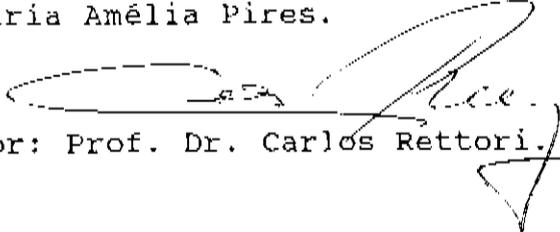


RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DE IMPUREZAS Mn^{2+} ,
 Cu^{2+} e Er^{3+} , EM MONOCRISTAIS DE $AlCl_3$ E EM COMPOSTOS DE
GRAFITE INTERCALADO.

Este é o exemplar aprovado para a redação
final da Tese defendida pela Aluna
Maria Amélia Pires e aprovada pela
Comissão Julgadora. 04/05/92

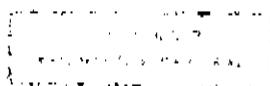
Aluna: Maria Amélia Pires.


Orientador: Prof. Dr. Carlos Rettori.

Tese apresentada no Instituto
de Física "Gleb Wataghin" da
Universidade Estadual de
Campinas para obtenção do
título de Doutor em Física.

CAMPINAS - SP

MAIO 1992



AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Carlos Rettori, pela valiosa orientação, sugestões e discussões, no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Gaston Barberis, pelas discussões e ajuda nos trabalhos computacionais.

À Profa. Iris Torriani, que tão gentilmente me atendeu, nas várias incursões ao laboratório de Cristalografia.

À Valéria Scatolin, eficiente secretária do Grupo de Ressonância, pela valiosa ajuda na digitação desta tese.

Ao Celso A.A. dos Santos, também pela prestativa ajuda na digitação deste trabalho.

Ao José Carlos, pelos trabalhos de vidraria e pela eficiência nos serviços prestados.

À Ana Carolina pela ajuda técnica no Raio-X

À minha família, pelo apoio e incentivo à mim dispensados permanentemente.

A todas as demais pessoas, que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

À CAPES e à FAPESP pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho, foram estudados por Ressonância Paramagnética Eletrônica, as impurezas de Cu^{2+} e Mn^{2+} em Grafite Intercalado com AlCl_3 e para efeito de comparação este íon foi também observado, via RPE, no cristal de AlCl_3 .

O principal objetivo do trabalho foi utilizar estas impurezas magnéticas para se extrair informações da camada intercalante no grafite.

Com o Cu^{2+} , foi possível observar a existência de mais de um sítio para este íon na camada intercalante, indicando que os AlCl_3 -GICs, podem ser intercalados com diferentes espécies e que uma delas corresponde ao AlCl_3 cristalino. A outra, possivelmente corresponde uma espécie molecular produzida na fase de intercalação através da "combinação" do Al_2Cl_6 com o Cu^{2+} .

Com o Mn^{2+} foi possível constatar que a simetria básica no sítio do íon é preservada sob intercalação, mas que o parâmetro, D, de segunda ordem de campo cristalino é fortemente reduzido, ao se passar do cristal para o grafite. A origem desta variação de D, vem do fato da camada intercalante ser composta por apenas uma camada de Cl^- , em cada lado do íon no grafite. Além do mais as camadas de carbono adjacentes estão carregadas positivamente, pela transferência de cargas, reduzindo ainda mais a intensidade do campo cristalino no sítio do íon Mn^{2+} .

Dando continuidade a um trabalho iniciado com Espectroscopia de Luminescência, foi também observado o Er^{3+} em AlCl_3 , cristalino. Pretende-se no futuro, estudar esta impureza sob efeito de intercalação, via RPE e Luminescência.

ÍNDICE

Assunto	Pag.
I. INTRODUÇÃO	
I.1 - Compostos de Grafite Intercalado	01
I.2 - Objetivos deste Trabalho	10
II. PARTE EXPERIMENTAL	
II.1 - Preparação das Amostras	12
II.2 - Caracterização das Amostras	18
II.3 - Medidas de RPE - Equipamentos Utilizados	22
II.4 - Montagem das Amostras para Medições de RPE	25
III. TEORIA	
III.1 - Estrutura Cristalográfica do AlCl_3	27
III.2 - Ressonância Paramagnética de Spins de Íons Isolados	30
III.3 - Interpretação dos Espéctros de RPE	32
IV. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
IV.1 - Amostras Intercaladas	39
IV.2 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Er^{3+})	44

V. DISCUSSÃO

V.1. - Comentários Gerais	82
V.2 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Er^{3+})	83

VI. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	92
------------------------------	----

APÊNDICES

A. - Campo Cristalino	96
B. - Hamiltoniano de Campo Cristalino (Simetria Axial)	102
C. - Hamiltoniano Zeemn Eletrônico (Simetria Axial)	108
D. - Hamiltoniano de Estrutura Hiperfina (Simetria Axial)	113

REFERÊNCIAS	118
-------------	-----

I. INTRODUÇÃO

I.1 Compostos de Grafite Intercalado.

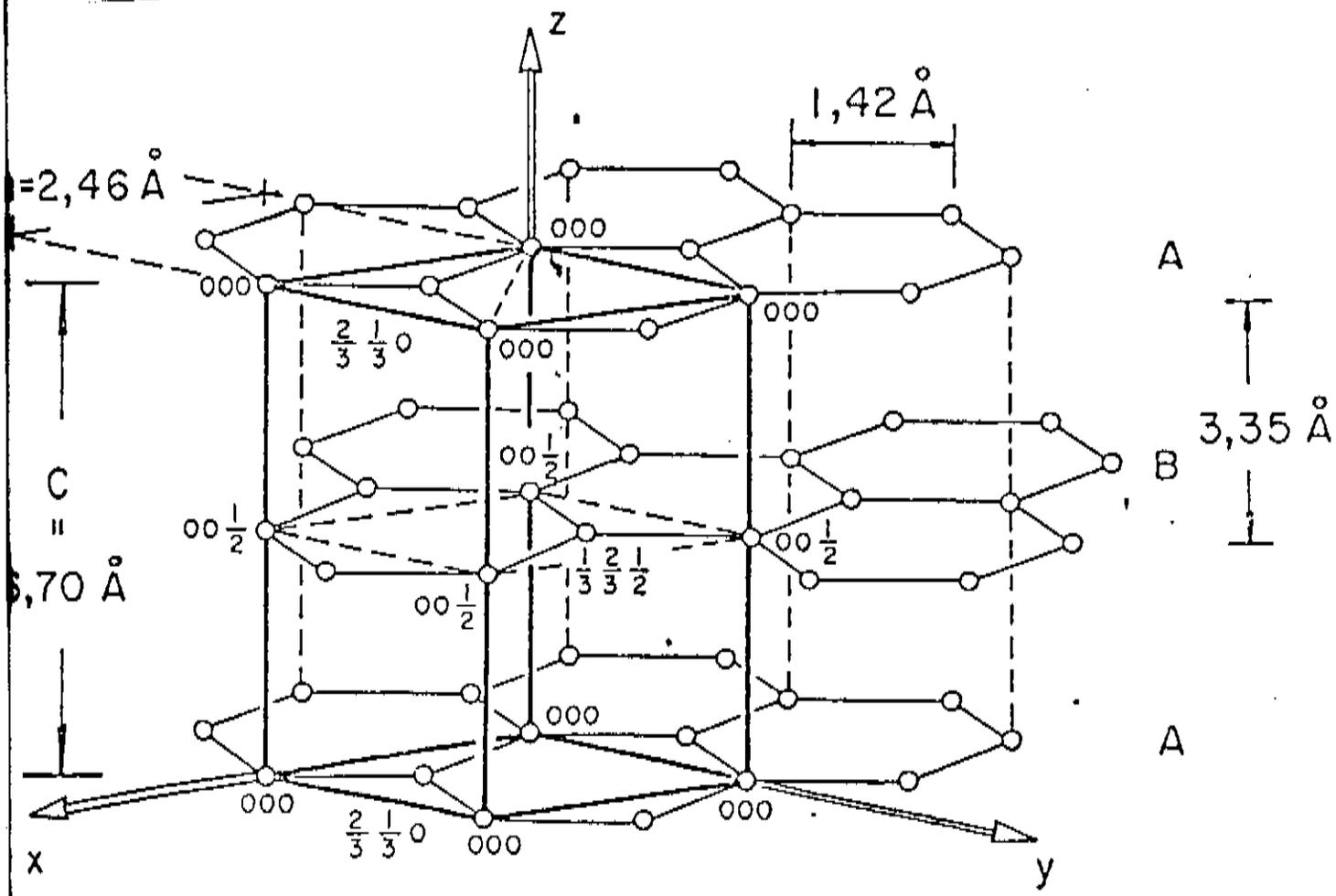
A síntese dos Compostos de Grafite Intercalado (GIC) é conhecida desde o início do século, mas foi a partir dos anos 70 que o estudo destes materiais despertou grande interesse no mundo científico. Além das potenciais aplicações tecnológicas em condutores, baterias, catalizadores etc (1) (2), a intercalação modifica drasticamente as propriedades estruturais e eletrônicas do grafite, tornando-o um material riquíssimo para pesquisa.

O grafite puro é composto por planos de átomos de carbono, em formação hexagonal, empilhados ao longo do eixo-C, na sequência A B A. As forças de ligação intraplanares são do tipo covalentes, com separação entre átomos da mesma camada de 1.42Å, enquanto que a ligação intercamadas é mantida por forças mais fracas, do tipo Van der Waals, sendo a separação entre os planos de 3.35Å. Os parâmetros de rede são dados por $a=2.46\text{Å}$ e $c=6.70\text{Å}$ (veja fig I-1).

Devido a esta anisotropia é possível a inserção de camadas atômicas ou moleculares de diferentes espécies químicas, chamadas intercalantes, entre as camadas de grafite. Seguindo a linguagem de semicondutores esses intercalantes são comumente classificados como doadores, se a espécie intercalante dos elétrons para o grafite, ou aceitadores se a espécie intercalante recebe elétrons do grafite. Os doadores mais largamente estudados são os metais alcalinos como Li, K, Rb e Cs, além de outros compostos como

Fig. I.1

- Estrutura Cristalina do grafite mostrando o empilhamento das camadas ABA. Os parâmetros de rede são $a = 2.46\text{Å}$ e $c = 6.70\text{Å}$. A distância (C_0) entre camadas adjacentes de grafite é 3.35Å .



amônia tetrahidrofuram, benzeno, etc. Os aceitadores são em geral moleculares, entre os quais podemos citar os cloretos, brometos e fluoretos metálicos, além de ácidos como H_2SO_4 , HNO_3 etc. Muitos destes compostos são instáveis, quando expostos ao ar, exigindo assim encapsulamento permanente para assegurar sua estabilidade química.

Somando-se ao grande número de espécies químicas que podem ser intercaladas, uma grande variedade de tipos de grafite é usada como material hospedeiro para a intercalação: os grafites naturais, extraídos de minas; o grafite Kish, obtido da cristalização do carbono durante o processo de fabricação do aço; as fibras de carbono, um tipo sintético com grande resistência mecânica e o HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite), um outro tipo sintético, formado por microcristais (diâmetro médio de $1\mu m$), altamente orientado ao longo do eixo-c (desvio de orientação menor que 1 grau), obtido por processo de carbonização a altas temperaturas e pressão. O HOPG tem sido o grafite mais comumente utilizado como material básico para a intercalação, devido à grande facilidade de obtenção, e preparação de amostras com tamanhos e espessuras variadas.

A intercalação do grafite com diferentes espécies químicas e em concentrações variadas, produz uma série de modificações em suas propriedades elétricas, estruturais térmicas e magnéticas (1). Uma destas propriedades mais interessantes é o efeito da intercalação na condutividade elétrica do material, podendo aumentar até em três ordem de grandeza, a condutividade no plano, para vários intercalantes (3), (4).

Talvez o efeito mais surpreendente no comportamento da

condutividade elétrica dos compostos intercalados de grafite (GICs) seja a diversificação deste comportamento, indo de quase isolante, para a condutividade ao longo do eixo-C no caso de certos aceitadores, até um comportamento supercondutor abaixo de 1 K, para compostos doadores de metais alcalinos.

onde nenhuma destas espécies químicas exhibe supercondutividade individualmente, (5), (6) (7).

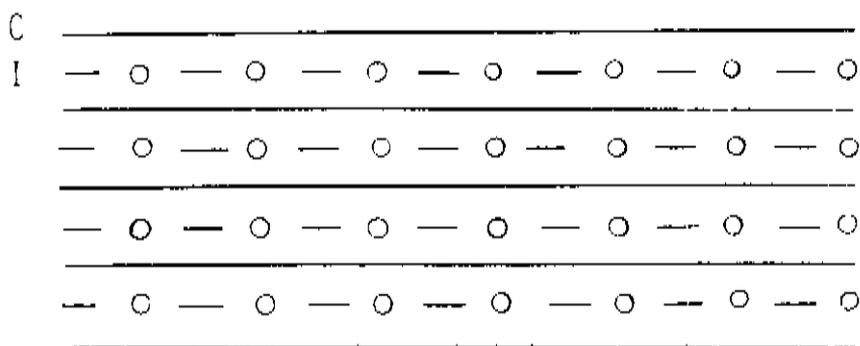
Uma outra propriedade interessante dos Compostos de Grafite Intercalado, é a formação de várias super estruturas (denominadas estágios) com um ordenamento de longo alcance das camadas intercalantes ao longo do eixo-c. A formação ordenada de uma camada de intercalante seguida de n camadas de grafite superpostas sequencialmente ao longo do eixo perpendicular aos planos de carbono é denominada estágio n, veja fig (I-2). A estrutura básica no interior das camadas do grafite permanece inalterada pela intercalação e o espaçamento entre camadas adjacentes de grafite, nos compostos intercalados, é essencialmente a mesma do grafite puro ($C_0 = 3.35\text{Å}$).

Embora seja ainda necessário estudos complementares para maior compreensão dos processos envolvidos, muitos autores têm se dedicado a esclarecer não somente a origem deste tipo de ordenamento como também a cinética de transformação dos estágios. Safram (8), Safram e Hamann (9), considerando a interação eletrostática entre camadas, calculou o diagrama de fase da formação da estrutura de estágios. Millman e Kirczenow (10) levaram em consideração a separação de energia para permitir que o intercalante penetre nas camadas de grafite. Além de outros, observações in-situ do processo de intercalação, feitas por Shieh

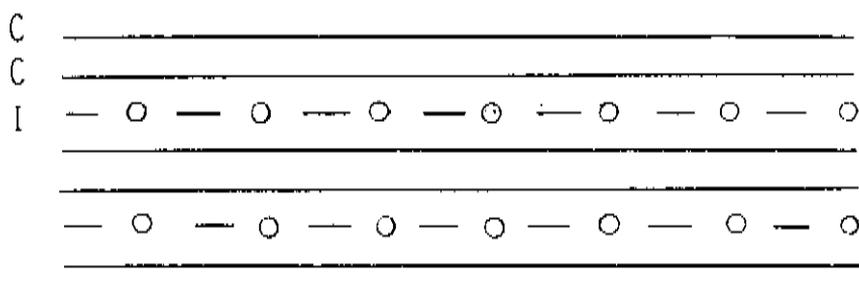
Fig. I.2

- representação esquemática da formação dos estágios em compostos de grafite intercalado.

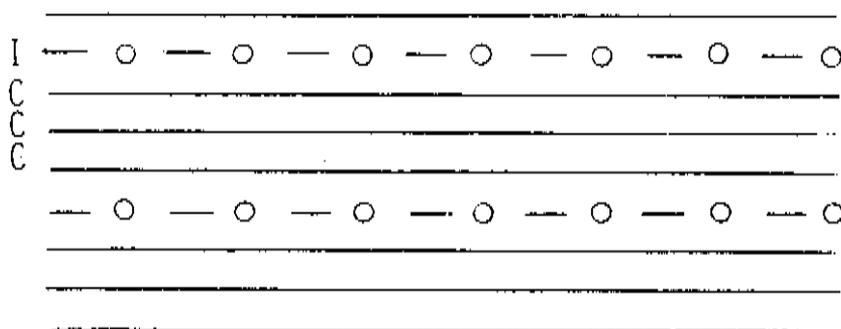
C representa as camadas de carbono e I a camada intercalante.



ESTÁGIO 1



ESTÁGIO 2



ESTÁGIO 3

(11) em HNO_3 -GIC (aceitador) e Nishitani (12) em K-GIC (doador), permitiram algumas conclusões importantes.

No estudo feito em K-GIC, somente estágios puros foram observados ao se acompanhar a transição de estágio n para $n+1$ ou $n-1$. As duas fases correspondentes aos estágios adjacentes n e $n+1$ (ou $n-1$) coexistem durante a transição. Nenhuma fase intermediária foi observada (veja figura I-3). As intensidades dos picos de difração do estágio n aumentam às custas da diminuição das intensidades dos picos correspondentes ao estágio adjacente. A coexistência de somente duas fases no processo de transformação de estágios mostra que a desordem associada a transformação é muito pequena quando comparada com a região de estágios bem definidos. A transição é completada num período de tempo que depende da temperatura (T_g) do grafite, da temperatura do intercalante (T_i) e das dimensões da amostra. A região de crescimento do estágio parece, no entanto, aumentar linearmente com o tempo, no período inicial da transformação, o que sugere uma difusão bidimensional do intercalante. Com base nisso, podemos interpretar a transformação de estágio considerando o modelo de Daumas-Herald, para o qual uma estrutura de estágio n pode se transformar numa estrutura de estágio mais baixo, através da difusão (fig I-4).

Tanto para doadores como para aceitadores, existe uma pressão mínima do intercalante (P_m) para início do processo de intercalação. Para a intercalação do grafite puro a reação não se inicia até que a pressão de vapor chegue à pressão mínima. Uma vez iniciada a reação, o composto executa sucessivas transições, a partir de estágios mais altos, até atingir o estágio cuja pressão de equilíbrio seja igual à pressão de vapor dentro da ampola.

Fig. I.3

Dependência temporal do espectro de difração de raio X (00 l), da transição do estágio 3 para o estágio 2.

R. NISHITANI, Y. UNO, AND H. SUEMATSU

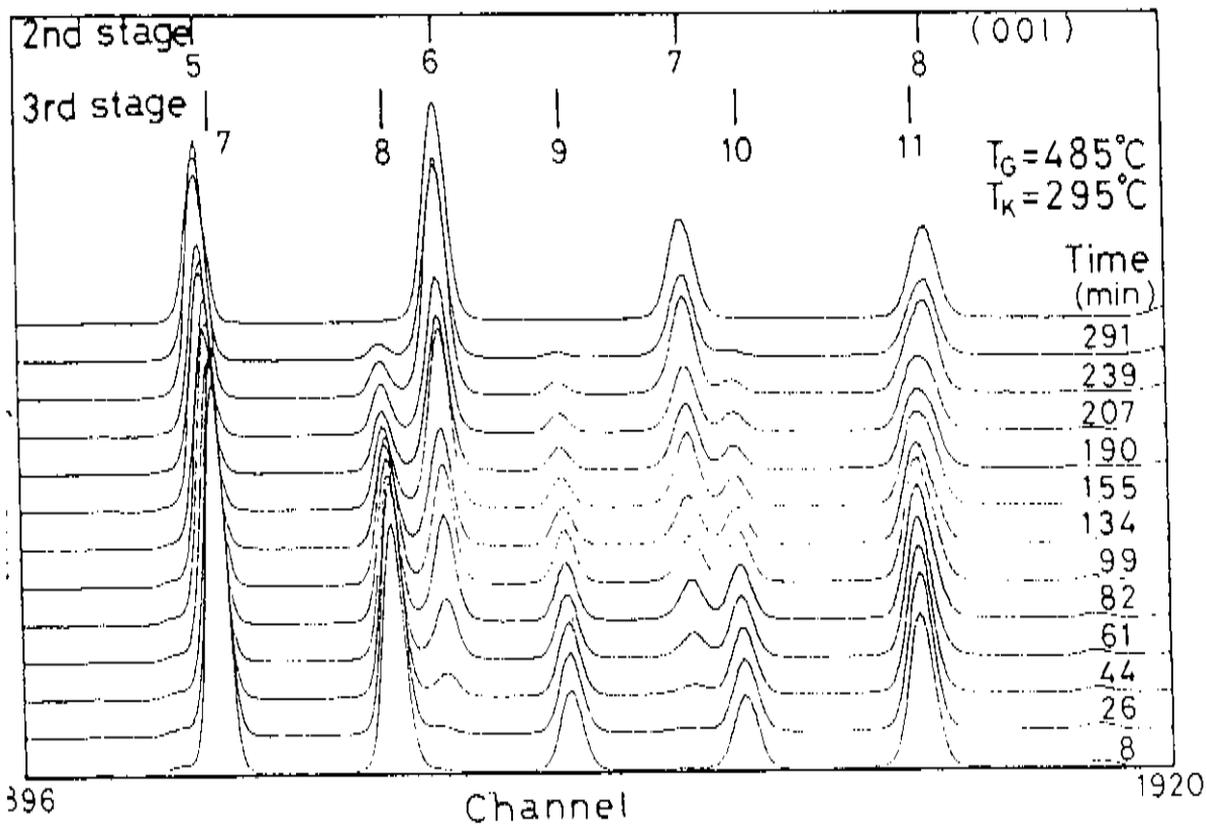
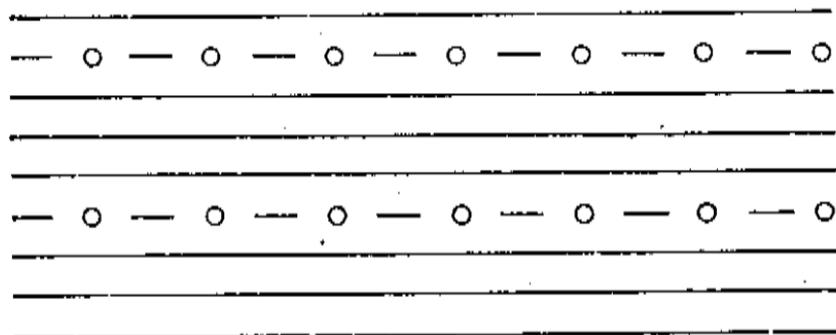


Fig. I-4

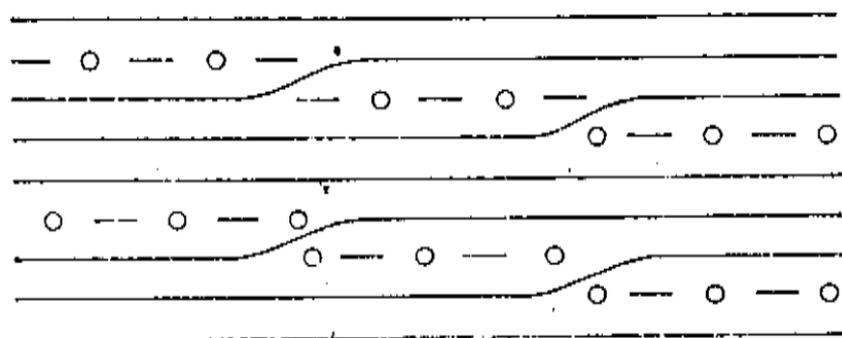
- a) modelo de domínio único para o estágio 3.
- b) modelo de domínios de Daumas-Herald, para o estágio 3.
- c) Transformação de estágios.

(a)



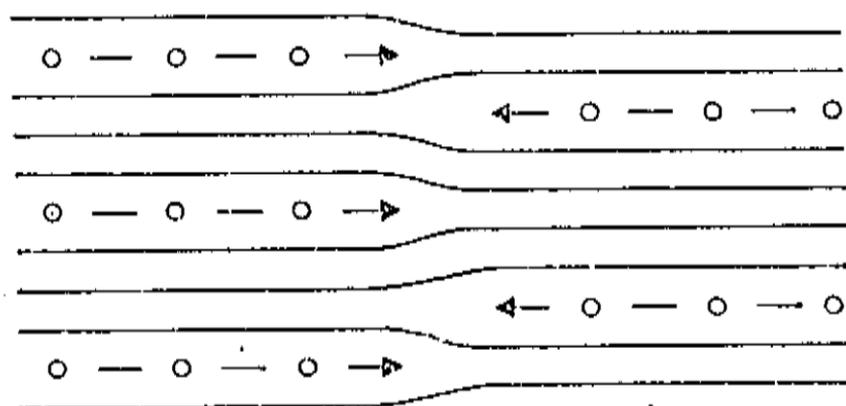
estágio 3

(b)



estágio 3

(c)



estágio 3

estágio 4

Na prática, os estágios são conseguidos regulando-se a temperatura, do grafite e intercalante, o tempo de duração do processo de intercalação e no nosso caso a pressão de Cl_2 no interior do tubo.

Existem várias técnicas para a intercalação de átomos ou moléculas entre os planos de grafite, sendo que a escolha varia de acordo com o material intercalante. Faremos uma rápida descrição de algumas delas, para melhor compreensão do tema.

A chamada intercalação por "duas zonas de vapor", consiste em manter o grafite encapsulado na presença do vapor do material a ser intercalado, sendo que a extremidade da cápsula que contém o grafite é mantida a uma temperatura T_g e o intercalante a uma temperatura T_i . Em geral, o estágio do composto é controlado pela diferença entre estas temperaturas onde a obtenção de compostos com estágios mais baixos correspondem a menores valores para essa diferença (1). Tanto compostos doadores como aceitadores podem ser preparados por esta técnica mas os detalhes de crescimento são diferentes de um para outro.

Um segundo método utilizado é o "transporte isotérmico de vapor" usado por exemplo na intercalação do AsF_5 (13). A intercalação se processa à temperatura ambiente usando-se uma sobre pressão de 3 atm de AsF_5 . O parâmetro principal que controla o índice do estágio é o tempo de duração do processo. Outro método considerado, é a preparação dos GICs pela imersão do grafite degasado no intercalante líquido como por exemplo no caso do SbCl_5 . Além destas, outra técnica bastante usual é a co-intercalação ou intercalação sequencial utilizada, por exemplo, na co-intercalação de ligas de metais alcalinos como (K,Cs,Rb)

com Na. Enquanto os compostos formados pelas ligas metálicas são intercalados ao mesmo tempo, a intercalação sequencial é comumente usada para inserir materiais, que não intercalam por si próprio, em amostras previamente intercaladas. Como por exemplo a inserção de hidrogênio em amostras estágio 1 do composto C_8K para formar um novo composto ordenado estágio 2 $C_{16}K_2H_{4/3}$ (14).

Técnicas eletroquímicas também são utilizadas na preparação de compostos intercalados de grafite. O grafite é oxidado anodicamente conectando-o a uma plaqueta de platina suspenso em ácido concentrado, e usando também um segundo contraeletrodo de platina. Neste caso a formação do estágio é controlada pela voltagem no eletrodo.

1.2 Objetivos Deste Trabalho.

Experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica em grafite pirolítico altamente orientado (HOPG), e seus compostos de grafite intercalado (GICs), tem sido largamente usados no estudo de várias propriedades destes materiais. Na grande maioria, entretanto, estes experimentos estão relacionados à ressonância dos elétrons de condução (CESR), os quais são correlacionados às propriedades de transporte dos GICs, como por exemplo a mobilidade, a resistividade planar e a resistividade no eixo-c etc. As interações de natureza magnética, tem sido tratadas, em geral, para grafites intercalados com materiais magneticamente concentrados como $NiCl_2$, $MnCl_2$, $CuCl_2$ - GICs (14) (15), onde os experimentos de RPE tem mostrado uma ressonância larga, anisotrópica e dependente da temperatura, indicando um forte acoplamento entre os íons magnéticos nestes compostos.

Pouco, ou quase nada, tem sido feito com relação a intercalação de compostos magneticamente diluídos (16), onde se poderia extrair informações da camada intercalante propriamente dita, via RPE do íon magnético intercalado. Por outro lado, a intercalação com AlCl_3 puro é bastante conhecida e o estudo destes compostos tem sido alvo de interesse para vários grupos de pesquisa. A intercalação do AlCl_3 com dopagem magnética poderia então oferecer um mecanismo de se obter informações no sítio do íon, no composto intercalado, via Ressonância Paramagnética Eletrônica.

O Objetivo deste trabalho será então diluir íons mgnéticos Mn^{2+} e Cu^{2+} em AlCl_3 e estudá-los sob efeito de intercalação no grafite HOPG, por meio de RPE. Com o Mn^{2+} se pretende obter informações no sítio do íon, através das interações de campo cristalino da camada intercalante com íon magnético. Com Cu^{2+} , poderia ser observado, via interações hiperfinas no sítio do íon, a possibilidade de intercalação de diferentes "compostos" produzidos a partir do AlCl_3 , durante o processo de intercalação. Para se estabelecer parâmetros de comparação para o intercalante dentro e fora do grafite, os cristais de AlCl_3 , com as mesmas impurezas, serão também objetos de observação via RPE.

Dando continuidade a um trabalho iniciado anteriormente com Luminescência do Er^{3+} em AlCl_3 (17) faremos um estudo breve, por RPE, deste íon no cristal, objetivando no futuro observá-lo sob intercalação, em AlCl_3 - GIC.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. Preparação das Amostras.

A maioria dos dicloretos e tricloretos metálicos possuem em geral pressão de vapor muito baixas e sua intercalação em grafite requer temperaturas muito altas e longos tempos de duração para o processo de intercalação. Uma das propriedades conhecidas, entretanto, é que na presença de vapor de AlCl_3 (ou FeCl_3), várias espécies de dicloretos (MnCl_2 , CuCl_2 etc) e tricloretos (ErCl_3 , NdCl_3 etc) manifestam um "aumento aparente" na sua volatilidade, com relação àquela do material puro (18)(19). As reações químicas envolvidas dão origem a espécies gasosas complexas, e para efeito de intercalação no grafite dependem, entre outros parâmetros, da temperatura, do tempo de intercalação e da razão das concentrações $\text{MCl}_2/\text{AlCl}_3$, onde M é o elemento metálico (20) (21). A mistura destes compostos, tem sido em geral utilizadas para intercalar dicloretos metálicos (MnCl_2 , CuCl_2) de baixa pressão de vapor onde a presença do AlCl_3 "facilita" a intercalação, via complexo gasoso, e o composto final, no grafite, contém apenas traços de AlCl_3 .

O processo por nós utilizado, onde o composto intercalante é obtido à partir da reação de Cl_2 com a liga $(\text{Al}_{1-x}\text{M}_x)\text{Cl}_3$, sendo $x < 0.1$ e M uma impureza magnética, não consta em referências bibliográficas. No nosso caso, a intercalação é feita predominantemente com AlCl_3 e o composto final contém elementos magnéticos em concentrações a nível de impureza.

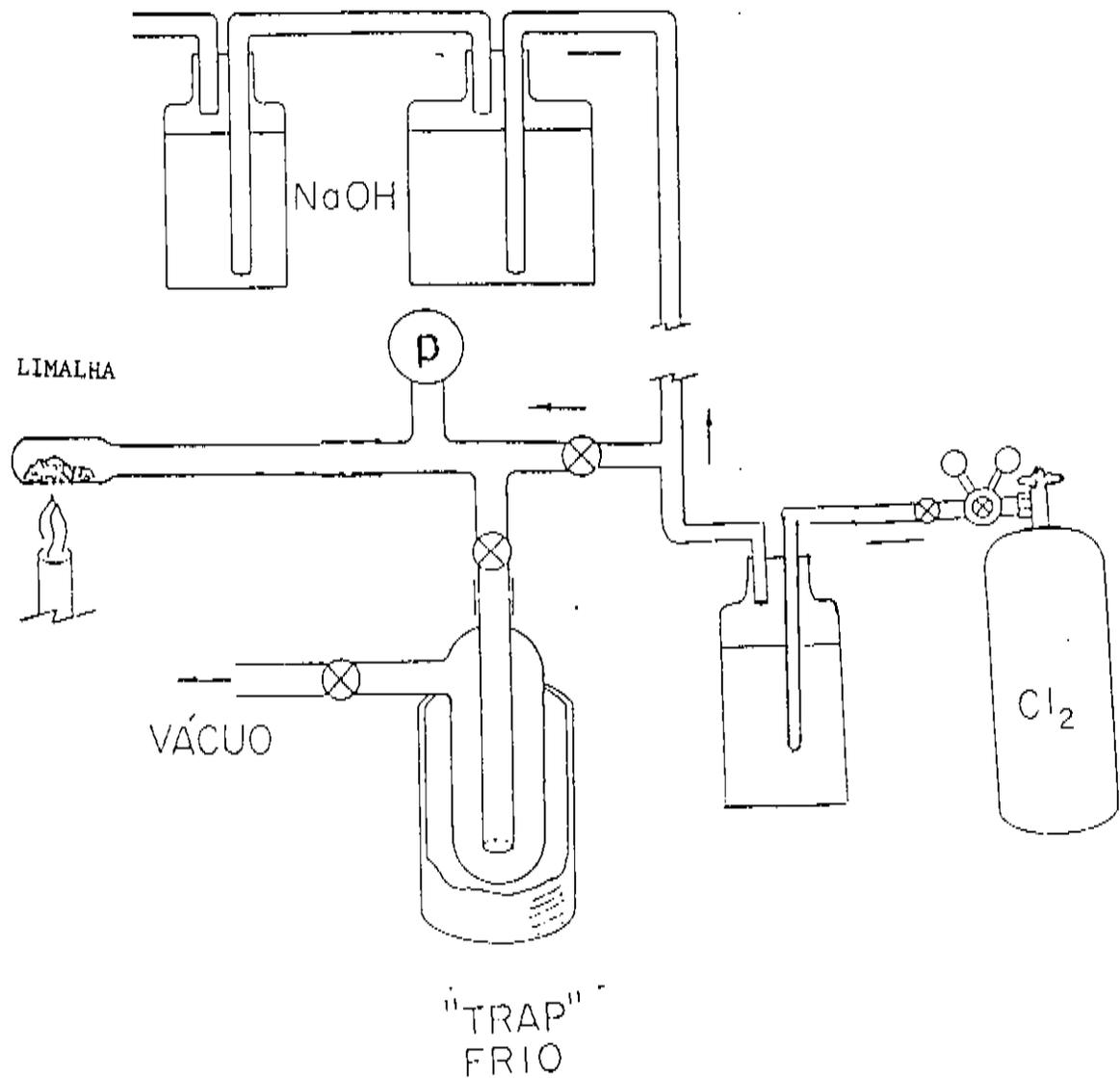
O nosso trabalho de preparação de amostras, foi portanto dirigido levando-se em consideração a temperatura do grafite (T_g), temperatura do intercalante (T_i), tempo de duração do processo de intercalação (T_d), pressão de cloro no interior da ampola (P), tamanho da amostra e quantidade de material intercalante. A determinação destes parâmetros foi obtida através de um trabalho experimental da combinação das grandezas envolvidas, para cada elemento dopante, e para cada estágio obtido.

A intercalação com $AlCl_3$, embora seja conhecida, sua manipulação requer cuidados especiais devido à natureza altamente higroscópica deste material. Com o objetivo de preparar o intercalante na própria ampola em que se processará a reação, mantendo o ambiente rigorosamente seco, foi montado um sistema reator equipado com bomba de vácuo e mecanismo de fluxo de cloro, numa capela de axaustão. A fig II.1.1 nos mostra um esquema da montagem utilizada.

O primeiro frasco contém H_2SO_4 , que serve como purificador do gas cloro, livrando-o de possível humidade. Os demais frascos funcionam como reguladores de pressão do gas, para que não ultrapasse a pressão atmosférica, e contém uma solução de $H_2O+10\%NaOH$, que funciona como filtro para que o cloro, altamente tóxico, não seja lançado diretamente na atmosfera. Um "trap" de nitrogenio líquido, conectado à saída para o sistema de vácuo, serve para impedir que o cloro atinja a bomba no processo de limpeza do sistema ao final da reação.

Fig. II.1.1

representação esquemática do sistema reator de CL_2 ,
utilizado na preparação do sal intercalante.



Para a preparação de amostras intercaladas com AlCl_3 puro, o procedimento utilizado consiste em se colocar numa ampola de quartzo uma amostra de grafite, com tamanho e espessura desejada, juntamente com limalha de Al, separadas por uma certa distância. O início do processo consiste em se fazer vácuo de limpeza em todo o sistema, aquecendo periodicamente a limalha e a ampola, para retirar toda a humidade contida. Em seguida faz-se circular o cloro permitindo que este gas penetre na ampola onde se encontram o grafite e a limalha. Mediante um pequeno aquecimento a limalha reage com o cloro formando o composto intercalante de AlCl_3 , que se condensa numa parte mais fria da ampola. Terminada a reação a parte residual é separada com um maçarico de chamas de gas e posteriormente a amostra é selada na ampola sob pressão de cloro desejada.

Para a preparação de amostras com "dopagem magnética" algumas considerações adicionais são necessárias. Devido à natureza altamente higroscópica dos materiais utilizados, foi desenvolvido um processo de dopagem a partir da liga de $\text{Al}_{1-x}\text{M}_x$, onde $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1$ e M é a impureza magnética desejada (Mn,Cu,Er), sendo a relação das massas a serem fundidas dadas por:

$$m_M / Pa_M = xm_{Al} / Pa_{Al}$$

Onde m_M = massa do elemento e Pa o seu peso atômico.

Para a fusão destes elementos utilizamos um forno de arco evacuado previamente, e depois mantido em atm de argônio pré purificado. A partir daí segue-se a mesma sistemática descrita anteriormente, onde a limalha utilizada para a preparação do intercalante é agora obtida da liga produzida.

A intercalação propriamente dita acontece quando colocamos a ampola num forno com duas zonas de temperatura, cujo gradiente fornece uma temperatura T_g para o grafite e uma temperatura T_i para o intercalante.

Completada a intercalação, a extremidade da amostra, oposta à do grafite deve ser resfriada primeiramente para que não haja deposição de intercalante na superfície da amostra. Uma vez resfriada, a extremidade da ampola que contém o intercalante solidificado deve ser separada da amostra, usando um maçarico de chamas de gás.

Para efeitos de medidas de RPE e difração de raio-X, as amostras são transferidas para outras cápsulas apropriadas para cada finalidade, sob atmosfera de hélio. Em geral estas cápsulas são achatadas em uma das extremidades para impedir que a amostra possa girar ou se movimentar durante as medidas.

O processo de transferência das amostras requer alguns cuidados, uma vez que os grafites intercaladas com $AlCl_3$ são sensíveis à humidade do ar, exigindo assim ambiente seco para a sua manipulação. Tentativas de produzir tal atmosfera em capelas de gas inerte, do próprio laboratório, foram sem sucesso. Desenvolvemos então um sistema de transferência, que pode ser eficiente se tomadas as devidas precauções.

Neste processo, uma das extremidades da cápsula é riscada

com um cortador de vidros, de ponta diamante. Em seguida "vestimos" nesta extremidade uma "jaqueta" justa de mangueira latex, com alguns cm de comprimento, até encobrir a parte riscada. A cápsula é então forçada a se quebrar dentro da mangueira, tomando-se o cuidado para que as bordas cortantes do vidro não venham danificá-la. A ponta seccionada, oposta a amostra, é então "puxada" cuidadosamente para se criar um espaço entre as duas extremidades dentro da mangueira. Faz-se então um estrangulamento na borracha, bastante apertado, deixando a ampola com a amostra completamente vedada. Retira-se então a ponta partida e conecta-se a cápsula ao sistema reator previamente preparado, onde circula gas He. Desfaz-se o estrangulamento e com um certo manuseio faz-se a amostra escorregar até o tubo onde será selada sob atm de He.

Durante o trabalho de intercalação de grafite percebemos também que os cristais do composto intercalante podem ser obtidos, utilizando a mesma técnica de preparação das amostras de grafite. Ou seja, obtido o sal da maneira descrita anteriormente, a ampola é levada ao forno algumas horas, na mesma temperatura utilizada na intercalção e em seguida deixa-se resfriar lentamente. Os cristais crescem em forma planar quase hexagonal, com plano de clivagem perpendicular ao eixo C, de tamanhos e espessuras variadas. São em geral transparentes e apresentam coloração característica para cada elemento dopante. Por exemplo, amarelo para dopagem com cobre, azul para o cobalto, violeta para o cromo, etc. As amostras dos cristais são então escolhidas por observação numa lupa e transferidas para cápsulas apropriadas, da mesma maneira descrita anteriormente.

Uma das desvantagens do processo de dopagem utilizado é a impossibilidade de se determinar com precisão a concentração do elemento dopante na matriz cristalina de AlCl_3 . Entretanto uma avaliação pode ser feita através da concentração na liga e da coloração dos cristais obtidos. Experimentos de EPR indicam que os cristais de coloração mais "fraca" são mais "diluídos magnéticamente".

II. 2 Caracterização das Amostras.

A caracterização das amostras podem ser realizadas por varias técnicas, e entre elas citamos:

- Medida da variação do peso do composto antes e depois da intercalação.

- Espectroscopia Raman.

- Coloração da amostra.

- Caracterização por Raio-X.

A coloração da amostra é geralmente utilizada para amostras onde a cor característica já determina o índice do estágio, como por exemplo, a cor azul caracteriza o estágio 1 para o grafite intercalado com AlCl_3 . As cores amarela e azul caracterizam os estágios 1 e 2, respectivamente, para a intercalação com potássio, etc.

A técnica mais utilizada em geral, é a difração por Raio-X, pois permite identificar com facilidade estágios de índices mais altos. Na fig (II.2.1) pode-se ver alguns espectros, para melhor ilustrar a utilização desta técnica. Na ordenada observa-se a intensidade do pico de difração em escala arbitrária, sendo diferente para cada amostra e na abcissa, estão ângulo de difração

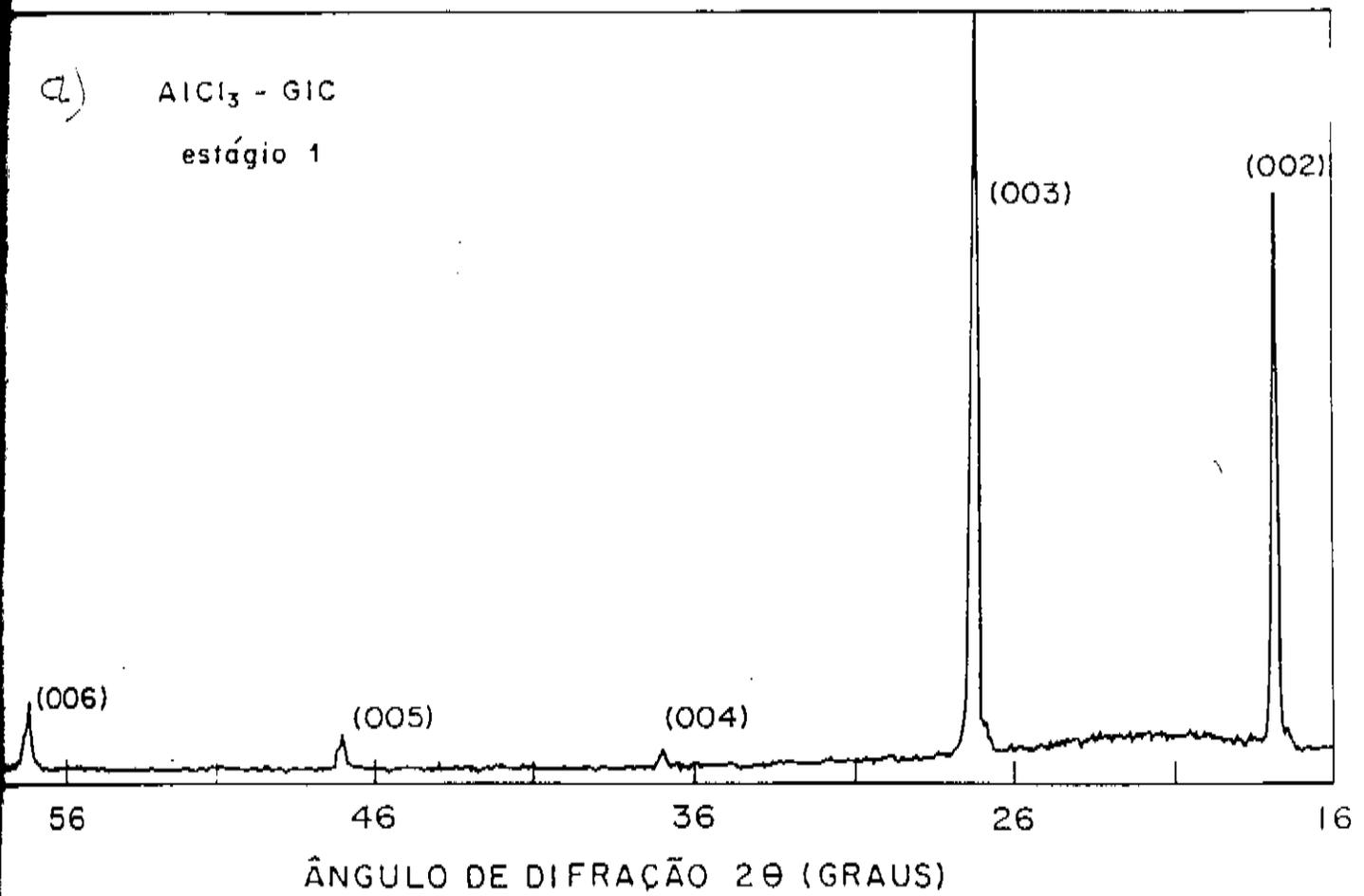
Fig. II.2.1

Espéctros de difracão (00 l) de raio-X, para amostras de:

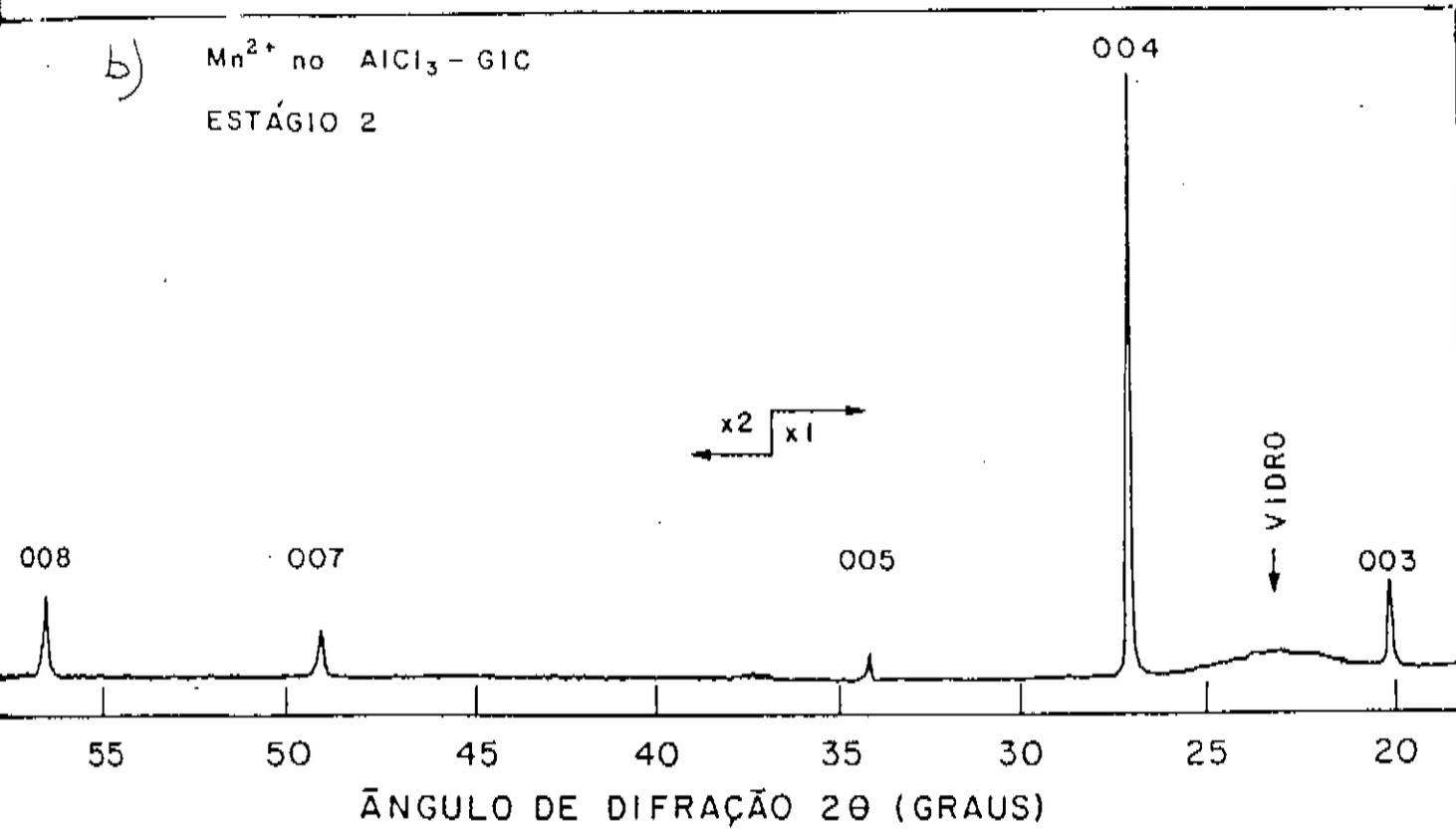
a) AlCl₃ - GIC, estágio 1

b) Mn²⁺ em AlCl₃ - GIC, estágio 2

a) AlCl_3 - GIC
estágio 1



b) Mn^{2+} no AlCl_3 - GIC
ESTÁGIO 2



2θ medido com relação aos planos de difração da amostra. Os espéctros são obtidos utilizando-se uma fonte de Raio-X com alvo de cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

O índice n do estágio pode então ser identificado a partir da relação:

$$I_c = nC_o + D_i = (n-1)C_o + D_s, \text{ onde}$$

I_c é o novo parâmetro de rede da estrutura dos intercalados, (veja fig. II.2.2) obtido pela lei de Bragg:

$$l\lambda = 2I_c \text{Sen}\theta, \text{ e do espéctro de difração } (00l).$$

C_o é distância entre camadas de carbono adjacentes, que permanece igual à do grafite puro (3.35A)

$D_s = (C_o + D_i)$ é distância entre duas camadas de grafite separadas por uma de intercalante (D_i), chamada suscintamente de espessura do sanduíche intercalado. Na verdade, D_s é a dilatação do espaçamento entre as camadas de grafite provocada pela intercalação. Para um dado intercalante D_s e C_o são essencialmente independentes do estágio (22).

