

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INFORMÁTICA

**"R.P.E. DO ÍON Fe^{3+} EM MONOCRISTAIS
E FIBRAS DE LiNbO_3 "**

RICARDO COSTA DE SANTANA

OK



Dissertação apresentada ao Instituto de
Física de São Carlos, para obtenção do
título de MESTRE EM CIÊNCIAS
(Física Aplicada).


Orientadora:
Profa. Dra. Maria Cristina Terrile

São Carlos - 1994

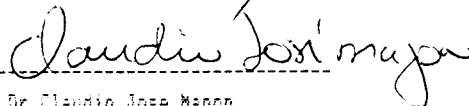
MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE RICARDO COSTA DE SANTANA
AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 19/08/1994

APRESENTADA

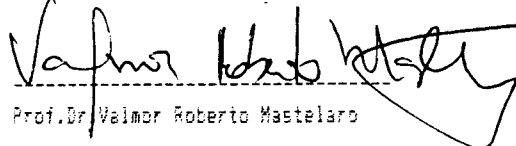
COMISSÃO JULGADORA:



Profa.Dra.Maria Cristina Terzile



Prof.Dr.Claudio Jose Maçon



Prof.Dr.Valmor Roberto Mastelaro

Dedico este trabalho a Alessandra Chein,
minha eterna namorada.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Maria Cristina Terrile pela orientação, atenção, discussões, sua inestimável amizade e apoio nas horas de desespero.

Ao Prof. Dr. Renê Aires de Carvalho pelas sugestões, apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. Gaston Barberis pelo auxílio e valiosas sugestões para a realização deste trabalho e pela amizade.

Aos Profs. Drs. José Pedro Andreetta e Antônio Carlos Hernandes, e aos demais integrantes do Grupo de Crescimento de Cristais, pelas amostras gentilmente cedidas e pela amizade.

Aos Profs. Sérgio Carlos Zílio, Luís Antônio de O. Nunes e Heitor Cury Basso, pelo apoio e pela amizade.

Ao Profs. Drs. Otaciro Rangel Nascimento, Cláudio José Magon, Fernando Pelegrini e Itamar José Moraes pelas sugestões, ensinamentos e facilidades no uso dos equipamentos de seus respectivos laboratórios.

Ao Sr. Trombela pela orientação dos monocristais no Laboratório de Raios-X.

Aos técnicos Odir, Carlinhos, Marechal, Bel, Roberto, Cassius, pela colaboração, apoio e amizade.

Ao Samuel Alvarez pelos excelentes desenhos.

Aos meus amigos que nunca faltaram com palavras de estímulo e apoio nos momentos mais difíceis: Ilde Guedes (Legenda), Luimar (Vovô), Tereza (Teleu), Flemming (Rosado), Nilton (Lobinho), Facin (Magro do O), Paulo Henrique (Maionese), Salviano (Nanã), Márcio Adriano, Leônidas (Léo), dona Terezinha, Seu Everton, Cristina Lara, Rose, Virgílio, Pedro (Boneca), Donizeti (Dodô),.....

Às bibliotecárias Mara, Sibely, Neusa, Célia,..., pela presteza e eficiência em servir e pela amizade.

À secretária e amiga Leila Lamon pela incrível paciência em me atender sempre com boa vontade.

Especialmente a meus pais Geraldo e Laura e as minhas irmãs, Aline, Valéria e Sheila, agradeço pelo amor e apoio constante que sempre me dispensaram.

ÍNDICE

RESUMO	I
ABSTRACT	II
INTRODUÇÃO	III
CAPÍTULO I - REVISÃO	1
REFERÊNCIAS	9
CAPÍTULO II - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O LiNbO_3	10
2.1 - Propriedades Físicas.	10
2.2 - A Estrutura Cristalina	11
2.3 - A Incorporação de Impurezas na Matriz de LiNbO_3	15
REFERÊNCIAS	18
CAPÍTULO III - O HAMILTONIANO DE SPIN E ÍONS NO ESTADO S	19
3.1 - O Hamiltoniano de Spin	19
3.1.1 - O Hamiltoniano para a Simetria C_{3v}	21
3.2 - O Potencial Cristalino.	22
3.3 - Íons no Estado S	25
3.4 - O Íon Fe^{3+}	28
3.5 - Mecanismo de Watanabe (W)	29
3.6 - Mecanismo SS-SO	33
3.7 - Mecanismo de Orbach-Das-Sharma (ODS)	34
3.8 - Mecanismo Spin-Spin (SS)	41
REFERÊNCIAS	44
CAPÍTULO IV - MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1 - Introdução	45
4.2 - Crescimento dos Cristais de LiNbO_3	45
4.3 - Crescimento das Fibras de LiNbO_3	46

4.4 - Orientação por Raios-X	47
4.5 - Preparação das Amostras	49
4.6 - Ressonância Paramagnética Eletrônica - RPE	49
4.6.1 - Banda-X	49
4.6.2 - Banda-Q	51
4.7 - Programas utilizados	51
REFERÊNCIAS	52
CAPÍTULO V - RESULTADOS	53
5.1 - Preliminares	53
5.2 - Ressonância de spin do íon Fe^{3+}	53
5.2.1 - Banda-Q	54
5.2.2 - Banda-X	61
5.3 - Medida de B_2^0 e B_4^0	67
5.4 - Largura de Linha	67
5.4.1 - Variação Angular das Linhas de RPE	68
5.4.2 - Efeito Mosaico	70
5.4.3 - Largura de Linha da Transição $1/2 \leftrightarrow 3/2$	70
5.4.4 - Largura de Linha da Transição $-1/2 \leftrightarrow -3/2$	74
5.4.5 - Largura de Linha em função da concentração do dopante e da frequência	76
5.5 - Forma das Linhas	78
5.6 - O Fe^{3+} no $LiNbO_3$	78
REFERÊNCIAS	83
CAPÍTULO VI - DISCUSSÕES E RESULTADOS	84
REFERÊNCIAS	91
APÊNDICE I - OPERADORES EQUIVALENTES	92
APÊNDICE II - PROGRAMA MINUIT	94

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1 - *Variação com a temperatura dos parâmetros B_2^0 ($\equiv D/3$) (a) e B_4^0 (b).* (MEHRAN & SCOTT, 1972). 4
- FIGURA 2.1 - (a) *Elementos de simetria associados com o LiNbO_3 .* (b) *Célula unitária hexagonal, indicando os eixos hexagonais (a_1, a_2, a_3, c) e o plano de clivagem (0012)* (WEIS & GAYLORD, 1985). 12
- FIGURA 2.2 - (a) *Célula unitária hexagonal do LiNbO_3 com as coordenadas dos átomos de lítio e nióbio indicadas.* (b) *Célula unitária hexagonal do LiNbO_3 com as distâncias interatômicas e parâmetros de rede indicados* (WEIS & GAYLORD, 1985) 12
- FIGURA 2.3 - *Posições do átomos de Li e Nb, (a) na fase paraelétrica, (b) na fase ferroelétrica* (WEIS & GAYLORD, 1985) 12
- FIGURA 2.4 - *Seqüência de octaédros distorcidos ao longo do eixo polar c* (ABRAHAMS e col., 1966) 15
- FIGURA 3.1- *Figura 3.1 - Arranjo de cargas considerado para o cálculo da Eq. 13. À direita mostramos as camadas planares de oxigênios e à esquerda um corte para facilitar a visualização das distâncias e ângulos do íon Fe^{3+} aos oxigênios.* .23
- FIGURA 3.2 - *Esquema dos níveis de energia para o íon Fe^{3+} . As energias dos níveis relativas a ^6S estão em unidades de 10^3cm^{-1}* (SHARMA e col., 1966. MOORE, 1971) 29
- FIGURA 4.1 - *Diagrama esquemático da técnica LHPG.* (LIMA e col., 1992) 47
- FIGURA 4.2 - *Padrão de um cristal de corpo centrado. Orientado por difração de raios-X paralelo à direção c (segundo DAVENPORT & BOOTH, 1970)* 48
- FIGURA 4.3 - *Suportes utilizados nas medidas de RPE. (a) Banda-X, (b) Banda-Q.* (SAAB, 1992) 50

- FIGURA 5.1 - Montagem das amostras (a) $H//c$ (b) $H\perp c$ (MASTELARO, 1988) 54
- FIGURA 5.2 - Espectros de RPE do íon Fe^{3+} no $LiNbO_3$ (amostra 90), banda-Q, com o campo magnético H : (a) paralelo e (b) perpendicular ao eixo c . 55
- FIGURA 5.3 - Gráfico da dependência angular das transições eletrônicas do íon Fe^{3+} no $LiNbO_3$ (amostra 90), observadas em banda-Q. Os círculos cheios representam os pontos experimentais e as linhas contínuas o ajuste conseguido com o programa RESS e os correspondentes parâmetros listados na Tabela 5.1 58
- FIGURA 5.4 - Gráfico da dependência angular das transições eletrônicas do íon Fe^{3+} no $LiNbO_3$ (fibra), observadas em banda-Q. Os círculos cheios representam os pontos experimentais e as linhas contínuas o ajuste conseguido com o programa RESS e os correspondentes parâmetros listados na Tabela 5.1 59
- FIGURA 5.5 - Espectros de RPE simulados para o íon Fe^{3+} no $LiNbO_3$ a partir das medidas em banda-Q. Onde apresentamos as transições permitidas (símbolos claros) e as proibidas (símbolos escuros). Esta classificação é feita para $H//c$. 60
- FIGURA 5.6 - Espectros de RPE do íon Fe^{3+} no $LiNbO_3$, em banda-X, onde (a) temos $H//c$ e (b) $H\perp c$, referentes a amostra 90. 62
- FIGURA 5.7 - Gráfico da dependência angular das transições eletrônicas do íon Fe^{3+} no $LiNbO_3$ (amostra 90), observadas em banda-X. Os círculos cheios representam os pontos experimentais e as linhas contínuas o ajuste conseguido com o programa RESS e os correspondentes parâmetros listados na Tabela 5.2 64
- FIGURA 5.8 - Gráfico da dependência angular das transições eletrônicas do íon Fe^{3+} no $LiNbO_3$ (fibra), observadas em banda-X. Os círculos cheios representam os pontos experimentais e as linhas contínuas o ajuste conseguido com o programa RESS e os correspondentes parâmetros listados na Tabela 5.2 65
- FIGURA 5.9 - Gráfico dos níveis de energia do Fe^{3+} num campo magnético. Para o campo magnético alinhado com paralelo ao eixo c . Onde mostramos as transições permitidas nas duas freqüências de trabalho 66

FIGURA 5.10 - *Gráfico da dependência angular da largura de linha da transição $3/2 \leftrightarrow 1/2$ do íon Fe^{3+} no $LiNbO_3$ (amostra 90), observadas em banda-Q. Os círculos cheios correspondem aos pontos experimentais e a linha contínua ao ajuste teórico.*

71

FIGURA 5.11 - *Gráfico da dependência angular da largura de linha da transição $3/2 \leftrightarrow 1/2$ do íon Fe^{3+} no $LiNbO_3$ (fibra), observadas em banda-Q. Os círculos cheios correspondem aos pontos experimentais e a linha contínua ao ajuste teórico.*

72

FIGURA 5.12 - *Largura de linha da transição $-1/2 \leftrightarrow 3/2$, banda-X.*

75

FIGURA 5.13 - *Largura de linha da transição $1/2 \leftrightarrow 1/2$, plano xy, banda-Q.*

77

FIGURA 5.14 - *Forma de linha da transição $1/2 \leftrightarrow 1/2$. A linha contínua corresponde ao espectro teórico e a formada por quadrados ao espectro experimental*

79

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Representação matricial da Eq. (1) em termos dos vetores de spin. Onde: $\alpha=g_{\parallel}\beta H\cos\theta$ e $\gamma=g_{\perp}\beta H\sin\theta$. Sendo θ o ângulo entre o campo magnético aplicado e o eixo cristalino c (TOWNER e col., 1972)	3
TABELA 2.1 - Distâncias interatômicas e ângulos no LiNbO_3 a 24°C (ABRAHAMS e col., 1966)	13
TABELA 2.2 - Raios iônicos do íon Fe^{3+} , Fe^{2+} , Li^{1+} , e Nb^{5+} (MASTELARO, 1988)	16
TABELA 3.1 - Os valores de α , β , γ , e Δ_i para o íon Fe^{3+} (SHARMA, 1968)	36
TABELA 3.2 - Lista de $a(M_{\mathcal{J}})$, $b(M_{\mathcal{J}})$ e $c(M_{\mathcal{J}})$ descrevendo o efeito da interação spin-órbita (SHARMA, 1966)	38
TABELA 4.1 - Cristais de $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$ utilizados nas medidas de RPE	46
TABELA 5.1 - Parâmetros de RPE para as amostras medidas em banda-Q	57
TABELA 5.2 - Parâmetros de RPE para as amostras medidas em banda-X	61
TABELA 5.3 - Parâmetros utilizados nos ajustes para a largura de linha da transição $1/2 \leftrightarrow 3/2$ considerando apenas a simetria local do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 .	73
TABELA 5.4 - Largura de linha da transição $1/2 \leftrightarrow 1/2$ do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 , em função da concentração do dopante e da frequência. Direção de observação: $H \perp c$	76
TABELA 5.5 - Distâncias e ângulos dos cátions Li e Nb dos planos de oxigênio no LiNbO_3	80
TABELA 5.6 - A tabela mostra as contribuições ao parâmetro de campo cristalino D , as quais foram calculadas a partir dos modelos descritos no cap. 3 e dos parâmetros de FREEMAN & WATSON (1965).	81
TABELA 5.7 - A tabela mostra as contribuições ao parâmetro de campo cristalino D , as quais foram calculadas a partir dos modelos descritos no cap. 3 e dos parâmetros de ZHONG & CHUI (1994).	81

TABELA 6.1 - *Parâmetros de RPE do íon Fe^{3+} para as três amostras, em duas bandas de frequência.* 85

TABELA 6.2 - *Parâmetros de RPE do íon Fe^{3+} em monocristais de $LiNbO_3$* 86

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o estudo do íon Fe^{3+} em monocristais e fibras monocristalinas de LiNbO_3 , através da técnica espectroscópica da Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), nas frequências de 10 e 34GHz, à temperatura ambiente.

O Hamiltoniano de Spin para o íon Fe^{3+} ocupando um sítio de simetria trigonal (C_{3v}) é dado por:

$$H = \beta \vec{H} \vec{g} \vec{S} + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0$$

Foram analisadas três amostras de LiNbO_3 com diferentes concentrações de Fe^{3+} e os parâmetros de campo cristalino e fator-g encontrados são: **fibra (0.3 mol% de Fe^{3+})** $g = 1.9908 \pm 0.0002$, $B_2^0 = 5.4 \pm 0.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, $B_4^0 = -7.7 \pm 1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, **monocristal 90 (0.22 mol%)** $g = 2.0043 \pm 0.0002$, $B_2^0 = 5.35 \pm 0.25 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, $B_4^0 = -4.03 \pm 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, **monocristal 99 (0.02 mol%)** $g = 2.0026 \pm 0.0004$, $B_2^0 = 5.4 \pm 0.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, $B_4^0 = -8.33 \pm 1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$.

Foi medida e analisada a dependência angular da largura das linhas nas duas bandas de frequências.

Através de modelos teóricos (Watanabe, Orbach-Das-Sharma, Spin-spin, Spin-spin Spin-órbita) calculamos o parâmetro de desdobramento a campo zero, B_2^0 , do estado fundamental do íon Fe^{3+} , para determinar qual o sítio que este íon ocupa no LiNbO_3 .

ABSTRACT

We report EPR measurements of Fe³⁺ ion in bulk LiNbO₃ single crystals and in the form of fibers.

Spin Hamiltonian for the Fe³⁺ ion in a trigonal symmetry (C_{3v}) site is given by:

$$H = \beta \vec{H} \vec{g} \vec{S} + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0$$

Measurements were performed at room temperature and two frequency bands, 10 and 34GHz, using three samples of LiNbO₃ with different concentrations of Fe³⁺.

g-factor and the crystal field parameters were found to be: for **fiber (0.3 mol% of Fe³⁺)** $g = 1.9908 \pm 0.0002$, $B_2^0 = 5.4 \pm 0.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, $B_4^0 = -7.7 \pm 1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, for the **single crystal 90 (0.22 mol%)** $g = 2.0043 \pm 0.0002$, $B_2^0 = 5.35 \pm 0.25 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, $B_4^0 = -4.03 \pm 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, and for the **single crystal 99 (0.02 mol%)** $g = 2.0026 \pm 0.0004$, $B_2^0 = 5.4 \pm 0.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, $B_4^0 = -8.33 \pm 1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$.

The angular dependence of the line width were also measured and compared with theoretical model.

To determine the substitutional site of Fe³⁺ ion in the LiNbO₃ lattice, we calculated the zero field splitting parameter B_2^0 of the ground state, using many theoretical models (Watanabe, Orbach-Das-Sharma, Spin-spin, Spin-Spin Spin-orbita).

INTRODUÇÃO

O estudo de monocristais de Niobato de Lítio (LiNbO_3) vem despertando um crescente interesse devido ao grande número de propriedades físicas que ele apresenta, seja ele puro ou dopado. Estes fatos mostram a necessidade de caracterizar este material e entender suas propriedades físicas.

Cristais de LiNbO_3 são bem conhecidos por apresentar alguns efeitos físicos interessantes como o efeito eletro-ótico linear, fotovoltaico e o fotorrefrativo. Este último efeito é particularmente evidenciado quando o LiNbO_3 é dopado, principalmente, com óxido de ferro (Fe_2O_3), o que torna possível o uso deste material em algumas aplicações tecnológicas como em holografia, dispositivos de memórias óticas e integrados óticos.

Recentemente com o desenvolvimento das técnicas de crescimento de fibras monocristalinas óxidos, particularmente de LiNbO_3 , renovou-se o interesse no estudo deste material graças a alta perfeição cristalina e resistência que estas fibras apresentam.

As fibras monocristalinas de LiNbO_3 crescidas pelo método LHPG ("Laser Heated Pedestal Growth") têm demonstrado significantes vantagens para espectroscopia ótica. Estas vantagens são estendidas para a preparação de dispositivos eletro-óticos, como, por exemplo, registradores holográficos.

Por possuir um formato peculiar de guias de onda, tendo diâmetro em torno de $800\mu\text{m}$, as fibras combinam todas as propriedades importantes que um monocristal apresenta, com a possibilidade de se confinar e transportar maiores densidades de energia.

As vantagens de se crescer fibras são várias. Podemos citar por exemplo o baixo custo e a alta velocidade de crescimento, cerca de 60 vezes maior

que técnicas convencionais, como a Czochralski.

Neste trabalho estudamos através da técnica espectroscópica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) monocristais e fibras monocristalinas de LiNbO_3 dopados com Fe^{3+} , crescidos no Laboratório do Grupo de Crescimento de Cristais do Depto. de Física e Ciências dos Materiais - IFSC - USP - São Carlos.

Os principais objetivos deste trabalho são: (a) a determinação dos parâmetros de campo cristalino e fator-g, fazendo-se uma estreita comparação entre os valores obtidos para monocristais e fibras, (b) através de modelos propostos na literatura, tais como: Watanabe (W), Orbach-Das-Sharma (ODS), Spin-spin Spin-órbita (SS-SO) e Spin-spin (SS), os quais são desenvolvidos com a finalidade comum de calcular-se o desdobramento a campo zero de íons no estado-S, a partir de interações como Spin-spin, Spin-órbita e Campo cristalino. Como objetivo final deste trabalho, pretendemos identificar o sítio que o íon Fe^{3+} está alojado no LiNbO_3 .

Trabalhos recentes que tratam desta última questão, ainda não permitiram uma conclusão definitiva quanto ao sítio no qual o íon Fe^{3+} ocupa no LiNbO_3 .

Estamos fazendo uso dos modelos anteriormente citados como uma ferramenta para tentar solucionar esta questão.

O espectro de RPE do íon Fe^{3+} foi obtido em duas bandas de frequências: Banda-X (~9.5GHz) e Banda-Q (~34.5GHz). Por efeito conjunto das interações de campo cristalino e spin-órbita o nível de menor energia do íon Fe^{3+} é o singlete 6A_1 , o qual se desdobra em três dupletos de energia sob a ação das interações anteriormente citadas. A confrontação entre os resultados experimentais e um modelo teórico apropriado, o Hamiltoniano de Spin, é feita pelo uso de um

programa conhecido como RESS.

As larguras de linha e a dependência das mesmas com o ângulo entre os eixos cristalinos e o campo magnético aplicado, é analisada com o intuito de obtermos informações acerca da vizinhança do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 .

No Capítulo I, faremos uma revisão dos principais trabalhos publicados sobre R.P.E. de $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$.

No Capítulo II, comentaremos a respeito de algumas das principais propriedades físicas do LiNbO_3 , bem como detalhes sobre sua estrutura cristalina e incorporação de impurezas.

No Capítulo III, discutiremos particularidades sobre o Hamiltoniano de Spin do íon Fe^{3+} , e também sobre os modelos utilizados no cálculo da estrutura fina do estado fundamental do íon Fe^{3+} .

No Capítulo IV, descreveremos as técnicas de crescimento do LiNbO_3 , detalhes sobre a irradiação (orientação) das amostras, os espectrômetros e programas utilizados.

No Capítulo V, serão apresentados os resultados experimentais.

No Capítulo VI, serão feitas as análises, discussões, comparações e entre os resultados obtidos, bem como as conclusões.

CAPÍTULO I

REVISÃO

O Niobato de Lítio (LiNbO_3) foi, pela primeira vez, crescido artificialmente em 1949 por B.T. MATHIAS & J.P. REMEIKA, que sintetizaram este material na forma de monocristais. Desde então muitos estudos têm sido feitos no sentido de se conhecer suas propriedades físicas visando possíveis aplicações tecnológicas.

Os cristais de LiNbO_3 possuem uma estrutura rígida e estável, pertencendo ao grupo espacial romboédrico, e quando dopados com elementos químicos apropriados torna-se um meio ativo para laser de estado sólido, além de outras aplicações, por exemplo, dispositivos de armazenamento de memória e holografia.

Monocristais de LiNbO_3 são de fácil crescimento e impurezas neste material são facilmente incorporadas. Elas podem afetar as propriedades físicas que o LiNbO_3 apresenta, como por exemplo, dopando-o com ferro (Fe_2O_3), evidencia-se o efeito fotorrefrativo (mudança do índice de refração induzido óticamente). Este material, $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, é um dos mais eficientes exibidores do efeito fotorrefrativo (ASHKIN e col., 1966).

A incorporação de impurezas paramagnéticas nos cristais de LiNbO_3 , também o torna suscetível a estudos através da técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). No capítulo 2, falaremos mais destas propriedades

físicas, estrutura cristalina e incorporação de impurezas no LiNbO_3 .

Os primeiros trabalhos publicados de RPE do $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$ datam do início da década de setenta. TOWNER, KIM & STORY (1972), estudaram monocristais de LiNbO_3 dopados com Fe^{3+} , na frequência de 9.5GHz (banda-X), à temperatura ambiente.

A investigação da dependência angular das linhas de ressonância demonstrou, segundo os autores, que é axialmente simétrica quando a mesma é feita num plano perpendicular ao eixo c (eixo de maior simetria do cristal, eixo de crescimento). O Hamiltoniano de Spin que descreve o íon Fe^{3+} no LiNbO_3 , e que eles usaram, é o seguinte:

$$H = \beta (\vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}) + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3 \quad (1)$$

onde o primeiro termo corresponde a interação Zeeman sendo β o magneton de Bohr, \mathbf{H} é o campo magnético, \mathbf{g} é o fator giromagnético e \mathbf{S} o spin, \mathbf{B}_n^m são os parâmetros de campo cristalino a serem determinados a partir dos experimentos e os \mathbf{O}_n^m são operadores de spin (Apêndice I).

O sistema de coordenadas é escolhido de tal forma que o eixo z seja paralelo ao eixo cristalino c . Para o campo magnético \mathbf{H} a um ângulo θ arbitrário com o eixo cristalino c , a forma matricial do Hamiltoniano dado na Eq. (1), é a apresentada na tabela 1.1 (página seguinte), onde os elementos de matriz foram calculados em termos dos vetores de spin.

	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2
5/2	$5/2\alpha+$ $10B_2^0+60B_4^0$	$(5)^{1/2}\gamma^*/2$		$3(10)^{1/2}B_4^3$		
3/2	$(5)^{1/2}\gamma/2$	$3/2\alpha-$ $2B_2^0-180B_4^0$	$(2)^{1/2}\gamma^*$			
1/2			$1/2\alpha-$ $8B_2^0+120B_4^0$	$3\gamma^*/2$		$-3(10)^{1/2}B_4^3$
-1/2	$3(10)^{1/2}B_4^3*$		$3\gamma/2$	$-1/2\alpha-$ $8B_2^0+120B_4^0$	$(2)^{1/2}\gamma^*$	
-3/2				$(2)^{1/2}\gamma$	$-3/2\alpha-$ $2B_2^0-180B_4^0$	$(5)^{1/2}\gamma^*/2$
-5/2			$-3(10)^{1/2}B_4^3*$		$(5)^{1/2}\gamma/2$	$-5/2\alpha+$ $10B_2^0+60B_4^0$

Tabela 1.1 - Representação matricial da Eq. (1) em termos dos vetores de spin. Onde: $\alpha=g_{\parallel}\beta H\cos\theta$ e $\gamma=g_{\perp}\beta H\sin\theta$. Sendo θ o ângulo entre o campo magnético aplicado e o eixo cristalino c (TOWNER e col., 1972).

As constantes foram determinadas utilizando-se a suposição de que o fator g é isotrópico ($g_{\parallel}\approx g_{\perp}=g$), que adapta-se muito bem para este caso, e os parâmetros obtidos por TOWNER e col. (T=300K), foram:

$$g = 1.99, \quad B_2^0 = 5.47 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}, \quad B_4^0 = -7.9 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}, \quad B_4^3 = 9.29 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$$

Ainda segundo TOWNER, não foi possível distinguir o sítio ocupado pelo íon Fe^{3+} somente com o estudo da dependência angular, pois o íon Fe^{3+} pode substituir tanto o Nb quanto o Li, estes sítios, Li e Nb, possuem simetria axial em torno do eixo c, eixo de ordem 3.

MEHRAN & SCOTT (1972), estudaram cristais de LiNbO_3 dopados

com aproximadamente 500ppm de Fe_2O_3 , utilizando a técnica de RPE, em banda-X, e variando a temperatura entre 40°C até 300°C . Os parâmetros obtidos, à temperatura ambiente foram:

$$g = 1.995 \pm 0.005, \quad B_2^0 = 0.56 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}, \quad B_4^0 = 0.161 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Os parâmetros B_2^0 e B_4^0 apresentaram uma dependência com a temperatura, como mostram as Fig. 1.2(a) e 1.2(b) MEHRAN verificou que a dependência de B_2^0 ($B_2^0 = 1/3D$) é quadrática com a polarização espontânea, isto é, $D(T) \propto P_s^2(T)$, e que a variação, com a temperatura, de ambos os parâmetros deve ser atribuída a mudanças no potencial de campo cristalino devido a efeitos de polarização surgindo da falta de compensação de carga local. Este tipo de dependência com a temperatura elimina a possibilidade de que o Fe^{3+} esteja ocupando uma vacância estrutural.

