

TESE DE MESTRADO

"ESTUDO POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA
DO ION Co^{2+} NA MATRIZ ACETATO DE NÍQUEL
TETRA HIDRATADO"

Orientador: *Dr. Helion Vargas*

FLÁVIO GANDRA

*Tese apresentada ao Instituto de
Física da Universidade Estadual
de Campinas, para a obtenção do
título de Mestre em Ciências.*

Agosto de 1978

A G R A D E C I M E N T O S

Este estudo foi realizado no Laboratório de Ressonância Magnética deste Instituto, sob a orientação do Professor Helion Vargas.

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

Este trabalho foi realizado graças ao suporte financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

I N D I C E

	<u>página</u>
INTRODUÇÃO.....	01
<u>CAPÍTULO I - ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE O ION Co^{2+} EM</u>	
SIMETRIA OCTAEDRAL.....	02
I.1 - O íon Co^{2+}	02
I.2 - Ação do Campo Cristalino Cúbico no nível fundamental 4F do íon livre Co^{2+}	02
I.3 - O acoplamento LS	05
I.4 - Interação Magnética Hiperfina.....	10
I.5 - A estrutura Hiperfina.....	11
I.6 - Anisotropia dos tensores \vec{g} e \vec{A}	12
<u>CAPÍTULO II - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....</u>	15
II.1 - O espectrômetro de RPE.....	15
II.2 - O sistema de baixas temperaturas.....	19
II.3 - A estrutura cristalográfica do acetato de níquel.....	21
<u>CAPÍTULO III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS - APRESENTAÇÃO</u> E DISCUSSÃO.....	25
III.1 - RPE do Ni^{2+} no NiAc.....	25
III.2 - RPE do Co^{2+} no NiAc.....	31
III.2.1 - Determinação de \vec{g} e \vec{A} pelo método de Schonland.....	36

III.2.2 - Ambigüidade na determinação dos
tensores \vec{g} e \vec{A} 42

III.2.3 - Determinação de \vec{g} e \vec{A} por um
procedimento alternativo..... 45

III.2.4 - Os Erros na determinação dos
tensores \vec{g} e \vec{A} 48

CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS..... 55

IV.1 - Conclusões..... 55

IV.2 - Perspectivas..... 56

APÊNDICE A..... 57

APÊNDICE B..... 60

REFERÊNCIAS..... 64

I N T R O D U Ç Ã O

O objetivo deste trabalho é o estudo, pela ressonância paramagnética eletrônica (RPE), dos íons Ni^{2+} e Co^{2+} sob a ação do campo cristalino do acetato de níquel tetra-hidratado.

Na maioria dos sais hidratados de níquel, a ação do campo cristalino sobre o nível fundamental do íon livre Ni^{2+} é descrita por um tripleto fundamental de spin. Entretanto, os resultados observados por RPE para o Ni^{2+} no acetato de níquel, não são descritos por este modelo. No Capítulo III, estes resultados são apresentados e confrontados com aqueles obtidos por susceptibilidade magnética e calor específico no pó do acetato de níquel.

O íon Co^{2+} entra na rede como impureza natural do níquel. A ação do campo cristalino de simetria octaédrica sobre o nível fundamental do íon livre Co^{2+} é discutida no Capítulo I. Sendo um íon Kramer, pode-se estabelecer de forma geral que o Co^{2+} sob a ação do campo cristalino e do acoplamento spin-órbita, é descrito por um dubleto fundamental. Os resultados experimentais obtidos por RPE, apresentados e discutidos no Capítulo III, são descritos por este modelo.

A determinação dos tensores \vec{g} e \vec{A} da hamiltoniana de spin pelo método de Schonland (14), apresentou dificuldades devido a problemas experimentais. A fim de superar estas dificuldades, foi desenvolvido um procedimento alternativo para as determinações dos tensores, com base nos trabalhos de Schonland.

O Capítulo IV constitui as conclusões deste estudo.

C A P Í T U L O I

ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE O ÍON Co^{2+} EM SIMETRIA OCTAEDRAL.

I.1 - O Íon Co^{2+}

O íon Co^{2+} pertence ao grupo de transição do ferro, e como tal, possui a camada 3d incompleta. Sua configuração eletrônica é $[\text{Ar}]3d^7$ e, de acordo com a regra de Hund, seu estado fundamental é um nível 4F com $L = 3$ e $S = 3/2$.

Sendo do grupo 3d, o Co^{2+} , na maioria dos sais hidratados, se caracteriza por um acoplamento spin-órbita muito fraco, comparável, em ordem de grandeza, à parte não cúbica do campo cristalino. Por sua vez, o campo cristalino é tratado como uma perturbação sobre o íon livre e o modelo de cargas pontuais é assumido para o cálculo da Hamiltoniana (3).

I.2 - Ação do Campo Cristalino Cúbico no Nível Fundamental 4F do Íon Livre Co^{2+}

Embora este cálculo se encontre em detalhes na Literatura, (1,2,3,4) seu desenvolvimento é útil para a compreensão do problema, e passamos a descrevê-lo sucintamente.

Na maioria dos materiais isolantes, o íon paramagnético se encontra envolto por um cubo (ou octaedro) de cargas, o qual não é regular devido a pequenas distorções axiais, trigonais ou rômbricas, características de cada material. Desta forma, o potencial elétrico nas imediações do centro do cubo é dado por

$$V(r, \theta, \phi) = V_{\text{cubo}}(r, \theta, \phi) + V_{\text{distorção}}(r, \theta, \phi)$$

onde $V_{\text{distorção}}$ é uma perturbação pequena no potencial V_{cubo} da do pelo cubo regular. Considerando somente o potencial causado pelo arranjo regular, o potencial no interior do mesmo deve sa

atisfazer a equação de Laplace.

$$\nabla^2 V(r, \theta, \phi) = 0 \quad (I.2 - 1)$$

cuja solução em termos de harmônicos esféricos, é

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{n,m} A_n^m r^n Y_n^m(\theta, \phi) \quad (I.2 - 2)$$

O número de termos da expansão acima se reduz a 4 para elétrons d quando consideramos as condições de ortogonalidade dos harmônicos esféricos no cálculo dos elementos de matriz de V (4). Deste modo,

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{n=0}^4 \sum_{m=-n}^n A_n^m r^n Y_n^m(\theta, \phi) \quad (I.2 - 3)$$

Expandindo (I.2 - 3) e usando as condições de simetria, mostra-se que para um octaedro regular, $V(r, \theta, \phi)$ é dado por

$$V(r, \theta, \phi) = A_4^0 r^4 \left[Y_4^0(\theta, \phi) + \left(\frac{5}{14}\right)^{1/2} (Y_4^4(\theta, \phi) + Y_{-4}^4(\theta, \phi)) \right] \quad (I.2 - 4)$$

Pryce e Stevens (2,5) desenvolveram um método para o cálculo dos elementos de matriz de V através de um operador equivalente à Hamiltoniana de campo cristalino. Este método é uma aplicação do Teorema de Wigner - Eckart e consiste em relacionar as funções de um dado grau de x , y , e z do potencial cristalino, (ou no nosso caso os harmônicos Tesserais), com os operadores L_x , L_y e L_z de momento angular orbital, levando em conta que estes não comutam entre si. Assim, Hutchings (3) mostra que a Hamiltoniana de campo cristalino (I.2 - 4) pode ser escrita em termos de operadores equivalentes $O_n^m(\vec{L})$, como

$$H_C = \underbrace{A_4^0 \langle r^4 \rangle \langle L | \beta | L \rangle}_{B_4} \left[O_4^0(\vec{L}) + 50 \frac{4}{4} (\vec{L}) \right] \quad (I.2 - 5)$$

onde $\langle L | \beta | L \rangle$ é o fator multiplicativo de Stevens (pg 253 (3)) que

para um íon $3d^7$ assume o valor

$$\langle L|\beta|L\rangle = -\frac{2}{315}$$

e A_4^0 depende da distribuição de cargas na vizinhança do íon para magnético, o qual para um octaedro assume o valor

$$A_4^0 = \frac{7}{16} \frac{Ze^2}{R^5}$$

essencialmente positivo, onde R é a distância da carga $-Ze$ ao centro do octaedro.

Deste modo, para um íon $3d^7$ em simetria octaedral, o parâmetro B_4 assume valores negativos. Devido ao fato de B_4 envolver integrais das funções radiais $\langle r^4 \rangle$, as quais não são suficientemente conhecidas, este costuma ser medido experimentalmente através de técnicas tais como absorção ótica.

Uma vez que o primeiro estado excitado do íon livre Co^{2+} , um nível $4P$, está em torno de 14.000 cm^{-1} acima do nível fundamental $4F$, este último pode ser considerado, em primeira aproximação, isolado dos demais para estudos de E.P.R. .

Os elementos de matriz de H_c (I.2 - 5), resultantes da aplicação do campo cúbico sobre o nível fundamental $4F$, encontram-se tabelados (1), e obtem-se os níveis de energia

$$\begin{aligned} W(\Gamma_2) &= -720 B_4 \\ W(\Gamma_5) &= -120 B_4 \\ W(\Gamma_4) &= 360 B_4 \end{aligned} \tag{I.2 - 6}$$

esquematizados na Fig. 1, cujas funções de onda são combinações lineares dos auto-estados $|L_z\rangle$

$$\begin{aligned} \Gamma_2 &+ \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |2\rangle - |-2\rangle \} \\ \Gamma_4 &+ |\tilde{1}\rangle = \sqrt{5/8} |-3\rangle + \sqrt{3/8} |1\rangle \\ &|\tilde{0}\rangle = -|0\rangle \\ &|\tilde{-1}\rangle = \sqrt{5/8} |3\rangle + \sqrt{3/8} |-1\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Gamma_5 \rightarrow |\tilde{1}\rangle &= \sqrt{5/8} |-1\rangle - \sqrt{3/8} |3\rangle \\
|\tilde{0}\rangle &= 1/\sqrt{2} \{ |2\rangle + |-2\rangle \} \\
|-\tilde{1}\rangle &= \sqrt{5/8} |1\rangle - \sqrt{3/8} |-3\rangle
\end{aligned}
\tag{I.2 - 7}$$

As perturbações no campo cúbico, ou seja, $V_{\text{dist.}}$, acoplamento spin-órbita e efeito Zeeman, são aplicadas sobre o tripleto orbital Γ_4 .

I.3 - O Acoplamento L.S.

Na maioria dos sais hidratados de Cobalto, a parte não cúbica do campo cristalino é da mesma ordem de grandeza do acoplamento spin-órbita, caracterizando um efeito combinado (6,7). Entretanto, a ação preferencial de um destes efeitos não pode ser ignorada (1) e, em consequência, devemos analisar as três possibilidades.

O efeito combinado do acoplamento spin-órbita e distorções axiais é discutido por Abragam (11) e Low (12). Essencialmente, a degenerescência do nível Γ_4 (orbital (3x) e de spin (4x) é levantada e se obtêm 12 dubletos "Kramer", sendo que a separação entre o dubleto fundamental e o primeiro dubleto excitado é da ordem de 100 cm^{-1} .

Se uma distorção trigonal ou tetragonal age preferencialmente ao acoplamento spin-órbita no nível fundamental Γ_4 , este tem sua degenerescência orbital parcialmente levantada, resultando num dubleto e um singleto, conforme a Fig. 2. A ação de um campo rômico levanta a degenerescência do dubleto fundamental (1) e este caso é discutido por Abragam e Pryce (8).

No caso do acoplamento spin-órbita agir preferencialmente às distorções do campo cúbico, Abragam e Bleaney (1) mostram que podemos associar ao nível fundamental Γ_4 um momento angular orbital efetivo $\tilde{l} = 1$, cuja degenerescência,

DEGENERESCÊNCIA

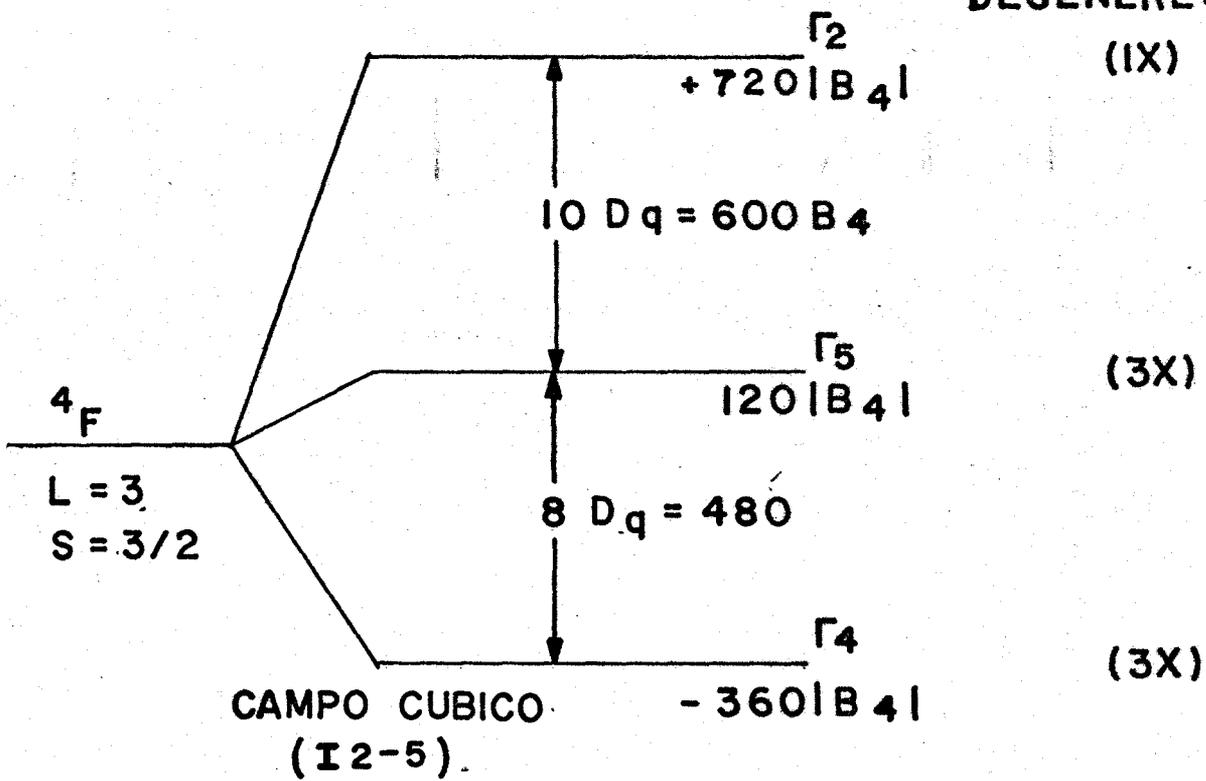


FIGURA 1. Ação do campo cúbico de simetria octaedral $B_4(0_4^0 + 50_4^4)$ sobre o íon livre Co^{2+} , $3d^7$, $4F$.

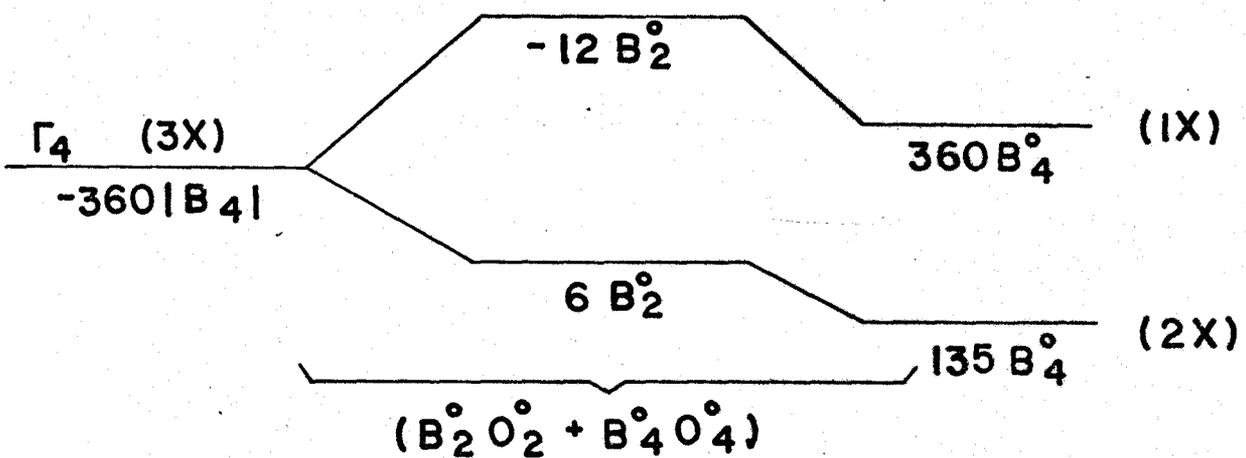


FIGURA 2. Ação de uma distorção tetragonal no nível fundamental orbital Γ_4 .

$$(2 \tilde{\ell} + 1) (2S + 1) = 3(2S + 1) = 12 \quad (\text{I.3 - 1})$$

é levantada pelo acoplamento spin-órbita, dando origem a um conjunto de níveis caracterizados pelo número quântico $\tilde{J} = \tilde{\ell} + S$, ou seja,

$$\tilde{J} = S + 1, S, |S - 1| \quad (\text{I.3 - 2})$$

representados na Fig. 3. A este esquema de níveis, podemos associar um acoplamento spin-órbita efetivo

$$\tilde{H}_{S-0} = \tilde{\lambda}(\tilde{\ell}.S) \quad (\text{I.3 - 3})$$

tal que a energia de cada nível \tilde{J} deve obedecer a regra do intervalo de Landé

$$W(\tilde{J}) = \frac{1}{2} \tilde{\lambda} \{ \tilde{J}(\tilde{J}+1) - \tilde{\ell}(\tilde{\ell} + 1) - S(S+1) \} \quad (\text{I.3 - 4})$$

onde $\tilde{\lambda}$ é o parâmetro de acoplamento spin-órbita efetivo. O efeito Zeeman abre a degenerescência do nível fundamental $\tilde{J} = 1/2$, em dois níveis isotrópicos caracterizados pelo fator de esplittamento espectroscópico

$$\tilde{g}_J = 1/2(\tilde{g}_\ell + g_S) + \frac{\tilde{\ell}(\tilde{\ell}+1) - S(S+1)}{2\tilde{J}(\tilde{J}+1)} (\tilde{g}_\ell - g_S) \quad (\text{I.3 - 5})$$

onde $g_S = 2$ e \tilde{g}_ℓ é o fator g orbital efetivo. No entanto, a quase totalidade dos resultados obtidos para o Cobalto mostram uma alta anisotropia de g , enquanto que para o dubleto fundamental é previsto um fator \tilde{g}_J isotrópico. Isto se deve ao fato de não termos levado em conta alguns efeitos, que passamos a enumerar:

i) O primeiro estado excitado do íon livre, o nível 4P , cuja representação também é um estado Γ_4 , mistura-se com o estado Γ_4 do nível 4F através do campo cristalino octaedral. O estado fundamental será uma combinação linear da forma

$$\epsilon |^4F, \Gamma_4\rangle + \mathcal{J} |^4P, \Gamma_4\rangle \quad (\text{I.3 - 6})$$

