

TESE DE MESTRADO

**Estudo dos Momentos Magnéticos em Sólidos
por Ressonância Paramagnética Eletrônica**

Ana Lúcia Brandl

Orientador: Prof. Dr. Gaston Eduardo Barberis – UNICAMP

*Este exemplar corresponde à redação final
da Tese de Mestrado defendida pela aluna
Ana Lúcia Brandl, aprovada pela comissão
Julgadora*

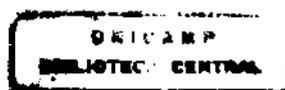


Gaston E. Barberis

Instituto de Física 'Gleb Wataghin'
Universidade Estadual de Campinas
Campinas, ano 2000

Projeto financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

Processo n° 97/11749-8



2010.03.24

UNIDADE	IFGW		
N.º CHAMADA:			
V.	Ex.		
TOMBO BC/	43849		
PROC.	16-392101		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREC.	R\$41,00		
DATA	20/02/01		
N.º CPD			

IF/1247

CM-00153355-8

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

B733e

Brandl, Ana Lúcia

**Estudo dos momentos magnéticos em sólidos por
ressonância paragnética eletrônica / Ana Lúcia Brandl. –
Campinas, SP : [s.n.], 2000.**

Orientador: Gaston Eduardo Barberis.

**Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".**

**1. Cristais – Propriedades magnéticas. 2. Simulação
(Computadores). 3. Ajuste de curva. I. Barberis, Gaston
Eduardo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto
de Física "Gleb Wataghin". III. Título.**

Dedico este trabalho a meus queridos pais, Ana Maria e Edmundo,
que sempre me deram muito amor e carinho
e incentivaram meus estudos

No meio do caminho

No meio do caminho tinha uma pedra
tinha uma pedra no meio do caminho
tinha uma pedra
no meio do caminho tinha uma pedra.

Nunca esquecerei desse acontecimento
na vida de minhas retinas tão fatigadas.

Nunca me esquecerei que no meio do caminho
tinha uma pedra
tinha uma pedra no meio do caminho
no meio do caminho tinha uma pedra

Carlos Drummond de Andrade

Agradeço ao meu querido orientador, Prof. Gaston E. Barberis, por tudo que me ensinou nesses últimos anos e por sua amizade, e também pelas inúmeras histórias sobre a Física, e muitos de seus percalços, com as quais me presenteou durante o tempo que trabalhamos juntos. Ao Prof. Mario E. Foglio por sua boa vontade com as tantas burocracias que apareceram no caminho.

Ao Prof. Carlos Rettori pelas discussões sobre física, pelos inúmeros esclarecimentos e pela paciência, sem dizer sua simpatia e amizade.

Aos amigos Herculano da Silva Martinho e Ricardo R. Urbano, por sua amizade de tantos anos e pelo constante apoio nos momentos mais difíceis. Aos amigos e colegas do laboratório Pascoal J. G. Pagliuso, Nelson O. Moreno, Eduardo Granado e Maurício Sercheli pelas tantas dúvidas discutidas e, tantas vezes, elucidadas. A Valéria e ao Celso, por sua amizade tão querida e por sua imensa ajuda no trato das muitas burocracias relacionadas com relatórios, prestações de contas, etc.

Aos amigos da pós graduação pelos momentos de descontração e, principalmente, pela amizade: Roma, Cabelo e Fernandoca, Pila, Laura e Luciano, Cinthia e Vitor, Marta, Doretto, Armando, Larissa, Tércio, Juliano, Eliana e Gabriel, Raquel, Demétrio, Lázaro e muitos outros amigos que contribuíram, de uma forma ou outra, para que este trabalho chegasse ao fim.

Aos meus pais, Ana Maria e Edmundo, que sempre me deram apoio nos estudos e sempre me presentearam com muito amor e carinho. Ao meu irmão Dudu, por ser meu irmão.

Ao meu querido marido Sérgio, por ter me ajudado tanto, ter me acalmado nas várias vezes em que estive meio desesperada, por ter me animado quando estive triste, por ter me incentivado quando estive um pouco perdida, por ter sido tão companheiro quando eu mais precisei.

Finalmente a nave-mãe, FAPESP, pelo apoio financeiro que me foi dado durante a tese de mestrado.

RESUMO

Nesta tese trabalhamos com a interpretação de resultados experimentais de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) de impurezas magnéticas (*3d* e *4f*) em monocristais e amostras em pó. Com este objetivo desenvolvemos algoritmos computacionais para simulações e ajustes de espectros de EPR, utilizando um Hamiltoniano de Spin apropriado para cada composto em estudo.

No decorrer do projeto de tese os programas desenvolvidos foram aplicados a diversos sistemas, sendo que nesta dissertação apresentaremos os resultados obtidos para três compostos de interesse:

➤ $\text{CaB}_6: \text{Gd}^{3+}$ - um semicondutor de *gap* pequeno. Neste caso, fizemos o ajuste da variação angular dos sete campos de ressonância relativos as transições entre os estados $|S = 7/2; M_s\rangle$ do Gd^{3+} , estudando os efeitos de campo cristalino neste sistema.

➤ Co^{2+} em $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - um fosfato hidratado com interessantes propriedades físico-químicas. Aqui fizemos a simulação dos espectros de EPR de amostras em pó, conseguindo reproduzir com muita precisão os resultados experimentais, considerando um Hamiltoniano de Spin com interação Zeeman anisotrópica e interação hiperfina.

➤ $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{3-X}(\text{AsO}_4)_X$ - um condutor superiônico. Ajustamos os espectros de EPR de amostras em pó, para temperaturas entre 35 K e 297 K, e apresentamos a variação com a temperatura do fator *g*, da largura e da intensidade de linha.

Para as simulações e ajustes dos espectros de EPR utilizamos um Hamiltoniano de Spin geral com interação Zeeman, interação de campo hiperfino e operadores de campo cristalino, responsáveis pela estrutura fina do espectro:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S} + \sum_K \sum_{q=-K}^K B_K^q O_K^q$$

Os espectros simulados e ajustados foram obtidos utilizando teoria de perturbações até 2ª ordem na determinação dos níveis de energia do Hamiltoniano de Spin, obtendo a intensidade das linhas através do cálculo das probabilidades de transição entre os níveis e considerando larguras de linha anisotrópicas.

Por último, apresentamos uma subrotina gráfica, que trabalha em conjunto com os programas, mostrando a cada execução dos mesmos, os resultados: o espectro dos dados experimentais e o simulado ou ajustado.

ABSTRACT

Electron Paramagnetic Resonance (EPR) of magnetic impurities (*3d e 4f*) in single crystals and powdered samples is a subject of importance in the study of magnetic impurities in solids. The study and analysis of the EPR spectra is the main subject of this work.. We developed computational algorithms to simulate and fit EPR spectra, using a suitable Spin Hamiltonian for each compound in study. In the course of this project, we applied those programs to several systems, but here we limite ourselves to present the results obtained for three of those compounds, as follows:

➤ $\text{CaB}_6: \text{Gd}^{3+}$ - which is a small gap semiconductor. Here, we fitted the angular variation of the seven allowed transitions for $\text{Gd}^{3+} \left| S = 7/2; M_s \right\rangle$ and we got the experimental parameters for the crystal field effect..

➤ Co^{2+} in $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - this is a hydrated phosphate with interesting physical-chemical properties. The powder spectra of this compound was studied, and the fine and hyperfine lines were simulated, and the data adjusted with very high precision.

➤ $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{AsO}_4)_x$ - is a superionic conductor. We fitted the powder spectra in this case, for temperatures between 35 and 297 K, and we obtained the temperature dependence of the g-factor and the linewidths, and line intensities.

In the EPR spectra simulations and fittings, we use a Spin Hamiltonian with Zeeman interaction, hyperfine field interaction and crystal field operators, responsible for the spectrum fine structure:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S} + \sum_K \sum_{q=-K}^K B_K^q O_K^q$$

The simulated and fitted spectra were obtained using perturbation theory up to second order for determination of the Spin Hamiltonian energy levels. The line intensities were obtained calculating the transition probabilities between these energy levels, and we also considered anisotropic line widths.

We also present the graphic subroutine developed, which work together with the simulation and fitting programs, showing the results: the experimental spectrum and the simulated or fitted spectrum.

Sumário

INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO I: ASPECTOS TEÓRICOS	5
1. A Técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	6
2. Campo Cristalino	9
4. Espectro de EPR	22
Referências	31
Bibliografia	31
CAPÍTULO II: SISTEMAS ESTUDADOS	32
1. CaB_6: Gd^{3+}	34
1.1 Medidas de EPR	36
1.2 Resultados	37
1.3 Discussão dos Resultados	38
2. Co^{2+}: $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	39
2.1 Resultados	41
2.2 Discussão dos Resultados	43
3. Sistemas Simulados	44
4. $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$: um condutor superiônico	47
4.1 Características Específicas do Composto $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$	48
4.2 Medidas de EPR	53
4.3 Resultados	55
4.4 Discussão dos Resultados	57
Referências	58
CONCLUSÕES GERAIS	59
APÊNDICE 1: MÉTODOS COMPUTACIONAIS	61
APÊNDICE 2: MÉTODO EXPERIMENTAL	72
Bibliografia	77

INTRODUÇÃO GERAL

A espectroscopia de microonda começou a ser realmente estudada e utilizada após a 2ª Guerra Mundial, quando os avanços tecnológicos ocasionados pela utilização dos radares produziram novos componentes de guias de onda e geradores de microonda. As primeiras observações experimentais de transições induzidas entre níveis Zeeman de elétrons foram feitas por Zavoisky [1] em 1945 em Kazan, antiga URSS, seguidas de um sistemático estudo de sais paramagnéticos de metais de transição do grupo do ferro, feito pelos pesquisadores do Clarendon Laboratory, em Oxford. Neste estágio, a teoria envolvida com a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) era bastante intrincada e sua conexão com os dados experimentais não era clara. Em 1951, Abragam e Pryce [2] introduziram pela primeira vez o conceito de Hamiltoniano de Spin, o qual facilitou consideravelmente a interpretação dos resultados experimentais e fez aumentar o interesse dos pesquisadores por esta nova técnica.

Atualmente a técnica de EPR é utilizada para o estudo dos mais diversos sistemas, devido, em grande parte, ao seu caráter não-destrutivo, a extraordinária seletividade da técnica e ao fato de grande parte dos dados experimentais poderem ser interpretados com base no conceito de Hamiltoniano de Spin.

A Ressonância Paramagnética Eletrônica é uma técnica espectroscópica que usa microondas para induzir transições, na faixa de 10^1 a 10^5 cm^{-1} , em sistemas paramagnéticos, tais como: átomos com número ímpar de elétrons, íons com camadas eletrônicas internas parcialmente cheias, moléculas com número ímpar de elétrons, radicais livres, centros de cor, etc. Tal abrangência permite que a técnica de EPR seja aplicada em diversas áreas, como Física, Química, Biologia, Geologia e Medicina.

Na Fig. 1 podemos verificar onde se encontra a técnica de EPR na classificação das mais diversas espectroscopias eletromagnéticas.

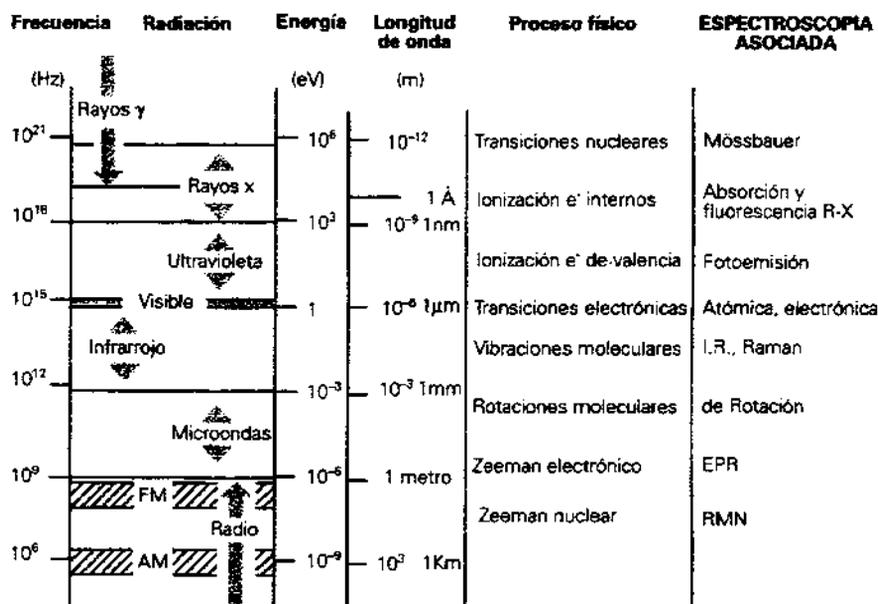


Figura 1: Espectroscopias Eletromagnéticas

A técnica de EPR se aplica fundamentalmente na caracterização de impurezas, defeitos e radicais paramagnéticos em compostos sólidos, especialmente os cristalinos, e também líquidos. Diferentemente da técnica de difração de raios-x, que permite conhecer somente a disposição dos átomos e distâncias interatômicas, a técnica de EPR permite analisar o estado de valência dos íons, distribuição da carga na vizinhança do íon magnético, determinação da interação com o spin nuclear do próprio íon ou dos vizinhos, interações de troca e, dependendo do caso, grau de covalência dos enlaces químicos envolvidos.

Para obtermos, a partir de determinados resultados experimentais de EPR, os parâmetros do Hamiltoniano de Spin - tais como fator g, parâmetros de campo cristalino e de campo hiperfino - é apropriado fazer a simulação de tais espectros, começando por construir o Hamiltoniano de Spin conveniente ao sistema em questão, obtendo depois

seus níveis de energia do sistema e, por fim, os campos de ressonância relacionados as transições de dipólo magnético permitidas em EPR.

Embora a simulação de espectros de monocristais envolva certa complicação, ainda é algo relativamente mais simples do que trabalhar com a simulação de espectros de pó, que constituem-se numa sobreposição de vários espectros de monocristais, cada um orientado de diferente forma em relação ao campo magnético externo. Ocorre que, às vezes, um determinado composto não está disponível em forma de monocristal, como é o caso de muitas amostras cerâmicas; nesses casos faz-se necessária a simulação de tais espectros, que muitas vezes apresentam diversas linhas sobrepostas, originárias de diversos tipos de interações, como de efeito Zeeman, de campo hiperfino e de campo cristalino elétrico. Portanto, dispondo de amostras tanto monocristalinas como em pó, é mais conveniente extrair os parâmetros de interesse das medidas experimentais de EPR de monocristais.

Nesta tese trabalhamos com os estudos necessários a estas simulações, desenvolvendo os algoritmos necessários para a automatização do processo de análise dos dados experimentais de EPR. Concluindo, aplicamos os programas desenvolvidos a três sistemas físicos distintos: $Gd^{3+}:CaB_6$ – um hexaboreto de cálcio que, dependendo das distâncias interatômicas entre os íons de B, podem apresentar o comportamento de um semicondutor ou de um semimetal; $Co^{2+}:NH_4NiPO_4 \cdot 6H_2O$ – um fosfato hidratado, cuja dopagem com íons de Co^{2+} permite estudar o sítio do Ni(II); e o $Li_3Fe_2(AsO_4)_3$ – um condutor superiônico, que mostra uma componente ferromagnética fraca abaixo da temperatura de transição para uma fase antiferromagnética, atribuída a uma compensação incompleta das magnetizações das duas subredes presentes de Fe^{3+} .

As medidas de EPR do composto $Co^{2+}:NH_4NiPO_4 \cdot 6H_2O$ foram realizadas pelo aluno D. Rao, num espectrômetro da Varian. As medidas de EPR dos compostos $Gd^{3+}:CaB_6$ e $Li_3Fe_2(AsO_4)_3$ foram realizadas num espectrômetro Bruker Elexys, pelos alunos Ricardo R. Urbano e Nelson O. Moreno, respectivamente. Os dois espectrômetros utilizados pertencem ao Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas do Sólidos,

Instituto de Física 'Gleb Wataghin', UNICAMP, onde foi desenvolvida a tese de mestrado.

A dissertação está dividida basicamente em duas partes:

CAP. I: Aspectos teóricos concernentes a interpretação dos espectros de EPR;

CAP. II: Estudo de cada sistema físico aos quais aplicamos os programas desenvolvidos, onde apresentamos os resultados obtidos e discutimos sua interpretação física.

No final foram incluídos dois apêndices, um com os métodos computacionais com que os problemas físicos foram atacados e uma introdução básica à técnica experimental de EPR.

CAPÍTULO I: ASPECTOS TEÓRICOS

Apresentaremos uma visão geral dos principais conceitos envolvidos na análise de espectros de EPR, os quais vem relacionados abaixo:

1. A técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica
2. Campo Cristalino
3. O espectro de EPR

1. A Técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)*

As transições observadas por EPR ocorrem dentro de um grupo de estados fundamentais relativamente isolado dos demais, o que possibilita trabalharmos com um spin efetivo \tilde{S} , cuja multiplicidade é igual ao número de níveis de energia que efetivamente participam da ressonância. Para as temperaturas ordinariamente utilizadas em laboratórios, os níveis eletrônicos populados restringem-se ao referido grupo, de tal forma que podemos trabalhar, habitualmente, somente com os elementos de matriz do Hamiltoniano entre os níveis de \tilde{S} .

A capacidade de dopar com íons paramagnéticos, principalmente os $4f$, uma grande variedade de substâncias aumenta bastante a aplicabilidade da técnica. Baixas concentrações garantem que os íons magnéticos interajam pouco entre si, dando-lhes um caráter de sonda local que permite obter informações sobre a estrutura microscópica do material. Em geral, sistemas diluídos são mais simples para se trabalhar, pois a baixa concentração de íons paramagnéticos reduz as interações entre os mesmos. Tais interações têm o efeito de diminuir a resolução das linhas do espectro de EPR, por efeitos de alargamento dipolar e estreitamento por troca.

Um sistema paramagnético se caracteriza por apresentar, na ausência de campo magnético, degenerescência no seu estado fundamental, mesmo após sofrer a influência do campo cristalino gerado pelos íons vizinhos. Com a aplicação do campo magnético, essa degenerescência é quebrada. A amostra é então submetida a ação de um campo eletromagnético oscilante cuja frequência é fixa, normalmente na faixa de microondas. O campo magnético é variado até que a separação entre os níveis de energia cumpra a

condição de ressonância: $h\nu = g\mu_B H_0$, onde ν é a frequência da microonda, h é a constante de Planck e μ_B é o magnéton de Bohr. Tal condição determina o fator espectroscópico g da transição observada. Para maiores detalhes sobre a técnica experimental de EPR, o apêndice 2 pode ser consultado.

Como exemplo, consideremos um sistema simples: um íon paramagnético com o estado fundamental sendo um dubleto de spin eletrônico e sem degenerescência orbital, com fator g isotrópico. Quando a impureza paramagnética é submetida à ação de um campo magnético externo, o acoplamento entre o campo magnético e o momento magnético eletrônico pode ser descrito pelo Hamiltoniano de efeito Zeeman:

$$H = \mu_B g \vec{S} \cdot \vec{H}$$

onde \vec{S} é o spin eletrônico e \vec{H} é o campo magnético externo.

Para $S = 1/2$, teremos que o estado fundamental duplamente degenerado vai se separar em dois níveis devido a interação com o campo magnético, como podemos ver na figura abaixo. A radiação eletromagnética aplicada induz transições entre esses dois níveis. Como, em equilíbrio térmico, há uma população maior no nível de menor energia, esperamos observar mais transições para cima do que para baixo, caracterizando a absorção de energia do campo eletromagnético.

