\equiv(n_i,\ell_i,m_{\ell_i},m_{s_i})$ são iguais.

Em outras palavras, cada estado elétrônico (orbital atômico) que é caracterizado por certo conjunto de números quânti -

cos $n_i, \ell_i, m_{\ell_i}, m_{s_i}$ poderá ser "ocupado" somente por um único elétron.

II.3 Configurações eletrônicas

Em sistemas a um elétron sujeito a um potencial V(r) não coulombiano, aos estados $2\ell+1$ orbitalmente degenerados, está associada a energia $\varepsilon_{n,\ell}$. Se consideramos a degenerescência dos estados de spin ($m_s=+1/2$ ou $m_s=-1/2$), a degenerescência total associada a $\varepsilon_{n,\ell}$ será $2(2\ell+1)$.

De acordo com o princípio de Pauli, cada um desses estados ("orbitais") poderá ser "ocupado" somente por um elétron. Isto é, na expressão da energia:

$$E = \varepsilon_{n_1\ell_1} + \varepsilon_{n_2\ell_2} + \ldots + \varepsilon_{n_N\ell_N}$$

para um átomo de N elétrons, cada termo da soma poderá aparecer repetidos no máximo $2(2\ell+1)$ vezes.

Para indicar que os estados a um elétron de $\varepsilon_{n,\ell}$ são ocupados por a elétrons e aqueles de $\varepsilon_{n'\ell'}$ com b elétrons etc., escrevemos simbolicamente:

$$(n\ell)^a(n'\ell')^b \ldots$$

desta maneira, a ocupação dos "orbitais atômicos" de um átomo ou ion, isto é, a configuração eletrônica será representada em forma compacta.

Se todos os "orbitais" de uma camada ou sub-camada estão ocupados por elétrons, falamos de uma "camada fechada" (ou sub-camada).

Os elétrons em camadas ou sub-camadas completas são chamados "elétrons de camadas internas"; e aqueles em camadas ou sub-camadas incompletas são chamados "elétrons de valência".

No que se segue, consideraremos apenas sistemas atômi-

cos que possuam apenas elétrons d fora de uma camada ou sub-camada completas e especificamente, ao ion Co^{++} o qual pertence a primeira série de metais de transição.

Sua configuração é do tipo $[R](nd)^N$, onde:

$[R] \equiv (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6 = [Ar]$ configuração do Argônio

n=3 e N=7 elétrons, ou seja:

$[Ar]3d^7$, a qual, doravante, chamaremos apenas de configuração $3d^7$. Outras soluções de (6), ou seja, outras configurações com energias maiores ("exitadas") que a, $3d^7$ existem; como por exemplo a configuração exitada $3d^6 4p$ cuja paridade é ímpar e da qual nos referiremos posteriormente.

A configuração $3d^7$ deixa três buracos na sub-camada d (para a qual o número máximo de elétrons é 10). Na aproximação de campo central, encontra-se uma equivalência formal para elétrons e buracos a fim de se descreverem as configurações $3d^n$ e $3d^{10-n}$.(45)

Deste modo o ion livre Co^{++}, levando-se em conta apenas a configuração nd^7, poderá ser descrito formalmente como sendo um íon livre cuja configuração é $3d^3$.

A degenerescência de uma configuração do tipo $3d^N$(ou $3d^{10-N}$) é dada por

$$D_N = \frac{[2(2\ell+1)]!}{N![2(2\ell+1)]!} \qquad (12)$$

com $\ell=2$.

II.4 Interação elétron-elétron

O hamiltoniano H_0 definido em (4) comuta com os operadores $\vec{\ell}_i^2$, ℓ_{iz}, s_i^2 e s_{iz} a um elétron, isto é, os momentos angulares orbitais e os spins e os respectivos componentes z, para cada elétron, são constantes de movimento.

A repulsão elétron-elétron correlaciona os movimentos dos elétrons entre si, de modo que aquelas grandezas não mais se conservarão. Agora, com a introdução da perturbação H_1 a hamiltoniana total, $H=H_0+H_1$, somente comutará com os operadores L^2, S^2, L_z e S_z, ou seja, as constantes de movimento serão agora apenas o momento angular total, sua componente L_z e o spin total e sua componente S_z.

