

WALTER MAIGON PONTUSCHKA

MEDIDAS DE RESSONÂNCIA
PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA
NO α -NiSO₄ · 6H₂O

Tese de Mestrado
apresentada ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo.

SÃO PAULO

1973

WALTER MAIGON PONTUSCHKA

N.T. 210

SBI-IFUSP



305M810T0210

*Carlo Bruchas
Mestrado
C. F. H.*

MEDIDAS DE RESSONÂNCIA
PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA
NO α -NiSO₄ · 6H₂O



Tese de Mestrado
apresentada ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo.



SÃO PAULO

1973



A meus pais

Roberto

e

Maria.

AGRADECIMENTOS

Externamos nossos sinceros agradecimentos a

-Prof. Angelo Piccini pela segura e constante orientação durante a elaboração deste trabalho.

-Profs. Carlos J. A. Quadros e Sadao Isotani pelas valiosas sugestões e discussões.

-Kazunori Watari pela elaboração de programas para computador.

-Oswaldo Capello, Carlos A. R. de Souza Wahlbuhl, Hiroshi Tejima e Flávio Fontenelli pela assistência técnica durante a execução do trabalho experimental.

-Bruno Manzon e Perclides de Oliveira que nos auxiliaram na impressão.

-minha esposa e filhos, cujas presenças me estimularam.

-FAPESP pelo apoio financeiro oferecido.

-todos os que direta ou indiretamente colaboraram.

RESUMO

Desenvolvemos, inicialmente, neste trabalho, algumas técnicas para a determinação de características do espectrômetro de EPR utilizado.

Realizamos medidas de EPR em monocristais de $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à temperatura ambiente, com a rotação da amostra em torno de eixos notáveis. Dos resultados obtidos deduzimos os parâmetros da hamiltoniana de spin $D = 4,85 \pm 0,09 \text{ cm}^{-1}$ e $E = 0,06 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$, assim como os cossenos diretores do campo cristalino visto pelo i -ésimo íon Ni^{++} ($i = 1,2,3,4$) da célula unitária.

Finalmente, com a utilização dos parâmetros obtidos, calculamos a variação angular das linhas de EPR no espectro em função das rotações do cristal e verificamos boa concordância com os resultados experimentais.

ABSTRACT

In this work, we developed initially some methods to determine the characteristics of the EPR spectrometer used.

We carried out EPR measurements on single crystals of $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at room temperature, with sample rotation about the principal axes. From the results obtained we deduced the spin Hamiltonian parameters $D = 4.85 \pm 0.09 \text{ cm}^{-1}$ and $E = 0.06 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$. We derived also the direction cosines of the crystalline field viewed by the i -th ion Ni^{++} ($i = 1, 2, 3, 4$) of the unitary cell.

Finally, using the results obtained, we calculated the angular variation of the EPR lines in the spectrum as a function of the crystal rotation; the results were in good agreement with experimental data.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO I	
ASPECTOS TEÓRICOS	
I.1. Estrutura do $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4
I.2. Natureza do campo cristalino.....	7
I.3. A hamiltoniana de spin.....	9
I.4. Níveis de energia do estado fundamental.....	11
CAPÍTULO II	
ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DO ESPECTRÔMETRO	
II.1. Generalidades.....	14
II.2. Algumas características do espectrômetro utilizado neste trabalho.....	15
II.2.1. Medida da potência do klystron.....	16
II.2.2. Medida da frequência de microondas do klystron.....	18
II.2.3. Medida do Q da cavidade de ressonância.....	20
II.2.4. Considerações sobre a sensibilidade do espectrômetro	24
CAPÍTULO III	
PREPARO DAS AMOSTRAS E EXECUÇÃO DAS MEDIDAS	
III.1. Crescimento dos cristais de $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	29
III.2. Orientação das amostras.....	29
III.3. Testes preliminares com o $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	31
CAPÍTULO IV	
RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
IV.1. Espectros de EPR obtidos no $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	35

IV.2. Resultados de medidas efetuadas à temperatura ambiente. Considerações sobre simetria. Determinação das direções dos eixos do campo cristalino.....	35
IV.3. Determinação dos parâmetros D e E da hamiltoniana de spin.....	46
IV.4. Estudo do efeito dos íons $(Ni^{++})_i$ ($i = 2,3,4$) da célula unitária sobre os espectros de EPR observados.....	51
IV.5. Rotação do cristal em torno dos eixos z_1 , c, 110 (ou x_4) e y_1	54
IV.6. Comparação da medida de EPR realizada por Hou e Bloembergen ⁽⁷⁾ com a previsão baseada nos parâmetros obtidos neste trabalho.....	54
CONCLUSÕES.....	61
APÊNDICE.....	63
BIBLIOGRAFIA.....	64

I N T R O D U Ç Ã O

O método da Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) encontra vasta área de aplicação em diversos ramos da pesquisa. Na Física, permite sondar particularidades da estrutura dos níveis de energia de centros magnéticos em substâncias paramagnéticas, determinar momentos nucleares, estudar propriedades dos materiais semicondutores e dos centros de cor, além de um sem número de outras aplicações. Na Química, este método permitiu desenvolver o estudo de substâncias de importância biológica, radicais livres e sais paramagnéticos.

Em confronto com outros métodos, que geralmente fornecem informações estatísticas, a EPR oferece a vantagem de informar sobre a estrutura local, discriminando cada centro paramagnético da célula unitária, sendo também bastante sensível à dependência das propriedades magnéticas em função das direções em uma amostra. Por outro lado, apresenta a desvantagem da possibilidade do campo magnético aplicado alterar em alguns casos o sistema em estudo.

Os sais paramagnéticos foram e continuam sendo extensivamente estudados através de EPR como contribuição para um estudo mais geral das propriedades magnéticas dos materiais. Em particular, nos interessamos em explorar as possibilidades deste método aplicado ao $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Este sal já foi estudado através de medidas com raios $X^{(1)}$, ca-

lor específico⁽²⁾ ⁽³⁾, susceptibilidade magnética⁽⁴⁾, rotação magneto-óptica⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾ e medidas de polarização elétrica produzida por campos magnéticos aplicados⁽⁷⁾.

O objetivo deste trabalho é explicar a ação do campo cristalino sobre cada íon Ni^{++} da célula unitária do $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, utilizando o método da ressonância paramagnética eletrônica. Neste sal, assim como em todos os sais de elementos do grupo do ferro, a última camada eletrônica sofre diretamente a ação do campo cristalino, de modo que o acoplamento spin-órbita é abafado, restando a contribuição quase que exclusiva do spin ($S=1$ no caso do níquel) para o momento magnético.

A interação entre íons Ni^{++} vizinhos alarga consideravelmente a linha de EPR observada no composto magneticamente concentrado. No sal em estudo observamos uma largura de 1 a 2 Kgauss entre os picos da derivada da curva de absorção. Nessas condições, a técnica usualmente empregada para o controle da precisão dos resultados consiste no estudo de um sal isomorfo, magneticamente diluído na proporção da ordem de 1/1000, com o que são obtidas linhas consideravelmente estreitas. Entretanto, os sais isomorfos do $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ magneticamente neutros, sulfato de zinco e sulfato de magnésio hexahidratados, cristalizados no sistema tetragonal, são excessivamente instáveis⁽⁸⁾. Por isso, não pudemos utilizá-los para diluir magneticamente os íons Ni^{++} mantidos num campo cristalino idêntico ao original.

Os valores publicados dos parâmetros de hamiltoniana de spin D e E para o $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ diferem muito entre si em dependência do método usado para determiná-los, notando-se divergência mais acentuada entre os valores de E. Por

outro lado, excetuando uma comunicação sobre um ensaio realizado por Hou e Bloembergen⁽⁷⁾, até o presente não foi aplicada a técnica de EPR no estudo deste sal. Vamos, portanto, procurar complementar no que for possível as informações já obtidas sobre este sal, tirando partido da maior sensibilidade da técnica de EPR aos detalhes locais que normalmente escapam nos estudos de calor específico ou de medidas de susceptibilidade magnética.

O espectrômetro utilizado para as medidas é do tipo homodino de reflexão, que opera na faixa X com frequência próxima de 9 Gc/s e que será descrito no Capítulo II.

C A P Í T U L O I
ASPECTOS TEÓRICOS

I.1. Estrutura do α -NiSO₄.6H₂O

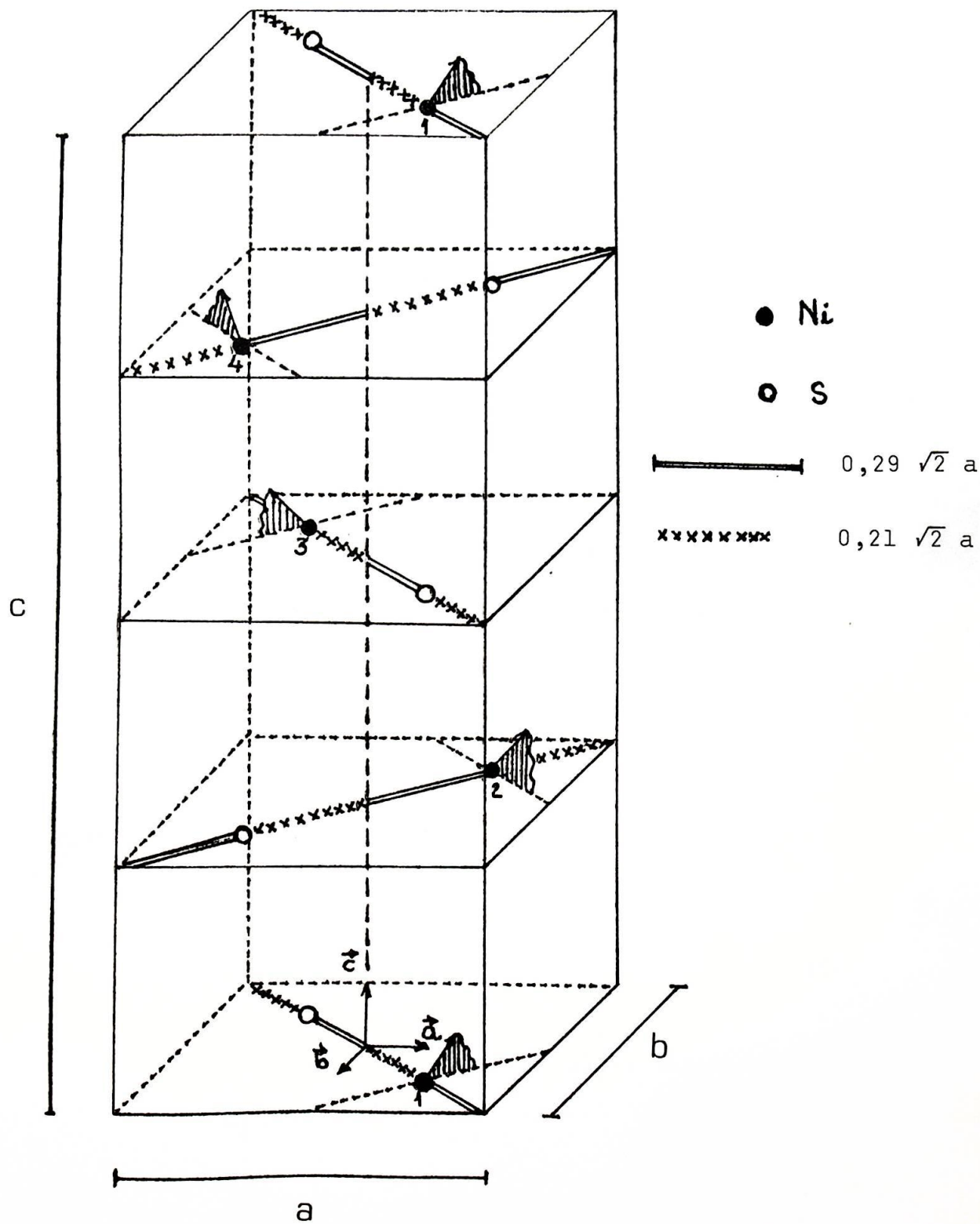
A análise estrutural do α -NiSO₄.6H₂O realizada por Beevers e Lipson⁽¹⁾ forneceu os dados nos quais está baseado este trabalho. O sal cristaliza no sistema tetragonal, cada célula unitária contendo 4 moléculas dispostas segundo o grupo espacial D₄^h, sendo as dimensões da célula unitária $a = b = 6,8 \text{ \AA}$ e $c = 18,3 \text{ \AA}$.

Na fig. 1 estão representadas as posições dos átomos de níquel e do enxofre na célula unitária. Cada íon Ni⁺⁺ ocupa o centro de um octaedro, em cujos vértices estão localizadas as águas de cristalização. Este octaedro apresenta uma distorção tetragonal, sendo achatado na direção polar, na qual a distância entre este íon e uma molécula de água é de 2,015 Å. Por outro lado, cada molécula de água situada no plano equatorial do aquaíon dista de 2,04 Å do íon Ni⁺⁺, situado no centro. A partir das coordenadas dos componentes da célula unitária fornecidas por Beevers e Lipson, pudemos deduzir o ângulo entre a distorção axial e a direção do eixo cristalográfico c como sendo de 45,7° para qualquer dos aquaíons, enquanto a normal ao plano equatorial de um octaedro qualquer faz com a direção c um ângulo de 43° (vide fig. 2).

Existem dois pares distintos de íons Ni⁺⁺, quanto à posição na célula unitária. O primeiro, contido no plano (110), com os íons ocupando respectivamente as posições

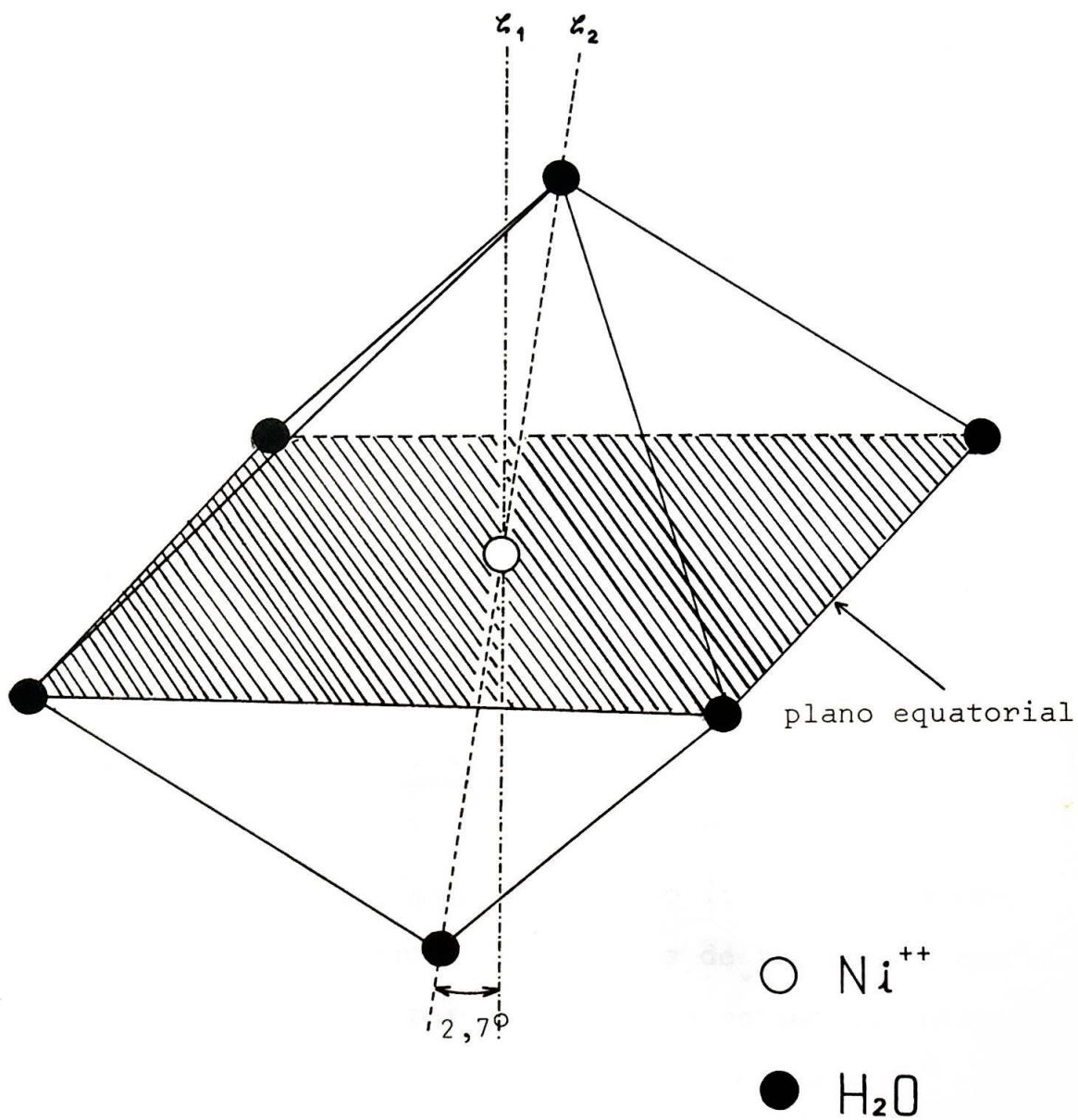
$$(0,21a/2; +0,21b/2; 0)$$

$$(-0,21a/2; -0,21b/2; c/2)$$



Célula unitária do $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

fig.1



ζ_1 : direção normal ao plano equatorial

ζ_2 : direção polar

Estrutura do aquaion [Ni⁺⁺.6H₂O]

fig.2

e o segundo, contido no plano $(1\bar{1}0)$, ocupando as posições

$$(-0,29a/2; 0,29b/2; c/4)$$

$$(+0,29a/2, -0,29b/2; 3c/4).$$

Das posições das moléculas de água na célula unitária⁽¹⁾ segue-se que as direções das distorções axiais dos octaedros que contêm íons Ni^{++} do primeiro tipo tendem a formar uma espiral sinistrogira em torno do eixo cristalográfico c e as correspondentes aos íons do segundo tipo tendem a formar uma espiral dextrogira (vide fig.1 e 3).

Os radicais SO_4^{--} formam tetraedros regulares em cujo centro está contido o átomo de enxofre. Cada par octaedro-tetraedro completa uma das 4 moléculas de $\alpha-NiSO_4 \cdot 6H_2O$ da célula unitária, dispostas perpendicularmente ao eixo cristalográfico (vide fig. 1).

I.2. Natureza do campo cristalino

As moléculas de água vizinhas do íon Ni^{++} comportam-se como 6 dipolos elétricos orientados de tal modo que o átomo de oxigênio aponta para o centro do octaedro, influenciando sobre os níveis de energia da camada incompleta $3d^8$ do Ni^{++} , no sentido de separar o nível fundamental 3F_4 em um singlete mais baixo e dois tripletos⁽⁹⁾. Cada um desses níveis possui multiplicidade três, devido ao spin total $S = 1$ dos elétrons não emparelhados. A distorção tetragonal do aquaíon⁽⁴⁾ divide o nível inferior em um singlete e um duplete, com o singlete situado abaixo do duplete, cuja separação de campo zero é igual a D , constante que vem expressa na hamiltoniana de spin, como veremos a seguir. No duplete, os níveis apresentam-se com uma separação de campo zero igual a

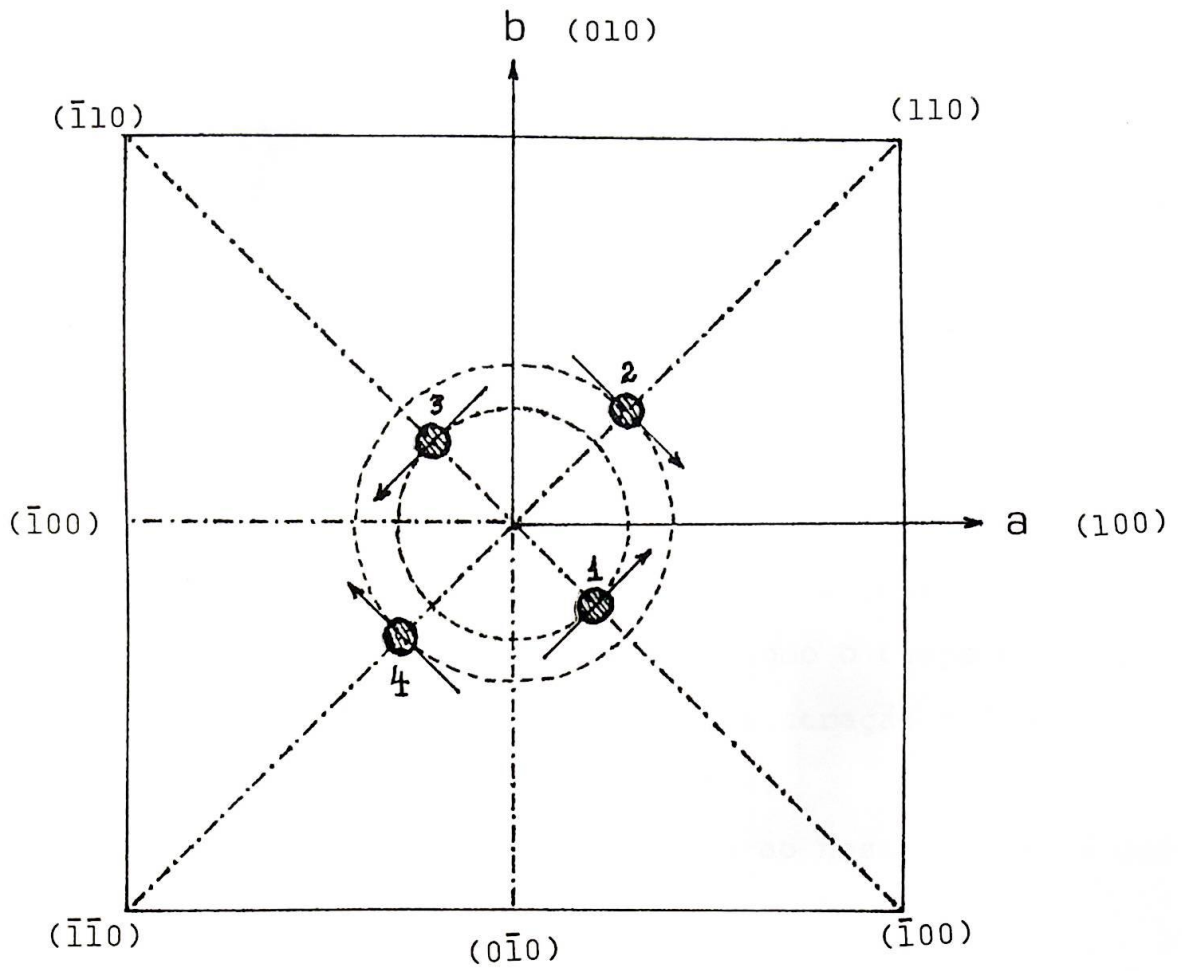


fig.3

2E, motivada por pequenos desvios na direção de menor simetria, que é tetragonal no $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (vide fig. 4).