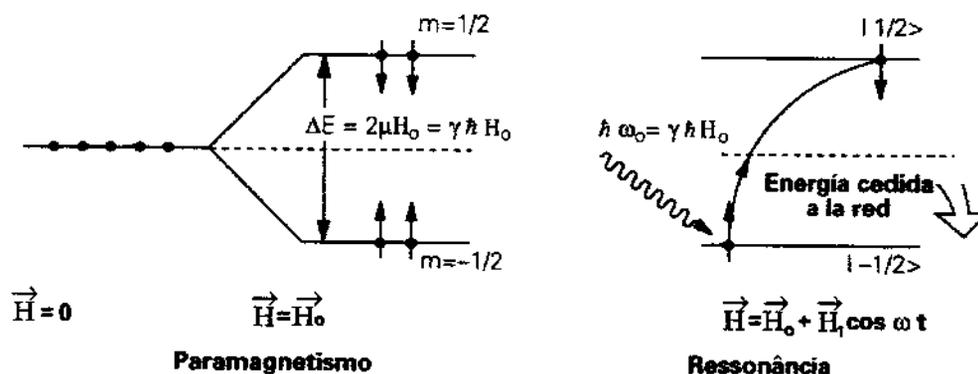


Figura 2: Ressonância num Sistema de Spin $1/2$

* A técnica também é chamada de *Electron Spin Resonance* (ESR), de uma forma algo equivocada, pois existem contribuições de momentos angulares orbitais e de spin no fenômeno físico.

Se não houvesse interação dos spins com a rede cristalina, o sistema evoluiria inevitavelmente para a saturação, fazendo cessar a absorção de energia. Mas como o sistema de spins drena seu excesso de energia para a rede, permanece apto a absorver energia quando se cumpre a condição de ressonância. Para o caso mencionado, o espectro de EPR consta de uma única ressonância, como a apresentada logo abaixo. A largura e a forma de linha estão relacionadas com as interações spin-spin e spin-rede do sistema, e a intensidade, com a probabilidade de transição induzida pela radiação de microonda, que depende do elemento de matriz de $\mu_B g \vec{S} \cdot \vec{H}_1$ entre os estados que participam da ressonância e da temperatura na qual o espectro de EPR foi medido.

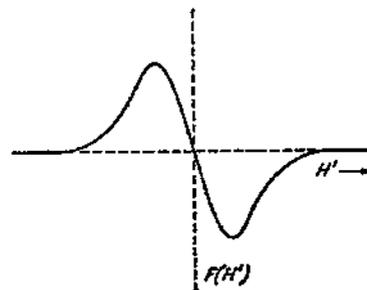


Figura 3: Linha de Ressonância

A análise de espectros de EPR de sistemas de interesse científico costuma apresentar maiores dificuldades: podem surgir efeitos de anisotropia de fator g , estrutura fina gerada pelo campo cristalino criado pelas cargas elétricas que cercam o íon paramagnético – o caso do espectro de $\text{CaB}_6:\text{Gd}$ estudado nesta tese, estrutura hiperfina gerada pela interação dos momentos magnéticos de spin com o campo magnético gerado pelo momento magnético do núcleo, μ_I – o caso do $\text{Co}^{2+}:\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ também estudado nesta tese, efeitos de redução do momento angular orbital devidos a presença de uma tendência a covalência nos enlaces químicos, efeitos de distorções Jahn-Teller [3] e outras espécies de fenômenos físicos que modificam o aspecto da linha de ressonância.

2. Campo Cristalino

Influências do Ambiente Cristalino

Quando um íon fica sujeito a um potencial eletrostático gerado pelas cargas que o cercam, suas funções de onda eletrônicas são afetadas, podendo haver inclusive sobreposição com as funções de onda eletrônicas dos íons vizinhos. Para compreender melhor os efeitos deste entorno cristalino, vamos analisar um pouco duas famílias de elementos: as terras raras e os metais de transição.

A princípio, vamos assumir que o acoplamento LS (ou Russell-Saunders) possa ser utilizado, o que ocorre quando as interações dos momentos magnéticos orbitais individuais \vec{l}_i entre si são mais fortes do que as interações deles com os momentos magnéticos de spin \vec{s}_i e podemos definir um momento orbital total $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ e um

momento de spin total $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$. Considerando o fator g do elétron, g_e , como igual a 2, o

fator de Landé é dado por $g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ e sendo o número de

magnétons de Bohr efetivo dado por $\mu_{EFF} = g\sqrt{J(J+1)}$, podemos comparar os valores experimentais de μ_{EFF} e os calculados para terras raras e metais de transição, apresentados nas tabelas 1 e 2, retiradas do livro de G. E. Pake:

Element	Config.	Term	$\mu_{eff}(calc)$	$\mu_{eff}(exp)$
Ce ³⁺	4f ¹ 5s ² 5p ⁶	² F _{5/2}	2.54	2.4
Pr ³⁺	4f ²	³ H ₄	3.58	3.5
Nd ³⁺	4f ³	⁴ F _{3/2}	3.62	3.5
Pm ³⁺	4f ⁴	⁵ I ₄	2.68	
Sm ³⁺	4f ⁵	⁶ H _{5/2}	0.84	1.5
Eu ³⁺	4f ⁶	⁷ F ₀	0	3.4
Gd ³⁺	4f ⁷	⁸ S _{7/2}	7.94	8.0
Tb ³⁺	4f ⁸	⁷ F ₆	9.72	9.5
Dy ³⁺	4f ⁹	⁶ H _{13/2}	10.63	
Ho ³⁺	4f ¹⁰	⁵ I ₈	10.60	10.4
Er ³⁺	4f ¹¹	⁴ I _{15/2}	9.59	9.5
Tm ³⁺	4f ¹²	³ H ₆	7.57	7.3
Yb ³⁺	4f ¹³	² F _{7/2}	4.54	4.5

Tabela 1 : Momentos efetivos para terras raras

Ion	Config.	Term	$g[J(U+1)]^{1/2}$	$2[S(S+1)]^{1/2}$	$\mu_{eff}(exp)$
Ti ³⁺ , V ³⁺	3d ¹	² D _{3/2}	1.55	1.73	1.8
V ³⁺	3d ²	³ F ₂	1.63	2.83	2.8
Cr ³⁺ , V ⁴⁺	3d ³	⁴ F _{3/2}	0.77	3.87	3.8
Mn ²⁺ , Cr ²⁺	3d ⁴	⁵ D ₀	0	4.90	4.9
Fe ²⁺ , Mn ³⁺	3d ⁵	⁶ S _{5/2}	5.92	5.92	5.9
Fe ³⁺	3d ⁶	⁵ D ₄	6.70	4.90	5.4
Co ²⁺	3d ⁷	⁴ F _{3/2}	6.63	3.87	4.8
Ni ²⁺	3d ⁸	³ F ₄	5.59	2.83	3.2
Cu ²⁺	3d ⁹	² D _{3/2}	3.55	1.73	1.9

Tabela 2: Momentos efetivos para metais de transição 3d

Da análise dos valores experimentais de μ_{EFF} e dos valores calculados com g_J , verifica-se que a concordância é bastante boa para o caso das terras raras, mas que, no caso dos íons do grupo do ferro, não se obtém bons resultados. Se, ao invés de utilizarmos g_J no cálculo de μ_{EFF} , utilizarmos g_e , os resultados para o grupo do ferro melhoram consideravelmente (penúltima coluna da Tabela 2). Disso conclui-se que os íons do grupo do ferro comportam-se como se somente seu momento angular de spin fosse efetivo na contribuição ao paramagnetismo. Como veremos mais adiante, esse efeito, que equivale a um bloqueio do momento magnético orbital, é causado pelo campo elétrico criado pela gaiola de cargas presentes em torno do íon paramagnético – o famoso efeito de *quenching*, como batizado inicialmente por Van Vleck [4]. Esse bloqueio nem sempre é completo, nesses casos havendo ainda contribuição do momento magnético orbital ao paramagnetismo.

Porque o mesmo não ocorre com os íons de terras raras? Não ocorre pois, neste caso, os elétrons desemparelhados estão na camada 4f, que se encontra na parte mais interna do íon, e, portanto, são menos afetados pelo campo elétrico gerado pelos vizinhos, já que as camadas mais externas, completas, provocam um efeito de blindagem do campo cristalino nesses elétrons 4f.

Já os elétrons desemparelhados dos íons do grupo do ferro se encontram na camada 3d, que é mais externa, e sofrem, portanto, *maior influência* do campo cristalino.

Este potencial eletrostático sentido pelos elétrons $3d$ tem uma simetria necessariamente mais baixa do que a esférica gerada pelo núcleo e os elétrons de caroço, no caso de ele estar num íon livre, e os efeitos desse potencial é o de provocar deslocamentos e separações dos níveis de energia originalmente degenerados.

Da análise acima, podemos concluir que o campo cristalino afeta as propriedades paramagnéticas do sistema. Efeitos de campo cristalino, diretos ou indiretos, podem ser observados em espectros de EPR, de tal forma que é preciso incluí-los no Hamiltoniano que descreve os níveis de energia do sistema.

No tratamento dos efeitos de campo cristalino sobre o sistema paramagnético, deveríamos, idealmente, resolver a equação de Schroedinger para todos os elétrons do cristal. Sendo que isso não é possível, a aproximação seguinte poderia ser a de tentar tratar um conjunto de íons ou moléculas com um íon paramagnético no centro. Mas mesmo esta abordagem mostra grandes dificuldades no tratamento quântico do problema.

Teoria de Campo Cristalino

Uma outra forma de se tentar estudar os efeitos do ambiente cristalino sobre os níveis eletrônicos é utilizando a teoria de campo cristalino. O conceito de campo cristalino foi primeiramente desenvolvido por Bethe [5] em 1929. Ele estudou o efeito da presença dos íons vizinhos sobre a distribuição eletrônica de todos os átomos de uma rede tipo NaCl, supondo que os íons eram esferas indeformáveis e as interações entre esses íons se originavam unicamente devido aos potenciais eletrostáticos gerados por suas cargas, considerando que as mesmas se encontram localizadas no centro dos íons. Seus cálculos baseavam-se fundamentalmente em considerações sobre a simetria do sítio do íon paramagnético, desta forma, os métodos da teoria de grupos se apresentam como ferramentas bastante úteis no estudo deste tipo de problema [6,7]. Bethe chegou a considerar efeitos provocados por outros íons que não os primeiros vizinhos, mas tal procedimento não se mostrou de grande valia, não alterando significativamente os resultados obtidos considerando apenas os primeiros vizinhos. Este modelo tem as desvantagens óbvias de se considerar átomos como bolinhas carregadas: ignora-se a

extensão finita das cargas dos íons, a sobreposição das funções de onda dos íons magnéticos com as dos íons vizinhos, efeitos complexos de blindagem dos elétrons magnéticos pelos elétrons das camadas externas completas, etc. E, a despeito de estar baseado em suposições bastante simples, este modelo obteve grande sucesso na explicação qualitativa de diversos dados experimentais.

O Hamiltoniano do Íon Livre

O Hamiltoniano de um íon paramagnético isolado, na ausência de campo magnético externo, está descrito abaixo. Seus níveis de energia e funções de onda são conhecidos, sendo obtidos, por exemplo, através de cálculos autoconsistentes.

$$\hat{H} = \sum (\vec{p}_i^2 / 2m) - (Ze^2 / r_i) + (e^2 / r_{ij}) + \lambda_{ij} \vec{L}_i \cdot \vec{S}_j + a_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{I}$$

Consideramos o núcleo do íon paramagnético como origem e os índices dos somatórios variam de termo para termo. O primeiro termo é a energia cinética eletrônica total do íon paramagnético, e a soma em i é sobre cada elétron do íon. O segundo termo é a atração coulombiana entre o núcleo e cada elétron. O terceiro termo é a repulsão coulombiana entre elétrons e o somatório é sobre pares de elétrons. A ordem de magnitude destes termos é de aproximadamente 10^5 cm^{-1} , uma energia que está na região óptica do espectro.

O quarto termo é o acoplamento spin-órbita e cada i e j deve ser somado sobre todos os elétrons. Se podemos assumir o acoplamento LS, este termo pode ser posto na forma $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ e é da ordem de 10^2 cm^{-1} para metais de transição e da ordem de 10^3 cm^{-1} para terras raras.

O quinto termo é a interação hiperfina e refere-se ao acoplamento magnético entre cada elétron e o núcleo. A ordem de magnitude deste termo é de cerca de 10^{-2} cm^{-1} .

Magnitude Relativa do Campo Cristalino

Até aqui foram mencionadas as interações esperadas para íons livres. Como vimos, os efeitos da rede cristalina sobre os níveis do íon isolado podem ser incluídos através da ação do potencial eletrostático V_C . Poderíamos pensar em aplicar V_C como perturbação dos níveis do íon isolado. Ocorre que, embora esse procedimento esteja correto em alguns casos, noutros não é: a ordem de magnitude desta interação varia de aproximadamente 10^2 cm^{-1} para terras raras a 10^3 cm^{-1} para metais de transição.

Devido a estas diversas situações possíveis é interessante distinguir alguns casos:

- Campo cristalino fraco: a interação com o campo é mais fraca do que o acoplamento spin-órbita. Este caso é típico de terras raras (*4f*) e de certos compostos actínicos. Os elétrons paramagnéticos estão mais profundos dentro do íon e ficam blindados do campo elétrico cristalino pelas camadas cheias exteriores;
- Campo cristalino médio: os elétrons paramagnéticos se encontram em regiões mais externas do íon e experimentam campo cristalino mais intenso do que o acoplamento spin-órbita. Essa é a situação mais típica dos íons *3d*. Este efeito leva a diminuição ou mesmo a eliminação completa da participação do momento magnético orbital no paramagnetismo, *quenching* do momento orbital encontrado nos íons hidratados do grupo do ferro.;
- Campo cristalino forte: ocorrem ligações covalentes, onde a órbita dos elétrons paramagnéticos e a dos elétrons dos íons diamagnéticos vizinhos se sobrepõem consideravelmente. Nesses casos, o *splitting* de campo cristalino é bem maior, como explicado em [8]. A suposição básica da teoria de campo cristalino é obviamente inválida e essa situação é observada em complexos do grupo *4d*, *5d* e cianídeos do grupo *3d*.

Expansão do Potencial Eletrostático em Harmônicos Esféricos

Depois de analisada a magnitude relativa do campo cristalino em relação as outras interações, a ação do potencial eletrostático deve ser aplicada ao sistema em estudo. Dentro do modelo de campo cristalino, é conveniente expandir o potencial eletrostático em harmônicos esféricos, pois, além do mesmo ser solução da equação de Laplace, nesta forma os elementos de matriz da energia potencial são mais fáceis de serem calculados. O método do cálculo é dado, por exemplo, por Prather [9] e está baseado no teorema de adição de harmônicos esféricos. Abaixo mostramos como o potencial pode ser expresso:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} = \sum_j q_j \sum_l \frac{r^l}{R_j^{l+1}} \frac{4\pi}{(2l+1)} \sum_{m=-l}^l (-1)^m Y_l^{-m}(\theta_j, \phi_j) Y_l^m(\theta, \phi)$$

$$\downarrow$$

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_l \sum_{m=-l}^l r^l \gamma_{lm} Y_l^m(\theta, \phi)$$

Sendo $\gamma_{lm} = \sum_j \frac{4\pi}{(2l+1)} \frac{q_j}{R_j^{l+1}} (-1)^m Y_l^{-m}(\theta_j, \phi_j)$; (r, θ, ϕ) as coordenadas do ponto

onde o potencial é calculado; R_j é a posição das cargas vizinhas que geram o campo eletrostático; q_j é a carga na posição R_j e (θ_j, ϕ_j) são as coordenadas angulares da carga q_j .

Em geral, a função potencial reflete a simetria pontual do sítio da rede em questão, isto é, deve ser invariante sob as operações do grupo pontual do referido sítio. Quanto menor a simetria deste sítio, maior o número de termos não nulos presentes na expansão.

Também deve-se notar que o número de termos não nulos depende da escolha dos eixos. A escolha mais adequada é quando os eixos de referência são os eixos de simetria do grupo pontual do sítio.

Se o sítio tem um centro de inversão, os termos de l -ímpar da expansão vão ser nulos. Mesmo se o sítio não tiver simetria de inversão esses termos podem ser ignorados para transições dentro da mesma configuração (esses termos provocam misturas com configurações excitadas).

O termo de ordem zero da expansão normalmente não é considerado, pois seu efeito é o de provocar um deslocamento global de todos os níveis, não alterando as distâncias relativas entre eles.

Outra redução no número de termos deve-se ao fato de que elementos de matriz de Y_l^m entre estados $|l', m_l'\rangle$ e $|l'', m_l''\rangle$ só são diferentes de zero se $l \leq l' + l''$:

Assim, para elétrons $3d$ ($L = 2$) teremos somente operadores de até 4ª ordem e para elétrons $4f$ ($L = 3$) teremos operadores de até 6ª ordem.

Operadores Equivalentes de Stevens

O cálculo dos elementos de matriz dos termos do potencial eletrostático entre funções de onda especificadas por um valor particular de J (ou L), pode ser feito utilizando os operadores equivalentes, que consistem de operadores de momento angular que agem sobre a parte angular da função de onda no sistema acoplado; este método é uma aplicação direta do teorema de Wigner-Eckart [10] e é descrito de forma completa por Stevens [11]. Se $f(x, y, z)$ é uma função cartesiana que aparece na definição do potencial cristalino, pode-se definir um operador equivalente, substituindo x , y e z por J_x , J_y e J_z , respectivamente, atentando para a não comutatividade do J_i . Por exemplo:

$$\sum_i (3z_i^2 - r_i^2) \equiv \theta_2 \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)] = \theta_2 \langle r^2 \rangle O_2^0,$$

onde $\langle r^i \rangle$, que é o valor médio da i -ésima potência do raio do elétron magnético.

Os elementos de matriz de $\sum_i (3z_i^2 - r_i^2)$ entre os estados acoplados $|L, S, J, J_z\rangle$

são iguais àqueles de $\theta_2 \langle r^2 \rangle O_2^0$ entre a parte angular das funções de onda acopladas:

$$\langle L, S, J, J_z | \sum_i (3z_i^2 - r_i^2) | L, S, J, J_z \rangle = \theta_2 \langle r^2 \rangle \langle L, S, J, J_z | [3J_z^2 - J(J+1)] | L, S, J, J_z \rangle,$$

onde θ_2 é uma constante numérica originária do coeficiente de Clebsh-Gordon, quando da aplicação do teorema de Wigner-Eckart.

Embora o artigo original de Stevens refira-se, principalmente, aos elementos de matriz dos estados dos íons de terras raras $|L, S, J, J_z\rangle$, o método também pode ser utilizado para os elétrons d , estados $|L, S, L_z, S_z\rangle$, substituindo os operadores em \vec{J} por operadores em \vec{L} , na aplicação do teorema de Wigner-Eckart. Para maiores detalhes, pode ser consultado o cap. 16 de [12].

Utilizando os operadores equivalentes, o potencial pode ser escrito como:

$$H_c = \sum_i \sum_{m=-l}^l (A_i^m \langle r^l \rangle \theta_l) = \sum_{l,m} B_l^m O_l^m,$$

onde é utilizada a notação apresentada por Hutchings [13], no seu artigo de revisão sobre campo cristalino cúbico em íons magnéticos. Os elementos de matriz dos operadores O_l^m entre estados de J (ou L) constante estão tabelados, estando disponíveis no artigo de Hutchings referido acima, o que facilita grandemente o estudo dos efeitos de campo cristalino utilizando o método dos operadores equivalentes.

As quantidades B_l^m , conhecidas como parâmetros de campo cristalino, dão os *splittings* de campo cristalino. São funções de $\langle r^l \rangle$ e dependem da natureza detalhada das funções de onda do íon, sendo, portanto, quantias difíceis de se calcular a partir de primeiros princípios.

Assim sendo, esses parâmetros são normalmente determinados a partir do ajuste dos dados experimentais, como fizemos no caso do composto $\text{CaB}_6\text{:Gd}$, apresentado nesta tese.

Após considerações sobre a simetria do sítio do íon paramagnético e sobre os valores de momento angular dos elétrons, vários termos da expansão do potencial eletrostático são eliminados. Dentre os que restam, é possível dividi-los em dois grupos:

os maiores, esperados pela simetria do sítio, e os menores, devidos a distorções. Podemos aqui distinguir o comportamento das terras raras e dos metais de transição.

