

CORRELAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS
E A FOTOLUMINESCÊNCIA DO VIDRO MAGNÉTICO
(vidro aluminossilicato com alto conteúdo de MnO)

Evaristo Nunes Filho

Banca examinadora

Prof Dr Carlos Alfredo Arguello (orientador)

Prof Dr Nicolao Januzzi

Prof Dr Vijayendra Kumar Garg

Prof Dr Paulo Motisuke

Prof Dr Reva Garg

Tese apresentada ao Instituto
de Física Gleb Wataghin da Univer-
sidade Estadual de Campinas, como
parte dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Física.

setembro, 1977

Ao Professor Carlos Alfredo Argüello pela persistente orientação.

A Miriam pela leitura do manuscrito, pelo trabalho datilográfico e pela paciência.

Ao Paulo Motisuke pelas discussões.

A Selma pelos desenhos.

Aos colegas da UFES-Vitória pela compreensão.

A todos que de alguma forma estão envolvidos neste trabalho,

Meus agradecimentos.

Trabalho realizado no Instituto de Física
GLEB WATAGHIN da UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS.

Suportado financeiramente pela FAPESP

A Evaristo, Amenaide e Wagner.

Resumo

Nêste trabalho, realizamos o estudo da luminescência do íon Mn^{2+} no vidro Al_2O_3 , MnO , SiO_2 , nas regiões de temperatura onde ocorre ordenamento magnético de curto e longo alcance (~ 30 K e 3 K respectivamente).

Verificamos a estas temperaturas dois shifts em energia do máximo da banda de luminescência ($\sim 125\text{ cm}^{-1}$ a 30 K e 225 cm^{-1} a 3 K), o segundo acompanhado de uma abrupta elevação da intensidade do espectro de luminescência.

Na interpretação dos resultados é utilizado o modelo de Néel para partículas finas antiferromagnéticas, assim como os dados de de Graaf, nesta amostra.

Os resultados são interpretados com auxílio desta teoria e um modelo é elaborado para explicar os shifts.

Argumentos de simetria explicam o aumento na intensidade como devido a quebra das regras de seleção, provocada pela contração anisotrópica a ~ 3 K.

setembro,,1977

Introdução

Capítulo I	Luminescência e Espectro de Absorção	Páginas
	I - a) centros de fluorescência	01
	b) constituição do amorfo	02
	c) fluorescência com a constituição do vidro	06
	d) fluorescência em vidros com manganês	07
	II - o espectro de absorção e diagrama de níveis	07
Capítulo II	Luminescência em vidros e cristais, suas alterações com propriedades do material	
	I - o mecanismo que provoca a luminescência	09
	II - introdução às propriedades magnéticas de cristais e vidros	09
	III - correlação entre luminescência e propriedades magnéticas em:	
	a) cristais	15
	b) vidros	19
Capítulo III	Propriedades magnéticas do vidro em estudo	20
	Medidas de susceptibilidade magnética com a temperatura	
Capítulo IV	Teoria de Néel para grãos finos	27
	Um modelo para partículas magnéticas pequenas ($\sim 20 \text{ \AA}^0$)	
Capítulo V	Diagrama de níveis de energia	
	Regras de seleção	34
Capítulo VI	Arranjo Experimental	46
Capítulo VII	Resumo dos resultados Experimentais	50

Capítulo VIII	Esboço do modelo	53
Capítulo IX	Conclusão	56
Apêndice I	Splitting dos níveis do "one eletron" em diferentes simetrias	61
Apêndice II	Tabela de caracteres	62
Referências		63

Introdução

A fotoluminescência do Mn^{2+} em sólidos cristalinos e amorfos tem sido estudada, principalmente no que diz respeito aos cristais.

Somente em vidros, os esforços não foram tão marcantes, com respeito a cor do espectro de emissão. A teoria mais aceita é que a banda verde de luminescência é característica de Mn^{2+} em coordenação tetraedral e a vermelha da octaedral^{(2) (3)}.

Alguns autores⁽²⁾, encontraram em vidros contendo Mn^{2+} , a banda verde a qual se afasta para comprimento de onda crescente, com o acréscimo da concentração de Mn^{2+} no vidro. Outros, encontraram emissão amarelo alaranjada⁽⁶⁾, ou seja, a intermediária entre o vermelho e o verde. Este comportamento foi atribuído a presença das duas espécies, Mn^{2+} , 6 e 4 coordenado.

Estas foram as bandas observadas no campo da luminescência em amorfos, atribuída ao manganês. As mesmas, quando utilizadas juntamente com o espectro de absorção, determinaram o tipo de coordenação do Mn^{2+} em determinada matriz amorfa.

Na forma cristalina, o espectro de luminescência mostrou vital importância no que consiste a observação e análise de propriedades magnéticas^(7,8,9) evidenciando transições de fase, e o comportamento das transições luminescentes, com a temperatura, nos casos de contração isotrópica ou anisotrópica⁽²⁶⁾, provocada pela distorção da rede.

Nos capítulos I e II, damos a idéia da luminescência e absorção, justamente com o intuito de corrigi-las com as propriedades descritas como distorção da rede por ordenamento magnético, já verificada em cristais, porém desconhecida em vidros.

Sabemos que diversos autores, usaram da emissão de cor na observação de propriedades tais como:

- 1) propriedades magnéticas do cristal com Mn^{2+} (7,8,9)

- 2) contração da rede por substituição de um cátion por outro ⁽²⁶⁾
- 3) alterações da simetria do ion luminescente ^(4,7,8,9), implicando na violação das regras de seleção.

Estas são três propriedades que podem influir na luminescência.

Com relação a 1), os espectros de absorção de cristais com manganês, também indicaram mudanças na energia das transições provocadas por efeitos magnéticos.

Não encontramos em vidros contendo Mn^{2+} , algum trabalho que tivesse sido proposto, para realizar por dados de luminescência, a análise dos efeitos de ordenamento magnético na simetria do ion luminescente.

Porém, foram realizadas em nossa amostra (um vidro magnético com MnO), importantes análises, tanto estruturais como das suas propriedades magnéticas, como descrito e discutido no capítulo III, inclusive com a nossa colaboração na tentativa de explicar as propriedades, com base no modelo de Néel, inteiramente detalhado no capítulo IV.

Os dados de nossa amostra (MnO , Al_2O_3 , SiO_2 vidro), localizados na bibliografia ⁽¹⁰⁾, nos forneceram razões para realizarmos o estudo de luminescência em vidro, proposto por Holloway ^(7,8,9) para cristais, ou seja comparar e observar os efeitos de mudança da energia de máximo da banda de emissão de cor, com alterações pelo ordenamento magnético, explicando estes fenômenos com base no diagrama de níveis de energia do Mn^{2+} .

Mudanças no comportamento da intensidade da luminescência podem ser explicadas pelas regras de seleção, e no capítulo V desenvolvemos a teoria para este procedimento, mais adiante adaptada aos nossos resultados.

A teoria de Néel, o magnetismo, o diagrama de níveis de energia, o campo de deslocação e as regras de seleção, formam um conjunto com o modelo óptico, explicando nossos dados, os primeiros neste campo em vidros.

Luminescência e Espectro de Absorção

a) Centros de Fluorescência

A fluorescência do vidro é causada por um número relativamente pequeno de unidades químicas chamadas Centros de Fluorescência. Geralmente a luz ultravioleta é absorvida e sua energia é utilizada para mover um elétron a uma posição mais distante do núcleo. Destes níveis instáveis, de mais alta energia, o elétron pode retornar, emitindo luz.

De acordo com a lei de Stokes, a energia da emissão é menor que a da irradiação. Assim, a luz emitida tem um comprimento de onda maior que a da luz incidente.

A perda de energia radiante é causada por dissipação de energia principalmente na forma de calor.

Embora alguns vidros possuam certa cristalinidade, outros amorfos inteiramente livres de cristalinizações são igualmente capazes de fluorescer.

W.A. Weyl⁽³⁾ classificou a princípio os vidros, com base em seus centros de fluorescência, como vemos na Tabela I

Tabela I - Centros de Fluorescência em Amorfos

Centro de Fluorescência

- | | |
|------------------------|---|
| 1) Cristais Ativos | Zinco Silicato cristalino ativado por Mn^{++} colocado em vidro fundido no qual é insolúvel |
| 2) Cristais Ativados | amorfos contendo Mn^{++} absorvidos pelo cristal |
| 3) Átomos ou Moléculas | a) moléculas de Cds
b) átomos Ag |

4) Ions

a) cations Mn^{++} , UO_2^{++} , Ce^{3+}

b) ânions O_4^{3-}

Nos vidros fluorescentes do tipo 3) e 4), a fluorescência é afetada por mudanças estruturais da seguinte forma:

- 1) A intensidade da emissão de cor decresce e seu comprimento de onda de pico se desloca para o vermelho, quanto mais o centro de fluorescência é perturbado pelos arredores.
- 2) Aumentando a simetria da configuração, a banda de fluorescência se estreita⁽²¹⁾. Isto auxilia na avaliação da diferença estrutural entre cristais e amorfos de composições iguais, especialmente como função da temperatura.
- 3) Aumentando a viscosidade e diminuindo a frequência de colisão aumenta o tempo de vida do estado excitado.

b) Constituição do Amorfo

A comparação de amorfos com soluções teve seus méritos, mas a primeira profunda satisfação se derivou da interpretação da análise de Raio X.

Com esta tese, o estado amorfo ou vítreo foi explicado pelo arranjo geométrico espacial de vários átomos de cargas relativas similares.

Como é de costume em química cristalina foram estabelecidas as regras que governam a carga e o número aparente de cations e ânions, as quais "fitam" bem a interrelação entre os mais frequentes amorfos de um componente:

SiO_2 , B_2O_3 , B_2O_5 ...

Na Tabela II estas regras estão sumarizadas.

Tabela II - Condições de Formação do Amorfo

Condições			
unidade estrutural	Fórmula	raio cátion R raio ânion O	Soma Valências O valência R
Tetraedro	O		
	O R O	0,22 - 0,41	
	O		cerca de 2 Tanto que O po de estar ligado ao próximo R
Triângulo	O	0,15 - 0,22	
	O R O		

amostra

Fórmula	unidade estrutural	raio R raio O	Soma val O valencia R
SiO ₂	O (-O Si O-) O	0,32	$\frac{4 \times 0}{Si} = \frac{8}{4} = 2$
P ₂ O ₅	O (-O P O-) ⁻³ O	0,26	$\frac{4 \times 0}{P} = \frac{8}{5} = 1 \frac{3}{5}$
B ₂ O ₃	O (O B O) ⁻³ O	0,15	$\frac{3 \times 0}{B} = \frac{6}{3} = 2$

A estrutura do SiO₂ (amorfo) é a de uma rede de SiO₄⁴⁻, tetraedrais, com cada oxigênio dividido entre dois silícios (37-3).

Porém, quase todo elemento pode participar na estrutura do amorfo.

Isto pode ser explicado pela localização de constituintes secundários, os chamados "modificantes", em lacunas da rede do próprio "glass formers". Modificantes típicos são Na⁺⁺ e Ca⁺⁺.

Estes constituintes causam uma ruptura da rede de SiO₄⁴⁻. Um certo número de oxigênios é dividido para os dois amorfos formando cátions e a perda de

estrutura começa a se manifestar por propriedades tais como queda de temperatura de melting, baixa viscosidade e baixa resistência química.

A maneira real de distinção entre "glass formers" e "modificantes" é o controle predominante da distribuição da carga no amorfo poliônico, por campos fortes de íons, capazes de formá-lo. A distância dos "glass formers" ao oxigênio é encontrada tão regular como num cristal onde as distâncias dos íons fracos (íons modificantes), estão sujeitas a maiores variações.

Tem se tornado evidente que nem as ligações muito fortes ou muito fracas entre um cátion e um íon oxigênio vizinho conduzem à formação do amorfo. (Fig. 1) Além disso, forças de grande intensidade atraem os oxigênios formando compostos moleculares e usualmente compostos voláteis.

Fig. 1

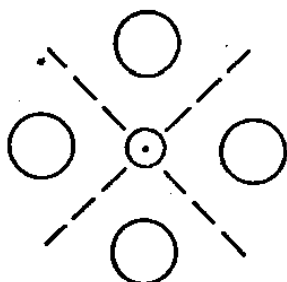


Fig 1A - Forças inter-iônicas; os chamados compostos polares, redes iônicas (21)

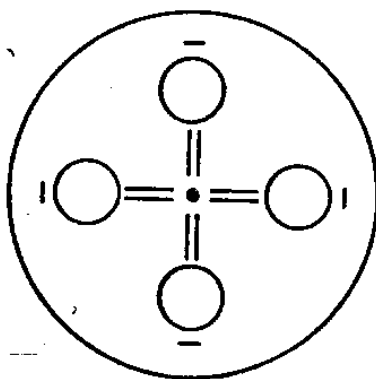


Fig 1B- Forças inter-iônicas fortes, os chamados compostos moleculares, usualmente voláteis a baixa temperatura

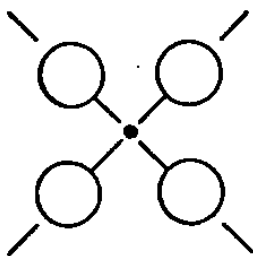


Fig 1C

Fôrças interiônicas intermediárias: tendência de usar da metade da fôrça de campo do íon (ânion) para reter o cátion mais próximo, conduzindo a rês-
des contínuas de óxidos refratários e amorfos.

Porém, para uma descrição mais precisa da estrutura, deve ser levado em conta o campo e não cargas simétricas de esferas hipotéticas.

A Tabela III mostra alguns amorfos contendo "glass formers", compreen-
dendo PbO , Al_2O_3 , P_2O_5 e alguns elementos óxidos raros.

Tabela III

Nome	Glass formers	propriedade principal
1) Pyrex	Si, B	baixa expansão, alta resistência
2) Flint	Si, Pb	alta refração, alta dispersão
3) Alumofosfato	Al, P	isolação, baixo ponto fusão
4) Amorfos de alto índice (de acordo com Morray)	La, Ta, B	alta refração, baixa dispersão

Uma análise constitucional, mostra que os amorfos podem compreender o sistema periódico inteiro de elementos.

Nestes amorfos a fluorescência de um mesmo centro pode variar consi-
sideravelmente.

c) Fluorescência e Constituição do Vidro

Assumindo que os principais constituintes do vidro são:

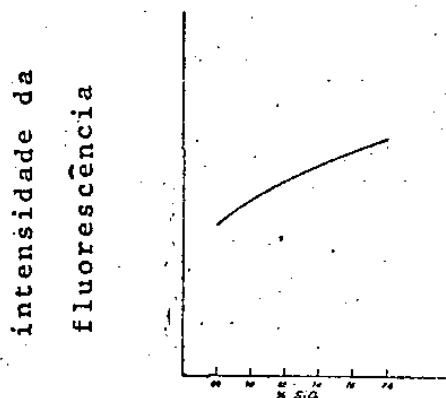
1) oxigênio, 2) um "glass forming strong cation" como o caso do silício e 3) um cation modificante como o sódio ; tanto a intensidade como o comprimento de onda e a largura da banda de fluorescência, devem ser afetados pela mudança nestes constituintes.

A intensidade é afetada pela mudança da natureza do "glass forming" (bem como do cation modificante) e pela razão entre estes.

Geralmente, a intensidade é favorecida por:

- a) alta porcentagem de formadores de cation amorfos
- b) fortes formadores de cations amorfos

No caso da sílica⁽²¹⁾ num vidro alcalisilicato, um aumento da concentração desta conduz a elevação na intensidade de fluorescência do UO_2^{2+}

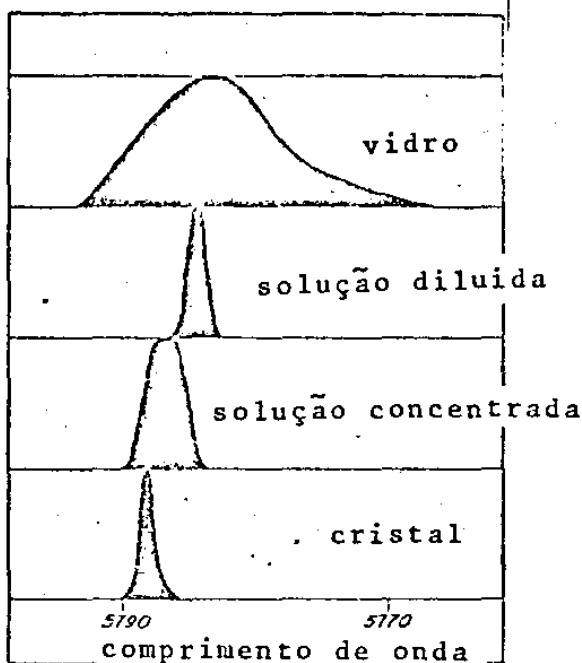


Intensidade da fluorescência do UO_2^{2+}
com porcentagens variadas de SiO_2 .

