

141374

JOSÉ CARLOS SARTORELLI

CONTRIBUIÇÃO DO EXCHANGE NA LARGURA DE LINHA DE RESSONÂNCIA  
PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DO ÍON  $Ni^{2+}$

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



SBI-IFUSP



305M810T0574

São Paulo

1982

*À minha mãe*

*à Cleusa*

*ao Carlos Albino*

*à Carla Giovanna e*

*ao Paolo Alessandro*

## AGRADECIMENTOS

Desejamos expressar os nossos agradecimentos ao Prof. Dr. Walter Sano pela firme e constante orientação.

Ao João Baptista Domiciano pelo auxílio em todas as fases deste trabalho.

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

Aos Professores Akiyoshi Mizukami, Sadao Isotani e José Alberto Ochi pelas discussões e sugestões.

Ao Mauro Kyotoko e à Wanda Cecília Las pelo valioso auxílio.

À Rita e Isabel pela datilografia.

Ao Edson, Josué e Roberto da xerografia.

Ao Bruno, Wanderlei, José e Paulo da gráfica.

Ao Teodósio do nitrogênio líquido.

Em especial ao Carlos de Souza Pinto, Luis S. Pimentel, Tokio Morita, Sônia I. Deróbio e Mitsuoki Oshima e ao pessoal técnico do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) que pelo convênio IPT-USP permitiram o uso de equipamento de RPE, para elaboração desta tese.

Ao FINEP, CNP<sub>q</sub> e FAPESP pelo suporte financeiro parcial recebido pelo grupo.

## RESUMO

Efetuamos medidas de RPE nos seguintes sais hexahidratados: fluorborato de níquel ( $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), perclorato de níquel ( $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e fluorsilicato de níquel ( $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Os parâmetros da hamiltoniana de spin deste último sal foram redeterminados no intervalo de 100 K a 323 K. Os nossos resultados de RPE indicam a existência de anomalias no intervalo 153 K a 273 K que caracterizam uma transição de fase.

Estudamos também as larguras de linha dos sais acima, separando as contribuições devido à interação spin-spin e à relaxação spin-rede. Os valores destas contribuições concordam perfeitamente com os calculados a partir de modelos teóricos.

Desenvolvemos uma nova forma de linha que dá excelentes ajustes, por mínimos quadrados, das curvas experimentais.

## ABSTRACT

We have performed EPR measurements in the following hexahydrated salts: nickel fluorborate ( $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), nickel perchlorate ( $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) and nickel fluorsilicate ( $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). The spin hamiltonian parameters of the last salt were determined once again in the range 100-323K. Our results of EPR indicate a nomalies in the range 153-273K , which characterize a phase transition.

Line widths of the above salts were also studied separating the contributions given by spin-spin interaction and spin-lattice relaxation. The values of these contributions agree with theoretical calculations.

We have developped a new line form, which gives excellent fits, by least square fit, for the experimental data .

## ÍNDICE

	Página
INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO I - ASPECTOS TEÓRICOS .....	6
I-1. Campo Cristalino e Hamiltoniana de Spin....	6
I-2. Método dos Momentos .....	14
I-3. Relaxação Spin-Rede .....	32
I-4. Forma de linha .....	37
CAPÍTULO II- ASPÉCTOS EXPERIMENTAIS .....	47
II-1. Preparação das Amostras .....	47
II-2. Características dos Equipamentos .....	47
CAPÍTULO III - ANÁLISE DOS DADOS .....	50
III-1. Fluorborato de Níquel Hexahidratado- FBN.	50
III-2. Perclorato de Níquel Hexahidratado (PN)..	58
III-3. Fluorsilicato de Níquel Hexahidratado - (FSN) .....	65
CONCLUSÕES .....	90
BIBLIOGRAFIA .....	91

## INTRODUÇÃO

Os íons do grupo do ferro sofrem de maneira pronunciada a influência do campo cristalino<sup>(1)</sup>. Aplicando-se um campo magnético externo os níveis de energia dependerão fortemente da direção deste campo em relação aos eixos do campo cristalino. As transições entre estes níveis ocorrem em frequências de microondas e refletem a simetria do campo cristalino que age sobre o íon paramagnético. Portanto com a técnica de RPE podemos estudar a simetria do campo cristalino bem como as interações entre os íons paramagnéticos.

O efeito das interações entre os íons vizinhos é o alargamento dos níveis de energia que acarretam uma largura na linha de RPE ( $\Delta\nu$  ou  $\Delta H$ ). Tais interações podem ser de exchange, dipolar, etc..<sup>(2)</sup>

Existe também uma contribuição à largura de linha dada pela relaxação spin-rede, que depende fortemente da temperatura, do processo e do fato do íon ser de Kramers ou não. No intervalo de temperatura em que nós efetuamos as medidas, a contribuição independe do fato de o íon ser de Kramers ou não, e tem uma dependência simples com a temperatura, e o processo observado é o de Raman de dois fonons<sup>(2)</sup>.

O objetivo deste trabalho é o estudo da largura e forma de linha de RPE e propriedades de sais hexahidratados de Níquel. Aplicamos o modelo teórico de Ishiguro et al<sup>(3)</sup> baseado no método dos momentos.

Os sais hexahidratados estudados foram: fluorborato de Níquel (FBN), perclorato de Níquel (PN) e o fluorsilicato

de Níquel (FSN). Os parâmetros de campo cristalino dos dois primeiros sais foram determinados primeiramente por nós (autor e orientador) e colaboradores<sup>(4,5)</sup>.

O FBN e o PN<sup>(6)</sup> são isomorfos, com estrutura pseudo hexagonal (os íons estão nos vértices e no centro de todas as faces), que na classificação de Bravais corresponde a uma estrutura ortorrômbica de corpo concentrado, figura 1, com os seguintes parâmetros de rede  $a = 7,66\text{Å}$ ,  $b = 13,27\text{Å}$  e  $c = 5,16\text{Å}$  para o FBN e  $a = 7,73\text{Å}$ ,  $b = 13,39\text{Å}$  e  $c = 5,17\text{Å}$  para o PN. Cada níquel é rodeado por um octaedro distorcido, em cujos vértices estão dispostas as moléculas de água, originando um campo cristalino trigonal com o eixo  $C_3$  ao longo da direção  $[0,0,1]$ .

Uma característica do PN é que os cristais crescem sempre tri-geminados com o mesmo eixo  $z$  e tem uma transição de fase a 225 k. Acima desta temperatura o campo cristalino é trigonal e os níqueis dos três cristais são equivalentes. Abaixo de 225k surge uma pequena componente rômbrica no campo cristalino que dá origem a espectros característicos de três níqueis não equivalentes com o mesmo eixo  $z$ , porém com os respectivos eixos  $xy$  separados de  $120^\circ$  (5).

O FSN tem estrutura trigonal, com  $\alpha = 96^\circ 6'$  e  $a = 6,261\text{Å}$ <sup>(7)</sup>, figura 2, que aproximaremos para cúbica simples, para efeito de cálculo. Cada níquel também é rodeado por um octaedro distorcido de moléculas de água e o campo cristalino também é trigonal cujo eixo  $z$  está na direção  $[1,1,1]$ .

Para o FBN a comparação com o modelo teórico de Ishiguro et al<sup>(3)</sup> para a interação spin-spin foi feita com valores dos parâmetros de exchange, obtidos pelo orientador deste trabalho, a partir de espectros de pares de níquel no fluorborato de zinco hexahidratado<sup>(8)</sup>, isomorfo ao FBN.

Para o PN não existem na literatura os valores de



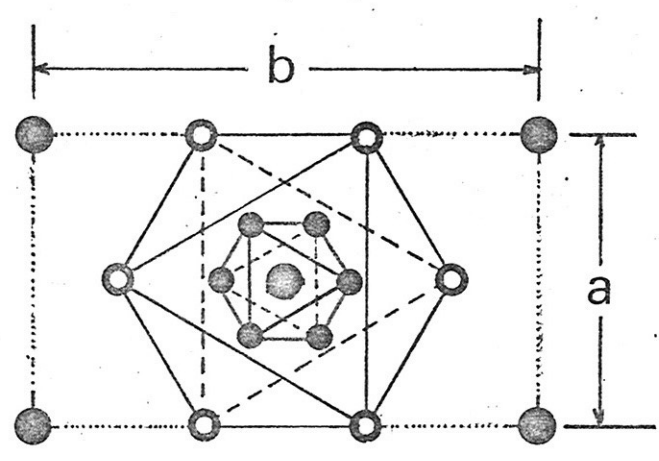
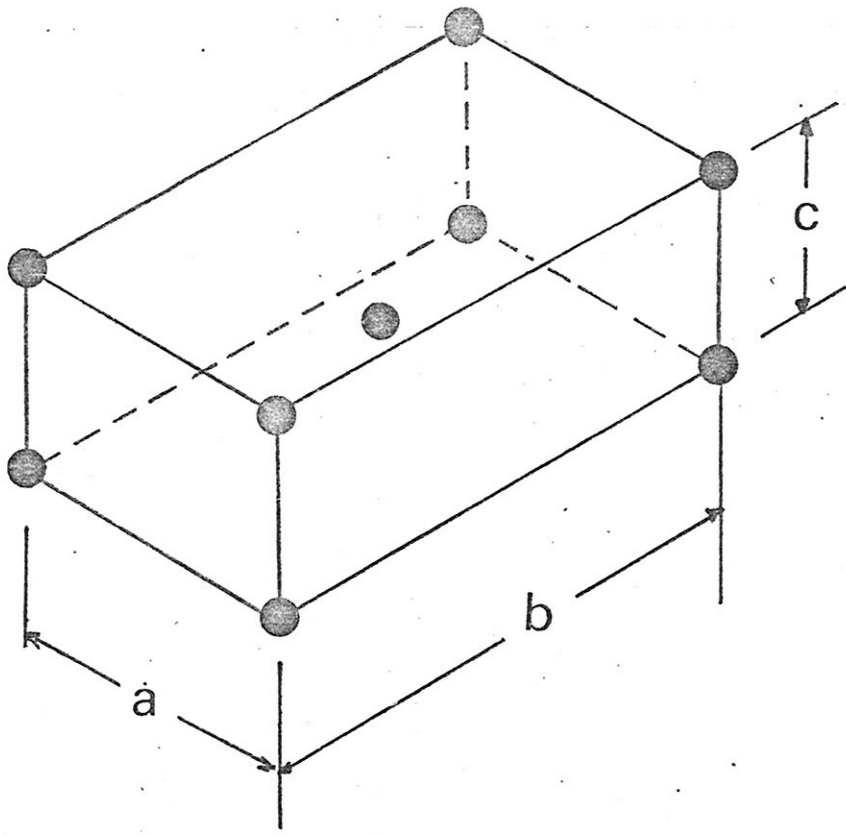


FIGURA 1- Estrutura ortorrômbica de corpo centrado do FBN. ● Ni<sup>2+</sup>, ○ BF<sub>4</sub>, ● H<sub>2</sub>O.

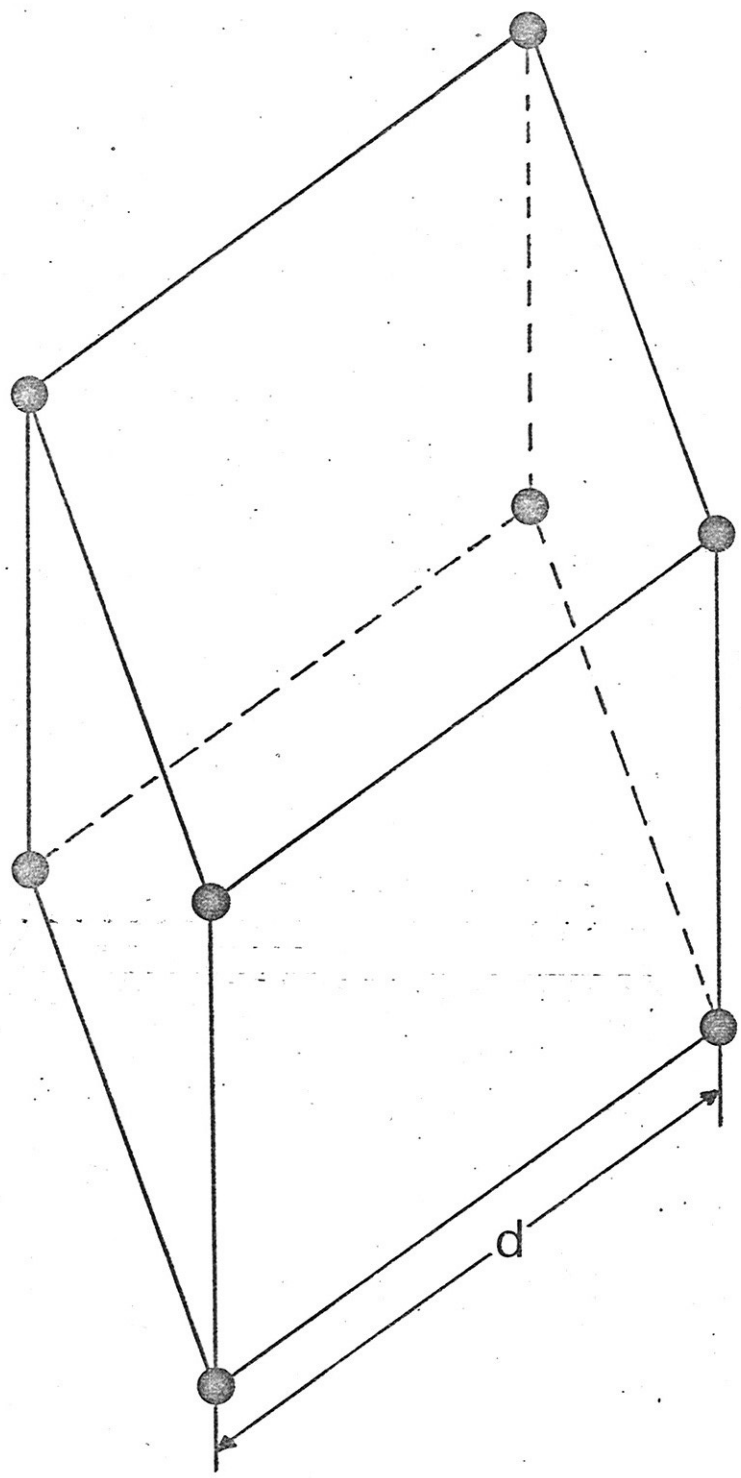


FIGURA 2- Estrutura trigonal do FSN.

exchange, portanto estimamos os valores de exchange baseado nos resultados do FBN.

Na literatura existem diversos valores de exchange para o FSN<sup>(3,9,10,11)</sup> obtidos por RPE, porém discrepantes entre si. Com estes valores calculamos a largura de linha através do modelo de Ishiguro et al<sup>(3)</sup>, a contribuição ao calor específico e a temperatura de Weiss. Comparamos os resultados destes cálculos, respectivamente, com os nossos dados experimentais com os de calor específico de Benzie et al<sup>(12)</sup> e com os de susceptibilidade magnética de Ohtsubo<sup>(13)</sup>. Como as comparações acima não deram resultados satisfatórios, determinamos os parâmetros de exchange a partir dos nossos dados experimentais de largura de linha do FSN e refizemos as comparações acima citadas, que resultaram em boa concordância.

A dependência das larguras de linha com a temperatura foi determinada como sendo em  $T^2$ , de acordo com o processo Raman de dois fônons para altas temperaturas<sup>(2)</sup>.

E ainda para o FBN e PN calculamos numericamente a contribuição dipolar e fizemos os ajustes da forma de linha por nós proposta, confirmando a validade da mesma.

## CAPÍTULO I - ASPECTOS TEÓRICOS

### I-1. Campo cristalino e hamiltoniana de spin.

O íon  $\text{Ni}^{2+}$  tem oito elétrons na camada d, com a configuração  $3d^8$ . Quando livre, os seus estados são caracterizados por L, S e J; com acoplamento Russel-Saunders o termo de energia mais baixa é obtido aplicando-se a regra de Hund<sup>(14,15)</sup>.

Como trabalhamos com energias da ordem de  $\text{cm}^{-1}$ , e a separação entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado é muito maior que  $1\text{cm}^{-1}$ , é suficiente considerarmos apenas o estado fundamental.

O termo  ${}^3F_4$  tem degenerescência  $(2S+1)(2L+1) = 21$ . Colocando-se o íon  $\text{Ni}^{2+}$  no centro de um octaedro, cujos vértices estão ocupados por moléculas de água, estas produzirão um campo elétrico sobre o íon, que chamaremos de campo cristalino (cc) (ou um potencial elétrico V). Conseqüentemente, haverá uma quebra de parte da degenerescência, dependendo da magnitude do campo elétrico em relação ao acoplamento spin-órbita, sendo que J cessará de ser um bom número quântico<sup>(2)</sup>.

No caso do  $\text{Ni}^{2+}$ , o potencial do campo cristalino pode ser escrito como a soma de três contribuições,  $V = V_1 + V_2 + V_3$ , onde cada termo corresponde a uma simetria bem definida, tal que  $V_1 \gg \lambda \sim V_2$  e  $V_3$ . Então, devemos ver inicialmente o efeito de  $V_1$  para depois vermos os efeitos de  $\lambda$ ,  $V_2$  e  $V_3$ . Este campo é chamado de campo intermediário, também caracterizado por produzir abafamento do momento angular orbital, isto é,  $\langle \vec{L} \rangle = 0$ .

Na figura I-1-1 temos os splits do estado  ${}^3F$ :

I - Temos dois estados tripletos orbitais ( $T_1$  e  $T_2$ ) e um singlete orbital ( $A_2$ ), devido a atuação da componente cúbica do campo cristalino ( $V_1$ ).

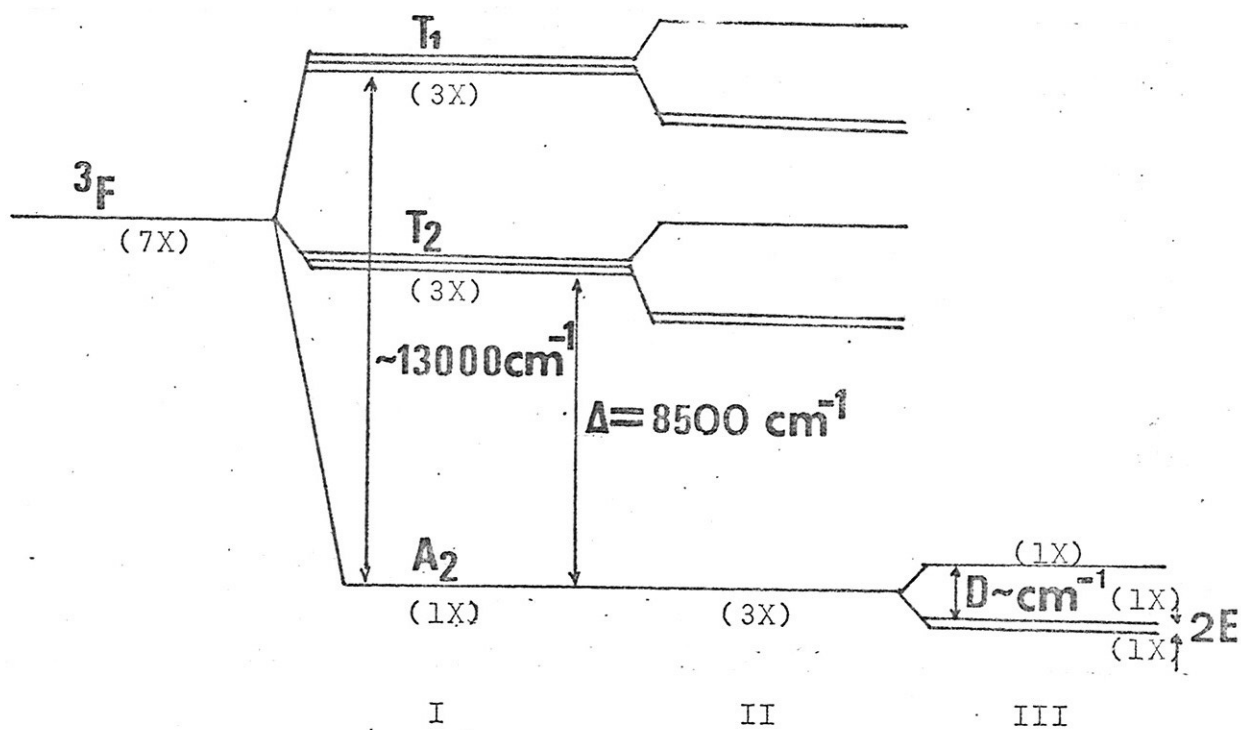


FIGURA I-1-1-Split dos níveis de energia do íon  $Ni^{2+}$  em um campo cristalino intermediário.

II - Levando-se em conta o spin, vemos que  $A_2$  é um tripleto de spin.

III- Aplicando-se  $V_2$  e  $V_3$ , que correspondem , respectivamente, a um campo de simetria trigonal ( ou tetragonal ) e a um de simetria rômbrica, simultaneamente com o acoplamento spin-órbita, o tripleto de spin separa-se em três singletos de spin.

No caso dos sais estudados, (FBN, PN e FSN) temos que o campo cristalino tem simetria trigonal, portanto  $E=0$ .

Como vimos então, o singleto orbital continua com uma separação muito grande em relação ao primeiro estado excitado, mesmo com a aplicação de  $V_1$  e do acoplamento spin órbita, e como a temperatura ambiente  $KT \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ , somente o singleto orbital está populado.

Em 1940 Van Vleck <sup>(2)</sup> introduziu a hamiltoniana que descreve o estado fundamental, chamada de hamiltoniana efetiva de spin.

Se o estado fundamental tem uma degenerescência  $n$ , definimos um spin efetivo  $\tilde{S}$  tal que  $2\tilde{S} + 1 = n$  e cada nível correspondendo a um número quântico  $M_{\tilde{S}} = -\tilde{S}, -\tilde{S} + 1, \dots, \tilde{S}$  e na hamiltoniana efetiva só entram operadores efetivos,  $\tilde{S}_z, \tilde{S}_z^2, \tilde{S}_x$ , etc., portanto todos os cálculos são efetuados usando - se apenas os auto estados de spin efetivo.

Abraham <sup>(2)</sup> e Pryce <sup>(16)</sup> mostraram que esta hamiltoniana efetiva pode ser obtida através de perturbação até 2a. ordem, que nos dá a separação entre os níveis de energia causada pelo acoplamento spin órbita e  $V_2$  e  $V_3$ , se desprezarmos o momento angu

lar orbital e recolocarmos o seu efeito por um acoplamento anisotrópico entre o spin e o campo magnético externo.

Desprezando o til no caso do spin efetivo temos:

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

Em 1a. ordem devemos calcular  $\langle 0 | \mathcal{H} | 0 \rangle$ , assumindo que o estado fundamental  $|0\rangle$  não é degenerado em termos orbitais, então o termo em I-1-1 que não depende de  $L$  resulta em

$$\langle 0 | g_e \beta \vec{H} \cdot \vec{S} | 0 \rangle = g_e \beta \vec{H} \cdot \vec{S} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 g_e H_i S_j \delta_{ij} \quad \text{I-1-2}$$

pois este termo não contém operadores orbitais, e com os restantes que dependem de  $L$  obtem-se

$$\langle 0 | \beta \vec{H} \cdot \vec{L} + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} | 0 \rangle = \beta \vec{H} \cdot \langle 0 | \vec{L} | 0 \rangle + \lambda \langle 0 | \vec{L} | 0 \rangle \cdot \vec{S} \quad \text{I-1-3}$$

mas  $\langle 0 | \vec{L} | 0 \rangle = 0$ , portanto em 1a. ordem não contribui

$\langle 0 | \vec{L} | 0 \rangle = 0$  significa que houve abafamento do momento angular e nestes casos as propriedades magnéticas do sistema são dadas pelo momento angular de spin.

Em 2a. ordem devemos calcular

$$\sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | \beta \vec{H} \cdot (\vec{L} + g_e \vec{S}) + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \quad \text{I-1-4}$$

o termo que não envolve momento orbital em I-1-4 desaparece por que  $\langle 0 | n \rangle = 0$

$$\begin{aligned} & \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | \beta \vec{H} \cdot \vec{L} + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} | n \rangle|^2}{E_n - E_0} = \\ & = \sum_{n \neq 0} \frac{(\beta \vec{H} + \lambda \vec{S}) \cdot \langle 0 | \vec{L} | n \rangle (\beta \vec{H} + \lambda \vec{S}) \cdot \langle n | \vec{L} | 0 \rangle}{E_n - E_0} \\ & = \sum_{n \neq 0} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{(\beta H_i + \lambda S_i) \langle 0 | L_i | n \rangle (\beta H_j + \lambda S_j) \langle n | L_j | 0 \rangle}{E_n - E_0} \end{aligned} \quad \text{I-1-5}$$

$$= \sum_i \sum_j (\beta H_i + \lambda S_i) (\beta H_j + \lambda S_j) \Lambda_{ij}$$

$$= \sum_i \sum_j [\beta^2 H_i H_j + 2\lambda \beta S_j H_j + \lambda^2 S_i S_j] \Lambda_{ij} \quad \text{então}$$

$$\mathcal{H} = \sum_i \sum_j \beta (g_e + 2\lambda \Lambda_{ij}) H_i S_j + \lambda^2 S_i \Lambda_{ij} S_j \quad \text{I-1-6}$$

onde o termo  $H_i H_j$  foi desprezado porque sô desloca igualmente todos os níveis de energia

A equação I-1-6 pode ser escrita como

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} \quad \text{I-1-7}$$

$$\left. \begin{aligned} \text{onde } g_{ij} &= g_e \delta_{ij} + 2\lambda \Lambda_{ij} \\ D_{ij} &= \lambda^2 \Lambda_{ij} \quad \text{e} \quad \Lambda_{ij} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_i | n \rangle \langle n | L_j | 0 \rangle}{E_n - E_0} \end{aligned} \right\} \quad \text{I-1-8}$$

se  $\Lambda_{ij}$  for diagonal temos

$$\left. \begin{aligned} \Lambda_{xx} &= \Lambda_x, \quad \Lambda_{yy} = \Lambda_y \quad \text{e} \quad \Lambda_{zz} = \Lambda_z \\ g_{xx} = g_x &= g_e + 2\lambda \Lambda_x \quad ; \quad D_{xx} = D_x = \lambda^2 \Lambda_x \\ g_{yy} = g_y &= g_e + 2\lambda \Lambda_y \quad ; \quad D_{yy} = D_y = \lambda^2 \Lambda_y \\ g_{zz} = g_z &= g_e + 2\lambda \Lambda_z \quad ; \quad D_{zz} = D_z = \lambda^2 \Lambda_z \end{aligned} \right\} \quad \text{I-1-9}$$

então

$$\mathcal{H} = \beta (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2 \quad \text{I-1-10}$$

$$\text{definindo-se } D = D_z - \frac{1}{2}(D_x + D_y) \quad \text{e} \quad E = \frac{D_x - D_y}{2} \quad \text{I-1-11}$$

$$\text{e com } S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = S(S+1), \quad D_x + D_y + D_z = 0 \quad \text{I-1-12}$$



podemos reescrever o termo  $D_x S_x^2 + D_y S_y^2$  como.

$$\begin{aligned} D S_x^2 + D_y S_y^2 &= \frac{D_x - D_y}{2} (S_x^2 - S_y^2) + \left( \frac{D_x + D_y}{2} \right) (S_x^2 + S_y^2) \\ &= E (S_x^2 - S_y^2) - \frac{D_z}{2} (S(S+1) - S_z^2) \end{aligned} \quad \text{I-1-13}$$

que somado ao termo  $D_z S_z^2$  nos dá

$$D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2 = E (S_x^2 - S_y^2) + D \left( S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) \quad \text{I-1-14}$$

portanto a equação I-1-10 resulta em

$$\mathcal{H} = \beta [g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z] + D \left( S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E (S_x^2 - S_y^2) \quad \text{I-1-15}$$

onde  $D$ , mede o efeito de um campo axial, definindo um eixo de quantização e  $E$  o de uma componente rômbrica, isto é, uma medida da anisotropia do plano  $xy$  (1,14,15).