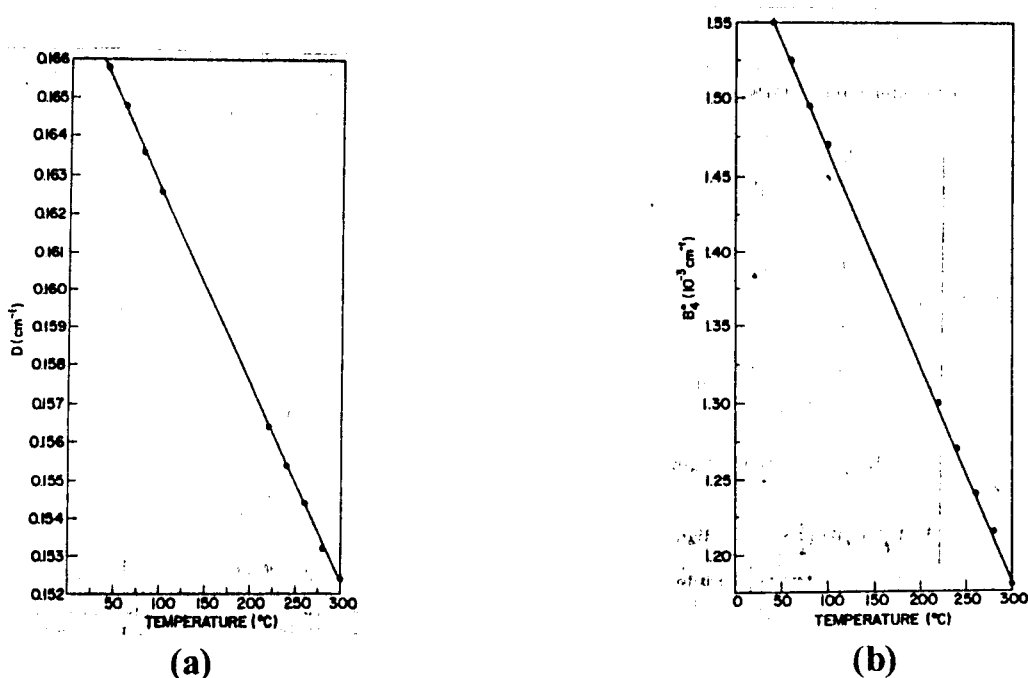


Figura 1.1 - Variação com a temperatura dos parâmetros B_2^0 ($\equiv D/3$) (a) e B_4^0 (b). (MEHRAN & SCOTT, 1972).

HERRINGTON, DISCHLER & SCHNEIDER (1972) analisaram os espectros de RPE do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 nas frequências de 9.4 e 35.4GHz a temperatura ambiente e os parâmetros medidos são:

$$g = 2.0024(5), \quad 2D = 0.3319(5) \cdot \text{cm}^{-1}, \quad a-F = 0.0128(5) \cdot \text{cm}^{-1}, \\ a = 0.0163(25) \cdot \text{cm}^{-1}$$

PFANNES, PUTZKA E SAMPAIO (1986), fizeram estudo de RPE em banda-Q e experimentos de espectroscopia Mössbauer em monocristais de $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$, dopados com 0.08% de ferro, sendo que 91% da dopagem consistia em ^{57}Fe . Os espectros de RPE, a 300K exibiam linhas assimétricas e largas.

Eles atribuíram à forma desta linhas a superposição de muitas sub-linhas Lorentzianas com diferentes intensidades W , centradas em diferentes posições oriundas numa possível desordem do campo cristalino.

Os parâmetros de campo cristalino obtidos por PFANNES e col. à temperatura ambiente (300K) foram:

$$g = 2.001 \pm 0.001, \quad B_2^0 = 5.537 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}, \quad B_4^0 = -6.6 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}$$

A 80K, os valores correspondentes foram:

$$g = 1.998 \pm 0.001, \quad B_2^0 = 5.844 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}, \quad B_4^0 = -6.338 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}.$$

O parâmetro B_4^3 também foi determinado e seu valor é: $(0 \pm 3.3 \times 10^{-6}) \text{cm}^{-1}$. É interessante observar que a dependência dos parâmetros medidos em função da temperatura é a mesma que MEHRAN observou.

Em 1990, HUIXIAN e col., estudaram o íon Fe^{3+} através da técnica de RPE em diversas amostras de LiNbO_3 e $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}^{2+}$. A adição de magnésio pode aumentar a resistência do LiNbO_3 a defeitos ópticos que degradam a qualidade deste material inviabilizando seu uso em componentes ópticos, por exemplo, moduladores ópticos. O aumento da resistência a estes defeitos ópticos é devido ao crescimento da fotocondutividade do LiNbO_3 , que é atribuído à uma redução da capacidade do Fe^{3+} para captura de elétrons, ligada a uma mudança de sítio.

Os valores para os parâmetros de campo cristalino e fator-g encontrados por HUIXIAN e col. foram:

$$g_{//} = 1.971, g_{\perp} = 1.940, B_2^0 = 5.46 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}, B_4^0 = 2.90 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}, B_4^3 = 1.19 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}.$$

para o $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$, e para o $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}:\text{Mg}$ aqueles parâmetros foram:

$$g_{//} = 2.025, g_{\perp} = 1.910, B_2^0 = 2.66 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}, B_4^0 = 5.51 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}, B_4^3 = 3.26 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}.$$

No caso do $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$, como podemos observar, os parâmetros encontrados por HUIXIAN são bastante semelhantes aos das outras referências já citadas. Uma única ressalva deve ser feita ao parâmetro de campo cristalino B_4^0 cuja concordância não é satisfatória, por ter este parâmetro ordem de grandeza muito pequena.

Como pode ser observado o valor do parâmetro B_2^0 determinado para os cristais de $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$ e $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ são muito diferentes. Este fator, segundo HUIXIAN, implica que a vizinhança do íon Fe^{3+} nos dois tipos de cristais deve ser diferente.

Os autores propuseram uma explicação para as diferenças observadas

nos parâmetros medidos, eles admitem que o íon ferro substitui o Li^{1+} no LiNbO_3 congruente, e que os íons Mg^{2+} , adicionados aos cristais, deslocarão os íons Nb^{5+} e Fe^{3+} para longe do sítio do Li^{1+} . Da dependência da composição crítica de Mg, 4.6 mol % no "melt" (máxima concentração de Mg na composição do "melt"), na razão Li/Nb, eles ainda sugerem que os processos de substituição devam ocorrer em dois passos.

No primeiro passo quando a concentração de Mg^{2+} no "melt" está abaixo de 4.6 mol%, os íons de Mg^{2+} ocupam sítios do Nb^{5+} e os íons de Fe^{3+} ficam alojados substituindo o Li^{1+} , no segundo passo quando a concentração de Mg^{2+} é maior do que o valor crítico os íons de Fe^{3+} passam a substituir o Nb^{5+} enquanto que o Mg^{2+} substitui o Li^{1+} .

PRIETO & ZALDO (1992), aplicaram a espectroscopia "Extended X-Ray Absorption Fine Structure" (EXAFS) para determinar o sítio no qual o íon Fe^{3+} pode ocupar no LiNbO_3 , eles encontraram que o deslocamento do Fe^{3+} ao longo do eixo c é muito similar ao do Li^{1+} . Os autores sugeriram a partir deste resultado que o Fe^{3+} substitui o Li^{1+} no LiNbO_3 .

Recentemente, ZHONG & CHIU (1994), também no interesse de determinar qual o sítio que o Fe^{3+} pode ocupar no LiNbO_3 , calcularam os parâmetros correspondentes aos dois sítios possíveis que o íon Fe^{3+} pode ocupar no LiNbO_3 diagonalizando as matrizes das interações spin-órbita e campo cristalino. E os valores encontrados para os parâmetros foram:

$$\text{Sítio do Nb: } D_{\text{cal}} = 1054 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}, \quad (\text{a-F})_{\text{calc}} = 114 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Sítio do Li: } D_{\text{cal}} = 860 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}, \quad (\text{a-F})_{\text{calc}} = 30 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Eles compararam estes resultados com aqueles obtidos por

HERRINGTON e col.(1972)(ver pag.4), propondo que o íon Fe^{3+} ocupa o sítio do Nb^{5+} e não o sítio do Li^{1+} , como ZALDO & PRIETO (1992) haviam sugerido. Mas ainda segundo Zhong estes resultados devem ser comprovados experimentalmente no futuro.

Neste trabalho voltaremos a discutir a posição do Fe^{3+} no LiNbO_3 no capítulo V, onde faremos uma comparação entre os nossos resultados experimentais com os citados neste capítulo. Apresentaremos ainda uma discussão dos mecanismos que estão propostos na literatura para explicar o desdobramento de campo zero do íons no estado S, que é o caso do Fe^{3+} .

REFERÊNCIAS

- ASKIN, A., BOYD, G.D., DZIEDZIC, J.M., BATLMAN, H.J., LEVINSTEIN, H.J. & NASSAU, K.,** Appl. Phys. Lett., **9**, 72 (1966).
- HERRINGTON, J.B., DISCHLER, B. & SCNHEIDER, J.,** Solid St. Commun. **10**, 509 (1972).
- HUIXIAN, F., JINKE, W., HUAFU, W., SHIYNG, H. & YUNXIA, X., J.** Phys. Chem. Solids, **51(1)**, 397 (1990).
- MEHRAN, F. & SCOTT, B.A.,** Solid State Commun, **11**, 15 (1972)
- PFANNES, H.-D., PUTZKA, A. & SAMPAIO, J.F.,** Hyperfine Interactions, **28**, 785 (1986).
- PRIETO, C. & ZALDO, C.,** Solid State Commun., **83(10)**, 819 (1992).
- TOWNER, H.H., KIM, Y.M. & STORY, H.S.,** J. Chem. Phys., **56**, 3676 (1972).
- ZHONG, M.G. & CHIU, M.,** Physical Review B, **49(18)**, 12556 (1994).

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O LiNbO_3

Neste capítulo apresentamos as características gerais do LiNbO_3 , algumas de suas propriedades físicas, estrutura cristalina e incorporação de impurezas.

2.1 - Propriedades Físicas.

Fibras e monocristais de Niobato de Lítio (LiNbO_3), puros ou dopados, apresentam várias propriedades físicas que são importantes para as aplicações tecnológicas deste material.

O LiNbO_3 apresenta uma transição de fase estrutural a uma temperatura que varia de 1150°C a 1210°C (WEIS & GAYLORD, 1985) a qual depende da razão Li/Nb na composição deste material. Abaixo desta temperatura o LiNbO_3 é um material ferroelétrico, isto é, exibe uma polarização elétrica mesmo na ausência de um campo elétrico aplicado. Em temperaturas acima de 1210°C este material passa a ser paraelétrico.

Como todo cristal em estado ferroelétrico é também piezoelétrico, o LiNbO_3 também apresenta esta última propriedade. Um sólido piezoelétrico exibe uma mudança na sua forma (tensão) com um campo elétrico aplicado.

Sendo o LiNbO_3 naturalmente birrefringente, é possível alterar o seu índice de refração mediante a aplicação de um campo elétrico. Deste modo, o LiNbO_3 apresenta ainda as seguintes propriedades: eletro-ópticas e fotoelástica (a mudança do índice de refração como resultado da aplicação de uma pressão).

Há ainda uma outra propriedade que o LiNbO_3 exhibe, ou seja, o efeito fotovoltaico; este efeito é causado pela migração de cargas dentro do cristal que ocorre quando incide-se luz no cristal. Em combinação com o efeito eletro-ótico, é possível produzir um significativo efeito fotorrefrativo (mudança do índice de refração induzido óticamente).

Como podemos ver o LiNbO_3 é "muito rico" em propriedades físicas, o que o torna bastante suscetível a aplicações tecnológicas, tais como: transdutores, moduladores óticos, geradores de segundo harmônico, defletores de feixe, conjugadores de fase, guias de onda dielétricos, elementos armazenadores de memória, meio ativo para laser de estado sólido, entre outras.

2.2 - A Estrutura Cristalina.

Na fase ferroelétrica o LiNbO_3 , é classificado como um membro do grupo cristalino trigonal. Além disto, ele exhibe simetria de reflexão em relação a três planos que estão separados de 60° e que se intersectam formando um eixo de rotação de ordem 3, como mostra a Fig. 2.1(a).

Estas duas operações de simetria, classificam o LiNbO_3 como um membro do grupo espacial $R3c$ (WEIS & GAYLORD, 1985).

No sistema trigonal, duas células unitárias diferentes podem ser escolhidas: hexagonal ou romboédrica. A célula unitária hexagonal contém seis moléculas, enquanto que a romboédrica contém somente duas moléculas. Por ser a mais simples, neste trabalho trataremos apenas da célula hexagonal (Fig. 2.1(b)).

Nesta célula, o eixo c é definido como o eixo em torno do qual o cristal exhibe simetria de rotação de ordem 3. A Fig. 2.2 apresenta as posições dos íons Li^{1+} , Nb^{5+} e O^{2-} na célula unitária hexagonal do LiNbO_3 , em sua fase ferroelétrica.

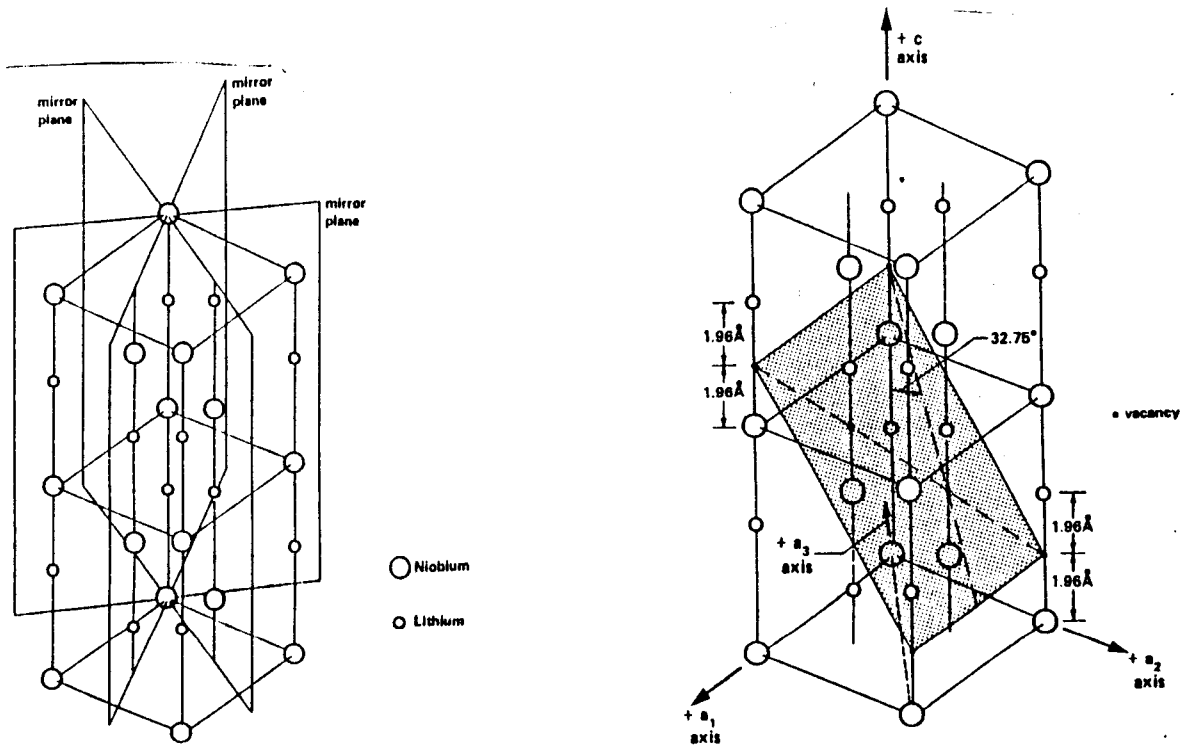


Figura 2.1 - (a) Elementos de simetria associados com o LiNbO_3 . (b) Célula unitária hexagonal, indicando os eixos hexagonais (a_1 , a_2 , a_3 , c) e o plano de clivagem (0012). (WEIS & GAYLORD, 1985).

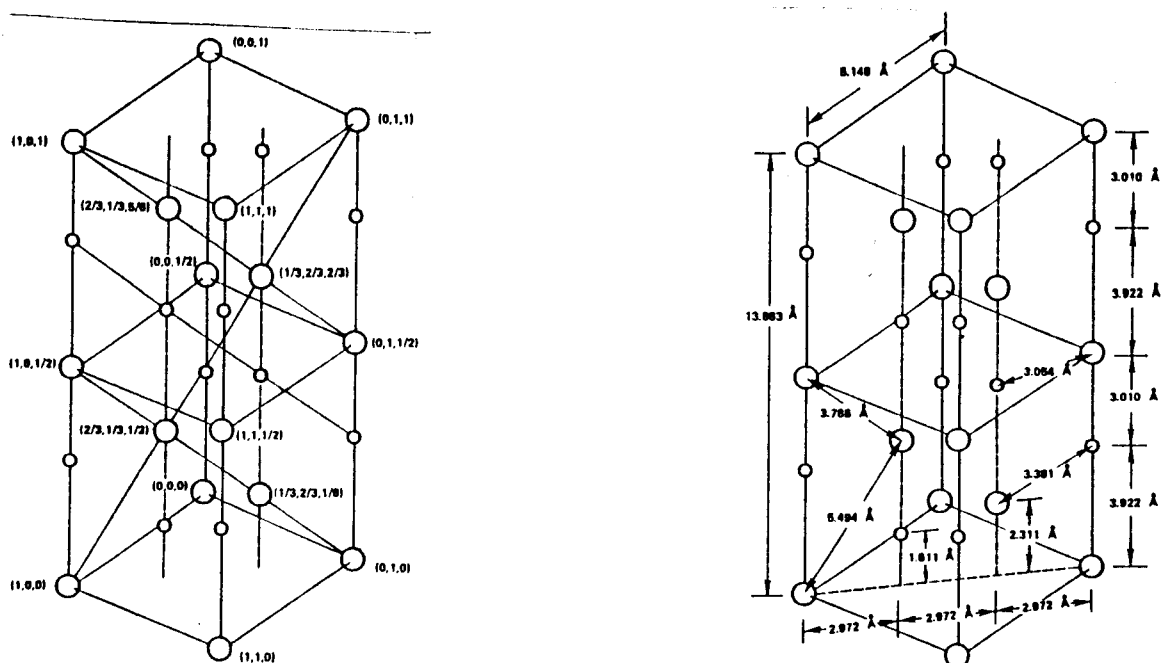


Figura 2.2 - (a) Célula unitária hexagonal do LiNbO_3 com as coordenadas dos átomos de lítio e nióbio indicadas. (b) Célula unitária hexagonal do LiNbO_3 com as distâncias interatômicas e parâmetros de rede indicadas (WEIS & GAYLORD, 1985).

A partir de estudos de difração de raios-X, ABRAHAMS e col., (1966), determinaram as distâncias interatômicas, e parâmetros da cela unitária (a_H e c_H) no LiNbO_3 , a temperatura ambiente. A definição destas distâncias e parâmetros está apresentada na Fig. 2.2, e os valores estão listados na Tabela 2.1.

Em Å			
Nb-Nb	3.765±0	O-O	2.719±4
Li-Li	3.765±0		2.801±1
Nb-O	1.889±3		2.840±1
	2.112±4		2.879±4
			3.042±2
Nb-Li	3.010±31		3.362±4
	3.054±7		
	3.381±15	Li-O	2.068±11
	3.992±31		2.238±23
Em Graus			
O-Nb-O	80.1±2	O-Li-O	74.8±9
	88.7±1		81.0±3
	90.3±1		89.8±4
	99.3±2		108.7±9
Média	89.6	Média	88.6
$a_H = 5.14829 \pm 2 \text{Å}$		$c_H = 13.8631 \pm 4 \text{Å}$	

Tabela 2.1 - Distâncias interatômicas e ângulos no LiNbO_3 a 24°C (ABRAHAMS e col., 1966).

Na fase paraelétrica (ver Fig. 2.3 na página seguinte) a estrutura do LiNbO_3 consiste de camadas planares de oxigênios numa configuração hexagonal distorcida. Nesta configuração a terça parte dos intersítios octaédricos é preenchida por átomos de lítio, outra terça parte por átomos de nióbio e o restante por vacâncias estruturais. Nesta fase, os átomos de lítio estão localizados em planos formados pelos átomos de oxigênio. Os átomos de nióbio estão situados entre os

planos de oxigênios (Fig. 2.3(a)).

Quando o cristal está na fase ferroelétrica, os cátions se deslocam ao longo do eixo c , como mostra a Fig. 2.3(b). Para o Li^{1+} o deslocamento é de 0.71Å e para o Nb^{5+} de 0.26Å (ABRAHAMS e col., 1966). A partir destes deslocamentos os átomos de Li se posicionarão de um octaedro distorcido deixando outro octaedro com uma vacância (V).

Deste modo, o empilhamento ordenado de sítios com simetria octédrica ao longo do eixo c são ocupados por:



Como resultado dessas novas posições dos átomos de Li e Nb (Fig. 2.3(b)), os cristais de LiNbO_3 passam a exibir uma polarização espontânea, classificando o cristal com ferroelétrico.

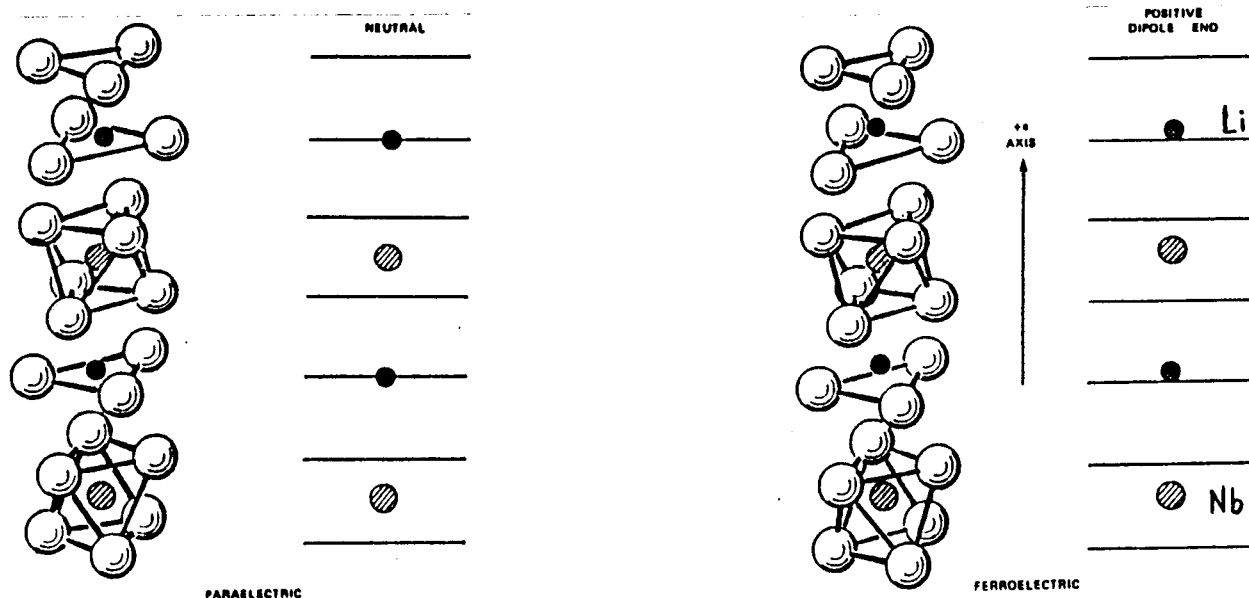


Figura 2.3 - Posições dos átomos de Li e Nb. (a) na fase paraelétrica, (b) na fase ferroelétrica (WEIS & GAYLORD, 1985).

Na verdade o arranjo mostrado na Fig. 2.3 é um arranjo idealizado, pois os planos formados pelos átomos de oxigênio apresentam uma leve distorção, não formando colunas paralelas ao eixo trigonal, como seria no arranjo de empacotamento hexagonal compacto (Fig. 2.4).

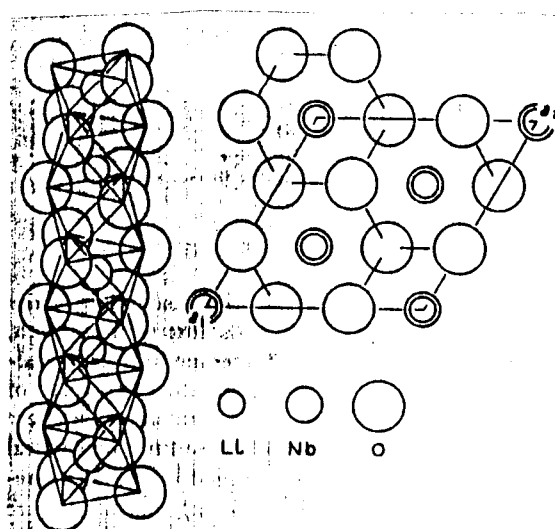


Figura 2.4 - Seqüência de octaédros distorcidos ao longo do eixo polar c (ABRAHAMS e col., 1966).

2.3 - A Incorporação de Impurezas na Matriz de LiNbO_3 .

Cristais de LiNbO_3 podem ser dopados com um número bastante significativo de diferentes impurezas, podendo até serem dopados com vários tipos delas ao mesmo tempo, fazendo destes cristais um dos mais investigados visando possíveis aplicações tecnológicas como por exemplo, em lasers (cristais dopados com íons terra-raras, Cr, etc), holografia e memórias óticas (no caso de cristais dopados com metais de transição).

Técnicas espectroscópicas, tais como, a Ressonância Paramagnética

Eletrônica (RPE), Ressonância Magnética Nuclear, Espectroscopia Mössbauer, Absorção Ótica e outras, são ferramentas importantes no estudo e caracterização de cristais de LiNbO_3 dopados.

A utilização destas técnicas podem dar informações relativas a posição das impurezas, difusão de íons, interação entre diferentes impurezas e defeitos (centros de cor, por exemplo).

A simetria local da maior parte das impurezas catiônicas, no LiNbO_3 , é trigonal. Existem alguns exemplos, tais como íons terra-raras onde a vizinhança parece mostrar uma distorção ortorrômbica ou monoclinica (MILORI, 1989).

Os fatores mais importantes que determinam a incorporação de impurezas na matriz de LiNbO_3 , são:

- 1 - raio iônico;
- 2 - ajuste de carga;
- 3 - caráter covalente das ligações;
- 4 - número de coordenação.

Como os íons Li^{1+} e Nb^{5+} possuem aproximadamente o mesmo raio iônico ($\text{Li}^{1+} = 0.68\text{Å}$ e $\text{Nb}^{5+} = 0.69\text{Å}$), este fator pode ser desprezado na análise da substituição, por não se constituir no mais importante. A Tabela 2.2 mostra uma comparação entre os raios iônicos do Li^{1+} , Nb^{5+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} .

ÍON	RAIO IÔNICO (Å)
Fe^{3+}	0.65
Fe^{2+}	0.78
Li^{1+}	0.68
Nb^{5+}	0.69

Tabela 2.2 - Raios iônicos (MASTELARO, 1988)

A análise para o caso de substituição por ajuste de carga é a seguinte: os íons com valências +4 e +5 (próximas a do Nb) provavelmente substituirão o Nb. O mesmo vale para os íons com valências +1 e +2 (próximas a do Li) os quais provavelmente substituirão o Li.

Aqui surge um problema para os íons com valência +3, como é o caso do Fe^{3+} que estamos estudando. Para estes casos espera-se que as impurezas sejam incorporadas em ambos os sítios da rede, Li^{1+} e Nb^{5+} , e com igual probabilidade nas vacâncias estruturais (NASSAU, 1967).

