

*Estudo por Ressonância Paramagnética
Eletrônica do ion Fe²⁺ na matriz de NaCl*

Lygia Moura Walmsley

ORIENTADOR:- Prof. Dr. Carlos Rettori

Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin" da
Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisi
tos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Fí
sica.

JULHO de 1980

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Ressonância Magnética deste Instituto, sob a orientação do Professor Doutor Carlos Rettori a quem agradeço especialmente pela orientação e pelo incentivo.

No decorrer deste trabalho, entrei em contato com professores, colegas, técnicos e secretárias, que através de discussões, sugestões e trabalhos de infra-estrutura experimental e burocrática, contribuíram para este estudo. Para evitar injustiças que fatalmente cometeria em agradecimentos pessoais, pois foram muitos os que contribuíram, peço a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para este estudo, que aceitem os meus mais sinceros agradecimentos.

Este trabalho foi realizado graças ao suporte financeiro do CNPq e FAPESP.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	01
ABSTRACT	02
O FENÔMENO DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA .	03
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	05
CAPÍTULO I	
EXPERIÊNCIAS REALIZADAS	10
CAPÍTULO II	
APARATO EXPERIMENTAL	21 1
CAPÍTULO III	
ASPECTOS TEÓRICOS	29 29
CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	42 42
APÊNDICE	46 46
REFERÊNCIAS	51 51

INTRODUÇÃO

Este trabalho consistiu do estudo pela técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica do ion paramagnético Fe^{2+} no campo cristalino do NaCl.

A verificação dos modelos propostos para defeitos em haletos alcalinos devido a mecanismos de compensação de carga e a medida dos parametros espectroscópicos da hamiltoniana de spin, se encontram entre os objetivos deste trabalho e seus futuros desdobramentos. Os cristais de NaCl foram crescidos a partir de pó de NaCl pelo método Czochralski e continham Fe^{2+} como impureza natural.

ABSTRACT

Electron Paramagnetic Resonance on natural impurities of Fe^{2+} in NaCl has been carried out in the helium temperatures range at X Band frequencies. The ERS corresponds to an excited doublet at 4.4°K above the ground state of an ion in an axial crystal local field with a small rhombic distortion. A brief discussion is given about the possible charge compensation mechanisms.

O FENÔMENO DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Se um átomo possui momento angular total eletrônico e momento magnético, cujas máximas componentes na direção de um campo estático \vec{H}_0 são representadas por Jh e $\vec{\mu}$ respectivamente (onde $\vec{\mu} = g_j \beta \vec{J}$ sendo g_j o fator de Landé) o campo magnético \vec{H}_0 dá origem a $2J+1$ estados de energia igualmente espaçados:

$$E_M = g_j \beta H_0 M$$

onde M é o número quântico magnético $J \geq M \geq -J$. Um campo magnético oscilante $\vec{H}_r \cos 2\pi \nu t$ induz transições de dipolo magnético entre níveis adjacentes de energia, desde que este campo seja perpendicular a \vec{H}_0 (para satisfazer às regras de seleção) e que a condição de ressonância seja satisfeita (*).

$$E_M - E_{M-1} = g_j \beta H_0 = h\nu$$

Num meio condensado, o fator g , que determina a magnitude do "splitting" dos níveis de energia, não coincide com o fator de Landé (os níveis podem não ser mais igualmente espaçados). Chamamos então o fator g resultante dos experimentos de R.P.E. de fator de "splitting" espectroscópico (2).

A técnica de R.P.E. consiste pois na aplicação de um campo magnético estático sobre uma amostra para-

(*) Também é possível explicar o fenômeno usando uma abordagem semi-clássica. Ver, por exemplo, Slichter (8).

magnética situada dentro de uma cavidade ressonante, com frequência de ressonância ν_0 . Fazendo incidir radiação de microonda dessa frequência com a componente de campo magnético perpendicular ao campo estático, uma parte dessa radiação é absorvida pela amostra paramagnética.

Definindo o fator de qualidade Q da cavidade:

$$Q = \frac{2\pi\nu_0 \times (\text{energia armazenada na cavidade})}{\text{potência dissipada}}$$

Essa absorção de energia pela amostra provoca um aumento na potência dissipada, mudando de ΔQ o fator Q e sendo $\Delta Q \propto \Delta V$, o sinal de voltagem detectado.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Vamos considerar aqui o formalismo empregado nos estudos de R.P.E.

Se temos um átomo com elétrons paramagnéticos, vamos analisar os termos que compõem a hamiltoniana eletrônica. São eles:

- 1 - A energia cinética do elétron.
- 2 - A energia potencial. Frequentemente é conveniente dividir esta na energia potencial do ion livre mais a energia potencial devido ao meio cristalino em volta, isto é a energia potencial devido ao chamado campo cristalino.
- 3 - O efeito spin-órbita.
- 4 - O acoplamento do spin-eletrônico e dos momentos magnéticos orbitais com o campo magnético externo aplicado.

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 + V_0 + V_1 + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + 2 \beta \vec{H} \cdot \vec{S}$$

sendo $\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{H} \times \vec{r}$ e desprezando termos quadráticos no campo magnético obtemos:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V_0 + V_1 + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + 2\beta (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{H}$$

V_0 - potencial do ion livre

V_1 - potencial do campo cristalino em volta

$\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ - o efeito spin-órbita

$\beta (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{H}$ - efeito Zeemann

Os principais termos são a energia cinética e a energia potencial do íon livre. Os demais termos são tratados como perturbação.

A regra de Hund determina o estado fundamental do íon livre considerado. Temos agora que introduzir os demais termos por teoria de perturbação, considerando 3 casos distintos:

- 1 - $V_1 > \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$. Nesse caso aplica-se primeiro o campo cristalino como perturbação sobre as autofunções de $|L, M_L\rangle$ e depois o efeito spin-órbita.
- 2 - $V_1 < \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$. Aplica-se primeiro o efeito spin-órbita e depois o campo cristalino sobre as autofunções do estado fundamental de nº quântico J bem definido $|J, M_J\rangle$
- 3 - V_1 cúbico $> \lambda L \cdot S > V_1$ não cúbico. Aplica-se os operadores da parte cúbica do campo cristalino, separando em novos níveis de energia. Se desses níveis, o de mais baixa energia corresponder a um Γ_5 ou Γ_4 pode-se então representá-lo em termos de isomorfismo com um estado P por um momento angular fictício \tilde{l} e se aplica o efeito spin-órbita (com uma constante de acoplamento $\tilde{\lambda}$) sobre os estados $|\tilde{l}, m_{\tilde{l}}\rangle, |S, m_S\rangle$.

Na aproximação em que as cargas da rede cristalina são consideradas pontuais, temos que o potencial devido ao campo cristalino na região do átomo paramagnético, satisfaz à equação de Laplace:

$$\nabla^2 V_1 = 0$$

que pode ser expressa em termo dos harmônicos esféricos:

$$V_1 = \sum_{\ell, m} C_{\ell m} r^{-\ell} Y_{\ell}^m$$

ou dos harmônicos tesserais:

$$V_l = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=n} r^n \gamma_{nm} Z_{nm} (\theta, \phi)$$

onde

$$\gamma_{nm} = \sum_{j=1}^k \frac{4\pi}{(2n+1)} q_j \frac{Z_{nm}(\theta_{ji}, \phi_j)}{R_j^{n+1}}$$

sendo k o nº de cargos que compõe o campo cristalino.

Se os Z_{nm} são escritos em coordenadas cartesianas existe uma correspondência imediata entre eles e os operadores equivalentes de Stevens que podem ser usados para calcular os elementos de matriz do campo cristalino.

Se a Hamiltoniana do campo cristalino é dada por:

$$H_c = -| e | \sum_i V(x_i, y_i, z_i)$$

onde i denota a soma sobre os elétrons paramagnéticos e sendo

$$V(x, y, z) = r^n \gamma_{nm} Z_{nm}(x, y, z)$$

são definidas funções cartesianas $f_{nm}(x, y, z) \propto r^n Z_{nm}$

Então para os Z_{nm}^C (*) temos:

$$\sum_i f_{nm}^C(x_i, y_i, z_i) = \theta_n \langle r^n \rangle O_n^m$$

onde θ_n é o fator multiplicativo de Stevens e os O_n^m são os operadores equivalentes de Stevens.

No caso em que os eixos do cristal são escolhidos de tal forma que $\gamma_{nm}^S = 0$ pode-se expressar a energia -

(*) Onde os Z_{nm}^C são harmônicos tesserais que possuem simetria de reflexão.

potencial como:

$$- |e| V(x, y, z) = \sum_{nm} A_n^m f_{nm}^C(x, y, z)$$

onde $A_n^m = \gamma_{nm}^C (-|e|) \times$ fator que ocorre nos Z_{nm}^C

De um modo geral, podemos escrever a hamiltoniana para um nº i de eletrons como:

$$\begin{aligned} H_C &= \sum_C \sum_{nm} A_n^m f_{nm}^n(x_i, y_i, z_i) = \\ &= \sum_{nm} [A_n^m \langle r^m \rangle \theta_n] O_n^m \end{aligned}$$

Para ions $3d^6$ (5D) temos

$$\theta_2 = \alpha = -\frac{2}{21} \quad \theta_4 = \beta = \frac{2}{63}$$

Devido ao fato dos B_n^m envolverem integrais de funções radiais, as quais não são suficientemente conhecidas, são tratados como parametros a serem determinados experimentalmente (por exemplo por absorção ótica) em cada matriz

Para um campo cúbico, podemos escrever a hamiltoniana de campo cristalino como:

$$H = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) \quad (*)$$

Para as configurações d^1 e d^6 em simetria octaedrica com ions ligantes carregados negativamente $B_4 > 0$ (1).

A aplicação dos efeitos dependentes do spin permitem a representação da energia num ope

(*) Para eletrons d, os termos para $\ell > 4$ são nulos.

rador escrito apenas em termos das variáveis de spin, a Hamiltoniana de spin^(*)

$$H = \beta (\vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}) + \sum_{kq} B_k^q O_k^q \quad (**)$$

onde os O_k^q são operadores de spin de ordem 2, 4 ou 6. Essa Hamiltoniana deve refletir a simetria do campo cristalino e isso define os operadores de spin para cada tipo de simetria (trigonal, tetragonal ou rômica).

Este será o caso que consideraremos neste trabalho.

(*) Não necessariamente a hamiltoniana de spin se escreve em termos do spin real do sistema. Na maioria das vezes é escrita em termos de um spin efetivo que representa só os níveis de energia acessíveis à microonda.

(**) O segundo termo é nulo para um spin efetivo $S'=1/2$.

CAPÍTULO 1

EXPERIÊNCIAS REALIZADAS

Foram realizadas medidas de R.P.E. (variação angular do campo de ressonância) em cristais de NaCl a 4.2°K (hélio líquido) em 9.0 GHz (banda X) em três planos perpendiculares (100), (010) e (001).