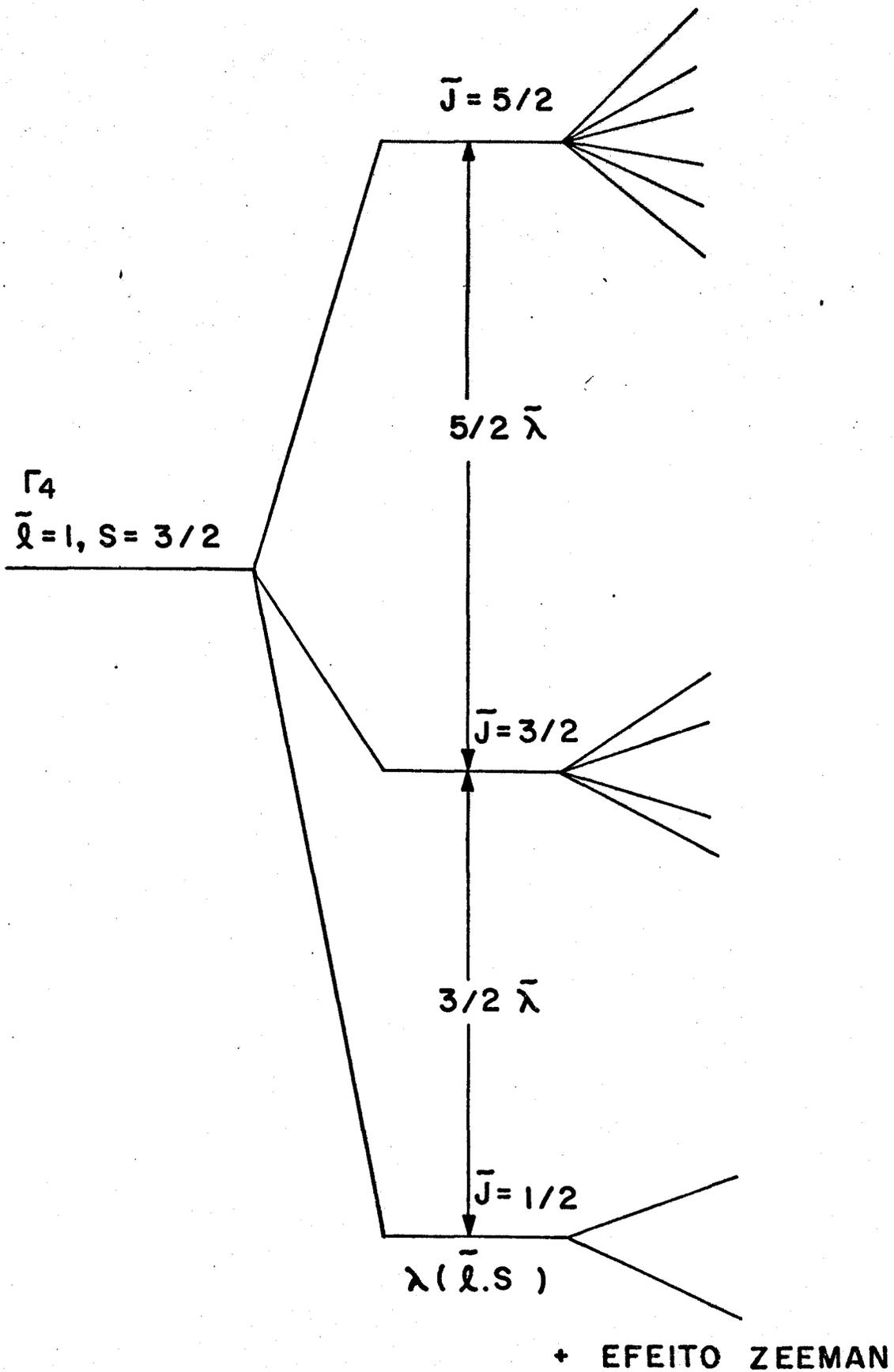


FIGURA 3. Ação do acoplamento spin-órbita sobre o nível fundamental Γ_4 .

Introduzindo o efeito Zeeman, Abragam (1) e Pryce (8) mostram que o fator \tilde{g} apresenta um desvio com relação a \tilde{g}_J (I.3 - 5), embora ainda permaneça isotrópico.

ii) Efeitos de segunda ordem, calculados na ausência do efeito anterior (i), surgem da mistura dos estados Γ_4 e Γ_5 do nível 4F , através do acoplamento spin-órbita (1,8). Novamente, observa-se um desvio no fator \tilde{g} com relação a \tilde{g}_J , e conserva-se a sua isotropia.

iii) Distorções tetragonais e trigonais, pequenas comparadas com o acoplamento spin-órbita, quebram a degenerescência dos níveis $\tilde{J} = 3/2$ e $\tilde{J} = 5/2$, dando origem a dubletos "Kramers". (1) Desta forma, \tilde{J} não é mais um bom número quântico, e o dubleto fundamental deve ser escrito como combinação linear do tipo

$$|\tilde{J} = 1/2, \tilde{J}_z = \pm 1/2\rangle = |\pm 1/2\rangle + a|3/2, \pm 1/2\rangle + b|5/2, \pm 1/2\rangle \quad (\text{I.3 - 7})$$

introduzindo a anisotropia em \tilde{g}_J .

É impossível, portanto, afirmar a priori, qual efeito predominará sobre o nível fundamental Γ_4 da Fig. 1. Entretanto, pode-se estabelecer uma regra geral para o íon Co^{2+} , $3d^7$ em simetria octaédrica, na presença de qualquer destes efeitos, pois o nível fundamental será sempre um dubleto anisotrópico. Associamos a este nível um spin efetivo $\tilde{S} = 1/2$ e o efeito Zeeman é dado por

$$H = \beta(\vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}) \quad (\text{I.3 - 7})$$

onde β é o magnetom de Bohr, \vec{H} o campo magnético e \vec{g} o tensor simétrico efetivo. Vários estudos em sais hidratados de Cobalto têm sido feitos, e g assume valores entre 2.5 e 7. (9, pg. 122)

Fenomenologicamente, a diferença observada nos valores de g do Co^{2+} em sais hidratados, com relação ao g do elétron livre, $g_s = 2.0023$, é devida ao fato de os níveis orbitais, resultantes

da ação do campo cúbico, não serem totalmente isolados, isto é, existe um isolamento parcial. Para a maioria dos restantes ions 3d, este isolamento é total, e portanto, g se aproxima de g_s e assume valores em torno de 2.

1.4 - Interação Magnética Hiperfina.

A interação magnética hiperfina foi observada pela primeira vez em sólidos, através da técnica de R.P.E., por Penrose em fins de 1948. Basicamente, este efeito é devido à interação dos elétrons com os momentos elétricos e magnéticos do núcleo, descrita por

$$H_n = -(\vec{\mu}_I \cdot \vec{H}_e) = -(\vec{\mu}_e \cdot \vec{H}_n) \quad (1.4 - 1)$$

onde μ_I , o momento magnético nuclear é

$$\vec{\mu}_I = g_n \beta_n \vec{I} \quad e$$

$$\vec{H}_e = - A/g_n \beta_n \vec{J} \quad (1.4 - 2)$$

o campo magnético visto pelo núcleo causado pelo movimento orbital do elétron. Reescrevendo (1.4 - 1), obtemos

$$H_n = A(\vec{J} \cdot \vec{I}) \quad (1.4 - 3)$$

válida, entretanto, somente para a aproximação de campos ligantes fracos (íons do tipo 4f e 5f). Nas aproximações de campos ligantes intermediários (íons 3d) e fortes (íons 4d e 5d), torna-se necessário levar em conta as contribuições devidas ao movimento orbital dos elétrons e sua magnetização de spin.

Resulta então, que a Hamiltoniana de interação magnética hiperfina para campos ligantes intermediários ⁽¹⁾, pode ser escrita como

$$H_n = \frac{8\pi}{3} g_s \hbar \beta \gamma_n \vec{I} \cdot \vec{S} \rho_0 + 2\beta \gamma_n \hbar \vec{I} \cdot \left[\frac{\vec{I}}{r^3} - \frac{\vec{S}}{r^3} + \frac{3\vec{r}(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad (I.4 - 4)$$

onde o primeiro termo, a energia de contato de Fermi, é a contribuição isotrópica da interação, e é nula para elétrons não S, pois depende da densidade de spin no núcleo ρ_0 . O segundo termo é a contribuição dipolar.

Abraham e Bleaney ⁽¹⁾, mostram que a Hamiltoniana (I.4-5) pode ser escrita em termos de operadores equivalentes, como

$$H_n = \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (I.4 - 5)$$

onde \vec{S} é o momento angular de spin eletrônico efetivo, $S = 1/2$, \vec{I} é o momento angular de spin nuclear, que para o Co^{59} , assume o valor $I = 7/2$, e \vec{A} é o tensor simétrico hiperfino.

1.5 - A Estrutura Hiperfina.

O nível fundamental do Co^{2+} na matriz de Níquel, é representado, portanto, pela Hamiltoniana de spin

$$H = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (I.5 - 1)$$

O efeito Zeeman Nuclear, $g_n \beta_n \vec{H} \cdot \vec{I}$ foi desprezado, pois sua contribuição é da ordem de 10^{-4} cm^{-1} e portanto, situa-se dentro do erro experimental.

Poole ⁽¹⁰⁾ desenvolve o cálculo dos elementos de matriz de (I.5 - 1), diagonalizando primeiro o efeito Zeeman, cuja ordem de grandeza (0.30 cm^{-1}) é 10 vezes maior que a da interação hiperfina (0.02 cm^{-1}). De acordo com a teoria de perturbação de primeira ordem, os níveis de energia são dados por

$$W_i = g\beta H M_S + A M_S M_I \quad (I.5 - 2)$$

onde g, para \vec{H} na direção z, assume o valor

$$g^2 = g_{xz}^2 + g_{yz}^2 + g_{zz}^2 \quad (I.5 - 3A)$$

e g_{ij} são elementos de matriz do tensor \vec{g} . Analogamente, para A temos

$$A^2 = A_{xz}^2 + A_{yz}^2 + A_{zz}^2 \quad (I.5 - 3B)$$

O cálculo das probabilidades de transição entre as auto-funções de (I.5 - 1), com o campo oscilante da microonda perpendicular ao campo externo \vec{H} , limita o número de transições que podem ser observadas por EPR, através da regra de seleção

$$\Delta M_S = \pm 1, \quad \Delta M_I = 0.$$

A Fig. 4 mostra o esquema de níveis dado por (I.5 - 2) na aproximação de campo forte, isto é, $g\beta H \gg A$. A regra de seleção prevê oito transições permitidas e, considerando somente o efeito em primeira ordem da integração hiperfina, estas são igualmente espaçadas, de mesma intensidade, e satisfazem a condição de ressonância

$$W_i - W_j = h\nu = g\beta H + AM_i \quad (I.5 - 4)$$

I.6 - Anisotropia dos Tensores \vec{G} e \vec{A}

Uma vez que as oito transições são igualmente espaçadas, consideraremos somente as duas transições extremas correspondentes a $M_i = \pm 7/2$.

$$\begin{aligned} h\nu &= g\beta H_1 + \frac{7}{2} A & (M_i = 7/2) \\ h\nu &= g\beta H_2 - 7/2A & (M_i = -7/2) \end{aligned} \quad A > 0 \quad (I.6 - 1)$$

onde $H_2 > H_1$, e g e A são dados por (I.5 - 3).

A completa determinação de g e A com relação a três eixos x , y e z fixos no cristal, através de (I.6 - 1), é descrita por Poole (10) com base nos trabalhos de Weil (13) e Schonland (14). Este cálculo está desenvolvido no Apêndice A. As dificuldades ex

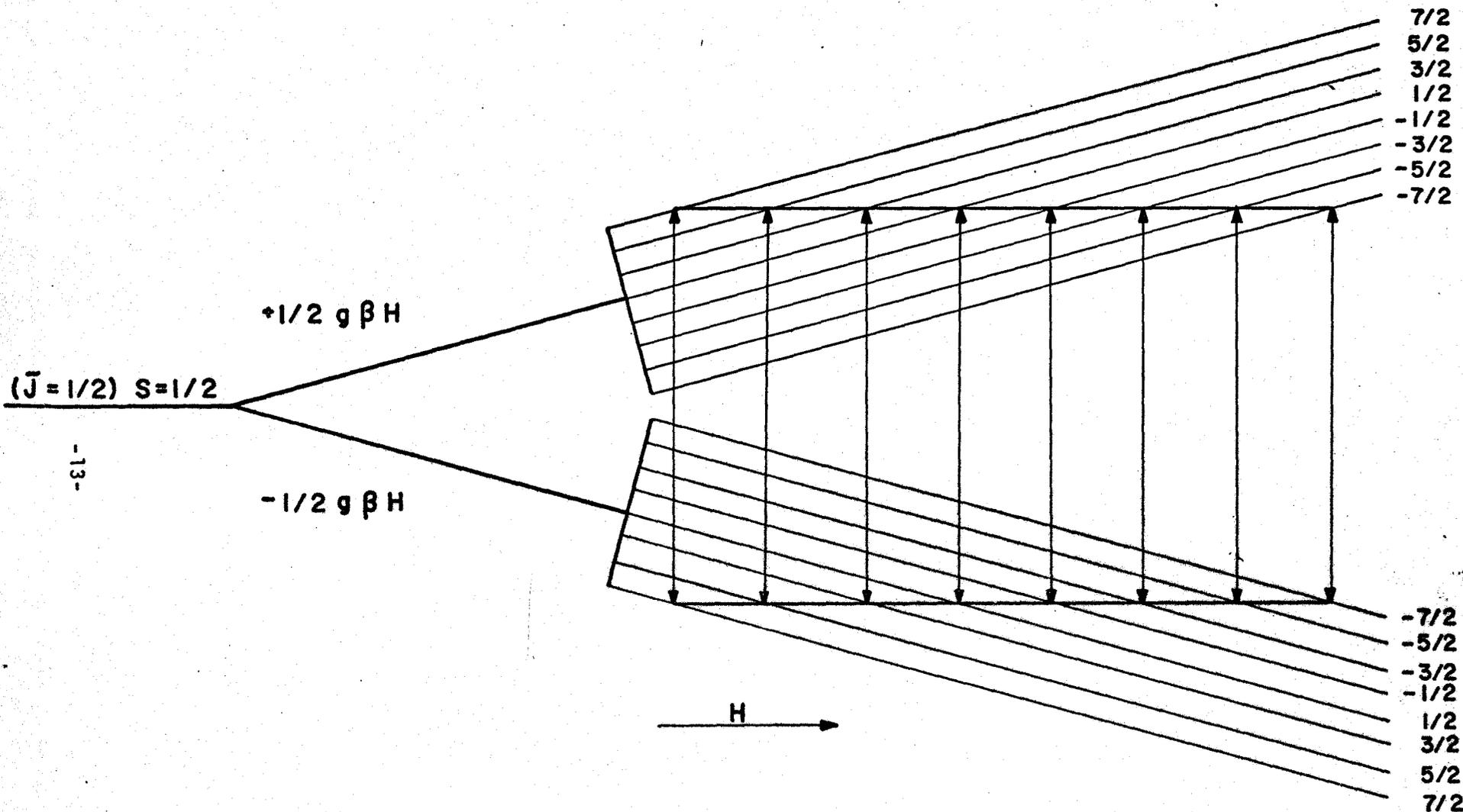


FIGURA 4. Esquema de nı́veis de energia para Co^{2+} , mostrando as oito transições permitidas pela regra de seleçãõ $\Delta M_S = \pm 1, \Delta M_L = 0$.

perimentais expostas no Cap. III tornam, entretanto, impraticável a aplicação deste método. Em consequência, foi desenvolvido um procedimento alternativo para a determinação de g e A , utilizando os recursos de um computador PDP-10 digital. O desenvolvimento deste cálculo se encontra no Apêndice B.

C A P Í T U L O II

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Este Capítulo cumpre duas finalidades, a saber:

- a) apresentação do equipamento utilizado neste estudo.
- b) apresentação de resultados auxiliares obtidos por outras técnicas.

Dentro da parte (a) são descritos o espectrômetro e o equipamento de baixas temperaturas. Na parte (b) são apresentados os resultados obtidos por raios-X.

II.1 - O Espectrômetro de RPE

O espectrômetro utilizado é o espectrômetro convencional da VARIAN, modelo E-15, operando em banda Y, ou seja, $\nu \approx 9 \text{ GHz}$ e $\lambda = 3 \text{ cm}$. Seu diagrama de blocos está representado na Fig. 5 e seu princípio de funcionamento é descrito a seguir.

A cavidade retangular TE_{102} (utilizada nos nossos experimentos) possui um fator de qualidade $Q \approx 10.000$ e ressoa a uma frequência $\nu \approx 9.5 \text{ GHz}$ quando vazia. A introdução de uma amostra razoavelmente pequena e também dos tubos de quartzo do sistema de baixas temperaturas, altera o fator Q e provoca um escorregamento na frequência de ressonância para $\nu \approx 9.05 \text{ GHz}$. O Klystron da ponte de microonda utilizada (E-101-banda X), gera frequências no intervalo de 8.8 a 9.6 GHz , cuja variação é feita mecanicamente. Ao circuito do Klystron é acoplado um circuito de controle automático de frequência, cuja finalidade é eliminar as flutuações de frequência, oriundas da flutuação na alimentação do Klystron. A esta

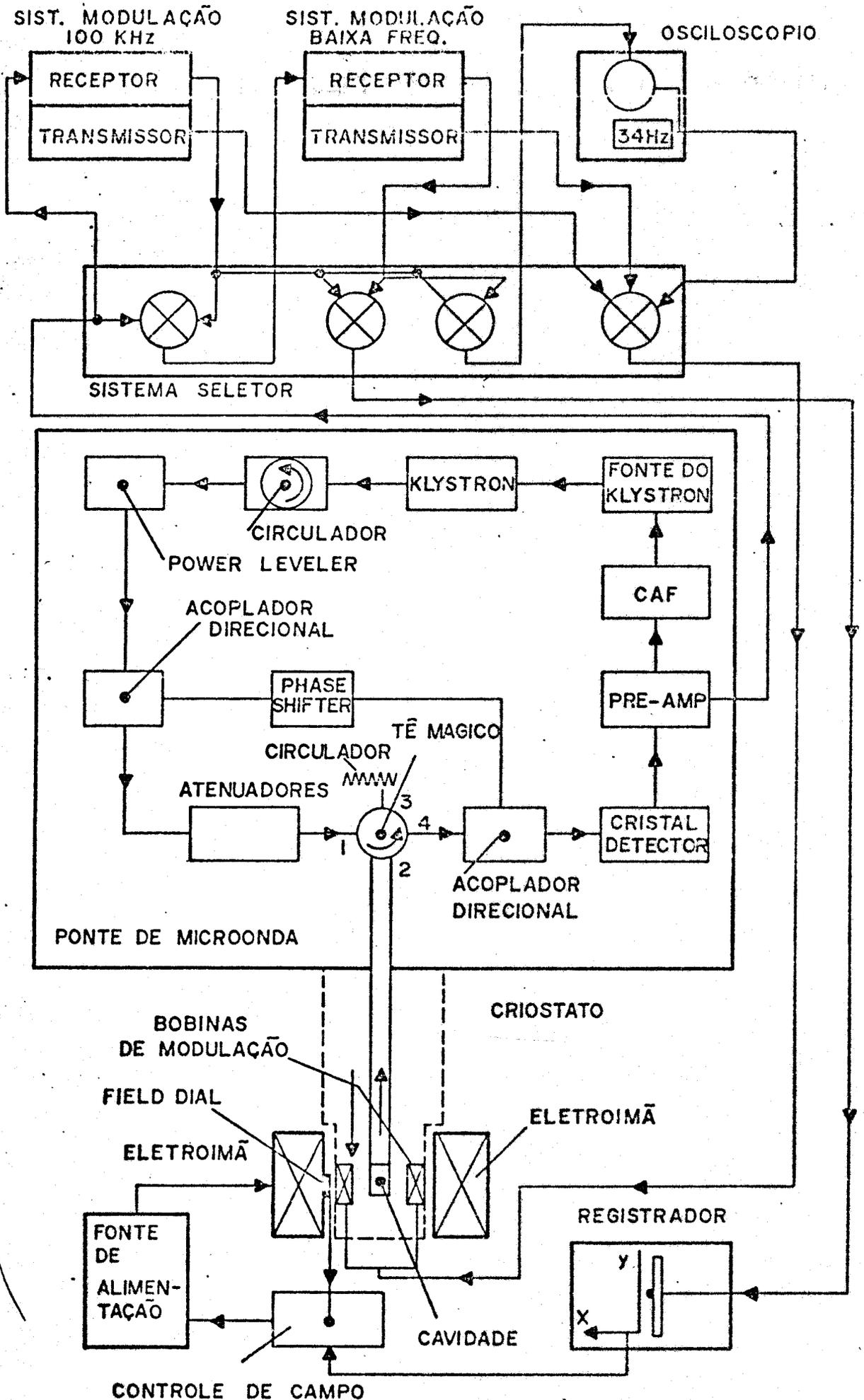


FIG.5 - DIAGRAMA DO ESPECTÔMETRO DE R.P.E

bilidade na frequência assim conseguida, é de 10^{-4} GHz, com o AFC operando em nível normal. O sinal gerado pelo Klystron atravessa um isolador, cuja função, semelhante à de um diodo, é permitir um fluxo do sinal fluir numa única direção. Em seguida, o sinal passa por um circulador variável, usado no circuito nivelador de potência. Neste circuito, o sinal é aplicado a um atenuador escalonado de 30 dB. O sinal atenuado passa por um acoplador direcional e um atenuador calibrado, tanto para potência como para atenuação, de potência máxima 200 mW. O sinal nivelado em potência entra no ramo 1 do Tê-mágico e é transmitido à cavidade. Do ramo 4 do Tê-mágico, o sinal refletido pela cavidade, modulado à frequência do campo de modulação, é levado através de um acoplador direcional, ao cristal detetor. Este compara o sinal modulado com o sinal de referência obtido do segundo ramo do acoplador direcional subsequente ao circuito nivelador de potência. A saída do cristal detetor é uma DDP modulada na frequência do campo de modulação, e contém o sinal de E.P.R. Este sinal passa por um pré-amplificador de baixo ruído, de ganho 69 e é enviado a uma das unidades de modulação através de um sistema seletor. As unidades de modulação são compostas de um receptor, que processa o sinal amplificado do detetor, e um transmissor, que alimenta as bobinas de modulação. Basicamente, as unidades de baixa ($35,270, 10^3, 10^4$ Hz) e alta frequência (25 e 100 KHz) são idênticas. A principal diferença é no oscilador, tipo RC para baixas, e a cristal para altas frequências. No módulo de alta frequência, o sinal de EPR entra no receptor e é amplificado em três estágios. O primeiro é um amplificador sintonizado com a frequência usada (100 KHz) e tem um ganho fixo de 100. O segundo estágio é um amplificador de ganho variável de 1 a 100, ajustável no painel da unidade. No terceiro estágio, o amplificador tem um ganho fixo de 10 e saída de baixa impedância que vai para o detetor de fase. A amplitude do sinal DC de

saída do detetor de fase é então proporcional à amplitude do sinal de EPR de 100 KHz . Além do filtro passa baixo, o módulo dispõe de um filtro RC, com onze constantes de tempo, selecionadas no painel do módulo. O sinal DC passa por outro amplificador (Buffer) que proporciona um ganho fixo de 10 e isola o filtro RC dos efeitos da impedância do registrador. Saindo do amplificador, o sinal de EPR filtrado e amplificado vai para o eixo y do registrador.