Algumas dificuldades, entretanto, no uso desta técnica valem ser mencionadas, quando trabalhamos com materiais que exigem encapsulamento permanente: as paredes dos recipientes das amostras devem ser finas o suficiente para diminuir a absorção dos raios X

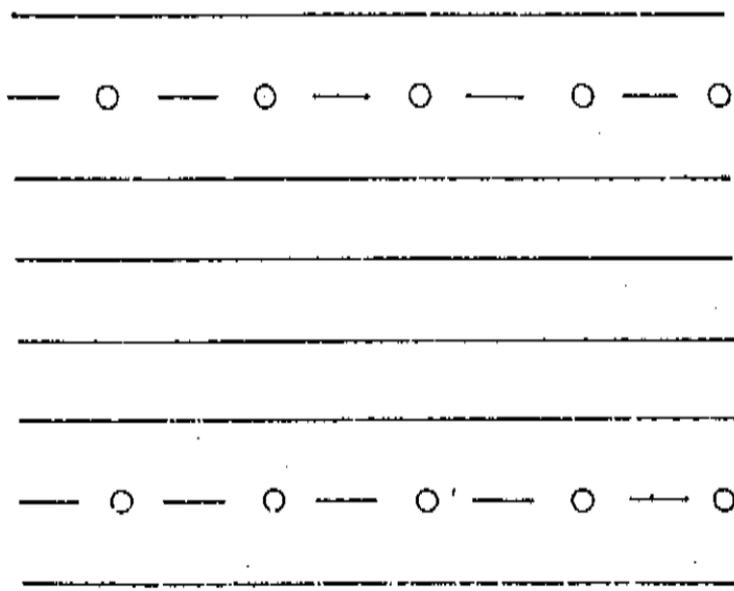
Fig. II.2.2:

modelo para o estágio 4 de grafite intercalado indicando os parâmetros utilizados na caracterização por Raio-X.

GIC - estágio 4

G

I



C_0

D_s

I_c

ao máximo, uma vez que trabalhamos com materiais comuns (pirex e quartzo). Portanto para se utilizar esta técnica, deve-se fazer a transferência das amostras para tubos de paredes bem finas, ou tentar diminuir a espessura com ácido fluorídrico. As duas soluções no entanto implicam em risco de perda das amostras, exigindo assim cuidados máximos.

II.3 Medidas de RPE - Equipamentos Utilizados.

Os experimentos de RPE foram realizados em um espectrômetro VARIAN, modelo E-15, operando em banda X. Esse modelo permite utilizar campos magnéticos de até 14KG com um gap de 3 polegadas.

Para as medidas das frequências de microondas, utilizou-se um contador de frequência Hewlett - Packard, modelo 5340A com precisão de 0.1MHz. A dependência angular dos espectros, à temperatura ambiente, foi determinada em uma cavidade cilíndrica, modo TE_{011} , adaptada ao sistema girante do campo magnético. Para experimentos envolvendo dependências com a temperatura utilizou-se uma cavidade retangular, trabalhando no modo TE_{102} . A dependência com a temperatura foi determinada por dois tipos de experimentos:

a) Para temperaturas entre 100 e 300 K, foi adaptado na cavidade, um sistema de fluxo de gas nitrogênio previamente resfriado numa serpentina mergulhada em nitrogênio líquido. A variação da temperatura foi obtida por meio de dissipação de calor numa resistência elétrica, controlada por um sensor de platina ligado em ponte Wheststone com um controlador. O sensor de platina foi colocado em contato direto com o fluxo de gás e bem próximo da resistência, de forma que o sistema pudesse fornecer uma resposta rápida, permitindo assim uma estabilização num curto tempo (≈ 10

s). Para a medida das temperatura, foi utilizado um termopar Au(0.7% Fe) - Chromel, preso na proximidade da amostra (\approx a 2 cm), mas fora da cavidade, imerso no fluxo de gás. A leitura das temperaturas foi fornecida por um medidor Air Products, modelo APD-T1, com referência eletrônica, que converte automaticamente para Kelvin a tensão produzida na junção do termopar.

b) As medidas com temperatura variando entre 4.15K e 1.6K foram realizadas utilizando-se um criostato para He líquido, projetado para experimentos de RPE em banda X. Um esquema do criostato pode ser visto na figura (II.3.1).

A operação de resfriamento do criostato, consiste em inicialmente obter-se o vácuo de isolamento. Para isto é utilizado um sistema de raque equipado com bomba mecânica, para vácuo de limpeza ordinário, e uma bomba difusora, com criostato de nitrogênio líquido, que permite a geração de vácuo de até 5×10^{-7} torr. O sistema é então pré-resfriado com nitrogênio líquido, mas antes disso é conveniente promover uma limpeza dos gases atmosféricos no interior do reservatório. Isto consiste em evacuá-lo e novamente enchê-lo com gás He.

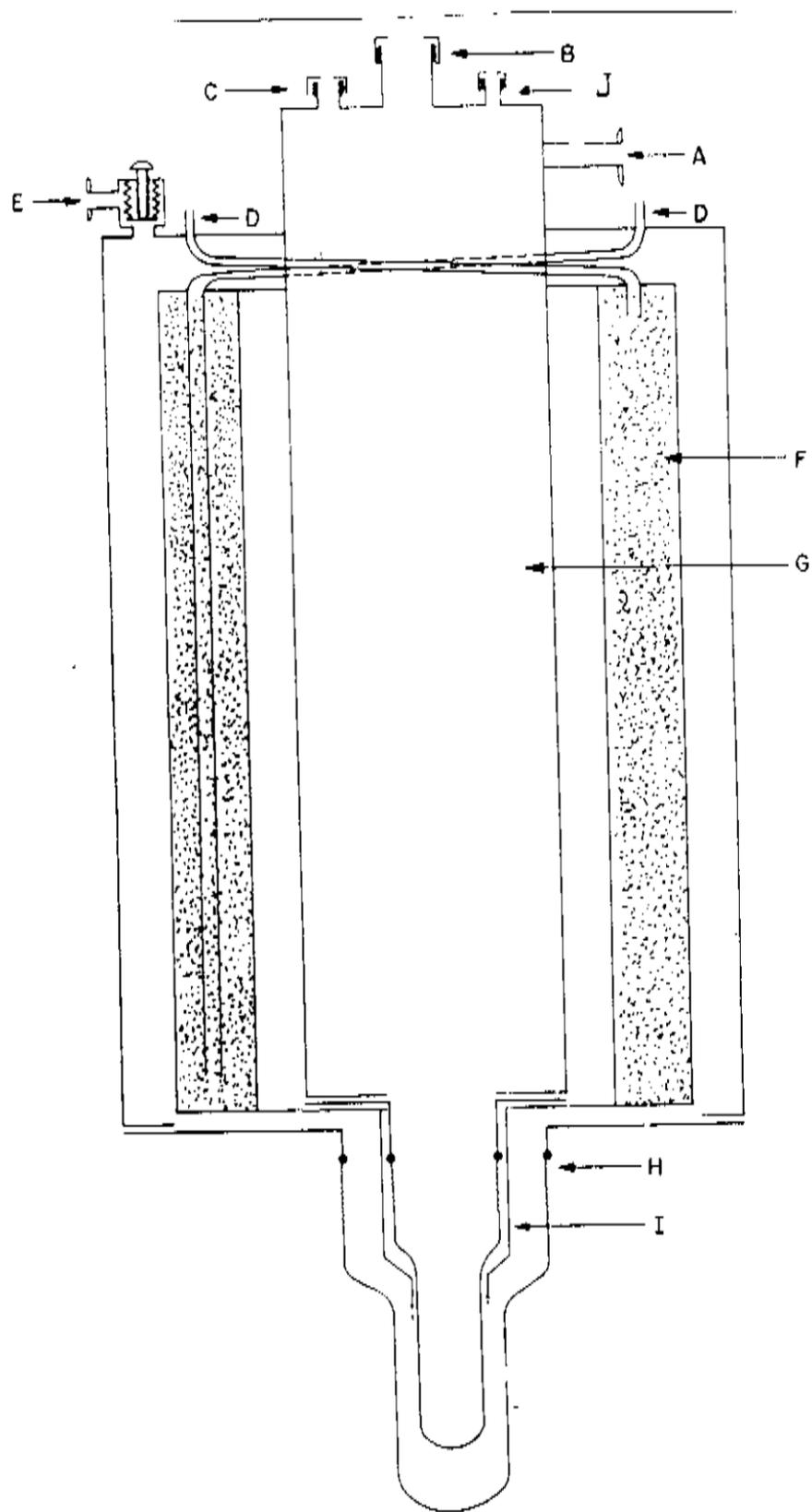
O "dewar" de He líquido é então conectado ao reservatório através de uma linha de transferência, e, por efeito de pressão o He líquido é transferido diretamente para o reservatório do criostato.

A variação da temperatura para valores inferiores a 4.15K é obtida por meio do bombeamento do He, através de uma válvula que permite diferentes velocidades de bombeamento. A variação da temperatura pode ser observada em três medidores de pressão (calibrado em temperatura) com diferentes escalas de leituras.

Fig. II.3.1

Esquema do criostato de He líquido.

- A. Recuperação e bombeamento de He.
- B. Entrada para o porta-amostras.
- C. Entrada para linha de transferência de He líquido.
- D. Entrada e saída do reservatório de nitrogênio líquido.
- E. Vácuo de isolamento.
- F. Nitrogênio líquido.
- G. Reservatório de He líquido.
- H. Junção Kovar-quartz (graded seal).
- I. Shield de cobre até o pescoço da cavidade.
- J. Entrada para o medidor do nível de He durante a transferência.



II. 4 Montagem das Amostras Para Medições de RPE.

Todas as amostras utilizadas nos experimentos de RPE, exigem encapsulamento permanente e portanto necessita-se montagens e cápsulas apropriadas para mante-las fixas durante as medições.

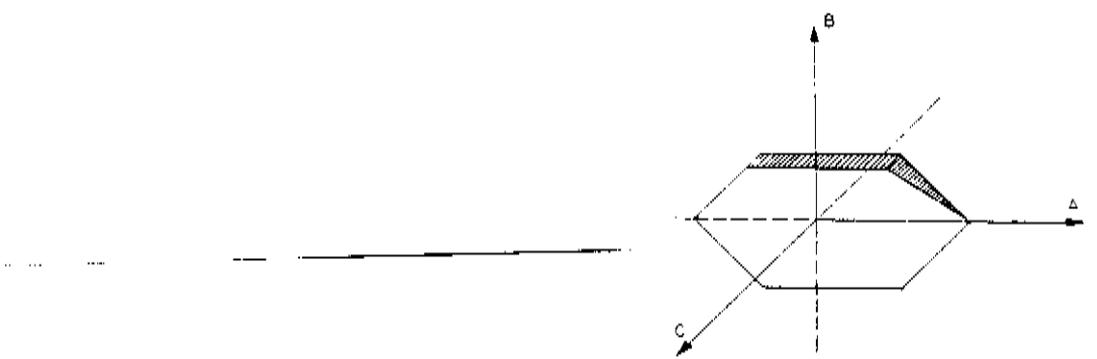
Para as medidas nos cristais, foram necessários dois tipos de montagens. O primeiro, para mantê-los num plano orientado verticalmente (fig. II.4.1) Nesse caso as capsulas foram construídas com achatamento na extremidade de tal forma que a amostra pudesse ficar imobilizada, e o mais orientada possível neste plano. O segundo, para orientação do plano horizontal. Nesta montagem utilizou-se um pequeno cilindro de quartzo, encaixado de forma justa que serviu como base da amostra no interior do tubo.

Para as amostras de grafite, as medidas foram feitas em um único plano e portanto foram utilizadas capsulas com a extremidade achatada, de acordo com as dimensões da amostra.

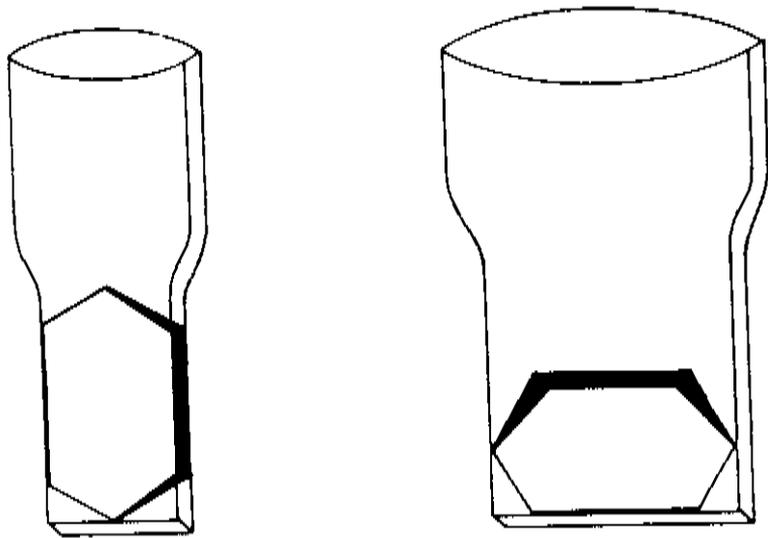
Fig. II.4.1

a) orientação vertical dos cristais para medições nos planos BC e AC.

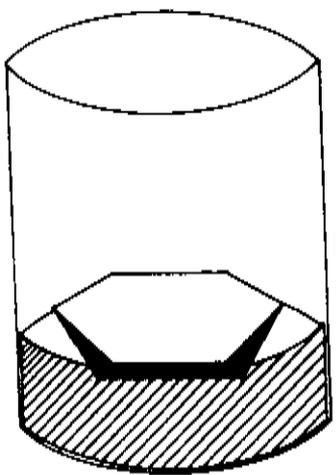
b) orientação horizontal, para as medições no plano AB.



a)



b)



III. TEORIA

III.1 Estrutura cristalográfica do AlCl_3 .

O AlCl_3 tem estrutura cristalina monoclinica com grupo espacial $C_{2/m}$ (C_{2h}^3) (23).

Os parâmetros de rede são:

$$a_0 = 5.92\text{A}$$

$$b_0 = 10.22\text{A}$$

$$c_0 = 6.16\text{A}$$

$$\beta = 108^\circ$$

onde β é o ângulo entre a_0 e c_0 , sendo a posição dos átomos dadas por:

$$\text{Al} : (4g) \quad \pm(0, u, 0); \pm(1/2, u + 1/2, 0) \quad u = 0.167$$

$$\text{Cl}(1) : (4i) \quad \pm(u, 0, v); \pm(u + 1/2, 1/2, v) \quad u = 0.226$$
$$v = 0.219$$

$$\text{Cl}(2) : \quad (8j) \quad \pm(x, y, z); \pm(x, -y, z)$$
$$\pm(x + 1/2, y + 1/2, z); \pm(x + 1/2, 1/2 - y, z)$$
$$x = 0.250; y = 0.175; z = -0.219$$

O AlCl_3 cristaliza-se com estruturas do tipo camadas, com duas camadas de cloro entre sucessivas camadas de Al. Os íons de Al estão localizados em sítios aproximadamente octaédricos, com distâncias cation-anion de 2.29, 2.33, 2.32 (24) (25). A rede cristalina é formada por 4 átomos de Al^{3+} , por célula unitária, com sítios cristalográficos equivalentes dois a dois. A fig.

mostra a estrutura cristalográfica do AlCl_3 :

a) estrutura monoclínica vista ao longo do eixo c_0 .

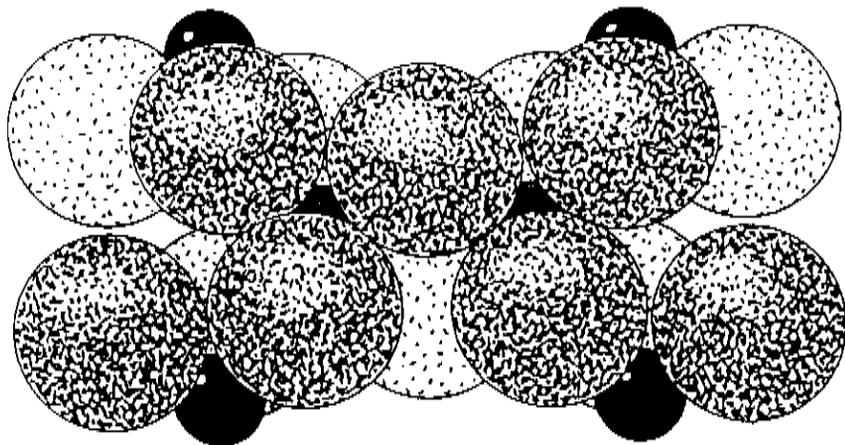
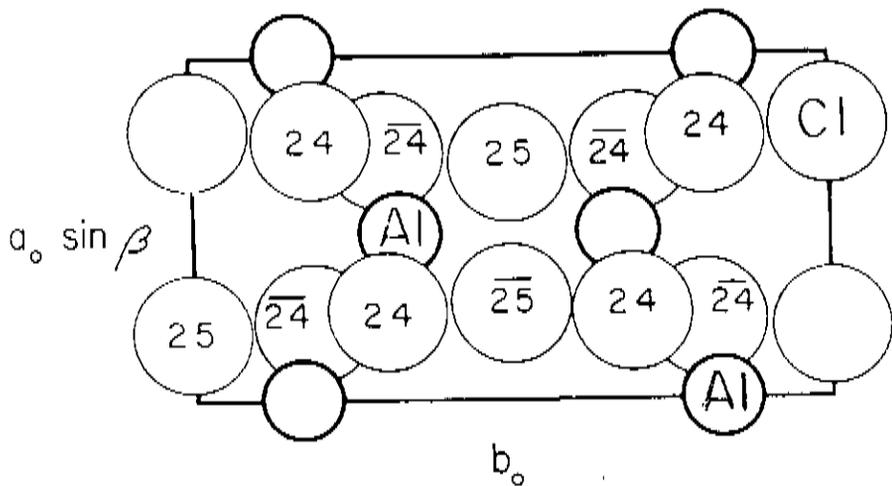
b) estrutura do tipo empacotamento, visto ao longo do eixo c_0 . Os átomos de cloro estão arranjados aproximadamente por empacotamento cúbico, e as camadas empilhadas alternadamente umas com relação as outras (23).

Fig. III.1.1

Estrutura cristalográfica do AlCl_3 .

a) Estrutura monoclínica vista ao longo do eixo c_0 .

b) Estrutura de empacotamento denso, vista ao longo do eixo c_0 .



III.2 Ressonância Paramagnética de Spin de Íons Isolados.

Quando o sistema considerado está composto por íons paramagnéticos isolados numa matriz diamagnética, um experimento de RPE consiste em remover a degenerescência de spin eletrônico do íon, utilizando um campo magnético externo e produzir transições entre estes níveis utilizando radiação de microondas. Portanto, para interpretar os resultados de RPE dos íons paramagnéticos isolados, é necessário conhecer os níveis eletrônicos de energia do íon no sítio do cristal.

Os níveis energéticos, e as funções de onda importantes para o íon localizado, correspondem às camadas eletrônicas que não estão completas. As camadas completas possuem momento angular orbital e de spin igual a zero e portanto não contribuem para o paramagnetismo do nosso sistema (26).

No nosso caso, estamos particularmente interessados, para efeito de interpretação de nossos dados experimentais, no que acontece quando colocamos uma impureza magnética Mn^{2+} , Cu^{2+} (grupo 3d) ou Er^{3+} (grupo 4f), numa matriz monocristalina de $AlCl_3$ e seus grafites intercalados. Do ponto de vista qualitativo, podemos fazer a análise que se segue:

Os íons livres do grupo 3d possuem na sua configuração fundamental a camada 3d incompleta sendo esta camada, responsável pelo paramagnetismo, a mais externa de todas. No cristal, os íons irão sofrer a ação direta do campo cristalino produzidos pelos íons vizinhos. Os subníveis, degenerados para o íon livre, podem agora ser desdobrados pelo campo cristalino. Este desdobramento faz diminuir a contribuição do movimento orbital do momento magnético. Como consequência o magnetismo destes íons é

fundamentalmente devido ao spin eletrônico. Diz-se então que os momentos angulares orbitais foram extintos ("quenching" do momento angular).

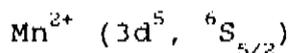
As interações entre os momentos magnéticos de spin nucleares e eletrônicos, por sua vez, gera o que chamamos desdobramento hiperfino onde cada subnível M_s é desdobrado em $(2I+1)$ subníveis nucleares m_I .

No caso das terras raras, a camada incompleta 4f, responsável pelo paramagnetismo, se encontra mais no interior do íon "blindada" pelas camadas 5s 5p, e portanto não sofre a ação tão intensa do campo cristalino dos vizinhos no cristal. O acoplamento $\lambda L.S$ (spin órbita) é mantido e o momento magnético total é dado em termos de J , deixando o íon livre com $2J+1$ níveis degenerados.

No cristal, os níveis de energia se desdobram sob a influência do campo elétrico produzido pelos íons vizinhos que na maioria das vezes possui simetria bem definida. Desta forma a degenerescência $2J + 1$ é removida de acordo com a simetria local do meio hospedeiro. Assim sendo, o espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica é, em geral, bastante complexo por apresentar linhas devido as diferentes interações entre spins eletrônicos e nucleares. Para melhor interpreta-lo fazemos uso do Hamiltoniano de spin, cuja forma pode ser, na maioria dos casos, deduzidas das considerações de simetria do cristal hospedeiro.

Neste trabalho, em função dos experimentos realizados, trataremos somente do Hamiltoniano de interação Zeeman (campo magnético Hz), estrutura fina (campo cristalino H_{cc}) e do Hamiltoniano de estrutura hiperfina (H_n).

III.3 Interpretação dos Espectros de RPE.



Para analisar os espectros de RPE do íon Mn^{2+} numa matriz cristalina de AlCl_3 , podemos considerar o Hamiltoniano de spin de simetria axial, adequado ao nosso problema, dado pela seguinte expressão (27).

$$H = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H}_0 + DO_2^0 + aO_4^0 + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (\text{III. 3.1})$$

O primeiro termo corresponde às interações Zeeman com o campo magnético externo H_0 . O segundo e terceiro termos, é o Hamiltoniano de campo cristalino, onde O_n^m são os operadores Stevens, e o último termo corresponde as interações hiperfinas entre os spins nucleares.

Mediante cálculos perturbativos se obtém os níveis de energia de H , dado na eq. III. 3.1, em função dos números quânticos M_s do spin eletrônico e do spin nuclear m_I . O íon Mn^{2+} , possui no estado fundamental momento magnético de spin eletrônico $S = 5/2$ e momento magnético de spin nuclear $I = 5/2$. No cristal, o splitting de estrutura fina (veja fig. III.3.1) é causado pelo campo cristalino que deixa os níveis magnéticos degenerados e pelo campo magnético externo que rompe esta degenerescência. A interação hiperfina com spin nuclear separa em 6 componentes $m_I = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$, cada nível de energia M_s (veja fig. III.3.2). O número total de níveis de energia dará então $(2S + 1) (2I + 1)$, o que resulta em 36 níveis, representando um número total de 30 transições permitidas ($\Delta M_s = \pm 1, \Delta m_I = 0$), onde M_s e m_I são os números quânticos de spin eletrônicos e nucleares respectivamente.

Fig. III.3.1

Desdobramento dos níveis de energia do Mn^{2+} , pelo campo cristalino e transições permitidas $\Delta M = \pm 1$.

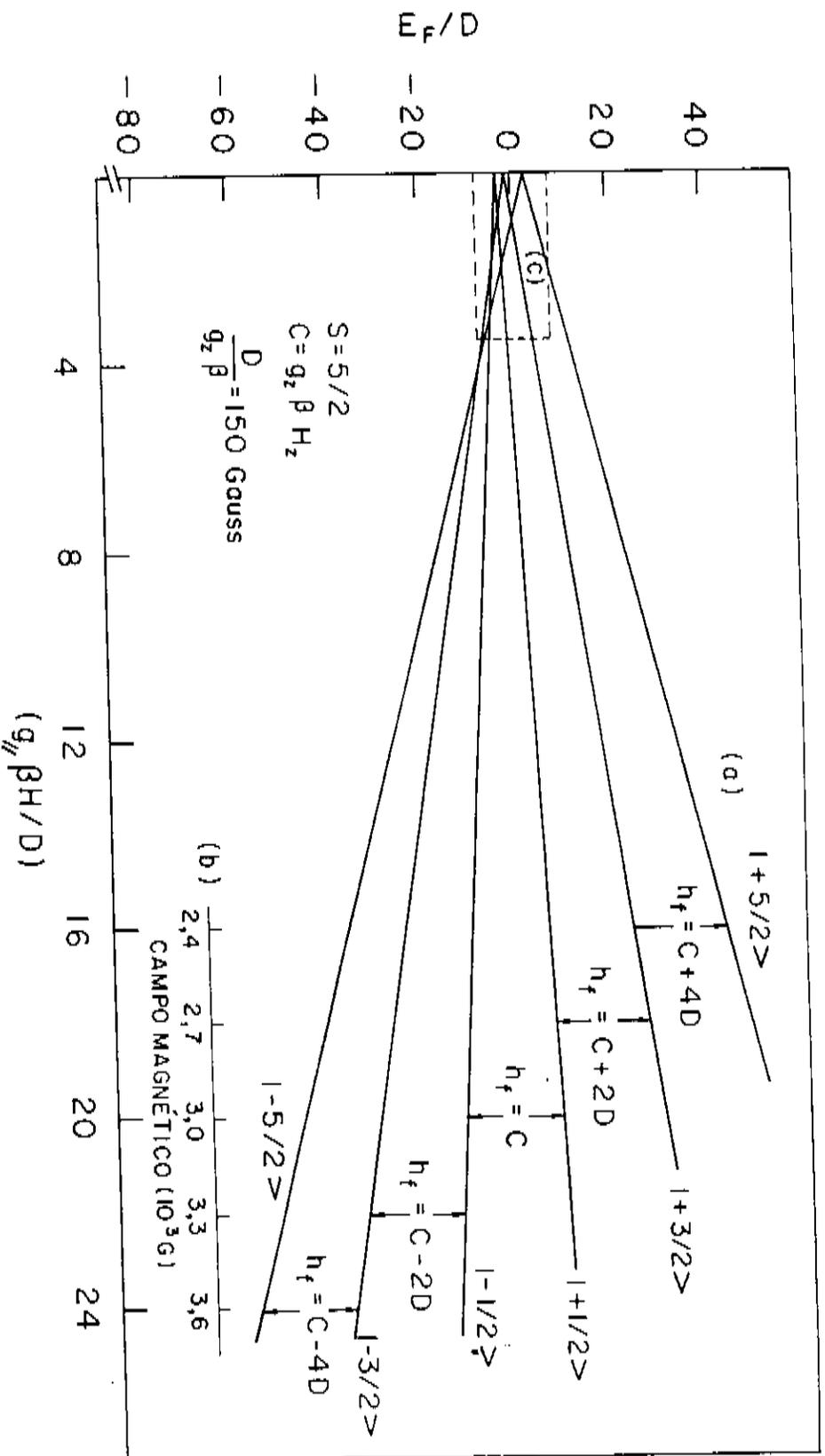
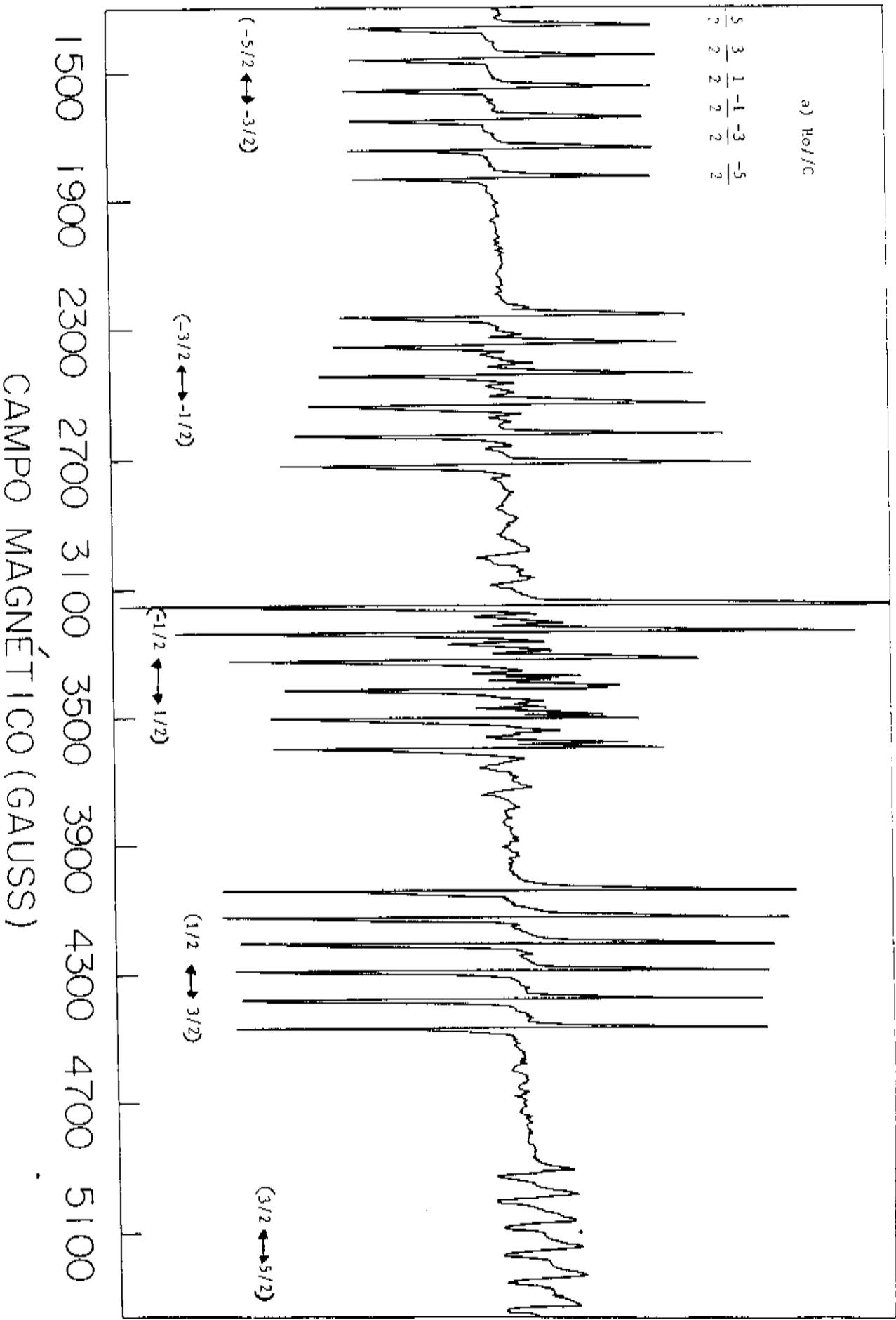


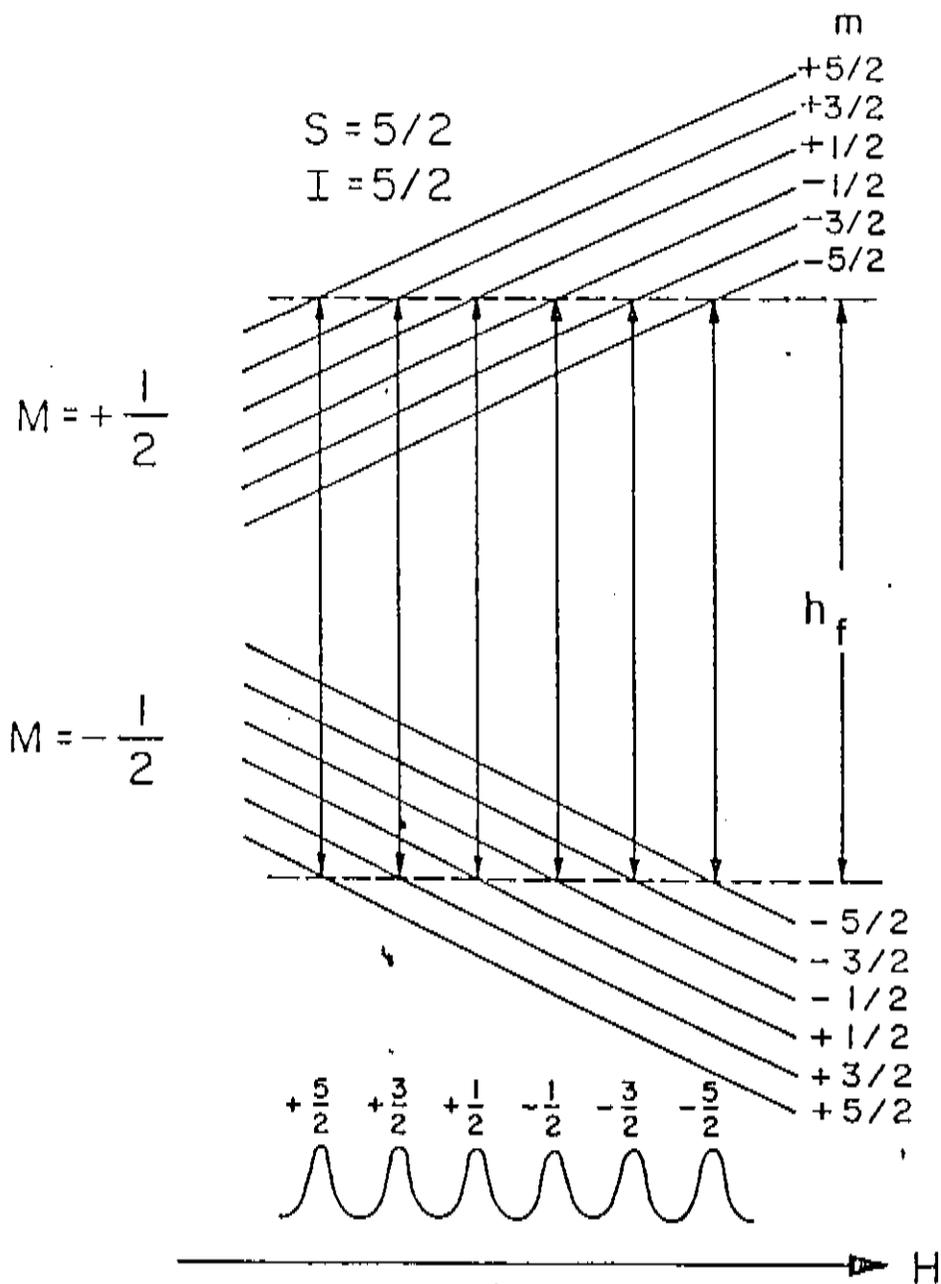
Fig. III.3.2

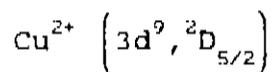
Mn^{2+} ($S = 5/2$, $I = 5/2$)

Desdobramento hiperfino, e transições permitidas ($\Delta m = 0$) para $|M = 1/2, m \rangle \leftrightarrow |M = -1/2, m \rangle$, observadas à frequência constante e campo magnético variável.

DERIVADA DA ABSORÇÃO







Para o caso Cu^{2+} ($S = 1/2$), a hamiltoniana apropriada é dada por:

$$H = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H}_0 + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (\text{III. 3.2})$$

que representa as energias Zeeman e interações hiperfinas.

O íon livre do cobre possui, no estado fundamental, spin eletrônico $S = 1/2$ e spins nucleares I_1 e I_2 iguais a $3/2$, sendo I_1 e I_2 os spins nucleares correspondentes aos isótopos ${}^{63}\text{Cu}$ e ${}^{65}\text{Cu}$ com abundâncias relativas de 69.09% e 30.91% respectivamente.

No cristal, os níveis de energia são devidos às interações Zeeman do spin eletrônico, $S = 1/2$, do cobre com campo magnético externo H_0 , que quebra a degenerescência do estado fundamental em dois estados $S = \pm 1/2$. A interação hiperfina com os spins nucleares $I_1 = I_2 = 3/2$, separa em quatro componentes $m_I = \pm 3/2, \pm 1/2$, cada nível M_S (veja fig. III.3.3). As transições observadas correspondem às transições permitidas $\Delta m_I = 0$ e formam um conjunto de 4 linhas no espectro total.

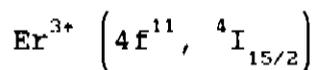
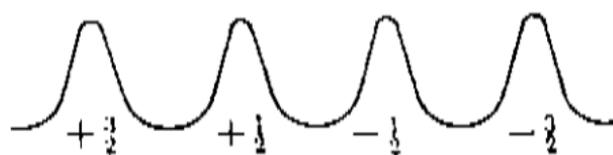
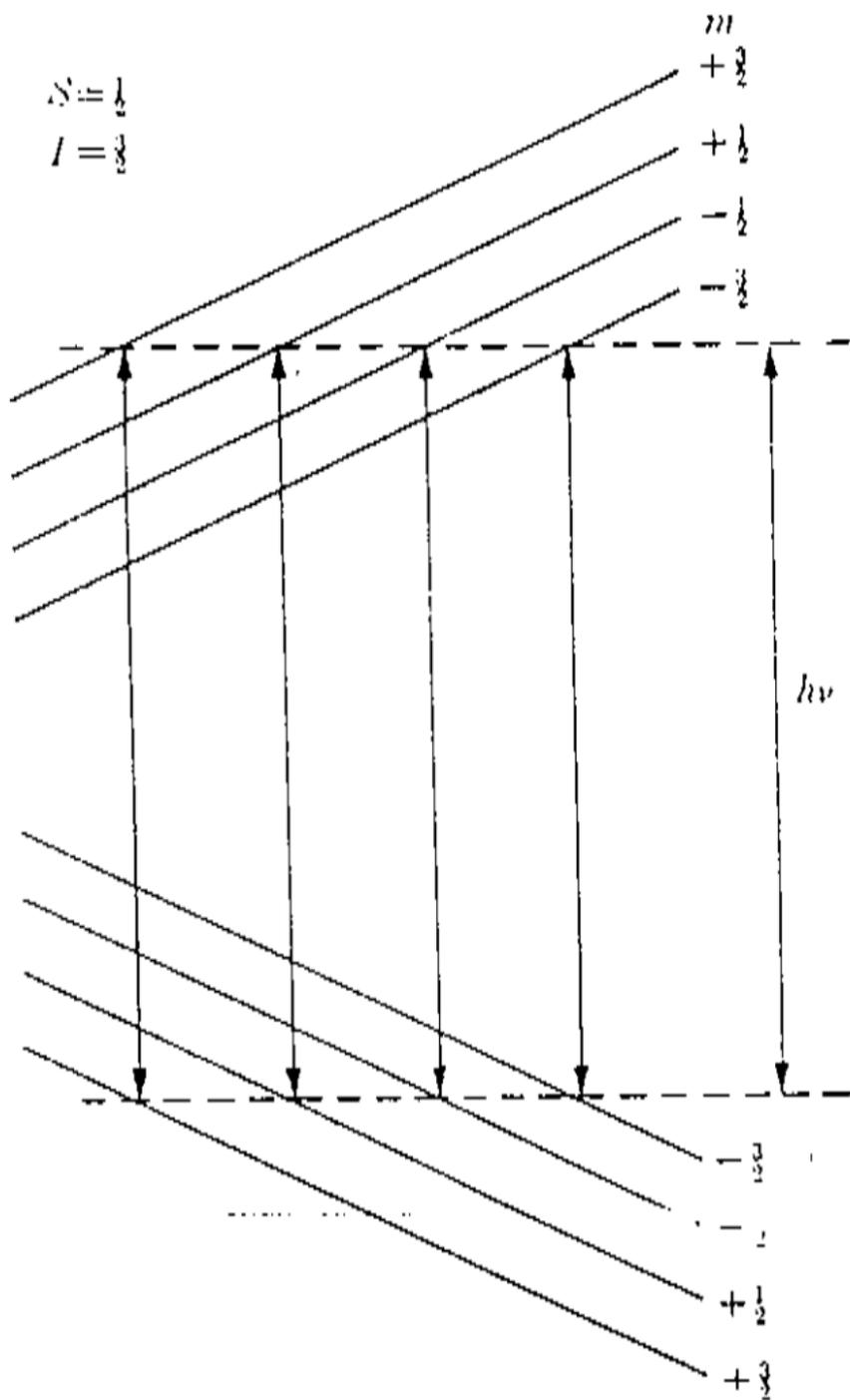


Fig. III.3.3 Cu^{2+} ($S = 1/2$, $I = 3/2$)

Desdobramento hiperfino e transições permitidas para $|1/2, m\rangle \longleftrightarrow |-1/2, m\rangle$, observada à frequência constante e campo magnético variável.

$$S = \frac{1}{2}$$

$$L = \frac{3}{2}$$



Para o caso do Er^{3+} , o Hamiltoniano adequado ao nosso problema será descrito por:

$$H = \beta \vec{J} \cdot \vec{g} \cdot H_0 + H_{cc} + \vec{J} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (\text{III. 3.3})$$

onde o primeiro e último termos correspondem as interações Zeeman e hiperfinas, respectivamente, e

$$H_{cc} = B_2 \left[O_2^1 (c) + O_2^1 (s) + O_2^2 (s) \right] + B_4 \left[O_4^0 (c) + 5 O_4^0 (c) \right] + B_6 \left[O_6^0 (c) - 21 O_6^4 (c) \right]$$

é o Hamiltoniano devido às interações com o campo cristalino.

O primeiro termo de H_{cc} representa uma distorção trigonal e os demais termos correspondem ao Hamiltoniano de campo cúbico. De modo usual, $O_n^m (c)$ e $O_n^m (s)$ são os operadores de Stevens que se transformam com os harmônicos tesseriais C_n^m e S_n^m , tabelados por Prather (28). Os termos em $O_n^m (c)$, correspondentes ao campo cúbico são normalizados segundo Hutching (29).

Para interpretar os espectros de RPE do Er^{3+} , devemos inicialmente analisar a simetria local do íon, no cristal hospedeiro.

Para um campo cristalino com simetria cúbica, o nível fundamental ${}^4I_{15/2}$, se desdobra de acordo com as representações irredutíveis de grupo cúbico em 3 representações (Γ_8) quadruplicamente degenerados, em um Γ_6 e um Γ_7 , ambos duplamente

degenerados (30). Para um campo com simetria mais baixa (na aproximação do campo cúbico), cada estado Γ_n , quadruplamente degenerado, é quebrado em dois estados duplamente degenerados (doubletos Kramer) e os Γ_6 e Γ_7 permanecem duplamente degenerados (25). Finalmente pela aplicação de um campo magnético externo, a degenerescência dos doubletos de Kramer é removida.

Em experimentos de RPE, o espectro observado corresponde as transições entre estes doubletos Kramer e para o caso do Er^{3+} , estas transições estão associadas a dois isótopos ^{166}Er e ^{167}Er . O primeiro com spin nuclear $I = 0$ e abundância relativa de 77.1% e o segundo com spin nuclear $I = 7/2$ e abundância relativa de 22.9%. Portanto, o espectro total do Er^{3+} será anisotrópico e formado por um conjunto de 8 linhas representando o isótopo nuclear menos abundante com spin nuclear $I = 7/2$ e uma linha central mais intensa representando o isótopo nuclear mais abundante com spin nuclear $I = 0$.

