N.T. 61

NEI F. DE OLIVEIRA JR.

SBI-IFUSP
305M810T0061

UM CRIOSTATO PARA MEDIDA DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA ENTRE 20°K E 0,3°K. SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DOS HALOGENETOS E DO NITRATO DE NÍQUEL HEXA-AMONIACAIS

Tese de livre-docência apresentada à Cadeira de Física Aplicada do Departamento de Física da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo.

SÃO PAULO

1968

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
61
INSTITUTO DE FÍSICA

ABSTRACT

In this work we describe some experimental apparatus for the measurement of magnetic susceptibility in the temperature range between 0.3°K and 20°K. With this apparatus we have measured the susceptibility of powdered samples of the halides and nitrate of the nickel hexamine ($NiCl_2\ 6NH_3$, $NiBr_2\ 6NH_3$, $NiI_2\ 6NH_3$ and $Ni(NO_3)_2\ 6NH_3$). At the hydrogen temperatures these salts obey a Curie-Weiss law from which we have extracted the following spectroscopic factors and Weiss temperatures:

	g	Θ
$NiCl_2\ 6NH_3$	2,175 ± 0,010	-8,6 ± 0,3
$NiBr_2\ 6NH_3$	2,177 ± 0,013	-6,1 ± 0,3
$NiI_2\ 6NH_3$	2,187 ± 0,012	-2,9 ± 0,2
$Ni(NO_3)_2\ 6NH_3$	2,188 ± 0,010	-3,3 ± 0,2

These parameters agree with published data from paramagnetic ressonance and magnetic susceptibility.

In the $NiCl_2\ 6NH_3$ and $NiBr_2\ 6NH_3$ we observed an anomalous behaviour at the temperatures where specific heat measurements indicate an antiferromagnetic transition.

In the $Ni(NO_3)_2\ 6NH_3$ we observed a peak at 1.7°K characteristic of an antiferromagnetic transition, with the susceptibility tending to 2/3 of the peak value in the low temperature side. The ratio Θ/T_N is of the order of -2; this desagrees with an experimental rule for f.c.c. antiferromagnets ($\Theta \sim -10T_N$).

À Lúcia Helena,

minha espôsa.

AGRADECIMENTOS

Desejamos externar os nossos agradecimentos ao Prof. Carlos J. A. Quadros e ao Prof. Luiz G. Ferreira pelo estímulo constante e profícuas discussões durante a realização do presente trabalho.

Aos Srs. Oswald Cappello, Francisco de Paula Oliveira e Paulo Balbachan, pela dedicação abnegada durante a construção da aparelhagem e a realização das experiências.

Aos Srs. Giorgio Frossatti, Curt E. Hennies e José M. V. Martins pelo auxílio prestado durante a tomada de dados.

Ao Centro de Cálculo Numérico da USP pela cessão do computador e ao Sr. Walter Wreszinski pela ajuda no processamento dos dados.

Aos Profs. G. Vicentini e R. Najjar pelas análises das amostras.

Aos Srs. Walter Sano, Stella D. M. Gonçalves, Percides de Oliveira, e ao Serviço de Documentação da USP, pelo auxílio prestado durante a impressão dêste trabalho, e ao Sr. Francisco C. Ferreira pela orientação dada nêsse sentido.

Êste trabalho não seria possível sem o amparo financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e do Conselho Nacional de Pesquisas.

RESUMO

Nêste trabalho descrevemos uma aparelhagem experimental para a medida de susceptibilidade magnética em qualquer temperatura entre $0,3^{o}K$ e $20^{o}K$ ininterruptamente. Com esta aparelhagem medimos a susceptibilidade de amostras em pó dos halogenetos e do nitrato de níquel hexa-amoniacais ($NiCl_2\ 6NH_3$, $NiBr_2\ 6NH_3$, $NiI_2\ 6NH_3$ e $Ni(NO_3)_2\ 6NH_3$). Nas temperaturas do hidrogênio êstes sais obedecem estritamente uma lei de Curie-Weiss da qual extraímos os fatores espectroscópicos e temperaturas de Weiss

	g	θ
$NiCl_2\ 6NH_3$	$2,175 \pm 0,010$	$-3,6 \pm 0,3$
$NiBr_2\ 6NH_3$	$2,177 \pm 0,013$	$-6,1 \pm 0,3$
$NiI_2\ 6NH_3$	$2,187 \pm 0,012$	$-2,9 \pm 0,2$
$Ni(NO_3)_2\ 6NH_3$	$2,188 \pm 0,010$	$-3,3 \pm 0,2$

Êstes parâmetros concordam com medidas anteriores de ressonância paramagnética e susceptibilidade magnética.

No $NiCl_2\ 6NH_3$ e no $NiBr_2\ 6NH_3$ observamos um comportamento anômalo nas temperaturas em que medidas de calor específico indicam uma transição antiferromagnética.

No $Ni(NO_3)_2\ 6NH_3$ observamos um pico característico de transição antiferromagnética a $1,7^{o}K$ com a susceptibilidade tendendo a 2/3 do valor do pico na parte de baixas temperaturas. A razão $\theta\ /\ T_N$ é da ordem de - 2 o que contraria uma regra experimental observada para antiferromagnéticos de estrutura f.c.c. ($\theta \sim -10\ T_N$).

SUMÁRIO

I - Introdução 1

II - Descrição do equipamento e técnicas experimentais.. 4

1. Introdução 4

2. O criostato 5

3. O circuito de vácuo 13

4. O termômetro de resistência de carvão 13

5. O circuito de medida de susceptibilidade magnética 21

6. Descrição do procedimento experimental 21

7. Considerações finais 26

III - Resultados experimentais 31

1. Introdução 31

2. Preparação das amostras 31

3. Escalas de temperatura usadas 32

4. Apresentação dos pontos experimentais 33

a) Cloreto de níquel hexa-amoniacal 33

b) Brometo de níquel hexa-amoniacal 37

c) Iodeto de níquel hexa-amoniacal 41

d) Nitrato de níquel hexa-amoniacal 45

6. Precisão dos dados apresentados 49

IV - Discussão dos resultados experimentais 51

1. Introdução 51

2. Estrutura da célula unitária 51

a) Halogenetos 51

b) Nitrato 52

3. Resumo das propriedades já conhecidas dos halogenetos 55

a) propriedades magnéticas 55

b) propriedades térmicas 56

4. Propriedades medidas do nitrato 57

5. Discussão dos dados acima de 1,5°K 58

6. Discussão dos dados abaixo de 1,5°K 59

V - Conclusão 63

Referências

Apêndice

I - INTRODUÇÃO

O interêsse do desenvolvimento de técnicas de medida de susceptibilidade magnética em um laboratório de baixas temperaturas se prende principalmente a dois fatores: - em primeiro lugar aos termômetros magnéticos, que são os únicos viáveis para temperaturas abaixo de $1^{o}K$ e em que a propriedade termométrica é a susceptibilidade de sais paramagnéticos; - e a investigação das propriedades magnéticas de sais de metais de transição, principalmente do grupo do ferro, e das terras raras. Essa investigação, por volta de 1930 se dirigia principalmente à interpretação da influência do campo cristalino em sais paramagnéticos através da teoria de Bethe - Kramers - V. Vleck.[1-3] Posteriormente, o desenvolvimento de técnicas de refrigeração magnética (desmagnetização adiabática) intensificou essas pesquisas no sentido de se encontrar o sal refrigerante ideal - alto calor específico, e baixo ponto de Curie - e de se construir uma boa escala de temperatura para abaixo de $1^{o}K$. Mais recentemente, o desenvolvimento de teorias sôbre o problema de muitos corpos, e sôbre os efeitos cooperativos entre íons magnéticos (transições magnéticas), resultou em um interêsse acentuado sôbre o comportamento magnético abaixo do ponto de Curie. Contudo, embora seja um campo de investigação comum à maioria dos laboratórios de baixa temperatura, a maior parte do equipamento de medida não pode ser adquirida comercialmente, e deve ser projetada e construida no próprio laboratório. O principal problema consiste na diversidade de técnicas que precisam ser empregadas de acôrdo com o intervalo de temperatura em que se mede. As maiores dificuldades aparecem abaixo de $1^{o}K$ onde, por isso mesmo, são mais raros os traba-

lhos encontrados na literatura. Nêste trabalho, um capítulo descreverá o equipamento por nós projetado e construido e as técnicas desenvolvidas e empregadas nas medidas de susceptibilidade magnética.

O problema central desta tese, entretanto, diz respeito às medidas de susceptibilidade dos halogenetos e do nitrato de níquel hexa-amoniacais. A investigação das propriedades magnéticas e térmicas dos halogenetos vem merecendo, últimamente, especial atenção, e êsse interêsse se deve principalmente a dois fatores. Em primeiro lugar, os íons de Ni^{++} nêsses sais formam uma rêde cúbica de face centrada na qual não é possível uma ordenação antiferromagnética onde os primeiros vizinhos tenham todos orientação antiparalela. Isto porque cada íon tem 12 primeiros vizinhos, e cada um dêles também quatro primeiros vizinhos no mesmo grupo de 12. As diversas possibilidades de arranjo são discutidas por Anderson,[4] e o de menor energia depende da interação entre segundos vizinhos. Em consequência disso, espera-se uma temperatura de transição bem menor do que a de sais de estrutura simples com o mesmo θ (temperatura de Weiss). O segundo ponto de importância se refere aos graus de liberdade de rotação dos grupos NH_3. O congelamento dêsses graus de liberdade ("hindered rotations") pode ocasionar anomalias no calor específico semelhantes às provocadas por transições anti - ferromagnéticas, e ainda modificar drásticamente a simetria do campo cristalino sôbre o íon magnético.

Em 1960,[5] Date observou o desaparecimento da linha de ressonância paramagnética do $NiCl_2\ 6NH_3$, a $76^{o}K$. Como as medidas de susceptibilidade de Kido e Watanabe[6] não apresentavam, nesta temperatura, nenhuma característica de transição antiferromagnética, o desaparecimento da linha foi atribuido às "hindered

rotations" dos grupos NH_3. Ao mesmo tempo, Kim[7] observou no mesmo sal, o desaparecimento de linha de ressonância de proton a $1,6^{o}K$ parecendo indicar uma transição antiferromagnética. Estudos completos de ressonância paramagnética[8] e de calor específico[9] foram, então, realizados nos três halogenetos hexa-amoniacais (cloreto, brometo e iodeto) resultando na determinação de três transições em cada sal. Duas dessas transições foram explicadas como devidas ao congelamento cooperativo das rotações do grupo NH_3. A outra foi atribuida ao ordenamento antiferromagnético dos spins dos íons de Ni^{++}. Esta última deveria ser acompanhada de um pico na susceptibilidade magnética. Entretanto, as medidas de susceptibilidade feitas nunca atingiram as temperaturas em que tais picos deveriam ser observados (temperaturas abaixo de $1^{o}K$). Como esta anomalia na susceptibilidade constitui um teste decisivo para a atribuição de uma anomalia térmica ao ordenamento dos spins dos Ni^{++}, resolvemos medir a susceptibilidade até temperaturas bem abaixo das transições.

Além disso, extendemos nossas medidas ao nitrato de níquel hexa-amoniacal. Êste sal, antes do presente trabalho, não havia sido objeto de investigações térmicas ou magnéticas a baixas temperaturas. Nosso interêsse se prende ao fato de ser sua estrutura cristalina isomorfa dos halogenetos, sendo que o grupo NO_3 ocupa na célula unitária o lugar dos halogenos. Temos, então, uma célula unitária idêntica à dos halogenetos, inclusive quanto ao parâmetro da rêde, mas onde se incluiu vinte e quatro átomos de oxigênio. Estamos, pois, interessados em investigar a possível influência da inclusão dêsses átomos sôbre a transição magnética. É sabido que êles podem modificar a interação entre os íons magnéticos através do mecanismo de "super-exchange".

II - DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

1. Introdução.

Um dos principais problemas da investigação das propriedades magnéticas através de medidas de susceptibilidade magnética a baixas temperaturas, é o de que essas medidas devem ser realizadas em um intervalo bastante largo de temperaturas. Isto porque as informações que se desejam - fator espectroscópico, temperatura de Weiss, influência do campo cristalino, temperatura de Néel, etc. - são retiradas da dependência com a temperatura em intervalos diferentes e que variam para cada sal. A nossa intenção inicial foi a de poder medir em qualquer temperatura abaixo de $20^{o}K$, pois êste limite é suficiente para se obter êstes dados para um grande número de compostos magnéticos (principalmente sais hidratados e amoniacais). Além disso, abaixo de $20^{o}K$, os cristais em geral, não sofrem contração térmica que pode afetar os parâmetros e serem medidos. A dificuldade está na diversidade de técnicas necessárias à manipulação dos vários refrigerantes.

Em nossa tese de doutoramento descrevemos uma técnica de medidas para amostras em pó, bastante simples, por meio de desmagnetização adiabática, que permite medir abaixo de $1^{o}K$ até $0,05^{o}K$, calibrando um termômetro magnético (cristais de Nitrato de Cério e Magnésio) e a ponte de mútua indutância, em uma corrida de hélio prévia.[10] Nêsse processo, as medidas acima de $0,6^{o}K$ não apresentaram boa precisão devido à desabsorção de hélio das paredes do calorímetro.

Os intervalos de 0,3 a 3, 1,2 a 4,2 e 13 a $20^{o}K$ podem ser obtidos, respectivamente por meio de banhos líquidos de He^{3}, He^{4} e H_2, fazendo variar sua pressão de vapor. O intervalo de

4,2 a 13°K, entretanto, só pode ser obtido dentro de um calorímetro com banho externo de He^4, e com o auxílio de um aquecedor. As temperaturas devem ser medidas por um termômetro secundário, o mesmo acontecendo com as temperaturas mais baixas de He^3 em que as pressões de vapor são pequenas demais para serem medidas com precisão. Além disso, a pequena quantidade de He^3 disponível permite, apenas, a utilização de alguns centímetros cúbicos de líquido.

Outro problema a ser considerado, é o de que a medida em si requer o movimento da amostra pois a susceptibilidade é obtida a partir da mútua indutância de um conjunto de bobinas , com e sem a amostra.

Projetamos, então, um criostato no qual se pode liquefazer H_2, He^4 e He^3 em pequenas quantidades, à custa de um banho externo de He^4, e realizar as temperaturas intermediárias com o auxílio de um aquecedor elétrico e de um termômetro de carvão.

2. O criostato.

O criostato consiste essencialmente em um tubo metálico que termina e um pequeno "dewar" de vidro dentro de um banho de He^4. Êste banho está colocado em um vaso "dewar" de "pyrex" do equipamento normal do laboratório, envolto em um banho de N_2. A figura 1 mostra o desenho esquemàtico do cpnjunto.

O tubo metálico é de aço inoxidável de 15 mm de diâmetro e 0,2 mm de parede. Termina em uma peça de latão que serve de ancoramento térmico a um "trap" de radiação interno. Esta peça está soldada com solda de baixo ponto de fusão (metal de Wood) a uma junta de cobre-vidro do tipo "House-Keeper" que se liga

Fig. 1 - Desenho esquemático do conjunto

A - saída para o sistema de vácuo.

B - ligações elétricas internas da resistência de carvão e do aquecedor.

C - tubo de transferência.

D - saída para o sistema de recuperação de vácuo do laboratório (bomba "Beach-Russ").

E - janela para troca da amostra, e desmontagem do tubo interno.

F - carretilha.

G - ligações elétricas do conjunto de bobinas.

H - tubo de aço inoxidável.

I - tubo de alpaca.

J - fio de algodão.

K - banho de nitrogênio.

L - banho externo de hélio.

M - "trap" de radiação.

N - junta cônica para ancoramento térmico.

O - junta cobre-vidro "house-keeper".

P - tubo de resina-epoxi.

Q - pequeno "dewar" de vidro "pyrex".

R - esticador de teflon.

S - suporte de fenolite para o conjunto de bobinas.