I.3. A hamiltoniana de spin

Como o método de EPR utiliza transições que envolvem energias da ordem de apenas 1 cm^{-1} , o número de níveis no processo é pequeno, sendo conveniente, portanto, o uso de um formalismo que exclua os demais níveis para efeito de simplicidade. A hamiltoniana de spin permite descrever estes níveis em termos de um pequeno número de parâmetros, característicos para cada substância, cuja determinação é feita experimentalmente. Seus termos encerram todas as informações que permitem descrever fisicamente o sistema, tais como o campo magnético aplicado, efeito do campo cristalino, interação spin-órbita, "exchange", estrutura hiperfina e outras.

A hamiltoniana que se adapta ao nosso estudo é dada pela expressão

$$H_s = \beta (g_{\parallel} H n S_z + g_{\perp} H (\ell S_x + m S_y)) + D S_z^2 + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (1)$$

onde

β = magneton de Bohr

g_{\parallel} e g_{\perp} = componentes do fator espectroscópico, respectivamente na direção paralela e perpendicular a z.

H = campo magnético aplicado.

ℓ , m e n = cossenos diretores da direção de \vec{H} nas coordenadas x, y e z do campo cristalino.

S_x , S_y e S_z = componentes do operador de spin total \vec{S} .

D = parâmetro de distorção cúbica que mede a distân

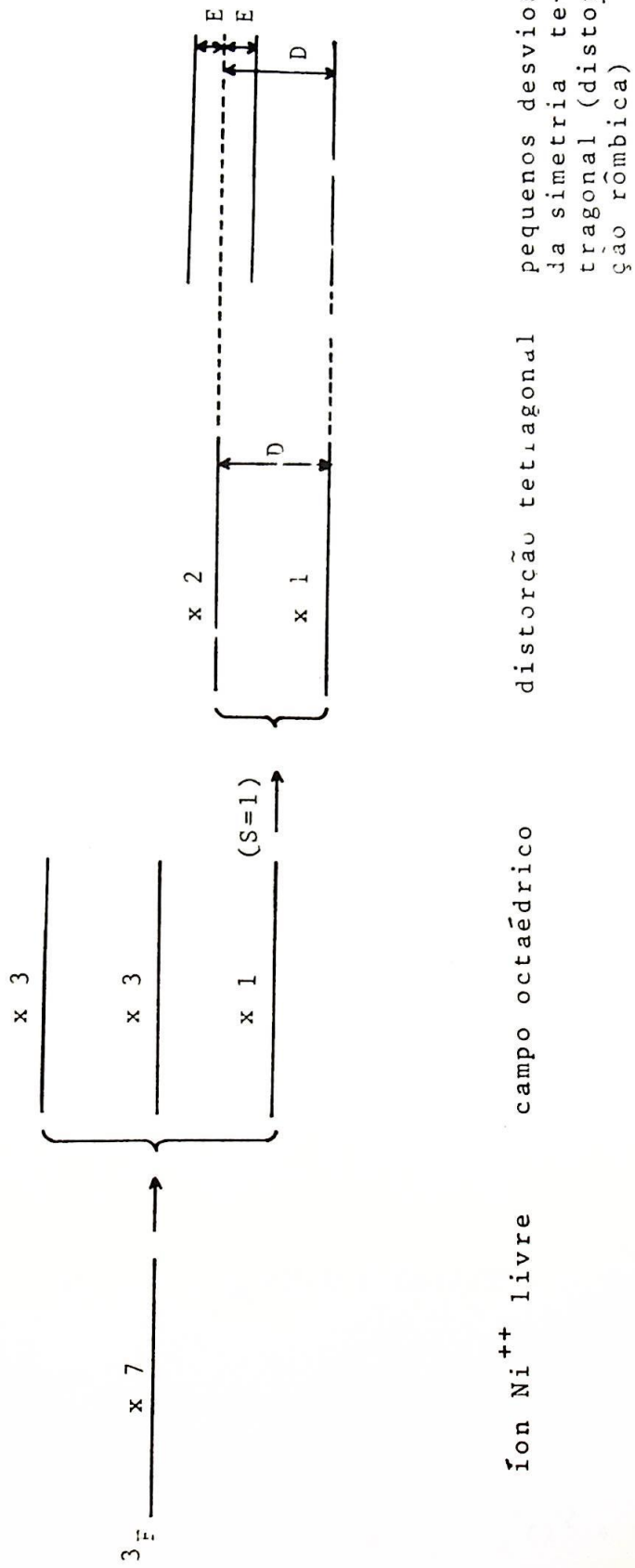


fig.4

cia entre o singlete e o ponto médio do dupleto com campo zero.

E = parâmetro que aparece devido a pequenas diferenças nas direções de simetria mais baixa (no caso, tetragonal), que mede a metade da separação de campo zero dos níveis do dupleto.

I.4. Níveis de energia do estado fundamental

Uma vez conhecida a hamiltoniana de spin que mais convém para a resolução do problema, o cálculo dos níveis de energia é imediato. Consiste em calcular os elementos de matriz $\langle M_{sj} | H_s | M_{si} \rangle$ e resolver a equação secular correspondente.

Utilizando a equação (1) e propriedades bem conhecidas dos operadores de spin, chegamos à matriz

M_{sj}	M_{si}	$ 1\rangle$	$ 0\rangle$	$ -1\rangle$
$\langle 1 $		$g_{\parallel} \beta H n + D$	$g_{\perp} \beta H (\ell - im) / \sqrt{2}$	E
$\langle 0 $		$g_{\perp} \beta H (\ell + im) / \sqrt{2}$	0	$g_{\perp} \beta H (\ell - im) / \sqrt{2}$
$\langle -1 $		E	$g_{\perp} \beta H (\ell + im) / \sqrt{2}$	$-g_{\parallel} \beta H n + D$

da qual obtemos a equação secular

$$W_j^3 - 2DW_j^2 - (E^2 - D^2 + (g_{\parallel}^2 n^2 + g_{\perp}^2 (\ell^2 + m^2)) \beta^2 H^2) W_j + g_{\perp}^2 \beta^2 H^2 (D(\ell^2 + m^2) - E(\ell^2 - m^2)) = 0. \quad (2)$$

No caso de g ser isotrópico, as expressões acima re-
caem nas calculadas por Griffiths e Owen⁽¹⁰⁾.

Para as direções de \vec{H} respectivamente paralelas aos
eixos x , y e z do campo cristalino temos as soluções⁽¹⁰⁾

$$\vec{H} \parallel x \quad (m=n=0, \ell=1) \quad (3)$$

$$W_1 = \frac{D+E}{2} - \left(\left(\frac{D+E}{2} \right)^2 + g_{\perp}^2 \beta^2 H^2 \right)^{1/2}$$

$$W_2 = D - E$$

$$W_3 = \frac{D+E}{2} + \left(\left(\frac{D+E}{2} \right)^2 + g_{\perp}^2 \beta^2 H^2 \right)^{1/2}$$

$$\vec{H} \parallel y \quad (\ell=n=0, m=1)$$

$$W_1 = \frac{D-E}{2} - \left(\left(\frac{D-E}{2} \right)^2 + g_{\perp}^2 \beta^2 H^2 \right)^{1/2}$$

$$W_2 = \frac{D-E}{2} + \left(\left(\frac{D-E}{2} \right)^2 + g_{\perp}^2 \beta^2 H^2 \right)^{1/2}$$

$$W_3 = D + E$$

$$\vec{H} \parallel z \quad (\ell=m=0, n=1)$$

$$W_1 = 0$$

$$W_2 = D - (E^2 + g_{\parallel}^2 \beta^2 H^2)^{1/2}$$

$$W_3 = D + (E^2 + g_{\parallel}^2 \beta^2 H^2)^{1/2}$$

As soluções acima estão representadas graficamente
na fig. 5 .

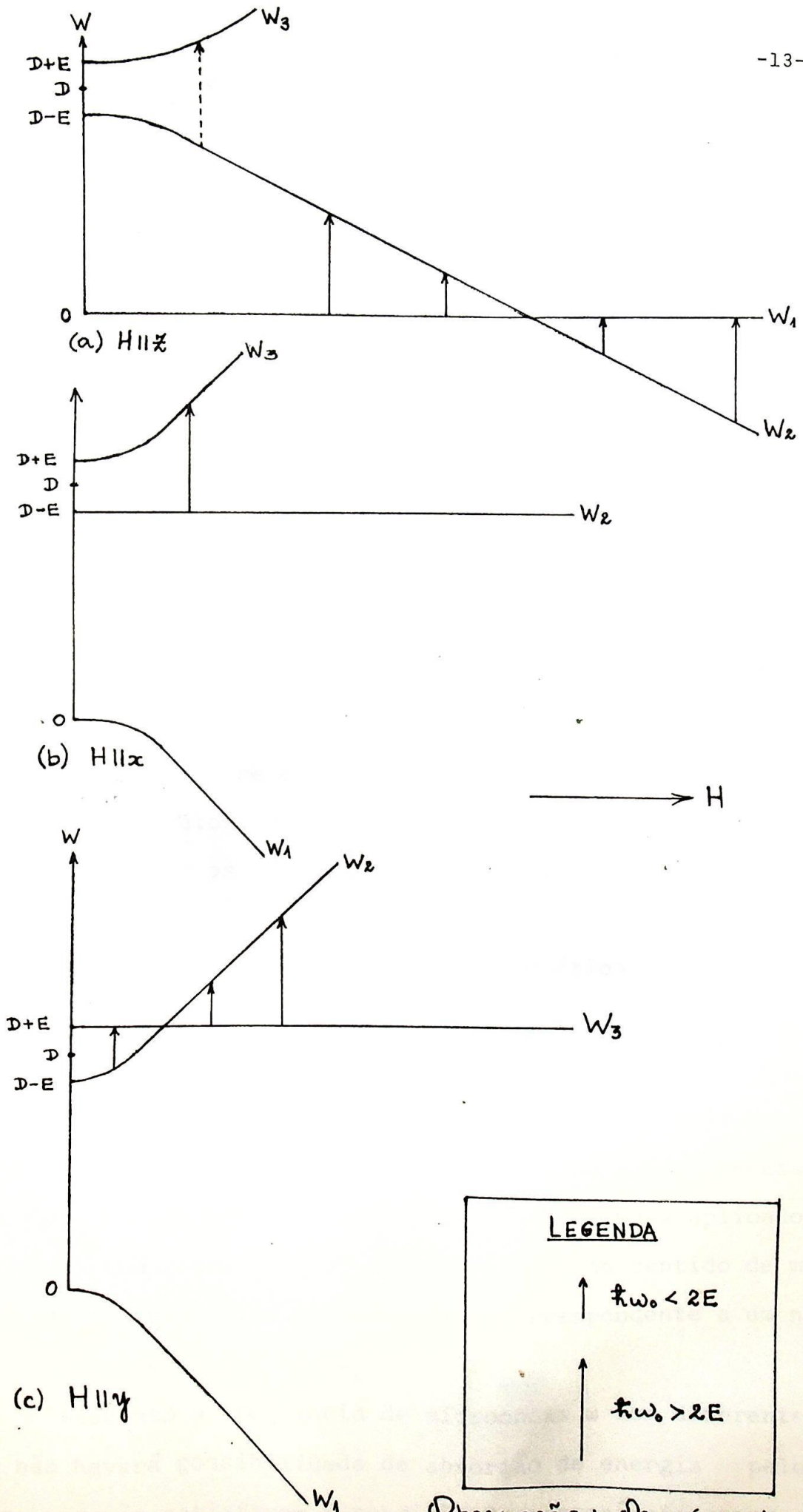


fig. 5

C A P Í T U L O I I

ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DO ESPECTRÔMETRO

II.1. Generalidades

Um momento de dipolo magnético, quando submetido a um campo magnético externo H , precessiona em torno da direção desse campo com frequência de Larmor ω_0 , dada por

$$\hbar\omega_0 = g\beta H \quad (4)$$

onde

g = fator espectroscópico

β = magneton de Bohr.

O ângulo entre as direções de precessão e a de H assume valores discretos, dados pelas regras de quantização, em correspondência com os níveis de energia que o dipolo pode ocupar.

O fenômeno de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) consiste em provocar transições entre estes níveis, aplicando a um sistema contendo momentos magnéticos, um campo magnético oscilante H_1 de microondas, circularmente polarizado, que gira com a mesma frequência e mesmo sentido que a precessão dos dipolos. Nessas condições, o campo de microondas aplicado exerce um torque sobre os momentos magnéticos no sentido de mudar o ângulo da precessão para um valor correspondente a um nível de energia aumentado de $\hbar\omega_0$.

Enquanto a frequência de microondas ω for diferente de ω_0 , não haverá possibilidade de absorção de energia pelos dipolos, por não satisfazer a condição de ressonância, expressa pela relação (4).

Por outro lado, se fixarmos a frequência de microondas em ω_0 , existe somente um valor particular de H que satisfaz à condição. Considerando que na prática é muito mais fácil variar H, todos os espectrômetros de EPR operam com frequência fixa. Em consequência, a energia da transição é sempre constante, dependendo da frequência de microondas utilizada, ocorrendo a ressonância quando a degenerescência dos níveis de energia estudados for removida pelo campo magnético H através do efeito Zeeman e a separação entre os mesmos for igual à energia de microondas $\hbar\omega_0$, isto é, $\Delta W = \hbar\omega_0$.

Os espectrômetros de EPR possuem, como componentes essenciais, uma fonte de radiação eletromagnética (microondas), cavidade de ressonância, detetor e um eletroímã com sistema de varredura do campo aplicado H.

As qualidades que distinguem um bom espectrômetro são: o nível de potência da radiação, a estabilidade, o baixo ruído e a sensibilidade. Os espectrômetros são classificados⁽¹¹⁾ quanto ao tipo da cavidade de ressonância, sistema de detecção, sistema usado para amarrar a frequência e a banda de microondas em que operam.

As frequências de microondas mais frequentemente utilizadas estão localizadas nas bandas X (~9 Gc/s), K (~24 Gc/s) e Q (~35 Gc/s).

As cavidades de ressonância são classificadas segundo os modos de vibração e quanto à forma cilíndrica ou retangular.

II.2. Algumas características do espectrômetro utilizado neste trabalho

O espectrômetro por nós utilizado já foi descrito em

detalhes por C. E. Hennies⁽¹²⁾, sendo que vamos apenas complementar com algumas considerações sobre a potência do klystron, sensibilidade do espectrômetro e dispositivo para efetuar medi_{das} até a temperatura de -185° .

Segundo a classificação de Alger, o nosso espectrômetro é do tipo RH1-X, isto é, de reflexão, homodino, com a frequência do klystron amarrada na cavidade ressonante porta-amostras e que opera na banda X, com frequência próxima de 9 Gc/s. Os componentes essenciais que o compõem (vide fig.6) consistem no klystron da Varian V-153C, fonte de tensão do klystron, isoladores, atenuadores, "T" mágico, cavidade de ressonância retangular que opera no modo H_{102} . A detecção é realizada por modulação em amplitude do campo magnético H e compreende o modulador de 100 Kc/seg E-201A, diodo detetor 19P2 e registrador X-Y da Varian, mod. F-100. O campo externo H é fornecido por um eletroímã de 12" da Varian, com "gap" de 2 polegadas. A varredura de campo magnético é controlada por um "Fieldial" Mark I da Varian.

Na execução das medidas a temperaturas mais baixas foi utilizado o Controle Automático de Temperatura da Varian V-4540, que assegura uma precisão de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ desde a temperatura ambiente até -180°C .

II.2.1. Medida da potência do klystron

O equipamento utilizado para esta finalidade resume-se no medidor de potência de microondas HP-430C, termistor HP X-487B de 100Ω , coeficiente negativo e atenuador HP X382A pertencente ao próprio sistema do espectrômetro. O atenuador foi empregado com a finalidade de proteger o termistor. A or-

LEGENDA

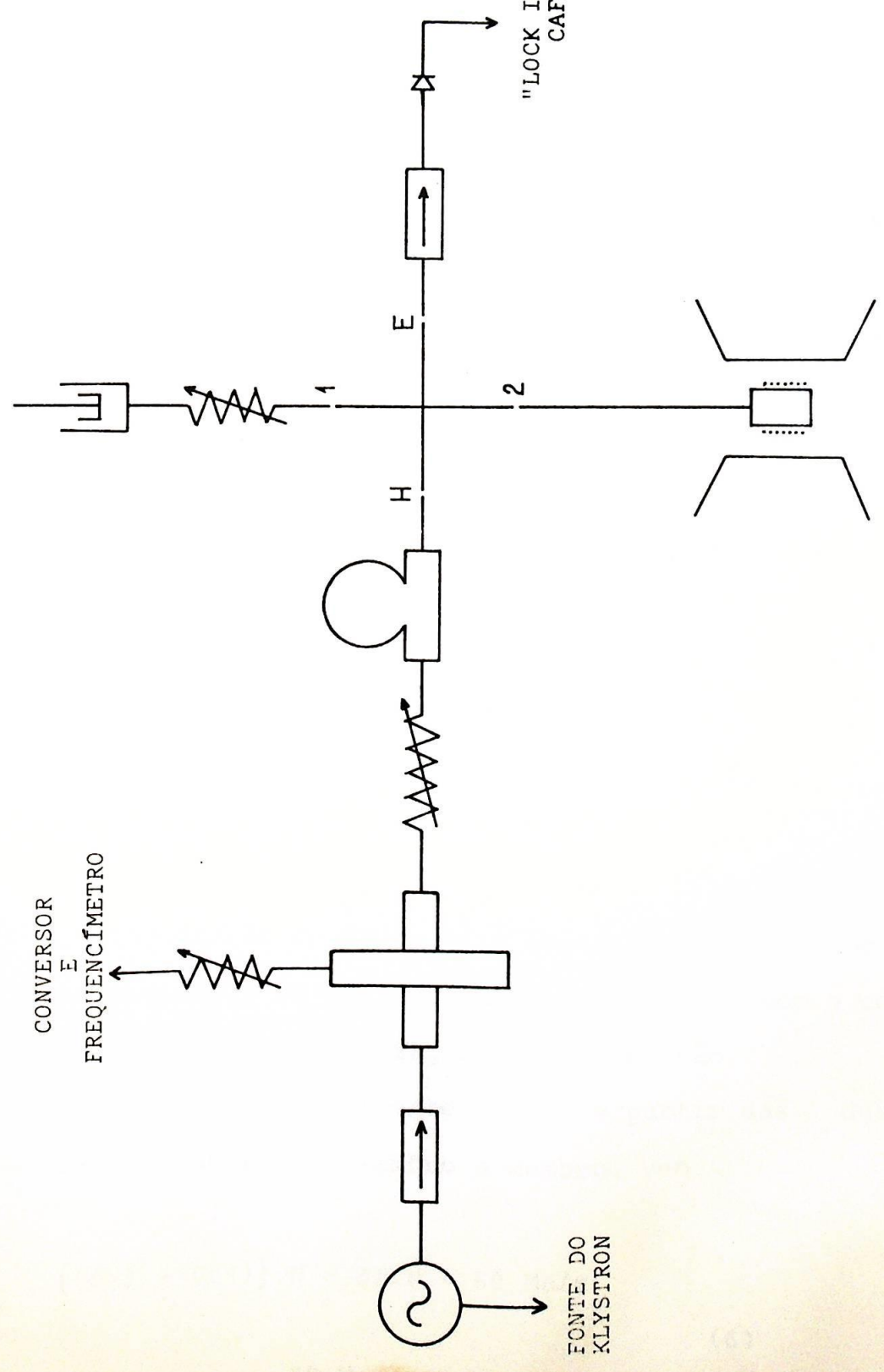
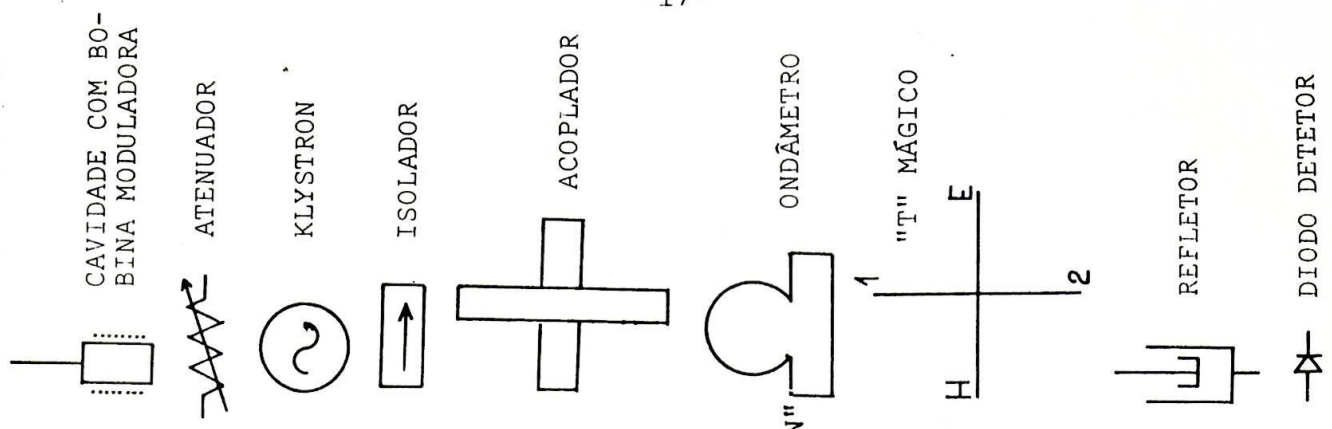


fig.6

dem com que foram ligados os componentes está esquematizada na fig. 7. O resultado da medida deu 60 mW de potência de saída do klystron. Efetuamos adicionalmente uma medida à saída do "T" mágico onde a potência observada foi 20 mW.