No capítulo 3 apresentaremos alguns modelos teóricos que ajudarão a identificação dos sítios que o Fe^{3+} poderá ocupar no LiNbO_3 utilizando-se o modelo de cargas pontuais para o cálculo dos parâmetros de campo cristalino e das interações envolvidas no desdobramento a campo zero deste íon.

REFERÊNCIAS

- ABRAHAMS, S.C., REDDY, J.M. & BERNSTEIN, J.L.**, J. Phys. Chem. Solids, **27**, 997 (1966).
- MASTELARO, V.R.**, "Caracterização de Monocristais de Niobato de Lítio (LiNbO_3) dopados com Óxido de Cromo (CrO_3) e com Óxido de Ferro (Fe_2O_3)", Dissertação de Mestrado, DFCM-IFQSC, USP, São Carlos (1988).
- MILORI, D.M.B.P.**, "Caracterização do $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ como meio ativo para lasers de estado sólido através do espectros de absorção/emissão polarizada e medida dos tempos de vida de luminescência", Dissertação de Mestrado, DFCM-IFQSC, USP, São Carlos (1989).
- NASSAU, K.**, Ferroelectricity, E. F. Weller Ed. (Amsterdam), pg 259 (1967).
- VAINSHTEIN, B.K.**, "Modern Crystallography I, Springer Ser. Solid-State Sci. **15** (Springer, Berlin, Heidelberg 1981).
- WEIS, R.S. & GAYLORD, T.K.**, Applied Physics A, **37**, 191 (1985).

CAPÍTULO III

O HAMILTONIANO DE SPIN E ÍONS NO ESTADO S

Neste capítulo apresentaremos aspectos sobre o Hamiltoniano de Spin, que é uma ferramenta a ser adotada para a interpretação dos espectros de R.P.E., o Potencial de Campo Cristalino derivado a partir do Modelo de Cargas Pontuais, e os modelos propostos para o cálculo do parâmetro de interação fina B_2^0 a partir das interações que contribuem para o desdobramento de campo zero do nível fundamental do íon Fe^{3+} .

3.1 - O Hamiltoniano de Spin.

Em geral os espectros de RPE podem ser muito complexos, pois eles podem apresentar muitas linhas com origem em diferentes transições eletrônicas.

Existe ainda um outro aspecto a ser considerado: se o sistema apresentar anisotropia, a posição das linhas em campo magnético dependerá da orientação do campo externo aplicado com relação aos eixos cristalinos. Assim um experimento de RPE no qual se observa a variação angular na posição das transições resulta num acúmulo muito grande de dados a serem analisados, não sendo costumeiramente uma tarefa fácil.

A utilização do Hamiltoniano de Spin faz-se necessário nestes casos, pois ele é proposto levando-se em consideração a simetria local no sítio da impureza na matriz a ser investigada e para operar no subespaço das funções de um determinado multiplete.

Um Hamiltoniano de Spin geral pode conter um grande número de

termos. ABRAGHAM & PRYCE (1951), para os casos mais complexos, sugerem que o Hamiltoniano contenha os seguintes termos:

$$H = H_{ZE} + H_F + H_{HF} + H_{ZN} + H_Q + H_{SHF} + H_{SO} + H_{SS}$$

onde:

$H_{ZE} = \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}$, representa o efeito Zeeman Eletrônico, g é o fator giromagnético e μ_B o magneton de Bohr;

$$H_F = \sum_{k=0}^{2S} \sum_{q=-k}^k B_k^q O_k^q(S), \text{ representa a interação fina;}$$

$H_{HF} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}$, representa a interação hiperfina do elétron com o núcleo central;

$H_{ZN} = \mu_{BN} \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{I}$, representa o efeito Zeeman Nuclear e μ_{BN} o magneton de Bohr nuclear;

$$H_Q = \mathbf{L} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{L}, \text{ representa a interação quadrupolar;}$$

$H_{SHF} = \sum_{n=1}^N \mathbf{I}_n \cdot \mathbf{A}_n \cdot \mathbf{S}$, representa a interação superhiperfina de elétrons com N núcleos vizinhos;

$H_{SO} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, representa a interação spin-órbita, λ é o parâmetro de acoplamento spin-órbita;

$$H_{SS} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}, \text{ representa interação spin-spin.}$$

Os operadores O_k^q são os operadores equivalentes de Stevens e estão apresentados na Tab. I.1 (Apêndice I). Os índices k devem ser inteiros pares não nulos, pois na ausência de um centro de simetria, operadores O_k^q com k ímpar são omitidos por que seus correspondentes elementos de matriz, dentro de uma mesma configuração, são nulos, enquanto que os índices q são quaisquer inteiros positivos ou negativos dentro do intervalo:

$$-k \leq q \leq k$$

onde este intervalo é determinado pelo número quântico de spin m_s .

A interação fina deve refletir a simetria local do campo cristalino no

Hamiltoniano. Para encontrar o Hamiltoniano correspondente a cada simetria pontual, devemos levar em conta que estamos considerando apenas operadores S que se transformam como o momento angular, i.e., como qualquer vetor axial. Os termos do Hamiltoniano são invariantes frente a qualquer operação de simetria do grupo pontual correspondente ao sítio considerado, portanto transforma como a representação irreduzível A_1 . Também é invariante frente a inversão temporal. por isso aparecem somente termos como: $H.S$, $S.S$, ...

No presente trabalho estamos apenas interessados em escrever o Hamiltoniano para a simetria C_{3v} , que é a simetria pontual do íon Fe^{3+} no $LiNbO_3$.

3.1.1 - O Hamiltoniano para a Simetria C_{3v} .

Para um caso geral, o Hamiltoniano de Spin, levando em consideração apenas as interações Zeeman e interação fina, pode ser escrito como:

$$H_{EFF} = \mu_B \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \sum_{n=2, 4, 6} \sum_{m=0} B_n^m O_n^m \quad (4)$$

Para o grupo pontual de simetria C_{3v} , que contém a operação C_3 , o Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$H_{EFF} = \mu_B \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3 \quad (5)$$

onde o primeiro termo representa a interação Zeeman, e os outros a interação fina. Mostramos apenas os aqueles que correspondem ao caso do íon Fe^{3+} na simetria C_{3v} .

A seguir discutiremos o Potencial de Campo Cristalino ao qual está sujeito o Fe^{3+} , a partir do modelo de cargas pontuais, para explicarmos o desdobramento a campo zero do nível fundamental do mesmo íon.

3.2 - O Potencial Cristalino.

Com base no modelo de cargas pontuais (HUTCHINGS, 1964) o cálculo do potencial cristalino consiste simplesmente na determinação do potencial eletrostático $V(r,\theta,\phi)$ devido a cargas vizinhas (ligantes), em um ponto de coordenadas (r,θ,ϕ) :

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \quad (6)$$

onde q_j é a carga do j -ésimo íon ligante a uma distância R_j da origem.

Se um elétron possui carga e em (r_i, θ_i, ϕ_i) , então a energia potencial destes elétrons no campo dos ligantes, é dada por:

$$W = \sum_i e_i V_i = \sum_i \sum_j \frac{e_i q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (7)$$

O potencial cristalino dado pela Expressão (6) pode ser calculado em coordenadas cartesianas ou diretamente em harmônicos esféricos. Usaremos aqui por facilidade os harmônicos esféricos.

Este método é discutido em detalhes por GRIFFITH (1961) e por PRATHER (1961). O método é baseado no teorema da adição de harmônicos esféricos, que expressa o ângulo ω entre dois vetores \mathbf{r}_i e \mathbf{R}_j em termos de seus ângulos polares (θ_i, ϕ_i) e (θ_j, ϕ_j) :

$$P_n^0(\cos\omega) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j) Y_n^m(\theta_i, \phi_i) \quad (8)$$

onde P_n^0 são os polinômios de Legendre e Y_n^m os harmônicos esféricos. Então poderemos escrever a expressão (6) como:

$$\frac{1}{|\vec{R}-\vec{r}|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R^{n+1}} P_n^0(\cos\omega), \quad r > R \quad (9)$$

O potencial $V(r, \theta, \phi)$ no ponto (r, θ, ϕ) , devido a um número de cargas q_j em \mathbf{R}_j dado pela Expressão (6), poderá ser escrito como:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j q_j \sum_n \frac{r_i^{2n}}{R_j^{n+1}} \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j) Y_n^m(\theta_i, \phi_i) \quad (10)$$

ou de uma maneira mais simplificada:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_n \sum_{m=-n}^n r^n C_{nm}(\theta_j, \phi_j) Y_n^m(\theta, \phi) \quad (11)$$

onde:

$$C_{nm}(\theta, \phi) = \sum_j \frac{4\pi}{2n+1} \frac{q_j}{R_j^{n+1}} (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j) \quad (12)$$

Estes coeficientes C_{nm} podem ser analisados quando se conhece a posição dos vizinhos de um íon num cristal usando um modelo de cargas pontuais, no nosso caso o Fe^{3+} no LiNbO_3 .

Como dissemos na seção 3.1, o potencial deve refletir a simetria pontual do sítio da rede em questão, e ele deve ser invariante sob as operações de simetria do grupo pontual. O número de termos que proporcionam elementos de matriz não nulos dentro do multiplete de estado considerado e que aparecem na expansão do potencial é limitado pelos números quânticos, do estado fundamental, l (íons do grupo do ferro) e j (terras-raras) da seguinte maneira (HUTCHINGS, 1964):

$$n \leq 2j \quad (\text{terras-raras})$$

$$n \leq 2l \quad (\text{íons do grupo do ferro})$$

Para o íon Fe^{3+} ocupando um sítio com simetria C_{3v} , como ocorre no LiNbO_3 , os termos que aparecem na expansão do potencial são os mostrados na expressão 13, onde tomamos como origem o ponto onde o íon se situa, seja este ponto o sítio do lítio ou o sítio do nióbio:

$$\begin{aligned} C_{20} &= - \frac{3e\bar{q}}{2} \left[\frac{3\cos^2\theta_1 - 1}{R_1^3} + \frac{3\cos^2\theta_2 - 1}{R_2^3} \right] \\ C_{40} &= \frac{3e\bar{q}}{8} \left[\frac{35\cos^4\theta_1 - 30\cos^2\theta_1 + 1}{R_1^5} + \frac{35\cos^4\theta_2 - 30\cos^2\theta_2 + 1}{R_2^5} \right] \\ C_{43} &= \frac{3\sqrt{35}e\bar{q}}{8} \left[\frac{\sin^3\theta_1 \cos\theta_1}{R_1^5} + \frac{\sin^3\theta_2 \cos\theta_2}{R_2^5} \right] \end{aligned} \quad (13)$$

onde θ_1, θ_2, R_1 e R_2 estão definidos na Fig. 5.1.

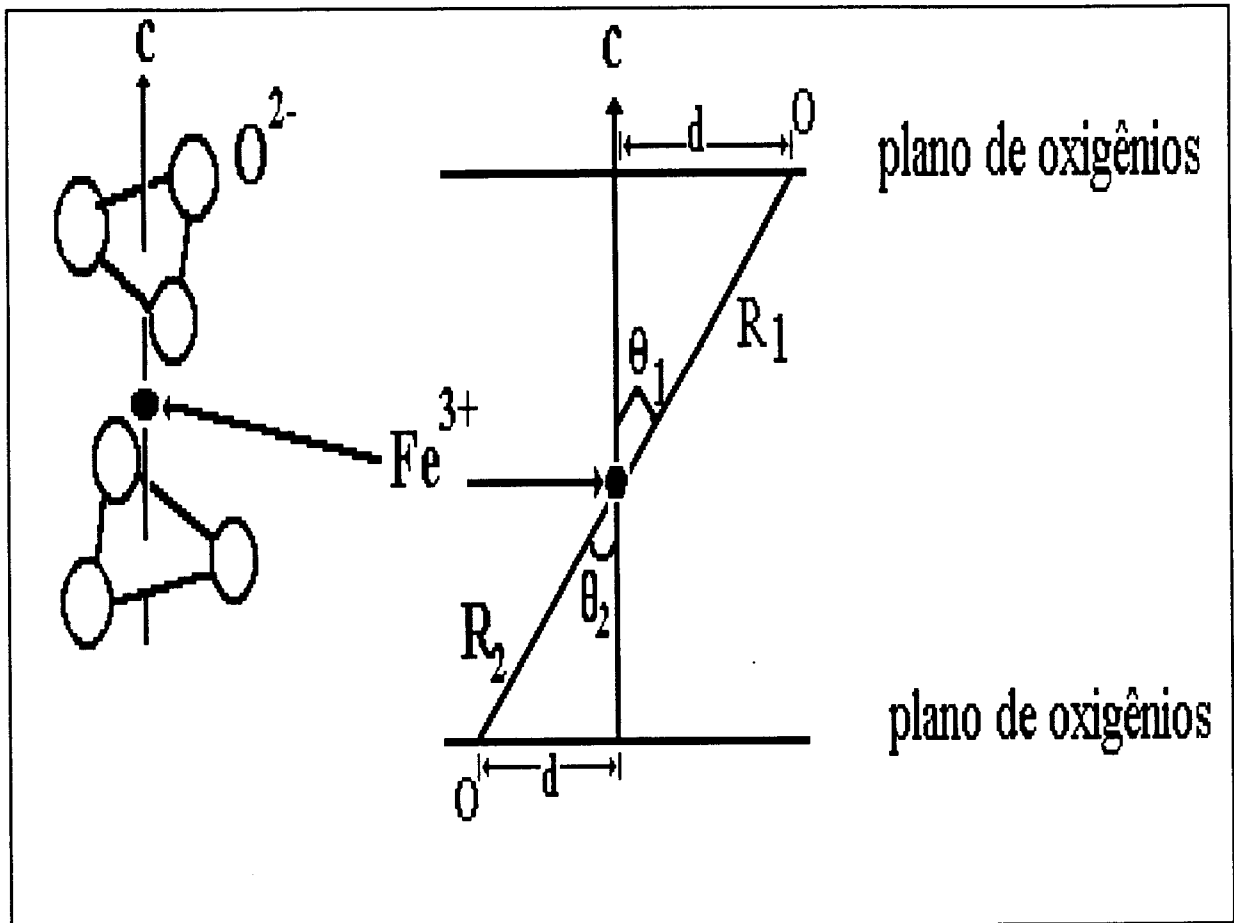


Figura 3.1 - Arranjo de cargas considerado para o cálculo da Eq. 13. À direita mostramos as camadas planares de oxigênios e à esquerda um corte para facilitar a visualização das distâncias e ângulos do íon Fe^{3+} aos oxigênios.

Na próxima seção falaremos dos aspectos que envolvem íons no estado S, que é o caso do íon Fe^{3+} o qual estamos estudando.

3.3 - Íons no Estado S.

Para íons com metade da camada de valência preenchida, o estado fundamental é um singlete orbital. Este é o caso de íons do grupo do ferro com

configuração $3d^5$ (exemplos: Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{1+} , ... que possuem estado fundamental ${}^6S_{5/2}$) e das terras-raras com configuração $4f^7$ (Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{4+} , ... cujo estado fundamental é $S_{7/2}$). Todos estes íons possuem momento angular orbital nulo ($L=0$).

Quando estes íons são colocados na presença de um campo cristalino fraco ($H_{EE} > H_{SO} > V_{crist}$), onde H_{EE} é a interação elétron-elétron, H_{SO} a interação spin-órbita e V_{crist} o potencial cristalino, ou em campo cristalino médio ($H_{EE} > V_{crist} > H_{SO}$), o estado fundamental do íon permanece sendo um estado S. Vemos então que em primeira ordem de perturbação, as interações H_{SO} ou V_{crist} não levantam a degenerescência de um estado S. Mas espectros de ressonância com estrutura fina (Fe^{3+}) ou hiperfina (Mn^{2+}) resolvida de íons no estado S podem ser obtidos com facilidade. Como explicar isto? Quais os mecanismos que estão envolvidos neste caso?

Muitos trabalhos têm sido publicados no sentido de explicar estes mecanismos. O primeiro estudo foi feito por VAN VLECK & PENNEY (1939), que sugeriram perturbações envolvendo simultaneamente o campo cristalino e o acoplamento spin-órbita são necessários para desdobrar o estado S.

PRYCE em 1950 mostrou que podemos obter uma contribuição finita em ordens relativamente baixas de perturbações (segunda ordem), pelo uso da interação spin-spin e o acoplamento entre estados excitados via campo cristalino. O mecanismo de Pryce para íons $3d^5$ (Mn^{2+} , Fe^{3+}) envolve o elemento de matriz do potencial de campo cristalino axial, V_{AX} , entre os estados 6D ($3d^44s$) e 6S ($3d^5$), e o elemento de matriz entre os estados 6S ($3d^5$) e 6D ($3d^44s$) pela interação spin-spin, H_{SS} . Deste modo:

$$D_{SS} = \alpha \frac{\langle {}^6S(3d^5) | H_{AX} | {}^6D(3d^44s) \rangle \langle {}^6D(3d^44s) | H_{SS} | {}^6D(3d^5) \rangle}{E({}^6S(3d^5)) - E({}^6D(3d^44s))} \quad (14)$$

onde D_{SS} é o parâmetro da estrutura fina D, calculado a partir do mecanismo de Pryce. Este mecanismo proposto por Pryce é conhecido como: Mecanismo SS (Spin-Spin).

WATANABE em 1957, tratou o potencial cristalino e a interação spin-órbita como perturbações da Hamiltoniana do íon-livre, e fez o primeiro cálculo quantitativo de ambas as contribuições, spin-órbita e campo cristalino, para explicar o desdobramento do estado fundamental do Mn^{2+} .

Em acréscimo ao termo de Pryce, Watanabe também considerou o acoplamento do estado excitado $|{}^4P\rangle$ ao estado fundamental $|{}^6S\rangle$ através do acoplamento spin-órbita. O elemento de matriz entre estes níveis pode ser escrito como:

$$D_w \propto \frac{\langle {}^6S | H_{SO} | {}^4P \rangle \langle {}^4P | H_{AX} | {}^4D \rangle \langle {}^4D | H_{AX} | {}^4P \rangle \langle {}^4P | H_{SO} | {}^6S \rangle}{[E({}^6S) - E({}^4P)]^2 [E({}^6S) - E({}^4D)]} \quad (15)$$

Um outro mecanismo foi proposto por SHARMA, DAS & ORBACH (1966), conhecido como Mecanismo ODS. Eles adicionaram o potencial de campo axial ao potencial de Hartree-Fock derivado das funções 3d de WATSON (1960), e integraram numericamente a equação de Schrödinger de um elétron para obter as misturas das configurações s-, d-, e g- às funções de onda de um elétron não perturbadas do estado fundamental.

O elemento de matriz do campo axial foi calculado entre os estados perturbados. Identificando estes por uma linha, o desdobramento por campo axial pode ser escrito como:

$$D_{ODS} \propto \frac{\langle {}^6S | H_{SO} | {}^4\Gamma'_4 \rangle \langle {}^4\Gamma'_4 | H_{AX} | {}^4\Gamma'_4 \rangle \langle {}^4\Gamma'_4 | H_{SO} | {}^6S \rangle}{[E({}^6S) - E({}^4\Gamma'_4)]^2} \quad (16)$$

Recentemente YU, ZHAO & LIN (1985) propuseram mais um modelo no qual consideram o efeito total de H_{SS} , V_{crist} e H_{SO} . Este modelo é conhecido como Mecanismo SS-SO.

Neste trabalho usaremos todos estes modelos para calcular o desdobramento de campo zero do nível fundamental do íon Fe^{3+} no $LiNbO_3$. Nas seções 3.5 a 3.8 daremos mais detalhes sobre esses os mecanismos. Na próxima seção apresentaremos algumas particularidades acerca do íon Fe^{3+} .

3.4 - O Íon Fe^{3+} .

O ferro é um metal de transição que pertence à série cujo grupo possui o mesmo nome e têm número atômico $Z = 26$. Os elementos desta série quando constituem íons trivalentes apresentam uma configuração eletrônica do tipo: $[Ar]3d^n$, com n podendo assumir valores de 1 a 9.

O íon livre Fe^{3+} , configuração $3d^5$, pela regra de Hund possui como termo de menor energia, ou estado fundamental, o termo ${}^6S_{5/2}$, que apresenta degenerescência de spin de ordem 6. os outros termos em ordem crescente são: ${}^4G < {}^4P < {}^4D < {}^2I < {}^2D < {}^2P < {}^4F < \dots$, as distâncias em energia destes estados excitados em relação ao estado fundamental estão mostradas no diagrama da Fig 3.2 (pág. 28).

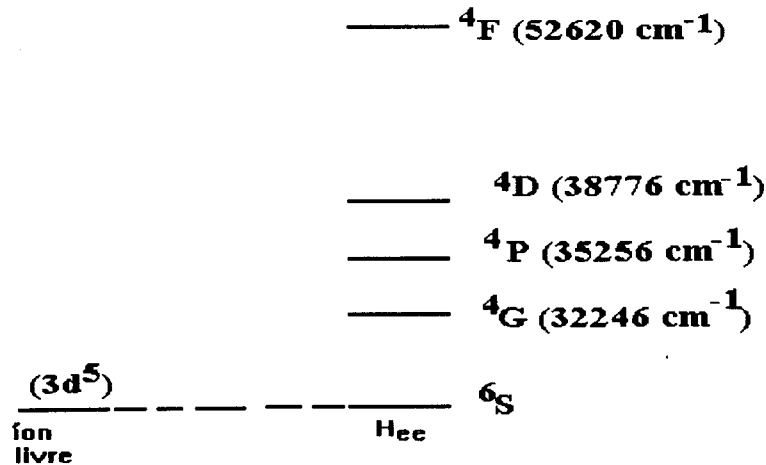


Figura 3.2 - Esquema dos níveis de energia para o íon Fe^{3+} . As energias dos níveis relativos a 6S estão em unidades de 10^3 cm^{-1} (SHARMA e col., 1966, MOORE, 1971).

As funções de onda, tanto para o íon livre como para o íon na simetria trigonal estão listadas no Apêndice I.

3.5 - Mecanismo de Watanabe (W).

Na presença de um campo cúbico o estado ${}^6S_{5/2}$ desdobra-se em um nível duplamente degenerado (Γ_7) e num outro nível de degenerescência de ordem 4 (Γ_8) (BETHE, 1929).

Importantes mecanismos devem ser propostos para o desdobramento de um íon no estado S. Watanabe considera a mistura de estados excitados, por exemplo, 4F , 4P , 4G e 4D , com o estado fundamental 6S , sob a ação combinada do potencial de campo cristalino e interação spin-órbita com a introdução de uma Hamiltoniana de perturbação do tipo:

$$H = V_{crist} + \sum_i \xi(i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \quad (17)$$

onde a soma é sobre todos os elétrons.

O desdobramento do nível fundamental pode ser escrito na forma de um Hamiltoniano de Spin quando o potencial cristalino é um potencial cúbico superposto por um potencial axial num sistema de eixos trigonais:

$$H = H_0 + V_C + V_{SS} + V_{SO} + V_1^0 + V_2^0 + V_3^0 + V_4 \quad (18)$$

(SHARMA, 1971), onde o primeiro termo corresponde ao Hamiltoniano do íon livre, V_C é o campo cúbico dado por:

$$V_C = C_{40} \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \sum_i r_i^4 \{ Y_4^0(i) \sqrt{\frac{10}{7}} [Y_4^3(i) + Y_4^{-3}(i)] \} \quad (19)$$

os termos V_{SO} e V_{SS} são as interações spin-órbita e spin-spin, respectivamente. O último termo, V_4 , na Expressão (18) é a componente axial dos termos $l=4$ no potencial de campo cristalino:

$$V_4 = -(C'_{40}) \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \sum_i r_i^4 Y_4^0(i) \quad (20)$$

O quinto, sexto e sétimo termos, são termos de campo cristalino axial de primeira, segunda e terceira ordem, respectivamente, e estão expostos a seguir.

Como mostramos na Seção 3.2, um íon na presença de um campo

$$\begin{aligned}
V_1^0 &= -C_{10} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_i r_i Y_1^0(i) \\
V_2^0 &= -C_{20} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \sum_i r_i^2 Y_2^0(i) \\
V_3^0 &= -C_{30} \sqrt{\frac{4\pi}{7}} \sum_i r_i^3 Y_3^0(i)
\end{aligned} \tag{21}$$

cristalino de simetria trigonal, não apresenta termos de ordem ímpar na expansão do potencial por este tipo de sítio não conter simetria de inversão . Deste modo os termos V_1^0 e V_3^0 devem ser ignorados no Hamiltoniano da Expressão 18.

No Apêndice I estão listadas as funções de onda do íon livre, escritas em termos dos determinantes de Slater, e também as funções de onda escritas a partir das funções do íon livre para a simetria trigonal utilizadas no cálculo da contribuição de Watanabe.

A contribuição de Watanabe ao termo D ($D = 3B_2^0$) em processos de 4ª ordem de perturbações, calculados a partir do efeito combinado do campo cristalino cúbico (Expressão 19) e acoplamento spin-órbita pode ser escrito como:

$$D_W^C \propto \frac{\langle {}^6S | H_{SO} | {}^4P \rangle \langle {}^4P | H_C | {}^4G \rangle \langle {}^4G | H_C | {}^4P \rangle \langle {}^4P | H_{SO} | {}^6S \rangle}{[E({}^6S) - E({}^4P)]^2 [E({}^6S) - E({}^4G)]} \tag{22}$$

tendo como resultado:

$$D_W = \frac{5\xi^2}{63P^2G} B_{40}^{2'} \tag{23}$$

onde:

$$B_{40}^{2'} = B_{40}^2 - \frac{7}{10} |B_{43}|^2 \quad (24)$$

e

$$B_{kq} = C_{kq} \langle r^k \rangle \quad (25)$$

Para a contribuição de campo axial o processo considerado por Watanabe é

$$D_W^A \propto \frac{\langle {}^6S | H_{SO} | {}^4P \rangle \langle {}^4P | H_{AX} | {}^4D \rangle \langle {}^4D | H_{AX} | {}^4P \rangle \langle {}^4P | H_{SO} | {}^6S \rangle}{[E({}^6S) - E({}^4P)]^2 [E({}^6S) - E({}^4D)]} \quad (26)$$

o que resulta na seguinte contribuição:

$$D_W = -\frac{3\xi^2}{70P^2D} B_{20} (B_{20} - 14\xi) \quad (27)$$

Somando, então, as Eqs. 3.24 e 3.27, temos o resultado final oriundo do Mecanismo de Watanabe:

$$D_W = -\frac{5\xi^2}{63P^2G} B_{40}^{2'} - \frac{3\xi^2}{70P^2D} B_{20} (B_{20} - 14\xi) \quad (28)$$

(YU e col., 1985). No capítulo V daremos o valor do termo D, calculado através do mecanismo de Watanabe, relativo ao desdobramento de campo zero para o íon Fe^{3+} no $LiNbO_3$.

3.6 - Mecanismo SS-SO.