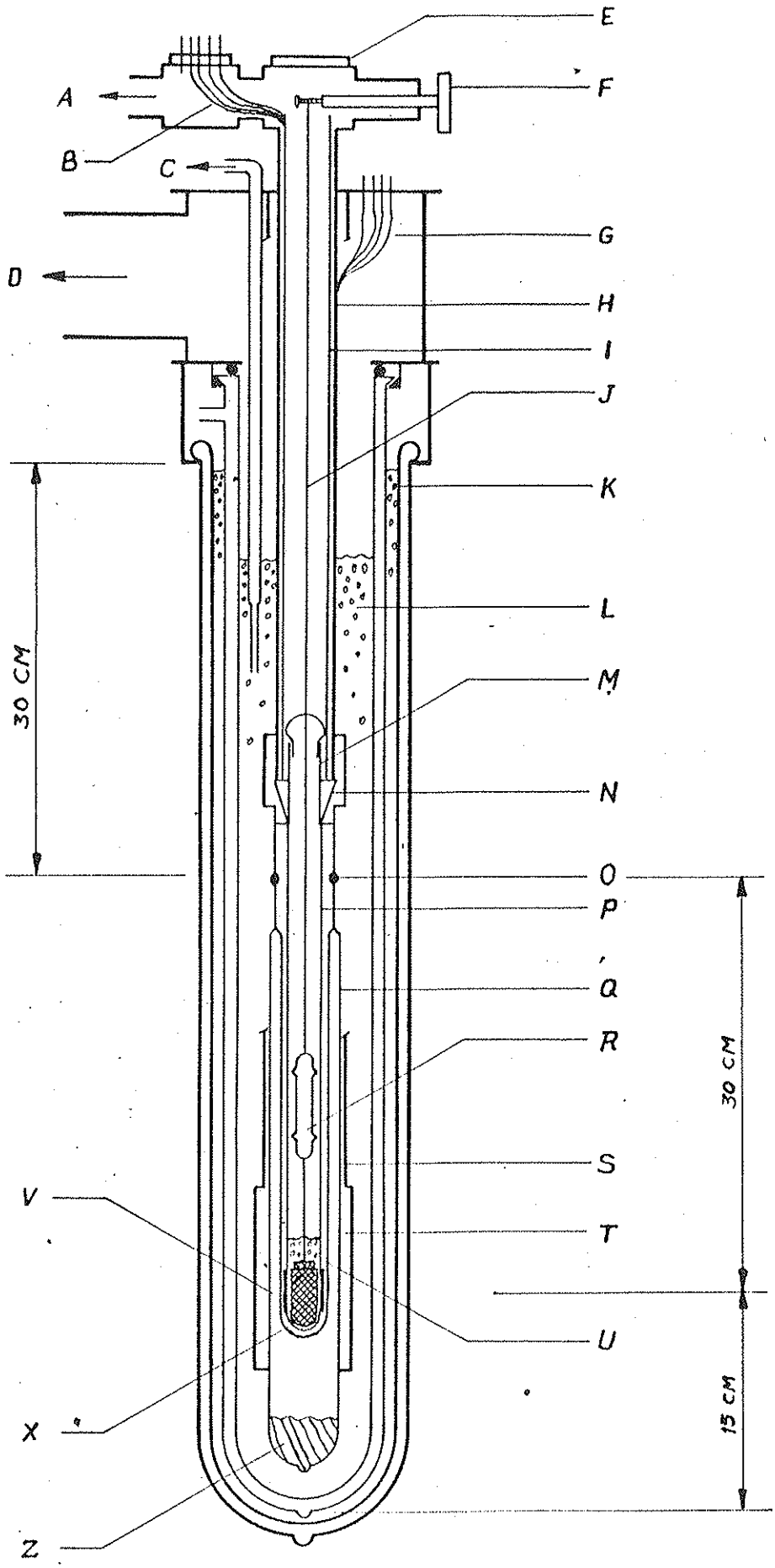
T - conjunto de bobinas.

U - banho da amostra.

V - aquecedor e resistência de carvão.

X - amostra.

Z - carvão ativado.


E
F
A
B
C
G
D
H
I
J
K
30 CM
L
M
N
O
P
Q
R
30 CM
S
V
T
U
15 CM
X
Z

a um pequeno criostato de vidro. Êste criostato consiste em dois tubos concêntricos de vidro "pyrex" com um espaço permanentemente evacuado entre êles. Êste espaço contém uma certa quantidade de carvão ativado para prevenir uma deterioração do vácuo, principalmente devido à possível passagem de gás hélio através das paredes de vidro à temperatura ambiente.

Internamente às partes descritas há um segundo tubo dividido em três partes: uma de alpaca, de 12 mm de diâmetro e 0,1 mm de parede, interna ao tubo de aço; um "trap" de radiação (fig. 2) ancorado por meio de uma junta cônica à peça de latão; e um tubo de resina epoxi (Araldite) AT1 da Ciba dentro do criostato de vidro. Êste conjunto foi projetado de maneira a prover à amostra uma passagem livre de cerca de 9 mm e sua finalidade é servir de guia aos condutores elétricos internos. O "trap" de radiação é fechado por um chapéu (fig. 2) que pode ser deslocado pelo suporte da amostra para possibilitar sua passagem.

Incrustrada em uma janela feita na parte mais baixa do tubo de araldite há uma resistência de carvão cortada (fig.3) de uma resistência de rádio, para servir de termômetro secundário. Envolvendo toda a região onde se encontra a resistência há um aquecedor constituido por dois metros de fio de manganina de aproximadamente 1 ohm/cm. Dêsse mesmo tipo de fio é que são feitas as ligações elétricas internas do criostato.

Na extremidade superior do tubo de aço (cabeça do criostato) está montada uma carretilha à prova de vácuo, que comanda um fio de algodão que suporta a amostra. Esta carretilha permite suspender e abaixar a amostra e ajustar sua posição com boa precisão. A caixa da amostra é presa a suportes cilíndricos de teflon, de 5 cm de comprimento, que servem de guia

Fig. 2 - Partes que compoem o "trap" de radiação (escala 2:1)

A - "chapéu" de latão*.

B - peça de latão que, em contato com o banho externo serve de ancoramento térmico.

C - junta cônica.

D - anel de latão que liga o "trap" ao tubo de araldite.

E - tubo de aço-inox.

F - tubo de alpaca.

G - âncora térmica.

H - conduto para os fios elétricos.

I - tubo de cobre.

J - tubo de araldite.

* Quando da remoção da amostra, esta peça é retirada junto, presa ao esticador de teflon. Nela são vistos o pequeno furo para a passagem do fio de algodão que suporta a amostra e duas janelas para o vácuo.

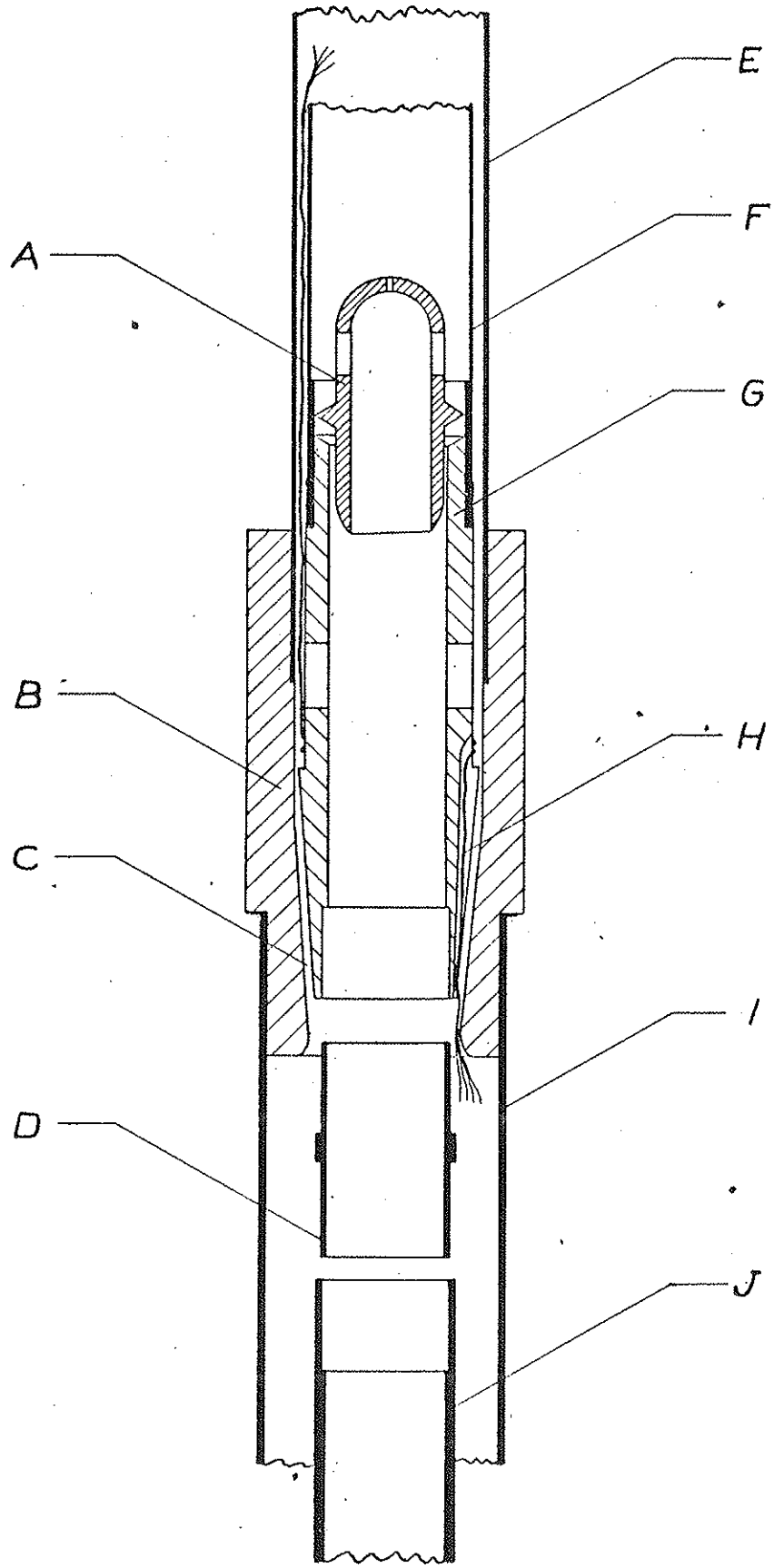

E
F
A
G
B
H
C
I
D
J

Fig. 3 - Detalhe da região da amostra (escala 2:1)

A - conjunto geral.

B - montagem da resistência de carvão.

C - caixa da amostra.

1 - tubo de vidro externo.

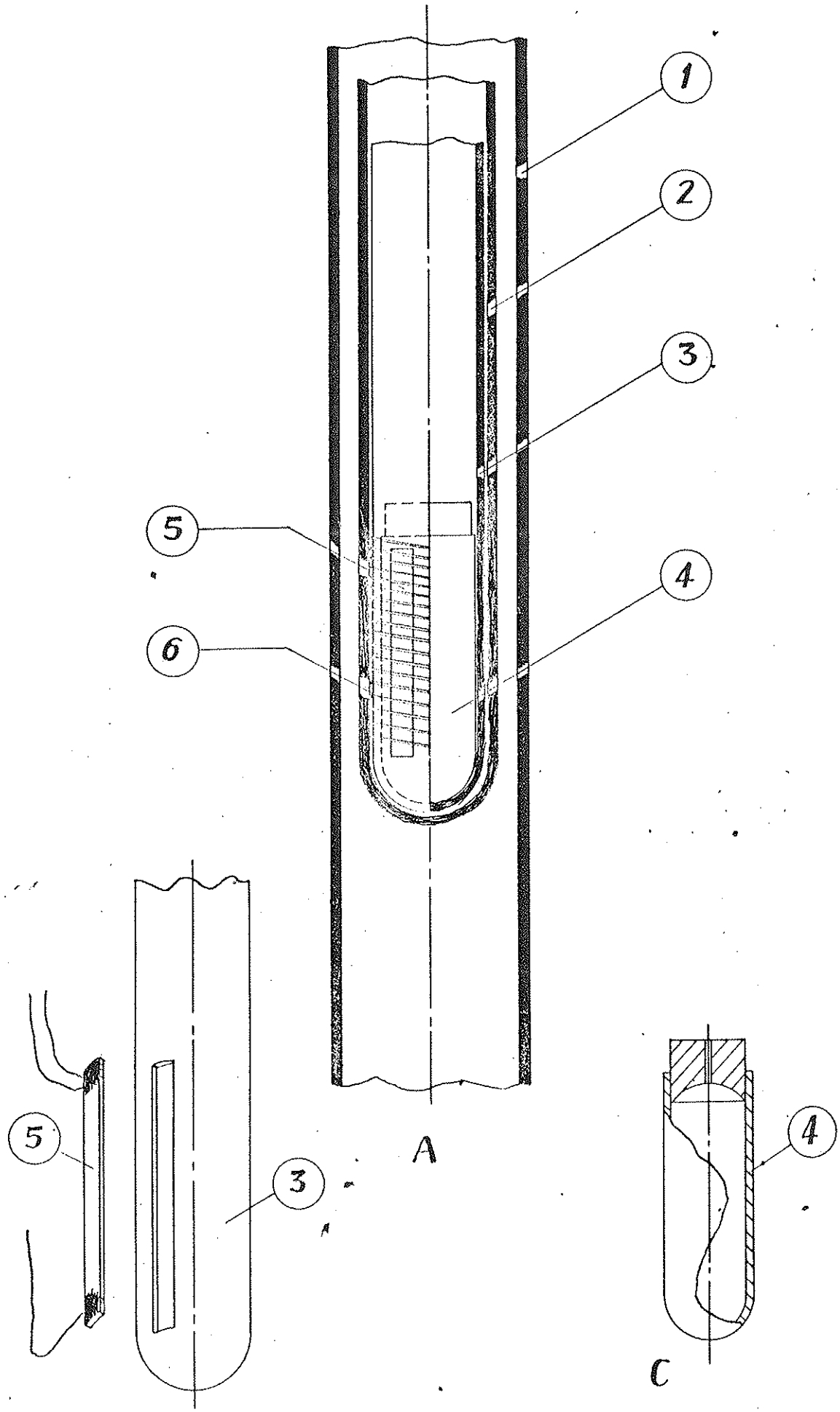
2 - tubo de vidro interno.

3 - tubo de araldite.

4 - caixa da amostra.

5 - resistência de carvão.

6 - aquecedor de manganina.


1
2
3
5
4
6
A
5
3
B
4
C

para a amostra, e de esticador para o fio de algodão.

Acima da carretilha, uma janela permite a retirada da amostra e a desmontagem do conjunto interno.

3. O circuito de vácuo.

Ligado à cabeça do criostato está o circuito de vácuo que está mostrado na figura 4. Consta essencialmente de uma bomba de difusão, uma bomba mecânica e um conjunto de válvulas que permitem encher o espaço interno do criostato com os diversos gases a serem liquefeitos. O H_2 e o He^4 trabalham em circuito aberto, evaporando para a atmosfera o gás liquefeito. O He^3, entretanto, precisa ser recuperado, e dispõe de um circuito fechado especial, em que o gás fica armazenado dentro da própria bomba de vácuo, em quantidade suficiente para produzir da ordem de 2 cm^3 de líquido. Um curto circuito liga diretamente a bomba mecânica ao criostato e tem a vasão controlada por uma válvula de agulha. A bomba de difusão só é usada para se atingir as temperaturas mais baixas de He^3.

Ligados diretamente ao criostato, há, ainda, um conjunto de manômetros (mercúrio e óleo) para a medida de pressão de vapor, e um pequeno manômetro de óleo para controlar a estabilidade da pressão (e conseqüentemente da temperatura) durante a tomada de dados.

4. O termômetro de resistência de carvão.

Para servir de termômetro secundário, uma fatia fina de 20 x 3 x 1 mm foi cortada de uma resistência de rádio, feita de carvão e resina. Os terminais, de fio de manganina, foram colados com tinta coloidal de prata - Silver Micropaint SC13, Micro-Circuits Company, New Buffalo, Michigan. O conjunto foi

Fig. 4 - Sistema de vácuo

A - cabeça do tubo de medidas.

B - ligação para o conjunto de manômetros.

C - pequeno manômetro de vidro para contrôle de estabilidade da pressão durante a tomada de dados.

D - válvula de agulha.

E - bomba de difusão.

F - depósito de gás hélio a alta pressão.

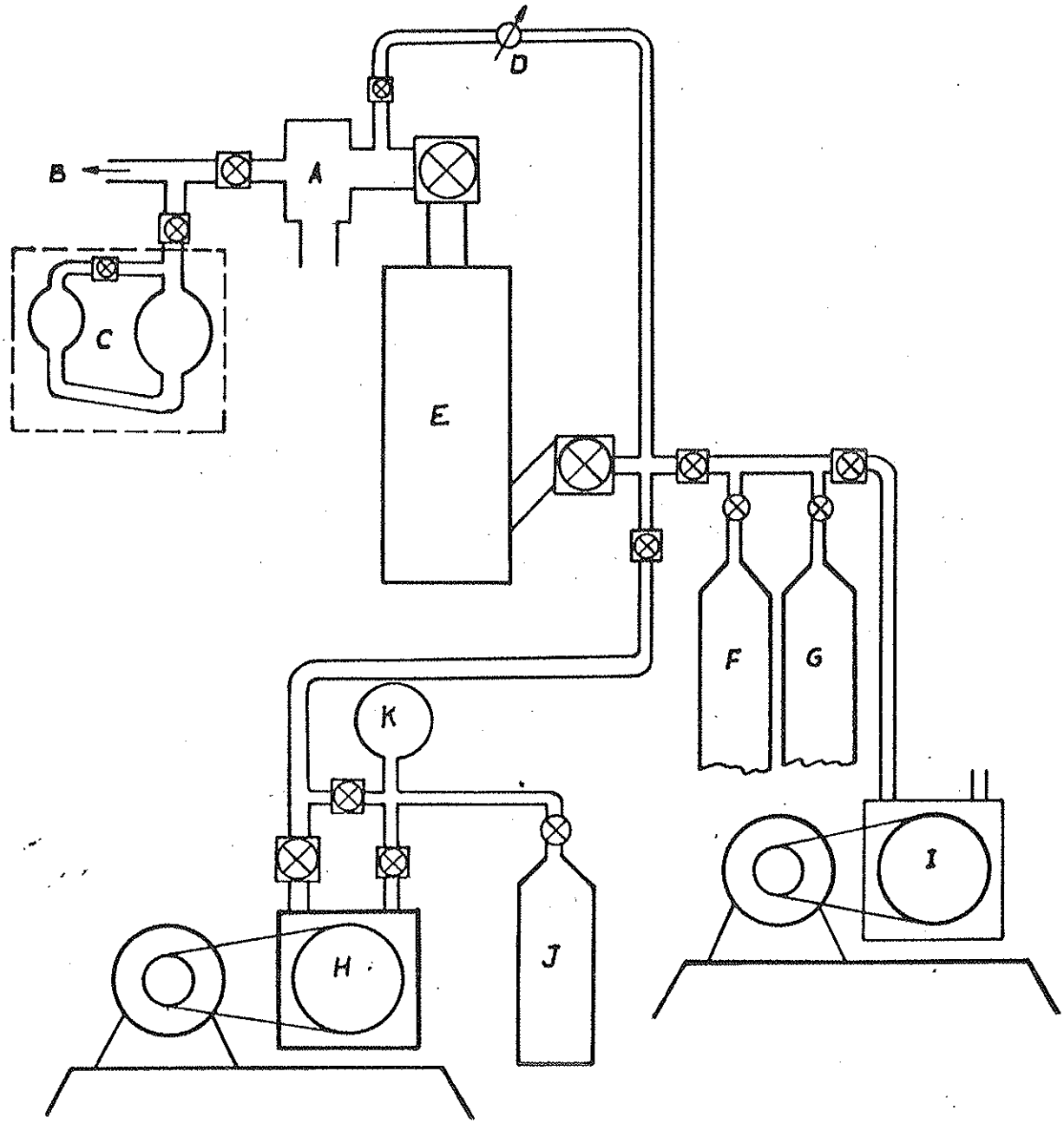
G - depósito de hidrogênio a alta pressão.