Como nos nossos sais o campo é trigonal devemos ter  $D_x = D_y$ ,  $g_x = g_y = g_{\perp}$ ,  $g_z = g_{\parallel}$  então a equação I-1-15 é reescrita como

$$\mathcal{H} = \beta [g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + g_{\parallel} H_z S_z] + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] \quad \text{I-1-16}$$

Os eixos  $x, y$  e  $z$  são definidos da seguinte maneira:  $V_1$  corresponde a um campo octaédrico (ou cúbico), isto é, as moléculas de água ligantes estão nos vértices de um octaedro,

$V_2$  corresponde ao fato de o octaedro ser levemente distorcido, porém mantendo um eixo tetragonal ou trigonal, e

$V_3$  ao fato de o octaedro ser totalmente distorcido, isto é, todas as moléculas de água estarem a distâncias diferentes do íon paramagnético<sup>(2)</sup>.

A direção do eixo axial (trigonal ou tetragonal) define um eixo de quantização  $z$  e logicamente os eixos  $x, y$  estão no plano perpendicular a  $z$ . Estes eixos são chamados de

eixos do campo cristalino.

Como desejamos soluções de  $\mathcal{H}\Psi_n = W_n\Psi_n$ , (1,14,15), expandimos  $\Psi_n$  em termos das auto-funções de  $S_z$ , pois estas formam um conjunto ortonormal que satisfaz as condições de contorno para o problema, logo

$$\Psi_n = \sum_m a_{nm} |m\rangle, \quad m = -S, -S+1, \dots, S-1, S \quad \text{I-1-17}$$

com  $\mathcal{H}\Psi_n = W_n\Psi_n$  obtemos a equação secular

$$\det [\mathcal{H}_{m'm} - W_n \delta_{m'm}] = 0 \quad \text{I-1-18}$$

onde  $\mathcal{H}_{m'm} = \langle m' | \mathcal{H} | m \rangle$  e obtemos para  $S = 1$ , correspondente ao íon  $N_i^{2+}$  os auto-estados e as auto-funções correspondentes (1,14)

Auto-estados	Auto-funções
$H \perp z$	
$W_+ = -\frac{1}{6}D + \frac{1}{2}D \cos 2\gamma$	$ +\rangle = a_+ \{ +1\rangle +  -1\rangle\} + b_+  0\rangle$
$W_0 = \frac{1}{3}D$	$ 0\rangle = a_0 \{ +1\rangle -  -1\rangle\}$
$W_- = -\frac{1}{6}D - \frac{1}{2}D \cos 2\gamma$	$ -\rangle = a_- \{ +1\rangle +  -1\rangle\} + b_-  0\rangle$

} I-1-19

$H \parallel z$	
$W_+ = \frac{1}{3}D + G_{11}$	$ +\rangle =  +1\rangle$
$W_0 = -\frac{2}{3}D$	$ 0\rangle =  0\rangle$
$W_- = \frac{1}{3}D - G_{11}$	$ -\rangle =  -1\rangle$

} I-1-20

onde

$$|a_+|^2 = \frac{1}{2} |b_-|^2 = (\cos r + \sin r)^2 / 4$$

$$|a_0|^2 = 1/2$$

$$|a_-|^2 = \frac{1}{2} |b_+|^2 = (\cos r - \sin r)^2 / 4$$

$$\cot g 2r = 2G_{\perp} / D, \quad G_{\perp} = g_{\perp} \beta H \quad \text{e} \quad G_{\parallel} = g_{\parallel} \beta H$$

I-1-21

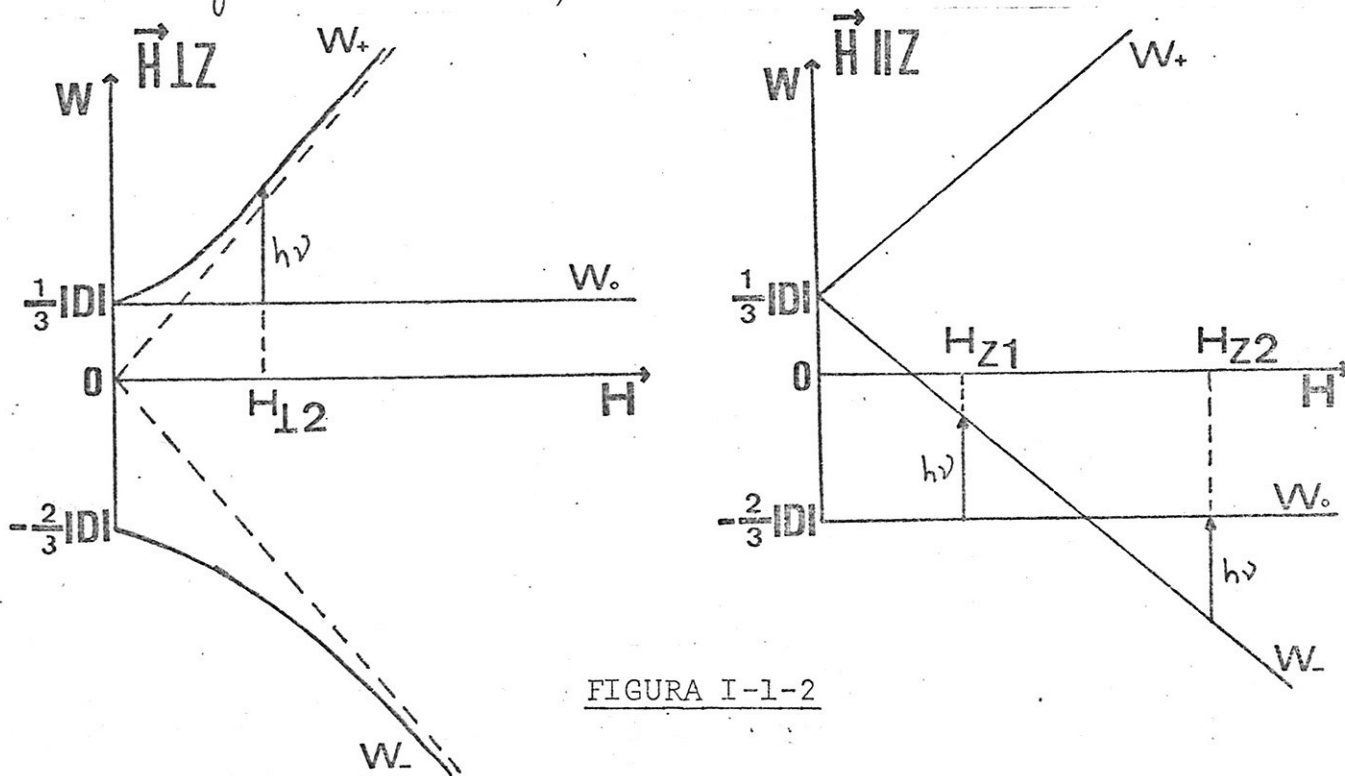


FIGURA I-1-2

o caso em que D é positivo e maior que hv temos uma transição em  $H_{12} = \frac{1}{g_{\perp} \beta} \sqrt{(hv)^2 + hvD}$  I-1-22

quando H está perpendicular à z, transição  $0 \leftrightarrow +$ , e duas em

$$H_{z1} = \frac{1}{g_{\parallel} \beta} (D - hv) \quad \text{e} \quad H_{z2} = \frac{1}{g_{\parallel} \beta} (D + hv) \quad \text{I-1-23}$$

respectivamente, quando H//z correspondente às transições  $-1 \leftrightarrow 0$ .

Se  $D < hv$  temos 2 transições perpendiculares

$$H_{12} = \frac{1}{g_{\perp} \beta} \sqrt{(hv)^2 + hvD} \quad \text{e} \quad H_{11} = \frac{1}{g_{\perp} \beta} \sqrt{(hv)^2 - hvD}, \quad \text{I-1-24}$$

transições  $0 \leftrightarrow +$  e  $0 \leftrightarrow -$  respectivamente.

e duas paralelas quando  $H//z$

$$H_{z1} = \frac{1}{g_{\parallel}\beta} (h\nu - D) \quad e \quad H_{z2} = \frac{1}{g_{\parallel}\beta} (h\nu + D) \quad \text{I-1-25}$$

correspondendo às transições  $0 \leftrightarrow 1$  e  $0 \leftrightarrow -1$ , respectivamente.

No caso em que  $D$  é negativo devemos trocar os sinais correspondentes a  $D$  positivo, por exemplo, a transição  $0 \leftrightarrow +$  para  $D > 0$  corresponde à transição  $0 \leftrightarrow -$  para  $D < 0$ .

Como as medidas de EPR à altas temperaturas não são sensíveis ao sinal de  $D$ , todos os cálculos serão feitos supondo-se  $D > 0$ .

Examinando-se os níveis de energia da Figura I-1-2 observamos que:

- (a) Quando o campo está paralelo à  $z$  temos estados puros de spin,  $|m\rangle$ .
- (b) Quando o campo está perpendicular à  $z$  os estados estão misturados e, conseqüentemente, o comportamento das funções de onda tornará demasiado complicado o cálculo dos traços das matrizes. Porém se  $4g_{\perp}\beta H_{\perp}$  for muito maior que  $D$ , os níveis de energia serão dados por  $0, \pm g_{\perp}\beta H_{\perp}$ , que correspondem aos estados  $0$  e  $\pm 1$  respectivamente, então também teremos estados puros de spin.

## I-2. Método dos Momentos

O método que veremos foi proposto por Van Vleck<sup>(17)</sup> e é conhecido por método dos momentos.

Seja  $f(\omega)$  a função que descreve a forma de linha, definimos como sendo o  $n$ -ésimo momento de  $f(\omega)$ <sup>(18)</sup> por:

$$\langle \omega^n \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \omega^n f(\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) d\omega} \quad \text{I-2-1}$$

$$\langle \Delta \omega^n \rangle = \langle (\omega - \langle \omega \rangle)^n \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (\omega - \langle \omega \rangle)^n f(\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) d\omega} \quad \text{I-2-2}$$

Usualmente  $f(\omega)$  é simétrica, então os momentos de ordem ímpar desaparecem, e a largura de linha corresponde a  $n = 2$  e o centro da linha a  $n = 1$ .

Portanto

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle = \langle (\omega - \langle \omega \rangle)^2 \rangle = \langle \omega^2 \rangle - \langle \omega \rangle^2 = \langle \omega^2 \rangle - \omega_0^2 \quad \text{I-2-3}$$

onde  $\omega_0$  corresponde ao centro da linha, em termos de frequência ou  $\tilde{a} H_0$  em termos de campo magnético.

O método de Van Vleck consiste em calcularmos os momentos a partir da hamiltoniana do sistema, como veremos, a seguir.

Tomemos  $N$  íons não interagentes com momento angular  $\vec{J}$ , submetido a um campo magnético estático  $H_0$ , definindo um eixo  $z$ , e um campo periódico  $H_1$ , no caso o campo da microonda, aplicado ao longo do eixo  $x$  (14, 18, 19).

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_1 \quad \text{I-2-4}$$

onde

$$\mathcal{H}_z = g\beta H_0 J_z \quad \text{e} \quad \mathcal{H}_1 = 2g\beta H_1 \cos(\omega t) J_x \quad \text{I-2-5}$$

e

$$J_z = \sum_{i=1}^N J_{zi}, \quad J_x = \sum_{i=1}^N J_{xi} \quad \text{e} \quad M = \sum_{i=1}^N m_i \quad \text{I-2-6}$$

Com  $H_1 \ll H_0$  para considerarmos  $H_1$  como uma perturbação periódica sobre os estados estacionários, definidos por  $M$ .

As funções de onda que servirão de base para a expansão são:

$$\Psi_M = |M\rangle e^{-iE_M t/\hbar} \quad |M\rangle = |M_1\rangle |M_2\rangle \dots |M_N\rangle \quad \text{I-2-7}$$

com

$$\mathcal{H}_2 |M\rangle = E_M |M\rangle \quad E_M = g\beta H_0 M \quad \text{I-2-8}$$

Portanto devemos resolver a equação

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = (\mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_1) \Psi \quad \text{I-2-9}$$

com

$$\Psi = \sum_{M''} a_{M''}(t) |M''\rangle e^{-iE_{M''} t/\hbar} \quad \text{I-2-10}$$

e usando-se o método de perturbação dependente do tempo, obtemos

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_{M'}(t) = \sum_{M''} a_{M''}(t) \langle M' | \mathcal{H}_1 | M'' \rangle e^{i \frac{E_{M'} - E_{M''}}{\hbar} t} \quad \text{I-2-11}$$

Supondo-se que o sistema estava inicialmente no estado  $M$  podemos expandir  $a_{M''}(t)$

$$a_{M''}(t) = \delta_{M''M} + a_{1M''} + a_{2M''} + \dots \quad \text{I-2-12}$$

$$i\hbar \dot{a}_{1M'} = \sum_{M''} \delta_{M''M} \langle M' | \mathcal{H}_1 | M'' \rangle e^{i \frac{(E_{M'} - E_{M''})}{\hbar} t} \quad \text{I-2-13}$$

onde nesta última equação consideramos a perturbação como sendo de primeira ordem.

Portanto  $i\hbar \dot{a}_{M'} = \langle M' | \mathcal{H}_1 | M \rangle e^{i\omega_{M'M}t}$  I-2-14

onde  $\omega_{M'M} = \frac{E_{M'} - E_M}{\hbar}$  I-2-15

reescrevendo  $\mathcal{H}_1 = 2g\beta H_1 J_x \cos(\omega t) = g\beta H_1 J_x (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$   
 $= \mathcal{H}'_1 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$  onde  $\mathcal{H}'_1 = g\beta H_1 J_x$  I-2-16

$i\hbar \dot{a}_{M'} = \langle M' | \mathcal{H}'_1 | M \rangle \left\{ e^{i(\omega_{M'M} + \omega)t} + e^{i(\omega_{M'M} - \omega)t} \right\}$  I-2-17

integrando de 0 a t a equação I-2-17 obtemos

$i\hbar a_{M'} = \langle M' | \mathcal{H}'_1 | M \rangle \left\{ \int_0^t e^{i(\omega_{M'M} + \omega)t} dt + \int_0^t e^{i(\omega_{M'M} - \omega)t} dt \right\}$  I-2-18

$i\hbar a_{M'} = \langle M' | \mathcal{H}'_1 | M \rangle \left\{ \frac{e^{i(\omega_{M'M} + \omega)t} - 1}{i(\omega_{M'M} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{M'M} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{M'M} - \omega)} \right\}$  I-2-19

Como estamos interessados apenas em valores próximos de  $\omega_{M'M}$ , isto é, próximos da condição de transição, o primeiro termo torna-se desprezível em comparação com o segundo, então

$-\hbar a_{M'}(t) = \langle M' | \mathcal{H}'_1 | M \rangle \frac{e^{i(\omega_{M'M} - \omega)t}}{\omega_{M'M} - \omega}$   
 $= \langle M' | \mathcal{H}'_1 | M \rangle e^{i\frac{\Delta\omega_{M'M}t}{2}} \frac{e^{i\frac{\Delta\omega_{M'M}t}{2}} - e^{-i\frac{\Delta\omega_{M'M}t}{2}}}{2\frac{\Delta\omega_{M'M}}{2}}$  I-2-20

onde  $\Delta\omega_{M'M} = \frac{E_{M'} - E_M}{\hbar} - \omega = \omega_{M'M} - \omega$  I-2-21

$-\hbar a_{M'}(t) = \langle M' | \mathcal{H}'_1 | M \rangle e^{i\frac{\Delta\omega_{M'M}t}{2}} i \frac{\sin(\Delta\omega_{M'M}t/2)}{\Delta\omega_{M'M}/2}$  I-2-22

então, a probabilidade de acharmos o sistema no estado estacionário  $M'$  no instante  $t$ , se ele estava inicialmente no estado  $M$ , é dada por:

$$|a_{M'}(t)|^2 = \frac{|\langle M' | \mathcal{H}' | M \rangle|^2}{\hbar^2} \frac{\hbar^2 \sin^2\left(\frac{\Delta\omega_{M'M}t}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta\omega_{M'M}}{2}\right)^2}$$

$$= \frac{|\langle M' | \mathcal{H}' | M \rangle|^2}{\hbar^2} \xi(\Delta\omega_{M'M}, t) \quad \text{I-2-23}$$

com  $\xi(\Delta\omega_{M'M}, t) = 4 \sin^2[\Delta\omega_{M'M}t/2] / \Delta\omega_{M'M}^2$

$$= 4 \sin^2[(\omega_{M'M} - \omega)t/2] / (\omega_{M'M} - \omega)^2 \quad \text{I-2-24}$$

Portanto, a probabilidade tem vários máximos, correspondendo à diversas transições, a que ocorre em  $\Delta\omega_{M'M} = 0$  tem intensidade muito maior que as demais. Para valores de  $t$  muito grandes<sup>(14)</sup>, isto é, para  $t \gg \frac{2\pi}{\omega}$ , o máximo central torna-se muito estreito, de tal maneira que podemos aproximar a equação I-2-24 para:

$$\xi(\Delta\omega_{M'M}, t) = \frac{\pi t^2}{\pi} \frac{\sin^2(\Delta\omega_{M'M}t/2)}{(\Delta\omega_{M'M}t/2)^2} \rightarrow \pi t^2 \delta\left(\frac{\Delta\omega_{M'M}t}{2}\right) \quad \text{I-2-25}$$

como:  $\delta(\alpha x) = \frac{1}{\alpha} \delta(x) \quad \text{I-2-26}$

a equação I-2-25 é reescrita como:



$$\xi(\Delta\omega_{M'M}t) \longrightarrow 2\pi t \delta(\Delta\omega_{M'M}) \quad \text{I-2-27}$$

A probabilidade de transição por unidade de tempo é definida por:

$$W_{M'M} = \frac{|a_{M'}(t)|^2}{t} = 2\pi \frac{|\langle M' | \mathcal{H}_1 | M \rangle|^2}{\hbar^2} \delta(\Delta\omega_{M'M}) \quad \text{I-2-28}$$

$$\begin{aligned} \text{portanto } W_{M'M} &= \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle M' | \mathcal{H}_1 | M \rangle|^2 \delta\left(\frac{E_{M'} - E_M}{\hbar} - \omega\right) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle M' | \mathcal{H}_1 | M \rangle|^2 \delta(E_{M'} - E_M - \hbar\omega) \end{aligned} \quad \text{I-2-29}$$

A potência absorvida devido às transições entre os estados  $M'$  e  $M$ , se o sistema estava inicialmente no estado  $M$  <sup>(18)</sup>

$$\bar{P} = \hbar\omega W_{M'M} [\rho(E_{M'}) - \rho(E_M)] \quad \text{I-2-30}$$

$\rho(E_{M'})$  e  $\rho(E_M)$  aparecem por que os estados  $M'$  e  $M$  estão apenas fracionalmente ocupados.

Somando-se sobre todos os estados em que  $E_{M'} > E_M$

$$\text{obtemos } \bar{P} = \sum_{M'M} \hbar\omega \frac{2\pi}{\hbar} |\langle M' | \mathcal{H}_1 | M \rangle|^2 \delta(E_{M'} - E_M - \hbar\omega) [\rho(E_{M'}) - \rho(E_M)]$$

$$= \hbar\omega \frac{2\pi}{\hbar} H_1^2 g^2 \rho^2 \sum_{M'M} |\langle M' | J_x | M \rangle|^2 [\rho(E_{M'}) - \rho(E_M)] \delta(E_{M'} - E_M - \hbar\omega)$$

$$= \frac{\omega}{2} \chi''(\omega) (2H_1)^2 \quad \text{I-2-31}$$

onde  $\chi''$  é parte complexa da susceptibilidade magnética

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad \therefore$$

$$\chi''(\omega) = \pi g^2 \beta^2 \sum_{M'M} |\langle M' | J_x | M \rangle|^2 [\varphi(E_{M'}) - \varphi(E_M)] \delta[E_{M'} - E_M - \hbar\omega] \quad \text{I-2-32}$$

Na aproximação de altas temperaturas

$$kT \gg E_{M'} - E_M, E_{M'} \text{ e } E_M \quad (18) \quad \text{I-2-33}$$

Lembrando que  $M = \sum_i m_i$

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi \hbar \omega}{(2J+1)^N} \frac{g^2 \beta^2}{kT} \sum_{M'M} |\langle M' | J_x | M \rangle|^2 \delta(E_{M'} - E_M - \hbar\omega) \quad \text{I-2-34}$$

A forma de linha é então definida por

$$f(\omega) = \chi''(\omega) / \omega \quad \therefore \quad \text{I-2-35}$$

$$f(\omega) = \frac{\pi \hbar}{(2J+1)^N} \frac{g^2 \beta^2}{kT} \sum_{M'M} |\langle M' | J_x | M \rangle|^2 \delta(E_{M'} - E_M - \hbar\omega) \quad \text{I-2-36}$$

Calculando-se  $\langle \omega^2 \rangle$

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 f(\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) d\omega} \quad \text{I-2-37}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) d\omega = \frac{\pi \hbar}{(2J+1)^N} \frac{1}{kT} g^2 \beta^2 \sum_{M'M} |\langle M' | J_x | M \rangle|^2$$

$$= \frac{\pi}{(2J+1)^N} \frac{1}{kT} g^2 \beta^2 \sum_{M'M} \langle M' | J_x | M \rangle \langle M | J_x | M' \rangle$$

$$= \frac{\pi}{(2J+1)^N} \frac{1}{kT} g^2 \beta^2 \sum_{M'} \langle M' | J_x^2 | M' \rangle$$

$$= \frac{\pi}{(2J+1)^N} \frac{1}{kT} g^2 \beta^2 \text{tr}(J_x^2) \quad \text{I-2-38}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 f(\omega) d\omega = \frac{\pi \hbar}{\hbar^3 (2J+1)^N} \frac{g^2 \beta^2}{kT} \sum_{M'M} \int_{-\infty}^{+\infty} \hbar^2 \omega^2 |\langle M' | J_x | M \rangle|^2 \delta(E_{M'} - E_M - \hbar\omega) d(\hbar\omega)$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} \left[ \frac{\pi}{(2J+1)^N} \frac{g^2 \beta^2}{kT} \sum_{M'M} (E_{M'} - E_M)^2 |\langle M' | J_x | M \rangle|^2 \right]$$
I-2-39

mas  $\mathcal{H}_2 |M\rangle = E_M |M\rangle$ , então, podemos escrever a soma em I-2-39 como

$$-\sum_{M'M} \langle M' | (E_{M'} - E_M) J_x | M \rangle \langle M | (E_M - E_{M'}) J_x | M' \rangle$$
I-2-40

$$= -\sum_{M'M} \{ \langle M' | E_{M'} J_x | M \rangle - \langle M' | J_x E_M | M \rangle \} \{ \langle M | E_M J_x | M' \rangle - \langle M | J_x E_{M'} | M' \rangle \}$$

$$= -\sum_{M'M} \{ \langle M' | \mathcal{H}_2 J_x | M \rangle - \langle M' | J_x \mathcal{H}_2 | M \rangle \} \{ \langle M | \mathcal{H}_2 J_x | M' \rangle - \langle M | J_x \mathcal{H}_2 | M' \rangle \}$$

$$= -\sum_{M'M} \langle M' | [\mathcal{H}_2, J_x] | M \rangle \langle M | [\mathcal{H}_2, J_x] | M' \rangle$$
I-2-41

$$\text{onde } [\mathcal{H}_2, J_x] = \mathcal{H}_2 J_x - J_x \mathcal{H}_2$$
I-2-42

$$= -\text{tr} [\mathcal{H}_2, J_x]^2$$
I-2-43

portanto, cancelando-se os fatores comuns em I-2-38 e I-2-43, obtemos

$$\langle \omega^2 \rangle = - \frac{1}{\hbar^2} \frac{\text{tr} [\mathcal{H}_2, J_x]^2}{\text{tr} [J_x]^2}$$
I-2-44

Este é o valor médio de  $\omega^2$  para uma função centrada em zero, então

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle = \langle (\omega - \langle \omega \rangle)^2 \rangle = - \frac{1}{\hbar^2} \frac{\text{tr} [\mathcal{H}_2, J_x]^2}{\text{tr} [J_x]^2} - \omega_0^2$$
I-2-45

Esta expressão foi obtida supondo-se que temos  $N$  íons não interagentes e então a generalizamos para quando houver interações entre si.

$$\langle \omega^2 \rangle = - \frac{1}{\hbar^2} \frac{\text{tr} [\mathcal{H}_x J_x]^2}{\text{tr} J_x^2} \quad \text{I-2-46}$$

onde  $\mathcal{H}$  normalmente tem a seguinte forma:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{exc} + \mathcal{H}_{dip} + \mathcal{H}_{MO} \quad \text{I-2-47}$$

onde  $\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^N g\beta \vec{H} \cdot \vec{S}_i + \sum_{i=1}^N D S_{zi}^2$

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}_{exc} &= \sum_{i>j} \vec{A}_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j && \text{interação de exchange} \\ \mathcal{H}_{dip} &= \sum_{i>j} \frac{g^2 \beta^2}{r_{ij}^3} \left[ \vec{S}_i \vec{S}_j - 3 (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{S}_j) \frac{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{S}_i}{r_{ij}^3} \right] && \text{interação dipolar} \\ \mathcal{H}_{MO} &= 2g\beta H_1 \cos(\omega t) S_x && \text{interação com a microonda} \end{aligned} \right\} \quad \text{I-2-48}$$

A rigor deveríamos usar as funções de onda obtidas de  $(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{exc} + \mathcal{H}_{dip}) |M\rangle = E_M |M\rangle$

o que torna o problema demasiadamente complexo. Uma boa aproximação consiste em notarmos o seguinte: as interações de exchange e dipolar são fracas, isto é, os níveis de energia são dados essencialmente por  $\mathcal{H}_0$ , portanto, podemos considerar como perturbações, aos estados definidos por  $\mathcal{H}_0$ , as interações de exchange e dipolar e usarmos as funções de onda dadas por

$$\mathcal{H}_0 |M\rangle = E_M |M\rangle, \quad \text{onde } |M\rangle = |m_1\rangle |m_2\rangle \dots |m_N\rangle$$

Portanto, o momento de ordem  $2n$  é dado por

$$\langle \omega^{2n} \rangle = \frac{\text{tr} \left[ \frac{d^k}{dt^k} S_x \right]^2}{\text{tr} S_x^2}$$

pois  $\frac{d}{dt} S_x = [\mathcal{H}, S_x]$ ,  $\frac{d^k}{dt^k} S_x = [\mathcal{H}, [\mathcal{H}, [\mathcal{H}, \dots [\mathcal{H}, S_x] \dots]]]$

Para obtermos a função que descreve a forma da linha devemos calcular todos os momentos. Entretanto, experimentalmente o cálculo do segundo momento, que nos dá a largura da linha, é suficiente para vermos qual tipo de interação contribui para a largura de linha.