Atendo-nos apenas a configuração $3d^3$, (nível fundamental de H_0), H_1 levantará a degenerescência, D_N, desta em vários níveis de energia chamados agora de "termos", os quais serão agora anotados como ^{2S+1}L; e as novas auto-funções de $H, \Psi(LSM_LM_S)$, são agora rotuladas pelo novo conjunto de números quânticos L, M_L, S e M_S.

O cálculo das energias dos termos e das respectivas auto-funções para uma configuração $3d^3$(ou $3d^7$), podem ser encontrados nas referências (45), (46).

A seguir, damos as expressões daquelas energias em termos dos parâmetros de Racah A,B e C[45]; bem como os valores numéricos (teóricos e experimentais), para o ion Co^{++}, obtidos da referência (47)

Configuração	termos
	$^4F=3A-15B$
	$^4P=3A$
d^3	$^2H={}^2P=3A-6B+3C$
	$^2G=3A-11B+3C$
	$^2F=3A+9B+3C$
	$^{a,b}\ {}^2D=3A+5B+5C\pm(193B^2+8BC+4C^2)^{1/2}$

Entre os seis dubletos do Co^{++} apenas os ^2P, ^2G e ^2H são conhecidos com certa precisão[47].

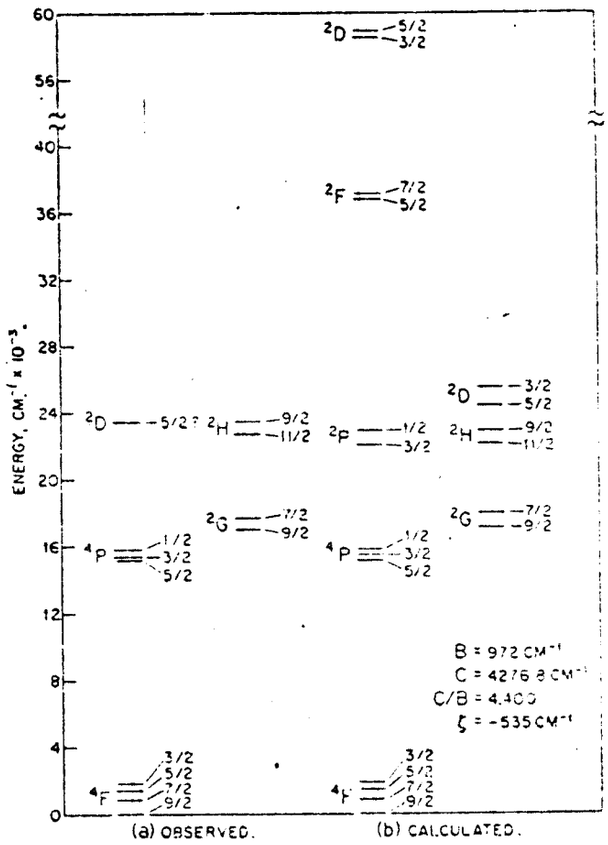


Fig. 3.—Plot of the experimental and theoretical energy levels for the cobalt(II) free ion.[1,23a]

Table A 5. *The character table for T_d and O. Mulliken's notation for the representations is to the left of Bethe's*

T_d	1	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
O	1	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$
A_1, Γ_1	1	1	1	1	1
A_2, Γ_2	1	1	1	−1	−1
E, Γ_3	2	−1	2	0	0
T_1, Γ_4	3	0	−1	−1	1
T_2, Γ_5	3	0	−1	1	−1

Tabela A9- Redação do produto direto de representações do grupo duplo O*.