Hamiltoniano de Spin: Metais de Transição

Para compostos com íons de metais de transição, os efeitos de campo cristalino são maiores que os de acoplamento spin-órbita. O que se faz é aplicar a parte dominante de H_C a parte orbital da função de onda do íon (a parte menor de H_C pode ser aplicada posteriormente através de métodos perturbativos). O resultado da aplicação pode ser de dois tipos: ou o estado fundamental é um singlete orbital ou apresenta degenerescência orbital.

No primeiro caso, o momento orbital é 'bloqueado' para KT muito menor que a distância ao próximo grupo de níveis ($300 \text{ K} \rightarrow KT \approx 200 \text{ cm}^{-1}$) e, nesta situação, somente os níveis mais baixos estão ocupados. Desde que o valor esperado de L num singlete seja zero, o movimento orbital é dito como congelado. A influência dos termos menores de campo cristalino não alteram substancialmente essa situação.

O segundo caso ocorre menos vezes que o primeiro e podemos associar aos estados orbitais degenerados um momento orbital fictício \tilde{l} . A aplicação dos termos menores de campo cristalino causam *splittings* que não costumam ser grandes comparados com KT .

Vamos analisar onde o estado fundamental é um singlete orbital. Para acrescentarmos o spin eletrônico podemos multiplicar toda função de onda eletrônica $|L, m_L\rangle$ pelas $(2S+1)$ funções de onda de spin $\sigma(m_S)$, aumentando a degenerescência de todos os níveis de um fator $(2S+1)$. No caso do singlete orbital, o acréscimo do spin eletrônico gera um estado fundamental com degenerescência de $(2S+1)$.

As demais interações, como acoplamento spin-órbita, efeito Zeeman, interação hiperfina, podem ser acrescentadas através de cálculos perturbativos. No caso do singlete orbital, o acoplamento spin-órbita não apresenta efeitos de perturbações em 1ª ordem, mas em perturbações de 2ª ordem, sim.

Considerando perturbações de até 2ª ordem para as interações de efeito Zeeman $\mu_B \vec{H} \cdot (\vec{L} + g_e \vec{S})$ e acoplamento spin-órbita $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ no sistema sem degenerescência orbital, é possível obter um Hamiltoniano na forma: $\hat{H} = \mu_B H_i g_e (\delta_{ij} + \lambda \Lambda_{ij}) S_j + \lambda^2 S_i \Lambda_{ij} S_j$, onde λ é a constante de acoplamento spin-órbita e $\Lambda_{ij} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_i | n \rangle \langle n | L_j | 0 \rangle}{E(n) - E(0)}$ é um tensor real e simétrico.

Esse Hamiltoniano pode ser posto numa forma tensorial:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S}$$

Sendo $\vec{g} = g_e (\delta_{ij} + \lambda \Lambda_{ij})$, o tensor g e $\vec{D} = \lambda^2 \Lambda_{ij}$, o tensor de estrutura fina. Os parâmetros envolvidos neste Hamiltoniano podem ser determinados experimentalmente e seus valores caracterizam o sistema em estudo.

Em simetria axial, o hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \mu_B g_{\parallel} H_z S_z + \mu_B g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right]$$

Onde o último termo $D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right]$ comporta-se como o operador equivalente O_2^0 da expansão do campo cristalino e é responsável pelos *splittings* de estrutura fina dos espectros de metais de transição.

A aplicação da teoria de perturbações até 2ª ordem deu origem a um Hamiltoniano com somente operadores de Spin, embora estejam embutidos efeitos de campo cristalino, que vêm indiretamente através do acoplamento spin-órbita. A forma de hamiltoniano obtida é conhecida como Hamiltoniano de Spin. O método de obtenção de um Hamiltoniano de Spin foi desenvolvido por Abragam e Pryce [2], que mostram em seu artigo que o comportamento de um sistema de spins pode ser descrito por um Hamiltoniano que só contém operadores de spin, e que os *splittings* de energia reais podem ser obtidos ignorando o momento angular orbital e substituindo seu efeito por um acoplamento anisotrópico entre o spin eletrônico efetivo e o campo magnético externo.

Para maiores detalhes, pode ser consultado o livro de Abragam e Bleaney [12] e o de Herzfeld e Meijer [7].

Hamiltoniano de Spin: Terras Raras

O tratamento dos íons de terras raras se diferencia do dos íons de metais de transição pois, nos primeiros, os efeitos de blindagem dos elétrons magnéticos pelos elétrons das camadas externas completas reduzem a influência do campo cristalino nos seus níveis de energia, que tem uma magnitude uma ordem de grandeza menor que o acoplamento spin-órbita. Neste caso o procedimento é aplicar o acoplamento spin-órbita ao estado fundamental do átomo, fornecido pela regra de Hund. O estado J de mais baixa energia vai ser o correspondente a $(L+S)$ para $\lambda < 0$ (mais da metade da camada preenchida) e a $(L-S)$ para $\lambda > 0$ (menos da metade da camada preenchida). A base de representação mais indicada é a $|L, S, J, J_z\rangle$, podendo-se trabalhar com o momento angular total J do estado fundamental, se não houver suspeita de que um segundo nível com diferente valor de J esteja próximo do fundamental.

A aplicação dos operadores adequados de campo cristalino deve ser feita sobre o multipletto de J , obtendo os *splittings* provocados por essa interação. No caso de terras raras em simetria cúbica, as autoenergias e os autovetores, para os valores de J de 2 a 8, estão tabelados no artigo de Lea, Leask e Wolf [14], além de serem fornecidos diagramas de energia em função da razão entre os parâmetros de 4ª e 6ª ordem. Por exemplo, para $J = 7/2$, temos a separação do multipletto de degenerescência 8 em dois dubletos, Γ_6 e Γ_7 , e num quadrupletto Γ_8 , onde utiliza-se a notação Γ_i para os estados, pois os mesmos transformam-se como as representações Γ_i do grupo cúbico. Dependendo da razão entre os termos de 4ª e 6ª ordem teremos um estado fundamental diferente, como podemos verificar no diagrama abaixo.

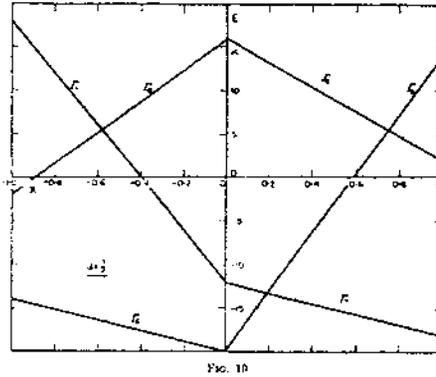


Figura 4: Diagrama de Níveis LLW para $J = 7/2$

No caso de íons de terras raras com camadas semi-preenchidas, estado S , os efeitos de campo cristalino são de menor intensidade que os de efeito Zeeman, portanto, nesses casos podemos rodar o sistema de referência dos operadores de campo cristalino para que seu eixo 'polar' coincida com a direção do campo magnético externo, simplificando desta forma o hamiltoniano a ser aplicado.

Restrições para utilização do Hamiltoniano de Spin

Para campos magnéticos externos muito intensos, a suposição de tratar o efeito Zeeman como uma perturbação não é mais válida. Pode haver misturas com níveis de diferentes J (ou L), descaracterizando a abordagem esboçada acima.

Termos presentes no Hamiltoniano de Spin

A forma mais geral do Hamiltoniano de Spin contém vários termos: de interação do momento magnético de spin \vec{S} com o campo magnético externo \vec{H} , de interação do momento magnético de spin \vec{S} com o campo magnético gerado pelo momento magnético nuclear \vec{I} , os termos da expansão do potencial eletrostático em operadores equivalentes, de interação entre momento magnético de nuclear \vec{I} e o campo magnético externo \vec{H} , etc. Vamos a seguir apresentar algumas características dos termos mais usualmente presentes no Hamiltoniano de Spin, que é apresentado abaixo.

$$\hat{H} = \mu_B \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \sum_K B_K^q O_K^q + \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S}$$

O primeiro termo é da forma $H_z = \mu_B \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}$ com $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ e representa a interação dos momentos magnéticos de spin $\vec{\mu}_s = -g_s \mu_B \vec{s}$ com o campo magnético externo \vec{H} , onde \vec{S} é o spin efetivo ou o real, dependendo do sistema físico em estudo, conhecido como efeito Zeeman. No caso mais simples, o efeito desta interação é de levantar a degenerescência dos níveis eletrônicos. Como já mencionamos, os *splittings* causados por esta interação, para os campos magnéticos normalmente utilizados nos laboratórios, costumam ser pequenos, não chegando a misturar estados separados por efeitos de acoplamento spin-órbita e de campo cristalino: a magnitude dos *splittings* provocados, para banda X ($\nu = 9.5$ GHz) e campo magnético externo de 3 KOe, é de 0.3 cm^{-1} .

O segundo termo é da forma $\sum_K B_K^q O_K^q$ e é responsável pelos *splittings* de campo zero dos níveis de energia. Só provoca *splittings* para $S \geq 1$. No caso de metais de transição costuma ser de 2ª ordem, podendo ser escrito como $\vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S}$ para simetrias axiais ou ortorrômbicas, com magnitude bastante variável. No caso de terras raras, constitui-se de termos de até 6ª ordem, com magnitude em torno de 100 cm^{-1} .

O terceiro termo é da forma $\vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}$, onde \vec{I} é o spin nuclear e \vec{A} , o tensor hiperfino. É o responsável pela estrutura hiperfina, gerada pela interação da magnetização eletrônica com o campo magnético gerado pelo momento magnético nuclear, μ_I . A observação da interação hiperfina permite identificar um defeito paramagnético numa rede cristalina, pois pode-se determinar o número e o spin dos núcleos que se relacionam com o defeito, o que facilita a determinação de sua natureza. A ordem de magnitude da interação hiperfina vai de 10^{-4} a 10^{-1} cm^{-1} .

Outras Interações

Também pode haver a interação da magnetização eletrônica com o campo magnético gerado pelos núcleos dos íons *vizinhos*, chamada de interação super hiperfina. Estando presente tal interação, é possível medir quanto tempo os elétrons desemparelhados passam sobre os ligandos, ou seja, o grau de covalência da ligação química entre a impureza paramagnética e os ligandos.

Outra interação possível é o acoplamento entre o momento magnético do núcleo e o campo magnético externo, efeito Zeeman nuclear. Habitualmente a ordem de magnitude desta interação é de 10^{-4} cm^{-1} para um campo magnético externo de 3000 Gauss.

Degenerescência de Kramers

Um ponto interessante relacionado com o campo cristalino gerado pelas cargas vizinhas é a degenerescência de Kramers. Considerando um íon com número ímpar de elétrons, na ausência de campo magnético externo, as energias cinética e potencial, bem como as interações spin-spin e spin-órbita, são invariantes sob reversão temporal. Nesta situação o teorema de Kramers [15] mostra que o sistema manterá uma degenerescência residual de no mínimo dois, ou seja, o campo cristalino gerado pelas cargas vizinhas não é capaz de remover completamente a degenerescência do sistema. Para um íon em um potencial eletrostático com simetria baixa o suficiente para que o estado fundamental seja um dubleto de Kramers, temos que esta degenerescência só poderá ser levantada pela ação de um campo magnético, seja externo ou gerado pelo momento magnético do núcleo.

4. Espectro de EPR

A análise cuidadosa dos espectros experimentais de EPR pode fornecer informação valiosa sobre o sistema físico em estudo. Para se obter uma simulação de boa

qualidade, devemos incluir nos cálculos informação sobre largura, intensidade e forma de linha. A seguir detalhamos um pouco cada um destes fatores determinantes num espectro de EPR.

4.1 Larguras de Linha: Processos de Relaxação

A largura de linha de um espectro de EPR está associada com os processos de relaxação presentes no sistema, via interação spin-spin e spin-rede.

Interações spin-rede

A aplicação de um campo magnético oscilatório produz transições entre os níveis de energia tanto para cima quanto para baixo. As transições para cima correspondem a absorção de um *quanta* de energia do campo de radiação, as para baixo, a emissão de um *quanta* de volta para o campo de radiação. Como o número de emissões espontâneas é muito baixo para as frequências utilizadas em experimentos de ressonância, a preocupação é quase inteiramente direcionada as emissões e absorções estimuladas, que são coerentes em fase com o campo de radiação. A absorção líquida de energia deve-se ao excesso de transições para cima em relação ao número de transições para baixo; como cada processo é equiprovável, este excesso deve-se a uma população maior no nível mais baixo. Esse excesso de população no nível de mais baixa energia é esperado pela distribuição estatística de Boltzman: sob condições de equilíbrio térmico, as populações dos níveis são determinadas por:

$$N_i \propto \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right)$$

A razão entre a população do nível superior e a do inferior é dada por:

$$f = \frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E_{12}}{kT}\right) = \exp\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right) < 1$$

Portanto, sob condições de equilíbrio térmico, teremos $N_1 > N_2$. Para $|H_0| = 1000$ Gauss e $T = 300\text{K}$, teríamos $f = 0.996$ (os dois níveis com populações compatíveis) e para $T = 1\text{K}$, teríamos $f = 0.35$ (população consideravelmente maior no nível de menor energia).

Com a aplicação contínua da radiação, a diferença de população $n = (N_2 - N_1)$ tende a evoluir para zero, de tal forma que não haveria o excesso de população no nível mais baixo, uma situação fora do equilíbrio térmico, que faria o sinal de ressonância cessar.

O processo que restaura o equilíbrio térmico é o de relaxação do sistema de spins via rede. O retorno ao estado de equilíbrio térmico é um processo exponencial, caracterizado por um tempo de relaxação spin-rede τ_1 , definido como o intervalo de tempo necessário para que o sistema atinja cerca de 63% da situação de equilíbrio. A taxa na qual varia a diferença de populações pode ser dada por:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{(n - n_0)}{\tau_1},$$

onde n_0 é a diferença de população inicial.

Para tempos de relaxação spin-rede muito grandes o sistema pode chegar facilmente a saturação, com valores de potência de microonda nem tão elevados.

É através desta interação que o sistema de spins vai drenar o excesso de energia absorvida da radiação eletromagnética para vibrações da rede cristalina, de tal forma que os elétrons voltam ao estado de mais baixa energia, estando então aptos a sofrerem novas transições induzidas. Esta é a razão pela qual continua havendo absorção de energia durante o cumprimento da condição de ressonância, permitindo assim a obtenção do sinal de ressonância. Os mecanismos pelos quais o excesso de energia do sistema de spins é drenado para a rede podem ser de várias espécies [12] : processo direto, processo Raman e processo Orbach.

A largura mínima da linha de ressonância está relacionada com o tempo de relaxação τ_1 através do princípio de incerteza de Heisenberg ($\tau_1 \Delta H > \hbar$), de tal forma que sempre teremos uma largura de linha não nula. Considerando um sistema

magneticamente bastante diluído, teríamos idealmente uma largura de linha inversamente proporcional a τ_1 . Só que os espectros reais de EPR apresentam interações spin-spin, o que altera a forma da linha, pois os processos de relaxação não são somente governados por interações spin-rede.

Interações spin-spin

Interações entre íons paramagnéticos são consideradas interações spin-spin e surgem de variadas formas. Vamos mencionar dois tipos de interação spin-spin: dipolar e de troca.

Interações Dipolares Magnéticas

A mais simples destas interações spin-spin é a do tipo dipolar magnética e surge da influência do campo magnético de um íon paramagnético sobre os momentos de dipólo dos íons paramagnéticos vizinhos. A distância média entre tais íons, em sais paramagnéticos, normalmente é de cerca de 6 \AA . Se cada íon tivesse um momento magnético de $1 \mu_B$, o campo magnético que ele produz no local onde se encontra o íon vizinho é de aproximadamente $\mu_B / r^3 \approx 50 \text{ G}$. Se há um determinado número de paramagnetos vizinhos, estes campos se somam e podem chegar a um campo magnético líquido de 10^2 a 10^3 G . O campo real local em cada sítio vai depender do arranjo de vizinhos e das direções dos momentos de dipólo; de forma que há uma aleatoriedade no campo magnético local, tanto em intensidade como em direção, uma aleatoriedade que desaparece quando o sistema magnético entra no estado ordenado.

Se um campo magnético externo age sobre o composto paramagnético, o campo magnético local deve ser adicionado vetorialmente a ele: $\vec{H}_{EFF} = \vec{H}_{EXT} + \vec{H}_{LOC}$. Se o campo local é pequeno comparado com o campo magnético externo, somente a componente do campo local paralela ao campo externo é importante. O tamanho desta componente varia de sítio para sítio, causando um deslocamento aleatório da frequência de ressonância de cada íon, cujo efeito é similar ao de

inomegeneidade do campo magnético externo. O efeito decorrente é chamado de alargamento inomegeneo: a frequência de ressonância é deslocada, mas o tempo de vida do íon num dado estado quântico não é reduzido. Se as direções e as intensidades destes campos locais estiverem distribuídos normalmente, os alargamentos produzidos também vão apresentar uma distribuição normal, que dá origem a uma forma de linha gaussiana.

Se os íons paramagnéticos são idênticos, eles vão precessionar com a mesma frequência em torno do campo magnético externo, portanto vai haver uma interação ressonante adicional. As componentes de cada dipólo magnético que precessionam dão origem a um campo oscilatório no sítio de outro dipólo, que justamente tem a mesma frequência que causa transições magnéticas ressonantes. Essas interações mútuas produzem transições ressonantes que são equivalentes a troca de um *quanta* de energia entre íons vizinhos. Esta interação extra, para spins idênticos, gera um alargamento adicional, pois diminui o tempo de vida de um íon individual num dado estado quântico. Este efeito é chamado de alargamento de linha homogêneo dinâmico. Essa interação dinâmica de spins é equivalente a uma colisão de osciladores e acaba por interromper sua precessão; o resultado desta interação é uma precessão fora de fase dos spins, que dá origem a uma linha do tipo Lorentziana. O tempo de relaxação spin-spin τ_2 pode ser interpretado como o tempo médio de colisão.

Uma largura de linha de 10^2 a 10^3 G num espectro de ressonância pode prejudicar seriamente sua resolução, visto que muitos *splittings* de estrutura fina e hiperfina são menores que isso. Quanto maior a aleatoriedade do campo magnético local, maior a largura de linha associada. Para sistemas que apresentem somente interações dipólo-dipólo a largura de linha é inversamente proporcional a τ_2 . Diminuir a concentração dos íons paramagnéticos faz com que a interação entre os íons diminua e, conseqüentemente, a largura de linha é reduzida, significando que o tempo de relaxação τ_2 foi aumentado.

Interações de Troca

Em muitos compostos nos quais a separação entre íons magnéticos é menor que 0.5 nm, a interação de troca entre vizinhos excede a interação dipolar magnética. A interação de troca isotrópica modifica a forma de linha da seguinte forma: se os spins são idênticos a linha é estreitada no centro e estendida nas extremidades, fenômeno conhecido como *exchange narrowing*, onde o tempo de relaxação spin-spin cresce até aproximar-se do valor do tempo de relaxação spin-rede e a forma de linha se aproxima de uma Lorentziana, como podemos ver na Fig. 5:

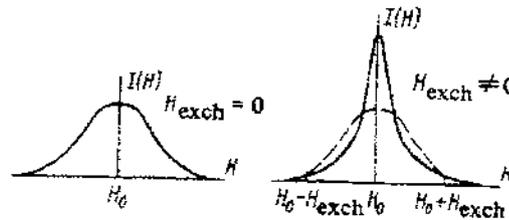


Figura 5: Estreitamento de Linha por Interação de Troca

Neste processo, a interação de troca com os vizinhos faz com que os dipólos mudem sua orientação numa taxa da ordem de (β/h) , onde β é a constante da interação de troca, tal que o campo local flutua numa taxa similar. Este campo local é menos efetivo no alargamento da linha de ressonância, pois somente campos locais que permanecem substancialmente constantes num período, dado por τ_2 , são efetivos no deslocamento da frequência de um dado spin.

