

20

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO BROMATO DE NÍQUEL
HEXAHIDRATADO PELA
RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

ORIENTADOR : Prof. Dr. Curt Egon Hennies

JOSÉ SUASSUNA FILHO

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

MAIO DE 1975

Não me esquecerei da Srta. Sandra Ferreira que, com muita gentileza e eficácia assumiu a tarefa ingrata de datilografar esta tese.

À realização deste trabalho foi possível graças ao suporte financeiro do Conselho Nacional de Pesquisas, do Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

À minha mãe

I N D I C E

<u>INTRODUÇÃO</u>	04
<u>CAPÍTULO I</u> - GENERALIDADES	05
I.1 - Expressão da Hamiltoniana de campo cristalino	06
I.1.1-Expressão da Hamiltoniana H_C num sistema de eixos ternários	08
I.2 - O ion Ni^{2+} no campo cristalino do $Ni(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$	09
I.2.1-Estrutura cristalina da amostra	09
I.2.2-O ion livre Ni^{2+}	11
I.2.3-Ação do campo cristalino - Níveis de energia	11
I.3 - Níveis de energia do tripleto de spin (Γ_2).....	14
I.3.1-A Hamiltoniana de spin	14
I.3.2-Níveis de energia	15
I.3.3-Transições permitidas - Regras de seleção	16
I.3.4-Níveis de energia para uma orientação geral do campo magnético	18
I.4 - Previsão teórica do Espectro de R.P.E. do $Ni(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$	21
I.4.1-Largura e forma de linha	24
<u>CAPÍTULO II</u> - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	25
I. -Introdução	25
II. -Descrição geral do espectrômetro de R.P.E.	28
II.1 -O circuito de microonda	28
II.1.1-O sistema de detecção	30
II.1.2- "O power leveler"	30
II.2 -O campo magnético	30
II.3 -A cavidade ressonante	30

II.4	-O controle automático de frequência	31
II.5	-O sistema seletor	32
III.	-Descrição da montagem utilizada à baixa temperatura	34
III.1	-O criostato	34
III.1.1	-Rotação da amostra	36
III.1.2	-Medida do nível de Hélio Líquido	37
IV.	-O sistema de modulação	37
IV.1	-A unidade de modulação - Varian	37
IV.2	-Sistema de modulação à baixas temperaturas	39
IV.2.1	-Escolha da frequência de modulação	43
<u>CAPÍTULO III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS</u>		44
III.1	-Resultados obtidos para o $N_i(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$ à $4.2^{\circ}K$	44
III.2	-Aspectos gerais dos efeitos observados	45
III.2.1	-Espectros com \vec{H} no plano (110)	45
III.2.2	-Espectros com \vec{H} no plano (111)	46
III.2.3	-Largura e Forma de linha	52
III.3	-Espectros observados à $T = 1.3^{\circ}K$	52
III.4	-O espectro de absorção ótica	54
<u>CAPÍTULO IV - INTERPRETAÇÃO</u>		57
	Introdução	57
IV.1	-Estrutura magnética do $N_i(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$	57
IV.1.1	-Considerações sobre as direções de distorção	58
IV.2	-Comparação das previsões do modelo com os resultados experimentais	60
IV.2.1	-Considerações relativas à determinação de g e $ D $	62

IV.3 -Discussão geral e perspectivas	63
<u>CAPÍTULO V</u> - CONCLUSÃO	65
<u>APÊNDICE I</u>	66
<u>APÊNDICE II</u>	75
<u>REFERÊNCIAS</u>	76

I N T R O D U Ç Ã O

O objetivo do presente trabalho é de estudar os efeitos de campo cristalino sobre o ion paramagnético Ni^{2+} no Bromato de Níquel Hexahidratado, usando a técnica da Ressonância Paramagnética Eletrônica.

O comportamento dos ions da primeira série de transição sob a ação de campo cristalino de simetria cúbica ou octaedral é, de um modo geral, bem conhecido [1,9,10] .

Em nosso caso, para explicarmos os resultados experimentais (o valor do fator g e a separação a campo nulo D) se fez necessário admitirmos a hipótese da existência de uma distorção trigonal do campo cristalino octaedral dominante.

A primeira parte deste trabalho, exposta no CAPÍTULO I, é consagrada aos aspectos teóricos gerais concernentes aos efeitos de campo cristalino sobre os ions do grupo $3d^n$, Ni^{2+} , especificamente.

O CAPÍTULO II trata das técnicas experimentais . Apresentamos uma descrição geral do Espectrômetro de R.P.E. - utilizado e dos problemas de ordem técnicas que tiveram de ser superados para a realização desta experiência.

No CAPÍTULO III, expomos os resultados experimentais.

Estes resultados são discutidos e interpretados no CAPÍTULO IV considerando-se a distorção trigonal do campo cristalino. A conclusão constitui o CAPÍTULO V.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (R.P.E.) foi descoberta por E.ZAVOISKY em 1945. Desde então, um grande número de resultados, tanto experimentais como teóricos, têm comprovado a eficácia deste ramo da espectroscopia atômica no estudo do estado sólido. A técnica de ressonância utiliza certos meios como aplicação de campo magnético e energia eletromagnética para explorar as propriedades espectroscópicas de átomos ou ions nos sólidos.

A literatura relativa a este método é abundante ; inúmeras publicações podem ser encontradas, algumas menos [6,7,8], outras mais recentes [1,4,5] .

O objetivo deste Capítulo é de resumir certos aspectos teóricos concernentes, em particular, à influência do campo-cristalino sobre o estado fundamental dos ions da primeira série de transição, especificamente o do $N_i^{2+}(3d^8)$.

I.1 - EXPRESSÃO DA HAMILTONIANA DE CAMPO CRISTALINO

Os ions da primeira sêrie de transiçãõ possuem uma camada (3d) incompleta. Sãõ caracterizados por um fraco acoplamento spin-õrbita, em relaçaõ ã magnitude do campo cristalino. A influênciã deste ùltimo, por sua vez, ã tratada como uma perturbaçaõ sobre o estado fundamental do ion livre. A Hamiltoniana de campo cristalino de um ion de transiçãõ em simetria cúbica(ou octaedral) estã descrita em alguns trabalhos [4,9,10]. Entretanto, como certos detalhes do cãlculo desta Hamiltoniana nos serãõ ùteis, vamos expor de forma compacta suas diferentes etapas.

A descriçaõ dos efeitos do campo cristalino ã baseada no modelo de carga pontual⁽¹⁰⁾. Nesta aproximaçaõ, o campo cristalino ã produzido por um arranjo de cargas (ou dipolos) pontuais em torno do ion central. Como consequênciã, o potencial eletrostãtico prõximo de um ion particular deve satisfazer a equaçãõ de Laplace ,

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

As soluções da equaçãõ (I.1) podem ser expandidas em harmõnicos esfêricos como segue :

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

Onde A_n^m sãõ constantes usualmente medidas experimentalmente.