Uma segunda saída do detetor de fase, vai para um osciloscópio, a fim de auxiliar no ajuste da ponte de microonda.

A segunda parte do módulo consiste de um transmissor, cuja função é amplificar uma saída do oscilador e enviar o sinal às bobinas de modulação. Este amplificador tem ganho escalonado e calibrado em Gauss, e é ajustado no painel do módulo.

A variação do campo magnético se faz sob o comando do eixo x do registrador, em torno de um campo central ajustado no painel. O eletroímã V7300, apresenta uma estabilidade de 10^{-4} G e homogeneidade de 10^{-3} por cm^{-3} . O campo magnético máximo obtido é de aproximadamente 18 KG. O circuito de controle de campo utiliza uma ponta Hall "Mark II - Fieldial".

Todos os pormenores referentes ao espectrômetro são encontrados nos manuais da VARIAN.

II.2 - O Sistema de Baixas Temperaturas

O criostato foi projetado e construído para a obtenção de temperaturas no intervalo de 4.2 a 1.5°K. Basicamente é constituído de um corpo de aço inox e rabo de quartzo. A amostra fica imersa num banho de Hélio líquido, o que possibilita uma boa precisão na obtenção de sua temperatura, através da medida da pressão de vapor do Hélio. O rabo de quartzo foi projetado para que o sistema possa ser usado com qualquer cavidade VARIAN de banda X, Fig.6.

O fato da cavidade estar à temperatura ambiente, permite o uso de um campo de modulação de alta frequência (100 KHz), e portanto, uma melhor relação sinal-ruído.

O sistema permite a troca de amostras, mesmo estando frio, resultando num melhor aproveitamento do Hélio líquido.

A variação de temperatura é feita bombardeando-se o Hélio com uma bomba Stokes de capacidade 4.500 l/min. Um manômetro de mercúrio, e um manômetro Speedivac barometricamente compensado ($P < 20$ mm Hg) medem a pressão de vapor do Hélio.

O reservatório de Hélio líquido tem capacidade aproximada de 5l, e a 4.2°K, o sistema apresenta um rendimento em torno de 1l/hora.

A amostra é orientada num tubo de quartzo (5 cm comprimento x 4 mm diâmetro) preenchido com parafina fundida. A parafina solidifica-se e a amostra fica perfeitamente orientada no tubo de quartzo. Este último é preso à vareta porta amostra pelo mesmo processo. Entretanto, devido ao comprimento da vareta (1,3 m), o tubo de quartzo poderá ficar ligeiramente desalinhado com relação ao campo magnético.

O Laboratório conta com a infra-estrutura adequada para este tipo de experimento.

O criostato foi projetado e construído com a colaboração do Prof. Ney de Oliveira da Universidade de São Paulo.

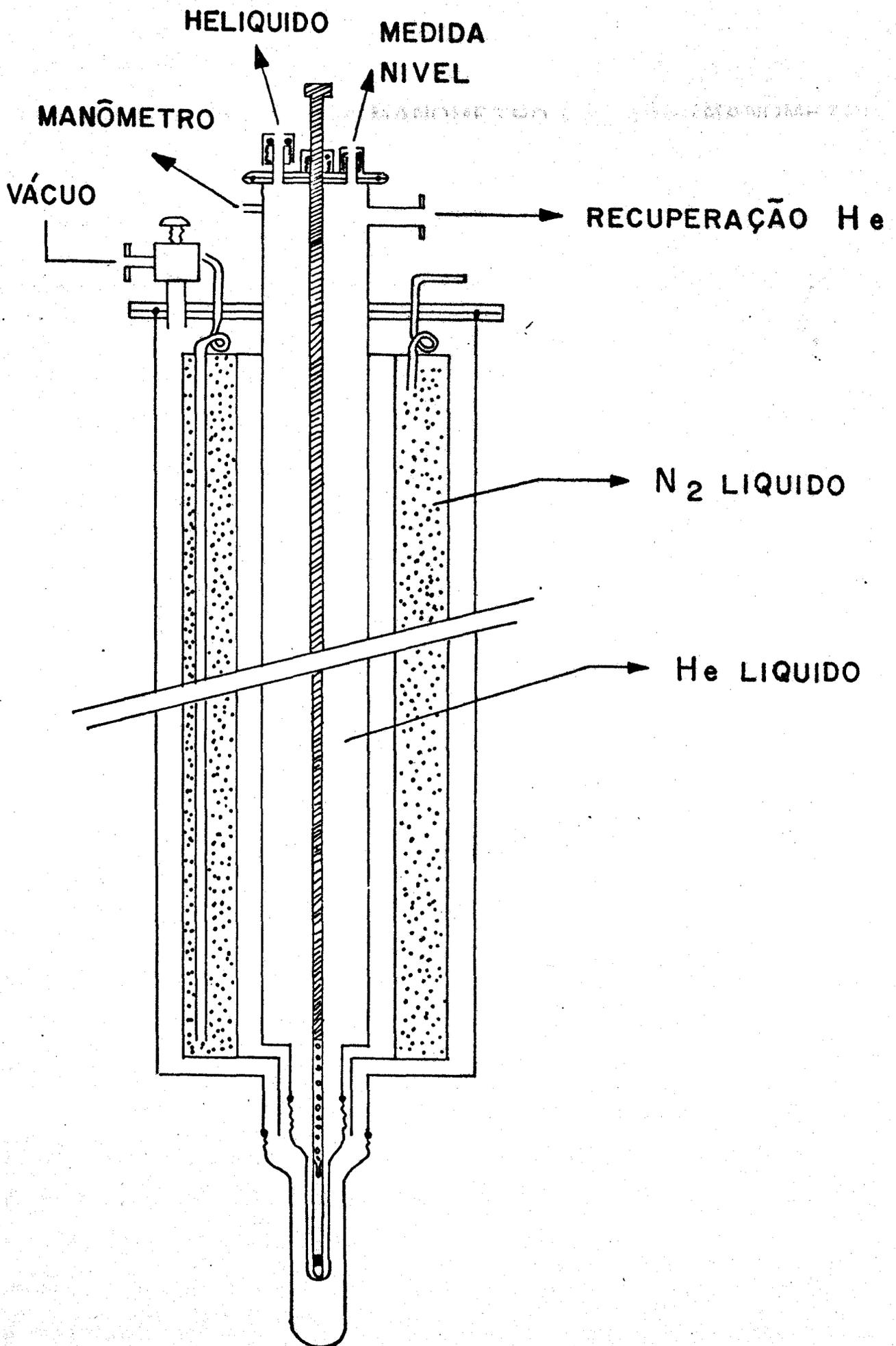
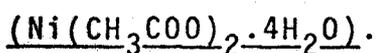


FIGURA 6. Criostato para He líquido.

II.3 - A Estrutura Cristalográfica do Acetato de Níquel



Niekerk e Schoening (16) determinaram, por meio de raios-X, a estrutura cristalográfica do Acetato de Níquel tetra-hidratado.

O cristal é monoclínico tipo C e contém duas fórmulas unitárias por cela unitária. Seu grupo espacial é P21/c e, portanto, os átomos de Níquel devem ocupar centros de simetria. As dimensões da cela unitária encontram-se na Tabela I.

Os íons de Níquel são envolvidos octaedralmente por quatro moléculas de água, e dois Oxigênios pertencentes a dois grupos Acetato, conforme a Fig. 7. As distâncias dos átomos envolventes ao centro do octaedro são

$$\text{Ni} - \text{O} = 2.12 \text{ \AA}$$

$$\text{Ni} - \text{H}_2\text{O}(1) = 2.06 \text{ \AA}$$

$$\text{Ni} - \text{H}_2\text{O}(2) = 2.11 \text{ \AA}$$

A Fig. 8 mostra a projeção da cela unitária ao longo do eixo \vec{a} . (17) O complexo "tipo 2" é obtido do "tipo 1" através da operação de um plano de reflexão perpendicular ao eixo \vec{b} sobre este último. Desta forma, no plano (\vec{a}, \vec{c}) os dois sítios são magneticamente equivalentes, enquanto que nos planos (\vec{b}, \vec{c}) e (\vec{a}, \vec{b}) , são magneticamente inequivalentes.

O cristal tem coloração verde-esmeralda, e é crescido pela técnica de evaporação lenta (2 a 3 semanas). Estudos de raios-X desenvolvidos na UNICAMP, determinaram que o eixo \vec{a} está ao longo da aresta maior do paralelepípedo, e o eixo \vec{b} é dado pela bissetriz do menor ângulo formado pelas arestas menores, conforme a Fig. 9. A orientação das amostras pôde ser feita, portanto, sem a respectiva análise de raios-X.

Os acetatos de Co e Mg são isoestruturais do acetato de

Ni. As dimensões das suas celas unitárias encontram-se na tabela abaixo.

TABELA I

Dimensões da Cella Unitária dos Acetados de Ni, Co e Mg.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β
NiAc	4.75	11.77	8.44	93°36'
CoAc	4.77	11.85	8.42	94°30'
MgAc	4.75	11.79	8.52	94°54'

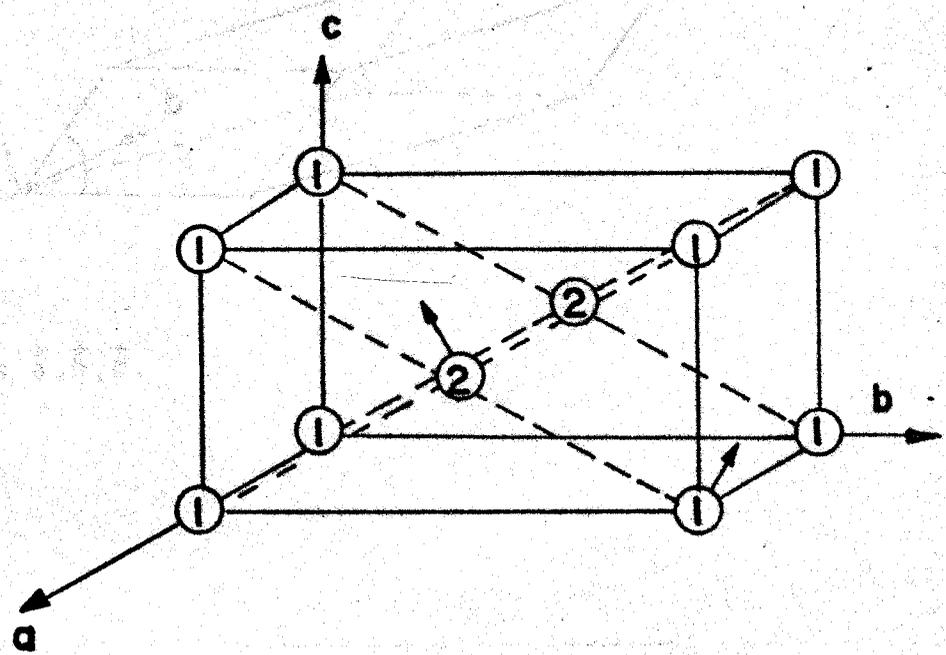
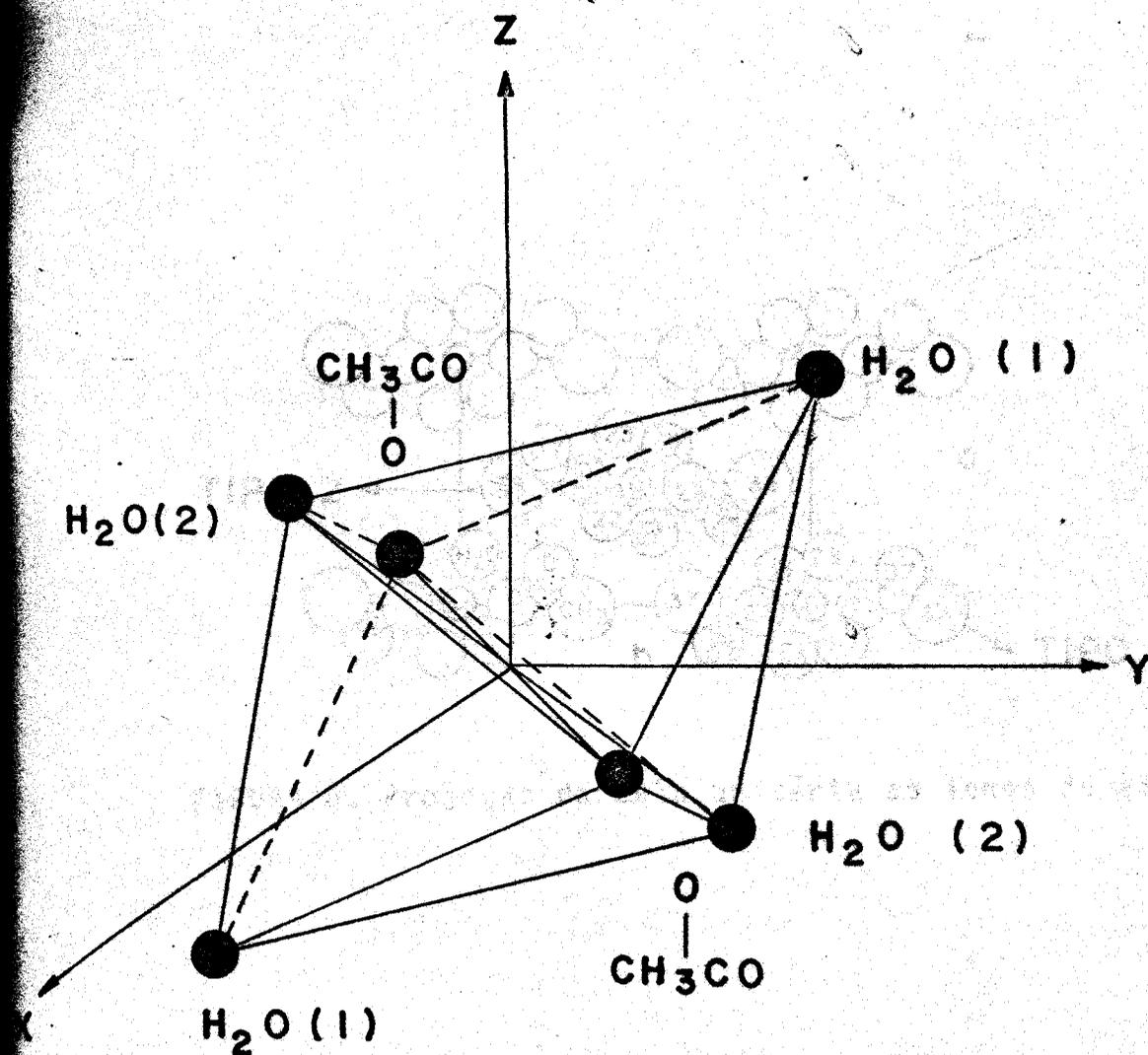


FIGURA 7. Arranjo octaedral do acetato de níquel.

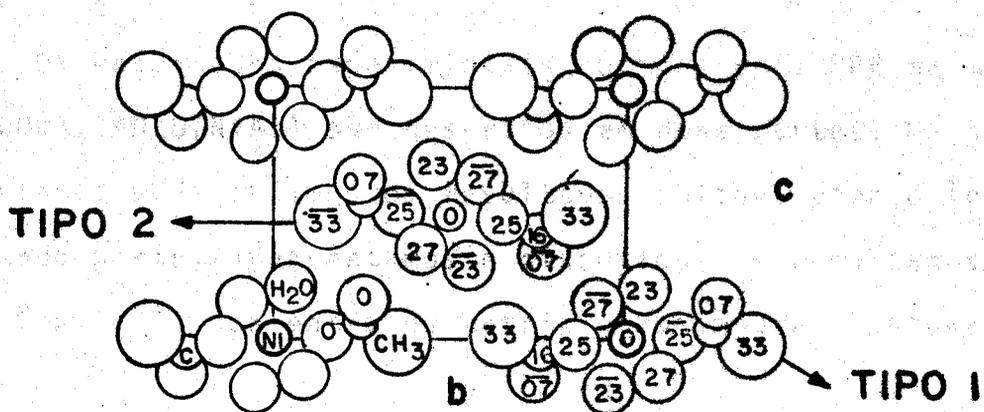


FIGURA 8. Projeção da cela unitária ao longo do eixo \vec{a} .

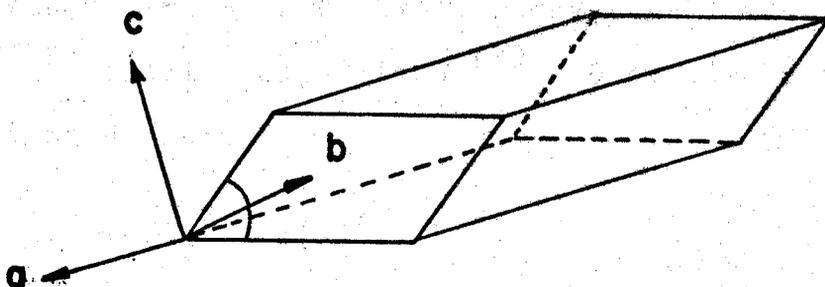


FIGURA 9. Eixos \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} .

RESULTADOS EXPERIMENTAIS: APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais obtidos pela RPE na matriz $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{NiAc})$ são descritos em duas partes. Na primeira, apresentamos e discutimos os resultados obtidos para o íon Ni^{2+} . Na segunda parte, apresentamos e discutimos os resultados obtidos para o íon Co^{2+} , que entra na matriz como impureza natural do Ni.