II.2.2. Medida da frequência de microondas do klystron

Foi efetuada com o conversor de frequência de microondas HP-2590B que possui um oscilador local cuja frequência cobre a faixa de 240 Mc/s a 390 Mc/s por meio de controle manual. Quando a diferença entre um harmônico de ordem N da frequência do oscilador local e a frequência de microondas do klystron F_{IN} é igual a 30 Mc/s, o sinal de frequência intermediária consegue passar pelo circuito sintonizado e produzir uma indicação visível no painel do conversor.

Nessas condições, a frequência do oscilador local satisfaz a uma das relações

$$(f>).N = F_{IN} + 30 \text{ Mc/s} = F>$$

ou

(5)

$$(f<).N = F_{IN} - 30 \text{ Mc/s} = F<$$

A determinação de $f>$ ou $f<$ é feita diretamente com o conversor de frequência HP-5253B atuando em conjunto com o contador eletrônico digital HP-5245L, com boa precisão.

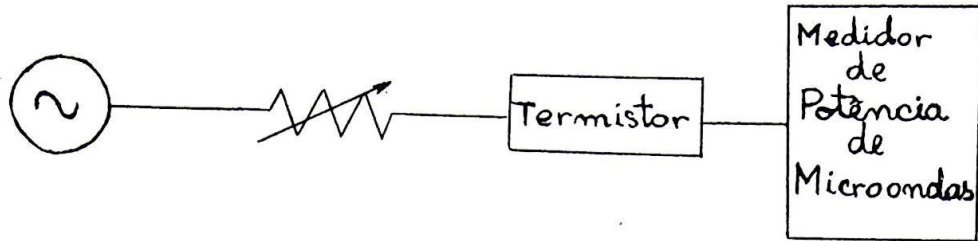
O valor de N é facilmente obtido a partir das duas expressões acima. Subtraindo membro a membro, vem

$$((f>) - (f<)).N = \Delta f.N = 60 \text{ Mc/s}$$

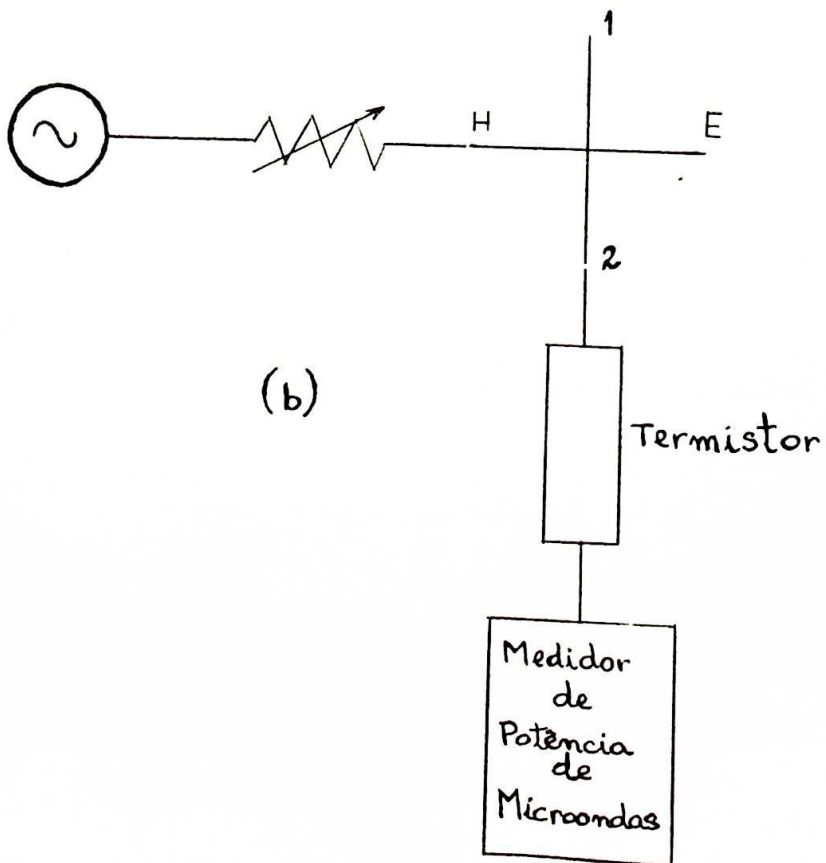
ou

(6)

$$N = \frac{60 \text{ Mc/s}}{\Delta f}$$



(a)



(b)

fig. 7

No próprio painel do conversor já existe uma tabela que relaciona os Δf com os números da ordem N do harmônico correspondente.

Não é difícil identificar $f >$ e $f <$ para cada N , pois estas frequências aparecem aos pares, um bem distanciado do outro. Todavia, se quisermos comprovar o valor de N por outro método, uma vez já conhecido aproximadamente o valor da frequência a ser medida, basta dividir o valor avaliado de $F >$ por $f >$ (ou $F <$ por $f <$) e considerar o inteiro mais próximo.

Como medida de precaução é prática recomendável determinar tanto $F >$ como também $F <$ para verificar que a diferença entre ambos é de 60 Mc/s, o que dará absoluta certeza de não termos considerado qualquer sinal estranho que eventualmente pudesse interferir.

II.2.3. Medida do Q da cavidade de ressonância

Um dos parâmetros importantes que determinam a sensibilidade dum espectrômetro é o coeficiente de qualidade Q da cavidade de medida.

É prática usual avaliar-se o Q através da expressão

$$Q = \frac{f_0}{f_2 - f_1} \quad (7)$$

onde f_1 e f_2 são respectivamente frequências acima e abaixo da ressonância, tomadas nos pontos de meia amplitude da curva de absorção de potência⁽¹¹⁾. Outros autores preferem adotar os pontos a $1/\sqrt{2}$ da amplitude para definir a largura de banda⁽¹³⁾.

A medida do Q da cavidade de ressonância compreende, pois, a determinação das frequências nos pontos A, B e C da

curva de absorção superposta ao lóbulo de maior potência do klystron (vide fig. 8).

As medidas das frequências envolvidas foram executadas com o uso do ondâmetro de cavidade ressonante PP4300X da Philips, já incluído no nosso espectrômetro, e o conjunto de medida da frequência de microondas já mencionado anteriormente.

A cavidade de ressonância do ondâmetro superpõe ao lóbulo da fig. 8 uma curva de absorção muito estreita, pois o seu Q é muitas vezes maior do que o da cavidade em teste. O efeito produzido é o de imprimir sobre o lóbulo um traço de referência cuja posição é ajustada à medida que se muda a frequência de ressonância do ondâmetro.

Durante a execução das medidas, o traço de referência foi respectivamente acertado nas posições A, B e C (vide fig. 9). Em cada desses pontos procedeu-se a fixação da frequência de oscilação do klystron no fundo da curva de absorção do ondâmetro, o que permitiu a medida da frequência em qualquer ponto desejado do lóbulo.

Após a medida das frequências nos pontos A, B e C foram obtidos os resultados

$$\begin{aligned} \bullet f_A &= 9\,082,488 \text{ Mc/s} \\ f_B &= 9\,084,936 \text{ Mc/s} \\ f_C &= 9\,087,288 \text{ Mc/s} \end{aligned}$$

e o coeficiente de qualidade da cavidade de ressonância é

$$Q = \frac{f_o}{f_2 - f_1} = \frac{f_o}{f_C - f_A} = \frac{9\,084,936}{9\,087,288 - 9\,082,488} \cong 2.10^3 .$$

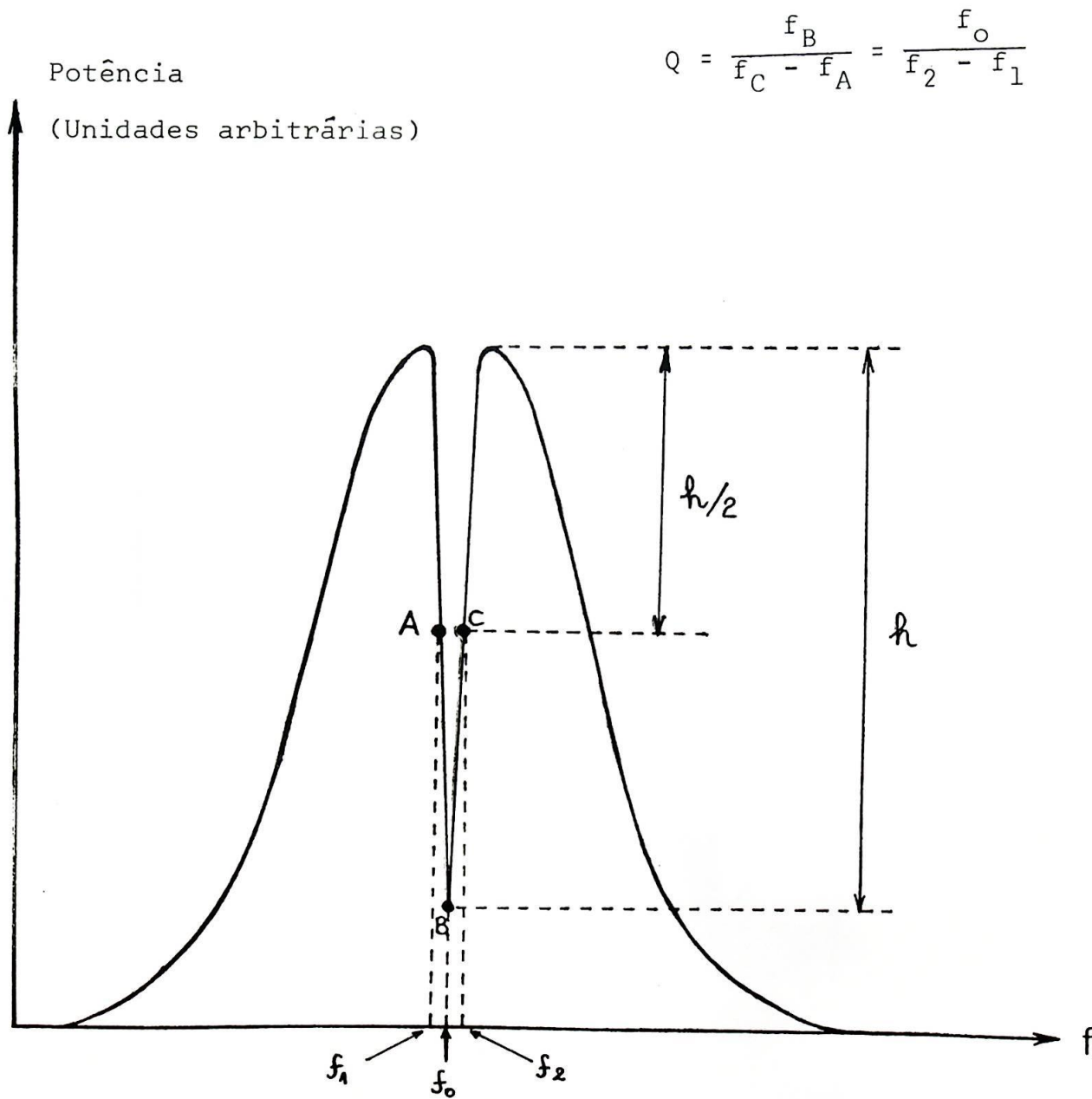


fig.8

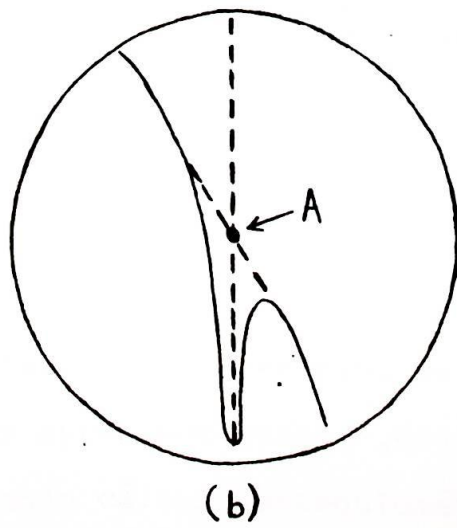
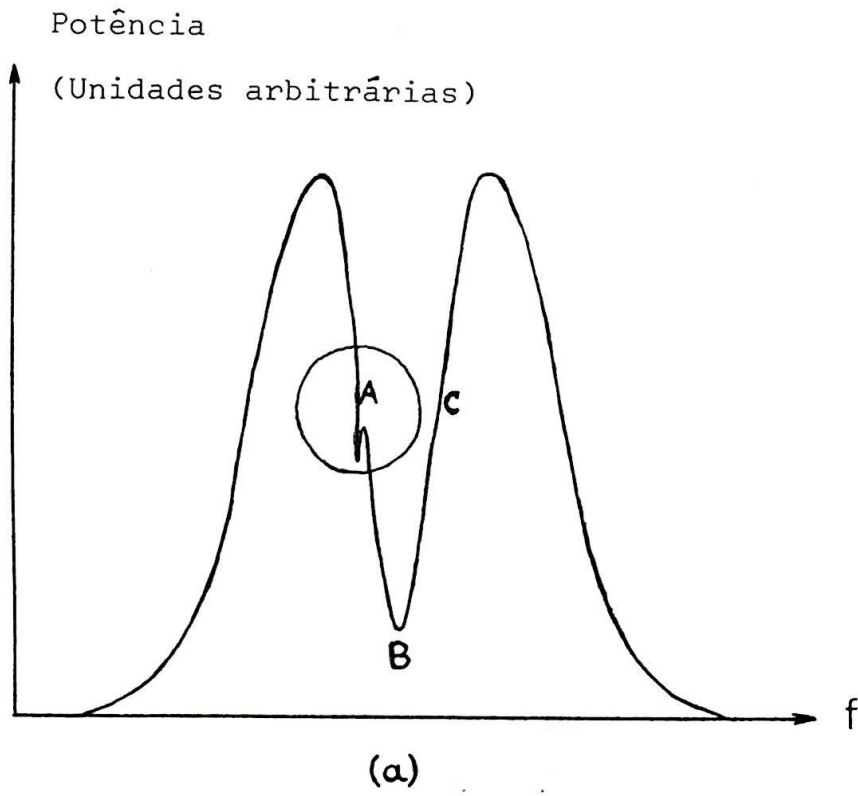


fig.9

II.2.4. Considerações sobre a sensibilidade do espectrômetro

De acordo com a convenção usual, a sensibilidade de um espectrômetro de EPR é caracterizada pelo número mínimo de spins detectáveis N_m e que corresponde à situação em que a razão sinal-ruído é igual a um, isto é, $S/N = 1$. O valor absoluto de N_m é dado por⁽¹⁴⁾

$$N_m = \left(N_k + \frac{t + F_{amp}^{-1}}{G} \right)^{1/2} \frac{V_c}{\pi f Q} \left(\frac{kT\Delta\nu}{2P_o} \right)^{1/2} \frac{\Delta H}{H} \quad (8)$$

Entre os diversos métodos possíveis de medir a sensibilidade de espectrômetros de ressonância paramagnética vêm tendo maior aceitação os de realização mais direta e fácil. É comum o uso de uma substância padrão que possui uma linha de ressonância intensa e estreita para medidas de sensibilidade como também para avaliar a concentração de spins de uma amostra de substância desconhecida. Um dos padrões mais frequentemente utilizados é o α, α -difenil-picril-hidrazil (DPPH), sobre o qual recaiu a nossa escolha. As amostras, preparadas com número conhecido de spins efetivos, foram estudadas nas condições ordinárias de operação e à temperatura ambiente.

Cada molécula de DPPH possui uma valência livre no átomo de nitrogênio associado ao radical picril. Assumindo que cada molécula de DPPH possui um spin de elétron desacoplado, podemos avaliar o número de spins contidos em quantidades conhecidas da substância. Por exemplo, um mol de DPPH, pesando 394g, deve conter aproximadamente $6,023 \cdot 10^{23}$ spins.

Utilizando cálculo estequiométrico direto, foi preparada uma coleção de amostras contendo respectivamente 10^{17} , 10^{16} , ..., 10^{12} spins. A técnica adotada passamos a descrever.

No interior de um balão volumétrico de 10 ml pesou - se 6,540 mg de DPPH, sendo a menor divisão da balança igual a 0,01 mg e o erro atribuído à pesagem, igual a 0,005 mg ou $7,6 \cdot 10^{15}$ spins. Esta quantidade foi dissolvida em benzeno P.A. e avolumada para 10 ml, sendo obtida uma solução de $(1 \pm 0,0008) \cdot 10^{18}$ spins/ml, da qual recolheu-se um volume de 0,1 ml, contendo 1/10 dos 10^{18} spins. Levando em conta o erro cometido nesta operação, o número de spins contidos na primeira amostra foi $(1 \pm 0,05) \cdot 10^{17}$.

A fração de solução contendo $(1 \pm 0,05) \cdot 10^{17}$ spins foi aplicada gota a gota sobre uma folha de polietileno, de 0,038 mm de espessura, na qual se imprimiu previamente uma depressão suficiente para abrigar 0,1 ml em uma área de 8 mm de diâmetro. Após a evaporação do solvente, restou uma nova porção cristalizada de DPPH como resíduo, contendo 1/10 dos 10^{17} spins. As amostras seguintes foram obtidas de modo análogo por diluições sucessivas.

A folha de polietileno contendo a amostra foi dobrada convenientemente e introduzida em um tubo de lucite de 2,9 mm de diâmetro e 14 mm de comprimento (vide fig.10). A cápsula assim preparada foi introduzida no tubo porta-amostras em quartzo.

Na tabela I estão relacionadas as concentrações das soluções preparadas e das amostras correspondentes, em termos do número de spins, vindo expressos os erros avaliados para cada caso.

Quanto à estabilidade do composto, Feher⁽¹⁵⁾ verificou que as amostras contendo número de spins $\leq 10^{15}$ deterioravam-se com o tempo. Após 4 semanas, uma amostra contendo 10^{15} spins decaiu para $4 \cdot 10^{14}$ spins e outra com 10^{14} decaiu para 10^{13} .