A curva pode ser interpretada com indicação de que uma rede bem mais forte está ocorrendo.

O caso da fluorescência do Europium, também é explicado do ponto de vista estrutural (figura a seguir)

O decréscimo do comprimento de onda é observado, quando temos o Europium numa série de vários meios como: vidro, solução diluída, concentrada e forma cristalina.



Posição da banda de fluorescência do Europium em vários meios. O comprimento de onda da fluorescência cresce quando vamos a soluções mais concentradas.

d) Fluorescência de Vidros que contêm Manganês como ativador

O manganês divalente, Mn^{+2} , como um ativador de cristais e vidros produz fluorescência que varia do vermelho ao verde, conforme o meio em que este se encontra⁽²⁾.

Este íon aparece em amorfos como Mn^{3+} e Mn^{2+} . O Mn^{2+} só, fluoresce do vermelho ao verde dependendo da constituição básica do vidro. Porém, a presença simultânea da espécie Mn^{3+} pode cobrir a fluorescência do Mn^{2+} , sendo no entanto possível reduzi-lo a Mn^{2+} no processo de fusão.

Linwood e Weyl⁽³⁾, atribuíram a luminescência vermelha do Mn^{2+} em vidros, à forte perturbação causada pela perda estrutural. Esta luminescência vermelha é a mais afetada por vibrações térmicas, por ser característica das ligações menos rígidas.

II - Diagrama de Níveis de energia e Espectro de Absorção. Idéia: construção do Diagrama de níveis, por dados do espectro absorção.

Um espectro de absorção típico de amostras vítreas contendo manganês em sílica, com concentrações variadas de MnO ⁽²⁾ (Fig. 2), pode ser utilizado para construir o diagrama de níveis de energia do Manganês, e por intermédio des-

te, consegue-se interpretar possíveis alterações no espectro de luminescência (Fig. 3 e 4).

O diagrama assim calculado por Turner é ilustrado na figura 3⁽²⁾ e as bandas verde e vermelha de luminescência, interpretadas em termos de coordenação estão na Fig. 4.

Fig. 2 absorção comprimento de onda

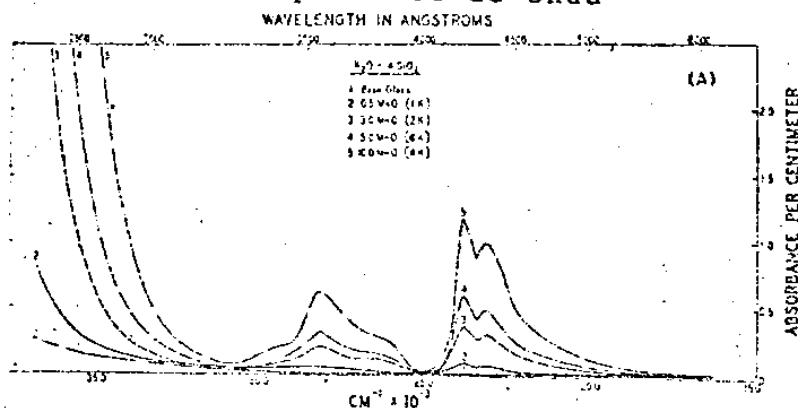
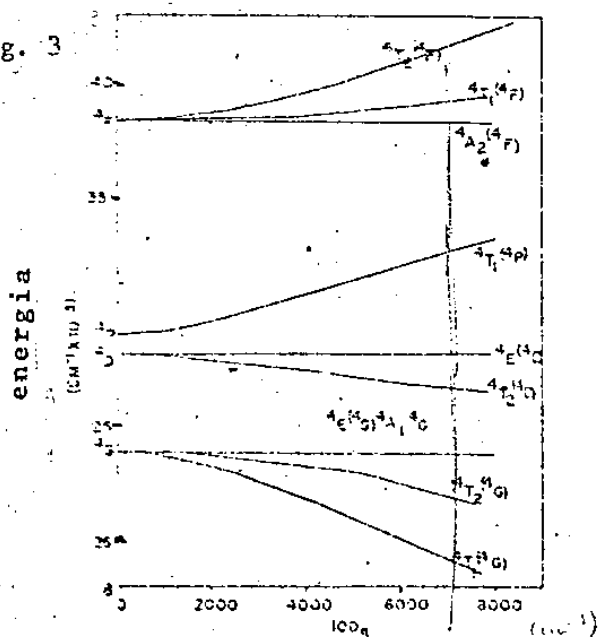


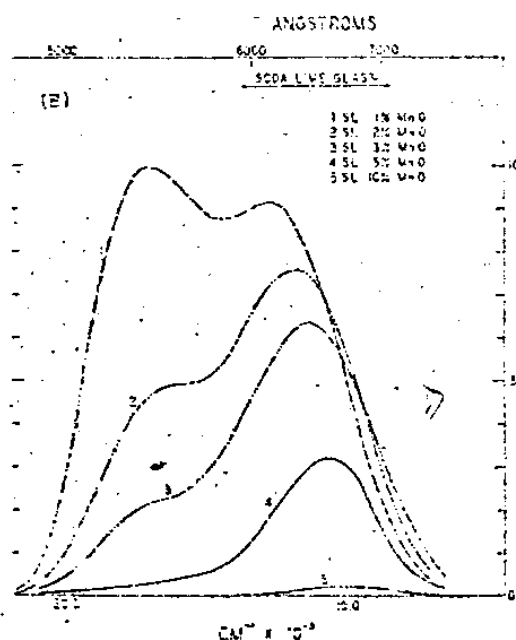
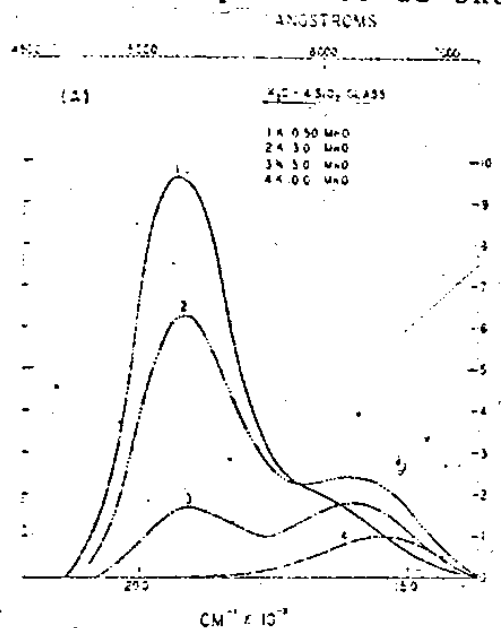
Fig. 3



Os estados excitados d⁵ calculados de matrizes de Campo Forte, B= 624 e C= 3520

luminescência

Fig. 4 comprimento de onda



Dependência da concentração de MnO no espectro de luminescência do Mn²⁺ em SODA - LIME - SÍLICA (vidro) e K₂O-4 SiO₂ (vidro)

Luminescência em Cristais e Vidros

I - O mecanismo que provoca a luminescência

Geralmente, o espectro de absorção e diagramas de níveis de energia típicos de uma dada amostra, auxiliam demasiado na orientação experimental a ser seguida para a tomada de dados, ou seja do espectro de emissão de cor.

O espectro de absorção como na Fig. 2, ilustra bandas que são geralmente usadas para determinação de dados que possibilitam construir o diagrama de níveis de energia (Fig. 3), como mencionado no Capítulo anterior. Como a luminescência é um processo de emissão, ao contrário da absorção, necessitamos excitar o material em estudo com uma energia que deve coincidir com uma das bandas do espectro de absorção, onde temos maior probabilidade de excitar eletrons, que decairão após, causando a luminescência característica.

No caso ilustrado a transição particular $4 T_{1g}(4G)^{(2)} \rightarrow \text{ground state}$, determina a banda do espectro de luminescência e conforme a interação mais ou menos importante do manganês com seus arredores, temos bandas com maior ou menor energia, (ou seja o pico da emissão se deslocando do verde ao vermelho).

II - Comportamento Magnético

a) Ordem Ferromagnética

Um material ferromagnético tem um momento magnético espontâneo - um momento magnético existente mesmo quando o campo aplicado é nulo. Este momento espontâneo sugere que spins eletrônicos e momentos magnéticos sejam arranjados de uma maneira regular, como sugere a figura abaixo.



- Ponto de Curie e Integral de Exchange

Vamos considerar um material paramagnético com uma concentração de N

ions de spins S. Uma dada interação tende a alinhar os momentos magnéticos paralelamente entre si, então nós temos um ferromagneto. Vamos postular tal interação e chamá-la de campo de exchange. O efeito de orientação do campo de exchange é oposto pela agitação térmica e a temperaturas elevadas a ordem é destruída.

Podemos tratar o campo de exchange como um campo magnético $\vec{B}_E$ e assumirmos que $\vec{B}_E$ é proporcional a magnetização $\vec{M}$, onde $\vec{M}$ é definido como momento magnético por unidade de volume. Em aproximações de campo médio podemos assumir que cada átomo magnético experimenta um campo proporcional a magnetização:

$$\lambda \vec{M} = \vec{B}_E \quad (1)$$

onde a constante λ independe da temperatura.

A temperatura de Curie T_C , é a temperatura acima da qual a magnetização espontânea desaparece; esta separa a fase desordenada paramagnética a $T > T_C$ da fase ferromagnética ordenada $T < T_C$.

Consideremos a fase paramagnética; um campo aplicado $\vec{B}_a$ causará uma magnetização finita e assim causará um campo de exchange finito $\vec{B}_E$. Se χ é a susceptibilidade magnética,

$$\vec{M} = \chi \rho (\vec{B}_a + \vec{B}_E) \quad (2)$$

onde $\chi \rho = C/T$ - Lei de Curie, C é a constante de Curie e T a temperatura.

Usando (1) e (2)

$$\chi = \frac{M}{B_a} = \frac{C}{(T - C\lambda)} \quad (3)$$

A susceptibilidade tem uma singularidade a $T = C\lambda$. A esta temperatura, (e abaixo) existe magnetização espontânea. De (3), temos a lei de Curie-Weiss.

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (4) \quad T_C = C\lambda \quad (5)$$

O campo de exchange dá uma representação aproximada de interação de

troca da mecânica quântica. Pode ser mostrado que a energia de interação de átomos i, j , possuindo spins $\vec{S}_i, \vec{S}_j$ contém um termo

$$\bar{u} = - 2 J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (6)$$

onde J é a integral de exchange e está relacionada com o "overlap" das distribuições de carga dos átomos i, j . A equação (6) é chamada modelo de Heisenberg.

A distribuição de cargas de um sistema de dois spins, se os mesmos são paralelos ou antiparalelos, para o princípio de Pauli exclui dois elétrons de mesmo spin existirem no mesmo lugar em mesmo tempo. Isto não exclui dois elétrons de spins opostos. Então a energia eletrostática de um sistema, dependerá da orientação relativa dos spins; a diferença em energia define a Energia de Exchange. A energia de exchange de dois elétrons pode ser escrita na forma $- 2 J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$, como em (6).

Estabelecemos uma conexão aproximada entre a integral de exchange J em (6) e a constante de exchange em (1). Aqui supomos que o átomo em consideração possui z vizinhos mais próximos, cada um conectado com o átomo central pela interação J . Para vizinhos mais distantes, tomamos $J = 0$. A energia requerida para inverter o spin em consideração na presença de todos os outros spins pode ser escrita, desprezando componentes de S perpendicular a magnetização média como:

$$u = 4J z \vec{S}^2 = 2\vec{\mu} \cdot \vec{B}_E = 2\vec{\mu} \cdot (\lambda \vec{M}_S) = 2\vec{\mu} \cdot (\lambda \vec{\mu}/\Omega) \quad (7)$$

onde $\vec{S}$ é o valor médio de $\vec{S}$ na direção da magnetização e Ω é o volume por átomo. O momento magnético de um spin é $\vec{\mu} = g S \mu_B$ e a magnetização de saturação é $M_S = \mu / \Omega$. Então de (7)

$$\lambda = \frac{2J z \Omega}{g^2 \mu_B^2} \quad (8)$$

Usando (5) e $\Omega = 1/N$ temos

$$J = \frac{3 K_B T_C}{2z S(S+1)} \quad (9)$$

Dependência da Magnetização de Saturação com a temperatura.

Podemos usar a aproximação do campo médio também, abaixo da temperatura de Curie, para encontrar a magnetização como função da temperatura. Vamos proceder como anteriormente, só que ao invés da lei de Curie vamos usar a expressão de Brillouin completa⁽³³⁾ para a magnetização. Para spin 1/2 esta é $M = N\mu \tanh(\mu B / K_B T)$. Se omitimos o campo magnético aplicado e substituímos B pelo campo molecular $B_E = \lambda M$ então:

$$M = N\mu \tanh(\mu \lambda M / K_B T) \quad (10)$$

A solução desta equação com $M \neq 0$ existe para $0 < T < T_C$

b) Ordem Ferrimagnética

Em alguns cristais ferromagnéticos, a magnetização de saturação não corresponde ao alinhamento paralelo dos momentos magnéticos dos íons paramagnéticos constituintes, mesmo em cristais onde há forte evidência de que os íons paramagnéticos individuais tenham seus momentos magnéticos normais. Um exemplo é a magnetita, Fe_3O_4 ou $FeO \cdot Fe_2O_3$. Os íons Fe^{3+} estão num estado com spin $S = 5/2$ e momento orbital zero, então cada íon contribui com $5\mu_B$ para o momento de saturação. Os íons Fe^{2+} contribuem com $4\mu_B$. Então o número efetivo de magneton de Bohr por fórmula unitária de Fe_3O_4 deve ser $(2 \times 5) + 4 = 14$ se todos os spins estão paralelos. O valor observado é 4,1. Esta discrepância é explicada se os momentos dos íons de Fe^{3+} estão dispostos antiparalelamente um com outro. Então o momento observado aparece somente do íon Fe^{2+} .

Temperatura de Curie e susceptibilidade de Ferrimagnetos.

Vamos definir separadamente constantes de Curie C_A e C_B para os sítios -

tios A e B.

$$\text{Sejam } \bar{B}_A = -\mu \bar{M}_B \quad \text{e} \quad \bar{B}_B = -\mu \bar{M}_A$$

$$\bar{M}_A T = C_A (\bar{B}_A - \mu \bar{M}_B) \quad \bar{M}_B T = C_B (\bar{B}_B - \mu \bar{M}_A) \quad (11)$$

onde $\bar{B}_A$ é o campo aplicado. Estas equações têm solução diferente de zero para $\bar{M}_A$ e $\bar{M}_B$ em um campo aplicado se

$$\begin{vmatrix} T & \mu C_A \\ \mu C_B & T \end{vmatrix} = 0 \quad (12)$$

tal que a temperatura ferrimagnética de Curie é dada por

$$T_C = \mu (C_A C_B)^{1/2} \quad (13)$$

resolvendo (11) para $\bar{M}_A$ e $\bar{M}_B$ obtemos a susceptibilidade a $T > T_C$

$$\chi = \frac{\bar{M}_A + \bar{M}_B}{B_a} = \frac{(C_A + C_B)T - 2\mu C_A C_B}{T^2 - T_C^2} \quad (14)$$

No caso antiferromagnético a ser considerado $C_A = C_B$

c) Ordem Antiferromagnética

Em um cristal antiferromagnético os spins estão ordenados num arranjo antiparalelo com momento resultante zero a temperatura abaixo da temperatura de Néel, ou temperatura de ordenamento.

O antiferromagnético é um caso especial de ferrimagnetismo onde as subredes A e B têm magnetização igual. Então $C_A = C_B$ e a temperatura Néel na aproximação do campo médio é dada por:

$$T_N = \mu C \quad (15)$$

Susceptibilidade na região paramagnética $T > T_N$ é obtida de (14)

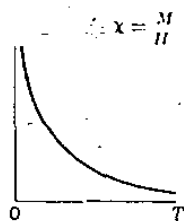
$$\chi = \frac{2CT - 2\mu C^2}{T^2 - (\mu C)^2} - \frac{2C}{T + \mu C} = \frac{2C}{T + T_N} \quad (16)$$

Os resultados experimentais a $T > T_N$ são de forma

$$\chi = \frac{2C}{T + \theta} \quad (17)$$

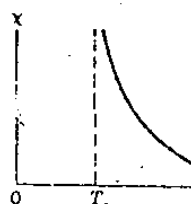
Dependência da temperatura com a susceptibilidade para materiais paramagnéticos, ferromagnéticos, e antiferromagnéticos.

paramagnético



Lei de Curie $\chi = C/T$

ferromagnético

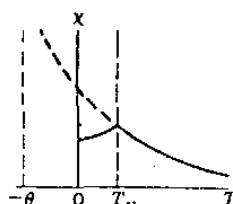


$$\chi = \frac{C}{T - T_C}$$

Lei de Curie Weiss

$$T > T_C$$

antiferromagnético



$$\chi = \frac{C}{T + \theta}$$

$$T > T_N$$

- Susceptibilidade abaixo da temperatura de Néel

Temos duas situações: com o campo aplicado perpendicular ao eixo dos spins e com o campo paralelo ao mesmo.