A hamiltoniana usada por Van Vleck<sup>(17)</sup> é dada por:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_j g\beta H_0 S_{zj} + \sum_{k>j} \tilde{A}_{jk} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k + \sum_{k>j} \frac{g^2 \beta^2}{r_{jk}^3} \left[ \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k - \frac{3(\vec{r}_{jk} \cdot \vec{S}_j)(\vec{r}_{jk} \cdot \vec{S}_k)}{r_{jk}^2} \right]$$

I-2-52

Tomando-se um sistema de eixos onde a componente z do spin é diagonal, definimos os cossenos diretores de  $\vec{r}_{jk}$  como sendo  $\alpha_{jk}$ ,  $\beta_{jk}$  e  $\gamma_{jk}$ , onde  $\gamma_{jk}$  é o cosseno entre  $\vec{r}_{jk}$  e o campo externo aplicado e reescrevemos a hamiltoniana da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_0 = g\beta H_0 \sum_{j=1}^N S_{zj} + \sum_{k>j} \tilde{A}_{jk} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k + \sum_{k>j} \frac{g^2 \beta^2}{r_{jk}^3} \left\{ \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k - 3\gamma_{jk}^2 S_{zj} S_{zk} - \frac{3}{4}(\alpha_{jk}^2 + \beta_{jk}^2) \times \right.$$

$$\left. (S_{j+} S_{k-} + S_{j-} S_{k+}) \right\} + \left[ \sum_{k>j} \frac{g^2 \beta^2}{r_{jk}^3} \left\{ -\frac{3}{4}(\alpha_{jk}^2 - \beta_{jk}^2) (S_{j+} S_{k+} + S_{j-} S_{k-}) + \frac{3}{2} i \alpha_{jk} \beta_{jk} (S_{j+} S_{k+} - S_{j-} S_{k-}) - \frac{3}{2} \gamma_{jk} (\alpha_{jk} - i\beta_{jk}) (S_{j+} S_{zk} + S_{zj} S_{k+}) - \frac{3}{2} \gamma_{jk} (\alpha_{jk} + i\beta_{jk}) (S_{j-} S_{zk} + S_{zj} S_{k-}) \right\} \right]$$

I-2-53

Portanto, se usarmos a hamiltoniana inicial ao calcularmos os momentos estaremos incorrendo em erro pois levaremos em conta todas as transições. Portanto, devemos considerar apenas os termos que acoplam os estados em que  $\Delta M = \pm 1$ , mesmo que as transições em  $\Delta M = 0, \pm 2 \dots$  tenham intensidade da ordem de  $\beta^2/H^2 r_0^6$  (14) onde  $r_0$  é a menor distância entre 2 dipolos.

Reescrevendo a hamiltoniana que envolve apenas as transições  $\Delta m = \pm 1$ , temos

$$\mathcal{H}_0 = g\beta H_0 \sum_{j=1}^N S_{zj} + \sum_{k>j} A_{jk} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k + \sum_{k>j} B_{jk} S_{zj} S_{zk}$$

I-2-54

$$\text{onde } A_{jk} = \tilde{A}_{jk} + \frac{g^2 \beta^2}{r_{jk}^3} \left[ \frac{3}{2} \gamma_{jk}^2 - \frac{1}{2} \right], \quad B_{jk} = -\frac{3g^2 \beta^2}{r_{jk}^3} \left[ \frac{3}{2} \gamma_{jk}^2 - \frac{1}{2} \right]$$

I-2-55

Cálculo do 2º momento para simetria cúbica, com a eq. I-2-44

$$\langle \omega^2 \rangle = - \frac{1}{\hbar^2} \frac{\text{tr} [\mathcal{H}_0, S_x]^2}{\text{tr} S_x^2}$$

com  $S_x = \sum_{j=1}^N S_{xj}$ ,  $S_y = \sum_{j=1}^N S_{yj}$  e  $S_z = \sum_{j=1}^N S_{zj}$  I-2-56

$$|M\rangle = |m_1\rangle |m_2\rangle \dots |m_N\rangle$$

$$[\mathcal{H}_0, S_x] = i g \beta H S_y + i \sum_{k>j} B_{jk} (S_{yj} S_{zk} + S_{yk} S_{zj})$$
 I-2-57

como podemos ver  $A_{jk} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k$  comuta com  $S_x$ , isto é,  $[\mathcal{H}_0, S_x]$  não depende da interação de exchange, portanto, esta não contribui para o 2º momento. Este resultado pode ser inferido notando que  $S_x$  causa rotações infinitesimais em torno do eixo x ao passo que o produto escalar é invariante sob tais rotações.

Como ainda devemos elevar ao quadrado  $[\mathcal{H}_0, S_x]$  e conveniente reescrever I-2-57 de uma forma mais compacta, então

$$[\mathcal{H}_0, S_x] = A + B + C$$
 I-2-58

portanto

$$[\mathcal{H}_0, S_x]^2 = A^2 + B^2 + C^2 + AB + AC + BC + BA + CA + CB$$
 I-2-59

então  $\text{tr} [\mathcal{H}_0, S_x]^2 = \text{tr} A^2 + \text{tr} B^2 + \text{tr} C^2 + 2 \text{tr} AB + 2 \text{tr} BC + 2 \text{tr} AC$  I-2-60

onde usamos a propriedade  $\text{tr} AB = \text{tr} BA$  I-2-61

Calcularemos como exemplo  $\text{tr} A^2$

$$\text{tr} A^2 = \sum_M \langle M | A^2 | M \rangle = \sum_{M M'} \langle M | A | M' \rangle \langle M' | A | M \rangle$$
 I-2-62

$$\text{mas } A = iG \sum_j S_{yj} \quad , \quad G = g\beta H$$

I-2-63

$$\begin{aligned} \text{tr} A^2 &= \sum_M \sum_{M'} -G^2 \langle M | \sum_i S_{yi} | M' \rangle \langle M' | \sum_j S_{yj} | M \rangle = \\ &= \left\{ \begin{array}{l} -G^2 \sum_{m_1=-s}^{+s} \sum_{m_1'=-s}^{+s} \delta_{m_1 m_1'} \sum_{m_2=-s}^{+s} \sum_{m_2'=-s}^{+s} \delta_{m_2 m_2'} \dots \sum_{m_i} \sum_{m_i'} \sum_i \langle m_i | S_{yi} | m_i' \rangle \sum_{m_j} \sum_{m_j'} \sum_j \langle m_j' | S_{yj} | m_j \rangle \\ \text{N-2 termos (i \neq j)} \\ -G^2 \sum_{m_1=-s}^{+s} \sum_{m_1'=-s}^{+s} \delta_{m_1 m_1'} \sum_{m_2=-s}^{+s} \sum_{m_2'=-s}^{+s} \delta_{m_2 m_2'} \dots \sum_{m_i} \sum_{m_i'} \langle m_i | S_{yi} | m_i' \rangle \langle m_i' | S_{yi} | m_i \rangle \\ \text{N-1 termos (i=j)} \end{array} \right\} \end{aligned}$$

I-2-64

Para os termos cruzados, isto é,  $i \neq j$  o resultado é nulo:

$$\text{Para } i=j \quad \text{tr} A^2 = -G^2 (2S+1)^{N-1} \sum_{m_i} \sum_{m_i'} \sum_i \langle m_i | S_{yi} | m_i' \rangle \langle m_i' | S_{yi} | m_i \rangle$$

I-2-65

$$\text{pois } \sum_{m=-s}^{+s} \sum_{m'=-s}^{+s} \delta_{m m'} = \sum_{m=-s}^{+s} 1 = (2S+1)$$

I-2-66

$$\text{mas } \langle m_i | S_{yi} | m_i' \rangle = \frac{1}{2i} \langle m_i | S_{+i} - S_{-i} | m_i' \rangle$$

$$= \frac{1}{2i} \sqrt{S(S+1) - m_i(m_i+1)} \delta_{m_i m_i'+1} - \frac{1}{2i} \sqrt{S(S+1) - m_i(m_i-1)} \delta_{m_i m_i'-1}$$

I-2-67

Substituindo em I-2-65 e lembrando que:

$$\sum_{m_i=-s}^{+s} S(S+1) - m_i(m_i+1) = \frac{2}{3} S(S+1)(2S+1)$$

I-2-68

obtemos

$$\text{tr} A^2 = -\frac{G^2}{3} N S(S+1)(2S+1)^N$$

I-2-69

$$\text{Analogamente } \text{tr}(B^2) = \text{tr}(C^2) = -\frac{1}{9} S^2(S+1)^2 (2S+1)^N \sum_{k>j} B_{jk}^2$$

I-2-70

$$\text{e } \text{tr}(AB) = \text{tr}(AC) = \text{tr}(BC) = 0$$

I-2-71

Portanto,

$$\text{tr}[\mathcal{H}_0, S_x]^2 = -\frac{G^2}{3} N S(S+1)(2S+1)^N - \frac{2}{9} S^2(S+1)^2(2S+1)^N \sum_{k>j} B_{jk}^2 \quad \text{I-2-72}$$

Como temos simetria cúbica e com a eq. I-2-69 obtemos

$$\text{tr} S_x^2 = \text{tr} S_y^2 = \text{tr} S_z^2 \quad \therefore \quad \text{I-2-73}$$

$$\text{tr} S_x^2 = \frac{1}{3} N S(S+1)(2S+1)^N \quad \text{I-2-74}$$

com as equações I-2-60, I-2-70 e I-2-74 resulta em

$$\hbar^2 \langle \omega^2 \rangle = -\frac{\text{tr}[\mathcal{H}_0, S_x]^2}{\text{tr} S_x^2} = G^2 + \frac{2}{3} \frac{S(S+1)}{N} \sum_{k>j} B_{jk}^2 \quad \text{I-2-75}$$

portanto desta equação devemos subtrair a parte correspondente ao centro da linha, que neste caso é dado por  $G^2$  (eq. I-2-45)

$$\hbar^2 \langle \Delta \omega^2 \rangle = \hbar^2 \langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{S(S+1)}{N} \sum_{k>j} B_{jk}^2 \quad \text{I-2-76}$$

supondo-se que todos os átomos estão igualmente situados obtemos

$$\hbar^2 \langle \Delta \omega^2 \rangle = \hbar^2 \langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle = \frac{1}{3} S(S+1) \sum_k \bar{B}_{jk}^2 \quad \text{I-2-77}$$

e o resultado obtido por Van Vleck após ter feito a soma sobre a rede é

$$\hbar^2 \langle \Delta \omega^2 \rangle = 36.8 \frac{\mu^4 B^4}{d^6} \left[ \frac{1}{3} S(S+1) \right] \left[ (\lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4) - 0.187 \right] \quad \text{I-2-78}$$

onde  $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$  são os cossenos diretores do campo externo aplicado em relação aos eixos cristalinos XYZ.

Este resultado é válido para o caso do campo cúbico por que todas as transições correspondentes a  $\Delta M = \pm 1$  coincidem em um mesmo ponto. No caso de uma simetria mais baixa as transições não ocorrem no mesmo ponto, como podemos ver na Figura abaixo, para o caso de  $S = 1$ , cujo campo tem uma componente axial, pois a hamiltoniana seleciona todas as transições correspondentes a  $\Delta M = \pm 1$ .



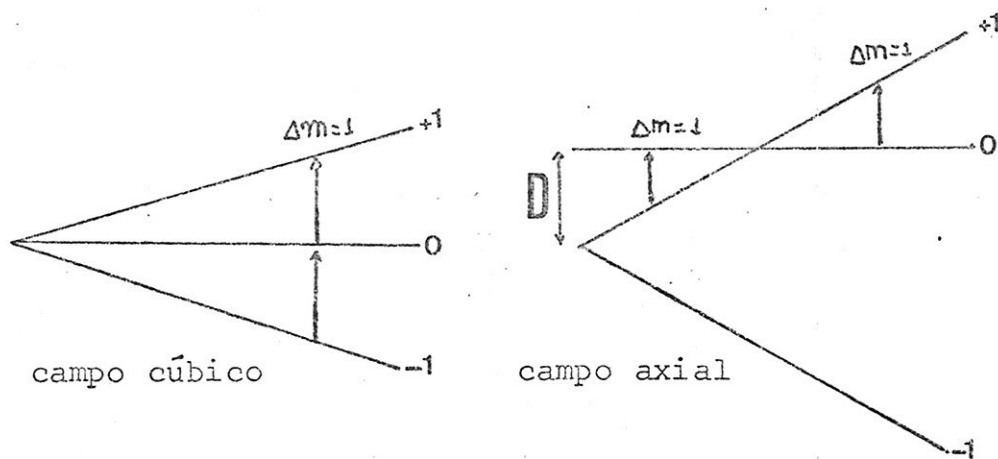


FIGURA I-2-1

Esta componente axial corresponde somarmos à hamiltoniana I-2-53 um termo do tipo  $\sum_j D S_{3j}^2$

Para vermos como este termo influencia no cálculo do 2º momento, tomemos a hamiltoniana sem interações

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N g\beta H S_{3j} + D S_{3j}^2 = D \sum_j (\xi S_{3j} + S_{3j}^2) \quad \text{I-2-79}$$

e calculando-se o segundo momento obtemos com as equações I-2-44, I-2-73 e I-2-74

$$\hbar^2 \langle \omega^2 \rangle = S(S+1) [D^2 (\xi+1)^2 + D^2 (\xi-1)^2] \quad \text{I-2-80}$$

Como podemos ver a aplicação direta deste modelo leva à uma mistura das linhas  $-1 \longleftrightarrow 0$  e  $0 \longleftrightarrow 1$ , portanto, o resultado é incorreto apesar de serem ambas transições em que  $\Delta M = \pm 1$ .

O cálculo não é correto por que a hamiltoniana seleciona as transições  $0 \longleftrightarrow 1$  e  $-1 \longleftrightarrow 0$ , isto é, em ambos os casos temos  $\Delta M = 1$ .

Portanto, devemos modificar o modelo de tal maneira que a hamiltoniana seleccione apenas uma das transições<sup>(3)</sup>. Isto foi feito tomando-se apenas as partes da hamiltoniana total, ( I-2-53 +  $\sum_j D S_{3j}^2$  ), que comutam com  $\sum_j D (\xi S_{3j} + S_{3j}^2)$ .

A hamiltoniana que seleciona apenas a transição

$0 \leftrightarrow 1$  ( ou  $-1 \leftrightarrow 0$  ) resultou em:

$$\hat{H} = D \left( \sum_j S_{zj} + S_{z0} \right) + \sum_{k>j} (A_{jk} + B_{jk}) S_{zj} S_{zk} + \sum_{k>j} A_{jk} (S_{xj} S_{xk} + S_{yj} S_{yk}) \quad \text{I-2-81}$$

onde  $A_{jk}$  e  $B_{jk}$  são os mesmos definidos anteriormente, sendo que o termo  $\sum_{h>j} A_{jk} (S_{xj} S_{xk} + S_{yj} S_{yk})$  foi projetado nos estados  $M = +1, 0, -1$ ;

$$S_{xj} S_{xk} + S_{yj} S_{yk} = \frac{1}{2} (S_{+j} S_{-k} + S_{-j} S_{+k}) = \frac{1}{2} (P_{0j} P_{-k} S_{+j} S_{-k} P_{-j} P_{0k} +$$

$$P_{+j} P_{0k} S_{+j} S_{-k} P_{0k} P_{+j} + P_{0j} P_{+k} S_{-j} S_{+k} P_{+j} P_{0k} + P_{-j} P_{0k} S_{-j} S_{+k} P_{0j} P_{-k}) \quad \text{I-2-82a}$$

$$\text{e } \hat{S}_x = \sum_{i=1}^N P_{0i} S_{xi} P_{+i} + P_{+i} S_{xi} P_{0i} = \sum_{i=1}^N S_{1i} + S_{2i} \quad \text{I-2-82b}$$

Como ilustração calcularemos  $\text{tr } \hat{S}_x^2$

$$\text{tr } \hat{S}_x^2 = \sum_M \sum_{M'} \langle M' | \hat{S}_x | M \rangle \langle M | \hat{S}_x | M' \rangle$$

$$= \sum_M \sum_{M'} \sum_i \sum_j \{ \langle M' | S_{1i} | M \rangle + \langle M' | S_{2i} | M \rangle \} \{ \langle M | S_{1j} | M' \rangle + \langle M | S_{2j} | M' \rangle \} \quad \text{I-2-83}$$

Cálculo de  $\langle M' | S_{1i} | M \rangle$

$$\text{com } \left. \begin{aligned} P_{+i} |M\rangle &= |m_1\rangle |m_2\rangle \dots \delta_{\alpha_i m_i} | \alpha_i \rangle \dots |m_N\rangle; \alpha = + \\ P_{0i} |M\rangle &= |m_1\rangle |m_2\rangle \dots \delta_{\beta_i m_i} | \beta_i \rangle \dots |m_N\rangle; \beta = 0 \end{aligned} \right\} \quad \text{I-2-84}$$

$$\begin{aligned} \langle M' | S_{1i} | M \rangle &= \langle M' | P_{0i} S_{zi} P_{+i} | M \rangle = \frac{1}{2} \{ \langle M' | P_{0i} S_{+i} P_{+i} | M \rangle + \langle M' | P_{0i} S_{-i} P_{+i} | M \rangle \} \\ &= \frac{\sqrt{S(S+1)}}{2} \delta_{m'_1 m_1} \delta_{m'_2 m_2} \dots \delta_{\alpha_i m'_i} \delta_{\beta_i m_i} \dots \delta_{m'_N m_N} \quad \text{I-2-85} \end{aligned}$$

da mesma maneira obtemos:  $\langle M' | S_{2i} | M \rangle$

$$\begin{aligned} \langle M' | S_{2i} | M \rangle &= \langle M' | P_{+i} S_{xi} P_{0i} | M \rangle = \frac{1}{2} \{ \langle M' | P_{+i} S_{+i} P_{0i} | M \rangle + \langle M' | P_{+i} S_{-i} P_{0i} | M \rangle \} \\ &= \frac{\sqrt{S(S+1)}}{2} \delta_{m'_1 m_1} \delta_{m'_2 m_2} \dots \delta_{\alpha_i m'_i} \delta_{\beta_i m_i} \dots \delta_{m'_N m_N} \quad \text{I-2-86} \end{aligned}$$

Para  $i = j$

$$\begin{aligned}
 \text{tr } \hat{S}_x^2 &= \sum_{M'} \sum_M \sum_i \frac{S(S+1)}{4} \left\{ \delta_{m'_1 m_1} \delta_{m'_2 m_2} \dots \left[ \delta_{p_i m'_i} \delta_{\alpha_i m_i} + \delta_{\alpha_i m'_i} \delta_{p_i m_i} \right] \dots \delta_{m'_N m_N} \right\} \\
 &\quad \times \left\{ \delta_{m'_1 m_1} \delta_{m'_2 m_2} \dots \left[ \delta_{p_i m_i} \delta_{\alpha_i m'_i} + \delta_{\alpha_i m_i} \delta_{p_i m'_i} \right] \dots \delta_{m'_N m_N} \right\} \\
 &= \frac{S(S+1)}{4} \sum_i \underbrace{\left\{ \sum_{m'_1, m_1 = -S}^{+S} \delta_{m'_1 m_1} \sum_{m'_2, m_2 = -S}^{+S} \delta_{m'_2 m_2} \dots \sum_{m_i, m'_i = -S}^{+S} \left[ \delta_{p_i m'_i} \delta_{\alpha_i m_i} + \delta_{p_i m_i} \delta_{\alpha_i m'_i} \right] \right\}}_{N-1 \text{ termos}} \\
 &= \frac{S(S+1)}{4} (2S+1)^{N-1} \sum_i \left\{ \sum_{m_i}^{=1} \delta_{\alpha_i m_i} \sum_{m'_i}^{=1} \delta_{p_i m'_i} + \sum_{m_i}^{=1} \delta_{p_i m_i} \sum_{m'_i}^{=1} \delta_{\alpha_i m'_i} \right\}
 \end{aligned}$$

I-2-87

após somarmos em  $m_i$  e  $m'_i$  em I-2-87 obtemos

$$\therefore \text{tr } \hat{S}_x^2 = \frac{S(S+1)}{2} \frac{(2S+1)^N}{(2S+1)} \sum_i 4 = \frac{S(S+1)}{2} \frac{(2S+1)^N}{(2S+1)} \cdot N$$

$$\text{tr } \hat{S}_x^2 = \frac{N}{2} (2S+1)^N \quad p/ \quad S=1$$

I-2-88

Para  $i \neq j$  devemos calcular produtos do tipo

$$\sum_{M' M} \sum_{i j} \langle M' | S_{ii} | M \rangle \langle M' | S_{jj} | M \rangle$$

I-2-89

$$\begin{aligned}
 &\sum_{M'} \sum_M \sum_i \sum_j \langle M' | S_{ii} | M \rangle \langle M' | S_{jj} | M \rangle = \\
 &= \sum_{M' M} \sum_{i j} \delta_{m'_1 m_1} \delta_{m'_2 m_2} \dots \delta_{m'_j m_j} \dots \delta_{\alpha_i m'_i} \delta_{p_i m_i} \dots \delta_{m'_N m_N} \times \\
 &\quad \delta_{m_i m'_i} \delta_{m_2 m'_2} \dots \delta_{\alpha_j m_j} \delta_{p_j m'_j} \dots \delta_{m_i m'_i} \dots \delta_{m_N m'_N} \\
 &= \sum_{i j} \sum_{m'_1, m_1} \delta_{m'_1 m_1} \sum_{m'_2, m_2} \delta_{m'_2 m_2} \dots \sum_{m'_j, m_j} \delta_{m'_j m_j} \delta_{\alpha_j m_j} \delta_{p_j m'_j} \dots \\
 &\quad \times \sum_{m_i, m'_i} \delta_{\alpha_i m'_i} \delta_{p_i m_i} \delta_{m_i m'_i} \dots
 \end{aligned}$$

I-2-90

somando-se em  $m_j$  (ou  $m_i$ )

$$\sum_{m_j} \left( \sum_{m_j} \delta_{m_j m_j} \delta_{\alpha_j m_j} \right) \delta_{\beta_j m_j} = \sum_{m_j} \delta_{\alpha_j m_j} \delta_{\beta_j m_j} = \delta_{\alpha_j \beta_j} = 0 \quad \left. \begin{array}{l} \beta=0 \\ \alpha=+1 \end{array} \right\} \text{I-2-91}$$

$$\therefore \rho / i \neq j \quad \text{tr } S_x^2 = 0$$

Selecionada a transição  $0 \leftrightarrow 1$  o cálculo resultou em:

$$\hbar^2 \langle \Delta \omega^2 \rangle = \sum ( \tilde{A}_{jk}^2 + 5 \sum \frac{g^4 \beta^4}{r_{jk}^6} \left[ \frac{3}{2} \gamma_{jk}^2 - \frac{1}{2} \right]^2 ) \quad \text{I-2-92}$$

que é o mesmo para a transição  $-1 \leftrightarrow 0$ .

Aplicado para o fluorsilicato de níquel hexahidratado, cuja estrutura é quase cúbica obtém-se com a eq. I-2-92

$$\hbar^2 \langle \Delta \omega^2 \rangle = 6 \tilde{A}^2 + 3.13 \frac{g^4 \beta^4}{d^6} \quad H \parallel z \quad \text{I-2-93}$$

$$\hbar^2 \langle \Delta \omega^2 \rangle = 6 \tilde{A}^2 + 6.50 \frac{g^4 \beta^4}{d^6} \quad H \perp z \quad \text{I-2-94}$$

portanto, no caso de um campo axial, o exchange (fraco) contribui diretamente para a largura de linha<sup>(3)</sup>.

Este resultado é interessante por que nos permite calcular o valor de exchange em primeira aproximação, medindo-se a largura da linha e conhecendo-se o parâmetro de rede.

Ishiguro calculou o valor do parâmetro de exchange do FSN, usando a largura de linha paralela medida por Kittel<sup>(20)</sup> à temperatura ambiente e achou um valor 50% acima do valor obtido à partir de calor específico.

Convém lembrar que a expressão para H perpendicular à z; equação I-2-94, só é válida se  $4g\beta H \gg D$ , para que possamos considerar os estados como puros e usar as funções de onda  $|+1\rangle$ ,  $|0\rangle$  e  $|-1\rangle$ .

K.W. Stevens<sup>(21)</sup> calculou o segundo momento sem fazer a aproximação  $4g\beta H \gg D$ , para os sais de Tutton, cujo campo cristalino tem uma pequena distorção rômbrica, porém o seu resultado sai na forma de equações transcendentais, de difícil aplicação.

### I.3. RELAXAÇÃO SPIN-REDE

Até o momento, consideramos apenas a contribuição à largura da linha devido à interação spin-spin que não depende da temperatura, no intervalo em que efetuamos as presentes medidas. A dependência da largura de linha com a temperatura é explicada pela relaxação spin-rede, que veremos sucintamente com base nas referências 1 e 2.

A relaxação spin-rede consiste na troca de energia entre o sistema de spin e o reservatório térmico. De uma maneira geral existem 2 processos:

a) Processo direto: envolve dois níveis de energia e consiste na criação de um fonon de energia  $h\nu$  igual à separação entre os dois níveis de energia.

b) Processo indireto: envolve três níveis de energia ( $E_1 < E_2 < E_3$ ) ou mais. Consiste na absorção de um fonon de energia  $h\nu_{23} = E_3 - E_2$  e na emissão de um segundo fonon de energia  $h\nu_{31} = E_3 - E_1$ . Este processo nos dá a transição indireta de um íon do estado 2 para o estado 1.

Estes processos têm comportamentos de acordo com a faixa de temperatura em que os observamos, e também de acordo com o íon, isto é, se é um íon de Kramers ou não, portanto apresentam diferentes dependências com a temperatura.

Para  $T \gg \theta_D$  o processo que domina é o indireto chamado de processo Raman, de segunda ordem, de dois fonons, que independe do íon e tem uma dependência simples com a temperatura. Este processo é o que nos interessa, pois para os sais hidratados  $\theta_D \sim 100K$ , e as nossas medidas foram efetuadas acima desta temperatura.

Como visto no capítulo I-2 a transição entre dois níveis de energia é induzida por um campo eletromagnético osci-

lante e a probabilidade de transição é dada por:

$$\omega_{21} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \langle 2 | \mathcal{H}'_1 | 1 \rangle f(\omega) \quad \text{I-3-1}$$

onde  $\langle 2 | \mathcal{H}'_1 | 1 \rangle$  é o elemento de matriz da hamiltoniana dependente do tempo  $\mathcal{H}'_1 = \mathcal{H}'_1 e^{i\omega t}$  e  $f(\omega)$  uma forma de linha.

Os processos de relaxação envolvem a emissão ou absorção de um quantum de energia pelo sistema spin-rede, então é necessário um mecanismo no qual as vibrações cristalinas produzam um campo eletromagnético oscilante sobre o íon paramagnético.

No modelo do campo cristalino as cargas (ou dipolos elétricos) estáticas produzem um campo cristalino que influencia indiretamente os níveis de spin através do acoplamento spin-órbita. Como estas cargas (ou diodos) vibram, acabam modulando este campo induzindo transições via acoplamento spin-órbita, ou seja ocorre uma interação órbita-rede.