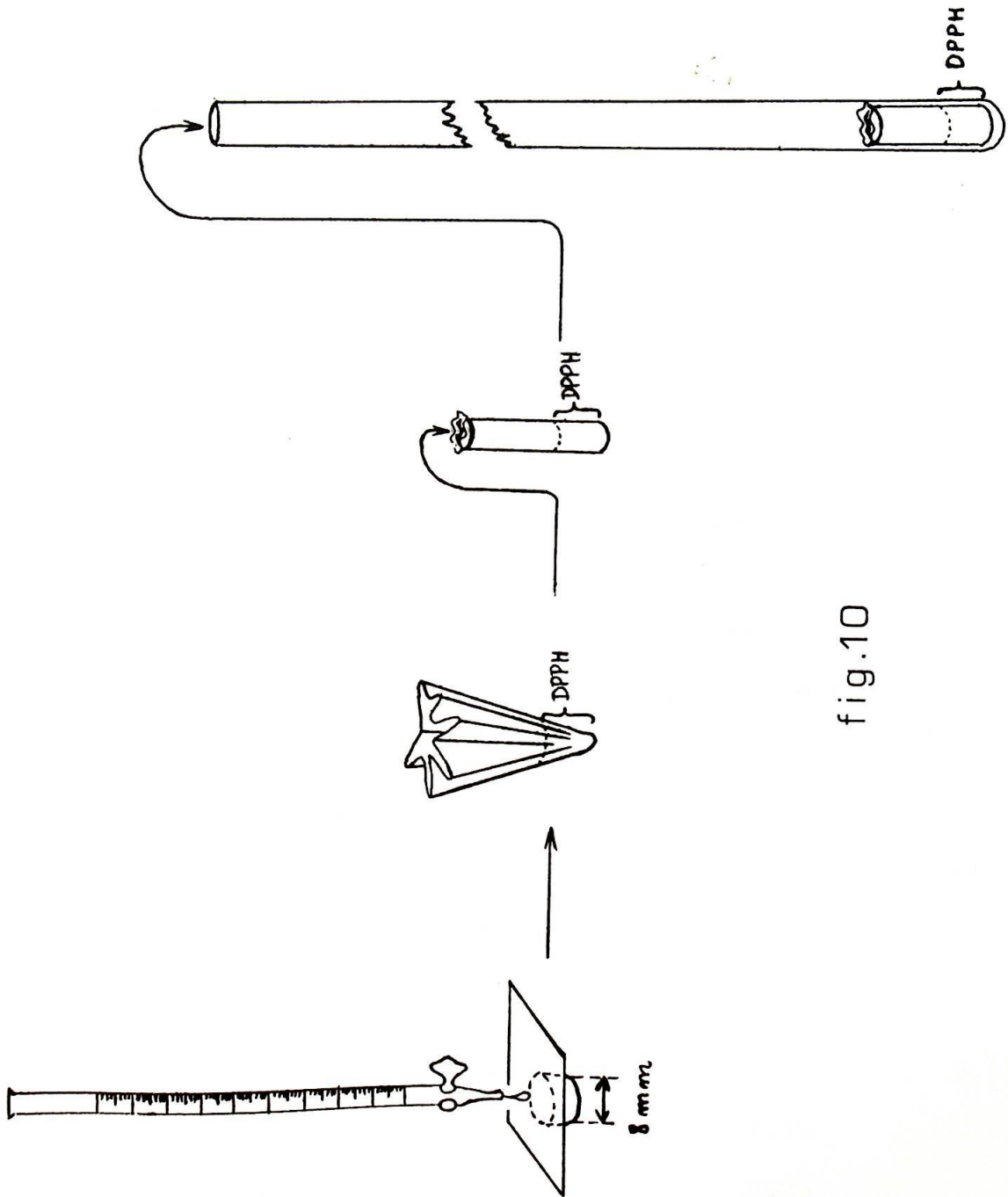


fig.10

Buckmaster e Dering⁽¹⁶⁾ recomendaram o uso das amostras num prazo máximo de 10 dias. Assim, para cumprir o objetivo deste trabalho, foi suficiente efetuar as medidas no espectrômetro imediatamente após o preparo das amostras.

T A B E L A I

Solução (spins/ml)	Amostra (spins)
$(1 \pm 0,0008) \cdot 10^{18}$	$(1 \pm 0,5) \cdot 10^{17}$
$(1 \pm 0,05) \cdot 10^{17}$	$(1 \pm 0,5) \cdot 10^{16}$
$(1 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$	$(1 \pm 0,5) \cdot 10^{15}$
$(1 \pm 0,1) \cdot 10^{15}$	$(1 \pm 0,5) \cdot 10^{14}$
$(1 \pm 0,2) \cdot 10^{14}$	$(1 \pm 0,5) \cdot 10^{13}$
$(1 \pm 0,25) \cdot 10^{13}$	$(1 \pm 0,5) \cdot 10^{12}$

As amostras de DPPH foram sucessivamente submetidas ao espectrômetro em ordem decrescente de concentração de spins, observando-se os resultados:

Nº de spins	Intensidade da linha (unid. arb.)	Intensidade de campo magnético (Kgauss)	Frequência
$>10^{17}$	saturação	3,27	9,085 Gc/s
10^{17}	saturação	3,24	"
10^{16}	13,5	3,23	"
10^{15}	1,6	3,23	"
10^{14}	sem sinal	----	"

A amostra de 10^{14} spins não apresentou sinal distin -

guível do ruído de fundo, mesmo com menor atenuação da potência de microondas e com exagero da amplificação do sinal no registrador X-Y.

Em conclusão, o número mínimo de spins detectáveis pelo espectrômetro é um número situado entre 10^{14} e 10^{15} spins.

C A P Í T U L O III

PREPARO DAS AMOSTRAS E EXECUÇÃO DAS MEDIDAS

III.1. Crescimento dos cristais de $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

A temperatura de transição entre o sulfato hexa e o heptahidratado está situada, segundo vários autores mencionados no "Nouveau Traité de Chimie Minérale"⁽¹⁷⁾, entre 29,3 e 31,8°C.

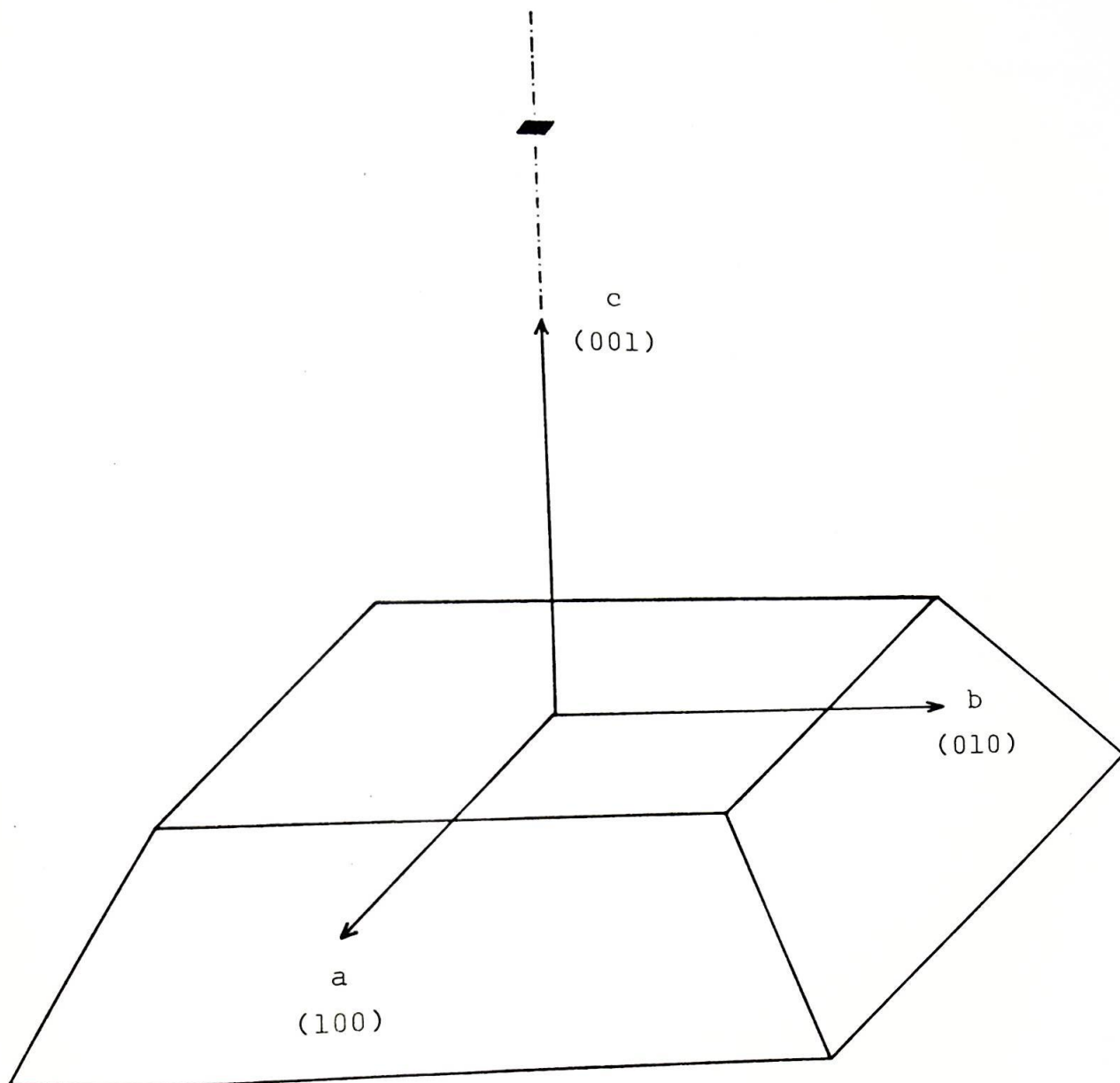
Existem duas formas enantiomorfas do $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a α e a β . Na mesma obra citada indica-se que os cristais do tipo α podem ser obtidos a partir de uma solução ácida à temperatura ambiente ou de uma solução neutra de 31 a 53°C.

Os nossos cristais foram obtidos por evaporação de uma solução neutra saturada a 35°C.

III.2. Orientação das amostras

Em relação aos planos de clivagem, podemos facilmente identificar visualmente a direção do eixo cristalográfico na direção c ou (001) por ser perpendicular à face cuja forma é a de um quadrado. As direções dos eixos cristalográficos a e b são paralelas às arestas desse quadrado (vide fig.11).

As direções das coordenadas x , y e z do campo cristalino do $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fornecidas pela literatura resultam dos trabalhos sobre medidas de anisotropia magnética, susceptibilidade magnética e calor específico. Estes resultados apresentam divergências, como vemos na tabela II, onde estão representados os cossenos diretores de x_1 , y_1 e z_1 do primeiro íon Ni^{++} da célula unitária, no sistema de coordenadas a , b e c .



Coordenadas cristalográficas do $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ relacionadas com o plano de clivagem de simetria tetragonal.

fig.11

Cada eixo submetido ao estudo de EPR foi alinhado paralelamente com o eixo do tubo porta-amostras, com aplicação do campo H no plano perpendicular. Os detalhes do procedimento aparecem esquematizados na fig.12 como exemplo da orientação do eixo z.

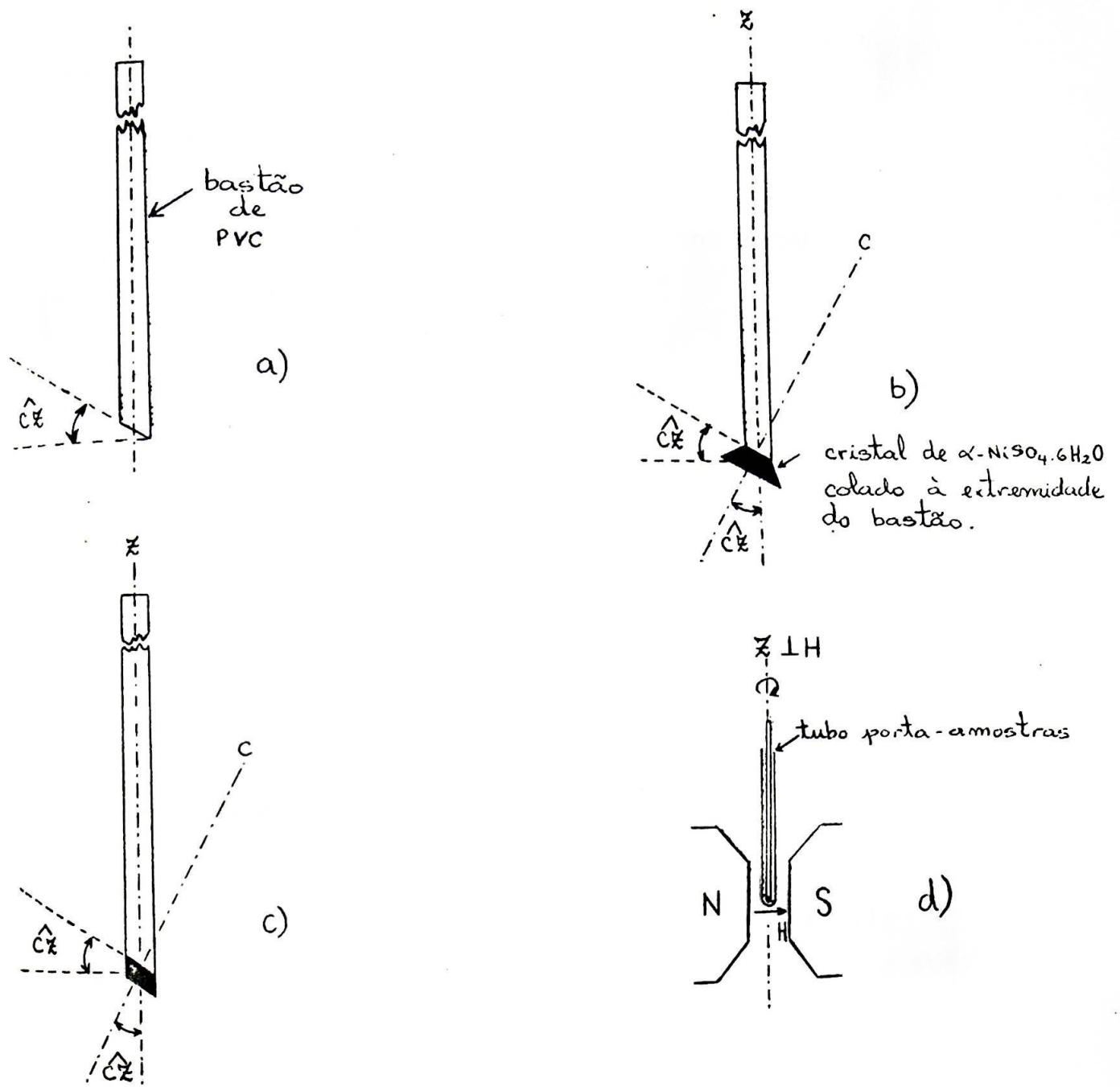
A escolha do material que serviu de suporte do cristal recaiu sobre o PVC pelo motivo do mesmo ser acessível comercialmente já nas dimensões convenientes eliminando problemas de ordem mecânica. Por outro lado, testes preliminares revelaram a presença de uma linha fraca na região dos 3 Kgauss que todavia não chega a interferir nos resultados, uma vez que as medidas efetuadas no sal em estudo apresentaram linhas acima de 9 Kgauss.

Estimamos o erro do procedimento da orientação das amostras em ± 2 graus.

III.3. Testes preliminares com o $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Foram realizadas medidas à temperatura ambiente e a -180°C durante as quais efetuou-se a rotação do cristal, obtendo-se o traçado do espectro no registrador X-Y para cada posição do cristal.

Considerando que o cobalto apresenta propriedades químicas similares às do níquel, achamos conveniente testar a possibilidade de que as linhas de ressonância obtidas serem oriundas de eventual impureza de cobalto. Ao invés de procurarmos uma amostra com baixíssimo teor de cobalto, preparamos cristais de $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dopados com cobalto respectivamente nas proporções 1/1000 e 1/100, dos quais obtivemos espectros de EPR girando o cristal em torno do eixo z do campo cristali-



- a) Corte de um bastão cilíndrico de PVC cujo diâmetro se ajusta perfeitamente com o diâmetro interno do tubo porta-amostras.
- b) Fixação do cristal à extremidade do bastão de PVC. O plano (110) coincide com o plano da figura.
- c) Remoção do excesso de material do cristal a fim de possibilitar sua introdução no tubo porta-amostras.
- d) Posição do conjunto em relação aos polos do eletroímã.

no, assumindo $\hat{c}z = 43^\circ$ e z paralelo ao plano (110).

Como podemos ver na fig.13, os resultados obtidos com as amostras dopadas em nada diferem dos obtidos com os do sal P.A., o que vem a confirmar a autenticidade das linhas do $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

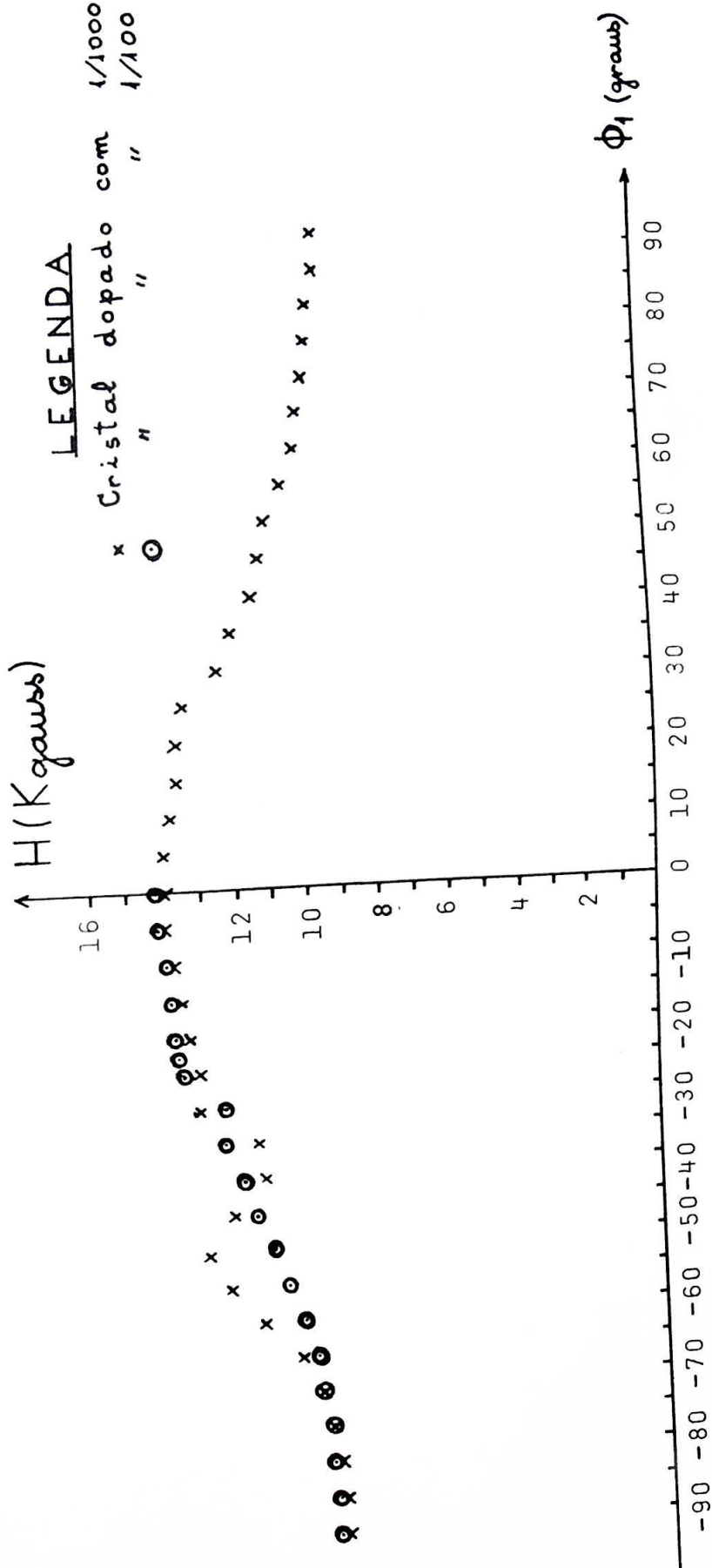
T A B E L A II

Autor	$\theta_1 = \hat{c}z_1$	Coordenadas do campo cristalino
T. Watanabe ⁽⁴⁾	33°	$x_1 \equiv (0,65; 0,65; -0,39)$
		$y_1 \equiv (-0,65; 0,65; -0,39)$
		$z_1 \equiv (0,39; 0,39; 0,84)$
E. W. Hornung ⁽³⁾	39°	$x_1 \equiv (\sqrt{2}/2; -\sqrt{2}/2; 0)$
		$y_1 \equiv (0,549; 0,549; -0,629)$
		$z_1 \equiv (0,445; 0,445; 0,777)$
J. W. Stout e W. B. Hadley ⁽²⁾	40,2°	$x_1 \equiv (\sqrt{2}/2; -\sqrt{2}/2; 0)$
		$y_1 \equiv (0,540; 0,540; -0,645)$
		$z_1 \equiv (0,456; 0,456; 0,764)$
Caso 1 (*)	40,2°	$x_1 \equiv (0,562; 0,562; -0,605)$
Caso 2	37,3°	$y_1 \equiv (-\sqrt{2}/2; \sqrt{2}/2; 0)$
		$z_1 \equiv (0,428; 0,428; 0,795)$
		$x_1 \equiv (\sqrt{2}/2; -\sqrt{2}/2; 0)$
Caso 3	41,3°	$y_1 \equiv (0,531; 0,531; -0,660)$
		$z_1 \equiv (0,467; 0,467; 0,751)$
		$x_1 \equiv (0,555; 0,555; -0,619)$
Caso 4	38,3°	$y_1 \equiv (-\sqrt{2}/2; \sqrt{2}/2; 0)$
		$z_1 \equiv (0,438; 0,438; 0,785)$
		$x_1 \equiv (\sqrt{2}/2; -\sqrt{2}/2; 0)$

(*) Caso 1 : (sem correção ferromagnética); x (110)

Caso 2 : (" "); y (110)

Caso 3 : (" "); x (110)



Rotação do cristal em torno do eixo z_1 . Os cristais foram orientados considerando $\Delta z_1 = 43^\circ$. As medidas foram executadas à temperatura ambiente.