Este mecanismo proposto por YU, ZHAO & LIN (1985) considera o efeito total de: campo cristalino, interação spin-órbita e interação spin-spin em íons no estado S. Os processos aqui considerados, relativos a V_{SS} , que afetam o estado fundamental 6S são:

$$D_{SS-SO} = \frac{\langle {}^6S | V_{SS} | {}^4D \rangle \langle {}^4D | V_{SS} | {}^6S \rangle}{[E({}^6S) - E({}^4D)]} \quad (I)$$

$$D_{SS-SO} = \frac{\langle {}^6S | V_{SS} | {}^4D \rangle \langle {}^4D | H_{SO} | {}^4P \rangle \langle {}^4P | H_{SO} | {}^6S \rangle}{[E({}^6S) - E({}^4D)] [E({}^6S) - E({}^4P)]} \quad (II)$$

$$D_{SS-SO} = \frac{\langle {}^6S | V_{SS} | {}^4D \rangle \langle {}^4D | V_{crist} | {}^4P \rangle \langle {}^4P | H_{SO} | {}^6S \rangle}{[E({}^6S) - E({}^4D)] [E({}^6S) - E({}^4P)]} \quad (III)$$

Os processos (I) e (II) apenas deslocam o nível fundamental, não o desdobrando. Então somente o processo (III) é considerado. O resultado é:

$$D_{SS-SO} = \frac{36\xi}{5PD} B_{20} (M_0 - 8M_2) \quad (29)$$

onde M_0 e M_2 são os parâmetros da interação spin-spin:

$$\begin{aligned}
 M_0 &= \frac{\beta^2}{14} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{1}{r_<}^3 \cdot \Psi_{3d}^2(r_1) \cdot \Psi_{3d}^2(r_2) \cdot r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \\
 M_2 &= \frac{\beta^2}{14} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_<}^2}{r_>}^5 \cdot \Psi_{3d}^2(r_1) \cdot \Psi_{3d}^2(r_2) \cdot r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2
 \end{aligned}
 \tag{30}$$

BLUME & WATSON (1963) calcularam estes parâmetros:

$$M_0 = 0.2047, \quad M_2 = 0.01598 \quad \text{para o Mn}^{2+}$$

e

$$M_0 = 0.2434, \quad M_2 = 0.01898 \quad \text{para o Fe}^{3+}$$

3.7 - Mecanismo de Orbach, Das e Sharma (ODS).

SHARMA, DAS & ORBACH (1966) sugeriram que para íons $3d^5$ a contribuição mais importante para o desdobramento de campo zero é a interação spin-órbita (SO), resultante do acoplamento de multipletos das configurações excitadas com a configuração $3d^5$ devido a ações combinadas de campo cristalino e spin-órbita. O termo "mais importante" aqui significa que a magnitude da contribuição é tal que ela pode ser medida experimentalmente.

O procedimento proposto por Sharma é a adição do potencial de campo axial ao potencial de Hartree-Fock, integrando a equação de Schrödinger

para obter as funções de onda combinadas. O Hamiltoniano utilizado é o mesmo da expressão (18).

Na seção 3.4, dissemos que o nível fundamental do íon Fe^{3+} é ${}^6\text{S}_{5/2}$, ou seja, um singleto orbital, portanto com momento angular igual a zero. Como necessitamos calcular elementos de matriz dos operadores de momento orbital e spin-spin, e ainda de campo axial, devemos combinar os estados excitados, $L \neq 0$, ao nível fundamental através da interação spin-órbita.

No grupo cúbico, o operador momento angular, L , transforma-se de acordo com a representação irredutível Γ_4 e a parte orbital do nível fundamental ${}^6\text{S}$ como Γ_1 , então somente níveis excitados ${}^4\Gamma_4$ podem se misturar com o ${}^6\text{S}$ por spin-órbita. E os níveis que contém a representação Γ_4 são os quartetos ${}^4\text{P}$, ${}^4\text{F}$ e ${}^4\text{G}$.

BLUME & ORBACH (1962) apontam que o campo cúbico mistura os três níveis ${}^4\Gamma_4$ em um só nível, e que as três auto-funções de V_c que transformam como ${}^4\Gamma_4$ podem ser escritas como:

$$|{}^4\Gamma_4 M_\Gamma\rangle = \alpha_i |P^4\Gamma_4 M_\Gamma\rangle + \beta_i |F^4\Gamma_4 M_\Gamma\rangle + \gamma_i |G^4\Gamma_4 M_\Gamma\rangle \quad (31)$$

onde M_Γ denota os três subvetores da representação Γ_4 (-1, 0, +1), os coeficientes α_i , β_i e γ_i , são determinados a partir do determinante secular de V_c .

SHARMA (1968) calculou estes coeficientes usando as separações do íon Fe^{3+} com valores apropriados a V_c . Neste trabalho usaremos aqueles coeficientes calculados por Sharma, Tab. 3.1.

i	α_i	β_i	γ_i	Δ_i (cm ⁻¹) medido a partir de ⁶ S.
10Dq = 16000 cm⁻¹				
1	0.706	0.506	-0.494	45 116
2	0.640	-0.159	0.752	18 297
3	0.302	-0.847	-0.437	55 787
10Dq = 17000 cm⁻¹				
1	0.692	0.545	-0.473	45 494
2	0.641	-0.164	0.750	17 328
3	0.331	-0.882	-0.463	56 378
10Dq = 18000 cm⁻¹				
1	0.678	0.580	-0.452	45 828
2	0.642	-0.168	0.748	16 358
3	0.358	-0.797	-0.487	57 014

Tabela 3.1 - Os valores de α_i , β_i e γ_i e Δ_i para o íon Fe³⁺ (SHARMA, 1968).

A interação spin-órbita pode acoplar o estado fundamental ⁶S com as funções $|{}^4\Gamma_4 M_\Gamma\rangle$ (Eq.31) resultando em funções de onda "combinadas" que são:

$$\begin{aligned}
 |{}^6SM_S'\rangle = & |{}^6SM_S\rangle - \sum_{i=1}^3 \frac{\alpha_i}{\Delta_i} \zeta [a(M_S) |{}^4\Gamma_4 1, M_S-1\rangle \\
 & + b(M_S) |{}^4\Gamma_4 -1, M_S+1\rangle + c(M_S) |{}^4\Gamma_4 0, M_S\rangle]
 \end{aligned} \tag{32}$$

onde as funções $|\ ^4\Gamma_4 M_S \rangle$ são:

$$\begin{aligned}
| \ ^4\Gamma_4 1M_S \rangle &= \{ \alpha_i |P+1\rangle + \beta_i [-\sqrt{\frac{1}{6}} |F+1\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} |F-2\rangle] - \gamma_i [-\sqrt{\frac{4}{18}} |G+4\rangle \\
&\quad + \sqrt{\frac{7}{18}} |G+1\rangle + \sqrt{\frac{7}{18}} |G-2\rangle] \} \cdot | \frac{3}{2} M_S \rangle \\
| \ ^4\Gamma_4 0M_S \rangle &= \{ \alpha_i |P0\rangle + \beta_i [-\sqrt{\frac{5}{18}} |F+3\rangle + \sqrt{\frac{8}{18}} |F0\rangle + \sqrt{\frac{5}{18}} |F-3\rangle] \\
&\quad - \gamma_i [\sqrt{\frac{7}{18}} |G+3\rangle + \sqrt{\frac{7}{18}} |G-3\rangle] \} \cdot | \frac{3}{2} M_S \rangle \\
| \ ^4\Gamma_4 -1M_S \rangle &= \{ \alpha_i |P-1\rangle + \beta_i [-\sqrt{\frac{1}{6}} |F-1\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} |F+2\rangle] - \gamma_i [-\sqrt{\frac{4}{18}} |G-4\rangle \\
&\quad + \sqrt{\frac{7}{18}} |G-1\rangle + \sqrt{\frac{7}{18}} |G+2\rangle] \} \cdot | \frac{3}{2} M_S \rangle
\end{aligned} \tag{33}$$

as quantidades $a(M_S)$, $b(M_S)$ e $c(M_S)$ estão definidas na Eq. 34 e listadas na Tab.3.2 na página seguinte.

$$\begin{aligned}
a(M_S) &= \frac{1}{2} \langle \ ^4P+1M_S-1 | \sum_j l_j^+ s_j^- | \ ^6SM_S \rangle \\
b(M_S) &= \frac{1}{2} \langle \ ^4P-1M_S+1 | \sum_j l_j^- s_j^+ | \ ^6SM_S \rangle \\
c(M_S) &= \frac{1}{2} \langle \ ^4P0M_S | \sum_j l_j^z s_j^z | \ ^6SM_S \rangle
\end{aligned} \tag{34}$$

M_s	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2
$a(M_s)$	$+(5)^{1/2}$	$+(3)^{1/2}$	$+1/2.(6)^{1/2}$	$+1/2.(2)^{1/2}$	0	0
$b(M_s)$	0	0	$+1/2.(2)^{1/2}$	$+1/2.(6)^{1/2}$	$+(3)^{1/2}$	$+(5)^{1/2}$
$c(M_s)$	0	$-(2)^{1/2}$	$+(3)^{1/2}$	$+(3)^{1/2}$	$+(2)^{1/2}$	0

Tabela 3.2 - Lista de $a(M_s)$, $b(M_s)$ e $c(M_s)$ descrevendo o efeito da interação spin-órbita. (SHARMA, 1966).

De acordo com Sharma, o potencial de campo axial altera as funções (32) de duas maneiras, a primeira envolve outros estados $3d^5$ e a segunda mistura configurações excitadas ao nível fundamental.

Sharma leva em conta que os elementos de matriz de r^2 e r^4 entre funções da configuração $3d$ e configurações excitadas são apreciáveis, e que suas energias não aumentam o suficiente para superar o elemento de matriz de H_{AX} .

Para resolver este problema Sharma adicionou um potencial de perturbação h_1 à Hamiltoniana H_1^0 , e em primeira ordem a mudança na função de onda é dada por (SHARMA e col., 1966):

$$\begin{aligned}
 (H_i^0 - \epsilon_i) \delta \psi_i - \sum_j (\epsilon_j^i - \epsilon_j^j) \langle \psi^0(j) | \delta \psi_i \rangle \cdot \psi^0(j) \\
 = -h_1 \psi^0(j) + \sum_j \langle \psi^0(j) | h_1 | \psi^0(i) \rangle \cdot \psi^0(j)
 \end{aligned}
 \tag{35}$$

onde H_i , ϵ_i e ψ_i são os Hamiltonianos, as auto-energias e as auto-funções de cada elétron envolvidos no processo e h_1 é uma perturbação do tipo:

$$h_1 = -p_k^{mk} \cdot r^k \cdot Y_k^{mk} \quad (36)$$

onde p_k^{mk} é uma constante que define o potencial.

Separando as funções de onda ψ , numa parte radial e noutra angular, as equações diferenciais de (36) são:

$$\begin{aligned} -\frac{d^2 u_{d-2s}^{(1)}}{dr^2} - \frac{6}{r^2} \cdot u_{d-2s}^{(1)} + \frac{u_{d-2d}^{(1)}}{u_d^0} \cdot \frac{d^2 u_d^0}{dr^2} &= r^2 u_d^0 \\ -\frac{d^2 u_{d-2d}^{(1)}}{dr^2} + \frac{u_{d-2d}^{(1)}}{u_d^0} \cdot \frac{d^2 u_d^0}{dr^2} &= r^2 u_d^0 - \langle u_d^0 | r^2 | u_d^0 \rangle \cdot u_d^0 \\ -\frac{d^2 u_{d-2g}^{(1)}}{dr^2} - \frac{6}{r^2} \cdot u_{d-2g}^{(1)} + \frac{u_{d-2g}^{(1)}}{u_d^0} \cdot \frac{d^2 u_d^0}{dr^2} &= r^2 u_d^0 \end{aligned} \quad (37)$$

onde as funções u_s , u_d e u_g são as funções radiais de ψ .

A contribuição do mecanismo ODS ao parâmetro da estrutura fina D, para a simetria trigonal é dado por (SHARMA, 1971):

$$\begin{aligned} D_{ODS} = & -\left(\frac{1}{18\sqrt{5}}\right)(C_{20})^2 \cdot \zeta^2 p_{\alpha\gamma} \cdot [2(M_2 - 4M_1 + 3M_0) \cdot p_{\alpha\alpha} \\ & + (14M_2 - 11M_1 - 3M_0) \cdot p_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (38)$$

onde:

$$M_m = \sum_{l=0,2,4} a_{ml} \langle u_{3d}^0 | r^2 | u_{d-l}^{(1)} \rangle \quad (39)$$

e os coeficientes a_{ml} são os componentes da matriz:

$$a = \begin{pmatrix} a_{20} & a_{22} & a_{24} \\ a_{10} & a_{12} & a_{14} \\ a_{00} & a_{02} & a_{04} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{4}{49} & \frac{3}{49} \\ 0 & \frac{1}{49} & \frac{6}{49} \\ \frac{1}{5} & \frac{4}{49} & \frac{36}{245} \end{pmatrix} \quad (40)$$

Neste trabalho usaremos os elementos de matriz de r^2 , (41), calculados

$$\begin{aligned} \langle u_d^0 | r^2 | u_{d-2s}^{(1)} \rangle &= 1.5557 \\ \langle u_d^0 | r^2 | u_{d-2d}^{(1)} \rangle &= 0.4960 \\ \langle u_d^0 | r^2 | u_{d-2g}^{(1)} \rangle &= 0.4520 \end{aligned} \quad (41)$$

por SHARMA (1968), cujos valores estão em unidades atômicas.

Os coeficientes p 's são dados por (SHARMA, 1968):

$$P_{\alpha\gamma} = \sum_{i=1}^3 \frac{\alpha_i \gamma_i}{\Delta_i}, \quad P_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^3 \frac{\alpha_i \beta_i}{\Delta_i}, \quad P_{\alpha\alpha} = \sum_{i=1}^3 \frac{\alpha_i^2}{\Delta_i} \quad (42)$$

os α_i , β_i , γ_i e Δ_i estão listados na Tab. 3.1.

3.8 - Mecanismo Spin-Spin (SS).

Este mecanismo foi proposto por PRYCE (1950), mas somente com SHARMA e col. (1966) é que teve-se os primeiros cálculos detalhados que dão a magnitude do parâmetro de campo cristalino D.

Sharma fez uso da teoria de perturbação convencional para tratar as misturas de configurações, assim como o fez para o Mecanismo ODS (Seção 3.7). Para calcular a contribuição spin-spin ao desdobramento de campo axial é necessário escrever a interação spin-spin do tipo dipolar da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
 H_{SS} = & -\frac{1}{2} \cdot \frac{g^2 \beta^2}{a_0^3} \cdot \sum_{i < j} r_{ij}^{-5} \cdot [(3z_{ij}^2 - r_{ij}^2) \cdot (3s_i^z s_j^z - \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j) \\
 & + 3(x_{ij}^2 - y_{ij}^2) \cdot (s_i^x s_j^x - s_i^y s_j^y) + 6(s_i^x s_j^y + s_i^y s_j^x) \cdot x_{ij} y_{ij} \\
 & + 6(s_i^y s_j^z + s_i^z s_j^y) \cdot y_{ij} z_{ij} + 6(s_i^z s_j^x + s_i^x s_j^z) \cdot z_{ij} x_{ij}
 \end{aligned} \tag{43}$$

As funções de onda são os determinantes de Slater 6S :

$$\begin{aligned}
 |{}^6S, M_S\rangle &= \frac{1}{\sqrt{5!}_{\epsilon_{\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon}}} \cdot |\psi_{\alpha}^{(1)}(1) \cdot \psi_{\beta}^{(1)}(2) \cdot \psi_{\gamma}^{(1)}(3) \cdot \psi_{\delta}^{(1)}(4) \cdot \psi_{\epsilon}^{(1)}(5)| \\
 |{}^6S, M_S\rangle &= \frac{1}{\sqrt{5!}_{\epsilon_{\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon}}} \cdot |\psi_{\alpha}^{(0)}(1) \cdot \psi_{\beta}^{(0)}(2) \cdot \psi_{\gamma}^{(0)}(3) \cdot \psi_{\delta}^{(0)}(4) \cdot \psi_{\epsilon}^{(0)}(5)|
 \end{aligned} \tag{44}$$

onde:

$$\psi_m^{(1)}(i) = \psi_m^{(0)} + \delta \psi_m(i) \quad (45)$$

sendo as funções ψ , funções de um elétron. Os elementos de matriz da interação spin -spin são calculados através da expressão:

$$W_{SS}(M'_S, M_S) = \langle {}^6S, M'_S | H_{SS} | {}^6S, M_S \rangle = 2 \langle {}^6S, M'_S | H_{SS} | {}^6S, M_S \rangle \quad (46)$$

A contribuição ao termo D é, deste modo, dada por:

$$D_{SS} = -\frac{g^2 \beta^2}{20a_0} \langle {}^6S | \sum_{i>j} \frac{3(z_{ij}^2 - r_{ij}^2)}{r_{ij}^5} | {}^6S \rangle \quad (47)$$

Sharma adota a mesma técnica utilizada no mecanismo ODS, introduzindo um potencial do tipo:

$$V_k^{m_k} = -p_k \sum_i r_i^k \cdot Y_k^{m_k}(i) \quad (48)$$

para um campo axial somente $m_k = 0$ estará presente, enquanto que para um campo rômboico termos com $m_k = \pm 2$ podem estar presentes.

Logo a contribuição encontrada por SHARMA (1966) para o desdobramento de campo zero para um íon 6S é dada por:

$$D_{SS} = D_{SS}(d \rightarrow s) + D_{SS}(d \rightarrow d) + D_{SS}(d \rightarrow g) \quad (49)$$

onde:

$$\begin{aligned}D_{SS}(d \rightarrow s) &= -0.01915C_{20} \text{ cm}^{-1} \\D_{SS}(d \rightarrow d) &= -0.0707C_{20} \text{ cm}^{-1} \\D_{SS}(d \rightarrow g) &= -0.01915C_{20} \text{ cm}^{-1}\end{aligned} \tag{50}$$

onde C_{20} está expresso em unidades de $(e^2/2a_0^2)$.

No capítulo V calcularemos o valor de cada um dos mecanismos apresentados para o caso do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 .

REFERÊNCIAS:

- ABRAGHAM, A. & PRYCE, M.H.L.**, Proc. Roy. Soc. (London), Ser **A205**, 135-153 (1951).
- BLUME, M. & WATSON, R.E.**, Proc. Phys. Soc. A, **271**, 565 (1963).
- GRIFFITH, J.S.**, "Theory of transition metal ions", Cambridge University Press, Cambridge.
- HUTCHINGS, M.T.**, "In Solid State Physics" (Eds. F. Seitz & D. Turnbull), **16**, p.227 Academic Press, New York.
- MOORE, C.E.**, "Atomic Energy Levels", Natl. Bur. Std. (U.S.) Circ. No. 467 (U.S. Government Publishing and Printing Office, Washington, D.C., 1949).
- PRATHER, J.L.**, "Atomic energy levels in crystals", National Bureau of Standards Monograph 19 (1961).
- PRYCE, M.H.L.**, Physical Review, **80**, 1107 (1950).
- SHARMA, R.R.**, Physical Review, **176(2)**, 467 (1968).
- SHARMA, R.R.**, Physical Review B, **3(1)**, 76 (1971).
- SHARMA, R.R., DAS, T.P. & ORBACH, R.**, Physical Review, **149(1)**, 257 (1966).
- WATANABE, H.**, Progress of Theoretical Physics, **18(4)**, 405 (1957).
- WATSON, R.E.**, Physical Review, **118**, 1036 (1960).
- YU WAN-LUN, ZHAO MIN-GUANG & LIN ZHEN-QI**, J. Phys. C: Solid State Phys., **18**, 1857 (1985).

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Introdução.

Neste capítulo apresentaremos uma breve descrição das técnicas empregadas no crescimento dos cristais e fibras de LiNbO_3 , dos espectrômetros utilizados nos experimentos de RPE e também do método de orientação dos cristais.

4.2 - Crescimento dos Cristais de LiNbO_3 .

Os cristais de LiNbO_3 foram crescidos pelo método de fusão Czochralski (OCTAVIANO,1987), no Laboratório de Crescimento de Cristais do DFCM-IFSC e gentilmente cedidos pelo Profs. Dr. José Pedro Andreeta e Dr Antônio Carlos Hernandes.

O composto é preparado utilizando Carbonato de Lítio (Li_2CO_3) e Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5), os quais foram misturados de maneira a formar uma composição congruente (CARRUTHERS,1971).

Os cristais foram dopados pela adição de Óxido de Ferro (Fe_2O_3) à composição congruente do LiNbO_3 antes do crescimento, na direção [001], ser inicializada.

Neste trabalho utilizamos cristais com diferentes concentrações de dopantes na fase líquida; na Tab. 4.1 estão listados a identificação e as concentrações dos cristais.

TABELA 4.1 - CRISTAIS DE $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$ UTILIZADOS NAS MEDIDAS DE R.P.E.		
CRISTAIS	DOPANTE	COMENTARIOS
90	Fe(0.22%)	COR MARRON ESCURO
99	Fe(0.02%)	COR MARRON CLARO
FIBRAS	Fe(0.30%)	COR MARRON ESCURO

4.3 - Crescimento das Fibras de LiNbO_3 .

As fibras de LiNbO_3 foram crescidas pelo método LHPG ("Laser Heated Pedestal Growth"), técnica de uso recente nos laboratórios do Grupo de Crescimento de Cristais do D.F.C.M.-I.F.S.C..

A Figura 4.1 mostra um desenho esquemático do sistema para a preparação de fibras monocristalinas por fusão a laser. Inicialmente um feixe de laser de CO_2 é focalizado sobre um nutriente (assim chamado porque durante o processo de crescimento ele nutre o 'melt' continuamente) a fim de realizar-se a fusão controlada.

Com a fusão do nutriente, produz-se uma zona de material fundido, sobre a qual é mergulhada uma semente com orientação pré-definida, através de um sistema óptico composto de um 'reflexicon' e de um espelho esférico. O crescimento processa-se pela ascensão da semente e do nutriente, mantendo-se a zona de fusão fixa entre eles e o seu volume constante.

Maiores detalhes acerca desta técnica pode-se encontrar em LIMA e col., 1992.

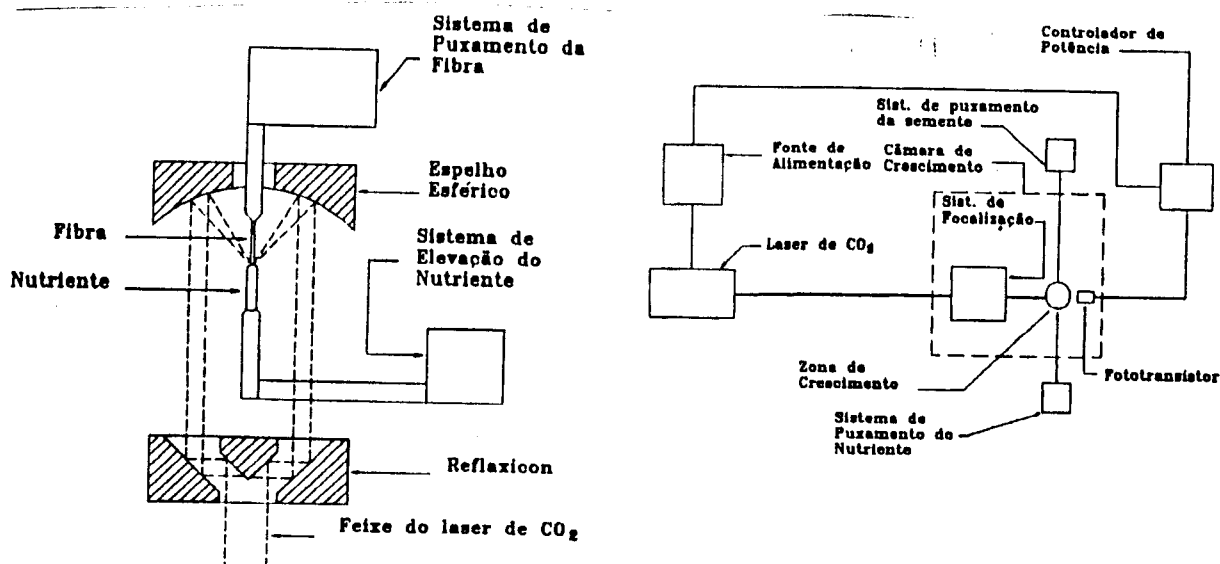


Figura 4.1 - Diagrama esquemático da técnica LHPG. (LIMA e col., 1992).

As fibras utilizadas nos experimentos de RPE foram crescidas, da maneira acima descrita, com orientação definida na direção do eixo c , e dopadas com ferro.

4.4 - Orientação por Raios X.

Os monocristais foram orientados por raios-X, utilizando-se o método de difração de Laue. O processo de orientação foi o mesmo empregado por MORAES,(1993), em seu trabalho de doutorado.

Este processo consiste na obtenção do padrão de um cristal hexagonal de corpo centrado orientado na direção $[001]$ conforme mostra a FIG. 4.2 (DAVENPORT & BOOTH, 1970).

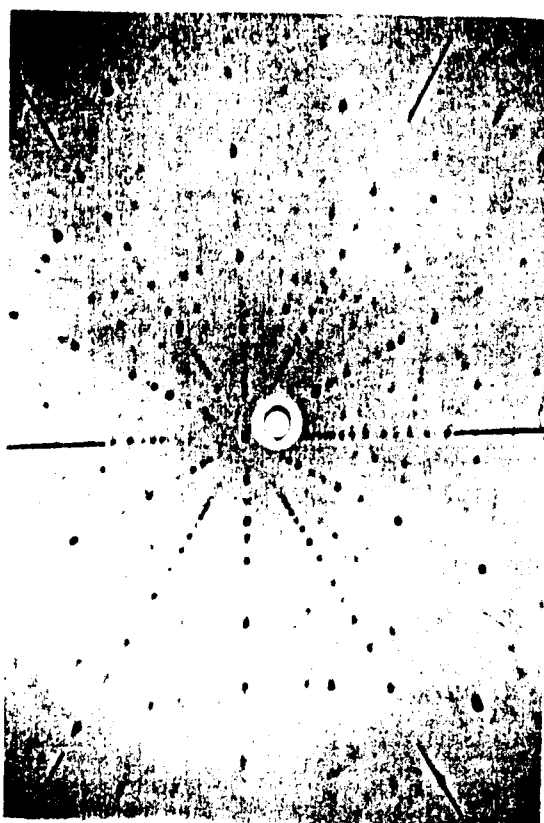


Figura 4.2 - Padrão de um cristal de corpo centrado. Orientado por difração de raios-X paralelo à direção c (segundo DAVENPORT & BOOTH, (1970)).

Após colocar o cristal em um goniômetro da câmara de Laue o mesmo é girado de maneira a variar a sua posição espacial em relação ao feixe de raios-X; posição esta verificada através de filmes expostos por um tempo médio de 1.5 hora. Ao encontrarmos o padrão idêntico ao da Fig. 4.2 teremos então determinado a direção c .

A orientação dos cristais de LiNbO_3 foi sobremaneira facilitada porque tínhamos um prévio conhecimento da orientação de crescimento destes cristais e também porque eles foram cortados de maneira a preservar este conhecimento.

4.5 - Preparação da Amostras.

Os cristais de LiNbO_3 foram cortados de forma conveniente para cada tipo de cavidade ressonante empregada nas medições de RPE (banda-X e banda-Q).

As amostras foram cortadas em forma de paralelepípedos de lados 1,5x1,0x5,0mm, com a dimensão segundo o eixo c tendo 5,0mm. Estas mesmas amostras foram cortadas em diferentes tamanhos para as medições e orientação por raios-X. Para as medições em banda-X as amostras possuíam as seguintes dimensões: 1,5x1,0x1,5mm, para banda-Q: 1,5x1,0x0,9mm, e para a orientação por raios-X: 1,5x1,0x2,0mm.

Estes formatos são adequados para o encaixe dos cristais nos suportes construídos de rexolite para a cavidade ressonante de banda-Q e para a haste de latão para a cavidade de banda-X, como mostramos nas figuras 4.2(a) e (b) na página seguinte (SAAB, 1992).

No caso das fibras monocristalinas, devido ao seu formato cilíndrico com cerca de 800 μm de diâmetro, bastou-nos cortá-las nos tamanhos adequados a cada tipo de suporte utilizados nas cavidades ressonantes.