H - bomba de vácuo e reservatório de He^3.

I - bomba de vácuo para He^4 e H_2.

J - depósito de He^3 (pressão abaixo da atmosférica).

K - manômetro de precisão.


D
B
A
C
E
F
G
K
H
J
I

incrustrado em uma janela feita no tubo de araldite e colado com verniz G.E. 7031 (fig. 3).

Para uma utilização correta dêste tipo de termômetro, é necessário dispor de um aparêlho que possa efetuar medidas precisas de resistência elétrica, dissipando, na resistência a ser medida, uma potência muito baixa (em geral da ordem de 10^{-10} w). Para isso foi projetada uma ponte de Wheatstone de corrente alternada, com base em um amplificador "Lock-in" da Princeton Applied Research Corporation, modêlo HR-8. O diagrama de bloco é visto na figura 5. As vantagens dêsse sistema são principalmente a grande capacidade de eliminação de ruidos do amplificador "Lock-in", e a possibilidade de eliminar a componente capacitiva do sinal êrro. Com êsse sistema trabalhando em frequências da ordem de 150 c/seg, foi possível medir resistências de 2.000 ohms com precisão de 0,03 ohms (fig. 6) aplicando na ponte uma tensão de 0,01 V, e portanto dissipando na resistência de medida uma potência de 5×10^{-9} W. Como, nas temperaturas mais baixas, a resistência mostrou ser insensível às variações de potência até 10^{-8} W, as condições acima puderam ser sempre usadas na calibração do termômetro e na realização das experiências.

A calibração da resistência em função da temperatura e a determinação de suas características de precisão e reprodutibilidade é uma operação bastante trabalhosa pois envolve um número grande de experiências em todo o intervalo de temperaturas. A calibração foi feita por meio de termômetros magnéticos, e é objeto de uma tese para obtenção do título de "Mestre em Ciências" pelo Sr. G. Frossatti[11] sob nossa orientação. O resultado mais importante é de que é possível medir temperaturas abaixo de $1^{\circ}K$ até $0,3^{\circ}K$ e entre 4,2 e $14^{\circ}K$ com

Fig. 5 - Diagrama de bloco da ponte de resistência.

A - conjunto amplificador "Lock-in" da "Princeton Applied Research", modêlo HR-8.

B - registrador.

C - circuito integrador.

D - osciloscópio.

E - amplificador "Lock-in" pròpriamente dito.

F - pré-amplificador.

G - oscilador.

H - divisor de voltagem.

I - J - resistências padrões de 10 K.

K - caixa de resistência.

L - condensador variável.

M - ligações elétricas internas do criostato (fios de manganina).

N - resistência de medida.

O - transformador para casamento de impedância.

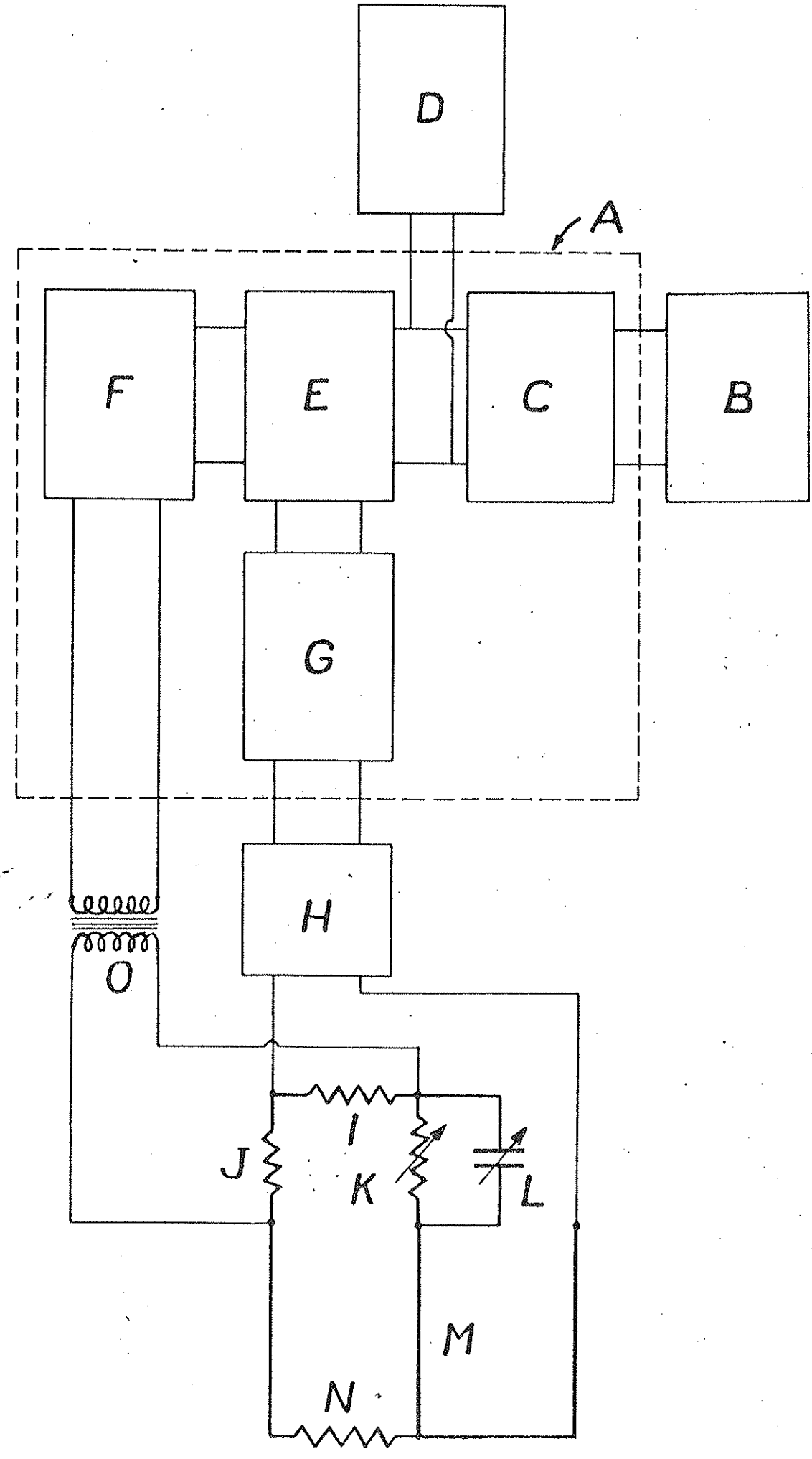
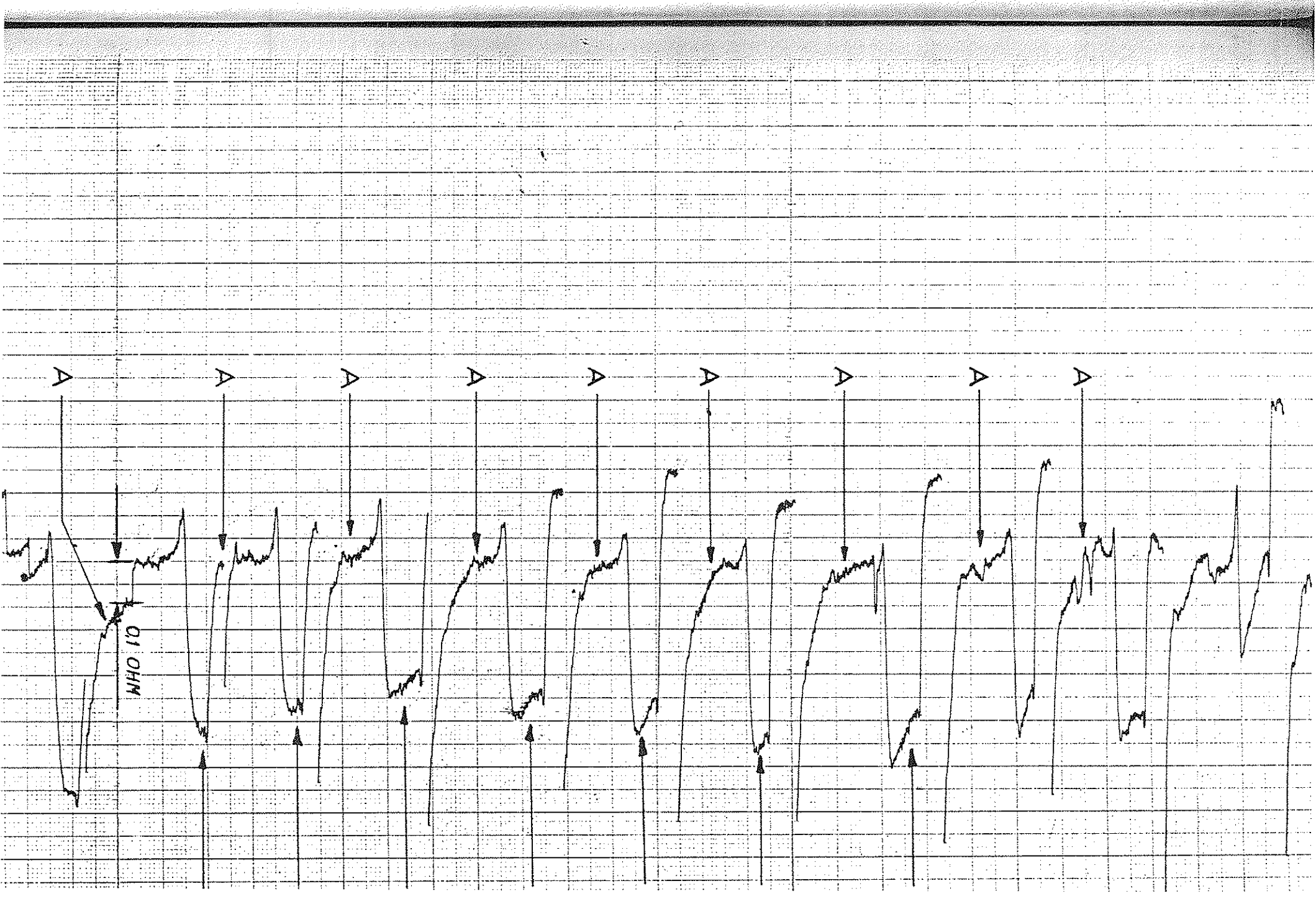

D
A
F
E
C
B
G
H
O
I
J
K
L
M
N

Fig. 6. Gráfico típico da resistência de carvão em função do tempo durante a tomada de dados. As regiões marcadas - com a letra A mostram a estabilização da temperatura para as leituras de resistência e da mútua indutância. Com a retirada da amostra, a temperatura se desloca até a posição B. Êsse deslocamento é da ordem de 0,001°K, e não afeta a precisão das medidas uma vez que a variação com a temperatura da mútua indutância sem a amostra é muito pequena.

A figura mostra a tomada de vários pontos entre 1,1 e 0,6°K. Nestas temperaturas, a resistência varia de 1.900 a 2.100 ohms aproximadamente. Da variação correspondente a 0,1 ohm marcada no gráfico, vê-se que o nível de ruído é da ordem de 0,03 ohm que corresponde a aproximadamente 0,0001°K.

A velocidade do eixo do tempo (vertical) é de 6 mm/minuto.


A
A
A
A
A
A
A
A
A
0.1 OHM

precisão melhor do que 1 %.

5. O circuito de medida de susceptibilidade magnética.

A susceptibilidade é medida pelo método da indutância mútua, com uma ponte semelhante à descrita por Jastram et al.[12] As bobinas são colocadas no banho externo de He^4 presas à cabeça do criostato por meio de um tubo de fenolite. A construção e as características do conjunto de bobinas utilizado foram descritas em uma tese para obtenção do título de "Mestre em Ciências" apresentada pelo Sr. H. Vargas[13], sob nossa orientação.

Uma característica importante do aparêlho que estamos descrevendo, é que as bobinas para a medida da susceptibilidade operam sempre a temperatura constante.

6. Descrição do procedimento experimental.

Nesta parte descreveremos as operações essenciais necessárias à realização de temperaturas desde 0,3 a 20°K.

Inicialmente, se deve resfriar o conjunto desde a temperatura ambiente até 80°K, abastecendo o "dewar" mais externo com N_2 líquido, deixando uma pequena pressão de ar na camisa de vácuo do "dewar" grande de hélio. O tubo interno deverá conter ar a pressão atmosférica, uma vez que na maioria dos casos não é aconselhável fazer vácuo sôbre as amostras acima de 0°C. Com o conjunto a 80°K faz-se o vácuo no tubo de medidas e transfere-se o hélio líquido para o banho externo. Em seguida deve-se admitir no tubo o gás que se quer liquefazer.

Para liquefazer hélio dentro do tubo basta admití-lo a uma pressão um pouco mais alta do que a do banho externo, desde que êste cubra totalmente o pequeno "dewar" de vidro.

O gás condensará, então, nas paredes do tubo e cairá dentro do "dewar" formando líquido no fundo dêste. Para se controlar a quantidade de líquido, um pequeno volume conhecido foi colocado junto com um medidor de pressão na saída do reservatório de gás. Além disso, mediu-se o volume do espaço a ser preenchido pelo gás. Para se obter qualquer temperatura desde 4,2 até 1,4°K basta fazer o vácuo sôbre o hélio líquido, controlando a vasão do bombeamento.

Para liquefazer hidrogênio, o banho externo deverá apenas cobrir o conjunto de bobinas. A entrada de calor através do tubo fará com que, na altura do "trap" de radiação, a temperatura seja perto de 20°K. O gás condensará, então, nêste ponto quando admitido sob pressão. Se a pressão necessária for alta, o tubo poderá ser resfriado por meio de vapor de He^4, fazendo-se ferver o banho externo. Para isso, basta passar uma corrente elétrica através de alguma das bobinas ou fazer um pequeno vácuo sôbre o banho. Nêste processo, a perda de hélio líquido para se liquefazer uma quantidade razoável de hidrogênio (~ 3 cm^3) é perfeitamente tolerável, mesmo sem nenhum dispositivo especial para aumentar as trocas de calor (aletas de refrigeração). Liquefeito o hidrogênio, e restabelecido o equilíbrio térmico, qualquer temperatura entre 20 e 14°K poderá ser obtida controlando-se a pressão de vapor do H_2.

Em condições normais de funcionamento, o consumo de hélio líquido é tal que o nível do banho externo baixa da ordem de 1 a 1,5 cm por hora. Assim, considerando-se as dimensões dos "dewars" disponíveis e do conjunto de bobinas vê-se que é possível trabalhar durante muitas horas tanto nas temperaturas de hélio quanto nas de hidrogênio, pois nestas últimas ,

o limite de bom funcionamento, é quando o banho descobre as bobinas. É sempre possível, entretanto, reabastecer o banho externo sem causar graves distúrbios às medidas, e nas experiências do presente trabalho conservamos sempre um reservatório de hélio líquido ligado ao criostáto por um tubo de transferência.

Para liquefazer o He^3 é necessário resfriar o banho externo, porque mesmo à pressão atmosférica o He^3 se liquefaz a 3^oK. Como a quantidade disponível é pequena, êle é mantido sempre a uma pressão menor que a atmosférica para evitar perdas. É imperioso reduzir ao máximo, então, a temperatura do banho externo para se obter uma maior quantidade de líquido, e para melhorar o rendimento do refrigerador. Utilizando a bomba de vácuo "Beach-Russ" de 72 pés cúbicos por minuto, do sistema normal de recuperação de hélio do laboratório, obtém-se uma temperatura mínima de aproximadamente $1,24^oK$. Para isso, entretanto, consome-se quase metade da capacidade do "dewar", e êste consumo é devido quase que exclusivamente ao resfriamento do próprio hélio. É necessário, então, reabastecê-lo, e como o líquido "quente" (a 4^oK) pràticamente não se mistura com o líquido a 1^oK, é possível obter uma maior quantidade de hélio a $1,25^oK$. Com um único reabastecimento consegue-se hélio nessa temperatura com o nível 20 cm acima da junta "House-Keeper". Isto garante o funcionamento do refrigerador por umas seis a oito horas aproximadamente.

Como as pressões de vapor do He^3 correspondentes às temperaturas abaixo de 1^oK são muito baixas, é conveniente usar o termômetro de resistência de carvão para a medida da temperatura.

Para evitar a entrada de calor por meio de radiação, co

briu-se as partes de vidro do "dewar" interno com um tubo feito de papel negro obtido de embalagem de filmes fotográficos. Com isto, as temperaturas mais baixas atingidas foram de $-0,28^{\circ}K$.