Usando-se as propriedades bem conhecidas dos harmõnicos esfêricos, ã possível mostrar que para eletrõns d, todas

as contribuições a $V(r, \theta, \phi)$ de harmônicos esféricos de ordem maior que 4 serão nulas, tal que V pode ser escrito

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

Considerando que esta energia deverá ser invariante frente às transformações que conservam o cubo (ou octaedro) pode também ser mostrado⁽¹⁰⁾ que, num sistema de eixos "quaternários" (eixo Oz paralelo a uma direção $[001]$ do cubo), V assume a forma

$$V(r, \theta, \phi) = a_0 r^4 \left[Y_0^4 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_{-4}^4) \right] \quad (I.4)$$

onde o termo Y_0^0 foi omitido por afetar unicamente o ponto zero de energia.

Os níveis de energia e as autofunções correspondentes do íon no campo cristalino perturbante são encontrados diagonalizando-se a matriz formada por elementos do tipo :

$$\begin{aligned} \langle L, M_j | a_0 r^n Y_n^m(\theta, \phi) | L, M_k \rangle &= a_0 \langle R | r^n | R \rangle \times \\ \langle \phi_j | Y_n^m(\theta, \phi) | \phi_k \rangle & \end{aligned} \quad (I.5)$$

onde usamos o fato de que a função de onda do elétron pode ser escrita como um produto de uma função radial $|R\rangle$ e uma função angular $|\phi_i\rangle$.

A integral radial $\langle r^n \rangle = \langle R | r^n | R \rangle$ é geralmente tratada como parâmetro e a expressão (I.5) para elétrons 3d reduz-se à forma :

$$a_0 \langle r^4 \rangle \int Y_m^{2*} \left[Y_0^4 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_{-4}^4) \right] Y_m^2 d\Omega \quad (I.6)$$

Um método alternativo para evoluir estes elementos de matriz foi desenvolvido por Stevens⁽¹¹⁾. Usando o teorema de Wigner-Eckart,

$$\langle j_1, m_1 | Y_m^n | j_2, m_2 \rangle \propto \langle j_1, m_1 | T_m^n | j_2, m_2 \rangle \quad (I.7)$$

(onde T_n^m é qualquer operador tensorial irreduzível), Stevens⁽¹¹⁾ mostrou que o harmônico esférico Y_n^m é proporcional ao operador $\tilde{O}_n^m(\vec{L})$, função de L_x , L_y e L_z (\vec{L} sendo o momento angular orbital).

Um operador equivalente para o campo cristalino pode então ser definido. Seguindo o tratamento precedente, Hutchings⁽¹⁰⁾ mostrou que a Hamiltoniana para um ion 3d em simetria cúbica pode ser escrita na forma :

$$H_c = a_0 \langle r^4 \rangle A \left[O_0^4(\vec{L}) + 50 O_4^4(\vec{L}) \right] \quad (I.8)$$

Os elementos de matriz dos operadores equivalentes de Stevens, $\tilde{O}_n^m(\vec{L})$, entre estados de constante L encontram-se tabelados em diversas publicações [5,10,11]. a_0 e A são parâmetros do campo cristalino aos quais nos referimos posteriormente.

1.1.1 - EXPRESSÃO DA HAMILTONIANA H_c NUM SISTEMA DE EIXOS TERNÁRIOS

A expressão (I.8) é a Hamiltoniana do campo cristalino calculada num sistema de eixos quaternários. Por outro lado, como estamos na presença de uma distorção trigonal, é interessan

te que H_c seja escrita num sistema de eixos ternários (eixo Oz paralelo a uma direção $[111]$ do cubo (ou octaedro)). Neste sistema de eixos, a Hamiltoniana de campo cristalino pode ser escrita de uma maneira bastante simples. Segundo Hutchings⁽¹⁰⁾ a expressão de H_c no referencial precedente pode ser escrita na forma :

$$H_c^{(3)} = -\frac{2}{3} B_4 \left[O_4^0(\vec{L}) - 20\sqrt{2} O_4^3(\vec{L}) \right], \quad (1.9)$$

onde

$$B_4 = a_0 \langle r^4 \rangle A.$$

Um esboço dos níveis de energia relativos ao termo fundamental (3F) do N_i^{2+} no campo cristalino expresso por esta Hamiltoniana será feito no parágrafo seguinte :

1.2 - O ION N_i^{2+} NO CAMPO CRISTALINO DO $N_i(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$

1.2.1 - ESTRUTURA CRISTALINA DA AMOSTRA

O grupo espacial do $N_i(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$ foi determinado por C. Belderbos⁽¹²⁾, (T_h^6), o mesmo do $Zn(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$, cuja estrutura cristalográfica foi detalhadamente investigada por Yü and Beevers⁽¹³⁾ e Wyckoff⁽¹⁴⁾ por meio de Raio-X. Vamos, portanto, assumir que a estrutura do sal em estudo possa ser inferida daquela do bromato de zinco hexahidratado.

De acordo com esta estrutura, os átomos de níquel formam uma rede de face centrada tendo cada N_i um grupo coordenado de seis moléculas d'água formando um octaedro aproximadamente regular (Fig.1). Os resultados de raios-X evidenciam quatro ions por célula unitária, dispostos de acordo com o grupo espacial (T_h^6). Cada complexo $[N_i(6H_2O)]$ situa-se num centro de simetria sobre um eixo C_3 e tem como vizinhos mais próximos,