IV. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

IV.1. Amostras Intercaladas

Os primeiros trabalhos em grafite intercalado com AlCl_3 , foram iniciados no Grupo de Propriedades Magnéticas, por Stein em sua tese de Doutorado (31). Neste trabalho, o autor utilizou as seguintes condições de preparação das amostras:

temperatura do intercalante $T_i = 235^\circ\text{C}$

temperatura do grafite $T_g = 286^\circ\text{C}$

tempo de duração do processo de intercalação $T_d = 24$ horas

pressão de cloro $P = 560\text{mm Hg}$.

Os estágios 1 a 7 foram obtidos variando a quantidade de material intercalante, o que implica numa variação da pressão de vapor, no interior da ampola de reação. Uma vez que o intercalante é produzido "in situ", a reação de obtenção do sal deve ser controlada de modo a fornecer "mais" material intercalante, ou "menos" comparativamente.

Inúmeras foram as tentativas de preparação de amostras onde o composto intercalante (GIC) contivesse, além do AlCl_3 , alguma impureza magnética. As tentativas foram feitas para vários elementos 3d(Mn, Cu, Co, Fe, V, Cr) e 4f(Er, Gd, Yb, Nd, Dy). Inicialmente este trabalho foi realizado nas mesmas condições de temperaturas, pressão e tempo de intercalação, utilizados por Stein, na preparação de amostras intercaladas com AlCl_3 puro. Nestas condições foram obtidas amostras intercaladas com impurezas de íons Mn^{2+} , estágio 2 (32). Posteriormente, diminuindo a quantidade de material intercalante na ampola de reação foi obtido o estágio 3 com impurezas de Mn^{2+} . Para os demais estágios com

impurezas de Mn^{2+} e demais elementos dopantes, estas condições não se mostraram adequadas para a intercalação do íon magnético no $AlCl_3$ -GIC. Foi então iniciado um trabalho sistemático da variação dos parâmetros envolvidos na intercalação para cada elemento dopante. Deste trabalho pode se resumir as observações seguintes:

- a simples variação na concentração de impureza na liga, sem modificar os demais parâmetros não altera os resultados obtidos anteriormente.

- a grande maioria das amostras intercaladas, em condições diversas, para várias impurezas, correspondiam ao estágio 1 para o $AlCl_3$ puro, indicando uma intercalação preferencial para o $AlCl_3$.

- para cada elemento dopante deve haver uma combinação adequada dos parâmetros (T_r , T_g , P , T_d), para se permitir a inserção destes elementos na camada intercalante.

- pressões de cloro mais elevadas, no interior da ampola de reação, parecem facilitar a inserção das impurezas, na camada intercalante de $AlCl_3$.

Os demais elementos (V, Cr, Er, Yb etc) não foram intercalados até o momento.

A tabela IV. 1, resume os resultados obtidos e indica o conjunto de parâmetros utilizados para a obtenção das amostras intercaladas.

A caracterização das amostras foi feita através da difração de Raio-X e pela cor azul característica do estágio 1, para a intercalação com $AlCl_3$.

Os cristais a serem estudados por RPE foram obtidos pelo método descrito anteriormente na seção II.1. Os experimentos foram realizados em amostras de tamanho e espessuras variadas, e para o

presente trabalho escolhemos entre outras, aquelas com as seguintes dimensões.

$Mn^{2+}:AlCl_3$ - 3.2 x 2.0 x 0.3mm

$Cu^{2+}:AlCl_3$ - 3.2 x 2.0 x 0.3mm

$Er^{3+}:AlCl_3$ - 2.5 x 1.8 x 0.3mm

A orientação dos cristais por difração de Raio-X (Laue) não foi possível, apesar de várias tentativas, pelas condições de manipulação das amostras. Para a realização destas medidas, exige-se que estas amostras sejam encapsuladas em tubos especiais onde a absorção da radiação seja mínima. A orientação foi então feita, pela análise dos resultados obtidos por RPE nos planos definidos segundo a morfologia externa do cristal e sua relação com os dados cristalográficos do $AlCl_3$, cuja descrição será apresentada na seção IV.2.

Antes de se proceder a intercalação dos grafites e o crescimento dos cristais, o material utilizado na preparação das amostras era observado por RPE. A fig.IV.1.1 mostra os espectros para Mn^{2+} , Cu^{2+} e Er^{3+} , diluídos em $AlCl_3$ policristalino. O $AlCl_3$ puro, não possui sinal de RPE.

TABELA IV.

I	M	P(mmHg)	Td	T _I (°C)	T _G (°C)	n	D(mm)
AlCl ₃	-	560	12 Hs.	235	286	1	várias dimensões
AlCl ₃	Mn	560	2 Dias	235	286	1	7.7x2.0x0.14
AlCl ₃	Mn	560	1 Dia	235	286	2	8.0x3.0x0.3
AlCl ₃	Mn	560	1 Dia	235	286	3	8.0x3.0x0.28
AlCl ₃	Cu(I)	610	2 Dias	320	305	1	7.3x2.5x0.23
AlCl ₃	Cu(II)	610	4 Dias	310	360	1	6.0x2.0x0.17
AlCl ₃	Co	700	10Dias	330	340	1	7.5x1.9x0.19

I = Intercalante

M = Elemento Dopante

P = Pressão de Cloro

Td = Tempo de Intercalação

T_I = Temperatura do Intercalante

T_G = Temperatura do Grafite

n = Estágio Obtido

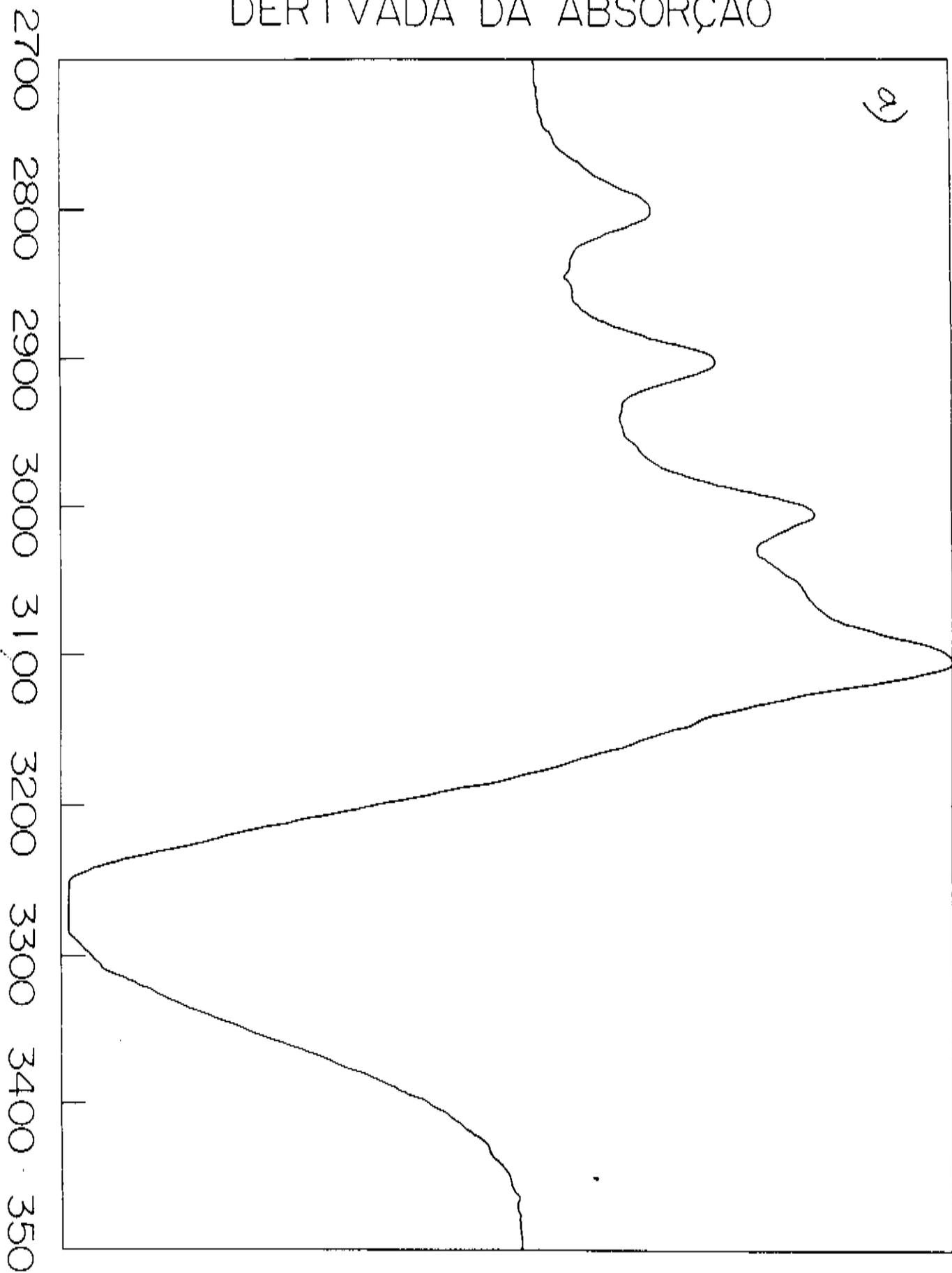
D = Dimensão das Amostras antes da Intercalação

Fig. IV.1.1

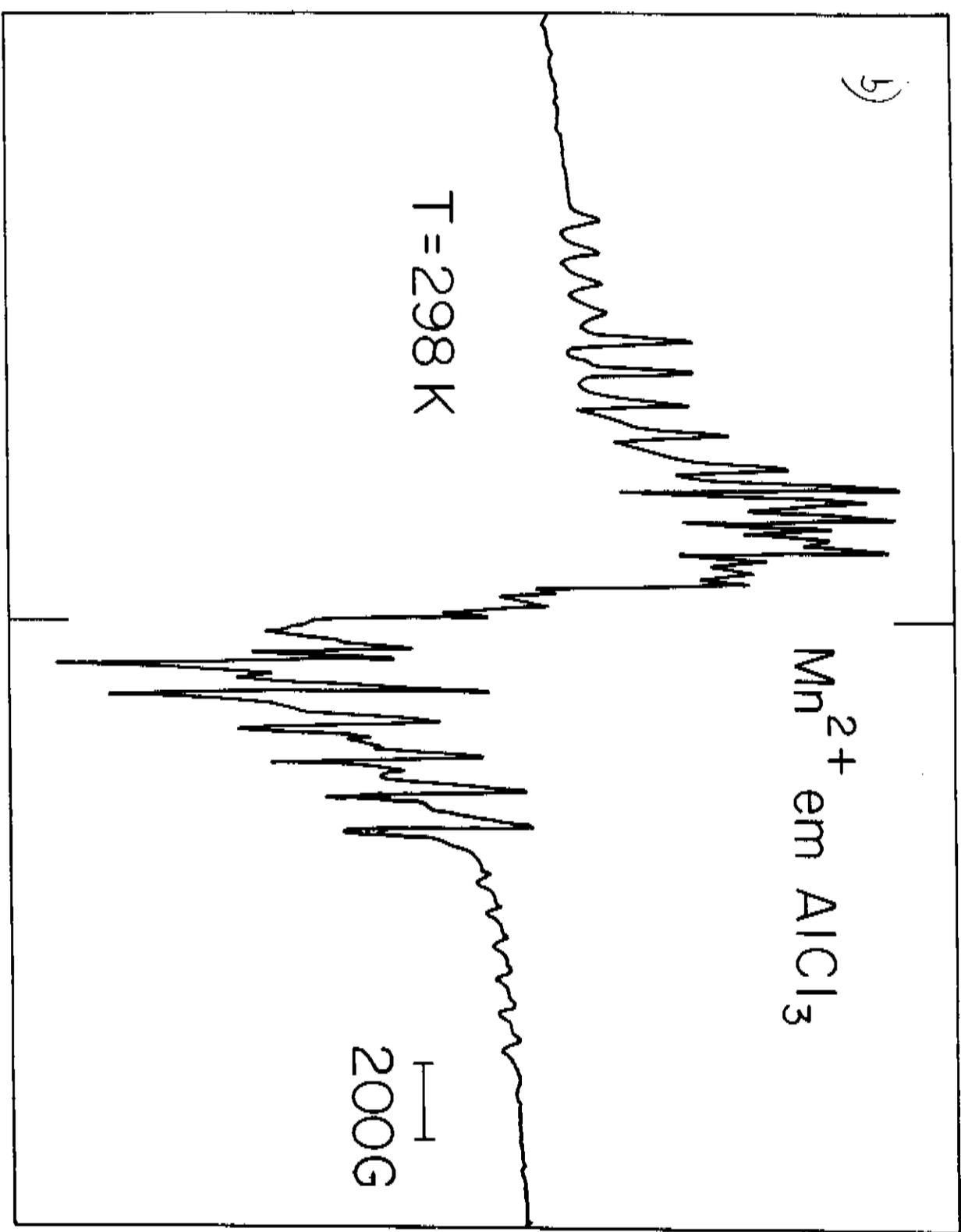
Espéctros de pó para as impurezas magnéticas em AlCl_3 policristalino.

- a) Cu^{2+} - à temperatura ambiente
- b) Mn^{2+} - à temperatura ambiente
- c) Er^{2+} - à temperatura de 4.15K e 1.95K.

DERIVADA DA ABSORÇÃO

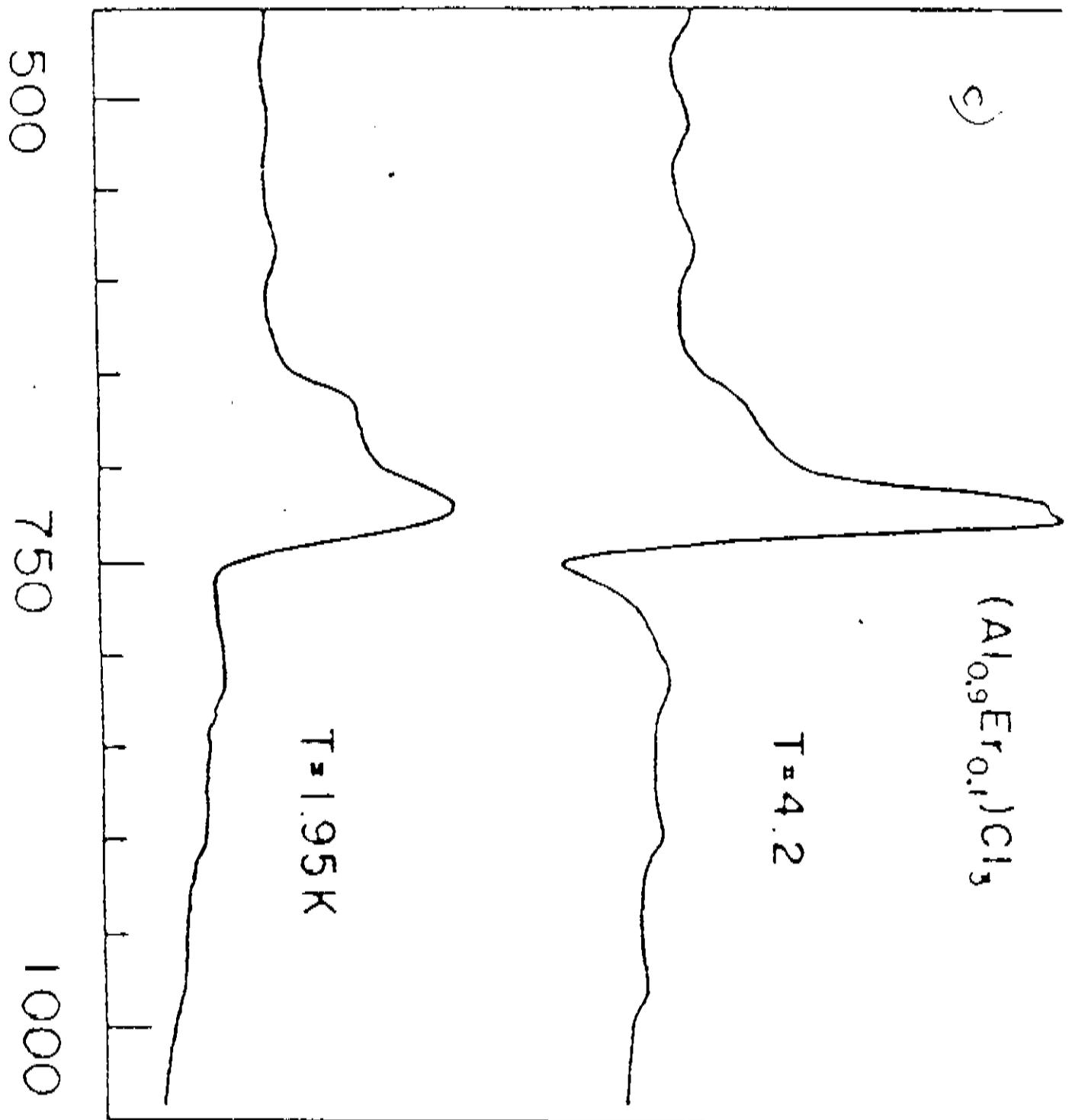


DERIVADA DA ABSORÇÃO



ANÁLISES QUÍMICAS (CAHRS)

DERIVADA DA ABSORÇÃO



IV.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica

RPE - Cu^{2+} no Cristal de AlCl_3

A fig. IV.2.1 representa o cristal de AlCl_3 e define um conjunto de eixos (ABC) fixos na amostra.

Os espéctros de Ressonância Paramagnética Eletrônica do íon Cu^{2+} , no cristal de AlCl_3 , foram obtidos à temperatura ambiente pela rotação do campo magnético externo, H_0 , em três planos mutuamente perpendiculares definidos pela fig. IV.2.1.

plano AC ($H_0 \perp B$)

plano BC ($H_0 \perp A$)

plano AB ($H_0 \perp C$)

Em cada plano foram medidas as posições do campo de ressonância de 0 a 180° , com intervalos de 5° . O eixo principal para o tensor hiperfino está localizado no plano AC e deslocado de $\approx 35^\circ$ em relação ao eixo A. Nos espéctros correspondentes às posições, de H_0 , paralela e perpendicular a este eixo, fig. IV.2.2 podem ser observadas as quatro linhas de ressonância correspondentes às transições hiperfinas do íon Cu^{2+} , mais uma linha superpondo-se ao referido conjunto de transições, no lado direito da figura. Esta linha provavelmente seja devido à pequenas aglomerações de Cu^{2+} em alguma região do cristal. A variação angular para as quatro linhas do espéctro hiperfino, obtida à temperatura ambiente, é mostrada na fig. IV.2.3 para os três planos mencionados.

Os cristais foram também observados, via RPE, à temperatura de 4.15°K . Nesta temperatura, os espéctros indicam as mesmas características daqueles observados à temperatura ambiente, com

excessão do valor absoluto do parâmetro hiperfino que foi aumentado de aproximadamente 10%. A fig. IV.2.4 mostra os espectros obtidos no plano AC, para H_0 orientado paralela e perpendicularmente à direção principal do tensor hiperfino, à 4.15K.

Partindo da análise cristalográfica do $AlCl_3$ e tendo em conta que anisotropia do espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica permite obter o tensor hiperfino para o Cu^{2+} , pode-se determinar os eixos cristalográficos (a_0 , b_0 , c_0), com relação aos eixos definidos no cristal, (ABC).

Algumas considerações a priori são necessárias:

1.- O íon Cu^{2+} ocupa o mesmo sítio que do Al^{3+} na matriz cristalina (veja fig. III.1.1).

2.- A simetria em cada sítio do Al^{3+} é aproximadamente octaédrica, onde as distâncias cation-anion são dadas por 2.29, 2.33 e 2.32Å.

3. - O $AlCl_3$ cristaliza-se em estruturas de camadas com o eixo C_2 (simetria de 180°) contido no plano de clivagem (24) (25).

4. - No cristal o plano de clivagem é paralelo ao plano AB e portanto o eixo C_2 deve estar neste plano.

5. - O eixo c_0 da célula unitária é perpendicular à estrutura de camadas e portanto perpendicular ao plano de clivagem.

6. - A análise da estrutura cristalográfica do $AlCl_3$, identifica o eixo C_2 , como um eixo paralelo a b_0 .

A anisotropia do espectro de RPE no plano AC, indica conter neste plano, simetria de somente 180°. Então C_2 pertence a um plano perpendicular a AC. A anisotropia do espectro de RPE no plano BC, possui simetria de reflexão em torno do eixo C. Portanto

RPE - Cu^{2+} no AlCl_3 -GIC

A amostra de grafite intercalado com Cu^{2+} em AlCl_3 -GIC, utilizada neste trabalho, foi caracterizada como estágio 1 (cor azul).

A fig. IV.2.5 representa a amostra de grafite e define um conjunto de eixos (A' B' C') fixos na amostra, onde o eixo C' definido, está na direção do eixo-c do grafite.

Nos experimentos de RPE, para o Cu^{2+} em AlCl_3 -GIC, à temperatura, ambiente, foi observada, além da ressonância dos elétrons de condução, uma linha à esquerda da ressonância citada, mas sem as correspondentes estruturas hiperfinas, o que nos leva a atribuí-la a alguma formação de clusters no interior do grafite.

Os espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica, à temperatura de 4.15K, foram obtidos fazendo o campo, H_0 , girar no plano A'C' de 0 a 180° , onde as medidas foram tomadas em intervalos de 5° (aqui na verdade quem gira é a amostra, montada num goniômetro, com H_0 fixo). A fig. IV.2.6 mostra os espectros relativos às direções $H_0 \perp C'$ ($\theta=0^\circ$), $H_0 \parallel C'$ ($\theta=90^\circ$), e uma posição intermediária, correspondente a direção de splitting máximo para o tensor hiperfino. Na direção intermediária, ($\theta \approx 45^\circ$) pode-se observar dois conjuntos de linhas de ressonância, com diferentes parâmetros hiperfinos, indicando a existência de dois sítios

distintos para o íon Cu^{2+} . Nas outras duas direções estas ressonâncias, estão superpostas.

No lado direito da figura pode-se ver também, uma linha larga superpondo-se aos conjuntos hiperfinos, já observada à temperatura ambiente, provavelmente devido à formação de pequenas ilhas (clusters) de Cu^{2+} em alguma região do grafite. Mais à direita ainda, pode ser visto uma linha isolada, a ressonância dos elétrons de condução, que por ser muito mais intensa aparece seccionada na figura.

A variação angular do campo ressonância correspondente às quatro linhas de cada sítio, é mostrada na figura IV.2.7.

Para interpretar essa anisotropia, é necessário se fazer algumas considerações a respeito das estruturas intercaladas no grafite. Segundo Gualberto (33) e Leung (34) a estrutura base do sanduíche intercalado em AlCl_3 -GIC é formado por três camadas sequenciais, Cl - Al - Cl, com os planos de cloro adjacentes às camadas do grafite. Supondo que o AlCl_3 intercala como pequenas estruturas laminares pode-se interpretar os dados obtidos da variação angular do campo H_0 , segundo um diagrama de pó bi-dimensional, para o qual o sanduíche intercalado é composto por pequenos "cristais", onde os planos AB estão orientados aleatoriamente ao longo das camadas de carbono, mas com eixo-C orientado paralelamente ao eixo c do grafite.

A evidência para esta orientação pode ser observada ao se comparar os resultados obtidos da variação angular para as linhas de ressonância do Cu^{2+} no cristal (plano AC) e no grafite (plano A'C'). No primeiro caso é observado somente simetria de 180° , enquanto que no segundo os espéctros são simétricos em relação ao

eixo-c do grafite, indicando uma distribuição aleatória de orientação dos "cristais" intercalados, em torno deste eixo (c//C').

Baseando-se nestas evidências, os valores das componentes dos tensores A e g podem ser calculados através de um programa de simulação de pó, para duas dimensões, ajustando os valores teóricos com os dados experimentais obtidos. Entretanto, pelos motivos já expostos, a nossa análise será baseada em termos qualitativos e nas evidências experimentais.

Fig. VI.2.1

Representação esquemática do Cristal de AlCl_3 . A, B e C são um conjunto de eixos fixos, definidos para o cristal.

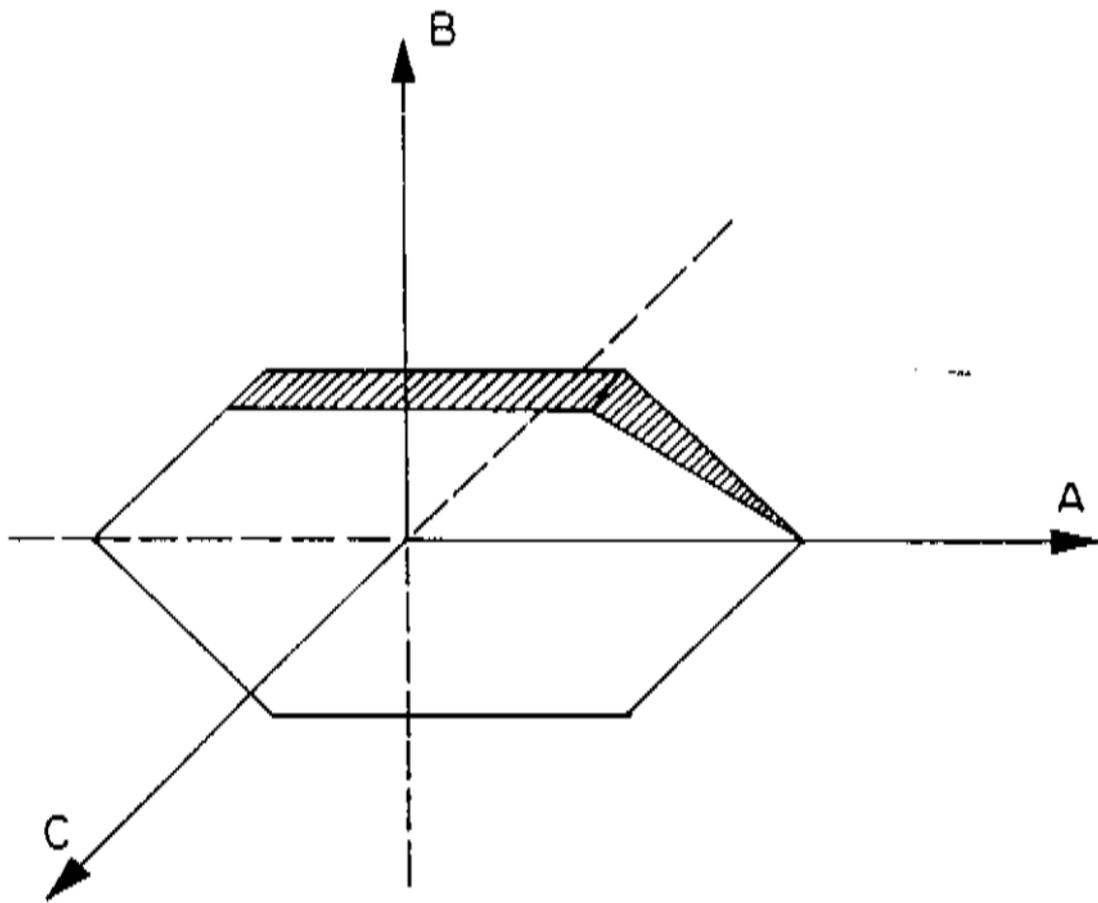


Fig. IV.2.2 Especéctros para o Cu^{2+} no cristal de AlCl_3 , à temperatura ambiente

- a) H_0 paralelo ao eixo principal para o tensor hiperfino.
- b) H_0 perpendicular ao eixo principal para o tensor hiperfino.

DERIVADA DA ABSORÇÃO

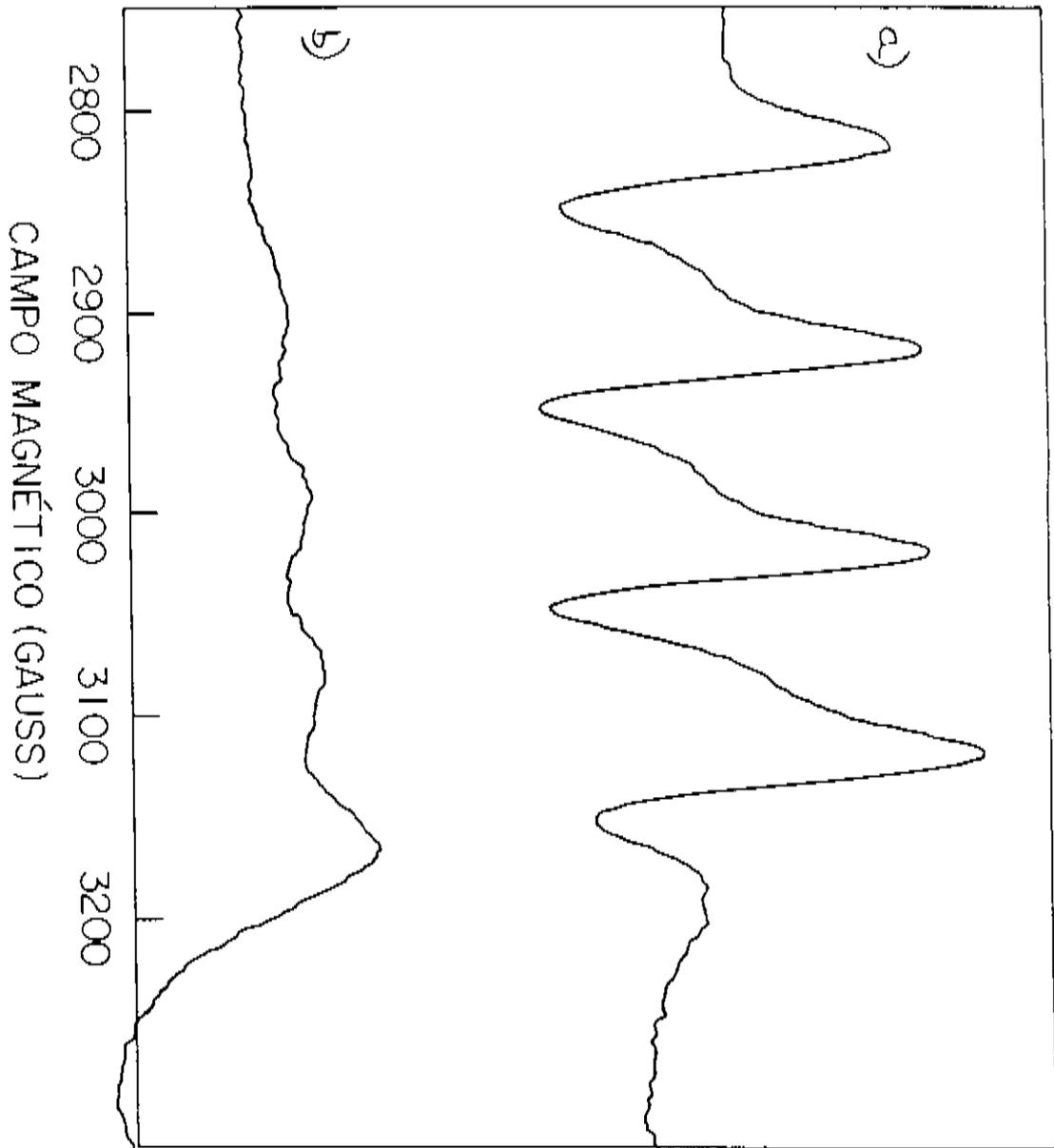


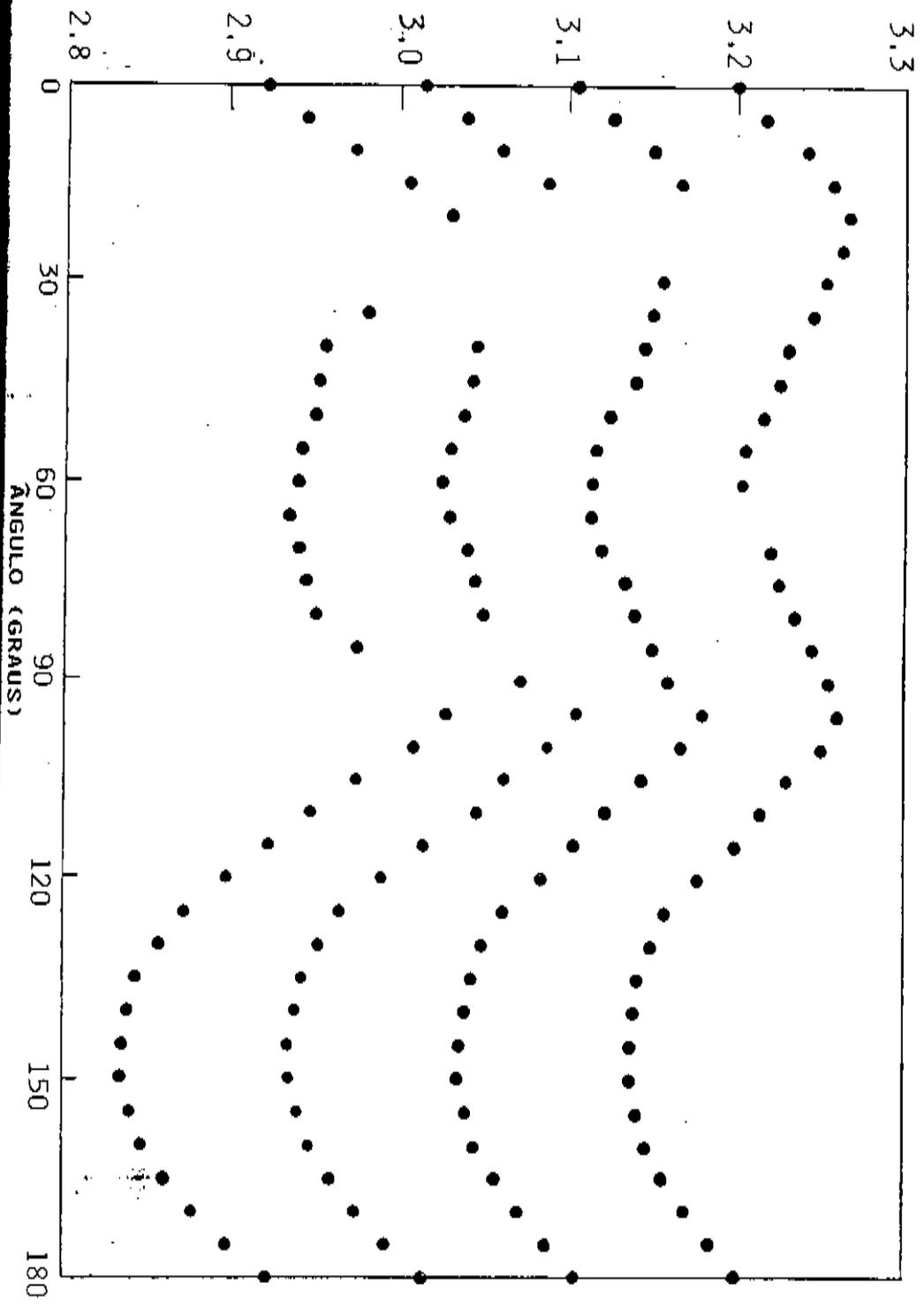
Fig. IV.2.3

Variação angular, à temperatura ambiente, para os espectros de RPE do íon Cu^{2+} em AlCl_3 cristalino.

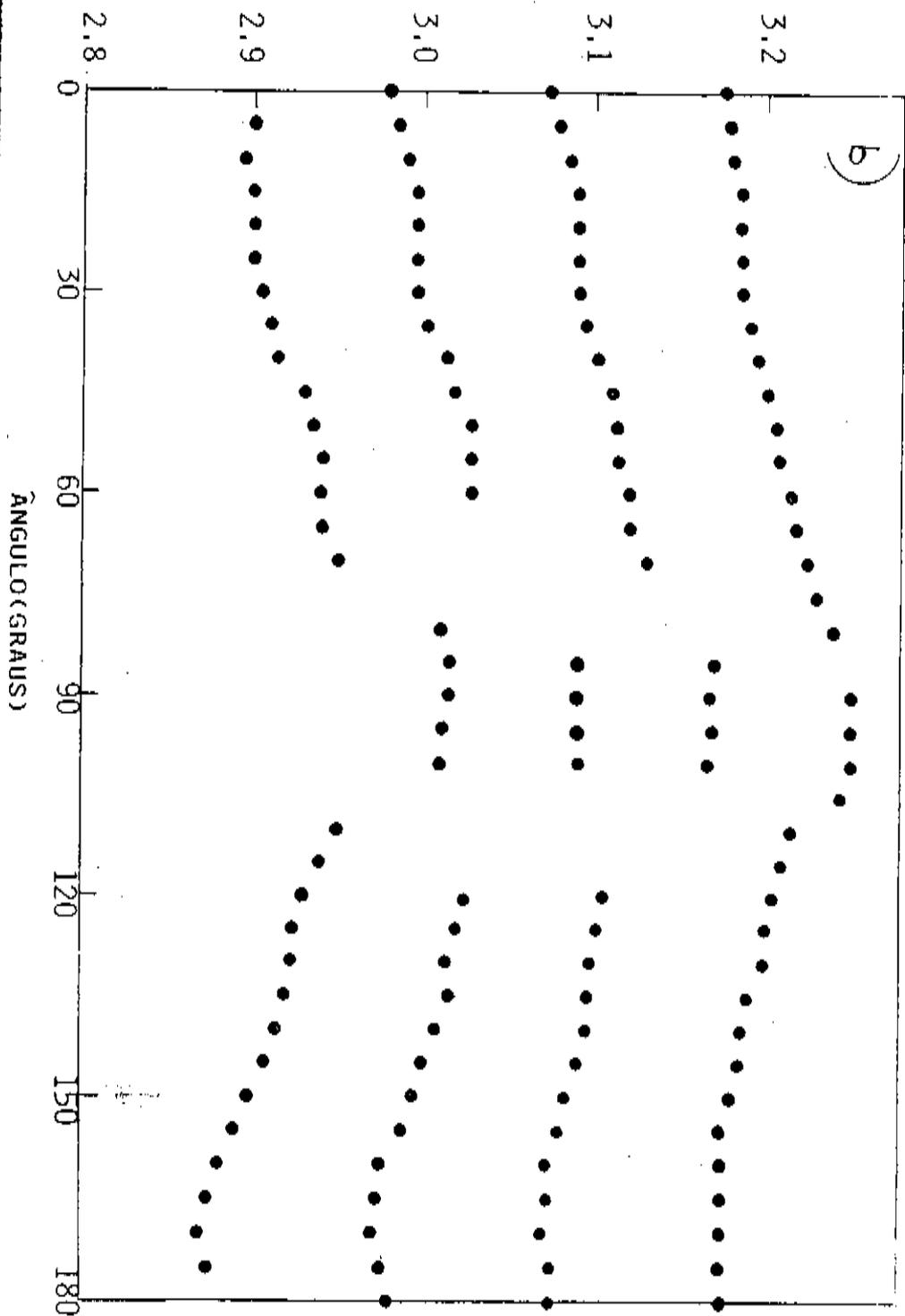
- a) Plano AC
- b) Plano BC
- c) Plano AB

CAMPO MAGNETICO ($\times 10^3$ GAUSS)

(a)



CAMPO MAGNÉTICO ($\times 10^3$ GAUSS)



CAMPO MAGNETICO ($\times 10^3$ GAUSS)

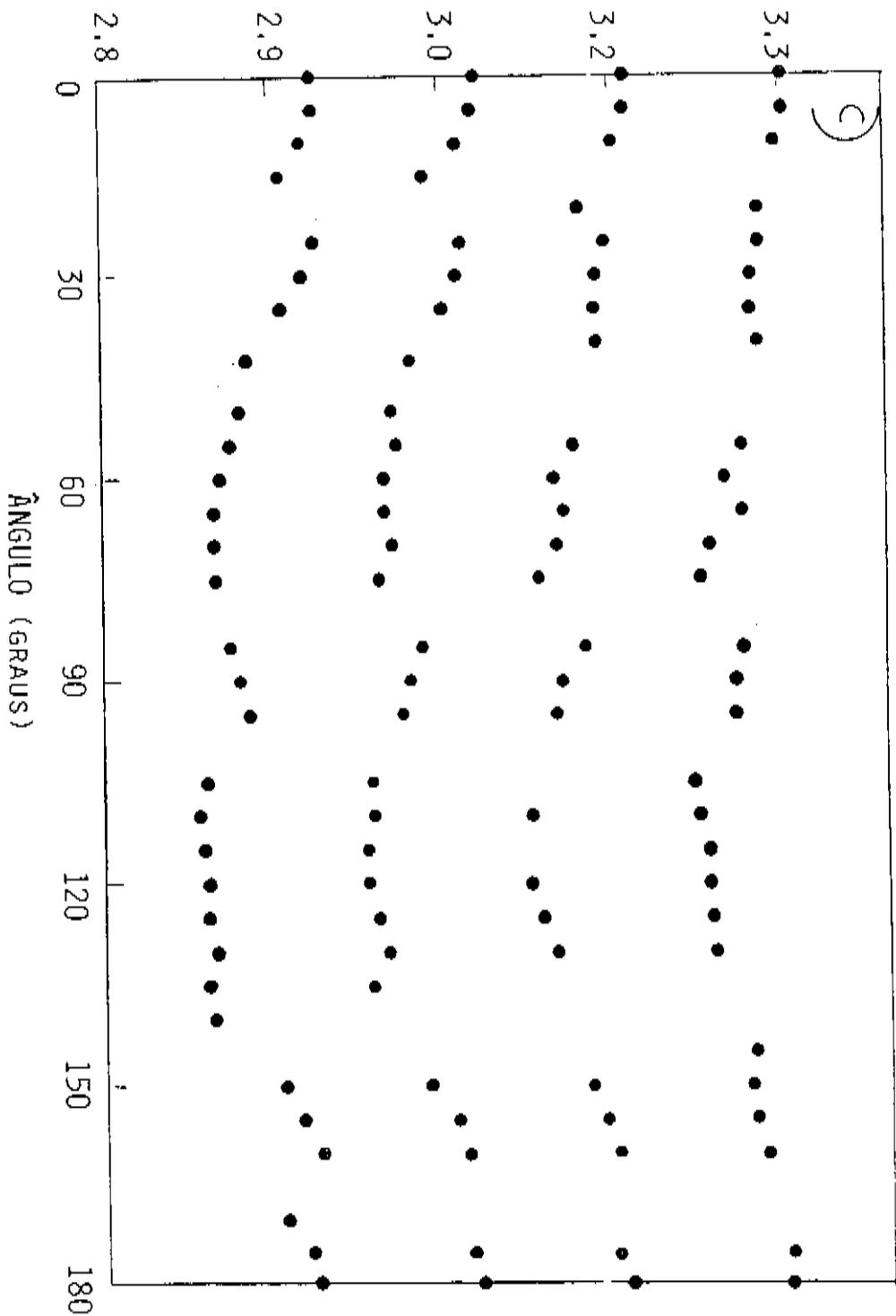


Fig. IV.2.4

Espectros para o Cu^{2+} no cristal de AlCl_3 , à temperatura de 4.15K.

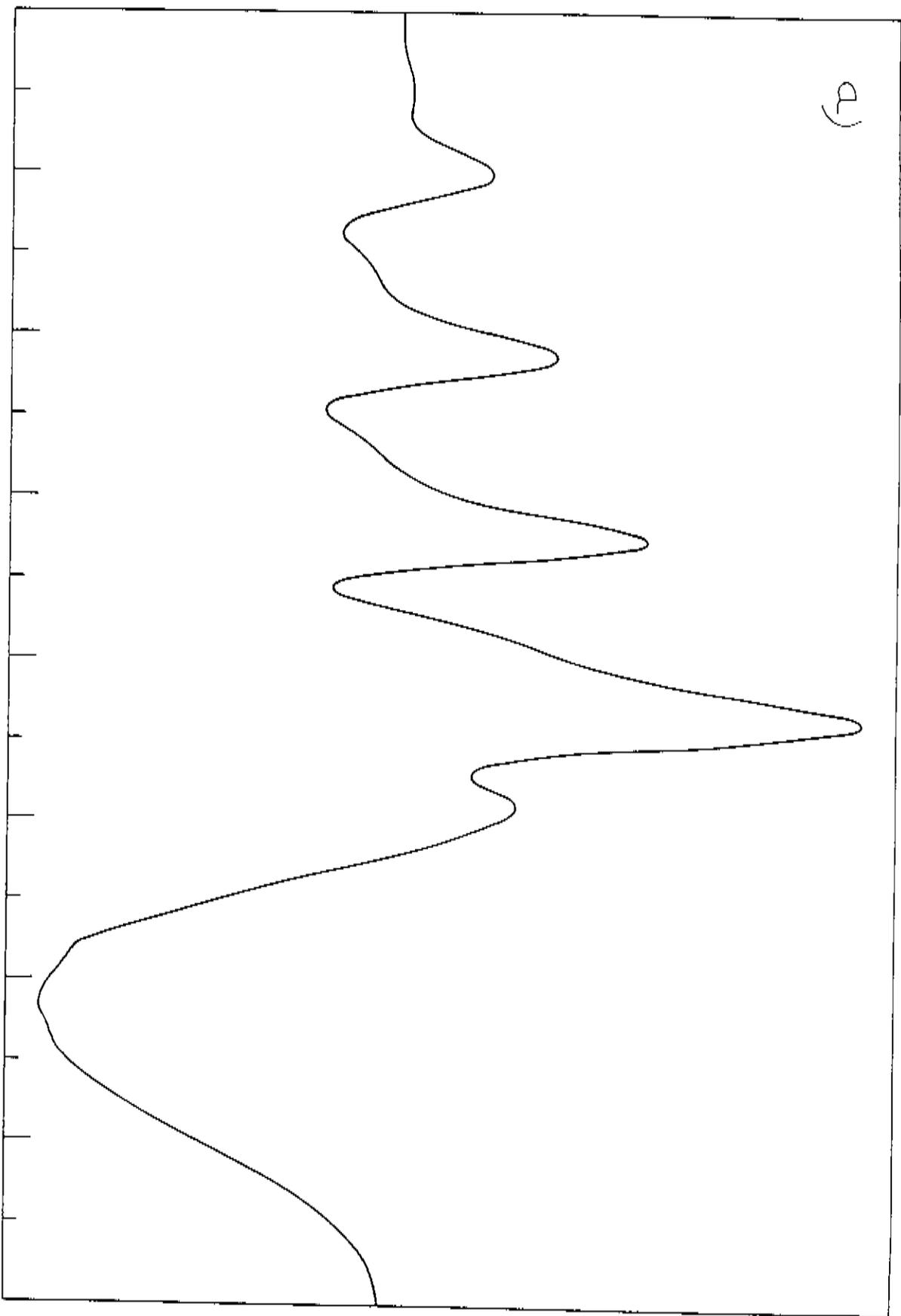
a) Campo magnético H_0 , paralelo ao eixo principal do tensor hiperfino.

b) Campo magnético H_0 , perpendicular ao eixo principal do tensor hiperfino.