Orbach expandiu o potencial elétrico cristalino em potências de deformação  $\epsilon$

$$V = V^{(0)} + \epsilon V^{(1)} + \epsilon^2 V^{(2)} + \dots \quad \text{I-3-2}$$

onde  $V^{(0)}$  corresponde ao termo estático e o segundo e terceiro termos representam o potencial elétrico adicional, gerados pela deformação em primeira e segunda ordem, respectivamente.

No processo Raman de segunda ordem são envolvidos 3 níveis de energia ( $E_1 < E_2 < E_3$ ), figura I-3-1.

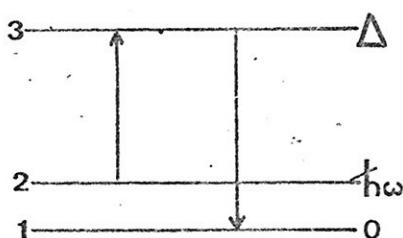


FIGURA I-3-1: Níveis de energias envolvidos no processo Raman de dois fonons.

Primeiramente, um fonon causa uma transição virtual do estado 2 para o 3 seguida de uma segunda transição virtual causada por um segundo fonon do estado 3 para o estado 1, tal que

$$h\nu_{13} - h\nu_{32} = h\nu \quad \text{I-3-3}$$

Estas transições são chamadas de virtual porque o nível 3 está acima da máxima frequência permitida aos fonons.

Para este caso a probabilidade de transição é dada por

$$w = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \frac{\epsilon_1 V_1^{(1)} \epsilon_2 V_2^{(2)}}{\Delta} \right|^2 f(\omega) \quad \text{I-3-4}$$

onde  $V_1^{(1)} = \langle 1 | V^{(1)} | 3 \rangle$  e  $V_2^{(1)} = \langle 2 | V^{(1)} | 3 \rangle$

O tempo de relaxação spin-rede para dois níveis é definido por:

$$T_1^{-1} = w_{21} + w_{12} \quad \text{I-3-5}$$

onde  $w_{21}$  é a probabilidade de transição do nível 2 para o 1 e  $w_{12}$  é a probabilidade no sentido inverso.



A largura de um nível de energia, está relacionada com o tempo médio em que o sistema fica nesse estado, através da relação de incerteza

$$\Delta E \tau \sim \hbar \quad \text{I-3-6}$$

com  $\tau = T_1$  e  $\Delta E = g\beta \Delta H$

obtemos 
$$\Delta H = \frac{\hbar}{g\beta} T_1^{-1} \quad \text{I-3-7}$$

portanto com  $\omega_{12} \approx \omega_{21} = \omega$  obtemos com as equações I-3-5 e I-3-7

$$\Delta H = \frac{\hbar}{g\beta} 2\omega \quad \text{I-3-8}$$

e com a equação I-3-4 obtemos

$$\Delta H = \frac{2\hbar}{g\beta} \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \frac{E_1 V^{(1)} E_2 V^{(2)}}{\Delta} \right|^2 f(\omega) \quad \text{I-3-9}$$

O produto  $\epsilon_1^2 \epsilon_2^2$  pode ser relacionado com as densidades de energia de fonons de frequências  $\omega_1$  e  $\omega_2$ , e integrando-se sobre todas as frequências de fonons com a restrição  $|\omega_1 - \omega_2| = \omega$  obtemos

$$\Delta H = \frac{\hbar}{g\beta} \frac{18\Delta^2}{4\pi^3 \rho^2 v^{10}} \int_0^{\frac{k\theta_D}{\hbar}} \frac{\omega^6 e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} d\omega \quad \text{I-3-10}$$

onde  $\rho$  = densidade do cristal,  $v$  = velocidade do som e  $\theta_D$  = temperatura de Debye.

A eq. I-3-10 pode ser reescrita como

$$\Delta H = \frac{\hbar}{g\beta} \frac{18\Delta^2}{4\pi^3\rho^2v^{10}} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \int_0^{x_M} \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{I-3-11}$$

para  $T \ll \theta_D \rightarrow x \gg 1$  a integral da eq. I-3-11 pode ser reescrita como

$$\int_0^{\infty} x^6 e^{-x} dx = 6! \quad \dots$$

$$\Delta H = \frac{\hbar}{g\beta} \frac{18\Delta^2 6!}{4\pi^3\rho^2v^{10}} \left(\frac{k}{\hbar}\right)^4 T^4 \quad \text{I-3-12}$$

para  $T \gg \theta_D \rightarrow x \ll 1$  a integral da eq. I-3-11 nos dá

$$\int_0^{x_M} x^4 dx = \frac{x_M^5}{5} = \frac{1}{5} \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^5 \quad \dots$$

$$\Delta H = \frac{\hbar}{g\beta} \frac{18\Delta^2}{20\pi^3\rho^2v^{10}} \left(\frac{k}{\hbar}\right)^4 \theta_D^5 T^2 \quad \text{I-3-13}$$

Portanto, para  $T \gg \theta_D$ , a contribuição à largura de linha devido à relaxação spin-rede é proporcional ao quadrado da temperatura.

Então a largura de linha total, isto é, dada pela interação spin-spin e pela relaxação spin-rede é dada por

$$\Delta H = a + bT^2 \quad \text{I-3-14}$$

onde "a" corresponde à interação spin-spin e "b" à relaxação spin-rede.

Os nossos dados experimentais foram ajustados por mínimos quadrados, com esta última equação para separar as duas contribuições.

I.4. FORMA DE LINHA

As formas de linha mais comumente usadas para ajustes de curvas de absorção são:

$$\text{Gaussiana } G = G_0 / e^{-\alpha x^2} \quad \text{I-4-1}$$

$$\text{onde } \alpha = \frac{1}{\Delta H^2} \quad \text{e} \quad x = H - H_0$$

$$\text{Lorentziana } L = L_0 / (1 + \alpha x^2) \quad \text{I-4-2}$$

A razão de conformação de uma forma de linha genérica  $F$  é dada por:

$$R = \frac{F''(H_0)}{F''(\bar{H})} \quad \text{I-4-3}$$

onde  $H_0$  é o centro da linha e  $\bar{H}$  corresponde aos pontos de inflexão da primeira derivada  $F'(H)$ . Para os casos da gaussiana e da lorentziana as respectivas razões são independentes de  $\Delta H$  da intensidade e do centro. Temos assim:

$$R = 2,24 \quad \text{para Gaussiana}$$

$$R = 4,0 \quad \text{para Lorentziana}$$

Nos sais hidratados observamos que as razões de conformação experimentais nos dão valores entre 2,24 e 4, portanto as linhas experimentais não são nem gaussiana e nem lorentziana, isto é, tem uma forma intermediária entre ambas, o que nos levou a propor uma nova forma de linha.

Esta função intermediária I foi escolhida baseada nos seguintes fatos:

Tomemos a função inversa da gaussiana  $F = F_0 e^{-\alpha x^2}$  e expandindo-se esta, em série de Taylor obtemos

$$F = F_0 \left( 1 + \alpha x^2 + \frac{\alpha^2 x^4}{2!} + \frac{\alpha^3 x^6}{3!} \dots \right) \quad \text{I-4-4}$$

Se tomarmos os infinitos termos da expansão temos que  $F^{-1}$  é uma gaussiana; se tomarmos apenas os dois primeiros termos obtemos que  $F^{-1}$  é uma lorentziana; portanto, se tomarmos um número  $n$  de termos, tal que  $2 < n < \infty$ , obteremos uma função intermediária entre a gaussiana e a lorentziana.

A nossa proposta para a nova forma de linha é admitir  $n = 3$  o que nos dá:

$$I(x) = \frac{I_0}{1 + \alpha x^2 + \beta x^4} \quad \text{I-4-5}$$

onde o parâmetro  $\beta$  agora é tratado como sendo independente de  $\alpha$ .

A seguir mostramos algumas propriedades desta função:

A transformada de Fourier, definida por

$$F_I(\xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\xi x} I(x) dx \quad \text{I-4-6}$$

tendo em vista que para  $\xi = 0$  temos a área sob a curva, necessária para a normalização de  $I(x)$ .

A integral

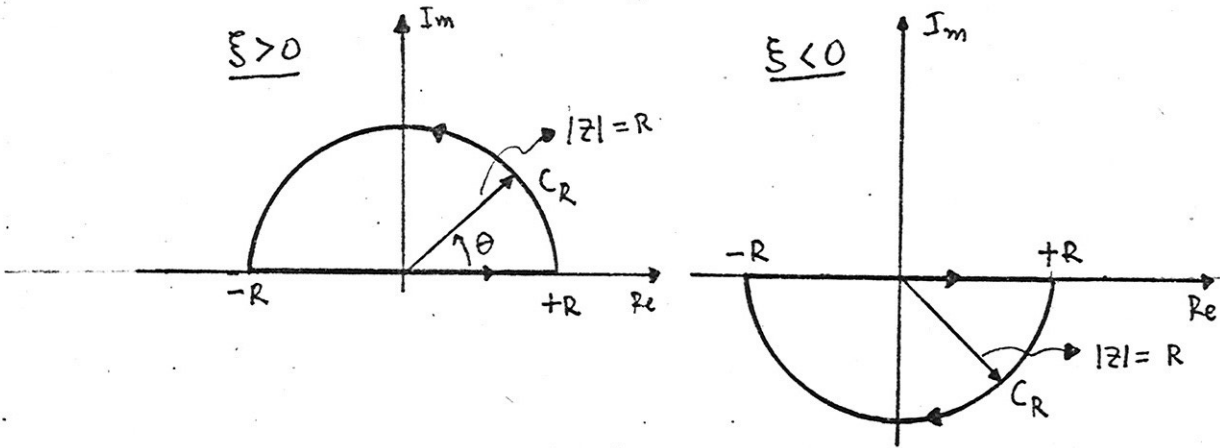
$$\frac{I_0}{\beta} \int_{-R}^{+R} \frac{e^{i\xi x} dx}{\frac{1}{\beta} + \frac{\alpha}{\beta} x^2 + x^4} \quad \text{I-4-7}$$

pode ser considerada como parte da integral complexa <sup>(22)</sup>

$$\oint_C \frac{e^{i\xi z}}{\frac{1}{\beta} + \frac{\alpha}{\beta} z^2 + z^4} dz$$

I-4-8

no contorno  $C$  da figura abaixo



pois para  $\xi > 0$  no contorno  $C_R$  onde  $|z| = R$  temos  
 $z = R(\cos\theta + i\sin\theta) = R e^{i\theta} \therefore$

temos

$$\frac{e^{i\xi z}}{\frac{1}{\beta} + \frac{\alpha}{\beta} z^2 + z^4} = \frac{e^{i\xi R \cos\theta} e^{-R\xi R \sin\theta}}{\frac{1}{\beta} + \frac{\alpha}{\beta} R^2 e^{2i\theta} + R^4 e^{i4\theta}}$$

I-4-9

no limite  $R \rightarrow \infty$  a equação I-4-9 tende a zero, portanto, a inte-

gral no contorno  $C_R$ ,  $\int_{C_R} e^{i\xi z} I(z) dz$ , também tende a zero.

O mesmo é verdadeiro para  $\xi < 0$  desde que o contorno  $C$  seja tomado no semi-plano inferior.

Como uma das propriedades da transformada de Fourier garante que, se uma função é real e par, a sua transformada também o será, então integraremos apenas no semi-plano superior. Então:

$$F_I(\xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\xi x} I(x) dx = \oint_C e^{i\xi z} I(z) dz = 2\pi i \sum_+ R_s \quad \text{I-4-10}$$

onde  $\sum_+ R_s$  = soma dos resíduos no semi-plano superior.

Os polos da função são dados pelas raízes da equação:

$$\frac{1}{\beta} + \frac{\alpha}{\beta} z^2 + z^4 = 0 \quad \text{I-4-11}$$

portanto:

$$z^2 = \frac{\alpha}{2\beta} \pm \sqrt{\alpha^2 - 4\beta} \quad \text{I-4-12}$$

então temos dois casos a considerar:

a)  $\alpha^2 < 4\beta$

b)  $\alpha^2 > 4\beta$

Caso a):  $\alpha^2 < 4\beta$

$$z^2 = \frac{-\alpha}{2\beta} \pm i \frac{\gamma}{2\beta} \quad \text{I-4-13}$$

onde

$$\gamma = \sqrt{4\beta - \alpha^2}$$

definindo-se:

$$\cos \phi = -\frac{\alpha}{2\beta^{1/2}}, \quad \text{sen } \phi = \frac{\gamma}{2\beta^{1/2}} \quad \text{I-4-14}$$

onde:  $\frac{\pi}{2} \leq \phi \leq \pi$

obtemos as 4 raízes da equação

$$\left. \begin{aligned} z_1 &= \beta^{-1/4} e^{i\phi/2} & z_3 &= -z_1 \\ z_2 &= -z_1^* & z_4 &= z_1^* \end{aligned} \right\} \quad \text{I-4-15}$$

Portanto, os polos no semi-plano superior são  $z_1$  e  $z_2$ .

Lembrando que o resíduo de um polo simples em  $z = a$

é dado por:

$$\text{Res } f(a) = \lim_{z \rightarrow a} (z-a) f(z) \quad \text{I-4-16}$$

e usando-se as equações 15-14-10 após uma certa manipulação algébrica obtemos:

$$F_I(\xi) = \pi I_0 \left\{ \exp \left[ -\frac{\sqrt{\alpha + 2\beta^{1/2}}}{2\beta^{1/2}} |\xi| \right] \right\} \times$$

$$\left\{ \frac{\cos \left[ \frac{\sqrt{2\beta^{1/2} - \alpha}}{2\beta^{1/2}} \xi \right]}{\sqrt{\alpha + 2\beta^{1/2}}} + \frac{\sin \left[ \frac{\sqrt{\alpha + 2\beta^{1/2}}}{2\beta^{1/2}} |\xi| \right]}{\sqrt{2\beta^{1/2} - \alpha}} \right\} \quad \text{I-4-17}$$

para  $4\beta > \alpha^2$  e a área é dada por  $F(0)$

$$A = F(0) = \frac{\pi I_0}{\sqrt{\alpha + 2\beta^{1/2}}} \quad \text{I-4-18}$$

para  $4\beta > \alpha^2$ .

Caso b):  $4\beta < \alpha^2$  :

Repetindo-se o procedimento anterior os polos são dados por

$$\left. \begin{aligned} z_1 &= i \sqrt{\frac{\alpha}{2\beta} + \frac{\gamma}{2\beta}} & z_3 &= z_1^* \\ z_2 &= i \sqrt{\frac{\alpha}{2\beta} - \frac{\gamma}{2\beta}} & z_4 &= z_2^* \end{aligned} \right\} \quad \text{I-4-19}$$

onde  $\gamma = \sqrt{\alpha^2 - 4\beta}$

e com o auxílio das equações 16 e 10 e após manipulá-las algebricamente, obtemos

$$F_I(\xi) = \frac{I_0 \pi}{\gamma} \left\{ \frac{\exp\left[-|\xi| \sqrt{\frac{\alpha - \gamma}{2\beta}}\right]}{\sqrt{\frac{\alpha - \gamma}{2\beta}}} - \frac{\exp\left[-|\xi| \sqrt{\frac{\alpha + \gamma}{2\beta}}\right]}{\sqrt{\frac{\alpha + \gamma}{2\beta}}}\right\} \quad \text{I-4-20}$$

$$\text{e } A = F_I(0) = \frac{I_0 \pi \sqrt{2}}{\sqrt{\alpha + \gamma} + \sqrt{\alpha - \gamma}} \quad \text{para } 4\beta < \alpha^2 \quad \text{I-4-21}$$

Como  $\alpha$  e  $\beta$  devem ser positivos para terem significado físico, neste caso devemos obter as propriedades da lorentziana quando  $\beta \rightarrow 0$ .

Fazendo-se o limite nas equações I-4-20 e I-4-21 obtemos respectivamente:

$$F_I(\xi) = \frac{I_0 \pi}{\sqrt{\alpha}} e^{-|\xi|/\sqrt{\alpha}} \quad \text{I-4-22}$$

$$A = F_I(0) = \frac{I_0 \pi}{\sqrt{\alpha}} \quad \text{I-4-23}$$

que são respectivamente a transformada de Fourier e a área de uma lorentziana<sup>(22)</sup>.

A meia largura é dada por:

$$\Delta H_{1/2} = -\frac{\alpha}{2\beta} + \sqrt{\left(\frac{\alpha}{2\beta}\right)^2 + \frac{1}{\beta}} \quad \text{I-4-24}$$

e a largura de derivada máxima por:



$$\Delta H_{MS} = \sqrt{y_+}$$

I-4-25

onde  $y_+$  é a raiz positiva da equação cúbica

$$10\beta^2 y^3 + 9\alpha\beta y^2 - (6\beta - 3\alpha^2)y - \alpha = 0$$

I-4-26

Calculando-se a razão de conformação obtemos:

$$R^{-1} = \left| \frac{1 + 6\delta\bar{\xi}}{[1 + \bar{\xi} + \delta\bar{\xi}^2]} - \frac{4\bar{\xi} [1 + 2\delta\bar{\xi}]^2}{[1 + \bar{\xi} + \delta\bar{\xi}^2]^3} \right|$$

I-4-27

onde  $\bar{\xi}$  é a raiz positiva da equação

$$5\delta^3 \bar{\xi}^4 + 6\delta^2 \bar{\xi}^3 + (4\delta - 10\delta^2) \bar{\xi}^2 + (1 - 8\delta) \bar{\xi} + \delta - 1 = 0$$

I-4-28

e  $\delta = \beta/\alpha^2$ , portanto, a conformação é uma função do parâmetro  $\delta$ , isto é, não é independente da largura da linha.

Na figura I-4-1 temos  $R$  em função de  $\delta$ , os valores de  $R$  variam de 4 (lorentziana) para  $\delta = 0$ , à zero para  $\delta \rightarrow \infty$ . Para  $\delta = 0,67$  nós obtemos  $R = 2,24$ , isto é, o mesmo valor para uma função gaussiana por mera coincidência.

Calculamos também o segundo momento desta função para o caso  $\alpha^2 > 4\beta$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 I(x) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} I(x) dx}$$

I-4-29

lembrando que o denominador de I-4-29 é dado pela eq. I-4-21 e

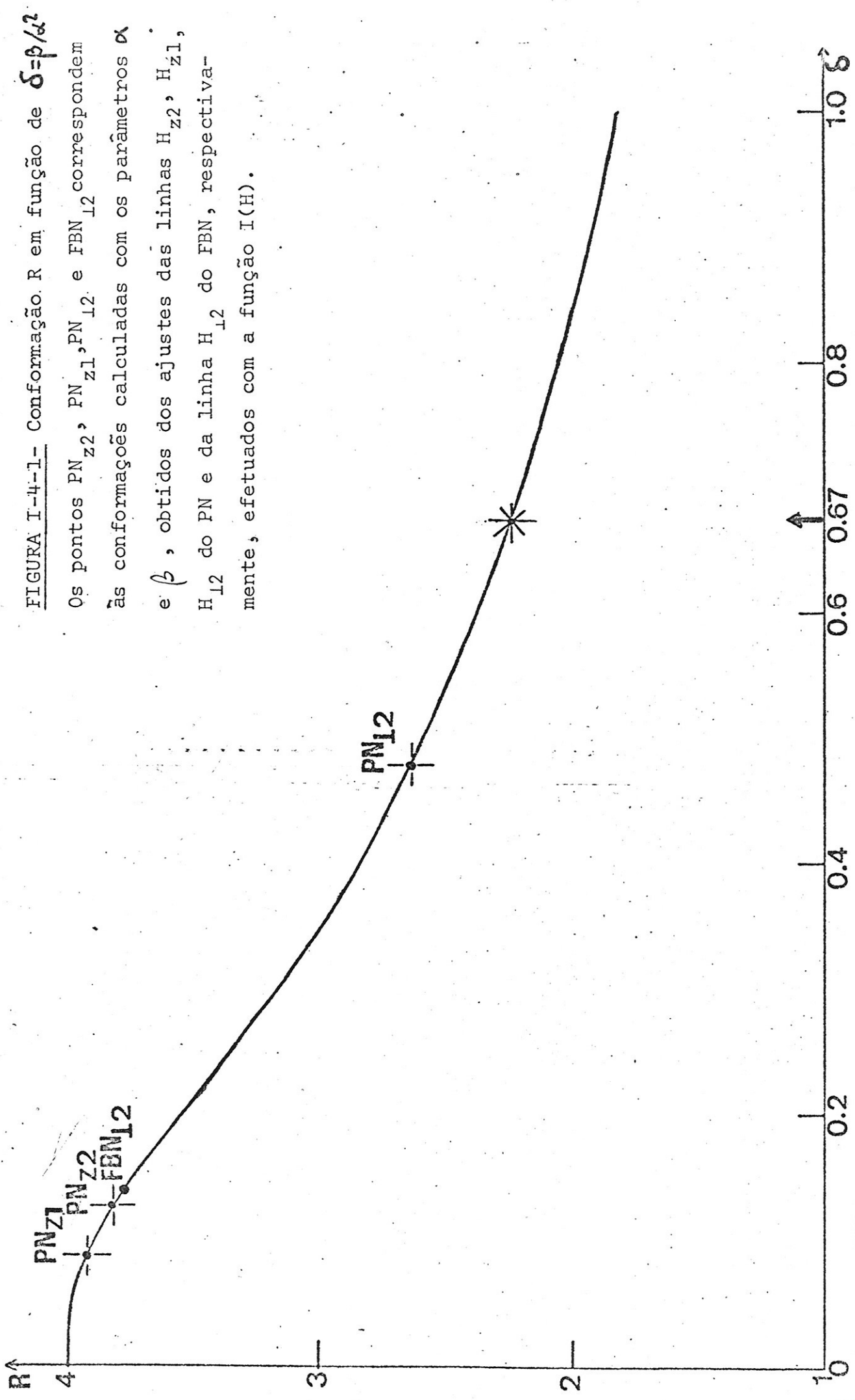


FIGURA I-4-1-1- Conformação R em função de  $\delta = \rho/a^2$ .  
 Os pontos  $PN_{z2}$ ,  $PN_{z1}$ ,  $PN_{12}$  e  $FBN_{12}$  correspondem às conformações calculadas com os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , obtidos dos ajustes das linhas  $H_{z2}$ ,  $H_{z1}$ ,  $H_{12}$  do PN e da linha  $H_{12}$  do FBN, respectivamente, efetuados com a função  $I(H)$ .

usando-se novamente o método descrito anteriormente obtemos:

$$\langle x^2 \rangle = \beta^{-1/2}$$

I-4-30

No limite em que  $\beta \rightarrow 0$ , temos, como é de se esperar, segundo momento da lorentziana, isto é,  $\langle x^2 \rangle = \infty$ .

Devido à técnica de modulação do campo magnético, o sinal de saída não é proporcional à parte complexa da susceptibilidade magnética  $\chi''$  e sim à sua derivada em relação ao campo magnético; portanto, o que registramos é o sinal proporcional à  $\frac{d\chi''}{dH}$ .

Então os ajustes dos pontos experimentais foram feitos com as derivadas das 3 funções (gaussiana, lorentziana e  $I(x)$ ), anteriormente descritas, minimizando-se

$$\sigma = \sum_i (F_{exp}^i - F_{teor}^i)^2$$

I-4-31

em relação aos seus respectivos parâmetros, onde

$F_{exp}^i$  = pontos experimentais

$$F_{teor} = \frac{d}{dH} \left\{ \begin{array}{l} I_0 e^{-\alpha(H-H_0)^2} \\ \frac{I_0}{1 + \alpha(H-H_0)^2} \\ \frac{I_0}{1 + \alpha(H-H_0)^2 + \beta(H-H_0)^4} \end{array} \right\} + aH + b \quad \text{I-4-32}$$

onde a reta  $aH + b$  é necessária para levarmos em conta o fato de que a linha base tem uma leve dependência com o campo magnético.

Esta função foi testada usando-se a linha perpendicular do FBN à temperatura ambiente e as duas linhas paralelas do

PN que são bem resolvidas, também à temperatura ambiente. Os testes estão apresentados no fim do capítulo III-1 e no início do capítulo III-2 respectivamente.

## II - ASPECTOS EXPERIMENTAIS

### II.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de PN, FBN e FSN, foram obtidas a partir da reação do carbonato de níquel com os ácidos perclórico, fluorbórico e fluorsilícico, respectivamente. As soluções ácidas resultantes das reações acima foram filtradas e as cristalizações ocorreram por evaporação lenta em banhos mantidos a temperaturas constantes de 35°C.

O PN e o FBN são isomorfos e crescem ao longo da direção  $[0,0,1]$  em forma de agulha. O FSN cresce na direção  $[1,1,1]$ . Em ambos os casos, as direções coincidem com os respectivos eixos do campo cristalino.

### II.2. CARACTERÍSTICAS DOS EQUIPAMENTOS

As medidas de RPE do PN e do FBN foram realizadas com equipamentos Varian e Micro Now, que operam na banda  $x(9,1\text{GHz})$  com controle de temperatura através de fluxo de gás  $\text{N}_2$  resfriado. Estes equipamentos estão descritos nas referências 23, 24 e 25.

Para o FSN usamos equipamento JEOL(JES-PE-3X), figura II-2-1, que também opera na banda  $x(9,4\text{GHz})$  com as seguintes características gerais<sup>(26)</sup>:

Campo magnético: valor máximo de 13500G, homogeneidade de  $10^{-6}/10\text{mm}\phi$ , placas polares de 300mm de diâmetro e distanciadas de 60mm.