fig.13

C A P Í T U L O I V

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

IV.1. Espectros de EPR obtidos no $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

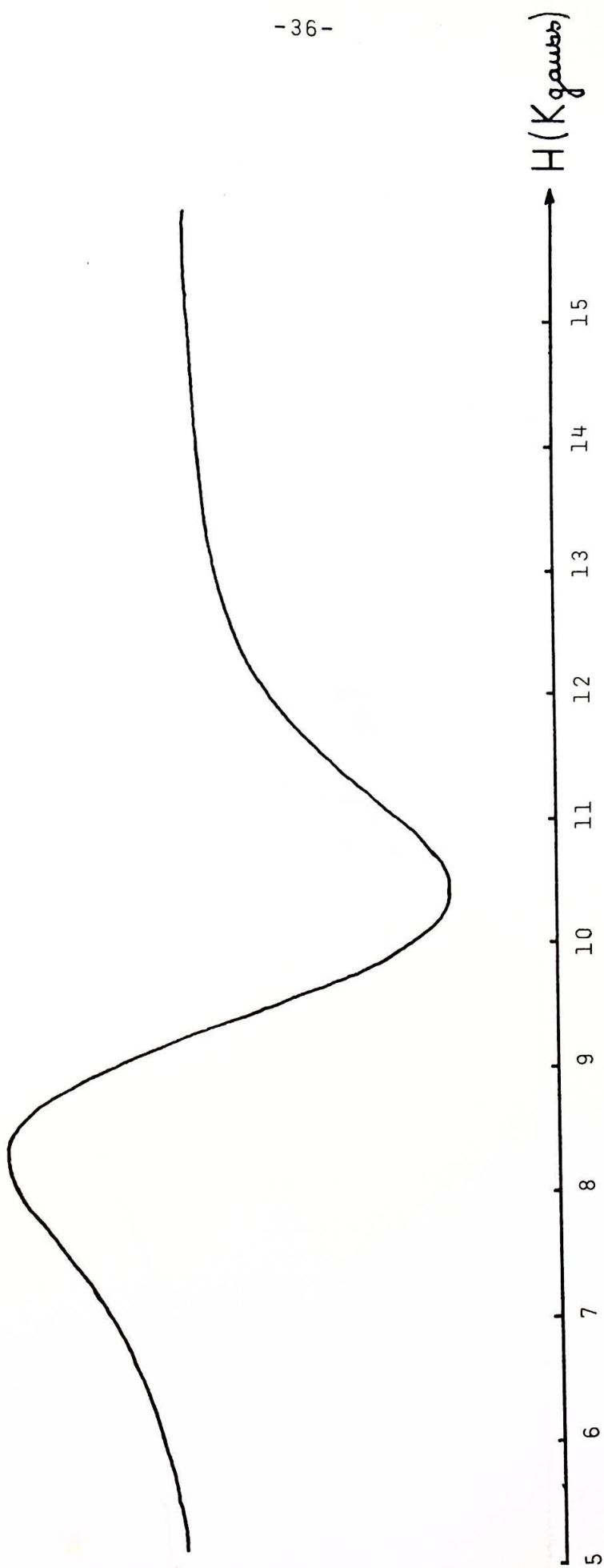
As medidas realizadas revelaram a existência de uma única linha de ressonância à temperatura ambiente (vide fig.14), cuja posição varia entre 9,4 e 14 Kgauss, dependendo da orientação do cristal.

À temperatura de -180°C aparece uma estrutura fina que chega a apresentar no máximo 4 linhas parcialmente superpostas (vide fig.15).

Passemos agora a estudar o comportamento da linha observada à temperatura ambiente, de onde surgirão as nossas conclusões.

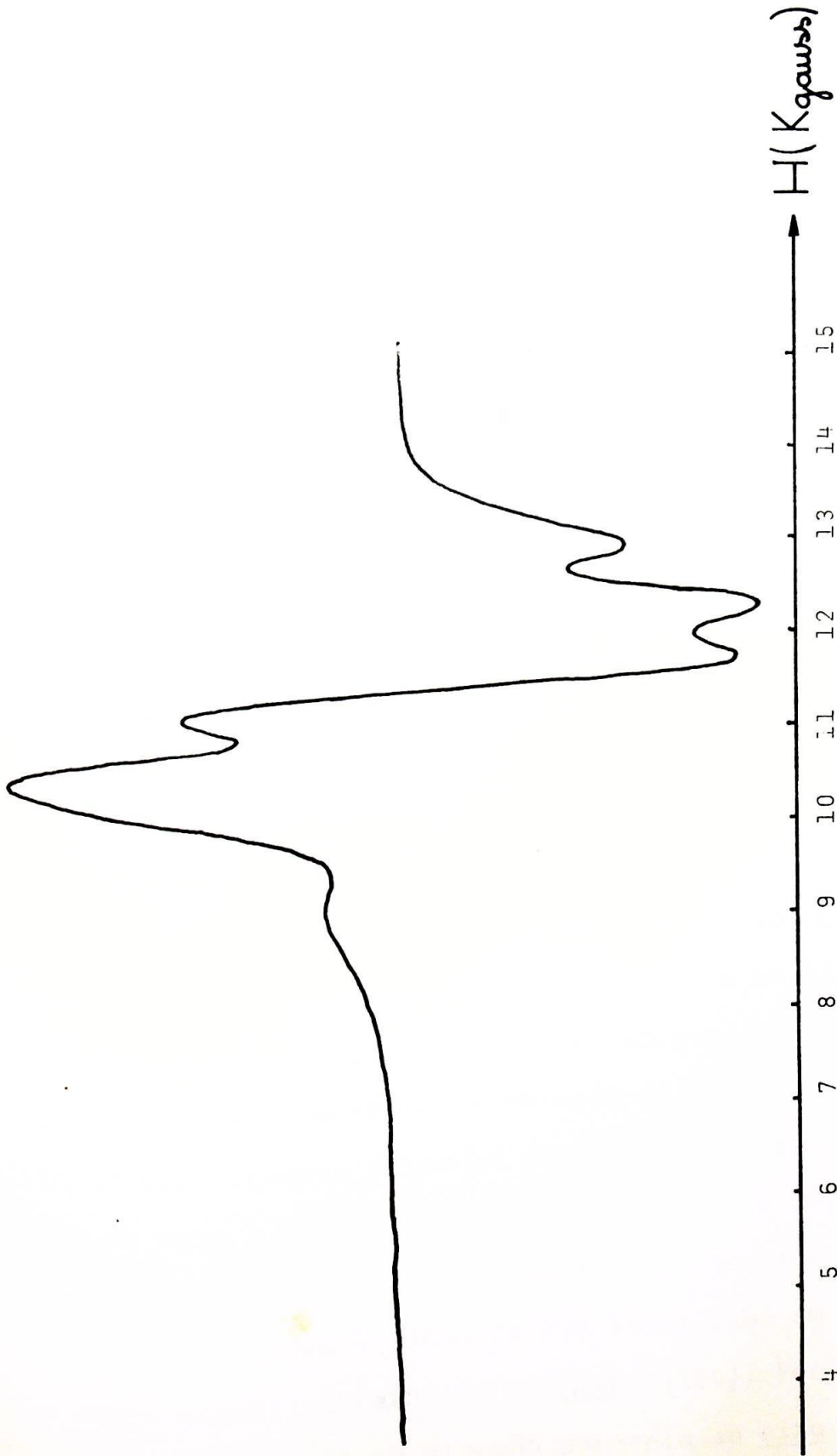
IV.2. Resultados de medidas efetuadas à temperatura ambiente. Considerações sobre simetria. Determinação das direções dos eixos do campo cristalino.

A variação das posições das linhas de EPR no espectro, em função da rotação do cristal em torno de eixos de simetria do cristal ou do campo cristalino, possui simetria igual à do eixo escolhido. Esta propriedade permite determinar, através de medidas de EPR, as direções principais do cristal ou as coordenadas do campo cristalino. Assim, no gráfico $H \times \phi$, onde H é a intensidade de campo magnético aplicado na qual está localizada a linha de EPR e ϕ é a variação angular em torno do eixo considerado, usamos como pontos de referência os máximos e os mínimos da variação de H , cuja disposição é simétrica em relação a um ângulo ϕ particular.



Linha de ressonância típica do $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $T = 20^\circ\text{C}$.

fig.14



Linha de ressonância típica do $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $T = -180^\circ\text{C}$.

fig.15

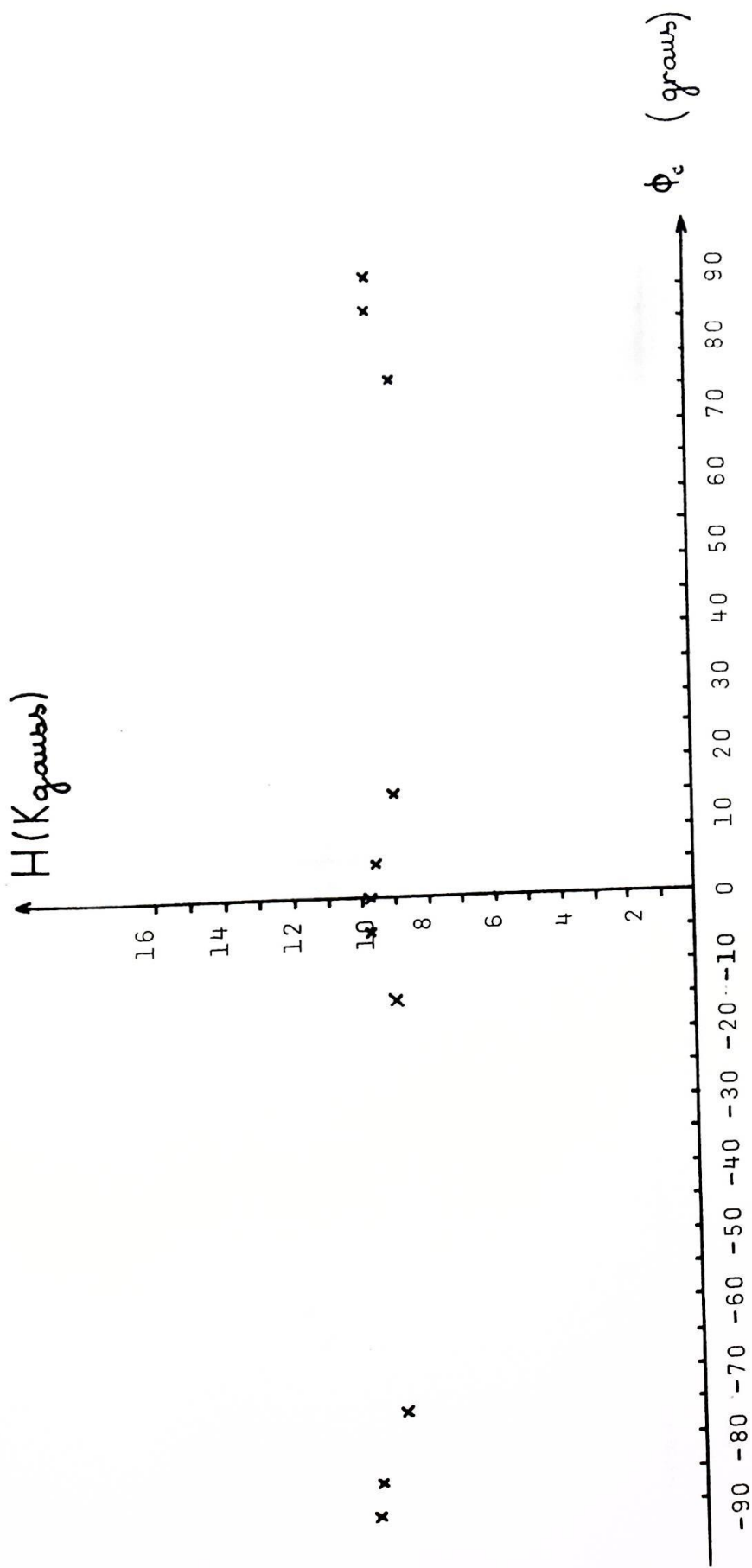
Como exemplo desta propriedade, verificamos inicialmente a simetria tetragonal dos máximos de H no gráfico $H \times \phi$ obtido de medidas efetuadas com a rotação do cristal em torno do eixo cristalográfico c , cuja simetria é tetragonal (vide fig.16). Verificamos nesse gráfico que o eixo cristalográfico a e a direção (110) são eixos de simetria.

Nas figuras 17 e 18 estão representados os gráficos $H \times \phi$ das medidas efetuadas com a rotação do cristal respectivamente em torno do eixo cristalográfico a e da direção (110) . Vemos que em ambos os casos a simetria é de 180° .

Em geral, os máximos como os da fig.16 são relativos. Somente ocorrem máximos ou mínimos absolutos (que podem ser inclusive pontos de sela) quando a direção do campo magnético aplicado H é paralela a um dos eixos do campo cristalino.

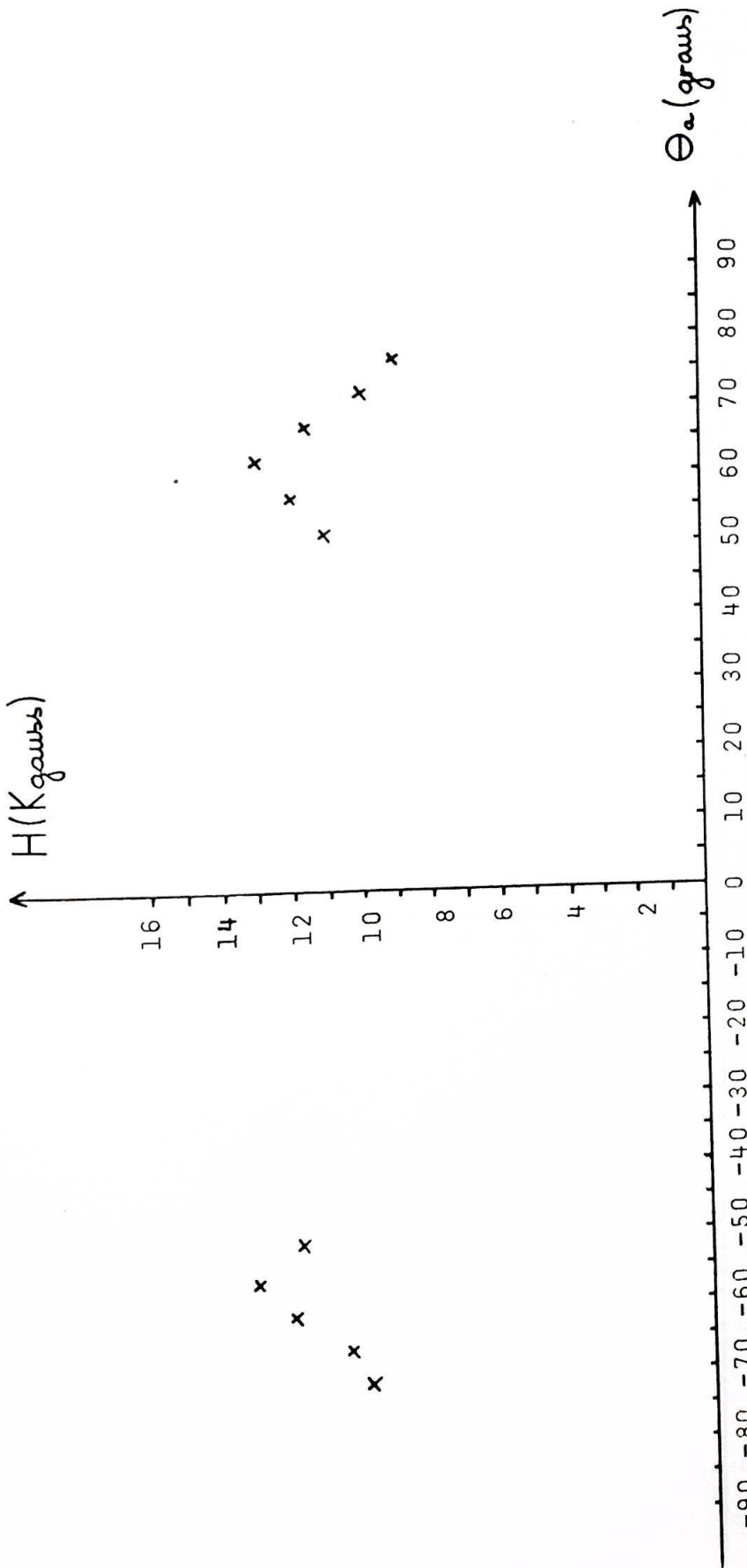
Na tabela II vemos que os autores estão de acordo quanto à localização do eixo z no plano (110) , havendo divergências quanto ao ângulo $\hat{c}z$, cujos valores estão localizados entre 33° (4) e $41,3^\circ$ (2). Os dados de Beevers e Lipson (1), resultantes de medidas através de raios X, forneceram a direção polar ζ do octaedro situada no plano (110) , formando ângulo $\hat{c}\zeta$ com o eixo cristalográfico c pouco maior, como foi visto no §I.1. Nas figuras 19 a 22 estão representadas graficamente as variações observadas de $H \times \phi$ correspondentes à rotação do cristal respectivamente em torno das direções situadas no plano (110) que fazem com a direção do eixo c respectivamente os ângulos de $33,39,43$ e $45,7^\circ$.

Entre as diversas medidas efetuadas, o maior máximo observado correspondeu à linha de EPR localizada em $14,0$ Kgauss, com o campo magnético paralelo ao plano (110) . Por outro lado, o mínimo observado foi na direção paralela ao eixo (110) , correspondendo à linha localizada em $9,4$ Kgauss.



Rotação do cristal em torno do eixo c. Medidas executadas à temperatura ambiente.

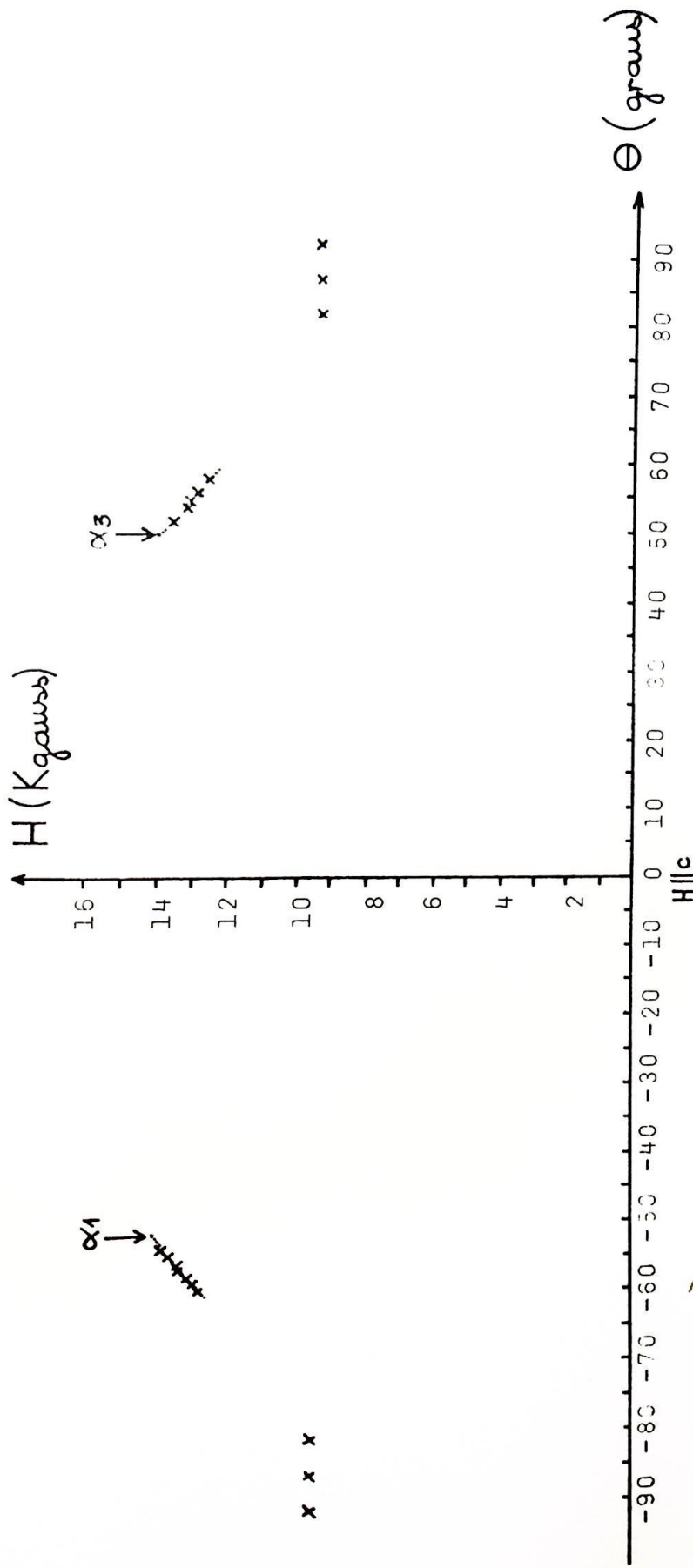
fig.16



Rotação do cristal em torno do eixo a . Medidas executadas à temperatura ambiente.