Foram observadas (ver figura 1-1) duas linhas não muito intensas em cada plano e com largura de linha de aproximadamente 20 gauss. O comportamento geral destas linhas pode ser resumido da seguinte maneira:

$$\underline{H \times \theta}$$

A variação angular das linhas evidenciou o mesmo comportamento para os três planos e simetria de 180° (ver figura 1-1). Dessa variação tiramos as seguintes conclusões:

- a) $g_{\perp} \approx 0$
- b) $g_{\parallel} \text{ ef} = 25.77$ (*)
- c) $H \cos\theta = \text{cte}$ (ver tabela 1-1)
- d) Existem 3 sítios equivalentes 1 para cada uma das direções [100], [010] e [001]

(*) onde $g_{\parallel} \text{ ef} = \frac{h\nu}{\beta H_z}$

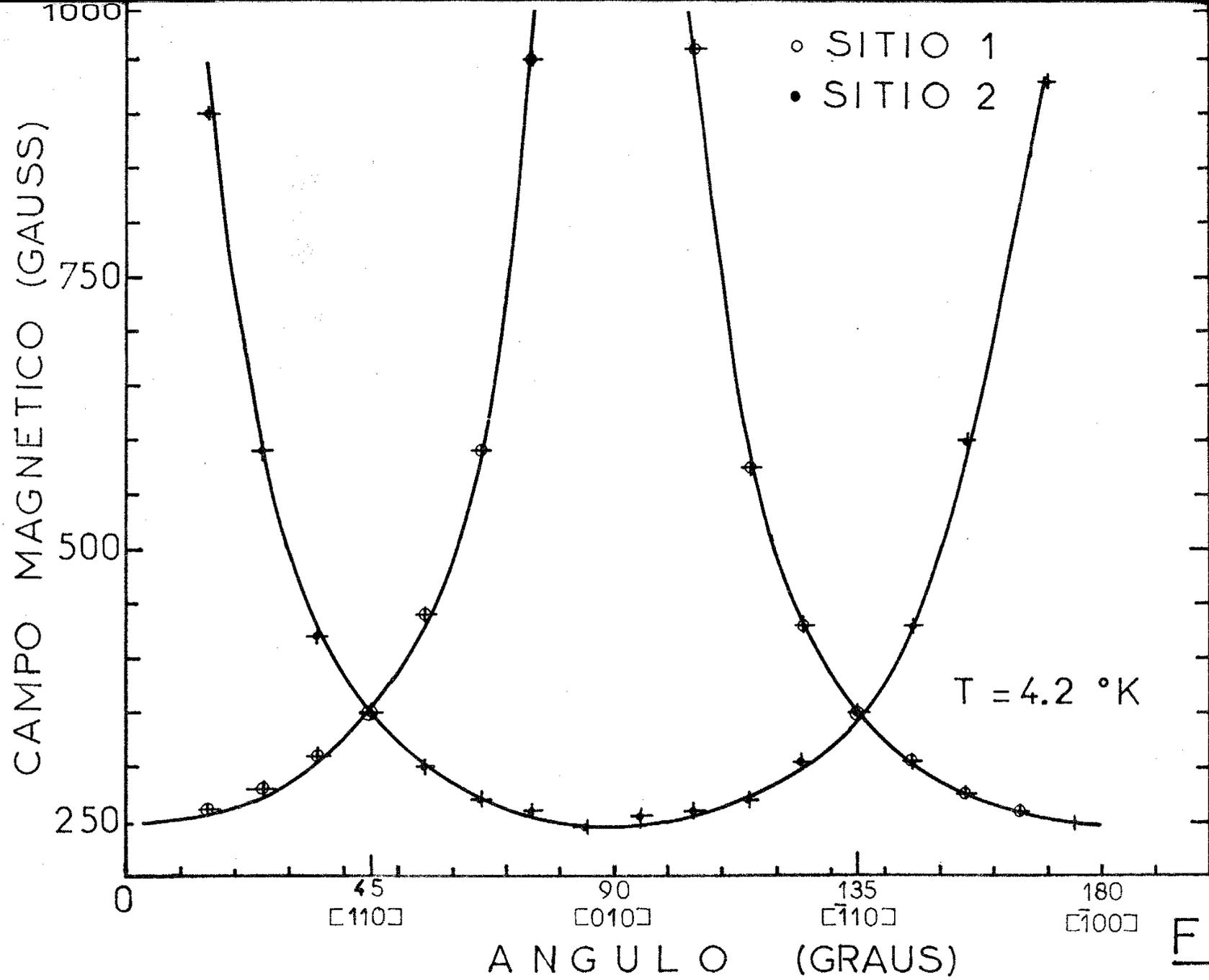


FIG.1-1

Figura 1.5 - Variação angular do campo da Ressonância

Tabela 1-1 H cos θ para as linhas 1 e 2

Q	H(linha 1)	H(linha 2)	H cos θ (linha1)	H cos θ (linha2)
25°	280	590	253.8	249.3
35°	310	420	253.9	240.9
45°	350	350	247.5	247.5
55°	440	300	252.3	245.8
65°	590	270	249.3	244.7
75°	950	260	245.8	251.1
85°	-	245	-	244.8
95°	-	255	-	254.0
105°	960	260	-248.5	251.1
115°	575	270	-243.0	244.7
125°	430	305	-246.6	249.8
135°	350	350	-247.5	247.5
145°	305	430	-249.8	246.6
155°	275	600	-249.2	253.6
165°	260	930	-251.1	240.7
175°	250	1020	-249.0	88.9
185°	250	990	-249.0	-86.3
195°	260	900	-251.1	-232.9
205°	280	535	-253.8	-226.1
215°	310	405	-253.9	-232.3

LINHA 1 : $\overline{H \cos \theta} = 249.7$

LINHA 2 : $\overline{H \cos \theta} = 244.6$

I x T

Foi feita a variação da intensidade das duas linhas de ressonância com a temperatura entre 4.2°K e 1.5°K (ver figura 1-2 e 1-3)

Dessa variação constatamos que:

1 - Trata-se de estado excitado

(para $T < 3.0^{\circ}\text{K}$ a intensidade cai e a 1.5°K não mais se observa a linha).

2 - Supondo um esquema de 3 níveis de energia (ver figura 1-4) e usando a população de um nível a uma dada temperatura é proporcional ao fator de Boltzmann ($N_i \propto e^{-E_i/KT}$) e considerando que à temperatura do hélio líquido só esses níveis estão populados ($N_1 + N_2 + N_3 = N$) obtemos:

$$\frac{N_2 - N_1}{N} = \frac{1 - e^{-h\nu/KT}}{1 + e^{-h\nu/KT} + e^{(\Delta E - h\nu/2)/KT}} \quad (\text{I.1})$$

fazendo um ajuste da equação (I.1) aos dados das figuras 1-3 e 1-4 obtivemos $\Delta E = 4.40 \pm 0.10\text{K}$ e $\Delta E = 4.45 \pm 0.10\text{K}$ respectivamente. As duas separações estão dentro do erro experimental, portanto, os dois sítios são também equivalentes deste ponto de vista.

FIG.1-2

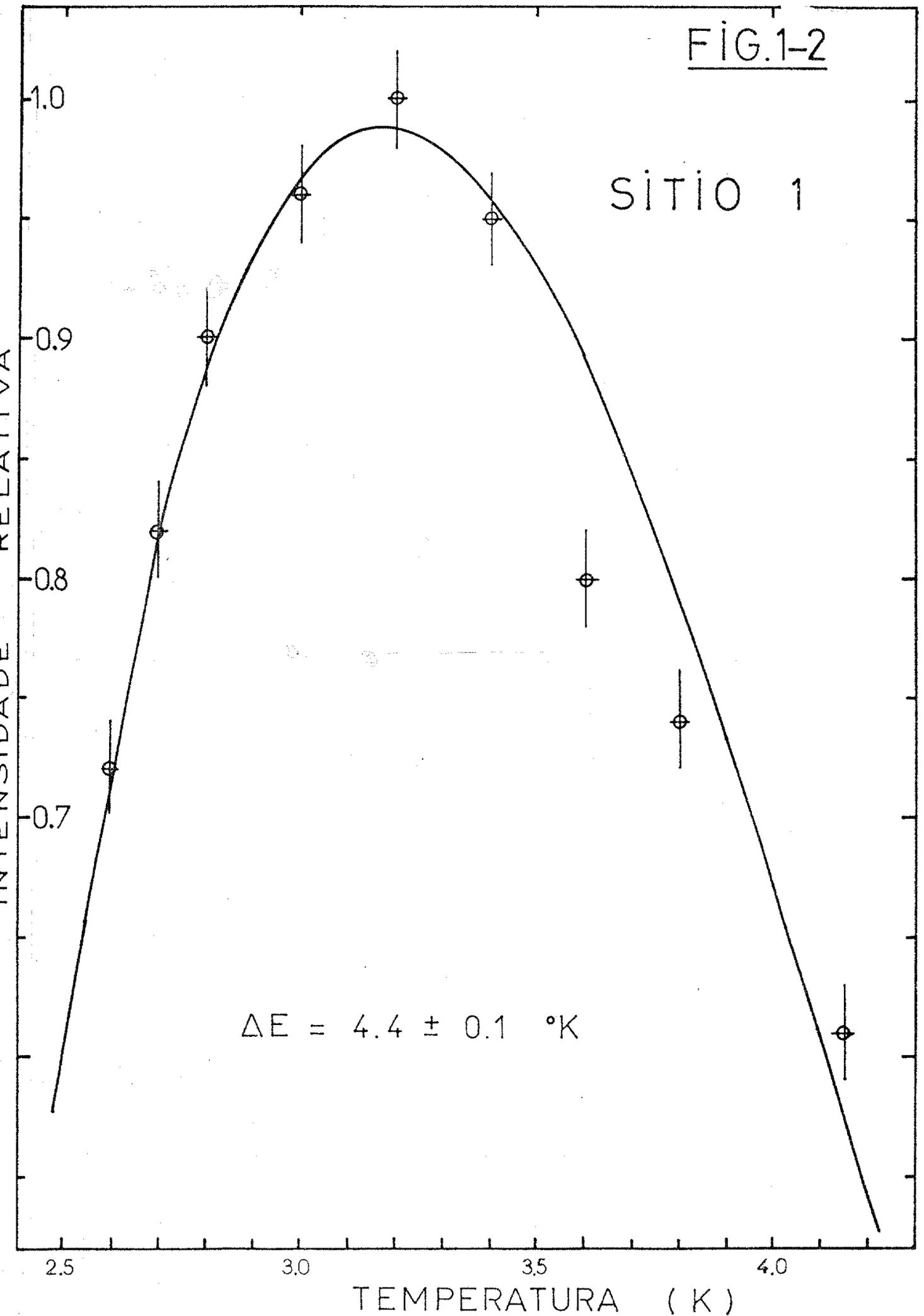


Figura 1.2 - Variação da intensidade relativa da linha com a temperatura para o sítio 1. A máxima intensidade (A 3.20K) é normalizada a 1. As demais são tomadas relativas a ela. $I_{rel} = I/I(T=3.2^\circ\text{K})$.

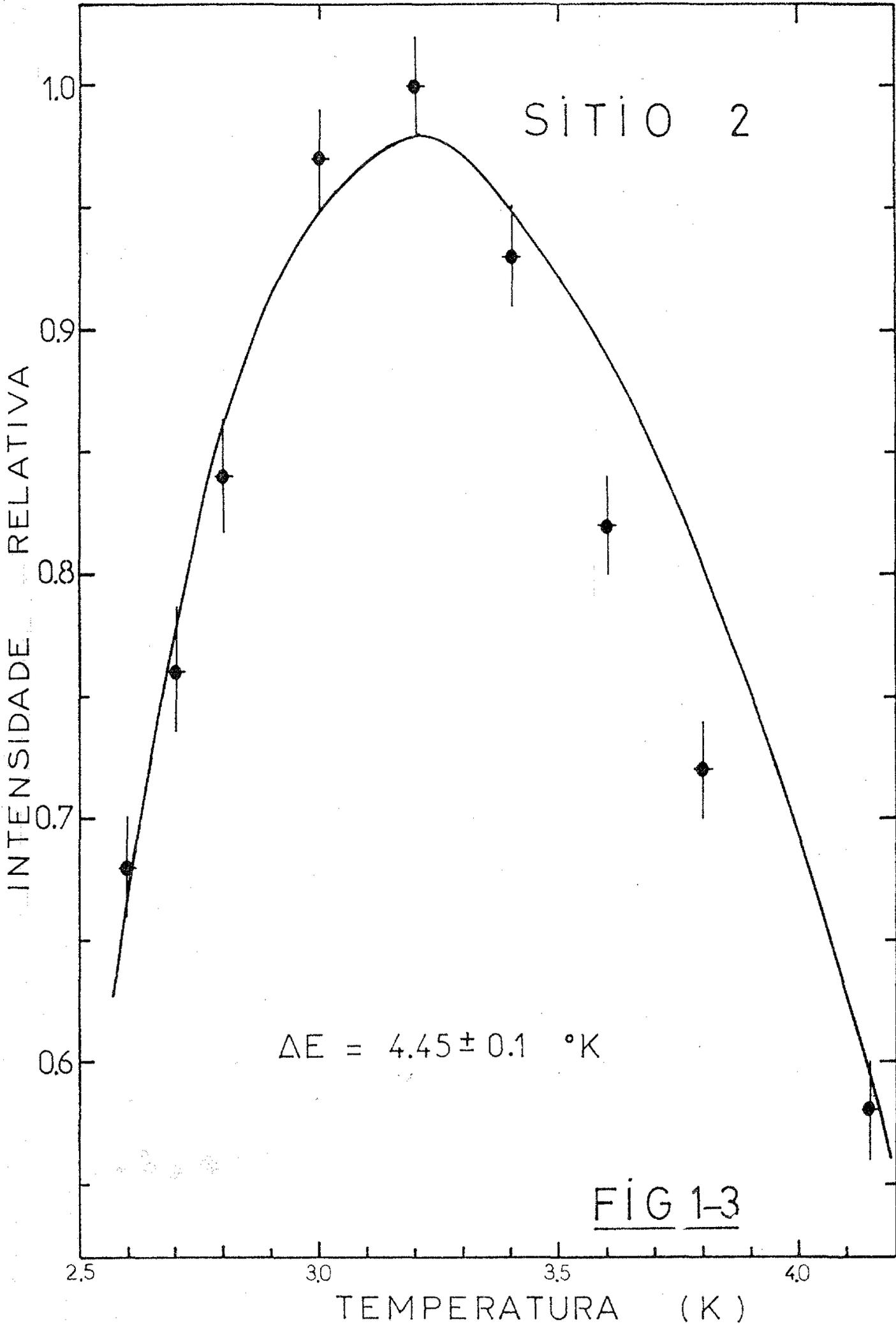
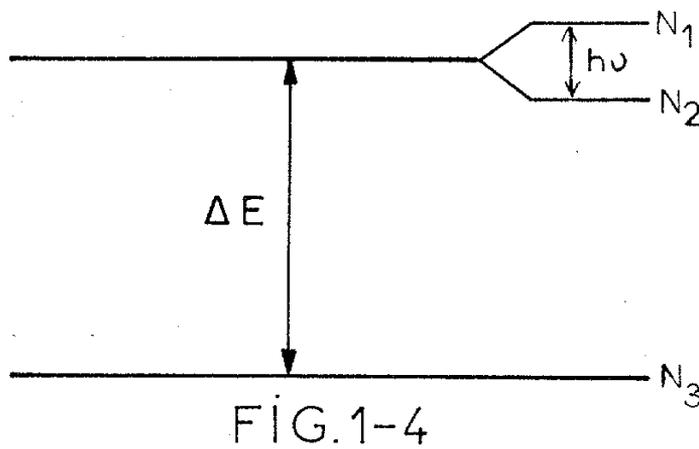


Figura 1.3 - Variação da intensidade relativa da linha com a temperatura para o sítio 2. A máxima intensidade ($T = 3.2^\circ\text{K}$) é normalizada a 1. As demais são tomadas relativas a ela. $I_{\text{rel}} = I/I(T = 3.2^\circ\text{K})$.