Para $\vec{B}$ perpendicular ao eixo dos spins, nós podemos calcular a susceptibilidade por considerações elementares. A densidade de energia na presença do campo $\vec{B}$;

$$M = |M_A| = |M_B|$$

$$(18) u = \mu \bar{M}_A \cdot \bar{M}_B - Ba \cdot (\bar{M}_A \cdot \bar{M}_B) \approx -\mu \bar{M}^2 \left[1 - \frac{1}{2} (2\phi)^2 \right] - 2Ba\bar{M}$$

onde 2ϕ é o ângulo que cada spin faz com cada outro.

A energia vai ser máxima quando

$$(19) \quad \frac{du}{d\phi} = 0 = 4\mu \bar{M}^2 \phi - 2Ba\bar{M} \quad \phi = \frac{Ba}{2\mu \bar{M}}$$

tal que
$$\chi_1 = \frac{2M\phi}{Ba} = \frac{1}{\mu}$$

Na orientação paralela, a energia magnética não é modificada, quando os sistemas de spins A e B fazem ângulos iguais com o campo. Então a susceptibilidade a $T = 0$ °K é zero ou

$$\chi_{//} (0) = 0 \quad (20)$$

III - Luminescência

a - Em cristais - correlação com as propriedades magnéticas

No campo dos cristais, a luminescência foi exaustivamente utilizada na detecção e estudos de propriedades, principalmente magnéticas.

Os fenômenos de contração de rede, ou variação do parâmetro da mesma, quando a amostra experimenta um ordenamento antiferromagnético, foram pesquisadas e discutidas primeiramente por Holloway^{7,8,9}.

Alterações deste tipo, foram evidenciadas pela mudança em comprimento de onda do máximo da banda de luminescência, para um cristal do tipo magnético, ou seja a medida da deslocação da energia de máximo.

Em amostras cristalinas do tipo MnF_2 , KMnF_3 e RbMnF_3 , esses "shifts" foram explicados em termos de contração de rede à temperatura de ordenamento antiferromagnético . Fig. 5 a 8.

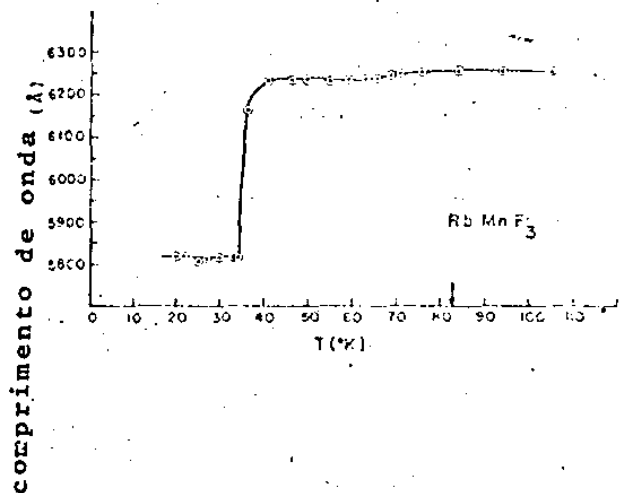


Fig. 5

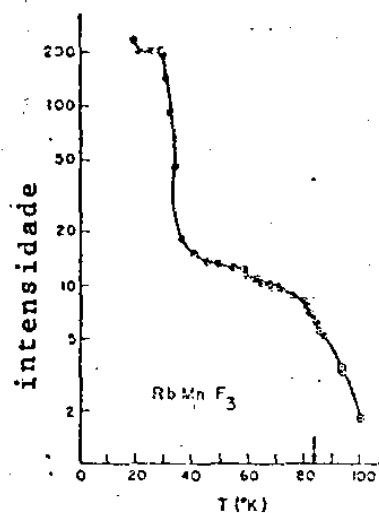


Fig. 6

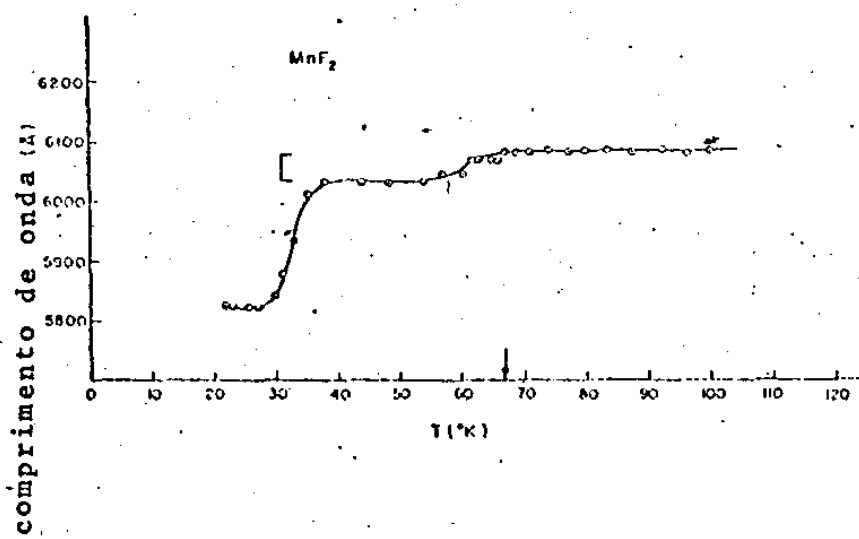


Fig. 7

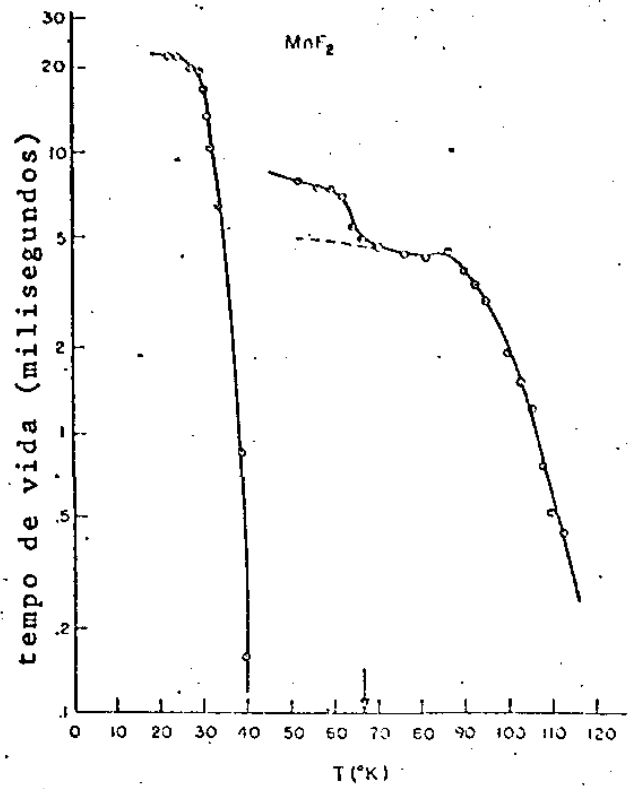
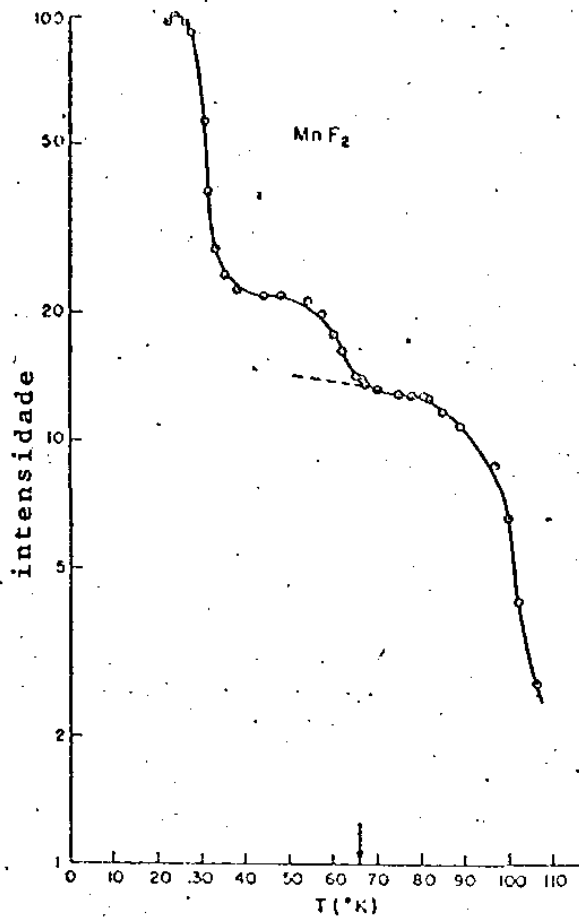
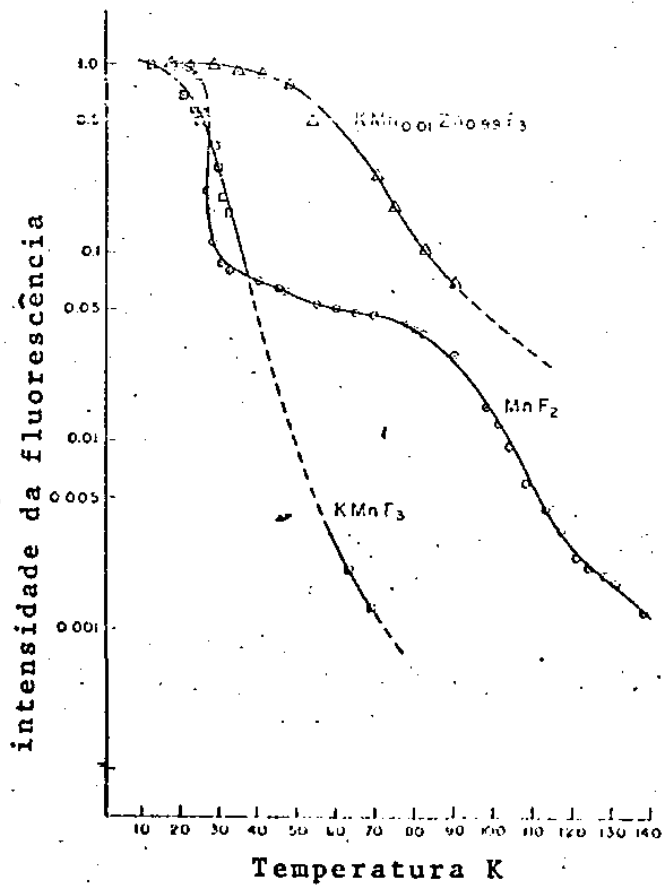
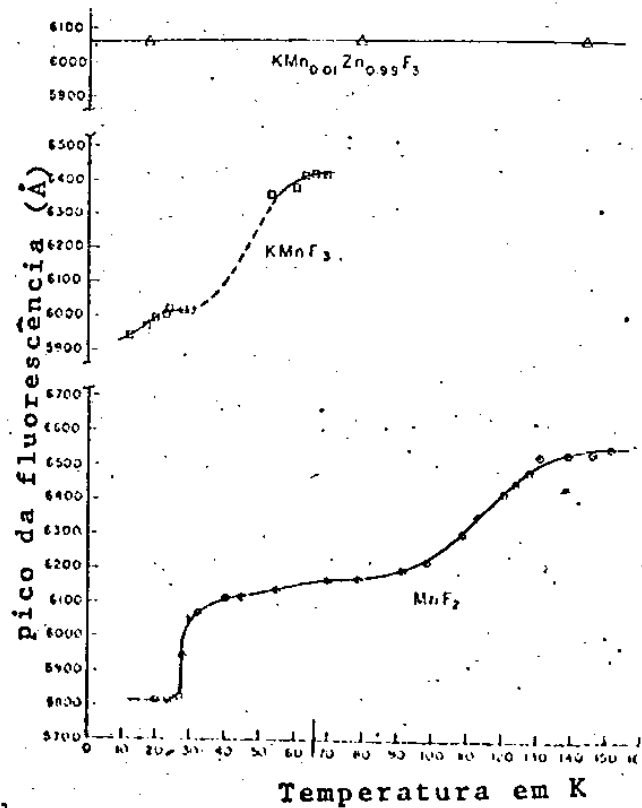


Fig. 8

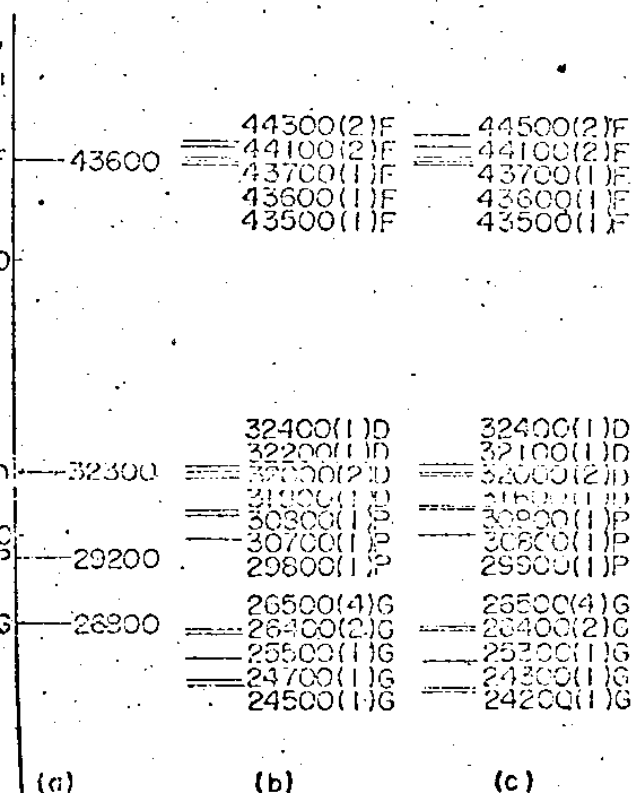


Nas figuras anteriores ^{7,8,9}, notamos a temperatura de Néel respectivas, as mudanças em comprimento de onda.

Por outro lado Narita ⁽²⁶⁾ baseado no espectro de emissão do Mn^{2+} no calciofluorofosfato I, verificou alguns "shifts" para o lado de baixa energia, ocasionados pela variação na constante da rede.

Este assumiu que a fluorescência era devida às transições dos íons Mn^{++} , do estado excitado mais baixo ao "ground state" e seus cálculos levaram a um shift do pico de emissão da ordem de $200 \text{ \AA}^0$ para o lado de comprimento de onda crescente, ocasionados pelo decréscimo de 1% na constante da rede.

Na figura abaixo, o diagrama de níveis calculados, de dados espectroscópicos e o calculado para uma contração de 2%.



Segundo o autor, um decréscimo de 2% na constante da rede, causaria um shift de aproximadamente 300 cm^{-1} para o lado de baixa energia.

Experimentalmente, foi observado que alguns picos se deslocam de $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$

para o lado de grandes comprimentos de onda, quando um Ca em cada $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ é trocado por um Cd, ocasionando uma alteração na constante de rede, (neste caso anisotrópica) com um decréscimo de 0,042% e 0,35% ao longo dos eixos a e c respectivamente.

9-níveis de energia do Mn^{2+} no estado do íon livre e no calcio-fluorofosfato (cristal), em cm^{-1}

a) níveis de energia do Mn^{2+} de dados espectroscópicos

b) níveis de energia calculados (do Mn^{2+}) no calcio-fluorofos-

c) níveis de energia do Mn^{2+} no cristal de calcio-fluorofosfato

Em resumo, notamos que a alteração causada na rede, pelo ordenamento magnético é possível de ser observada pelo estudo na variação do diagrama de níveis, que por sua vez reflete nos dados experimentais do espectro de emissão. O método proposto de observar as mudanças nos cristais por ordenamento antiferromagnético, através da luminescência é portanto de grande eficiência.

b - Em vidros

(7)

O mesmo estudo realizado por Holloway, não teve desenvolvimento no campo dos vidros.

O espectro de emissão foi utilizado mais com o intuito de investigar a coordenação do manganês em diversas amostras vítreas, relacionando a luminescência com o espectro de absorção e diagrama de níveis.

Neste nosso trabalho, nós propusemos a realizar estudo semelhante ao de Holloway nos vidros magnéticos, tentando dar uma contribuição nova, a primeira que se tem conhecimento nos vidros.

Propriedades Magnéticas do Vidro em estudo

O material em questão é composto de MnO , Al_2O_3 e SiO_2 .