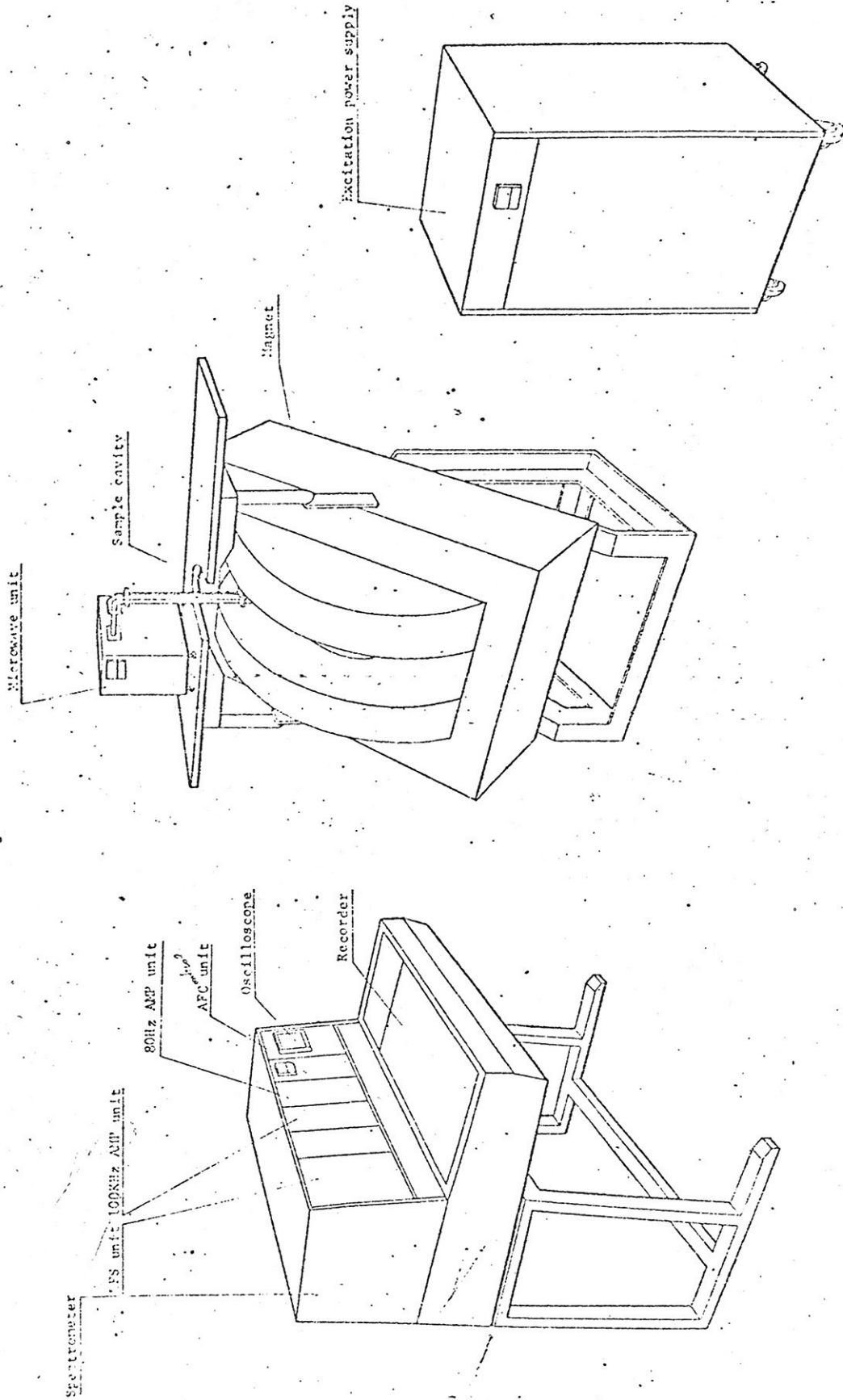


FIGURA II-2-1- Desenho esquemático do equipamento Jeol

(JES-PE-3X) utilizado nas medidas de RPE, do FSN.

modulação: frequência de  $100\text{KHz}$  (também disponível  $80\text{Hz}$ ) e amplitude máxima de  $20\text{G}$ .

microonda: gerada por klystron, potência máxima de  $200\text{mW}$  no centro da cavidade e podendo ser atenuada de  $30\text{db}$  ou mais e detecção por reflexão (diodo).

sensibilidade:  $5 \times 10^{-11}$  spins/Gauss.

Variação de temperatura com nitrogênio evaporado de um reservatório de  $\text{N}_2$  líquido fechado, figura II-2-2, e temperatura controlada eletronicamente. A temperatura da amostra foi medida com um termopar sobre a mesma.

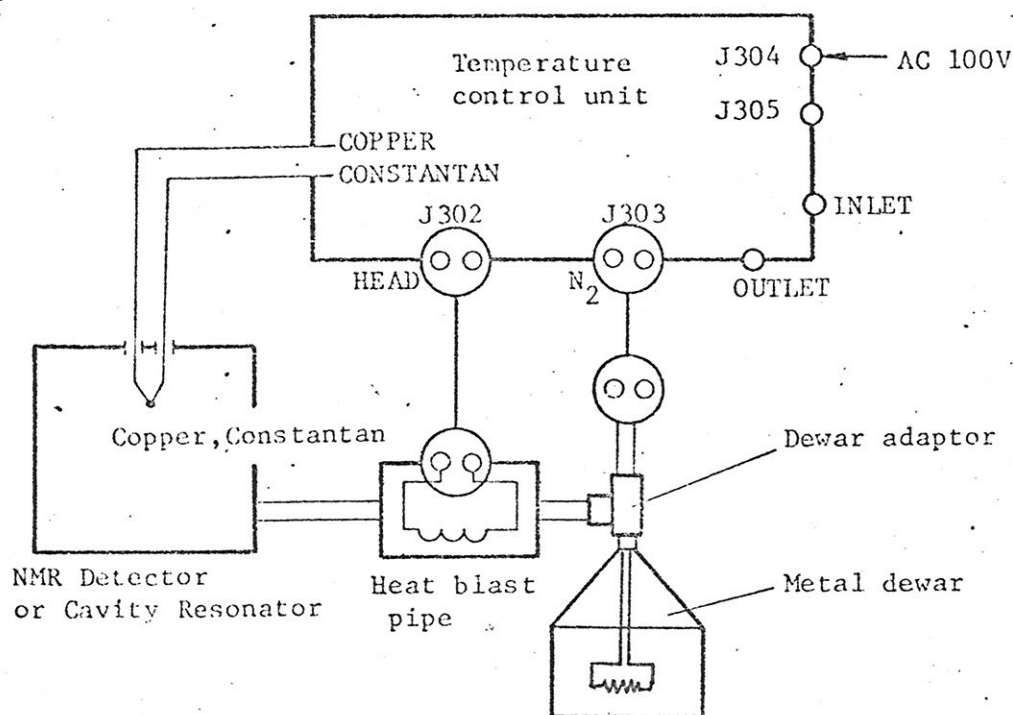


FIGURA II-2-2 - Detalhes da unidade de controle de temperatura do equipamento JEOL (JES-PE-3X).

CAPÍTULO III - ANÁLISE DE DADOS

III-1. Fluorborato de Níquel Hexahidratado - FBN

Os parâmetros do campo cristalino obtidos por W.Sano <sup>(8)</sup> mostram que  $D$  é negativo, portanto, quando  $H$  está aplicado ao longo do eixo  $z$ , as duas linhas de absorção que aparecem são devido às transições que dependem do módulo de  $D$ . A linha que ocorre à campo mais alto ( $H_{z2}$ ) é sempre devido à transição  $0 \longleftrightarrow +1$ , e a que ocorre à campo mais baixo é devido à transição  $0 \longleftrightarrow +1$  se  $|D| > hv$ , ou  $0 \longleftrightarrow -1$  se  $|D| < hv$ .

No caso em que  $H$  está aplicado perpendicularmente ao eixo  $z$  para  $|D| > hv$  existe apenas a transição  $0 \longleftrightarrow 1$ , que chamamos de  $H_{12}$ . Para  $|D| < hv$  aparece uma segunda linha devido à transição  $-1 \longleftrightarrow 0$ , que chamamos  $H_{11}$ .

Como a passagem de  $|D| > hv$  para  $|D| < hv$  ocorre dentro do intervalo de temperatura de 100 a 300K no qual efetuamos medidas, as linhas  $H_{z1}$  e  $H_{11}$  não se prestam para uma boa medida de largura de linha, pois as mesmas estarão misturadas às linhas em que  $\Delta m = \pm 2$ , que são energeticamente permitidas para  $|D| < hv$ . Portanto as análises serão efetuadas usando-se as linhas  $H_{z2}$  e  $H_{12}$ .

Na Figura III-1-1 apresentamos a variação, com a temperatura, da largura de linha  $\Delta H_{z2}$  e  $\Delta H_{12}$  do FBN <sup>(4)</sup>. Um ajuste da função  $\Delta H = a + bT^2$  nos deu

$$a_{z2} = 655 \text{ G} \quad b_{z2} = 3,7 \times 10^{-3} \text{ G/K}^2$$

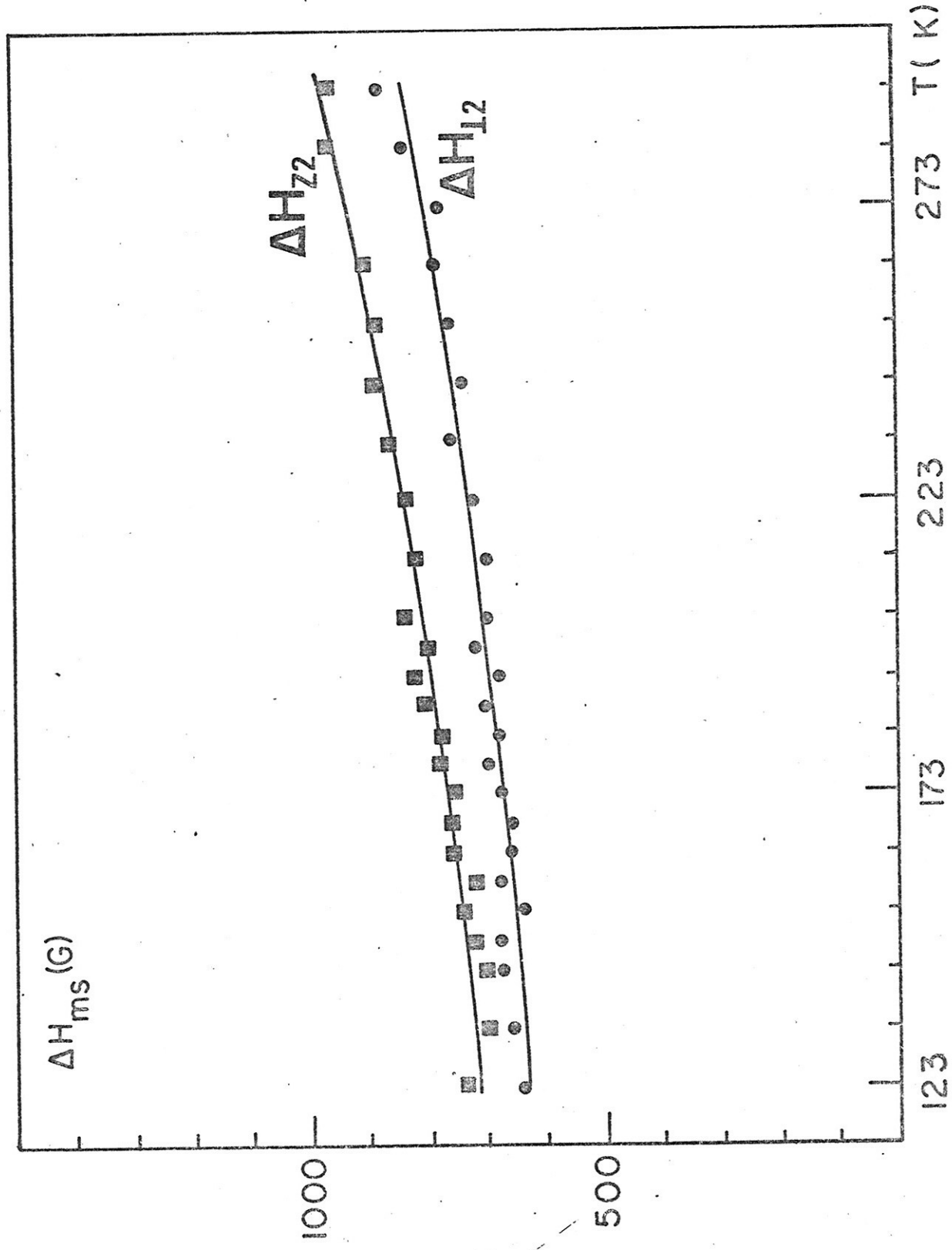
$$a_{12} = 588 \text{ G} \quad b_{12} = 2,9 \times 10^{-3} \text{ G/K}^2$$

Portanto, existe uma grande contribuição da relaxação spin-rede à largura de linha, que à temperatura ambiente é de 33% da largura de linha total.





FIGURA III-1-1-Variacão das larguras de linha, das linhas  $H_{z2}$  e  $H_{12}$ , do FBN com a temperatura. As curvas contínuas correspondem aos ajustes efetuados com a eq. I-3-14.



Como vimos no Capítulo II, o termo b corresponde à contribuição da relaxação spin-rede pelo processo Raman de dois fonons, e o termo a corresponde à contribuição da interação spin-spin.

A interação spin-spin pelo cálculo de Ishiguro é dada por:

$$g^2 \beta^2 OH^2 = \sum_k \tilde{A}_{ik}^2 + \sum_k \frac{5}{4} \frac{g^4 \beta^4}{r_{ik}^6} [3\gamma_{ik}^2 - 1]^2$$

onde, usamos o fato do campo de absorção ser linear com  $h\nu$ .

O primeiro termo não depende do campo aplicado, e usando-se os valores de exchange isotrópica, obtidos por W. Sano<sup>(8)</sup>:

$$\tilde{A}_1 = -0,0205 \pm 0,0004 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{A}_2 = -0,0154 \pm 0,0004 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{A}_3 = -0,0112 \pm 0,0004 \text{ cm}^{-1}$$

onde  $\tilde{A}_1$  corresponde à interação entre os dois primeiros vizinhos, que estão separados de  $c$ ,  $\tilde{A}_2$  entre os 2 segundos vizinhos separados de  $a$  e  $\tilde{A}_3$  entre os 8 terceiros vizinhos separados pela distância  $\sqrt{\frac{a^2 + b^2 + c^2}{2}}$ , (vide Figura III-1-2) obtemos:

$$\sum_k \tilde{A}_{ik}^2 = 2\tilde{A}_1^2 + 2\tilde{A}_2^2 + 8\tilde{A}_3^2 = 2,318 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$$

Os valores de  $\tilde{A}_1$ ,  $\tilde{A}_2$  e  $\tilde{A}_3$  foram obtidos no  $\text{Ni:Zn BF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , mas como dependem apenas das distâncias de cada par e como as diferenças entre os parâmetros de rede do  $\text{Ni:FBZ}$  e do  $\text{FBN}$  são pequenas admitimos os mesmos valores de exchange para  $\text{FBN}$ .

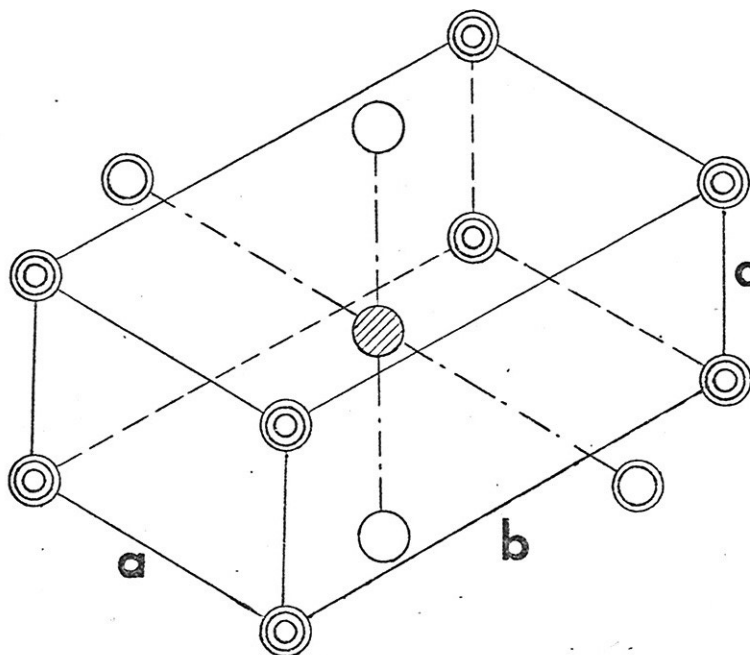


FIGURA III-1-2-Detalhe da estrutura do FBN, mostrando os níqueis vizinhos:

- - dois primeiros vizinhos, distanciados de  $c$ .
- ⊙ - dois segundos vizinhos, distanciados de  $a$ .
- ⊗ - oito terceiros vizinhos, distanciados de  $\frac{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}{2}$ .

O segundo termo depende da direção do campo aplicado, e para fazermos a soma sobre a rede, usaremos do fato de o produto escalar ser invariante numa mudança de base que :

$$\eta_{ik} = \frac{\vec{r}_{ik} \cdot \vec{H}}{r_{ik} H}$$

reescrevendo-se

$$\vec{r}_{ik} = r_{ik} (\mu_{ik}, \nu_{ik}, \xi_{ik})$$

onde  $\mu_{ik}$ ,  $\nu_{ik}$  e  $\xi_{ik}$  são os cossenos diretores de  $\vec{r}_{ik}$  relativos aos eixos a, b e c do cristal.

Para H paralelo a c temos:

$$\vec{H} = H(0, 0, 1)$$

$$\vec{r}_{ik} = r_{ik} (\mu_{ik}, \nu_{ik}, \xi_{ik})$$

portanto :  $\eta_{ik} = \xi_{ik}$

então:

$$\frac{5}{4} \sum_k \frac{g^4 \beta^4}{r_{ik}^6} [3\eta_{ik}^2 - 1]^2 = \frac{5}{4} \sum_k \frac{g^4 \beta^4}{r_{ik}^6} (3\xi_{ik}^2 - 1)^2$$

fazendo-se as somas parciais sobre a rede obtivemos:

$$\sum_k \frac{\xi_{ik}^4}{r_{ik}^6} = 0,2126 \times 10^{-3} (\text{Å}^{-6})$$

$$\sum_k \frac{\xi_{ik}^2}{r_{ik}^6} = 0,4122 \times 10^{-3} (\text{Å}^{-6})$$

$$\sum_k \frac{1}{r_{ik}^6} = 0,1147 \times 10^{-2} (\text{Å}^{-6})$$

com  $a = 7,66 \text{ Å}$      $b = 13,27 \text{ Å}$      $c = 5,16 \text{ Å}$

portanto:

$$\frac{5}{4} \sum_k \frac{g^4 \beta^4}{r_{ik}^6} [3\eta_{ik}^2 - 1]^2 = 3,718 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2}$$

onde

utilizamos  $g_{11} = 2,28 \pm 0,03$

Somando-se a contribuição da interação dipolar com a de exchange temos:

$$g^2 \beta^2 \Delta H_{32}^2 = 6,036 \times 10^3 \text{ cm}^2$$

que corresponde a uma largura de linha de 730 G.

Comparando-se o valor calculado com o valor experimental (655G) o desvio é apenas de 11%, o que mostra a consistência dos nossos resultados.

Para a linha perpendicular temos:

$$\vec{H} = H(1, 0, 0), \quad \vec{r}_{ik} = r_{ik} (\mu_{ik}, \nu_{ik}, \xi_{ik})$$

portanto:  $M_{ik} = \mu_{ik}$  e

$$\sum_k \frac{\mu_{ik}^4}{r_{ik}^6} = 0,4216 \times 10^{-3} (\text{Å}^{-6})$$

$$\sum_k \frac{\mu_{ik}^2}{r_{ik}^6} = 0,6217 \times 10^{-3} (\text{Å}^{-6})$$

$$\sum_k \frac{1}{r_{ik}^6} = 0,1147 \times 10^{-3} (\text{Å}^{-6})$$

portanto a contribuição dipolar é de  $7,67 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2}$ , a qual somada a de exchange nos dá  $9,988 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2}$

Logo  $g^2 \beta^2 \Delta H_{12}^2 = 9,988 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2}$  correspondendo a uma largura de linha de 939 G; que comparada ao valor experimental de 588G mostra um desvio de 60%.

Este desvio se dá, porque admitimos que  $4g\beta H \gg$

$\gg D$  o que não é satisfeita, na região de temperatura medida.

Portanto os nossos resultados indicam que o modo de Ishiguro et al explica perfeitamente a largura de linha do FBN.

Como dito no capítulo I-4 apresentaremos agora os testes efetuados com as 3 formas de linha usando-se a linha perpendicular do FBN.

À temperatura ambiente o FBN tem apenas uma linha perpendicular ( $H_{12}$ ) uma vez que  $D > hv$ . Esta linha foi então respectivamente ajustada com as três funções, de acordo com o método descrito no capítulo I-4. Os parâmetros resultantes dos ajustes estão na tabela III-1-1, juntamente com os respectivos valores experimentais.

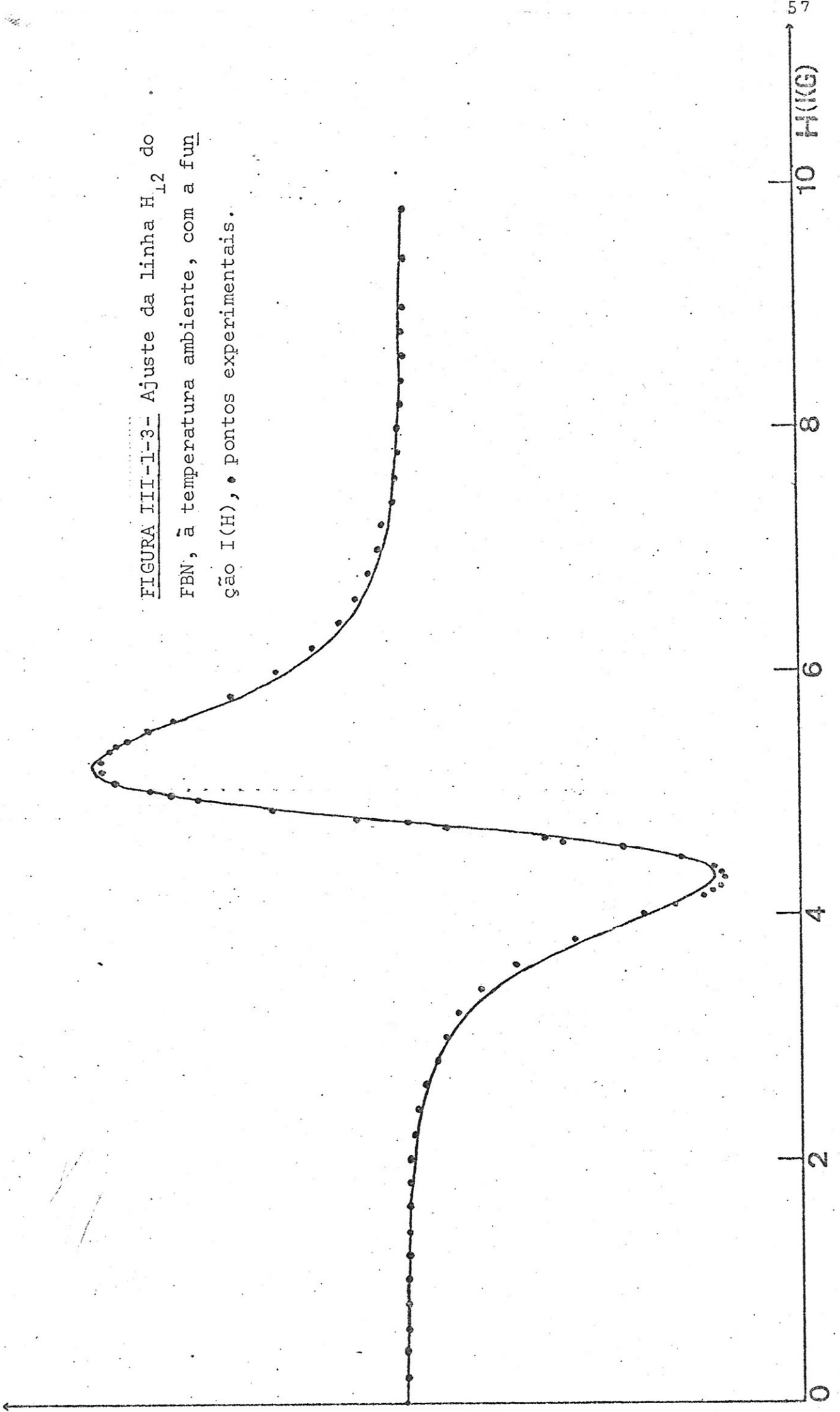
TABELA III-1-1.

	$H_0$ (KG)	$I_0$	$\alpha$ (KG <sup>-2</sup> )	$\beta$ (KG <sup>-4</sup> )	$\Delta H_{1/2} / \Delta H_{ms}$	$\sigma = \sqrt{\sum_i (F_i^t - F_i^{ex})^2}$
gaussiana	4,78	2,93	1,64	-	1,18	9,08
lorenztiana	4,77	2,66	1,70	-	1,74	1,41
I(H)	4,77	3,44	1,77	0,448	1,54	0,933
Exper.	4,76±0,05	3,5±0,2			1,52±0,06	

Analisando-se os dados da tabela III-1-1 vemos que a função que nos dá melhor resultado é I(H), isto é, a que apresenta menor  $\sigma$  e cujos parâmetros tem menor desvio porcentual quando comparados com os respectivos valores experimentais.

Na figura III-1-3 temos a curva experimental da linha  $H_{12}$  com o respectivo ajuste I(H) ..

FIGURA III-1-3- Ajuste da linha  $H_{12}$  do FBN, à temperatura ambiente, com a função  $I(H)$ , • pontos experimentais.



### III.2. PERCLORATO DE NÍQUEL

Inicialmente daremos os testes de forma de linha, usando-se as linhas paralelas e em seguida a aplicação para a linha perpendicular do PN.

O PN tem à temperatura ambiente  $|D| > h\nu$ , portanto com o campo aplicado paralelamente ao eixo  $z$  ocorrem duas transições (vide figura I-2) em  $H_{z1}$  e  $H_{z2}$  respectivamente. Logo para ajustarmos os pontos experimentais nesta direção é necessário somarmos duas funções  $\frac{dF_1}{dH}$  e  $\frac{dF_2}{dH}$  correspondentes à  $H_{z1}$  e  $H_{z2}$  respectivamente.

Os parâmetros obtidos com o ajuste de  $I(H)$  estão na tabela III-2-1, juntamente com os respectivos valores experimentais.