III.1 - RPE do Ni^{2+} no NiAc

O Ni^{2+} tem sido objeto de estudo por parte de vários autores. Na maioria dos casos, são observadas transições no tripleto fundamental de spin, cuja degenerescência é levantada pela ação de campos axiais e rômnicos. Friedberg interpreta desta forma os resultados obtidos para o p̄o do NiAc, através de suscetibilidade magnética (18,19) e calor específico (20). O sistema é descrito pela Hamiltoniana de spin

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{H} \cdot \vec{S} + D S_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (\text{III.1-1})$$

onde g é o fator g isotrópico e D e E medem respectivamente as componentes axial e rômica do campo cristalino. Uma previsão teórica das linhas de RPE do Ni^{2+} utilizando a hamiltoniana (III.1-1) e os valores obtidos por Friedberg (20), $g = 2.24$, $D = 3.99 \text{ cm}^{-1}$, $E = 1.57 \text{ cm}^{-1}$, situam os campos magnéticos de ressonância acima de 30 KG para a banda X. Estas linhas não podem ser observadas, visto que o máximo campo fornecido pelo nosso eletroímã é 25 KG.

Entretanto, foram observadas linhas de ressonância em campos superiores a 8 KG como mostra a Fig. 10. Os espectros foram obtidos a 77°K e em banda X. Estas linhas, cuja largura "pico a

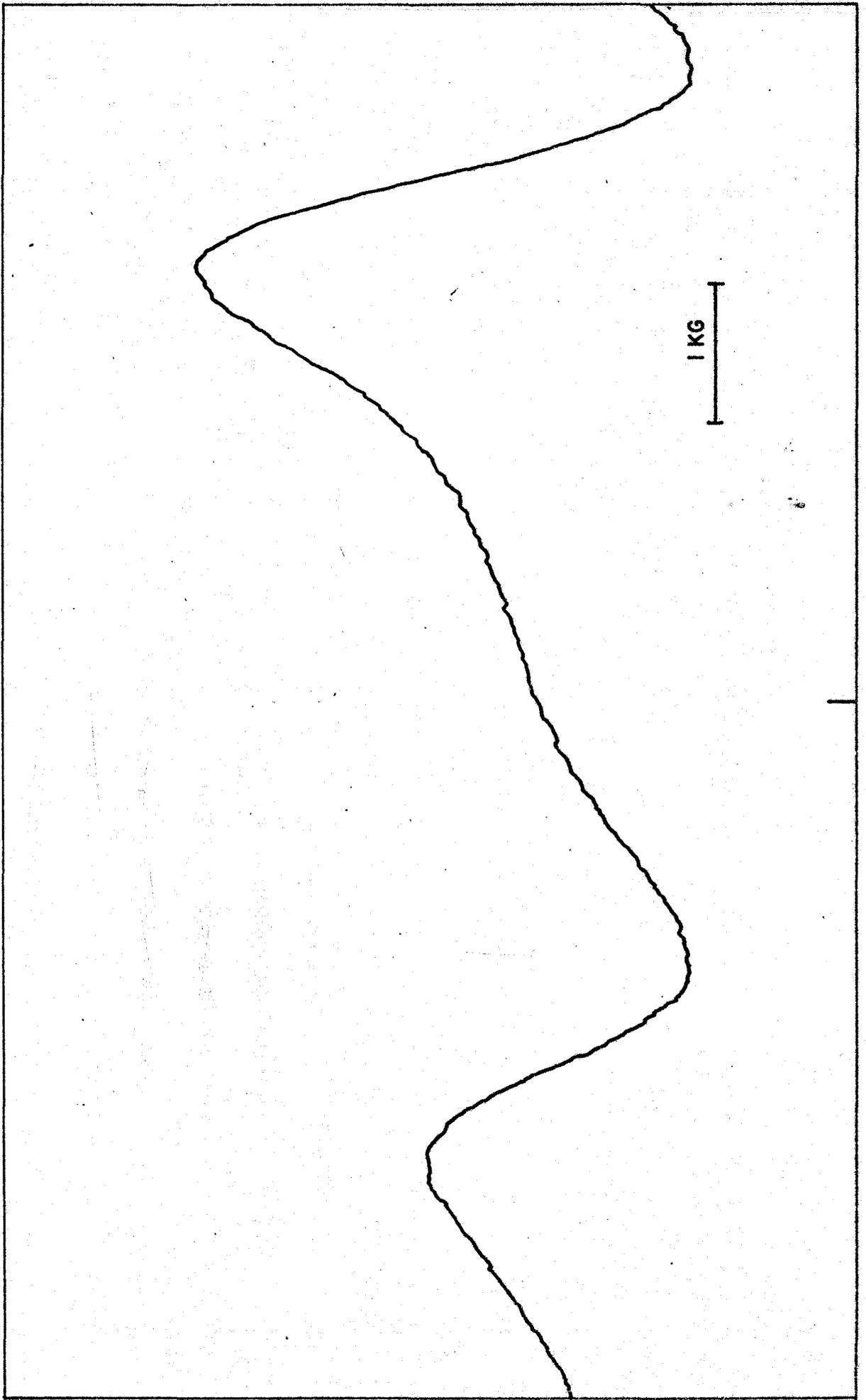


Fig. 10

13.200 G

pico" é em torno de 1 KG, são altamente anisotrópicas e as Figuras 11, 12 e 13 mostram sua variação angular nos planos cristalográficos (\vec{b}, \vec{c}) , (\vec{a}, \vec{c}) e (\vec{a}, \vec{b}) respectivamente.

Embora em contradição com os estudos de raios-X e suscetibilidade, uma segunda tentativa de interpretação destas linhas foi feita considerando a formação de pares de íons de níquel na rede, a exemplo do que ocorre com o Cu^{2+} no Acetato de Cobre monohidratado (21). Nossos cálculos seguiram o tratamento dado por Geschwind (22) à interação entre íons similares sem, contudo, apresentarem os resultados esperados.

Na tentativa de verificar a possível existência de interações entre os íons de níquel, foi feita uma diluição sistemática destes íons, a diversas concentrações, na matriz isomorfa de Acetato de Magnésio. Verificou-se, entretanto, que a dificuldade em se obter monocristais crescia à medida que aumentávamos o teor de diluição. Obtivemos amostras diluídas a 10% em peso, de verde claro, o que indica uma concentração relativamente alta de íons de Níquel. Não foi possível obter monocristais para concentrações mais baixas. Os resultados obtidos nesta amostra, diferem daqueles obtidos na matriz concentrada por uma queda na intensidade das linhas por um fator de ordem 10. A dependência angular das linhas de ressonância, bem como a sua largura de linha permanecem inalteradas.

Em suma, os espectros de RPE do íon Ni^{2+} na matriz concentrada de NiAc não puderam ser interpretados em termos da teoria de campo cristalino usada por Friedberg em estudos de suscetibilidade e calor específico nesta matriz. Este fato, juntamente com a nossa dificuldade em obter monocristais diluídos, impossibilitando-nos, portanto, comprovar a existência de interação de pares, deixam em aberto o estudo de RPE do íon de Ni^{2+} no Acetato de Níquel.

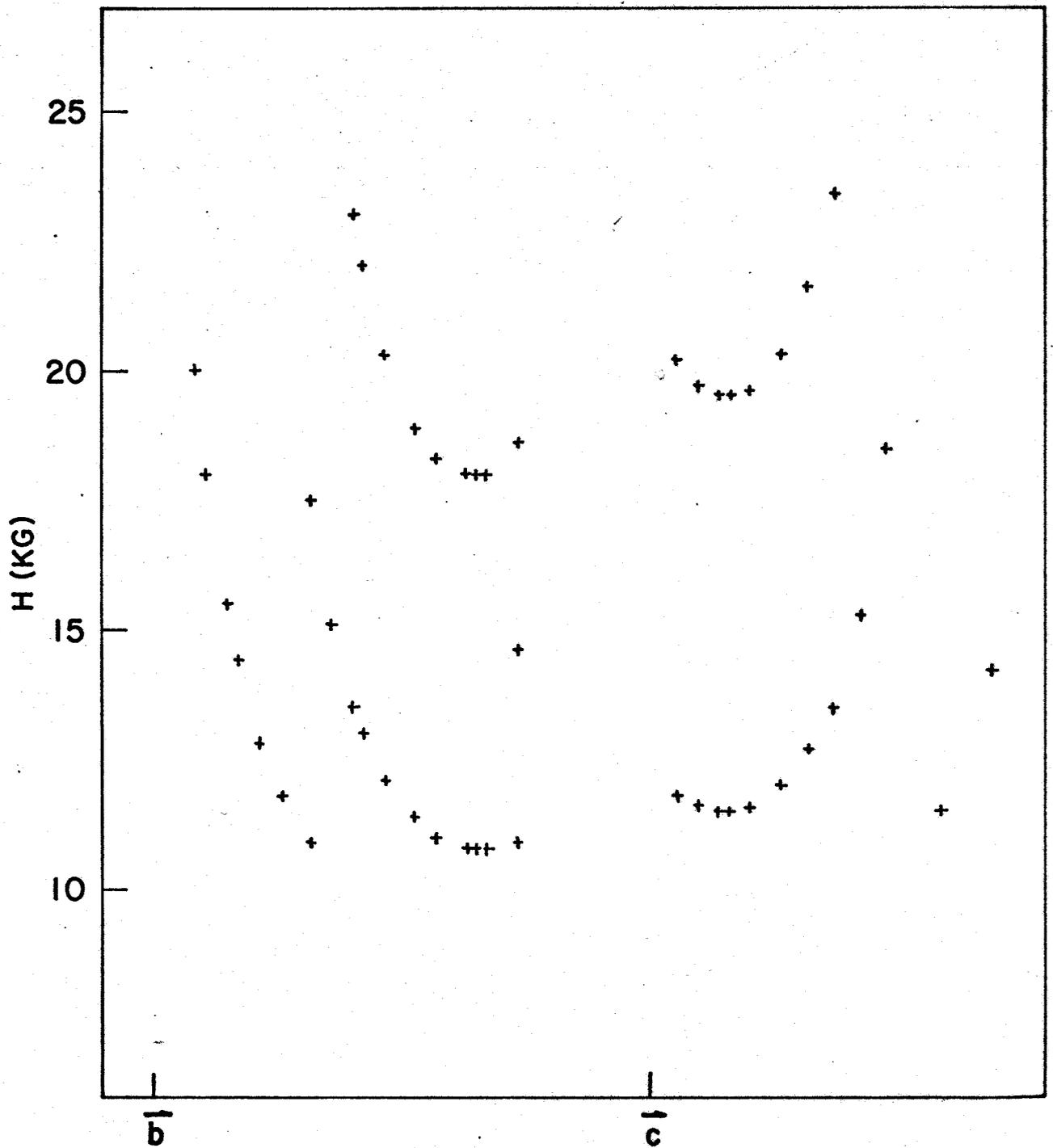


FIGURA 11. Variação angular dos espectros de RPE do Ni^{2+} no NiAc a $77^{\circ}K$ no plano cristalográfico (\vec{b}, \vec{c}) .

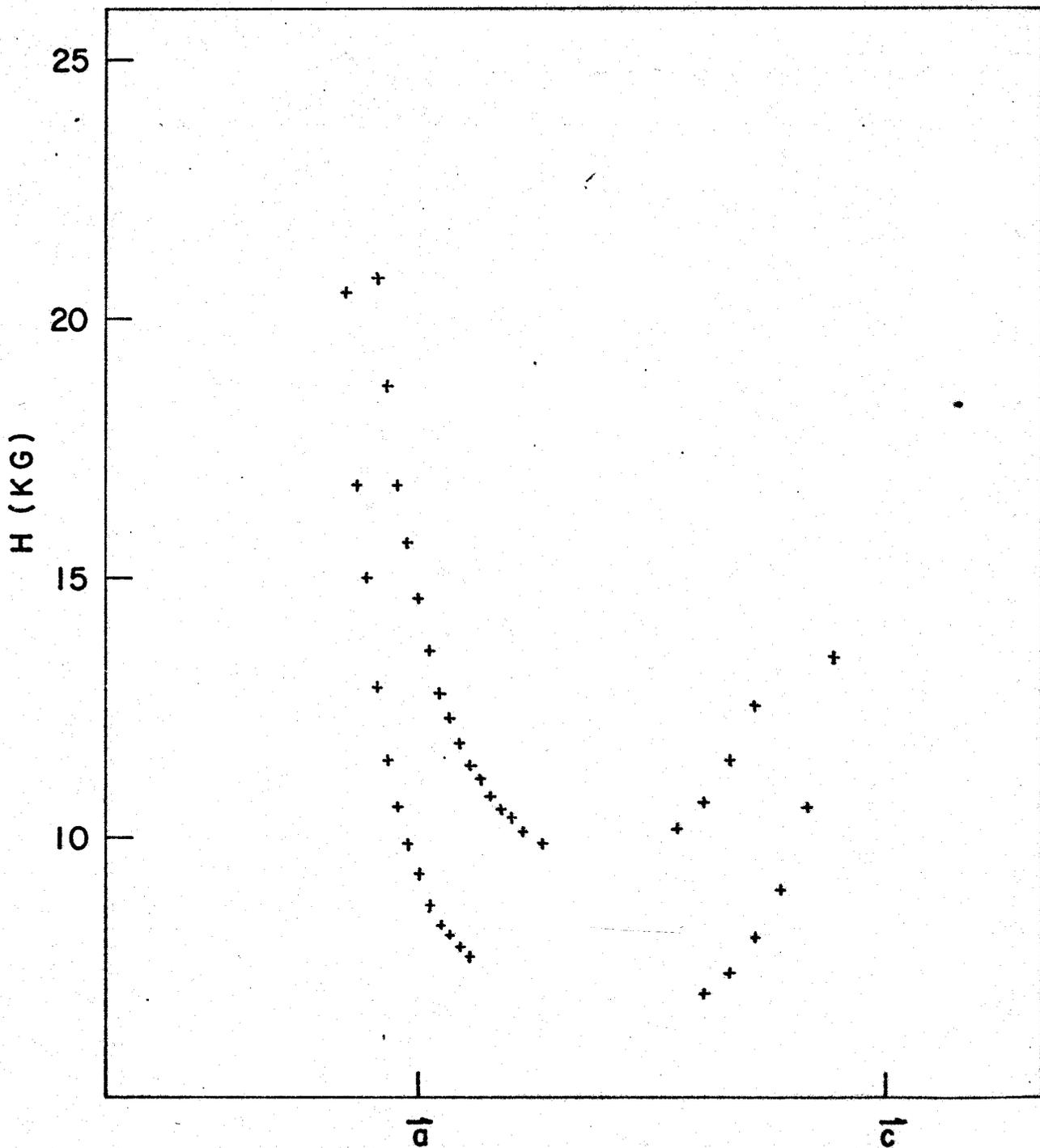


FIGURA 12. Variação angular dos espectros de RPE do Ni^{2+} no NiAc a 77°K no plano cristalográfico (\vec{a}, \vec{c}) .

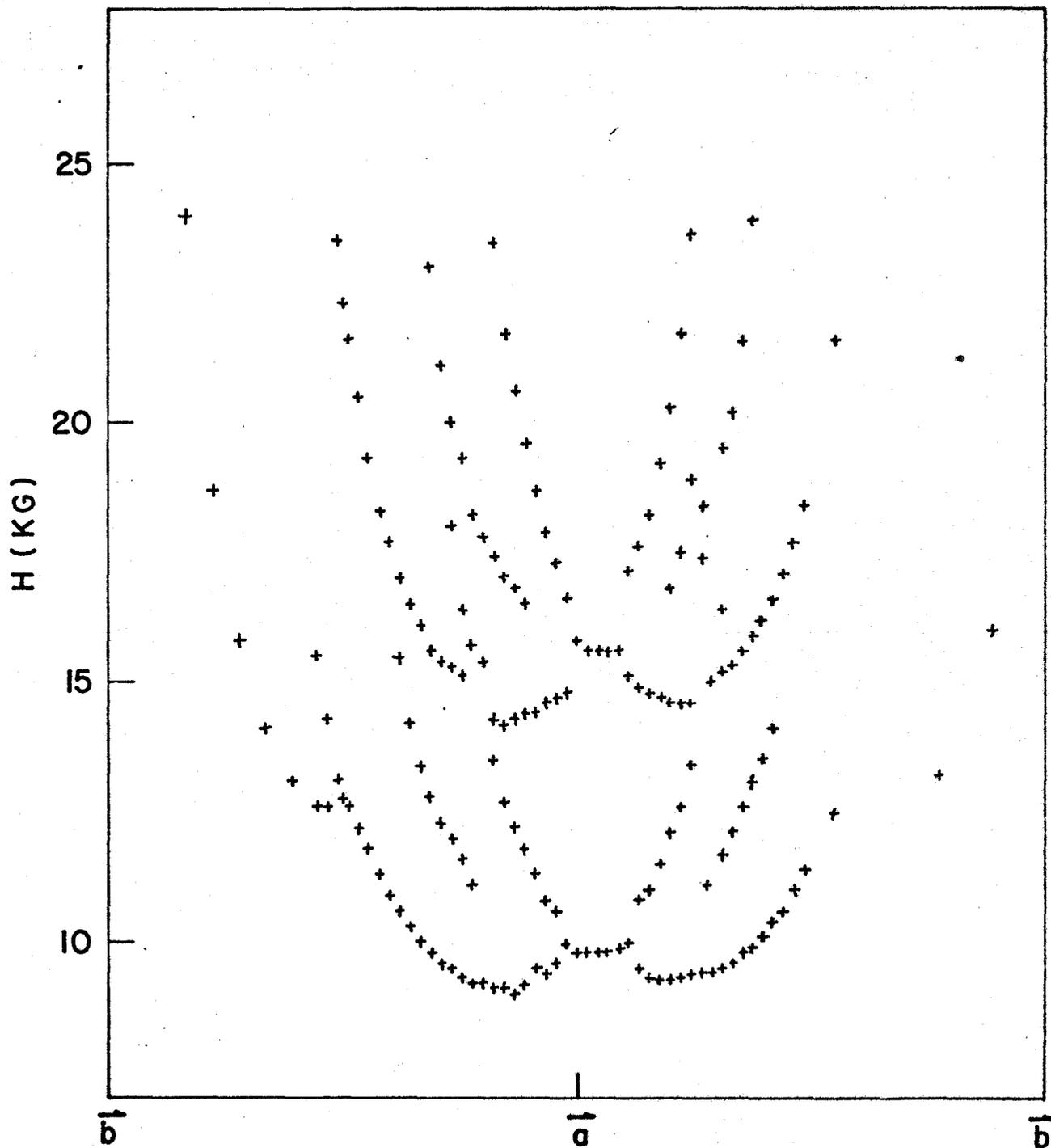


FIGURA 13. Variação angular dos espectros de RPE do Ni^{2+} no NiAc a $77^{\circ}K$ no plano cristalográfico (\vec{a}, \vec{b}) .

III.2 - RPE do Co^{2+} no NiAc

No decorrer dos experimentos do NiAc em baixas temperaturas (4.2°K), foi observada a presença de dois conjuntos de linhas na região de 1.500 a 2.500 Gauss em banda X. Cada conjunto é constituído de oito transições hiperfinas de largura de linha 10G. O fator g entre 2.5 e 6.0 e a separação média entre as oito transições, em torno de 70 Gauss, caracterizam a estrutura hiperfina do Co^{2+} .

A observação da estrutura hiperfina do Cobalto em amostras de diferentes procedências, bem como a queda de intensidade das linhas por um fator 20 nas amostras diluídas a 10% em peso de Ni no MgAc, nos permite afirmar que o Cobalto entra na matriz como impureza natural do níquel. As medidas feitas por meio de uma microsonda iônica permitem estimar a concentrações de Co em 100 ppm no NiAc.