Com vista ao seu conhecimento, resumimos suas propriedades já observadas.

- Generalidades

Composição : MnO , SiO_2 e Al_2O_3 (vidro)

Foi realizado o "annealing" desta amostra⁽¹⁰⁾, revelando que para várias temperaturas de "annealing" acima de 550°C e tempos de "annealing" acima de 12 horas, as suas propriedades magnéticas não se alteram.

A análise de raios X destes vidros após "annealing", indicaram não existir devitrificação⁽¹⁰⁾. Só após temperaturas de "annealing" maiores que 650°K , a devitrificação se tornou evidente no material.

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica para evidenciar alguma separação de fase, quando foi encontrado que a superfície era essencialmente uniforme sobre a amostra.

Uma fase foi revelada e consistia de glóbulos esféricos rodeados por uma segunda fase. O fato destes glóbulos serem esféricos implicou ser esta uma fase amorfa. O microscópio eletrônico mostrou claramente esta separação de fase⁽¹⁰⁾, embora a bibliografia não dê idéia da extensão desta fase.

-Propriedades do Vidro

Nas figuras a seguir, ilustramos medidas de susceptibilidade magnética com a temperatura no intervalo $1,5 - 300^\circ\text{K}$, usando baixo campo AC, com valor de pico 5G ⁽¹⁰⁾, para algumas amostras da "família" da nossa, em função da concentração de Mn.

Estes gráficos podem ser divididos em duas regiões: uma de alta temperatura (acima de $\sim 50^\circ\text{K}$) e outras abaixo desta

Fig. 10

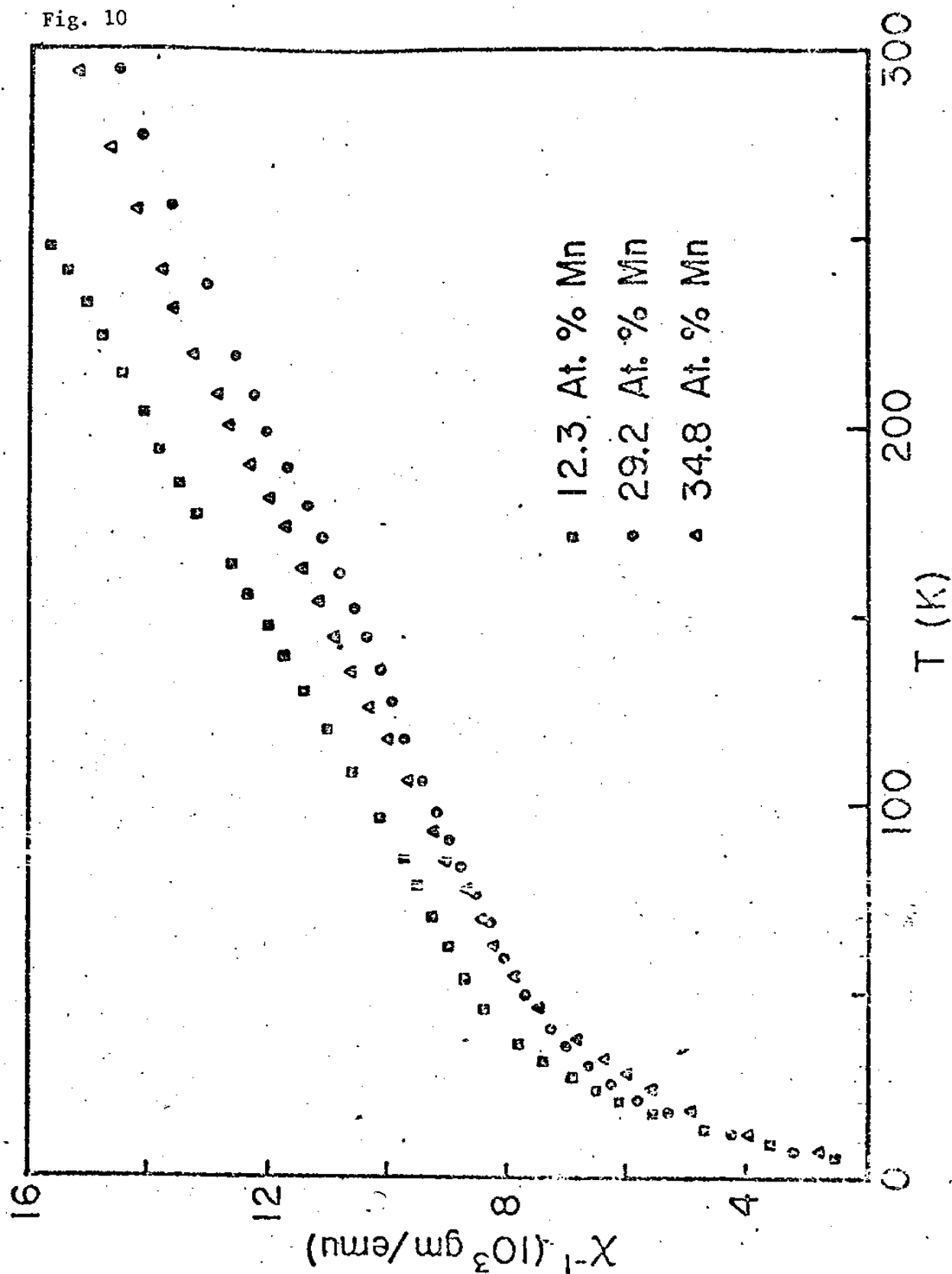
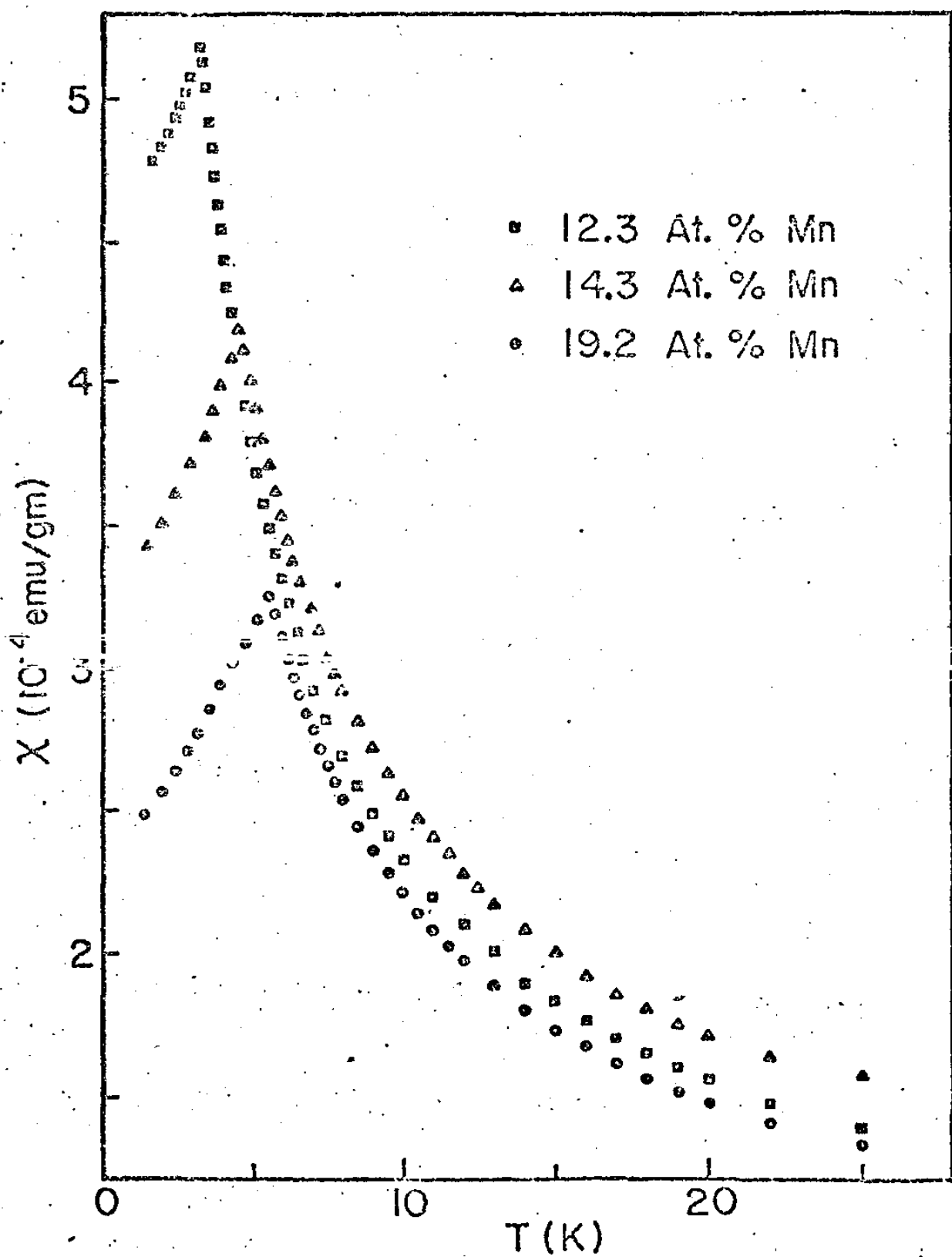


Fig. 11



a) Regime de Alta Temperatura

Na região 50 - 300 °K, notamos que a susceptibilidade é proporcional à temperatura. A extrapolação desta parte linear encontra o eixo de temperatura na sua parte negativa, indicando serem as interações nos vidros de natureza antiferromagnética.

O valor negativo da temperatura paramagnética de Curie, também indica que algum ordenamento deve ocorrer, devendo ser de natureza ferri ou antiferromagnética.

O valor experimental do momento efetivo do Mn é da ordem de aproximadamente $4,7 \mu_B$, enquanto o valor esperado para Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} é da ordem de $5,92 \mu_B^{(10)}$ aproximadamente.

O comportamento de χ nesta região obedece a lei de Curie-Weiss linear dada por:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}$$

b) Regime de Baixa Temperatura

Como vemos pelas ilustrações a $T < 50$ °K, a susceptibilidade deixa seu comportamento linear para aumentar bruscamente revelando um paramagnetismo forte, que não é característica dos antiferromagnéticos.

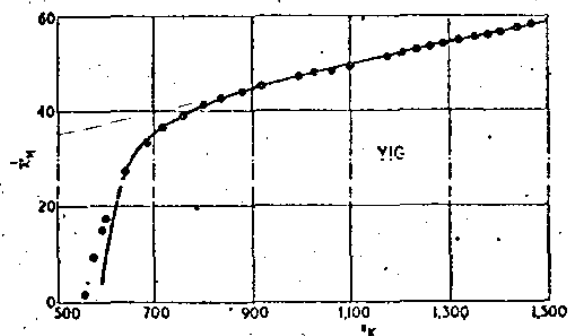
Este aspecto pode ser explicado se tomarmos em conta que este vidro possui regiões de alta concentração de Mn, denominados monodomínios, separados por áreas menos concentradas⁽¹¹⁾, possuindo cada um momento magnético μ resultante da compensação imperfeita dos momentos iônicos, podendo μ se tornar muito grande quanto menor o monodomínio⁽³⁴⁾.

O momento magnético resultante de cada monodomínio e o comportamento da susceptibilidade com a temperatura, nos induzem a pensar em interações tipo ferrimagnéticas de longo alcance.

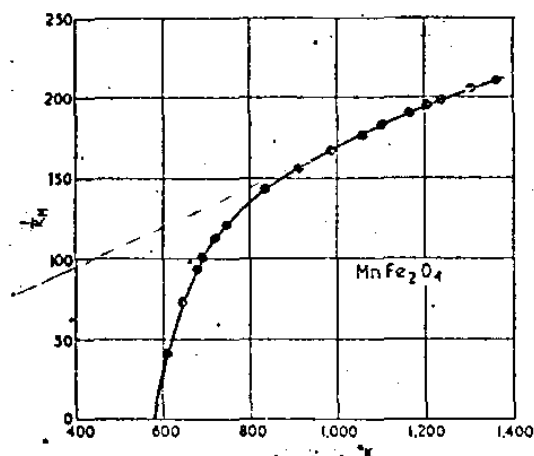
O que assumimos é bem satisfatório, pois quando o ordenamento magnético de longo alcance é destruído por agitação térmica acima do ponto de Curie, um material ferrimagnético se comporta paramagneticamente, e a susceptibilidade de cresce com o aumento da temperatura, a princípio rapidamente para passar a de depender inversamente com $(T-\theta)$ a altas temperaturas. (29)

Este comportamento é indicado a seguir

Fig. 12



Desvio da Lei de Curie-Weiss, linear para amostras ferrimagnéticas ($\theta < 0$)



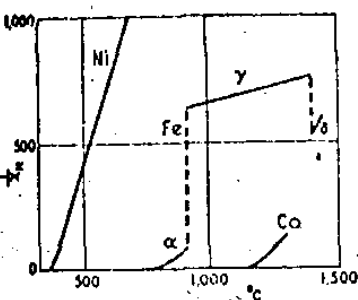
O valor negativo de θ (refletindo interações negativas entre os íons), está em contraste com os valores positivos para amostras ferromagnéticas.

A mudança de χ acima de T_C é muito maior em materiais ferrimagnéticos. As curvas medidas podem ser fitadas para todas as temperaturas por meio de uma expressão da forma hiperbólica:

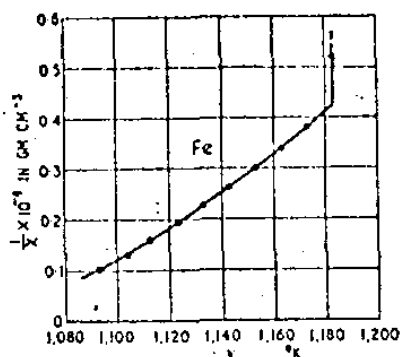
$$\chi = \frac{T - \theta}{C} - \frac{\epsilon}{T - \theta'}$$

$$\theta' = T_C$$

Fig. 13

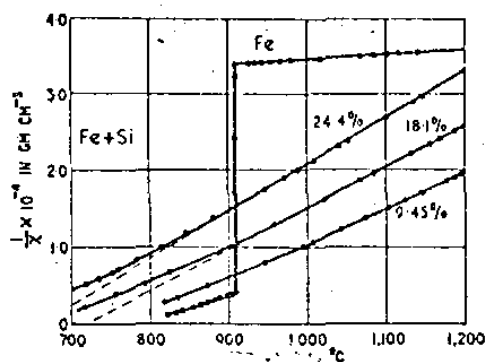


(a)

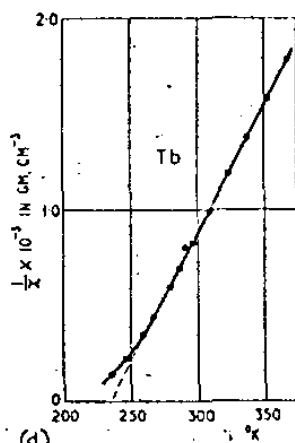


(b)

Desvio da Lei de Curie-Weiss para amostras ferromagnéticas.



(c)



(d)

Fig. 13. Variação da susceptibilidade inversa com a temperatura para ferro, níquel e cobalto, do terbio e amorfos ferro silício, todas amostras ferromagnéticas

A Lei Curie-Weiss não "fita" a susceptibilidade a baixas temperaturas devido a alguma forma de ordenamento de longo alcance já se iniciar.

Experiências de "razão de muon depolarização" (abaixo ilustrada), mostraram abaixo de $\sim 30^\circ\text{K}$ um acréscimo acentuado, indicando que a esta temperatura já aparecem campos dipolares internos devido ao início do congelamento das direções dos spins de Mn.

Todo este comportamento, pode ser explicado assumindo-se os domínios como comportando-se superparamagneticamente.

Finalmente, na região $\sim 4^\circ\text{K}$ o máximo em χ ocorre devido ao ordenamento de longo alcance entre monodomínios (37). (31,34,29,35)

Muon depolarisation rate⁽³⁷⁾

Resultado interpretado por de Graaf⁽³⁷⁾ como o aparecimento de campos dipolares abaixo de 30 °K, indicando o início de fortes interações entre monodôminos que atingem a temperatura de bloqueio a ~ 3,5 °K.