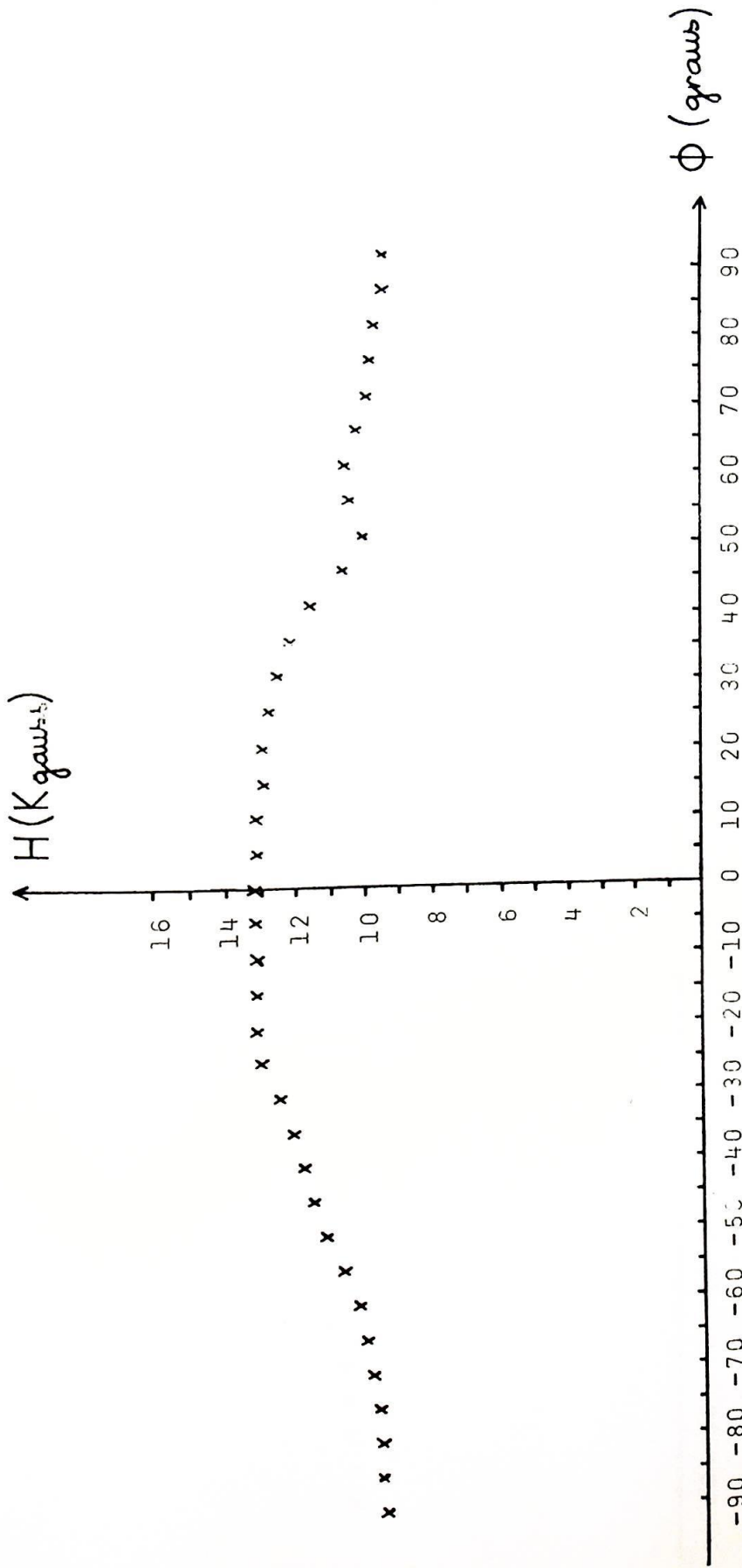
fig.17

INSTITUTO DE FÍSICA-USP
BIBLIOTECA CENTRAL
REG. 127



Rotação do cristal em torno do eixo (110) . (Temperatura ambiente).

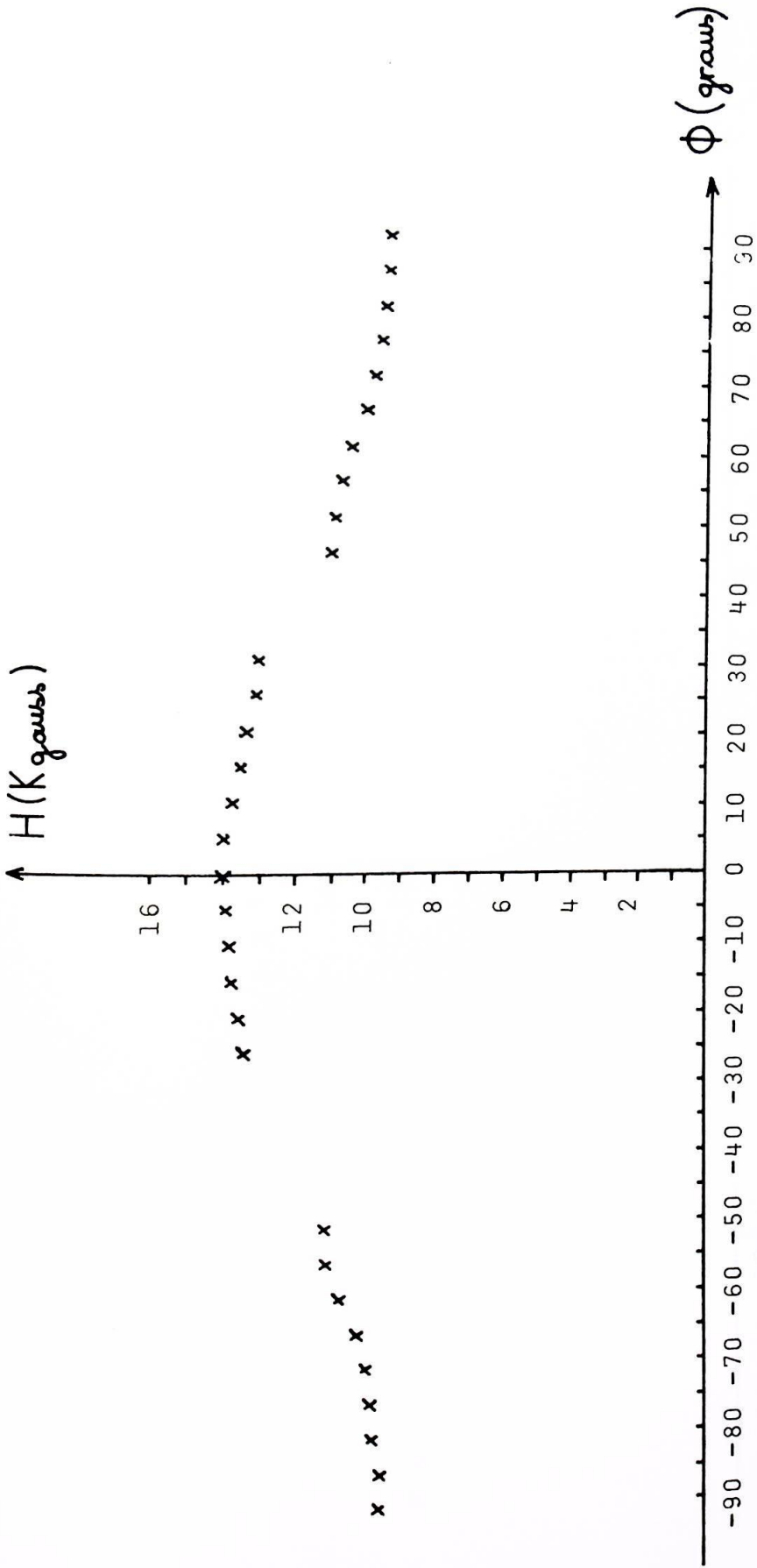
fig.18



Rotação do cristal em torno do eixo ζ_1 . (Temperatura ambiente).

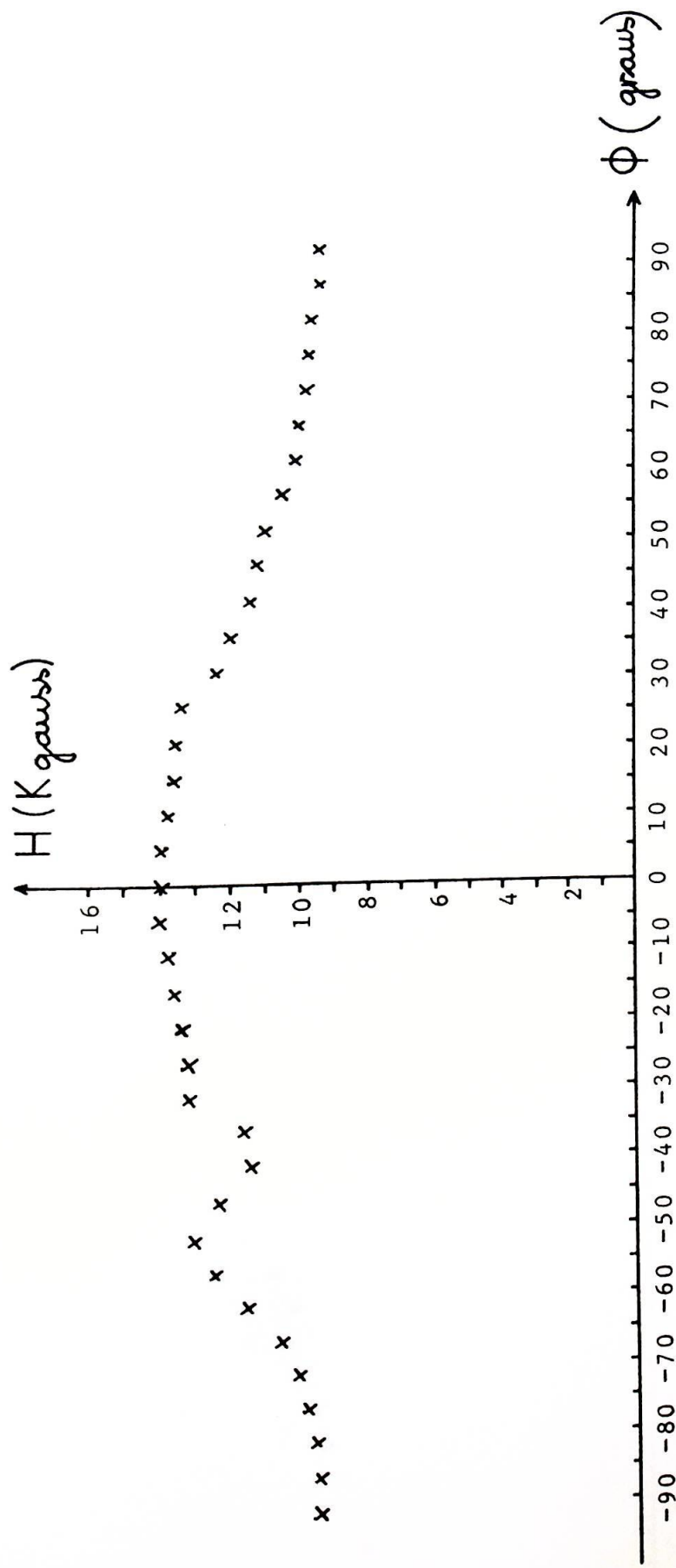
$$\hat{c}\zeta_1 = 33^\circ ; \quad \zeta_1 \text{ pertence ao plano } (110).$$

fig.19



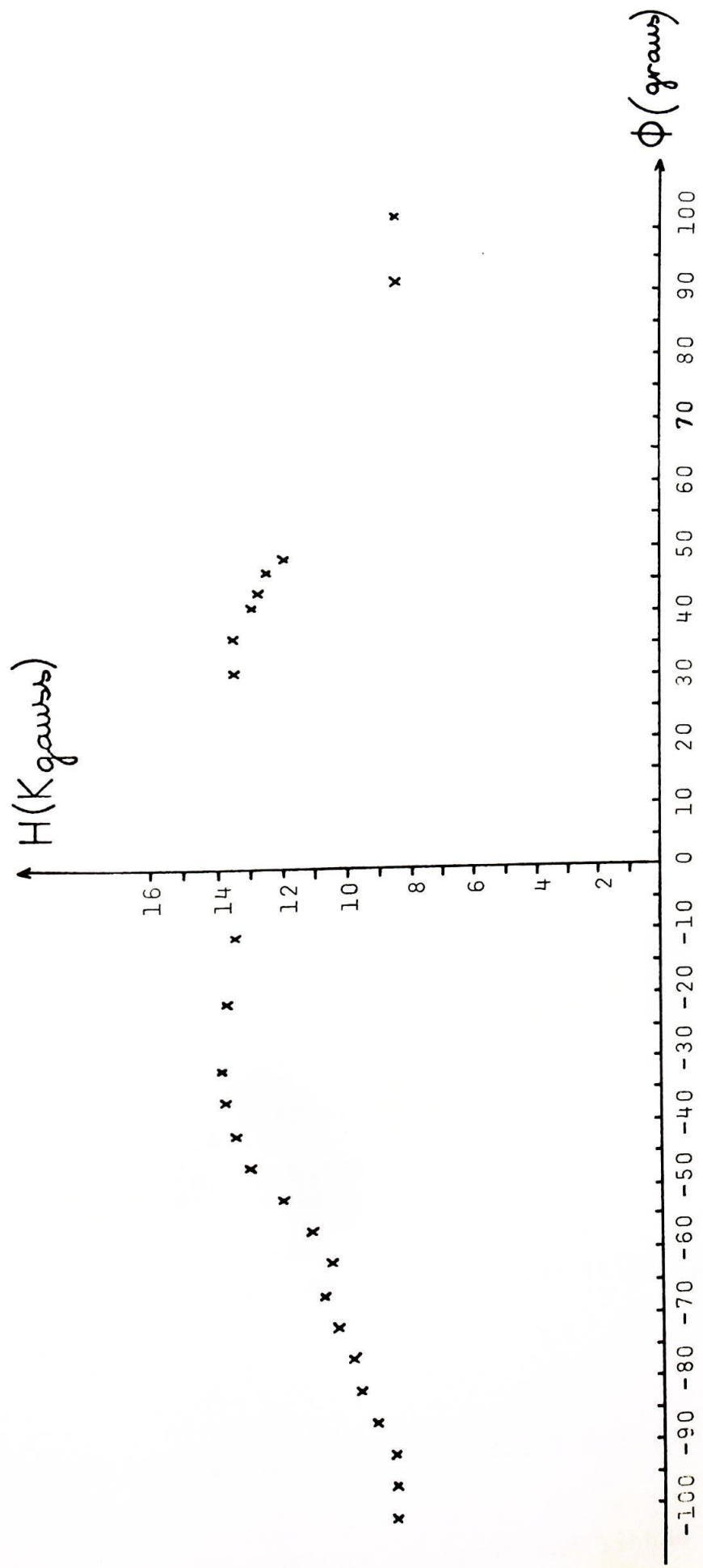
Rotação do cristal em torno do eixo ζ_2 . (Temperatura ambiente).
 $\angle \zeta_2 = 39^\circ$; ζ_2 pertence ao plano (110).

fig.20



Rotação do cristal em torno do eixo ζ_3 . (Temperatura ambiente).
 $\angle \zeta_3 = 43^\circ$; ζ_3 pertence ao plano (110).

fig.21



Rotação do cristal em torno do eixo ζ_4 . (Temperatura ambiente).

$\zeta_4 = 45,7^\circ$; ζ_4 pertence ao plano (110).

fig.22

Podemos avaliar o ângulo $\hat{c}z$ utilizando os resultados representados na fig. 18, correspondentes à rotação do cristal em torno do eixo (110). Os pontos em que a localização da linha de EPR atinge o máximo de 14,0 Kgauss ocorrem todas as vezes que a direção do campo magnético aplicado é respectivamente paralelo a α_1 e α_3 , onde α tanto pode ser x ou y, questão que será resolvida no próximo parágrafo. Os índices 1 e 3 referem-se ao 1º e ao 3º íon Ni^{++} da célula unitária, responsáveis pelo aparecimento da linha. Os pontos de máximo $H \parallel \alpha_1$ e $H \parallel \alpha_3$ estão simetricamente dispostos em relação a $H \parallel c$. Assim, o ângulo $\hat{c}\alpha_1$ é igual à metade do ângulo que separa as direções $H \parallel \alpha_1$ e $H \parallel \alpha_3$, isto é, $\hat{c}\alpha_1 = \hat{c}\alpha_3 = \frac{98^\circ}{2} = 49^\circ$. Como os eixos z_1 , α_1 , z_3 e α_3 estão situados no mesmo plano (110), sendo $z_1 \perp \alpha_1$ e $z_3 \perp \alpha_3$, os ângulos $\hat{c}z_1 = \hat{c}z_3 = \hat{c}z$ são complementares com $\hat{c}\alpha_1 = \hat{c}\alpha_3 = \hat{c}\alpha$. Portanto, $\hat{c}z = 90^\circ - 49^\circ = 41^\circ$.

Utilizando uma convenção de sinais baseada na fig. 1, os cossenos diretores de z_1 e de α_1 , tais que $\hat{c}z_1 = 41^\circ$ e $\hat{c}\alpha_1 = 49^\circ$ são dados por

$$z_1 \equiv (0,464; 0,464; 0,755)$$

$$\alpha_1 \equiv (0,534; 0,534; -0,656)$$

O terceiro eixo é a direção (110), perpendicular a z_1 e a α_1 .

IV.3. Determinação dos parâmetros D e E da hamiltoniana de spin

Os cálculos das posições das linhas de EPR no espectro foram executados numericamente, com o uso de computador, substituindo valores D, E, g e g na equação secular (2) da

hamiltoniana de spin e localizando os valores de H que satisfazem à relação

$$W_i - W_j = h\nu_0 \quad ; \quad i \neq j \quad ; \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (10)$$

onde $h\nu_0$ é a energia da radiação de microondas (igual a $0,303 \text{ cm}^{-1}$ no espectrômetro utilizado).

Na análise dos resultados experimentais foram consideradas duas hipóteses: $2E > h\nu_0$ e $2E < h\nu_0$. Por outro lado, como todos os valores publicados do parâmetro D são maiores do que 4 cm^{-1} (vide tabela III), deixamos de cogitar na possibilidade de que o parâmetro D seja eventualmente menor do que $h\nu_0$. Como podemos observar na tabela III, a divergência é maior entre os valores de E.

No caso em que $2E > h\nu_0$, pudemos avaliar através de cálculos aproximados que as duas linhas previstas para H||z, correspondentes às transições $W_2 \rightarrow W_1$ e $W_1 \rightarrow W_2$ (vide fig.) estão muito acima do alcance do eletroímã utilizado ($H > 40$ Kgauss). Na direção H||x não foi prevista linha de EPR para qualquer valor de H e, finalmente, para H||y foram previstas duas linhas, correspondentes às transições $W_2 \rightarrow W_3$ e $W_3 \rightarrow W_2$. Como foi observada apenas uma linha experimental no intervalo de varredura do eletroímã ($0 \rightarrow 16$ Kgauss), a mesma foi considerada como sendo a que corresponde à transição $W_2 \rightarrow W_3$, ficando a outra localizada pouco acima de 16 Kgauss. A existência de apenas uma linha de EPR permite determinar apenas uma constante, com a utilização dos valores dos demais parâmetros já determinados por outros métodos. Utilizando os valores $D = 4,741 \text{ cm}^{-1}$ e $g = 2,25^{(3)}$ o valor de E que mais se adaptou com o valor medido para H||y foi $E = 0,27 \text{ cm}^{-1}$. Substituindo estes valores na equação secular da

hamiltoniana de spin, calculamos a variação angular da posição da linha usando como eixo de rotação a direção da coordenada z. Na fig. 23 vemos que os resultados experimentais divergem dos valores previstos sendo, pois, eliminada a hipótese de que $2E > \hbar\omega_0$.

No caso em que $2E < \hbar\omega_0$, as linhas previstas para $H||z$, correspondentes às transições $W_2 \rightarrow W_1$ e $W_1 \rightarrow W_2$, também estão situadas acima de 40 Kgauss, pelo que não puderam ser observadas. A transição $W_2 \rightarrow W_3$ foi prevista para H próximo de 1 Kgauss e não foi observada experimentalmente. Esta linha, "proibida" pelas regras de seleção $\Delta m_s = \pm 1$, poderia eventualmente ser observada devido à mistura dos estados $|1\rangle$ e $|-1\rangle$ introduzida pela presença de E fora da diagonal da matriz.