As Figuras 14-a,b,c mostram, respectivamente, os espectros obtidos nos planos (\vec{a},\vec{b}) , (\vec{b},\vec{c}') e (\vec{a},\vec{c}') cristalográficos, onde c' é o eixo perpendicular ao plano (\vec{a},\vec{b}) . Tal como foi previsto pela cristalografia, os dois sítios magnéticos são inequivalentes nos planos (\vec{a},\vec{b}) e (\vec{b},\vec{c}') e equivalentes no plano (\vec{a},\vec{c}') .

As Figuras 15, 16 e 17 mostram a dependência angular das estruturas hiperfinas correspondentes aos dois sítios magnéticos nos planos cristalográficos. Nestas figuras estão representadas somente as duas transições extremas da estrutura hiperfina. As variações angulares foram feitas nos planos cristalográficos devido à facilidade de identificação dos eixos \vec{a} e \vec{b} .

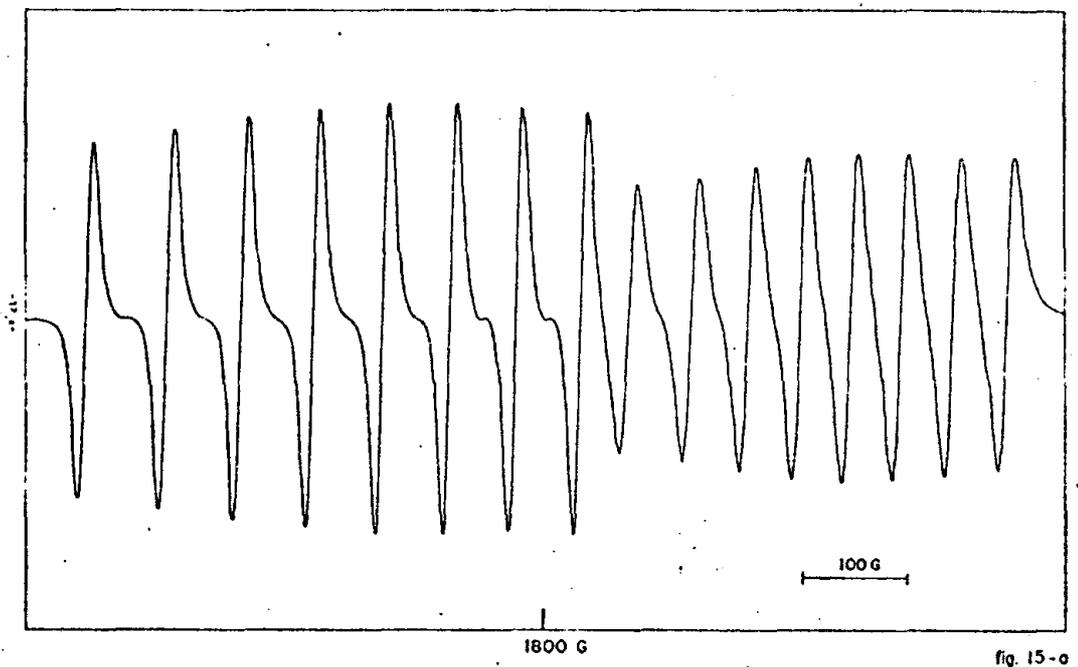


fig. 15 - a

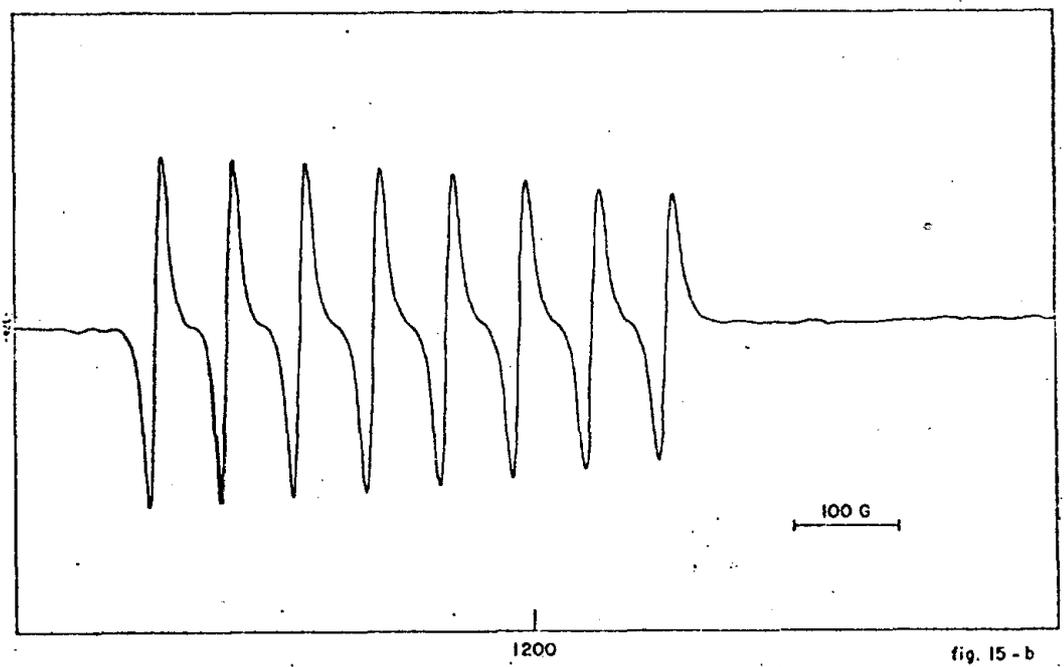


fig. 15 - b

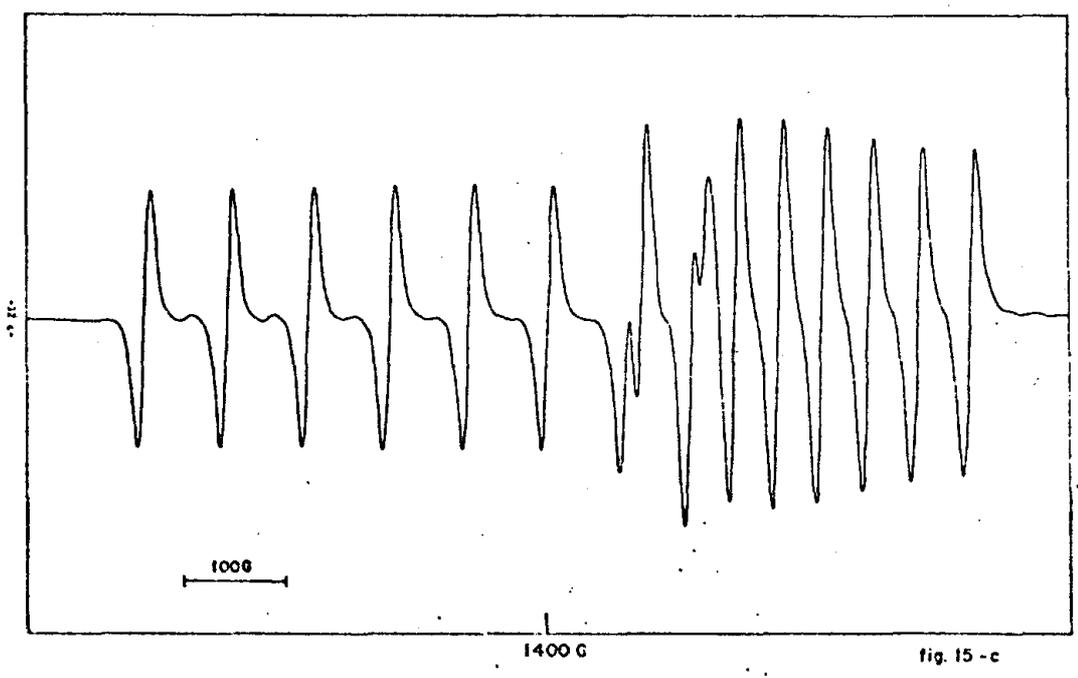


fig. 15 - c

FIGURA 14. Espectros de RPE do Co^{2+} no NiAc a 4.2°K nos planos cristalográficos: a) (\vec{b}, \vec{c}) , b) (\vec{a}, \vec{c}) , c) (\vec{a}, \vec{b}) , mostrando a equivalência dos dois sítios no plano (\vec{a}, \vec{c}) .

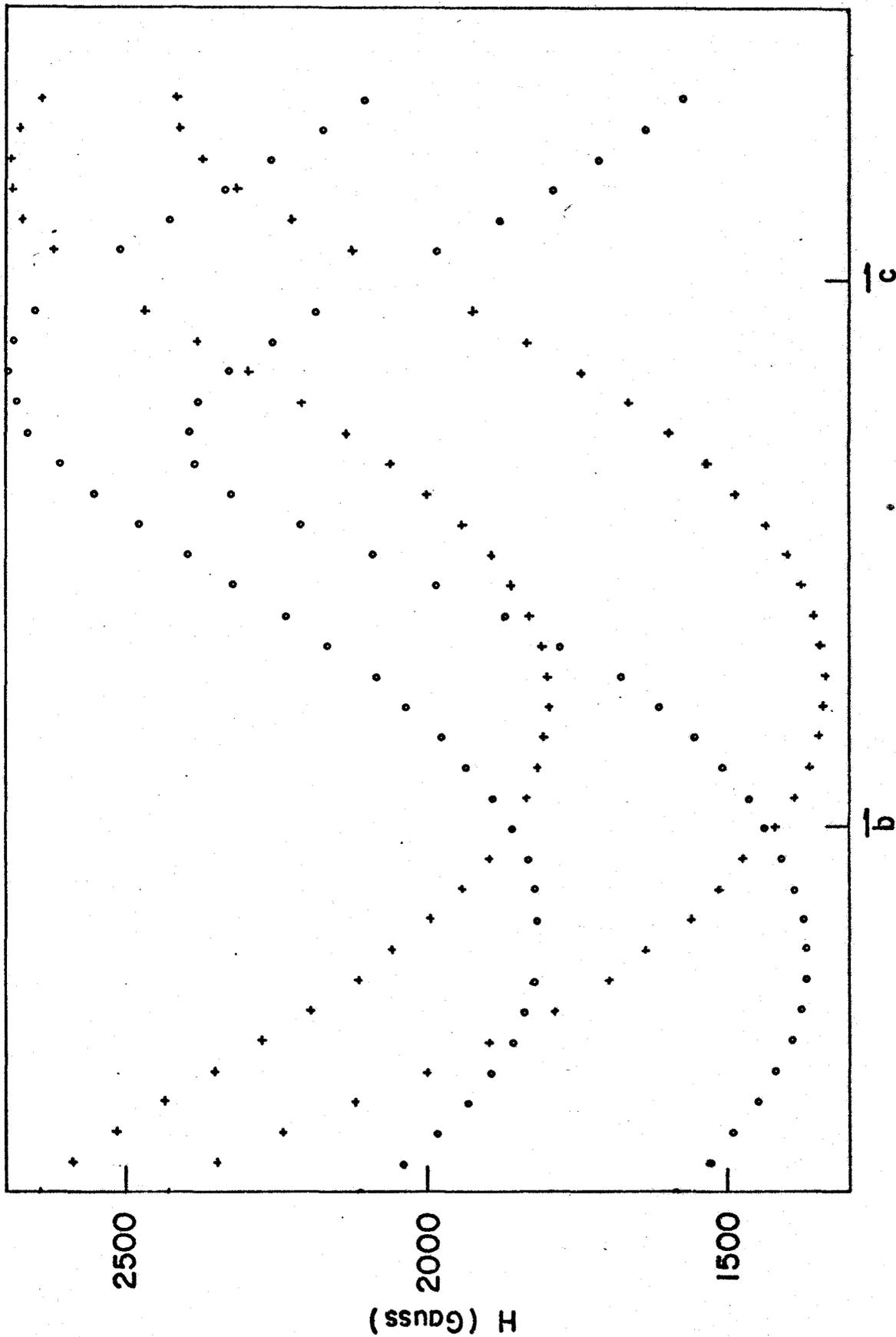


FIGURA 15. Dependência angular do Co^{2+} no plano (\vec{b}, \vec{c}).

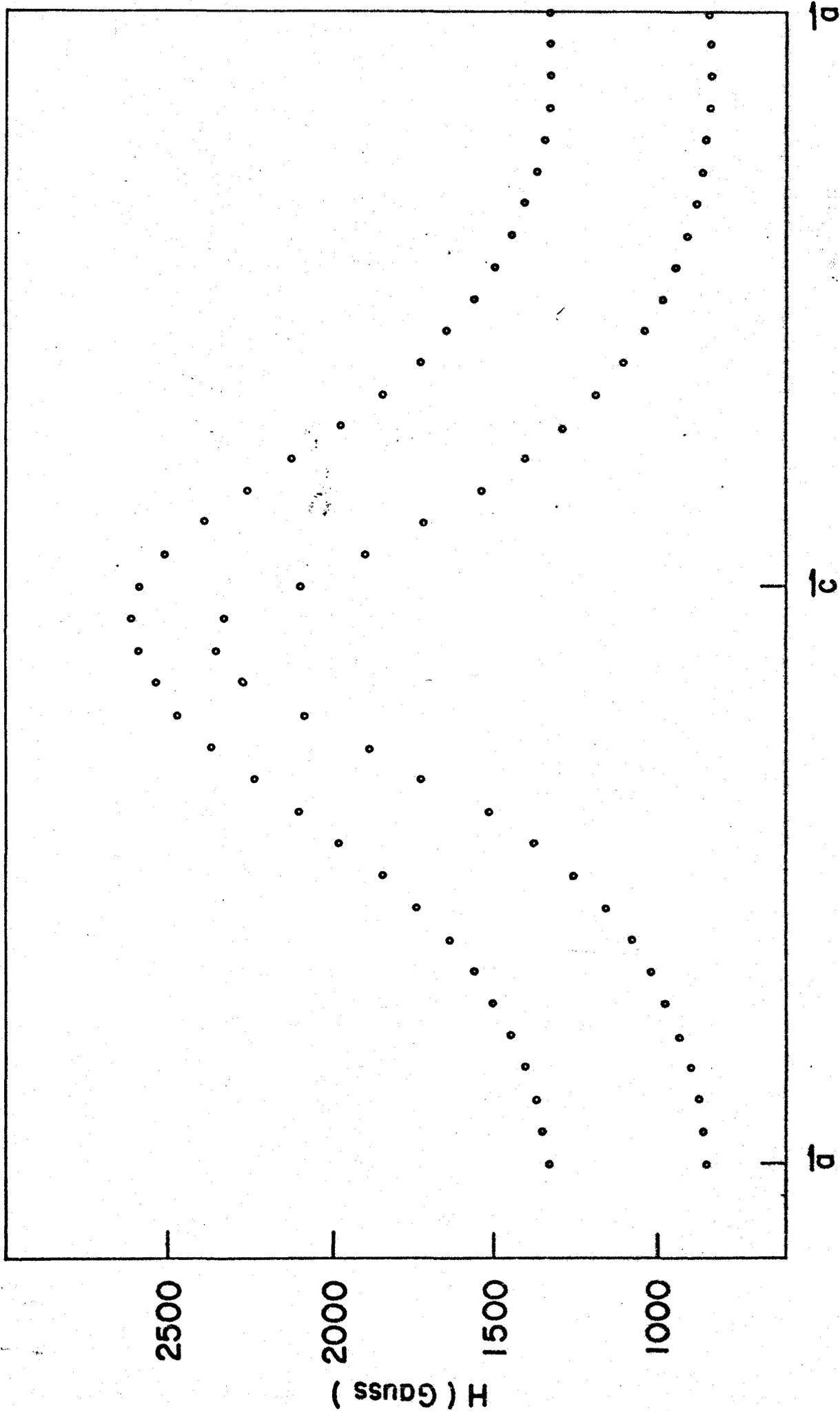


FIGURA 16. Dependência angular do Co^{2+} no plano (\vec{a}, \vec{c}) .

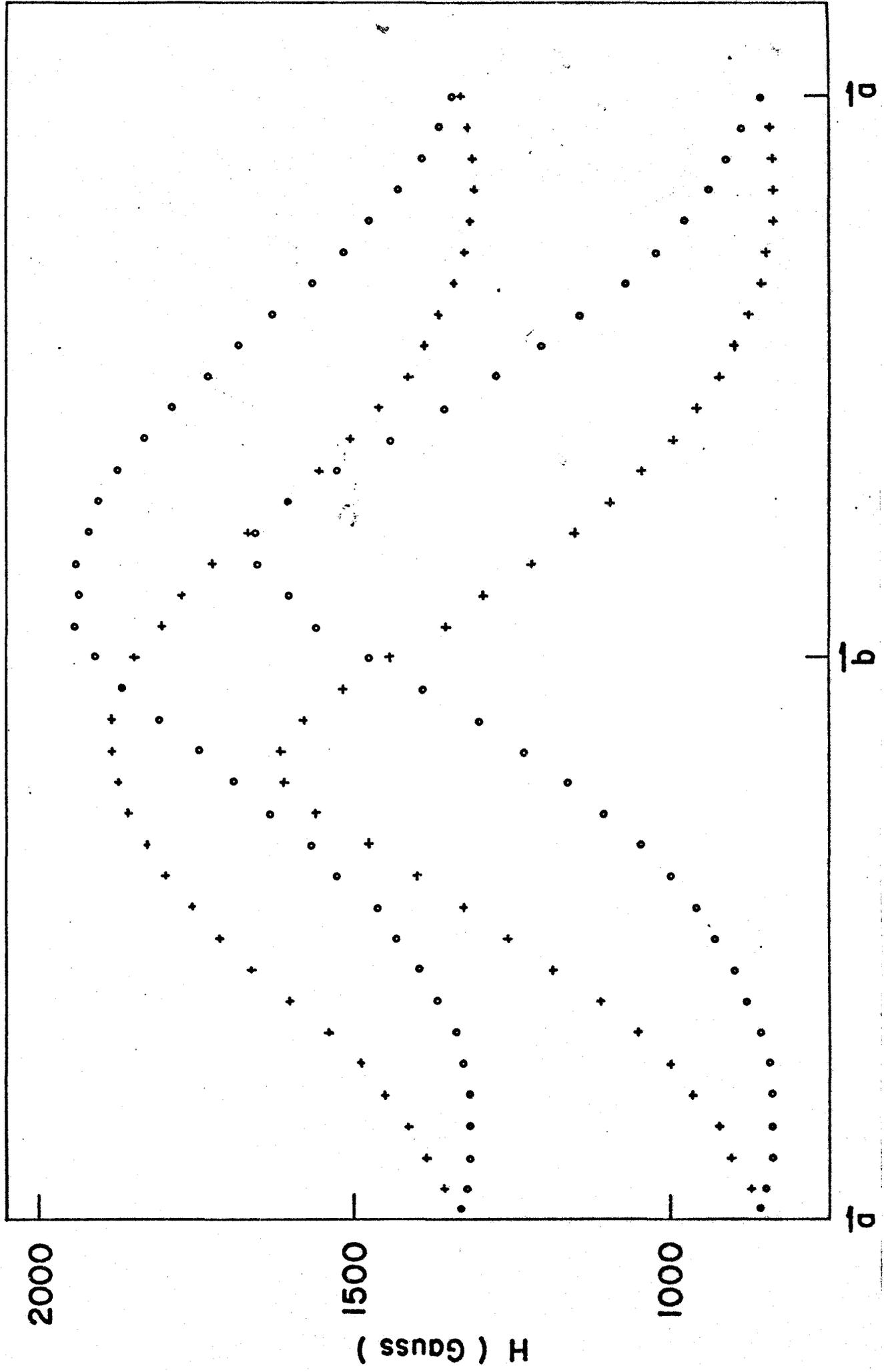


FIGURA 17. Dependência angular do Co^{2+} no plano (\vec{a}, \vec{b}) .

III.2.1 - Determinação de \vec{g} e \vec{A} pelo Método de Schonland

O método de determinação experimental dos tensores \vec{g} e \vec{A} descrito por Schonland (ver Apêndice A), requer a variação angular das linhas de ressonância em três planos perpendiculares, onde o sentido de giro e os eixos de referência estão na fig. 18.