Para se obter temperaturas entre 4,2 e $14^{\circ}K$ deve-se ter o banho externo a $4,2^{\circ}K$ com o nível acima da junta "House - -Keeper". Dentro do pequeno criostato deve haver uma pressão de alguns centímetros de Hg de gás hélio. A temperatura no fundo do pequeno "dewar" (região onde se encontra a amostra) pode ser elevada por meio do aquecedor de fio de manganina. O compromisso estabelecido entre êste aquecimento e a refrigeração provocada pelas correntes de convecção do gás permite que se estabilize a temperatura na região da amostra em qualquer nível até $14^{\circ}K$. Esta estabilização pode ser feita manualmente, controlando, através de um potenciômetro, a corrente do aquecedor, uma vez que o tempo de relaxação entre o aquecedor, o termômetro e a amostra, mostrou ser sempre muito pequeno (menor que 1 seg). É possível também, realizar a operação em sentido inverso, ou seja, partindo de $14^{\circ}K$ e deixando que a convecção resfrie a amostra, usando o aquecedor apenas para estabilizar a temperatura. Nas experiências realizadas, usou-se sempre os dois procedimentos para a mesma amostra, para investigar uma possível histerese térmica no processo. Uma diferença sistemática foi notada apenas nas temperaturas acima de $10^{\circ}K$ que, entretanto, nunca ultrapassou $0,01^{\circ}K$. Para o contrôle da estabilidade da temperatura durante a tomada de dados, um registrador ligado ao termômetro, mostrou-se particularmente útil.

O planejamento de uma experiência com o equipamento descrito, varia de acôrdo com as temperaturas a serem realizadas

mas, para a utilização do intervalo completo de temperaturas, o procedimento que resultou mais razoável foi o seguinte (com os tempos de duração):

1. resfriar o conjunto a 80°K (4 horas);
2. transferir hélio líquido e resfriá-lo a 1,25°K (2 horas);
3. liquefazer o He^3 (1 hora);
4. tomar dados entre 1,2 e 0,3°K (3 horas);
5. evaporar todo o He^3 com o auxílio do aquecedor, e evacuar o tubo (1 hora);
6. aquecer até 20°K, admitir 1 cm de Hg de He^4-gás, e tomar dados entre 14 e 4,2°K (3 horas);
7. liquefazer He^4 e tomar dados entre 4 e 1,2°K (4 horas);
8. evaporar o He^4 líquido com o auxílio do aquecedor e tomar dados entre 4 e 14°K (4 horas);
9. acertar o nível do banho externo, evacuar o tubo e liquefazer o hidrogênio (2 horas);
10. tomar dados entre 20 e 14°K (2 horas).

Com êsse esquema, uma experiência completa dura cerca de 26 a 30 horas de operação. Esta operação pode, contudo, ser fraccionada em várias etapas.

As amostras usadas estavam acondicionadas em cápsulas de resina-epoxi AT 1 da Ciba, de formato cilíndrico, com o fundo e a tampa arredondados, e com um comprimento de 20 mm aproximadamente, e 9 mm de diâmetro (fig. 3).

Além das experiências para a calibração do termômetro, descritas na ref. 11, foram realizadas corridas com o Sulfato de Manganês e Amônea - $(NH_4)_2\ (SO_4)_2\ 6H_2O$ - para a calibração precisa das bobinas, usando amostras do mesmo formato descrito acima.

Manipulando rãpidamente a janela colocada acima da car-

retilha, foi sempre possível trocar a amostra com o conjunto ainda frio, sem causar danos à experiência. Em geral essa operação foi feita com o nível de hélio externo, apenas atingindo a parte mais baixa das bobinas. Além da economia de tempo, a vantagem de trocar a amostra a frio se prende à maior reprodutibilidade do termômetro de carvão.

Na tomada de dados de susceptibilidade, mediu-se sempre, em cada temperatura, a mútua indutância M_o do conjunto sem a amostra. Isto porque M_o varia de maneira complicada com a temperatura devido principalmente a impurezas magnéticas contidas nos vidros e no conjunto todo, interno às bobinas. As variações, entretanto, estiveram sempre dentro de 5 micro-Henrys que correspondem aproximadamente a 2×10^{-5} μ CGS de susceptibilidade x cm^3. A figura 7 mostra para uma experiência, a variação de M_o com a temperatura.

7. Considerações finais.

As vantagens do sistema descrito, que nos parecem mais importantes são as seguintes:

1. A possibilidade de se realizar com uma única montagem e em tempo relativamente curto, qualquer temperatura entre 0,3 e 20°K.
2. A utilização da mesma amostra em todo o intervalo de temperatura.
3. A utilização de pequenos volumes de líquido para refrigeração da amostra, o que torna bem mais rápida a estabilização térmica para a tomada de dados, e prescinde da correção da pressão de vapor.
4. A possibilidade de retirar a amostra das bobinas em qualquer temperatura, o que permite detectar com precisão sus-

ceptibilidades bastante pequenas. Com o conjunto de bobinas , descrito na ref. 13, e a ponte de indutância descrita na ref. 12, a incerteza na medida da indutância mútua é da ordem de 0,05 micro-Henrys que corresponde a 2×10^{-7} μ CGS de susceptibilidade x cm^3.

5. A facilidade da troca de amostras.

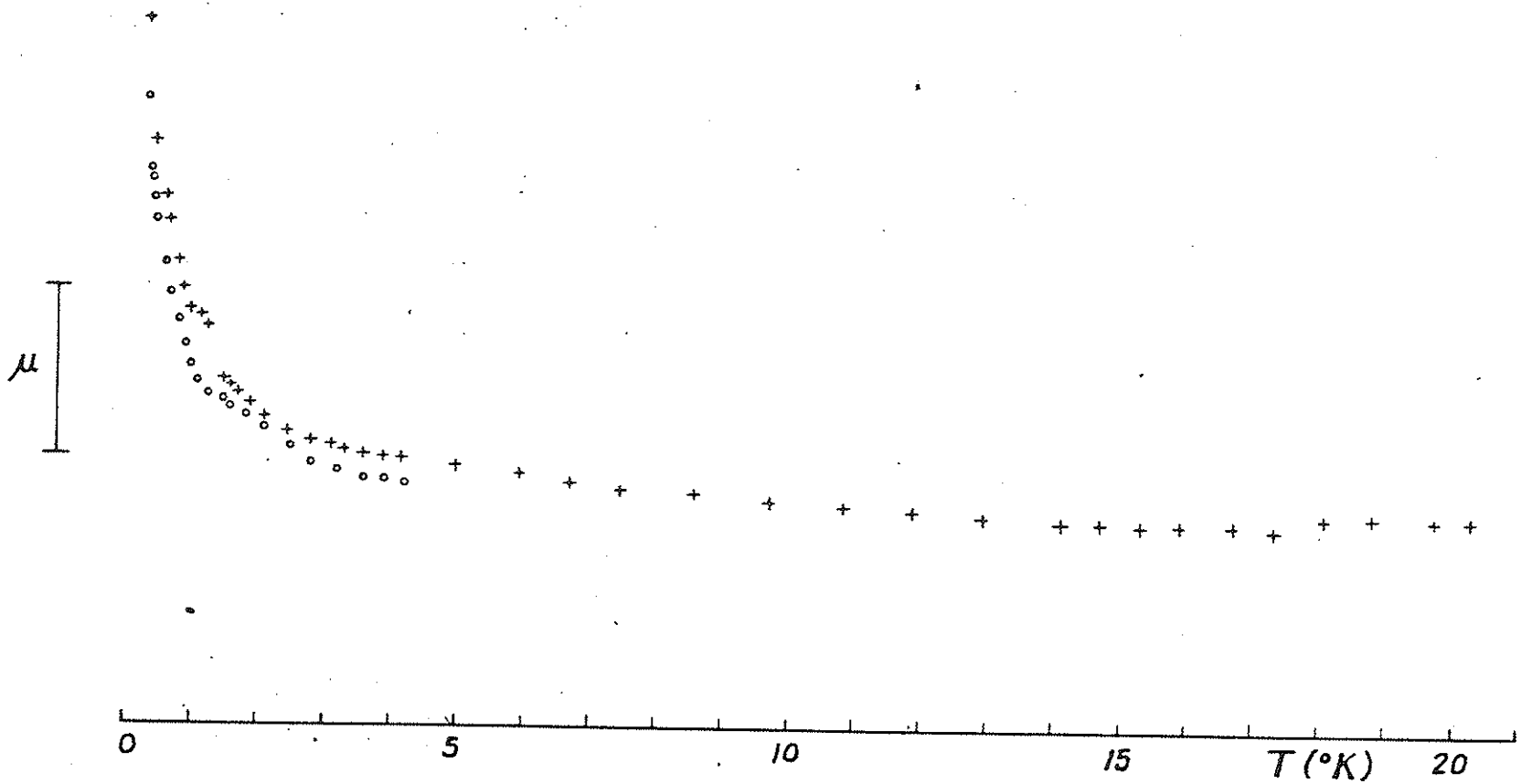
As restrições são principalmente as seguintes:

1. A exiguidade do espaço da amostra. Para os "dewars" disponíveis no laboratório, quando da construção do aparêlho , as medidas se apresentam já em seus limites críticos.
2. A necessidade de uma calibração prévia do termômetro secundário para as temperaturas de He^3, e entre 4 e 14°K.
3. A possibilidade de contaminação do He^3 com He^4, uma vez que a temperaturas baixas a desabsorção de He^4 de paredes de plástico é muito lenta. Para evitar essa contaminação planejamos as experiências com He^3 sempre antes das experiências com He^4, tomando o cuidado de evacuar o tubo durante muitas horas antes de colocar o He^3.
4. O consumo de He^4 uma vez que o gás do banho interno não é recuperado. Em cada experiência perde-se aproximadamente o Hélio correspondente a uns 5 cm^3 de líquido. Êste consumo, entretanto, é desprezível em relação às perdas gerais do sistema de recuperação do laboratório, e principalmente do sistema de purificação, que atingem a 5 litros de líquido por mês.

Com relação à precisão das medidas, deve-se dizer o seguinte. Nos intervalos em que a temperatura é medida através da pressão de vapor, uma análise de dados experimentais semelhante à descrita na ref. 13, mostrou que o êrro acidental, devido exclusivamente ao processo de medida, pode ser mantido -

dentro de 0,1% para susceptibilidades de até 2 x 10^{-4} μ CGS x cm^3, Nos intervalos em que a temperatura deve ser medida por meio do termômetro de carvão, a precisão fica limitada pela - precisão na medida da temperatura. Na ref. 11 discute-se em detalhe êste problema.

Fig. 7. Variação com a temperatura da mútua indutância sem a amostra. No eixo das ordenadas a unidade μ equivale a 2,5 micro Henrys que correspondem a 10^{-5} unidades CGS de susceptibilidade x cm^3.


μ
0
5
10
15
T (°K)
20

III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

1. Introdução.

Nêste capítulo apresentaremos as medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura, obtidas para amostras de halogenetos e de nitrato de níquel hexa-amoniacais. Os motivos que nos levaram a efetuar essas medidas já foram considerados no primeiro capítulo. As técnicas experimentais empregadas foram as descritas no capítulo II.

2. Preparação das amostras.

As amostras foram preparadas da seguinte maneira:

— o cloreto, o brometo, e o nitrato de níquel foram obtidos fazendo reagir o carbonato de níquel com os ácidos clorídrico, bromídrico e nítrico respectivamente. Em seguida, uma solução concentrada de cada sal foi misturada a quente com amônea em excesso. No resfriamento formaram-se pequenos cristais dos sais hexa-amoniacais.

— o iodeto foi obtido dissolvendo a quente o carbonato de níquel na amônea e juntando o iodeto de amônea. No resfriamento obtiveram-se pequenos cristais do iodeto de níquel hexa-amoniacal.

Os cristais foram conservados sempre em atmosfera sêca com uma quantidade de amônea suficiente para evitar a sua decomposição. Imediatamente antes de colocados dentro do criostato (ambiente frio) foram acondicionados em caixas de araldite semelhantes às descritas no capítulo II (Fig. 3) e pesados. Foram feitas amostras em que os cristais eram antes triturados em um almofariz produzindo um pó de grãos bem finos, e outras em que os cristais foram escolhidos mais ou menos do mesmo

tamanho e simplesmente colocados na cápsula.

Depois das medidas foram feitas análises para determinar a quantidade de amônea em várias amostras para contrôle, pois êsses cristais perdem amônea com muita facilidade.

3. Escalas de temperaturas usadas.

Nas experiências de calibração do termômetro de carvão, de calibração da ponte de indutância mútua, e nas medidas a que se refere êste trabalho foram usadas as seguintes escalas para converter pressão de vapor em temperatura:

— para temperaturas de He^4 a "Escala de temperaturas de 1958" do "National Bureau of Standards";[14]

— para temperaturas de H_2 a escala baseada nos trabalhos de Wooley, Scott e Brickwedde,[15] transcrita à pg. 366 do livro "Experimental Cryophysics" de Hoare, Jackson and Kurti, editora Butterworth and Co. Ltd., London, 1961.

Na realidade duas tabelas são encontradas: uma relativa ao hidrogênio com concentração orto-para igual à de equilíbrio à temperatura ambiente ($n\text{-}H_2$ - 75% orto e 25% para), e outra com concentração orto-para igual à de equilíbrio a 20°K ($e\text{-}H_2$ - 0,21% orto e 99,79% para). A diferença entre as duas escalas é da ordem de 0,15°K. Essas duas escalas são possíveis porque na ausência de catalizadores, a velocidade de conversão orto-para é muito pequena. Nas primeiras horas após a liquefação esta velocidade é da ordem de 0,6% por hora[16,17,18], de maneira que a composição à temperatura ambiente, pràticamente se mantém por várias horas. Por isso foi usada a escala $n\text{-}H_2$. Como teste verificou-se que nas experiências com o Sulfato de Manganês e Amônea, as temperaturas medidas com essa escala, concordavam bem melhor com as temperaturas de He^4 através da lei de Curie, do que as temperaturas da escala $e\text{-}H_2$.

4. Apresentação dos pontos experimentais.*

a) Fig. 8. Cloreto de níquel hexa-amoniacal - $NiCl_2\ 6NH_3$

A figura mostra os pontos do inverso da susceptibilidade molar em unidades CGS, obtidos para o $NiCl_2\ 6NH_3$ em função da temperatura.

Acima de 14°K o sal obedece a uma lei de Curie - Weiss $\chi = \frac{C}{T - \theta}$, e a melhor reta obtida pelo método dos desvios quadráticos mínimos (tracejada na figura) corresponde aos valores:

$$C_m = 1{,}183 \pm 0{,}010$$

$$\theta = -\ 8{,}6 \pm 0{,}3\ ^{\circ}K$$

Abaixo de 10°K os desvios a essa lei são visíveis tendendo a um valor constante da ordem de $\chi_m^{-1} = 10{,}6$ nas temperaturas abaixo de 2°K.

Abaixo de 1,5°K a curva sofre um degrau que é visto em detalhe na figura seguinte.

* Os valores numéricos dos pontos experimentais apresentados nos gráficos seguintes encontram-se tabelados em Apêndice.