O	A_1	A_2	E	T_1	T_2	E'	E''	U'
A_1	A_1	A_2	E	T_1	T_2	E'	E''	U'
A_2	A_2	A_1	E	T_2	T_1	E''	E'	U'
E	E	E	A_1+A_2+E	T_1+T_2	T_1+T_2	U'	U'	$E'+E''+U'$
T_1	T_1	T_2	T_1+T_2	$A_1+E+T_1+T_2$	$A_2+E+T_1+T_2$	$E'+U'$	$E''+U'$	$E'+E''+2U'$
T_2	T_2	T_1	T_1+T_2	$A_2+E+T_1+T_2$	$A_1+E+T_1+T_2$	$E''+U'$	$E'+U'$	$E'+E''+2U'$
E'	E'	E''	U'	$E'+U'$	$E''+U'$	A_1+T_1	A_2+T_2	$E+T_1+T_2$
E''	E''	E'	U'	$E''+U'$	$E'+U'$	A_2+T_2	A_1+T_1	$E+T_1+T_2$
U'	U'	U'	$E'+E''+U'$	$E'+E''+2U'$	$E'+E''+2U'$	$E+T_1+T_2$	$E+T_1+T_2$	$A_1+A_2+E+2T_1+2T_2$

Tabela A19- Comportamento dos kets |JM> sob o grupo octahedrico O*.

$$|bT_2\,1\rangle = \frac{3\sqrt{22}}{16}|6\,-1\rangle + \frac{\sqrt{55}}{16}|6\,3\rangle + \frac{\sqrt{3}}{16}|6\,-5\rangle$$

$$|bT_2\,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|6\,6\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|6\,-6\rangle$$

$$|bT_2\,-1\rangle = -\frac{3\sqrt{22}}{16}|6\,1\rangle - \frac{\sqrt{55}}{16}|6\,-3\rangle - \frac{\sqrt{3}}{16}|6\,5\rangle$$

$J = \frac{1}{2}$

$$|E'\alpha'\rangle = |\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\rangle$$

$$|E'\beta'\rangle = |\tfrac{1}{2}\,-\tfrac{1}{2}\rangle$$

$J = \frac{3}{2}$

$$|U'\kappa\rangle = |\tfrac{3}{2}\,\tfrac{3}{2}\rangle$$

$$|U'\lambda\rangle = |\tfrac{3}{2}\,\tfrac{1}{2}\rangle$$

$$|U'\mu\rangle = |\tfrac{3}{2}\,-\tfrac{1}{2}\rangle$$

$$|U'\nu\rangle = |\tfrac{3}{2}\,-\tfrac{3}{2}\rangle$$

$J = \frac{1}{2}$

$$|E''\alpha''\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}|\tfrac{5}{2}\,\tfrac{1}{2}\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}}|\tfrac{5}{2}\,-\tfrac{1}{2}\rangle$$

$$|E''\beta''\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}|\tfrac{5}{2}\,-\tfrac{1}{2}\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}}|\tfrac{5}{2}\,\tfrac{1}{2}\rangle$$

$$|U'\kappa\rangle = -\frac{1}{\sqrt{6}}|\tfrac{5}{2}\,\tfrac{3}{2}\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}}|\tfrac{5}{2}\,-\tfrac{3}{2}\rangle$$

$$|U'\lambda\rangle = |\tfrac{5}{2}\,\tfrac{1}{2}\rangle$$

$$|U'\mu\rangle = -|\tfrac{5}{2}\,-\tfrac{1}{2}\rangle$$

$$|U'\nu\rangle = \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}}|\tfrac{5}{2}\,\tfrac{3}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|\tfrac{5}{2}\,-\tfrac{3}{2}\rangle$$

$J = \frac{7}{2}$

$$|E'\alpha'\rangle = \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{12}}|\tfrac{7}{2}\,-\tfrac{7}{2}\rangle + \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{12}}|\tfrac{7}{2}\,\tfrac{1}{2}\rangle$$

$$|E'\beta'\rangle = -\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{12}}|\tfrac{7}{2}\,\tfrac{7}{2}\rangle - \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{12}}|\tfrac{7}{2}\,-\tfrac{1}{2}\rangle$$

$$|E''\alpha''\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2}|\tfrac{7}{2}\,\tfrac{5}{2}\rangle - \tfrac{1}{2}|\tfrac{7}{2}\,-\tfrac{3}{2}\rangle$$

$$|E''\beta''\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2}|\tfrac{7}{2}\,-\tfrac{5}{2}\rangle + \tfrac{1}{2}|\tfrac{7}{2}\,\tfrac{3}{2}\rangle$$