TABELA III-2-1

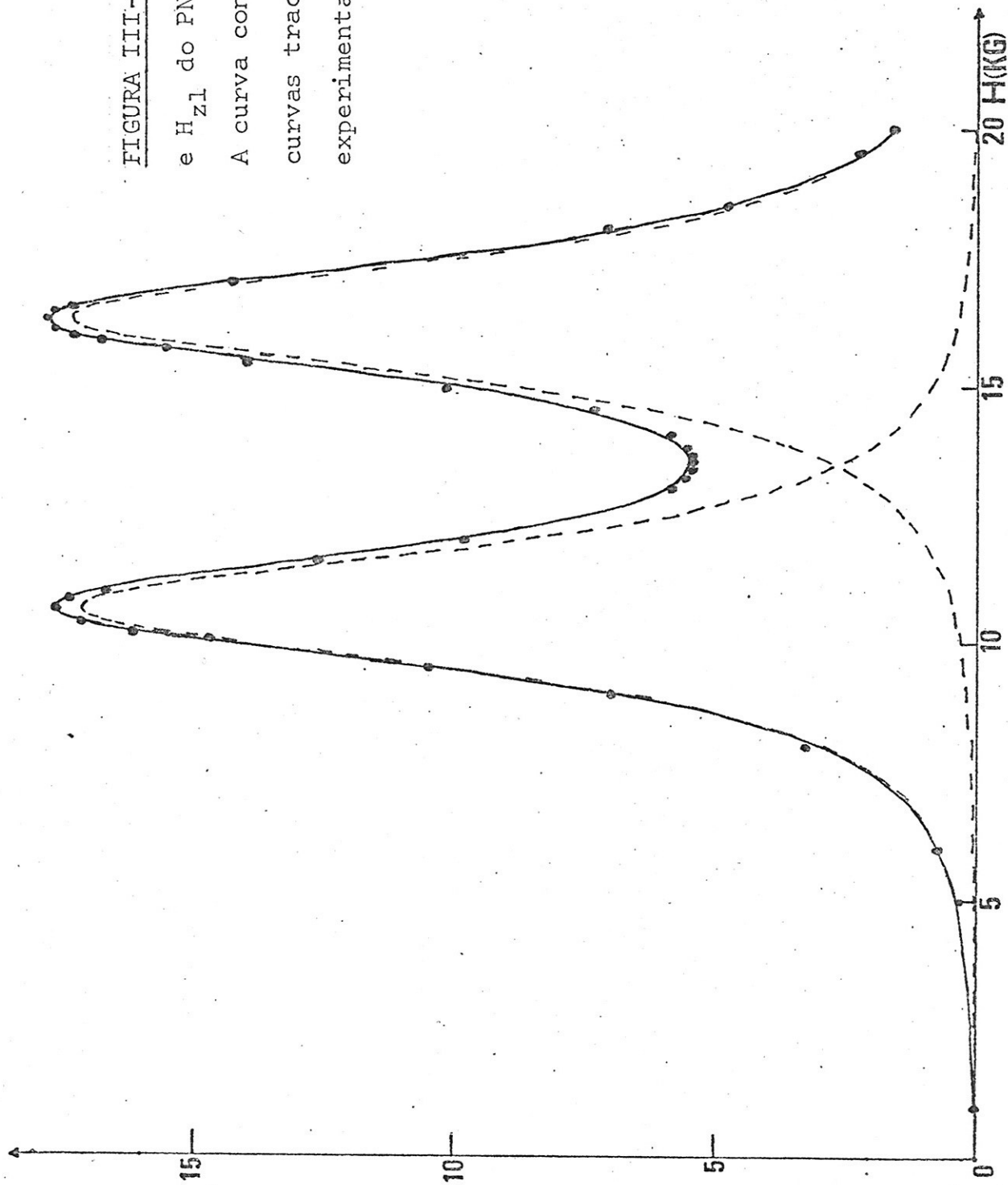
		$H_0$ (KG)	$I_0$	$\alpha$ (KG <sup>-2</sup> )	$\beta$ (KG <sup>-4</sup> )	$\Delta H_{1/2} / \Delta H_{MS}$	$\sigma$
I(H)	$H_{z2}$	16,3	4,35	0,480	0,0205	1,60	0,2500
	$H_{z1}$	10,64	4,3	0,472	0,0285	1,55	
exp.	$H_{z2}$	$16,3 \pm 0,1$	4,4			$1,5 \pm 0,1$	
	$H_{z1}$	$10,6 \pm 0,1$	4,4			$1,5 \pm 0,1$	

Usando-se uma variante do algoritmo de Simpson<sup>(27)</sup>, que nos permite variarmos o limite superior de uma integral numérica, integramos a curva experimental, que resultou nos pontos da figura III-2-1, onde também colocamos a curva  $I_1(H) + I_2(H)$  calculada com os parâmetros da tabela III-2-1.

Como podemos observar os pontos experimentais são



FIGURA III-2-1-Ajuste das linhas  $H_{z2}$  e  $H_{z1}$  do PN, à temperatura ambiente. A curva contínua é a soma das duas curvas tracejadas e  $\bullet$  são os pontos experimentais.



bem descritos pelo ajuste efetuado com a forma de linha por nós proposta em todo o intervalo de campo magnético.

Duas características importantes do PN foram por nós observadas <sup>(23)</sup>, porém não explicadas na ocasião. Foram:

a) Largura de linha extremamente grande, sendo da ordem de 1800 G para as linhas paralelas ( $H_{z1}$  e  $H_{z2}$ ) e de 3600 G para a curva perpendicular, valores estes bem acima de outros sais hidratados de níquel <sup>(4,24,28,29)</sup>.

b) Com o campo externo aplicado perpendicularmente ao eixo z o espectro obtido é demasiadamente assimétrico.

Analisando-se os níveis de energia para  $\vec{H} // z$  da figura I-2 vemos que a única transição possível é a que ocorre em  $H_{12}$ , pois  $|D| > h\nu$  para  $T > 100$  k, entretanto a assimetria de curva descrita em b só pode ser explicada se levarmos em conta mais de uma transição, isto é, trata-se da superposição de duas linhas.

Como a função  $I(H)$  descreve muito bem as linhas experimentais, fizemos o ajuste do espectro perpendicular usando-se duas linhas, uma em  $H_{12}$  e outra em 3 posições distintas; sem nos preocuparmos com a transição que dá origem à esta segunda linha, estas posições foram:

1)  $H_{12}$ , isto é, a linha simétrica de  $H_{12}$  que ocorre em campo negativo.

2) Deixamos por conta do ajuste a localização desta linha.

3) A linha ocorre à campo nulo.

Feito os respectivos ajustes (1,2,3) verificamos que, o terceiro caso é o melhor que satisfaz, cujo valor de  $\sigma$  (0,44) é da mesma ordem de grandeza dos obtidos para FBN ( $\sigma = 0,933$ ) e do caso da curva paralela do PN ( $\sigma = 0,25$ ), isto é, todos os valores são menores que 1.

Os parâmetros resultantes do ajuste estão na tabela III-2-2.

TABELA III-2-2

	linha na origem ( $I_0$ )	linha em $H_{12}$ ( $I_2$ )
$I_0$	12,4	11,0
$\alpha(KG^{-2})$	$98,0 \times 10^{-4}$	$14,4 \times 10^{-2}$
$\beta(KG^{-4})$	$43,0 \times 10^{-5}$	$99,6 \times 10^{-4}$
$H_0(KG)$	0	6,83
$\Delta H(KG)$	5,4	3,42

e na figura III-2-2 temos a integral numérica da curva experimental, juntamente com  $I_0(H)$ ,  $I_2(H)$  e com a soma  $I = I_0 + I_2$ .

Convém notar que na bibliografia por nós consultada não encontramos nenhuma referência à caso semelhante.

Como dito anteriormente a única linha permitida, energeticamente, é a que ocorre em  $H_{12}$ , entretanto os níveis de energia da figura I-2 são calculados baseados em um modelo o qual nos dá apenas os níveis, isto é, não nos dá as suas respectivas incertezas.

A transição à campo nulo pode portanto ser energeticamente permitida se as incertezas nos níveis de energia forem suficientemente grandes, se estas incertezas são grandes, elas acarretam linhas muito largas, o que é consistente com as larguras não usuais descritas em a.

Como vimos em I-2 e I-3 as incertezas são dadas pelas interações de exchange, dipolar e relaxação spin-rede.

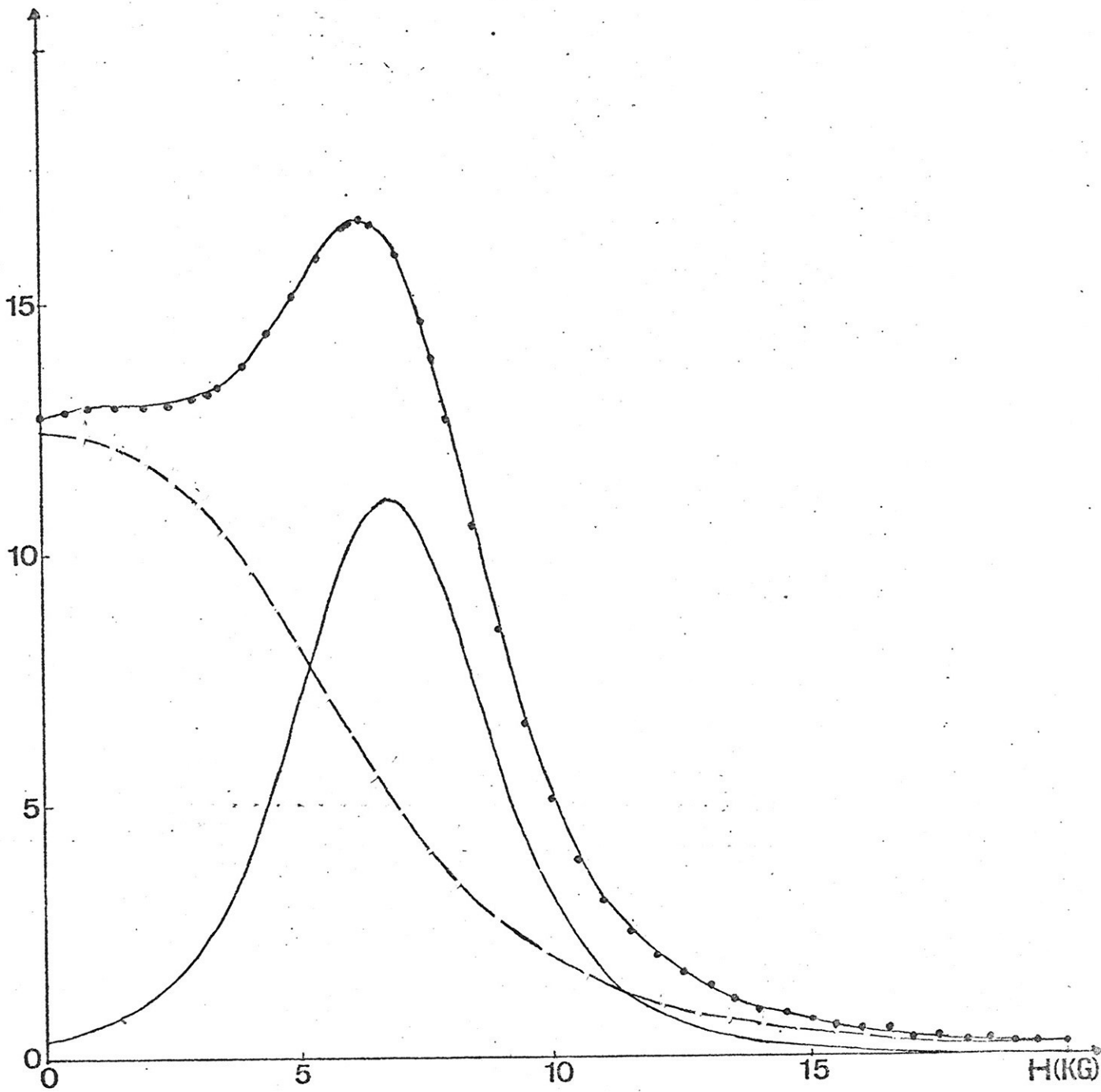


FIGURA III-2-2- Ajuste da curva perpendicular do PN, à temperatura ambiente, mostrando a linha na origem (linha tracejada) e a linha  $H_{12}$  (linha contínua) e a soma de ambas, reproduzindo os pontos experimentais . .

As linhas localizadas em  $H_{z1}$  e  $H_{z2}$  tem larguras iguais e não dependem da temperatura até  $N_2$  líquido, com valor médio de 1770 G, indicando portanto que a contribuição da relaxação spin-rede é muito pequena, portanto desprezível no presente caso.

Infelizmente não existem medidas dos parâmetros de exchange do PN, para calcularmos diretamente a largura de linha da mesma maneira que foi feita com o FBN. Entretanto estes dois sais são isomorfos, e com os respectivos parâmetros da rede bem próximos é bem provável que o PN tenha também três valores de exchange  $\tilde{A}_1$ ,  $\tilde{A}_2$  e  $\tilde{A}_3$ . Como temos apenas uma largura de linha é impossível determinarmos os três valores.

Como os parâmetros de rede do PN e do FBN são respectivamente quase iguais é razoável supor-se que  $\tilde{A}_1$ ,  $\tilde{A}_2$  e  $\tilde{A}_3$  mantenham a mesma relação que os valores obtidos para o FBN, isto é,

$$\tilde{A}_1 = 1,803 \tilde{A}_3 \quad \text{e} \quad \tilde{A}_2 = 1,375 \tilde{A}_3 \quad ; \quad \text{e}$$

que a contribuição dipolar seja a mesma calculada anteriormente, cujo valor é  $3,718 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2}$ , portanto:

$$g_{\parallel}^2 \beta^2 \Delta H_{z2}^2 = \sum_k \tilde{A}_{ik}^2 + 3,718 \times 10^{-3}$$

com  $g_{\parallel} = 2,28$   $\Delta H_{z2} = 1.770 \text{ G}$  obtemos:

$$\sum_k \tilde{A}_{ik}^2 = 2 \tilde{A}_1^2 + 2 \tilde{A}_2^2 + 8 \tilde{A}_3^2 = 18,28 \tilde{A}_3^2 = 32,58 \times 10^{-3}$$

portanto  $\tilde{A}_1 \sim 0,075 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{A}_2 \sim 0,057 \text{ cm}^{-1}$  e  $\tilde{A}_3 \sim 0,042 \text{ cm}^{-1}$ , devemos notar que estes valores de  $\tilde{A}_1$ ,  $\tilde{A}_2$  e  $\tilde{A}_3$  são da mesma ordem de grandeza obtidos em sais hexahidratados e são apenas qua-

tro vezes maiores que os valores do FBN; (se atribuirmos toda contribuição de exchange apenas aos dois primeiros vizinhos achamos  $\tilde{A}_1 = 0,13 \text{ cm}^{-1}$ ).

Com estes valores ( $\tilde{A}_1$ ,  $\tilde{A}_2$  e  $\tilde{A}_3$ ) calculamos a largura da linha  $H_{12}$ , da mesma maneira feita com o FBN, e achamos 1830G, que comparado com o valor experimental de 3420G, achamos um desvio de -46%, desvio este da mesma ordem de grandeza do desvio observado no FBN(38%). Estes desvios são justificados pelo fato da condição  $4g\beta H \gg D$  não ser plenamente satisfeita.

### III.3.1 Fluorsilicato de Níquel Hexahidratado

#### a) Propriedades conhecidas do FSN

A primeira experiência de RPE no FSN foi efetuada por Holden, Kittel e Yager<sup>(20)</sup> (1949), à temperatura ambiente, e obtiveram para os parâmetros da hamiltoniana de spin,  $g_{\parallel} = 2,30$ ,  $g_{\perp} = 2,29$  e  $D = 0,52 \text{ cm}^{-1}$  e simetria trigonal para o campo cristalino.

Em 1951 Ishiguro et al<sup>(3)</sup> propuseram um modelo para explicar a largura da linha do FSN em termos das interações dipolar e de exchange, e as contribuições destas ao calor específico à temperatura do hélio líquido. Com os dados de Holden et al<sup>(20)</sup> e sem descontar destes a contribuição dada pela relaxação spin-rede à largura de linha, obtiveram o valor do parâmetro de exchange  $\tilde{A} = 0,041 \text{ cm}^{-1}$ . Com os dados de calor específico de Benzie et al<sup>(12)</sup> obtiveram  $\tilde{A} = 0,0247 \text{ cm}^{-1}$  e concluíram que este valor é o mais provável que o anterior, pelo fato de desconhecerem efeitos extras que alarguem a linha.

Também em 1949 Penrose e Stevens<sup>(30)</sup> obtiveram os seguintes valores, para os parâmetros da hamiltoniana de spin em função da temperatura:

T(k)	195	90	60	20	14
$g_{\parallel} = g_{\perp}$	2,29	2,26	-	2,29	-
$D(\text{cm}^{-1})$	0,32	0,17	0,14	0,12	0,12

Walsh<sup>(31)</sup> (1959) mediu o parâmetro  $D$  em função da pressão aplicada ao cristal, obtendo um comportamento linear de  $D$  com  $P$ , tendo descoberto uma mudança no sinal de  $D$  em  $P \sim 6 \times 10^{-3} \text{ (kg/cm}^2\text{)}$ .

Para explicar o comportamento linear de  $D$  com a temperatura, propôs um modelo, no qual expande  $D$  em termos dos

modos normais de vibração do octaedro  $N_i(6H_2O)^{2+}$  que resultou em

$$D = D_0(1+\alpha T) \quad \text{à pressão constante,}$$

onde  $D_0$  corresponde ao split na ausência de todas as vibrações, isto é,  $D_0$  é o split previsto por um modelo estatístico dependente da geometria, e  $\alpha$  depende das vibrações e também da geometria.

Sugere também que o octaedro de água, sendo regular a componente trigonal do campo cristalino seria devido inteiramente aos grupos  $(SiF_6)^{2-}$ , que são os vizinhos seguintes às águas.

Svare e Seidel<sup>(11)</sup> estudando o deslocamento das linhas de absorção e a respectiva largura de linha, à temperatura do hélio líquido, atribuídas à interação de exchange com os seis primeiros vizinhos acharam  $\tilde{A} = -0,0196 \text{ cm}^{-1}$ .

Ohtsubo<sup>(13)</sup> (1965) com medidas de susceptibilidade magnética verificou que o FSN é ferromagnético e a constante de Weiss  $\theta = 0,15K$ .

Al'tshuler et al<sup>(9)</sup> através de formação de pares de  $Ni^{2+}$ , devido à interação de exchange, diluídos no fluorsilicato de zinco, obtiveram  $\tilde{A}_1 = -0,025 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{A}_2 = -0,014 \text{ cm}^{-1}$  e  $\tilde{A}_3 \approx -0,008 \text{ cm}^{-1}$  correspondentes à pares com espaçamento de  $d_1 = 6,26 \text{ \AA}$ ,  $d_2 = 1,33d_1$  e  $d_3 = 1,48d_1$  respectivamente.

Em 1973 Shrivastava<sup>(32)</sup> propôs um modelo em que levou em conta o fenômeno de split dos estados por interação electron-fonon achando uma lei de variação de  $D$  com a temperatura dada por

$$\delta D = \frac{1}{2} k_D \theta_D^4 + k_D T^4 \int_0^{\theta_D/T} x^3 (e^x - 1)^{-1} dx$$



Este modelo quando aplicado aos dados de Penrose et al<sup>(30)</sup> resulta em uma temperatura de Debye não realística de 300k.

Por um bom tempo sete fluorsilicatos foram supostos ser isomorfos ao cloro-estanoato de níquel hexahidratado. Porém em 1973 Ray et al<sup>(7)</sup> por estudos de RX à temperatura ambiente, demonstraram que apenas os fluorsilicatos de níquel, zinco e cobalto são de fato isomorfos, com a característica de existir uma desordem nas posições dos F, estes dispoñdo de duas posições não relatadas por qualquer elemento de simetria, e com diferentes fatores de ocupação.

Variações bruscas da largura de linha de NMR foram observadas por Svein et al<sup>(33)</sup> (1974), no FSN, à  $T_c = 150K$  para a linha de fluor e  $T_c = 375 K$ , correspondente à reorientação dos complexos  $(SiF_6)^{2-}$  e  $(Ni_6H_{12}O)^{2+}$  respectivamente. A reorientação do complexo  $(SiF_6)^{2-}$  sendo facilitada pela desordem nas duas posições dos F.

Galkin et al<sup>(10)</sup> (1976) repetiram o tipo de experiência realizada por Al'tschuler et al<sup>(9)</sup> na região do hélio líquido, porém com a amostra submetida à pressão hidrostática. Estimamos os valores de  $\tilde{A}_1$ ,  $\tilde{A}_2$  e  $\tilde{A}_3$  à partir do gráfico de  $\tilde{A} \times P$  em duas pressões distintas:

$$a) p = 0 \quad \tilde{A}_1 = -0,032 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{A}_2 = +0,013 \text{ cm}^{-1} \quad \text{e} \quad \tilde{A}_3 = -0,011 \text{ cm}^{-1}$$

b)  $p = 2 \text{ Kbar}$ , nesta pressão o fluorsilicato de zinco tem o mesmo parâmetro de rede de FSN,  $\tilde{A}_1 = -0,038 \text{ cm}^{-1}$  e  $\tilde{A}_2 = +0,015 \text{ cm}^{-1}$  e  $\tilde{A}_3 = -0,013 \text{ cm}^{-1}$ .

Em 1979 Rubins et al<sup>(29)</sup> efetuaram medidas de RPE no intervalo 4,2 - 298 K, sem entretanto utilizarem uma cavidade ressonante, isto é, mediram em um guia de ondas. Estas medidas que são as mais detalhadas da época nos mostram um comportamento de D com a temperatura um pouco diferente do obtido por Penrose et al e que o modelo de Shrivastava<sup>(32)</sup> não explica a varia

ção de  $D$  com a temperatura.

Determinou também  $\theta_D = 107\text{K}$  através da observação do processo Raman de dois fonons.

Picos na constante dielétrica foram observados por Rommetveit et al<sup>(34)</sup> (1978), correspondentes à perdas dielétricas em rádio-frequência em  $T \sim 150\text{K}$  para  $f = 0,5$  e  $1,0\text{kHz}$  e em  $T \sim 170\text{K}$  para  $f = 10$  e  $20\text{kHz}$ . Relacionaram estes picos com o "flip motion" da água, com uma energia de ativação de  $6,8\text{kcal/mol}$ . Convém notar que Walsh<sup>(31)</sup> também havia sugerido que a grande perda dielétrica, em frequências de microondas, em cristais hexahidratados poderiam indicar reorientação das moléculas de água.

Jenkins et al<sup>(35,36)</sup> (1978, 1979) observaram que a largura da banda da água de espectroscopia Raman tem um comportamento do tipo  $A + Be^{-C/T}$ , onde  $A$  está relacionado com a parte vibracional e o termo exponencial com a parte rotacional.

Nas referências aqui citadas encontramos quatro fluorsilicatos que têm transição de fase estrutural:

$\text{Fe}(\text{SiF}_6)6\text{H}_2\text{O}$	$T_t = 250\text{K}$ <sup>(36)</sup>
$\text{Co}(\text{SiF}_6)6\text{H}_2\text{O}$	$T_t = 246\text{K}$ <sup>(33)</sup>
$\text{Mg}(\text{SiF}_6)6\text{H}_2\text{O}$	$T_t = 295\text{K}$ <sup>(36)</sup>
$\text{Mn}(\text{SiF}_6)6\text{H}_2\text{O}$	$T_t = 225\text{K}$ <sup>(33)</sup>

e também podemos incluir o  $\text{NiTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>(37,38,39)</sup> com  $T_t = 136\text{K}$ .

A temperatura de Debye,  $\theta_D = 85\text{K}$ , foi determinada por Van der Bilt et al<sup>(40)</sup> em 1980, por medidas de tempo de relaxação spin rede à baixas temperaturas.

b) Análise dos nossos dados de RPE

Para determinarmos os parâmetros  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  e  $D$  é necessário que façamos medidas, pelo menos, em duas direções, pa

ra obtermos três equações independentes. Estas duas direções de vem ser escolhidas de tal maneira que facilitem a resolução da e quação secular (eq. I-1-18). Estas direções correspondem à apli carmos o campo paralela e perpendicularmente, respectivamente, ao eixo z do campo cristalino trigonal, e os cálculos resultaram nas equações I-1-19, I-1-20 e I-1-21, que manipuladas dão:

Para  $D > hv$

$$g_{\parallel} = \frac{2hv}{\beta(H_{z2} - H_{z1})}, \quad D = g_{\parallel} \beta \frac{H_{z2} + H_{z1}}{2} \quad \text{e} \quad g_{\perp} = \frac{1}{\beta H_{12}} \sqrt{(D + hv)hv} \quad \text{III-3-1}$$

Para  $D < hv$

$$g_{\parallel} = \frac{2hv}{\beta(H_{z2} + H_{z1})}, \quad D = g_{\parallel} \beta \frac{H_{z2} - H_{z1}}{2} \quad \text{e} \quad g_{\perp} = \frac{1}{\beta H_{12}} \sqrt{(D + hv)hv} \quad \text{III-3-2}$$

Como medimos acima da temperatura do  $N_2$  líquido nossos resultados não são sensíveis ao sinal de  $D$ , portanto estaremos na realidade calculando o módulo de  $D$ , que de acordo com a referência |30|  $D$  é negativo.

Como estamos interessados em saber como os parâmetros variam com a temperatura, efetuamos medidas nas duas direções notáveis, em função da temperatura. Os campos de absorção,  $H_{z2}$ ,  $H_{z1}$ ;  $H_{12}$  e  $H_{11}$ , obtidos estão na figura III-3-1. Os dados experimentais caracterizados por + correspondem ao fato de estarmos aumentando a temperatura, e no sentido inverso (temperatura diminuindo) estão caracterizados por •.

Na figura III-3-1 vemos que  $H_{z1}$  e  $H_{11}$  tendem à zero quando  $T \rightarrow \sim 180$  K, que de acordo com as equações III-1-23 e III-1-24 corresponde à situação em que  $D = hv$ , portanto como era de esperar temos duas linhas perpendiculares ( $H_{12}$  e  $H_{11}$ ) pa-

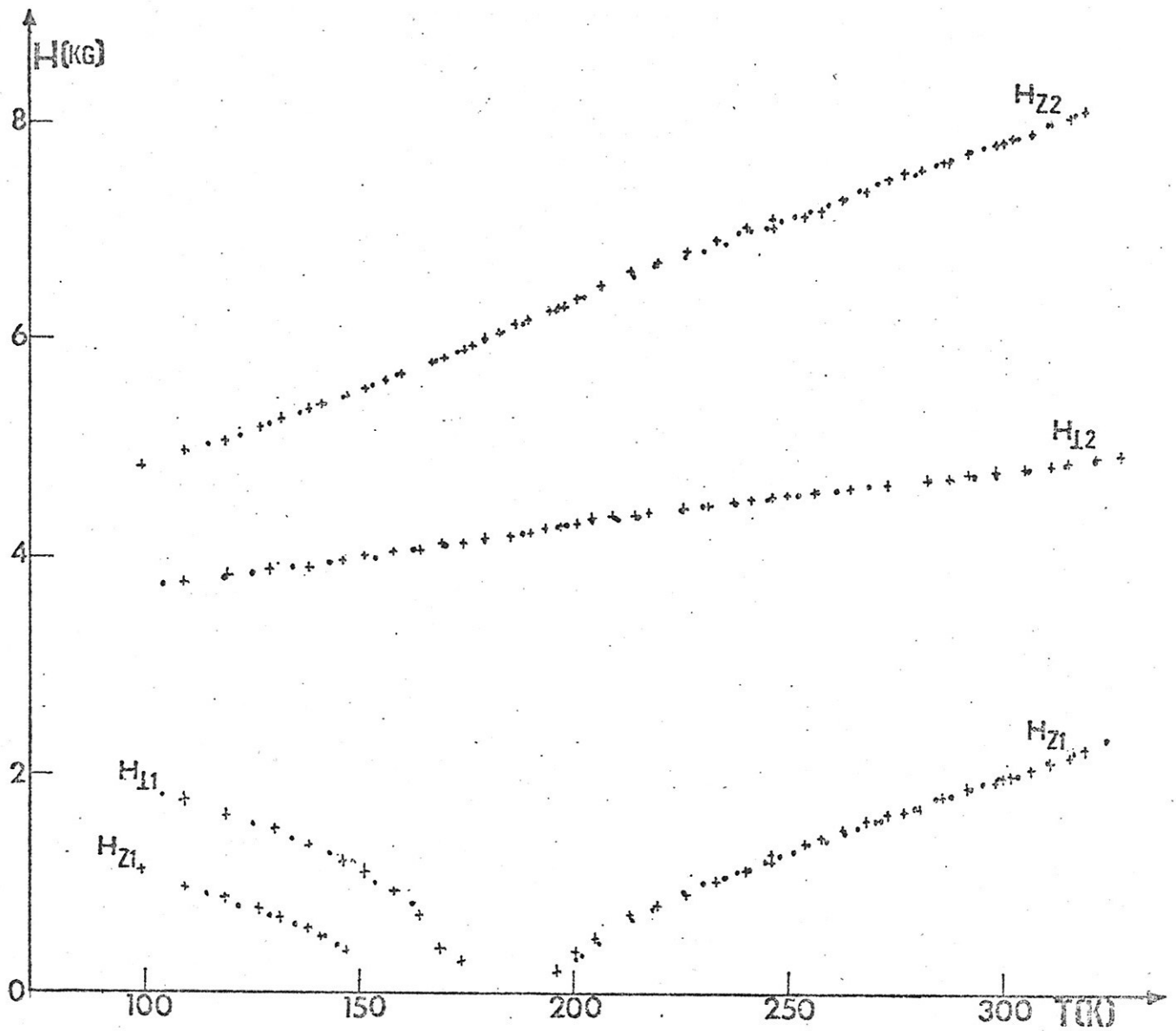


FIGURA III-3-1- Variação térmica dos campos de absorção, das linhas  $H_{22}$ ,  $H_{21}$ ,  $H_{12}$  e  $H_{11}$ , do FSN. (+temperatura aumentando e • temperatura diminuindo).

ra  $T \leq 180\text{K}$  e apenas uma ( $H_{1,2}$ ) para  $T \geq 180\text{K}$ .