Esquema de níveis para o doublete excitado e o singlete fundamental

I x θ

Foi feita a variação angular da intensidade das linhas de ressonância a 4.2°K .

Nas direções (100), (010) e (001) a intensidade da linha é muito pequena ficando praticamente abaixo do nível de detecção.

De um modo geral, dentro do erro experimental, podemos dizer que essa variação segue aproximadamente o comportamento de um $\text{sen}^2\theta$ o que concorda com o comportamento esperado para a probabilidade de transição conforme veremos no Capítulo III (ver figura 1-5).

Experimentos em Banda Q (35GHz)

Foram efetuados experimentos em Banda Q a 4.2°K mas não foram observadas linhas de ressonância.

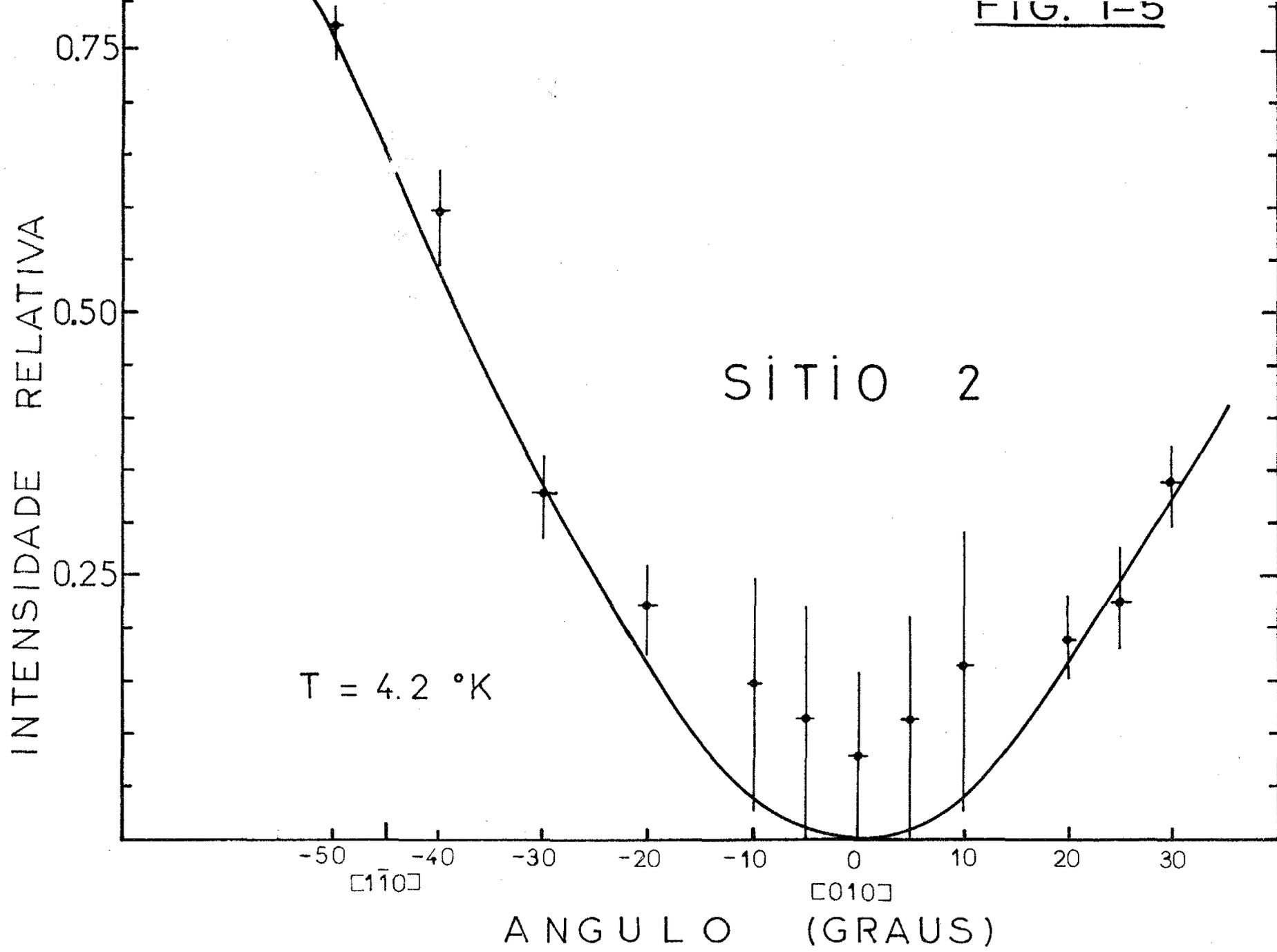


Figura 1-5. Variação Angular da Intensidade Relativa

$$I_{REL} = I / I_{MÁXIMA}$$

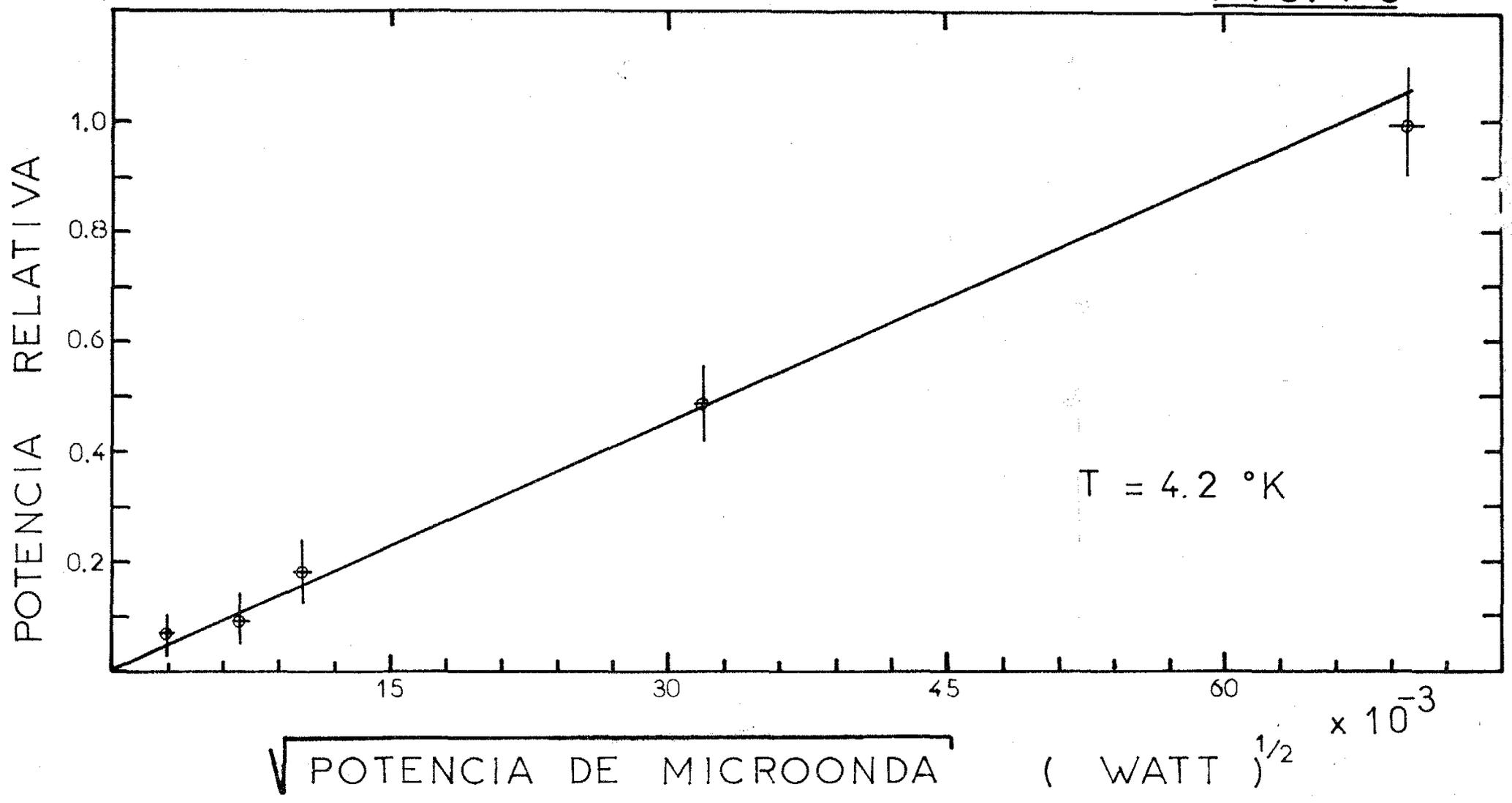


Figura 1-6. Variação da Intensidade Relativa da Linha com a raiz da potência de microonda $I_{REL} = I/I_{MÁXIMA}$

Entre as razões experimentais que acreditamos terem concorrido para isso está a pouca sensibilidade do sistema de banda Q que será discutido no capítulo 2.

Observações Complementares

- 1 - Nos experimentos realizados nos certificamos de que não havia saturação nas linhas de ressonância observadas (vide figura 1-7).
- 2 - Em banda X na faixa de 4.2°K a 2.5°K não se observa variação na largura de linha com a temperatura.

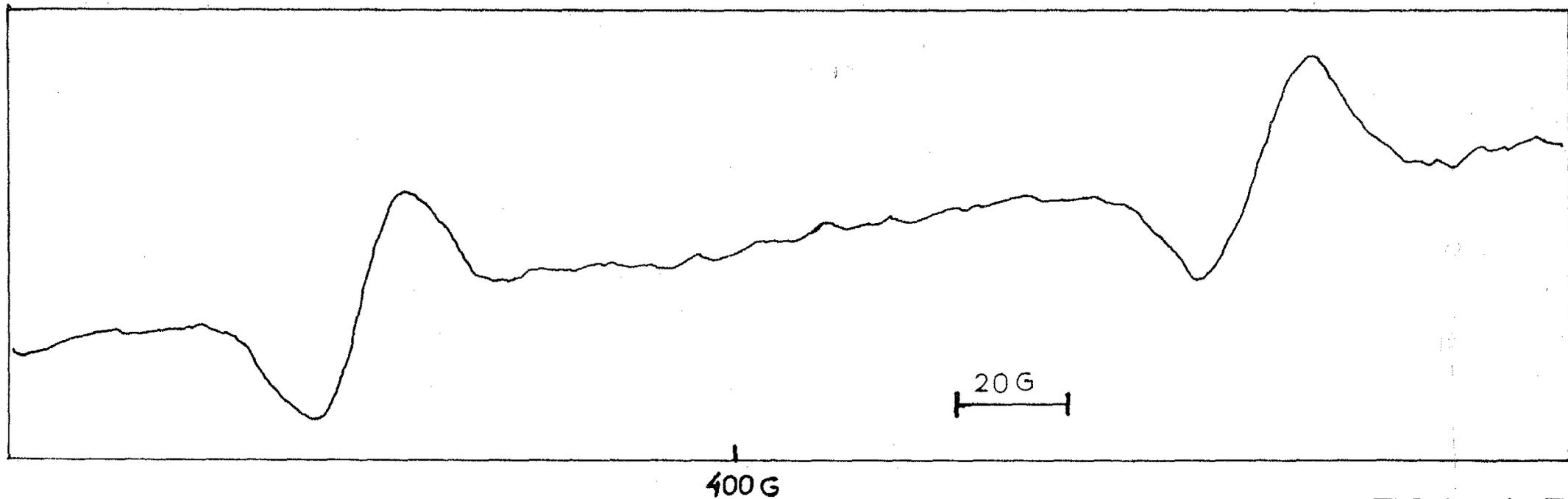


FIG 1-7

Espectro das duas linhas de Ressonância observadas.
 $T = 4.2^{\circ}\text{K}$, $\theta \approx 55^{\circ}$

CAPÍTULO 2

APARATO EXPERIMENTAL

Neste capítulo descrevemos a aparelhagem que nos permitiu realizar as medições descritas no Capítulo 1. Ela consiste basicamente em 4 partes:

- O Espectrômetro de R.P.E.
- O Sistema de Baixas Temperaturas
- A Cavidade de Banda X
- O Sistema de Banda Q

O Espectrometro de R.P.E.