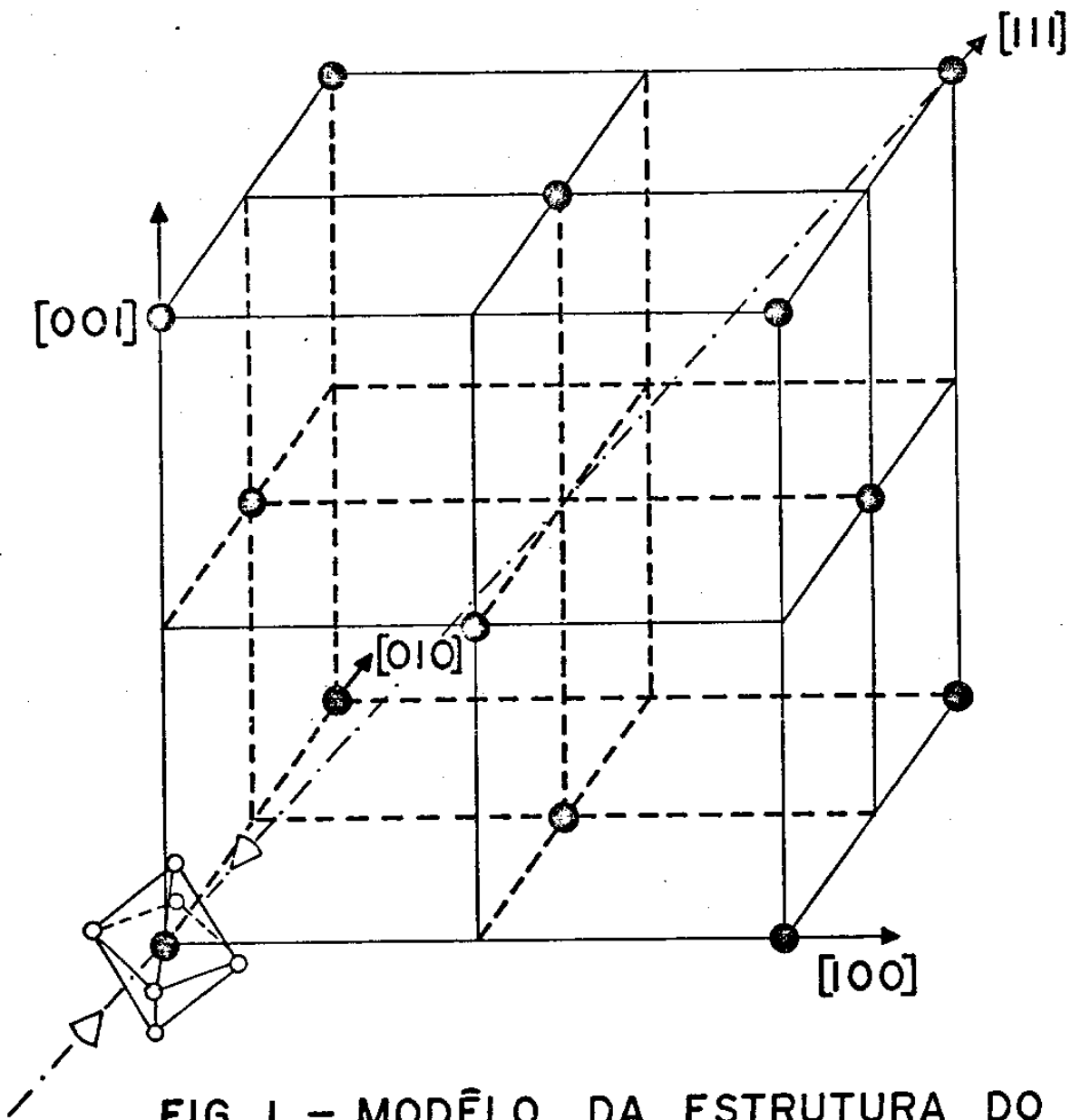


FIG. 1 - MODÉLO DA ESTRUTURA DO $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MOSTRANDO EM DETALHES A VIZINHANÇA DE UM ÍON DE NÍQUEL.

- — Ni^{2+}
- — H_2O
- ▽ — BrO_3

dois grupos bromatos (BrO_3) dispostos segundo este mesmo eixo. Os três oxigênios deste grupo formam a base equilátera de uma pirâmide em cujo vértice encontra o átomo de bromo.

Como consequência desta coordenação, é evidente que cada ion N_i^{2+} está exposto a um campo cristalino predominantemente octaédrico com uma pequena distorção trigonal de origem eletrostática [15,16].

O bromato de níquel hexahidratado cristaliza-se na forma de um octaedro, onde o plano (110) evidencia-se como plano de clivagem e as faces {111} são "faces de crescimento" do cristal⁽¹³⁾. As amostras em estudo formam monocristais de coloração verde.

I.2.2 - O ION LIVRE N_i^{2+}

O ion livre N_i^{2+} tem uma configuração eletrônica ($3d^8$). A regra de Hund prevê um spin efetivo $S=1$ que pode ser considerado como surgindo de duas lacunas na camada 3d cujos spins estão alinhados. É previsto também um momento orbital $L=3$ tal que o ion livre está num estado 3F .

I.2.3 - AÇÃO DO CAMPO CRISTALINO - NÍVEIS DE ENERGIA

O ion N_i^{2+} está cercado por seis moléculas d'água que se comportam como dipolos elétricos orientados de tal maneira que cada um dos oxigênios aponta para o centro do octaedro [15,16]. A Teoria de Grupos prevê a decomposição do termo fundamental 3F sob a ação do campo cristalino de simetria octaédrica. De fato, este termo corresponde à representação irredutível D_3 , do grupo das rotações. A decomposição desta representação no grupo de octa-

edro dá lugar a três representações irredutíveis :

$$D_3 = (1)\Gamma_2 + (3)\Gamma_5 + (3)\Gamma_4 . \quad (I.10)$$

correspondentes a três níveis Stark; o número entre parênteses - indica a degenerescência orbital de cada nível.

Voltando aos aspectos teóricos apresentados no parágrafo anterior, o parâmetro que aparece na expressão (I.9) pode ser escrita na notação de STEVENS como :

$$a_0^4 \langle r^4 \rangle_A = B_4 = A_4 \langle r^4 \rangle \langle L || \beta || L \rangle \quad (I.11)$$

onde A_4 é um parâmetro que depende da distribuição de cargas (Ze) na vizinhança do ion e encontra-se tabelado [4,5] para várias configurações. Especificamente ,

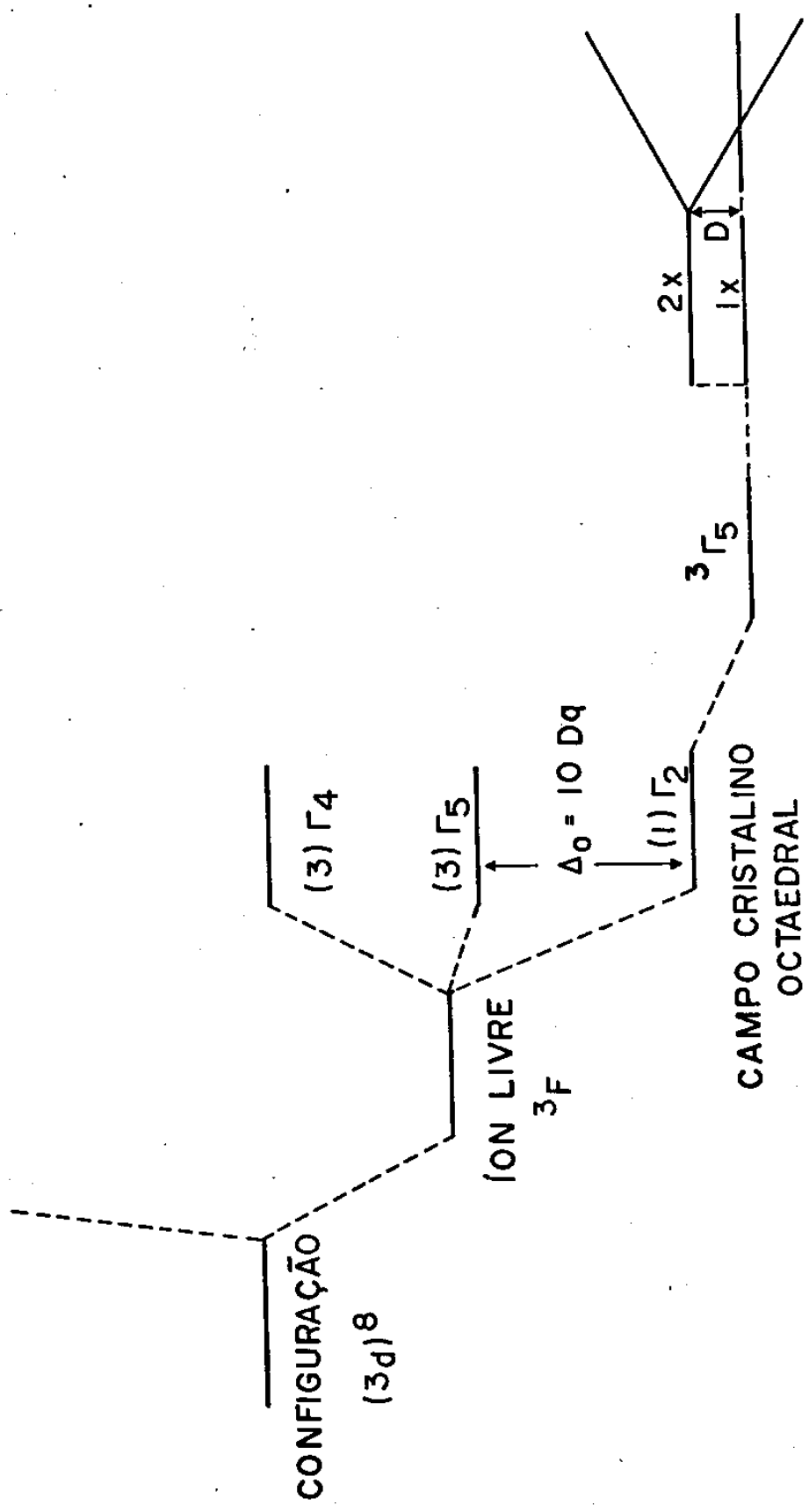
$$A_4(\text{octaedro}) = \frac{7}{16} \frac{Ze^2}{R^5}$$