Fig. 14

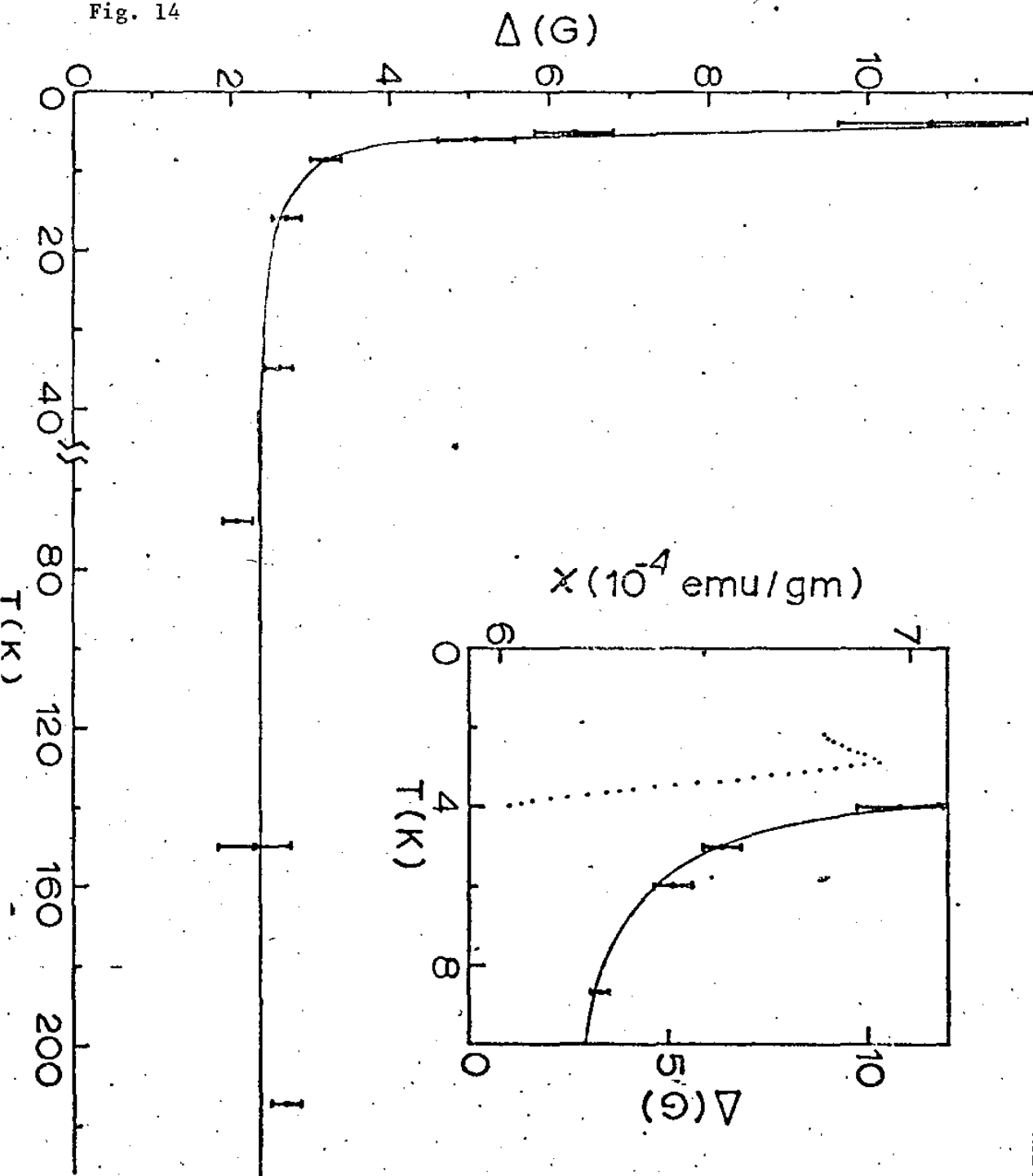


Fig 14 Razão de MUON depolarização expresso como largura de linha, na amostra: $\text{MnO SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (vidro). Susceptibilidade magnética por temperatura no gráfico tracejado.

A Teoria de Néel

Superparamagnetismo de grãos finos antiferromagnéticos.

a) Estrutura de grãos finos

Se supomos um material antiferromagnético maciço com duas subredes A e B, as mesmas são equivalentes contendo o mesmo número de átomos magnéticos.

Já num grão muito fino que contenha um número N muito pequeno de átomos magnéticos é sabido que cada subrede não possui $N/2$ átomos⁽⁵⁾, o que provoca um ferrimagnetismo.

Vamos considerar dois casos:

- a - grãos muito finos com um diâmetro da ordem de dezenas de angstrons, possuindo rede muito mal organizada, com lacunas sem faces desenvolvidas, como uma esponja.
- b - grãos mais grossos (porém bem finos), com algumas centenas de $\text{\AA}$ de diâmetro, com faces melhor desenvolvidas, como sendo um poliedro.

No primeiro caso podemos dizer que o grão consiste de uma repartição aleatória de átomos entre as duas subredes que o constitui.

Se chamarmos P, a diferença entre o número de átomos magnéticos das subredes A e B, este é da ordem de $\sqrt{N}$.

Podemos escrever

$$\bar{P}^2 = N \quad (21)$$

Portanto pode-se concluir que a magnetização espontânea de uma das subredes é pouco mais forte que a da outra, aparecendo um momento resultante e consequentemente um ferrimagnetismo.

Vamos designar por μ , o valor da magnetização espontânea relacionada a

um átomo, assim o grão possuirá um momento magnético permanente M_g de intensidade de P_u , que está acoplado à direção Δ do antiferromagnetismo do grão.

No segundo caso, grãos mais grossos, devemos considerá-los em duas categorias, se tomarmos em conta as faces.

- a) faces neutras que contenham cada uma mesmo número de átomos magnéticos de cada subrede, assim o momento resultante de uma certa face deve ser nulo pelo cancelamento das duas subredes.
- b) faces ativas, que contenham assim somente átomos da subrede A ou B, o que portanto resulta num momento resultante não nulo.

Podemos imaginar um grão limitado por dois planos reticulares ativos. Com base nesta hipótese ocorrem duas eventualidades, conforme o número N destes planos seja ou par ou ímpar.

No primeiro caso, o momento resultante total do grão deve ser nulo, no segundo, as duas faces terminais serão de mesmo sinal, o que faz surgir um momento magnético resultante permanente M .

Segundo Néel, o momento M pode ser maior que aquele resultante de uma tiragem aleatória dos N átomos magnéticos entre as duas subredes, pois o número de átomos contidos na face terminal é de ordem de $N^{2/3}$.

b) O superparamagnetismo de grãos ultra finos

Se supomos que os átomos no grão se orientam com respeito a uma dada direção Δ de antiferromagnetismo e que esta é livre para se orientar em qualquer direção do espaço, ou, se as variações de energia que estão associadas a esta rotação são pequenas se comparadas com KT , o grãos, em presença de um campo exter-

no H , deve adquirir um momento magnético médio M_g dado por

$$\bar{M}_g = M_g \left(\coth a - \frac{1}{a} \right) \quad (22) \text{ fórmula clássica de Langevin}$$

$$\text{com } M_g = \rho \mu \quad \text{e} \quad a = M_g H / K T \quad \rho = P$$

Quando a variável de Langevin a é pequena diante da unidade $\bar{M}_g$ é dado pela Lei de Curie:

$$M_g = \frac{C_A H}{T} \quad \text{onde } C_A = \frac{M_g^2}{3K} \quad \text{é a constante de Curie}$$

O valor médio de C_A , relativo a grãos de N átomos é igual a $\frac{N \mu^2}{3K}$

Estamos então num problema de superparamagnetismo, igual ao que possuem os grãos ultra finos ferrimagnéticos, com um diâmetro da ordem de $50 \text{ \AA}$.

Notamos acima que a constante C_A dependerá do número N de átomos acondicionados no grão.

Um fato importante é que M_g não é mais constante no superparamagnetismo, variando com a temperatura de maneira importante. Este momento M_g é proporcional a magnetização espontânea das subredes magnéticas; μ varia de $\mu_0 = g j \mu_B$ no zero absoluto a zero na temperatura de Néel T_N .

Desta forma a constante de Curie varia de

$$C_A = \frac{N g^2 j^2 \mu_B^2}{3K} \quad (23)$$

a zero para $T = T_N$

Para efeito de comparação entre C_A ao zero absoluto e a constante de Curie dos N íons magnéticos contidos no grão C_p , (supostos livres e sem intera -

ções):

$$C_p = \frac{N \cdot j(j+1) \mu^2 B}{3K} \quad (24)$$

$$\text{assim } \frac{C_A}{C_p} = j(j+1)$$

Num ensemble de grãos supostos de mesmo volume, ocorre uma saturação, com diferentes valores do campo, para diferentes grãos. O que ocorre é que os momentos individuais dos grãos se dividem em torno do valor zero.

c) Bloqueio da Orientação dos Momentos

A energia do grão mencionado deve depender da orientação de Δ .

Em grãos ultra finos, existem direções de energia mínima, segundo as quais Δ se orienta espontaneamente na ausência do campo exterior. Para Δ (ou Mg), passar de uma dada orientação a outra, é necessário atravessar uma barreira de potencial de intensidade ω_g .

O vencimento desta última pode ocorrer sob ação de flutuação térmica, ou mesmo de um campo exterior, mas o campo necessário para que isto ocorra deve ser pouco mais elevado que para o caso de grãos ferrimagnéticos como cita Neel (neste último caso Mg H e ω_g são proporcionais ao volume do grão, ou ao número N de átomos magnéticos que o mesmo contém, ao passo que no caso de grãos antiferromagnéticos, ω_g deve variar com N, enquanto Mg H não varia com $\sqrt{N}$, eq. 21 e 22). As flutuações térmicas fornecem um mecanismo eficaz para que seja ultrapassada a barreira.

Uma teoria muito simples, que é desenvolvida para grãos finos antiferromagnéticos, mostra que (tempo de duração média de Δ ou Mg em cada orientação) é da ordem de: ⁽⁵⁾

$$\zeta = \frac{1}{\gamma} e^{\omega g / KT} \quad (25)$$

onde γ é da ordem de $\omega g / h$

Sendo porém esta uma função rápida da temperatura.

Para grãos de dada espessura, define-se uma região de temperatura ao redor de T_B , tal que, abaixo desta ζ cresce o suficiente para que o momento não mude mais ($\zeta \rightarrow \infty$).

Este valor T_B é conhecido como TEMPERATURA DE BLOQUEIO e ωg de ENERGIA DE BLOQUEIO.

Sabe-se⁽⁵⁾ que T_B é mais elevado quanto mais grosso o grão.

d) Magnetização Thermorêmanent

Vimos que, se resfriarmos o grão antiferromagnético num campo H_a , a a té uma temperatura abaixo de T_B , este adquire uma magnetização estável que subsiste a supressão do campo e não mais se modifica pelas posteriores variações do campo, se a temperatura se mantém abaixo de T_B . Essa magnetização possui características da magnetização thermorêmanent média a T_B , quando a direção do antiferromagnetismo faz um ângulo θ com M_a , é necessário remarcar que nem o campo magnético, nem as flutuações térmicas são capazes de separar o momento M_g do grão, desta direção.

A componente $M\theta$, do momento magnético médio do grão na direção H_a é:

$$M\theta = M_{g_b} + h (a_b \cos\theta) \cos\theta \quad (26)$$

$a_b = M_{g_b} H_a / KT$ é o valor da variável de Langevin a

$$T = T_b$$

Para um ensemble de grãos idênticos e orientados ao acaso, o momento por grão $\bar{M}_b$ é dado por⁽⁵⁾

$$\bar{M}_g = M_{g_b} F(a_b) \quad (27)$$

onde $F(a)$ é uma função da variação de Langevin dada por

$$F(a) = \int_0^{\pi/2} \text{th}(a \cos \theta) \cos \theta \sin \theta \, d\theta \quad (28)$$

quando a é pequeno, comparado à unidade

$$F(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{15} + \dots \quad (29a)$$

quando a é grande, comparado à unidade

$$F(a) = \frac{1}{2} - \frac{\pi^2}{24a^2} \quad (29b)$$

Estas fórmulas são as que se deve adotar quando estivermos na presença de uma anisotropia magnetocristalina uniaxial, para calcular a magnetização de um ensemble de grãos, ao invés da (22) que só é aplicável quando a anisotropia é nula.

Se prosseguirmos abaixando a temperatura, até um T_0 , a proporção entre os grãos magnetizados num sentido e no outro não se altera mais, quaisquer que sejam as variações de H . O momento magnético permanente do grão varia de M_{g_b} a $T = T_b$ para M_{g_0} a $T = T_0$.

A magnetização thermorêmanent por grão é então dada por

$$M_{tr} = \bar{M}_b \frac{M_{g_0}}{M_{g_b}} \quad (30)$$

onde $\bar{M}_b$ é dado por (27).

Na saturação o momento é o momento médio e não a raiz quadrada do momento médio. Este está associado ao número N de átomos do grão e a seu momento individual à saturação por:

$$Mg_o = \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \mu_o \quad (31)$$

Para grãos muito pequenos $\sim 20\text{\AA}$, tal que sua temperatura de bloqueio seja próxima de zero absoluto, a medida que a temperatura abaixa, a susceptibilidade cresce até certa temperatura, quando cai. Esta temperatura se explica pelo bloqueio progressivo dos momentos dos grãos (ver Fig. 11).

Deve-se levar em conta que o momento permanente Mg não pode ser considerado constante no nosso caso, quando a temperatura é da ordem da metade da temperatura de Néel..

e) Argumentos Experimentais em favor de um bloqueio devido a uma energia de superfície

Se o bloqueio é devido a uma energia de volume, T_B deve variar com o mesmo, ou seja V ; se é devido a uma energia de superfície, este deve variar com $V^{2/3}$. Segundo Néel os resultados experimentais são pouco precisos, porém - mostram que a variação de T_B é intermediária ou seja entre $V^{1/2}$ e $V^{2/3}$, que está em favor de um bloqueio devido a energia de superfície.

No entanto se o bloqueio provém de uma energia de volume, T_B depende então apenas do volume V do grão. Os momentos magnéticos do grãos de volume V são bloqueados à temperatura T_B e o processo de magnetização thermorêmanent não ocorre abaixo de T_B , ao menos com amplitude notável⁽⁵⁾. É o que ocorre nos estudos deste tipo em cerâmicas.

Em grãos de simetria cilíndrica $T_B \neq 0$.

I - Probabilidade de Transição

Se a diferença de energia entre dois estados é $E_i - E_j$, então uma radiação de frequência γ absorvida ou emitida numa transição deve satisfazer

$$h\gamma = E_i - E_j \quad (32)$$

Geralmente a intensidade desta transição (de um estado descrito por ψ_i a um por ψ_j) é dada por uma equação da forma

$$I \propto \int \psi_i^* \mu \psi_j d\tau \quad (33)$$

onde μ é o operador momento de transição, que corresponde a di polos elétricos ou magnéticos (para transições dipolares)

O tipo mais comum de transição é a que envolve dipolo elétrico somente, onde é suposto que as distribuições de cargas em dois estados devam diferir de modo correspondente ao dipolo elétrico. Tal transição pode sofrer um acoplamento com a radiação eletromagnética por interação com o vetor $\vec{E}$ oscilante, - transferindo energia para o campo eletromagnético ou mesmo recebendo deste.

O operador μ tem a forma

$$\mu = \sum_i e_i x_i + \sum_i e_i y_i + \sum_i e_i z_i \quad (34)$$

onde e_i é a carga da i ésima partícula e x_i, y_i e z_i , as coordenadas cartesianas

Assim, 33 se transforma em

$$\begin{aligned} I_x &\propto \int \psi_i^* x \psi_j d\tau \\ I_y &\propto \int \psi_i^* y \psi_j d\tau \\ I_z &\propto \int \psi_i^* z \psi_j d\tau \end{aligned} \quad (35)$$

Desta forma para decidirmos quando uma transição dipolar elétrica é permitida, só é necessário saber se alguma das integrais (35) difere de zero.

Para casos de elevada simetria molecular, x e y formam uma base para uma representação irredutível; as integrais envolvendo x e y se tornam dependentes e se ambas são diferentes de zero a transição é dita polarizada segundo xy . Em casos com algum tipo de alta simetria (como "point groups" T, Th, Td, O, Oh, I, Ih ; apêndice III), quando x, y, z formam bases para uma representação trimensional, não existem efeitos de polarização.

Numa forma geral, uma transição dipolar elétrica com polarização x , y ou z , só ocorre se o produto das representações do estado final e inicial é ou contém a representação irredutível a qual pertencem x, y ou z .

Isto se reduz ao fato de que o produto $\psi_i \psi_j$ deve se transformar - frente as operações do grupo da mesma forma que X (no caso $I_X \propto \int \psi_i \times \psi_j d\tau$) resultando em $\int \psi_i \times \psi_j d\tau \neq 0$.

II - Orbitais d

Podemos utilizar um conjunto de cinco funções de onda como uma base para a representação do "point group" num meio particular, com intuito de determinar o modo pelo qual este conjunto de orbitais d sofrem alterações, causadas pelo meio.

Suponhamos o caso de simetria completa do octaedro (Oh). Pode-se obter informações sobre os orbitais d , usando o subgrupo rotacional O , uma vez que Oh é obtido de O , adicionando a inversão i (Ap. II).