4.6 - Ressonância Paramagnética Eletrônica - RPE.

4.6.1 - Banda-X.

Os experimento de RPE, em banda-X, foram realizados em sua maior parte, num espectrômetro Varian, série "Line Century", modelo E-109, operando com frequência de modulação de 100KHz. Para as medidas que exigiram variação angular dos espectros, utilizamos a cavidade retangular "multi purpose" E-231 e um goniômetro Varian, e um contador de frequência Hewlett Packard; todos estes

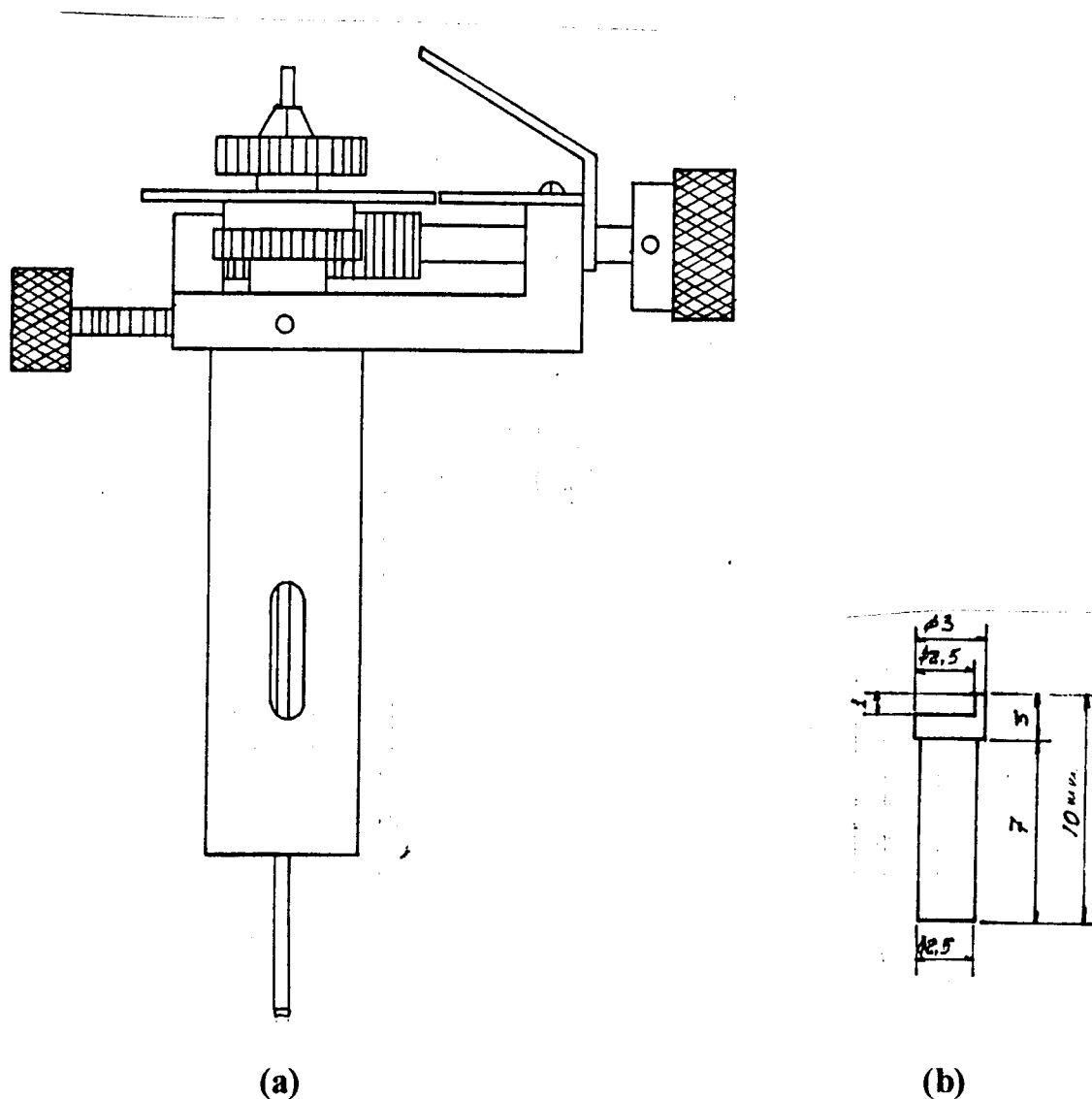


Figura 4.3 - Suportes utilizados nas medidas de RPE. (a) Banda-X, (b) Banda-Q. (SAAB, 1992)

equipamentos montados no Laboratório de Biofísica do Departamento de Física e Informática (D.F.I.) do I.F.S.C..

Também utilizamos o espectrômetro do Laboratório de Ressonância Magnética do D.F.I.-I.F.S.C.. Este espectrômetro, que opera nos modos homodino e super heterodino, possui uma cavidade de forma retangular e um Klystron, modelo V-58 ambos da Varian

Durante as medidas em banda-X, utilizamos como marcador de campo o D.P.P.H. (difenil propil hidrazil), cujo fator-g é bem conhecido e tem valor igual a 2.0036.

4.6.2 - Banda-Q.

Os experimentos em banda-Q (frequência de aproximadamente 34.5GHz) foram realizados nos espectrômetros Varian, série "E-line Century" do laboratório de Biofísica do D.F.I.-I.F.S.C. e num espectrômetro Brucker modelo E-230 do laboratório de Ressonância Magnética do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

As amostras utilizadas foram afixadas em suportes como o da FIG. 4.2b com graxa de vácuo. Para estas medidas servimo-nos do marcador de campo MgO:Cr^{3+} com fator-g igual a 1.9797.

4.7 - Programas utilizados.

Para encontrar as posições de linhas de RPE, utilizamos um programa conhecido como RESS. Este programa foi desenvolvido por SAMPAIO (1986), em seu trabalho de doutoramento.

O programa RESS tem como objetivos fundamentais: encontrar as posições das linhas de RPE ou suas autoenergias correspondentes, a partir do Hamiltoniano de Spin do sistema. Para tanto, podem ser usados, além do termo Zeeman Eletrônico, o de interação hiperfina, quadrupolar, Zeeman nuclear e os termos de interação fina de 2ª, 4ª e 6ª ordem.

Este programa, monta e diagonaliza a matriz do Hamiltoniano de Spin, para obter os autovetores e/ou autovalores. É necessário que o usuário entre com um conjunto pré-estabelecido de parâmetros para executar o programa.

REFERÊNCIAS

- CARRUTHERS, J.R.**, Journal Applied of Physics, **42(5)**, 1846 (1971).
- DAVENPORT, A.T. & BOOTH, A.R.**, Steriographic Projections of the Cubic and Close Packed and Hexagonal Lattices, London, Butterworths, (1970).
- LIMA, C.J., ANDREETA, M.R.B., ANDREETA, J.P.**, "Rev. de Física Aplicada e Instrumentação, **7(4)**, (1992).
- MORAES, I.J.**, "RPE dos íons Cr^{3+} , Er^{3+} e Mn^{2+} em $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ", Tese de Doutorado, DFCM-IFQSC, USP, São Carlos, (1993).
- OCTAVIANO, E.S.**, "Crescimento e caracterização de monocristais de LiNbO_3 e suas soluções sólidas óxidas", Dissertação de Mestrado, DFCM-IFQSC, USP, São Carlos, (1987).
- SAAB, S.C.**, "Estudo por RPE do cobre (II) (α -Amino Isobutirato)", Dissertação de Mestrado, DFCM-IFQSC, USP, São Carlos, (1992).
- SAMPAIO, J.F.**, "Estudo de centros AsO_4^{4-} em Cristais de CsH_2AsO_4 , por R.P.E.", tese de doutoramento, Depto. de Física, UFMG, Belo Horizonte (1986).

CAPÍTULO V

RESULTADOS

5.1 - Preliminares.

Neste capítulo apresentaremos os espectros de R.P.E. do íon Fe^{3+} em monocristais e fibras monocristalinas de LiNbO_3 , medidos nas frequências de 9.5GHz (banda-X) e 34.5GHz (banda-Q). A partir dos mesmos determinamos os parâmetros de campo cristalino e fator-g; analisamos a largura de linha referente a transição $3/2 \leftrightarrow 1/2$, e também a forma de linha da transição $1/2 \leftrightarrow -1/2$, sendo estes dois últimos itens obtidos das medidas efetuadas em banda-Q.

Os parâmetros de campo cristalino e fator-g foram determinados a partir dos resultados obtidos dos espectros, como já dissemos, e refinados com a ajuda do programa RESS (SAMPAIO, 1986), o qual determina as posições das linhas de R.P.E. ou as auto-energias do Hamiltoniano de Spin, a partir de um conjunto pré-estabelecido de parâmetros.

Ainda neste capítulo incluímos os resultados dos cálculos referentes aos diversos mecanismos, apresentados no Cap. III, os quais contribuem para o desdobramento de campo zero do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 , em particular do parâmetro de campo cristalino B_2^0 .

5.2 - Ressonância de spin do íon Fe^{3+} .

Para que possamos fazer uma melhor análise dos espectros de R.P.E. obtidos em nossos experimentos observemos a Fig. 5.1.

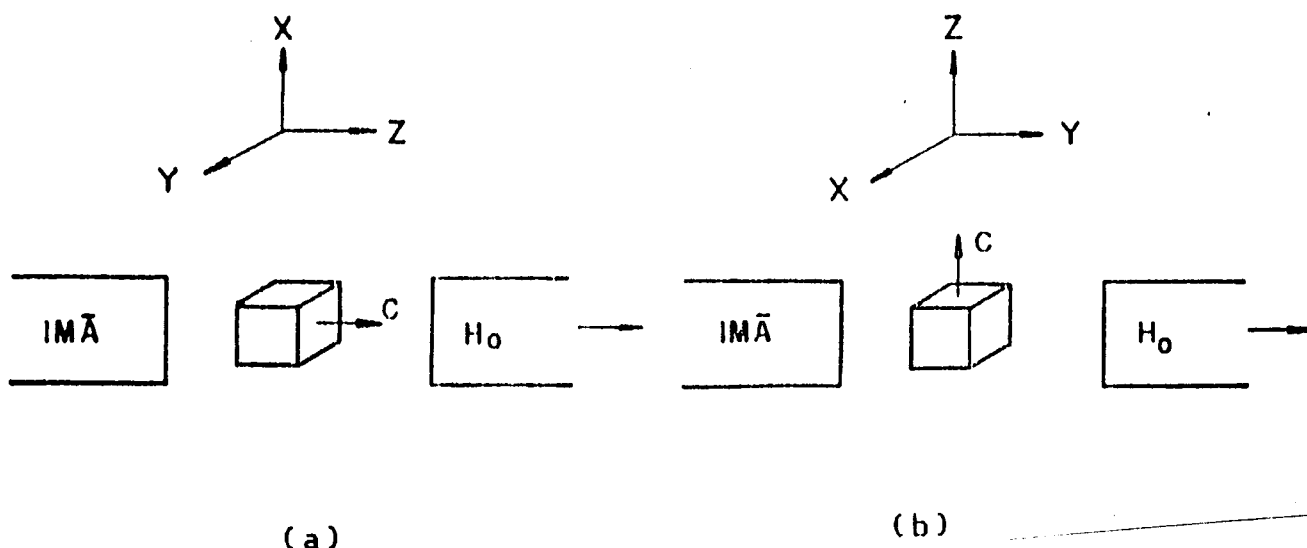


Figura 5.1 - Montagem das amostras .(a) $H // c$, (b) $H \perp c$. (MASTELARO, 1988).

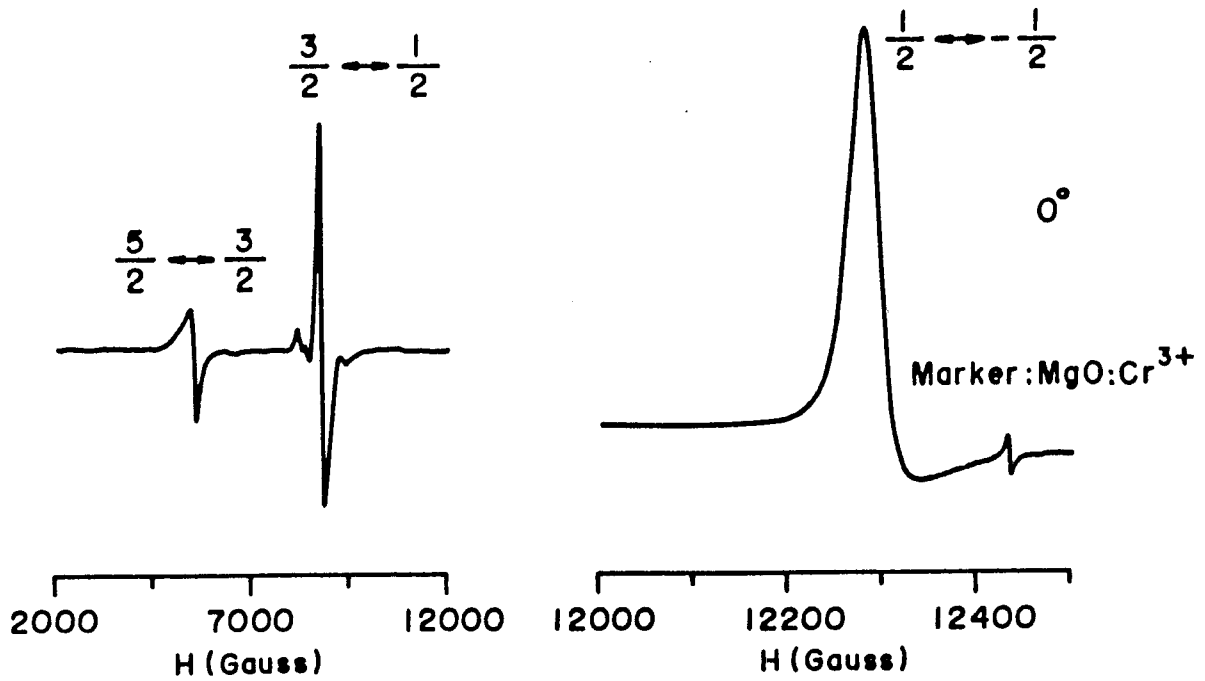
Como descrevemos no Cap.II, o LiNbO_3 possui um eixo preferencial de crescimento (eixo c), orientamos, então, os cristais como o mostrado na Fig. 5.1. No primeiro caso, Fig. 5.1(a), o cristal é girado nos planos yz e xz , que são magneticamente equivalentes, devido a simetria do cristal. No segundo caso, Fig. 5.2(b), o cristal é rodado no plano xy , com $H \perp c$ para cada ângulo que o campo magnético faz com eixo c .

Nas próximas seções descreveremos os espectros de R.P.E. do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 .

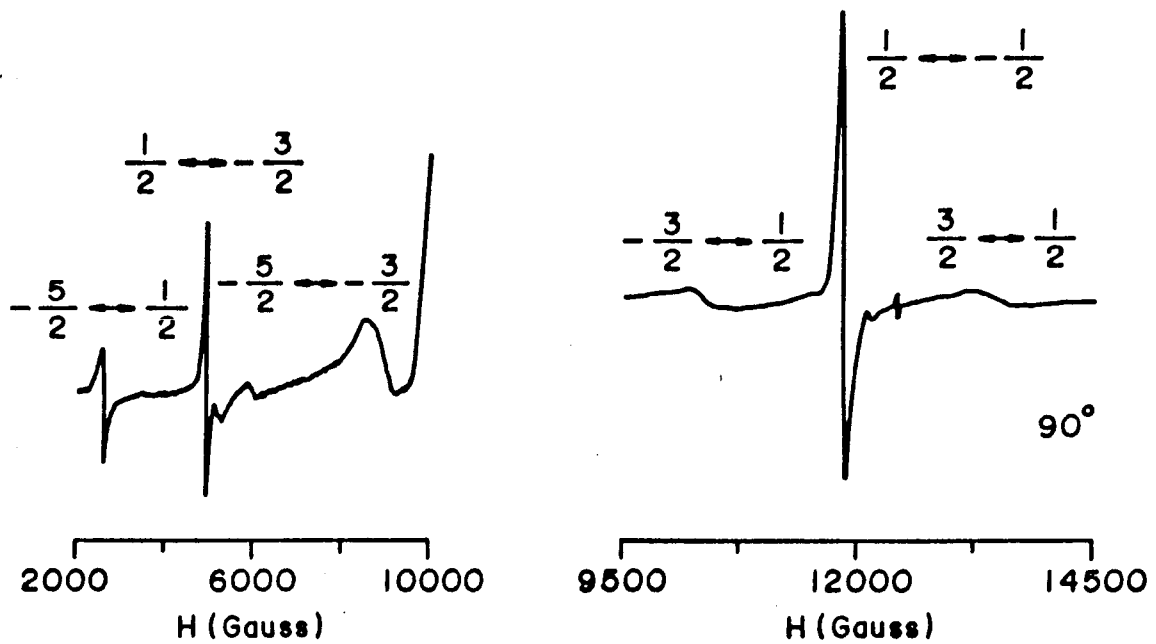
5.2.1 - Banda-Q.

Utilizando esta frequência, $\sim 34\text{GHz}$, fizemos medições com as três amostras de $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$, 99, 90 e a fibra (Tab. 4.1), em ambas as situações descritas pela Fig. 5.1. Na Fig. 5.2 estão mostrados os espectros para $H // c$ ($\theta = 0^\circ$) e para $H \perp c$ ($\theta = 90^\circ$), relativos ao cristal n° 90.

As outras amostras apresentaram espectros semelhantes nas mesmas situações, por isso os omitimos aqui.



(a)



(b)

Figura 5.2 - Espectros de R.P.E. do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 (90), banda-Q, com o campo magnético H: (a) paralelo e (b) perpendicular ao eixo c.

Fica evidente a partir da Fig. 5.2 a anisotropia das linhas de ressonância com a variação angular, posição e largura. É interessante ainda observar-se como as linhas são assimétricas, não parecendo com linhas de forma lorentzianas, gaussianas ou combinações destas duas.

Medimos as linhas da estrutura fina do íon Fe^{3+} , com o campo magnético externo \mathbf{H} , aplicado no plano zx (ou yz), variando-se o ângulo entre \mathbf{H} e o eixo c de 5° em 5° entre 0° e 180° .

A análise do espectro de R.P.E. do íon Fe^{3+} ($3d^5$, ${}^6S_{5/2}$, $L = 0$, $S = 5/2$) no LiNbO_3 pode ser feita levando-se em consideração que o Fe^{3+} ocupa um sítio de simetria aproximadamente octaédrica. O Hamiltoniano de spin efetivo pode ser escrito como (Eq. 5):

$$H_{EFF} = \mu_B \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3 \quad (50)$$

onde o primeiro termo corresponde a interação Zeeman e os seguintes ao campo cristalino (ver cap. 3). O parâmetro B_4^3 será omitido aqui porque ele não apresentou influência no comportamento das transições expostas no gráfico da Fig. 5.3. Onde escolhemos o sistema de coordenadas tal que o eixo z coincida com o eixo cristalino c (como descrito no capítulo 1).

A partir da variação angular com \mathbf{H} inicialmente paralelo a c , construímos o gráfico exposto na Fig. 5.3. Este gráfico mostra a dependência angular das transições permitidas e proibidas do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 , para o monocristal 90 e, também, para a fibra monocristalina. Para o monocristal 99 também obtemos um gráfico semelhante, mas não o apresentamos aqui. É interessante observar na Fig. 5.3 a boa concordância entre teoria e experimento.

Para a identificação das linhas de transição, procedemos como MORAES (1993). Colocamos os pontos experimentais no gráfico $Hx\theta$ e, em

seguida fizemos a sobreposição de um molde com as linhas de ressonância obtidas teóricamente com o programa RESS. Na primeira simulação a concordância entre teoria e experimento não foi satisfatória. Então, por tentativa, fizemos pequenas variações nos valores de B_2^0 e B_4^0 até obtermos os valores que melhor ajustassem a estrutura fina do Fe^{3+} no $LiNbO_3$ para todas as transições em todos os ângulos medidos.

Os valores encontrados para os parâmetros de campo cristalino e fator-g, que melhor ajustam a estrutura fina do íon Fe^{3+} estão listados na Tab. 5.1.

CRISTAL	g	$B_2^0(x10^{-2}cm^{-1})$	$B_4^0(x10^{-5}cm^{-1})$	BANDA
90	2.0043 ± 0.0004	5.35 ± 0.25	-4.03 ± 2	Q
99	2.0026 ± 0.0004	5.4 ± 0.2	-8.33 ± 2	Q
FIBRA	1.9908 ± 0.0004	5.4 ± 0.2	-7.7 ± 2	Q

Tabela 5.1 - Parâmetros de R.P.E. para as amostras medidas em banda-Q.

Notamos que os valores do parâmetro B_2^0 mostrados na Tab. 5.1, não apresentam diferenças significativas, bem como o parâmetro B_4^0 , estando a diferença observada dentro do erro. Dada a ordem de grandeza do parâmetro B_4^0 , o erro calculado é da ordem do parâmetro, portanto não podemos determiná-lo com melhor precisão.

Ainda notamos que os valores obtidos para o fator-g, no caso dos monocristais, situam-se acima daquele correspondente ao elétron livre ($g = 2.0023$), e para as fibras abaixo deste valor. Esta diferença é maior que o erro relativo, portanto este fator não é o responsável pela diferença observada.

Como podemos perceber a partir da Fig. 5.4, o comportamento das transições, sejam elas permitidas ou proibidas na fibra, é bastante semelhante ao do

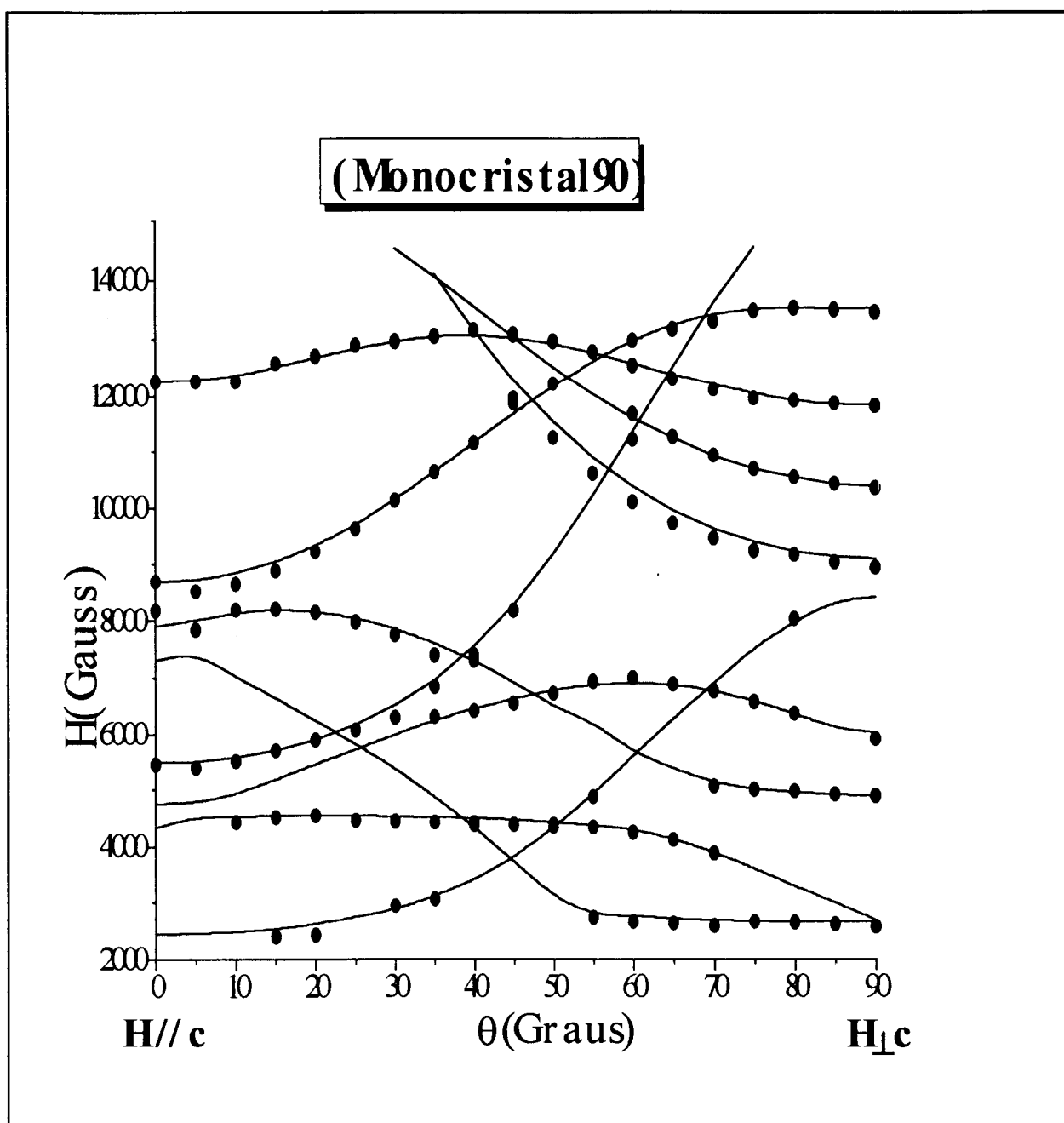


Figura 5.3 - Gráfico da dependência angular das transições eletrônicas do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 (amostra 90), observadas em banda-Q. Os círculos cheios correspondem aos pontos experimentais e as linhas contínuas ao ajuste conseguido com o programa Ress e os correspondentes parâmetros listados na Tabela 5.1