A figura 2-1 ilustra as unidades básicas do sistema:

O Klystron na ponte de microondas gera energia de microonda na faixa de 8.8 a 9.6 GHz em banda X (ou 34.4 a 35.5 em banda Q). A microonda gerada pelo Klystron passa através de um isolador (cuja função é permitir sua propagação num único sentido), um nivelador de potencia e um acoplador direcional que separa parte do sinal para a passagem no sistema de atenuação e a outra parte para o sistema de detecção. O sistema de atenuação consiste em um atenuador escalonado de 30dB um acoplador direcional e um atenuador ca-

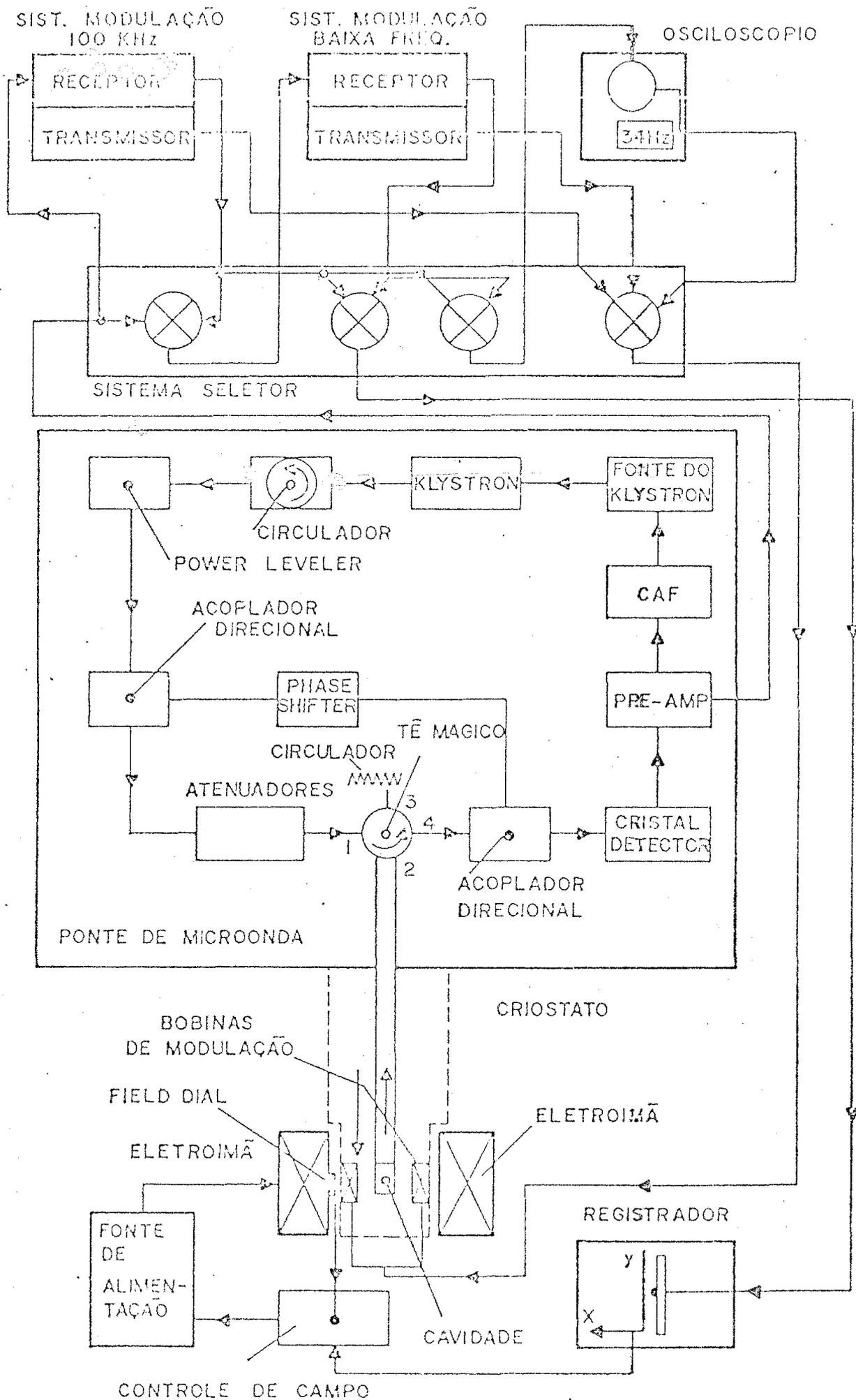


Fig. 2-1 DIAGRAMA DO ESPECTÔMETRO DE R.P.E

librado tanto para a potencia (mw) como para atenuação (dB) A potencia de microonda depois da passagem pelos atenuadores é aplicada a um circulador de 4 portas. O circulador direciona o sinal para a cavidade onde se encontra a amostra. O sinal de microonda refletido da cavidade que está modulado à frequência do campo de modulação é direcionado pelo circulador para o detector (cristal) onde é demodulado. Este sinal de R.P.E. do detector é então amplificado num circuito pré-amplificador e então recebido pelo detector de fase de 100KHz ou outro detector de baixa frequência que pode ser escolhido através de um selector. O sinal de R.P.E. é convertido numa voltagem d-c que é transmitida ao eixo-y do registrador.

O eixo x do registrador é comandado sincronicamente com a varredura linear do campo magnético, em torno do campo central ajustado no painel. O eletroimã V7300 apresenta uma estabilidade de 10^{-4} G e homogeneidade de 10^{-2} G/cm³. O campo magnético máximo obtido é de 18 KG para um "gap" de 3". Uma ponta Hall é utilizada para o controle do campo.

O Sistema de Baixas Temperaturas

Este sistema permite medições na faixa de temperatura de 4.2°K a 1.5°K. Se constitui de um criostato de aço - inox terminando em 2 tubos concentricos de quartzo ("tail"), sendo o interno para o depósito de hélio líquido e o externo para o vácuo de isolamento térmico do sistema (ver figura 2-2). A amostra é colocada dentro do tubo interno ficando imersa no hélio líquido. A cavidade (banda X) é montada tendo os quartzos em seu interior o que faz deslocar para baixas frequências sua

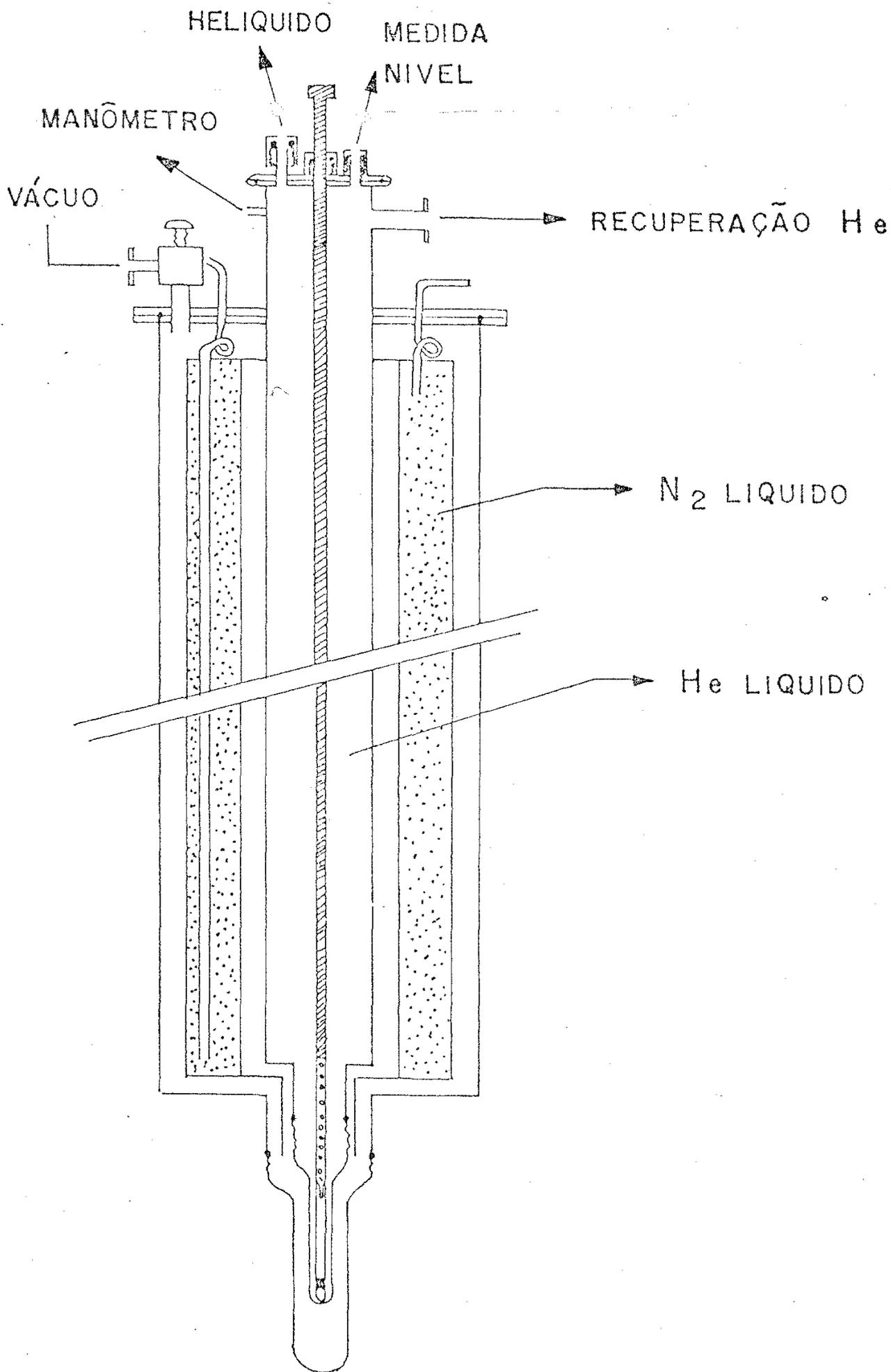


Figura 2 - 2. Criostato para He líquido.

frequência de ressonância.

Decrescendo a pressão do vapor do líquido, a temperatura decresce. Uma bomba Stokes com capacidade de ... 4.500 l/min é usada para esse fim.

A medida de temperatura é feita medindo-se a pressão de vapor do helio com um conjunto de 3 manômetros Pennwalt (um para cada faixa de temperatura) conectados à cabeça do criostato e com leitura tanto em milímetros de mercúrio como em graus Kelvin de He⁴. O criostato tem capacidade de 5l e o rendimento a 4.2°K é de cerca de 1l/hora.

O cristal é orientado num suporte de teflon - preso a uma vareta que permite à amostra tocar o fundo do tubo de quartzo. A troca de amostras pode ser feita mesmo com helio líquido no sistema. Em geral, existe sempre uma pequena desorientação na amostra devido ao comprimento da vareta (~1m).

A cavidade de banda X

A cavidade de banda X utilizada é uma cavidade comercial VARIAN, retangular que ressoa no modo TE₁₀₂ (a uma frequência de 9,5 GHz quando vazia) possuindo um fator Q de aproximadamente 10.000. Essa cavidade é encaixada no sistema de baixas temperaturas descrito anteriormente.

O sistema de banda Q

Foi utilizado um sistema VARIAN projetado para uso a baixas temperaturas (4.2°K a 1.3°K). O sistema consiste em dois dewars concentricos, o interno para helio líquido (com capacidade para 1 litro) e o externo para nitrogênio líquido

(com capacidade para 2ℓ el/2). A cabeça do dewar interno é feita de aço inox e contém uma conexão para manómetro, saída para recuperação de hélio (ou vácuo), saída para o tubo de transferência do hélio, flange para conexão de guia de onda e 5 conexões elétricas isoladas para o uso de termopares.