Concluindo, a interação spin-spin é bastante independente da temperatura, dando um alargamento de linha que é também independente da temperatura quando $(g\mu_B H / KT) \ll 1$. Há um pequeno deslocamento do centro da linha que aumenta quando $(g\mu_B H / KT)$ aumenta (campos mais intensos e temperaturas mais baixas), pois a orientação dos dipólos vizinhos paralelos ao campo externo é estatisticamente mais provável que a orientação antiparalela. Quando $(g\mu_B H / KT) \gg 1$ (temperaturas muito baixas), todos os dipólos estão orientados

paralelamente ao campo magnético externo e a linha de ressonância se torna estreita e apreciavelmente deslocada do centro.

4.2 Intensidade de linha: probabilidades de transição quântica e térmica

Como já mencionamos, a aplicação de um campo eletromagnético oscilante no sistema em estudo induz transições entre estados eletrônicos, cuja probabilidade associada é dada por:

$$w = \left| \langle m_S | \mu_B \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H}_1 | m'_S \rangle \right|^2$$

A probabilidade de transição será máxima quando o campo eletromagnético, na faixa de microondas, estiver perpendicular ao campo magnético externo.

Devemos considerar também a probabilidade do estado inicial, a uma dada temperatura, estar ocupado. Para sistemas magnéticos diluídos, podemos considerar os paramagnetos como partículas isoladas e não-interagentes e utilizar, portanto, a estatística de Boltzman para determinar a probabilidade de ocupação de um dado nível.

A intensidade de uma linha de EPR está relacionada com a probabilidade quântica de haver a transição e com a probabilidade térmica do estado de origem estar ocupado:

$$P = \left| \langle m_S | \mu_B \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H}_1 | m'_S \rangle \right|^2 \exp(\Delta E / K_B T)$$

Vemos que quanto maior a temperatura, menor a probabilidade de haver uma população considerável nos níveis mais excitados, o que é coerente com nossa suposição de trabalhar somente com um grupo de estados de mais baixa energia.

Em geral, a intensidade do sinal de ressonância será inversamente proporcional a temperatura (lei de Curie), de tal forma que uma diminuição de T permite aumentar a sensibilidade do aparato experimental. Por outro lado, esta diminuição de temperatura pode afetar a largura de linha, pois o aumento do tempo de relaxação spin rede faz com que haja um estreitamento do sinal.

4.3 Forma de Linha

Uma linha típica de EPR, alargada por interações tipo spin-rede, costuma ter a forma de uma linha lorentziana, que apresenta a seguinte expressão:

$$f(H) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta H}{(\Delta H)^2 + (H - H_0)^2}$$

Onde ΔH é a largura de linha a meia altura, H_0 é o campo de ressonância e H é o campo magnético, varrido na região da ressonância.

Uma linha alargada por interações spin-spin consta de uma sobreposição de muitas linhas relativamente estreitas (ou pacotes de spin) deslocadas da frequência central em decorrência da referida interação. A forma decorrente não pode ser facilmente obtida e uma suposição, frequentemente feita, é de que a forma de linha é do tipo Gaussiana:

$$f(H) = \frac{1}{(2\pi\Delta H^2)^{\frac{1}{2}}} \exp\left\{-\frac{(H - H_0)^2}{2\Delta H^2}\right\}$$

Para amostras magneticamente diluídas temos a redução das interações spin-spin, portanto a forma de linha mais comumente observada nestes casos é a do tipo lorentziana.

Abaixo podemos comparar as duas formas de linha mencionadas:

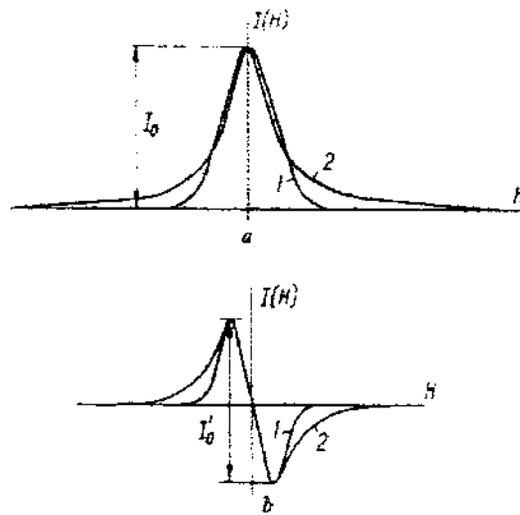


Figura 6: Linha Gaussiana (1) e Linha Lorentziana (2)

Como nesta tese trabalhamos com sistemas diluídos, a forma de linha que utilizamos para as simulações e ajustes de espectros de EPR foi a lorentziana.

Referências

- [1] E. Zavoisy, *J. Phys. URSS*, **9**, 211 (1945)
- [2] A. Abragam and M.H.L. Pryce, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A205**, 135 (1951)
- [3] H.A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc.*, **A161**, 220 (1937)
- [4] J.H. van Vleck, *Phys. Rev.*, **57**, 426 (1940)
- [5] H.A. Bethe, *Ann. Physik* [5] **3**, 133 (1929)
- [6] V. Heine, *Group Theory in Quantum Mechanics*, Pergamon Press (1960)
- [7] C.M. Herzfeld and P.H.E. Meijer, *Group Theory and Crystal Field Theory*, Solid State Physics Series, Vol. 12, Academic Press (1961)
- [8] J. Owen and J.H.M. Thornley, *Rep. Prog. Phys.*, **29**, 675 (1966)
- [9] J.L. Prather, *Atomic Energy Levels in Crystals*, N.B.S. Monograph N° 19 (1961)
- [10] C. Cohen-Tannoudji, *Quantum Mechanics*, Vol. 2, John Wiley Publication (1977), Complement D_x.
- [11] K.W.H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **A65**, 209 (1952)
- [12] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press - Oxford (1970)
- [13] M. T. Hutchings, *Solid St. Phys.*, **16**, 755 (1964)
- [14] K. R. Lea, M. J. M. Leask and W. P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1381 (1962)
- [15] H. A. Kramers, *Konink. Ned. Akad. Wetenschap*, Proc. **B33**, 959 (1930)

Bibliografia

- A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford, 1970
- J. R. Pilbrow, *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*, Clarendon Press, Oxford, 1990
- T. Rojo, L. Lezama e J.M. Barandiarán, *Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Eletrônica*, Serviço Editorial da Universidad del País Vasco, 1993
- G. E. Pake, *Paramagnetic Resonance*, Inc. W.A. Benjamin, 1962
- H. M. Assenheim, *Introduction to Electron Paramagnetic Resonance*, Hilger & Watts Ltd., 1966
- L. A. Sorin and M.V. Vlasova, *Electron Spin Resonance of Paramagnetic Crystals*, Plenum Press, 1973
- C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Harper & Row, 1965
- A. Carrington and A. D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper Ed., 1967
- B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, John Wiley & Sons, 1966

CAPÍTULO II: SISTEMAS ESTUDADOS

Como mencionamos na Introdução, a obtenção dos parâmetros de interesse dos espectros de EPR é mais adequadamente feita através de simulações e ajustes dos resultados experimentais. Neste capítulo apresentamos a aplicação da rotinas computacionais desenvolvidas à análise de três sistemas físicos estudados por EPR:

- $Gd^{3+}:CaB_6$ – um hexaboreto de cálcio que, dependendo das distâncias interatômicas entre os íons de B, pode apresentar comportamento de um semicondutor ou de um semimetal, a dopagem com íons de $Gd^{3+}(4f^7)$ permite estudar o ambiente do Ca^{2+} ;
- $Co^{2+}:NH_4NiPO_4 \cdot 6H_2O$ – um fosfato hidratado, cuja dopagem com íons de $Co^{2+}(3d^7)$ permite estudar o sítio do Ni(II) [17];
- $Li_3Fe_2(AsO_4)_3$ – um condutor superiônico, que mostra uma componente ferromagnética fraca abaixo da temperatura de transição para uma fase antiferromagnética, atribuída a uma compensação incompleta das magnetizações das duas subredes presentes de Fe^{3+} [18].

No caso do $CaB_6: Gd$ dispunhamos de espectros de EPR de monocristais, apresentando *splittings* de estrutura fina e um fator g quase isotrópico. Foram obtidos espectros de EPR para várias orientações do campo magnético, a temperatura de 4.2 K, na banda X ($\nu = 9.48$ GHz). Nossa contribuição ao melhor entendimento do composto foi a de ajustar os campos de ressonância, para as diversas orientações, obtendo desta forma os parâmetros de campo cristalino e o fator g relacionados ao íon de Gd^{3+} .

No caso do $Co^{2+}:NH_4NiPO_4 \cdot 6H_2O$, dispunhamos de espectros de pó, a 4.2 K na banda X, apresentando efeitos de interação hiperfina entre o $S = 1/2$ do dubleto fundamental e o $I = 7/2$ do ^{59}Co (100% abundante) e de anisotropia de fator g . Nosso

objetivo foi o de reproduzir o espectro de pó deste composto, melhorando a simulação apresentada anteriormente [17], fazendo uso das rotinas desenvolvidas para esse fim.

Tendo obtido êxito na simulação de espectros de pó, pudemos dar um passo adiante: tratar do ajuste de espectros de pó, pois, na maioria dos casos, a simulação de um espectro, considerando vários parâmetros, pode se mostrar um procedimento bastante demorado e tedioso. Montado o programa, trabalhamos, primeiramente, com o ajuste de espectros simulados artificialmente, com o objetivo de implementar o bom funcionamento dessas rotinas de ajuste, cujos resultados também serão apresentados.

Em seguida, fizemos o ajuste dos espectros de EPR de amostras em pó de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$. Foram realizadas diversas medidas, a várias temperaturas de 17 a 293 K, na banda X. Os espectros constavam basicamente de uma única linha de ressonância, sem efeitos de anisotropia de g. Inicialmente procedemos aos ajustes na tentativa de divisar duas ressonâncias, previstas pela existência de dois sítios distintos de Fe^{3+} no composto, porém a largura de linha não permitiu resolver essas duas linhas. Procedemos, então, aos ajustes considerando uma única linha de ressonância, com efeito Zeeman isotrópico. Obtivemos a variação com a temperatura dos valores de fator g, largura e intensidade de linha.

Os métodos computacionais que foram utilizados para o ajuste da variação angular dos campos de ressonância do Gd^{3+} e para as simulações e ajustes dos espectros de pó foram desenvolvidos em Fortran90[®], sendo discutidos no Apêndice 1 desta tese, onde também apresentamos uma interface gráfica, que pôde ser adicionada aos programas finais, a fim de agilizar a visualização dos resultados obtidos.

Dividiremos este capítulo em quatro partes:

1. $\text{CaB}_6:\text{Gd}^{3+}$: ajuste da variação angular dos campos de ressonância;
2. $\text{Co}^{2+}:\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: simulação do espectro de pó;
3. Sistemas Simulados: testes do programa de ajuste de espectros de pó;
4. $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$: ajuste dos espectros de pó;

1. CaB₆: Gd³⁺

As propriedades magnéticas do estado fundamental de um gás de elétrons livres de baixa densidade em três dimensões têm suscitado grande especulação teórica durante pelo menos sete décadas.

Devido a este fato, estudos vêm sendo realizados, principalmente em hexaboretos de cálcio (CaB₆) dopados com elétrons, que apresentam uma densidade eletrônica da ordem de 7.0×10^{19} elétrons/cm³, com um estado fundamental polarizado ferromagneticamente com um momento de saturação por volta de $0.07 \mu_B$ por elétron. Surpreendentemente, foi encontrada uma temperatura de ordenamento magnético destes itinerantes ferromagnéticos de 600K, ou seja, da ordem da temperatura de Fermi para o gás de elétrons [16].

Os hexaboretos cúbicos de elementos de terras-raras, a despeito de sua simples estrutura cristalográfica, têm um forte atrativo devido a sua grande variedade de propriedades físicas. Estas propriedades físicas incluem funções-trabalho muito baixas permitindo o uso de LaB₆ como emissor termoiônico [19,20], denso comportamento Kondo e ordenamento de quadrupólo elétrico em CeB₆ [21], propriedades de isolantes Kondo em SmB₆ [22], e ferromagnetismo de baixa densidade de portador em sistemas de momentos localizados como EuB₆ [23].

Metais ricos em boro formam estruturas nas quais os átomos metálicos são inseridos dentro de gaiolas nas cadeias de boro de diferentes formas, interconectadas por ligações covalentes B-B. Em particular, a estrutura dos hexaboretos pode ser observada como uma rede do tipo CsCl com o césio trocado por um metal e o cloro por um octaedro B₆, como podemos observar na Fig. 7.

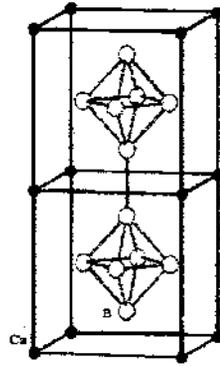


Figura 7: Estrutura cristalográfica dos hexaboretos.

Enquanto os hexaboretos trivalentes, por ex. LaB₆, YB₆ estão bem entendidos como sistemas metálicos, a situação é muito menos clara para o caso dos hexaboretos divalentes. Recentes experimentos sugerem que hexaboretos divalentes como SrB₆ e CaB₆, tradicionalmente considerados semicondutores de gap pequeno, podem se tornar semimetais, devido há um pequeno *overlap* de bandas existente no ponto X da Zona de Brillouin, que surge através de modificações nas distâncias interatômicas dos íons de B. O estudo dos diferentes comportamentos possíveis destes hexaboretos divalentes é o que motivou nossa análise dos espectros de CaB₆ dopado com Gd³⁺.

Neste composto o íon de terra rara Gd³⁺ entra substituindo Ca²⁺ num sítio de simetria cúbica. Foram obtidos espectros de EPR do composto para diversas orientações, os quais apresentaram um estrutura fina originária dos efeitos de campo cristalino cúbico que o íon de terra rara está sujeito. Para descrevermos os níveis de energia do Gd³⁺, utilizamos o seguinte Hamiltoniano de Spin:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} + B_4 (O_4^0 + 5O_4^4) + B_6 (O_6^0 - 21O_6^4)$$

O Gd³⁺ é um íon 4f⁷ (S = 7/2), cujo estado fundamental é um singlete orbital e, portanto, esperamos fracos efeitos de campo cristalino, menores que os de efeito Zeeman. Nestas condições é possível determinar uma expressão, apresentada no apêndice 1, item 1, para os campos de ressonância em função da orientação do campo magnético, dos parâmetros de campo cristalino, B₄ e B₆, do fator g, e da frequência da radiação incidente.

Do ajuste da variação angular dos sete campos de ressonância do Gd³⁺, obtidos da forma apresentada no apêndice 1, para diversas orientações sobre o plano (110), é possível determinar os parâmetros de interesse.

As transições de EPR ocorrem entre estados $|S = 7/2; M_s\rangle$ separados por efeitos de campo cristalino e por efeito Zeeman.

1.1 Medidas de EPR⁺

Foram realizados experimentos de EPR com um monocristal de CaB₆: Gd³⁺, a 4.2K na banda X; vários espectros foram obtidos para orientações diferentes do campo magnético sobre o plano (110). Apresentamos abaixo um destes espectro de EPR para uma orientação particular onde é possível observar a estrutura de sete linhas originárias das interações eletrostáticas cristalinas do Gd³⁺ (estado S).

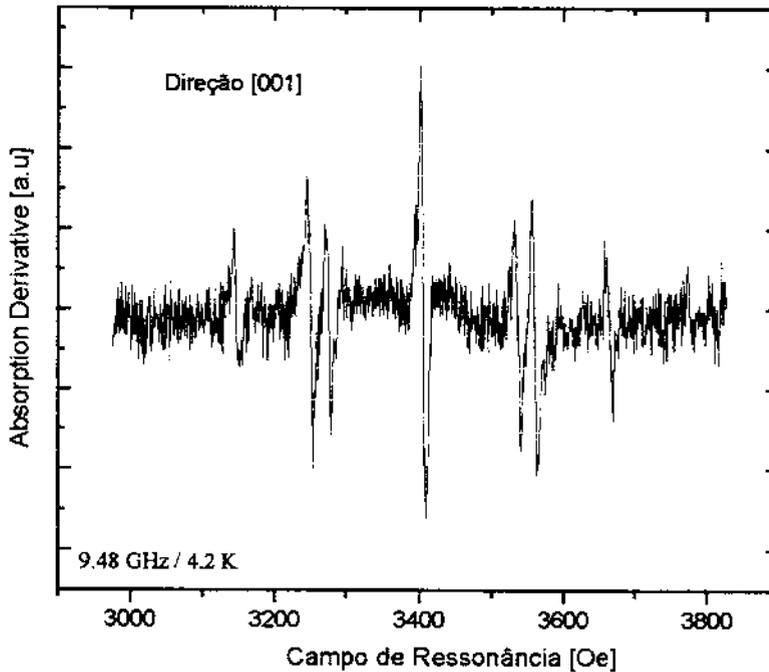


Figura 8: Espectro do CaB₆:Gd, sobre o plano (110), a 4.2 K - banda X

A identificação das linhas observadas com as diferentes transições permitidas pode ser feita analisando as intensidades das linhas [24], pois diferentes transições têm diferentes intensidades. Abaixando a temperatura para regiões onde o *splitting* total de campo cristalino é comparável com kT , a população dos níveis de mais baixa energia aumenta, aumentando, por conseguinte, a intensidade da linha associada com os níveis mais baixos. Da análise de algumas medições preliminares a temperaturas mais baixas, supomos que o parâmetro de campo cristalino de quarta ordem, B_4 , é positivo, pois a intensidade da linha de mais baixo campo aumenta. Desta forma, as transições observadas no espectro experimental estariam na seguinte ordem: $|7/2\rangle \rightarrow |5/2\rangle$; $|-1/2\rangle \rightarrow |-3/2\rangle$; $|-3/2\rangle \rightarrow |-5/2\rangle$; $|1/2\rangle \rightarrow |-1/2\rangle$; $|5/2\rangle \rightarrow |3/2\rangle$; $|3/2\rangle \rightarrow |1/2\rangle$; $|-5/2\rangle \rightarrow |-7/2\rangle$.

Sendo que o Gd³⁺ apresenta isótopos com spin nuclear $I = 3/2$ com cerca de 30 % de abundância, poderíamos esperar observar linhas hiperfinas no espectro. Mas como a intensidade dessas linhas não é grande e sendo a relação sinal/ruído ruim, não pudemos divisar essas ressonâncias.

1.2 Resultados

Utilizando os campos de ressonância calculados da forma apresentada no apêndice 1, fizemos o ajuste dos campos de ressonância das sete linhas de estrutura fina do Gd³⁺. O resultado obtido é apresentado a seguir, na Fig. 9.

* As medidas de EPR foram realizadas pelo aluno Ricardo R. Urbano, fazendo parte de seu projeto de doutorado

2. Co²⁺: NH₄NiPO₄·6H₂O

No referido composto existem dois sítios Ni[OH₂]₆ cristalograficamente equivalentes [17], relacionados pela operação de simetria $\left(\frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z\right)$. No entanto, sob a ação de um campo magnético, esses dois sítios não são mais equivalentes e o grupo magnético do cristal tem menos operações de simetria que o grupo espacial.

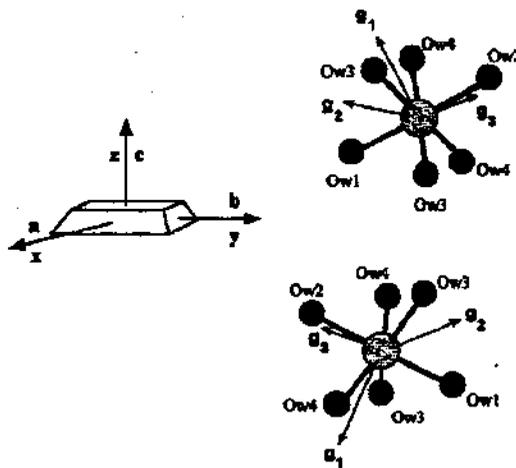


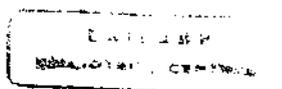
Figura 10: Dois Sítios Magneticamente Não Equivalentes do Co(II)

A simetria local dos íons de Ni²⁺ é octaédrica ligeiramente distorcida e a técnica de EPR é apropriada para analisar o ambiente no qual se encontra esse íon. O Co²⁺ (3d⁷) é um íon conveniente pois apresenta forte interação spin-órbita, seu estado fundamental, em simetria cúbica perfeita, é um duplete de Kramers isotrópico, o qual se torna bastante anisotrópico com pequenas mudanças no campo cristalino local.