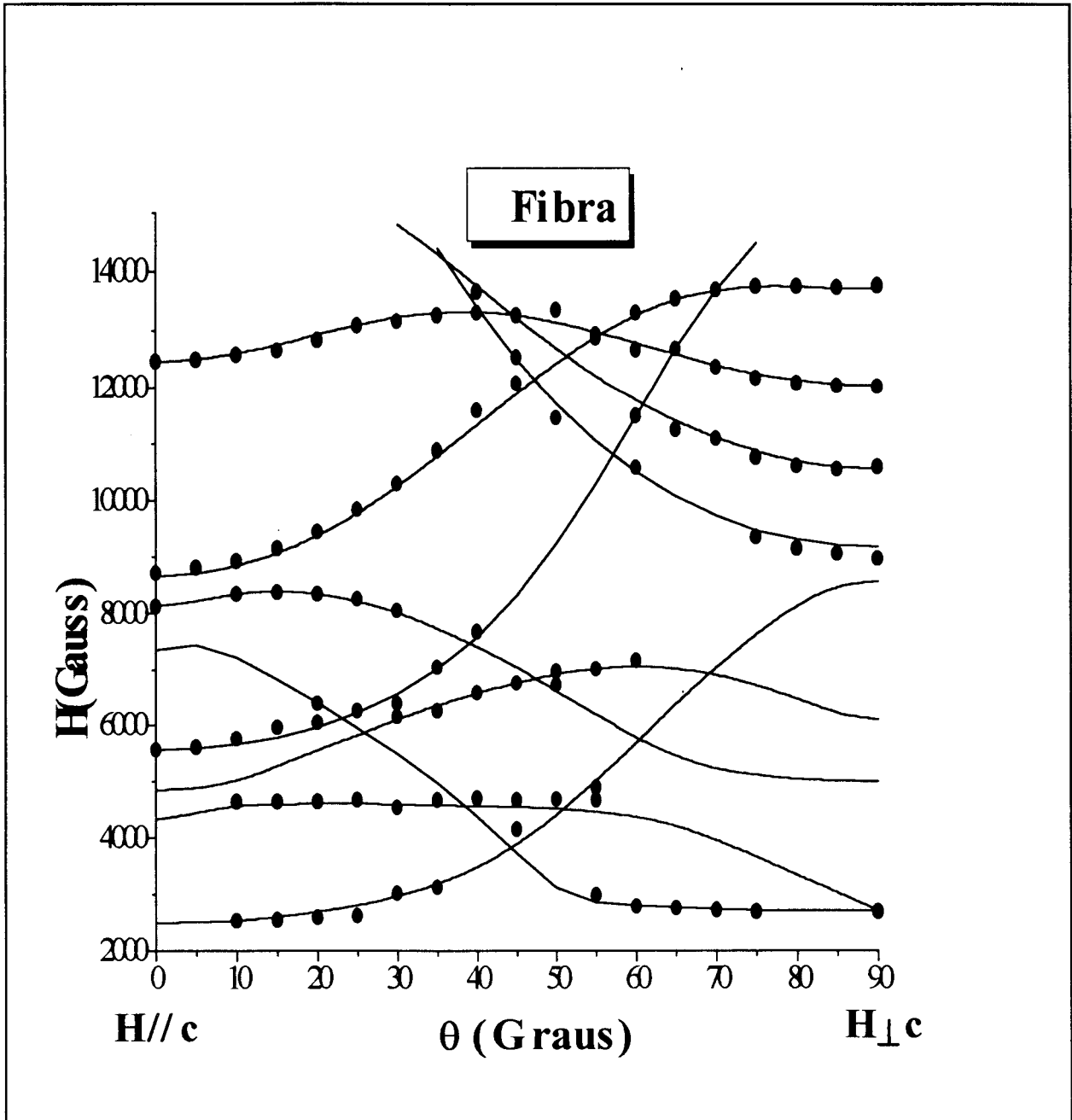


Figura 5.4 - Gráfico da dependência angular das transições eletrônicas do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 (fibra), observadas em banda-Q. Os círculos cheios correspondem aos pontos experimentais e as linhas contínuas ao ajuste conseguido com o programa Res e os correspondentes parâmetros listados na Tabela 5.1

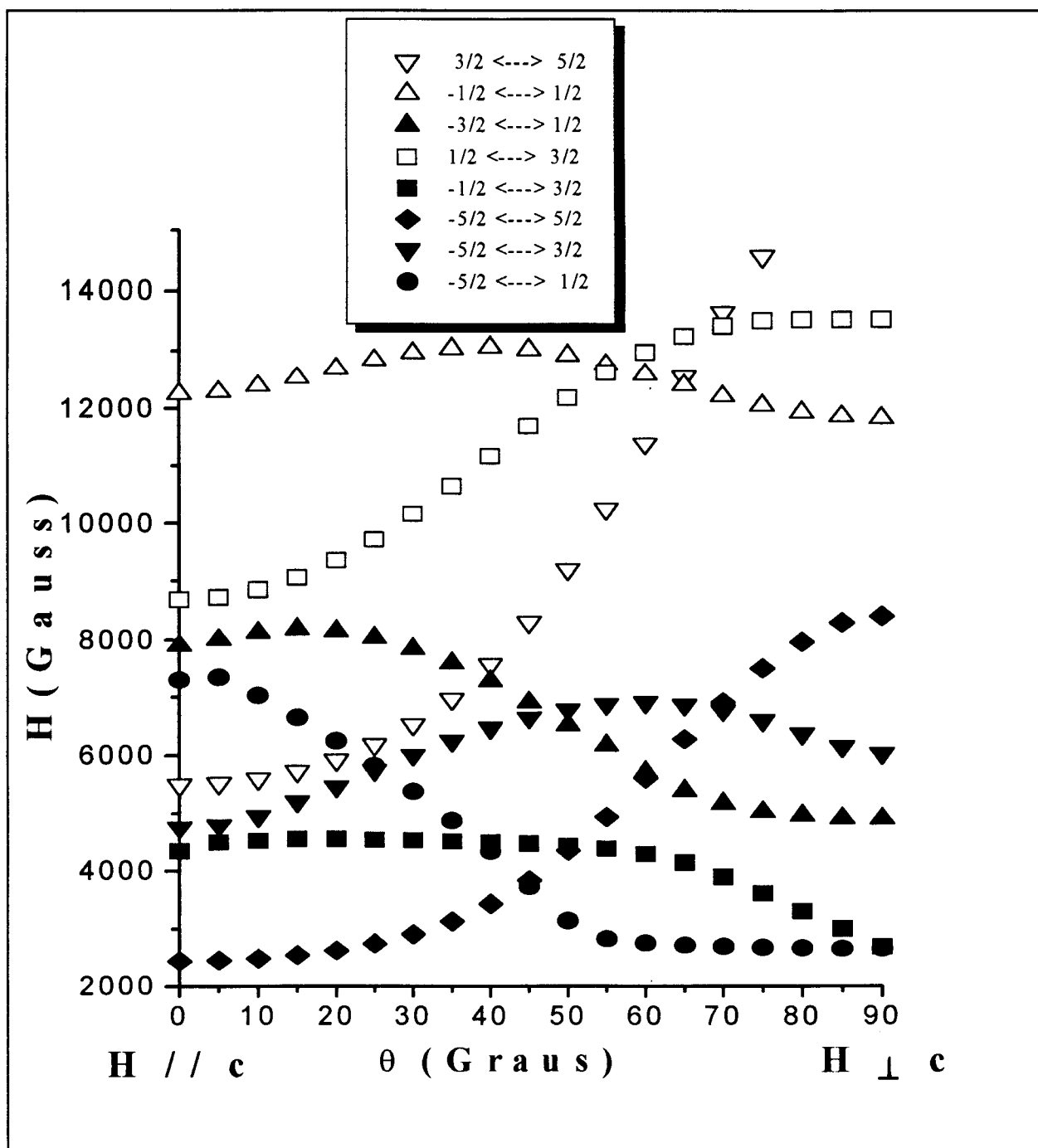


Figura 5.5 - Espectros de R.P.E. simulados para o íon Fe^{3+} no LiNbO_3 , a partir das medidas de banda-Q. Onde apresentamos as transições permitidas (símbolos claros) e as proibidas (símbolos escuros). Esta classificação é feita para $H//c$.

monocristal 90, ou seja, as posições das linhas de RPE relacionadas com a simetria do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 permaneceram as mesmas, levando-nos a supor que tanto na fibra quanto no monocristal o íon Fe^{3+} ocupe o mesmo sítio.

A figura 5.5 mostra mais claramente as transições eletrônicas observadas.

5.2.2 - Banda-X.

Para realizarmos as medidas nesta banda de frequência procedemos como o descrito na seção anterior. Na Fig. 5.6 temos alguns espectros de R.P.E. dos íons Fe^{3+} no LiNbO_3 para H//c e H \perp c, na frequência $\nu = 9,51472$ GHz e à temperatura ambiente, onde fica bem caracterizada a anisotropia das transições eletrônicas e de suas larguras.

Em banda-X foi observado uma quantidade de transições muito maior que em banda-Q, principalmente para H//c ($\theta = 0^\circ$), onde observamos cerca de 9 transições. Em banda-Q observamos somente quatro como mostra a Fig. 5.2, sendo que algumas dessas transições estão muito próximas dificultando a identificação das mesmas.

Os parâmetros de estrutura fina e fator-g foram calculados a partir do Hamiltoniano escrito na seção anterior, e ajustados com o programa RESS. Na Tab. 5.2 estão dados os parâmetros calculados para cada uma das amostras medidas.

CRISTAL	g	$B_2^0(\times 10^{-2}\text{cm}^{-1})$	$B_4^0(\times 10^{-5}\text{cm}^{-1})$	BANDA
90	2.0041 ± 0.0008	5.5 ± 0.5	-8.5 ± 3	X
99	2.0019 ± 0.0008	5.5 ± 0.5	-8.5 ± 3	X
FIBRA	1.9908 ± 0.0008	5.4 ± 0.5	-11.2 ± 3	X

Tabela 5.2 - Parâmetros de R.P.E. para as amostras medidas.

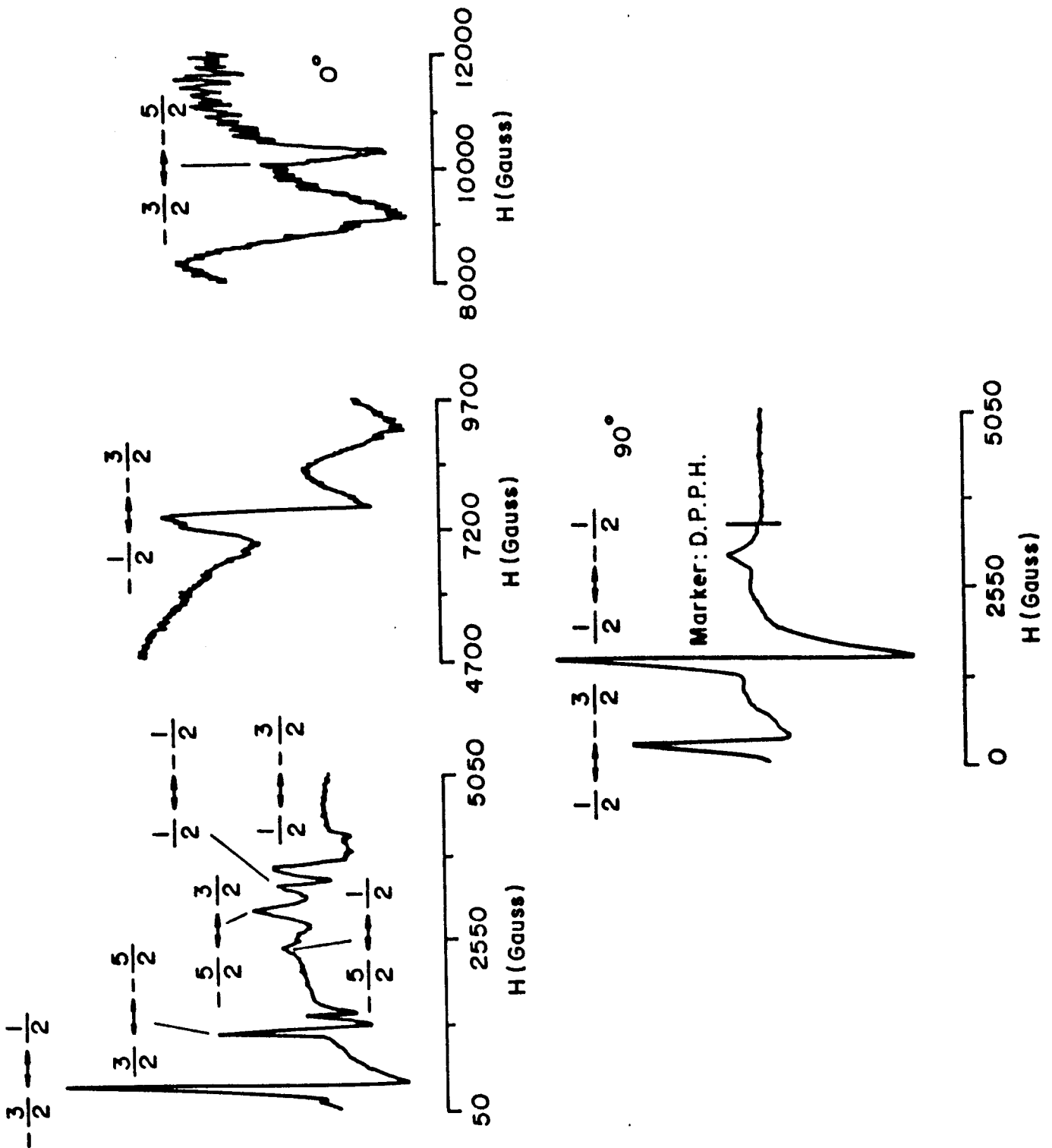


Figura 5.6 - Espectros de R.P.E. do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 , em banda-X, onde (a) temos $H \parallel c$ (b) $H \perp c$, referentes a amostra 90° .

Com estes parâmetros, construímos os gráficos de variação angular mostrados nas Figs. 5.7 e 5.8. Podemos observar que a concordância entre teoria e experimento não é satisfatória em comparação com a obtida em banda-Q.

Uma razão para que isto não ocorra é que a maioria das transições observadas em banda-X ocorrem em uma região de cruzamentos dos níveis de energia, Fig. 5.9, dificultando uma melhor identificação das mesmas e conseqüentemente melhor precisão no cálculo dos parâmetros.

Observamos ainda nas medidas efetuadas em banda-X o aparecimento de algumas transições, sendo que a mais evidente é aquela que aparece em torno de 1500 Gauss (Fig. 5.7). Estas que não são previstas pela teoria.

TOWNER e col. (1972) e HUIXIAN e col. (1990) também observaram esta linhas, e eles sugerem que estas transições são devido a íons Fe localizados em sítios que não sejam o do Li ou Nb, os quais, a princípio, ele deve ocupar.

Estas transições parecem ser um caso particular de medidas em banda-X, uma vez que não as vimos nas medidas em banda-Q. Portanto a sugestão proposta por TOWNER e HUIXIAN, não nos parece ser verdadeira. Pode ser que esta transição dependa da energia da microonda necessária para provocar a transição.

A Fig. 5.9 nos mostra ainda que as transições permitidas correspondentes à energia da banda-Q, ocorrem fora das regiões de cruzamento dos níveis de energia. Este fator juntamente com o fato de que ao trabalharmos com frequências mais altas diminuimos o erro nas medidas fazem com que os parâmetros determinados a partir das medidas efetuadas em banda-Q sejam mais confiáveis dos que os tomados em banda-X.

Para uma variação angular no plano xy ($H \perp c$) não foi observada variação nas posições das linhas de ressonância, razão pela qual não mostramos o gráfico desta variação angular.

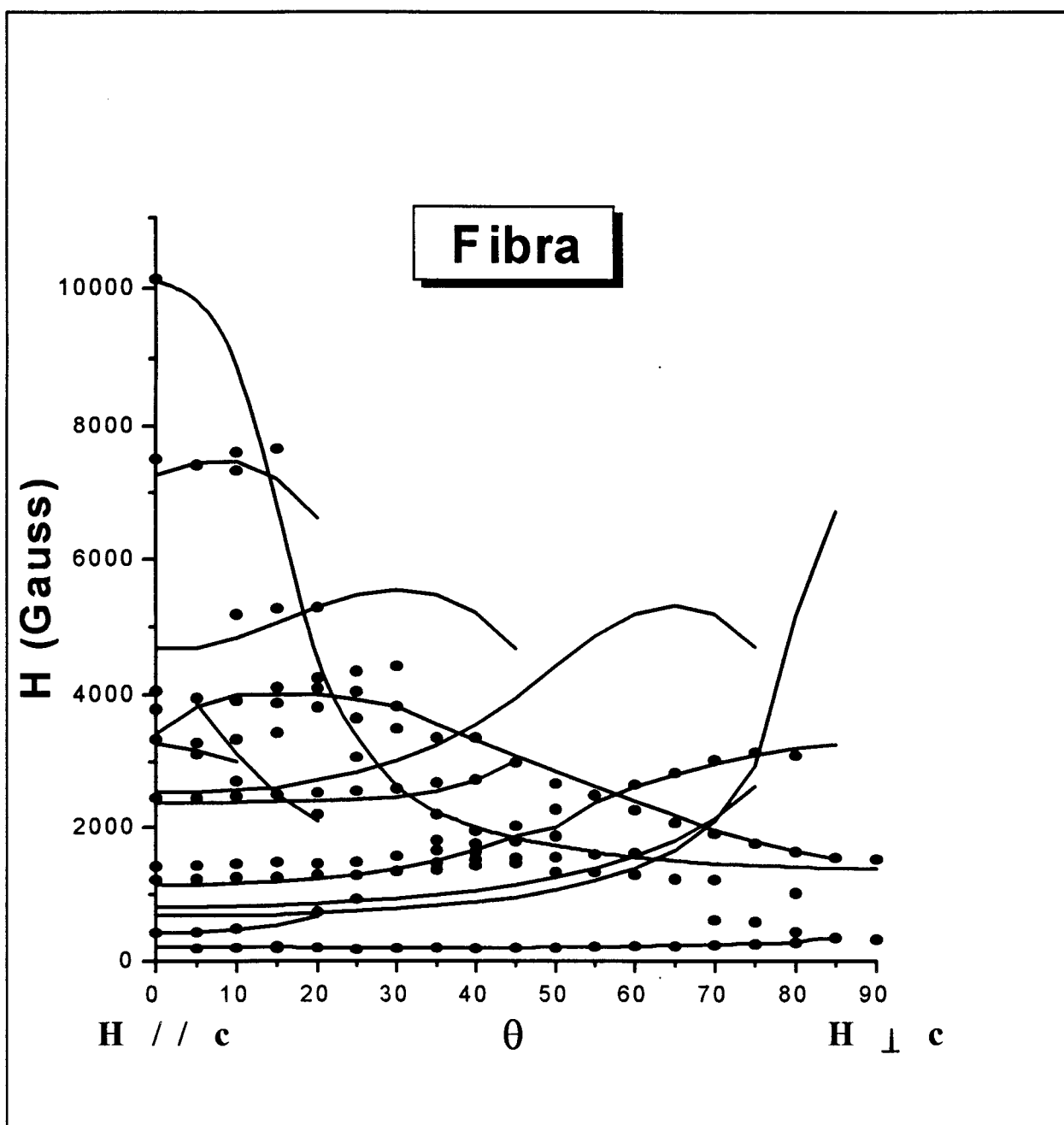


Figura 5.8 - Gráfico da dependência angular das transições eletrônicas do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 (fibra), observadas em banda-X. Os círculos cheios correspondem aos pontos experimentais e as linhas contínuas ao ajuste conseguido com o programa Res e os correspondentes parâmetros listados na Tabela 5.2.

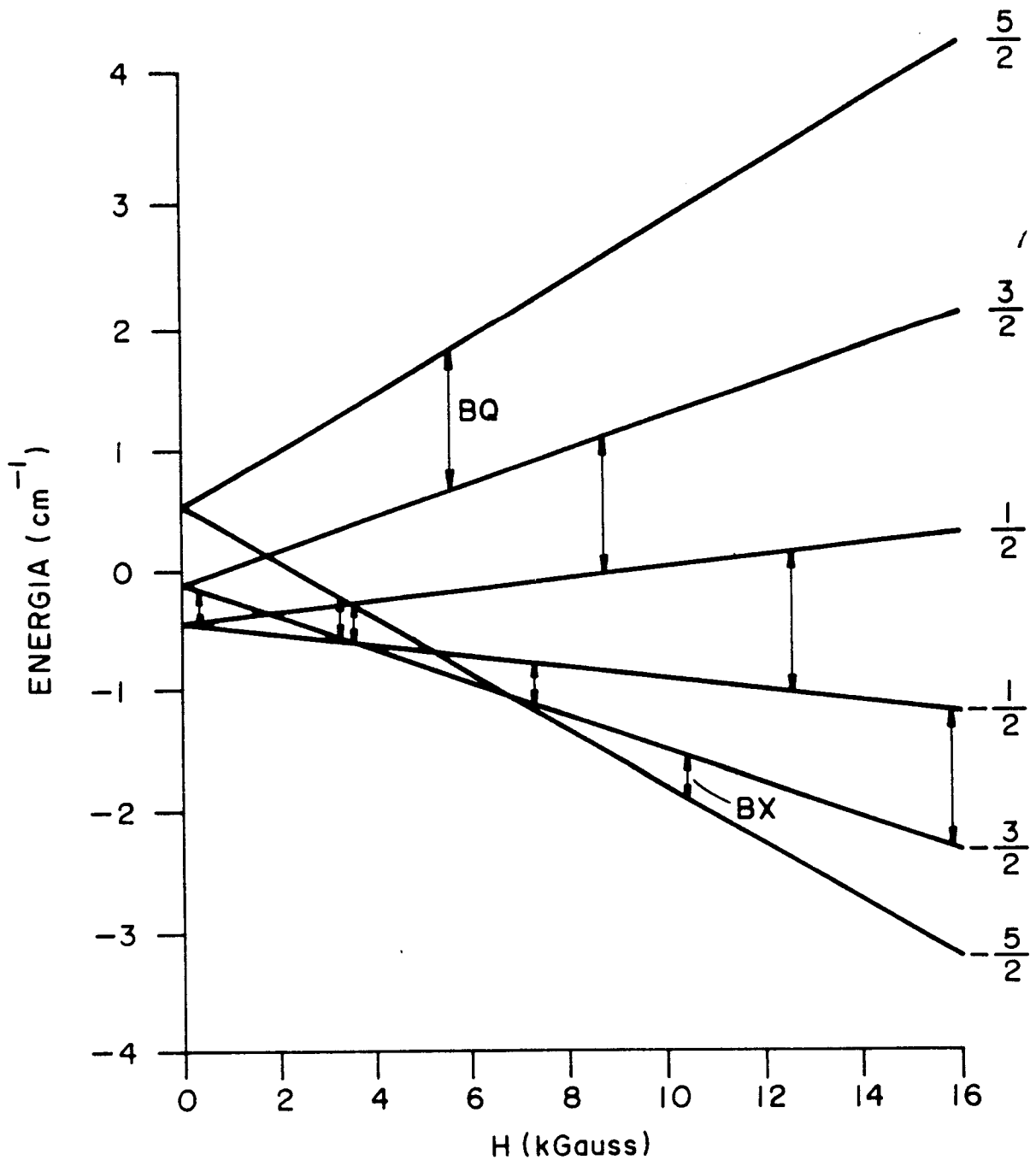


Figura 5.9 - Gráficos dos níveis de energia do Fe^{3+} num campo magnético LiNbO_3 . Para o campo magnético alinhado paralelo ao eixo c . Onde mostramos as transições permitidas nas duas frequências de trabalho.

5.3 - Medida de B_2^0 e B_4^0 .

Para se obter os valores iniciais dos parâmetros de campo cristalino B_2^0 e B_4^0 , os quais serão colocados no programa RESS, utilizamos as transições $5/2 \leftrightarrow 3/2$ e $3/2 \leftrightarrow 1/2$, veja Figs. 5.2 e 5.6, em primeira ordem e para o ângulo $\theta = 0^\circ$

$$\begin{aligned} \beta \cdot g \cdot H_1 + 12 \cdot B_2^0 - 20 \cdot B_4^0 &= h\nu \\ \beta \cdot g \cdot H_2 + 6 \cdot B_2^0 + 25 \cdot B_4^0 &= h\nu \end{aligned} \quad (51)$$

O cálculo partindo do espectro obtido em banda-Q, é facilitado porque as transições acima citadas são de fácil identificação e a determinação precisa da posição das mesmas em campo magnético. O mesmo já não ocorre com facilidade para a banda-X.

Os valores obtidos para os parâmetros, refinados com o programa RESS, estão mostrados nas Tabs. 5.1 e 5.2.

5.4 - Largura de Linha.

A largura de linha em espectros de ressonância paramagnética pode ser causada por diferentes fatores. Geralmente classifica-se estas linhas em dois grupos distintos: homogênea e não homogênea alargadas; esta classificação é encontrada em quase todos os estudos de largura de linha (SHALTIEL & LOW, 1961; FEHER, 1964; SERWAY e col., 1978).

Alguns dos fatores que contribuem para o alargamento homogêneo das linhas são: interação dipolo-dipolo entre spins, interações spin-rede, etc. Os fatores que contribuem para o alargamento não homogêneo podem ser: interação hiperfina não resolvida, impurezas e defeitos próximos ao íon paramagnético, estrutura mosaico e tensões.

A medida da largura, bem como a medida do fator-g (posição) e a forma das linhas de R.P.E., são as informações que podemos extrair dos experimentos de ressonância eletrônica.

A seguir faremos uma breve descrição de alguns fatores que contribuem para o alargamento das linhas e uma análise dos dados extraídos a partir de nossas medidas. Esta parte ainda se encontra em andamento, pois temos aqui um volume grande de informações e não dispomos, no momento, de um modelo satisfatório para analisá-las.

5.4.1 - Variação Angular da Largura das Linhas de R.P.E..

A largura de linha é um dado que podemos obter dos experimentos de R.P.E. e que, geralmente, depende da direção de observação, o ângulo que o campo magnético faz com eixo c. Então podemos escrever esta dependência como uma função dos ângulos θ e ϕ que o campo externo aplicado \mathbf{H} faz com os eixos do cristal, ou seja (BARBERIS, 1975):

$$\Delta H(\theta, \phi) = \sum_{l, m} A_l^m \cdot Y_{l, m}(\theta, \phi) \quad (52)$$

onde os Y_l^m são os harmônicos esféricos e A_l^m os parâmetros a serem determinados a partir dos experimentos. A equação (52) é válida qualquer que seja a simetria local do íon paramagnético, pois qualquer um dos grupos pontuais é subgrupo do grupo das rotações infinitas.

As funções $Y_l^m(\theta, \phi)$ devem refletir a simetria do grupo pontual no qual a impureza paramagnética está alojada no cristal hospedeiro, ou seja, $\Delta H(\theta, \phi)$ deve se transformar como a representação irreduzível Γ_1 do grupo pontual. $\Delta H(\theta, \phi)$ deve ser invariante frente as operações do grupo pontual no sítio ocupado pelo íon

ressonante.

No caso do Fe^{3+} no LiNbO_3 , as funções Y_l^m que aparecem na expansão de (52) são os harmônicos esféricos:

$$\begin{aligned} Y_2^0(\theta, \phi) &= 3\cos^2\theta - 1 \\ Y_4^0(\theta, \phi) &= 35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 1 \\ Y_4^{\pm 3}(\theta, \phi) &= \sin^3\theta \cdot \cos\theta \cdot e^{\pm 3i\phi} \end{aligned} \quad (53)$$

Com isso temos a função para a largura de linha que pode ser escrita como:

$$\Delta H(\theta, \phi) = A' + B' Y_2^0(\theta, \phi) + C' Y_4^0(\theta, \phi) + D' Y_4^3(\theta, \phi) + E' Y_4^{-3}(\theta, \phi) \quad (54)$$

ou ainda:

$$\begin{aligned} \Delta H(\theta, \phi) &= A + B\cos^2\theta + C\cos^4\theta + E\cos\theta\sin^3\theta\cos 3\phi \\ &\quad + F\cos\theta\sin^3\theta\sin 3\phi \end{aligned} \quad (55)$$

5.4.2 - Efeito Mosaico.

A idéia básica deste modelo é a seguinte. Uma amostra (cristal) pode conter regiões de dimensões variadas (microcristais), cujos eixos locais não são paralelos ao eixo principal do cristal, formando uma distribuição de ângulos finitos

em torno do eixo de simetria do cristal, e esta distribuição, na maioria dos casos, é assumida ser Gaussiana.

A dependência angular da largura de linha, para uma dada transição, com frequência de microondas constante pode ser calculada usando a expressão:

$$\Delta H_M = \frac{\partial H}{\partial \theta} \cdot \Delta \theta. \quad (56)$$

onde ΔH_M é a contribuição à largura de linha devido ao efeito mosaico, $(\partial H/\partial \theta)$ é a derivada da curva de isofrequência em algum ângulo θ , $\Delta \theta$ a largura média da estrutura mosaico e H a intensidade do campo.

5.4.3 - Largura de Linha da Transição $1/2 \leftrightarrow 3/2$.

Analizamos aqui a largura de linha da transição $1/2 \leftrightarrow 3/2$ do íon Fe^{3+} , medida a partir dos experimentos de variação angular em banda-Q. Para o ajuste teórico da largura de linha, usamos um programa de ajuste por mínimos quadrados.