O dewar interno possui um vácuo de isolamento e através de uma válvula pode-se controlar a pressão entre as paredes do dewar, acelerando o esfriamento.

A guia de onda que se liga à cavidade é vedada no outro extremo por uma janela de mica e presa a outra guia ligada à ponte de microonda.

A cavidade é cilíndrica e ressoa no modo TE_{011} . Sua parte inferior é aparafusada no corpo da cavidade, permitindo a supressão dos modos não desejados e a sintonização da frequência de operação. O acoplamento da cavidade se dá variando a iris por um controle preso à cabeça do criostato.

A cavidade é projetada para modulação a frequências de áudio. Isto traz o inconveniente de introduzir muito ruído no sistema, ruído esse acrescido pelo borbulhar do hélio dentro da cavidade. O sistema é mostrado na figura 2-3.

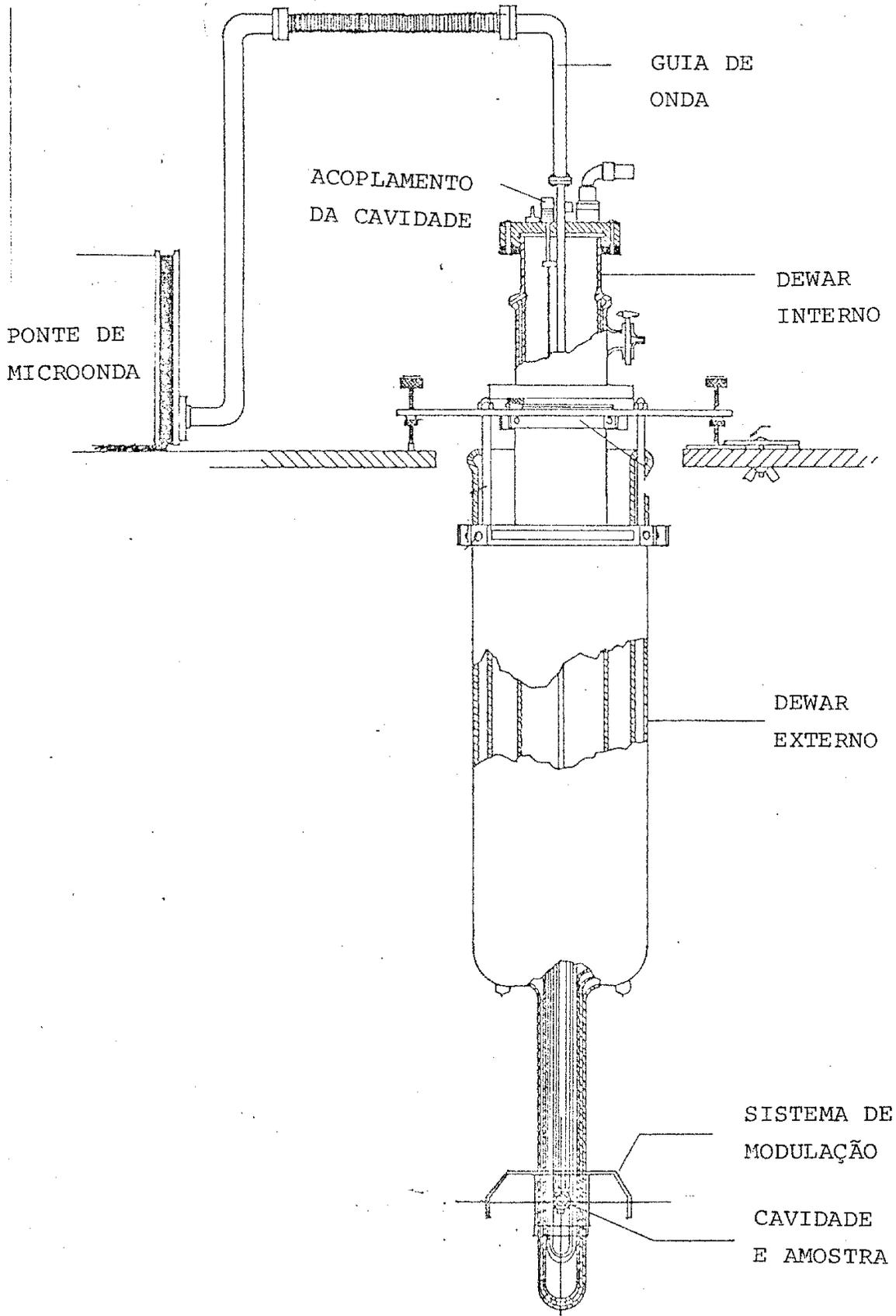


Figura 2-3 - Sistema de Banda Q

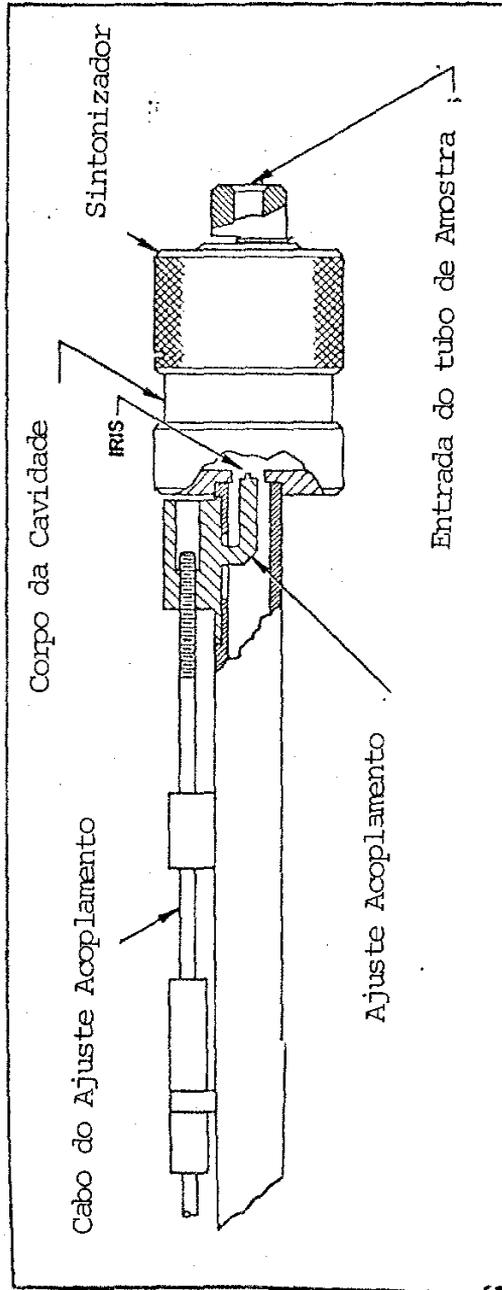


Figura 2-4 - Cavity e Guia de Onda - Banda Q

CAPÍTULO 3

ASPECTOS TEÓRICOS

O Fe^{2+} é um ion de transição e possui uma cama da 3d incompleta ($3d^6$). Seu estado fundamental, de acordo com a regra de Hund é 5D , $L=2$, $S=2$.

Com base no modelo de cargas pontuais, consideraremos a ação do campo cristalino no NaCl sobre o estado fundamental 5D do ion livre Fe^{2+} .

Então, sobre esse nível vamos considerar a ação do operador:

$$H = H_{\text{c.cúbico}} + H_{\text{tetragonal}} + H_{\text{rombico}} + H_{\text{spin-órbita}} + H_{\text{zeemann}}.$$

onde

$$H_{\text{c.cúbico}} = B_4 O_4^0 + 5O_4^4$$

$$H_{\text{axial}} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0$$

$$H_{\text{rombico}} = B_2^2 O_2^2 \quad (*)$$

$$H_{\text{spin-órbita}} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$H_{\text{Zeemann}} = \beta (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{H}$$

Ou seja, calcula-se $H_{\text{c.cúbico}}$ por teoria de perturbação sobre o nível 5D , $(2L + 1) (2S + 1)$ degenerado e sobre os novos níveis resultantes calcula-se

(*) Poderia também ser introduzido o termo $B_4^2 O_4^2$ mas como o operador O_4^2 dá os mesmos elementos de matriz que O_2^2 foi omitido para simplificar o cálculo.

$H_{\text{tetragonal}}$ e assim sucessivamente. Os autoestados e autofunções escritos em termos dos parâmetros de campo cristalino encontram-se no apêndice.

Estamos supondo que a parte do campo cristalino não cúbica é mais forte que o acoplamento spin-órbita (a constante de acoplamento spin-órbita para o Fe^{2+} é aproximadamente -100 cm^{-1}). Isto se deve ao fato de que a introdução do íon divalente Fe^{2+} na matriz de NaCl dá origem a defeitos devido aos mecanismos de compensação de carga, que quebram a simetria cúbica. Discutiremos esses defeitos posteriormente.

A aplicação do campo cristalino deixa apenas singletes orbitais (vide figura 3-1). No caso de um singlete orbital, a contribuição em 1ª ordem do efeito spin-órbita é nula. A contribuição do efeito Zeemann, pode então, dependendo da magnitude do campo magnético aplicado, ser comparável à contribuição em 2ª ordem do efeito spin-órbita. Nesse caso, os métodos tradicionais de teoria de perturbação não funcionam e recorreremos ao procedimento descrito por Pryce (6).

Para uma Hamiltoniana de perturbação do tipo:

$$H' = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \beta (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{H}$$

os níveis de energia, corretos até 2ª ordem, são um observável envolvendo apenas variáveis de spin, dada por:

$$E_0 + 2\beta (\delta_{ij} - \lambda \Lambda_{ij}) S_i H_j - \lambda^2 \Lambda_{ij} S_i S_j - \beta^2 \Lambda_{ij} H_i H_j$$

sendo β o magneton de Bohr, \vec{H} o campo magnético externo, λ a constante de acoplamento spin-órbita e Λ_{ij} dada por:

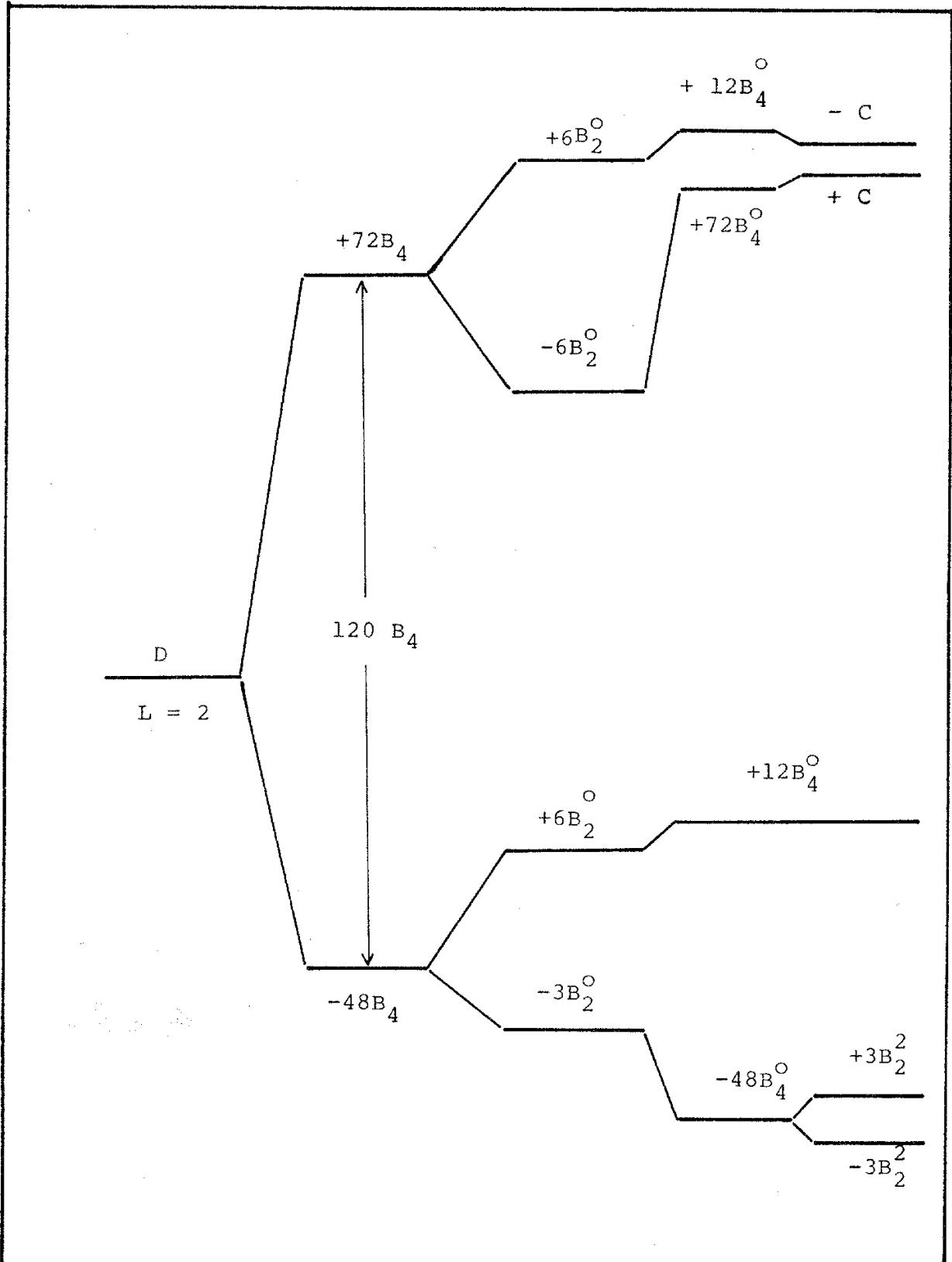


FIG. 3-1

Figura 3-1. Níveis de energia para um estado $5D$ em simetria cúbica com forte distorção tetragonal e leve distorção rombica. Na figura $B_4 > 0$, $B_2^0 > 0$ e $B_2^2 > 0$

$$C = \frac{1}{2} \left[(E_2^S - E_0)^2 + 48 B_2^2 \right]^{1/2}$$

$$\Lambda_{ij} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_i | n \rangle \langle n | L_j | 0 \rangle}{(E_n - E_0)}$$

os índices do tensor i, j se referem às coordenadas cartesianas e é assumida a convenção de soma. Os índices $0, \dots, n$ se referem aos níveis orbitais sendo 0 o mais baixo.