(R) sendo a distância da carga $-Ze$ ao centro do octaedro. $\langle L || \beta || L \rangle$ são os coeficientes de STEVENS⁽¹¹⁾ que dependem da configuração eletrônica do ion paramagnético e seus valores numéricos para o grupo (3d) estão tabelados (M.T. HUTCHINGS, pg. 252) :

$\langle L || \beta || L \rangle = + \frac{2}{315}$ para a configuração $(3d^8)^3F$. Desse modo, $B_4 > 0$ para o N_i^{2+} num campo cristalino octaedral.

Abragan e Bleaney⁽⁵⁾ usando a Hamiltoniana (I.9) calcularam as energias correspondentes às representações Γ_2, Γ_5 e Γ_4 para ions cujo termo fundamental é 3F , com $L = 3$:

$$\begin{aligned} W(\Gamma_2) &= - 720 B_4 \\ W(\Gamma_5) &= - 120 B_4 \\ W(\Gamma_4) &= 360 B_4 \end{aligned} \quad (I.12)$$



$\lambda L \cdot S$ + DISTORÇÃO TRIGONAL + EFEITO ZEEMAN

FIG. 2 - ESQUEMA DOS NÍVEIS DE ENERGIA DA CONFIGURAÇÃO $(3d)^8$.
 (OS TERMOS EXCITADOS DESTA CONFIGURAÇÃO COM SUAS RESPECTIVAS
 DECOMPOSIÇÕES PELO CAMPO CRISTALINO NÃO ESTÃO REPRESENTADOS!).

Estes níveis de energia correspondem ao diagrama à esquerda, na Figura 2. Para a configuração $(3d^8) B_4 > 0$ e o estado mais baixo é o singleto orbital Γ_2 :

$W(\Gamma_2) = - 720 B_4$: Fundamental, degenerescência de spin = $2S+1=3$.

I.3 - NÍVEIS DE ENERGIA DO TRIPLETO DE SPIN (Γ_2)

I.3.1 - A HAMILTONIANA DE SPIN

Na presença de um campo cristalino octaedral, as separações típicas entre os níveis de energia orbitais são da ordem de 10.000 a 15.000 cm^{-1} para os ions divalentes do grupo $(3d^n)$, muito maiores que ambos, o splitamento spin-órbita ($\lambda \sim 300 \text{ cm}^{-1}$) e separação entre os níveis de spin a campo magnético nulo ($D \sim 2 \text{ cm}^{-1}$) - causada pela distorção do campo octaedral. No fenômeno da ressonância paramagnética, em geral, são observadas transições somente entre os níveis de energia mais baixos⁽¹⁾. Do ponto de vista teórico, o que se precede nos permite tratar tais níveis como isolados dos mais altos, embora estes possam influenciar consideravelmente o estado fundamental em alguns casos⁽⁵⁾.

Um método muito útil, que consiste em descrever o multiplete de spin fundamental em termos de uma Hamiltoniana de Spin, foi desenvolvido por Pryce⁽¹⁷⁾. É evidente que a escolha desta Hamiltoniana deve ser compatível com o modelo do campo cristalino e permita a descrição dos resultados experimentais.

Os efeitos combinados da parte não cúbica do campo cristalino e do acoplamento spin-órbita produzem uma pequena separação do singleto orbital mais baixo, triplamente degenerado devido ao spin ($S = 1$). Seguindo o método de Pryce, e na presença de um campo magnético o tripleto de spin é aproximadamente descrito -

pela Hamiltoniana :

$$H_S = g\beta\vec{H} \cdot \vec{S} + DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) , \quad (I.13)$$

se a parte não cúbica do campo cristalino \bar{e} de simetria rômica . g \bar{e} o fator espectroscópico considerado isotrópico do ponto de vista experimental para os sais hidratados de níquel. β \bar{e} o magneton de Bohr. D e E são parâmetros do campo rômico.

I.3.2 - NÍVEIS DE ENERGIA

A Hamiltoniana de spin precedente nos conduz aos níveis de energia W_i dados pelas expressões AI.5 a AI.7 (Apêndice I) para o caso geral de simetria rômica. Entretanto, resultados experimentais de ressonância [15,18] e susceptibilidade magnética⁽¹⁹⁾ mostram que $E/D \ll 1$ tanto para o Bromato de Níquel como para os demais sais hidratados com estrutura análoga. Do ponto de vista experimental podemos considerar a forma particular de campo rômico, o campo trigonal ($E = 0$), axialmente simétrico, correspondendo à distorção axial de cada octaedro de águas que cerca o ion paramagnético. A validade desta suposição poderá ser tratada a partir dos resultados experimentais obtidos.

Os níveis de energia do tripleto de spin fundamental do ion paramagnético Ni^{2+} em simetria trigonal, são obtidos diretamente das expressões (AI.5, 6 ou 7) (Apêndice I) para o campo magnético externo orientado paralelo e perpendicularmente à direção de distorção (eixo-z):

$$\vec{H} \parallel z : \begin{aligned} W_1 &= 0 \\ W_2 &= D - g\beta H_{\parallel} \\ W_3 &= D + g\beta H_{\parallel} \end{aligned} \quad (I.14)$$

$$\begin{aligned}
 H \perp z : \quad W_1 &= \frac{D}{2} - \left[\left(\frac{D}{2} \right)^2 + g^2 \beta^2 H^2 \right]^{1/2} \\
 W_2 &= \frac{D}{2} + \left[\left(\frac{D}{2} \right)^2 + g^2 \beta^2 H^2 \right]^{1/2} \\
 W_3 &= D
 \end{aligned} \tag{I.15}$$

O comportamento destes níveis de energia em função da intensidade do campo magnético externo é mostrado na (Fig.3). Quando o campo magnético está nas direções paralela e perpendicular à direção de distorção, as transições experimentalmente observadas podem ser facilmente comparadas com a teoria e os parâmetros g e D determinados usando-se as expressões (I.14; 15).