DERIVADA DA ABSORÇÃO

a)

2600 2700 2800 2900 3000 3100 3200 3400 3500
CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)



DERIVADA DA ABSORÇÃO

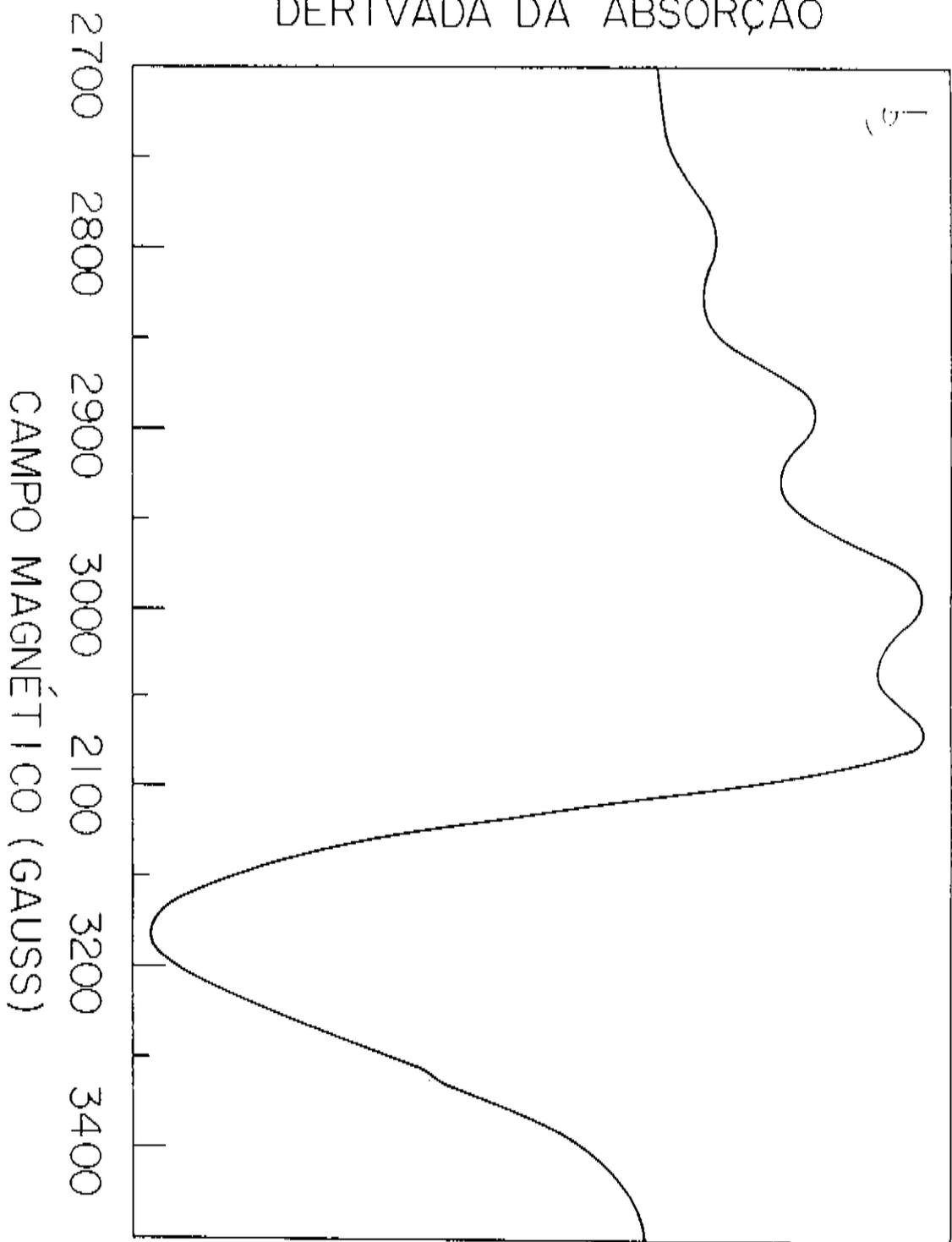


Fig. IV.2.5

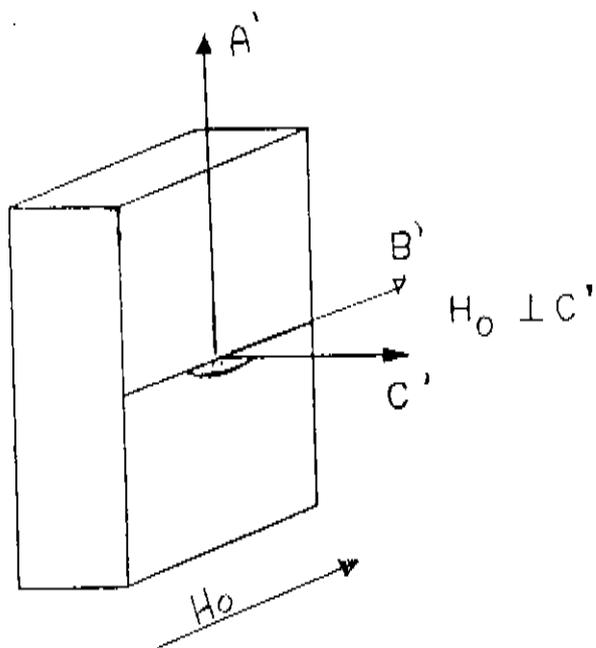
Representação esquemática do grafite, com três eixos fixos definidos A', B' e C'.

a) $H_0 \perp C'$

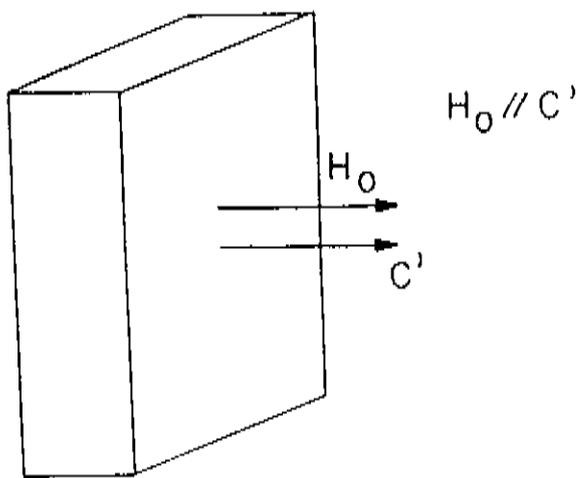
b) $H_0 // C'$

onde o $C' //$ eixo-c do grafite.

a)



b)



$C' \parallel c$

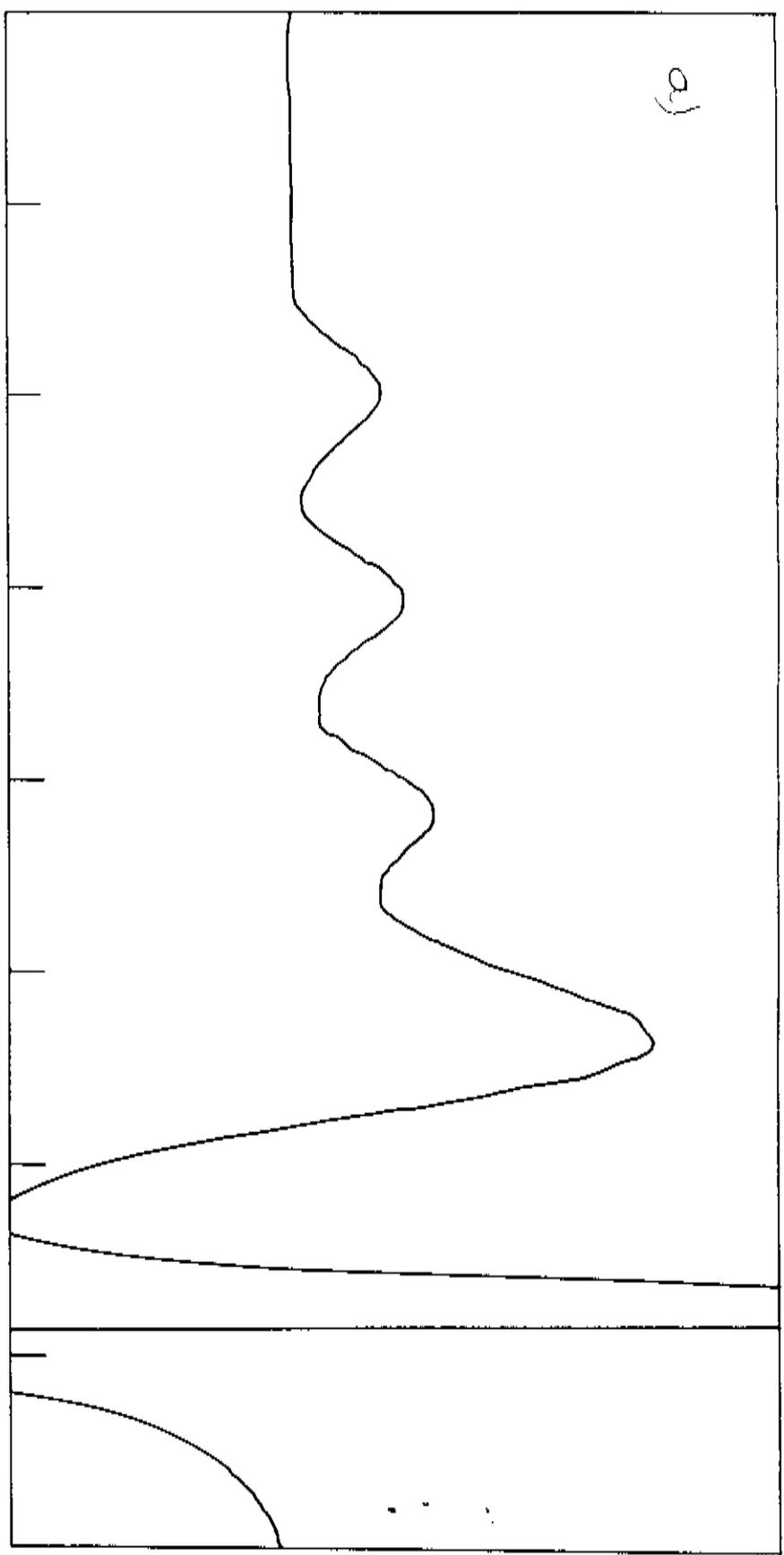
Fig. IV.2.6

Espéctros de RPE para o Cu^{2+} em AlCl_3 -GIC, à temperatura de 4.15K.

- a) Campo magnético H_0 perpendicular ao eixo-c do grafite.
- b) Campo magnético H_0 , orientado na direção de splitting máximo do espéctro hiperfino ($\theta \approx 45^\circ$).
- c) Campo magnético H_0 , paralelo ao eixo-c do grafite.

DERIVADA DA ABSORÇÃO

2600 2700 2800 2900 3000 3100 3200 3300 3400
CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

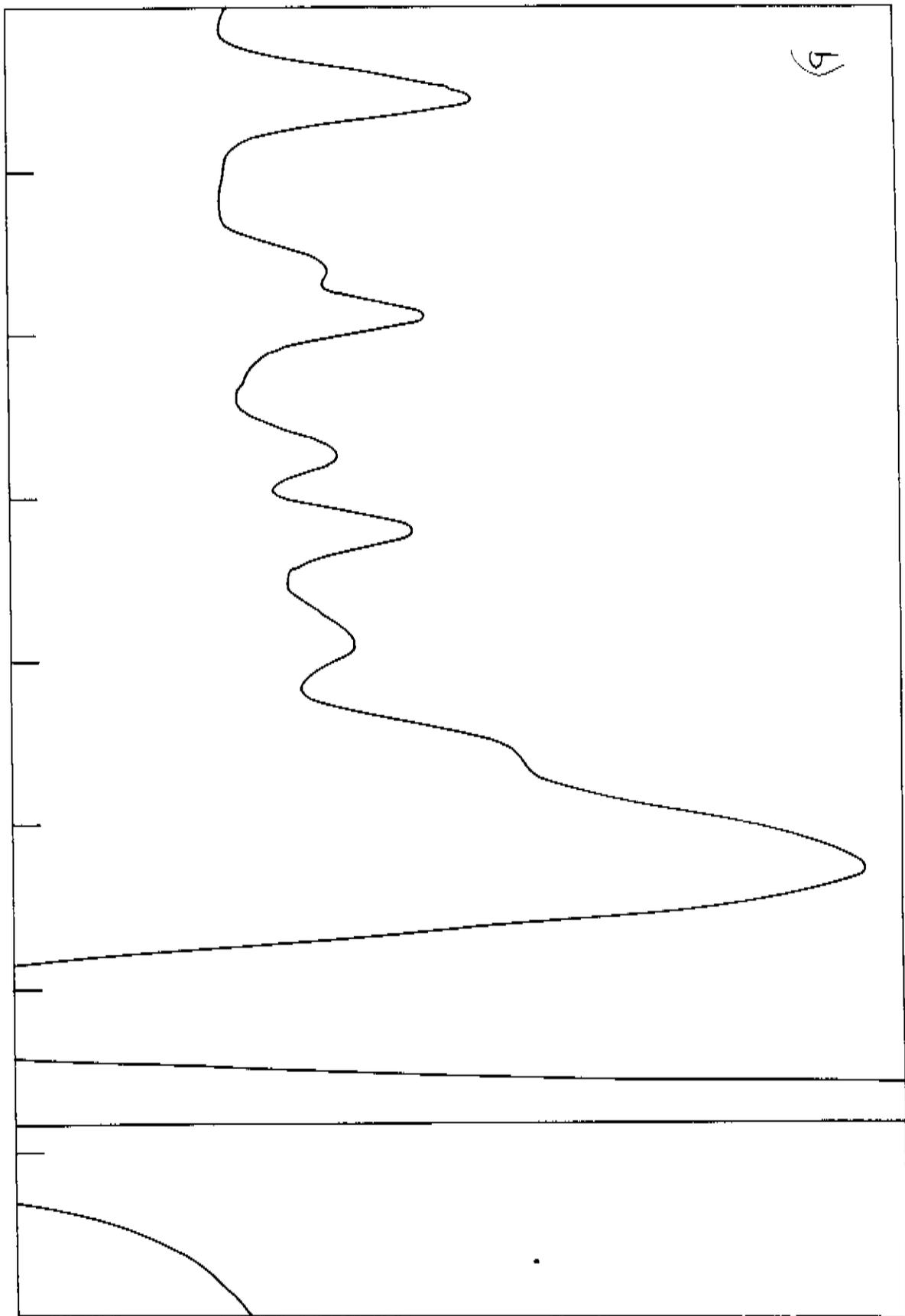


DERIVADA DA ABSORÇÃO

6)

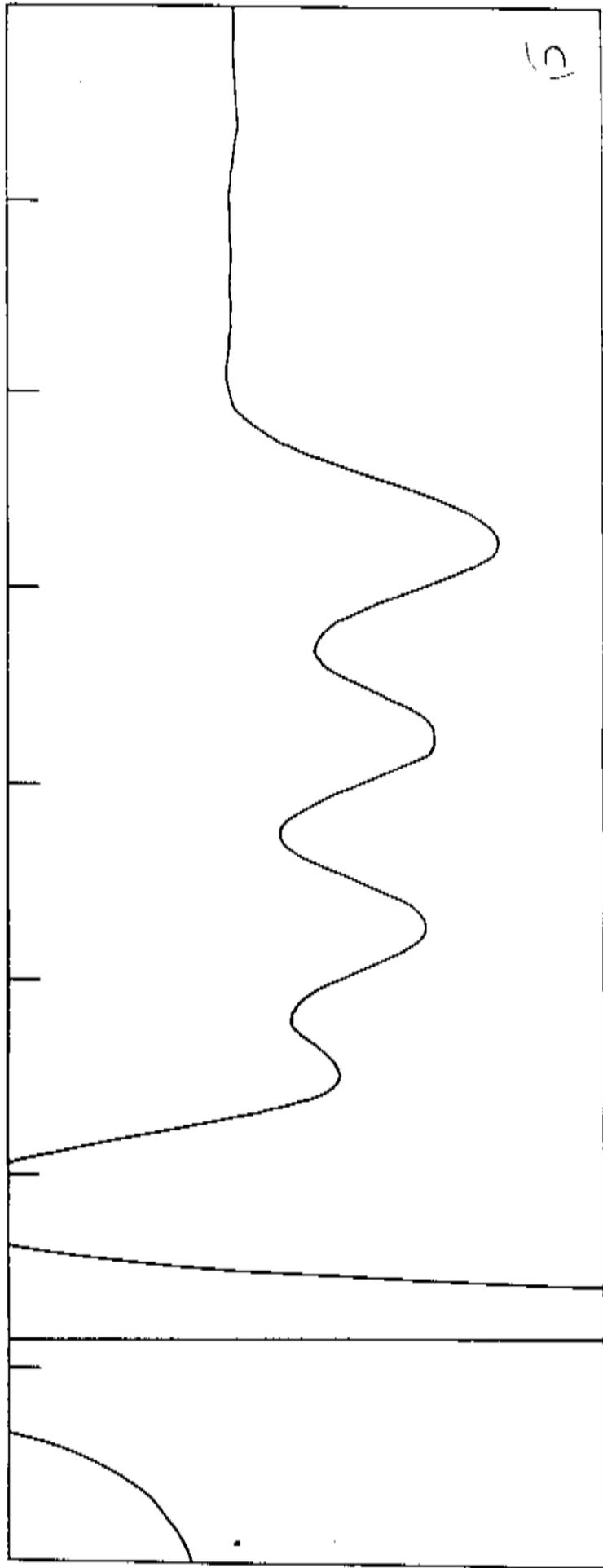
2600 2700 2800 2900 3000 3100 3200 3300 3400

CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)



DERIVADA DA ABSORÇÃO

51

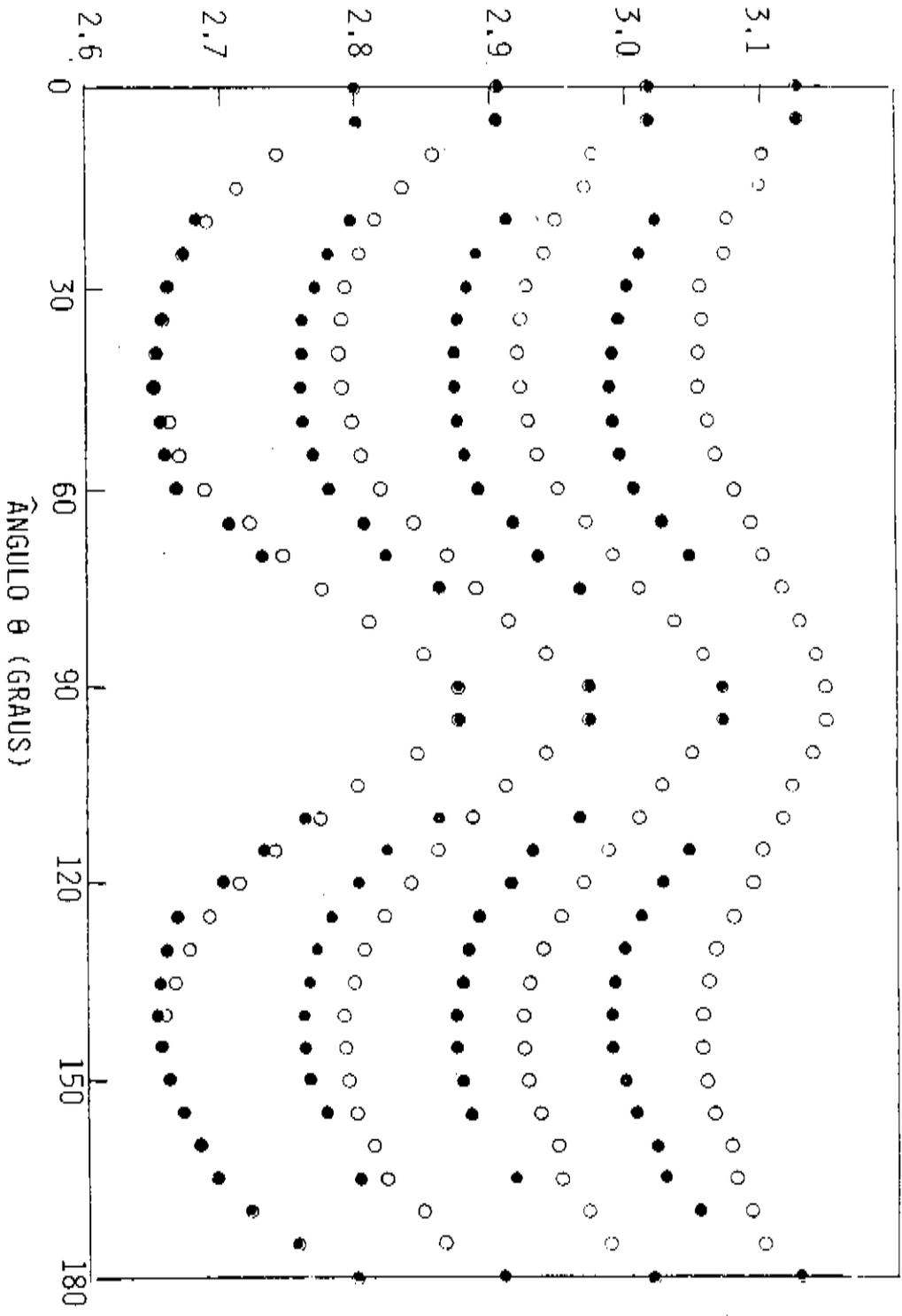


CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

Fig. IV.2.7

Variação angular, à temperatura de 4.15K, dos espectros de RPE, do íon Cu^{2+} em $\text{AlCl}_3\text{-GIC}$, plano $\text{B}'\text{C}'$. As bolas cheias representam o sítio 1 e as bolas vazias representam o sítio 2, com maior desdobramento hiperfino.

CAMPO MAGNÉTICO ($\times 10^3$ GAUSS)



De forma similar ao caso anterior, a orientação das amostras foi determinada pelos dados cristalográficos do $AlCl_3$ e pela morfologia de crescimento dos cristais: planar, quase hexagonal, com o eixo C perpendicular aos planos de clivagem.

Pela análise feita anteriormente, para o Cu^{2+} , a relação dos eixos cristalográficos (a_0 , b_0 , c_0) com um conjunto de eixos externos ABC, definidos na fig.IV.2.1, fica então determinada. O eixo C do cristal coincide com um eixo trigonal $[111]$ do octaedro destorcido, formado pelos íons de cloro, com o íon Mn^{2+} substituindo o Al^{3+} no centro do octaedro.

Os espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica, do íon Mn^{2+} , no cristal de $AlCl_3$, representam as transições correspondentes aos multipletos $S = 5/2$, $I = 5/2$ e é formado por 30 linhas bem resolvidas, como pode ser visto na fig. IV.2.8 para as orientações de $H_0 // C$ e $H_0 \perp C$, à temperatura ambiente.

A dependência angular do campo de ressonância, para as linhas do íon Mn^{2+} , foi determinada pela rotação do campo magnético H_0 , dos três planos mutuamente perpendiculares, AB, BC, AC, já definidos anteriormente. No plano BC foram medidas as posições das linhas de ressonância, de 0 a 180° , em intervalos de 2.5° , e no plano AB as medidas foram de 0 a 90° com intervalos de 10° . A anisotropia observada pode ser vista na fig. IV.2.9 e indica que o íon ocupa o sítio de simetria axial, com o eixo de simetria orientado ao longo do eixo C do cristal.

Quando o campo magnético está alinhado paralela e perpendicularmente ao eixo de simetria, são obtidas as trinta

linhas bem resolvidas características do espectro, formada por um conjunto de cinco linhas de estrutura fina, cada uma desdobrada em seis linhas de estrutura hiperfina, correspondentes às transições permitidas $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = 0$. Outras linhas satélite são também observadas, principalmente nas transições M ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) que naturalmente são aquelas menos sensíveis às distorções do campo cristalino. Para uma posição arbitrária do campo H_0 , o espectro de ressonância consiste das transições permitidas mais outras tantas linhas intermediando àquelas do conjunto principal. Lifschitz (35), também observou estas linhas, nos experimentos de RPE para Mn^{2+} em $CdPS_3$ e as atribuiu as transições proibidas $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m \neq 0$.

Os experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica do Mn^{2+} , foram analisados pela diagonalização da matriz do Hamiltoniano de spin (III.3.1), para simetria axial, onde o melhor ajuste dos dados experimentais com os valores teóricos, foram obtidos através de um programa de mínimo quadrados e fornece:

$$g_{//} = 2.0047 \pm 0.0001$$

$$g_{\perp} = 2.0121 \pm 0.0001$$

$$A_{//} / g\mu_B = 87.8 \pm 0.2 \text{ G}$$

$$A_{\perp} / g\mu_B = 86.0 \pm 0.2 \text{ G}$$

$$D / g\mu_B = 217.9 \pm 0.2 \text{ G}$$

$$a / g\mu_B = 2.1 \times 10^{-3} \text{ G}$$

onde o parâmetro de segunda ordem de campo cristalino D , corresponde a uma distorção trigonal ao longo do eixo C.

A dependência com a temperatura do splitting de campo cristalino foi observada, para o campo magnético externo, H_0 ,

orientado ao longo do eixo C. Os experimentos foram realizados fazendo variar a temperatura de 100 a 295° e medindo a posição dos campos de ressonância, correspondentes as transições $M(\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2)$. A fig. IV.2.10, mostra a variação de D com a temperatura.

O sinal do parâmetro D, ($D > 0$), foi determinado a partir das intensidades relativas das linhas de estrutura fina, dos espectros do Mn^{2+} no cristal de $AlCl_3$, à temperatura do He líquido. Nesta temperatura não foi observado variação do parâmetro hiperfino.

RPE - Mn^{2+} no $AlCl_3$ - GIC

As amostras de grafite intercalado com impureza de Mn^{2+} em $AlCl_3$, foram caracterizadas como estágio 1, 2 e 3. As de estágio 1, são reconhecidas por sua cor azul e as demais por difração de Raio-X.

A orientação das amostras na cavidade de ressonância foi determinada pela posição do eixo c do grafite, e um conjunto de eixos fixos A', B', C' conforme definido na fig. IV. 2.5.

Os espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica do íon Mn^{2+} , no $AlCl_3$ - GICs, à temperatura ambiente, foram obtidos pela rotação do campo magnético externo, H_0 , no plano BC do grafite. A fig. IV.2.11-a mostra os espectros relativos às posições $H_0 // C$ e $H_0 \perp C$, para a amostra estágio 2, onde cada uma das cinco linhas de estrutura fina é desdobrada em seis linhas de estrutura hiperfina, com intensidades relativas de 5:8:9:8:5. A linha central alongada corresponde a linha dos elétrons de condução, que por ser mais intensa aparece seccionada na figura. A posição das linhas de ressonância foram tomadas em intervalos de 5° e 2.5°, para o campo

magnético variando de 0 a 180° . A variação angular para as trinta linhas do Mn^{2+} , indica que estes íons ocupam um sítio de simetria axial, com o eixo de simetria orientado ao longo do eixo c do grafite. A fig. IV.2.11b mostra a variação angular para o estágio 2 de Mn^{2+} em $AlCl_3 - GIC$, correspondente as transições $|M, 5/2\rangle \leftrightarrow |M-1, 5/2\rangle, |M, 3/2\rangle \leftrightarrow |M-1, 3/2\rangle, |M, 1/2\rangle \leftrightarrow |M-1, 1/2\rangle$

Os experimentos de RPE à temperatura ambiente, para o estágio 3 foram realizados de forma similar.

Para o estágio 1, uma rápida variação angular no plano $B'C'$, demonstrou as mesmas características de simetria dos demais estágios (2 e 3). Consequentemente os experimentos foram realizados nas direções paralelas e perpendicular ao eixo c, da amostra. A fig. IV.2.12 mostra os espectros para Mn^{2+} em $GIC - AlCl_3$, para os estágios 1, 2 e 3, com o campo H_0 orientado ao longo do eixo c do grafite.

O melhor ajuste dos valores teóricos dado pelo Hamiltoniano de spins (III.3.1), com os dados experimentais fornece:

Estágio I	Estágio II	Estágio III
$g_{//} = 1.9988 \pm 0.0001$	$g_{//} = 1.9968 \pm 0.0001$	$g_{//} = 1.9976 \pm 0.0001$
$g_{\perp} = 1.9995 \pm 0.0001$	$g_{//} = 1.9996 \pm 0.0001$	$g_{\perp} = 1.9989 \pm 0.0001$
$A_{//}/g\mu_B = 86.1 \pm 0.2 G$	$A_{//}/g\mu_B = 86.0 \pm 0.2 G$	$A_{//}/g\mu_B = 86.0 \pm 0.2 G$
$A_{\perp}/g\mu_B = 86.0 \pm 0.2 G$	$A_{\perp}/g\mu_B = 81.0 \pm 0.2 G$	$A_{\perp}/g\mu_B = 84.0 \pm 0.2 G$
$D/g\mu_B = 156.5 \pm 4.0 G$	$D/g\mu_B = 155.1 \pm 0.2 G$	$D/g\mu_B = 152.0 \pm 2.0 G$
	$a/g\mu_B = -5.2 \pm 0.4 \times 10^{-3} G$	

As medidas para a dependência com a temperatura, foram obtidas posicionando o campo H_0 ao longo da direção de máximo splitting de campo cristalino, (eixo c). Nestes experimentos foram medidos as posições das linhas correspondente as transições $M(-3/2 \leftrightarrow -1/2)$, $M(-1/2 \leftrightarrow 1/2)$, $M(1/2 \leftrightarrow 3/2)$ e as respectivas larguras de linha. As linhas mais externas $M(-5/2 \leftrightarrow -3/2)$ e $M(3/2 \leftrightarrow 5/2)$, são mais sensíveis aos efeitos da temperatura e desaparecem alargando-se rapidamente. Alguns resultados obtidos destes experimentos são mostrados na fig. IV.2.13 a IV.2.16.

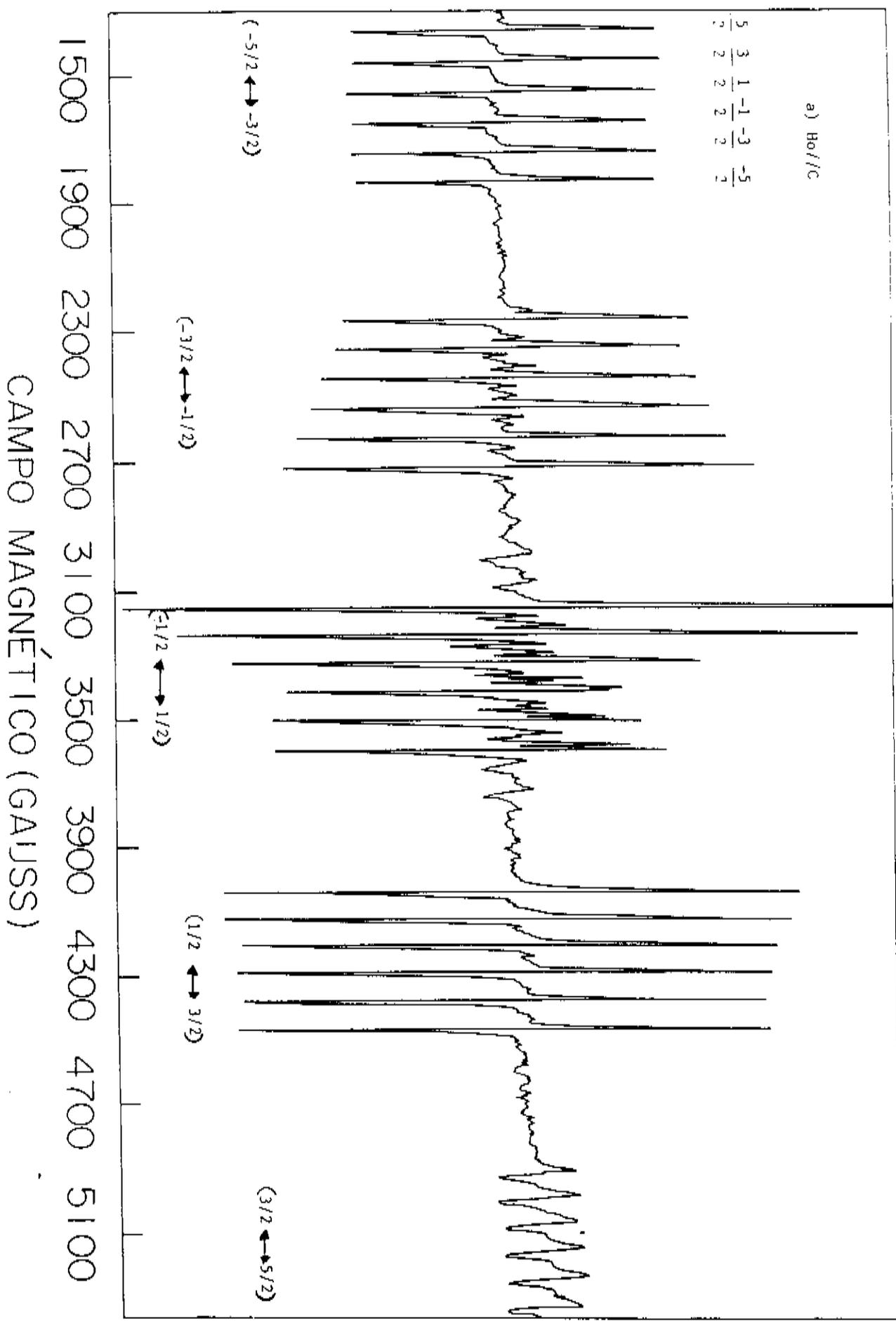
Da mesma forma que no cristal, o sinal do parâmetro D foi determinado a partir das intensidades relativas das linhas de estrutura fina para o Mn^{2+} em $AlCl_3$ -GIC, à temperatura do He líquido. Nesta temperatura não foi observado qualquer alteração do parâmetro hiperfino, mas o parâmetro D, diminuiu em torno de 2%.

Fig. IV.2.8

Espéctros de RPE, à temperatura ambiente, do Mn^{2+} no cristal de $AlCl_3$.

- a) Campo magnético H_0 paralelo ao eixo-C do Cristal.
- b) Campo magnético H_0 perpendicular ao eixo C.

DERIVADA DA ABSORÇÃO



DERIVADA DA ABSORÇÃO

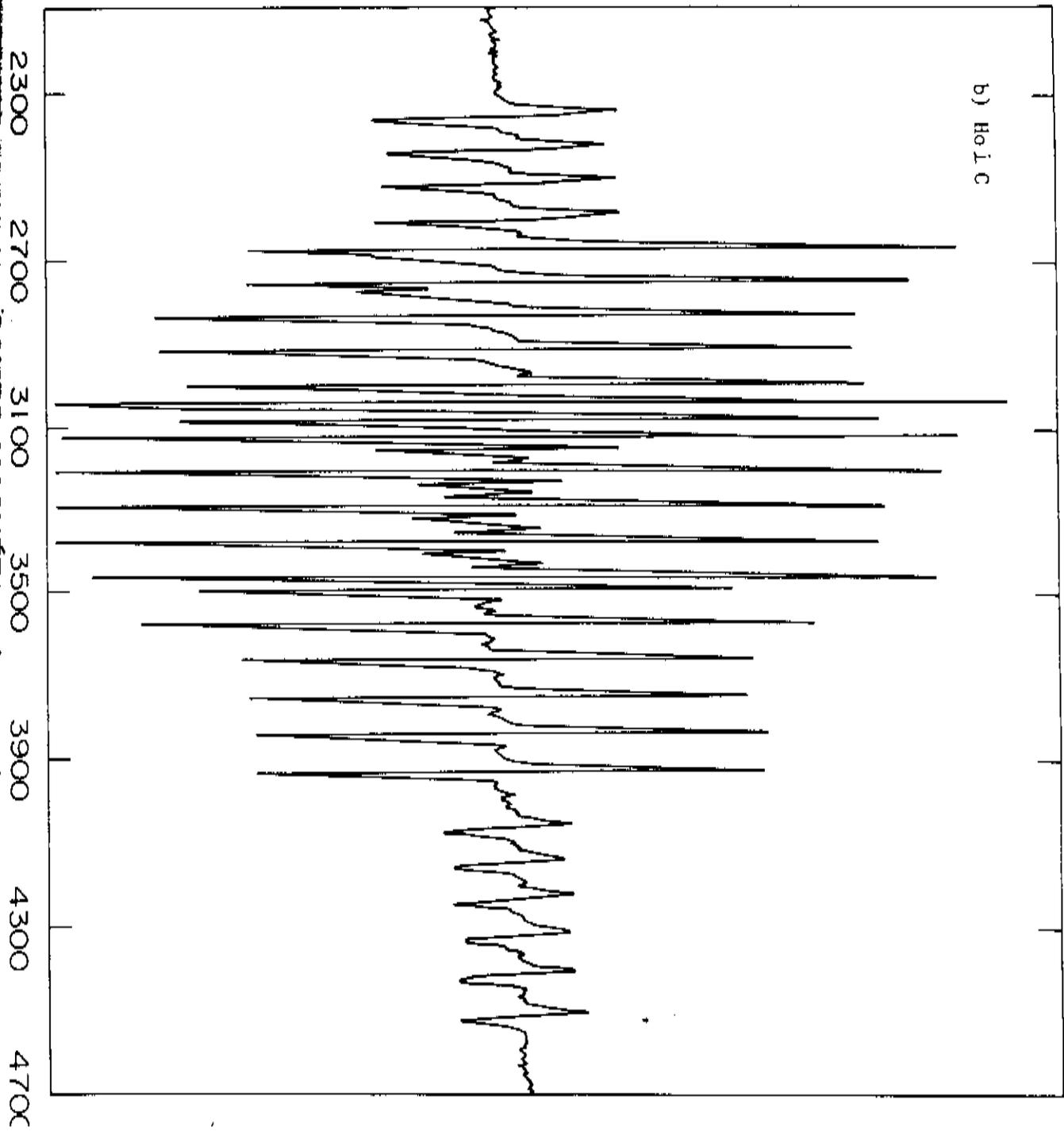


Fig. IV.2.9

Mn^{2+} em cristal de $AlCl_3$.

a) Variação angular no plano BC, à temperatura ambiente, para as transdições:

$$a) |M, 5/2 \rangle \longleftrightarrow |M -1, 5/2 \rangle$$

$$b) |M, 3/2 \rangle \longleftrightarrow |M -1, 3/2 \rangle$$

$$c) |M, -1/2 \rangle \longleftrightarrow |M -1, -1/2 \rangle$$

$$\theta = 0^\circ, H_0 // C$$

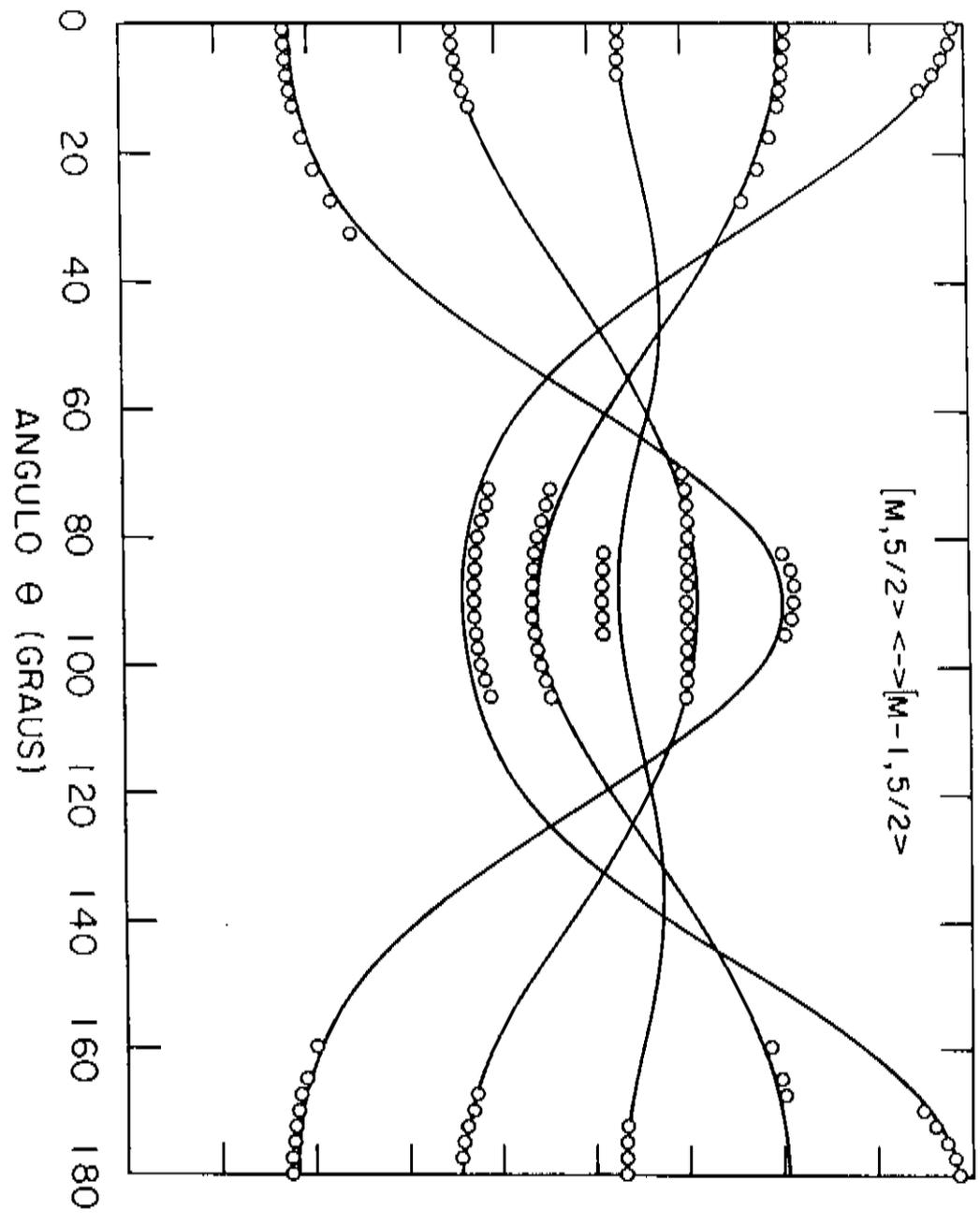
$$\theta = 90^\circ, H_0 \perp C$$

a)

CAMPO MAGNÉTICO ($\times 10^3$ GAUSS)

5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5

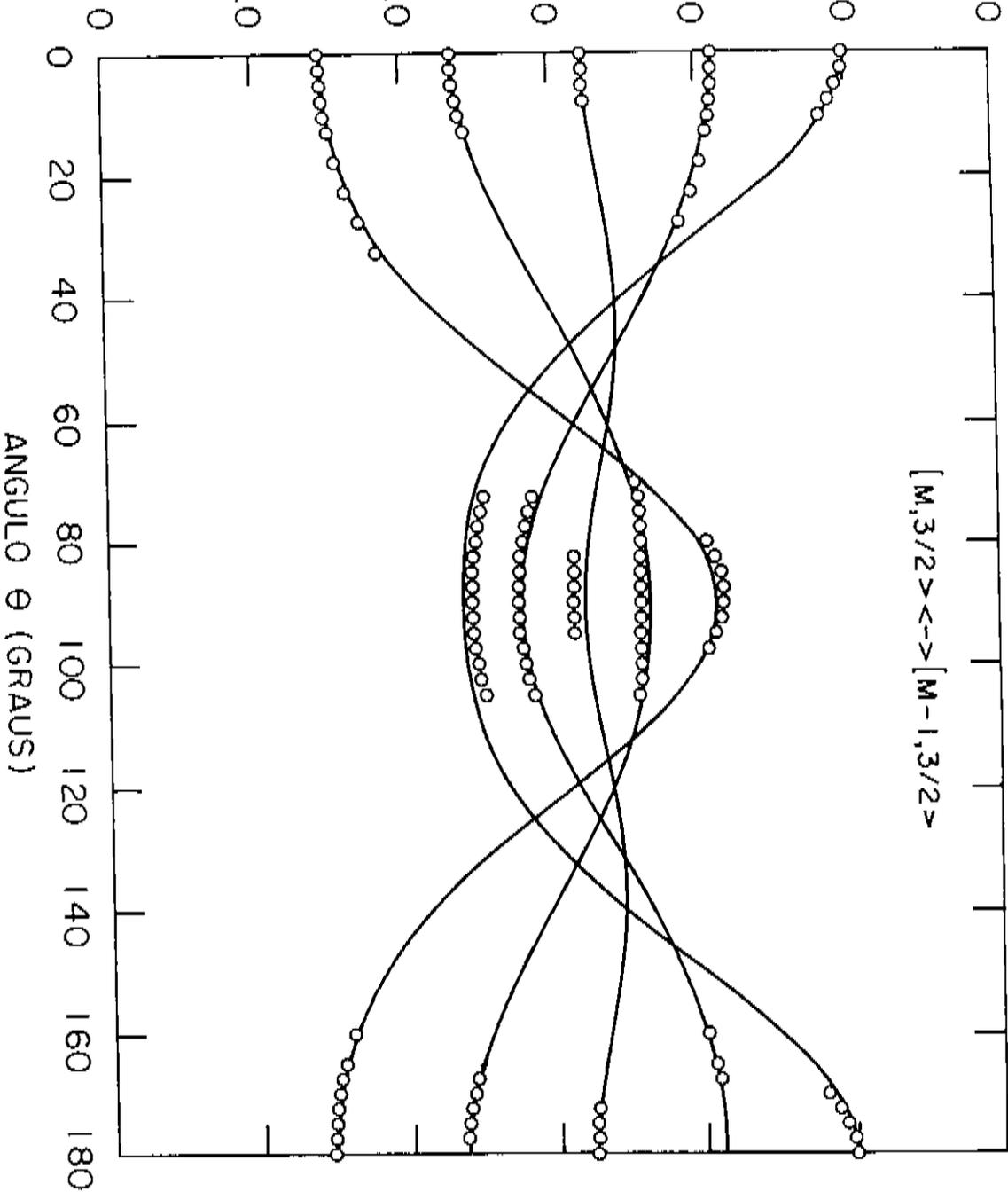
$[M, 5/2] \leftrightarrow [M-1, 5/2]$



b) 6.0

CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS) $\times 10^3$

$[M, 3/2] \leftrightarrow [M-1, 3/2]$



c) 6.0

CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS) $\times 10^3$

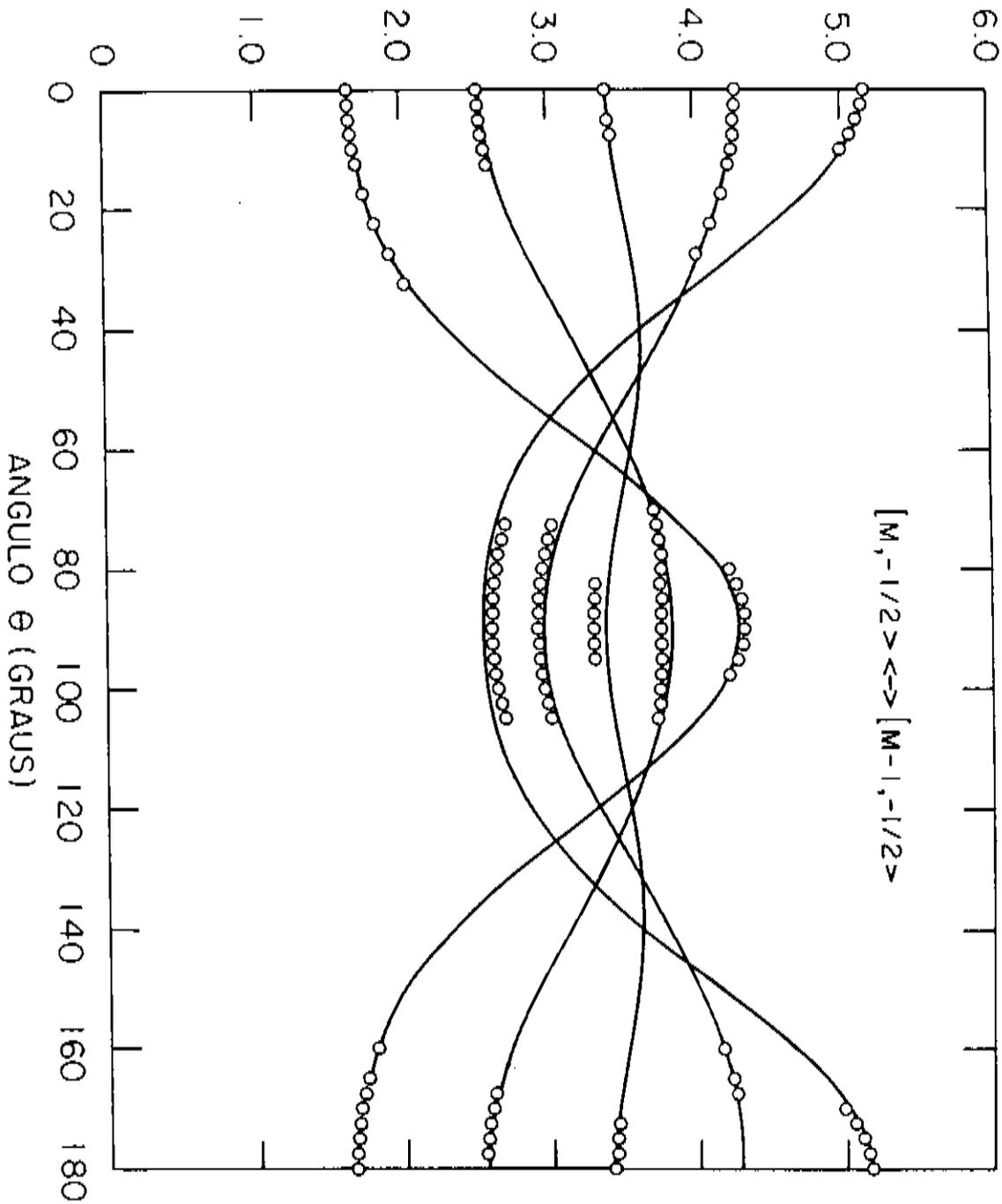


Fig. IV.2.10

Variação com a temperatura, do parâmetro D d campo cristalino, para o Mn^{2+} no cristal de $AlCl_3$.