O termo E_0 é a energia do nível 0 não perturbado. O termo $2\beta (\delta_{ij} - \lambda \Lambda_{ij}) S_i H_j$ é a energia magnética do sistema de spins, sendo o fator g representado pelo tensor:

$$g_{ij} = 2(\delta_{ij} - \lambda \Lambda_{ij})$$

O termo $-\lambda^2 \Lambda_{ij} S_i S_j$ é a contribuição de 2ª ordem do acoplamento spin-órbita, ou seja, o tensor D é dado por:

$$D_{ij} = -\lambda^2 \Lambda_{ij}$$

O último termo $-\beta^2 \Lambda_{ij} H_i H_j$ que é independente do spin e quadrático no campo, não tem influência sobre a separação dos níveis, uma vez que muda todos da mesma quantidade.

Para o estado orbital de mais baixa energia (*) temos:

$$E + D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2 + \beta (g_x S_x H_x + g_y S_y H_y + g_z S_z H_z) - \beta^2 (\Lambda_{xx} H_x^2 + \Lambda_{yy} H_y^2 + \Lambda_{zz} H_z^2)$$

Se o campo magnético externo é aplicado formando um ângulo θ com eixo de simetria (eixo z) no plano $z-x$ a hamiltoniana de spin é dada por:

(*) No apêndice estão calculadas as quantidades Λ_{ij} para os casos $B_2^0 \leq 0$ e $B_2^0 > 0$ com $B_2^2 > 0$ e $B_2^0 < 0$.

$$H = D S_x^2 + D S_y^2 + D S_z^2 + g_{||} \beta S_z H \cos \theta + g_{\perp} \beta S_x H \sin \theta$$

que também pode ser escrita na forma:

$$H = D (S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)) + \frac{1}{2} E (S^{+2} + S^{-2}) + g_{||} \beta S_z H \cos \theta + g_{\perp} \beta S_x H \sin \theta$$

onde $D = \frac{3}{2} D_z$ e $E = \frac{1}{2} (D_x - D_y)$

A matriz de energia dessa hamiltoniana entre os estados $2^s, 2^a, 1^s, 1^a, 0$ é dada por (1):

	$ 2^s\rangle$	$ 2^a\rangle$	$ 1^s\rangle$	$ 1^a\rangle$	$ 0\rangle$
$\langle 2^s $	2D	$2g_{ } \beta H \cos \theta$	$g_{\perp} \beta H \sin \theta$	0	$\sqrt{12} E$
$\langle 2^a $	$2g_{ } \beta H \cos \theta$	2D	0	$g_{\perp} \beta H \sin \theta$	0
$\langle 1^s $	$g_{ } \beta H \cos \theta$	0	$-D + 3E$	$g_{ } \beta H \cos \theta$	$\sqrt{3} g_{\perp} \beta H \sin \theta$
$\langle 1^a $	0	$g_{\perp} \beta H \sin \theta$	$g_{ } \beta H \cos \theta$	$-D - 3E$	0
$\langle 0 $	$\sqrt{12} E$	0	$\sqrt{3} g_{\perp} \beta H \sin \theta$	0	-2D

Níveis de energia

$$W_{\pm 2} = 2D + \frac{(g_{\perp} \beta H \sin \theta)^2}{W_2 - W_1} + \frac{1}{2} \Delta_2 \pm \left\{ (2g_{||} \beta H \cos \theta)^2 + (\Delta_2/2)^2 \right\}^{1/2}$$

$$W_{\pm 1} = -D + \frac{(g_{\perp} \beta H \sin \theta)^2}{W_1 - W_2} + \frac{3}{2} \frac{(g_{\perp} \beta H \sin \theta)^2}{W_1 - W_0} \pm \left\{ (g_{||} \beta H \cos \theta)^2 + \left[3E + \frac{3}{2} \frac{(g_{\perp} \beta H \sin \theta)^2}{W_1 - W_0} \right]^2 \right\}^{1/2}$$

$$W_0 = -2D + \frac{12 E^2}{W_0 - W_2} + \frac{3(g_{\perp} \beta H \sin \theta)^2}{W_0 - W_1}$$

$$\text{onde } \Delta_2 = \frac{12 E^2}{W_2 - W_0}$$

Na condição $g_{\perp} = 0$ temos para os doubletes $|1^{\pm}\rangle$ e $|2^{\pm}\rangle$ níveis de energia da forma:

$$W_{\pm} = \pm \frac{1}{2} \{ (\tilde{g}_{\parallel} \beta H \cos \theta)^2 + \Delta^2 \}^{1/2} \quad (\text{III-1})$$

$$\text{Para } |1^{\pm}\rangle \quad \tilde{g}_{\parallel} = 2g_{\parallel} \quad \text{e} \quad \Delta_1 = 6E$$

$$\text{Para } |2^{\pm}\rangle \quad \tilde{g}_{\parallel} = 4g_{\parallel} \quad \text{e} \quad \Delta_2 = \frac{12 E^2}{W_2 - W_0}$$

Em ambos os casos é possível escrever os estados na forma:

$$|+1'\rangle = \cos \alpha |+\rangle + \sin \alpha |-\rangle$$

$$|-1'\rangle = \sin \alpha |+\rangle - \cos \alpha |-\rangle$$

$$\text{onde } \tan 2\alpha = \frac{\Delta}{\tilde{g}_{\parallel} \beta H \cos \theta}$$

Ou seja, podemos associar a cada doubleto um spin efetivo $S' = 1/2$ e obtemos então uma hamiltoniana de spin da forma

$$H = \tilde{g}_{\parallel} \beta S_z H_z + \Delta S_x$$

para o campo magnético no plano $z - x$. Com essa hamiltoniana obtemos para a separação os níveis:

$$h\nu = (g_{\parallel} \beta H_z)^2 + \Delta^2)^{1/2}$$

Nosso experimento revela que temos um singlete fundamental e observamos a ressonância num doublete excitado que possui uma separação a campo nulo (*). Portanto, os níveis de energia serão dados por (III-1).

Precisamos então de um conjunto de equações

$$h_{v1} = (\tilde{g}_{||} \beta H_{z1})^2 + \Delta^2)^{1/2}$$

$$h_{v2} = (\tilde{g}_{||} \beta H_{z2})^2 + \Delta^2)^{1/2}$$

Para a determinação de $\tilde{g}_{||}$ e $|\Delta|$.

Tinkham^(12,13,14) para o Fe^{2+} em ZnF_2 observa um esquema de níveis invertido, com o doublete de maior $\tilde{g}_{||}$ como estado fundamental e o singlete acima dos dois doubletes. Esse esquema se dá para $D_z < 0$. A 20^0K os valores medidos dos parâmetros foram $\tilde{g}_{||} = 8.97 \pm 0.02$ e $|\Delta| = 0.203 \pm 0.004 \text{ cm}^{-1}$, sendo as medidas efetuadas nos comprimentos de onda de 1.25 cm e 3.85 cm.

(*) $g_{|| \text{ ef}} = \frac{h\nu}{\beta H_z} \approx 26$, se não houvesse separação a campo nulo, o máximo valor seria de 10, ver Griffith (17)

Probabilidade de Transição

Para uma perturbação dependente do tempo na forma:

$$V(t) = V^* e^{-i\omega t}$$

A fórmula para a probabilidade de transição por unidade de tempo é dada pela Regra de Ouro de Fermi:

$$\Gamma_{k \rightarrow m} = \frac{2\pi}{h} | \langle \theta_m | V^* | \theta_k \rangle |^2 (E_k^0 - E_m^0 - h\omega)$$

As nossas condições experimentais são tais que o campo magnético de microonda, que induz a transição, está sempre perpendicular ao campo magnético estático aplicado.

Probabilidade de Transição para um campo magnético oscilante perpendicular ao eixo z (eixo de simetria)

$$H_m \cdot 0 = H_1 \cos \omega t \hat{x} + H_1 \sin \omega t \hat{y}$$

A perturbação dependente do tempo é descrita pela hamiltoniana adicional:

$$H' = - (H_x \mu_x + H_y \mu_y)$$

ou
$$H' = - \frac{1}{2} H_1 (\mu_+ e^{-i\omega t} + \mu_- e^{i\omega t})$$

onde
$$|\mu_{\pm}^{\pm}| = g_{\pm}^{\pm} \beta S^{\pm}$$

$$|\langle + | H' | - \rangle|^2 = g_1^2 \beta^2 H_1^2 (\cos^4 \alpha + \sin^4 \alpha) - 2H_1^2 \cos^2 \alpha \sin^2 \alpha \beta^2 (g_x^2 - g_y^2)$$

como

$$g_1^2 = g_x^2 + g_y^2 = \quad g_x^2 = 0$$

$$g_y^2 = 0$$

$$|\langle + ' | H | - ' \rangle|^2 = 0$$

Para um campo magnético oscilante paralelo ao eixo z temos:

$$HM.o. = H_1 e^{i\omega t} \hat{z}$$

Sendo a Hamiltoniana adicional devido ao campo oscilante dada por:

$$H' = -H_1 \mu_z \Rightarrow$$

$$|\langle + ' | H' | - ' \rangle|^2 = \frac{1}{4} \tilde{g}_{||}^2 \beta^2 H_1^2 \frac{\Delta^2}{(\tilde{g}_{||} \beta H_1)^2 + \Delta^2}$$

Para o campo magnético externo H_0 fazendo um ângulo θ com o eixo z:

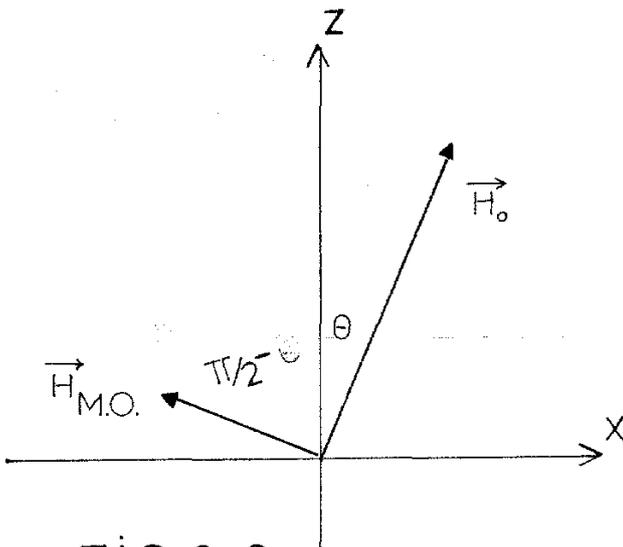


FIG.3-2

A hamiltoniana adicional de perturbação devido ao campo oscilante vem dada por:

$$H' = \vec{\mu} \cdot \vec{HM.o}$$

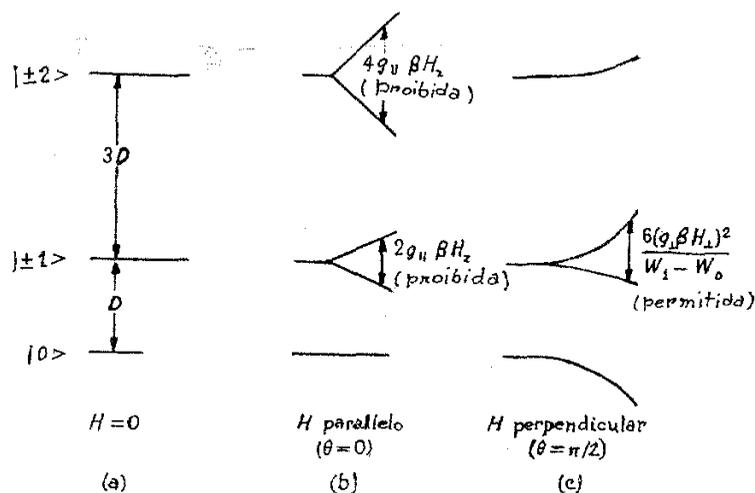
$$H' = \mu_z H_1 \cos(\pi/2 - \theta)$$

$$H' = \mu_z H_1 \text{sen}\theta$$

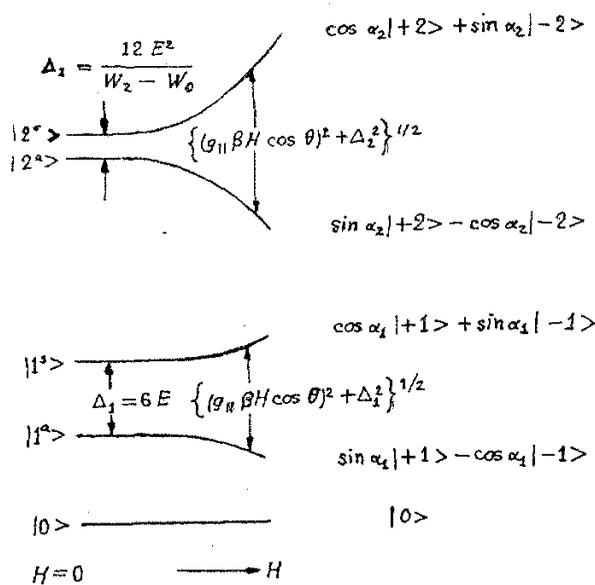
$$H' = \tilde{g}_{||} \beta S_z H_1 \text{sen}\theta$$

$$|\langle + ' | H' | - ' \rangle|^2 = \frac{1}{4} \tilde{g}_{||}^2 \beta^2 H_1^2 \frac{\Delta \text{sen}^2 \theta}{(\tilde{g}_{||} \beta H_1 \cos \theta)^2 + \Delta^2}$$

FIG 3-3



Esquema de níveis e transições para a Hamiltoniana de Spin com $s = 2$, eixo de simetria z e $E = 0$



Esquema de níveis e transições para a Hamiltoniana de Spin com $s = 2$ e $E \neq 0$

Defeitos em Haletos Alcalinos devido à Introdução na Rede de Ions Divalentes Positivos

Seitz⁽⁷⁾ sumariza os tipos de defeitos presentes em haletos alcalinos e conclui que ions divalentes positivos, presentes acidentalmente ou intencionalmente em haletos alcalinos, são acompanhados por vacâncias de ions positivos. Seitz baseia sua afirmativa numa série de resultados experimentais, dos quais citamos alguns:

- Medidas de Densidade
- Condutividade Iônica
- Condutividade Eletrolítica
- Ressonância Dielétrica
- Difusão

Na temperatura ambiente praticamente todas as vacâncias acham-se associadas aos respectivos ions divalentes, ou seja, temos um defeito impureza-vacância. Existem somente 2 posições de estado ligado, que são mostradas na figura 3-3^(5,16).

As vacâncias, no entanto, podem trocar de posição e quatro tipos de transições podem ocorrer:

- | | | | | |
|--------|---|-------|-------------------------|------------|
| n.n. | → | n.n | com frequência de salto | ω_1 |
| n.n.n. | → | n.n | com frequência de salto | ω_3 |
| n.n | → | n.n.n | com frequência de salto | ω_4 |

Pode também haver troca de posição entre o íon divalente e uma posição n.n. com frequência de salto

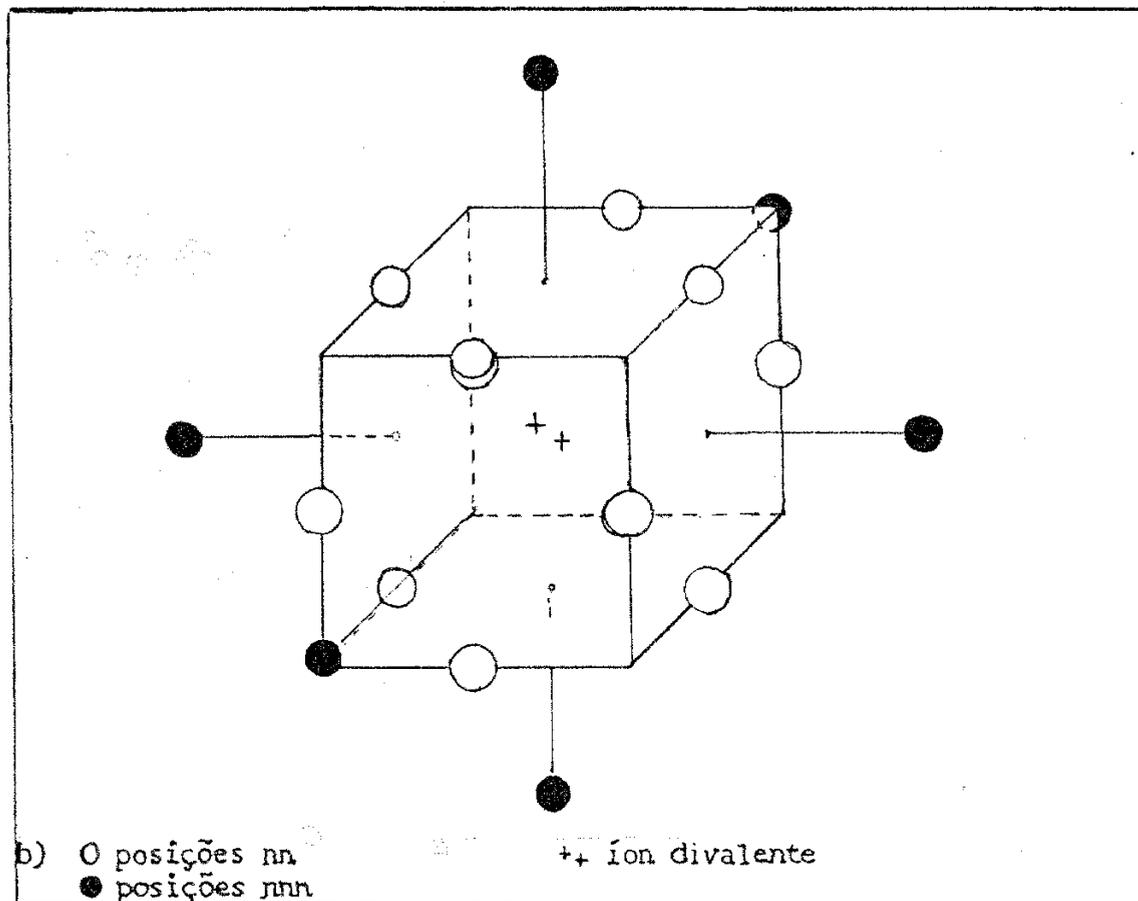
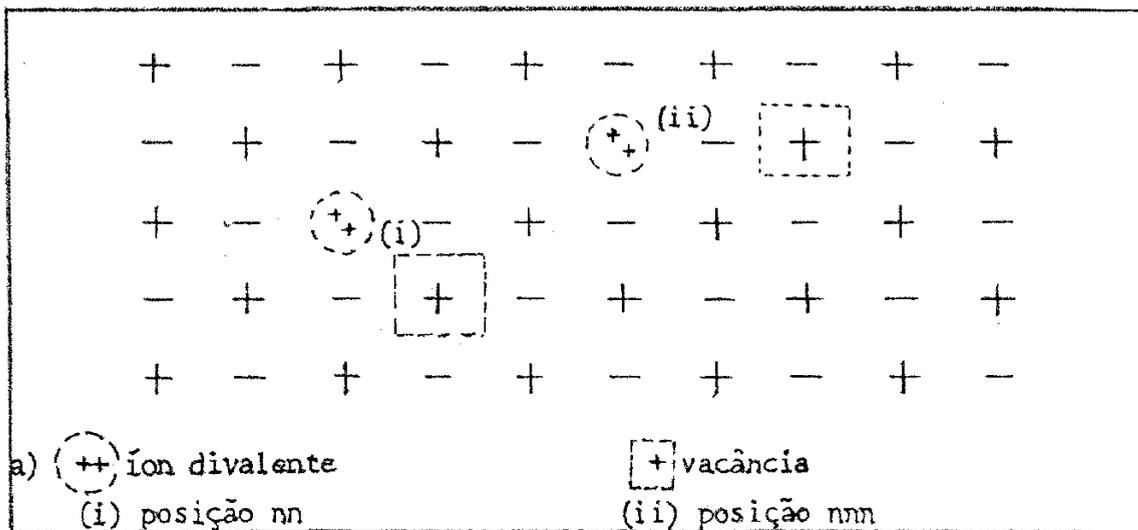


Figura 3-4 - Posições de vacância para estados ligados.

ω_2 .

Os valores médios dessas frequências foram encontrados por Symmons^(10,11) a partir de resultados de R.P.E. e relaxação anelástica estudando Mn^{2+} em NaCl:

$$\omega_1 = 8.41 \times 10^{12} \exp(-0.765 \times 10^4 \text{ } ^\circ K/T)$$

$$\omega_2 = 1.93 \times 10^{12} \exp(-0.697 \times 10^4 \text{ } ^\circ K/T)$$

$$\omega_3 = 7.36 \times 10^{13} \exp(-0.773 \times 10^4 \text{ } ^\circ K/T)$$

$$\omega_4 = 1.06 \times 10^{14} \exp(-0.779 \times 10^4 \text{ } ^\circ K/T)$$

Para $T = 4.20 \text{ } ^\circ K$ temos $\omega_1 \approx \omega_2 \approx \omega_3 \approx \omega_4 \approx 0$

ou seja, as vacâncias se encontram congeladas

No caso do NaCl: Fe^{2+} esperamos os seguintes comportamentos para os espectros de R.P.E. nos dois casos de vacâncias ligadas:

- (1) Vacâncias nas posições n.n.: sítios nas direções (110). No plano (100) a observação de 3 linhas de ressonância sendo uma dupla.
- (2) Vacâncias nas posições n.n.n. sítios nas direções (100). No plano (100) a observação de 2 linhas de ressonância.

No nosso caso, observamos somente espectros correspondentes ao caso (2).

Watkins⁽¹⁵⁾ observou espectros de R.P.E. correspondentes às duas situações: vacâncias nas posições n.n. e vacâncias nas posições n.n.n. em $LiCl: Mn^{2+}$, $NaCl: Mn^{2+}$ e $KCl: Mn^{2+}$. No NaCl, aumentando a temperatura até $600^\circ C$ ele observou a dissociação do defeito vacância-impureza e a conversão dos espectros em espectros de simetria cúbica.

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Os espectros de R.P.E. observados foram, no nosso entender devidos ao Fe^{2+} em simetria axial com uma pequena distorção rômbrica:

Baseamos nossa conclusão nos seguintes fatos experimentais:

- 1 - As linhas H_{x0} mostraram simetria de 180° o que evidencia uma simetria não cúbica.
- 2 - A presença também de distorções rômbricas estão claras devido ao fato de que em campos puramente axiais no Fe^{2+} não se observariam transições pois $g_{\perp} = 0$ (ver figura 3-2A).
- 3 - A observação de estado excitado está perfeitamente de acordo com todo o modelo proposto ($D_z > 0$)
- 4 - Sendo o NaCl um cristal cúbico, a forte componente axial deve ter origem no mecanismo de compensação de cargas em que o Fe^{2+} entra substitucionalmente a um Na^+ deixando uma vacância de Na^+ na rede está de acordo com os fatos experimentais observados:

- i. As linhas de ressonância observadas coincidem com as esperadas para o Fe^{2+} se o defeito impureza vacância se situa numa posição n. n. n., uma das posições de estado ligado.
- ii. Tentativas de orientar a amostra num suporte utilizando parafina (aquecendo a amostra até 60°C) se mostraram infrutíferas. Em todos os cristais assim

preparados não observamos linhas de ressonância. Provavelmente o tratamento térmico faz com o defeito se difunda para a superfície do cristal com oxidação do Fe^{2+} .