I.3.3 - TRANSIÇÕES PERMITIDAS : REGRAS DE SELEÇÃO

Para obtermos as regras de seleção que governam as transições entre os níveis de energia do tripleto de spin mais baixo, se faz necessária a determinação de seus estados de spin. Uma boa aproximação para estes estados consiste em tomá-los como produtos do estado orbital mais baixo com os auto-estados da Hamiltoniana de spin eq.(I.13) com $E = 0$ (distorção trigonal).

Desde que escolhemos o eixo-z do campo rômico como eixo de quantização, S_z é diagonal com auto-estados $|1\rangle$, $|0\rangle$ e $|-1\rangle$. Sendo θ o ângulo entre o campo magnético externo e a direção - z, então :

Para $\theta = 0^\circ \rightarrow \vec{H} \parallel z$ - os estados correspondentes aos níveis de energia eqs.(I.14) são :

$$\begin{aligned}
 W_1 &: |0\rangle \\
 W_2 &: |-1\rangle \\
 W_3 &: |1\rangle
 \end{aligned} \tag{I.16}$$

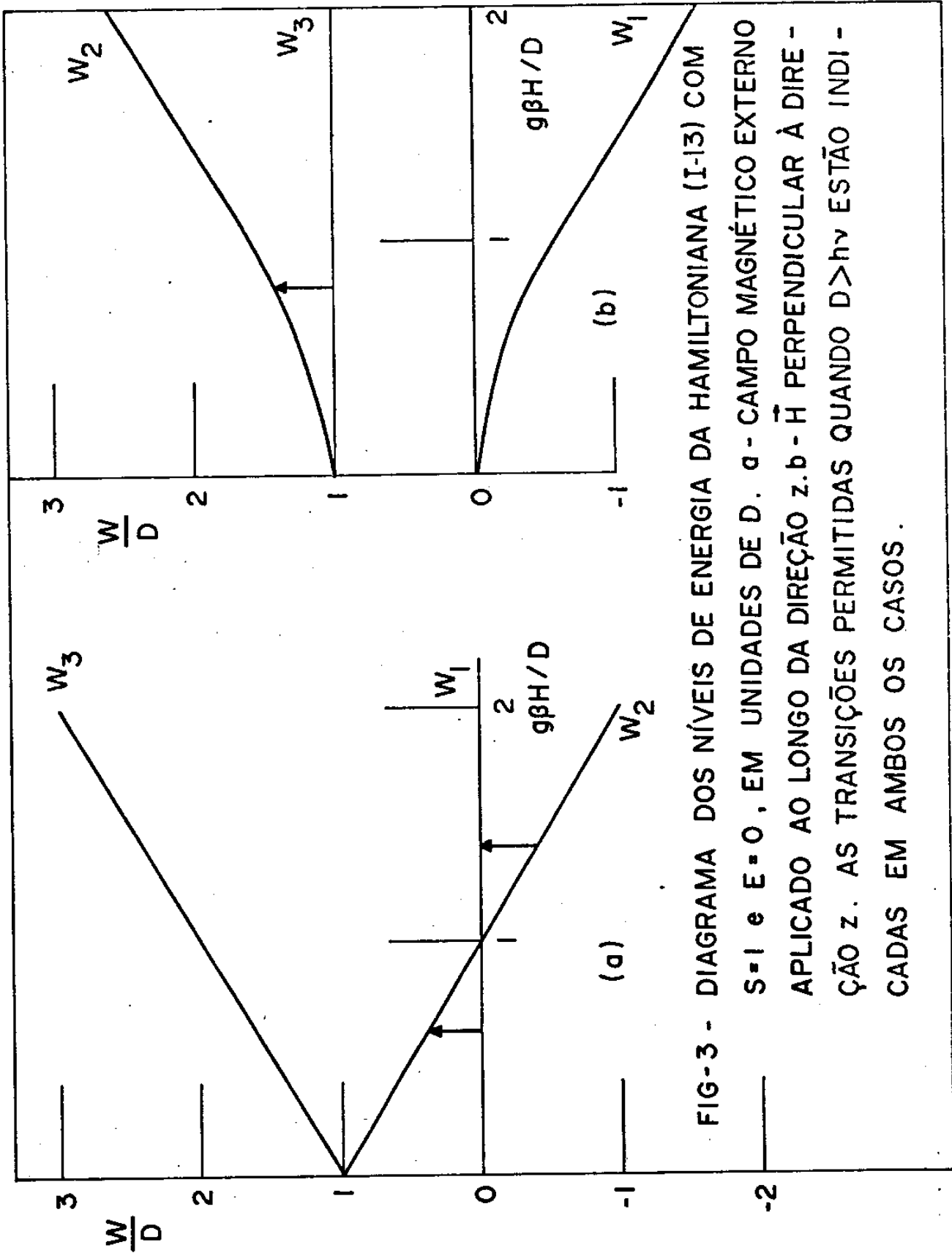


FIG-3 - DIAGRAMA DOS NÍVEIS DE ENERGIA DA HAMILTONIANA (I-13) COM

$S=1$ e $E=0$, EM UNIDADES DE D . a - CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO APLICADO AO LONGO DA DIREÇÃO z. b - \vec{H} PERPENDICULAR À DIREÇÃO z. AS TRANSIÇÕES PERMITIDAS QUANDO $D > h\nu$ ESTÃO INDICADAS EM AMBOS OS CASOS.

Para $\theta = \frac{\pi}{2} \rightarrow \vec{H} \perp z$ - Podemos mostrar facilmente que os estados correspondentes aos níveis de energia eqs.(I.15) são :

$$W_1 : g\beta H \{ |1\rangle + |-1\rangle \} - \sqrt{2} W_2 = 0$$

$$W_2 : g\beta H \{ |1\rangle + |-1\rangle \} - \sqrt{2} W_1 = 0$$

$$W_3 : \{ |1\rangle - |-1\rangle \}$$

Em ambos os casos o estado orbital foi omitido por ser o mesmo para cada nível de energia de spin.

As regras de seleção para o campo magnético oscilante de microonda são tais que (ver Apêndice II) :

Para $\vec{H} \parallel z \rightarrow$ as transições $W_1 \leftrightarrow W_3$ e $W_1 \leftrightarrow W_2$ são permitidas, enquanto $W_2 \leftrightarrow W_3$ é proibida.

Para $\vec{H} \perp z \rightarrow$ as transições permitidas são : $W_1 \leftrightarrow W_3$ e $W_2 \leftrightarrow W_3$, enquanto $W_1 \leftrightarrow W_2$ é proibida.

Como veremos no Capítulo IV, estes resultados serão úteis na identificação das transições observadas experimentalmente.