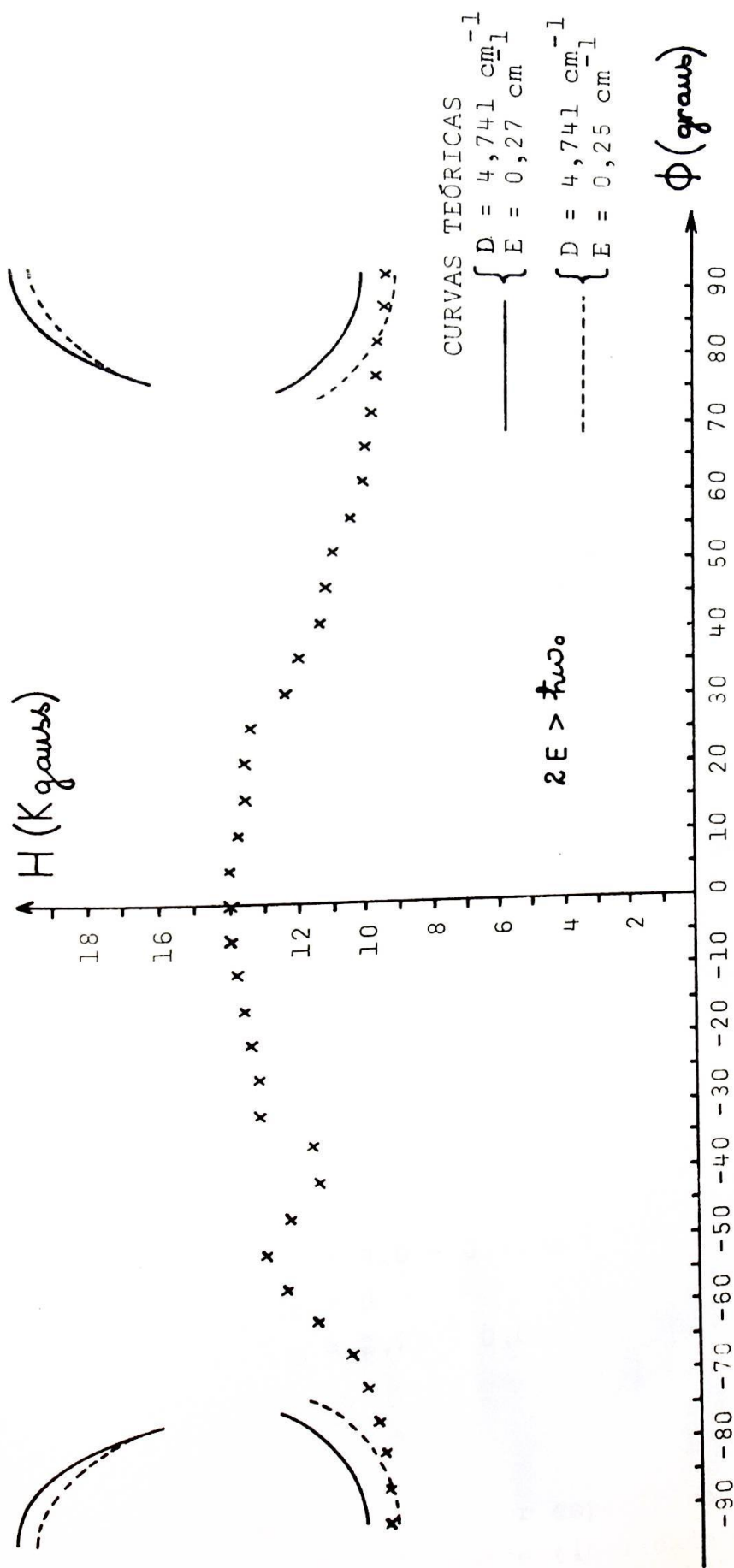
Para $H||x$ e $H||y$ foi prevista uma linha de EPR para cada caso. A localização da linha no espectro quando $H||y$, corresponde a um valor de H superior ao caso em que $H||x$, pois a transição $W_3 \rightarrow W_2$ com $H||y$ somente se dá após o cruzamento dos níveis de energia, fato que não ocorre quando $H||x$.

Experimentalmente, observamos uma linha aos 14,0 Kgauss para $H||y$ e uma linha aos 9,4 Kgauss para $H||x$, à temperatura ambiente. Assim, o ângulo α , do parágrafo anterior, corresponde ao eixo y e a direção (110) é paralela à coordenada x do campo cristalino.

Com estes dados e as equações (3) foi possível determinar os parâmetros D e E:

$$(H||y): \quad W_2 - W_3 = 0,303 = -\frac{D}{2} - \frac{3E}{2} + \left(\left(\frac{D-E}{2} \right)^2 + g_1^2 \beta^2 H_y^2 \right)^{1/2} \quad (11)$$

$$(H||x): \quad W_3 - W_2 = 0,303 = -\frac{D}{2} + \frac{3E}{2} + \left(\left(\frac{D+E}{2} \right)^2 + g_1^2 \beta^2 H_x^2 \right)^{1/2} \quad (12)$$



Rotação do cristal em torno do eixo z_1 . (Temperatura ambiente).

fig.23

T A B E L A III

AUTORES	PARÂMETROS D, E e g	MÉTODO	TEMPERATURA
R. A. Fisher and E. W. Hornung ⁽³⁾	$D = 4,741 \pm 0,001 \text{ cm}^{-1}$ $E = 0,01 \pm 0,06 \text{ cm}^{-1}$ $g_{\parallel} = 2,2158$ $g_{\perp} = 2,2495$	C. E.	$\leq 4,2^{\circ}\text{K}$
J. W. Stout and W. B. Hadley ⁽²⁾	$D = 4,76 \pm 0,07 \text{ cm}^{-1}$ $E = 0,28 \pm 0,07 \text{ cm}^{-1}$ $g_x = 2,216$ $g_y = 2,212$ $g_z = 2,181$	C. E.	$\leq 20^{\circ}\text{K}$
R. Chatterjee ⁽¹⁸⁾	$D = -4,328 \text{ cm}^{-1}$ $E = -0,016 \text{ cm}^{-1}$ $g = 2,282$	Teor.	291°K
"	$D = -2,365 \text{ cm}^{-1}$ $E = -2,039 \text{ cm}^{-1}$ $g = 2,282$	Teor.	90°K
T. Watanabe ⁽⁴⁾	$D = -4,0 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$ $E \cong 0$ $g = 2,22$	S.	$\leq 20^{\circ}\text{K}$
N. F. de Oliveira ⁽¹⁹⁾	$D = 4,0 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$ $E \cong 0$ $g = 2,22 \pm 0,02$	S.	$\leq 4,2^{\circ}\text{K}$

C. E. : Medidas de calor específico
 S. : " " susceptibilidade magnética
 Teor. : Valores calculados teoricamente



onde

$$g_1 \beta = 0,105 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Kgauss}^{-1}$$
$$H_y = 14,0 \pm 0,5 \text{ Kgauss} \quad (\text{valor experimental})$$
$$H_x = 9,4 \pm 0,5 \text{ Kgauss} \quad (\quad " \quad " \quad)$$

Das equações (11) e (12) resultaram os parâmetros

$$D = 4,85 \pm 0,09 \text{ cm}^{-1}$$

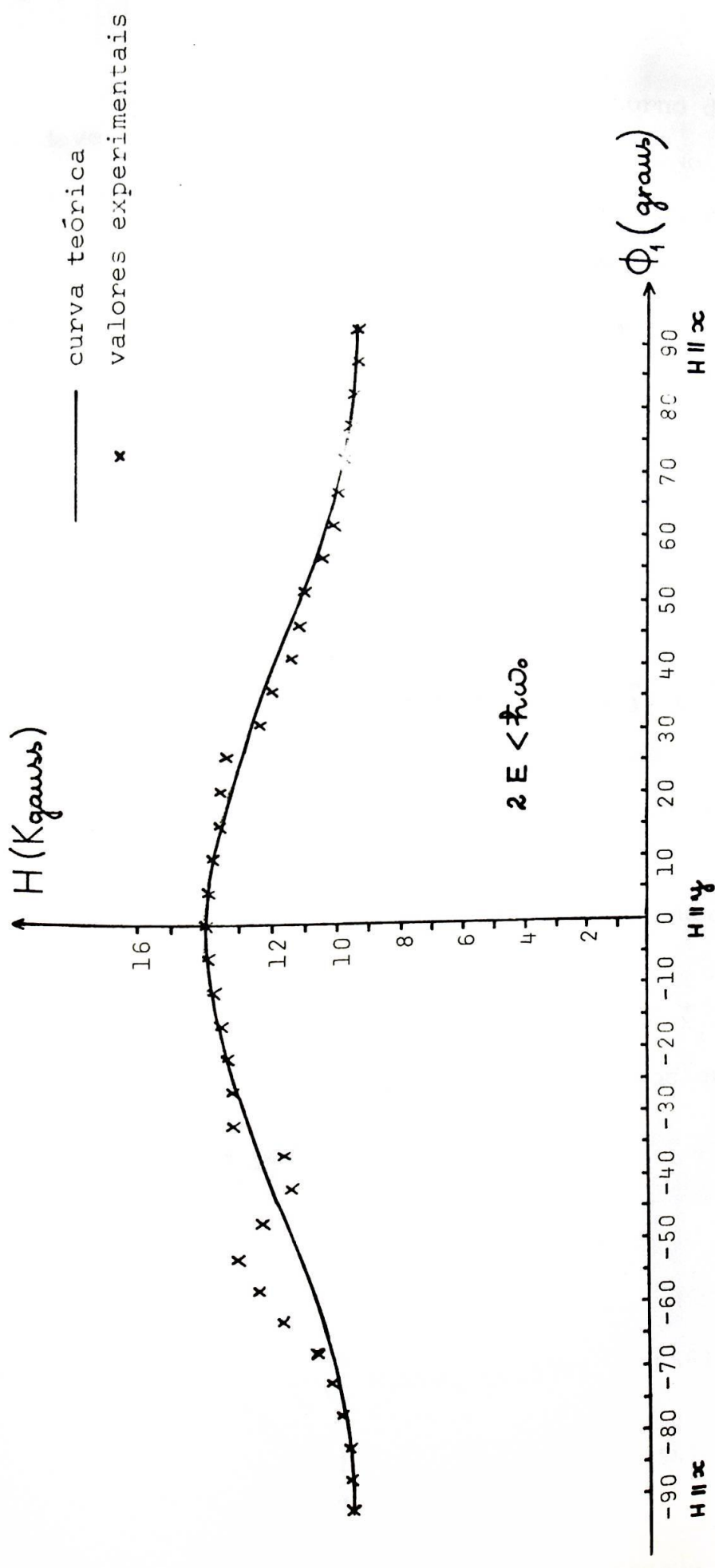
$$E = 0,06 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$$

Como as duas transições observadas somente permitem determinar duas constantes, não pudemos determinar o valor de g . Em nossos cálculos utilizamos o valor $g_1 = 2,25$ determinado por Fisher e Hornung⁽³⁾. A variação angular do cristal em torno do eixo z_1 deu boa concordância entre os valores teóricos e experimentais utilizando os parâmetros acima (vide fig. 24).

Também foram previstas mais duas linhas, localizadas respectivamente em 44,1 e 50,0 Kgauss para $H \parallel z$, ambas fora do alcance do eletroímã.

IV.4. Estudo do efeito dos íons $(\text{Ni}^{++})_i$ ($i = 2,3,4$) da célula unitária sobre os espectros de EPR observados

A equação secular da hamiltoniana de spin permite-nos prever teoricamente a variação da posição da linha de ressonância em função da orientação do cristal, que expressamos no sistema de coordenadas do campo cristalino visto pelo i -ésimo íon Ni^{++} , onde $i = 1,2,3,4$.



Rotação do cristal em torno do eixo z_1 . A curva teórica foi calculada com $D = 4,848 \text{ cm}^{-1}$ e $E = 0,056 \text{ cm}^{-1}$. Os cristais foram orientados considerando $\hat{c}z_1 = 43^\circ$. As medidas foram executadas à temperatura ambiente.

fig.24

A rotação do cristal em torno de um eixo notável deve, então, ser expressa por uma equação que representa a variação angular do campo magnético aplicado H.

No caso em que o eixo de rotação escolhido é z_1 , a direção do campo magnético aplicado H, expressa em coordenadas ϕ_1 e θ_1 do campo cristalino visto pelo íon $(Ni^{++})_1$ é dada por

$$\begin{aligned} \vec{h} &= \vec{x}_1 \cos \phi_1 + \vec{y}_1 \sin \phi_1 \\ \theta_1 &= 90^\circ ; \quad 0 \leq \phi_1 \leq 360^\circ \end{aligned} \quad (14)$$

onde \vec{h} é o versor na direção de \vec{H} e \vec{x}_i , \vec{y}_i e \vec{z}_i são os versores nas direções dos eixos das coordenadas do campo cristalino pertinente ao íon $(Ni^{++})_i$ ($i = 2, 3, 4$) sob a ação dos seus campos cristalinos. Vamos expressar a equação (14) em termos das coordenadas esféricas ϕ_i e θ_i ($i = 2, 3, 4$), usando rotação de eixos coordenados.

As coordenadas dos versores \vec{x}_i , \vec{y}_i e \vec{z}_i ($i = 1, 2, 3, 4$) expressas no sistema de eixos cristalográficos a, b e c são dadas por

$$\begin{aligned} x_{1234} &\equiv \left(\begin{array}{c} + \\ - \\ + \\ - \end{array} \sqrt{2}/2 ; \begin{array}{c} - \\ + \\ - \\ + \end{array} \sqrt{2}/2 ; 0 \right) \\ y_{1234} &\equiv \left(\begin{array}{c} + \\ - \\ + \\ - \end{array} 0,534 ; \begin{array}{c} + \\ - \\ + \\ - \end{array} 0,534 ; \begin{array}{c} - \\ + \\ - \\ + \end{array} 0,656 \right) \\ z_{1234} &\equiv \left(\begin{array}{c} + \\ - \\ + \\ - \end{array} 0,464 ; \begin{array}{c} + \\ - \\ + \\ - \end{array} 0,464 ; \begin{array}{c} + \\ - \\ + \\ - \end{array} 0,755 \right) \end{aligned} \quad (15)$$

onde foi adotada convenção de sinais baseada na fig. 1. A rotação em torno do eixo z_1 é vista de modo distinto pelos sistemas de coordenadas dos íons $(Ni^{++})_i$ ($i=2,3,4$) restantes, cada qual fornecendo variação distinta da posição

da linha de EPR no espectro.

Para obter a expressão (14) em termos das coordenadas ϕ_i , θ_i ($i = 2, 3, 4$), efetuamos a rotação de eixos coordenados com o auxílio dos ângulos de Euler (vide Apêndice).

IV.5. Rotação do cristal em torno dos eixos z_1 , c, 110 (ou x_4) e y_1

Substituindo os valores acima determinados para os parâmetros D e E na equação secular da hamiltoniana de spin, calculamos o comportamento da linha de EPR para cada rotação do cristal em torno de alguns eixos notáveis, incluindo as contribuições dos 4 íons Ni^{++} da célula unitária. Como podemos observar nas figuras 25 a 27, os resultados estão em bom acordo com os valores experimentais, respectivamente para as rotações em torno dos eixos z_1 , c e 110 (ou x_4). Na fig. 28 está representada a curva teórica da variação da linha de EPR com a rotação do cristal em torno do eixo y_1 , onde observamos a existência de um ponto de máximo para $H||x$.

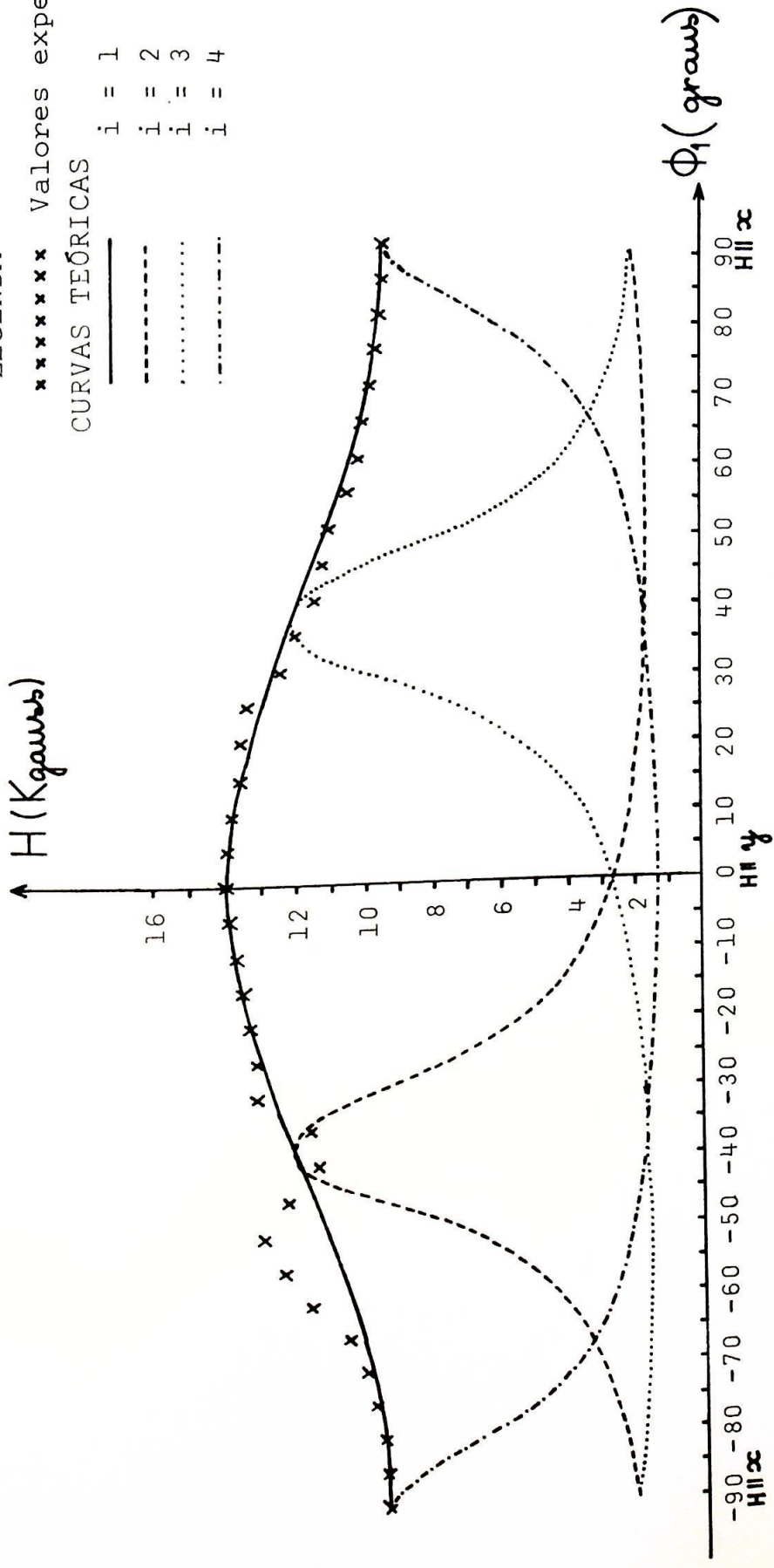
As linhas observadas diminuem de intensidade rapidamente à medida que se distanciam dos pontos de máximo, motivo pelo qual não podemos efetuar confrontos para a maior parte das linhas previstas, pelo menos à temperatura ambiente.

Comparando os resultados acima, podemos verificar que a direção $H||x$ é um duplo ponto de sela, conforme esquematisado na fig. 29.