O estado fundamental ⁴F do íon livre de Co²⁺, quando na presença de um campo cristalino cúbico, se divide em dois tripletos orbitais Γ_4 e Γ_3 e num singlete orbital Γ_2 . O acoplamento spin-órbita levanta parcialmente a degenerescência do tripleto Γ_4 , dividindo-o em um dubleto, um quarteto e num sexteto com $\tilde{J} = 1/2, 3/2$ e $5/2$. A ressonância para o dubleto fundamental Γ_6 ($\tilde{J} = 1/2$), apresenta um fator g isotrópico e igual a 4.33 [25]. Adicionando termos de mais baixa simetria de campo cristalino, o estado fundamental tripleto Γ_4 sofre *splittings* adicionais, dando origem a seis dubletos de Kramers. Em muitos casos, observa-se que o traço do tensor g está muito próximo do valor do fator g isotrópico cúbico, 4.33 (No nosso composto, observa-se um valor médio do fator g igual a 4.249)

Foram realizadas medidas de EPR de amostras monocristalinas e em pó, pelo aluno Dean Rao, num espectrômetro Varian. Os espectros apresentam estrutura hiperfina relativa ao spin $I = 7/2$ do ⁵⁹Co (100% abundante) e forte anisotropia de fator g .

Os espectros dos monocristais apresentam dois octetos de linhas de ressonância referentes as transições permitidas, associadas às transições eletrônicas ($\Delta m_s = \pm 1, \Delta m_l = 0$) dos spins $\tilde{S} = 1$ e $I = 7/2$, um para cada sítio octaédrico do Co²⁺. Os campos ressonantes foram ajustados [17] fornecendo valores das componentes do tensor g e do tensor hiperfino. Apresentamos, na Fig. 12, espectros de monocristal para três orientações diferentes e, na Fig. 13, o ajuste da variação angular dos campos de ressonância para os planos yz , xy e xz .



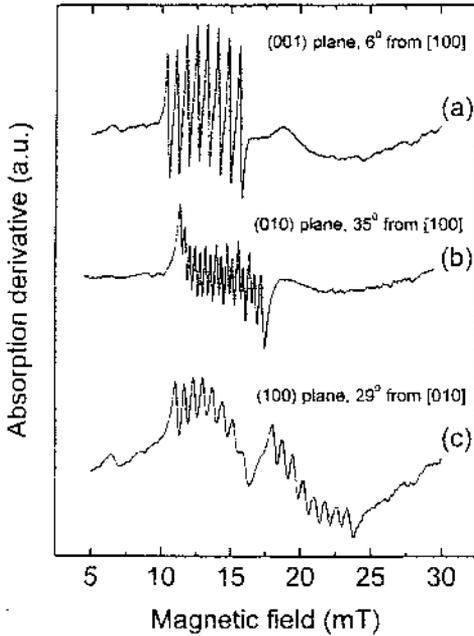


Figura 11: Espectros de monocristal para 3 orientações diferentes

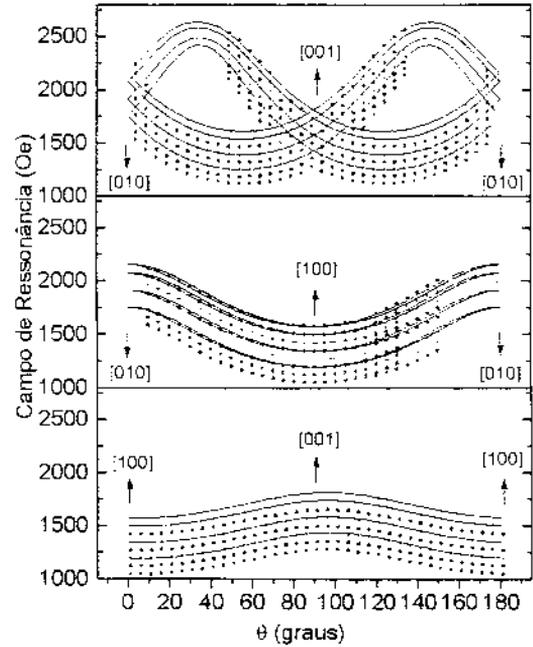


Figura 12: Variação angular dos campos de ressonância

Da análise dos espectros de EPR de monocristais, podemos verificar a presença de dois sítios magneticamente não-equivalentes. A interação Zeeman e a estrutura hiperfina apresentam anisotropia.

Através do ajuste da variação angular dos campos de ressonância foram determinados os parâmetros hiperfinos e os elementos do tensor g . Barberis, no seu trabalho [17], apresenta uma simulação do espectro de pó do mesmo composto, sendo que a reprodução das características mais finas do espectro não foi alcançada. Partindo destes valores é que iniciamos a simulação do espectro de EPR de amostras em pó, utilizando as rotinas computacionais apresentadas na parte 2.2 do apêndice 1.

2.1 Resultados

Considerando efeito Zeeman e interação hiperfina anisotrópicos, largura de linha anisotrópica, $S = 1/2$, $I = 7/2$, forma de linha lorentziana e banda X, pudemos reproduzir

perfeitamente o espectro de pó do Co²⁺:NH₄NiPO₄·6H₂O, como podemos observar abaixo:

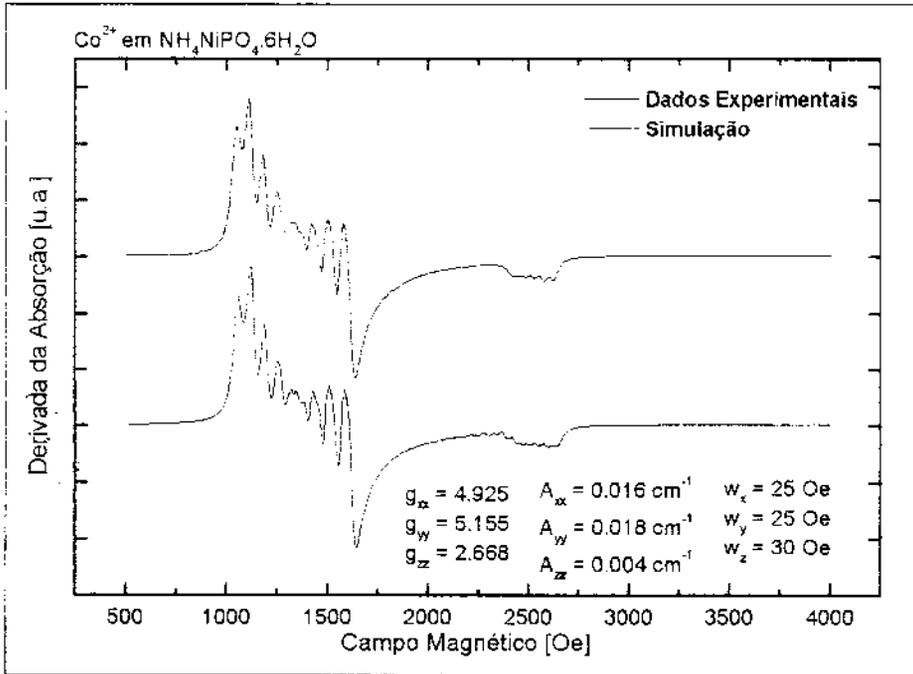


Figura 13: Espectro simulados e experimental, a 4.2 K – banda X, do composto Co²⁺:NH₄NiPO₄·6H₂O

Notamos que a simetria dos tensores g e hiperfino tem uma tendência axial, o que explica a maior intensidade da linha de ressonância para regiões de mais baixo campo magnético.

Na preparação da amostra em pó, os dois sítios cristalograficamente equivalentes se misturam, por esse motivo não enxergamos duas linhas de ressonância somadas no espectro de pó.

2.2 Discussão dos Resultados

Pudemos melhorar a simulação do espectro em relação a anteriormente apresentada [17], reproduzindo bastante bem a região do espectro relacionada com a direção z e resolvendo melhor a região relacionada com o plano xy .

Mas o êxito alcançado na simulação dos espectros, considerando seis parâmetros variáveis, foi simplificado pelo fato de dispormos de valores iniciais dos parâmetros hiperfinos e do tensor g , obtidos através dos ajustes da variação angular dos campos de ressonância do monocristal. Se fôssemos partir do zero, sem conhecer muito bem em torno de que valores se encontravam os parâmetros envolvidos, a dificuldade seria certamente maior: o ajuste 'a olho nu' de vários parâmetros é um processo demorado e tedioso.

Trabalhando com este composto, pudemos testar o bom funcionamento do programa de simulação de espectros de EPR de amostras em pó e melhorar a simulação feita anteriormente [17] para o CO^{2+} neste fosfato hidratado.

3. Sistemas Simulados

O programa de ajuste de espectros de EPR de amostras em pó foi construído utilizando o programa de simulações, empregado nas simulações no item anterior, como subrotina de um programa de minimização. Maiores detalhes podem ser encontrados no apêndice 1, que trata dos métodos computacionais.

Para que pudéssemos testar o funcionamento deste programa de *fitting*, utilizamos, no lugar de dados experimentais reais, espectros simulados, de tal forma que conhecíamos de antemão para quais valores os parâmetros a serem minimizados deveriam convergir. Nesta etapa é que removemos os *bugs* do programa, originários principalmente da passagem de variáveis entre as rotinas de simulação, que são chamadas a cada iteração do programa, com as de minimização.

Começamos trabalhando com o ajuste de um espectro simples com interação Zeeman anisotrópica, onde os parâmetros a serem ajustados eram os três elementos diagonais do tensor g ; os demais parâmetros necessários à simulação (largura de linha, frequência da radiação incidente, etc) eram fornecidos diretamente às rotinas de simulação.

Assim que acertamos o funcionamento básico do programa de ajustes, aumentamos o número de parâmetros a serem minimizados, conseguindo resultados muito bons, como os apresentados a seguir.

3.1 Resultados

Primeiro apresentamos na Fig. 14 o ajuste de um espectro de EPR simulado para $S = 1/2$, considerando efeito Zeeman e largura de linha anisotrópicos, forma de linha lorentziana, que desempenhou o papel de espectro de dados experimentais. Tendo obtido bons resultados, fizemos o ajuste de um número maior de parâmetros: apresentamos na Fig. 15 o ajuste de um espectro de EPR simulado para $S = 1/2$ e $I = 1/2$, considerando efeito Zeeman, interação hiperfina e largura de linha anisotrópicos, forma de linha gaussiana.

No próprio gráfico, apresentamos os valores utilizados na simulação e os obtidos pelo ajuste. O erro estimado do ajuste é de cerca de 0.5 %, comparando os valores obtidos no ajuste com os que foram utilizados na simulação, mostrando que o programa de *fitting* atinge uma aproximação muito boa dos parâmetros a serem minimizados, o que dá confiabilidade a sua aplicação a espectros experimentais reais.

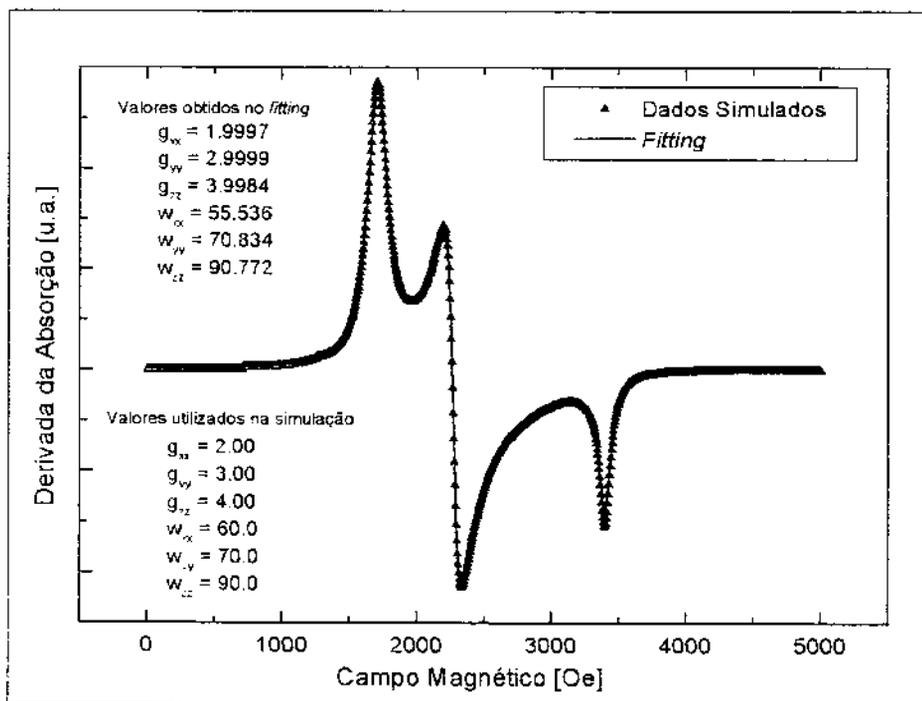


Figura 14: Ajuste de um espectro de pó de EPR simulado com $S = 1/2$, interação Zeeman e hiperfina com largura de linha anisotrópica, forma de linha lorentziana.

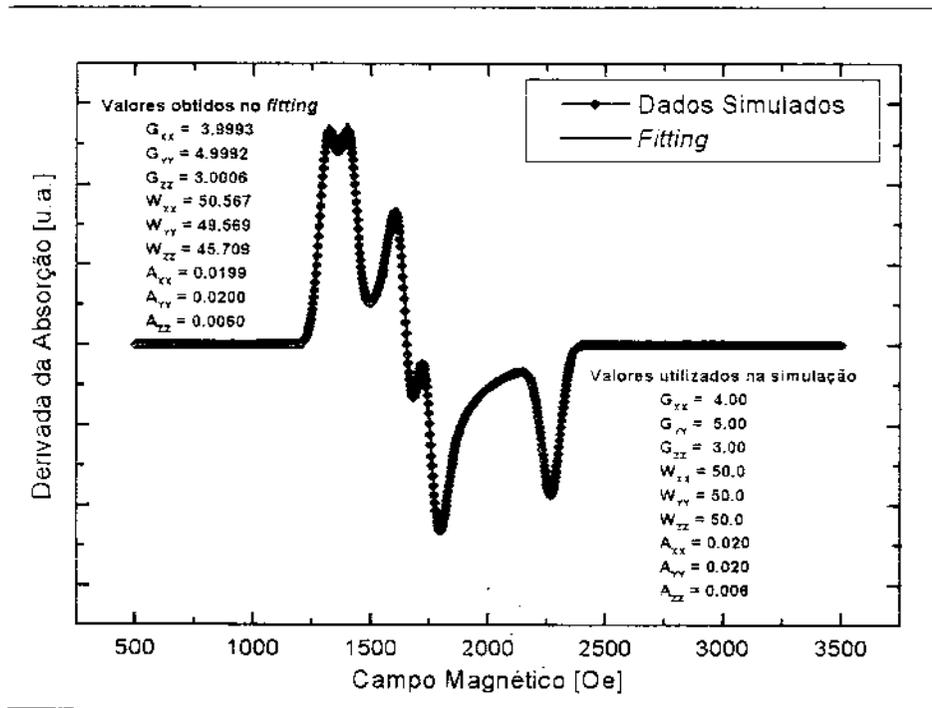


Figura 15: Ajuste de um espectro de pó de EPR simulado com $S = 1/2$ e $I = 1/2$, interação Zeeman e hiperfina com largura de linha anisotrópica, forma de linha gaussiana.

4. Li₃Fe₂(AsO₄)₃ : um condutor superiônico

Os compostos A₃Fe₂(XO₄)₃ (A = Li, Na, X = P, As) são bem conhecidos como bons condutores iônicos [26-30]. Esses compostos apresentam estruturas similares [Fe₂(XO₄)₃], constituídas por octaedros FeO₆ e tetraedros XO₄ de vértices compartilhados. No entanto, a orientação espacial diferente dos poliedros leva a mudanças na simetria dos sistemas. Este fato não afeta as propriedades de condutividade iônica desses compostos, que apresentam excelentes valores em todos os casos, mas permitem a existência de comportamentos magnéticos diferentes e interessantes nesta família de compostos. Vamos apresentar algumas características destes sistemas.

O composto Na₃Fe₂(PO₄)₃ [31,32] apresenta uma temperatura de transição 47 K, com a presença de uma componente ferromagnética fraca remanente abaixo de T_N, estimada em cerca de 2% do momento magnético total dos Fe(III) e explicada pela existência de um pequeno *canting* ($\approx 0.2^\circ$) dos momentos magnéticos acoplados antiferromagneticamente dos íons de ferro.

O composto de Fe₂(SO₄)₃ também apresenta um momento ferromagnético fraco abaixo da temperatura de ordenamento, que é de 28 K. No entanto, medidas de difração de neutrons, Mössbauer e estudos magnéticos indicam que o sistema é composto por duas subredes de Fe acopladas antiferromagneticamente. Cada subrede é constituída de átomos de ferro em sítios cristalograficamente diferentes no grupo espacial monoclinico P2₁/n. Portanto a fraca componente ferromagnética é uma consequência de um acoplamento ferrimagnético entre duas redes diferentes de ferro. Um comportamento similar é observado em Fe₂(MoO₄)₃: abaixo da temperatura de ordenamento, cerca de 13 K, é observado um ferromagnetismo fraco devido a compensação incompleta das magnetizações das duas subredes de ferro antiferromagneticamente acopladas [33-36].

No entanto, o composto derivado Li₂Fe₂(MoO₄)₃ [37,38] se cristaliza num grupo espacial mais simétrico, não exibindo duas subredes de ferro; mesmo assim a fase Fe₂(MoO₄)₃ mostra um estado ferromagnético fraco abaixo de 12.5 K, comportamento este devido a um *canting* intrínseco dos momentos magnéticos do ferro.

Um interessante comportamento tem sido observado para o composto Li₃Fe₂(PO₄)₃, que é um isomorfo do Li₃Fe₂(AsO₄)₃. Verifica-se a existência de duas subredes de Fe³⁺ e a presença de uma transição de fase magnética a 29 K. Mesmo abaixo da temperatura de ordenamento deteta-se a presença de um fraco momento ferromagnético. No entanto essa componente ferromagnética tende a zero quando a temperatura se aproxima de 0 K, o que é explicado pelo fato dos momentos magnéticos das duas subredes de ferro se compensarem completamente.

Em suma, em sistemas A₃Fe₂(XO₄)₃ (A = Li, Na, X = P, As), sempre têm sido observada a presença de uma componente ferromagnética fraca abaixo de T_N, seja causada por uma compensação incompleta da magnetização de duas subredes de ferro ou pela presença de um *canting* entre os momentos magnéticos.

No caso do composto que estudamos, o Li₃Fe₂(AsO₄)₃, o sistema é composto por duas subredes distintas de ferro, da mesma forma que o Li₃Fe₂(PO₄)₃. Dentro de cada subrede o acoplamento é ferromagnético e, entre as duas subredes, o acoplamento é antiferromagnético. A temperatura de ordenamento é de 36 K, sendo observada uma componente ferromagnética fraca abaixo de T_N, que não tende a zero quando a temperatura vai a 0 K, revelando a presença de dois fenômenos simultâneos: ferrimagnetismo e *canting*.

4.1 Características Específicas do Composto Li₃Fe₂(AsO₄)₃

Este composto é considerado um condutor superiônico, sendo portadores de cargas os íons de lítio, que se movimentam através de vacâncias presentes na estrutura cristalina. Apesar de sua condutividade iônica, a temperatura ambiente, não ser alta (aproximadamente 10⁻⁵ S.cm⁻¹), transições estruturais de fase, que ocorrem no intervalo

de 470 a 820 K, levam ao aumento da desordem do subsistema de íons de lítio na rede cristalina, o que conduz a um aumento em três ordens de grandeza da condutividade iônica.