$$|U'\kappa\rangle = \tfrac{1}{2}|\tfrac{7}{2}\,-\tfrac{5}{2}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|\tfrac{7}{2}\,\tfrac{3}{2}\rangle$$

$$|U'\lambda\rangle = \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{12}}|\tfrac{7}{2}\,-\tfrac{7}{2}\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{12}}|\tfrac{7}{2}\,\tfrac{1}{2}\rangle$$

$$|U'\mu\rangle = \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{12}}|\tfrac{7}{2}\,\tfrac{7}{2}\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{12}}|\tfrac{7}{2}\,-\tfrac{1}{2}\rangle$$

$$|U'\nu\rangle = \tfrac{1}{2}|\tfrac{7}{2}\,\tfrac{5}{2}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|\tfrac{7}{2}\,-\tfrac{3}{2}\rangle$$

$J = \frac{9}{2}$

$$|E'\alpha'\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}|\tfrac{9}{2}\,\tfrac{9}{2}\rangle + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}}|\tfrac{9}{2}\,\tfrac{1}{2}\rangle + \frac{1}{2\sqrt{6}}|\tfrac{9}{2}\,-\tfrac{7}{2}\rangle$$

$$|E'\beta'\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}|\tfrac{9}{2}\,-\tfrac{9}{2}\rangle + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}}|\tfrac{9}{2}\,-\tfrac{1}{2}\rangle + \frac{1}{2\sqrt{6}}|\tfrac{9}{2}\,\tfrac{7}{2}\rangle$$

$$|aU'\kappa\rangle = |\tfrac{9}{2}\,-\tfrac{5}{2}\rangle$$

$$|aU'\lambda\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{4}|\tfrac{9}{2}\,\tfrac{5}{2}\rangle + \frac{\sqrt{14}}{4\sqrt{3}}|\tfrac{9}{2}\,\tfrac{1}{2}\rangle - \frac{5}{4\sqrt{3}}|\tfrac{9}{2}\,-\tfrac{7}{2}\rangle$$

$$|aU'\mu\rangle = \frac{\sqrt{3}}{4}|\tfrac{9}{2}\,-\tfrac{5}{2}\rangle - \frac{\sqrt{14}}{4\sqrt{3}}|\tfrac{9}{2}\,-\tfrac{1}{2}\rangle + \frac{5}{4\sqrt{3}}|\tfrac{9}{2}\,\tfrac{7}{2}\rangle$$

$$|aU'\nu\rangle = -|\tfrac{9}{2}\,\tfrac{3}{2}\rangle$$

$$|bU'\kappa\rangle = |\tfrac{9}{2}\,\tfrac{3}{2}\rangle$$

$$|bU'\lambda\rangle = -\frac{\sqrt{7}}{4}|\tfrac{9}{2}\,\tfrac{5}{2}\rangle + \frac{1}{2\sqrt{2}}|\tfrac{9}{2}\,\tfrac{1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{7}}{4}|\tfrac{9}{2}\,-\tfrac{7}{2}\rangle$$

$$|bU'\mu\rangle = \frac{\sqrt{7}}{4}|\tfrac{9}{2}\,-\tfrac{5}{2}\rangle - \frac{1}{2\sqrt{2}}|\tfrac{9}{2}\,-\tfrac{1}{2}\rangle - \frac{\sqrt{7}}{4}|\tfrac{9}{2}\,\tfrac{7}{2}\rangle$$

$$|bU'\nu\rangle = -|\tfrac{9}{2}\,-\tfrac{3}{2}\rangle$$

Table A 16. *Behaviour of functions belonging to irreducible representations of O, O^*, D_4, D_4^*, D_3, D_3^* under useful group generators and definition of the standard basis relations*

($C_3^{(111)}$ is the rotation D for the octahedron in Fig. 6.4. Remember that the group operations rotate the functions, not the coordinate system.)