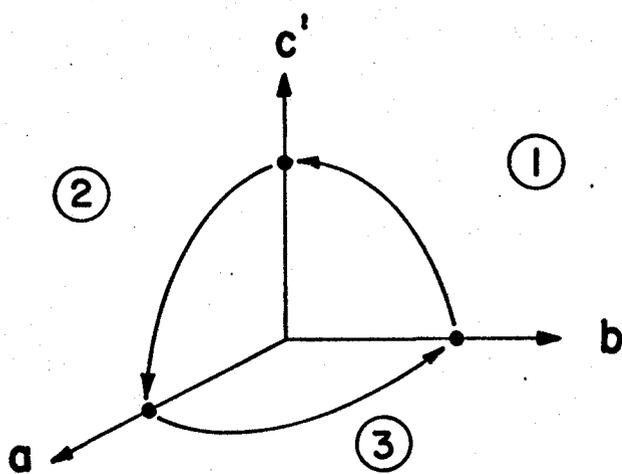


Fig. 18 - Sentido de giro e referência do ângulo para cada plano, segundo a convenção adotada por Schonland.

O sistema de eixos \vec{a} , \vec{b} , \vec{c}' fixo no cristal, deve ser único para a variação angular nos três planos, isto é, de alguma maneira marcamos no cristal posições que determinam a direção e sentido de cada um dos eixos. Deste modo, a variação angular em cada um dos planos terá seu sentido de giro referido a este sistema de eixos. Entretanto, isto só é possível quando a variação angular nos três planos pode ser feita numa mesma amostra. Não é raro amostras hidratadas serem quebradiças, e este é o caso do Acetato de Níquel. De um modo geral, a amostra parte-se após um experimento em baixa temperatura e devido à sua pequena dimensão, torna-se impraticável a orientação do fragmento de amostra com relação ao

sistema fixo.

As dependências angulares apresentadas nas figuras 15, 16 e 17 foram obtidas em três amostras diferentes e conseqüentemente o sentido de giro de pelo menos uma delas, poderá estar invertido. A inversão do sentido de giro em um dos planos acarreta somente a troca do sinal do parâmetro γ da expressão (A-3), como veremos adiante.

A presença de mais de um sítio magnético na matriz representa mais uma dificuldade para a determinação dos tensores \vec{g} e \vec{A} . Os dois sítios magnéticos ocupados pelo Co^{2+} são equivalentes para \vec{H} na direção dos eixos \vec{a} , \vec{b} , \vec{c}' conforme mostram as figuras 15, 16 e 17, fato este que não permite a identificação dos sítios ao passarmos de um plano para outro. Entretanto, os dois sítios são totalmente equivalentes no plano (\vec{a}, \vec{c}') e, portanto, pelo menos em dois planos os sítios estão identificados. A impossibilidade de identificação dos dois sítios no plano (\vec{a}, \vec{b}) causará uma ambigüidade na determinação dos tensores \vec{g} e \vec{A} , discutida no parágrafo III.2.2.

Os valores obtidos para g_{exp} e A_{exp} dados por

$$g_{\text{exp}}(\theta) = \frac{2h\nu}{\beta(H_1(\theta) + H_2(\theta))}$$
$$A_{\text{exp}}(\theta) = \frac{g_{\text{exp}}(\theta) \beta(H_2(\theta) - H_1(\theta))}{7} \quad (\text{III.2-1})$$

onde $H_2(\theta)$ e $H_1(\theta)$ são os campos de ressonância das transições extremas das estruturas hiperfinas, são ajustados respectivamente às curvas teóricas (A-5) e (A-9) para cada plano e para os dois sítios. Inicialmente designamos por sítio 1 as três estruturas hiperfinas escolhidas aleatoriamente em cada plano, e, por sítio 2, as restantes. A Fig. 19 mostra o ajuste obtido para g e A no pla-

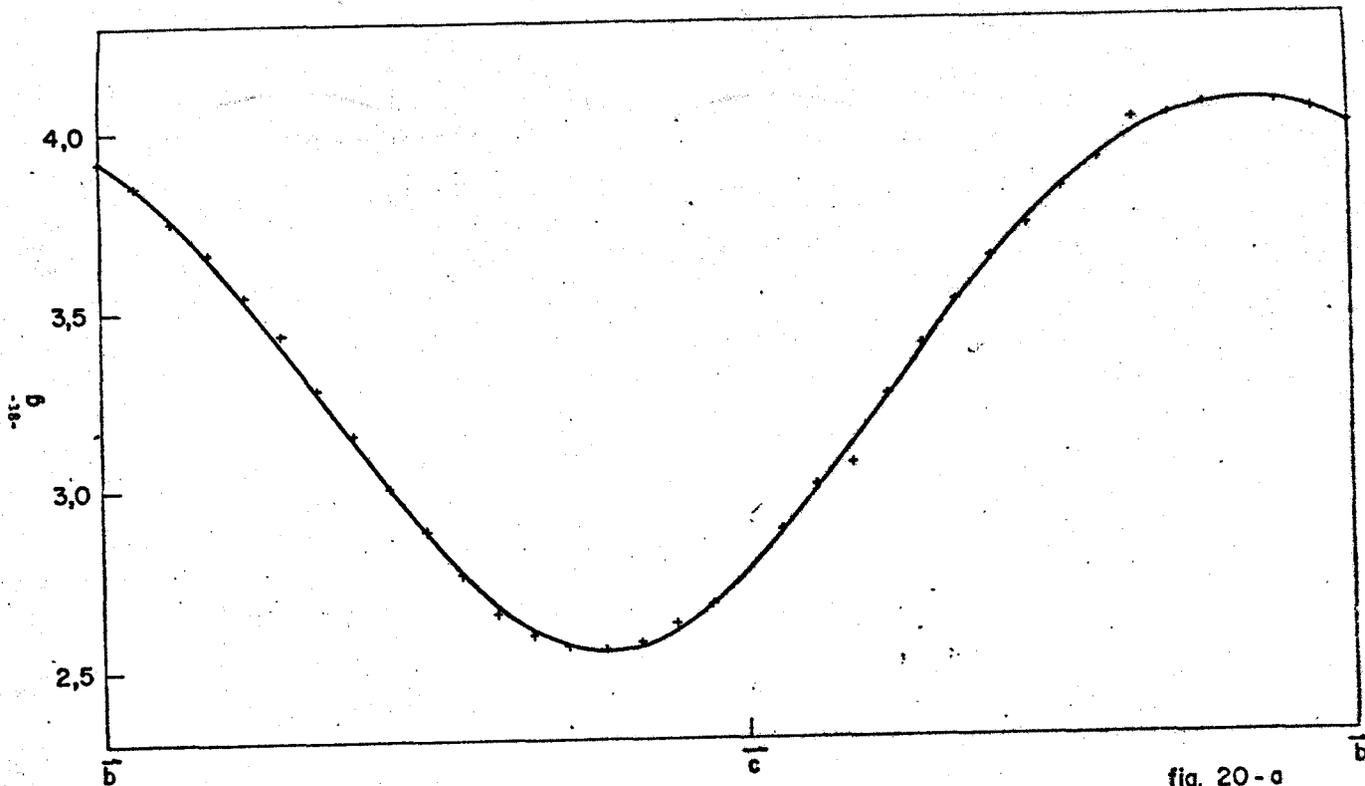


fig. 20 - a

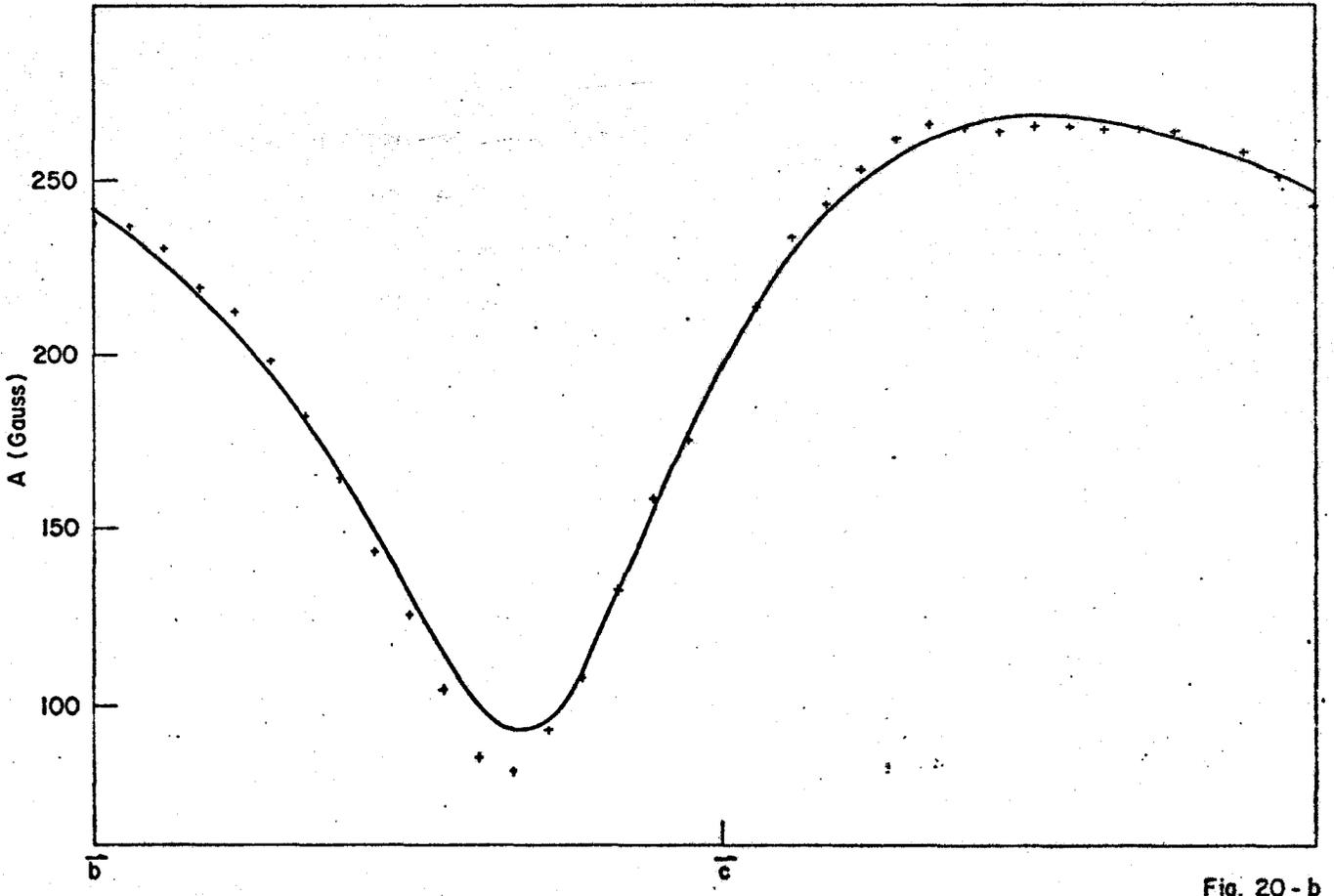


Fig. 20 - b

FIGURA 19. Ajuste obtido para g e A no plano (\bar{b}, \bar{c}) pelo método de Schonland.

no (\vec{b}, \vec{c}') , que em termos qualitativos repete-se para os outros dois planos.

Os valores assim obtidos para os parâmetros α , β e γ são apresentados na Tabela II e, de acordo com as expressões (A-7) e (A-11), os elementos de matriz de g^2 e k^2 são:

$$g^2_{\text{sítio 1}} = \begin{vmatrix} 35.409 & 6.002 & 4.102 \\ 6.002 & 15.396 & -3.167 \\ 4.102 & -3.167 & 7.624 \end{vmatrix}$$

$$T_{11} \rightarrow 34.262 : 35.409 \quad \Delta = 3.2\%$$

$$T_{22} \rightarrow 14.580 : 15.396 \quad \Delta = 5.3\%$$

$$T_{33} \rightarrow 7.593 : 7.624 \quad \Delta = 0.4\% \quad (\text{III.2.2})$$

$$g^2_{\text{sítio 2}} = \begin{vmatrix} 35.409 & -5.601 & 4.102 \\ -5.601 & 15.484 & 3.611 \\ 4.102 & 3.611 & 7.914 \end{vmatrix}$$

$$T_{11} \rightarrow 32.713 : 35.409 \quad \Delta = 7.6\%$$

$$T_{22} \rightarrow 13.267 : 15.484 \quad \Delta = 14.3\%$$

$$T_{33} \rightarrow 7.593 : 7.914 \quad \Delta = 4.1\% \quad (\text{III.2.3})$$

$$k^2_{\text{sítio 1}} = \begin{vmatrix} 1.362 \text{ E-2} & 3.624 \text{ E-3} & 2.584 \text{ E-3} \\ 3.624 \text{ E-3} & 1.944 \text{ E-3} & -9.864 \text{ E-4} \\ 2.584 \text{ E-3} & -9.864 \text{ E-4} & 7.060 \text{ E-4} \end{vmatrix}$$

$$T_{11} \rightarrow 1.177 \text{ E-2} : 1.362 \text{ E-2} \quad \Delta = 13.6\%$$

$$T_{22} \rightarrow 1.677 \text{ E-3} : 1.944 \text{ E-3} \quad \Delta = 13.7\%$$

$$T_{33} \rightarrow 6.587 \text{ E-4} : 7.060 \text{ E-4} \quad \Delta = 6.7\% \quad (\text{III.2.4})$$

TABELA II. Valores obtidos para os parâmetros α , β e δ do ajuste das curvas experimentais $g^2(\theta)$ e $A^2(\theta)$ com as curvas teóricas (A-5) e (A-9). (Apêndice A).

TENSOR	SÍTIO	PLANO	α	β	δ
G	1	BC	11.510	3.886	-3.167
		AC	21.501	-13.908	4.102
		AB	24.421	9.841	6.002
	2	BC	11.699	3.785	3.611
		AC	21.501	-13.908	4.102
		AB	22.990	9.723	-5.601
A	1	BC	1.3016 E-3	6.4291 E-4	-9.8641 E-4
		AC	7.1656 E-3	-6.4596 E-3	2.5839 E-3
		AB	6.7250 E-3	5.0473 E-3	3.6240 E-3
	2	BC	1.4168 E-3	6.6214 E-4	1.1326 E-3
		AC	7.1656 E-3	-6.4596 E-3	2.5839 E-3
		AB	5.9491 E-3	4.6979 E-3	-3.0257 E-3

$$k^2_{\text{sítio 2}} = \begin{vmatrix} 1.362 \text{ E-2} & -3.026 \text{ E-3} & 2.584 \text{ E-3} \\ -3.026 \text{ E-3} & 2.079 \text{ E-3} & 1.133 \text{ E-3} \\ 2.584 \text{ E-3} & 1.133 \text{ E-3} & 7.546 \text{ E-4} \end{vmatrix}$$

$$\begin{aligned} T_{11} &\rightarrow 1.065 \text{ E-2} : 1.362 \text{ E-2} & \Delta &= 21.8\% \\ T_{22} &\rightarrow 1.251 \text{ E-3} : 2.079 \text{ E-3} & \Delta &= 29.8\% \\ T_{33} &\rightarrow 7.060 \text{ E-4} : 7.546 \text{ E-4} & \Delta &= 6.4\% \end{aligned} \quad (\text{III.2.5})$$

onde as comparações que seguem a T_{ii} são obtidas das equações de consistência (A-6) e Δ a sua diferença percentual. Os elementos diagonais T_{11} , T_{22} , T_{33} , foram tomados como o maior valor obtido nas comparações, os quais são obtidos dos planos (\vec{b}, \vec{c}) e (\vec{a}, \vec{c}') . Deste modo, a única informação obtida do plano (a, b) é o elemento de matriz T_{12} . Da diagonalização das matrizes (III.2.2) e (III.2.3) obtem-se os valores principais de g e seus cossenos diretores e, aplicando a expressão (A-12) nas matrizes (III.2.4) e (III.2.5) e diagonalizando as matrizes resultantes, obtem-se os valores principais de A e seus cossenos diretores, apresentados na Tabela III. Da diagonalização da matriz A^2 obtivemos respectivamente para os sítios 1 e 2 as componentes

$$\begin{aligned} A_{ZZ}^2 &= -1.786 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2} \\ A_{ZZ}^2 &= -1.621 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2} \end{aligned} \quad (\text{III.2.6})$$

que não tem significado físico. Este resultado é discutido no parágrafo III.2-4, onde é feita uma análise de erros na determinação dos tensores \vec{g} e \vec{A} .

III.2.2 - Ambiguidade na Determinação dos Tensores \vec{g} e \vec{A}

Os resultados apresentados na Tabela III foram obtidos a partir de um conjunto de dados escolhidos aleatoriamente e designados por sítio 1. Dada a equivalência dos sítios no plano (\vec{a}, \vec{c}) escolhemos uma das estruturas hiperfinas do plano (\vec{b}, \vec{c}') como pertencente ao sítio 1, restando portanto duas alternativas para o plano (\vec{a}, \vec{b}) . Este fato, juntamente com a indeterminação do sentido de giro em um dos planos, escolhido como sendo o plano (\vec{a}, \vec{b}) , concorrem para a ambiguidade na determinação dos tensores \vec{g} e \vec{A} . A inversão no sentido de giro acarreta somente a troca do sinal de γ , como se pode ver substituindo θ por $-\theta$ na expressão (A-5). Por outro lado, designando por sítio 1 o conjunto de dados designado por sítio 2 na tabela II e vice-versa, para o plano (\vec{a}, \vec{b}) , haverá essencialmente troca do sinal de γ . Desta forma, um novo conjunto de tensores \vec{g} e \vec{A} é obtido permutando-se os elementos de matriz T_{12} dos sítios 1 e 2 e seus valores principais, bem como os cossenos diretores dos seus eixos principais, são apresentados na Tabela IV.

Em suma, devido à presença de dois sítios magnéticos na matriz, e à indeterminação do sentido de giro em pelo menos um plano, determinamos dois conjuntos de tensores \vec{g} e \vec{A} . A obtenção das componentes A_{zz}^2 negativas do tensor hiperfino da Tabela III não levanta a ambiguidade \vec{g} e \vec{A} , mas é decorrência da propagação de erros nos cálculos. Em princípio, os dois conjuntos de tensores \vec{g} e \vec{A} descrevem o Co^{2+} no Acetato de Níquel e, a rigor, uma vez que não podemos determinar por intermédio de experimentos em outros planos quais os tensores reais, podemos determinar somente os valores principais de \vec{g} e \vec{A} , mas não a direção de seus eixos principais.

TABELA III. Valores principais e cossenos diretores dos eixos principais com relação ao sistema fixo $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}'$, obtidos através das matrizes (III-2) a (III-5). ($A \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$).

SÍTIO 1	G	$g_{xx} = 6.11$.9631	(16°)	.2473 (76°)	.1063 (84°)
		$g_{yy} = 3.97$	-.1787	(100°)	.8826 (28°)	-.4347 (116°)
		$g_{zz} = 2.30$	-.2014	(102°)	.3996 (66°)	.8942 (27°)
	A	$A_{xx} = 201$.9456	(19°)	.2379 (76°)	.2218 (77°)
		$A_{yy} = 125$	-4.188 E-2	(92°)	.7652 (40°)	-.6424 (130°)
		$A_{zz} = \text{---}$	-.3226	(109°)	.5982 (53°)	.7336 (43°)
SÍTIO 2	G	$g_{xx} = 6.10$.9669	(15°)	-.2316 (103°)	.1068 (84°)
		$g_{yy} = 4.04$.1598	(81°)	.8766 (29°)	.4538 (63°)
		$g_{zz} = 2.29$	-.1988	(101°)	-.4218 (115°)	.8846 (28°)
	A	$A_{xx} = 200$.9552	(17°)	-.1844 (101°)	.2316 (77°)
		$A_{yy} = 129$	7.870 E-3	(89°)	.7977 (37°)	.6029 (53°)
		$A_{zz} = \text{---}$	-.2959	(107°)	-.5741 (125°)	.7634 (40°)

TABELA IV. Valores principais e cossenos diretores dos eixos principais de \vec{g} e \vec{A} com relação ao sistema fixo $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}'$, com inversão de sítio no plano (\vec{a}, \vec{b}) .