Variação de D com a temperatura

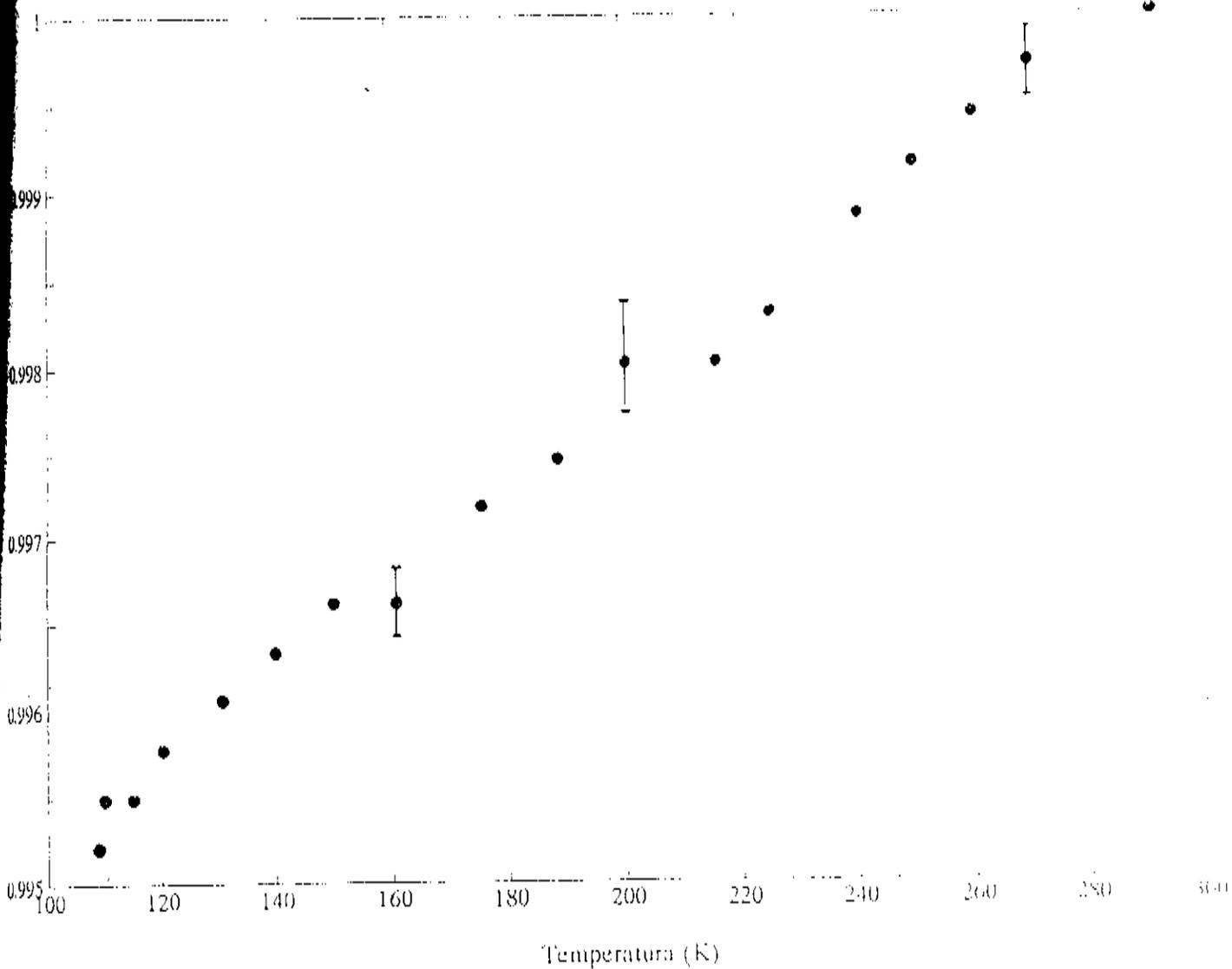
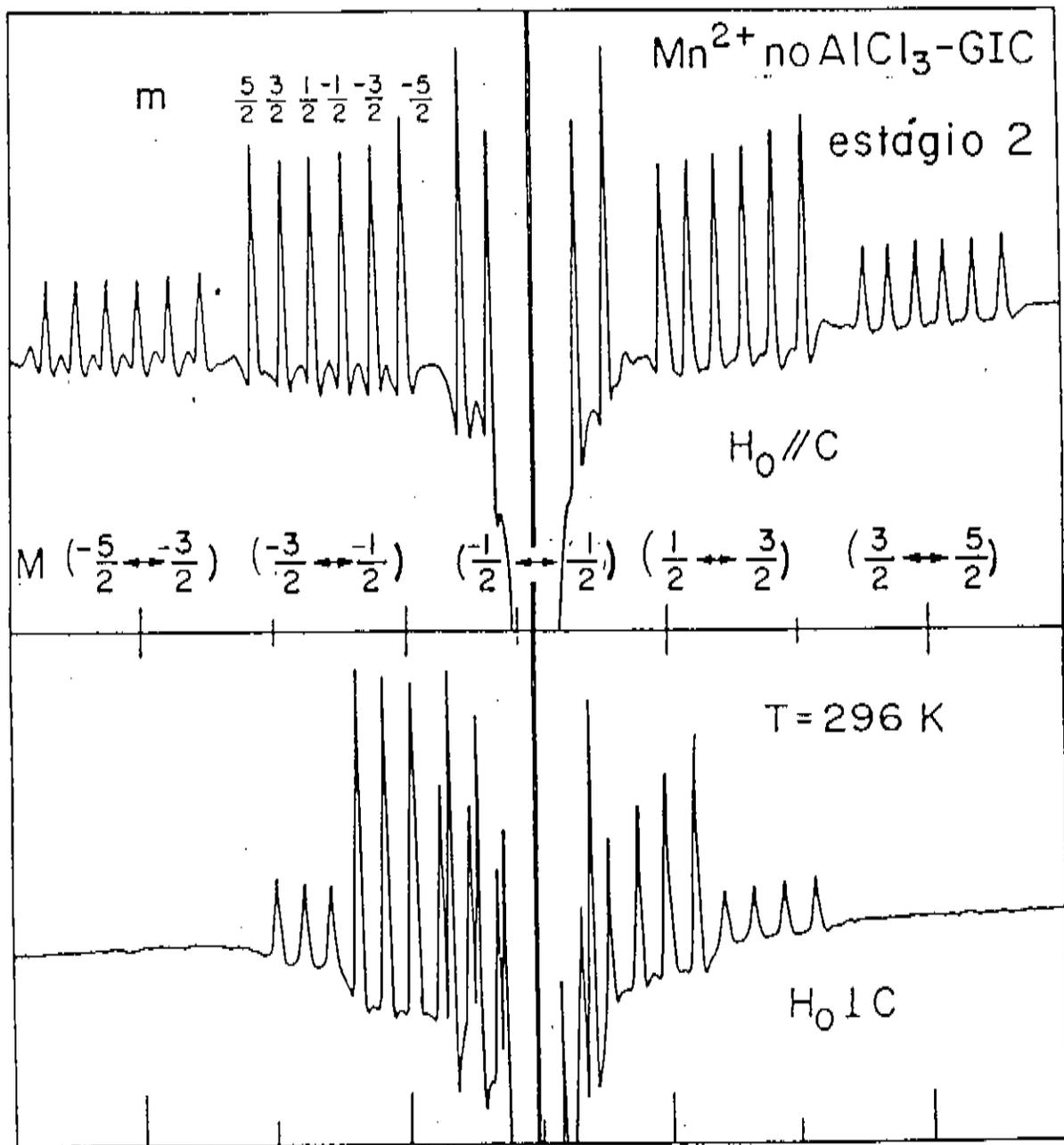


Fig. IV.11.a

Espéctros de RPE, à temperatura ambiente, do Mn^{2+} no $AlCl_3$ -GIC, estágio 2, para o campo magnético externo orientado nas direções paralela e perpendicular a ao eixo-c do grafite (freq. mod. 1KHz).

DERIVADA DA ABSORÇÃO



2200

3000

3800

4600

CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

Fig. IV.2.11.b

Variação angular, à temperatura ambiente, para o Mn^{2+} em $AlCl_3$ -GIC, correspondente às transições.

$$|M, 5/2 \rangle \longleftrightarrow |M -1, 5/2 \rangle$$

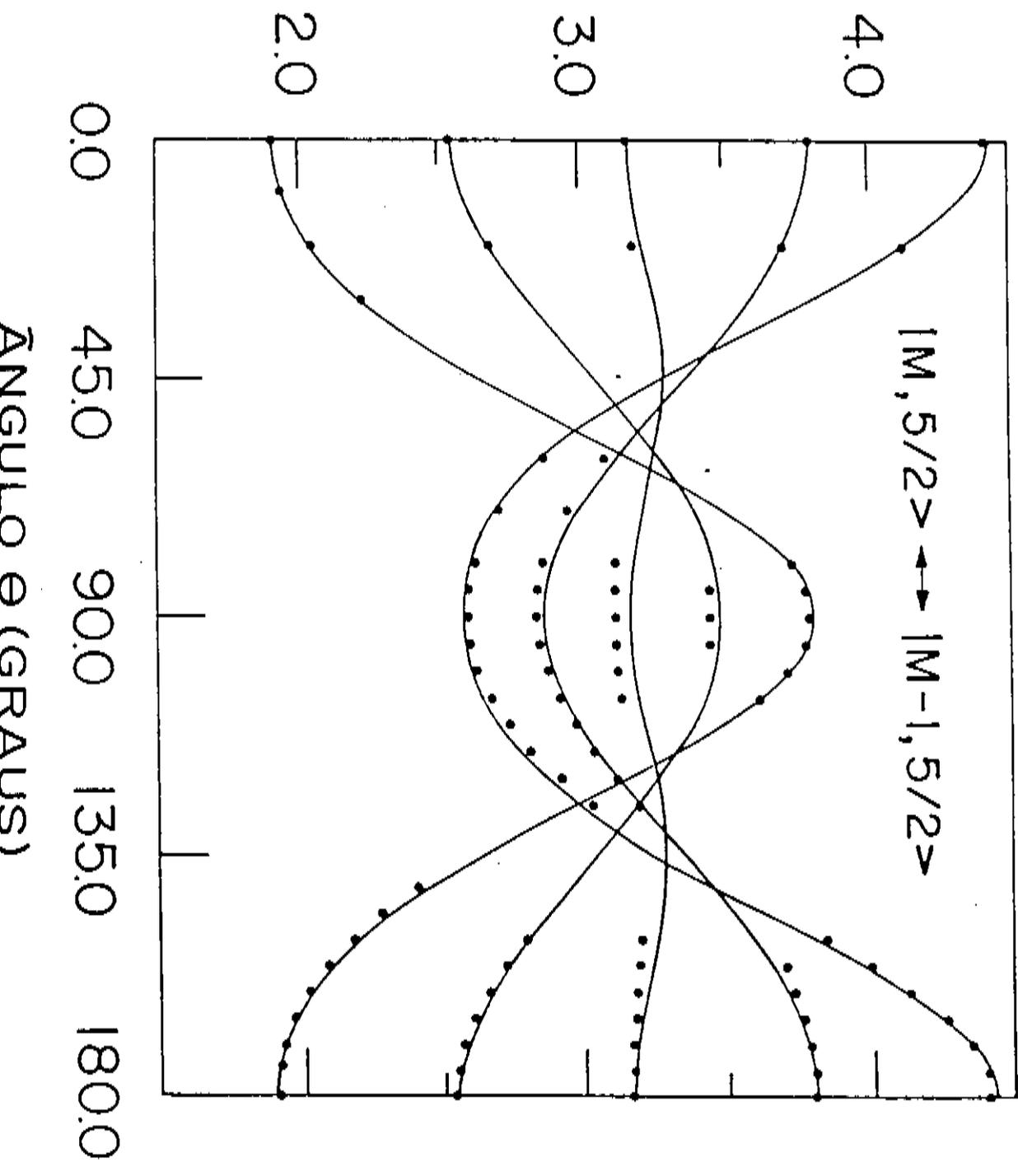
$$|M, 3/2 \rangle \longleftrightarrow |M -1, 3/2 \rangle$$

$$|M, 1/2 \rangle \longleftrightarrow |M -1, 1/2 \rangle$$

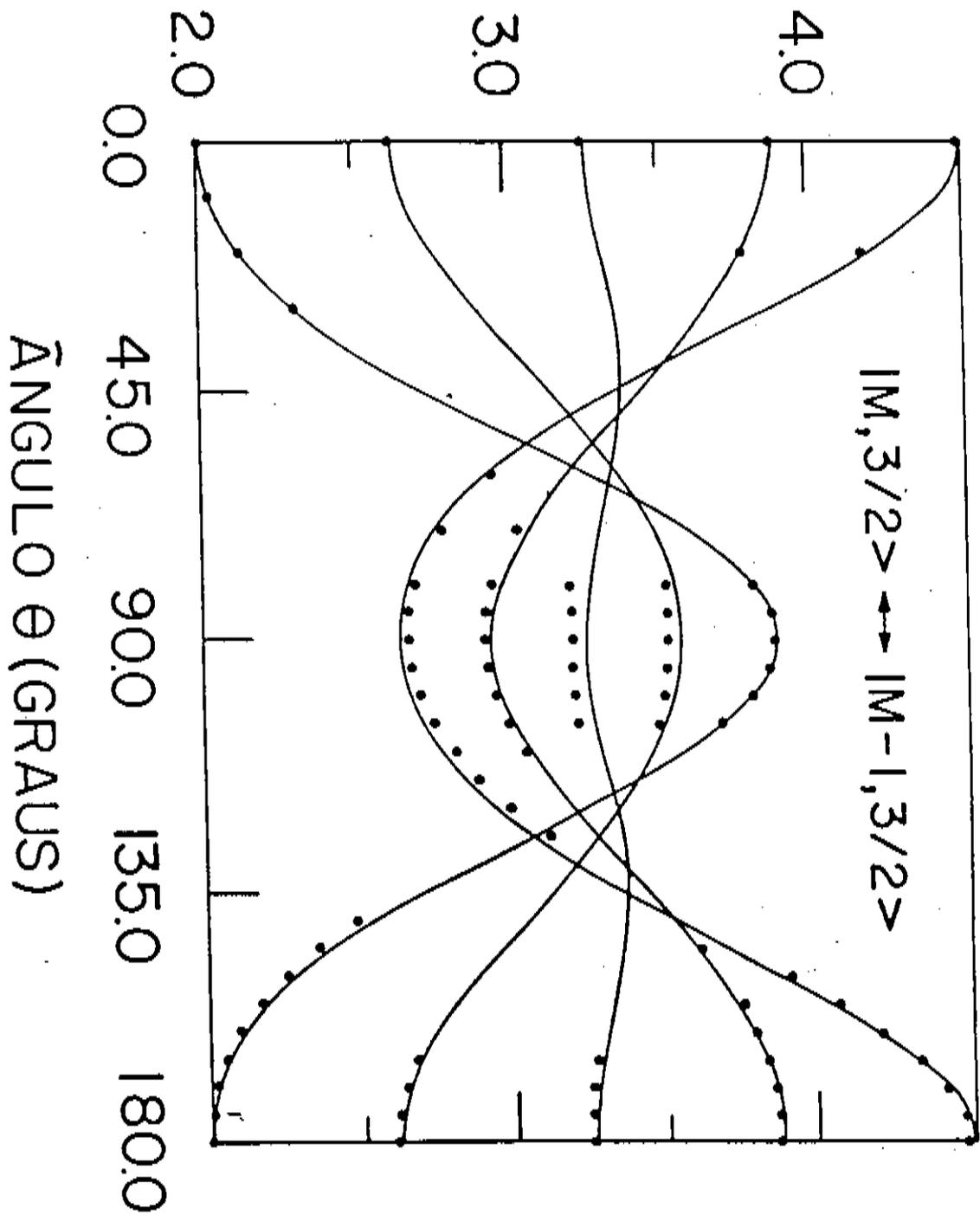
$\theta = 0$, $H_0 // c$ (eixo-c do grafite)

$\theta = 90$, $H_0 \perp c$ (eixo-c do grafite)

CAMPO MAGNÉTICO (10^3 GAUSS)

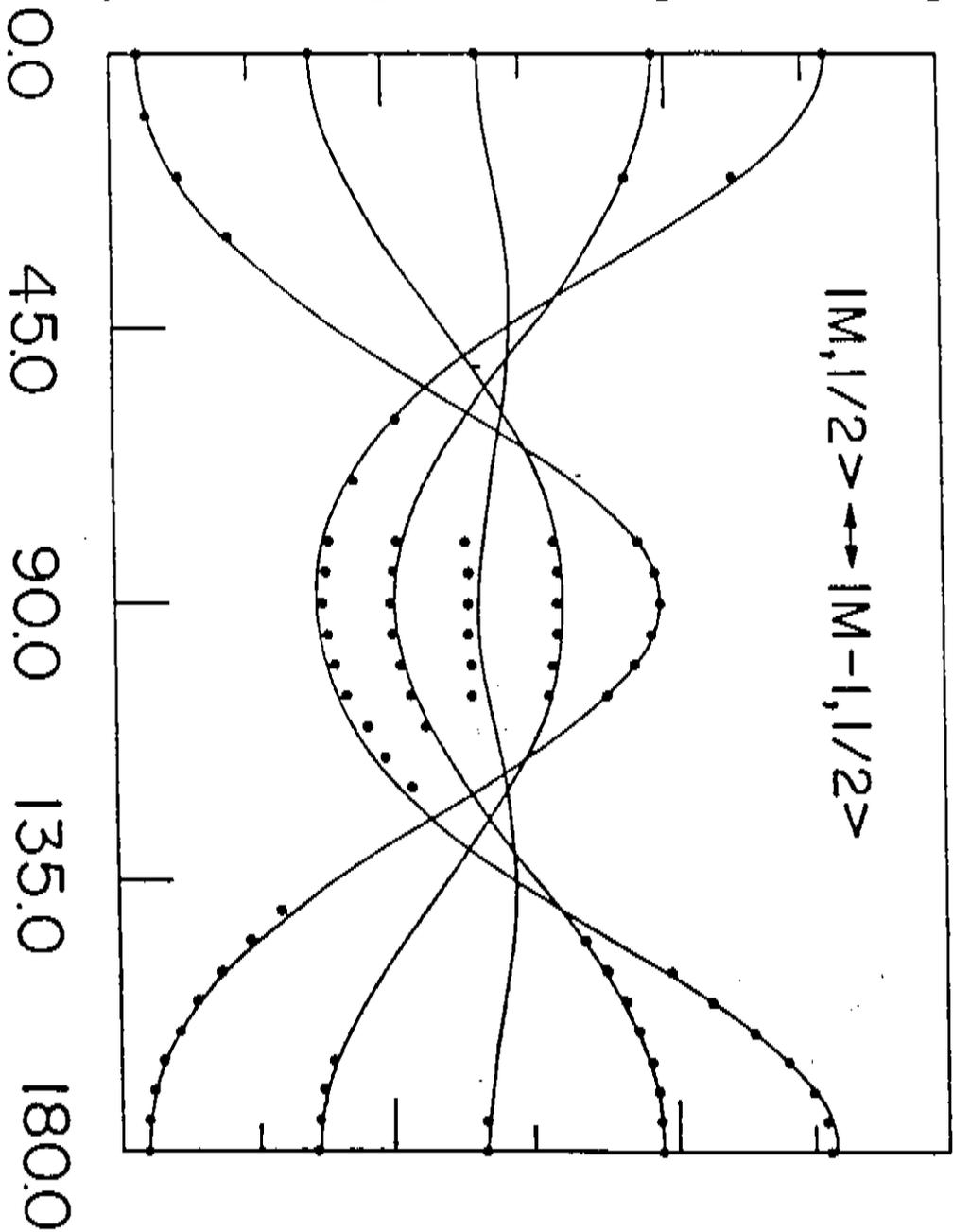


CAMPO MAGNÉTICO (10^3 GAUSS)



CAMPO MAGNÉTICO (10^3 GAUSS)

2.0 3.0 4.0 5.0



$|M, 1/2\rangle \leftrightarrow |M-1, 1/2\rangle$

ÁNGULO θ (GRAUS)

Fig. IV.2.12

Espéctros de RPE do Mn^{2+} em $AlCl_3$ -GIC, à temperatura ambiente, para o campo H_0 orientado ao longo do eixo-c do grafite.

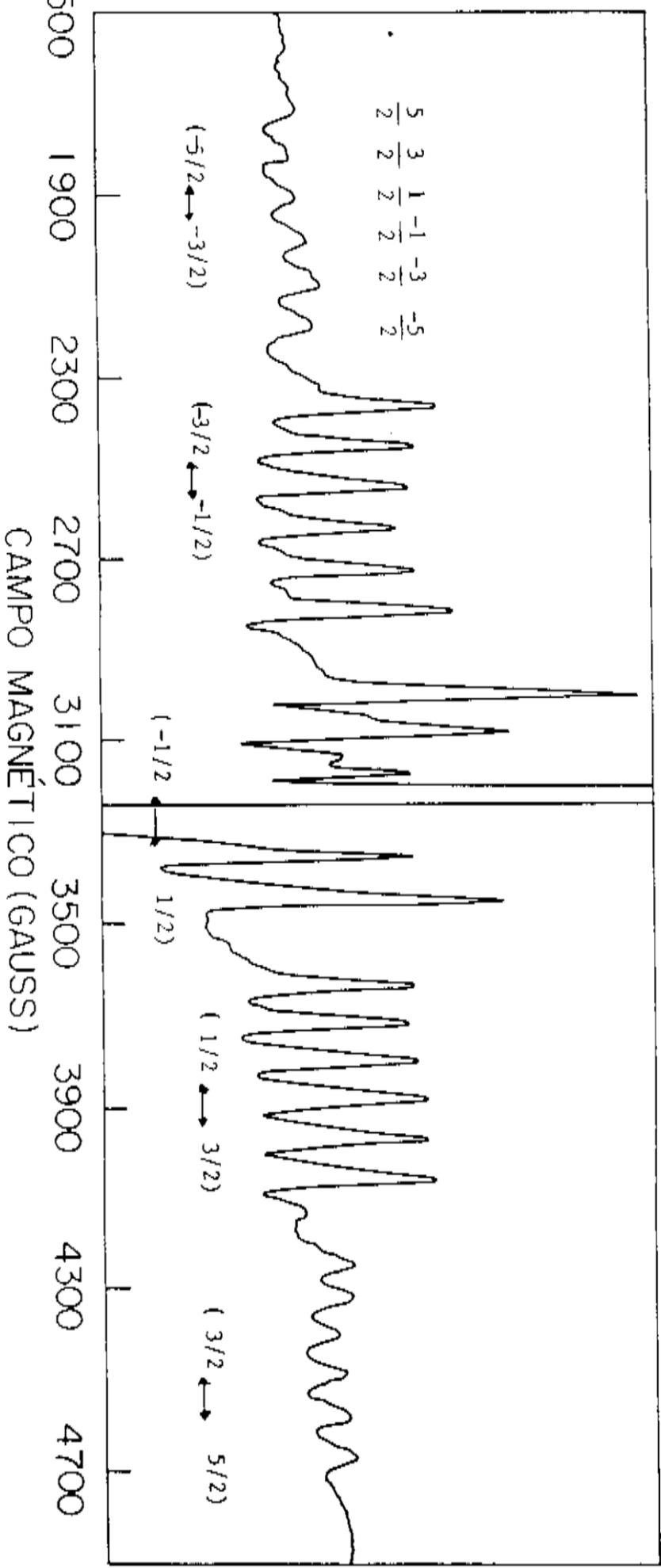
a) estágio 1

b) estágio 2

c) estágio 3

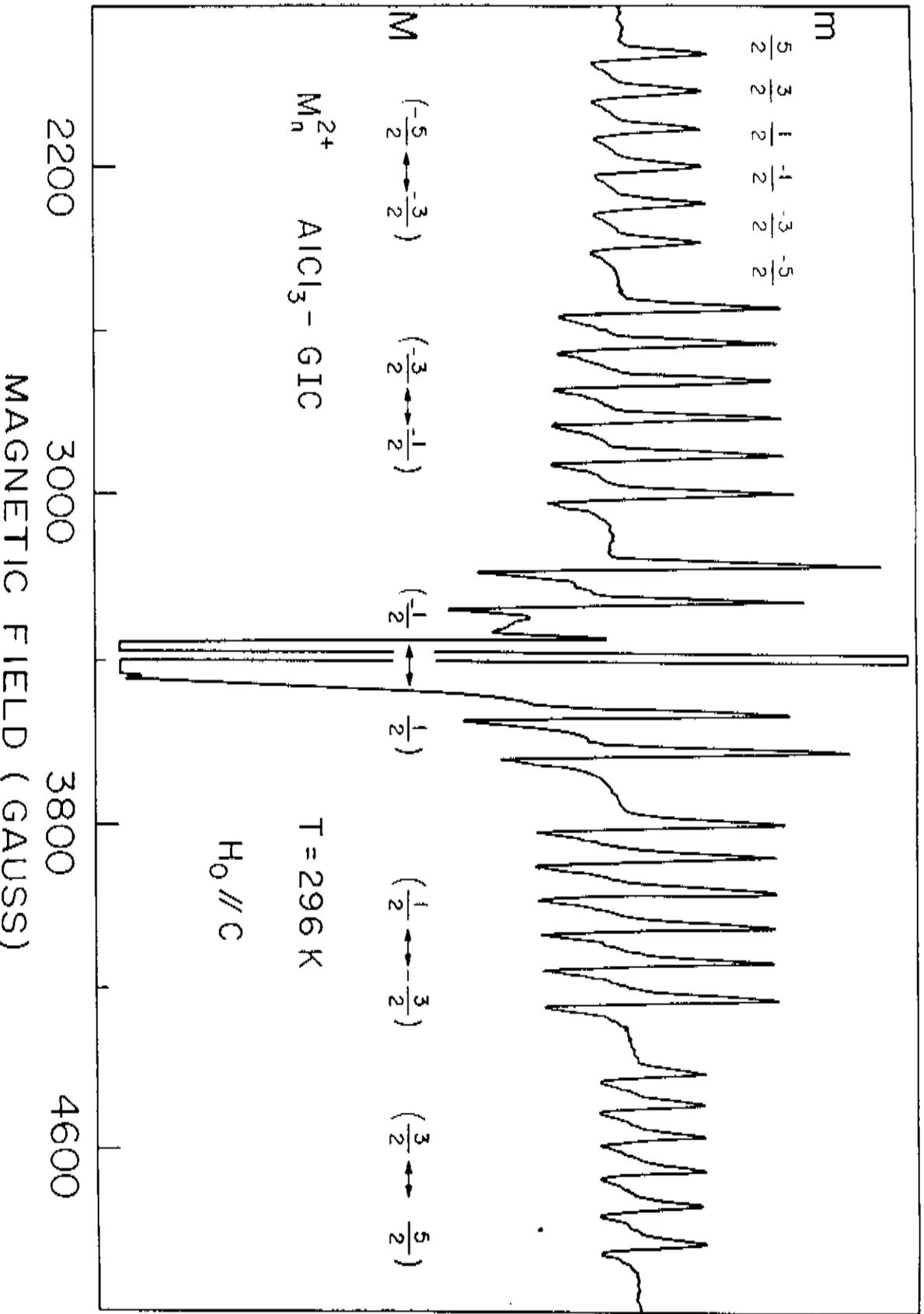
d)

DERIVADA DA ABSORÇÃO



b)

ABSORPTION DERIVATIVE



DERIVADA DA ABSORÇÃO

6

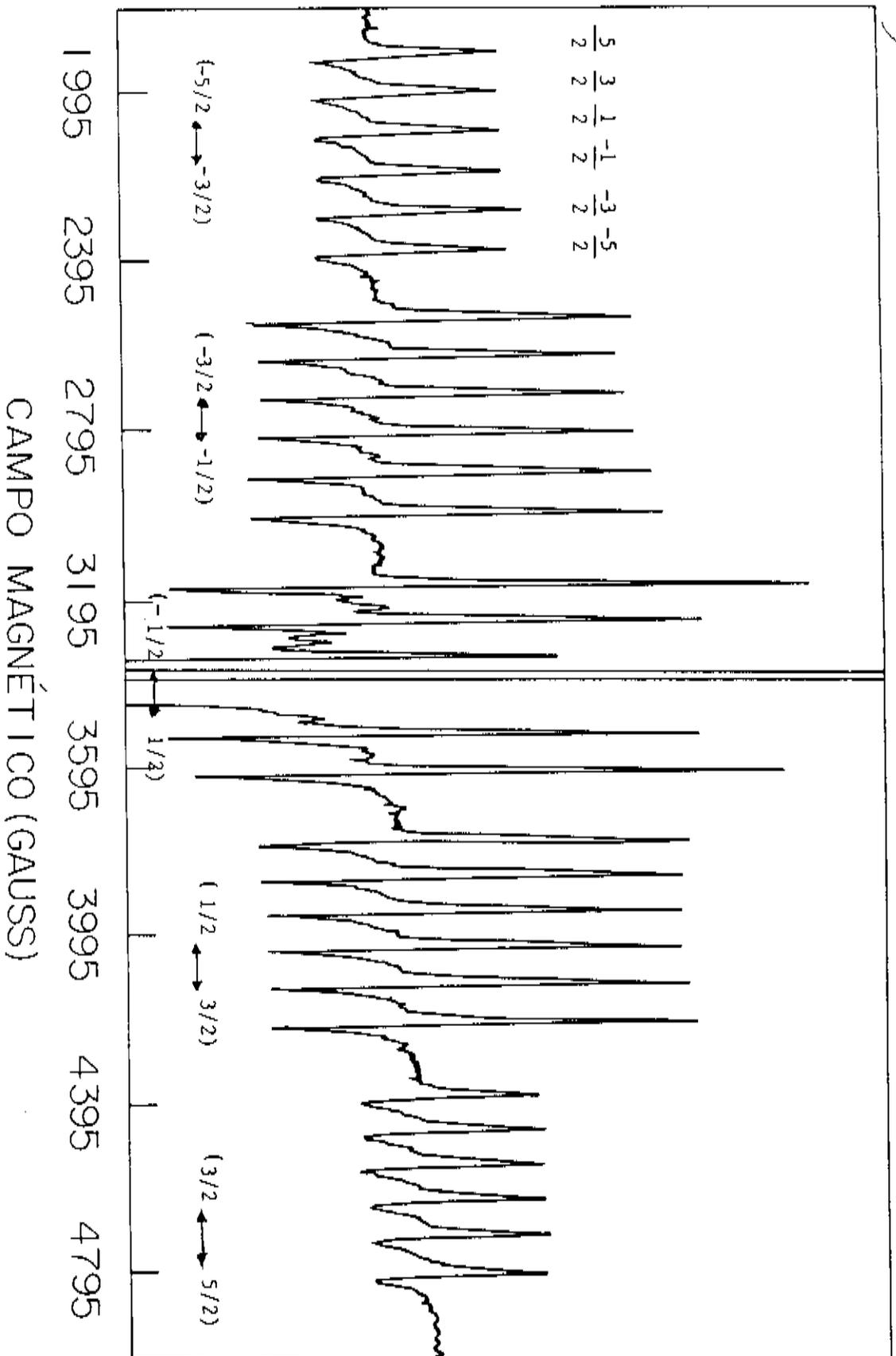


Fig. IV.2.13

Variação com a temperatura, do parâmetro D, de campo cristalino, para o Mn^{2+} em $AlCl_3$ -GIC - estágio 1.

Grafite intercalado com $\text{AlCl}_3\text{:Mn}$ - estagio I

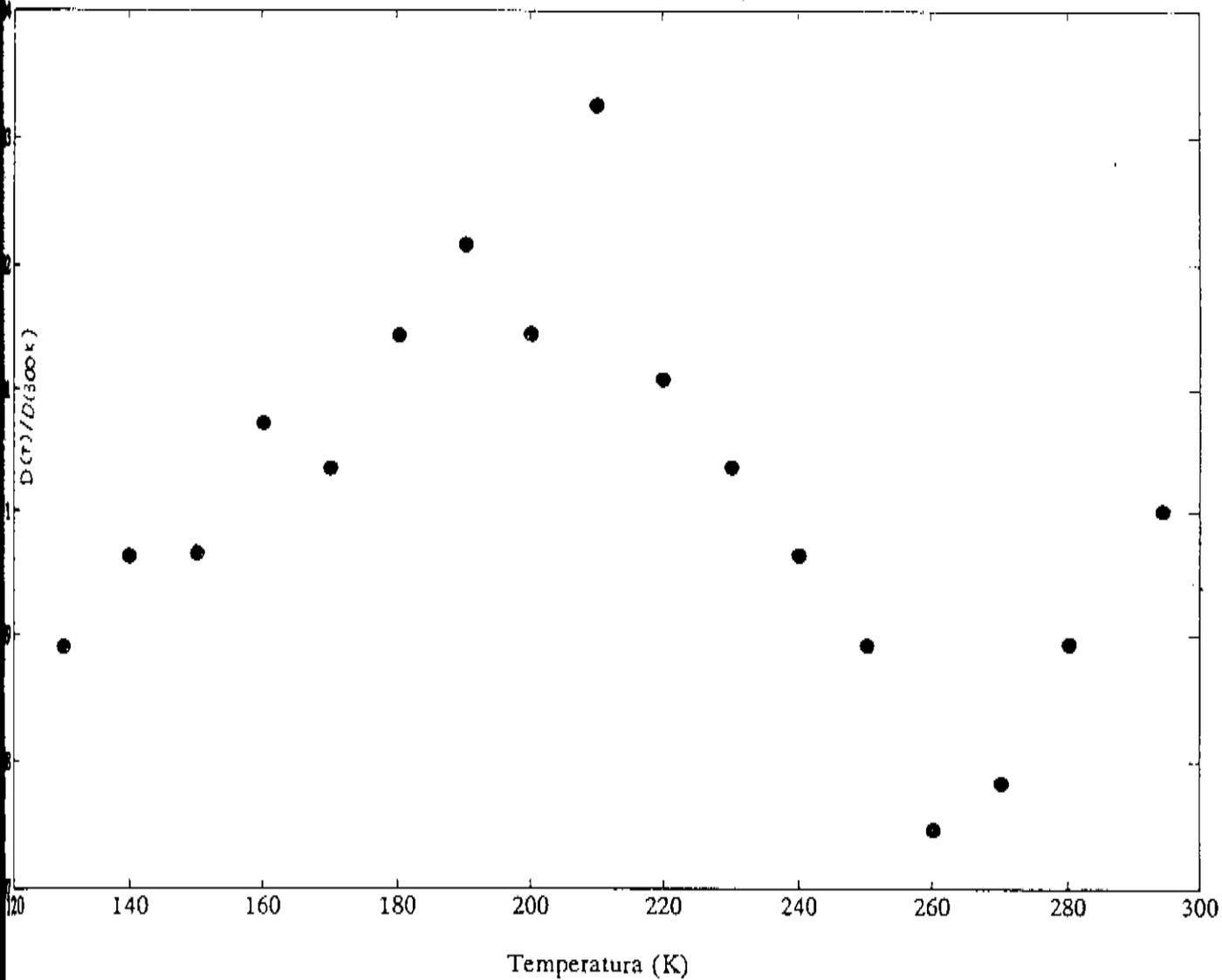


Fig. IV.2.14

Variação com a temperatura do parâmetro D, de campo cristalino, para o Mn^{2+} em $AlCl_3$ -GIC - estágio 2.

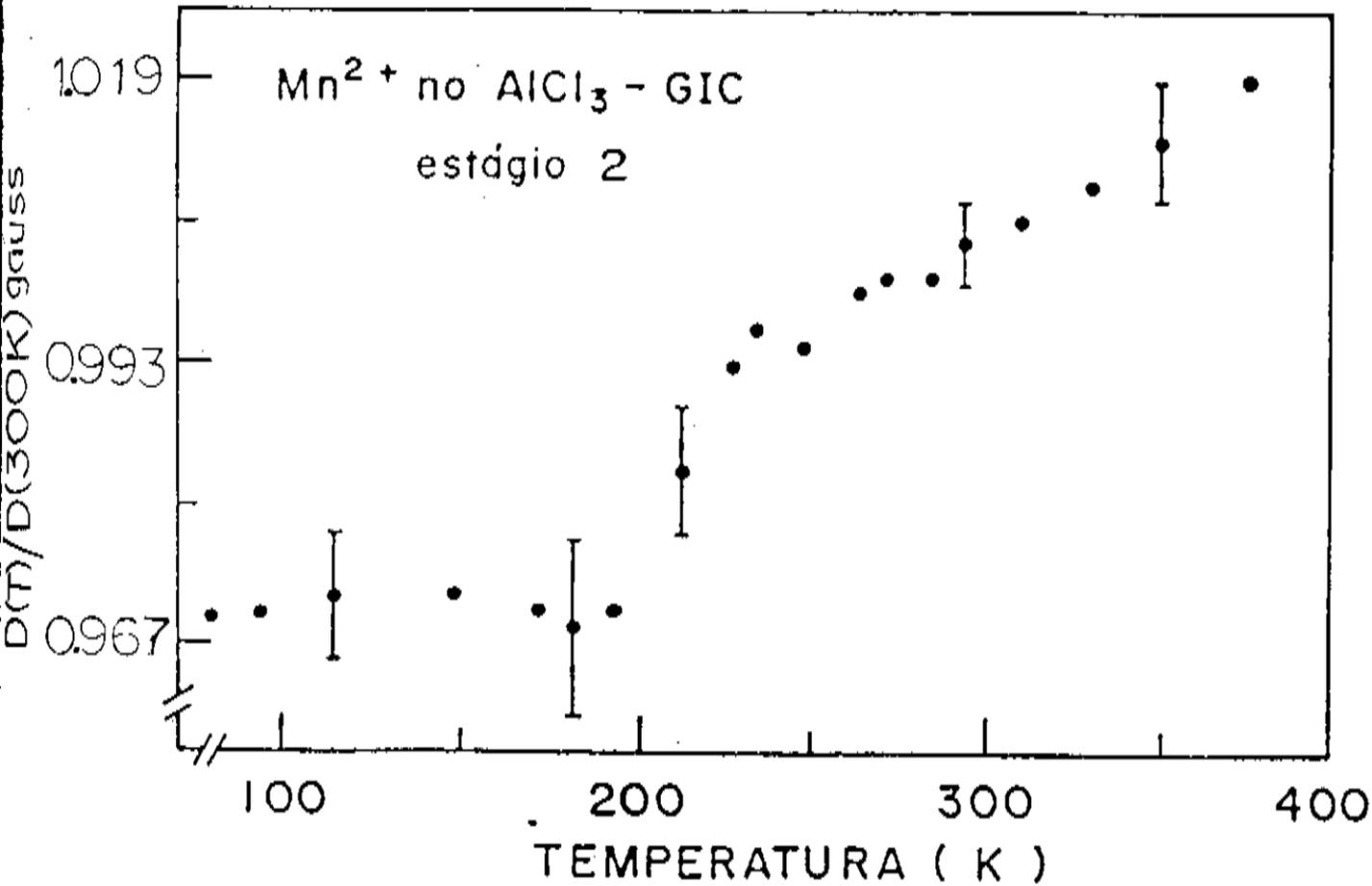


Fig. IV.2.15

Dependência com a temperatura para a largura de linha do Mn^{2+} em $AlCl_3$ -GIC, estágio 1, correspondente às transições

a) $M (-3/2 \longleftrightarrow -1/2)$, $m = -5/2$

b) $M (-1/2 \longleftrightarrow 1/2)$, $m = -3/2$

c) Dependência com a temperatura para a linha dos elétrons de condução para a mesma amostra.