Primeiramente consideramos a equação:

$$\begin{aligned} (\Delta H(\theta - \theta_0))^2 = & A + (B \cos^2(\theta - \theta_0) + C \cos^4(\theta - \theta_0) \\ & + D \cos(\theta - \theta_0) \sin^3(\theta - \theta_0))^2 \end{aligned} \quad (57)$$

onde elevamos os dois lados de (55) ao quadrado, pois a largura de linha está relacionada com o segundo momento. Consideramos $\phi = 0^\circ$ na mesma equação. Os resultados de ajuste obtidos para as três amostras medidas são mostrados nas figuras 5.10 e 5.11. A posição $\theta = 0^\circ$ corresponde a H/c .

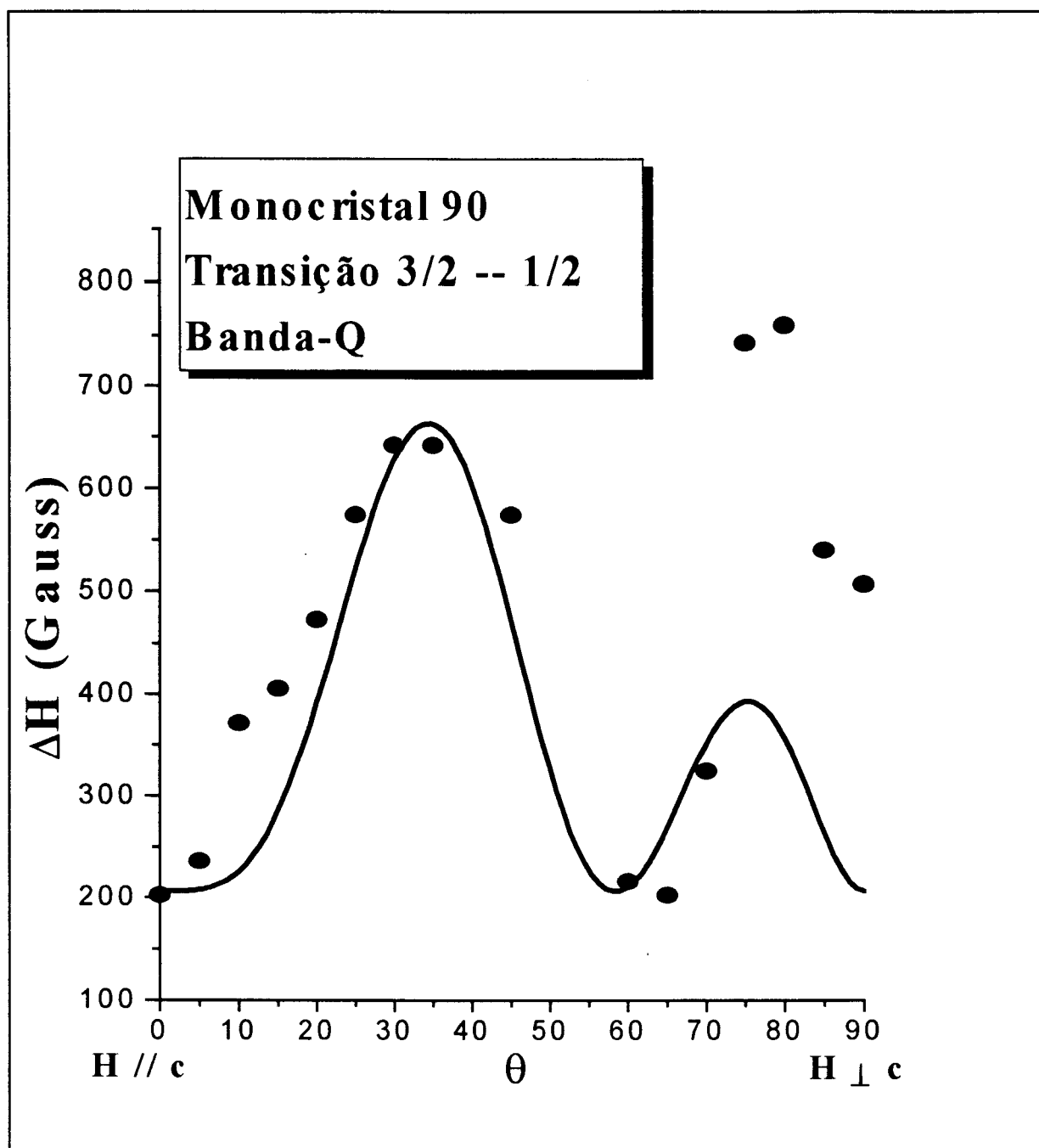


Figura 5.10 - Gráfico da dependência angular da largura de linha da transição $3/2 \leftrightarrow 1/2$ do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 (amostra 90), observadas em banda-Q. Os círculos cheios correspondem aos pontos experimentais e a linha contínua ao ajuste conseguido com a expressão (57). Os melhores valores estão na tabela 5.3.

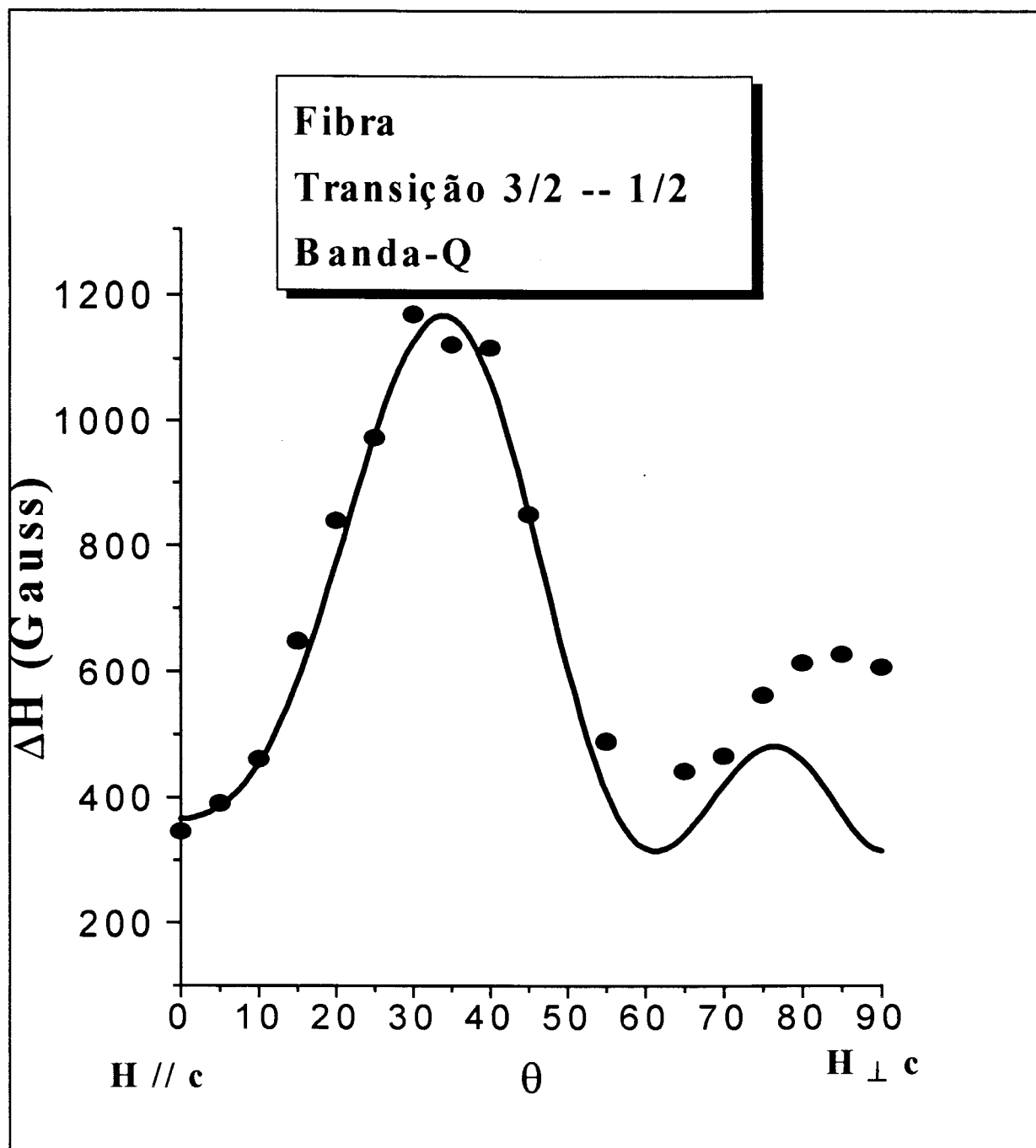


Figura 5.11 - Gráfico da dependência angular da largura de linha da transição $3/2 \leftrightarrow 1/2$ do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 (fibra), observadas em banda-Q. Os círculos cheios correspondem aos pontos experimentais e a linha contínua ao ajuste conseguido com a expressão (57). Os melhores valores estão na tabela 5.3.

Como podemos observar, os ajustes feitos para a largura de linha usando somente a parte que se refere a simetria local do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 é apenas razoável, muito embora já reflita em parte o comportamento dos pontos experimentais. Os melhores parâmetros determinados estão listados na Tab. 5.3.

Para tentar melhorar o ajuste seria necessário incluir na Eq. 57, a parte devido ao efeito mosaico (Eq. 56), então a função a ser usada seria a mostrada na Eq. 58, onde seria necessário efetuar a derivada numericamente:

$$(\Delta H(\theta - \theta_0))^2 = A + (B \cos^2(\theta - \theta_0) + C \cos^4(\theta - \theta_0) + D \cos(\theta - \theta_0) \sin^3(\theta - \theta_0))^2 + \left(E \frac{\partial H}{\partial \theta} \Delta \theta\right)^2$$

AMOSTRA	A (Gauss)	B (Gauss)	C (Gauss)	D (Gauss)
99	126	168	-165	100
90	205	169	-169	-104
FIBRA	315	192	-185	-106

Tabela 5.3 - Parâmetros utilizados nos ajustes para a largura de linha da transição $1/2 \leftrightarrow 3/2$ considerando apenas a simetria local do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 (Eq 57).

É interessante observar a dispersão dos pontos experimentais no gráfico relativo ao monocristal, que ocorre na região entre 70° e 90° . Se olharmos com atenção os gráficos da variação angular em banda-Q (Figs. 5.3 a 5.5), veremos que este intervalo acima mencionado é uma região onde ocorrem cruzamentos de linhas, isto pode ser a causa desta dispersão. O mesmo já não é observado no caso da fibra, talvez porque as larguras são bem maiores que as dos monocristais.

Por possuímos poucos pontos tivemos que fazer $\theta_0 = 0$ em (57) para não ficarmos com muitos parâmetros ajustáveis na expressão. O programa utilizado para estes ajustes foi o Microsoft Origin 2.8.

5.4.4 - Largura de Linha da Transição $-1/2 \leftrightarrow 3/2$.

Uma vez que não observamos a transição $1/2 \leftrightarrow 3/2$ nas medidas feitas em banda-X, o mesmo acontece para a transição $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ nas medidas em banda-Q, sendo que esta última transição manifesta-se numa região de campo fora do limite do equipamento utilizado, não poderemos comparar as larguras de linha da mesma transição nas duas frequências de medida utilizadas neste trabalho.

Devido a dificuldade para a identificação das transições na frequência de banda-X, resolvemos analisar a transição $-1/2 \leftrightarrow -3/2$, porque esta foi claramente identificada (ver Figs. 5.6, 5.7 e 5.8) e contava com maior número de pontos experimentais que as outras transições observadas. Então a partir dos valores medidos de largura, construímos a Fig 5.12 que mostra ΔH em função do ângulo de giro θ .

A Fig. 5.12 exhibe-nos alguns aspectos interessantes:

- o efeito da concentração é mostrado de forma evidente, concentração maior implicando em largura de linha maior;
- em $\theta = 85^\circ$ ocorre uma incerteza na largura das linhas, porém nestes ângulos ocorre superposição desta linha com outras.

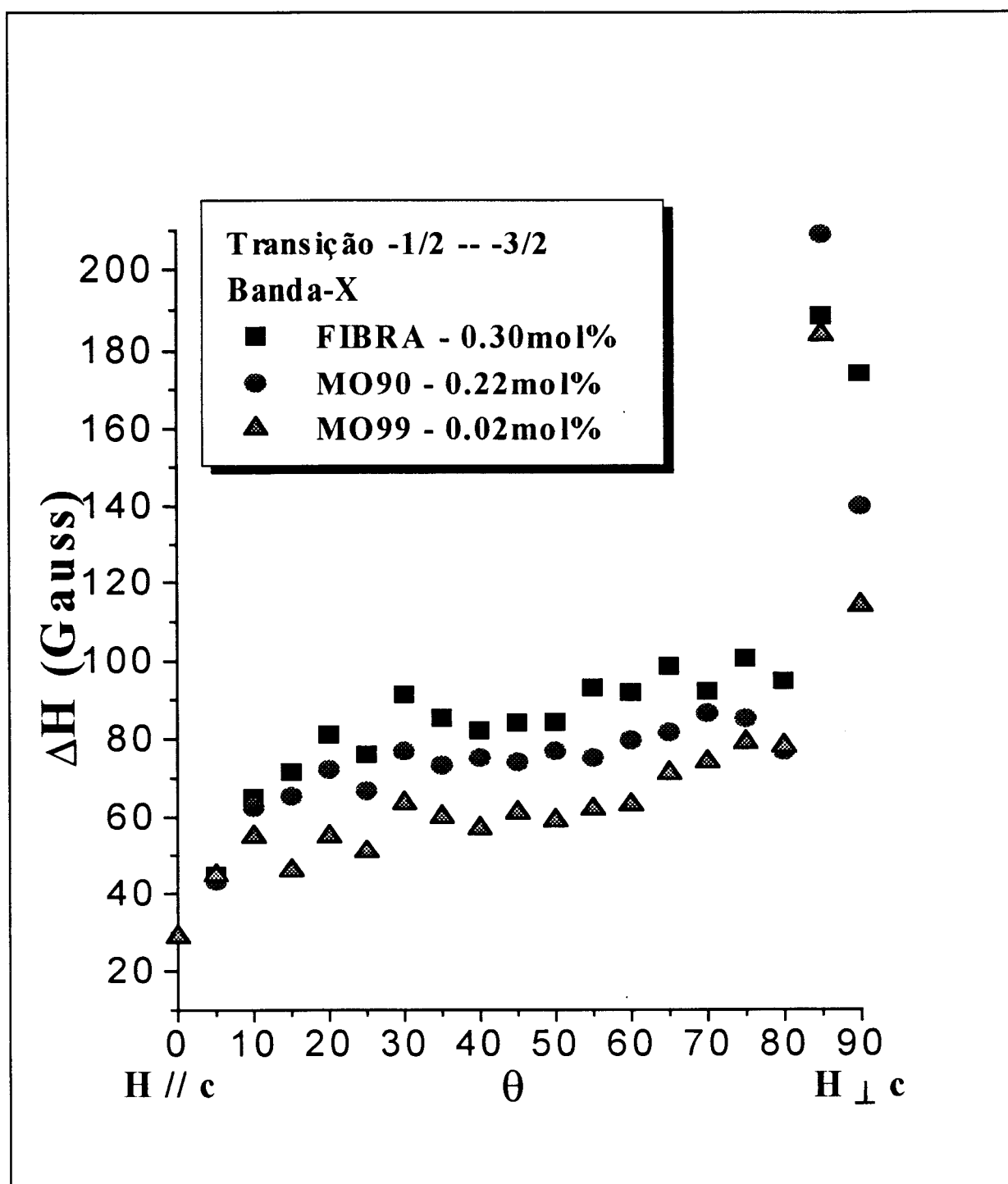


Figura 5.12 - Largura de linha da transição $-1/2 \leftrightarrow -3/2$, banda-X.

5.4.5 - Largura de Linha em função da concentração do dopante e da frequência.

Escolhemos a transição $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ para analisar a dependência da largura de linha com a concentração e frequência, porque esta transição em particular não é influenciada pelo efeito de tensões em primeira ordem (SERWAY e col., 1978). A direção $\theta = 90^\circ$ (ângulo que o campo magnético faz com o eixo c), foi escolhida porque para esta direção a contribuição devido ao efeito mosaico é nula, conforme podemos deduzir a partir da equação (58).

Na tabela 5.4 podemos ver que o aumento da largura de linha da transição $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ do íon Fe^{3+} depende da concentração de ferro nas amostras.

A dependência da largura com a frequência acontece de uma maneira diferente da usualmente encontrada na literatura. No presente trabalho, a largura de linha da transição $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ do íon Fe^{3+} , decresce com o aumento da frequência, como mostra a tabela 5.4, quando o usual seria a largura aumentar com o aumento da frequência (PILBROW e col., 1983),

AMOSTRA	BANDA X 9.514GHz ΔH (Gauss)	BANDA Q 34.342GHz ΔH (Gauss)	CONCENT. (mol %)
99	101±16	56±3	0.02
90	118±16	60±3	0.22
FIBRA	135±16	64±3	0.30

Tabela 5.4 - Largura de linha da transição $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 , em função da concentração do dopante e da frequência. Direção de observação: $H \perp c$.

A figura 5.13, na página 74, nos mostra a variação angular da largura de linha da transição $1/2 \leftrightarrow -1/2$, no plano xy.

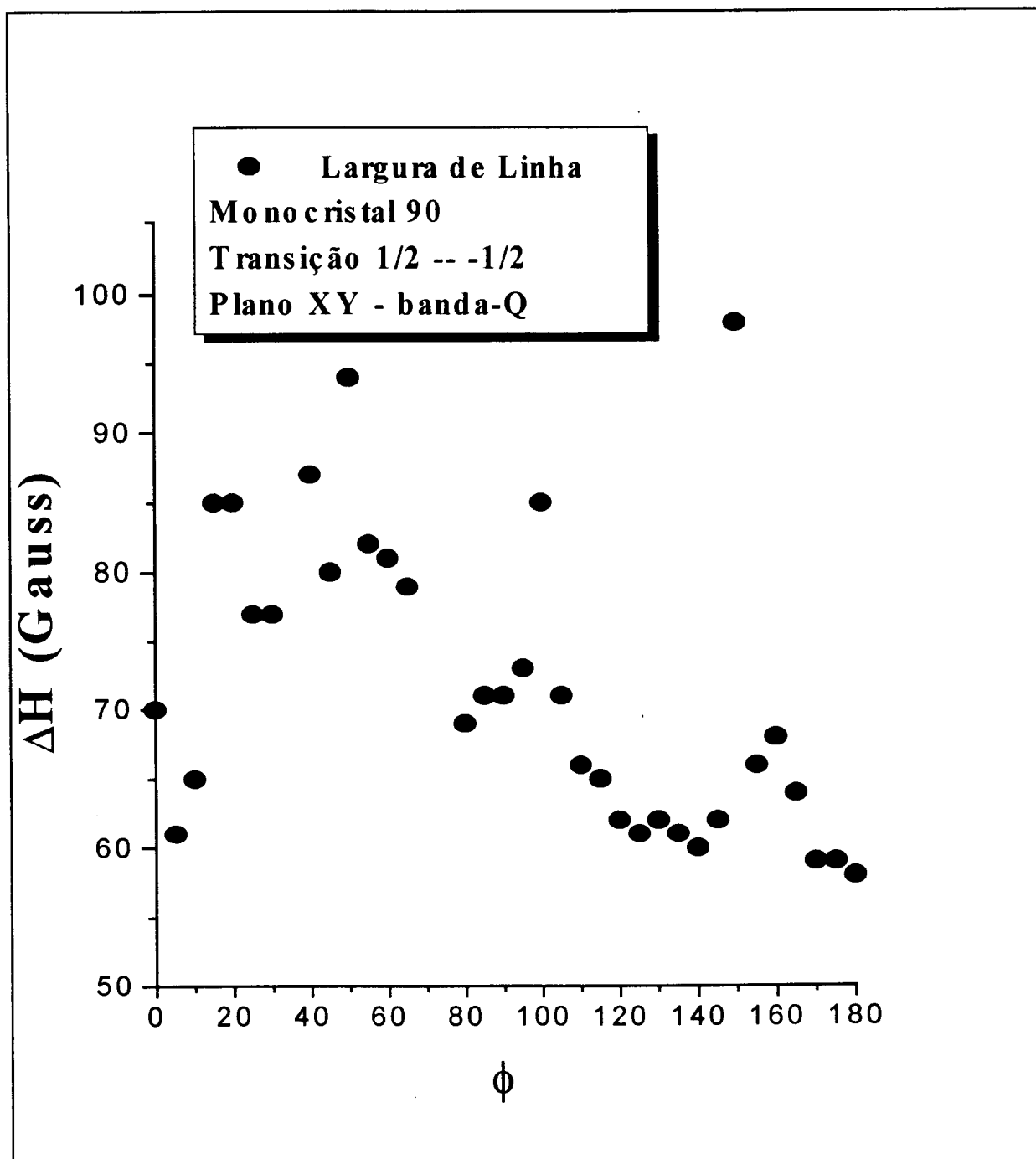


Figura 5.13 - Largura de linha da transição $1/2 \leftrightarrow -1/2$, plano xy, banda - Q.

É interessante perceber a forte anisotropia na largura, uma possível causa disto são campos elétricos locais orientados ao acaso devido ao efeito mosaico.

5.5 - Forma das Linhas.

Como já dissemos na seção 5.2.1, a forma observada nas linhas de R.P.E. é bastante assimétrica, mudando de forma com o ângulo, com a banda de frequência e com a transição (ver Figs. 5.2 e 5.6), o que torna bastante difícil uma análise imediata e completa.

Neste trabalho analisamos, em particular, a forma de linha da transição $1/2 \leftrightarrow -1/2$ do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 observada nas medidas em banda-Q. Propomos então que esta forma de linha, seja devida a superposição de várias linhas lorentzianas originadas pelo efeito mosaico, por exemplo.

Aqui apresentamos os primeiros resultados obtidos que são mostrados na Fig. 5.14. A curva teórica corresponde ao ajuste feito com o programa MINUIT que é um programa de ajuste de parâmetros, onde construímos para este caso a subrotina mostrada no Apêndice III.

O cálculo teórico é baseado nos seguintes parâmetros: centro da linha (H_0), largura da linha a meia altura (ΔH) e intensidade da linha (I). O valor encontrado para $\Delta\theta_m$ foi de 0.47° .

5.6 - O Fe^{3+} no LiNbO_3 .

No cap. III descrevemos detalhes acerca dos diversos mecanismos que são propostos para explicar e calcular o desdobramento de campo zero de íons no estado S. Com o objetivo de identificar qual o sítio que o ferro ocupa no niobato

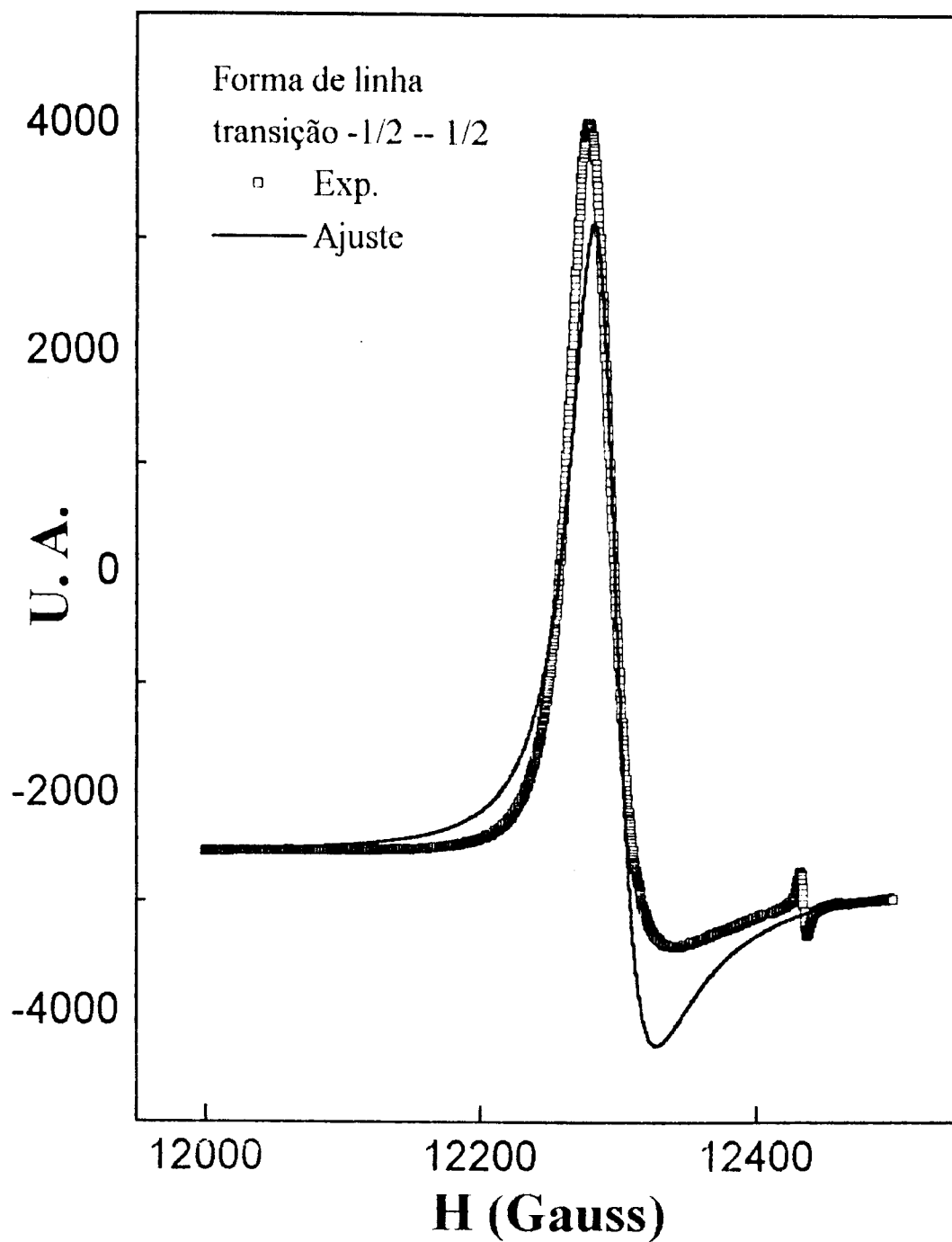


Figura 5.14 - Forma de linha da transição $1/2 \leftrightarrow 1/2$. A linha contínua corresponde ao espectro teórico e a formada por quadrados ao espectro experimental.

de lítio, agora iremos calcular a contribuição de cada um dos mecanismos ao parâmetro, $D (= 3B_2^0)$, da estrutura fina do íon Fe^{3+} no $LiNbO_3$.

Para calcularmos este parâmetro, devemos conhecer as posições cristalográficas ocupadas pelos cátions Li^{1+} e Nb^{5+} no $LiNbO_3$. Estas posições foram determinadas por NASSAU e col. (1985), através de análise de difração de raios-X.

CÁTION	R_1 (Å)	R_2 (Å)	θ_1 (graus)	θ_2 (graus)	$ \phi $ (gr)
$Nb^{5+} - O^{2-}$	1.889	2.11	61.65	132.01	0.68
$Li^{1+} - O^{2-}$	2.238	2.068	44.57	110.26	3.81

Tabela 5.5 - Distâncias e ângulos dos cátions Li e Nb dos planos de oxigênio no $LiNbO_3$.