SÍTIO 1	G	$g_{xx} = 6.13$.9520 (18°)	-.2623 (105°)	.1578 (81°)
		$g_{yy} = 3.80$.2954 (73°)	.9221 (23°)	-.2499 (104°)
		$g_{zz} = 2.52$	-7.997 E-2 (95°)	.2845 (73°)	.9553 (17°)
	A	$A_{xx} = 200$.9481 (18°)	-.2084 (102°)	.2399 (76°)
		$A_{yy} = 95$.2771 (74°)	.9119 (24°)	-.3026 (108°)
		$A_{zz} = 34$	-.1558 (99°)	.3534 (69°)	.9224 (23°)
SÍTIO 2	G	$g_{xx} = 6.16$.9461 (19°)	.2797 (74°)	.1632 (81°)
		$g_{yy} = 3.81$	-.3173 (108°)	.9015 (26°)	.2944 (73°)
		$g_{zz} = 2.52$	-6.474 E-2 (94°)	-.3303 (109°)	.9416 (20°)
	A	$A_{xx} = 201$.9355 (21°)	.2686 (74°)	.2296 (77°)
		$A_{yy} = 90$	-.3404 (110°)	.8592 (31°)	.3818 (67°)
		$A_{zz} = 34$	-9.471 E-2 (95°)	-.4353 (116°)	.8952 (26°)

III.2.3 - Determinação de \vec{g} e \vec{A} por um procedimento alternativo

A obtenção de componentes z complexas dos tensores hiperfinos determinados pelo método de Schonland (14), expressões (III.2.6), motivou a elaboração de um procedimento alternativo para a determinação dos tensores \vec{g} e \vec{A} . Este procedimento, descrito em detalhes no apêndice B, utiliza programas de computação poderosos, cuja vantagem é permitir que a minimização seja feita diretamente sobre os campos de ressonância.

Basicamente, este método consiste em proceder às rotações dos tensores \vec{g} e \vec{A} escritos no sistema de eixos $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, e obter suas componentes em cada plano para direção de H. A partir destas componentes, calcula-se os campos de ressonância teóricos, correspondentes às duas transições extremas da estrutura hiperfina, em termos dos elementos de matriz de \vec{g} e \vec{A} . A minimização das curvas H teórico e H experimental, é feita para os três planos segundo a convenção adotada por Schonland. Para o conjunto de dados designados por sítios 1 e 2 no parágrafo III.2.1, obtivemos os tensores:

$$G_{\text{sítio 1}} = \begin{vmatrix} 5.8665 & .60595 & .51868 \\ .60595 & 3.823 & -.53632 \\ .51868 & -.53632 & 2.6689 \end{vmatrix}$$

$$A_{\text{sítio 1}} = \begin{vmatrix} 2.01089E-2 & 4.12620E-3 & 3.80590E-3 \\ 4.12620E-3 & 8.2618 E-3 & -5.48850E-3 \\ 3.80590E-3 & -5.48850E-3 & 6.02019E-3 \end{vmatrix}$$

(III.2.7)

$$G_{\text{sítio 2}} = \begin{vmatrix} 5.8292 & -.65839 & .52807 \\ -.65839 & 3.7648 & .61209 \\ .52807 & .61209 & 2.7026 \end{vmatrix}$$

$$A_{\text{sítio 2}} = \begin{vmatrix} 1.98600E-2 & -4.41690E-3 & 3.75320E-3 \\ -4.41690E-3 & 8.44739E-3 & 5.57550E-3 \\ 3.75320E-3 & 5.57550E-3 & 6.20170E-3 \end{vmatrix}$$

(III.2.8)

de cuja diagonalização obtemos seus valores principais e os cosenos diretores de seus eixos principais com relação aos eixos $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, apresentados na Tabela V.

Considerando a inversão do conjunto de dados no plano (\vec{a}, \vec{b}) , conforme descrito no parágrafo III.2.2, obtivemos os tensores:

$$G_{\text{sítio 1}} = \begin{vmatrix} 5.8456 & -.60185 & .44768 \\ -.60185 & 3.7848 & -.44358 \\ .44768 & -.44358 & 2.7208 \end{vmatrix}$$

$$A_{\text{sítio 1}} = \begin{vmatrix} 2.03480E-2 & -4.12400E-3 & 2.79570E-3 \\ -4.12400E-3 & 9.53680E-3 & -3.59280E-3 \\ 2.79570E-3 & -3.59280E-3 & 7.80060E-3 \end{vmatrix}$$

(III.2.9)

$$G_{\text{sítio 2}} = \begin{vmatrix} 5.8747 & .55214 & .4445 \\ .55214 & 3.8437 & .513109 \\ .4445 & .513109 & 2.7163 \end{vmatrix}$$

$$A_{\text{sítio 2}} = \begin{vmatrix} 2.04959E-2 & 3.84010E-3 & 2.79980E-3 \\ 3.84010E-3 & 5.79350E-3 & 8.53020E-3 \\ 2.79980E-3 & 8.53020E-3 & 1.60710E-3 \end{vmatrix}$$

(III.2.10)

TABELA V. Valores principais e cossenos diretores dos eixos principais dos tensores \vec{g} e \vec{A} obtidos pelo procedimento descrito no parágrafo III.2.3 ($A \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$).

G	$g_{xx} = 6.07$.9660	(15°)	.2339 (76°)	.1103 (84°)
	$g_{yy} = 3.97$	-.1655	(99°)	.8869 (27°)	-.4313 (115°)
	$g_{zz} = 2.31$	-.1987	(101°)	.3984 (66°)	.8954 (26°)
SÍTIO 1					
A	$A_{xx} = 217$.9606	(16°)	.2329 (76°)	.1515 (81°)
	$A_{yy} = 127$	-7.710 E-2	(94°)	.7474 (42°)	-.6598 (131°)
	$A_{zz} = -.005$	-.2669	(105°)	.6222 (51°)	.7359 (43°)
G	$g_{xx} = 6.06$.9628	(16°)	-.2481 (104°)	.1063 (84°)
	$g_{yy} = 3.98$.1684	(80°)	.8598 (31°)	.4820 (61°)
	$g_{zz} = 2.26$	-.2110	(102°)	-.4462 (116°)	.8697 (30°)
SÍTIO 2					
A	$A_{xx} = 216$.9551	(17°)	-.2621 (105°)	.1378 (82°)
	$A_{yy} = 129$.1049	(84°)	.7347 (43°)	.6702 (48°)
	$A_{zz} = -.06$	-.2769	(106°)	-.6256 (129°)	.7293 (43°)

cujos valores principais e cossenos diretores dos eixos principais, são apresentados na Tabela VI. As Figuras 20, 21 e 22 mostram o ajuste obtido para as curvas $H \times \theta$, nos três planos e para os dois sítios com g e A dados pela Tabela VI. Qualitativamente, o mesmo ajuste é obtido para g e A da Tabela V.

A obtenção das componentes z do tensor hiperfino da Tabela V, $A_{zz} \approx 0$, comprova a eficiência deste método, particularmente para sistemas altamente anisotrópicos. No parágrafo subsequente, é feita uma comparação destes resultados com aqueles obtidos pelo método de Schonland.

III.2.4 - Os Erros na determinação dos tensores \vec{g} e \vec{A}

Os fatores que determinam os erros experimentais e, portanto, comuns nos dois métodos de cálculo, são:

- Erro na leitura do campo

Na região onde as estruturas hiperfinas dos dois sítios estão bem resolvidas e bem separadas, a incerteza, na leitura do campo é $\Delta = \pm 2.5$ G. Entretanto, uma grande parte da varredura angular apresenta um entrelaçamento das estruturas hiperfinas e podemos aproximar a incerteza para $\Delta = \pm 5$ G.

- Erro na orientação da amostra

No equipamento utilizado para experimentos em baixas temperaturas, descrito no Cap. II, a amostra é orientada num pequeno tubo de quartzo, que, por sua vez, é preso à vareta porta-amostra, cujo comprimento em torno de 1.3 metros, introduz erros aleatórios na orientação do plano de medida. Na variação angular do plano (\vec{a}, \vec{b}), este efeito se faz notar pela não coincidência, em valor de campo, dos máximos e mínimos das linhas de

TABELA VI. Valores principais e cossenos diretores dos eixos principais dos tensores \vec{g} e \vec{A} obtidos pelo procedimento descrito no parágrafo III.2.3 e considerando a inversão dos sítios no plano (\vec{a}, \vec{b}) .

SÍTIO 1	G	$g_{xx} = 6.10$.9470 (19°)	-.2774 (106°)	.1619 (81°)
		$g_{yy} = 3.71$.3127 (72°)	.9114 (24°)	-.2675 (105°)
		$g_{zz} = 2.54$	-7.337 E-2 (94°)	.3040 (72°)	.9498 (18°)
SÍTIO 1	A	$A_{xx} = 227$.9016 (26°)	-.3506 (110°)	.2531 (75°)
		$A_{yy} = 100$.4314 (64°)	.6896 (46°)	-.5816 (125°)
		$A_{zz} = 49$	2.936 E-2 (88°)	.6336 (51°)	.7731 (39°)
SÍTIO 2	G	$g_{xx} = 6.11$.9489 (18°)	.2687 (74°)	.1650 (80°)
		$g_{yy} = 3.82$	-.3075 (108°)	.9044 (25°)	.2956 (73°)
		$g_{zz} = 2.50$	-6.978 E-2 (94°)	-.3313 (109°)	.9409 (20°)
SÍTIO 2	A	$A_{xx} = 227$.9068 (25°)	.3349 (70°)	.2557 (75°)
		$A_{yy} = 103$	-.4214 (115°)	.7107 (45°)	.5632 (56°)
		$A_{zz} = -51$	6.863 E-3 (90°)	-.6185 (128°)	.7857 (38°)

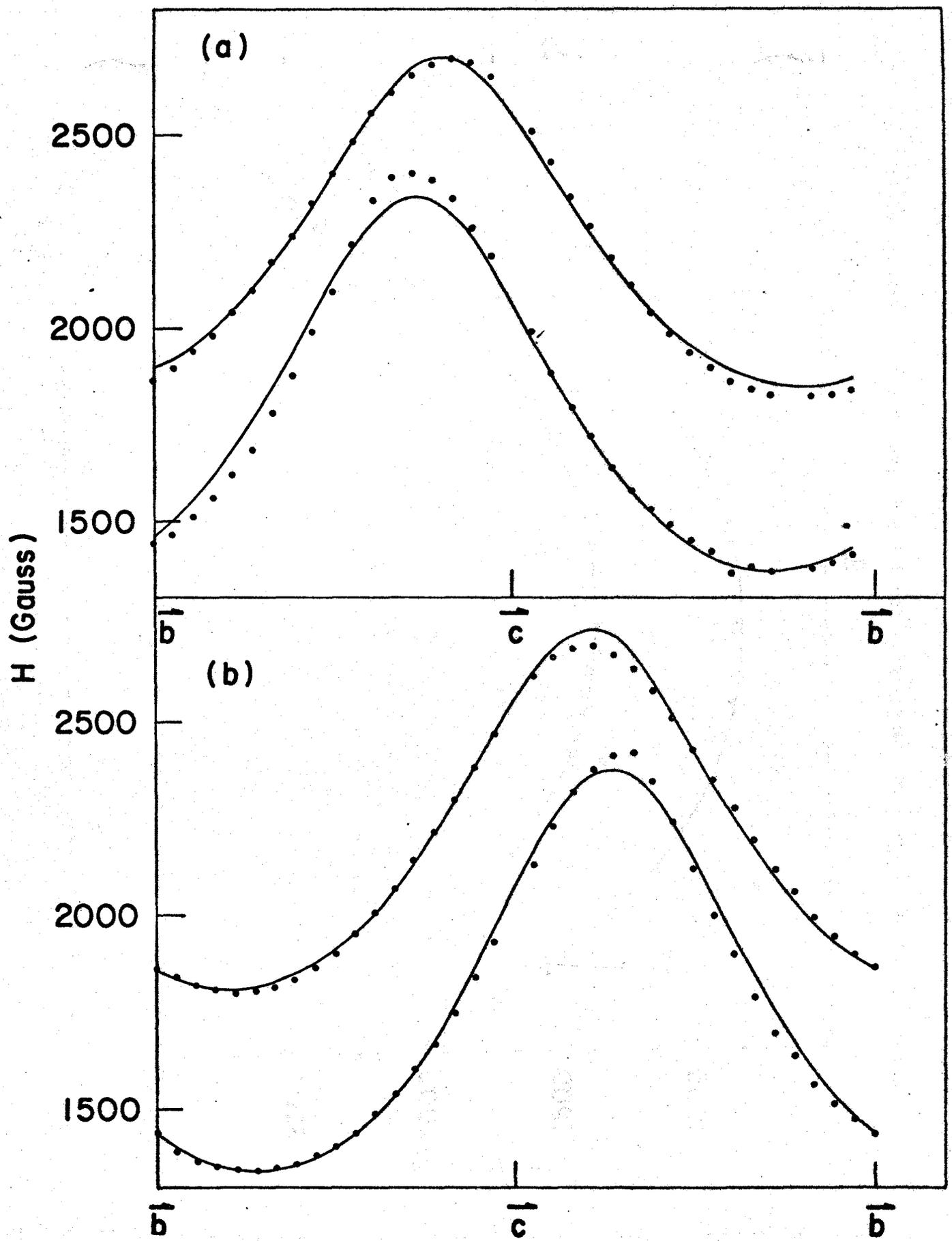


FIGURA 20. Curva de $H \times \theta$ no plano (\vec{b}, \vec{c}) para: a) sítio 1 e b) sítio 2, com g e A da Tabela VI. + + experimental.

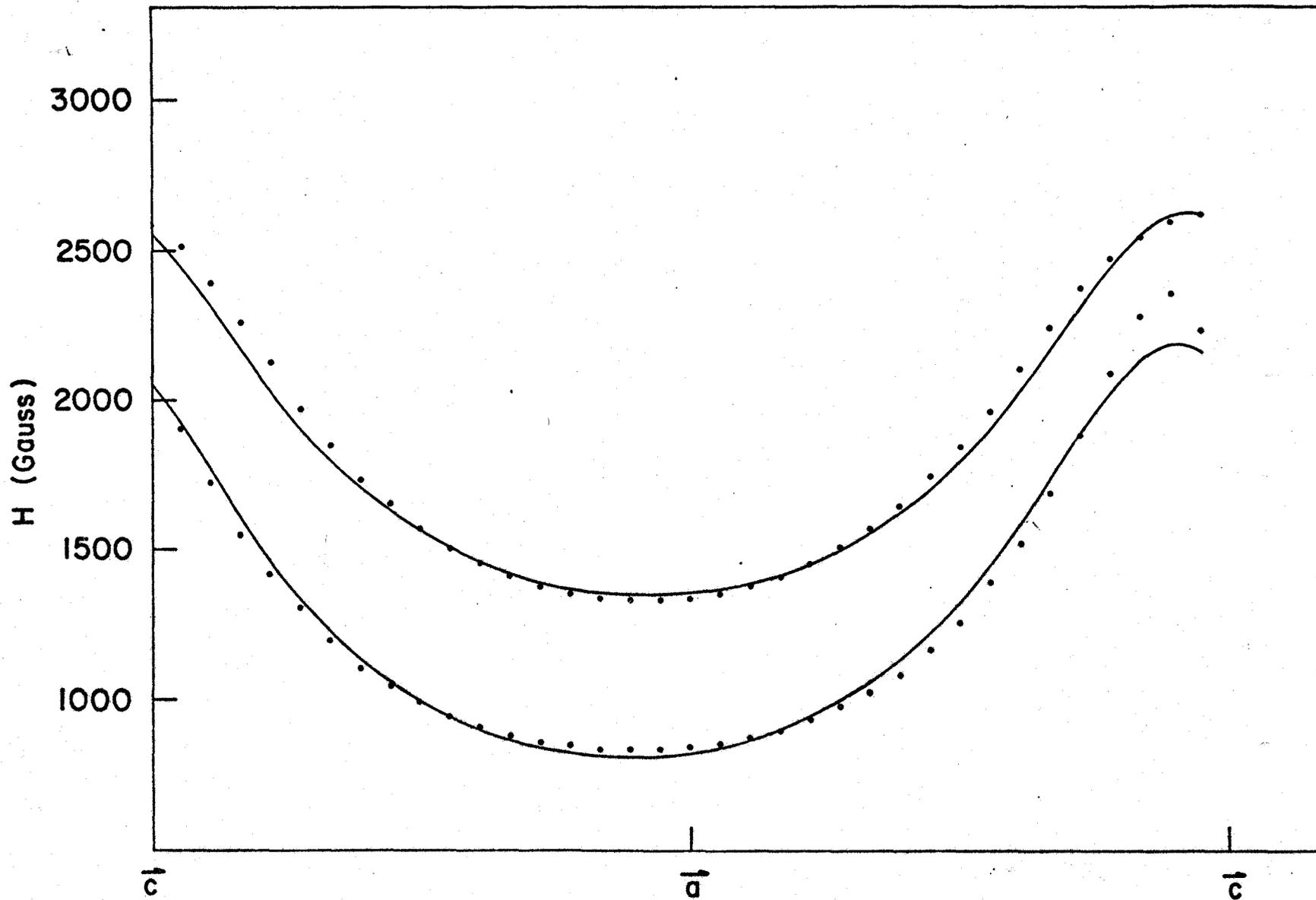


FIGURA 21. Curva de $H \times \theta$ no plano (\vec{a}^*, \vec{c}^*) com g e A da Tabela VI. + + experimental.

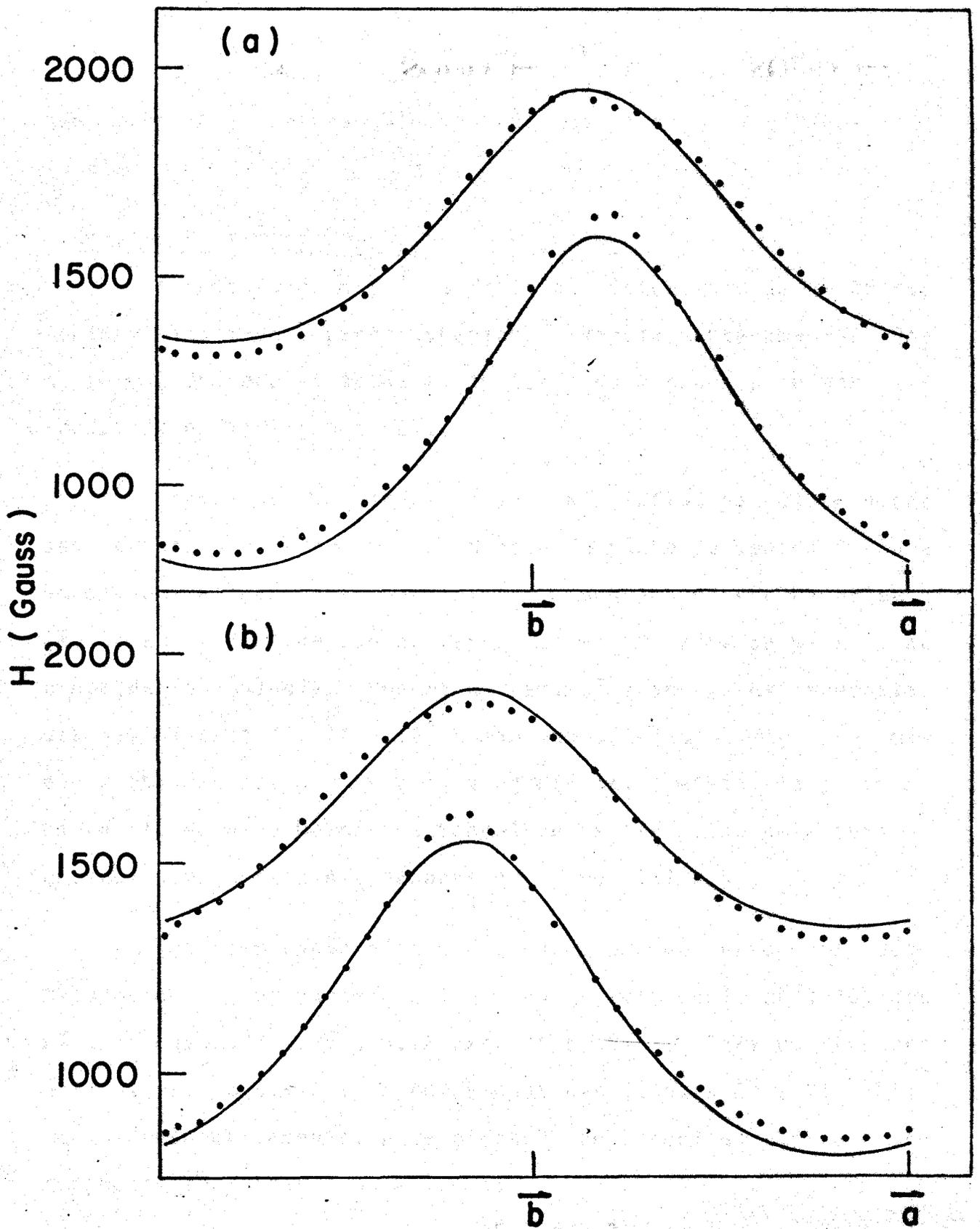


FIGURA 22. Curva de $H \times \theta$ no plano (\vec{a}, \vec{b}) para: a) sítio 1 e b) sítio 2, com g e A da Tabela VI. + + experimental.

ressonância dos dois sítios. As medidas no plano (\vec{a}, \vec{b}), são as que apresentam, notadamente, os efeitos do erro na orientação do plano de medida.