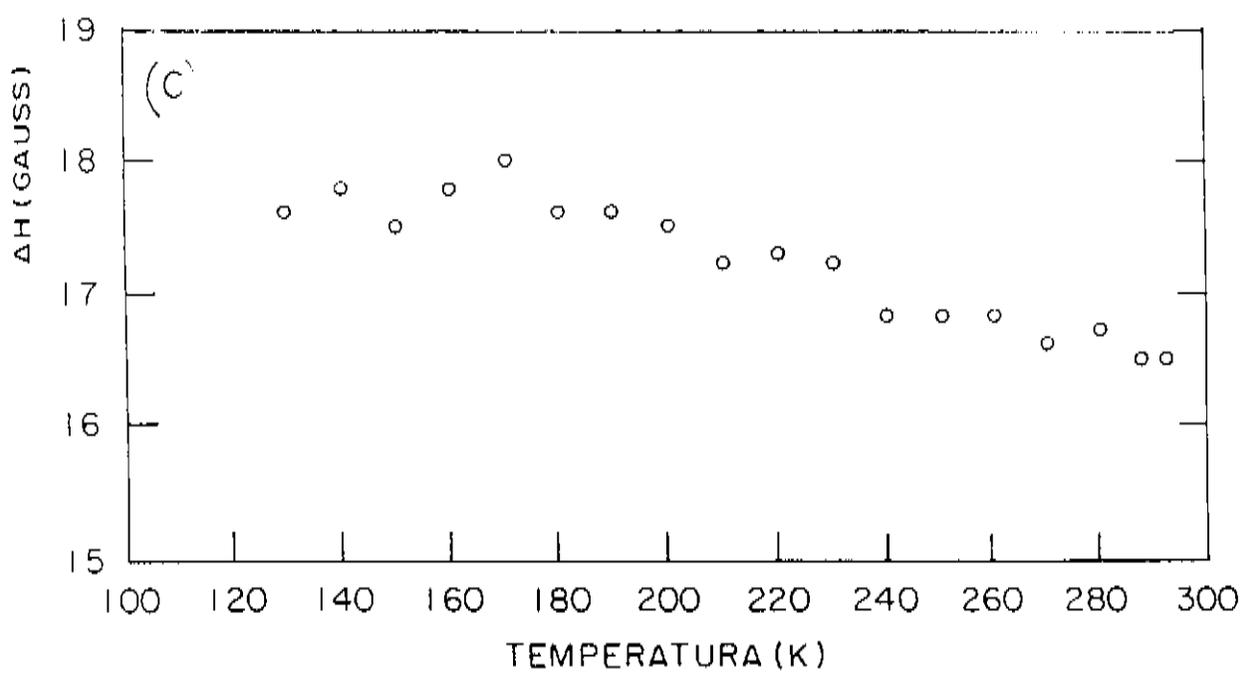
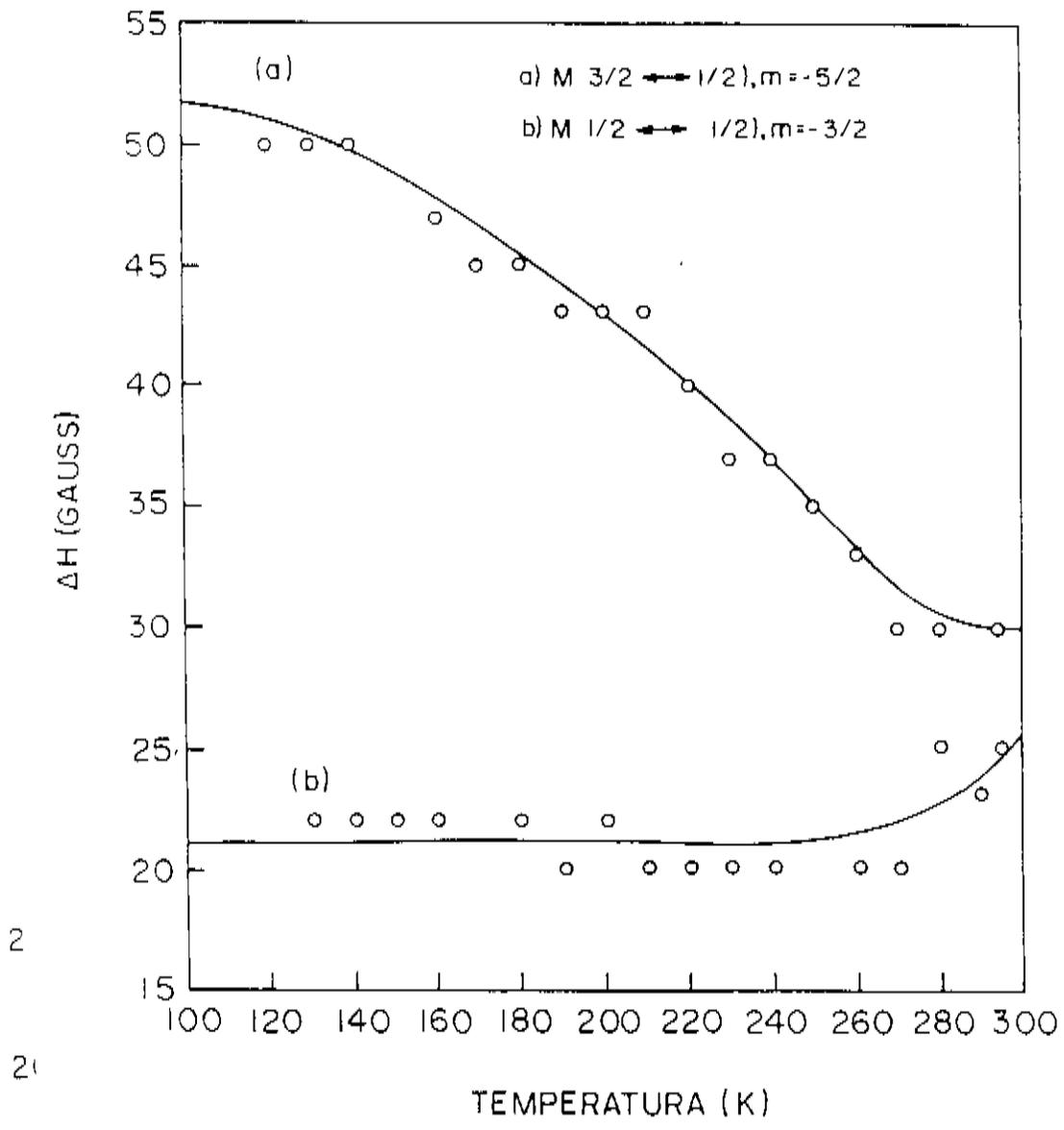


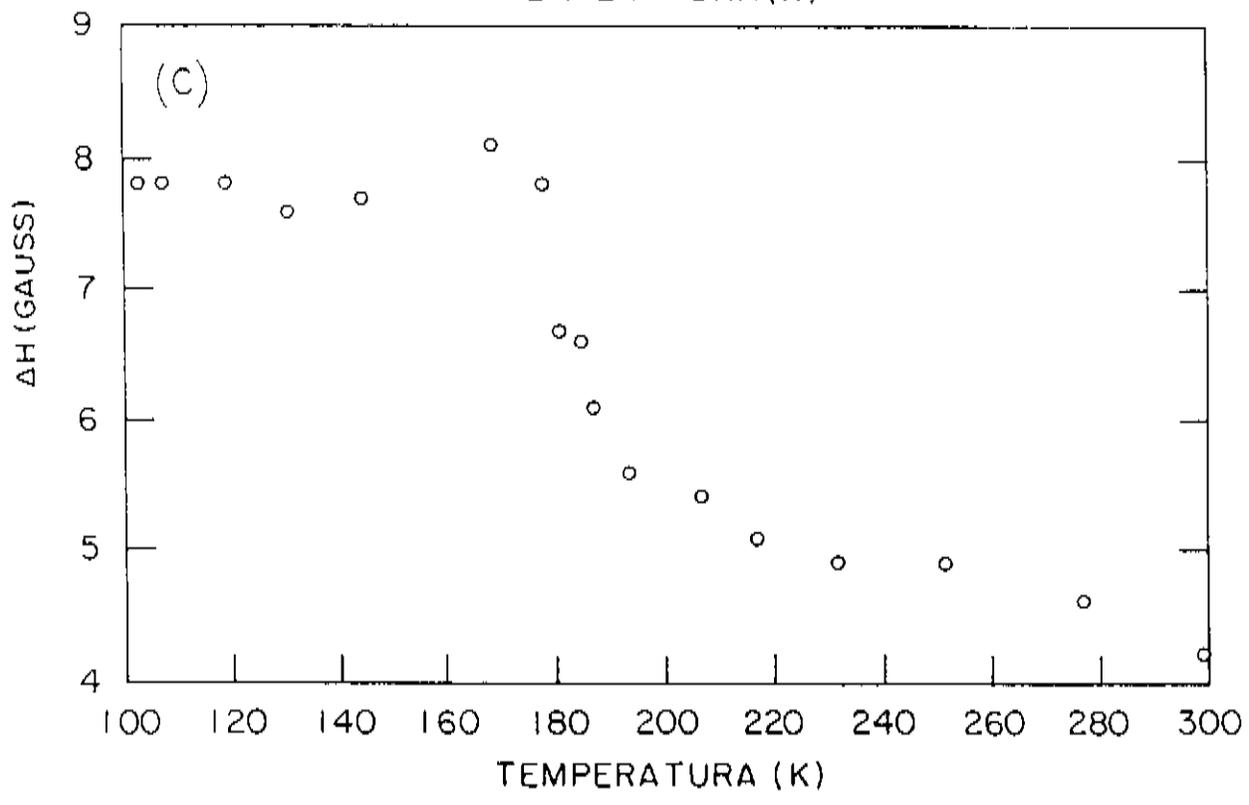
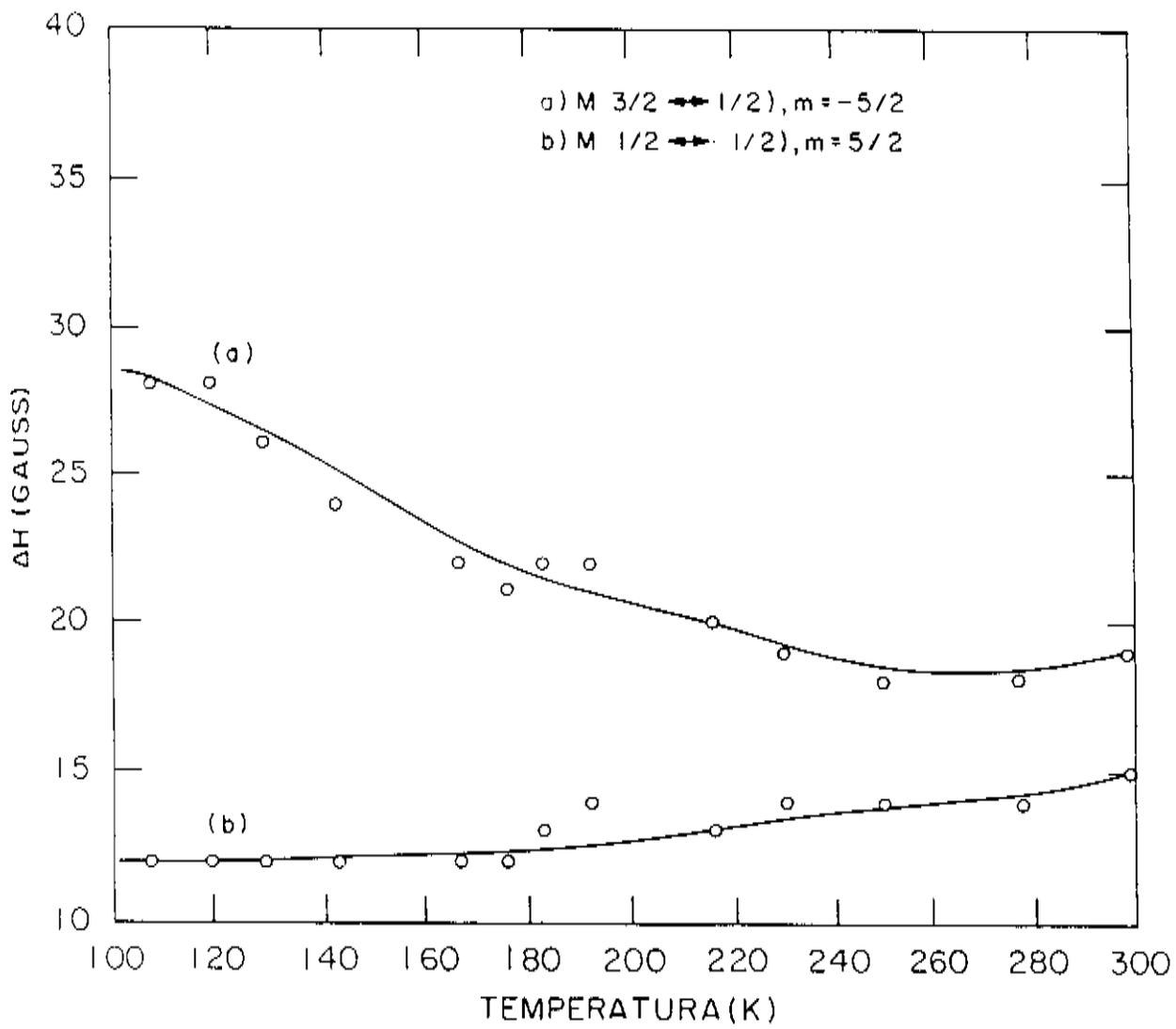
Fig. IV.2.16

Dependência com a temperatura, para a largura de linha do Mn^{2+} em $AlCl_3$ -GIC, estágio 3, correspondente às transições

a) $M (-3/2 \longleftrightarrow 1/2)$, $m = -5/2$

b) $M (-1/2 \longleftrightarrow 1/2)$, $m = 5/2$

c) Dependência com a temperatura para a linha dos elétrons de condução para a mesma amostra.



RPE - Er^{3+} no Cristal AlCl_3 .

Os experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica nos cristais de $\text{Er}^{3+}:\text{AlCl}_3$, foram conduzidos de modo análogo aos demais experimentos já mencionados anteriormente.

- o cristal foi orientado segundo sua morfologia externa e através de dados cristalográficos do AlCl_3 ;

- os experimentos de RPE foram realizados em três planos mutuamente perpendiculares definidos na fig. IV.2.1.

- a variação angular das linhas de ressonância foram obtidas pela rotação de H_0 nos três planos definidos anteriormente;

- a temperatura de medição da anisotropia dos espectros de RPE para o Er^{3+} foi de 4.15K.

Todos os sais de TRCl_3 , com TR pertencendo à metade mais pesada da série das Terras Raras, se cristalizam isoestruturalmente com o AlCl_3 (24). Isto significa, que como impureza o Er^{3+} substitui o Al^{3+} no cristal AlCl_3 . Os experimentos de RPE dos cristais de $\text{Er}^{3+}:\text{AlCl}_3$, para H_0 orientado na direção perpendicular ao eixo C do cristal, apresenta um espectro de estrutura hiperfina bem resolvido para o isótopo menos abundante ($I=7/2$) do Er^{3+} , e uma linha mais central com intensidade relativa apropriada, correspondente ao isótopo mais abundante ($I=0$). Na direção $H_0 \perp C$ (veja fig. IV.2.17.a) se observa dois grupos de ressonância, quase superpostos, indicando dois sítios para Er^{3+} . Para a direção de $H_0 // C$, (veja fig. IV.2.17b), pode-se observar uma superposição complicada de linhas de ressonâncias as quais poderiam indicar a presença de ainda mais sítios (máximo 4) para o Er^{3+} .

Para medidas em função do ângulo, foi escolhida a linha central ($I=0$), de um dos sítios, e observado a variação do campo de ressonância para esta linha. As medidas foram tomadas com intervalos de 5° varrendo o plano BC de 0° a 180° , e intervalos de 10° varrendo o plano AB de 0° a 90° (a variação angular no plano AC é idêntica ao plano BC). A fig. IV.2.18 mostra a dependência angular para estes planos.

Para ajustar os valores de g com os dados experimentais, utilizamos o hamiltoniano efetivo, para simetria axial, onde:

$$H_{\text{ef}} = \mu_B \cdot \vec{S}_{\text{ef}} \cdot \overleftarrow{g} \cdot \vec{H} \quad \text{sendo } S_{\text{ef}} = 1/2.$$

Os valores obtidos pelo ajuste dos mínimos quadrados fig. IV.2.19 fornece:

$$g^\perp = 8.97 \quad g_{//} = 1.94$$

O parâmetro hiperfino observado para $H_0 \perp C$ foi de $74.6 \pm 0.3G$

O acompanhamento dos espectros hiperfinos em função do ângulo, só foi possível até $\approx 45^\circ$, onde a superposição com outras linhas torna difícil sua identificação. A tabela a seguir mostra os valores estimados para o parâmetro hiperfino, em função do ângulo, até onde foi possível acompanhar os espectros.

θ (gaus)	A_{θ} (G)
0	74.6
5	74.6
10	75.3
15	76
20	78
25	79.3
30	84
35	87.9
40	92.4
45	99.6

As medidas para dependência com a temperatura, abaixo de 4.15K, foram tomadas com H_0 orientado perpendicularmente ao eixo C, medindo a intensidade das linhas de ressonância em vários pontos de temperatura. A fig. IV.2.20 mostra o resultado destas medidas, para a linha correspondente ao isótopo mais abundante ($I=0$), e indica que as transições observadas correspondem ao primeiro dubleto Kramer excitado. A linha sólida representa o ajuste dos dados de RPE com a distribuição de população de Boltzman, em função da temperatura.

$$I(T) = \left\{ \exp\left[-\left(E_1 - hv/2\right)/KT\right] - \exp\left[-\left(E_1 + hv/2\right)/KT\right] \right\} / Z(T)$$

$$Z(T) = 2 \sum_1 e^{-E_1/KT}$$

Onde $Z(T)$ é a função partição, as energias E_i são as energias dos dubletos de Kramer e $h\nu$ a energia de microondas.

O melhor ajuste com os dados experimentais fornece $E_1 = 5.2K$

Foram também observadas, outras linhas de ressonância, que podem ser vistas nas figs. IV.2.21. A dependência com a temperatura mostrada nas figs. IV.2.22, para cada uma destas linhas, indica corresponderem ao dubleto Kramer fundamental.

A interpretação desta ressonâncias requer um estudo mais detalhado, e no momento está fora dos objetivos deste trabalho.

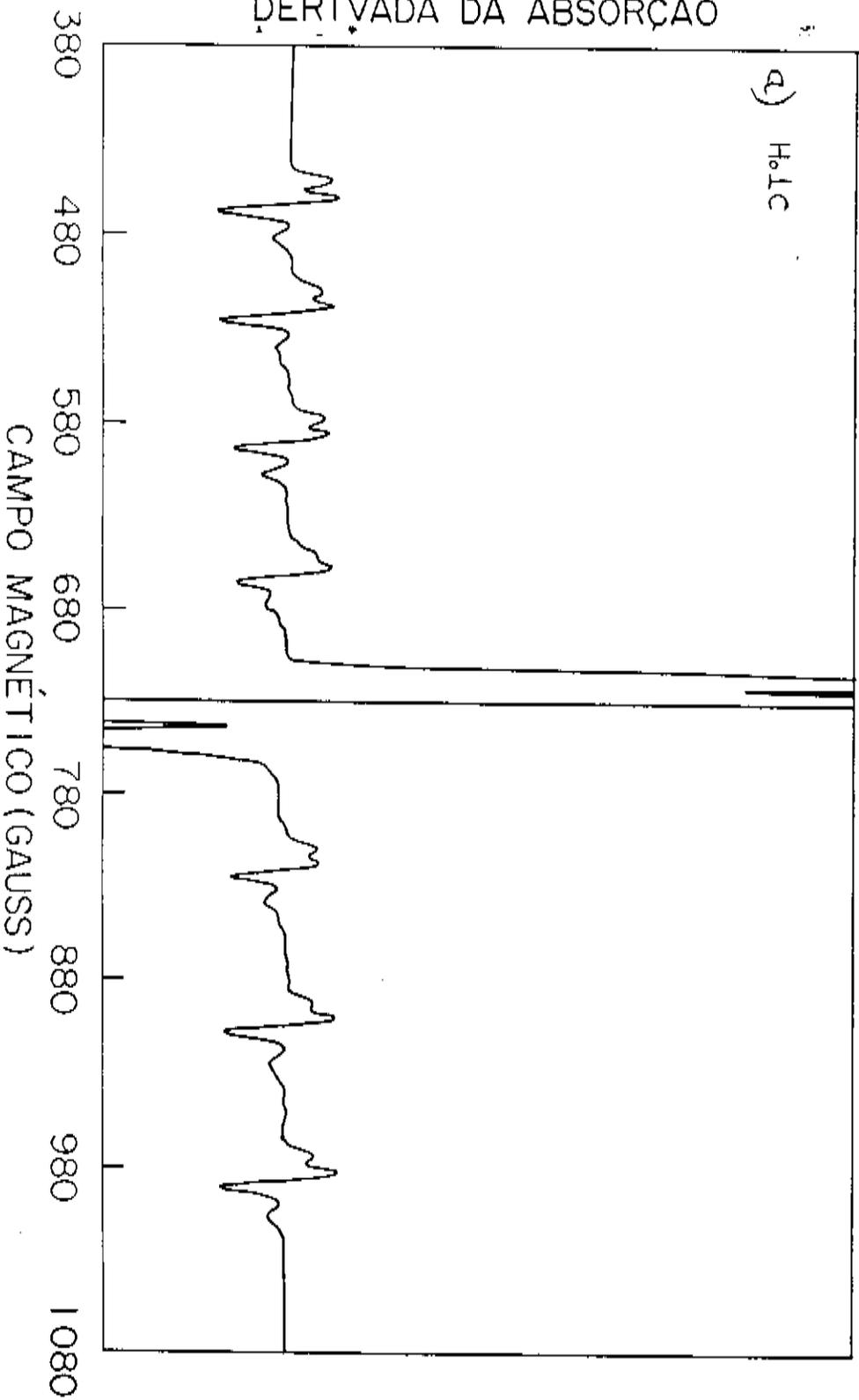
Fig. IV.2.17.a

Espéctro de RPE do Er^{3+} no cristal de AlCl_3 , à temperatura de 4.15K.

a) H_0 perpendicular ao eixo-C do cristal

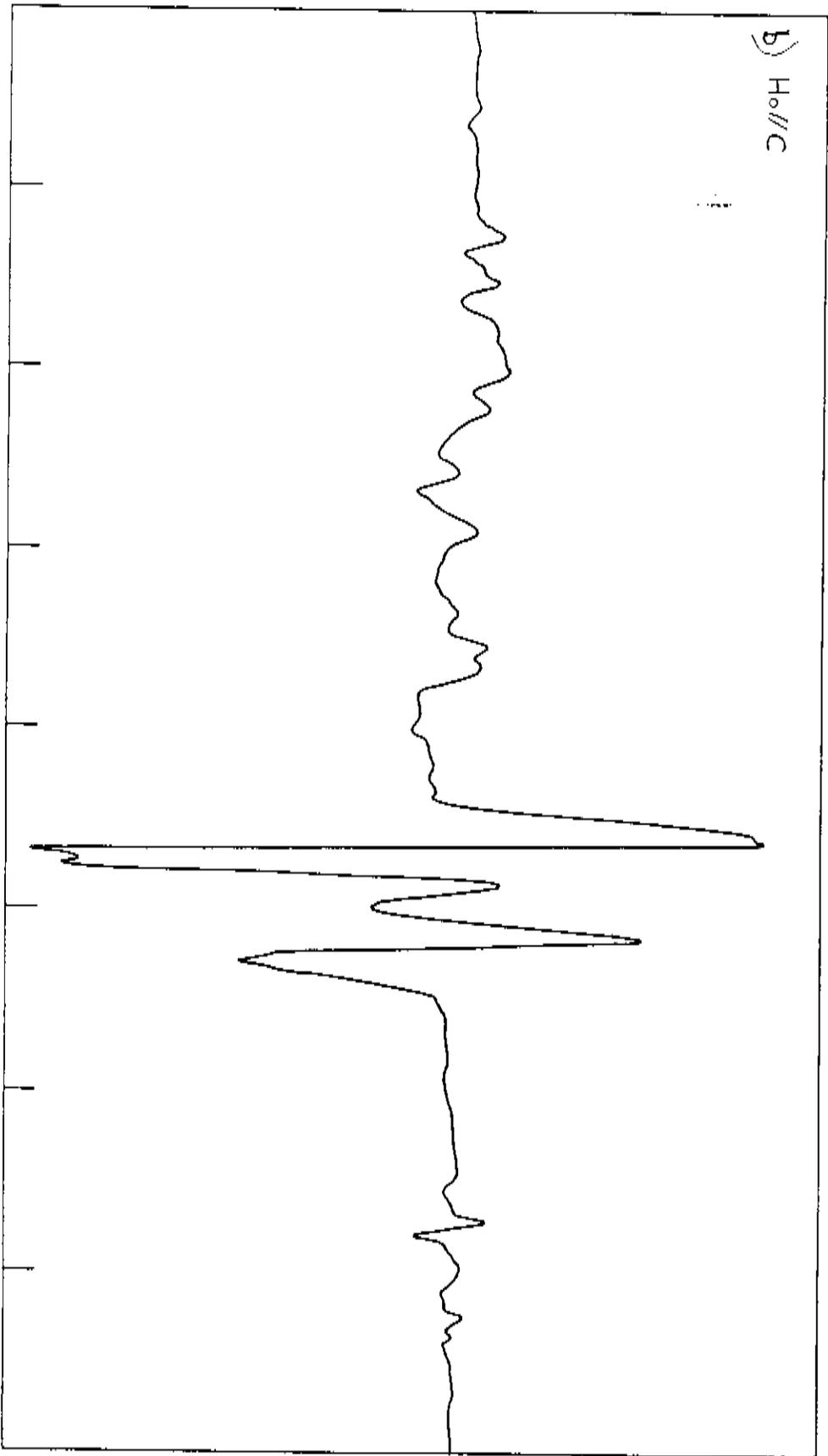
b) H_0 paralelo ao eixo-C do cristal

DERIVADA DA ABSORÇÃO



DERIVADA DA ABSORÇÃO

b) $H_0 // C$



CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

Fig. IV.2.18

Variação angular para o Er^{3+} ($I=0$), à temperatura de 4.15K.

a) Plano BC

$\theta = 0$, $H_0 \perp C$

$\theta = 90$, $H_0 // C$

b) Plano AB

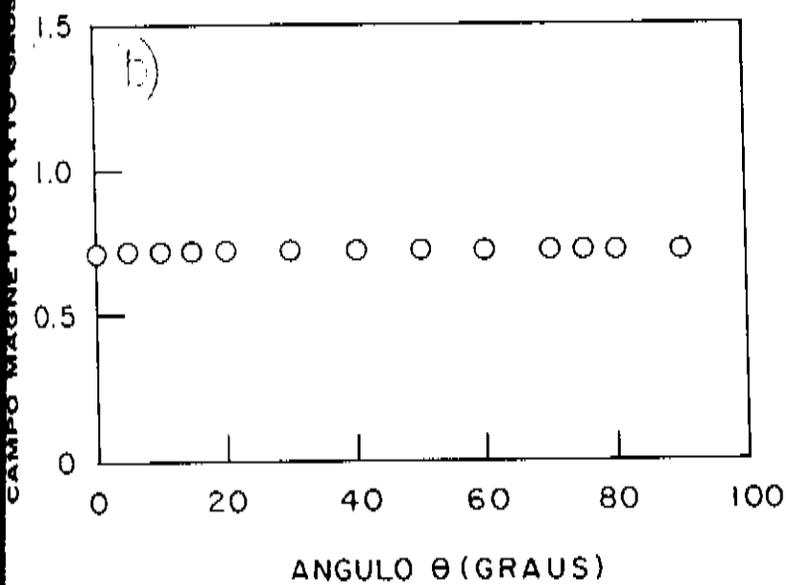
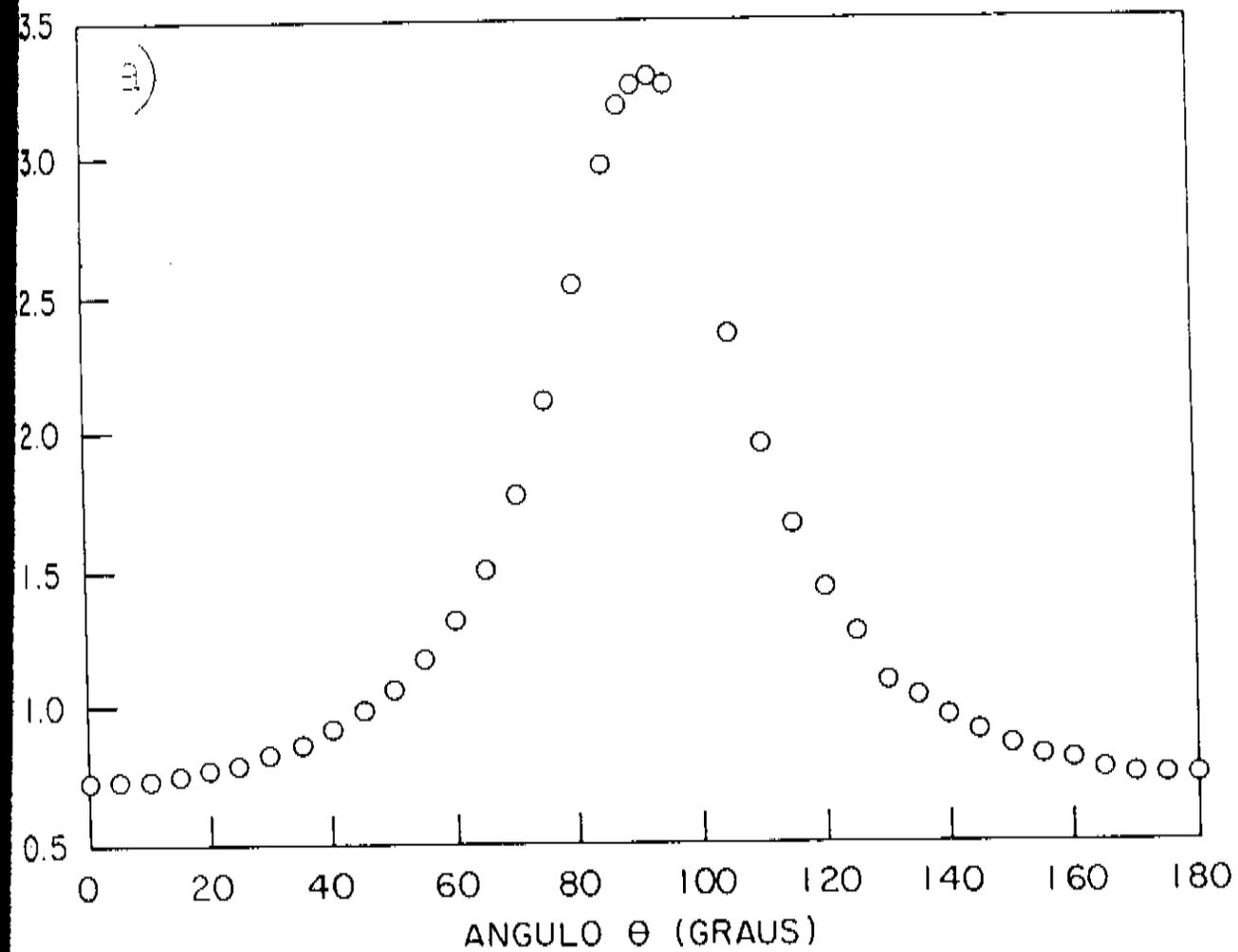


Fig. IV.2.19

Gráfico para o ajuste dos valores de g em função do ângulo θ .
(plano BC).

VALOR DE g

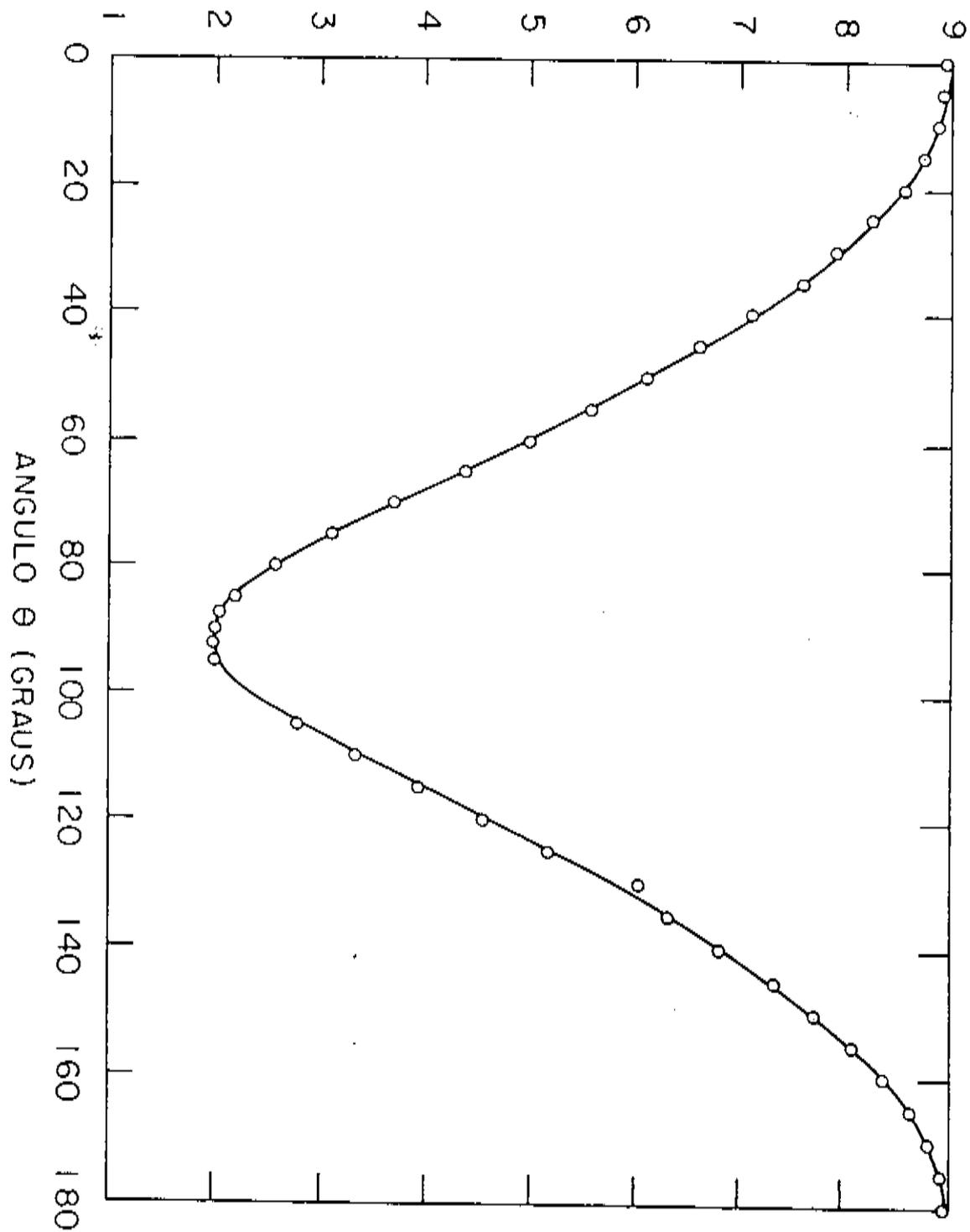


Fig. IV.2.20

Dependência com a temperatura das intensidades da linha de ressonância do $\text{Er}^{3+}:\text{AlCl}_3$.

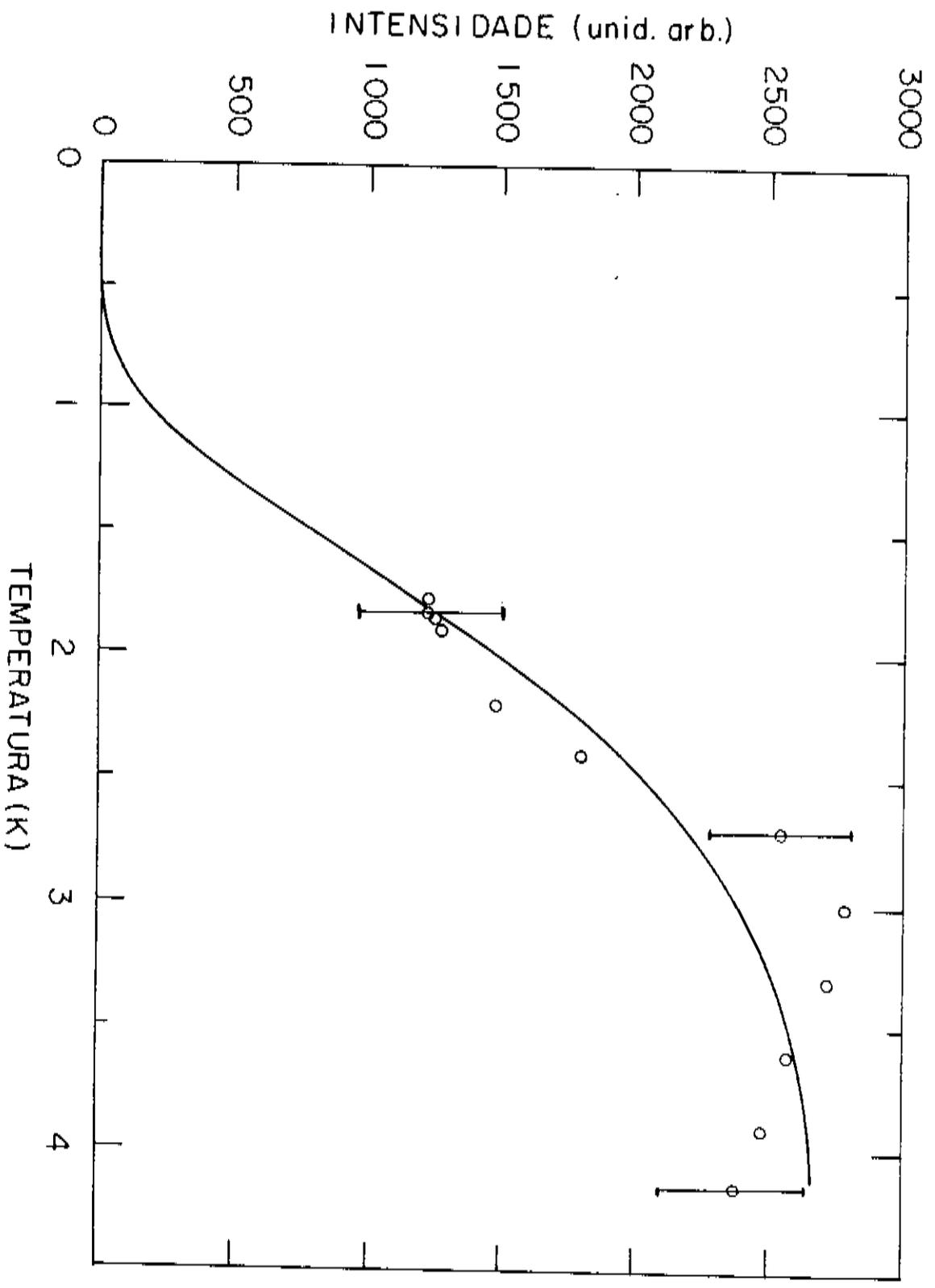


Fig. IV.2.21

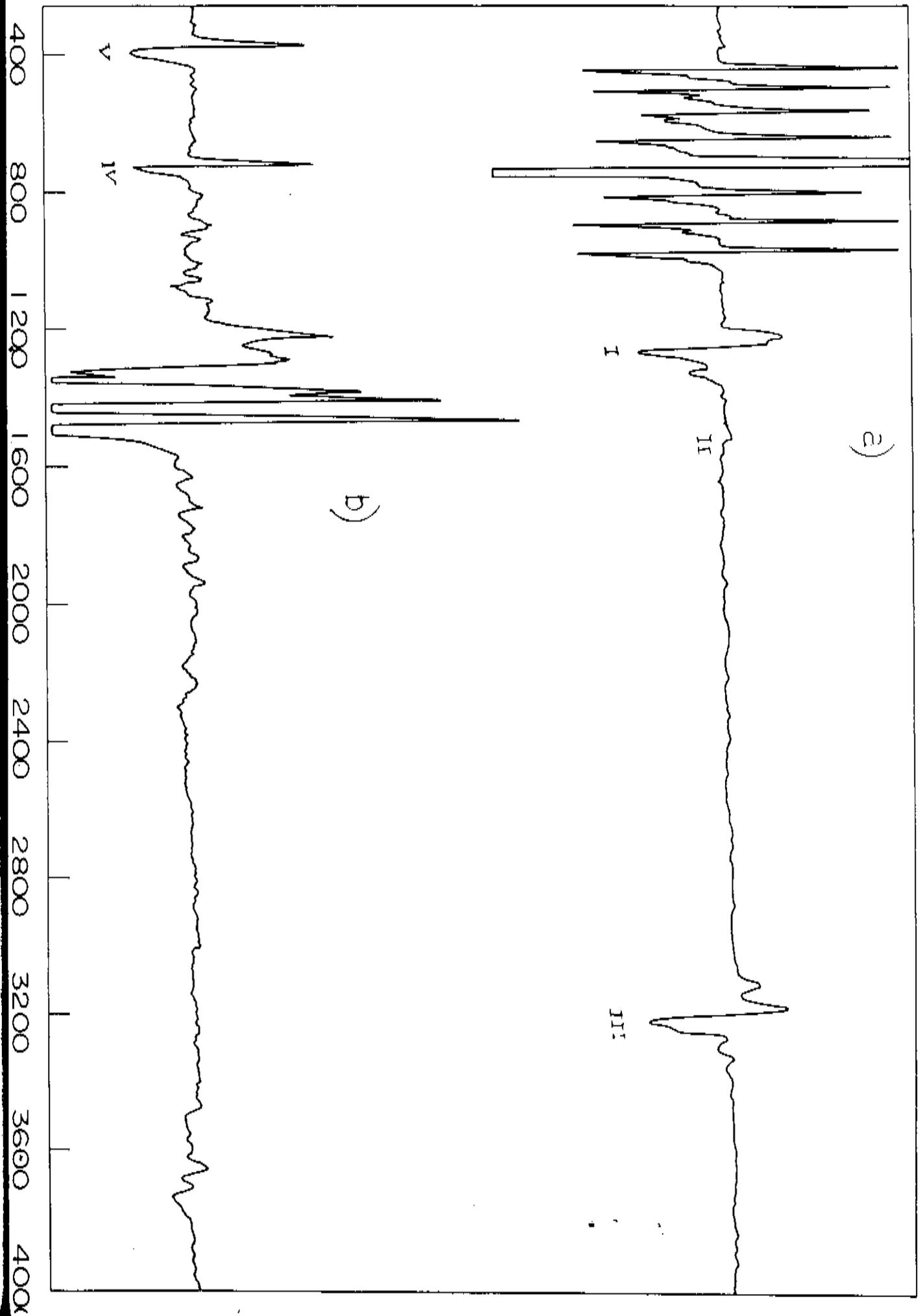
Espéctro de RPE, para o $\text{Er}^{3+}:\text{AlCl}_3$, à temperatura de 4.15K.

a) $\theta = 0$, ($H_0 \perp C$), onde se pode observar outras linhas de ressonância do Er^{3+} , à direita do conjunto principal, enumeradas po I, II e III.

b) $\theta = 60^\circ$, onde se pode observar linhas de ressonância à direita do conjunto principal , enumeradas por IV e V.

c) Variação angular para o espéctro "principal" ($I=0$) e as demais linhas observadas.