I.3.4 - NÍVEIS DE ENERGIA PARA UMA ORIENTAÇÃO GERAL DO CAMPO MAGNÉTICO

Em geral, as linhas de ressonância para os diferentes ions da célula unitária ocorrem a diferentes campos magnéticos. Neste caso, a interpretação dos resultados experimentais mostra a conveniência do cálculo dos níveis de energia como uma função da intensidade do campo magnético externo e de sua orientação em relação à direção de distorção. Para uma orientação geral do campo magnético estas energias são dadas pelas raízes da equação característica AI.8 do Apêndice I. O cálculo foi executado numericamente mediante a ajuda de um computador PDP-11. O ângulo θ foi variado de zero a 180° enquanto G assumiu valores de zero a 10 com variação de 0.01. O comportamento teórico das possíveis transições foi previsto em função de H e θ , como mostra a (Fig.4-a,b,c).

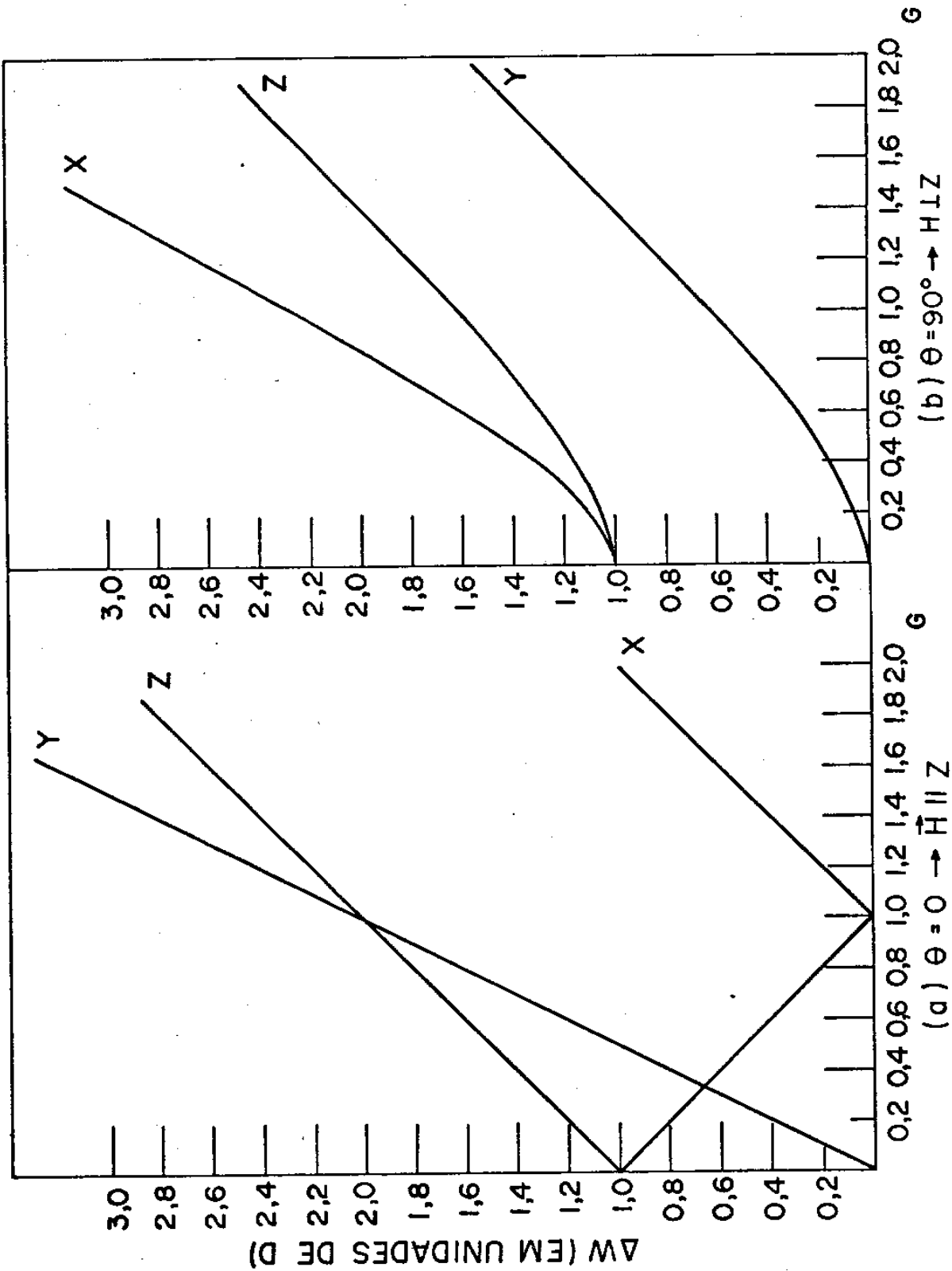
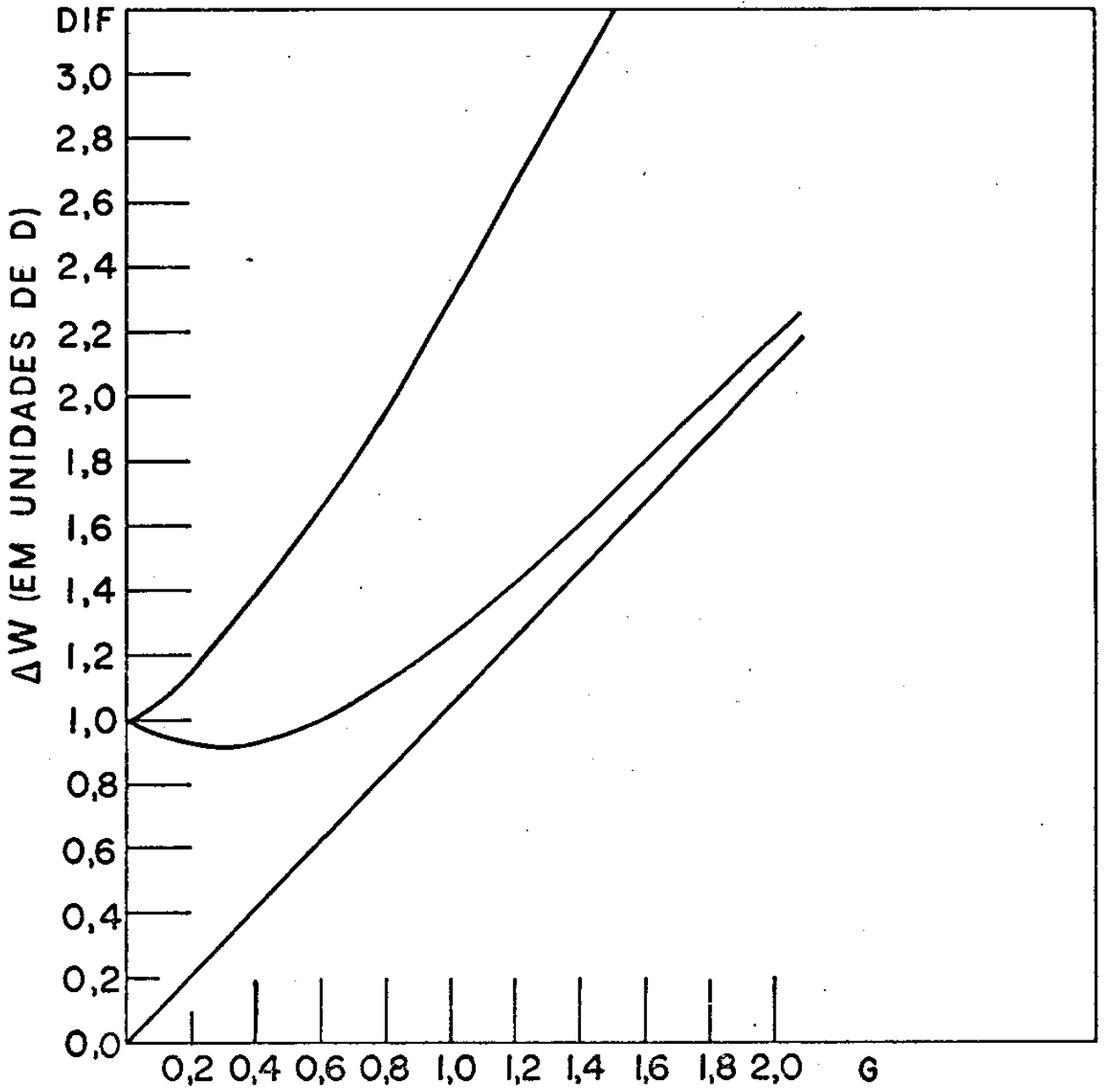