Com os dados da figura III-3-1 e com as equações III-3-1 e III-3-2 calculamos  $g_{\parallel}$  e  $g_{\perp}$  em função da temperatura, cujos resultados estão na figura III-3-2. Como podemos observar  $g_{\perp}$  é praticamente constante com a temperatura. Acima de  $\sim 273\text{K}$   $g$  é isotrópico,  $g_{\parallel} = g_{\perp} = 2,29$ ; e abaixo de  $T \sim 173\text{K}$   $g_{\parallel}$  torna-se menor e igual a  $2,24$ , portanto aparece uma pequena anisotropia em  $g$ . Para  $153\text{K} \leq T \leq 273\text{K}$   $g_{\parallel}$  tem um comportamento anômalo.

Usando-se as expressões para  $D$  das equações III-3-1 e III-3-2 e dos dados de  $H_{z2}$  e  $H_{z1}$  da figura III-3-1 os cálculos de  $D$  em função da temperatura resultaram na figura III-3-3 (+ temperatura aumentando e . temperatura diminuindo).

De acordo com Walsh<sup>(31)</sup> o parâmetro  $D$  deve ter um comportamento linear com a temperatura, e realmente observamos este comportamento em dois intervalos de temperatura:

$$\left. \begin{aligned} D(\text{cm}^{-1}) &= 0,0517(1 + 27,80 \times 10^{-3} T) & 100\text{K} \leq T \leq 180\text{K} \\ D(\text{cm}^{-1}) &= 0,0793(1 + 18,70 \times 10^{-3} T) & 273 \leq T \leq 323\text{K} \end{aligned} \right\} \text{III-3-3}$$

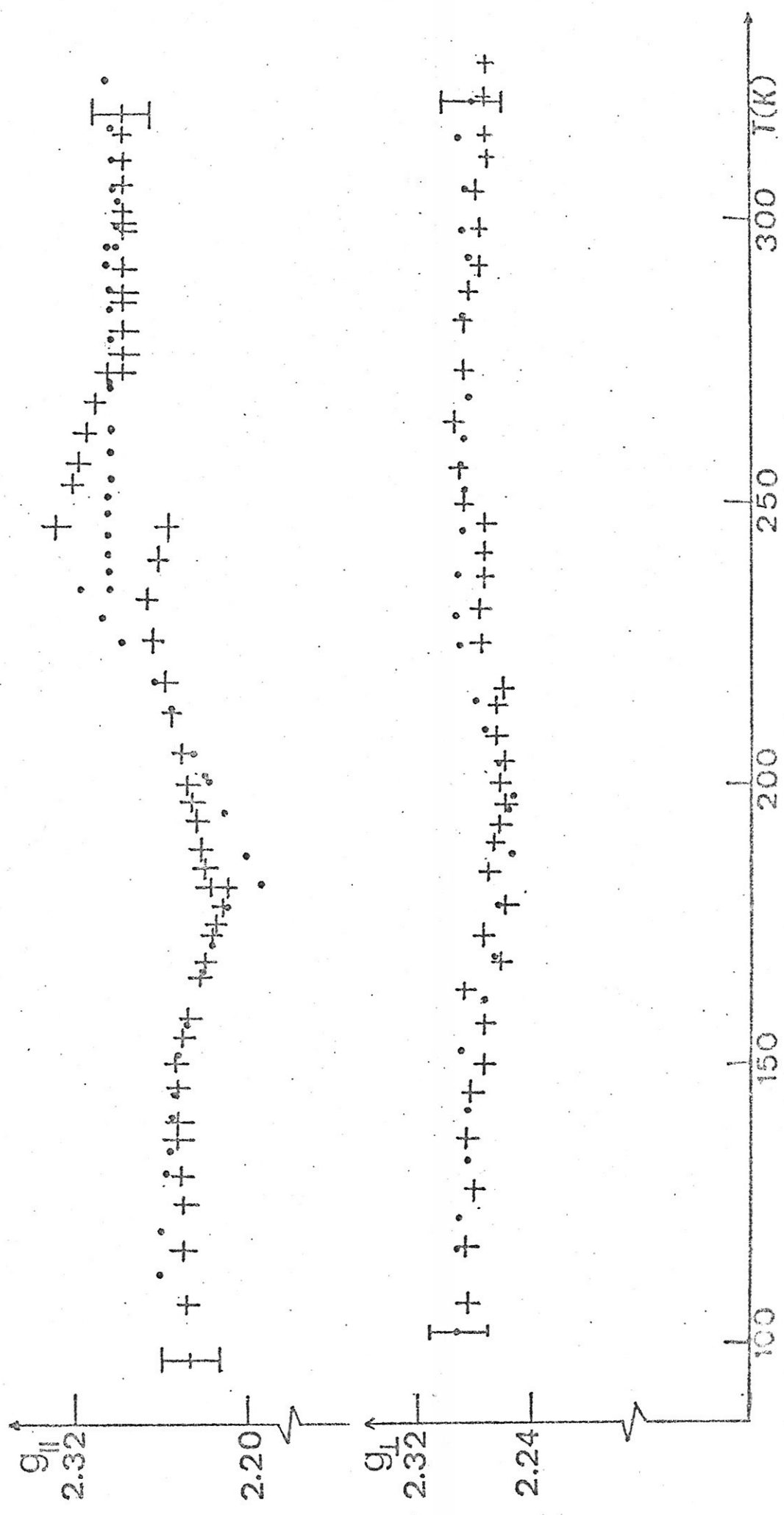
onde os parâmetros acima foram obtidos, por regressão linear, com a temperatura aumentando.

Para  $180\text{K} \leq T \leq 273\text{K}$   $D$  tem um comportamento anômalo.

Neste modelo ( $D = D_0(1 + \alpha T)$ ) o termo  $D_0$  corresponde ao split dos níveis de energia na ausência de todas as vibrações e depende da geometria, e  $\alpha$  depende das vibrações das águas e também da geometria. Comparando-se os valores dos parâmetros obtidos para  $T \geq 273\text{K}$  com os obtidos para  $T \leq 180\text{K}$ , vemos que o termo  $D_0$  aumenta 53% e  $\alpha$  diminui de -33%, e es-

FIGURA III-3-2 - Variação térmica de  $g_{||}$  e  $g_{\perp}$  do FSN.

( + temperatura aumentando e • diminuindo)



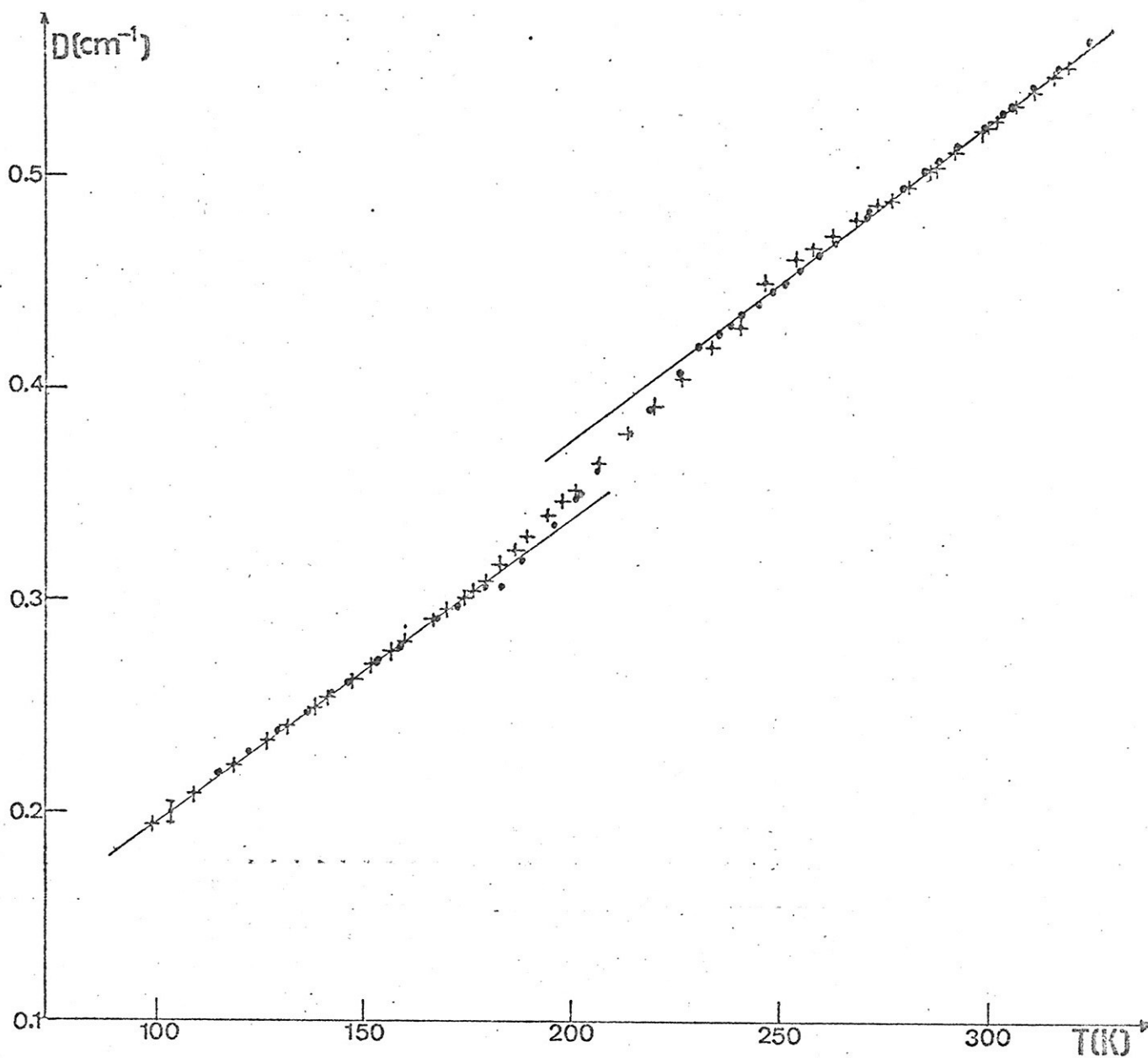


FIGURA III-3-3- Variação térmica do parâmetro D, do FSN(+ temperatura aumentando e • temperatura diminuindo), As retas. foram obtidas por regressão linear.

tas variações são tais que se reescrevermos as equações III-3-3 para D obtemos:

$$\left. \begin{aligned} D &= 0,0517 + 1,437 \times 10^{-3} T & 100 \text{ K} \lesssim T \lesssim 180 \text{ K} \\ D &= 0,0793 + 1,483 \times 10^{-3} T & 273 \text{ K} \lesssim T \lesssim 323 \text{ K} \end{aligned} \right\} \text{III-3-4}$$

isto é, o coeficiente angular aumenta de apenas 3,2%.

Walsh<sup>(31)</sup> também sugeriu que o octaedro de águas sendo regular a componente trigonal seria devido ao complexo  $\text{SiF}_6^{2-}$ , que são os vizinhos mais próximos do  $\text{Ni}^{2+}$ , mas os dados de Ray et al<sup>(7)</sup> indicam que o octaedro de águas é levemente distorcido, o que nos mostra que este pode contribuir para D. Como à 150K ocorre reorientação do complexo  $\text{SiF}_6^{2-}$ <sup>(33)</sup> sem acarretar nenhuma influência direta em nossos dados de g e D (vide figuras III-3-2 e III-3-3), tanto o valor de D bem como a sua variação com a temperatura nos parece ser exclusivamente devido ao octaedro de águas.

Como  $D_0$  depende da geometria e das cargas do octaedro de águas, a variação de 53% em  $D_0$  pode ser explicada como sendo uma variação na geometria e/ou uma redistribuição das cargas.

O fator Q da cavidade pode ser calculado observando-se o módulo de absorção, figura III-3-4, com  $Q = \frac{\nu_0}{\Delta\nu}$

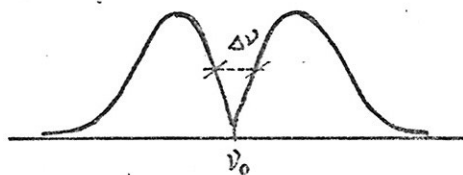


FIGURA III-3-4: Módulo de absorção da cavidade.



como  $\nu_0$  é aproximadamente constante ( $\nu_0 \approx 9,35 \text{ GHz}$ ) a medida de  $\Delta\nu$  nos dá uma idéia de como  $Q$  está variando com a temperatura. Nós verificamos que à medida que aumentamos a temperatura  $\Delta\nu$  é constante fora do intervalo  $153\text{K} \lesssim 273\text{K}$  e atinge um valor máximo em aproximadamente  $230\text{K}$ . Esta variação de  $Q$  implica em uma variação na intensidade do sinal observado. Os registros das curvas experimentais fora do intervalo acima foram feitos com ganho de amplificação de 10 a 60 (10 para  $T \lesssim 153\text{K}$  e 60 para  $T \gtrsim 273\text{K}$ ) ao passo que dentro do intervalo foi necessário aumentarmos extraordinariamente o ganho, atingindo valores da ordem de 300 para o mínimo valor de  $Q$ .

Nas figuras III-3-5 e III-3-6 temos os gráficos de  $I_{pp} \Delta H^2$ , (em escala logarítmica), das linhas  $H_{z2}$  e  $H_{12}$  respectivamente, em função da temperatura, (+ temperatura aumentando e . temperatura diminuindo). Claramente nota-se anomalias no intervalo  $153\text{K} \lesssim T \lesssim 273\text{K}$ , um intervalo um pouco maior do que o das anomalias em  $g_{||}$  e  $D$ . Das mesmas figuras acima observamos uma histerese da ordem de  $25\text{K}$ , embora de difícil constatação nos gráficos dos campos de absorção (figura III-3-1), no de  $g_{||}$  (figura III-3-2) e no gráfico de  $D$  (figura III-3-3).

Finalmente na figura III-3-7 temos as larguras de linha ( $\Delta H_{z2}$  e  $\Delta H_{12}$ ) em função de  $T^2$ , traçados com o objetivo de separarmos a contribuição de relaxação spin-rede. Verificamos também neste gráfico a existência de anomalias no intervalo  $180\text{K} \lesssim T \lesssim 273\text{K}$

A variação da largura de linha com  $T^2$  para  $T \gg \theta_D$  é devido à relaxação spin-rede via processo Raman de dois fônons<sup>(1,2)</sup>. Os dados da figura III-3-7 foram ajustados com uma curva do tipo  $\Delta H = a + bT^2$  onde  $a$  corresponde à contribuição dada pela interação spin-spin.

Ajustando-se a largura da linha  $\Delta H_{z2}$  para  $T \gtrsim 273\text{K}$

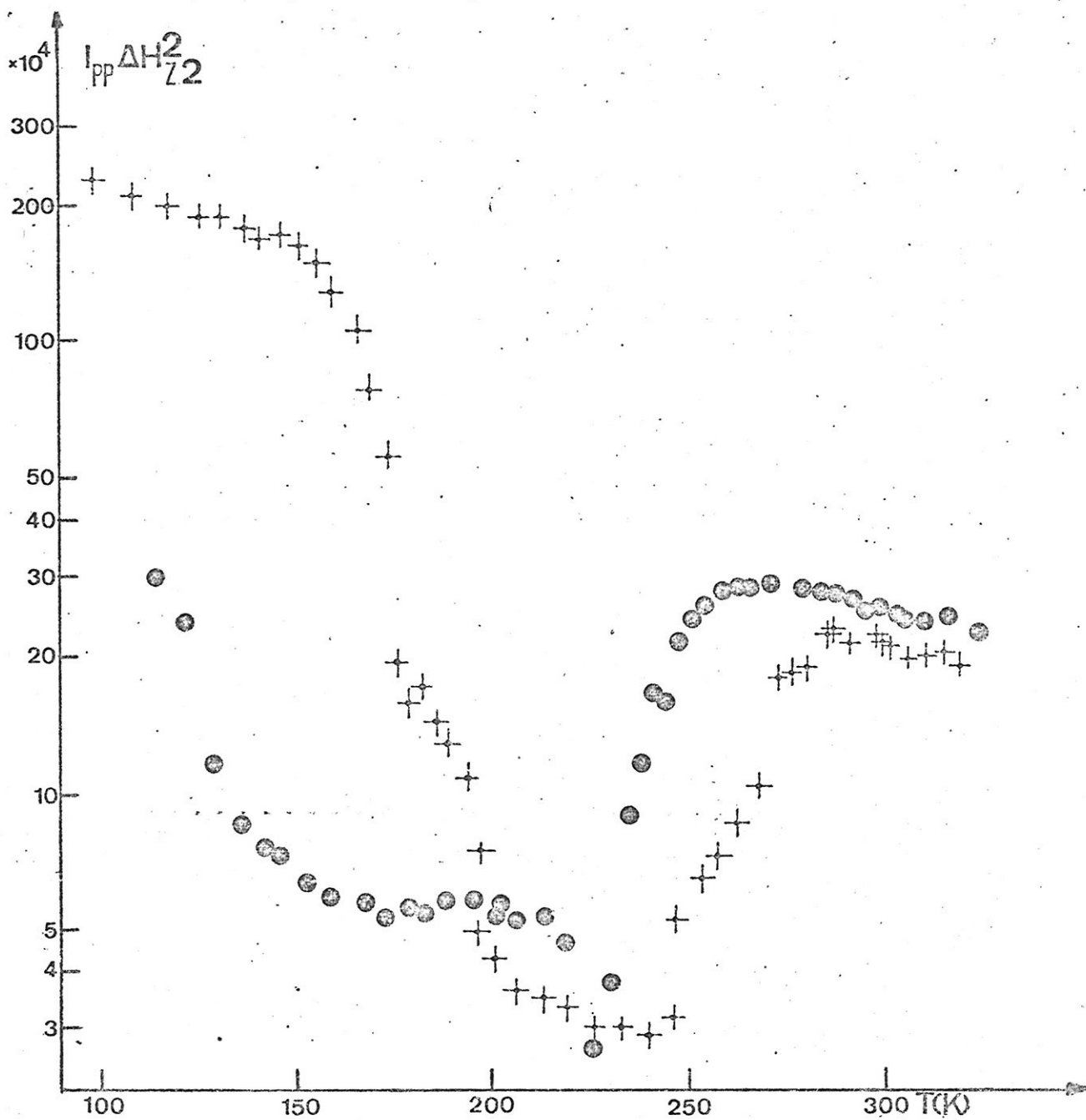


FIGURA III-3-5-Variação térmica de  $I_{PP} \Delta H_{Z2}^2$  (escala logarítmica) da linha  $H_{Z2}$  (+ temperatura aumentando e • temperatura diminuindo).

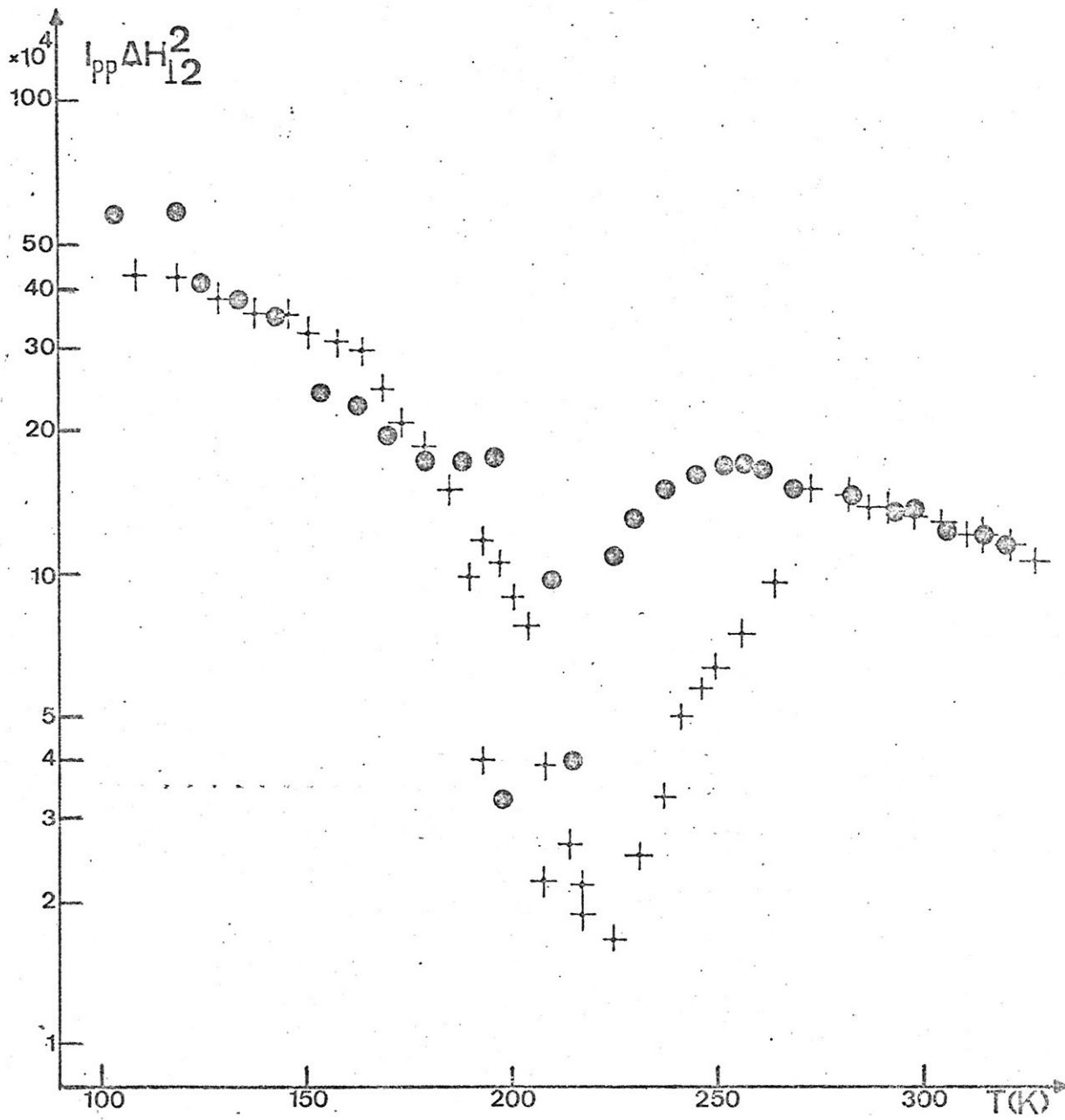


FIGURA III-3-6- Variação térmica de  $I_{PP} \Delta H_{12}^2$  (escala logarítmica) da linha  $H_{12}$  do FSN. (+ temperatura aumentando e • temperatura diminuindo).

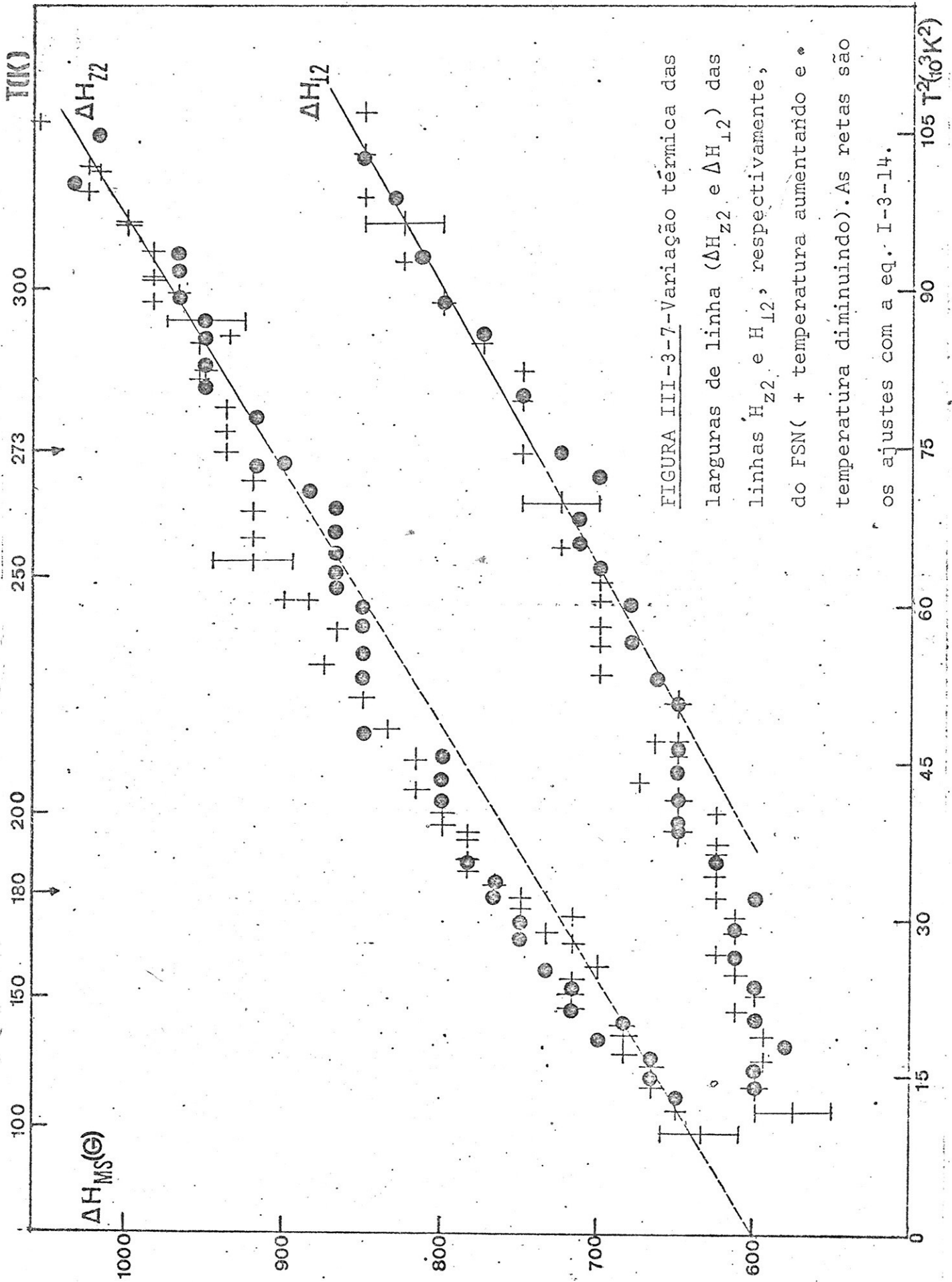


FIGURA III-3-7-Variação térmica das larguras de linha ( $\Delta H_{z2}$  e  $\Delta H_{l2}$ ) das linhas  $H_{z2}$  e  $H_{l2}$ , respectivamente, do FSN( + temperatura aumentando e • temperatura diminuindo). As retas são os ajustes com a eq. I-3-14.

obtivemos os seguintes valores:

$$a_{||2} = 600 \text{ G} \quad b_{||2} = 4,15 \times 10^3 \text{ G/K}^2 \quad \text{III-3-5}$$

Extrapolando-se este ajuste para  $T \lesssim 183 \text{ K}$ , verificamos que os dados experimentais seguem a mesma lei de variação, o que nos indica que os efeitos de relaxação spin-rede são os mesmos desde que esteja fora do intervalo  $180 \text{ K} \lesssim T \lesssim 273 \text{ K}$ .