Também necessitamos de algumas parâmetros particulares ao íon Fe^{3+} como $\langle r^k \rangle$ e constante de acoplamento spin-órbita, ζ . FREEMAN & WATSON (1965) usando a teoria de campo auto-consistente calcularam estes parâmetros:

$$\langle r^2 \rangle = 1,150 \text{ u.a.}, \quad \langle r^4 \rangle = 2.789 \text{ u.a.}, \quad \zeta = 400 \text{ cm}^{-1}.$$

Recentemente ZHONG & CHIU (1994) calcularam estes mesmos parâmetros usando teoria de campo semi-auto-consistente, propondo uma função radial para o orbital 3d do íon ferro no estado trivalente, e os parâmetros são:

$$\langle r^2 \rangle = 1,89039 \text{ u.a.}, \quad \langle r^4 \rangle = 11.46485 \text{ u.a.}, \quad \zeta = 588.946 \text{ cm}^{-1}.$$

Os níveis de energia do íon Fe^{3+} estão mostrados na Fig. 3.2.

As tabelas 5.6 e 5.7 exibem as contribuições de cada um dos mecanismos ao parâmetro de campo cristalino D ($D \equiv 3B_2^0$), considerando os

valores de $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^4 \rangle$ e ζ escritos acima.

MECANISMO	SÍTIO DO LÍTIO (cm^{-1})	SÍTIO DO NIÓBIO (cm^{-1})
D(watanabe)	-4.2×10^{-3}	-3.7×10^{-3}
D(ss-so)	-5.5×10^{-4}	-2.2×10^{-4}
D(ods)	3.9×10^{-9}	6.5×10^{-10}
D(spin-spin)	3.9×10^{-3}	1.6×10^{-3}
D(total)	-8×10^{-4}	-7.6×10^{-4}

Tabela 5.6 - A tabela mostra as contribuições ao parâmetro de campo cristalino D, as quais foram calculadas a partir dos modelos descritos no cap. 3 e dos parâmetros de FREEMAN & WATSON (1965).

MECANISMO	SÍTIO DO LÍTIO (cm^{-1})	SÍTIO DO NIÓBIO (cm^{-1})
D(watanabe)	-6.3×10^{-3}	-9.7×10^{-2}
D(ss-so)	-1.3×10^{-3}	-5.3×10^{-4}
D(ods)	8.6×10^{-8}	1.4×10^{-10}
D(spin-spin)	3.9×10^{-3}	1.6×10^{-3}
D(total)	-3.6×10^{-3}	-9.6×10^{-2}

Tabela 5.7 - A tabela mostra as contribuições ao parâmetro de campo cristalino D, as quais foram calculadas a partir dos modelos descritos no cap. 3 e dos parâmetros de ZHONG & CHUI (1994).

Das tabelas 5.6 e 5.7 podemos tirar algumas conclusões:

i) o sinal do parâmetro D qualquer que seja o conjunto de parâmetros ou sítio considerado; não concordando com o sinal do mesmo parâmetro medido

experimentalmente (ver tabelas 5.1 e 5.2);

ii) se considerarmos o módulo de D , o sítio substitucional mais provável é o sítio do Nb, como podemos ver a partir da tabela 5.8, o que está de acordo com o resultado obtido por ZHONG & CHUI (1994);

iii) a contribuição do mecanismo de Orbach-Das-Sharma (ODS) é praticamente nula;

iv) a correção feita por ZHONG & CHUI (1994) para os parâmetros $\langle r^k \rangle$ e ζ , realmente teve grande importância em nossos cálculos, melhorando pelo menos a ordem de magnitude de D .

REFERÊNCIAS

- BARBERIS, G.E.**, "Interação Spin-rede de íons em cristais de baixa simetria", Faculdade de Ciências Exatas e Naturais, Universidade de Buenos Aires, Argentina, (1975).
- FEHER, E.R.**, Physical Review, **136(1A)**, 145 (1964).
- FREEMAN, A.J. & WATSON, R.E.**, Magnetism, Vol. IIA (Eds. G. T. Rado and H. Suhl), p. 167, Academic Press.
- HUIXIAN, F., JINKE, W., HUAFU, W., SHYING, H. & YUNXIA, X., J.** Phys. Chem. Solids, **51(5)**, 397 (1990),
- MASTELARO, V.R.**, "Caracterização de Monocristais de Niobato de Lítio (LiNbO_3) dopados com Óxido de Cromo (CrO_3) e com Óxido de Ferro (Fe_2O_3)", Dissertação de Mestrado, DFCM-IFQSC, USP, São Carlos (1988).
- PILBROW, JR., SINCLAIR, G.R., HUTTON, D.R. & TROUP, G.J., J.** Magn. Res., **52**, 386 (1983).
- SAMPAIO, J.F.**, "Estudo de Centros AsO_4^{4-} em Cristais de CsH_2AsO_4 , por E.P.R.", Tese de Doutorado, Depto. de Física, UFMG, Belo Horizonte (1986).
- SERWAY, R.A., YANG, F.H. & MARSHALL, S.A.**, Phys Stat. Solid (b), **89**, 267 (1978).
- SHALTIEL, D. & LOW, W.**, Physical Review, **124(4)**, 1062 (1961).
- TOWNER, H.H., KIM, Y.M. & STORY H.S.**, Journal Chem. Phys., **56(7)**, 3676 (1972).
- SHALTIEL, D. & LOW, W.**, Physical Review, **124(4)**, 1062 (1961).
- ZHONG, M.G. & CHUI, M.**, Physical Review B, **49(18)** 12556 (1994).

CAPÍTULO VI

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

No capítulo anterior, apresentamos os resultados que obtivemos a partir de medições de R.P.E. de monocristais e fibras monocristalinas de $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$.

As experiências foram realizadas em duas bandas de frequências diferentes, banda-X e banda-Q, e à temperatura ambiente. Estudamos, então, amostras com diferentes concentrações de Fe^{3+} , a saber: dois monocristais 90 e 99 com 0.22 e 0.02mol %, respectivamente, e fibras com 0.30mol%.

Um dos objetivos consistiu em determinar precisamente os parâmetros de campo cristalino e fator-g para o íon Fe^{3+} no LiNbO_3 , fazendo uma estreita comparação entre os valores obtidos para os monocristais e fibra. As diferentes velocidades de crescimento de fibras e monocristais (a velocidade de crescimento das fibras é cerca de 60 vezes maior que a dos monocristais) poderia de algum modo criar defeitos estruturais no material.

Outro objetivo deste trabalho foi o de elucidar o sítio de ocupação do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 ; pois, como vimos no Capítulo I, ainda existem controversias neste sentido. Utilizamos então, para este fim, alguns modelos teóricos para o cálculo do parâmetro de estrutura fina, B_2^0 , do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 , os quais tomam em conta as interações microscópicas que ocorrem entre a impureza e a matriz cristalina. Estes modelos foram exibidos no Cap. III.

Os resultados de R.P.E. para os cristais e fibras de LiNbO_3 dopados com íons Fe^{3+} indicam que este íon ocupa um sítio de simetria axial (C_{3v}) em todos os casos, como era de se esperar, e cujo eixo de maior simetria é coincidente com o eixo c (eixo preferencial de crescimento dos cristais de LiNbO_3).

Os parâmetros g , e de campo cristalino, B_2^0 e B_4^0 extraídos dos experimentos de R.P.E., com as três amostras e nas duas bandas de frequência, estão reunidos na tabela 6.1.

CRISTAL	g	$B_2^0(x10^{-2}cm^{-1})$	$B_4^0(x10^{-5}cm^{-1})$	BANDA
90	2.0043 ± 0.0004	5.35 ± 0.25	-4.03 ± 2	Q
99	2.0026 ± 0.0004	5.4 ± 0.2	-8.33 ± 2	Q
FIBRA	1.9908 ± 0.0004	5.4 ± 0.2	-7.7 ± 2	Q
90	2.0041 ± 0.0008	5.5 ± 0.5	-8.5 ± 3	X
99	2.0019 ± 0.0008	5.5 ± 0.5	-8.5 ± 3	X
FIBRA	1.9908 ± 0.0008	5.4 ± 0.5	-11.2 ± 3	X

Tabela 6.1 - Parâmetros de R.P.E. do íon Fe^{3+} para as três amostras, em duas bandas de frequência.

A partir do estudo dos parâmetros expostos na Tab. 6.1, concluímos que:

- 1 - estes parâmetros não dependem da frequência de microondas;
- 2 - o fator- g calculado para a fibra difere daqueles encontrados para os monocristais, não temos ainda uma justificativa para este fato, entretanto os parâmetros de campo cristalino são, praticamente, iguais;
- 3 - os valores de nossos parâmetros concordam com aqueles que aparecem na literatura, como mostra a tabela 6.2 na página seguinte, onde em todos os casos a precisão dos valores dos parâmetros obtidos por nós, é maior que aqueles obtidos em trabalhos anteriores.

Comparando nossos resultados com os da literatura vemos ainda que:

a - o fator-g pode ser considerado como sendo isotrópico, o que é claramente evidenciado nos gráficos de variação angular (Figs. 5.3 e 5.4);

REF.	$g_{//}$	g_{\perp}	$B_2^0(x10^{-2}$ $cm^{-1})$	$B_4^0(x10^{-5}$ $cm^{-1})$	$B_4^3(x10^{-4}$ $cm^{-1})$	BAN- DA
HUIXIAN	1.971	1.940	5.46	2.9	11.9	X
HERRINGTON	2.0024	2.0024	5.53	-7.1	-25.6	X
MEHRAN	1.995	1.995	5.6	1.61		X
TOWNER	1.99	1.99	5.47	-7.9	9.29	X
PFANNES	2.001	2.001	5.54	-6.6		Q

Tabela 6.2 - Parâmetros de R.P.E. do íon Fe^{3+} em monocristais de $LiNbO_3$.

b - o parâmetro B_4^3 não teve influência na construção dos gráficos de variação angular em banda-Q (Figs. 5.3 e 5.4), por esta razão não o consideramos aqui;

c - é interessante observar que o valor do parâmetro B_4^0 é de difícil medida, dada a sua ordem de magnitude, e por esta razão não há concordância alguma entre os valores listados nas tabelas 6.1 e 6.2.

Os gráficos de variação angular, Figs. 5.3 a 5.7, sugerem que, o ajuste teoria-experimento é sensivelmente melhor em banda-Q do que em banda-X, o que torna os parâmetros obtidos em banda-Q mais confiáveis em comparação com os da outra frequência.

Dos gráficos de variação angular em banda-X, verificamos o aparecimento de algumas transições que não são previstas pela teoria, outros

autores também já as observaram. Estas transições parecem ser um caso particular de medidas em cristais de $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$ quando efetuadas em banda-X, uma vez que não as observamos nas medidas em banda-Q. Uma justificativa plausível para este fenômeno ainda não foi proposta.

Os resultados relacionados às análises sobre a largura de linha da transição $1/2 \leftrightarrow 3/2$ mostram que, o modelo considerado que leva em conta a simetria do local do sítio Fe^{3+} no LiNbO_3 , ajusta de modo razoável a dependência angular da largura de linha desta transição.

Vimos ainda no capítulo anterior que a largura de linha da transição $1/2 \leftrightarrow -1/2$, assim como as de outras transições, possuem uma dependência com a concentração de Fe^{3+} (Tab. 5.4) sugerindo que há influência da interação Fe-Fe nas larguras de linha.

Esta análise da dependência com a concentração é apenas uma sugestão, uma vez que não temos certeza da concentração exata de íons Fe^{3+} na fibra, pois o processo de dopagem consiste em "pintar" a fibra com o óxido de ferro, e espera-se que a impureza se difunda na fibra durante o crescimento desta.

A dependência com a frequência é evidenciada quando há efeitos dinâmicos presentes, um exemplo é a interação de troca. Na tabela 5.4 notamos que a largura de linha da transição examinada diminui com o aumento da frequência, geralmente espera-se que essa dependência ocorra numa forma quadrática (PILBROW e co., 1983), ou seja, do tipo:

$$\Delta H(\nu) = A\nu^2 + B$$

onde ν representa a frequência e A e B são parâmetros ajustáveis.

Infelizmente, não fizemos esta análise para $\theta=0^\circ$ porque neste ângulo

não foi possível medir a transição em questão uma vez que ela ocorre numa região de cruzamentos de níveis de energia e está superposta a outras linhas. Quando $\theta=90^\circ$ pode haver influência de outras interações que podem alterar a largura de linha.

No caso da transição $1/2 \leftrightarrow -1/2$, medidas realizadas no plano xy, revelaram uma enorme anisotropia na largura de linha, embora sua posição permanecesse constante, sugerindo outros efeitos, como por exemplo, de campos elétricos internos, que é de se esperar em materiais ferroelétricos.

Analizamos também a forma de linha da transição $1/2 \leftrightarrow -1/2$ do Fe^{3+} , os primeiros resultados (Fig. 5.14) são satisfatórios, mas precisam ainda serem melhorados.

Com o intuito de esclarecer qual o sítio de ocupação do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 , fizemos uma análise aprofundada dos modelos "microscópicos" que foram apresentados no Cap. III, e a partir deles calculamos o parâmetro de campo cristalino B_2^0 .

Dois conjuntos de constantes particulares ao íon Fe^{3+} , $\langle r^k \rangle$ e constante de acoplamento spin órbita (ver pag. 80), foram considerados. Os resultados obtidos para B_2^0 calculados a partir destas constantes e das expressões finais de cada modelo apresentado no capítulo III, podem ser vistos nas Tabs. 5.6 e 5.7. Através da análise destas tabelas podemos sugerir que o íon Fe^{3+} ocupa o sítio do Nb^{5+} .

Esta assertiva, é claro, não é conclusiva, pois mesmo, usando todos estes parâmetros e modelos, ainda há uma diferença entre resultado experimental e resultado teórico a ser notada.

É importante, lembrar, que esta previsão de que o Fe^{3+} ocupa sítios do Nb^{5+} é concordante com os resultados de ZHONG & CHUI (1994) e ao mesmo tempo contradiz PRIETO & ZALDO (1992), que através de medidas de EXAFS

afirmaram que o Fe^{3+} substitui Li^{1+} .

Neste trabalho, então, obtivemos os seguintes resultados:

- 1 - O espectro de ressonância teórico do Fe^{3+} no LiNbO_3 , monocristais e fibra, com a resolução de todas as linhas de transição, em banda-Q, para a simetria C_{3v} considerando os mecanismos da estrutura fina;
- 2 - Verificamos que entre fibra e monocristal não existe diferenças nos parâmetros de campo cristalino, evidenciando que a velocidade de crescimento das fibras não muda suas características microscópicas, mas deve ser fator importante para que as linhas nos espectros das fibras se apresentem mais largas que nos monocristais,
- 3 - Melhoramos a precisão dos parâmetros de campo cristalino, B_2^0 e B_4^0 , e fator-g do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 nas duas frequências utilizadas, banda-X e banda-Q;
- 4 - Identificamos as linhas de ressonância nos espectros medidos do Fe^{3+} no LiNbO_3 , fibra e monocristais, na frequência de 34.5GHz;
- 5 - Os modelos apresentados no Cap. III para o cálculo teórico do valor do parâmetro de campo cristalino B_2^0 , não foram suficientes para determinar o sítio do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 . O valor do parâmetro calculado, a partir dos modelos, quando comparado com aqueles obtidos experimentalmente difere no sinal. Sugerimos, considerando o módulo do parâmetro calculado através dos modelos, que o íon Fe^{3+} substitua o Nb^{5+} o que concorda com os resultados de ZHONG & CHUI (1994) (pag. 7);
- 6 - Nossos estudos da largura de linha, em banda-Q, para a transição $1/2 \leftrightarrow 3/2$, do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 , explicam, razoavelmente, a anisotropia observada na dependência angular da mesma.

Como continuidade do estudo do íon Fe^{3+} no LiNbO_3 sugerimos:

- a) Melhorar a análise da forma das linhas observadas nos espectros de banda-Q;

b) Estudo da dependência com a temperatura dos parâmetros de campo cristalino como uma ferramenta para possível confirmação do sítio de ocupação do íon Fe^{3+} ;

c) O estudo da dependência das larguras de linha com a temperatura;

d) Uso de outras técnicas espectroscópicas para auxiliar na determinação precisa do sítio que o íon Fe^{3+} fica alojado no LiNbO_3 .

REFERÊNCIAS

- HERRINGTON, J.B., DISCHLER, B. & SCHNEIDER, J.**, Solid St. Commun., **10**, 509 (1972).
- HUIXIAN, F., JINKE, W., HUAUFU, W., SHYING, H. & YUNXIA, X.J.**, Phys. Chem. Solids, **51(5)**, 397 (1990).
- MEHRAN, F. & SCOTT, B.A.**, Solid St. Commun., **11**, 15 (1972).
- PFANNES, H.-D., PUTZKA, A. & SAMPAIO, J.F.**, Hyperfine Interactions, **28**, 785 (1986).
- PILBROW, JR., SINCLAIR, G.R., HUTTON, D.R. & TROUP, G.J.**, J. Magn. Res., **52**, 386 (1983).
- PRIETO, C. & ZALDO, C.**, Solid State Commun., **83(10)**, 819 (1992).
- TOWNER, H.H., KIM, Y.M. & STORY, H.S.**, J. Chem. Phys., **56**, 3676 (1972).
- ZHONG, M.G. & CHUI, M.**, Physical Review B, **49(18)** 12556 (1994).

APÊNDICE I

Operadores Equivalentes. A notação $\{A,B\}_S$ é usada como uma abreviação para $(1/2)(AB+BA)$. Deste modo $O_4^3 = (1/2)\{J_z(J_+^3 + J_-^3)\}_S$ denota $O_4^3 = (1/4)\{J_z(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)J_z\}$.

$$O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1)$$

$$O_2^2 = \frac{1}{2} (J_+^2 + J_-^2)$$

$$O_4^0 = 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2$$

$$O_4^2 = \frac{1}{2} [(7J_z^2 - J(J+1) - 5)(J_+^2 + J_-^2)]_S$$

$$O_4^3 = \frac{1}{2} [J_z(J_+^3 + J_-^3)]_S$$

$$O_4^4 = \frac{1}{2} (J_+^4 + J_-^4)$$

$$O_6^0 = 231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)$$

$$O_6^3 = \frac{1}{2} [(11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z)(J_+^3 + J_-^3)]$$

$$O_6^4 = \frac{1}{2} [(11J_z^2 - J(J+1) - 38)(J_+^4 + J_-^4)]_S$$

$$O_6^6 = \frac{1}{2} (J_+^6 + J_-^6)$$

As funções $|P(^4\Gamma_4)M_\Gamma\rangle$, $|F(^4\Gamma_4)M_\Gamma\rangle$ e $|G(^4\Gamma_4)M_\Gamma\rangle$ usadas no cálculo dos mecanismos no Cap. III estão listadas em termos dos estados $|LM_\Gamma\rangle$ dos elétrons $3d^5$, como segue:

$$\begin{aligned}
|P(^4\Gamma_4)1\rangle &= |P1\rangle, \\
|P(^4\Gamma_4)0\rangle &= |P0\rangle, \\
|P(^4\Gamma_4)-1\rangle &= |P-1\rangle, \\
|F(^4\Gamma_4)1\rangle &= -(6)^{-1/2} |31\rangle - (5/6)^{1/2} |3-2\rangle, \\
|F(^4\Gamma_4)0\rangle &= -(5/18)^{1/2} |33\rangle + (8/18)^{1/2} |30\rangle + (5/18)^{1/2} |3-3\rangle, \\
|F(^4\Gamma_4)-1\rangle &= -(6)^{-1/2} |3-1\rangle + (5/6)^{1/2} |32\rangle, \\
|G(^4\Gamma_4)1\rangle &= -(4/18)^{1/2} |44\rangle + (7/18)^{1/2} |41\rangle + (7/18)^{1/2} |4-2\rangle, \\
|G(^4\Gamma_4)1\rangle &= (2)^{-1/2} |43\rangle + (2)^{-1/2} |4-3\rangle, \\
|G(^4\Gamma_4)1\rangle &= -(4/18)^{1/2} |4-4\rangle - (7/18)^{1/2} |4-1\rangle + (7/18)^{1/2} |42\rangle, \tag{A1}
\end{aligned}$$

onde para definir as fases nós damos os estados 4P , 4F e 4G com $M_L = L$ e $M_S = S$:

$$\begin{aligned}
|^4P1\rangle &= (5)^{-1/2} [|2^+ 1^+ 0^+ -1^+ -2^- \rangle + (3/2)^{1/2} |2^+ 1^+ 0^+ 0^- -2^+ \rangle \\
&\quad + (3/2)^{1/2} |2^+ 1^+ 1^- -1^+ -2^+ \rangle + |2^+ -2^- 0^+ -1^+ -2^+ \rangle], \\
|^4F3\rangle &= (2)^{-1/2} [|2^+ 1^+ 1^- 0^+ -1^- \rangle + |2^+ 2^- 1^+ 0^- -2^+ \rangle], \\
|^4G4\rangle &= |2^+ 2^- 1^+ 0^- -1^+ \rangle \tag{A2}
\end{aligned}$$

Os outros estados $|^4LM_L\rangle$ necessários em (A1) podem ser obtidos de (A2) por meio dos operadores de criação e destruição.

APÊNDICE II

Programa utilizado para a análise da forma de linha da transição $1/2 \leftrightarrow -1/2$, Fig. 5.14.

```

C*****
C
C
C          *
C          *
C    PROGRAMA PRINCIPAL Y SUBROUTINAS DE MINUIT
C    *
C    *****
C          *
C    -ENTRADA EN FILE 1
C    -SALIDA EN FILE 2
C    -DATOS EN FILE 3
C          *
C*****
C
C    DOUBLE PRECISION DSEED
C    COMMON/AZAR/DSEED
C    COMMON/UNIT/INT,IXT
C    CHARACTER*16 FILEIN, FILEOUT
C    DSEED = .12345678
C
C*****
C
C    INT = 1
C    IXT = 2
C    WRITE(*,5)
C    WRITE(*,4)
C    WRITE(*,5)
C    WRITE(*,1)
C    READ(*,2) FILEIN
C    OPEN(UNIT =1,FILE=FILEIN, STATUS = 'OLD')
C    WRITE(*,3)

```

```

READ(*,2) FILEOUT
OPEN(UNIT =2,FILE=FILEOUT,STATUS = 'UNKNOWN')
REWIND 2
C*****
CALL MINNEW
1  FORMAT(' ENTRE NOMBRE DE FILE DE PARAMETROS')
2  FORMAT(A16)
3  FORMAT(' ENTRE NOMBRE DE FILE DE SALIDA')
4  FORMAT(' CUIDADO!'/' ESTE PROGRAMA BORRA EL ARCHIVO DE
SALIDA'
  /* Y LOS ARCHIVOS x.dat , yex.dat e yter.dat */)
5  FORMAT(42(1H*))
STOP
END
C
C
C
SUBROUTINE FCN (K,G,D,AK,IL)
*****
c
c
DIMENSION YT(2500),ERR(2500)
DIMENSION AK(10)
common/data/x(2500),y(2500)
common/number/npts
character*16 filein
idum = idum + 1
write(*,*) ' Llamada a FCN = ', idum
GO TO (10,20,30,40)IL
C
10  K = K
G = G
write(*,1)
read(*,2) filein
open(unit=3,file = filein ,status='old')
call rdwr(1,ak)
write(*,39)
read(*,*) fact
20  RETURN
C

```



```

40  D = 0.0
    DO 41 I = 1,NPTS
      YT(I) = FX(X,I,AK)
      ERR(I) = YT(I)-Y(I)
      D = D + ERR(I)*ERR(I)*fact
41  CONTINUE
    RETURN

C
30  WRITE(2,31)
    WRITE(2,32)
    OPEN (UNIT=6, FILE='dyson.sal',STATUS ='UNKNOWN')
    REWIND 6

c
    DO 34 I = 1,NPTS
      WRITE(6,33)X(I),Y(I),YT(I),ERR(I)
34  CONTINUE
    call rdwrđ(2,ak)
    RETURN

c***** Formatos *****
1   format(' Entre nombre de archivo de datos')
2   format(a16)
31  FORMAT('      VALORES OBTENIDOS')
32  FORMAT('  X  ',' Y  ',' YTEOR.!'  ERROR ')
33  FORMAT(1X,4(E12.5,1X))
38  format(1x,e12.5)
39  FORMAT(' ENTRE FACTOR PARA TAUROS ')
c*****
    END

C
C
    SUBROUTINE RDWRD(IFLAG,AK)
    *****
C
C
    dimension ak(1)
    dimension x1(2500)
    common/data/x(2500),y(2500)
    common/number/npts
    if(iflag.ne.1) go to 20

c

```

```

n = 0
do 18 i = 1, 2500
read(3,*,end=19) x(i),y(i)
n = n+1
18 continue
19 continue
npts = n
return
20 write(*,100)
read(*,*)idum
if(idum.ne.1) go to 21
write(*,101)
read(*,*) xmin,xmax
write(*,102)
read(*,200) npts
write(*,103)
open(unit = 8, file = 'xmin.dat', status = 'unknown')
open(unit = 9, file = 'ymin.dat', status = 'unknown')
delta = (xmax - xmin)/float(npts)
do i = 1, npts
x1(i) = xmin + delta*(i-1)
write(8,*) x1(i)
end do
do j = 1, npts
y1 = fx(x1,j,ak)
write(9,*) y1
end do
21 return
c
100 format(' Quiere funcion extendida? 1 = Si, 2 = No')
101 format(' Entre minimo y maximo del eje x, formato libre')
102 format(' Entre numero de puntos del grafico')
103 format(' Grafico: x en xmin.dat, y en ymin.dat')
200 format(i5)
end
c*****

function fx(x,i,ak)
implicit real*8(a-h,o-z)

```

```

real*4 x(2500), ak(10), fx
xex = x(i)
h0 = ak(1)
delta = ak(2)
delta1 = ak(3)
delt = ak(4)
fact = ak(5)
alto = ak(6)
alt = 0.
c      write(*,*) xex, h0, delta, delta1,delt
      DO j = 1, 100
      h1 = h0 + delt*(-50. +float(j-1))**2
      peso = agauss(h1,h0,delta1)
      alt =dloren(xex,h1,delta)*fact*peso + alt
      end do ! j
c      write(*,*) i, x(i), alt
      fx = alt + alto
      return
      end

c
c*****
c      REAL*8 function agauss(h,h0,delta)
c      *****
c*****
c      Calculo de una Gaussiana.
c      *****
c
c      Parametros:
c      -h0 :    Centro de la linea
c      -h  :    Punto donde se calcula
c      -delta:    Ancho de linea.
c
c*****
c      IMPLICIT REAL*8 (a-h,o-z)
c
c      pimed  = sqrt( 4.*atan(1.))
c      x2     = (h - h0) **2
c      del2   = delta* delta
c

```

```

AGAUSS = exp(-x2/del2)/delta/pimed

```

```

RETURN

```

```

END

```

```

c*****

```

```

*****

```

```

REAL*8 function dloren(h,h0,delta)

```

```

c *****

```

```

c*****

```

```

c   Calculo dela derivada de una Lorentziana.      *

```

```

c   *****                                     *

```

```

c                                               *

```

```

c   Parametros:                                  *

```

```

c       -h0 :   Centro de la linea                *

```

```

c       -h  :   Punto donde se calcula           *

```

```

c       -delta:  Ancho de linea.                  *

```

```

c                                               *

```

```

c*****

```

```

IMPLICIT REAL*8 (a-h,o-z)

```

```

c

```

```

pi  = 4.*atan(1.)

```

```

x   = (h - h0)

```

```

x2  = x ** 2

```

```

del2 = delta* delta

```

```

c

```

```

DLOREN = -(delta/pi)*2.*x/((del2 + x2)**2)

```

```

RETURN

```

```

END

```

```

c*****

```

```

c*****

```