DERIVADA DA ABSORÇÃO



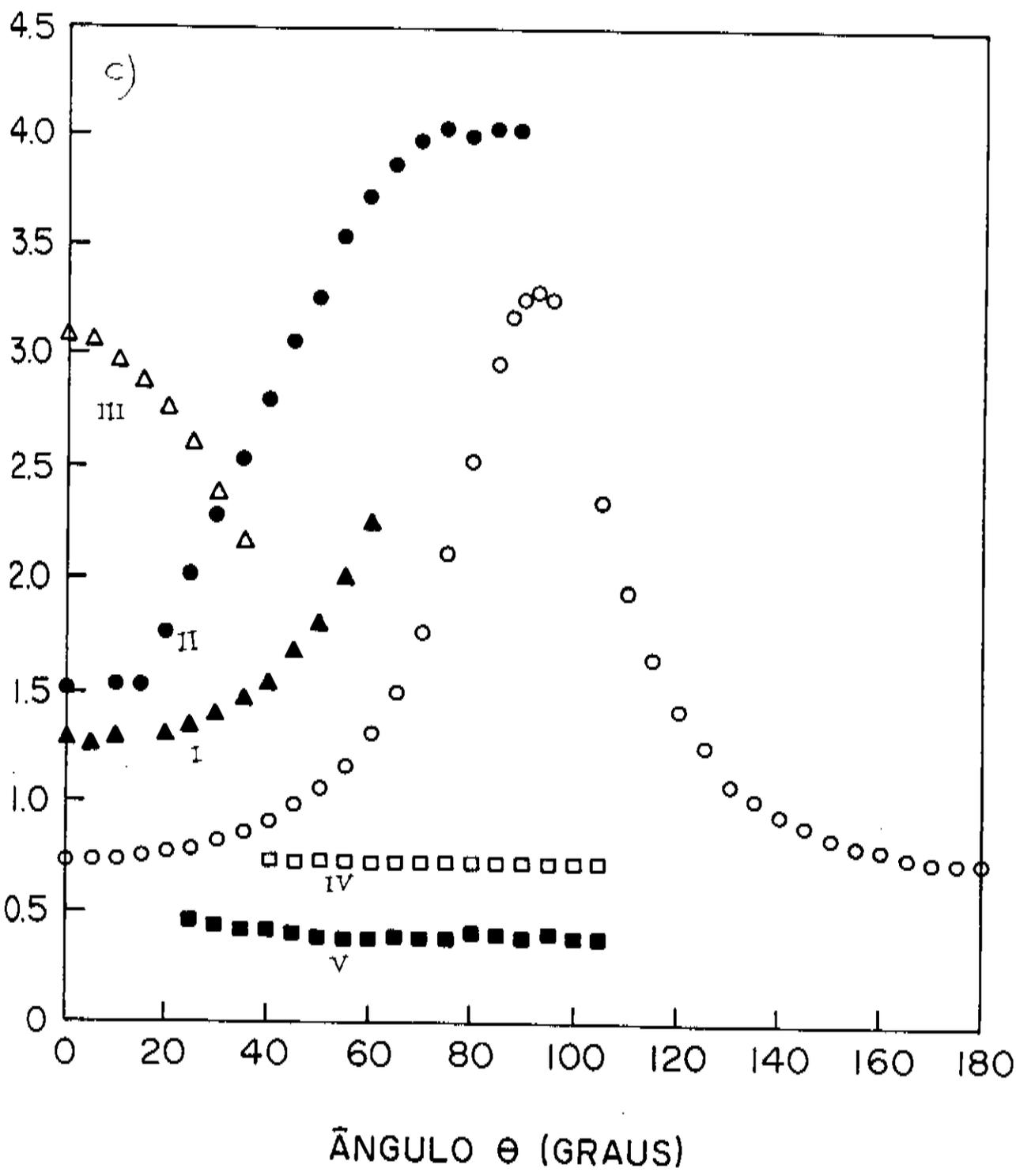
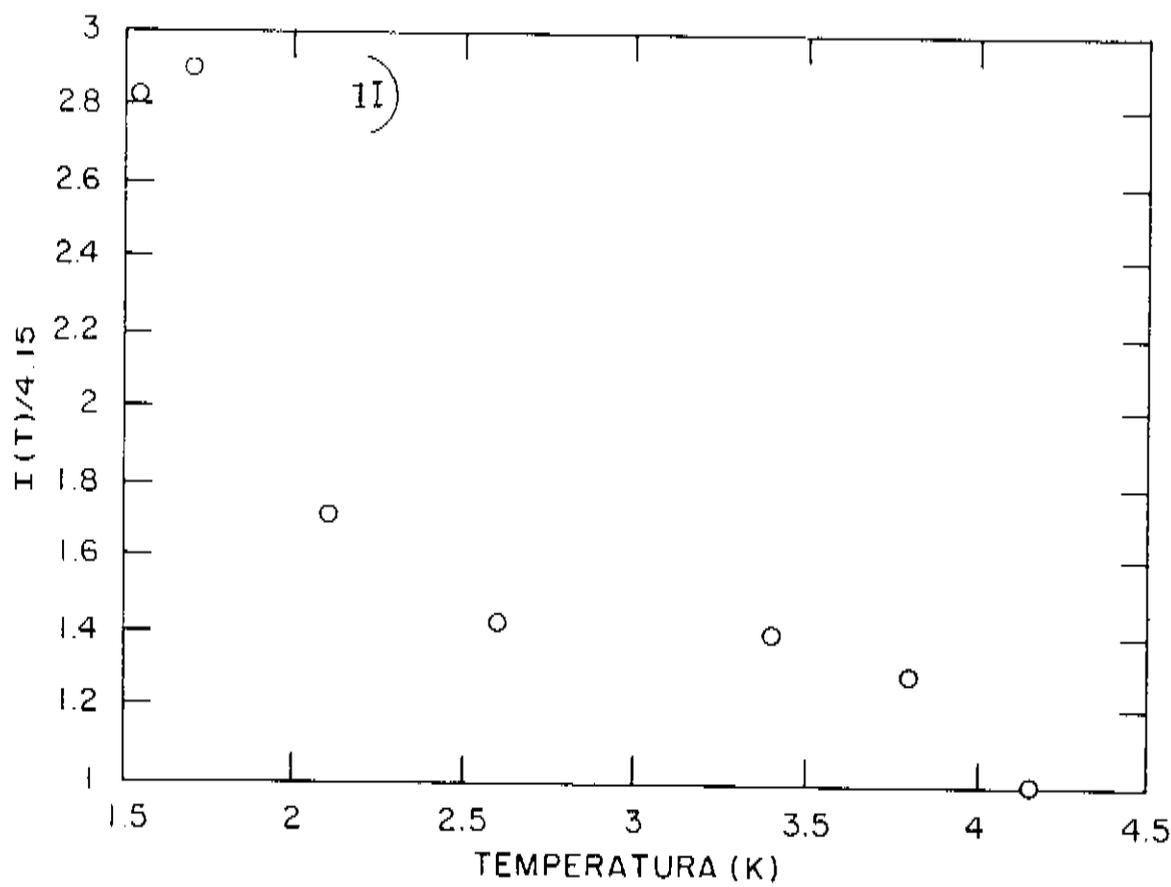
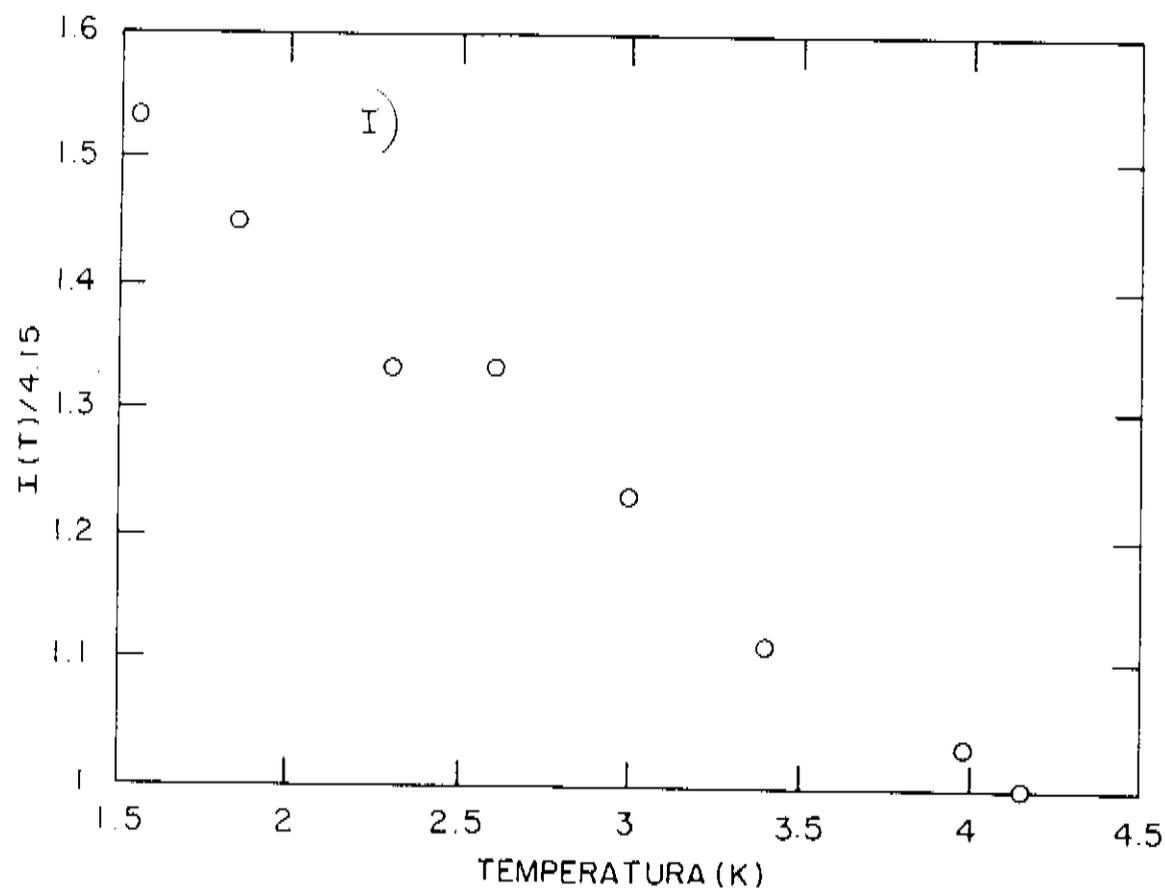


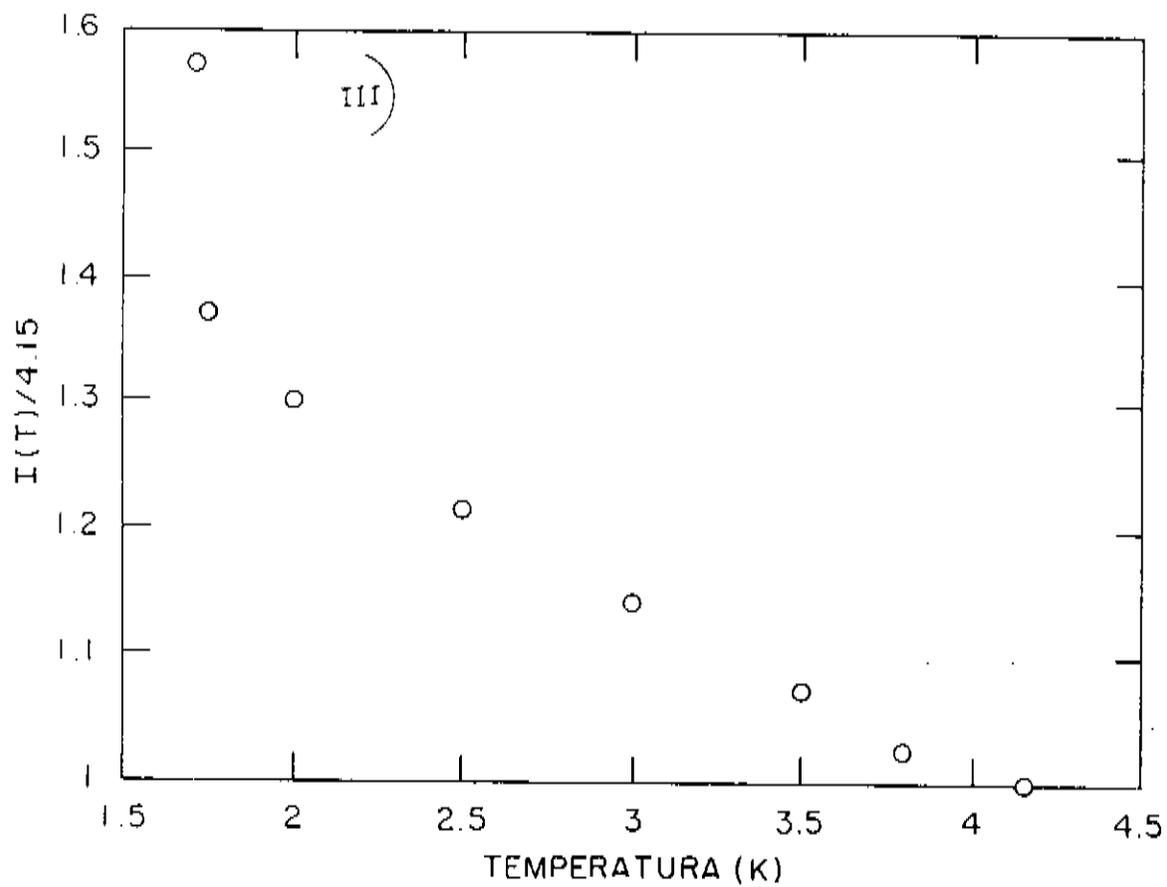
Fig. IV.2.22

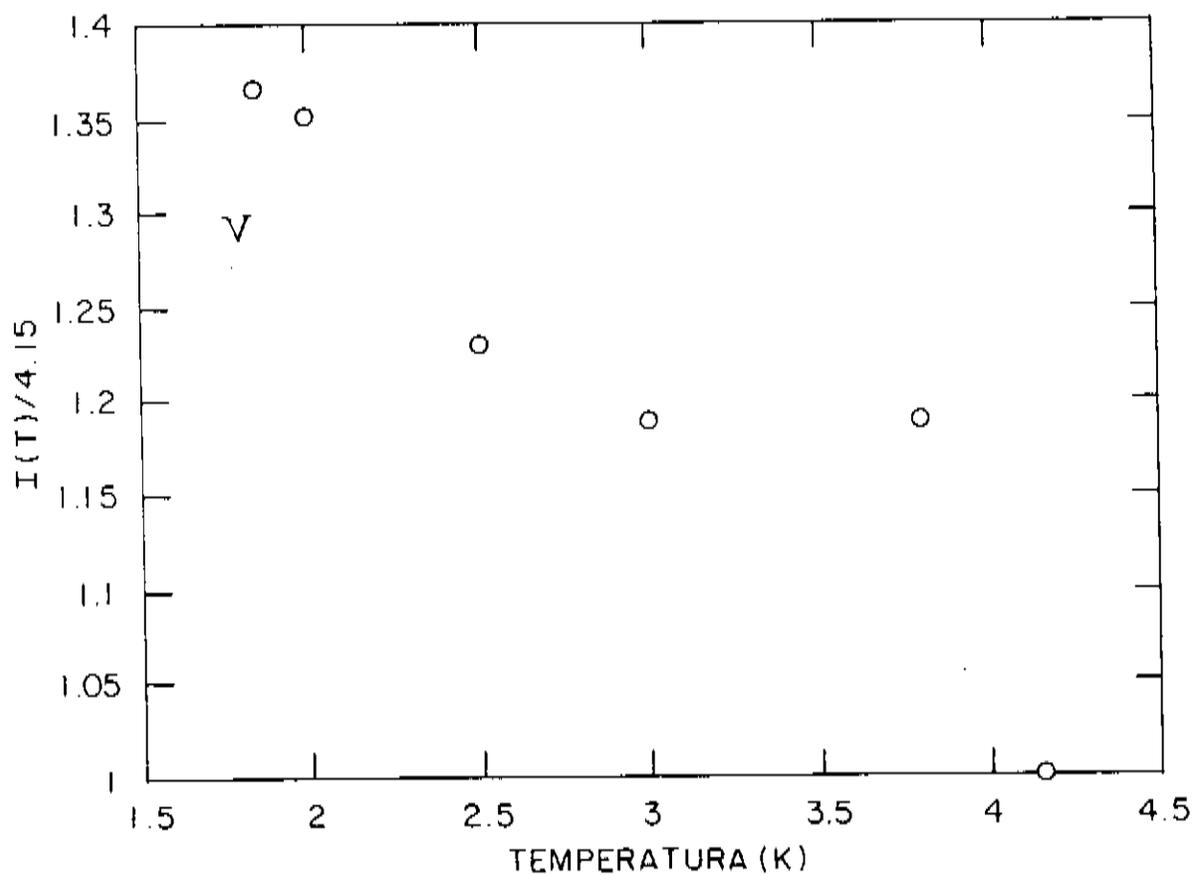
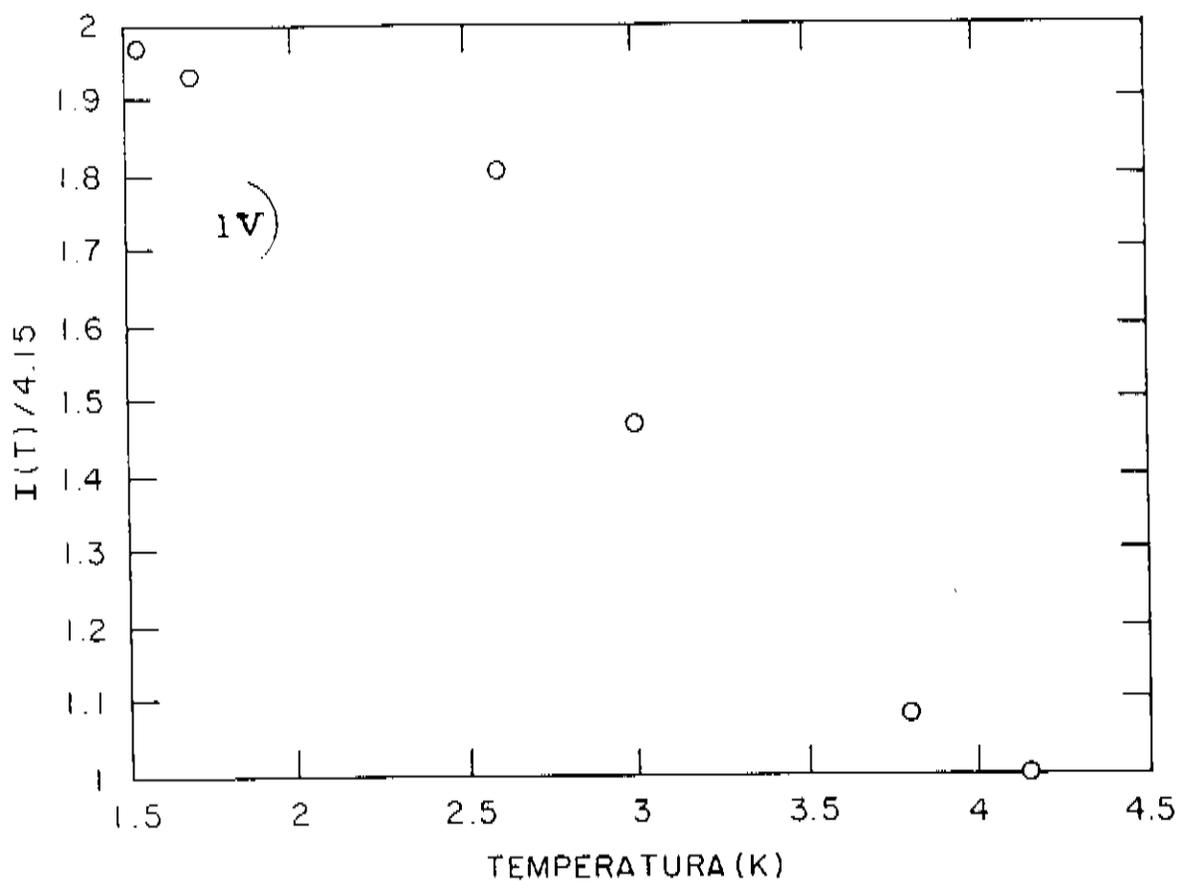
Dependência com a temperatura das intensidades relativas,
das ressonâncias I, II, III, IV e V.

abscissa - Temperatura (K)

ordenada - $I(T)/I(4.15K)$ em coordenadas arbitrárias.







V. DISCUSSÃO

V.1 Comentários Gerais.

Embora se necessite um estudo mais detalhado com relação aos processos químicos e mecanismos envolvidos na intercalação de impurezas magnéticas em AlCl_3 -GICs, os resultados obtidos neste trabalho foram bastante satisfatórios e indicam um caminho para intercalação de outras impurezas, nestes compostos de grafite. Muitos autores tem se dedicado ao estudo dos compostos de grafite intercalado com AlCl_3 e um dos pontos pouco esclarecidos é a questão de como (em que formas) intercala o AlCl_3 . Vários destes autores concordam que mais de um tipo de estrutura pode ser intercalada, dependendo das condições de preparação das amostras. Behrens et al (36), num trabalho de difração de Raio-X, determinou pelo menos dois tipos de estrutura intercaladas, as quais foram chamadas de estrutura tipo I e estrutura tipo II. A estrutura I foi descrita como um tipo de empacotamento denso, com os átomos de cloro dispostos em dupla camada e os átomos de Al ocupando 2/3 dos sítios octaédricos. A estrutura II, era obtida a partir de diferentes arranjos, tanto de moléculas de Al_2Cl_6 como de íons AlCl_4^- . Vangelist et al (37), também por difração de Raio-X, constatou a coexistência de duas diferentes estruturas intercaladas no grafite. Uma estrutura ordenada, à qual chamou de fase α e outra desordenada, à qual chamou de fase β . Recentemente, utilizando espectroscopia Raman, Yacoby, Sanjurjo et al (38), constataram que os picos observados para as vibrações Raman em grafite intercalado com AlCl_3 , estágio 1, correspondem, quando comparados às várias formas do AlCl_3 descritas por Behrens, ao AlCl_3 na forma cristalina, e às moléculas de Al_2Cl_6 .

V.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica

RPE - Cu^{2+}

Os experimentos de RPE dos cristais de AlCl_3 dopados com Cu^{2+} e seus grafites intercalados, quando analisados comparativamente, podem dar informações que refletem as características do sítio do íon em cada caso. Com isto se pode obter uma melhor compreensão da camada intercalante do grafite, no que diz respeito à intercalação de diferentes espécies.

No cristal de AlCl_3 com impureza de Cu^{2+} , este íon ocupa o lugar do Al^{3+} , no centro do octaédrio formado pelos átomos de cloro vizinhos (fig. III.1.1). Os espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica, à temperatura ambiente, e a 4.15K, fig.IV.2.2 e IV.2.4 indicam a existência de apenas um sítio para os íons de Cu^{2+} , onde as componentes principais do tensor hiperfino coincidem com a orientação do octaedro, (a linha mais a direita do espectro hiperfino foi atribuída a aglomerados de Cu^{2+}).

No grafite intercalado, estágio 1, à temperatura ambiente, foi observada a ressonância do Cu^{2+} , mas sem as correspondentes estruturas hiperfinas, o que nos faz supor que esta ressonância corresponde também a aglomerados (clusters) de íons Cu^{2+} . Entretanto, a 4.15K os espectros de RPE mostram a nítida existência de dois sítios, magneticamente não equivalentes, para os íons diluídos na camada intercalada do AlCl_3 -GIC, como pode ser visto na fig. IV.2.5.

Comparando-se os espectros obtidos para o Cu^{2+} no grafite e no cristal a 4.15K, para H_0 paralelo à direção de splitting máximo das estruturas hiperfinas, pode-se observar que o desdobramento

hiperfino de um dos conjuntos de linha observado no grafite, é coincidente com aquele observado no cristal a 4.15K. Esta equivalência nos leva a supor que este íon ocupa no grafite, um sítio magneticamente equivalente àquele observado no cristal, ou seja, um dos sítios do Cu^{2+} na camada intercalante do grafite corresponde ao do AlCl_3 cristalino, que também concorde com os resultados obtidos por espectroscopia Raman.

Para o segundo sítio, cabe aqui uma discussão quanto à possível espécie intercalada, provavelmente produzida a partir da "combinação" do Al_2Cl_6 com Cu^{2+} na fase de vapor, durante o processo de intercalação. Poderia se ter uma idéia desta espécie, se fossem conhecidos os processos químicos envolvidos, assim como os mecanismos de inserção do Cu^{2+} nos intercalados de grafite com AlCl_3 . Pode-se supor que estes íons são inseridos na camada intercalante, via complexos gasosos formados na fase de intercalação (20), mas fica ainda a dúvida, do que resultará no grafite após a condensação, onde o Cu^{2+} é inserido como impureza.

Por experimentos Raman recentes, entretanto, temos a evidência da presença de Al_2Cl_6 , no grafite intercalado com AlCl_3 puro. É interessante notar que nestas moléculas a distância entre os átomos metálicos (Al^{3+}) e os cloros, Cl^- , são menores que aquelas encontradas no AlCl_3 cristalino (39). O Cu^{2+} ocupando como impureza, umas das posições do Al^{3+} nestas moléculas, em princípio explicaria o fato de que as componentes do tensor hiperfino encontradas para este sítio-2 sejam maiores do que aquelas encontradas para o sítio-1.

Os resultados obtidos dos experimentos de RPE do Mn²⁺, indicam que este íon está situado num campo cristalino com simetria axial, cujo eixo de simetria coincide com a direção do eixo-C do cristal. Cristalograficamente, esta orientação corresponde a um dos eixos trigonais do octaedro distorcido, formado pelos 6 íons de Cl⁻ vizinhos do íon de Mn²⁺. O parâmetro de campo cristalino de segunda ordem, D, obtido dos experimentos de RPE, à temperatura ambiente foi de 217.9G, é a sua dependência com a temperatura pode ser vista na fig. IV.2.9.

Os experimentos de ressonância paramagnética para o Mn²⁺ intercalado em AlCl₃- GICs (estágio 1, 2, 3), indicam que a simetria axial é preservada na intercalação, onde o eixo de simetria é agora o eixo-c do grafite, e que o parâmetro D é aproximadamente 71% do valor observado no cristal. Isto indica que a intercalação preserva a simetria local básica mas reduz consideravelmente a intensidade do campo cristalino no sítio do íon intercalado.

Podemos analisar as possíveis alterações ocorridas no sítio do íon intercalado, partindo de algumas propriedades gerais para os intercalados de grafite.

O processo de intercalação proporciona um mecanismo para a injeção de cargas (buracos para aceitadores e elétrons para doadores) das camadas intercalantes para as camadas do grafite. Estas cargas transferidas não são distribuídas uniformemente ao longo do eixo-c, mas concentram-se nas camadas de grafite vizinhas à do intercalante (40).

Do ponto de vista estrutural eletrônico, o tratamento dado

aos compostos de grafite intercalado pode ser bastante simplificado considerando, em princípio, que estes compostos exibem as mesmas propriedades eletrônicas que os seus constituintes iniciais, grafite e intercalante. O argumento físico básico para esta identificação vem das fortes interações intraplanares, tanto para o grafite quanto para a camada intercalante e as fracas ligações interplanares entre grafite-intercalante e grafite-grafite, nos GICs. Com base nisso podemos usar uma aproximação geométrica simples para interpretar as interações entre as camadas de intercalante e as camadas de grafite, para os AlCl_3 -GICs.

Consideremos inicialmente o modelo de camadas do AlCl_3 , com os planos de cloro faceando as camadas do grafite nos GICs. Supondo que o AlCl_3 intercala com o mesmo tipo de estrutura cristalográfica que o cristal, podemos considerar os íons de Al^{3+} , no grafite, no centro do octaedro formado pelos átomos de cloro, como eixo trigonal normal às camadas de carbono. A soma apropriada dos raios iônicos da camada intercalante com o raio de van der Waals dos carbonos no grafite, dá o espaçamento, D_s , entre as galerias do grafite no composto intercalado (veja fig. V.2.1.a).

Para o cristal de AlCl_3 , a distância entre camadas de Al-Cl é de 1.28 \AA e o raio iônico do Cl vale 1.8 \AA , conseqüentemente a espessura D_I do sanduiche Cl-Al-Cl no cristal será 6.16 \AA . Isto significa dizer que sob intercalação a espessura D_s no grafite será D_I (no cristal) + C_0 . Portanto, D_s no grafite deve ser em torno de 9.51 \AA , se a intercalação se processar da maneira descrita.

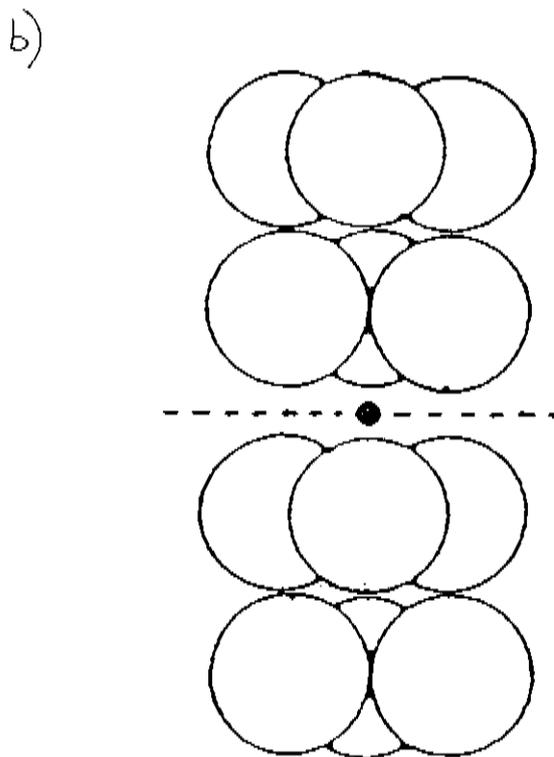
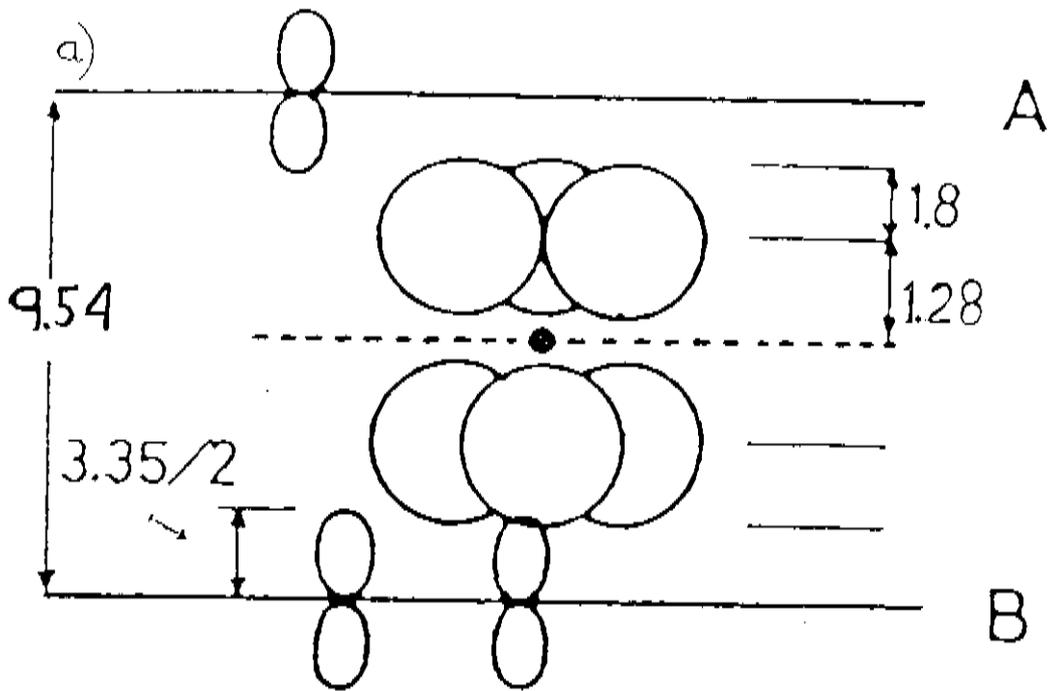
Podemos agora comparar estes resultados com os valores

Fig. V.2.1

Representação esquemática para o íon Mn no AlCl:

a) nos grafites intercalados ,onde o eixo de simetria ,eixo C, é normal às camadas de carbono.A e B denotam os planos de carbono alternados.O espaçamento, D_s , entre as galerias de grafite, carregadas positivamente, comporta apenas uma camada de Cl em cada lado do íon.

b) Mn no cristal de AlCl ,com duas camadas consecutivas de Cl, para cada camada de Al



obtidos na intercalação com AlCl_3 para vários estágios obtidos, e que podem ser resumidos na tabela a seguir:

n	$D_s(\text{A}^\circ)$ medido	$D_s(\text{A}^\circ)$ publicado	
1	9.54(a)	9.54(b)	
2	9.48(a)	9.48(b)	D_i (no cristal) = 6.16A°
3	9.54(a)	-	D_s (calculado) = 9.51A°
4	9.49(a)	-	D_i (no grafite) = 6.13A° (b)
7	9.63(a)	-	
	$\overline{D_s} = 9.54\text{A}^\circ$		

erro médio em D_s medido = $\pm 0.15\text{A}^\circ$

(a) Stein (31)

(b) Dresselhaus (1)

Os resultados fornecidos pela tabela anterior, mostra que a espessura do sanduíche intercalado no grafite independe do estágio observado e corresponde aproximadamente ao valor calculado a partir da espessura da camada Cl-Al-Cl no cristal mais raio de van der Waals no grafite. Isto significa que os maiores efeitos da intercalação com o AlCl_3 serão devidos à natureza "laminar" do intercalante, implicando numa redução da já fraca interação intercamadas, em razão de dilatação no eixo-c do grafite. Desta forma os intercalados de AlCl_3 podem ser aproximados segundo um modelo (quase 2D), onde a camada intercalante se interpõe às camadas adjacentes de carbono e as ligações intercamadas (grafite-intercalante) ainda são provavelmente do tipo van der Waals.

Podemos agora analisar os efeitos da intercalação no sítio do Mn^{2+} , substituindo Al^{3+} por Mn^{2+} , e comparando o sítio deste

ion no cristal e no AlCl_3 -GIC.

A disposição básica das camadas no cristal de AlCl_3 é composta por duas camadas consecutivas de Cl, (dispostas alternadamente), para cada camada de Al ou seja, (Cl-Cl-Al-Cl-Cl-Al- etc) veja fig. V.2.1.b. Portanto o íon Mn^{2+} , no cristal, "enxerga" como primeiros e segundos vizinhos, as duas camadas de cloro consecutivas. No grafite, a camada intercalante é composta por apenas uma "lâmina" Cl-Al-Cl. Os planos de carbono adjacentes estão carregados positivamente devido à transferência de elétrons para o intercalante diminuindo ainda mais a intensidade do campo elétrico no sítio do íon Mn^{2+} . Não se sabe ao certo como as cargas transferidas estão distribuídas na camada intercalante, mas por serem em mesmo número que as cargas positivas "criadas" no grafite, é razoável supor que estas cargas irão reduzir o valor $|D|$, medido no sítio do íon Mn^{2+} na camada intercalante. Resumindo, o efeito do campo cristalino no sítio do íon Mn^{2+} no grafite será devido basicamente a uma camada de Cl^- , e uma camada de grafite carregada positivamente, (em cada lado do íon) reduzindo assim a intensidade do campo cristalino no sítio do íon Mn^{2+} .

A dependência com a temperatura do parâmetro de segunda ordem, do campo cristalino do Mn^{2+} em AlCl_3 -GIC, estágio 2 é mostrada nas fig.IV.2.14. O expressivo aumento de D, com a temperatura, para o Mn^{2+} nos AlCl_3 -GICs, indica que estes íons estão fracamente acoplados às vibrações da rede e conseqüentemente a expansão ou contração térmica em direção ao eixo-c poderia ser a responsável pela dependência com a temperatura, deste parâmetro. Embora não se tenha realizado medidas específicas para os

AlCl_3 -GICs, a variação de I_c (distância entre camadas intercalantes adjacentes) com a temperatura, observada para outros compostos de grafite intercalado (41) é da mesma ordem daquela observada para o parâmetro D , no grafite intercalado com $\text{Mn}^{2+}:\text{AlCl}_3$, estágio 2.

Este efeito não é observado para o Mn^{2+} no cristal de AlCl_3 , na mesma região de temperatura, onde a variação de D indica apenas um ligeiro aumento com relação aquele observado nos grafites intercalados. Isto estaria indicando uma quase desprezível expansão ou contração térmica do cristal nesta faixa de temperatura. Com relação ao tensor hiperfino não foi observado qualquer dependência com a temperatura, tanto para o íon no cristal como nos grafites intercalados.

Ainda com relação aos experimentos em função da temperatura, pode-se comentar também, que foi observado a presença de uma distribuição de valores para o parâmetro D , em temperaturas abaixo de 260K. A esta conclusão nós chegamos observando o alargamento das transições mais externas, para os três estágios do $\text{Mn}^{2+}:\text{AlCl}_3$ -GICs (veja figs. IV.2.15.a-b e fig. IV.2.16.a-b), que naturalmente são aquelas mais sensíveis às possíveis inhomogeneidades do campo cristalino. Foi também observado, transição de fase na linha dos elétrons de condução, figs.(IV.2.15.c e IV.2.16.c), corroborando ainda mais os efeitos mencionados anteriormente. Para se obter maiores informações da origem destes "efeitos", seria necessário um estudo sistemático da transição de fase, em cada caso, com diferentes velocidades de resfriamento e aquecimento das amostras, para temperaturas entre 300 e 100K.

RPE - Er³⁺

Os experimentos de RPE em Er³⁺:AlCl₃ cristalino servirão como base de referência para a observação deste íon em compostos de AlCl₃-GICs e completam um conjunto de dados obtidos anteriormente por espectroscopia de luminescência (17).

No referido trabalho, foi possível obter o diagrama de níveis para as transições $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, a partir dos espectros de luminescência do Er³⁺:AlCl₃ (veja fig. V.2.1) e de resultados publicados para o Er³⁺ em outros hospedeiros (25). O estudo destas transições permitiu determinar os parâmetros de campo cristalino, onde o Hamiltoniano proposto (eq. III.3.3) incorpora uma distorção trigonal no campo cristalino cúbico.

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica para o Er³⁺, indica que este íon ocupa 2 sítios distintos, no cristal de AlCl₃ e a dependência angular observada nas linhas de ressonância indica ainda que a simetria observada para o sítio do Er³⁺, é do tipo axial, com valores de g anisotrópicos, fornecendo:

$$g^{\perp} = 8.97 \pm 0.2 \quad \text{e} \quad g_{//} = 1.94 \pm 0.2.$$

Os valores de g, calculados a partir dos parâmetros de campo cristalino fornece $g^{\perp} = 8.97$ e $g_{//} = 1.22$, portanto, temos uma boa concordância entre o valor obtido experimentalmente para g^{\perp} , com o valor calculado.

Os experimentos de RPE, mostram também, o espectro hiperfino completamente resolvido para o isótopo menos abundante de Er³⁺, (I=7/2). O comportamento destes espectros, em função do ângulo θ , indicam valores de A anisotrópicos, mas para $H_0 \perp C$, o valor obtido

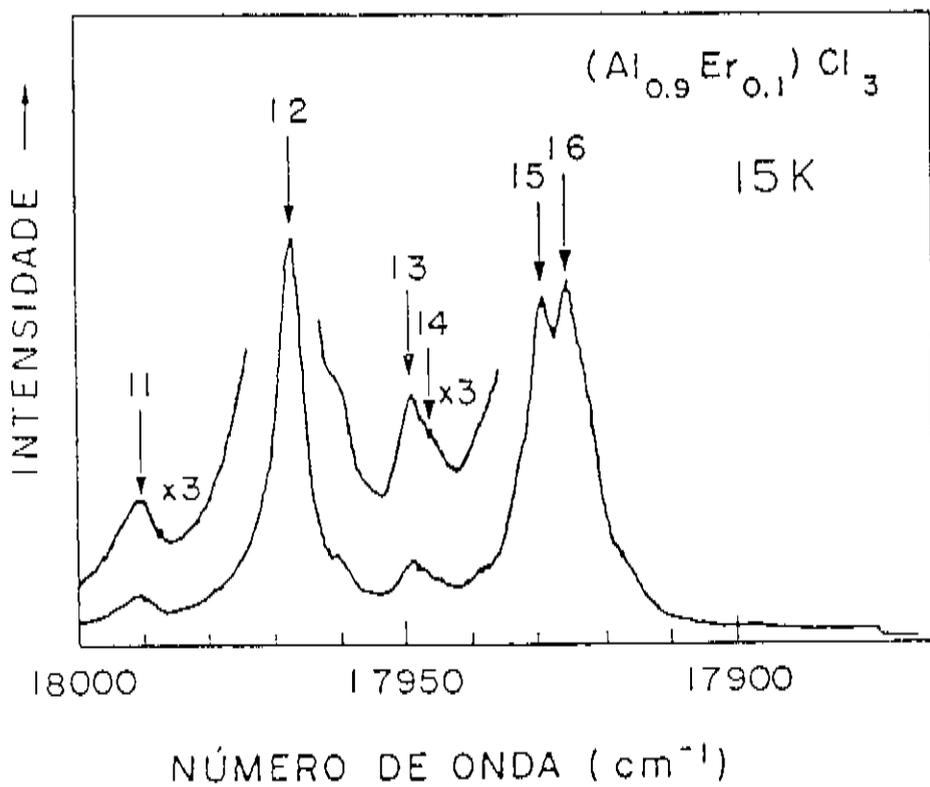
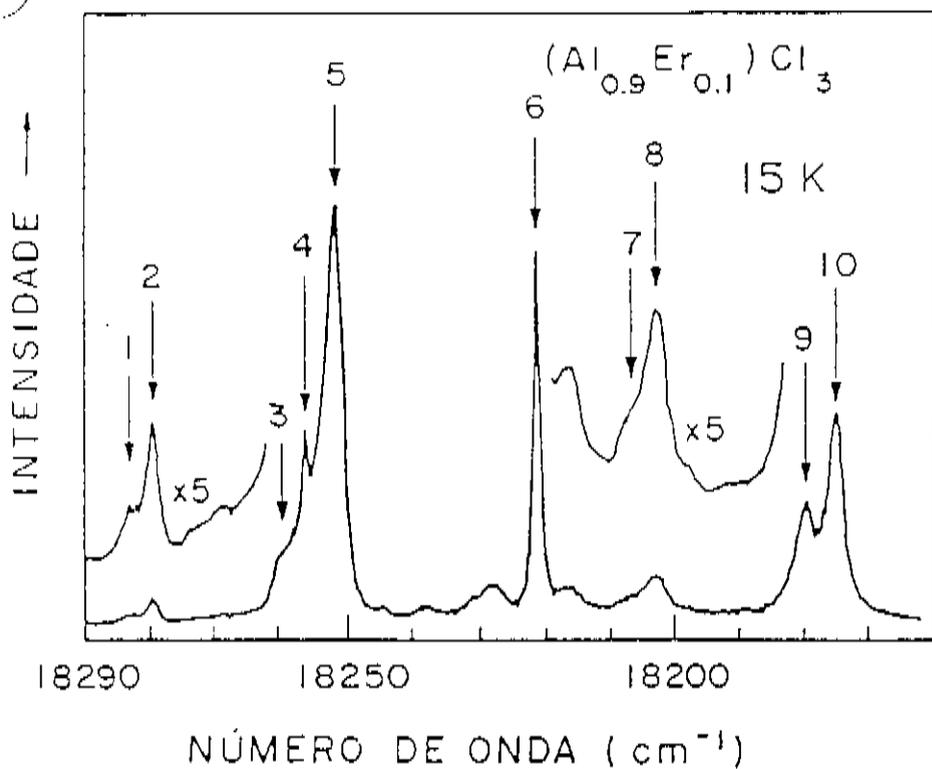
Fig.V.2.2

a) Espéctros de luminescência do $\text{Er}^{3+}\text{AlCl}_3$, (17), relativos às transições ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$

b) Diagrama de níveis para as transições mencionadas em (a) e obtidas a partir dos espéctros de luminescência

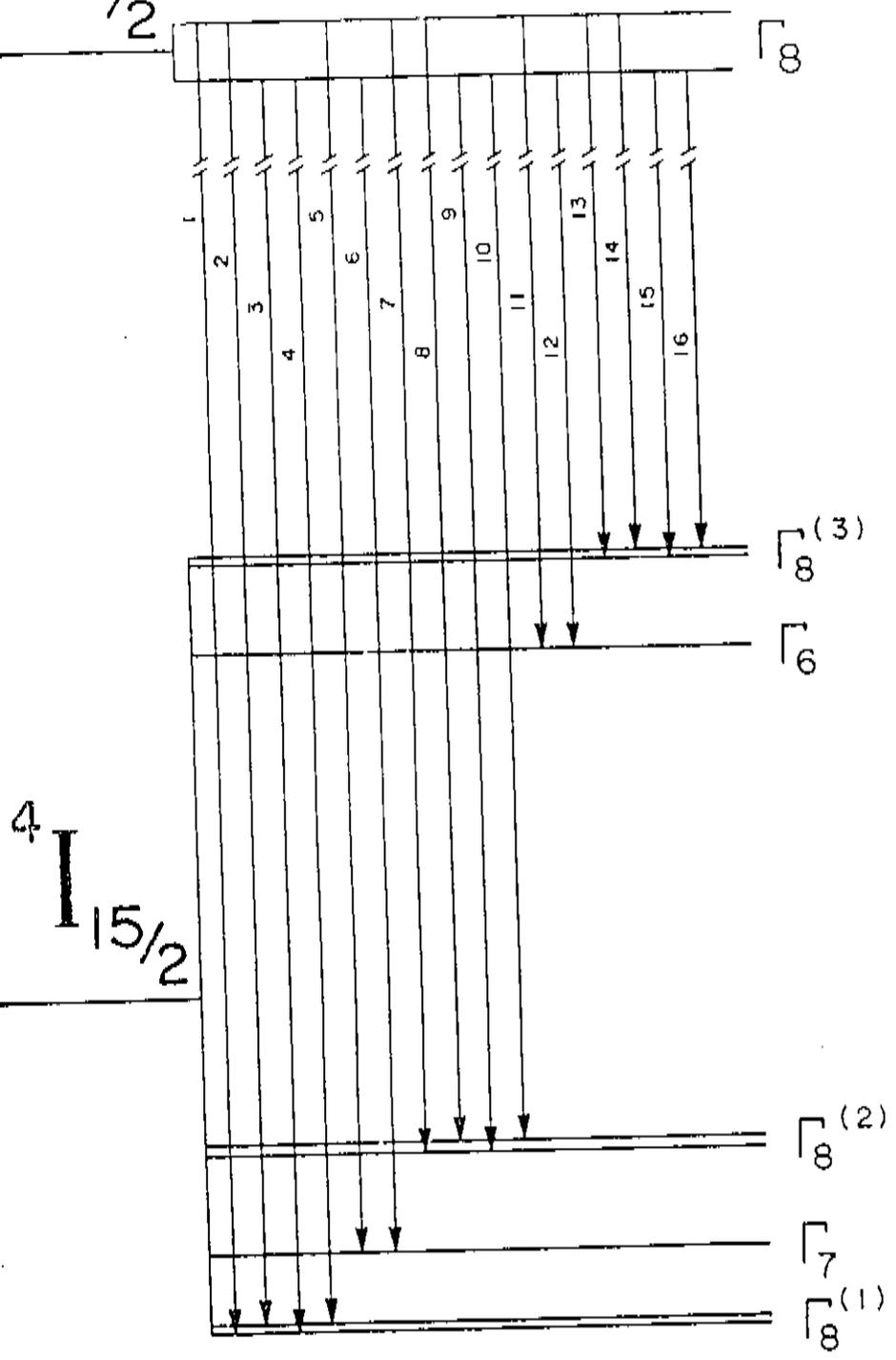
c) Energias correspondentes às transições enumeradas em (a) e (b)

9)



$4S_{3/2}$

b)



c)

Transição	Energia (cm ⁻¹)	⁴ S _{3/2}	+	⁴ I _{15/2}
1	18283	2	+	1
2	18279	2	+	2
3	18259	1	+	1
4	18256	1	+	2
5	18251	2	+	3
6	18221	1	+	3
7	18208	2	+	4
8	18203	2	+	5
9	18179	1	+	4
10	18175	1	+	5
11	17991	2	+	6
12	17967	1	+	6
13	17949	2	+	7
14	17946	2	+	8
15	17929	1	+	7
16	17925	1	+	8

para o parâmetro hiperfino é da mesma ordem daquele observado para o Er^{3+} em sítio de simetria cúbica (42).

As medidas das intensidades da linha de ressonância (para o isótopo nuclear com $I = 0$), em função da temperatura mostra que as transições observadas correspondem ao primeiro dubleto de Kramer excitado, para o nível Γ_8 desdobrado pela distorção trigonal do campo cristalino. A energia de separação E_1 é obtida aproximando-se os dados experimentais encontrados para a dependência com a temperatura, $I(T)$, com a distribuição de Boltzman correspondente ao sistema de níveis mostrado na figura a seguir.

O valor de E_1 encontrado através dos experimentos de RPE e por espectroscopia de luminescência são dados abaixo:

$$E_1 = 5.2 \pm 0,8\text{K (RPE)}$$

$$E_1 = 5.75\text{K (Luminescência)}$$

Para outras ressonâncias observadas, os experimentos em função da temperatura indicam corresponderem ao estado fundamental.

VI. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Inicialmente gostaria de salientar que este trabalho só foi possível devido à persistência, muitas vezes infrutífera, na preparação das amostras. A cinética de intercalação e a formação de estágios variados, com a inserção da impureza magnética da camada intercalante, envolvem reações complexas e exigem estudos elaborados dos mecanismos envolvidos no processo de intercalação. Pode-se dizer, entretanto, que este trabalho serviu como um "caminho" para a preparação dos AlCl_3 -GICs, com impurezas magnéticas diluídas, onde procurando-se compreender os resultados experimentais obtidos, pode-se adquirir conhecimentos práticos na preparação destas amostras.

Ainda com relação à preparação das amostras, pudemos durante o período deste trabalho, aperfeiçoar a infraestrutura utilizada, com a construção de um reator permanente de cloro, proporcionando condições mais adequadas para o trabalho com este gás altamente tóxico. Foi também construído um forno de duas zonas de temperatura, com controles independentes, possibilitando a obtenção de temperaturas estáveis de 100°C a 700°C (as flutuações locais são menores que 1°C). Quanto à manipulação das amostras, foi desenvolvido um sistema simples de transferência, que com as devidas precauções pode substituir de maneira eficiente a falta de uma câmara super-seca de manipulação.

Com relação aos experimentos de ressonância paramagnética eletrônica, principal objetivo deste trabalho, pudemos mostrar que as impurezas de Cu^{2+} e Mn^{2+} intercalados, podem ser utilizadas para se extrair informações da camada intercalante, propriamente

dita.

Observamos, através dos espectros hiperfinos, do Cu^{2+} que este íon ocupa dois sítios distintos no AlCl_3 -GIC, o que significa dizer que a camada intercalada pode ser composta por diferentes espécies, produzidas a partir do AlCl_3 no processo de intercalação. A comparação destes espectros, do Cu^{2+} , nos sítios do grafite e do cristal, nos leva a "concluir" que uma das espécies intercaladas corresponde a forma cristalina do AlCl_3 . O outro sítio, sugere corresponder a alguma espécie molecular, produzida na fase de intercalação a partir do Al_2Cl_6 . Espera-se, no futuro, promover a intercalação destas espécies separadamente, ou seja, obter amostras intercaladas com Cu^{2+} , onde apenas um dos sítios seja observado.

A intercalação com o Mn^{2+} nos permitiu observar, via RPE, que a simetria básica no sítio do íon no cristal, é preservada sob intercalação nos AlCl_3 -GICs, independentemente do estágio mas campo é fortemente reduzido, do cristal para o grafite. A partir destes resultados foi possível constatar que o AlCl_3 intercala com a mesma estrutura de camadas que o cristal, tendo como principal fator para a redução do campo cristalino, a natureza "laminar" (Cl-Al-Cl) da camada intercalada nos AlCl_3 -GICs e as camadas do grafite carregadas positivamente pela transferência de cargas.

Os experimentos em função da temperatura indicam que os íons Mn^{2+} estão fracamente acoplados às vibrações da rede e a consequente variação de D com a temperatura seria devido a expansão térmica ao longo do eixo-c no grafite.

Os experimentos em $\text{Er}^{3+}:\text{AlCl}_3$, cristalino, nos permite concluir que estes íons estão localizados num sítio de simetria

axial com eixo de simetria coincidente com o eixo C do cristal .

Os valores de g obtidos indicam que para g_{\perp} temos uma boa concordância com o valor calculado a partir dos parâmetros de campo cristalino, utilizando-se o hamiltoniano (H_{cc}) de simetria cúbica com uma distorção trigonal. O parâmetro hiperfino A^{\perp} , está de acordo com os valores encontrados na literatura, para o Er^{3+} num sítio de simetria cúbica.

Os experimentos em função da temperatura indicam também que as transições observadas correspondem ao primeiro dubleto Kramer excitado e está em excelente concordância com o resultado obtido por luminescência. Estes experimentos servirão como referência para observação deste íon sob intercalação nos $AlCl_3$ -GICs.