- Erro na determinação do ângulo de referência

A leitura de ângulo é feita por intermédio de um transferidor, adaptado à parte superior da vareta porta-amostra. Desta forma, um erro sistemático em torno de 2 graus pode ser introduzido na variação angular.

Dentre os três erros, o que mais influi na determinação dos tensores, é o erro na orientação do plano de medida. Para um sistema altamente anisotrópico, um pequeno desvio na orientação da amostra, pode causar variações de 50 Gauss ou mais no campo de ressonância. Embora as variações angulares apresentadas nas Figuras 16, 17 e 18, sejam uma seleção das melhores medidas obtidas nos planos cristalográficos, o efeito da propagação deste erro no método de Schonland se faz notar pela obtenção das componentes A_{zz}^2 menores que zero (III.2.6).

Uma comparação eficaz da propagação dos erros nos dois métodos de determinação dos tensores, é feita pelo cálculo dos mínimos quadrados, dado pela expressão (B-8). Para os tensores obtidos para o sítio 1, apresentados nas Tabelas IV e VI, obtivemos, respectivamente, para o método de Schonland e para o procedimento alternativo, os valores:

$$\begin{aligned} f_s &= 6.2 \times 10^5 \text{ Gauss}^2 \\ f_a &= 2.9 \times 10^5 \text{ Gauss}^2 \end{aligned} \quad (\text{III.2.11})$$

Uma vez que os erros experimentais são os mesmos para os dois métodos, conclui-se que a propagação dos erros no método de Schonland, é da ordem do erro experimental, isto é, o método de cálculo introduz um erro da mesma ordem que o erro experimental. Comparando os resultados obtidos pelos dois métodos, observa-se que o tensor g é essencialmente o mesmo e, portanto, o tensor hiperfino é mais afetado pela propagação dos erros no método de Schonland.

É evidente, portanto, a vantagem de se obter os tensores g e A através da minimização direta sobre os campos de ressonância. Os erros dos tensores determinados por este método são obtidos experimentalmente, e valem:

$$\begin{aligned}\Delta g_x &= 0.06 \\ \Delta g_y &= 0.1 \\ \Delta g_z &= 0.2 \\ \Delta A_x &= 10 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\ \Delta A_y &= 15 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\ \Delta A_z &= 30 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}\end{aligned}\tag{III.2.12}$$

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

IV.1 - Conclusões

No estudo do complexo acetato de Níquel tetra hidratado, foi observada a RPE dos íons Ni^{2+} e Co^{2+} . Os resultados obtidos por susceptibilidade magnética e calor específico (18,19,20) para o Ni^{2+} no pó do acetato de níquel, foram interpretados pelo modelo de campo cristalino, não tendo sido observada nenhuma interação significativa entre os íons de níquel. Entretanto, os resultados experimentais obtidos por RPE para o Ni^{2+} , apresentados no Capítulo III, não são interpretados pelo modelo de campo cristalino. A matriz altamente concentrada, sugere interações entre os íons de Ni e o modelo de interação de pares, descrito por Geschwind (22) foi adotado, contudo, sem sucesso. Permanece, portanto, em aberto o estudo de RPE do íon Ni^{2+} na matriz do acetato de níquel.

Os resultados obtidos por RPE para o Co^{2+} na matriz acetato de níquel, foram interpretados pelo modelo de campo cristalino descrito no Capítulo I. O Co^{2+} se encontra envolto octaedralmente por um arranjo de cargas, e seu nível fundamental é um dubleto Kramer, ao qual associamos um spin efetivo $S = 1/2$.

O apagamento parcial do seu momento angular, dá origem à alta anisotropia, observada nos espectros de RPE. Tal como previsto pela cristalografia, o Co^{2+} ocupa dois sítios magneticamente inequivalentes na cela unitária. Foi desenvolvido um procedimento alternativo com base no trabalho de Schonland (14) para a

determinação dos tensores \vec{g} e \vec{A} da Hamiltoniana de spin (I.5.1), e devido às dificuldades experimentais, a determinação destes tensores é ambígua. Desta forma, apresentamos somente a magnitude de dos tensores \vec{g} e \vec{A} como resultado final:

$$\begin{aligned} g_{xx} &= 6.09 \pm 0.06 \\ g_{yy} &= 3.8 \pm 0.1 \\ g_{zz} &= 2.4 \pm 0.2 \end{aligned} \quad (\text{IV.1.1})$$

$$A_{xx} = (221 \pm 10) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} = 474 \pm 21 \text{ Gauss}$$

$$A_{yy} = (114 \pm 15) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} = 245 \pm 32 \text{ Gauss}$$

$$0 < A_{zz} < 50 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \rightarrow 0 < A_{zz} < 107 \text{ G}$$

(IV.1.2)

IV.2 - Perspectivas

Os resultados apresentados neste estudo, descrevem, em primeira aproximação, o íon Co^{2+} sob a ação do campo cristalino do acetato de níquel. Nas Figuras 20, 21 e 22, observa-se que as curvas teóricas $H \times \theta$ não reproduzem totalmente as defasagens nos máximos das curvas teóricas. Nestas regiões, onde o parâmetro hiperfino é pequeno, a contribuição de segunda ordem em A pode ser significativa. Para introduzirmos o efeito de segunda ordem, as medidas serão refeitas, objetivando uma maior precisão.

Em medidas recentes, foi observado um escorregamento das estruturas hiperfinas, em função da temperatura. Este efeito sugere a interação entre o Co^{2+} e o Ni^{2+} e pode ser interpretado pelo modelo de campo molecular.

ANISOTROPIA COMBINADA DE \vec{g} e \vec{A}

O método descrito por Poole (10), consiste em se obter as componentes de \vec{g} e \vec{A} para cada direção de \vec{H} . A fim de se obter as três equações linearmente independentes para o cálculo dos seis elementos de matriz para cada um dos tensores (simétricos), deve-se obter as variações angulares $H_1(\theta)$ e $H_2(\theta)$ em três planos perpendiculares. Por conveniência, estes planos serão aqueles definidos pelos eixos cristalográficos ($\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$).

Por uma transformação do tipo

$$\vec{g}(\theta_i) = \vec{R}_i^t \vec{g}_{(abc)} \vec{R}_i \quad (A-1)$$

onde \vec{R}_i são as matrizes de rotação em torno do eixo i , e, de acordo com (I.5 - 3), g é dado por

$$g^2(\theta) = g_{xj}^2(\theta) + g_{yj}^2(\theta) + g_{zj}^2(\theta) \quad (A-2)$$

com

$$j = z \quad \text{para} \quad i = x = 1$$

$$j = y \quad \text{para} \quad i = y = 2$$

$$j = x \quad \text{para} \quad i = z = 3$$

obtem-se para os três planos i

$$g^2(\theta_i) = \alpha_i + \beta_i \cos(2\theta_i) + \gamma_i \sin(2\theta_i) \quad (A-3)$$

De (I.6 - 1) obtemos

$$g_{\text{exp}}(\theta) = \frac{2h\nu}{\beta(H_1(\theta_i) + H_2(\theta_i))} \quad (A-4)$$

Os parâmetros $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ são obtidos através da minimização de

$$g_{\text{exp}}^2(\theta_i) = \alpha_i + \beta_i \cos(2\theta_i) + \gamma_i \sin(2\theta_i) \quad (\text{A-5})$$

pelo método dos quadrados mínimos, e devem satisfazer as relações:

$$\begin{aligned} \alpha_3 + \beta_3 &= \alpha_2 - \beta_2 \\ \alpha_3 - \beta_3 &= \alpha_1 + \beta_1 \\ \alpha_2 + \beta_2 &= \alpha_1 - \beta_1 \end{aligned} \quad (\text{A-6})$$

As relações (A-6) servem como medida do ajuste da curva (A-5) aos dados experimentais.

O tensor $\overset{\uparrow}{g}^2$ medido com relação aos eixos cristalográficos $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, será então

$$\overset{\uparrow}{g}_{\text{ABC}}^2 = \begin{pmatrix} \alpha_2 - \beta_2 & \gamma_3 & \gamma_2 \\ \gamma_3 & \alpha_3 - \beta_3 & \gamma_1 \\ \gamma_2 & \gamma_1 & \alpha_1 - \beta_1 \end{pmatrix} \quad (\text{A-7})$$

e da sua diagonalização obtemos os valores principais de $\overset{\uparrow}{g}^2$ e os cossenos diretores dos seus eixos principais com relação aos eixos cristalográficos.

Para o tensor hiperfino, por uma transformação do tipo

$$A_{\text{exp}}^2 = \frac{1}{g^2} \overset{\uparrow}{T} \cdot \overset{\uparrow}{g} \overset{\uparrow}{A}^2 \overset{\uparrow}{g} \cdot \overset{\uparrow}{T} \quad (\text{A-8})$$

onde $\overset{\uparrow}{T}$ é o vetor unitário na direção de \vec{H} e $\overset{\uparrow}{g}$ o tensor g no sistema abc, obtêm-se

$$g^2 A_{\text{exp}}^2(\theta_i) = \alpha'_i + \beta'_i \cos(2\theta_i) + \gamma'_i \sin(2\theta_i) \quad (\text{A-9})$$

Introduzindo a matriz $\overset{\uparrow}{K}$, onde

$$\overset{\uparrow}{K}^2 = \overset{\uparrow}{g} \overset{\uparrow}{A}^2 \overset{\uparrow}{g} \quad (\text{A-10})$$

e de modo análogo ao caso de g , obtemos a matriz (A-7) definida por α'_i, β'_i e γ'_i que determina a matriz $\overset{\uparrow}{K}^2$, -ou seja,

$$\overset{\pm}{K}^2 = \begin{pmatrix} \alpha_2^i - \beta_2^i & \gamma_3^i & \gamma_2^i \\ \gamma_3^i & \alpha_3^i - \beta_3^i & \gamma_1^i \\ \gamma_2^i & \gamma_1^i & \alpha_1^i - \beta_1^i \end{pmatrix} \quad (\text{A-11})$$

Da inversão de (A-9), obtêm-se o tensor $\overset{\pm}{A}^2$,

$$\overset{\pm}{A}^2 = \overset{\pm}{g}^{-1} \overset{\pm}{K}^2 \overset{\pm}{g}^{-1} \quad (\text{A-12})$$

e da sua diagonalização, obtemos seus valores principais e os cossenos diretores dos seus eixos principais com relação ao sistema abc.

PROCEDIMENTO ALTERNATIVO PARA A DETERMINAÇÃO DOS TENSORES \vec{g} e \vec{A}

Este procedimento alternativo foi desenvolvido com o intuito de contornar as dificuldades que se apresentaram na aplicação do método de Schonland. Neste último, a propagação dos erros introduzidos quando da determinação dos parâmetros α_i , β_i , γ_i , das expressões (A-3) e (A-9), influi consideravelmente na determinação dos valores principais de g e A .

A principal modificação introduzida neste procedimento, é que os parâmetros obtidos através da minimização da curva experimental, são os elementos de matriz do tensor considerado. Este fato reduz consideravelmente o efeito da propagação dos erros, notadamente na determinação do tensor A .

O cálculo se processa da seguinte forma:

Seja

$$G = \begin{vmatrix} G_1 & G_2 & G_3 \\ G_2 & G_4 & G_5 \\ G_3 & G_5 & G_6 \end{vmatrix} \quad (B-1)$$

o tensor \vec{g} escrito no sistema de eixos cristalográficos $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}'$ e

$$A = \begin{vmatrix} A_1 & A_2 & A_3 \\ A_2 & A_4 & A_5 \\ A_3 & A_5 & A_6 \end{vmatrix} \quad (B-2)$$

o tensor hiperfino escrito no mesmo referencial. O eixo c' é o eixo contido no plano ac e perpendicular ao plano ab (Ver Cap.II). Por comodidade, passaremos a designá-lo por c .

Na Fig. B1 estão representados o sistema de eixos x, y, z , fixos no laboratório, e os eixos a, b, c .

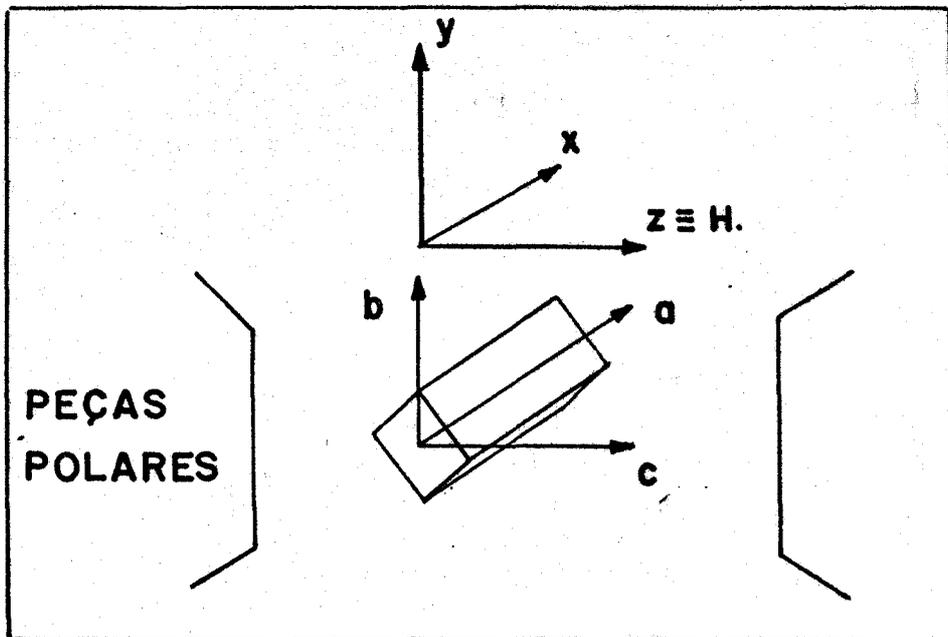


FIGURA B.1 - Sistema de eixos cristalográficos a, b, c , inicialmente coincidente com o sistema x, y, z , fixo no Laboratório.

As matrizes de rotação R_i

$$R_1 = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad R_2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad R_3 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$$

(B-3)

rodam os tensores G e A de modo a obtermos no plano xz os planos bc , ac , ab , nesta ordem, através da transformação

$$T_i = R_i^t G R_i \quad V_i = R_i^t A R_i$$

(B-4)

Os eixos de referência e o sentido de rotação em cada plano, são aqueles adotados por Schonland ⁽¹⁴⁾. A matriz R_y introduz a variação angular no plano xz

$$R_y = \begin{vmatrix} \cos\theta & 0 & \text{sen}\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\text{sen}\theta & 0 & \cos\theta \end{vmatrix} \quad (\text{B-5})$$

através das transformações

$$T = R_y^t T_i R_y \quad (\text{B-6})$$

$$V = R_y^t V_i R_y$$

As contribuições $g(\theta)$ e $A(\theta)$ em cada plano, serão, de acordo com (I.5 - 3),

$$FG(\theta) = g^2(\theta) = R(1,3)^2 + T(2,3)^2 + T(3,3)^2 \quad (\text{B-7})$$

$$HI(\theta) = A^2(\theta) = V(1,3)^2 + V(2,3)^2 + V(3,3)^2$$

A minimização se fará sobre os valores de campo encontrados teórica e experimentalmente para as duas transições extremas da estrutura hiperfina.

$$x_{\min} = x_{\min} + (H1(\theta) - H3(\theta))^2 + (H2(\theta) - H4(\theta))^2 \quad (\text{B-8})$$

onde H1 e H2 são os valores experimentais e H3 e H4 os valores teóricos dados por

$$H3 = (h\nu - 7/2 \sqrt{HI})/\beta \cdot \sqrt{FG} \quad (\text{B-9})$$

$$H4 = (h\nu + 7/2 \sqrt{HI})/\beta \cdot \sqrt{FG}$$

com β o magneton de Bohr, ν a frequência de microonda e h a constante de Planck.

O procedimento aqui descrito requer um programa que utilize o método dos mínimos quadrados com capacidade para doze parâmetros. No estudo que se fez objeto desta Tese, foi utilizado o programa MINUIT ⁽¹⁵⁾ de capacidade bem maior que a exigida, executado num computador PDP-10 digital.

Os resultados serão os mesmos se a minimização se fizer

por partes, isto é, faz-se a minimização para G , e estando este completamente determinado, segue-se a do tensor hiperfino.

REFERÊNCIAS

1. A. Abragam e B. Bleaney - "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions" - Oxford (1970).
2. Stevens, K.W.H. - Proc. Phys. Soc. A65, 209 (1952).
3. M.T. Hutchings, Solid State Phys. 16, 227 (1964).
4. B. Bleaney e K.W.H. Stevens
Rep. Prog. Phys. 16, 108 (1953) (London: Phys. Soc.).
5. M.H.L. Pryce - Proc. Phys. Soc. A63, 25 (1950).
6. B. Bleaney e D.J. Ingram - Nature (London) 164, 116 (1949).
7. B. Bleaney e D.J. Ingram - Ibid. A 208, 143 (1951).
8. A. Abragam e M.H.L. Pryce - Proc. Roy. Soc. A206, 173 (1951).
9. S.A. Al'tshuler e B.M. Kozyrev - "Electron Paramagnetic Resonance" - Academic Press (1964).
10. P. Poole e H.A. Farach - "The Theory of Magnetic Resonance" - Wiley Interscience (1972).
11. A. Abragam e M.H.L. Pryce - Proc. Roy. Soc. A205, 135 (1951).
12. W. Low - Phys. Rev. 109, 2, 256 (1958).
13. J.A. Weil e H. Anderson - J. Chem. Phys. 28, 864 (1958).
14. D.S. Schonland - Proc. Phys. Soc. 73, 788 (1959).
15. James e Ross - Int. Comm. - CERN - Computational Center - Genève - Minuit - D506 - Version 1969.
16. J. Niekerk e F.R.L. Schoening - Acta Cryst. 6, 609 (1953).
17. Wyckoff - "Crystals Structures" - V. 5, Interscience Publishers - 1966.
18. R.B. Flippen e S.A. Friedberg - Phys. Rev. 121, 1591 (1961).
19. J.T. Schriempf e S.A. Friedberg - J. Chem. Phys. 40, 296, (1954).
20. L.G. Polgar e S.A. Friedberg - Phys. Rev. B 6, 3497 (1972).
21. B. Bleaney e K.D. Bowers - Proc. Roy. Soc. (London) A214, 451 (1952).

22. S. Geschwind - "Electron Paramagnetic Resonance" Plenum
Press - 1972.