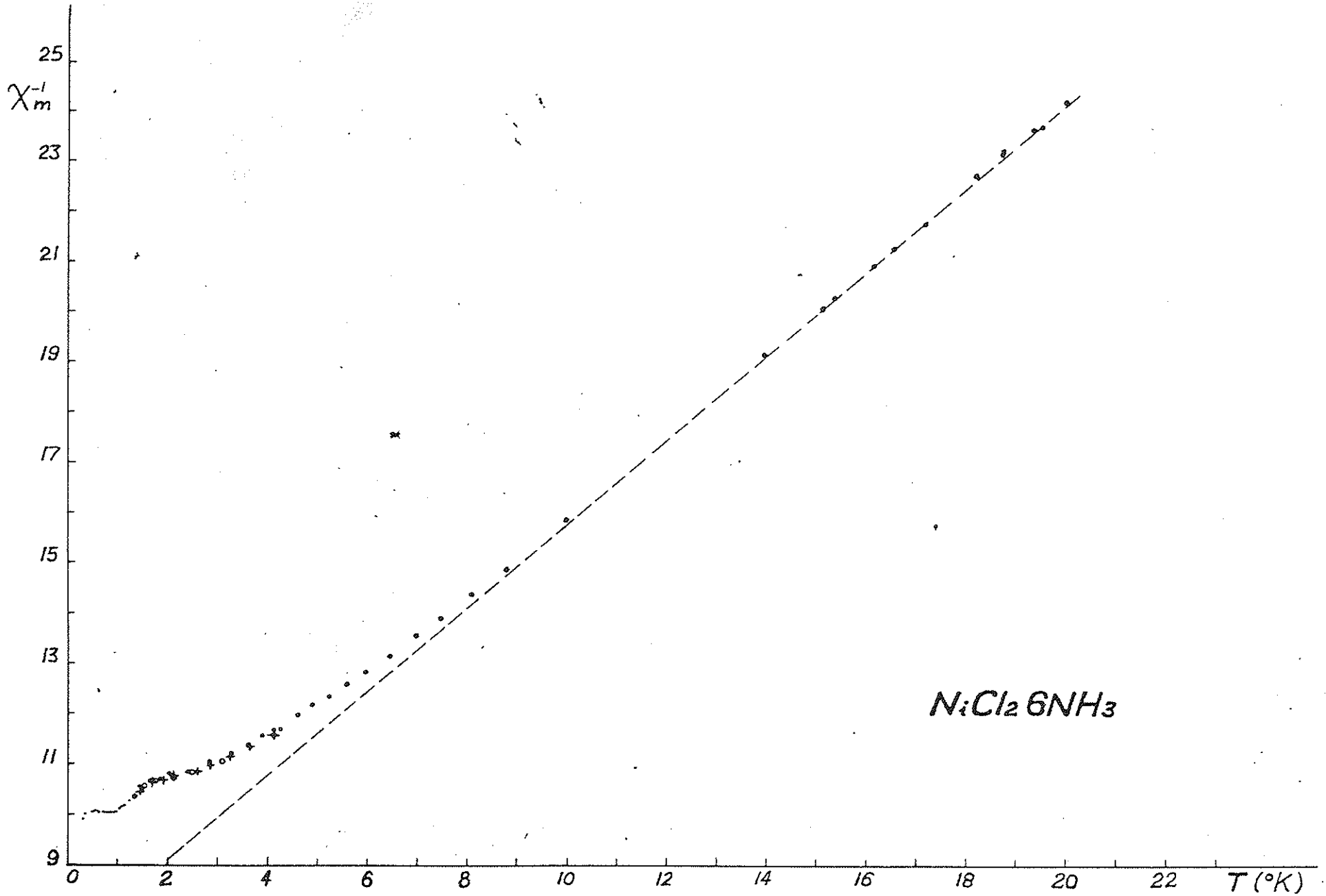
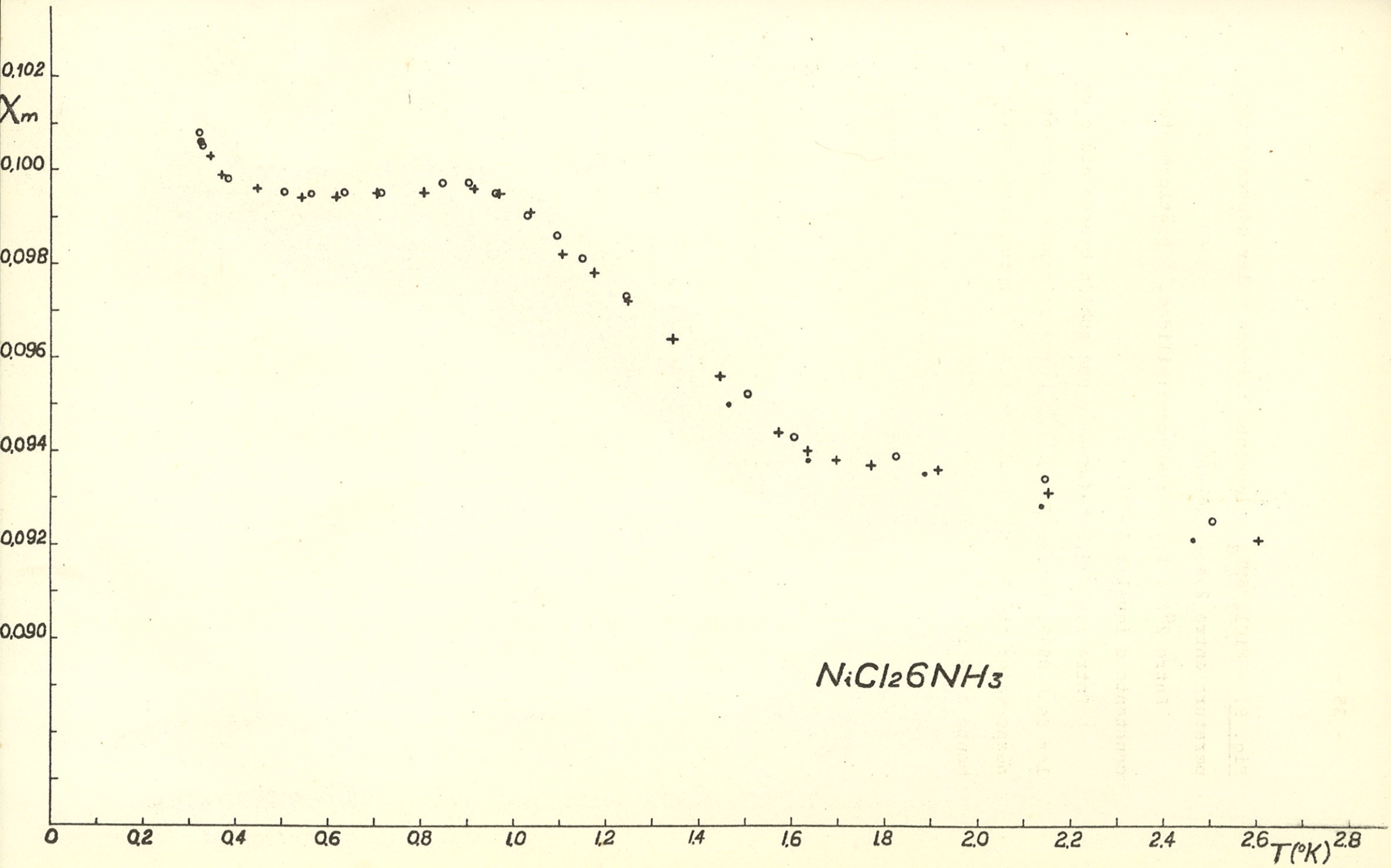

χ_m^{-1}
25
23
21
19
17
15
13
11
9
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
T (°K)
$NiCl_2\,6NH_3$

Fig. 9. - $NiCl_2$ $6NH_3$ - Susceptibilidade molar contra a temperatura entre 2,5°K e 0,3°K.

Entre 2°K e 1,6°K a susceptibilidade é pràticamente constante e igual a 0,094.

Entre 1,6 e 0,9 observa-se uma subida brusca até o valor de 0,0995. Abaixo de 0,9°K a curvá se mantém constante nêsse valor até 0,4°K. Abaixo de 0,4°K a curva tende novamente a subir, e a 0,3 atinge 0,1005.


0,102
χ_m
0,100
0,098
0,096
0,094
0,092
0,090
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0
2.2
2.4
2.6
2.8
T(°K)
NiCl2 6NH3

b) Fig. 10. Brometo de níquel hexa-amoniacal - $NiBr_2\ 6NH_3$

A figura mostra os pontos do inverso da susceptibilidade molar (unidade CGS) obtidos para o $NiBr_2\ 6NH_3$.

Os pontos entre 14^oK e 20^oK foram ajustados pelo método dos desvios quadráticos mínimos à lei de Curie - Weiss $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ (reta tracejada) e os parâmetros obtidos foram

$$C_m = 1,186 \pm 0,014$$

$$\theta = - 6,1 \pm 0,3\ ^oK$$

Nas temperaturas de He^4 já são acentuados os desvios a essa lei e a susceptibilidade tende ao valor constante de $\chi_m^{-1} = 7,5$ entre $1,2^oK$ e $0,9^oK$.

Abaixo de $0,8^oK$ a susceptibilidade cai bruscamente, o que é visto em detalhe na figura seguinte.

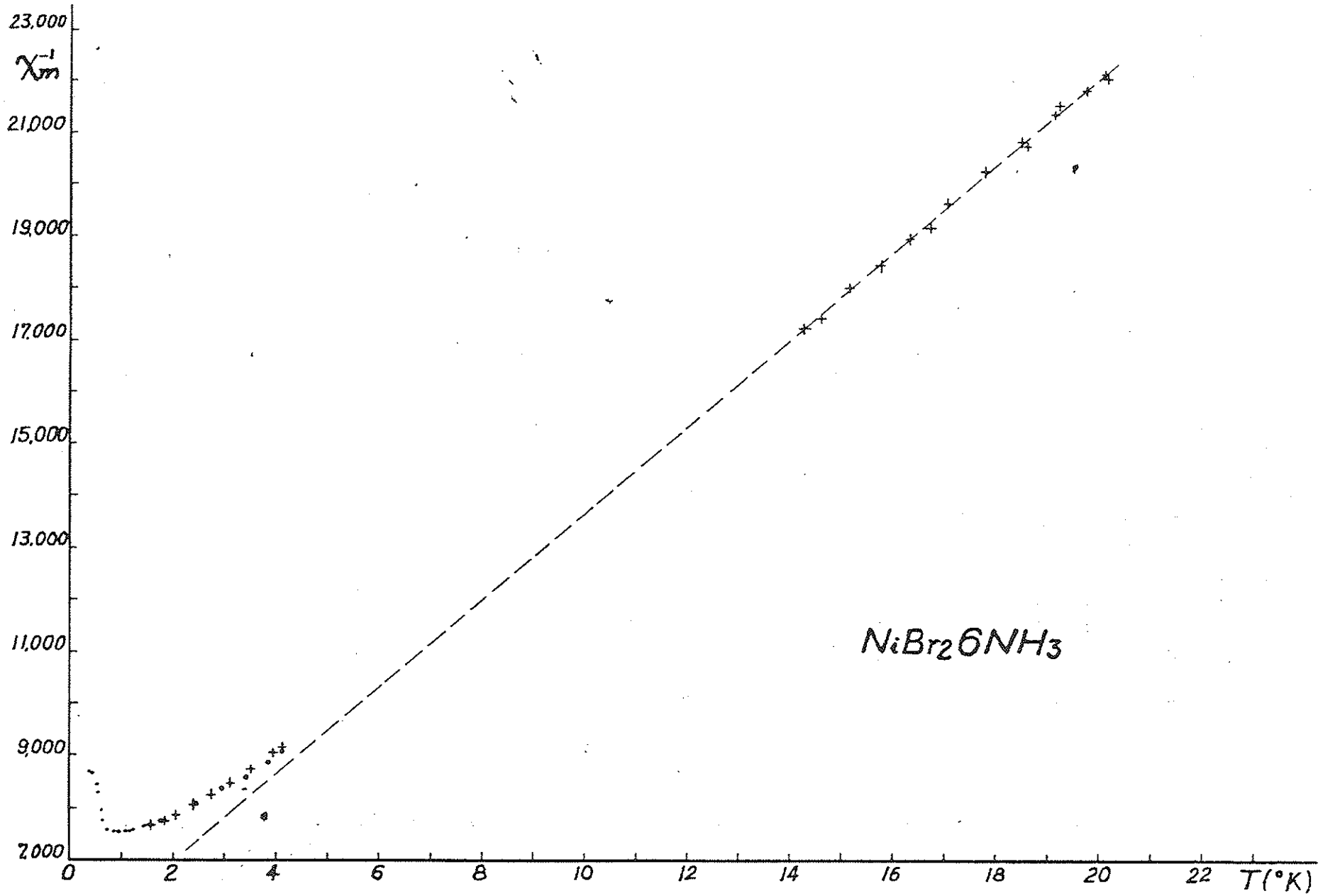
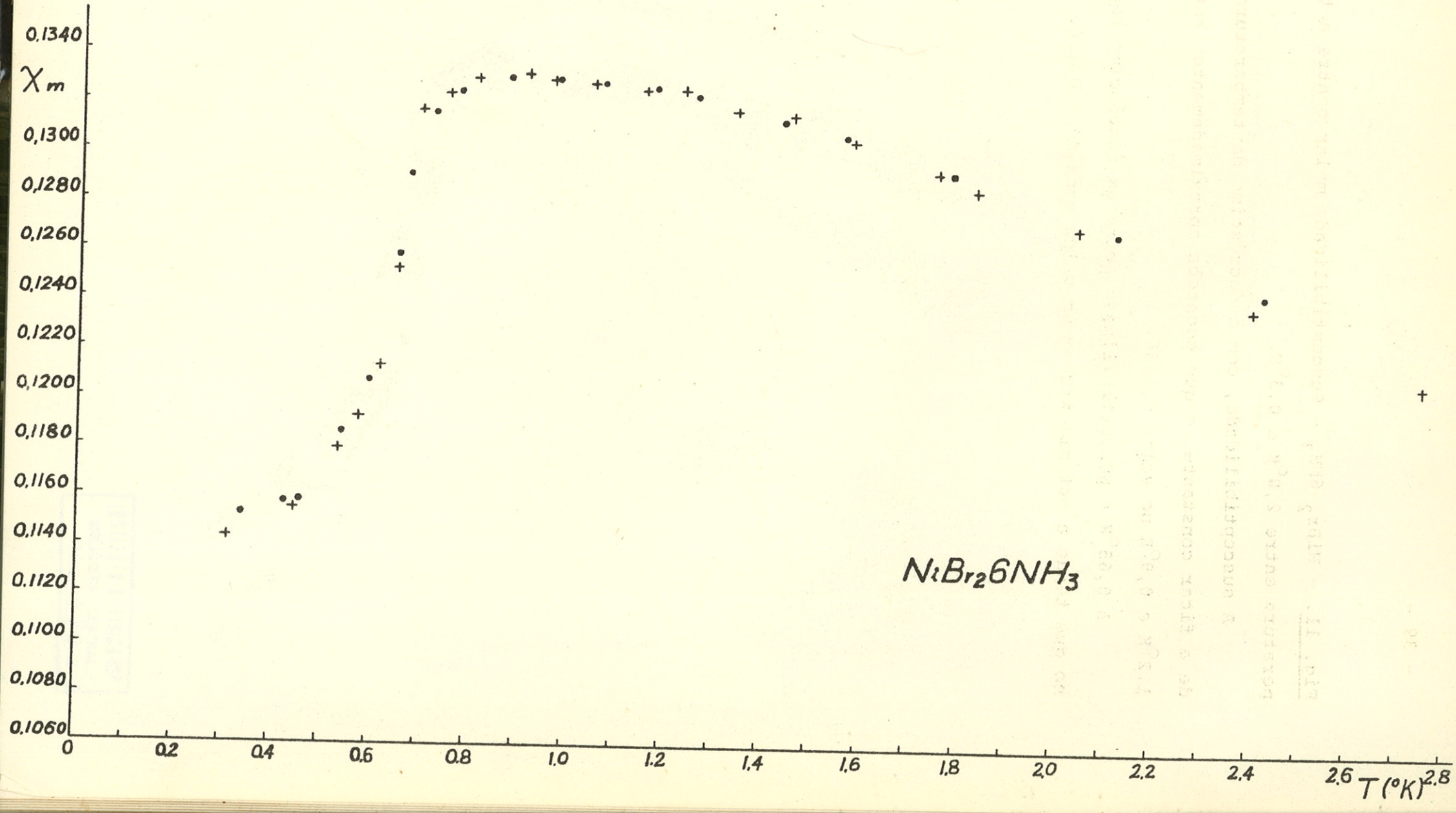

23,000
χ_m^{-1}
21,000
19,000
17,000
15,000
13,000
11,000
9,000
7,000
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
T(°K)
NiBr2 6NH3

Fig. 11. - $NiBr_2$ $6NH_3$ - Susceptibilidade molar contra a temperatura entre 2,8°K e 0,3°K.

A susceptibilidade, com o decréscimo da temperatura tende a ficar constante, o que acontece aproximadamente entre 1,2°K e 0,9°K no valor 0,1335.

A 0,65°K a susceptibilidade sofre um decréscimo repentino que tende a estabilizar em um valor próximo a 0,114.


0.1340
χ_m
0,1300
0,1280
0,1260
0,1240
0,1220
0,1200
0,1180
0,1160
0,1140
0.1120
0.1100
0.1080
0.1060
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0
2.2
2.4
2.6
2.8
T (°K)
$NiBr_2 6NH_3$

c) Fig. 12. Iodeto de níquel hexa-amoniacal - $NiI_2\ 6NH_3$

A figura mostra os pontos do inverso da susceptibilidade contra a temperatura obtidos para o $NiI_2\ 6NH_3$.

Os pontos entre 14^oK e 20^oK foram ajustados pelo método dos desvios quadráticos mínimos à lei de Curie - Weiss

$\chi = \frac{C}{T - \theta}$ obtendo-se os parâmetros

$C_m = 1,196 \pm 0,013$

$\theta = - 2,9 \pm 0,2$

Desvios a essa lei só ficam visíveis abaixo de 2^oK.

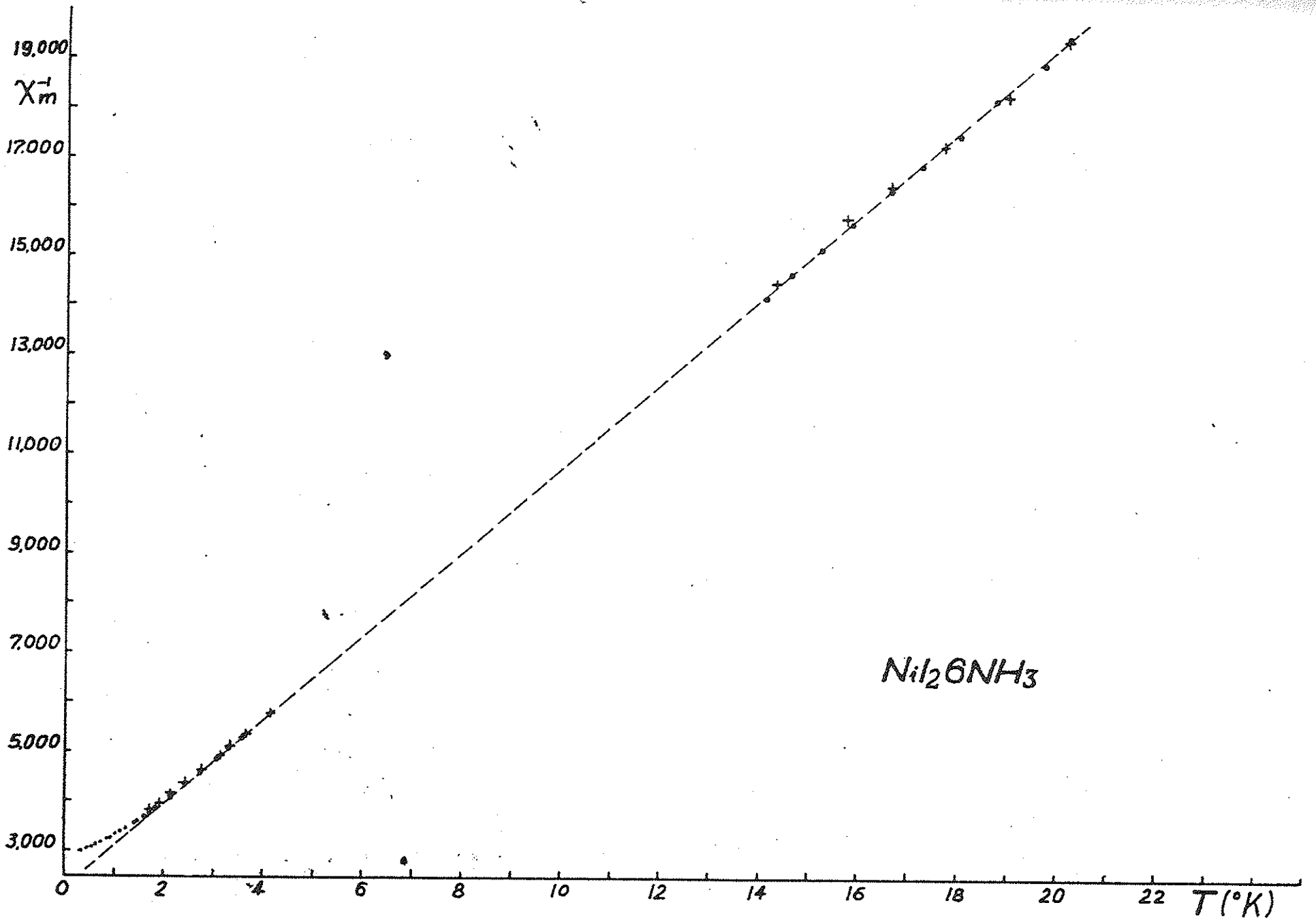

19,000
χ_m^{-1}
17,000
15,000
13,000
11,000
9,000
7,000
5,000
3,000
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
T (°K)
$NiI_2 6NH_3$

Fig. 13. - NiI_2 $6NH_3$ - Susceptibilidade molar contra a temperatura entre 2,8°K e 0,3°K.