É interessante mencionar, que a intercalação com o Er^{3+} , como impureza magnética na camada intercalante dos $AlCl_3$ -GICs, poderia proporcionar condições de se observar via RPE, no grafite, alguma alteração ocorrida com relação à distorção do campo cristalino, observada para o cristal. Uma possível atenuação desta distorção, produzindo um campo mais cúbico, por exemplo, na camada intercalada no grafite, geraria valores de g mais isotrópicos. Ainda com relação a g , se poderia obter, para diferentes espécies intercaladas, valores característicos da simetria local do Er^{3+} em cada uma das espécies.

Um outro aspecto interessante para a intercalação do Er^{3+} , seria a observação deste íon, via espectroscopia de luminescência, onde possíveis alterações no campo cristalino seriam refletidas nas transições ópticas observadas.

Como continuidade deste trabalho com impurezas magnéticas em $AlCl_3$ cristalino e $AlCl_3$ -GICs, poderíamos ainda citar:

- a intercalação de somente uma das espécies observadas, com o Cu^{2+} como impureza, e observação, na via RPE, do comportamento de g, desdobramento hiperfino e largura de linha, em função da temperatura.

- o estudo da transição de fase, através do parâmetro, D, de campo cristalino e conseqüentemente da largura das linhas mais externas das impurezas de Mn^{2+} , para diferentes velocidades de resfriamento e aquecimento.

- estudo da transição de fase através da forma das linhas, correspondentes as transições mais internas ($1/2 \leftrightarrow -1/2$), das impurezas de Mn^{2+} , assim como da linha dos elétrons de condução.

- interpretação para a forma de linha das impurezas observadas no grafite assim como a dependência desta forma de linha com a frequência de modulação (veja fig.VI.1).

- deslocamentos da linha de eletro-condução, com a temperatura, para diferentes impurezas intercaladas, em função da concentração, e do tipo de interação magnética ocorrida.

- intercalação e observação via RPE, de outras impurezas magnéticas, assim como a observação destas impurezas no cristal de AlCl_3 .

- e finalmente, a utilização da técnica desenvolvida neste trabalho, para a intercalação de outras espécies intercalantes no grafite, e sua observação via RPE.

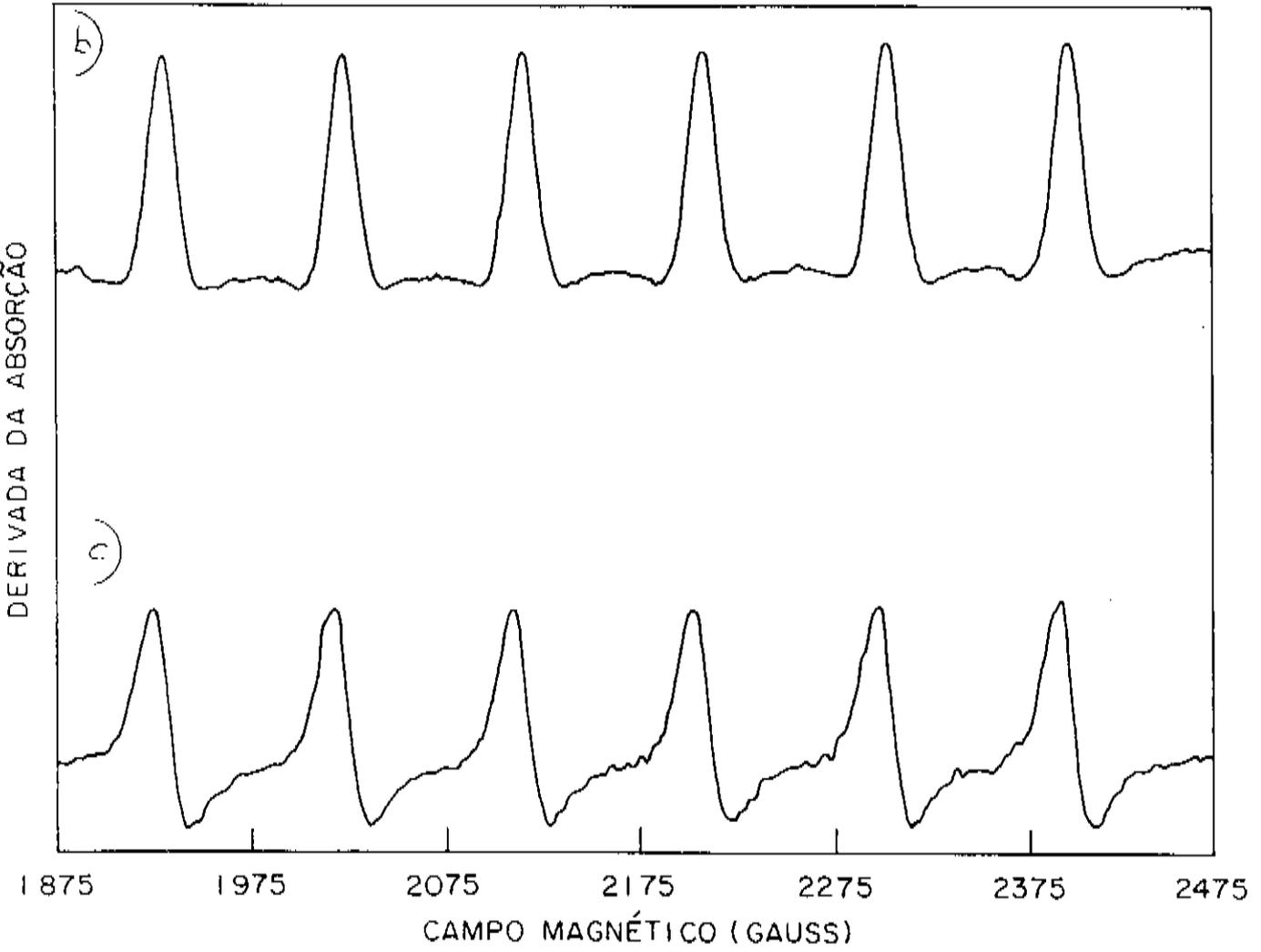
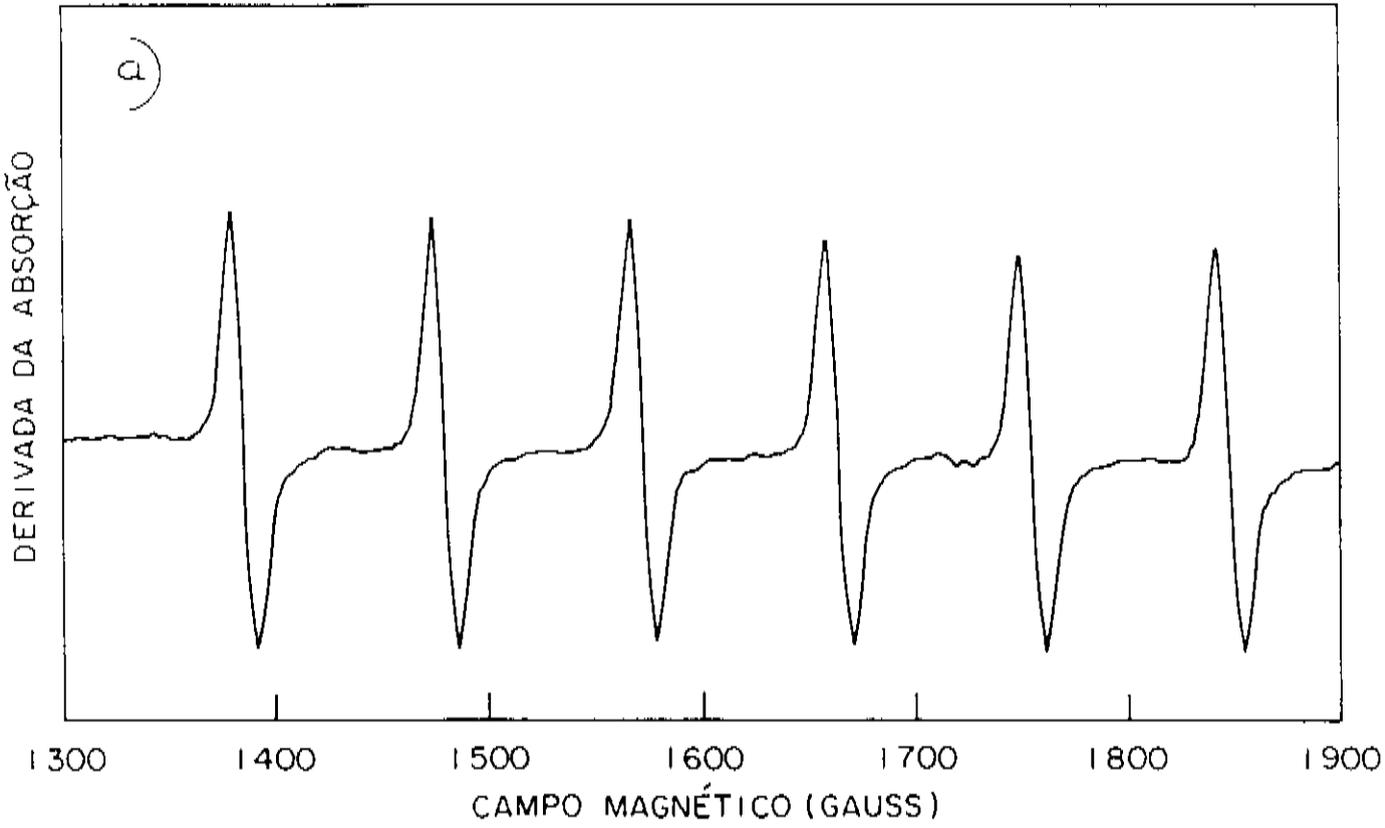
Fig. VI.1

Formas de linha , à temperatura ambiente, para:

a) Mn em cristal de AlCl₃ ; frequência de modulação igual a 100KHz

b) Mn em AlCl₃ -GIC; frequência de modulação igual a 1 KHz

c) Mn em AlCl₃ -GIC; frequência de modulação igual a 100KHz



APÊNDICES

A - Campo Cristalino

Os fundamentos da teoria de campo cristalino HCC, é baseado em duas hipóteses simples:

1) Os elétrons considerados (aqueles das orbitais não preenchidas) são suficientemente localizados no íon, para permitir que o potencial cristalino seja tratado como uma perturbação na configuração eletrônica do íon livre.

2) o efeito dos íons vizinhos é puramente eletrostático e pode ser dado em termos de um potencial do tipo:

$$V_{CC} = V(r, \theta, \phi)$$

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j \frac{q_j}{|R_j - r|} \quad (2)$$

Sendo q_j a j -ésima carga da vizinhança, localizada a uma distância R da origem. Se o íon possui carga q_1 em (r_1, θ_1, ϕ_1) , a energia potencial cristalino será então:

$$E_c = \sum_i q_i v_i = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{|R_j - r_i|} \quad (3)$$

Expressando o potencial (A.2) em harmônicos esféricos temos:

$$\frac{1}{|R - r|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R^{n+1}} P_n^0(\cos\omega) \quad , \quad R > r \quad (4)$$

Onde $P_n^0(\cos\omega)$ são polinômios de Legendre.

O tema da adição dos harmônicos esféricos nos permite escrever:

$$P_n^0(\cos\omega) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j) Y_n^m(\theta_1, \phi_1) \quad (5)$$

Sendo ω o ângulo entre as direções dos vetores r e R dadas por (θ_1, ϕ_1) e (θ_j, ϕ_j) respectivamente.

É conveniente então introduzir os harmônicos tesseriais para evitar quantidades imaginárias e obter expressões mais adequadas.

$$Z_{n0} = Y_n^0$$

$$Z_{nm}^c = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[Y_n^{-m} + (-1)^m Y_n^m \right] \quad (6)$$

$$Z_{nm}^s = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[Y_n^{-m} - (-1)^m Y_n^m \right]$$

ou ainda

$$Z_{n0} = Y_n^0$$

$$Z_{nm}^c = \left[\frac{(2n+1)}{2} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right]^{1/2} P_n^m(\cos\theta) \frac{\cos m\phi}{\sqrt{\Pi}} \quad (7)$$

$$Z_{nm}^s = \left[\frac{(2n+1)}{2} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right]^{1/2} P_n^m(\cos\theta) \frac{\text{sen } m\phi}{\sqrt{\Pi}}$$

Esses harmônicos téseriaais, embora com notação diferente, são idênticos aqueles tabelados por Prather, onde

$$C_N^M = Z_{nm}^c \quad e \quad S_N^M = Z_{nm}^o$$

Voltemos ao teorema da adição dos harmônicos esféricos para reescrever (5).

$$P_n^0(\cos\omega) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{\alpha} Z_{n\alpha}(r) Z_{n\alpha}(R) \quad (A.8)$$

Onde os Z's são calculados para os pontos r e R e somados em α ; para cada n existe termos Z_{n0} e Z_{nm}^c e Z_{nm}^o para todo m.

Se $V(r, \theta, \phi)$ é devido a uma carga q_j em R_j , podemos reescrever a eq. (2) como:

$$V(r, \theta, \phi) = q_j \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R_j^{n+1}} \left[\sum_{\alpha} \frac{4\pi}{2n+1} Z_{n\alpha}(\theta_j, \phi_j) Z_{n\alpha}(\theta, \phi) \right] \quad (9)$$

para k cargas temos:

$$V(r, \theta, \phi) = q_j \sum_{n=0}^{\infty} \sum_m r^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(\theta, \phi) \quad (10)$$

onde:

$$\gamma_{n\alpha} = \sum_{j=1}^k \frac{4\pi}{2n+1} q_j \frac{Z_{n\alpha}(\theta_j, \phi_j)}{R_j^{n+1}} \quad (11)$$

Se os Z_{nm} forem expressos em coordenadas cartesianas, temos uma correspondência imediata entre eles e os "operadores equivalentes" de Stevens, que podem ser usados nos cálculos dos elementos de matriz.

O método dos operadores equivalentes foi introduzido por Stevens (1952). Ele permite calcular os elementos de matriz entre os estados quando a contribuição depende de L ou J . Na prática em cada termo da expansão do potencial de campo cristalino, as coordenadas cartesianas (x, y, z) precisam ser substituídos com componentes análogas às do operador L ou J , levando em conta a não comutação destes operadores.

Se $f(x, y, z)$ é uma função cartesiana de dado grau, os operadores equivalentes são encontrados trocando x, y, z por J_x, J_y e J_z , respectivamente.

Isto pode ser feito repassando os produtos de x, y e z para uma expressão que contenha as possíveis combinações de J_x, J_y e J_z e dividindo pelo número total de combinações. Desta forma o operador construído preserva as mesmas propriedades de transformação por rotação, que o potencial.

Considerando o potencial (A.10) com os harmônicos tesseriais expressos em coordenadas cartesianas temos:

$$V(x, y, z) = \sum_{n, \alpha} r^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(x, y, z) \quad (12)$$

Expressa-los em termos dos operadores equivalentes, significa definirmos funções cartesianas de (x, y, z) relacionadas com os harmônicos tesseriais, ou seja

$$n\alpha = (\text{const}) \frac{f_{n\alpha}}{r^n} \quad (13)$$

por exemplo:

$$\text{para } Z_{nm}^c = (\text{const}) \frac{f_{nm}^c(x, y, z)}{r^n}, \text{ as funções } f_{n\alpha}(x, y, z)$$

assim definidas estão diretamente relacionadas com os operadores, ou seja.

$$\sum_i f_{nm}^c(x_i, y_i, z_i) = \theta_n \langle r^n \rangle O_n^m \quad (14)$$

onde θ_n depende do número quântico orbital l e do número n de elétrons da camada incompleta de J (ou L, S),

$\langle r^n \rangle = \int [f(r)]^2 r^n r^2 dr$, é tomado como parâmetro, uma vez que não conhecemos a parte radial da função de onda com precisão. Usamos a notação $O_n^m(s)$ para representar o operador equivalente de f_{nm}^c .

Então, fazendo o uso do método dos operadores de Stevens, o Hamiltoniano de campo cristalino pode ser escrito como:

$$H_{cc} = - |e| \sum_l V(x, y, z) = \sum_{n,m} \left[A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n \right] O_n^m \quad (15)$$

Onde $A_n^m \langle r^n \rangle$ são denominados "parâmetro de campo cristalino e são geralmente determinados pelo ajustamento de H_{cc}

com os dados experimentais.

O Hamiltoniano de Operadores Equivalentes é comumente notado pela expressão:

$$H_{c.c.} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m$$

onde:

(16)

$$B_n^m = A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n$$

Aqui θ_n é um fator multiplicativo definido por $\theta_2=\alpha$, para segunda ordem, $\theta_4=\beta$, para a quarta ordem e $\theta_6=\gamma$, para a sexta ordem.

O número de termos no Hamiltoniano (16) é limitado por um conjunto de regras que podem ser resumidos por:

i) Todos os termos para $n > 2l$, onde l é o número quântico orbital, se anulam. Para elétrons f ($l = 3$), $n \leq 6$, para elétrons d ($l = 2$) $n \leq 4$.

ii) Os operadores Z_{nm} tem seus elementos de matriz nulos entre estados $\phi_{l'}$ e $\phi_{l''}$, a menos que, $l' + l'' + n =$ número par. Isto para uma configuração com dado l , os elementos de matriz com n ímpar são nulos.

iii) Os operadores Z_{nm} tem seus elementos de matriz nulos entre estados $\phi_{l'm'}$ e $\phi_{l''m''}$ a menos que $m = |m' - m''|$.

Para um potencial de campo cúbico podemos escrever o Hamiltoniano:

$$H_{cc} = \beta_4 \left(O_4^0 + 5 O_4^4 \right) + \beta_6 \left(O_6^0 - 21 O_6^4 \right).$$

B - Hamiltoniano de Campo Cristalino. (Simetria Axial).

Considerando o potencial de campo cristalino da forma $V(r, \theta, \phi)$ podemos escrever o Hamiltoniano, de forma simplificada, pela seguinte expressão:

$$H_{cc} = V(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_l^m r^l Y_l^m(\theta, \phi) \quad (1)$$

onde A_l^m são os coeficientes de campo cristalino, r é o raio do íon magnético e $Y_l^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos $P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}$.

Para um sistema com simetria axial, o Hamiltoniano de campo cristalino deve ser invariante sob rotações no plano x, y . Então:

$$H_{cc}(r, \theta, \phi) = H_{cc}(r, \theta, \phi + \alpha) \quad (2)$$

Sendo α um ângulo arbitrário.

Então a expressão (1) nos dá:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = Y_l^m(\theta, \phi + \alpha) \quad (3)$$

Ou ainda:

$$P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} = P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im(\phi + \alpha)} \quad (4)$$

A expressão (4) será satisfeita se $e^{im\alpha} = 1$ e portanto $m = 2n\pi$ ($n = 1, 2, 3, \dots$). Esta equação tem solução única para $m = n = 0$ uma vez que m é um número inteiro e α um valor qualquer.

Assim H_{cc} pode ser escrito como:

$$H_{cc} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_0^l A_l^0 r^l Y_l^0 (\theta, \phi) \quad (5)$$

Do conjunto de restrições que limitam o número de termos no Hamiltoniano (5), temos que todos os termos com l ímpar e maiores que 2 l , serão nulos. Para os elétrons d, ($l=2$), o número de termos em H_{cc} deve ser menor ou igual a 4.

Como não estamos interessados nos deslocamentos absolutos dos níveis de energia, mas no seu desdobramento devido ao campo cristalino, podemos omitir o primeiro termo $l = 0$.

Expandindo a expressão (5) em função dos polinômios de Legendre normalizados temos:

$$H_{cc} = A_2^0 r^2 P_2^0 (\cos \theta) + A_4^0 r^4 P_4^0 (\cos \theta) \quad (6)$$

Em coordenadas cartesianas:

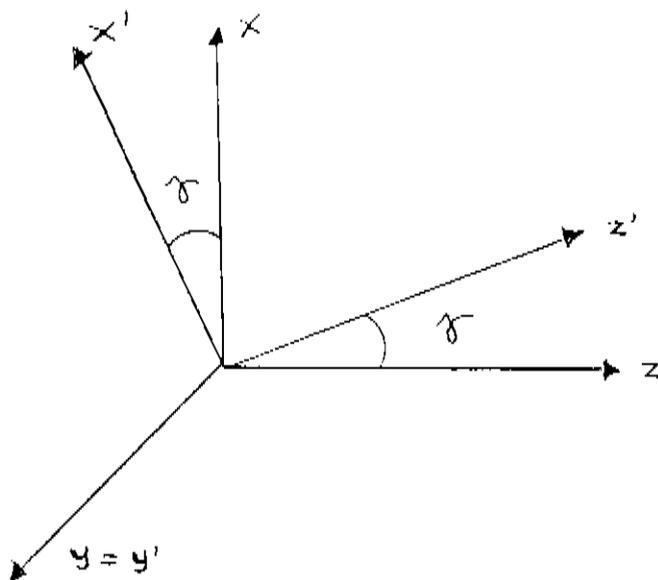
$$\begin{aligned} P_2^0 (\cos \theta) &= \left(5/8\right)^{1/2} \left(3 \cos^2 \theta - 1\right) = \left(5/8 r^4\right)^{1/2} \left(3^2 z - r^2\right) \\ P_4^0 (\cos \theta) &= \left(3 \sqrt{2} / 16\right) \left(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3\right) = \\ &= \left(3 \sqrt{2} / 16 r^4\right) \left(35 z^4 - 30 z^2 r^2 + 3r^4\right) \end{aligned} \quad (7)$$

Sendo H_{cc} expresso agora em termos de:

$$H_{cc} = A_2^0 \left(\frac{5}{8} \right)^{1/2} \left(3z_2 - r_2 \right) + A_4^0 \left(\frac{3\sqrt{2}}{16} \right) \left(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4 \right) \quad (8)$$

Efetuem os agora uma rotação em torno do eixo y , o que nos levará a um novo sistema de coordenada x', y', z' (veja fig.)

$$\left(\text{tal que } \text{tg} \gamma = \left(g_{\perp} / g_{\parallel} \right) \text{tg} \theta \right)$$



Fazendo então $r = R_Y^\phi r'$ onde:

$$R_Y^\gamma \begin{pmatrix} \cos \gamma & 0 & \text{sen } \gamma \\ 0 & 1 & 0 \\ -\text{sen } \gamma & 0 & \cos \gamma \end{pmatrix} \quad \text{é a matriz rotação em torno do eixo } \gamma$$

Temos:

$$\begin{aligned} x &= x' \cos \gamma + z' \text{sen } \gamma \\ y &= y' \\ z &= x' \text{sen } \gamma + z' \cos \gamma \end{aligned} \quad (9)$$

Substituindo o primeiro termo de (8)

$$\begin{aligned} 2 z^2 - x^2 - y^2 &= \left(2 \text{sen}^2 \gamma - \cos^2 \gamma \right) x'^2 + \left(2 \cos^2 \gamma - \text{sen}^2 \gamma \right) z'^2 \\ &\quad - \left(6 \cos \gamma \text{sen } \gamma \right) x' z' - y'^2 \end{aligned} \quad (10)$$

Fazendo $\text{sen}^2 \gamma = 1 - \cos^2 \gamma$ e reorganizando os termos:

$$\begin{aligned} 2 z^2 - x^2 - y^2 &= \left(3 \cos^2 \gamma - 1 \right) z'^2 + \left[1 - \left(3 \cos \gamma - 1 \right) \right] x'^2 - y'^2 \\ &\quad - 3 \text{sen } \gamma \cos \gamma \left(x' z' + z' x' \right) \end{aligned} \quad (11)$$

Somando e subtraindo $\left[\left(3 \cos^2 \gamma - 1 \right) / 2 \right] y'^2$ em (11), temos:

$$\begin{aligned}
-2z^2 - x^2 - y^2 = & \left(2z'^2 - x'^2 - y'^2 \right) \left[\left(1/2 \right) \left(3 \cos^2 \gamma - 1 \right) \right] + \\
+ & \left(x'^2 - y'^2 \right) \left[\left(3/2 \right) \text{sen}^2 \gamma \right] - \left(x'z' + z'x' \right) 3 \text{sen} \gamma \cos \gamma \quad (12)
\end{aligned}$$

Resolvendo o segundo termo da eq. (8) e levando em conta que os autovalores devido aos termos fora da diagonal serão mínimos quando aplicarmos a teoria da perturbação e portanto podemos desprezá-los, temos:

$$35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4 = a \left(35z'^4 - 30z'r^2 + 3r^4 \right) \left(35\cos^4\gamma - 30\cos^2\gamma + 3 \right) \quad (13)$$

Onde a é uma constante.

Portanto o Hamiltoniano de campo cristalino no novo sistema de coordenadas será então:

$$\begin{aligned}
H_{cc} = & A_2^0 \left(5/8 \right)^{1/2} \left\{ \left(3z' - r^2 \right) \left[\left(1/2 \right) \left(3\cos^2\gamma - 1 \right) \right] + \left(x'^2 - y'^2 \right) \left[\left(3/2 \right) \text{sen}^2\gamma \right] - \right. \\
- & \left. \left(xz' + z'x' \right) 3\text{sen} \gamma \cos \gamma \right\} + \\
+ & A_4^0 \left(3\sqrt{2} / 16 \right) a \left(35z'^4 - 30z'^2 - 30z'^2r^2 + 3r^4 \right) \left(35\cos^4\gamma - 30\cos^2\gamma + 3 \right) \quad (14)
\end{aligned}$$

Podemos agora aplicar o teorema de Wigner-Eckart,

$$\langle J, M_J | \sum_1 P_1^m(r_1) | J, M'_J \rangle = \alpha_1 \langle r^1 \rangle \langle J, M_J | O_1^m(J) | J, M'_J \rangle \quad (15)$$

Onde O_1^m são os operadores equivalentes aos polinômios homogêneos P_1^m , proporcionais a $r^1(Y_1^m + Y_1^{m*})$ que apesar da notação semelhante não devem ser confundidos com os polinômios de Legendre.

Assim, da eq. (14) e (15) podemos obter o operador (16) que atua sobre as variáveis de momento angular, ao invés do Hamiltoniano que opera sobre coordenadas cartesianas.

A forma final para H_{cc} pode então ser escrita como:

$$\begin{aligned} H_{cc} = D \left\{ \left[S_z'^2 - \left(1/3\right) S(S+1) \right] \left[\left(3 g_{//}^2 / g^2\right) \cos^2 \theta - 1 \right] + \right. \\ \left. + \left(1/2\right) \left(S_+'^2 + S_-'^2 \right) \left(g_{\perp}^2 / g^2 \right) \sin^2 \theta - \right. \\ \left. - \left[\left(S_+^{\prime} S_z^{\prime} + S_z^{\prime} S_+^{\prime} \right) + \left(S_-^{\prime} S_z^{\prime} + S_z^{\prime} S_-^{\prime} \right) \right] \left(g_{\perp} g_{//} / g^2 \right) \sin \theta \cos \theta \right\} + \\ + d \left\{ \left[35 S_z'^4 - 30 (S+1) S_z'^2 + 25 S_z'^2 - 65 (S+1) + \right. \right. \\ \left. \left. + 3 S^2 (S+1)^2 \right] \left[35 \left(g_{//}^4 / g^4 \right) \cos^4 \theta - 30 \left(g_{//}^2 / g^2 \right) \cos^2 \theta + 3 \right] \right\} \quad (16) \end{aligned}$$

Sendo:

$$D = \left(45/32\right)^{1/2} \alpha_2 A_2^0 \langle r^2 \rangle$$

$$d = \left(3a \sqrt{2} / 16\right) \alpha_4 A_4^0 \langle r^2 \rangle$$

$$\sin \gamma = \left(g_{\perp}/g\right) \sin \phi$$

$$\cos \phi = \left(g_{\parallel}/g\right) \cos \phi$$

$$S_z = S_x \pm i S_y$$

Levando-se em consideração que a energia Zeeman é muito maior que a energia de campo cristalino, os autovalores de H_{cc} (16) podem agora ser calculados por teoria da perturbação, de primeira ordem para os termos diagonais e de segunda ordem para os termos fora da diagonal.

Em termos dos operadores de Stevens H_{cc} é dado por:

$H_{cc} = D O_2^0 + a O_4^0$, onde D e a são parâmetros de 2ª e 4ª ordens respectivamente.

C - Hamiltoniano Zeeman Eletrônica (Simetria Axial)

As interações entre os spins \vec{S} e o campo magnético \vec{H}_0 são dados pelos seguintes Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \beta \vec{S} \cdot \overleftrightarrow{g} \cdot \vec{H}_0$$

Onde \overleftrightarrow{g} é um tensor simétrico $g_{ij} = g_{ji}$, β é o magneton de Bohr e \vec{H}_0 o campo magnético externo.

Na forma mais geral o tensor \overleftrightarrow{g} para uma orientação arbitrária (x, y, z) pode ser escrito como:

$$\overleftrightarrow{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (1)$$

Se escolhermos um sistema de eixos tal que (x, y, z) são os eixos principais do tensor g , então os termos fora da diagonal são nulos e \mathcal{H}_z é dado por:

ou:

$$\mathcal{H}_z = \begin{pmatrix} H_x & H_y & H_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} \beta \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_z = \beta \left(g_{xx} H_x S_x + g_{yy} H_y S_y + g_{zz} H_z S_z \right) \quad (3)$$

Se o campo magnético é aplicado em uma direção com cossenos diretos (l, m, n) em relação aos eixos principais, o valor de g é dado por:

$$g^2 = l^2 g_{xx}^2 + m^2 g_{yy}^2 + n^2 g_{zz}^2 \quad (4)$$

Para um sistema com simetria axial, onde z é o eixo de

metria, $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ e $g_{zz} = g_{//}$

$$\text{nestas condições } \kappa = \beta \left[g_{\perp} \left(H_x S_x + H_y S_y \right) + g_{//} H_z S_z \right] \quad (5)$$

$$\text{e } g^2 = g_{//}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (6)$$

Onde θ é o ângulo entre \vec{H} e o eixo z.

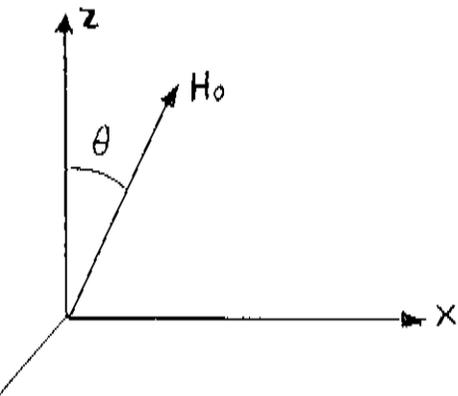
Supondo ainda que κ seja paralelo ao plano x, z, (veja .), podemos escrever:

$$\kappa_z = \beta H \left(g_{//} S_z \cos \theta + g_{\perp} S_x \sin \theta \right)$$

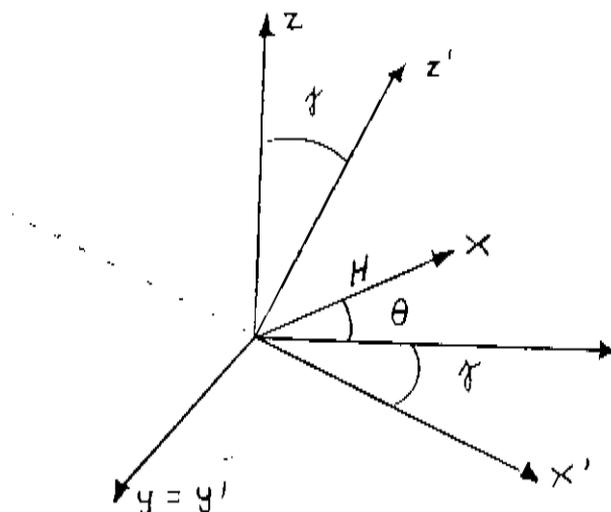
$$H_x = H_0 \sin \theta$$

$$H_y = 0$$

$$H_z = H_0 \cos \theta \quad (7)$$



O Hamiltoniano pode ser agora diagonalizada num novo sistema de coordenadas eletrônicas x', y', z' ($y = y'$).



$$\begin{aligned}
 x &= z' \operatorname{sen} \gamma + x' \operatorname{cos} \gamma \\
 y &= y' \\
 z &= z' \operatorname{cos} \gamma - x' \operatorname{sen} \gamma \\
 S_z &= S'_z \operatorname{cos} \gamma - S'_x \operatorname{sen} \gamma \\
 S_x &= S'_x \operatorname{cos} \gamma + S'_z \operatorname{sen} \gamma
 \end{aligned}$$

(8)

Substituindo (8) em (7) temos:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_z &= \beta H \left[\left(g_{//} \operatorname{cos} \gamma \operatorname{cos} \theta + g_{\perp} \operatorname{sen} \gamma \operatorname{sen} \theta \right) S'_z - \right. \\
 &\left. - \left(g_{//} \operatorname{sen} \gamma \operatorname{cos} \theta - g_{\perp} \operatorname{cos} \gamma \operatorname{sen} \theta \right) S'_x \right]
 \end{aligned}$$

(9)

Para que \mathcal{H}_z seja diagonal o segundo termo de (9) deve se anular, e para tal:

$$\operatorname{tg} \gamma = \left(g_{\perp} / g_{//} \right) \operatorname{tg} \theta \quad (10)$$

Fazendo $\cos^2 \gamma = 1/\operatorname{tg}^2 \theta + 1$ e subst. na eq. (8) temos:

$$\cos^2 \gamma = g_{//}^2 \cos^2 \theta / \left(g_{\perp}^2 \operatorname{sen}^2 \theta + g_{//}^2 \cos^2 \theta \right) \quad (11)$$

Considerando g^2 como em (6) e subst. em (11):

$$\cos \gamma = \left(g_{//} / g \right) \cos \theta$$

$$\operatorname{sen} \gamma = \left(g_{\perp} / g \right) \operatorname{sen} \theta \quad (12)$$

Substituindo (12) em (9) temos:

$$\mathcal{H}_z = g\beta H S'_z \quad (13)$$

Daí segue que a energia Zeeman E será:

$$E_m^2 = \langle \kappa | \mathcal{H}_z | \kappa \rangle = g\beta H \kappa \quad (14)$$

D - Hamiltoniano de Estrutura Hiperfina

O Hamiltoniano de estrutura hiperfina, representa as interações entre os momentos magnéticos eletrônicos e nucleares, pode ser escrita na forma:

$$\mathcal{H}_N = \vec{S} \cdot \overleftrightarrow{A} \cdot \vec{I} \quad (1)$$

Onde \vec{S} e \vec{I} representam os momentos de spins eletrônicos e nucleares respectivamente, \overleftrightarrow{A} é o tensor hiperfino.

Na forma mais geral \mathcal{H}_N é dada por:

$$\mathcal{H}_N = \begin{pmatrix} S_x & S_y & S_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{yy} & A_{zz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{zz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} \quad (2)$$

Então:

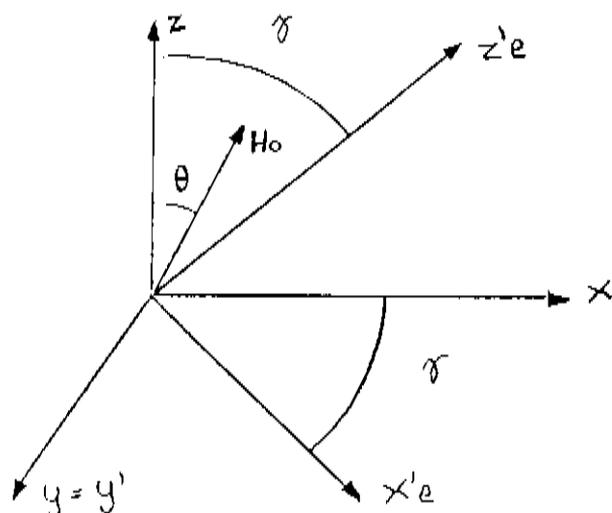
$$\begin{aligned} \mathcal{H}_N = & \left(A_{xx} S_x I_x + A_{xy} S_x I_y + A_{xz} I_z + \right. \\ & + A_{yx} S_y I_x + A_{yy} S_y I_y + A_{yz} S_y I_z + \\ & \left. + A_{zx} S_z I_x + A_{zy} S_z I_y + A_{zz} S_z I_z \right) \quad (3) \end{aligned}$$

De forma similar ao tratamento dado ao tensor g na Hamiltoniano Zeeman, podemos escolher os eixos (x, y, z) como eixos principais para o tensor hiperfino. E num sistema com

simetria axial e então teremos:

$$H_N = A_{//} S_z I_z + A_{\perp} \left(S_x I_x + S_y I_y \right) \quad (4)$$

Façamos agora uma rotação, de um ângulo $= \phi$, em torno de y , o que nos conduzirá a um novo sistema de coordenadas eletrônicas (x'_e, y'_e, z'_e) .



$$\begin{aligned} S_x &= S'_z \operatorname{sen} \gamma + S'_x \operatorname{cos} \gamma \\ S_z &= S'_z \operatorname{cos} \gamma - S'_x \operatorname{sen} \gamma \\ S_y &= S'_y \end{aligned} \quad (5)$$

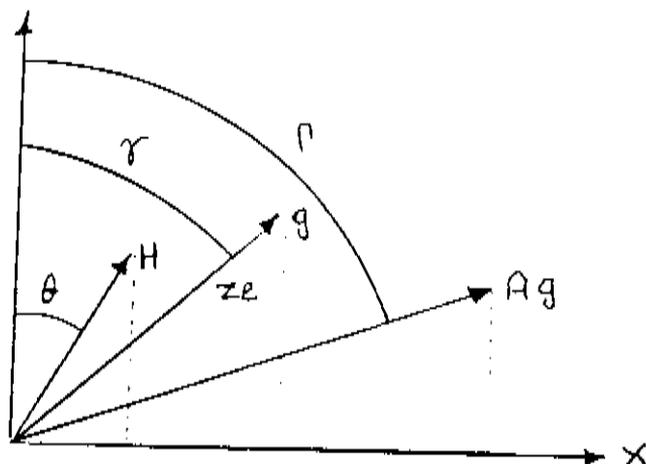
A expressão (4) será então:

$$H_N = A_{//} \left(S'_z \operatorname{cos} \gamma - S'_x \operatorname{sen} \gamma \right) I_z + A_{\perp} \left[\left(S'_z \operatorname{sen} \gamma - S'_x \operatorname{cos} \gamma \right) I_x + S'_y I_y \right] \quad (6)$$

Os termos envolvendo $S'_x I_x$ e $S'_y I_y$ podem ser tratados por teoria de perturbação de segunda ordem, se $A \ll g\beta H$, mas o termo envolvendo $S'_z I_x$ não pode e portanto deve ser eliminado por meio de

uma nova mudança de coordenadas para I. Escolhendo agora um novo sistema de eixos (x'_n, y'_n, z'_n) efetuemos uma rotação de um ângulo Γ , em torno do eixo y, a partir dos eixos originais (x, y, z) .

(Os sub-índices e e n correspondem à coordenadas de spin eletrônicos e nucleares respectivamente). (veja fig.).



$$I_x = I'_z \operatorname{sen}\Gamma + \operatorname{cos}\Gamma$$

$$I_z = I'_z \operatorname{cos}\Gamma + \operatorname{sen}\Gamma$$

$$I_y = I'_y$$

(7)

Então:

$$\mathcal{H}_N = \left(A_{//} \operatorname{cos}\gamma \operatorname{cos}\Gamma + A_{\perp} \operatorname{cos}\gamma \operatorname{cos}\Gamma \right) S'_z I'_z +$$

$$+ \left(A_{//} \operatorname{sen}\gamma \operatorname{sen}\Gamma + A_{\perp} \operatorname{cos}\gamma \operatorname{cos}\Gamma \right) S'_x I'_x + A_{\perp} S'_y I'_y +$$

$$+ \left(A_{\perp} \operatorname{sen}\gamma \operatorname{cos}\Gamma - A_{//} \operatorname{cos}\gamma \operatorname{sen}\Gamma \right) S'_z I'_x +$$

$$+ \left(A_{\perp} \operatorname{cos}\gamma \operatorname{sen}\Gamma - A_{//} \operatorname{sen}\gamma \operatorname{cos}\Gamma \right) S'_x I'_z$$

(8)

O termo $S'_z I'_z$ em (8) será igual a zero se:

$$\text{tag}\Gamma = \left(A_{\perp} / A_{\prime\prime} \right) \text{tg}\gamma = \left(A_{\perp} g_{\perp} / A_{\prime\prime} g_{\prime\prime} \right) \text{tg}\theta \quad (9)$$

mas,

$$\cos^2\Gamma = 1 / \left(\text{tg}^2\Gamma + 1 \right) \quad (10)$$

levando (10) em (9) temos:

$$\cos^2\Gamma = \left(g_{\prime\prime}^2 A_{\prime\prime}^2 \cos^2\theta / g_{\perp}^2 A_{\perp}^2 \text{sen}^2\theta + g_{\prime\prime}^2 A_{\prime\prime}^2 \cos^2\theta \right) \quad (11)$$

Tomando:

$$g^2 A^2 = g_{\perp}^2 A_{\perp}^2 \text{sen}^2\theta + g_{\prime\prime}^2 A_{\prime\prime}^2 \cos^2\theta \quad (12)$$

Temos:

$$\begin{aligned} \cos\Gamma &= \left(A_{\prime\prime} g_{\prime\prime} / Ag \right) \cos\theta \\ \text{sen}\Gamma &= \left(A_{\perp} g_{\perp} / Ag \right) \text{sen}\theta \end{aligned} \quad (13)$$

E substituindo (13) em (8):

$$\begin{aligned}
H_N = & AS'_z I'_z + (A_\perp / A) \left(A_{//} S'_x I'_x + AS'_y I'_y \right) + \\
& + \left[(A_\perp^2 - A_{//}^2) / A \right] \left(g_\perp g_{//} / g^2 \right) \text{sen } \theta \text{ cos } \theta
\end{aligned}
\tag{14}$$

Os valores de $E_{N(m,m)}$ podem agora ser obtidos usando os cálculos da teoria de perturbação de primeira e segunda ordens.

REFERÊNCIAS

- 1) Dresselhaus. M. S. and Dresselhaus, G., *Advances in Physics*, 30, 139 (1981).
- 2) Inagaki M., *Chemical Physics of Intercalation, Proc. of a NATO Advanced Study Inst on Chem. Phys. Intercal.*, 12, 106 (1987).
- 3) Voguel F.L., *J. Matter. Sci.*, 12 982 (1977).
- 4) Foley G. M., Zeller C., Falardeau E.R., Voguel F.L., *Solid State Comm.*, 24, 371 (1977).
- 5) Pendry L.A., Wehnik R., Voguel F.L., Lagrange P., Furdin G., Makrini M.E., Herold A., *Solid State St. Comm.*, 38, 677 (1971).
- 6) Koike Y., Suematsu H., Higuchi K., Tanuma S., *Solid State Comm.*, 27, 623 (1978).
- 7) Hannay N.B., Geballe T.H., Mattias B.T., Andres K., Schimidt P., Mac Nair D., *Phys. Rev. Letters*, 14, 225 (1965).
- 8) Safran S.A., *Phys. Rev. Letters*, 44, 937 (1980).
- 9) Safran S.A., and Hamann D.R., *Phys. Rev. B*, 22, 606 (1980).
- 10) Mellman S.E., and Kirczenow G., *Phys. Rev. B*, 26, 2310 (1982).
- 11) Shieh C.C., Schimidt R.L., Fischer J.E., *Phys. Rev. B*, 20, 3351 (1979).
- 12) Nishitani R., Uno Y., Suematsu H., *Phys. Rev. B*, 27, 6572 (1983).
- 13) Falardeau et al, *Inorg. Chem.* 17, 301 (1979).
- 14) Koga K., Suzuki M. Yasuoka H., *Shynthetic Mettals*, 12, 467 (1985).

- 15) Gonzales O., Flondrois S., Maaroufi A. and Amiell J., Solid State Comm., 51, 499 (1984).
- 16) Ceotto G., Barberis G.E., Rettori C., Phys. Rev. B, 39, 8816 (1989).
- 17) Ceotto G., Pires M.A., Sanjurjo J.A., Rettori C., Barberis G.E., Phys. Rev. B, 42 909 (1990).
- 18) Stumpp E., Matter. Sci. Engng., 31, 53 (1977).
- 19) Shafer H., Angew Chem., 88, 775 (1976).
- 20) Dziemianowicz T., Forsman W., Vangelist R., Herold A., Carbon, 22, 53 (1984).
- 21) Wessbecher D.E. and Forsman C.W., Synthetic Metals, 40, 219 (1991).
- 22) Rudorff W., Adv. Inorg. Chem. Radiochem, 1, 223 (1959).
- 23) Wyckoff R., Crystal Structures, 2^a ed., Interscience Publishers, 1, 55, (1963).
- 24) Templeton D.H. and Carter G.F., J. Phys. Chem., 58, 940 (1954).
- 25) Rakestraw J.W. and Dieke G.H., J. Chem. Phys., 42, 873, (1965).
- 26) Zeiger H.J. and Pratt G.W., Oxford University Press (1973).
- 27) Hempstead C.F. and Bowers K.D., Phys. Rev., 118, 131 (1960).
- 28) Prather V.S. National Bureau of Standards Monograph, n^o19, (U.S. GPO, Washington DC, 1961).
- 29) Hutchings M.T., Solid State Phys. - Advances in Research and Applications, 16, 227 (1967).
- 30) Lea Wolf.
- 31) Stein R.M., Tese de Doutorado.
- 32) Ceotto G., Tese de Mestrado.

- 33) Gualberto G.M., Underhill C., Leung S.Y., Dresselhaus G., Phys. Rev. B, 21, 862 (1980).
- 34) Leung S.Y., Underhill C., Dresselhaus G., Krapchev T., Ogilvie R., Dresselhaus M.S., Phys. Rev. Letters, 76A, 89 (1980).
- 35) Lifshitz E., Francis A.H., J. Phys. Chem., 86, 4714 (1982).
- 36) Behrens P., Wiegand U., Metz W., Ext. Abstr. Carbon, 86, 502, Baden-Baden, Germany (9186).
- 37) Vangelisti R., Lelaurain M., Batalan F., Carbon, 24, 654 (1986).
- 38) Yacoby Y., Sanjurjo J.A., Pires M.A., Katiyar R.S., Rettori C., accepted Phys. Rev. B (1982).
- 39) Akishin P.A., Rambidi N.G., Zazorin E.Z., Soviet Phys. Cryst., 4, 167 (1960).
- 40) Pietronero L., Strassler S., Zeller H.R., Phys. Rev. Letters, 41, 763 (1978).
- 41) McRae E., Marêché J.F., Bendriss-Rerhrhaye A., Langrange P., Lelaurain M., Annal de Physique , 11, 13 (1986).
- 42) Mesquita R.N., Barberis G.E., Rettori C., Torikachvilli M.S., Maple M.B., Solid State Comm., 74, 1047 (1990).