A função de onda para um eletrão simples, por exemplo, num átomo de hidrogênio é:

$$\psi = T(\gamma)\Theta(\theta)\Phi(\phi)\psi_s \quad (36)$$

Assumimos que ψ é inteiramente independente das funções orbitais, $R(\gamma)$ é invariante em operações no "point group", assim como $\theta(\theta)$.

Então somente $\phi(\phi)$ é alterada pela rotação.

Se $\phi(\phi) = e^{im\phi}$

e os orbitais d , aqueles em que m toma os valores $2, 1, 0, -1, -2$, ao tomarmos ϕ e efetuarmos uma rotação de ângulo α esta se torna $e^{im(\phi+\alpha)}$, ou seja

I		II
$e^{2i\phi}$		$e^{2i(\phi+\alpha)}$
$e^{i\phi}$	rotação de α $\longrightarrow$	$e^{i(\phi+\alpha)}$
e^0		e^0
$e^{-i\phi}$		$e^{-i(\phi+\alpha)}$
$e^{-2i\phi}$		$e^{-2i(\phi+\alpha)}$

onde a matriz necessária para produzir esta transformação é

III				
$e^{2i\alpha}$	0	0	0	0
0	$e^{i\alpha}$	0	0	0
0	0	e^0	0	0
0	0	0	$e^{-i\alpha}$	0
0	0	0	0	$e^{-2i\alpha}$

Se nos referirmos a tabela de caracteres do grupo $O(Ap.III)$, a representação derivada se reduz a $E + T_2$ ou seja

0	E	6C_4	3C_2	8C_3	6C_2	$\Sigma op = 24$
d	5	-1	1	-1	1	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	-1	1	1	-1	
E	2	0	2	-1	0	
T_1	3	1	-1	0	-1	
T_2	3	-1	-1	0	1	

Onde para o nível do tipo d num meio octaedral, a soma dos elementos da diagonal $\chi(\alpha)$ é

$$\chi(\alpha) = \frac{\text{sen}(\ell+1/2)}{\text{sen } \alpha/2} \quad (37)$$

$$\alpha \neq 0$$

que determina os caracteres ou seja

$\chi(C_2)$ corresponde a rotação dupla ou $\alpha = \pi$

$$\chi(C_2): \frac{\text{sen} 5\pi/2}{\text{sen } \pi/2} = \frac{1}{1} = 1$$

$\chi(C_3)$ e $\chi(C_4)$ para rotação tripla e quadrupla

Assim

tipo de nível	ℓ	$\chi(E)$	$\chi(C_2)$	$\chi(C_3)$
d	2	5	1	-1

Para encontrar as componentes irredutíveis de d projetamos d so bre cada representação irredutível.

Os produtos diretos se reduzem como

$$d \times A_1 = 5 - 6 + 3 - 8 + 6 = 0$$

$$d \times A_2 = 5 + 6 + 3 - 8 - 6 = 0$$

$$d \times E = 10 + 6 + 8 = 24 \neq 0$$

$$d \times T_1 = 15 - 6 - 3 - 6 = 0$$

$$d \times T_2 = 15 + 6 - 3 + 6 = 24 \neq 0$$

$$E ; {}^6C_4 , {}^3C_2 , {}^8C_3 , {}^6C_2 ; 24 \text{ operações}$$

$$N(E) = \frac{24}{24} = 1$$

$$N(T_2) = \frac{24}{24} = 1$$

$$\text{Logo } d = T_2 + E$$

No grupo Oh nós temos

$$\Gamma = T_{2g} + E_g$$

ou seja, as funções d são simétricas frente a uma operação inversa.

O conjunto das cinco funções de onda d, que são degeneradas no caso de íon livre(sob condições de simetria esférica) não permanece degenerada quando o mesmo é colocado num meio com simetria Oh. As funções de onda sofrem um split num conjunto T_{2g} e E_g dupla e triplamente degenerado.

III - Construção do Diagrama de Níveis de Energia

As energias relativas do conjunto de orbitais d dupla e triplamente degenerados em que estes são quebrados em configurações octaedrais e tetraedrais são mostrados na figura abaixo.

Se existir somente um eletrón d num íon em configuração octaedral, o

mesmo deve ocupar um dos orbitais t_{2g} sendo Δ_o a energia para promovê-lo a um orbital e_g .

O mesmo íon numa configuração tetraedral terá o eletrón ocupando o orbital e , assim a energia para transferi-lo será Δ_t .

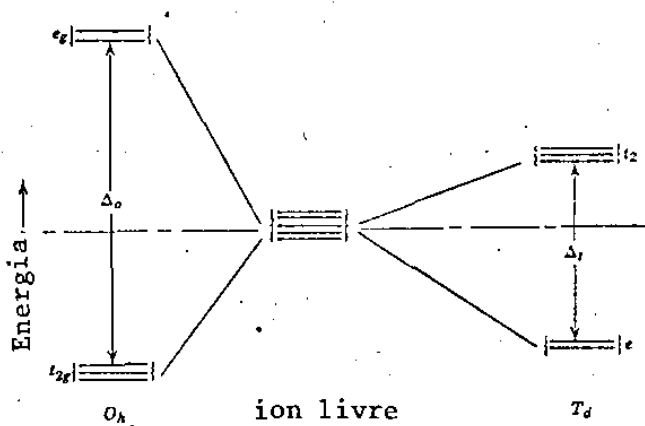


Fig. 15 Energia relativa dos orbitais e e t_2 , que resultam do "split" do conjunto de orbitais d , por simetrias octaédrica e tetraédrica.

Um diagrama de níveis de energia deverá mostrar a energia dos vários estados, nos quais os termos do íon livre são quebrados, dependendo da força de interação do íon com o meio.

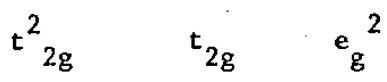
Este diagrama deve indicar na abcissa a intensidade de Δ_o ou Δ_t , ou seja ao lado direito Δ_o ou Δ_t devem ser zero pois temos a energia do íon livre. Ao lado direito, no caso de forte interação entre o íon e o meio, as energias dos estados existentes quando a interação produz separação entre os orbitais e e t_2 .

No caso particular de um íon d^2 numa configuração octaédrica, pode-se explicar facilmente a construção do diagrama de níveis de energia.

Para o íon livre, em ordem de energia crescente temos:

$${}^3F \quad {}^1D \quad {}^3P \quad {}^1G \quad {}^1S$$

No limite de separação muito grande(dos orbitais d), três configurações serão possíveis (Fig. 16).



Onde t_{2g}^2 - é a configuração onde ambos os eletrons estão nos orbitais t_{2g}

$t_{2g} e_g$ - a configuração na qual um eletron está no orbital t_{2g} , enquanto o outro está no e_g

e_g^2 - a configuração na qual ambos eletrons estão em orbitais e_g . (configuração de mais alta energia).

Se relaxarmos a forte interação entre o íon e a configuração, ocorre um acoplamento dando razão a um conjunto de estados (Fig. 16) . As propriedades de simetria destes podem ser determinadas, tornando-se os produtos das representações dos eletrons simples.

Ou seja, para a configuração t_{2g}^2 , tomamos o produto $t_{2g} \times t_{2g}$, de compondo-o em:

Oh	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	Apêndice II
t_{2g}	3	0	1	-1	-1	
$t_{2g} \times t_{2g}$	9	0	1	1	1	

$$t_{2g} \times t_{2g} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

Apêndice II

Da mesma forma

$$t_{2g} \times e_g = T_{1g} + T_{2g}$$

$$e_g \times e_g = A_{1g} + A_{2g} + E_g$$

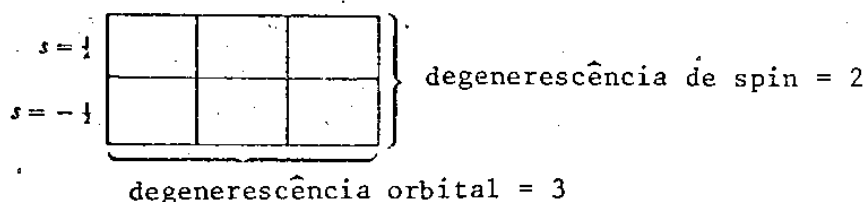
Estas são as simetrias dos estados produzidos pelas interações dos eletrons.

É importante que mesmo interações infinitamente fortes ou menos - fortes não alteram a propriedade de simetria das funções d^n , para o caso do campo octaedral. Antes e após o "split" as mesmas são do tipo g .

Para pensarmos na multiplicidade de spin dos estados, devemos considerar os dois eletrons.

configuração t_{2g}^2

consideramos os níveis t_{2g} como um conjunto de seis caixas



O número de maneiras em que os (dois) eletrons podem se arranjar nestas é $6 \times 5/2$, onde o 2 no denominador leva em conta a indistinção dos eletrons. Assim a degenerescência total da configuração t_{2g}^2 é 15.

Decrescendo o campo, dando razão a orbitais separados A_{1g} , E_g , T_{2g} e T_{2g} . A degenerescência total permanece 15.

Assim escrevemos

$$t_{2g} \times t_{2g} = a_{A_{1g}} + b_{E_g} + c_{T_{2g}} + d_{T_{2g}}$$

como a degenerescência total é 15

$$1a + 2b + 3c + 3d = 15$$

onde a, b, c e d devem ser ou 1 ou 3.

Temos então 3 soluções

	a	b	c	d
I	1	1	1	3
II	1	1	3	1
III	3	3	1	1

Similarmente para a configuração e_g^2 , temos dois eletrons que podem ocupar quatro ($4 \times \frac{3}{2} = 6$) maneiras distintas.

$$e_g \times e_g = a_{A_{1g}} + b_{A_{2g}} + c_{E_g}$$

$$1a + 1b + 2c = 6$$

	a	b	c
I	1	3	1
II	3	1	1

Para a configuração $t_{2g} e_g$, podemos colocar um eletron numa das seis caixas, enquanto o segundo ocupa uma das quatro, dando um total de arranjos de 24. Existe a possibilidade de dois eletrons ocuparem a mesma caixa, estando seus spins pareados ou não.

Ao invés de unidades absolutas para a ordenada e abcissa, que restringe o uso do diagrama a um caso específico, a unidade de energia é tomada com relação ao parâmetro de repulsão intereletrônica 8.

IV - Relação entre o diagrama de níveis de energia e as propriedades magnéticas e espectrais

Os espectros de transições visíveis e ultravioleta de íons metálicos de transição, são devidos a transições do ground state, aos vários estados excitados (ou vice-versa), como ilustrado na Fig. 17.

Em primeira análise, estas transições são proibidas pelas regras de seleção, aparecendo fracamente por causa da quebra destas em aproximações mais elevadas.

V - Regras de Seleção

Num complexo que possui centro de simetria e tem elétrons d^n (por exemplo coordenação octaedral), todos os estados que surgem da configuração d^n , são descritos por funções de onda ψ_g .

Sabendo que os vetores momento de dipolo pertencem a uma representação ímpar, as integrais

$$\int \psi'_g \times \psi_g \, d\tau$$

são nulas, uma vez que as ψ_g são simétricas se o grupo possui centro de inversão, como no caso O_h .

Com esta base, nós podemos prever que as transições entre os vários estados surgidos de configurações d^n com simetria octaedral, devem ter intensidade nula. Porém estas transições podem aparecer e são observadas, indicando que algum mecanismo deixou de ser observado.

De um modo geral, o que ocorre é que de alguma forma, (por vibrações etc.) a configuração octaedral tem o seu centro de simetria destruído.

Numa configuração d^n com simetria octaedral, ou seja que possui -
centro de simetria, todos os estados surgidos revelam funções simétricas do ti-
po g. Como os vetores momento de dipolo pertencem a sua representação ímpar, to-
das as integrais do tipo

$$\int \psi_g^* \chi \psi_g d\tau$$

são nulas, porque o produto direto de duas funções g não pode ser expandido
numa representação do tipo u.

Se o centro de simetria é destruído ψ^* e ψ não mais são simétricos
e a integral se torna diferente de zero.

O Experimento

Objetivo

O principal objetivo da experiência, foi a obtenção do comportamento do espectro de luminescência do M_N^{2+} , no vidro magnético contendo M_NO , Al_2O_3 e SiO_2 nas regiões de temperatura: $2^\circ K$ a $90^\circ K$, visando verificar as alterações no mesmo devido as mudanças causadas por ordenamento

Componentes

1 - Dewar Principal

O dewar principal, adquirido a Janis Research Company é basicamente composto de dois cilindros de alumínio, possuindo diferentes diâmetros, e concêntricos, de tal forma a permitir acondicionamento do nitrogênio líquido, blindando termicamente o reservatório de Hélio, juntamente com uma camada de vácuo.

A amostra fica imersa em Hélio líquido, podendo ser excitada pelo laser por uma das quatro janelas.

1-o controle e variação de temperatura na amostra. Como este dewar é de imersão, podemos dividir a parte operacional em:

i) amostra imersa em Hélio líquido

Este procedimento nos fornece temperaturas de $\sim 20^{\circ}\text{K}$ a $2,0^{\circ}\text{K}$, cuja variação pode ser controlada alterando-se a pressão do reservatório de He.

ii) amostra em Hélio gasoso

Também pelo controle da pressão no reservatório da amostra e ajustando-se uma corrente no heater, podemos obter uma variação de temperatura ajustável.

2 - Dewar com fluxo contínuo de He, adquirido da Oxford Instruments Co.

Este criostato é do tipo "dedo frio", ou seja ao contrário do anterior a amostra não fica imersa em He, mas sim em contacto com uma haste do recipiente onde o líquido refrigerante está acondicionado. O mesmo é acompanhado de um sensor térmico, previamente calibrado, sendo o controle de temperatura efetuado pela razão de bombeamento do Hélio ao seu reservatório. Seu sensor foi utilizado como medida padrão para realizarmos medidas de temperaturas em toda a região de trabalho. Suas vantagens são relevantes, pois não necessita de nitrogênio para blindagens térmicas, sendo de pequeno tamanho, o que facilita o alinhamento óptico. Não requer pré resfriamento e uma vez isolado por um vácuo de $\sim 10^{-7}$ torr, conseguido por uma bomba de dois estágios (difusora-mecânica) pode levar a amostra a 8°K em pouco tempo. A maior desvantagem é gastar muito Hélio a baixas temperaturas.

Para temperaturas não muito baixas ($\sim 8^{\circ}\text{K}$) consegue-se controlar o fluxo de He, sendo que a mesma permanece estável durante o tempo de tomada dos espectros.

O desvio de temperatura, lido em um multímetro digital não proporcio

nou precisão menor que 4°K , porém a baixas temperaturas ($< 8^{\circ}\text{K}$) a leitura foi significativamente melhorada

3 - Dewar de fluxo de nitrogênio

Consiste de um reservatório de vidro, isolado por vácuo permanente e com paredes espelhadas. O nitrogênio líquido é bombeado a este quando elevamos a pressão em um criostato de acondicionamento. A temperatura é alterada com a variação do fluxo e medida com um termopar.

Sua principal função é localizar o sinal de luminescência otimizando-o, pois a mesma se eleva com a queda de temperatura, como veremos adiante. Após este procedimento, a temperatura é elevada e o sinal decrescido pode ser localizado.

4 - Dewar de nitrogênio tipo "dedo frio"

Possui uma haste de cobre em contacto com o reservatório de nitrogênio. Um termopar nos permite determinar a temperatura.

Alinhamento Óptico

Como fonte de excitação foi utilizado um laser Ar Coherent Radiation modelo 52, sintonizado no comprimento de onda $4880 \text{ \AA}$, cuja energia coincide com a asa do espectro de absorção típico de amostras de Mn^{2+} . A sua radiação não estimulada foi desviada com auxílio de um prisma, colocado a saída da radiação luminosa. Um fotodiodo monitorava a potência do laser registrando na graficadora.

A potência usada foi de $600 \text{ mW} \pm 10 \text{ mW}$ em todos os espectros.

Espelhos de alumínio evaporado, foram presos a suportes com parafusos micrométricos, nos proporcionando extrema facilidade de alinhamento externo. Um diafragma reduzia a largura do feixe e uma lente de $f = 50 \text{ mm}$, montada em um xyz, focalizava a radiação do laser na amostra dentro do dewar.

O espectrômetro SPEX, selecionava os comprimentos de onda, medidos em intensidade pela fotomultiplicadora RCA C 31034 128 GaAs, que eram regis

trados em energia e magnetude pela registradora 7100 BM da HewlethPackard.

Um eletrômetro da Keithley Instruments, nos permitiu trabalhar com fundos de escala convenientes, no que diz respeito a intensidade do sinal de emissão luminosa.