A análise cristalográfica do Li₃Fe₂(AsO₄)₃ mostra que o sistema se cristaliza no grupo espacial monoclinico P112₁/n, com estrutura tridimensional de octaedros FeO₆ e tetraedros AsO₄ de vértices compartilhados, com os íons de lítio distribuídos em três sítios cristalino tetracoordenados, sendo isoestrutural com o Li₃Fe₂(PO₄)₃, como já mencionamos. Há duas posições independentes para o íon de ferro na estrutura, Fe(1) e Fe(2), caracterizando a existência de duas subredes distintas de ferro.

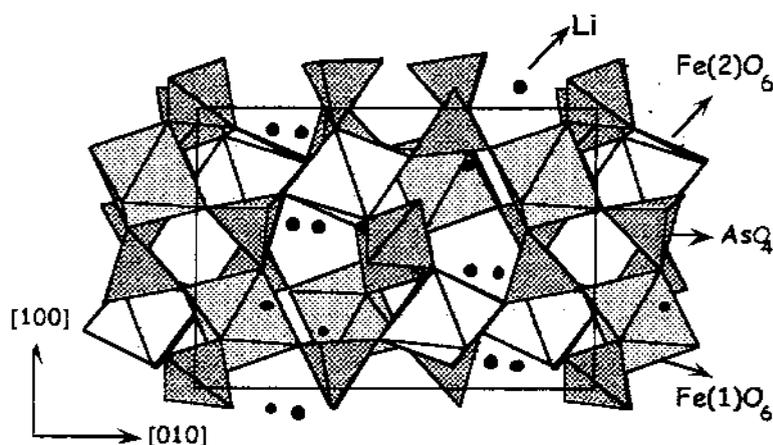


Figure 16: Estrutura dos compostos Li₃Fe₂(XO₄)₃ (X = P,As)

As medidas magnéticas, realizadas num magnetômetro SQUID, revelam que, abaixo da temperatura de transição, há a presença de uma componente ferromagnética, como podemos ver pela Fig. 17, pela curva de histerese para duas temperaturas: uma em torno de T_N e outra abaixo de T_N. Esses resultados são explicados pela existência do fenômeno de ferrimagnetismo, devido a presença de duas subredes de Fe³⁺.

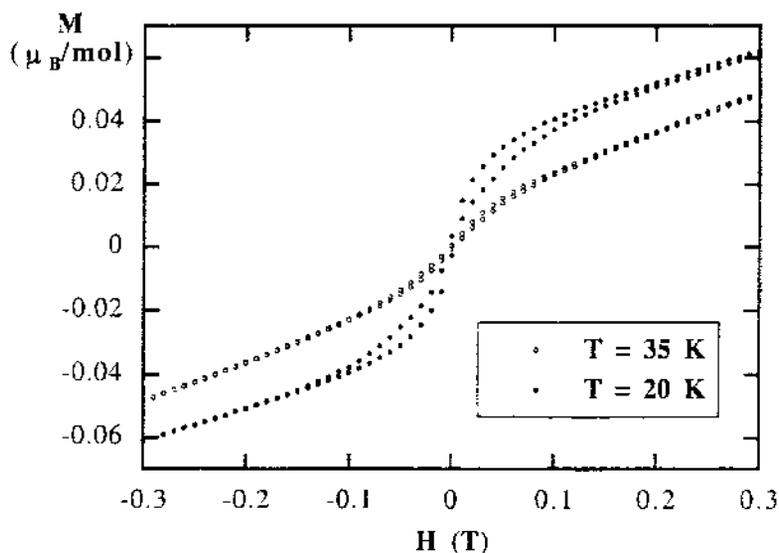


Figura 17: Loop de histerese do $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ para duas temperaturas

O aparecimento desta componente ferromagnética fraca abaixo da temperatura de ordenamento é atribuída a uma compensação incompleta dos momentos magnéticos das duas subredes de ferro. A análise dos caminhos de troca magnética, mostrada na Fig. 18, concorda com a presença desta componente ferromagnética.

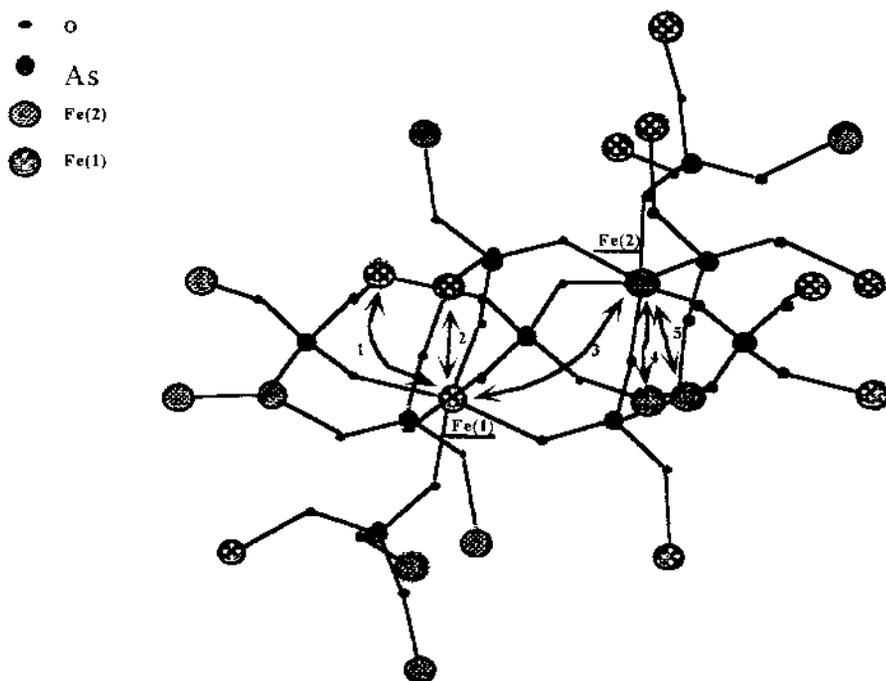


Figura 18: Caminhos de supertroca ferromagnética para $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$ ($\text{X} = \text{As, P}$)

A supertroca ferromagnética é mais efetiva para caminhos de troca menores e ângulos mais próximos da ortogonalidade entre os orbitais magnéticos. A análise cristalográfica do composto revela que os caminhos de troca na subrede de Fe(1) são cerca de 0.1 Å maiores e os ângulos entre os orbitais são mais pobres de ortogonalidade que os da subrede de Fe(2). Desses resultados, espera-se que as trocas ferromagnéticas entre os íons da subrede de Fe(2) sejam mais fortes do que entre os íons da subrede de Fe(1), o que daria origem ao ferrimagnetismo fraco observado.

Das medidas de magnetização *field cooling*, obtém-se que o máximo de magnetização remanente ocorre a aproximadamente 22 K, correspondendo à temperatura onde há a maior diferença entre as magnetizações das duas subredes de ferro. Abaixo desta temperatura os momentos começam a se saturar em direção ao momento total dos íons de Fe³⁺, cerca de 5.4 μ_B . Mas a magnetização remanente não vai a zero quando a temperatura vai para 0 K, como esperado, e chega a 0.019 μ_B /mol de Fe no seu mínimo. Essa constatação pode ser explicada pela existência de um ligeiro *canting* entre os momentos magnéticos das subredes de Fe(1) e Fe(2) no estado ordenado, cerca de 0.1°. No caso do isomorfo Li₃Fe₂(PO₄)₃ essa componente vai a zero, como podemos verificar na Fig. 19, o que é explicado pelas diferentes orientações dos octaedros de Fe(1) e Fe(2) nos dois compostos, mostradas na Fig. 20.

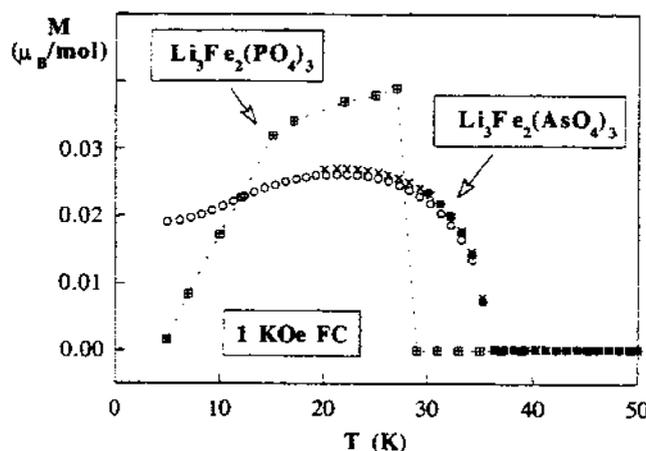


Figura 19: Magnetização versus Temperatura - Field Cooling

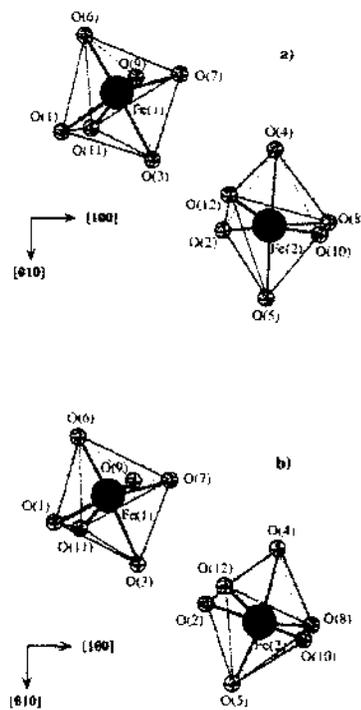


Figura 20: Diferentes orientações dos octaedros de Fe(1) e Fe(2), para Li₃Fe₂(XO₄)₃ (X = As,P)

O dois sítios do Fe³⁺ são octaedros ligeiramente distorcidos e a configuração esperada do íon é do tipo *high spin*, onde os cinco elétrons desemparelhados estão paralelos, resultando num spin $S = 5/2$. Essa configuração deve-se aos fracos efeitos de campo cristalino, que não são suficientes para vencer a repulsão coulombiana. Quando ocorrem efeitos de campo cristalino mais intensos, a repulsão coulombiana é vencida e, neste caso, a configuração é do tipo *low spin*, resultando então num spin $S = 1/2$.

4.2 Medidas de EPR*

Os espectros de EPR das amostras em pó de Li₃Fe₂(AsO₄)₃ foram obtidos num espectrômetro Bruker, na banda X, à várias temperaturas. Perto da temperatura de ordenamento T_N, o espectro reduz sua intensidade e se alarga, marcando o início do ordenamento antiferromagnético, região onde perdemos a ressonância paramagnética.

O Fe³⁺, responsável pela ressonância, é um íon de camada *d* semi-preenchida (3d⁵), com estado fundamental ⁶S. Os valores observados de fator *g* para Fe³⁺ costumam ser muito próximos do valor do elétron livre, *g*_e; ligeiros desvios deste valor são produzidos via acoplamento spin-órbita, que provoca pequenas misturas do estado fundamental ⁶S com o estado excitado ⁴P_{5/2}. No espectros de Li₃Fe₂(AsO₄)₃ não foi possível observar anisotropia do fator *g*.

As medidas de EPR são apresentadas abaixo, para um intervalo de temperatura de 16 a 297K, na Banda X. As transições observadas se dão entre os níveis $|S = 5/2, M_s\rangle$.

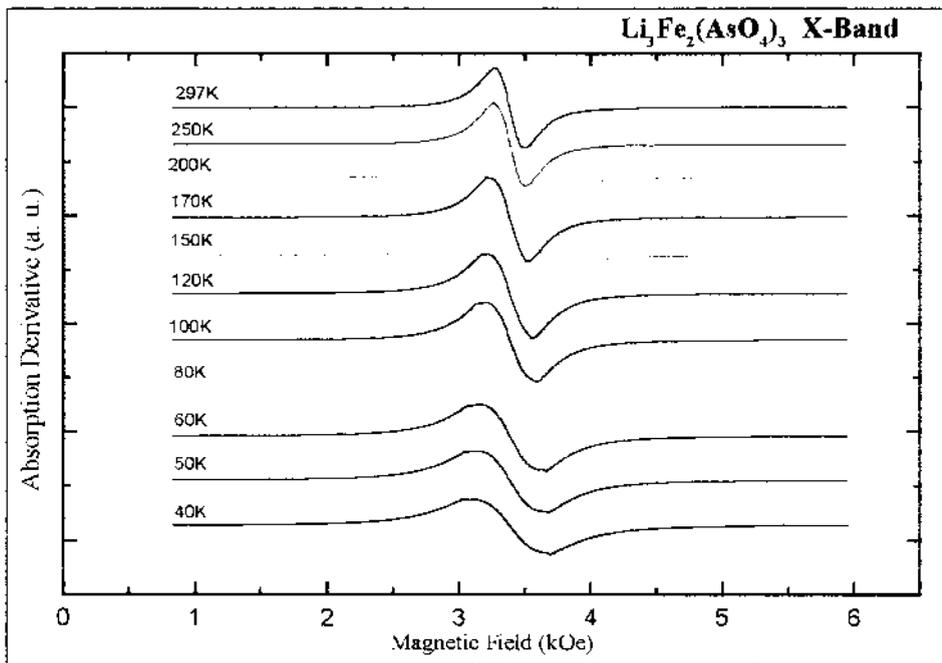


Figura 21: Espectros de Pó de Li₃Fe₂(AsO₄)₃ de 40 a 297 K

* As medidas magnéticas e de EPR foram realizadas pelo aluno de doutorado Nelson O. Moreno.

Abaixo de 40 K, ou seja, na região onde começa a se estabelecer um arranjo magnético de longo alcance, os espectros de EPR ficam difíceis de se observar: a intensidade cai e a largura aumenta drasticamente, como podemos ver na Fig. 22 e 23. Em seguida apresentamos os ajustes de espectros de pó, utilizando nossas rotinas computacionais.

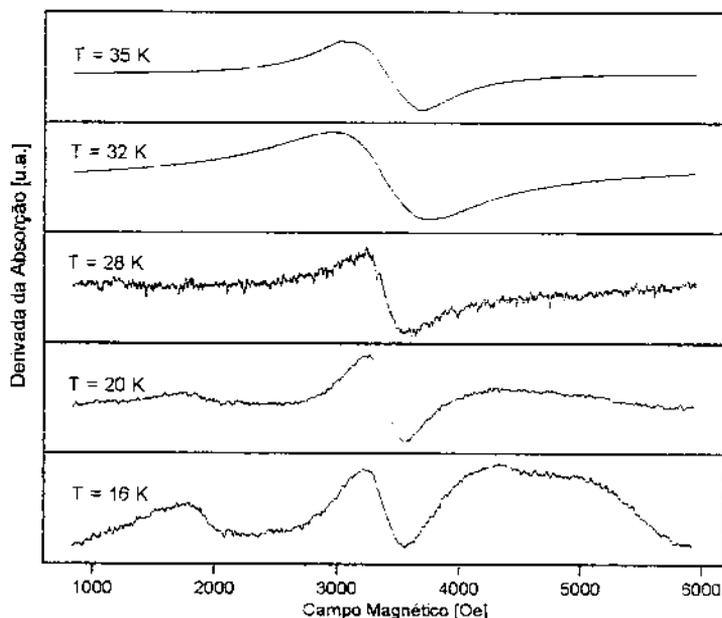


Figura 22: Espectros de pó de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ para $T < T_N = 36 \text{ K}$

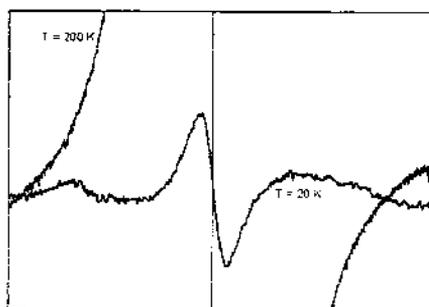


Figura 23: Diferença de intensidade para $T = 200 \text{ K}$ e $T = 20 \text{ K}$

4.3 Resultados

Fizemos os ajustes para os espectros de EPR de pó para cada temperatura e apresentamos, nas Figs. 24 e 25, os resultados obtidos para o fator g, a largura de linha e a intensidade.

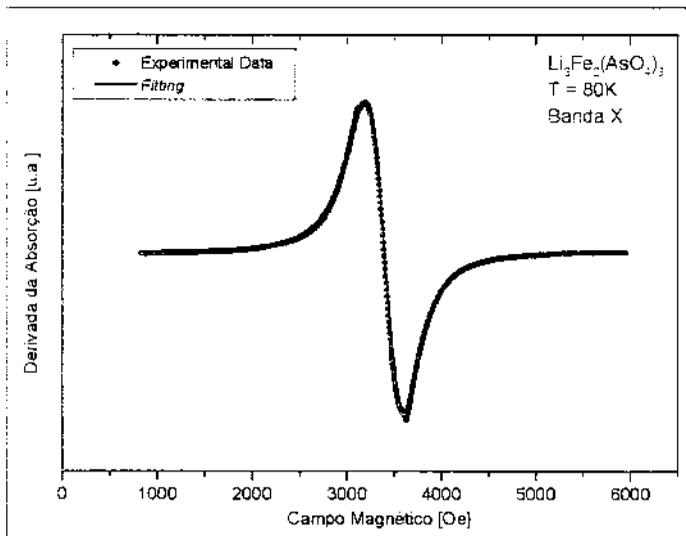


Figura 24: Ajuste de espectro de pó de Li₃Fe₂(AsO₄)₃ a T = 80 K

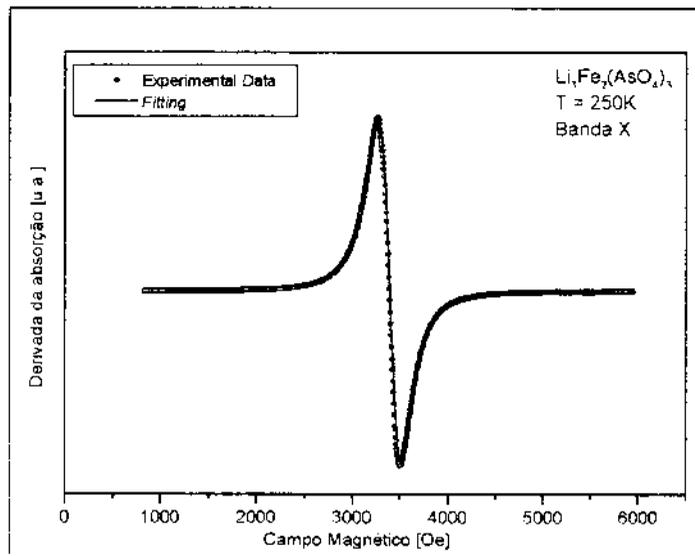


Figura 25: Ajuste de espectro de pó de Li₃Fe₂(AsO₄)₃ a T = 80 K

Apresentamos na Fig. 26 as variações do fator g , da largura de linha e da intensidade de linha com a temperatura, obtidos a partir dos ajustes feitos com o nosso programa:

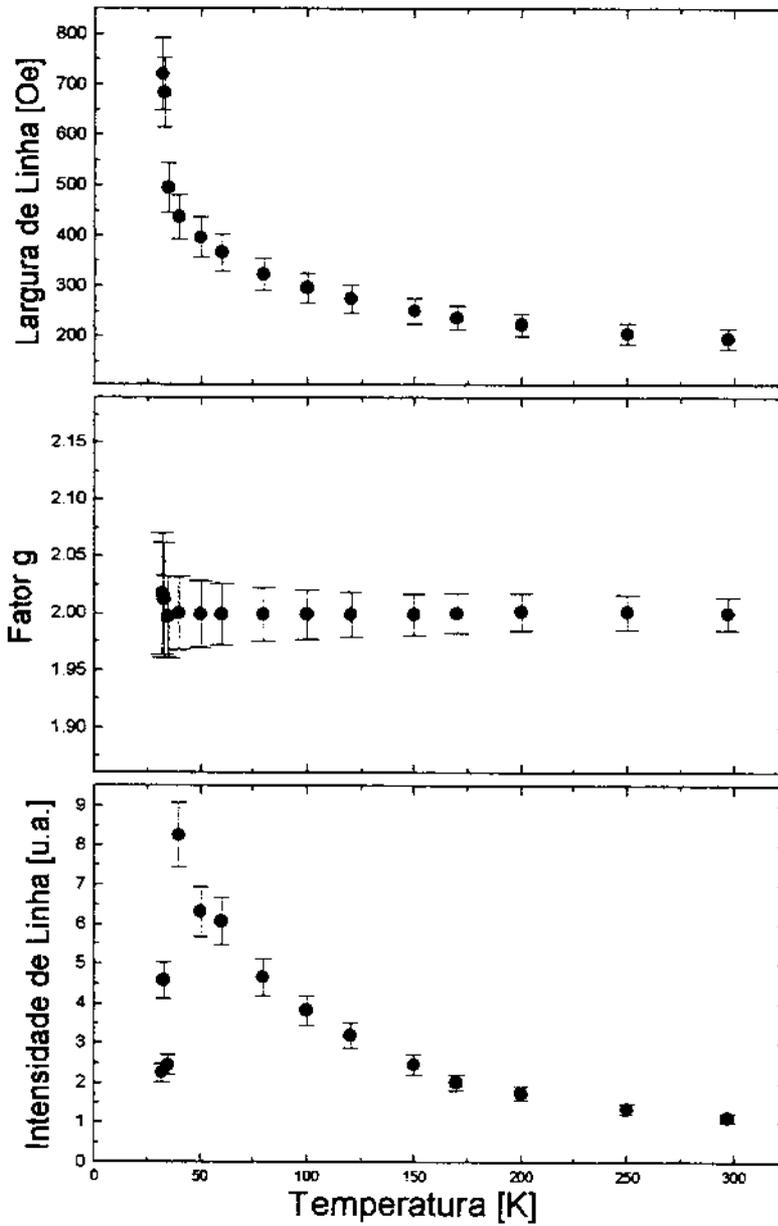


Figura 26: Variação com a temperatura do fator g , da largura e forma de linha obtidos dos ajustes de espectros de EPR de pó de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$

4.4 Discussão dos Resultados

Como existem dois sítios magneticamente não equivalentes, poderíamos esperar observar duas ressonâncias distintas no espectro de EPR. Tentamos o *fitting* com duas linhas, mas não foi possível resolver as duas linhas, o que pode levar a conclusão de que a diferença entre os dois sítios de Fe³⁺ não é tão pronunciada a ponto de se sobressair em relação a largura de linha da ressonância. Mesmo com temperaturas mais altas, onde a largura é menor, não pudemos divisar as duas linhas – dois fatores *g* diferentes.