FIG-4 - TRANSIÇÕES NO $N_j(B, O_3)_2 \cdot 6H_2O$ CALCULADAS DA EQ. (EM UNIDADES DE D). AS CURVAS $X = |W_2 - W_1|$, $Y = |W_3 - W_2|$ e $Z = |W_3 - W_2|$



(c) $\rightarrow \theta = 55^\circ$

Uma vez resolvida a equação característica a dependência angular do espectro de ressonância representada na (Fig.5) foi evoluída para um íon particular determinando-se os valores de G que satisfazem a equação de ressonância :

$$W_j - W_k = h\nu ; j \neq k (j, k = 1, 2, 3) \quad (I.16)$$

onde $h\nu$ é a energia de microonda igual a 0.310 cm^{-1} à temperatura de 4.2°K .

I.4 - PREVISÃO TEÓRICA DO ESPECTRO DE R.P.E. DO $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

De um modo geral, quando a célula unitária contém um determinado número de complexos magnéticos, os eixos de campo cristalino (x_i, y_i, z_i), devem ser determinados para cada complexo. No caso de simetria trigonal, o espectro de ressonância paramagnética apresenta simetria axial em torno da direção de distorção de cada complexo. Nestas circunstâncias a determinação das orientações relativas dos eixos z_i (direções de distorção) é suficiente para explicar o comportamento angular do espectro de ressonância. No caso do $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a análise cristalográfica realizada por Yü e Beevers⁽¹³⁾ indicam quatro complexos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$ por célula unitária.

Um modelo proposto para a estrutura magnética dos sais hexahidratados de níquel, em geral, é o seguinte : No caso de quatro complexos por célula unitária, estes se encontram nos vértices de um tetraedro regular com suas respectivas direções de distorção voltadas para o centro do tetraedro.

Diversos autores adotaram este modelo em estudos de susceptibilidade magnética. Oliveira⁽¹⁹⁾ no $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Hou e Bloembergen⁽²⁰⁾ no $\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e Watanabe⁽²¹⁾ no $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

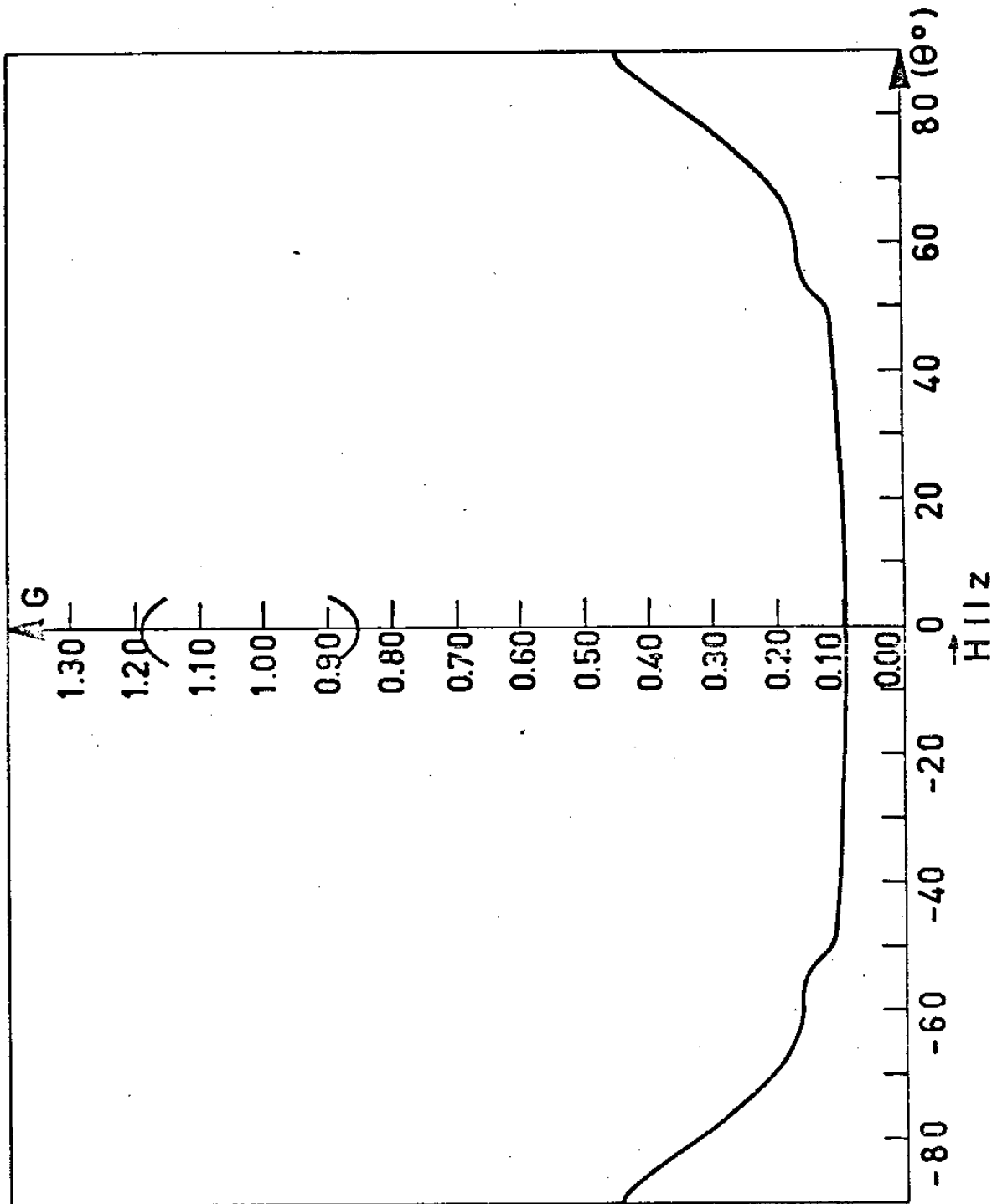


Fig:5 - DEPENDÊNCIA ANGULAR DO ESPECTRO TEÓ-
RICO DE UM ÍON Ni^{2+} DEDUZIDA DA EQ.(A1-8) USANDO-SE
 $h\nu = 0.310 \text{ cm}^{-1}$ PARA $D=1.80 \text{ cm}^{-1}$, A 4.2°K .