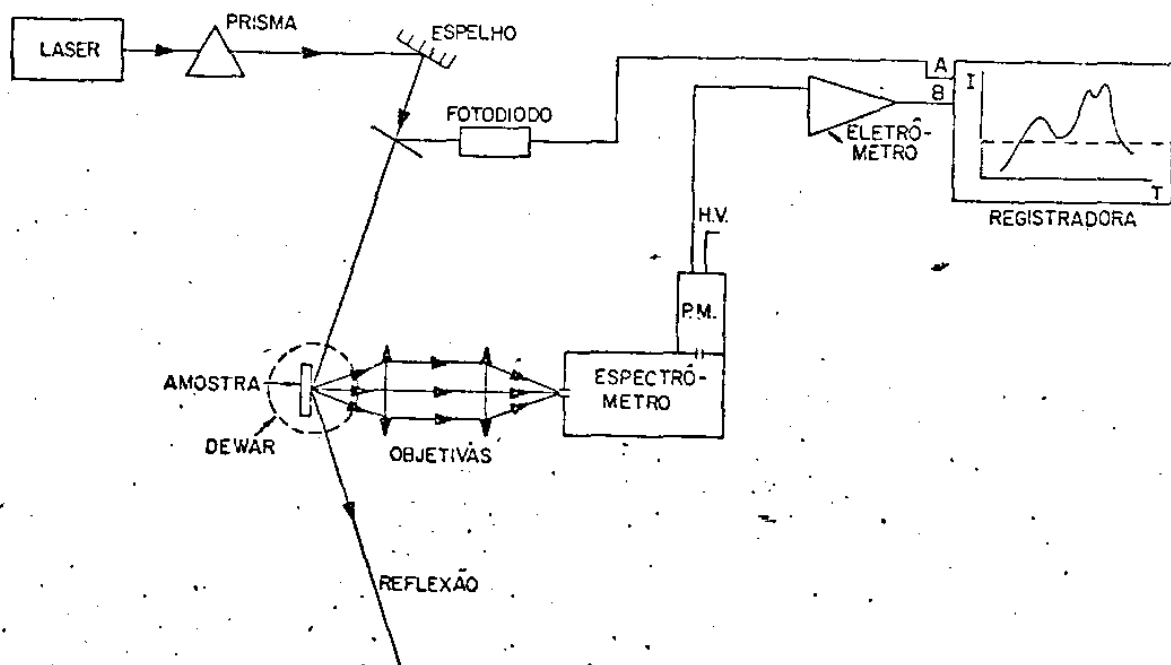
Procedimento Experimental

A focalização na amostra, era feita de tal modo a obter reflexão do laser fora do ângulo sólido captado pela objetiva, evitando danos em grades e ao mesmo tempo interferência luminosa dentro do espectrômetro. Somente a radiação espalhada foi recolhida.

A cada temperatura com potência do laser constante, tiramos um espectro de luminescência.

As medidas de intensidade do máximo da emissão e das posições do mesmo em energia estão graficados a seguir.

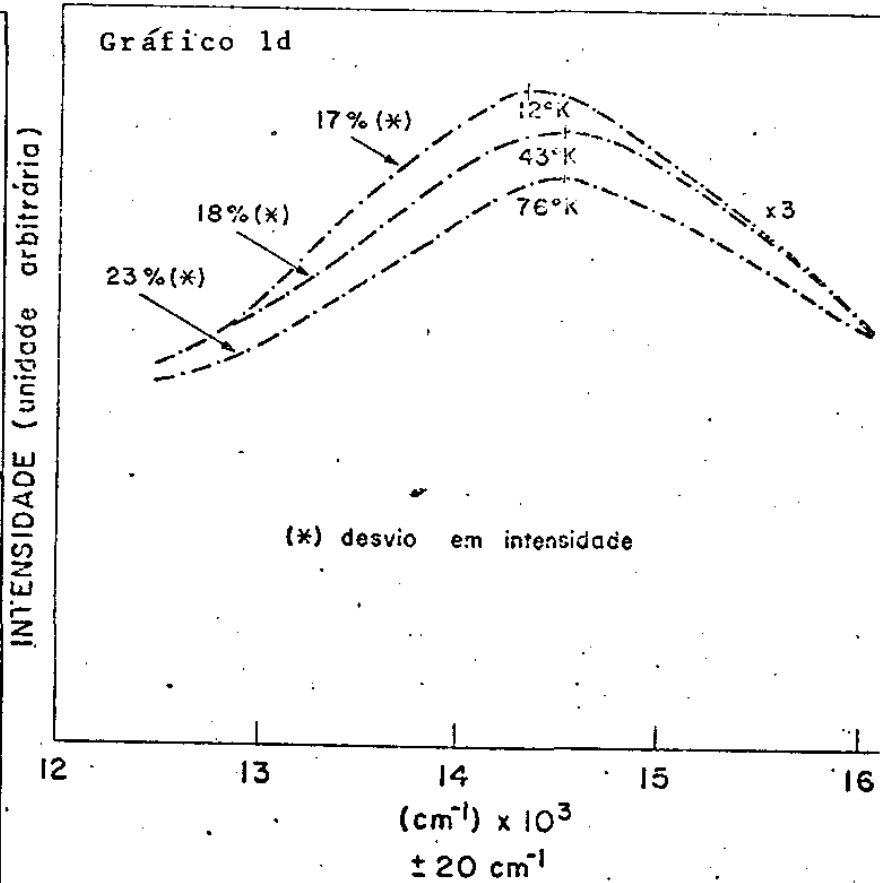
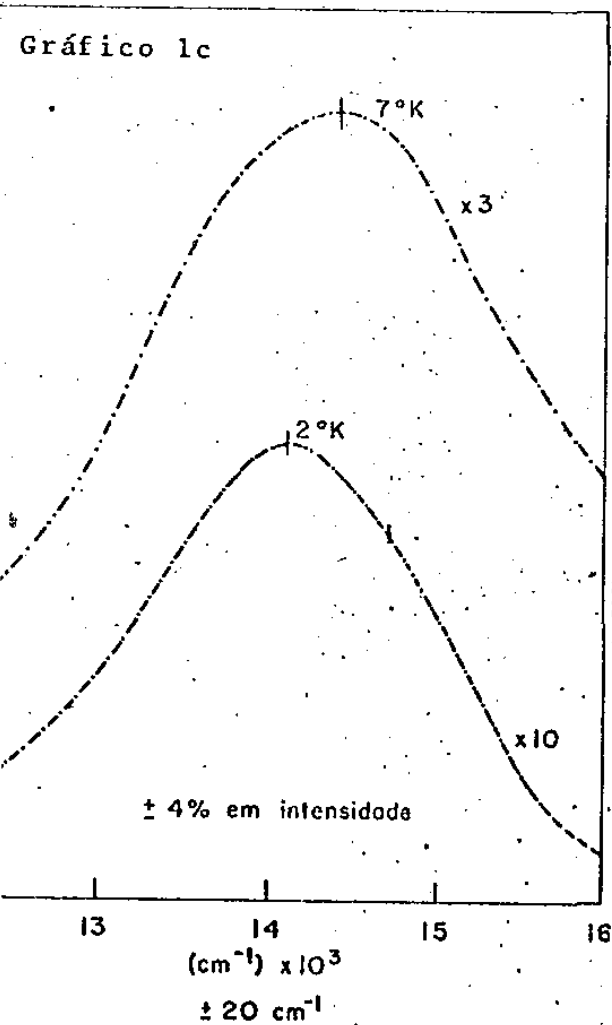
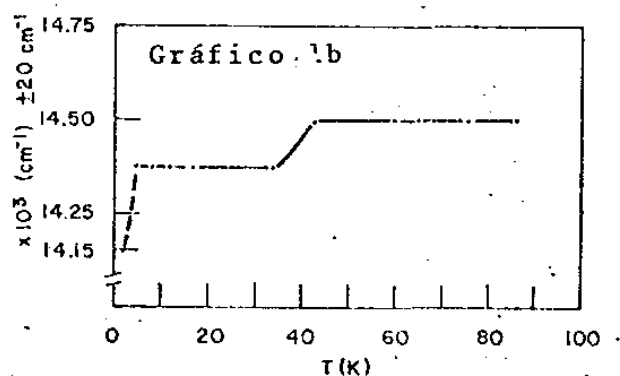
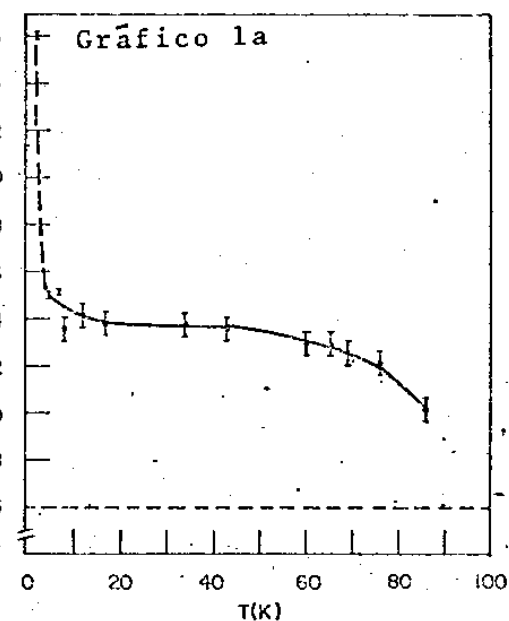
Montagem para Luminescência



CAPÍTULO VII

Apresentação dos Resultados

A seguir os gráficos de intensidade de máximo da Luminescência por temperatura e posição máxima em energia por temperatura.



Os espectros de luminescência foram observados na região 12000 cm^{-1} - 16000 cm^{-1} .

As alterações importantes podem ser resumidas em:

I - Região $35\text{ }^{\circ}\text{K}$ - $45\text{ }^{\circ}\text{K}$

Como está ilustrado em 1a e 1b, existe um shift da energia do máximo do espectro de luminescência para baixa energia de intensidade da ordem de $\Delta E \sim 125\text{ cm}^{-1}$.

A intensidade do máximo da banda experimenta uma suave elevação, continuando com o decréscimo de temperatura até $\sim 20\text{ }^{\circ}\text{K}$.

II - Região $2\text{ }^{\circ}\text{K}$ - $20\text{ }^{\circ}\text{K}$

- Um novo shift ocorre, também para energia decrescente embora mais acentuado, da ordem de $\Delta E \sim 225\text{ cm}^{-1}$.

A intensidade da banda de emissão de cor se eleva a princípio lentamente perto de $20\text{ }^{\circ}\text{K}$ para depois bruscamente atingir valores elevados por volta de $2\text{ }^{\circ}\text{K}$.

Os valores de ΔE encontrados estão acima da energia de ordem anti-ferromagnética somente, $(\sim 50\text{ cm}^{-1})^{(8)}$ e a variação em intensidade na região II é grande para ser explicada em termos da diminuição da vibração térmica pelo decréscimo de temperatura, que é utilizada para explicar o mecanismo de aumento de probabilidade de transição radiativa.

Estes resultados em vidros magnéticos podem ser comparados aos de Holloway^(7,8,9) no campo de cristais tipo MnF_2 , K Mn F_3 e $\text{R}_b\text{ Mn F}_3$ (Fig. 5 a 8).

Este confronto aliado aos resultados de Graaf⁽¹⁰⁾ para esta classe de vidros (Fig. 10, 11 e 14), sugerem interpretações pioneiras em vidros magnéticos, baseadas no espectro de luminescência do ion manganês, uma vez que existe coerência entre as temperaturas de bloqueio magnético e ordenamento de curto alcance evidenciados por de Graaf⁽³⁷⁾, tipicamente previstas por Néel⁽⁵⁾ pa

ra partículas finas antiferromagnéticas e nossos resultados experimentais.

Esboço do Modelo

Vamos assumir os resultados de de Graaf^(10,37), tanto em microscopia eletrônica e raio X, juntamente com suas medidas de calor específico, susceptibilidade magnética e outras^(10,37...) em amostras similares a nossa.

Os dados de raio X e microscopia eletrônica evidenciaram pequenas regiões no vidro magnético de alta concentração de Mn, cerca de 9 Mn num volume de $10^3 \text{ \AA}^3$), separado por uma fase de menor densidade de íons magnéticos.

Podemos idealizar o vidro magnético como composto por glóbulos esféricos separados por uma segunda fase.

Dados de susceptibilidade magnética fornecem⁽¹⁰⁾ informações sobre o arranjo nos monodomínios com a temperatura, evidenciando fortemente as três fases magnéticas (Fig. 10 e 11). E em adição a este, outro trabalho de de Graaf³⁷ nos informa sobre o arranjo dos momentos resultantes no monodomínio abaixo de 30°K .

a) raio X e Microscopia eletrônica

Foram localizados os monodomínios com alta concentração de M_N , separados pela fase menos densa. O formato destes foram observados como sendo esféricos, comprovando ser uma fase amorfa.

b) As medidas $\chi^{-1} \times T$ (Fig. 10 e 11) mostraram três regiões distintas de temperaturas, onde a susceptibilidade acima de 50°K era idêntica a provocada por um cristal com interações ferrimagnéticas ou antiferromagnéticas, para depois abaixo de 50°K , ter um comportamento superparamagnético chegando a uma transição para um estado do tipo antiferromagnético ordenado a $\sim 3^\circ \text{K}$.

c) Foram localizados campos dipolares, oriundos dos monodomínios, que cresciam a partir de $\sim 30^\circ \text{K}$ para baixa temperatura, dados que coincidem com as medidas de calor específico.

A estas informações necessitamos adicionar a teoria de Néel para partículas finas antiferromagnéticas (Cap. IV).

Segundo Néel, um grão fino antiferromagnético possui um momento M_g , que é resultante de imperfeita compensação dos momentos iônicos dentro do grão. Este momento é livre para se orientar, possuindo cada um seu eixo Δ de magnetização. Acima de certas temperaturas a energia térmica é suficiente para destruir o arranjo interno nos clusters.

O monodomínio ordenado, adquire uma direção Δ que é livre para se orientar, possuindo um tempo médio de duração

$$\tau = \frac{1}{\nu} e^{\omega_g/KT} \quad (4)$$

Após, quando a temperatura é suficientemente baixa, os momentos resultantes sofrem um bloqueio quando ocorre o pico na susceptibilidade a $\sim 3^\circ\text{K}$.

Pela Fig. 14, notamos o aumento dos campos dipolares dos monodomínios se iniciando a $\sim 30^\circ\text{K}$, simultaneamente o superparamagnetismo denotado nos gráficos das Figs. 10 e 11 coerentemente revelam um intervalo, onde interações de longo alcance se iniciam culminando no bloqueio a $\sim 3^\circ\text{K}$.

Todo o comportamento experimental pode ser satisfatoriamente explicado se construirmos o arranjo estrutural do vidro magnético tomando como referência os domínios magnéticos e analisando-os com auxílio da teoria de Néel.

Partindo-se de um arranjo de 8 esferóides um em cada vértice de um cubo de lado a e cada um com volume de $10^3 \text{ \AA}^3$ com 9 Mn em cada um e

40% MnO	40 O	- 640g
40% SiO ₂	ou 40 Al	1080g
20% Al ₂ O ₃	40 Si	1120g
	60 O	960g
	80 O	1280g
	40 Mn	2220g
300		7300g

$$d_{\text{amostra}} = 2,24 \text{ g/ml}$$

$$V_{\text{amostra}} = \frac{7 \ 300}{224} \text{ ml}$$

$$1 \text{ mol} \quad - \quad 56 \text{ g de Mn} \quad - \quad 6,02 \times 10^{23} \text{ At Mn}$$

$$\text{em } 7 \ 300 \text{ g} \quad - \quad 640 \text{ g de Mn}$$

$$d \text{ Mn} = \frac{2 \ 200 \text{ g}}{7 \ 300 \text{ g}} \times 2,24 \text{ ml} \approx 0,68 \text{ g/ml}$$

$$1 \text{ ml} = 10^{24} \text{ A}^{o3}$$

$$56 \text{ g} \quad - \quad 6,02 \times 10^{23} \text{ at Mn}$$

$$0,68 \quad - \quad \times \quad = \quad 0,073 \times 10^{23} \text{ at} \quad \text{no volume } 10^3 \text{ A}^{o3} \text{ temos}$$

$$0,073 \times 10^{23} \text{ at} \quad \text{em } 10^{24} \text{ A}^{o3} \quad \text{no volume } 10^3 \text{ A}^{o3} \sim 7 \text{ at de Mn}$$

Este cálculo dá ideia da densidade média de íons Mn^{2+} fora e dentro dos monodomínios.

Como existem 9 Mn^{2+} em cada "cluster", então quanto maior a quantidade de monodomínios em dado volume menos densa em Mn^{2+} a segunda fase e menor sua contribuição à luminescência.