Da análise do espectro de pó deste composto pudemos concluir que os efeitos de campo cristalino não são grandes o suficiente para produzir alguma anisotropia mensurável. Concluímos que neste composto não temos dois sítios de Fe³⁺ distinguíveis por EPR e que não se observa anisotropia do fator giromagnético – pequeno acoplamento spin-órbita e pequenos efeitos de campo cristalino. Confirmamos a valência do 3+ do íon de Fe.

O fator *g* quase não apresenta nenhuma variação com a temperatura. Para baixas temperaturas ($T < 36$ K), a obtenção do seu valor fica difícil, pois temos um aumento drástico da largura de linha nesta mesma região, o que revela o estabelecimento de um ordenamento de longo alcance dentro do sistema (transição antiferromagnética). A intensidade da linha de ressonância apresenta um aumento com o decréscimo da temperatura (aumento da população dos níveis eletrônicos mais baixos), chega a um máximo em torno de T_N e começa a cair para $T < T_N$, revelando o colapso do sistema paramagnético. A largura de linha aumenta monotonicamente, explodindo para temperaturas em torno da transição.

Referências

- [16] D. P. Young *et al*, *Nature*, **397**, 412 (1999)
- [17] A. Goñi *et al*, *Phys. Rev. B*, **57**, 246 (1998)
- [18] Aceito para publicação no *J. Chem. Mat.*
- [19] P. H. Schimidt *et al*, *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 400 (1976)
- [20] J.M. Lafferty, *J. Appl. Phys.*, **22**, 299 (1951)
- [21] W.A.C. Erkelens *et al*, *J. Magn. Mater.*, **63/64**, 61 (1987)
- [22] P. Nyhus *et al*, *Phys. Rev. B*, **55**, 12488, (1997)
- [23] L. Degiorgio *et al*, *Phys. Ver. Lett.*, **79**, 5134 (1997)
- [24] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon – Oxford Press, (1970)/ Sec. 3.3, p. 141
- [25] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon – Oxford Press, (1970)/ Sec. 7.14, p. 447
- [26] S. Sigaryov *et al*, *Phys. Rev. B*, **48**, 16252 (1993)
- [27] V. V. Kravchenko *et al*, *Solid State Comm.*, **83**, 149 (1992)
- [28] A. B. Bykov *et al*, *Solid State Ionics*, **38**, 31 (1990)
- [29] I. A. Verin *et al*, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **30**, 394 (1985)
- [30] M. Pintard-Scrépel *et al*, *Solid State Chem. Proc. Second European Conf. Veldhoven, The Netherlands*, 215 (1982)
- [31] M. Pintard-Scrépel *et al*, *C. R. Acad Sc.*, **C286**, 381 (1978)
- [32] M. H. Rapposch *et al*, *Inorg. Chem.*, **19**, 3531 (1980)
- [33] H. Y. Chen, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 1583 (1979)
- [34] Z. Jirak *et al*, *Inorg. Chem.*, **21**, 4218 (1982)
- [35] P. D. Battle *et al*, *Inorg. Chem.*, **21**, 4223 (1982)
- [36] R. Salmon *et al*, *Solid State Chem. Proc. Second European Conf. Veldhoven, The Netherlands*, 567 (1982)
- [37] C. C. Torardi *et al*, *Mat. Res. Bull.*, **21**, 719 (1986)
- [38] W. M. Reiff *et al*, *J. Solid State Chem.*, **62**, 231 (1986)

CONCLUSÕES GERAIS

O projeto desenvolvido nesta tese constou da elaboração de rotinas computacionais para otimização da análise e interpretação dos resultados experimentais obtidos através da técnica de Ressonância Paramagnética.

Os resultados obtidos, a partir da aplicação das rotinas desenvolvidas, para os três sistemas estudados podem ser sumarizados:

➤ **CaB₆: Gd**: Fizemos o ajuste da variação angular dos sete campos de ressonância relativos as transições entre os estados $|S = 7/2; M_s\rangle$ do Gd³⁺, obtendo o parâmetro de campo cristalino de quarta ordem, $B_4 = 13(2)$ Oe, e o fator $g = 1.993(5)$. O parâmetro de campo cristalino de sexta ordem, B_6 , não pôde ser determinado pois sua magnitude, provavelmente em torno de 1 Oe, está dentro do erro estimado do ajuste.

➤ **Co²⁺:NH₄NiPO₄.6H₂O**: Fizemos a simulação dos espectros de EPR de amostras em pó, conseguindo reproduzir com muita precisão os resultados experimentais. Os parâmetros do Hamiltoniano de Spin obtidos foram:

	g	A [cm ⁻¹]	ΔH [Oe]
xx	4.925	0.016	25.
yy	5.155	0.018	25.
zz	2.668	0.004	30.

Tabela 3: Resultados da simulação dos espectros de pó de Co²⁺:NH₄NiPO₄.6H₂O

➤ $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$: Fizemos os ajustes dos espectros de EPR de amostras em pó, para temperaturas entre 35 K e 297 K, e apresentamos, na Fig. 28, a variação com a temperatura do fator g , da largura e da intensidade de linha. Esperávamos conseguir ajustar os espectros de pó com duas linhas distintas de ressonância, associadas aos dois sítios de Fe presentes na rede, o que não foi possível: se diferentes parâmetros estão realmente relacionados com cada sítio, a largura da linha, mesmo para temperaturas mais altas, não permite resolvê-los. Os *splittings* de campo cristalino são pequenos demais para serem observados, bem como anisotropia de fator g . Devido as interações de *superexchange* que estão presentes, pode estar ocorrendo o fenômeno de *exchange narrowing*, que causaria um deslocamento, em direção a ressonância central, das linhas separadas por efeitos de campo cristalino, de forma que ficaria ainda mais difícil resolvê-las.

Pudemos notar, através da aplicação das rotinas computacionais desenvolvidas a sistemas reais, que a análise de espectros de EPR não pode ser generalizada: a interpretação dos resultados experimentais de cada íon paramagnético, dependendo do seu tipo e da simetria do sítio da rede onde se localiza, requer uma análise particular.

APÊNDICE 1: MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Neste apêndice apresentamos os procedimentos utilizados para resolução dos problemas aos quais nos propomos.

Vamos dividir este apêndice em três partes:

- 1. Ajuste da variação angular dos campos de ressonância de um íon de terra rara de estado fundamental S;**
- 2. Simulações e ajustes de espectros de pó de EPR;**
- 3. Interface com o Usuário.**

Os programas foram desenvolvidos em Fortran90[®] e, no caso da interface com o usuário, VisualBasic5[®], executados em microcomputadores tipo PentiumII 333 MHz, com tempo de execução nunca superior a 30 minutos no caso de *fittings* e a 10 minutos no caso de simulações.

1. Ajuste da variação angular dos campos de ressonância de um íon de terra rara de estado fundamental S

Para uma terra rara em campo cristalino cúbico, o Hamiltoniano de Spin que descreve os níveis de energia que participam das transições de EPR é dado por:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} + B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 - 21O_6^4)$$

Como, para uma terra rara de estado S, os efeitos de campo cristalino são fracos, podemos mudar os eixos de referência dos operadores de campo cristalino para que seu novo eixo z coincida com a direção do campo magnético externo. Para girar esses operadores, utilizamos as tabelas de rotação de harmônicos esféricos apresentadas no artigo de Prather [9].

Como queremos ajustar os campos de ressonância que foram medidos sobre o plano (110), vamos primeiro girar os operadores, em torno do eixo z, de $\varphi = 45^\circ$, para que o eixo x coincida com esta direção. Em seguida, trocamos os eixos de lugar ($z' \rightarrow y$), a fim de girarmos o novo eixo x' de um ângulo θ . Por fim, voltamos os eixos aos seus lugares antigos.

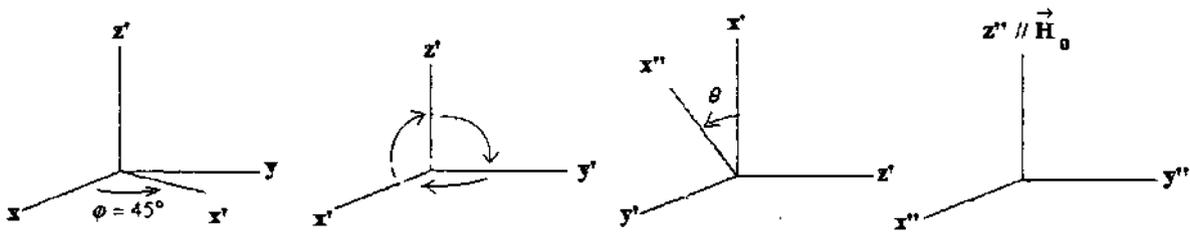


Figura 27: Rotação dos eixos dos operadores de campo cristalino

Após as rotações terem sido feitas, desconsideramos os termos com operadores de $O_N^{M \neq 0}$, supondo, assim, que os elementos de fora da diagonal podem ser desprezados frente a magnitude dos da diagonal, $O_N^{M=0}$. O fator g se mostra bastante isotrópico, como

é de se esperar de um íon de estado S, e desta forma pudemos reescrever o Hamiltoniano de Spin como:

$$\hat{H} = \mu_B g H_0 S_z + B_4 F_4(\theta) O_4^0 + B_6 F_6(\theta) O_6^0,$$

onde as funções $F_4(\theta)$ e $F_6(\theta)$ são as que surgem da rotação dos harmônicos, com a seguinte forma:

$$F_4(\theta) = -0.886 + 5.908 \cos(2\theta) + 4.431 \cos(4\theta)$$

$$F_6(\theta) = 2.151 + 6.452 \cos(2\theta) + 2.581 \cos(4\theta) + 14.195 \cos(6\theta)$$

Calculando a diferença de energia entre os níveis do hamiltoniano acima, obtemos:

$$\Delta E = \mu_B g H_0 + B_4 F_4(\theta) [O_4^0(m_S) - O_4^0(m_S - 1)] + B_6 F_6(\theta) [O_6^0(m_S) - O_6^0(m_S - 1)]$$

Utilizando a condição de ressonância, podemos determinar uma expressão para o campo de ressonância:

$$H_0 = \frac{h\nu - B_4 F_4(\theta) [O_4^0(m_S) - O_4^0(m_S - 1)] + B_6 F_6(\theta) [O_6^0(m_S) - O_6^0(m_S - 1)]}{\mu_B g}$$

Calculamos os campos de ressonância para as sete transições relacionadas com o spin 7/2 do Gd^{3+} em função da orientação do campo magnético externo. Utilizamos uma rotina de minimização, Minuit95, para ajustar esses valores de campos de ressonância aos valores experimentais, obtendo desta forma os valores de g e dos parâmetros de campo cristalino, B_4 e B_6 . Os resultados são apresentados no item 1. do capítulo II.

2. Simulações e ajustes de espectros de pó de EPR

2.1 Aproximações e restrições dos métodos utilizados

Aproximações:

- Os autovalores do Hamiltoniano de Spin são dados por teoria de perturbação até segunda ordem;
- Considera-se que as espécies paramagnéticas estão distribuídas uniformemente no espaço;
- Somente as transições $\Delta m_I = (m_I - m'_I) = 0$ são consideradas, onde m_I é o autovalor associado ao operador de spin nuclear I_z ;

Restrições:

- A convolução com a forma de linha é feita após ter sido feita a integração espacial, isso implica que larguras de linha dependentes da orientação e de m_I não podem ser tratadas adequadamente.
- Como o cálculo é perturbativo, requer-se que $\mathcal{H}(\text{Zeeman}) > \mathcal{H}(\text{Hiperfino})$, $\mathcal{H}(\text{Zeeman}) > \mathcal{H}(\text{Zero Field Splittings})$
- Também é suposto que os eixos principais dos tensores g e hiperfino coincidam, o que não é verdade em alguns casos.

2.2 Simulações

A simulação de espectros de EPR não pode ser generalizada facilmente: para cada ion paramagnético em questão deve-se avaliar qual o Hamiltoniano de Spin mais adequado, a ordem de grandeza das interações envolvidas, como serão obtidas as autoenergias do Hamiltoniano, se por diagonalização direta ou por perturbações, como serão obtidos os campos de ressonância; etc. Como já foi mencionado, no caso da

simulação de espectros de monocristais a situação é um pouco mais simples do que no caso de amostras em pó, pois um espectro de pó consta de uma superposição de vários espectros de monocristal, cada um orientado diferentemente em relação ao campo magnético externo. Apresentamos aqui mais detalhadamente a simulação de espectros de pó.

O método que utilizamos para obtenção do espectro de EPR está baseado no cálculo dos níveis de energia do Hamiltoniano de Spin utilizando perturbações até 2ª ordem, o que restringe à resolução de problemas onde há uma hierarquia pré-estabelecida entre as interações energéticas. A seguir detalhamos as etapas do cálculo de um espectro de pó.

Cálculo dos Níveis de Energia do Hamiltoniano de Spin

Aplicando teoria de perturbações até 2ª ordem no estado fundamental do íon em estudo, obtemos os *splittings* de energia gerados pelas interações de efeito Zeeman, de campo zero e hiperfina, em função da orientação (θ, ϕ) , definidos na Fig. 28, entre o campo magnético externo e os eixos principais do sítio do íon paramagnético.

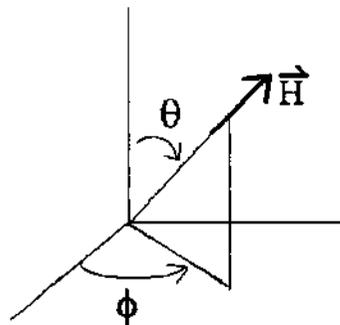


Figura 28: Ângulos θ e ϕ

Obtenção dos Campos de Ressonância

Dispondo dos níveis de energia que se originam após a aplicação das interações de perturbação mencionadas acima, podemos utilizar a condição de ressonância, $h\nu = \Delta E$, para obter os campos de ressonância nos quais as linhas vão ocorrer. São obtidos os campos de ressonância para diversas orientações diferentes (θ, ϕ) .

Cálculo da Probabilidade de Transição

Seja $H_1 \cos(\omega t)$ o campo eletromagnético aplicado ao sistema, na direção $\hat{e} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$, para induzir transições entre os níveis fundamentais. Supõe-se que $|H_1| \ll |H_0|$. A probabilidade de transição entre os estados $|m_s\rangle \rightarrow |m_s - 1\rangle$ induzida por essa radiação eletromagnética é proporcional a $\mu_B^2 H_1^2 |\langle m_s | \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \hat{e} | m_s - 1 \rangle|^2$. São obtidas as probabilidades de transição para as mesma orientações (θ, ϕ) onde os campos de ressonância foram obtidos.

Obtém-se um histograma, onde na abscissa temos os valores dos campos de ressonância e, no eixo ordenado, as probabilidades de transição associadas.

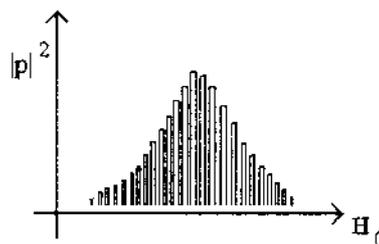


Figura 29: Valores dos campos de ressonância e das probabilidades de transição para diversas orientações (θ, ϕ)

Integração Espacial e Convolução com Forma de Linha

Tendo disponíveis os valores de campo de ressonância e probabilidades de transição associadas para diversas orientações, temos que proceder a uma integração

espacial em (θ, ϕ) para obtermos o espectro de absorção de EPR do pó. Essa integração é feita utilizando sucessivamente a regra de Simpson (integração de telhado) para cada variável. Até aqui as transições são consideradas como do tipo delta; para adequar essa linha de absorção obtida com a situação real deve ser feita a convolução com uma forma de linha, Lorentziana ou Gaussiana, introduzindo assim uma largura de linha no espectro de absorção. Consideramos uma largura de linha anisotrópica nos nossos cálculos.

Derivação Numérica

Para que possamos comparar o espectro de absorção simulado com o experimental, devemos fazer a diferenciação da linha de absorção, pois os dados de saída do espectrômetro de EPR estão nesta forma. Poderíamos fazer, diretamente, a convolução com a derivada de uma forma de linha, mas é mais vantajoso realizarmos uma derivação numérica, pois esse procedimento age como um filtro de ruído digital, ruído esse que se origina da integração espacial ter sido feita para um número finito de orientações (θ, ϕ) .

Após a realização das rotinas computacionais relacionadas com os procedimentos esboçados acima, temos disponível um espectro de EPR de uma amostra policristalina, o qual pode ser comparado diretamente com os dados experimentais.

2.3 Ajustes

Para procedermos ao ajuste de espectros de EPR de amostras em pó, utilizamos o programa de simulação, anteriormente descrito, como subrotina do programa de minimização. Um esquema do funcionamento é apresentado na Fig. 31.