A figura mostra que nêste sal a susceptibilidade cresce monotônicamente com o decréscimo de temperatura até 0,3°K.

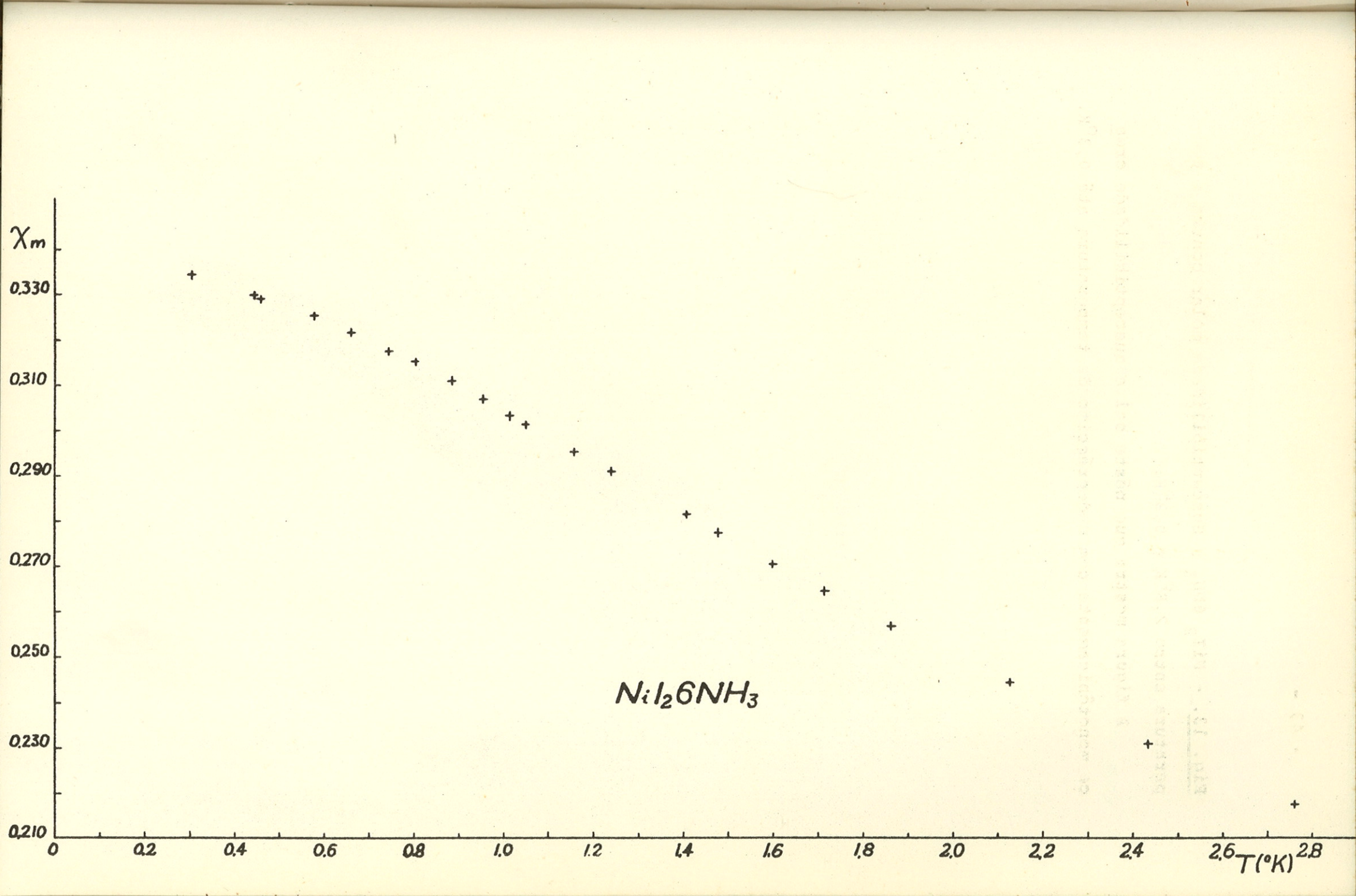

χ_m
0.330
0.310
0.290
0.270
0.250
0.230
0.210
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0
2.2
2.4
2.6
2.8
T(°K)
$NiI_2 6NH_3$

Fig. 14. Nitrato de níquel hexa-amoniacal - $Ni(NO_3)_2\ 6NH_3$

A figura mostra os pontos dos inversos da susceptibilidade molar contra a temperatura obtidos para o $Ni(NO_3)_2\ 6NH_3$.

Entre 14°K e 20°K os pontos foram ajustados pelo método dos desvios quadráticos mínimos à lei de Curie - Weiss $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ (reta tracejada) obtendo-se os parâmetros

$$C_m = 1{,}209 \pm 0{,}006$$

$$\theta = -3{,}35 \pm 0{,}10\ ^{\circ}K$$

Desvios a essa lei começam a aparecer abaixo de 7°K. A 1,7°K a susceptibilidade passa por um máximo e a figura seguinte mostra em detalhe esta região.

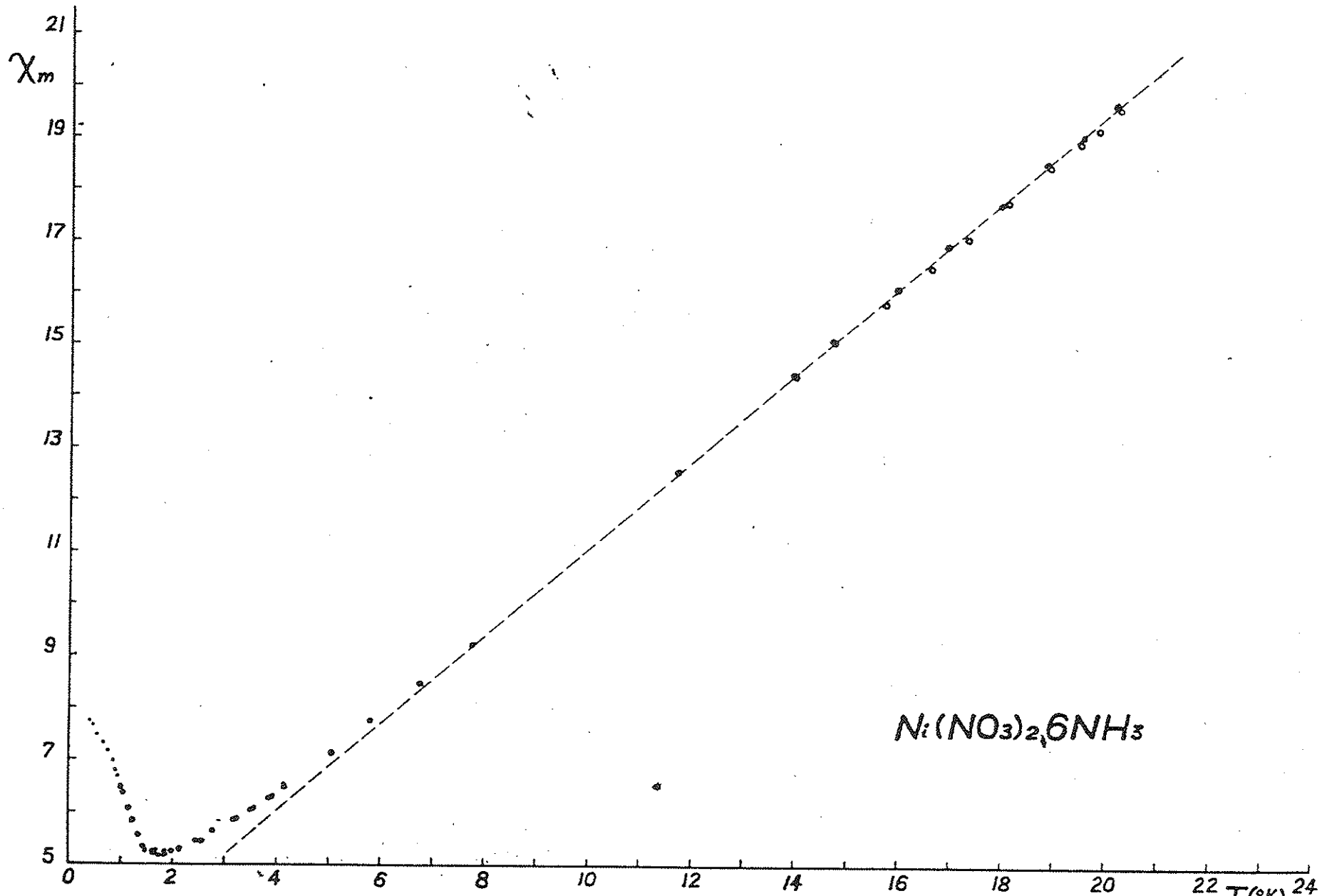
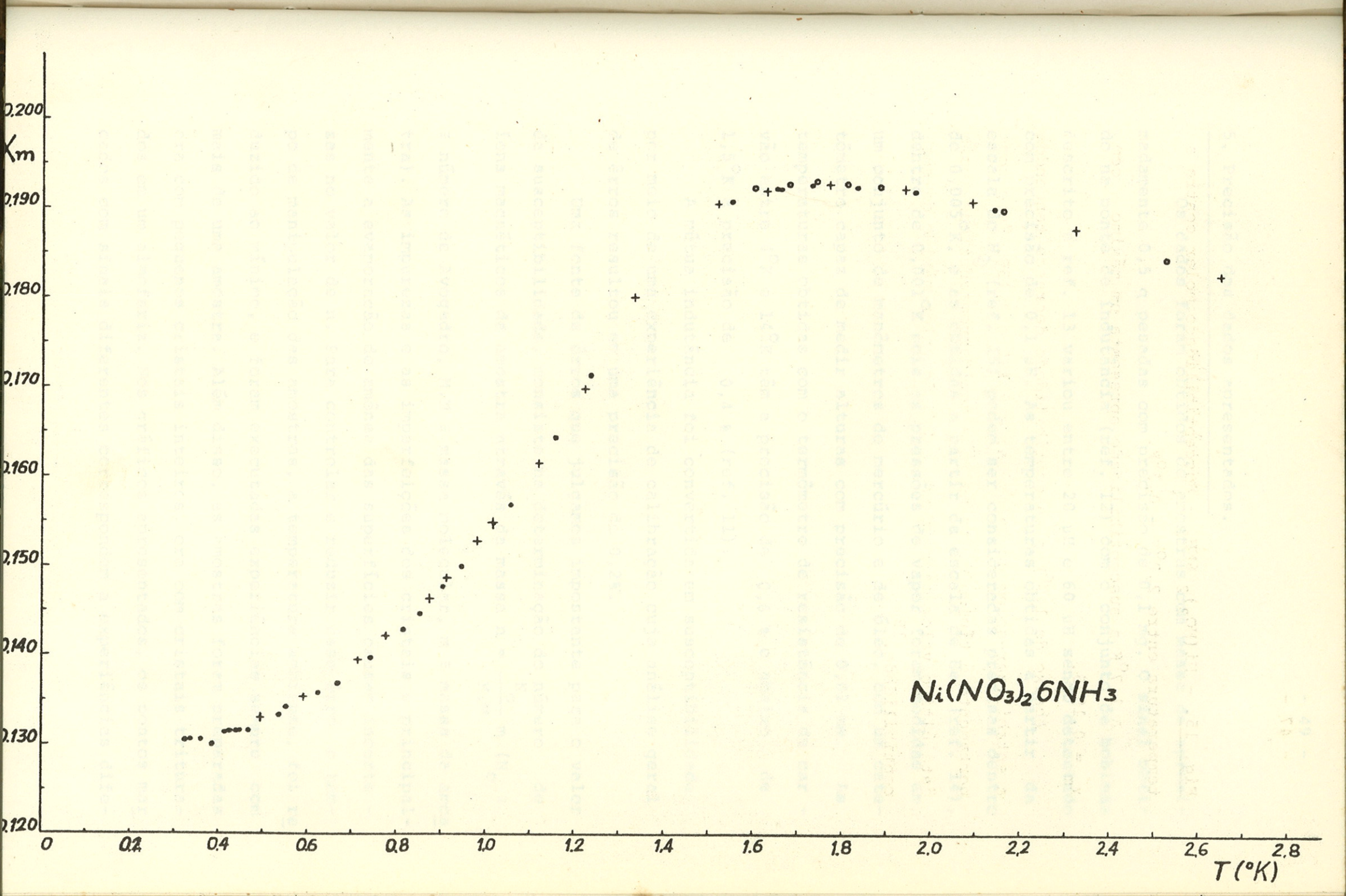

χ_m
21
19
17
15
13
11
9
7
5
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
T(°K)
$Ni(NO_3)_2 6NH_3$

Fig. 15. - $Ni(NO_3)_2\ 6NH_3$ - Susceptibilidade molar contra a temperatura entre 2,8°K e 0,3°K.

A 1,7°K a susceptibilidade apresenta um máximo com $\chi_m = 0,1925$.

Abaixo de 1,7°K a susceptibilidade decresce tendendo a estabilizar-se em um valor entre 0,125 e 0,130. Êste comportamento é típico de transições antiferromagnéticas, pois êste último valor corresponde a 2/3 do valor máximo da susceptibilidade.[19]


0.200
Km
0.190
0.180
0.170
0.160
0.150
0.140
0.130
0.120
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0
2.2
2.4
2.6
2.8
T (°K)
Ni(NO3)2 6NH3

5. Precisão dos dados apresentados.

Os dados foram obtidos de amostras com massa de aproximadamente 0,5 g pesadas com precisão de 0,1 mg. O sinal obtido na ponte de indutância (ref. 12) com o conjunto de bobinas descrito à ref. 13 variou entre 20 μH e 60 μH sendo detectado com precisão de 0,1 μH. As temperaturas obtidas a partir da escala do H_2 (ref. 15) podem ser consideradas precisas dentro de 0,005°K, e as obtidas a partir da escala de He^4 (ref. 14), dentro de 0,001°K pois as pressões de vapor foram medidas em um conjunto de manômetros de mercúrio e de óleo, com um catetômetro capaz de medir alturas com precisão de 0,02 mm. As temperaturas obtidas com o termômetro de resistência de carvão entre 4°K e 14°K têm a precisão de 0,6 % e abaixo de 1,5°K a precisão de 0,4 % (ref. 11).

A mútua indutância foi convertida em susceptibilidade por meio de uma experiência de calibração cuja análise geral de êrros resultou em uma precisão de 0,2%.

Uma fonte de êrros que julgamos impostante para o valor da súsceptibilidade, consiste na determinação do número de íons magnéticos da amostra através da massa $n = \frac{N_o}{M.M} m$ ($N_o \equiv$ ≡ número de Avogadro, M.M ≡ massa molecular, m ≡ massa da amostra). As impurezas e as imperfeições dos cristais e principalmente a evaporação de amônea das superfícies causam incertezas no valor de n. Para controlar e reduzir êsse êrro, o tempo de manipulação das amostras, a temperatura ambiente, foi reduzido ao mínimo, e foram executadas experiências sempre com mais de uma amostra. Além disso, as amostras foram preparadas ora com pequenos cristais inteiros, ora com cristais triturados em um almofariz. Nos gráficos apresentados, os pontos marcados com sinais diferentes correspondem a experiências dife-

rentes com amostras diferentes.

Os êrros apresentados com os parâmetros da lei de Curie - Weiss para os diversos sais correspondem ao desvio quadrático médio calculado a partir dos desvios mínimos quadráticos, para as diversas experiências efetuadas. Uma análise do que foi apresentado nesta secção nos leva a crer que êsses êrros representam bem a precisão com que os parâmetros foram medidos.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
61
INSTITUTO DE FÍSICA

IV - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

1. Introdução.

Nêste capítulo pretendemos comparar os nossos resultados com os resultados já obtidos para êsses mesmos sais e discutir sua interpretação. Começamos com uma descrição da estrutura da célula unitária, e um resumo das propriedades magnéticas e térmicas já conhecidas.

2. Estrutura da célula unitária.

a) Halogenetos. A estrutura dos halogenetos de níquel hexa-amoniacais foi investigada por Wyckoff através de fotografias de Laue[20]. É cúbica, e a célula unitária perfeitamente isomorfa para os três, variando apenas o parâmetro da rêde.