Pretendemos, utilizando um sistema que varia a temperatura entre 0.65°K e 100°K construído em nosso laboratório, elevar a temperatura gradualmente acima da temperatura do hélio líquido. Se as vacâncias vão se movimentando e passam a trocar suas posições, talvez seja possível observar a partir de uma determinada temperatura, um espectro de Fe^{2+} em simetria cúbica, resultante da "média" de posições das vacâncias.

A impossibilidade de ver o espectro a duas frequências diferentes (já que não foram observadas linhas de ressonância em banda Q) não possibilitaram a determinação dos parâmetros g , E e D . O parâmetro D , no entanto, pode ser estimado, pois com o "splitting" entre o doublete e o singlete de $4.40 \pm 0.1^{\circ}\text{K}$ e sabendo-se que $D = \Delta E + 3E$ (ver figura 3-2) e que $\Delta = 6E$ tem que ser maior que zero e menor que 0.3 cm^{-1} (o "splitting" de microonda) temos limitado o valor de D .

Acreditamos que as principais razões para não haverem sido observadas linhas de ressonância em banda Q são:

- 1 - O baixo teor de Fe^{2+} (impureza natural)
- 2 - A baixa sensibilidade do sistema de banda Q descrito no capítulo 2.
- 3 - Alargamento da linha impedindo sua detecção Essa possi-

bilidade existe, uma vez que como a ressonância deve ser observada a mais alto campo, reduzindo o tempo de relaxação spin-rede T_1 para o processo direto (que é o dominante à temperatura do hélio líquido) e produzindo um alargamento da linha (para um íon não Kramer $\frac{1}{T_1} \propto H^2 T$) (3.9). No entanto, nos experimentos realizados em banda X entre 4.2°K e 1.5°K não se observaram variações na largura de linha com a temperatura.

Em suma, acreditamos que temos sobretudo um problema de intensidade abaixo de limite de detecção.

Como estamos trabalhando com Fe^{2+} como impureza natural, uma das possíveis soluções desse problema seria aumentar a concentração de Fe^{2+} na matriz, isto é, dopar o NaCl com ferro. Tentativas de dopagem de NaCl com ferro têm apresentado problemas de oxidação. A literatura tem exemplos de tentativas mal sucedidas (ver A. Darabont, S. V. Nistor, Abstract da "Conference on Magnetic Resonance and Related Phenomena", Bucharest, Romania, 1-5 Sept, 1970, pg. 91). De um modo geral, parece que o processo de dopagem de NaCl com ferro ainda não está bem estabelecido. Os grupos que trabalham em cristais iônicos, no entanto, continuam pesquisando um modo de evitar a oxidação e é possível que, para uma concentração de Fe^{2+} não muito alta (< 1% em peso) possamos obter um cristal de NaCl dopado com Fe^{2+} para experiências de R.P.E. em banda Q.

Além disso, pretendemos também fazer pressões uniaxiais num sistema para pressões uniaxiais em banda Q a baixas temperaturas que está sendo construído em nosso labo-

ratório. O NaCl : Fe²⁺ parece ser um sistema interessante para a determinação dos parâmetros de acoplamento órbita-rede, não só pelo fato de que o NaCl é um cristal que tem constantes elásticas já medidas, como pelo fato de que o Fe²⁺, não sendo um estado S, tem forte interação com o campo cristalino em volta.

APÊNDICE

Campo cúbico escrito em termos dos operadores equivalentes de Stevens:

$$H_c \text{ cúbico} = B_4 (O_4^0 + 5O_4^4)$$

o parâmetro de campo cúbico

sendo B_4

$$O_4^0 = |35L(L+1) L_z + 25L_z^2 - 6L(L+1) + 3L^2(L+1)^2$$

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

Matriz de Energia para os estados $L = 2$ ($M_L = \pm 2, \pm 1, 0$)

M_L	$ 2\rangle$	$ 1\rangle$	$ 0\rangle$	$ -1\rangle$	$ -2\rangle$
$\langle 2 $	$12B_4$				$60B_4$
$\langle 1 $		$-48B_4$			
$\langle 0 $			$72B_4$		
$\langle -1 $				$-48B_4$	
$\langle -2 $	$60B_4$				$12B_4$

Níveis de Energia

$$\Gamma_5 : E = E_0 - 48B_4$$

Funções de Onda

$$\begin{aligned} &|1\rangle \\ &|-1\rangle \\ &|2^a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |2\rangle - |-2\rangle \} \end{aligned}$$

Níveis de Energia

Funções de Onda

$$\Gamma_3 : E = E_0 + 72B_4$$

$$|0\rangle$$

$$|2^S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |2\rangle + |-2\rangle \}$$

Para um estado d^6 sem simetria octaedral B_4 é positivo (¹), logo Γ_5 é o estado fundamental.

Com a aplicação do operador que representa uma distorção tetragonal

$$H_{D.T.} = B_2^{\circ 0 0} + B_4^{\circ 0 0}$$

sendo B_2° o parâmetro de campo axial

$$B_2^{\circ} = (3L_z^2 - L(L+1))$$

sobre esses novos níveis de energia obtemos a matriz:

	$ 2^a\rangle$	$ 1\rangle$	$ -1\rangle$	$ 2^S\rangle$	$ 0\rangle$
$\langle 2^a $	$6B_2^{\circ}$ $+12B_4^{\circ}$				
$\langle 1 $		$-3B_2^{\circ}$ $-48B_4^{\circ}$			
$\langle -1 $			$-3B_2^{\circ}$ $-48B_4^{\circ}$		
$\langle 2^S $				$6B_2^{\circ}$ $+12B_4^{\circ}$	
$\langle 0 $					$-6B_2^{\circ}$ $+72B_4^{\circ}$

Níveis de Energia

$$E_{\pm}^{\pm} = E_0 - 48B_4 - 3B_2^0 - 48B_4$$

$$E_2^a = E_0 - 48B_4 + 6B_2^0 + 12B_4^0$$

$$E_2^s = E_0 + 72B_4 + 6B_2^0 + 12B_4^0$$

$$E^0 = E_0 + 72B_4 - 6B_2^0 + 72B_4^0$$

Funções de Onda

$$| + 1 \rangle$$

$$\{ | - 1 \rangle$$

$$\{ | 2^a \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ | 2 \rangle - | -2 \rangle \}$$

$$| 2^s \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ | 2 \rangle + | -2 \rangle \}$$

$$\{ | 0 \rangle$$

A aplicação de uma perturbação rômica do tipo

$$H_{\text{romb}} = B_2^2 O_2^2$$

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

Matriz de Energia para os estados $|1+\rangle$, $|1-\rangle$, $|2^a\rangle$, $|2^s\rangle$, $|0\rangle$

	$ 2^a\rangle$	$ 1\rangle$	$ -1 \rangle$	$ 2^s\rangle$	$ 0\rangle$
$\langle 2^a$					
$\langle 1$			$3B_2^2$		
$\langle -1 $		$3B_2^2$			
$\langle 2^s$					$2\sqrt{3} B_2^2$
$\langle 0 $				$2\sqrt{3} B_2^2$	

Níveis de energia e funções de onda para os estados orbitais:

$$E^{\text{I}} = \frac{1}{2} (E_2^{\text{S}} + E_0) + c$$

$$\psi^{\text{I}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha' |2^{\text{S}}\rangle - \beta' |0\rangle \}$$

$$E^{\text{II}} = \frac{1}{2} (E_2^{\text{S}} + E_0) - c$$

$$\psi^{\text{II}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha |2^{\text{S}}\rangle - \beta |0\rangle \}$$

$$E^{\text{III}} = E^{\pm} + 3B_2^2$$

$$\psi^{\text{III}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1\rangle + |-1\rangle \}$$

$$E^{\text{IV}} = E^{\pm} - 3B_2^2$$

$$\psi^{\text{IV}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1\rangle - |-1\rangle \}$$

$$E^{\text{V}} = E_2^{\text{a}}$$

$$\psi^{\text{V}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |2\rangle - |-2\rangle \}$$

$$\text{onde } c = \frac{1}{2} |(E_2^{\text{S}} - E_0)^2 + 48B_2^2|^{1/2}$$

$$\alpha' = \frac{(\frac{1}{2}(E_2^{\text{S}} - E_0) + (\Delta + 2\sqrt{3}B_2^2))}{|(\frac{1}{2}(E_2^{\text{S}} - E_0))^2 + (\Delta + \sqrt{3}B_2^2)^2|^{1/2}} \quad \beta' = \frac{(\frac{1}{2}(E_2^{\text{S}} - E_0) - (\Delta + 2\sqrt{3}B_2^2))}{|(\frac{1}{2}(E_2^{\text{S}} - E_0))^2 + (\Delta + 3B_2^2)^2|^{1/2}}$$

$$\alpha'' = \frac{(\frac{1}{2}(E_2^{\text{S}} - E_0) - (\Delta - 2\sqrt{3}B_2^2))}{|(\frac{1}{2}(E_2^{\text{S}} - E_0))^2 + (\Delta - 3B_2^2)^2|^{1/2}} \quad \beta'' = \frac{(\frac{1}{2}(E_2^{\text{S}} - E_0) - (\Delta + 2\sqrt{3}B_2^2))}{|(\frac{1}{2}(E_2^{\text{S}} - E_0))^2 + (\Delta + 3B_2^2)^2|^{1/2}}$$

Se $B_2^0 < 0$ ψ^V é o estado fundamental

e temos

$$\Lambda_{xx} = \frac{1}{E^{iv} - E^V}$$

$$\Lambda_{yy} = \frac{1}{E^{III} - E^V}$$

$$\Lambda_{zz} = \frac{4 \alpha'^2}{E^I - E^V} + \frac{4 \alpha''^2}{E^{II} - E^V}$$

$\Lambda_{ij} = 0$ para $i \neq j$ se $B_2^0 > 0$ e $B_2^2 > 0$

ψ^{iv} é o estado fundamental e temos:

$$\Lambda_{xx} = \frac{1}{E^V - E^{iv}}$$

$$\Lambda_{yy} = \frac{(\alpha' + \sqrt{\frac{3}{2}} \beta')^2}{E' - E^{iv}} + \frac{(\alpha'' + \sqrt{\frac{3}{2}} \beta'')^2}{E'' - E^{iv}}$$

$$\Lambda_{zz} = \frac{1}{E^{III} - E^{iv}}$$

$\Lambda_{ij} = 0$ para $i \neq j$

Se $B_2^0 > 0$ e $B_2^2 < 0$

ψ é o estado fundamental e temos:

$$\Lambda_{xx} = \frac{(\alpha' - \sqrt{\frac{3}{2}} \beta')^2}{E' - E^{III}} + \frac{(\alpha'' - \sqrt{\frac{3}{2}} \beta'')^2}{E'' - E^{III}}$$

$$\Lambda_{yy} = \frac{1}{E^V - E^{III}}$$

$$\Lambda_{zz} = \frac{1}{E^{IV} - E^{III}}$$

$\Lambda_{ij} = 0$ para $i \neq j$

REFERÊNCIAS

- (01) - Abragam A. e Bleaney B. - "Eletron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions" - Oxford (1970)
- (02) - Al'tshuler K.J. e Kozyrev B.M. - "Eletron Paramagnetic Resonance" - Academic Press (1964)
- (03) - Bloembergen N., Purcell E.M. e Pound R.V. - Phys. Rev. 73, 7, 679 (1948)
- (04) - Hutchins, M.T. - Solid State Phys., 16, 227 (1964)
- (05) - Pinatti, D.M.G. , Tese de Mestrado - I.F.Q.S.C.
- (06) - Pryce, M.H. L. - Proc. Phys. Soc. A, 63, 25 (1950a)
- (07) - Seitz. F. - Review of Modern Physics, 26, 1,7 (1954)
- (08) - Slichter, C.P. - "Principles of Magnetic Resonance" 2^a edição, Springer - Verlag (1978)
- (09) - Standley K.J. e Vanghan R.A. - "Eletron Spin Relaxation in Solids " - Plenun Press - N. York (1969)
- (10) - Symmons, H.F., J. Phys. C. : Solid Stak Phys., 3, 1846 (1970)
- (11) - Symmons, H.F., J. Phys. C.: Solid State Phys. 4, 1945 (1971)

- (12) - Tinkham, M. - Proc. Phys. Soc. A, 68, 258.
- (13) - Tinkham, M. - Proc. Roy. Soc. A, 236, 535 part I (1956)
- (14) - Tinkham, M. - Proc. Roy. Soc. A, 236, 549 part II (1956)
- (15) - Watkins, G.D. - Phys. Rev., 113, 79 (1959)
- (16) - Zilio, S.C. - Tese de Mestrado, I.F.Q.S.C. (1976)
- (17) - Griffith, J.S. - "The Theory of Transition-Metal Ions"
Cambridge (1971)