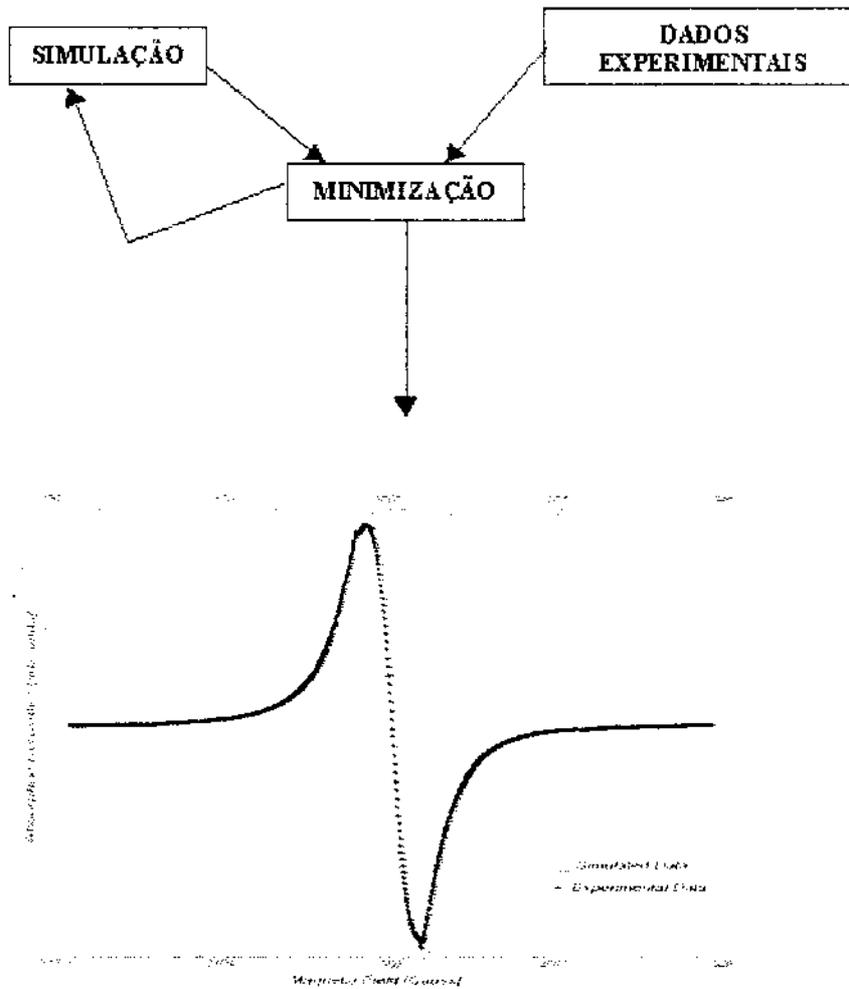


Figura 30: Funcionamento do programa de ajuste de espectros de EPR de amostras em pó

Em primeiro lugar especificamos, num arquivo auxiliar, *param.inp*, Fig. 32, quais os parâmetros a serem minimizados, os valores iniciais, a faixa de precisão para cada parâmetro e intervalos de variação dos mesmos, utilizados no método de Monte Carlo, que vai encontrar o mínimo local da função erro dos valores a serem minimizados.

Entrada dos parâmetros da minimização - Fortran 90					
1GXX	2.200	0.200	2.000	2.400	
2GY	2.100	0.200	1.900	2.300	
3GZZ	2.000	0.200	1.800	2.200	
4WX	125.0	25.00	100.0	150.0	
5WY	124.0	25.00	99.00	149.0	
6WZ	19.00	10.00	9.000	29.00	
PRINTOUT		2			
SEEK					
TAUROS					
EXIT					

Figura 31 : Valores iniciais dos parâmetros a serem minimizados

Em seguida, entramos com o nome do arquivo dos dados experimentais, que deve estar no formato de duas colunas: campo magnético externo em x e derivada da absorção em y .

A cada iteração do programa de minimização, um espectro de pó é simulado e comparado ao espectro experimental. Uma parte das informações necessárias para simulação vem do programa de minimização, que são os parâmetros a se determinar, e o restante, como spin eletrônico e nuclear, frequência de microonda, varredura de campo magnético, número de pontos experimentais e tipo de linha, vem de outro arquivo auxiliar, *data.inp*.

Inicialmente, através do método de Monte Carlo, determinam-se os melhores valores dos parâmetros no intervalo a eles imposto em *param.inp*. Em seguida, utiliza-se o método de minimização por gradientes para chegar ao mínimo global da função erro.

Há uma variável de controle que está relacionada com a convergência do *fitting*. Quando a mesma começa a variar muito pouco ou quando chega a um limite pré imposto, as iterações são interrompidas, podendo haver convergência ou não.

Dado o tamanho considerável dos códigos associados a simulação dos espectros de pó e as rotinas de minimização, a resolução de *bugs* de programação tomou um tempo considerável. A passagem de dados de uma rotina para outra teve de ser cuidadosamente construída; bem como detalhes relativos a leitura dos dados experimentais, a fatores de escala entre simulações e dados experimentais e a integração com as rotinas da interface gráfica, lembrando que a linguagem utilizada, Fortran90[®], é direcionada mais a cálculos do que a interfaceamento com o usuário.

3. Interface Gráfica

Uma das preocupações iniciais do trabalho era a de que o material produzido neste período pudesse ser utilizado por outros pesquisadores, ou seja, que os programas fossem previstos para lidar com diferentes íons e diferentes interações, e, além disso, construídos com uma interface inteligível para um usuário que não fosse o seu autor. Com esse objetivo desenvolvemos uma interface gráfica e preparamos uma interface com o usuário mais amistosa.

A interface gráfica, desenvolvida em Fortran90[®], pôde ser acoplada às diversas rotinas desenvolvidas com o objetivo de agilizar o processo de análise dos dados experimentais com o uso destes programas.

Abaixo apresentamos o aspecto desta interface, onde são mostrados os dados experimentais e os ajustados.

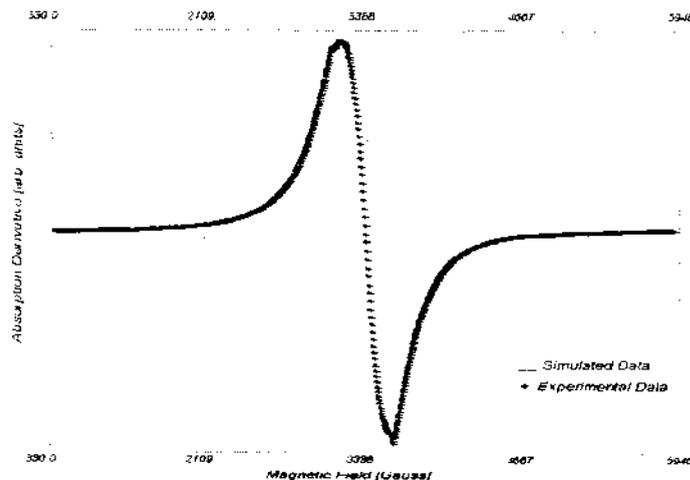


Figura 32: Interface Gráfica - Espectros de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$

Apresentamos, nas Figs. 34 e 35, a interface com o usuário, elaborada em VisualBasic5.0[®], que pode ser juntada ao programa de ajuste de espectros de pó, a fim de proporcionar uma interface mais amigável com o usuário.

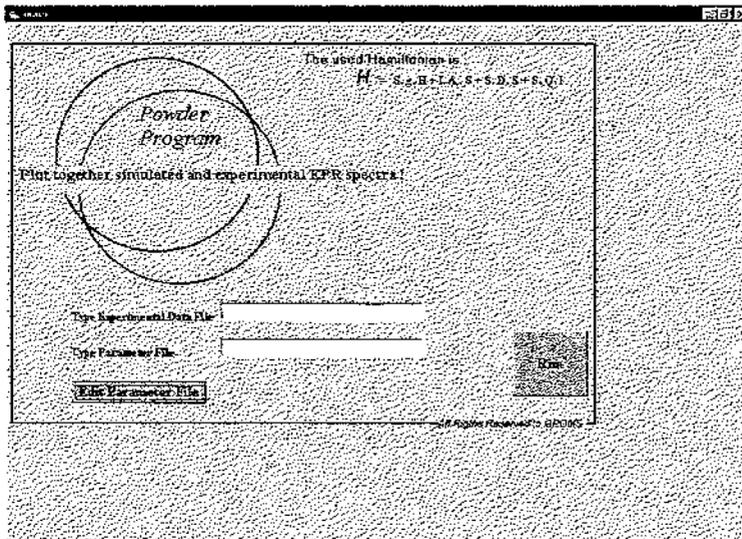


Figura 33: Primeira Interface do Programa de Simulação de Espectros de Pó

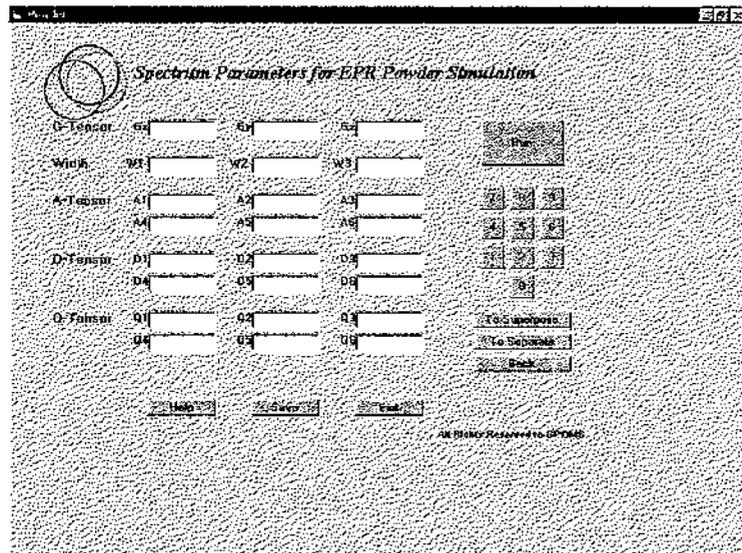


Figura 34: Entrada de dados do programa de simulação de espectros de pó

APÊNDICE 2: MÉTODO EXPERIMENTAL

A priori, a condição para se estudar um composto através da técnica de EPR é que o mesmo possua um momento magnético de spin eletrônico líquido. Mas, por questões experimentais é necessário que se cumpram algumas outras condições, das quais vamos falar brevemente.

O composto deve possuir uma concentração adequada de elétrons desemparelhados

A técnica de EPR é considerada bastante sensível, podendo detetar concentrações de até 10^{10} spins/cm³ a baixas temperaturas. Mas os espectros de amostras com concentração muito baixa de elétrons desemparelhados podem ficar prejudicados pelo aumento do ruído nas medições.

O tempo de relaxação spin-rede τ_1 dos elétrons desemparelhados não pode ser nem demasiado longo, nem demasiado curto

Se τ_1 é muito pequeno, a linha de ressonância é alargada, devido ao princípio de incerteza de Heisenberg. A um tempo τ_1 de 10^{-9} seg. corresponde uma largura de linha de 60 Oe. Por esta razão não é possível observar sinais de ressonância de terras raras (exceto Gd³⁺ e Eu²⁺) e de alguns elementos de transição a temperatura ambiente. A melhor solução para esses casos é diminuir a temperatura na qual se está medindo o sistema.

Se τ_1 é muito longo, deve-se trabalhar com potências baixas de microonda para evitar a saturação do sinal, o que vai dificultar a obtenção do sinal, devido a diminuição da relação sinal/ruído.

Em geral é mais simples trabalhar com amostras magneticamente diluídas

Utilizando materiais diamagnéticos dopados com íons paramagnéticos obteremos uma melhor resolução dos espectros e, por conseguinte, será possível extrair maior quantidade de informação dos mesmos. Diminuindo a concentração de spins desemparelhados reduzimos as interações capazes de complicar consideravelmente os espectros e que, em alguns casos, aumentam marcadamente a largura dos sinais de ressonância. Por outro lado, também é de grande interesse o estudo de sistemas com interações entre os íons paramagnéticos.

O experimento de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

O experimento de EPR consta basicamente de fazer incidir um campo eletromagnético (EM) oscilante, normalmente com frequência na faixa das microondas, sobre um sistema paramagnético que foi submetido a ação de um campo magnético estático externo. A frequência do campo EM oscilante, ν , é mantida constante e o espectro é obtido variando-se linearmente o campo magnético estático, \vec{H} , pois desta forma modifica-se a separação entre os níveis de energia, que é uma função da intensidade e direção de \vec{H} . A absorção de energia se dá quando a energia de microonda se iguala a separação entre os níveis de energia: $h\nu = E(m_s, H) - E(m_s - 1, H)$.

A princípio a condição de ressonância $h\nu = \mu_B g H_0$ é válida para qualquer frequência; têm sido detetadas absorções de EPR com campos magnéticos que vão de uns poucos Gauss ($\nu \approx 3 \text{ MHz}$) até mais de 20 000 Gauss ($\nu \approx 60 \text{ MHz}$). Mas existem alguns fatores que limitam a escolha e utilização da frequência da radiação. Levando-se em conta que a sensibilidade EPR aumenta aproximadamente com ν^2 , pareceria evidente ser mais interessante trabalhar com frequências as mais altas possíveis. No entanto, temos que atentar para as seguintes considerações: (1) O tamanho da amostra: a frequências elevadas (30–40 MHz), as dimensões da cavidade estão em torno de uns poucos milímetros. Portanto, mesmo que a sensibilidade por unidade de volume seja alta, o volume da amostra não pode ser superior a 0.02 cm^3 ; (2) Para altas frequências, altos

campos magnéticos externos são necessários, os quais têm de ser homogêneos por toda extensão da amostra. Esta homogeneidade é muito difícil de conseguir para campos superiores a 25 000 Gauss com eletroímãs convencionais, ainda que com o uso de bobinas supercondutoras possam ser alcançados valores de até 100 MHz; (3) Outro fator tem a ver com a absorção dielétrica, que se torna maior com o aumento da frequência e que dificulta enormemente, por exemplo, a realização de medidas de EPR em soluções aquosas a altas frequências.

Por estas razões é que a frequência de 9.5 GHz é a mais comumente utilizada nos aparatos comerciais. Na tabela seguinte, são apresentadas as características das ondas eletromagnéticas habitualmente utilizadas e os campos de ressonância para $g = 2$.

Banda	Frecuencia (GHz)	Longitud de onda (cm)	H_0 (gauss) para $g = 2$
L	1.1	27.3	392
S	3.0	10	1070
X	9.5	3.2	3390
K	25	1.2	8930
Q	35	0.86	12500

Figura 35: Possíveis bandas de funcionamento dos espectrômetros de EPR

Embora a utilização da banda Q seja, em geral, mais delicada, apresenta a vantagem de aumentar notavelmente a resolução de espectros complexos e de simplificar de forma importante suas interações, por suprimir correções de 2ª ordem. Normalmente é interessante comparar espectros do mesmo composto medidos a diferentes frequências (banda X e Q, por exemplo), podendo-se assim distinguir entre os efeitos dependentes de frequência (como anisotropia de g) e os independentes, ao menos em primeira ordem (como acoplamento hiperfino).

A amostra, em forma de pó, se coloca em um tubo, preferivelmente de quartzo, já que o vidro normal contém habitualmente íons de Fe^{3+} e Mn^{2+} em quantidade mais que suficiente para ser detetada pelo equipamento. Amostras monocristalinas são colocadas

sobre suportes fabricados de um material não ativo em EPR e que não absorva muito microondas. Este suporte é mantido acoplado a um sistema que faz girar a amostra em relação ao campo magnético externo.

Componentes Principais do Espectrômetro de EPR

O esquema experimental básico de um espectrômetro comercial de EPR é apresentado abaixo:

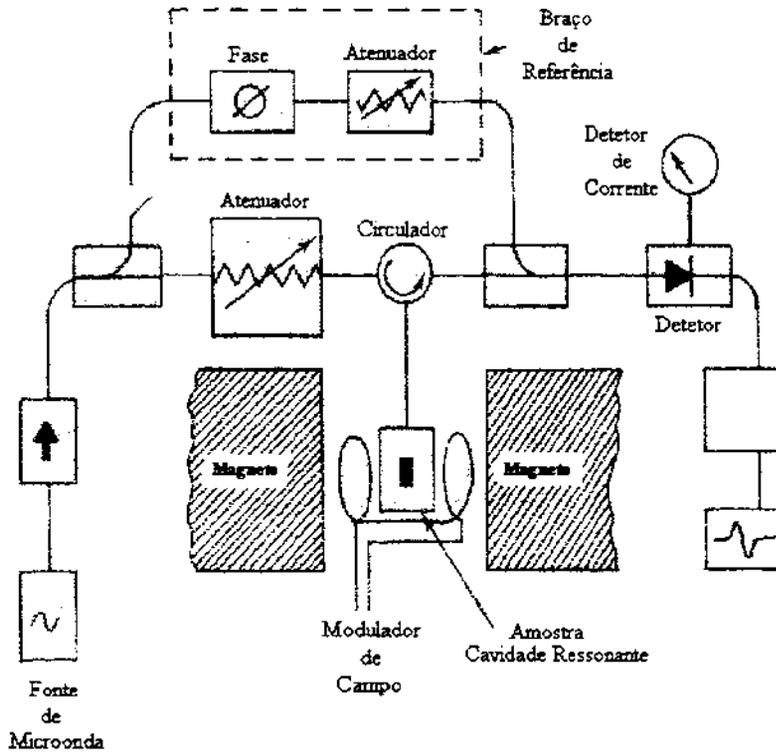


Figura 36 : Esquema do aparato experimental do espectrômetro de EPR

As principais componentes do espectrômetro são: a fonte de radiação eletromagnética, a cavidade com a amostra, o eletroímã e um detector. Da fonte de radiação e do detector consta a “ponte de microonda”. A amostra é colocada dentro de uma cavidade ressonante, tipo TE_{102} costumeiramente, basicamente uma caixa metálica com as dimensões adequadas, que apresenta mínimo de campo elétrico e máximo de campo magnético no centro da cavidade, onde se localiza a amostra. A cavidade se

localiza entre os pólos do eletroímã, cuja intensidade de campo magnético permite ajustar a separação entre os níveis eletrônicos. Existe um bloco de controle, que coordena o funcionamento das unidades que compoem o sistema e que registra os dados de saída.

Resta ainda mencionar porque a saída do espectrômetro é a derivada da absorção e não a própria absorção. Com efeito, para aumentar a sensibilidade da detecção do sinal, eliminando grande parte do ruído de fundo e das instabilidades de linha de base, utiliza-se um detetor sensível a fase (*lock in*). Com este fim, produz-se uma modulação no campo magnético externo gerado pelo eletroímã, normalmente de 100 *KHz*, de tal forma que o sinal que chega ao detetor, vindo da amostra, se encontra modulado em amplitude com a mesma frequência de 100 *KHz*. Se a amplitude da modulação é pequena em relação a largura de linha, a amplitude detetada é aproximadamente proporcional a derivada da curva de absorção. Como podemos ver na figura abaixo, quando o campo total varia entre H_1 e H_2 , a corrente detetada varia senoidalmente entre I_1 e I_2 , que vai com a frequência de modulação empregada.

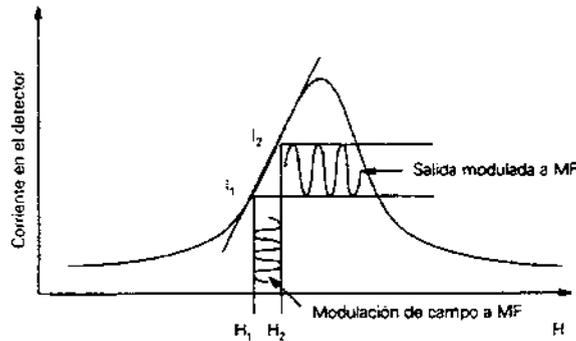


Figura 37: Efeito da modulação sobre a corrente que chega ao detetor

Quando a derivada da curva de absorção é zero, a corrente detetada também será nula. Nos pontos de inflexão, a derivada é máxima, portanto a corrente detetada também será máxima. Desta forma é que obtemos um sinal de saída que é aproximadamente a primeira derivada da linha de absorção.

Bibliografia

- T. Rojo, L. Lezama e J.M. Barandiarán, *Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica*, Serviço Editorial da Universidad del País Vasco, 1993 – Aspectos experimentales de la resonancia paramagnética eletrónica, pg. 73.
- G. E. Pake, *Paramagnetic Resonance*, , Inc. W.A. Benjamin, 1962 - Sec. 2.5