Uma representação esquemática da célula unitária é vista na Fig. 16. Os íons de níquel ocupam os vértices e o centro das faces do cubo formando uma rêde cúbica de face centrada. Estão envolvidos por octaédros regulares formados pelas moléculas de amônea (grupo NH_3). Os eixos do octaédro coincidem com os eixos do cubo. Os halogenos estão a 1/4 e 3/4 das diagonais do cubo. Formam, portanto, em volta do íon magnético, um pequeno cubo de lado a/2 (a - parâmetro da rêde) cujos eixos também coincidem com os eixos da célula unitária. É conveniente dizer que no trabalho mencionado, a posição dos grupos NH_3 é marcada apenas pelo átomo de nitrogênio, uma vez que os hidrogênios não são visíveis no método empregado.

Os valores do parâmetro da rêde, para êsses sais, são encontrados na literatura, em geral, tirados do livro "Crystal Structures" de R. W. G. Wyckoff[21], ou do "Nouveau Traité de

Chimie Minérale"[22] como sendo:

para o $Ni\ Cl_2\ 6NH_3$ 10,06 Å

$Ni\ Br_2\ 6NH_3$ 10,34 Å

$Ni\ I_2\ 6NH_3$ 10,88 Å

O trabalho original do próprio Wyckoff[20], entretanto, apresenta os valores:

para o $Ni\ Cl_2\ 6NH_3$ 10,09 Å

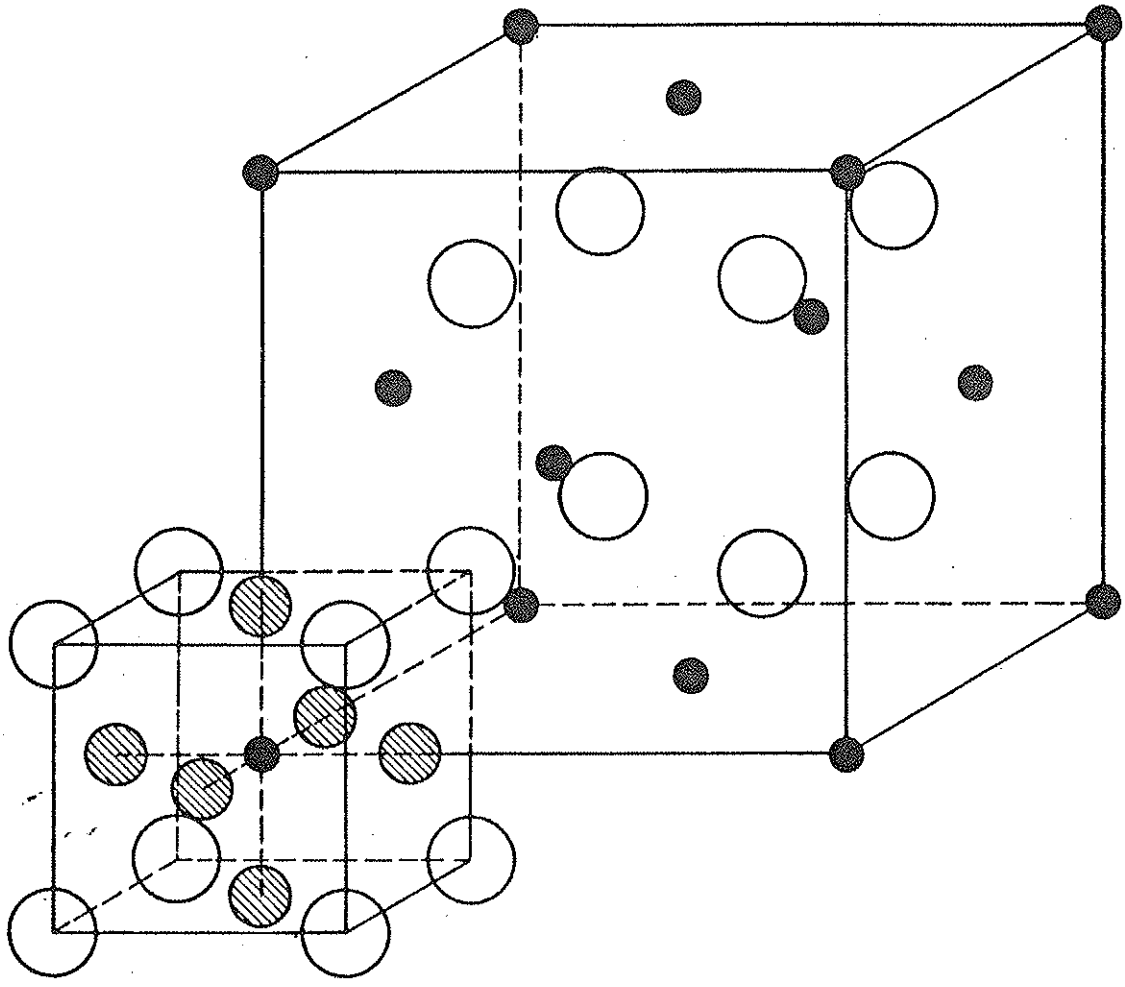
$Ni\ Br_2\ 6NH_3$ 10,48 Å

$Ni\ I_2\ 6NH_3$ 11,01 Å

b) Nitrato.

A estrutura do $Ni(NO_3)_2\ 6NH_3$ foi investigada inicialmente por Wyckoff, por meio de fotografias de Laue, que atribuiu a êste sal uma estrutura isomorfa à dos halogenetos, com os grupos $(NO_3)^-$ ocupando a mesma posição dos halogenos[23]. A posição relativa dos oxigênios em relação ao nitrogênio, proposta por Wyckoff, foi contestada posteriormente, primeiro por Kracek et al.[24] que encontraram evidências de que a temperatura ambiente o grupo rodava mantendo a simetria esférica, e depois por Yu[25], que estudou o problema com métodos mais precisos até a temperatura do nitrogênio. Nêste último trabalho foi proposta uma estrutura em que um dos oxigênios e o nitrogênio executam um forte movimento vibracional (à temperatura ambiente) mantendo o grupo $(NO_3)^-$ a simetria de um tetraédro. Êstes movimentos podem causar transições do tipo ordem-desordem, e uma delas foi encontrada a -30°C e estudada por Long e Tortcher[26] e por Thomas et al.[27] O parâmetro da rêde, determinado por Wyckoff[23] é 10.96 Å.

Fig. 16. Representação esquemática da célula unitária. A vizinhança do níquel é vista em detalhe.


Ni^{++}
NH_3
$(Hal)^-$ ou $(NO_3)^-$

3. Resumo das propriedades já conhecidas dos halogenetos.

a) Propriedades magnéticas. As primeiras investigações foram feitas no $Ni\ Cl_2\ 6NH_3$.

Date[5] observou que a linha de ressonância paramagnética acima da temperatura do nitrogênio líquido era perfeitamente isotrópica com g = 2,16, mas que abaixo de 76°K, ela desaparecia repentinamente, sem o alargamento característico das transições antiferromagnéticas.

Kido e Watanabe[6] mediram a susceptibilidade magnética até as temperaturas do nitrogênio e encontraram uma lei de Curie sem vestígios de transição antiferromagnética.

Watanabe[28] extendeu, posteriormente, estas medidas até 1,6°K e mediu uma variação do fator espectroscópico de g = = 2,18 ± 0,03 a temperatura ambiente, para g = 2,21 ± 0,03 logo abaixo da temperatura do nitrogênio.

Êstes dados experimentais levaram Date[5] à conclusão de que acima de 76°K os grupos NH_3 rodavam, mantendo sôbre o íon de níquel a simetria cúbica. A 76°K o congelamento dessas rotações produzia um campo cristalino de simetria mais baixa causando um "splitting" nos níveis fundamentais do Ni^{++} e mudando então, o ponto de ressonância.

As medidas de susceptibilidade de Watanabe nas temperaturas de Hélio, mostraram um desvio acentuado à lei de Curie, tendendo nas temperaturas mais baixas (perto de 2°K) a um valor constante.

Além dessas medidas, Kim[7] observou o desaparecimento da linha de ressonância a 1,6°K e menciona a possibilidade de isso ser devido a uma transição antiferromagnética.

Palma-Vittorelli et al.[8] fizeram ao mesmo tempo um estu-

do completo da ressonância dos três halogenetos relatando o desaparecimento da linha como um alargamento que acontecia semelhantemente para os três sais, a temperaturas características para cada um (cloreto a 80°K, brometo a 34°K e iodeto a 19,5°K). As medidas de ressonância foram feitas até a temperaturas de He^4 e em todas as temperaturas a linha mostrou-se perfeitamente isotrópica e não foi notada alteração na posição do pico durante o alargamento.

Os mesmos autores fizeram medidas de susceptibilidade desde 80°K até 1,6°K e obtiveram uma lei de Curie - Weiss para os três sais, não relatando nenhum desvio a essa lei mesmo para o cloreto, em desacôrdo com a curva posteriormente publicada por Watanabe[28].

Os resultados obtidos por Palma-Vittorelli e seus colaboradores não os levaram a qualquer explicação aceitável para o comportamento dos sais, concluindo pela sugestão de se efetuar medidas de calor específico.

Posteriormente, por meio de medidas de ressonância em $NiCl_2 . 6NH_3$ e $NiCl_2\ 6ND_3$, Aiello et al.[29] procuraram demonstrar o caráter cooperativo da transição a 76°K, atribuida às rotações do grupo NH_3.

b) Propriedades térmicas.

O calor específico do cloreto e do brometo foi medido inicialmente em temperaturas de hélio por Ukei e Kanda[30], que relatam uma anomalia do tipo λ no cloreto a 1,5°K.

Mais recentemente Van Kempen et al.[9] fizeram um estudo do calor específico desde 0,08°K até 1,6°K para os três halogenetos. No cloreto de níquel encontraram dois máximos, um a 1,45°K e outro a 1,02°K, e um mínimo a 0,2°K. No brometo, en-

contraram um pico agudo a 0,61°K e um aumento considerável perto de 0,1°K. A anomalia a 0,61°K correspondia a uma variação de entropia de Rln3. No iodeto um único pico foi encontrado a 0,305°K correspondendo a uma variação de entropia de 5,3R. Dêsses dados concluiram os autores pela presença de dois tipos de anomalia. Uma devido ao ordenamento do spin dos níqueis, correspondendo a uma variação de entropia de Rln3 (entre 1 e 1,5°K no cloreto, 0,61°K no brometo e a 0,305°K no iodeto) e outra atribuida ao "splitting" dos estados de spin dos protons devido à possibilidade de "tunelamento", e correspondendo a uma variação de entropia de 6 Rln2 (abaixo de 0,1°K para o cloreto e o brometo, e a 0,305°K para o iodeto).

Corroborando a atribuição de uma transição antiferromagnética nas temperaturas de 1°K aproximadamente para o cloreto, 0,61°K para o brometo e 0,305°K para o iodeto, os autores aludem a três determinações experimentais da relação Θ / T_N (T_N ≡ ≡ temperatura de Néel) em outros sais antiferromagnéticos de estrutura f.c.c.[31,32] Tais determinações sugerem a regra $\Theta \sim -10\ T_N$ para antiferromagnéticos f.c.c. com interação entre primeiros vizinhos predominantemente. Usando os valores de Θ determinados por Palma-Vittorelli et al.[9] (-9 para o cloreto, -7 para o brometo e -3 para o iodeto), a regra estaria razoàvelmente satisfeita.

4. Propriedades medidas do nitrato.

Além da investigação da estrutura da célula unitária[23,25] e do estudo da transição a -30°C [26,27] não se encontra na literatura nenhuma outra investigação feita sôbre as propriedades do $Ni(NO_3)\ 6NH_3$ a baixas temperaturas.

5. Discussão dos dados acima de 1,5°K.

Os pontos experimentais do presente trabalho nas temperaturas de H_2 (14°K a 20°K) para os quatro sais, obedecem estritamente uma lei de Curie - Weiss de onde se pode obter os fatores espectroscópicos e as temperaturas de Weiss, que são:

	g	θ
$NiCl_2\ 6NH_3$	2,175 ± 0,010	-8,6 ± 0,3
$NiBr_2\ 6NH_3$	2,177 ± 0,013	-6,1 ± 0,3
$NiI_2\ 6NH_3$	2,187 ± 0,012	-2,9 ± 0,2
$Ni(NO_3)_2\ 6NH_3$	2,188 ± 0,010	-3,3 ± 0,2

Os fatores espectroscópicos dos halogenetos concordam muito bem com os obtidos por Palma - Vittorelli[8] tanto por ressonância paramagnética como por medidas de susceptibilidade. As temperaturas de Weiss são um pouco mais baixas do que as apresentadas pelos mesmos autores, mas as imprecisões na medida dêste parâmetro são necessàriamente grandes.

Em nossa tese de doutoramento[10] demonstramos que o valor de g é uma medida da razão entre o "splitting" das órbitas d do íon de níquel (10 Dq) causado pela componente cúbica do campo cristalino e o parâmetro de interação spin-órbita (λ). O valor g = 2,18 corresponde a Dq = 4,4 λ . O valor de 10 Dq pode ser determinado diretamente por meio de espectroscopia óptica. Para complexos de níquel hexa-amoniacais êste valor é aceito como 10.800 cm^{-1},[33] o que leva a um valor de λ de 245 cm^{-1}. Êste valor corresponde a 0,75 do valor calculado para o íon livre[34]. Esta redução no parâmetro de spin-órbita pode significar que a ligação entre o íon Ni^{++} e o grupo $(NH_3)^-$ não é totalmente iônica mas apresenta também um pouco de covalência.

Abaixo das temperaturas de H_2, os pontos experimentais

obtidos para o cloreto e para o brometo se desviam da lei de Curie - Weiss tendendo nas temperaturas de He^4 a um valor independente da temperatura. Êstes desvios podem ser explicados por duas causas diferentes: ou pelo "splitting" do triplete fundamental do íon de níquel devido a componentes não cúbicas do campo cristalino, ou pelo aparecimento de um ordenamento antiferromagnético local (short range) prenunciando uma transição antiferromagnética. Ambas as causas são esperadas existirem nêsses sais, a primeira devido à transição observada a $76^{o}K$ para o cloreto e $34^{o}K$ para o brometo[5,8], e a segunda devido aos valores de θ e aos dados de calor específico[9]. A forma das curvas (Fig. 8 e Fig. 10) nos parece, entretanto, muito mais típica de efeito de campo cristalino, pois os desvios já são visíveis em temperaturas dez vêzes maiores do que aquelas em que se espera a transição (~ $1^{o}K$ e $0,6^{o}K$ respectivamente), e tendem a uma susceptibilidade quase independente da temperatura. Como exemplo dêsse tipo de comportamento citamos o $NiSO_4\ 6H_2O$ cuja susceptibilidade foi medida por Watanabe[35] e por nós[10]. Como curva típica de transição antiferromagnética podemos citar a do $NiCl_2\ 6H_2O$ medida por Haseda et al.[36]

6. Discussão dos dados abaixo de $1,5^{o}K$.

Abaixo de $1,5^{o}K$, o interêsse de nossas medidas se prendeu principalmente ao fato de que para o cloreto e para o brometo cobriríamos as temperaturas em que foram observadas anomalias no calor específico atribuidas a uma transição antiferromagnética.

O comportamento do cloreto (Fig. 9) é surpreendente, e certamente não pode ser atribuido ao ordenamento antiferromagnético dos spins do níquel. O degrau observado na susceptibi-

lidade entre 1,5°K e 1,0°K parece sugerir, antes, uma variação nos parâmetros de estrutura fina. Nêste caso, a anomalia no calor específico deveria ser atribuida às amôneas. Além disso, abaixo de 0,5°K a curva tende novamente a subir o que parece indicar que mesmo abaixo dessa temperatura o sal apresenta modificações em seu comportamento magnético.

O brometo entre 0,8°K e 0,5°K apresenta uma queda brusca na susceptibilidade (Fig. 11) que parece estabilizar abaixo de 0,3°K. Embora não seja um comportamento normalmente observado perto da temperatura de Néel, não é também incompatível com uma transição antiferromagnética.

Na realidade, parece-nos que o comportamento dêsses sais nessas temperaturas é determinado por dois efeitos competitivos: o campo cristalino e a interação antiferromagnética. O primeiro seria o responsável pelos desvios à lei de Curie - - Weiss nas temperaturas "altas" e ambos causariam as varia - ções bruscas nas temperaturas mais baixas.

Nesta ordem de idéias, procuramos ajustar os pontos experimentais acima de 1,8°K para o cloreto, e acima de 1,0°K para o brometo, às curvas de susceptibilidade magnética obtidas a partir da hamiltoniana de spin

$$g\,\beta\,\vec{S}\cdot\vec{H} + DS_z^2 + E(S_y^2 - S_x^2) + AS\,.<S>\,.$$

Aqui β é o magneton de Bohr, $S = 1$ é o spin do níquel, D e E são os parâmetros de estrutura fina, e o último termo corresponde a uma aproximação de campo molecular para a interação de "exchange". O parâmetro A está relacionado com Θ e vale $\frac{A}{k} = -\frac{3}{2}\Theta$ (k = constante de Boltzman)[10].

Êste ajuste foi feito estudando o mapa da somatória dos desvios quadráticos (com o auxílio de computador) em função de D e E.

Para o cloreto o êrro mínimo correspondeu a D = $-7,5^{o}K$ e E = $1^{o}K$ e as curvas com êles obtidas, ajustam-se perfeitamente aos pontos experimentais, dentro do êrro experimental (~ 0,5 %). Êsses valores de D e E correspondem a se ter os estados de spin | 1> e | -1> mais baixos e separados de $2^{o}K$, e separados do estado |0> por $8,5^{o}K$ e $6,5^{o}K$ respectivamente.