O, O^*		C_4^z	C_4^x	$C_3^{(111)}$
A_1	a_1	a_1	a_1	a_1
A_2	a_2	$-a_2$	$-a_2$	a_2
E	θ	θ	$-\frac{1}{2}\theta-\frac{\sqrt{3}}{2}\epsilon$	$-\frac{1}{2}\theta+\frac{\sqrt{3}}{2}\epsilon$
	ϵ	$-\epsilon$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\theta+\frac{1}{2}\epsilon$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\theta-\frac{1}{2}\epsilon$
T_1	x	y	x	y
	y	$-x$	z	z
	z	z	$-y$	x
T_2	ξ	$-\eta$	$-\xi$	η
	η	ξ	$-\zeta$	ζ
	ζ	$-\zeta$	η	ξ

Table A 20 (*cont.*)

$T_2 \times U'$		E'		E''		$\frac{3}{2}U'$				$\frac{5}{2}U'$			
		α'	β'	α''	β''	κ	λ	μ	ν	κ	λ	μ	ν
1	κ	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	·	·	·	·	·	·	·	·	$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}}$	·	·
0	κ	·	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	·	·	·	·	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}}$	·	·	·	$-\frac{1}{\sqrt{15}}$	·
-1	κ	·	·	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	·	·	·	·	$-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}}$	·	·	·	$-\frac{1}{\sqrt{10}}$
1	λ	·	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	·	·	·	·	$-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}}$	·	·	·	$-\frac{1}{\sqrt{10}}$	·
0	λ	·	·	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	·	·	·	·	$-\frac{1}{\sqrt{15}}$	·	·	·	$-\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}}$
-1	λ	·	·	·	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{15}}$	·	·	·	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{10}}$	·	·	·
1	μ	·	·	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	·	·	·	·	$\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{15}}$	·	·	·	$-\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{10}}$
0	μ	·	·	·	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{15}}$	·	·	·	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}}$	·	·	·
-1	μ	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	·	·	·	·	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}}$	·	·	·	$\frac{1}{\sqrt{10}}$	·	·
1	ν	·	·	·	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}}$	·	·	·	$\frac{1}{\sqrt{10}}$	·	·	·
0	ν	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	·	·	·	·	$-\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}}$	·	·	·	$\frac{1}{\sqrt{15}}$	·	·
-1	ν	·	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	·	·	·	·	·	·	·	·	$-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}}$	·

ERRATA

Pág.5 - linha 25a. (a) $\rightarrow$(1)

Pág.7 - linha 14a. Na fórmula $S \simeq -(\alpha^{+}-\alpha^{-})\ell = -\frac{2\omega}{o} z_0 \Delta K$ substitua-se ℓ por z_0.

Pág.17- linha 5a. Onde se lê: "...modelo atualmente mais aceito...", leia-se:"...modelo atualmente aceito...".

Pág.20- linhas 5a. e 7a. Onde se lê: "...E_+=1/2g H e E_-=-1/2g H..." leia-se: "...E_+=1/2gβH e E_-=-1/2gβH..." respectivamente.

Pág.23- linha 9a. Onde se lê: "... ε_3 grande mistura..." leia-se "... ε_3 grau de mistura...".

Pág.25- linha 5a. Onde se lê: "a) Diferença de probabilidades..." leia-se "a) Diferença entre as probabilidades...".

Pág.71- linha 5a. Fórmula |3/2U'>= .... substituir por |3/2U'K>= ...

Pág.94- linha 19a. Onde se lê:".. Medir-se..." leia-se "...Medirem-se...".

Pág.96- Na ref.(28) substitua-se: "Ver ref.(21)" por: Terrile,M.C., Tese de Doutorado, Instituto de Física Dr.J.A.Balseiro, Universidade Nacional de Cuyo, Bariloche, Argentina, 1976.

APÊNDICE I

Pág.1 - linha 6a. Onde se lê: "...$\vec{D}(\omega)=(+4\pi\tilde{x}).\vec{E}$..." leia-se $\vec{D}(\omega)= =(1+4\pi\tilde{x}).\vec{E}$..."

Pág.2 - linha 11a. Onde se lê "...e os superescritos..." leia-se "... e os índices superiores...".

APÊNDICE II

Pág.5 - Fórmula 12 $D_N = \frac{|2(2\ell+1)|!}{N!\,|2(2\ell+1)|!}$ deve ser escrita

$$\frac{|2(2\ell+1)|!}{N!\,|2(2\ell+1)-N|!}$$

Pág.6 - linha 10a. Suprimir a palavra "agora".