A medida que a distância entre monodomínios aumenta, maiores os efeitos observados provenientes de íons manganês na entre-fase. Como a luminescência fornece dados sobre um volume, ao contrário do magnetismo (neste caso somente em interações de longo alcance), devemos considerar num modelo todos os íons Mn^{2+} numa média.

Conclusões

Observando os gráficos 1a e 1b, onde temos medidas a intensidade e a energia de pico da luminescência do Mn^{2+} na composição vítrea MnO, Al_2O_3, SiO_2 , notamos dois shifts em energia da ordem de $\sim 125 \text{ cm}^{-1}$ a $30^\circ K$ e $\sim 225 \text{ cm}^{-1}$ a $\sim 3^\circ K$, o segundo acompanhado do brusco aumento na intensidade, se iniciando a $\sim 20^\circ K$.

Assumimos, de acordo com resultados de outros autores⁽³⁾ que o manganês se encontra numa coordenação octaedral, pela cor vermelha característica desta espécie, que é encontrada na luminescência de nossa amostra (Fig. 4)

O shift em energia a $3^\circ K$ é satisfatoriamente explicado se levarmos em conta as interações de longo alcance previstas por Néel quando as direções Δ de orientação nos monodomínios antiferromagneticamente ordenados⁽¹⁰⁾ experimentam um bloqueio⁽⁵⁾. A ordem de grandeza de deslocamento do máximo da luminescência ($\sim 225 \text{ cm}^{-1}$) é cerca de cinco vezes maior que as comumente verificadas por uma simples transição antiferromagnética^(7,8,9) mas comparável aos shifts por contração na rede, quando o parâmetro desta é de alguma forma variado⁽²⁶⁾.

Holloway^(7,8,9), levou em conta o ordenamento magnético como uma fonte de distorção local da rede. A variação em energia do máximo da banda de emissão de cor, segundo o autor, ocorre como consequência do ordenamento, alterando o parâmetro de campo cristalino (Fig. 17,, Cap. V) do manganês, aumentando o campo onde este íon luminescente se encontra.

Se supomos os monodomínios como fontes locais de campo de deslocação, quando há interação de longo alcance, (ou seja intermonodomínio) este cluster de ve. experimentar uma contração anisotrópica de procedência magnética, criando um campo de deslocação da forma:

$$I \quad \bar{U} = \frac{P}{4 \pi (\lambda + 2\mu)} \frac{1}{r^3} \left\{ \frac{3\lambda + 5\mu}{6\mu} (3 \cos^2 \theta - 1) \hat{r} - \hat{\theta} \cos \theta \sin \theta + \frac{\hat{r}}{3} \right\}$$

idêntico ao provocado por um conjunto de defeitos não esféricos incrustados na esponja.

Este campo $\bar{U}$ tem um comportamento importante com a direção atuando sobre os íons Mn^{2+} na 2.^a fase resultando numa contração uniaxial ao redor de cada defeito (monodomínio) que estão ordenados a esta temperatura.

Este mecanismo altera assim o campo cristalino onde se encontra o Mn^{2+} .

Observando o diagrama de níveis das Fig 17, notamos que a transição responsável pela luminescência $4G \rightarrow {}^6S$ (*), decresce em energia quando o parâmetro de campo cristalino aumenta .

Ainda nesta região, notamos um aumento na intensidade da luminescência começando a $\sim 20^\circ K$ para crescer bruscamente até $2^\circ K$.

Este comportamento é explicado se verificarmos a dependência das regras de seleção com a simetria.

Quando o manganês em coordenação octaedral se contrai anisotropicamente, este octaedro pode ser deformado quebrando a simetria e permitindo as transições⁽⁴⁾. Cap. V (Fig. 18).

Quando há quebra da simetria da coordenação em que se encontra o Mn^{2+} (Fig. 18) uma transição proibida anteriormente pode passar a existir.

De uma forma geral, se analisarmos a integral

$\int \psi'_g \chi \psi_g d\tau$, que dá a intensidade de transição dipolar elétrica, observamos que, se o momento de dipolo elétrico pertence a uma representação ímpar, esta integral se anula pois as funções ψ_g são simétricas (no caso da simetria octaedral). Esta simetria da função ocorre devido a presença do centro de inversão.

No caso da configuração de simetria octaedral se submeter a campos anisotrópicos, surge uma distorção que pode destruir o centro de inversão (Fig. 18),

(*) $4G(4T_{1g}) \rightarrow {}^6S({}^6A_{1g})$ (7) (26-a)

fazendo com que ψ não apresente simetria com respeito ao centro de inversão. Assim é possível escrever a representação do produto $\psi' \psi$, numa base que contenha a do operador momento de dipolo e a integral:

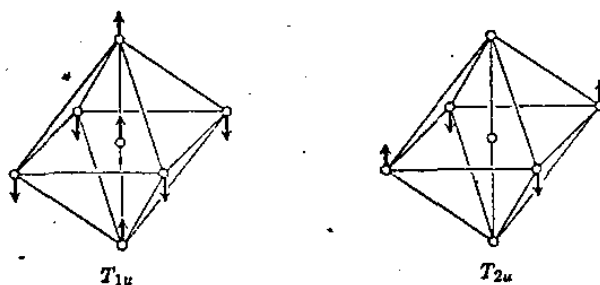
$$\int \psi' \times \psi \, d\tau \neq 0$$

Estas transições tem assim intensidade não nula, explicando o aumento da luminescência a esta temperatura.

Em resumo, o ordenamento a 3°K , por ter características anisotrópicas, quebra o centro de inversão do octaedro por distorção, modificando a regra de seleção com consequente aumento na intensidade da luminescência. Este processo causa o shift em energia, justamente pela magnetostrição que altera o parâmetro de campo cristalino.

Fig. 18

Duas das vibrações normais de uma molécula AB_6 , na qual os deslocamentos dos átomos destroem o centro de simetria.



Na região do 2º shift $\sim 30^\circ\text{K}$, os dados de susceptibilidade e a teoria de Néel, nos levam a concluir que existe o início de um superparamagnetismo, provocado pelo momento resultante de cada monodomínio (M_g ou Δ) antiferromagnética - mente ordenado.

Segundo Néel, o ordenamento de curto alcance em grãos de pequeno diâmetro, provoca um momento resultante em cada grão, que é livre para se orientar no espaço, estando sujeito às flutuações térmicas e possuindo um tempo médio de duração no espaço

$$\tau = \frac{1}{\gamma} e^{\omega_g / KT}$$

muito curto, ocupando posições, independente dos outros monodomínios.

O antiferromagnetismo ocorre em pequena escala, e a contração é provocada por um campo de deslocação da mesma forma que (I), porém menos intenso por causa da ordem de energia térmica a esta temperatura.

Os íons Mn^{2+} no volume da 2.^a fase vão sentir este campo, respondendo com uma contração anisotrópica para íons próximos do monodomínio como prevê a equação (I).

Para íons longe desta fonte de deslocação, o campo deve ter um comportamento diferente de (I).

$$(I) \quad \bar{U}_i = \frac{A}{r^3} \left[\{ B(3 \cos^2 \theta - 1) \hat{r} - \cos \theta \sin \theta r \hat{\theta} \} + \frac{\hat{r}}{3} \right]$$

Ou seja $\bar{U}$ se reduz a um campo produzido por um defeito esférico, para distâncias longas do monodomínio da forma:

$$(II) \quad \bar{U}_j = \frac{A}{r^3} \hat{r} + B \hat{r} \quad (43) \quad \text{com } B = 0$$

Portanto, o campo ao redor do monodomínio ordenado deve ter uma dependência com θ e r (I), produzindo nos íons Mn^{2+} próximos contração uniaxial, provocando o shift em energia como explicado anteriormente e consequente quebra de simetria ao seu redor.

Porém, as interações de curto alcance produzem na 2.^a fase um campo de deslocação com simetria radial (II), submetendo os íons magnéticos nesse espaço a uma contração isotrópica, resultante da soma de cada dos campos gerado por cada monodomínio.

A contribuição para a luminescência deve surgir do conjunto de íons Mn^{2+} no volume, tanto no monodomínio como fora.

Embora a densidade de Mn^{2+} seja maior nos clusters, estes predominam em quantidade na interfase possuindo maior peso no mecanismo de emissão.

Ocorre contração isotrópica na média com quebra de simetria local ao redor do monodomínio elevando muito pouco a intensidade de transição.

O acréscimo na intensidade de transição com a queda da temperatura tem sido explicado ⁽⁸⁾ pelo favorecimento de probabilidade das transições radiativas, quando há enfraquecimento das não radiativas nesta região (30°K).

O shift é explicado pela contração produzida pelo ordenamento de curto alcance, alterando o parâmetro de campo cristalino, de maneira similar ao primeiro caso a 3°K.

Este trabalho resultou num modelo para o vidro, que explica todo comportamento magnético e óptico, com resultados novos.

A luminescência produziu valiosa informação para a construção - deste modelo, o qual explica as deformações na rede com base no monodomínio magnético.

Outras experiências podem contribuir com grande intensidade assim como a luminescência nas propriedades de volume, como Espectroscopia Fotoacústica e Elipsometria.

A pressão uniaxial e a hidrostática podem simular contração anisotrópica e isotrópica respectivamente, no intuito de reproduzir na luminescência, Espectroscopia Fotoacústica, etc, as alterações medidas com auxílio da baixa temperatura.

Na luminescência, o shift e a quebra da regra de seleção no caso de pressão uniaxial, ou somente o primeiro na contração isotrópica.

Um novo campo está aberto para os vidros magnéticos.

Splitting dos níveis do "one-eletron" em diferentes simetrias.

l	$\chi(E)$	$\chi(C_2)$	$\chi(C_3)$	$\chi(C_4)$	
s	0	1	1	1	A_{1g}
p	1	3	-1	0	T_{1u}
d	2	5	1	-1	$E_g + T_{2g}$
f	3	7	-1	1	$A_{2u} + T_{1u} + T_{2u}$
g	4	9	1	0	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
h	5	11	-1	-1	$E_g + 2T_{1g} + T_{2g}$
i	6	13	1	1	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$

	O_h	T_d	D_{4h}	D_3	D_{2d}
s	a_{1g}	a_1	a_{1g}	a_1	a_1
p	t_{1u}	t_2	$a_{2u} + e_u$	$a_2 + e$	$b_2 + e$
d	$e_g + t_{2g}$	$e + t_2$	$a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + e_g$	$a_1 + 2e$	$a_1 + b_1 + b_2 + e$
f	$a_{2u} + t_{1u} + t_{2u}$	$a_2 + t_1 + t_2$	$a_{2u} + b_{1u} + b_{2u} + 2e_u$	$a_1 + 2a_2 + 2e$	$a_1 + a_2 + b_2 + 2e$
g	$a_{1g} + e_g + t_{1g} + t_{2g}$	$a_1 + e + t_1 + t_2$	$2a_{1g} + a_{2g} + b_{1g} + b_{2g} + 2e_g$	$2a_1 + a_2 + 3e$	$2a_1 + a_2 + b_1 + b_2 + 2e$
h	$e_u + 2t_{1u} + t_{2u}$	$e + t_1 + 2t_2$	$a_{1u} + 2a_{2u} + b_{1u} + b_{2u} + 3e_u$	$a_1 + 2a_2 + 4e$	$a_1 + a_2 + b_1 + 2b_2 + 3e$
i	$a_{1g} + a_{2g} + e_g + t_{1g} + 2t_{2g}$	$a_1 + a_2 + e + t_1 + 2t_2$	$2a_{1g} + a_{2g} + 2b_{1g} + 2b_{2g} + 3e_g$	$3a_1 + 2a_2 + 4e$	$2a_1 + a_2 + 2b_1 + 2b_2 + 3e$

Tabela de Caracteres

O	E	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$						
A_1	1	1	1	1	1						$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	-1	1	1	-1						$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
E	2	0	2	-1	0						
T_1	3	1	-1	0	-1	$(R_x, R_y, R_z); (x, y, z)$					(xy, xz, yz)
T_2	3	-1	-1	0	1						
O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

REFERÊNCIAS:

- (1) Menezes E.A. - Tese de Doutorado IFGW - UNICAMP
- (2) W.H.Turner and J.E.Turner, J.Am.Cer.Soc. 53, 6, 329(1970)
- (3) S.H.Linwood and W.A.Weyl, J.Opt.Soc.Am. 32, 443(1942)
- (4) Chemical Applications of Group Theory, Cotton 2nd Edition
- (5) Physique des bases temperatures-Ed by C.Dewitt, B.Dreyfus and P.G. de Gennes - N.Y. 1962
- (6) P.C.Schultz, J.Am.Cer.Soc. 57, 7, 309(1974)
- (7) W.W.Holloway,Jr and M.Kestigian, Phys.Rev.Let. 13, 7(1964)
- (8) W.W.Holloway,Jr and M.Kestigian, R.Newman and E.W.Proho Phys.Rev.Let. 11, 2(1963)
- (9) E.W.Profofsky, W.W.Holloway,Jr and M.Kestigian, J.Appl. Phys. 36, 1041(1945)
- (10) R.A.Vorkelst, R.W.Kline, A.M.de Graaf and H.O,Hooper, Magnetic Properties of COBALT and MANGANESE Aluminosilicate Glasses-submitted to Physical Review
- (11) A.W.Simpson, Phys.Stat.Sol. 40, 207(1970)
- (12) E.J.Frieble and N.C.Koon, L.K. and D.L.Kinser, J.Am. Cer. Soc. 57, 6, 237(1974)
- (13) A.W.Simpson and J.M.Lucas, J.Appl.Phys. 42, 6, 2181(1971)
- (14) J.D.Jackson Classical Electrodynamics J.Wiley & Sons, Inc 1962
- (15) R.Hasegawa, Phys.Rev.B 3, 5, 1631(1971)
- (16) J.W.Stout, J.Chem.Phys. 31, 3, 709(1959)
- (17) S.Kobe and K.Handrich, Phys.Stat.Sol. 42, K69(1970)
- (18) K.E.Lawson, J.Chem.Phys. 44, 11, 4159(1966)
- (19) D.S. McClude, J.Chem.Phys. 39, 11, 2850(1963)
- (20) D.C.Fowlis and C.V.Stager, Can.J.Phys. 47, 371(1968)
- (21) J.J.Rhine, S.J.Pickart, and H.A.Alperin, Phys.Rev.Let. 29, 23, 1562(1972)
- (22) M.Balkanski, R.C.C.Leite, S.P.S.Porto, Light Scattering in Solids third International Conference, Campinas, BRASIL, 1975.
- (23) L.Pal, T.Tarnockzi and G.Konczoz, Phys.Stat.Sol. 42, 49(1970)
- (24) Advanced Inorganic Chemistry E.A.Cotton and G.Wilkinson
- (25) Advanced Inorganic Chemistry F.A.Cotton and G.Wilkinson J.Wiley & Sons, Inc. NY 1962.
- (26) K.Narita, J.Phys.Soc.Jap. 16, 1, 99(1961)
- (27) C.C.Klick and J.H.Schulman, J.Opt.Soc.Am. 42, 12, 910(1952)
- (28) R.E.Trees, Phys.Rev. 83, 4, 756(1951)

- (29) D.H.Martin, Magnetism in Solids-London ILLIFE books 1967.
- (30) Y.Tanabe and S.Sugano, J.Phys.Soc.Jap. 9, 5,766(1954)
- (31) Magnetic Properties of Rare Earth Metals Ed. by R.J.Elliott-Plenum Press. London and New York, 1972.
- (32) Luminescence of Inorganic Solids; ed. by P.Goldberg, NY Academic Press, 1966
- (33) Introduction to Solid State Physics, Third Edition, C.Kittel
- (34) Magnetism, Vol. 3 G.T. Rado and H.Suhl NY, Academic Press 1966
- (35) Magnetism and Metallurgy, A.E.Berkowitz and E.Kneller-NY Academic Press 1969
- (36) The Mathematical Theory of Symmetry in Solids, C.J.Bradley and A.P.Cracknell-Clarendon Press-Oxford, 1972
- (37) A.T.Fiory and W.J.Kossler and L.H.Bieman, A.M. de Graaf-Spin Freezing in $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ Glass-A Muon depolarization study private communication.
- (38) T.J.Moran, N.K.Batra, R.A.Verhelst and A.M. de Graaf-Sound V Velocity Anomalies in Cobalt and Manganese Aluminosilicate Glasses - Submitted to Physical Review.
- (39) W.P.Mason, Crystal Physics of Interaction Processes, Academic Press, NY - 1966.
- (40) D.S.McClude, Electronic Spectra of Molecules and Ions in Crystal-Academic Press, NY - 1959.
- (41) T.Bates, Modern Aspects of the Vitreous State, Ed. by J. Mackenzie Washington.
- (42) C.Flynn, Point Defects and Diffusion-Oxford, Clarendon, 1972