Para o brometo, os melhores valores foram D = $-5,5^{o}K$ e E = $0,5^{o}K$, que correspondem a se ter os estados |1> e |-1> mais baixos e separados de $1^{o}K$ e separados de |0> por $6^{o}K$ e $5^{o}K$ respectivamente.

É conveniente salientar, entretanto, que o acôrdo entre as curvas obtidas com êsses parâmetros e os pontos experimentais não representam por si só um elemento conclusivo.

A curva do iodeto (Fig. 13) não apresentou até $0,3^{o}K$ uma tendência tão acentuada a se tornar independente da temperatura quanto o cloreto e o brometo. Como a anomalia do calor específico ocorre mesmo a $0,3^{o}K$ é provável que o comportamento magnético dêsse sal seja completamente diferente dos outros dois, e onde o campo cristalino não desempenhe um papel tão importante.

O comportamento do nitrato (Fig. 15) tem também alguns aspectos surpreendentes. O máximo observado a temperaturas de $1,7^{o}K$ e o decréscimo observado na parte de temperaturas baixas são um comportamento característico de transição antiferromagnética. O fato de a curva tender em T = 0 para 2/3 do valor do pico é explicado pelas teorias mais simples de antiferromagnetismo[19]. Além disso, a relação entre o valor de θ, ($3,3^{o}K$) e a temperatura do pico ($1,7^{o}K$) é surpreendentemente baixa. Isto porque a temperatura de Néel (temperatura do ordenamento) deve ser bastante próxima à temperatura do pico e pa

ra estruturas f.c.c. observa-se normalmente a relação $\theta \sim -10\ T_N$ independente do valor do spin[31,32]. Êste fato pode significar que nêste sal as interações entre segundos vizinhos são importantes. Por outro lado as rotações das amôneas parecem não ter nenhuma influência no comportamento magnético, ao contrário dos halogenetos. Êste ponto traz um especial interêsse em medidas de calor específico nessas temperaturas.

V - CONCLUSÃO

Êste trabalho constou de duas partes distintas.

Em primeiro lugar a descrição de um aparelhamento de medida de susceptibilidade magnética capaz de cobrir ininterruptamente todo o intervalo de temperaturas entre $0,3^{\circ}K$ e $20^{\circ}K$. As características que consideramos importantes nêsse sistema são:

a) a possibilidade de usar a mesma amostra em todo o intervalo de temperaturas e com uma única montagem;

b) a possibilidade de realizar e medir temperaturas abaixo de $1^{\circ}K$ com precisão melhor do que 0,5% e entre $4^{\circ}K$ e $14^{\circ}K$ com precisão melhor do que 1%;

c) a possibilidade de ajustar a posição da amostra com precisão e retirá-la do conjunto de bobinas em qualquer temperatura, permitindo a detecção de susceptibilidades bastante pequenas.

Em segundo lugar as medidas de susceptibilidades dos halogenetos e do nitrato de níquel hexa-amoniacais realizadas com o aparêlho descrito. A parte de temperaturas "altas" resultou na determinação dos fatores espectroscópicos e nas temperaturas de Weiss que são:

		g	θ
para o	$NiCl_2\ 6NH_3$	$2,175 \pm 0,010$	$-8,6 \pm 0,3$
	$NiBr_2\ 6NH_3$	$2,177 \pm 0,013$	$-6,1 \pm 0,3$
	$NiI_2\ 6NH_3$	$2,187 \pm 0,012$	$-2,9 \pm 0,2$
	$Ni(NO_3)_2\ 6NH_3$	$2,188 \pm 0,010$	$-3,3 \pm 0,2$

Êstes dados concordam muito bem com as medidas anteriores de ressonância paramagnética e susceptibilidade de Palma-

- Vittorelli et al.[8] Os valores de g e o valor do parâmetro do campo cúbico 10 Dq = 10.800 cm^{-1} obtido de spectroscopia óptica[33] conduzem a um parâmetro de interação spin-órbita 25% menor do que o calculado para o íon livre[34].

A parte de temperaturas baixas, mostrou um comportamento anormal para o cloreto e para o brometo, em temperaturas em que medidas de calor específico indicam uma transição antiferromagnética[9]. Uma análise da forma das curvas, e transições observadas a temperaturas altas (76°K para o cloreto, e 34°K para o brometo) atribuidas ao congelamento de graus de liberdade de rotação das amôneas,[5,8] nos levam a sugerir que o campo - cristalino desempenha um papel importante no comportamento de baixas temperaturas, competitivo com a interação antiferromagnética. Um ajuste dos pontos experimentais acima das temperaturas de transição resultou nos parâmetros de estrutura fina

$D = -7{,}5^{\circ}K$ e $E = 1^{\circ}K$ para o cloreto, e

$D = -5{,}5^{\circ}K$ e $E = 0{,}5^{\circ}K$ para o brometo,

e as curvas de susceptibilidade com êstes parâmetros se ajustam aos pontos experimentais dentro do êrro experimental.

A curva do nitrato mostrou um comportamento típico de transição antiferromagnética, com um máximo a 1,7°K e tendendo a 2/3 do valor do pico na parte de baixas temperaturas. O valor de θ / temperatura do pico, que é da ordem de 2 é surpreendente pois para estruturas f.c.c. observa-se em geral uma relação $\theta \sim -10\ T_N$ [9,31,32].

De uma maneira geral os resultados dêste trabalho nos levaram à conclusão de que o comportamento dos halogenetos de níquel hexa-amoniacais a baixas temperaturas e o problema das rotações dos grupos NH_3 nêsse tipo de cristal ainda não estão bem compreendidos.

As curvas de susceptibilidade do $NiCl_2$ $6NH_3$ e do $NiBr_2$ $6NH_3$ colocam em dúvida a atribuição das anomalias encontradas no calor específico, a transições antiferromagnéticas. O degrau, observado no $NiCl_2$ $6NH_3$ parece indicar uma variação na estrutura fina dos estados fundamentais do íon de níquel que só poderia se dar por congelamento de rotações ainda existentes nos grupos NH_3.

Por outro lado a susceptibilidade do $Ni(NO_3)_2$ $6NH_3$ parece não afetada por problemas de campo cristalino, e nêste ponto medidas de calor específico poderiam trazer importantes dados ao problema.

REFERÊNCIAS

1. H. A. Bethe, Ann. Physik, 5, 3, 133 (1929).
2. H. A. Kramers, Proc. Amsterdam Acad. 32, 1176 (1929).
3. J. H. Van Vleck, "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibility", Oxford, Univ. Press London, N. York (1932).
4. P. W. Anderson, Phys. Rev. 79, 705 (1950).
5. M. Date, J. Phys. Soc. (Japan) 15, 2115 (1960).
6. K. Kido and T. Watanabe, J. Phys. Soc. (Japan) 14, 1217 (1959).
7. P. H. Kim, J. Phys. Soc. (Japan) 15, 445 (1960).
8. M. B. Palma-Vittorelli, M. U. Palma, G. W. Drewes and W. Koerts, Physica, 26, 922 (1960).
9. H. Van Kempen, T. Garófano, A. R. Miedema and W. J. Huiskamp, Physica, 31, 1096 (1965).
10. N. F. Oliveira Jr., Tese de doutoramento apresentada à F. F.C.L. da USP.
11. G. Frossatti, Tese para obtenção do título de "Mestre em Ciências" apresentada ao Departamento de Física da F.F.C.L. da USP.
12. W. L. Pillinger, P. S. Jastram, J. G. Daunt, Rev. Sci.Instr. 29, 159 (1959).
13. H. Vargas, Tese para obtenção do título de "Mestre em Ciências" apresentada ao Departamento de Física da F.F.C.L. da USP.
14. H. Van Dijk, M. Durieux, J. R. Clement and J. K. Logan, J. Res. N.B.S., 64 A (1960).
15. H. W. Wooley, R. B. Scott, F. G. Brickwedde, J. Res. N.B.S. 41, 379 (1948).
16. E. Cremer and M. Polanyi, Z. Phys. Chem. B, 21, 459 (1933).
17. R. B. Scott, F. G. Brickwedde, H. C. Urey and M. H. Wahl , J. Chem. Phys. 2, 454 (1934).

18. A. H. Larsen, F. E. Simon and C. A. Swenson, Rev. Sci.Instr. 19, 266 (1948).

19. C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley and Sons, Inc., N. York, London, pg. 435 (1960).

20. R. W. G. Wyckoff, J. Am. Chem. Soc. 44, 1239 (1922).

21. R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", vol. 2, Interscience Publ. N. York, 34 (1951).

22. "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Masson et Cie., tomo XVIII, pg. 812 (1959).

23. R. W. G. Wyckoff, J. Am. Chem. Soc. 44, 1260 (1922).

24. F. C. Kracek, S. B. Hendricks, E. Posnjak, Nature, 128,410 (1931).

25. S. H. Yu, Nature 141, 158 (1938).

26. E. A. Long and F. C. Torttcher, J. Am. Chem. Soc. 64, 629 (1942).

27. D. G. Thomas, L. A. K. Staveley and A. F. Cullis, J. Chem. Soc. 1727 (1952).

28. T. Watanabe, J. Phys. Soc. (Japan) 16, 1131 (1961).

29. G. Aiello, M. U. Palma, F. Persico, Phys. Letters, 11, 117 (1964).

30. K. Ukei and E. J. Kanda, J. Phys. Soc. (Japan) 16, 2061 , (1961).

31. W. S. Carter and K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc. 869, 1006 (1956).

32. A. H. Cookes, R. Lazenby, F. R. Mc-Kim, J. Owen, W. P. Wolf, Proc. Roy. Soc. 250, 97 (1959).

33. L. E. Orgel, "An Introduction to Transition-Metal Chemistry" Methuen and Co. Ltd., London, John Wiley and Sons Inc., N. York, pg. 46 (1960).

34. E. U. Condon and G. H. Shortley, "The Theory of Atomic Spectra", Cambridge University Press, London and N. York, pg. 195 (1951).

35. T. Watanabe, J. Phys. Soc. (Japan) 17, 1856 (1962).

36. T. Haseda, H. Kobaiashi and M. Date, J. Phys. Soc. (Japan) 14, 1724 (1959).

A P Ê N D I C E

Relação dos pontos experimentais obtidos para os diversos sais.

T ≡ temperatura em ^{o}K

χ_m ≡ susceptibilidade magnética molar em unidades C.G.S.

a) $NiCl_2\ 6NH_3$.

amostra de massa m = 0,5387

T	χ_m	T	χ_m	T	χ_m
20,042	0,0413	19,369	0,0423	18,761	0,0432
17,199	0,0460	16,165	0,0478	15,149	0,0499
19,541	0,0422	18,773	0,0431	18,201	0,0440
16,558	0,0471	15,397	0,0493	13,978	0,0523
9,98	0,0631	8,79	0,0674	8,125	0,0698
7,476	0,0720	6,925	0,0740	6,455	0,0762
5,993	0,0781	5,595	0,0796	5,233	0,0813
4,895	0,0823	4,600	0,0837	4,123	0,0858
3,902	0,0867	3,283	0,0893	2,852	0,0907
2,465	0,0921	2,140	0,0928	1,889	0,0935
1,632	0,0938	1,462	0,0950	3,641	0,0878

amostra de massa m = 0,5717

4,143	0,0865	3,110	0,0905	2,507	0,0925
2,144	0,0934	1,826	0,0939	1,608	0,0943
1,503	0,0952	1,788	0,0939	1,572	0,0947
1,353	0,0968	1,246	0,0973	1,150	0,0981
1,095	0,0986	1,030	0,0990	0,960	0,0995
0,901	0,0997	0,849	0,0997	0,800	0,0995
0,718	0,0995	0,638	0,0995	0,568	0,0995

T	χ_m	T	χ_m	T	χ_m
0,506	0,0995	0,384	0,0998	0,328	0,1005
0,325	0,1006	0,321	0,1008		

amostra de massa m = 0,5991

1,345	0,0964	1,248	0,0972	1,175	0,0978
1,106	0,0982	1,038	0,0991	0,970	0,0995
0,917	0,0996	0,807	0,0995	0,703	0,0995
0,619	0,0994	0,541	0,0994	0,447	0,0996
0,369	0,0999	0,348	0,1003		
4,162	0,0864	3,676	0,0882	3,261	0,0898
2,880	0,0912	2,601	0,0921	2,151	0,0931
1,917	0,0936	1,770	0,0937	1,699	0,0938
1,633	0,0940	1,571	0,0944	1,445	0,0956

b) $NiBr_2$ $6NH_3$.

amostra de massa m = 0,5446

T	χ_m	T	χ_m	T	χ_m
1,265	0,1324	1,179	0,1326	1,075	0,1329
0,977	0,1330	0,880	0,1330	0,779	0,1325
0,731	0,1316	0,680	0,1291	0,657	0,1258
0,596	0,1207	0,544	0,1187	0,460	0,1159
0,429	0,1158	0,339	0,1153	4,168	0,1107
3,878	0,1131	3,469	0,1164	2,995	0,1200
2,433	0,1246	2,128	0,1270	1,789	0,1294
1,572	0,1308	1,447	0,1314	1,240	0,1327
1,161	0,1326	1,054	0,1329	0,970	0,1330
0,917	0,1332	0,815	0,1330	0,756	0,1324
0,696	0,1317	0,656	0,1253	0,621	0,1214
0,577	0,1193	0,537	0,1180	0,444	0,1156

T	χ_m	T	χ_m	T	χ_m
0,434	0,1154	0,424	0,1151	0,310	0,1144
4,139	0,1090	3,987	0,1101	3,510	0,1143
3,113	0,1179	2,756	0,1210	2,406	0,1240
2,049	0,1272	1,840	0,1287	1,761	0,1294
1,586	0,1306	1,462	0,1317	1,347	0,1318
20,178	0,0453	19,745	0,0458	19,145	0,0468
18,489	0,0480	17,802	0,0493	17,063	0,0509
16,316	0,0527	15,788	0,0541	15,172	0,0555
14,608	0,0573	20,115	0,0451	19,209	0,0465
18,614	0,0483	16,754	0,0521	14,287	0,0580

c) NiI_2 $6NH_3$.

amostra de massa m = 0,6140

T	χ_m	T	χ_m	T	χ_m
1,410	0,2818	1,242	0,2912	1,160	0,2955
1,050	0,3017	1,014	0,3036	0,957	0,3071
0,886	0,3110	0,804	0,3152	0,747	0,3176
0,660	0,3219	0,579	0,3254	0,458	0,3290
0,443	0,3299	0,433	0,3307	0,431	0,3307
0,307	0,3343	0,302	0,3343	3,584	0,1900
3,310	0,1985	3,045	0,2075	2,762	0,2176
2,435	0,2307	2,128	0,2446	1,864	0,2572
1,716	0,2647	1,601	0,2708	1,480	0,2776
20,259	0,0514	19,708	0,0530	18,790	0,0551
18,068	0,0573	17,300	0,0595	16,679	0,0612
15,897	0,0637	15,294	0,0661	14,653	0,0684
14,108	0,0705				

amostra de massa m = 0,8197

T	χ_m	T	χ_m	T	χ_m
4,158	0,1727	3,661	0,1859	3,348	0,1953
3,107	0,2031	2,777	0,2150	2,442	0,2282
2,140	0,2417	1,927	0,2518	1,722	0,2620
1,588	0,2692	1,464	0,2755	20,206	0,0516
19,063	0,0548	17,753	0,0579	16,677	0,0608
15,793	0,0673	14,308	0,0690		

d) $Ni\ (NO_3)_2\ 6NH_3$.

amostra de massa m = 0,4683

T	χ_m	T	χ_m	T	χ_m
20,183	0,0510	19,582	0,0524	18,882	0,0540
18,008	0,0563	16,937	0,0591	15,979	0,0621
14,739	0,0665	13,990	0,0694	11,72	0,0796

amostra de massa m = 0,4574

4,137	0,1550	3,910	0,1590	3,599	0,1646
3,262	0,1708	2,842	0,1785	2,529	0,1842
2,163	0,1898	1,990	0,1916	1,887	0,1925
1,813	0,1928	1,743	0,1930	1,684	0,1927
1,607	0,1923				

amostra de massa m = 0,4698

1,238	0,1712	1,160	0,1642	1,058	0,1569
1,019	0,1546	0,945	0,1499	0,907	0,1476
0,856	0,1448	0,814	0,1429	0,744	0,1397
0,670	0,1369	0,624	0,1356	0,551	0,1342
0,539	0,1333	0,469	0,1314	0,450	0,1314
0,440	0,1315	0,429	0,1314	0,422	0,1315

T	x_m	T	x_m	T	x_m
0,417	0,1314	0,382	0,1297	0,360	0,1306
0,336	0,1305	0,325	0,1305	4,157	0,1547
3,935	0,1587	3,615	0,1645	3,209	0,1720
2,849	0,1786	2,531	0,1843	2,146	0,1900
1,965	0,1918	1,836	0,1924	1,733	0,1925
1,668	0,1921	1,655	0,1921	1,555	0,1907

amostra de massa m = 0,4833

1,335	o,1800	1,225	0,1698	1,120	0,1615
1,017	0,1549	0,983	0,1527	0,913	0,1487
0,874	0,1464	0,778	0,1422	0,714	0,1395
0,591	0,1353	0,495	0,1330	4,178	0,1550
3,891	0,1597	3,432	0,1680	2,996	0,1761
2,651	0,1825	2,326	0,1876	2,095	0,1908
1,943	0,1922	1,775	0,1928	1,632	0,1920
1,522	0,1905	20,297	0,0512	19,864	0,0521
19,513	0,0529	18,914	0,0542	18,117	0,0562
17,342	0,0585	16,628	0,0606	15,786	0,0633
14,794	0,0666	14,048	0,0695		