O ajuste da largura da linha  $\Delta H_{\perp 2}$  resultou em:

$$a_{\perp 2} = 459 \text{ G} \quad b_{\perp 2} = 3,80 \times 10^3 \text{ G/K}^2 \quad \text{III-3-6}$$

para  $T \gtrsim 273 \text{ K}$ . A extrapolação desta curva para  $T \lesssim 180 \text{ K}$  não descreve os dados experimentais.

Como vemos  $g_{||}$ ,  $D$ , intensidades ( $I_{pp} \Delta H^2$ ) das linhas  $H_{z2}$  e  $H_{\perp 2}$  (com histerese claramente visível) e as larguras das linhas  $H_{z2}$  e  $H_{\perp 2}$  apresentam anomalias no intervalo de  $153 \text{ K}$  a  $273 \text{ K}$ . Estas variações bruscas, de acordo com Poole<sup>(41)</sup>, caracterizam a existência de uma transição de fase.

As medidas de relaxação dielétrica<sup>(34)</sup> mostram que existem perdas dielétricas no intervalo  $150 - 250 \text{ K}$  associadas à reorientação das moléculas de água, sem a participação do  $(\text{SiF}_6)^{2-}$  e  $(\text{Ni}_6\text{H}_2\text{O})^{2+}$ . Esta reorientação das águas é coerente com as medidas de Raman<sup>(35,36)</sup>.

Especificamente esta reorientação corresponde ao "flip motion" de  $180^\circ$  das moléculas de água em torno do seu eixo de simetria, com uma energia de ativação de  $6,8 \text{ kcal/mol}$ , porém com os H em uma posição intermediária de energia  $E_i \gtrsim kT$ , o que explicaria a existência de dipolo elétrico para a água e a não observação destas posições intermediárias de H nos resultados de difração<sup>(34)</sup>.

Como esta reorientação das águas, acima descrita, pode explicar a variação de  $D_o$  por nós medida, esta reorientação também é coerente com o nosso estudo do FSN.

Como os nossos dados indicam claramente que há discontinuidade em  $D_o$  da ordem de  $0,03\text{cm}^{-1}$  na anomalia descrita, podemos caracterizar esta anomalia como uma transição de fase.

Convém mencionar que foram observadas transições de fase estrutural nos seguintes fluorsilicatos:

	Mg	SiF <sub>6</sub>	6H <sub>2</sub> O	$T_t = 295\text{K}$	(36)
	Fe	SiF <sub>6</sub>	6H <sub>2</sub> O	$T_t = 250\text{K}$	(36)
	Mn	SiF <sub>6</sub>	6H <sub>2</sub> O	$T_t = 225\text{K}$	(33)
	Co	SiF <sub>6</sub>	6H <sub>2</sub> O	$T_t = 246\text{K}$	(33)
e no	Ni	TiF <sub>6</sub>	6H <sub>2</sub> O	$T_t = 136\text{K}$	(37)

sendo que os dois últimos sais são isomorfos ao FSN.

Os nossos resultados para o FSN mostram que os coeficientes angulares de  $D \times T$  das eq. III-3-4 são praticamente iguais fora do intervalo 180-273K, o mesmo ocorrendo com o parâmetro  $b_{\parallel}$  da equação III-3-5, estes fatos indicam que as duas fases, abaixo de 180K e acima de 273K, não devem ser drasticamente diferentes entre si, como no caso do  $\text{NiTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>(37)</sup>. Sendo assim concluimos que a possibilidade de haver uma pequena alteração na estrutura do FSN não pode ser descartada.

c) Largura de linha do FSN

Os ajustes da largura de linha com a função  $a + bT^2$  resultaram nos parâmetros:

$$\begin{aligned} a_{\parallel 2} &= 600\text{G} & b_{\parallel 2} &= 4,15 \times 10^3 \text{ G/K}^2 & \vec{H} \parallel z \\ a_{\perp 2} &= 459\text{G} & b_{\perp 2} &= 3,79 \times 10^3 \text{ G/K}^2 & \vec{H} \perp z \end{aligned}$$

onde "a" corresponde à contribuição dada pela interação spin-spin e "b" é dado pela relação spin-rede.

Do ajuste da largura da linha  $H_{z2}$  vemos que a relação spin-rede contribui fortemente,  $\sim 40\%$ , para a largura de linha total à temperatura ambiente. Como veremos mais adiante Ishiguro et al<sup>(3)</sup> não descontando a contribuição dada pela interação spin-rede obtiveram um valor espúrio para o parâmetro de exchange do FSN.

O termo "b" é o coeficiente de  $T^2$  da eq. I-3-13, portanto:

$$b = \frac{\hbar}{8\rho} \frac{18\Delta^2}{20\pi^3} \left(\frac{k}{\hbar}\right)^4 \frac{\theta_D^5}{g^2 v^{10}}$$

e com isso podemos calcular  $\theta_D$  conhecendo-se os demais parâmetros. Com os mesmos valores usados por Rubins et al<sup>(29)</sup>

$$\Delta = 8500 \text{ cm}^{-1}$$

$$v = 5 \times 10^5 \text{ cm/s}$$

$$\rho = 2,1 \text{ g/cm}^3$$

obtivemos a temperatura de Debye  $\theta_D = 92,5 \text{ K}$  com  $b_{\parallel 2} = 4,15 \times 10^3 \text{ (G/K}^2)$  e  $\theta_D = 90,5 \text{ K}$  com  $b_{\perp 2} = 3,79 \times 10^3 \text{ G/K}^2$ . Tirando-se a média entre estas duas temperaturas obtemos  $\theta_D = 91,5 \text{ K}$ . Este valor é 7,6% maior que o de Van der Bilt et al<sup>(40)</sup> ( $\theta_D = 85 \text{ K}$ ) e 15,5%

menor que o de Rubins et al<sup>(29)</sup> ( $\theta_D = 107K$ ).

O parâmetro "a" é a largura de linha ( $\Delta H$ ) dada pela contribuição spin-spin, que de acordo com a equação I-2-92, está relacionada com as interações de exchange e dipolar por

$$g^2 \beta^2 \Delta H^2 = \sum_l \tilde{A}_{ik}^2 + \frac{5}{4} \sum_k \frac{g^4 \beta^4}{r_{ik}^6} [3 \gamma_{ik}^2 - 1]^2$$

onde o segundo termo é a interação dipolar que depende da direção do campo aplicado e da rede cristalina.

Adotando-se o mesmo procedimento do caso do FBN e somando-se sobre a rede cristalina aproximada para cúbica simples a equação anterior pode ser reescrita como

$$g_{\parallel}^2 \beta^2 \Delta H_{\parallel}^2 = \sum_k \tilde{A}_{ik}^2 + 3.13 \frac{g_{\parallel}^4 \beta^4}{d^6} \quad \vec{H} \parallel z$$

$$g_{\perp}^2 \beta^2 \Delta H_{\perp}^2 = \sum_k \tilde{A}_{ik}^2 + 6.50 \frac{g_{\perp}^4 \beta^4}{d^6} \quad \vec{H} \perp z$$

onde  $d = 6,26 \text{ \AA}$ .

Para repetirmos o procedimento do cálculo da largura de linha efetuado no caso do FBN, procuramos na literatura os valores dos parâmetros de exchange, que estão na tabela III-3-1, obtidos por RPE.

Convém notar que os valores são discrepantes entre um artigo e outro. Como estamos interessados na contribuição do exchange à largura de linha, vamos utilizar estes dados em cada caso para compararmos com a largura de linha por nós observada.



TABELA III-3-1

referência	$g_{\parallel}$	$\tilde{A}_1 (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{A}_2 (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{A}_3 (\text{cm}^{-1})$
3	2,31	0,042 <sup>a</sup>	0	0
11	2,24	-0,0196	0	0
9	2,24 <sup>b</sup>	-0,025	-0,014	$\sim -0,008$
10 <sup>c</sup>	2,23	-0,032	+0,013	-0,012
nº vizinhos <sup>d</sup>		6	6	6

a) Valor médio obtido dos dados de EPR

b) Não apresenta o valor de  $g$ , valor adotado por nós para efeito de cálculo

c) Valores de exchange inferidos à partir do gráfico  $\tilde{A} \times p$ .

d) Vide figura III-3-8.

Na tabela III-3-2 temos as larguras da linha  $H_{z2}$ , com os parâmetros da tabela III-3-1 calculados através da fórmula

$$g_{\parallel}^2 \beta^2 \Delta H_{z2}^2 = 6(\tilde{A}_1^2 + \tilde{A}_2^2 + \tilde{A}_3^2) + 3,13 \frac{g_{\parallel}^4 \beta^4}{d^6}$$

e a comparação com a largura experimentalmente obtida por nós.

TABELA III-3-2

Ref.	$\sum A_{ik}^2 (\text{cm}^{-2})$	$3,13 g_{\parallel}^4 \beta^4 / d^6 (\text{cm}^{-2})$	$\Delta H_c (\text{G})$	$\Delta H_{ob} (\text{G})$	desv %
3	$1,06 \times 10^{-2}$	$2,78 \times 10^{-4}$	967	600	61%
11	$2,30 \times 10^{-3}$	$2,45 \times 10^{-4}$	482		-20%
9	$5,31 \times 10^{-3}$	$2,45 \times 10^{-4}$	713		19%
10	$8,02 \times 10^{-3}$	$2,41 \times 10^{-4}$	873		45%

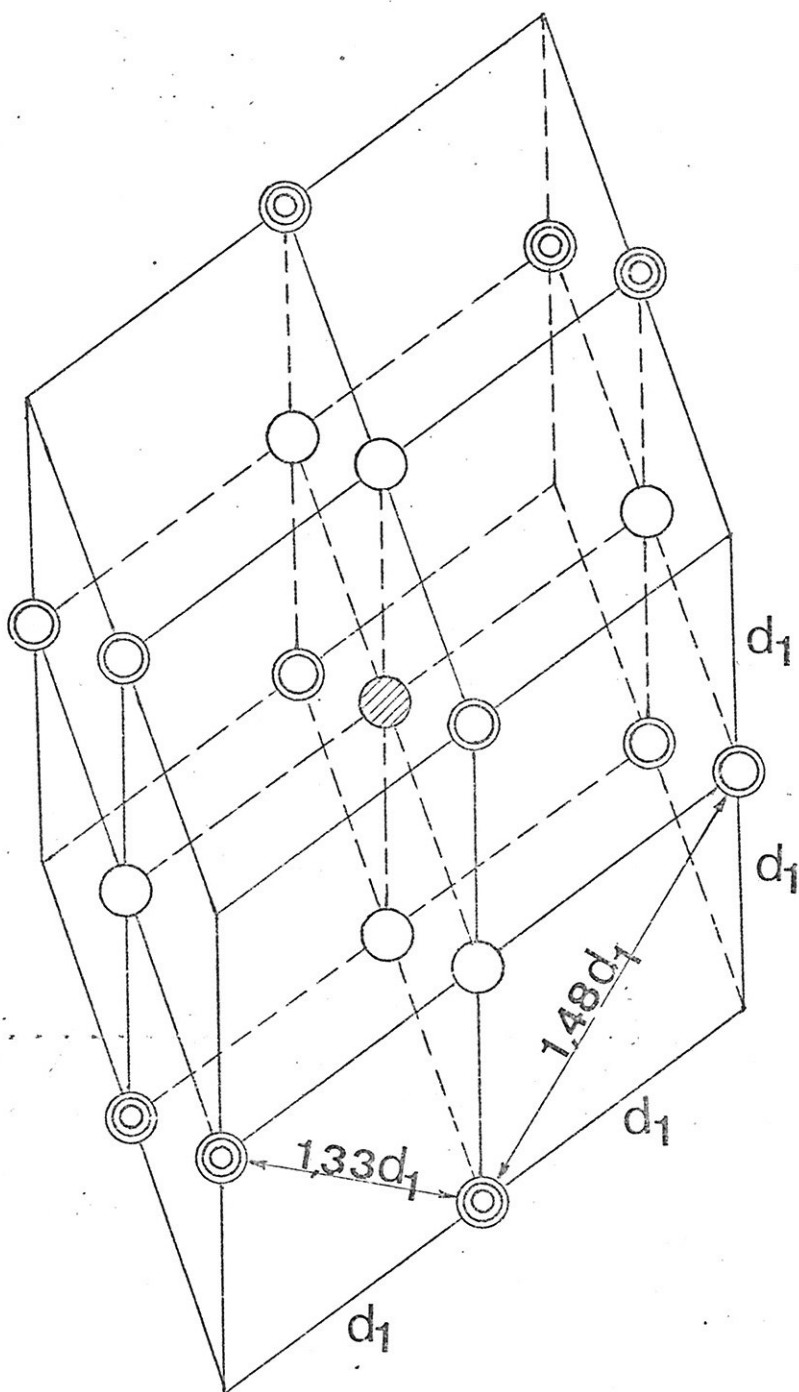


FIGURA III-3-8- Detalhe da estrutura do FSN, mostrando os niqueis vizinhos:

- - seis primeiros vizinhos, distanciados de  $d_1$ .
- ⊙ - seis segundos vizinhos, distanciados de  $d_2 = 1,33d_1$
- ⊚ - seis terceiros vizinhos, distanciados de  $d_3 = 1,48d_1$ .

O menor desvio em relação ao nosso dado experimental é de 19% [ref. 9], o que torna difícil de nossa parte a escolha de parâmetros satisfatórios, portanto, submeteremos ainda a mais dois testes os parâmetros de exchange listados na tabela III-3-1, com dados de calor específico e susceptibilidade magnética respectivamente.

A contribuição ao calor específico, para  $T \sim 1K$ , devido à interação spin-spin é dada por<sup>(3)</sup>:

$$\frac{C_M T^2}{R} = \frac{2}{9} \left( \frac{D}{K} \right)^2 + \frac{1}{K^2} \frac{2}{3} \sum_k \tilde{A}_{ik}^2 + \frac{1}{K^2} 11,3 \frac{g^4 \beta^4}{d^6}$$

Os dados experimentais são os de Benzie e Cooke<sup>(12)</sup>

$$D = 0,12 \text{ cm}^{-1} \quad , \quad \frac{2}{9} \left( \frac{D}{K} \right)^2 = 0,0067 \text{ K}^2$$

$$e \quad \frac{C_M T^2}{R} = 0,0139 \text{ K}^2$$

Portanto calcularemos o lado direito da equação:

$$\frac{C_M T^2}{R} = \frac{2}{9} \left( \frac{D}{K} \right)^2 + \frac{2}{3} \frac{1}{K^2} (6\tilde{A}_1^2 + 6\tilde{A}_2^2 + 6\tilde{A}_3^2) + \frac{1}{K^2} 11,3 \frac{g^4 \beta^4}{d^6}$$

com os valores da tabela III-3-1 e compararemos com o valor experimental

$$\frac{C_M T^2}{R} = 0,0139 \text{ K}^2$$

Os cálculos efetuados estão na tabela III-3-3

TABELA III-3-3

ref.	$\frac{2}{9} \left(\frac{D}{K}\right)^2$	$\frac{2}{3K^2} \sum \tilde{A}_{ik}^2$	$\frac{1}{K^2} 11,3 \frac{g^4}{d^6}$	$\left(\frac{C_M T^2}{R}\right)_C$	$\left(\frac{C_M T^2}{R}\right)_{obs}^{(13)}$	desv.
3	$6,62 \times 10^{-3}$	$1,46 \times 10^{-2}$	$2,10 \times 10^{-3}$	0,0233	0,0139	68%
11	$6,62 \times 10^{-3}$	$3,18 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-3}$	0,0116		-16%
9	$6,62 \times 10^{-3}$	$7,33 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-3}$	0,0158		14%
10	$6,62 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-2}$	$1,80 \times 10^{-3}$	0,0195		40%

Novamente os dados da referência 9 são os que melhor explicam os dados experimentais.

Finalmente calcularemos a temperatura de Weiss dada por  $\theta = \frac{s(s+1)}{3K} \sum z_i \tilde{A}_i^{(41)}$  e compararemos com o valor experimental de  $\theta = 0,15K$  obtido por Otsubo<sup>(13)</sup> através de medidas de susceptibilidade magnética. Os cálculos estão na tabela III-3-4.

TABELA III-3-4

ref.	$\theta_c (K)$	$\theta_{ob} (K)$	desvio
3	0,24	0,15	60%
11	0,11		-27%
9	0,27		80%
10	0,18		20%

E agora os dados da referência 9 são os que nos levam a um maior desvio dos dados experimentais.

Portanto, desta análise feita com dados de RPE, calor específico e susceptibilidade magnética, vemos claramente que os valores dos parâmetros de exchange não são satisfatórios para

explicar os dados experimentais.

Como temos apenas um valor de  $a = \Delta H$  é impossível calcularmos  $\tilde{A}_1$ ,  $\tilde{A}_2$  e  $\tilde{A}_3$ , portanto faremos a hipótese de que apenas os 6 primeiros vizinhos contribuem para a largura da linha e calcularemos o valor do parâmetro de exchange  $\tilde{A}_1$  e veremos se é compatível com os dados de calor específico  $\left(\frac{C_M T^2}{R} = 0,0139 \text{ K}^2\right)$  e com os da susceptibilidade magnética ( $\theta = 0,15 \text{ K}$ ).

Com

$$g_{11}^2 \beta^2 \Delta H_{22}^2 = 6 \tilde{A}_1^2 + 3,13 \frac{g^4 \beta^4}{d^6}$$

e

$$g_{11} = 2,29 \quad d = 6,26 \text{ \AA} \quad \Delta H_{22} = 600 \text{ G}$$

$$3,13 \frac{g^4 \beta^4}{d^6} = 2,68 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$$

$$g_{11}^2 \beta^2 \Delta H_{22}^2 = 4,31 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2}$$

obtemos  $\tilde{A}_1 = 0,0261 \pm 0,0011 \text{ cm}^{-1}$

onde o erro é obtido por meio de propagação devido a erro em  $g(0,02)$  e em  $\Delta H(25 \text{ G})$ .

Calculando-se a contribuição ao calor específico,

com 
$$\frac{C_M T^2}{R} = \left(\frac{2}{9}\right) \left(\frac{D}{K}\right)^2 + \frac{1}{K^2} \frac{2}{3} \cdot 6 \tilde{A}_1^2 + \frac{1}{K^2} 11,3 \frac{g^4 \beta^4}{d^6}$$

$$\left(\frac{2}{9}\right) \left(\frac{D}{K}\right)^2 = 6,62 \times 10^{-3} \text{ K}^2$$

$$\frac{1}{K^2} \frac{2}{3} 6 \tilde{A}_1^2 = 5,60 \times 10^{-3} \text{ K}^2$$

$$\frac{1}{K^2} 11,3 \frac{g^4 \beta^4}{d^6} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ K}^2$$

obtemos  $\frac{C_M T^2}{R} = 0,0143 K^2$  que comparado com o valor experimental de  $0,0139 K^2$  nos dá um desvio de apenas  $+2,9\%$ .

E a temperatura de Weiss<sup>(42)</sup> é dada por:

$$\theta = \frac{S(S+1)}{3k} 6 \tilde{A}_1$$

resultou em  $\theta = 0,1502 K$  que comparado com valor experimental de  $0,15 K$  nos dá uma gratificante concordância.

Como  $g_{\parallel}$  utilizado foi  $2,29$  que é o valor médio a cima da anomalia, vamos recalcular com  $g_{\parallel} = 2,24$ , valor médio vã lido abaixo da anomalia, os parâmetros  $\tilde{A}_1$ ,  $C_M T^2 / K$  e  $\theta$ , portanto

$$\tilde{A}_1 = 0,0254 \text{ cm}^{-1}$$

$$\left(\frac{C_M T^2}{R}\right)_{\text{calc.}} = 0,0138 K^2$$

$$\theta = 0,146 K$$

Estes resultados mostram que a diferença em  $g_{\parallel}$ , altera muito pouco os resultados anteriores (a variação em  $\tilde{A}_1$  está dentro do erro experimental).

Os dados da referência 3 na tabela III-3-1 foram obtidos por Ishiguro et al a partir da largura de linha a temperatura ambiente, que de acordo com as tabelas seguintes são responsáveis por grandes desvios nos dados experimentais de RPE (57%), calor específico (68%) e susceptibilidade magnética (60%). Isto ocorreu porque não descontaram a contribuição devido a relaxação de spin-rede, que como vimos é responsável por 40% da largura de linha total a temperatura ambiente, e obtiveram um valor bem próximo ( $\tilde{A}_1 = 0,0247 \text{ cm}^{-1}$ ) ao do presente trabalho, quando calcularam a partir dos dados de calor específico de Benzie e Cooke.

A largura de linha para  $\vec{H}$  perpendicular a  $z$  foi calculada usando-se a eq. I-2-94

$$g_{\perp}^2 \beta^2 \Delta H_{12}^2 = 6 \tilde{A}_1^2 + 6,50 \frac{g_{\perp}^4 \beta^4}{d^6}$$

e  $\tilde{A}_1 = 0,0261 \text{ cm}^{-1}$  e obtivemos

$$\Delta H_{12} = 640 \text{ G}$$

esta largura tem um desvio de 39,4% em relação ao valor experimental de  $a_{12} = 459 \text{ G}$ . Este desvio tem a mesma origem e ordem de grandeza dos respectivos desvios observados no PN e FBN.

## CONCLUSÕES

Estudamos a contribuição do exchange na largura de linha de RPE do  $\text{Ni}^{2+}$  em monocristais hexahidratados de níquel (fluorborato - FBN , perclorato - PN e fluorsilicatô - FSN).

No FBN concluímos que a parte da largura de linha que depende da temperatura é devido ao efeito de relaxação spin-rede e que a parte que não depende da temperatura é devido a interação de exchange isotrópica mais a interação dipolar.

No PN estimamos os parâmetros de exchange a partir da largura de linha. Desenvolvemos uma nova forma de linha que se mostrou ser satisfatória para íons  $\text{Ni}^{2+}$  baseada no resultado que obtivemos com espectros de FBN e PN. Com esta forma de linha mostramos a existência de uma linha a campo nulo no PN.

No FSN a largura de linha tem as mesmas componentes do FBN, com a diferença de que existe uma transição de fase. Estudamos com certo detalhe esta transição neste trabalho com o qual conseguimos um resultado mais preciso da contribuição do exchange na largura de linha. Recalculamos o parâmetro de exchange isotrópico do FSN baseado no modelo de Ishiguro et al. Obtivemos com isso resultados compatíveis com medidas de susceptibilidade magnética e calor específico.



## BIBLIOGRAFIA

- 1 - J.W. Orton - Electron paramagnetic resonance - An Introduction to transition group ions in crystals, London Iliffe Books, London, England (1968).
- 2 - A. Abragam & B. Bleaney - Electron paramagnetic resonance of transition ions, Clarendon Press, Oxford, England (1970).
- 3 - E. Ishiguro, K. Kambe & T. Usui, *Physica*, 17, 310 (1951).
- 4 - W. Sano, S. Isotani, J.A. Ochi & J.C. Sartorelli, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 46, 26 (1979).
- 5 - J.C. Sartorelli, S. Isotani, J.A. Ochi, W. Sano & A. Piccini, *Chem. Phys. Lett.*, 57, 608 (1978).
- 6 - C.D. West, *Z. Kristallogr.*, 91A, 480 (1935).
- 7 - S. Ray, A. Zalkin & D.H. Templeton, *Acta Cryst.*, B29, 2741 (1973).
- 8 - W. Sano, a ser publicado.
- 9 - S.A. Al'tshuler & R.M. Valishev, *Sov. Phys. JETP*, 21, 309 (1965).
- 10 - A.A. Galkin, A.Yu. Kozhukhar & G.A. Tsintsadze, *Sov. Phys. JETP*, 43, 128 (1976).
- 11 - I. Svare & G. Seidel, *Phys. Rev.*, 134, A172 (1964).
- 12 - R.J. Benzie & A.H. Cooke, *Proc. Phys. Soc.*, 63, 213 (1950).
- 13 - A. Ohtsubo, *J. Phys. Soc. Japan*, 20, 76 (1965).
- 14 - G.E. Pake - Paramagnetic resonance, W.A. Benjamin, Inc., New York (1962).
- G.E. Pake & T.L. Estle - The physics principles of electron paramagnetic resonance 2nd. Edition, W.A. Benjamin, Inc., New York, USA (1973).

- 15 - H.M. Assenheim - Introduction to electron spin resonance, Hilger & Watts LTD., London, England, 1966.
- 16 - M.H.L. Pryce, Proc. Phys. Soc. (London), A63, 25 (1950).
- 17 - J.H. Van Vleck, Phys. Rev., 74, 1163 (1948).
- 18 - C.P. Slichter - Principles of magnetic resonance, 2nd. edition, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
- 19 - A.S. Davydov - Quantum mechanics, Neo Press, Ann Arbor, USA, 1966.
- 20 - A.N. Holden, C. Kittel & W.A. Yager, Phys. Rev., 75, 1443 (1949).
- 21 - K.W.H. Stevens, Proc. Roy. Soc. (London), A214, 237 (1952).
- 22 - E. Butkov - Mathematical Physics, Addison-Wesley P. Co. (1968).
- 23 - José Carlos Sartorelli - Tese de Mestrado IFUSP (1977).
- 24 - José A. Ochi - Tese de Mestrado IFUSP (1972).
- 25 - Walter M. Pontuska - Tese de Doutorado IFUSP (1979).
- 26 - Manual de operações da JEOL.
- 27 - Manual de programação HP-9100A.
- 28 - R.S. Rubins & S.K. Jani, J. Chem. Phys., 66, 3297 (1977).
- 29 - R.S. Rubins, J.D. Clark & S.K. Jani, J. Chem. Phys., 893 (1977).
- 30 - R.P. Penrose & K.W.H. Stevens, Proc. Phys. Soc., 63, 29 (1950).
- 31 - W.M. Walsh, Jr., Phys. Rev., 114, 1473 (1959).
- 32 - K.N. Shrivastava, Chem. Phys. Letters, 20, 106 (1973).
- 33 - I. Skjaveland & I. Svare, Physica Scripta, 10, 273 (1974).
- 34 - R. Rommetveit & I. Svare, Physica Scripta, 17, 27 (1978).
- 35 - T.E. Jenkins & J. Lewis, Physica Scripta, 18, 351 (1978).
- 36 - J. Lewis & T.E. Jenkins, J. Raman Spectrosc., 8, 111 (1979).
- 37 - M. Karnezos & S.A. Friedberg, J. Appl. Phys., 49, 1380 (1978).
- 38 - T. How & I. Svare, Physica Scripta, 9, 40 (1974).

- 39 - R.S. Rubins, B.C. Griffin & R. Burris, J. Chem. Phys., 64,  
3349 (1976).
- 40 - A. van der Bilt & A.J. van der Duyneveldt, Physica, 100B,  
324 (1980).
- 41 - J.S. Smart, Effective field theories of magnetism, W.B.  
Saunders Co., Philadelphia (1966).