IV.6. Comparação da medida de EPR realizada por Hou e Bloembergen⁽⁷⁾ com a previsão baseada nos parâmetros obtidos neste trabalho

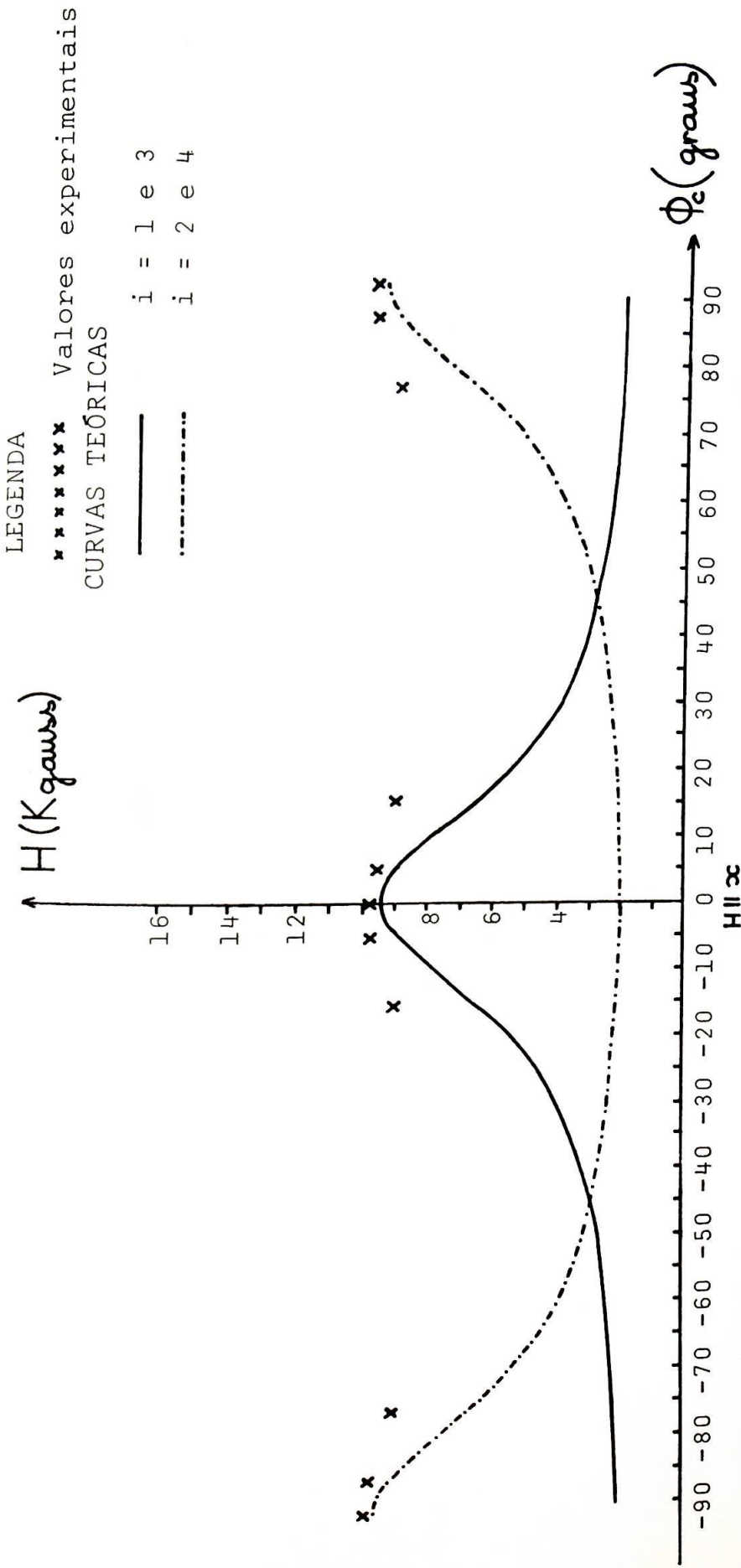
Os autores em referência realizaram uma medida de

LEGENDA
 * * * * * Valores experimentais
 CURVAS TEÓRICAS
 ——— $i = 1$
 - - - - - $i = 2$
 $i = 3$
 - · - · - $i = 4$



Rotação do cristal em torno do eixo z_1 . As curvas teóricas foram calculadas com $D = 4,848 \text{ cm}^{-1}$ e $E = 0,056 \text{ cm}^{-1}$. Os cristais foram orientados considerando $\hat{c}z_1 = 43^\circ$. As medidas foram executadas à temperatura ambiente.

fig.25



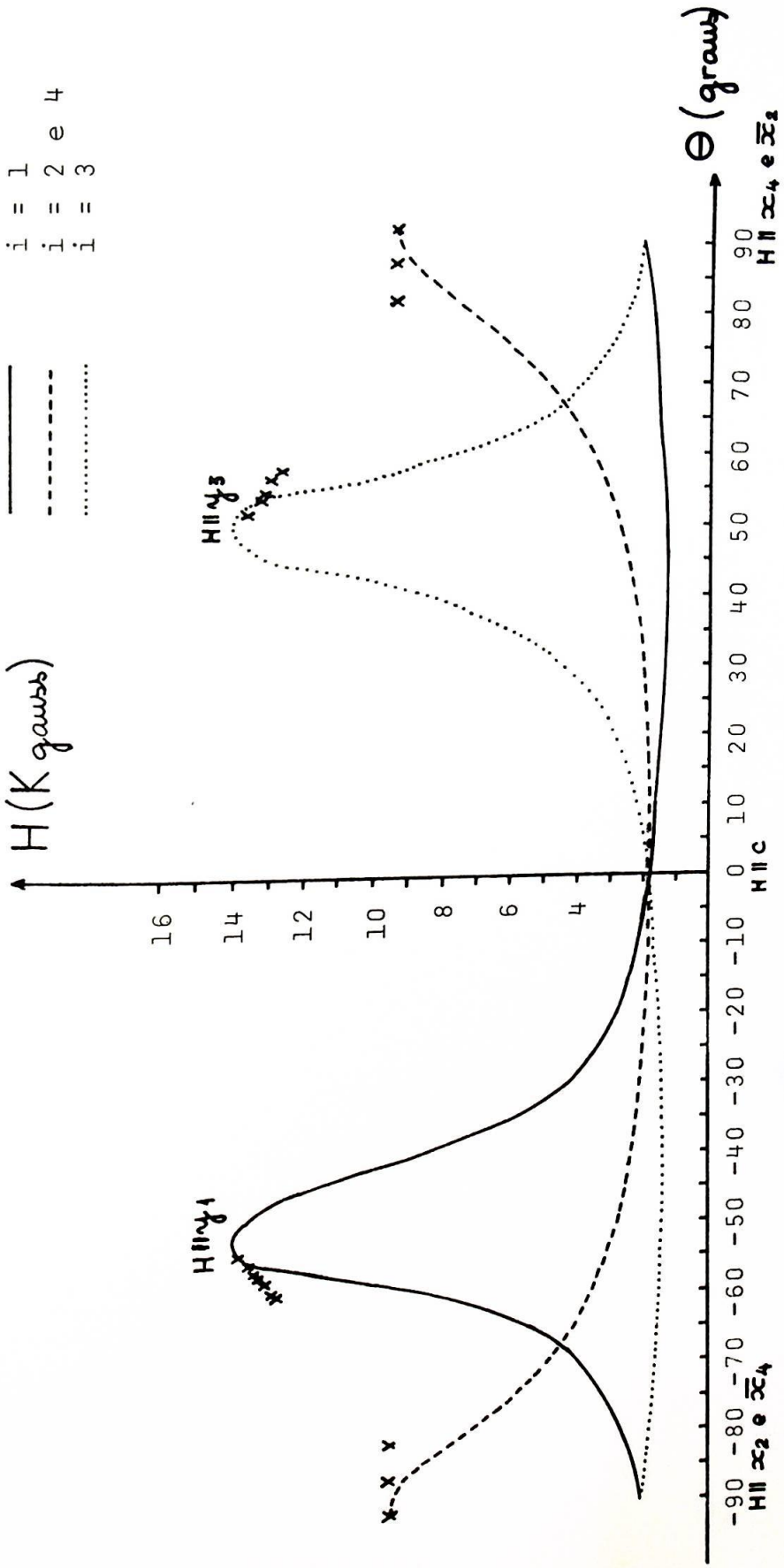
Rotação do cristal em torno do eixo c. As curvas teóricas foram calculadas com $D = 4,848 \text{ cm}^{-1}$ e $E = 0,056 \text{ cm}^{-1}$. As medidas foram executadas à temperatura ambiente.

fig.26

LEGENDA

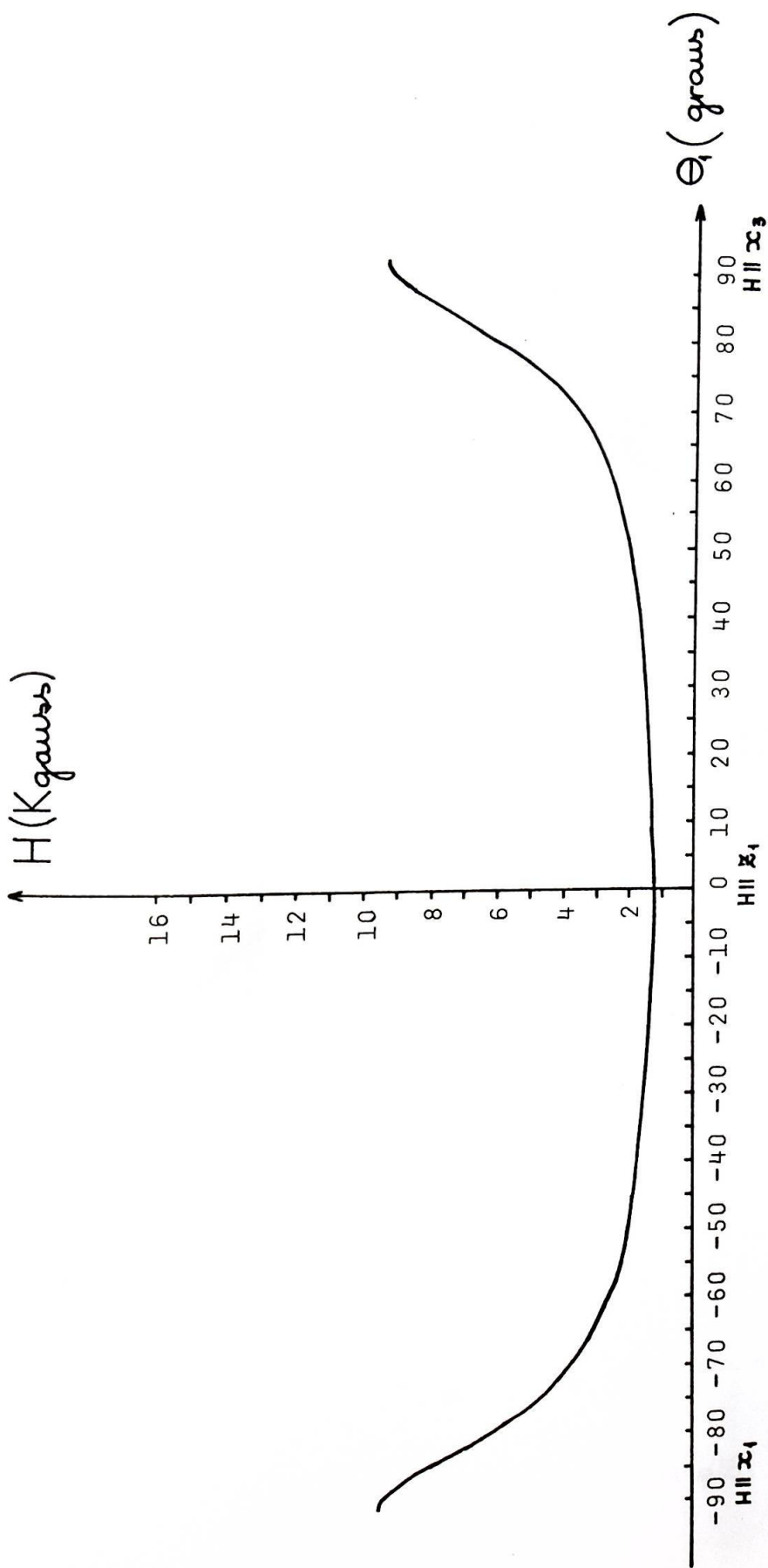
x x x x x Valores experimentais
 CURVAS TEÓRICAS

- i = 1
- - - i = 2 e 4
- i = 3



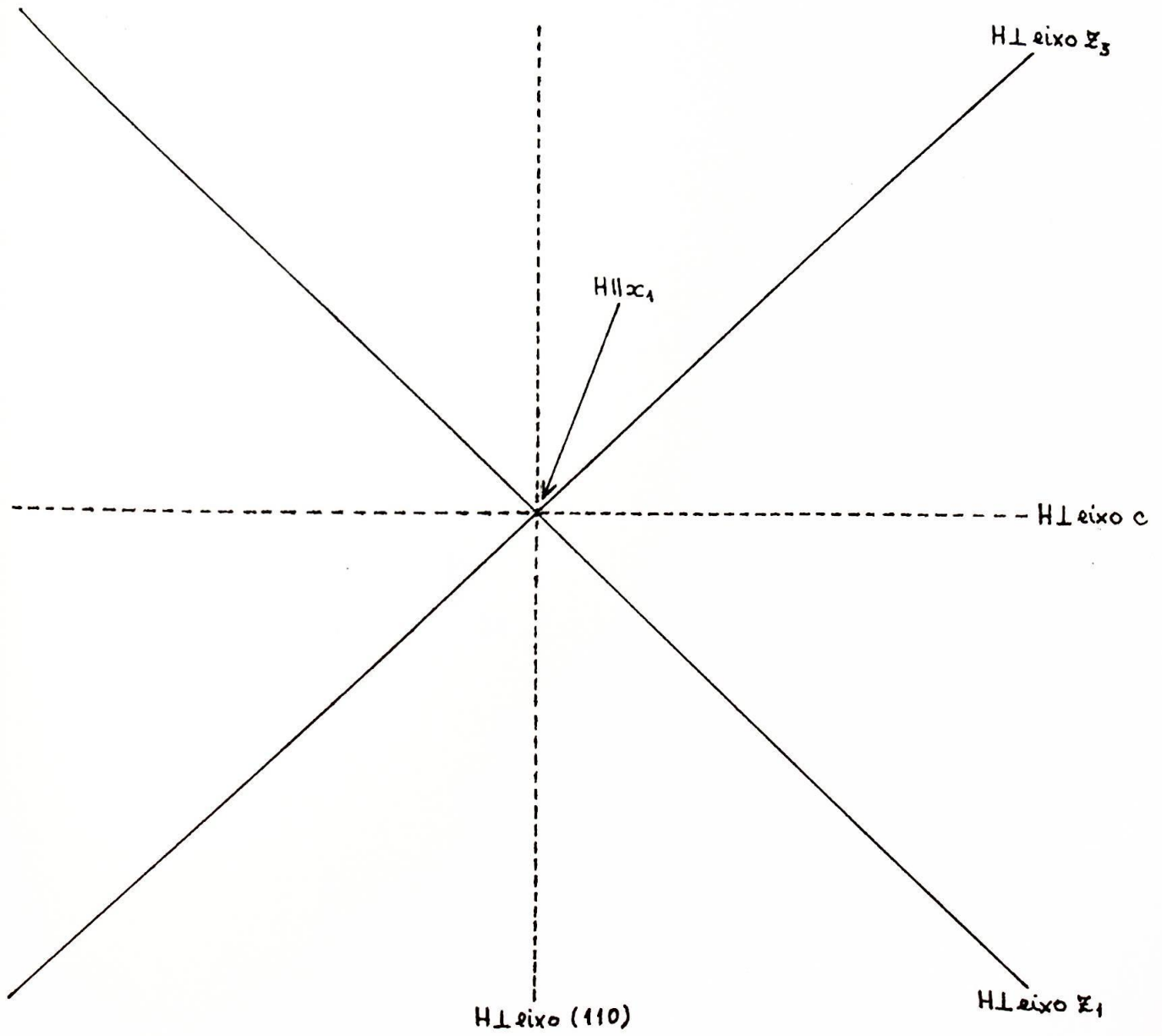
Rotação do cristal em torno do eixo 110 (ou x_1). As curvas teóricas foram calculadas com $D = 4,848 \text{ cm}^{-1}$ e $E = 0,056 \text{ cm}^{-1}$. As medidas foram executadas à temperatura ambiente.

fig.27



Curva teórica da rotação do cristal em torno do eixo y_1 considerando $D = 4,848 \text{ cm}^{-1}$ e $E = 0,056 \text{ cm}^{-1}$. Neste gráfico está representada apenas a contribuição do 1º íon Ni^{++} da célula unitária.

fig. 28



--- x_1 --- $\rightarrow x_1 \equiv \text{pto. de máximo}$

— x_1 — $\rightarrow x_1 \equiv \text{pto. de mínimo}$

fig. 29

EPR utilizando espectrômetro com frequência de microondas de 30 Gc/s, a 77°K. A ressonância ocorreu em um campo de $6,5 \pm 0,4$ Kgauss, paralelo ao eixo cristalográfico c, dando uma linha com 3,5 Kgauss de largura.

Apesar de os valores dos parâmetros D e E utilizados em nossos cálculos serem válidos apenas para a temperatura ambiente, calculamos a posição da linha para H||c, $\nu = 30$ Gc/s, $D = 4,848 \text{ cm}^{-1}$, $E = 0,056 \text{ cm}^{-1}$ e $g = 2,25$. A posição prevista da linha no espectro é de 6,4 Kgauss, em bom acordo com a posição observada por Hou e Bloembergen.

C O N C L U S Õ E S

Dos resultados de nossas medidas de EPR foi possível deduzir os valores:

(a) Parâmetros da hamiltoniana de spin à temperatura ambiente:

$$D = 4,85 \pm 0,09 \text{ cm}^{-1}$$

$$E = 0,06 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$$

(b) Coordenadas do campo cristalino visto pelo i -ésimo íon Ni^{++} ($i = 1,2,3,4$):

$$x_{1234} \equiv \left(\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \sqrt{2}/2; \begin{matrix} - \\ + \end{matrix} \sqrt{2}/2; 0 \right)$$

$$y_{1234} \equiv \left(\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} 0,534; \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} 0,534; \begin{matrix} - \\ + \end{matrix} 0,656 \right)$$

$$z_{1234} \equiv \left(\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} 0,464; \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} 0,464; \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} 0,755 \right)$$

Cada eixo x_i , y_i e z_i , onde $i = 2,3,4$, dos campos cristalinos vistos pelos sucessivos íons Ni^{++} da célula unitária é obtido pela rotação de 90° em torno do eixo cristalográfico c , o que se justifica pela simetria tetragonal desse eixo, também comprovada por nossas medidas. Estimamos o erro cometido na orientação do cristal em ± 1 grau.

Os resultados e as previsões teóricas utilizando os parâmetros e as direções determinados neste trabalho apresentaram boa concordância.

Foram previstas duas linhas para $H\parallel z$, situadas respectivamente em 44,1 e 50,0 Kgauss. Como as mesmas estão fora do alcance do eletroímã utilizado, não foi possível utilizá-las para com elas determinar o fator espectroscópico g . Entretanto, como o seu valor varia muito pouco nos diversos sais de níquel, adotamos um valor já proposto pela literatura, sem prejuízo da validade das deduções efetuadas.

A P Ê N D I C E

Rotação dos eixos do campo cristalino com o auxílio dos ângulos de Euler

As equações de transformação são dadas por

$$\begin{aligned}\vec{x}_1^i &= a_{x_1}^i \vec{x}_i + b_{x_1}^i \vec{y}_i + c_{x_1}^i \vec{z}_i \\ \vec{y}_1^i &= a_{y_1}^i \vec{x}_i + b_{y_1}^i \vec{y}_i + c_{y_1}^i \vec{z}_i \\ \vec{z}_1^i &= a_{z_1}^i \vec{x}_i + b_{z_1}^i \vec{y}_i + c_{z_1}^i \vec{z}_i\end{aligned}\quad (i = 2, 3, 4)$$

sendo

$$\begin{aligned}a_{x_1}^i &= \cos \phi_i \cdot \cos \psi_i - \sin \psi_i \cdot \cos \theta_i \cdot \sin \phi_i \\ b_{x_1}^i &= -\sin \psi_i \cdot \cos \phi_i - \cos \psi_i \cdot \cos \theta_i \cdot \sin \phi_i \\ c_{x_1}^i &= \sin \theta_i \cdot \sin \phi_i \\ a_{y_1}^i &= \cos \psi_i \cdot \sin \phi_i + \sin \psi_i \cdot \cos \theta_i \cdot \cos \phi_i \\ b_{y_1}^i &= -\sin \psi_i \cdot \sin \phi_i + \cos \psi_i \cdot \cos \theta_i \cdot \cos \phi_i \\ c_{y_1}^i &= -\sin \theta_i \cdot \cos \phi_i \\ a_{z_1}^i &= \sin \psi_i \cdot \sin \theta_i \\ b_{z_1}^i &= \cos \psi_i \cdot \sin \theta_i \\ c_{z_1}^i &= \cos \theta_i\end{aligned}$$

Os ângulos de Euler ϕ_i , ψ_i e θ_i são definidos por

$$\begin{aligned}\phi_i &= \angle \vec{x}_1 \vec{x}_{1i} \\ \psi_i &= \angle \vec{x}_{1i} \vec{x}_i \\ \theta_i &= \angle \vec{z}_1 \vec{z}_i\end{aligned}\quad (i = 2, 3, 4)$$

onde $\vec{x}_{1i} = (\text{plano } \vec{x}_1 \vec{y}_1) (\text{plano } \vec{x}_i \vec{y}_i)$

B I B L I O G R A F I A

- (1) C.A. Beevers and H. Lipson, Z. Krist. 83, 123 (1932).
- (2) J.W. Stout and W.B. Hadley, Journal of Chem. Phys. 40, 55 (1964).
- (3) R.A. Fisher and E.W. Hornung, Journal of Chem. Phys. 48, 4284 (1968).
- (4) T. Watanabe, Journal of Phys. Soc. Japan, 17, 1856 (1962).
- (5) J. Becquerel, J. van den Handel and H.A. Kramers, Physica 17, 717 (1951).
- (6) M. Lévy and J. van den Handel, Physica, 17, 737 (1951).
- (7) S.L. Hou and N. Bloembergen, Phys. Rev. 138, A1218 (1965).
- (8) Lecoq de Boisbaudran, Ann. de Chimie et de Physique, 18, 260 (1869).
- (9) H. Bethe, Ann. d. Physik , 3, 133 (1929).
- (10) J.H.E. Griffits and J. Owen, Proc. Roy. Soc. A213, 459, (1952).
- (11) R.S. Alger - Electron Paramagnetic Resonance, Techniques and Application, John Wiley, N. York, 114 (1968).
- (12) C.E. Hennies - Estudo da Ressonância Paramagnética Eletrônica do Nitrato de Níquel Hexaamoniaco (Tese de Doutorado) (1969).
- (13) F.E. Terman and J.M. Petit - Electronic Measurements - International Student Edition (1952).
- (14) J.L. Bret - Sensibilité des Spectrometers de Resonance Paramagnetic Electronique (2^{me} These) - Grenoble (1968).
- (15) G. Feher, Bell System Technical Journal, 449 (1957).
- (16) H.A. Buckmaster and J.C. Dering, Canadian Journal of Phys. 43, 1088 (1965).
- (17) Nouveau Traité de Chimie Minérale - Tome XVII - 12^{eme} fascicule - Masson et Cie. 774 (1963).
- (18) R. Chatterjee, Canadian Journal of Physics, 45, 2121 (1967).
- (19) N.F. de Oliveira - Estudo das propriedades magnéticas de um ion de níquel sujeito a um campo cristalino octaédrico - Tese de Doutorado (1966).