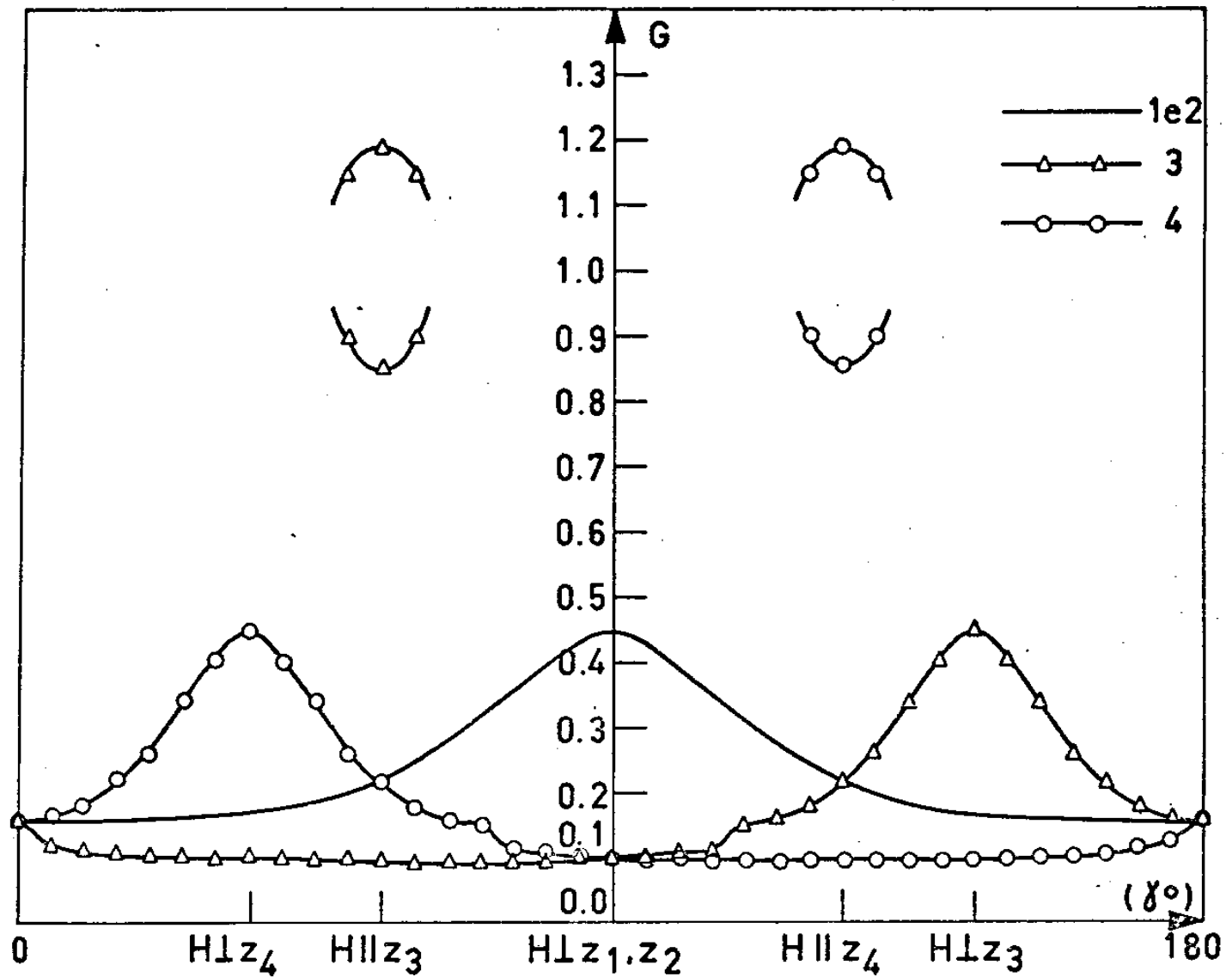


Fig: 6 - DEPENDÊNCIA ANGULAR DO ESPECTRO DE R.P.E.

NO $Ni(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$ CALCULADA TEORICAMENTE USANDO $h\nu = 0.310 \text{ cm}^{-1}$ E $D = 1.80 \text{ cm}^{-1}$ À $T = 4.2^\circ K$, γ DEFINE A DIREÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO APLICADO EM RELAÇÃO A DIREÇÃO $[001]$ DO CRISTAL. SÃO CONSIDERADOS OS 4 IONS Ni^{2+} DA CÉLULA UNITÁRIA.

A figura 6 mostra o espectro teórico de R.P.E. do $Ni(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$ previsto com base neste modelo e usando-se os resultados do parágrafo anterior obtidos para um ion de níquel, (Fig.5). Foram consideradas as contribuições do $4 N_i^{2+}$ da célula-unitária. O campo magnético externo foi suposto girar no plano (110) formando um ângulo γ com a direção $[001]$ do cristal. As orientações relativas entre as direções de distorção Z_i ($i=1,2,3,4$) estão claramente indicadas no espectro. Como sugere a (Fig.1) cada uma destas direções Z_i encontra-se ao longo de uma direção do tipo $[111]$ do cubo unitário.

I.4.1 - LARGURA E FORMA DE LINHA

O problema do alargamento e assimetria de linhas de ressonância em cristais iônicos, magneticamente concentrados foi levantado por diversos autores [20,21]. Bloembergen⁽²⁷⁾ por exemplo, concluiu que a grande largura de linha no caso do $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ impediram a determinação de parâmetros na experiência de ressonância paramagnética. Griffiths e Owen⁽²⁶⁾ mostraram que os parâmetros de campo rômboico ou trigonal podem variar significativamente com a concentração. No caso do $Ni, ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ diluído foi encontrada uma variação em torno de 20% nos parâmetros medidos em relação aos parâmetros do $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$ concentrado.

A teoria de largura de linha neste tipo de sais hidratados é muito complicada desde que há interações dipolar e de "exchange" entre os ions magnéticos.

Na primeira etapa deste trabalho vamos considerar somente os efeitos do campo cristalino que deverão ser predominantes. A necessidade de se levar em conta a correção advinda das interações de "exchange" deverá ser decidida a partir dos resultados experimentais obtidos.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

I. INTRODUÇÃO

O objetivo deste Capítulo será o de resumir alguns aspectos técnicos relativos ao Espectrômetro de R.P.E. por nós utilizado.

A observação do fenômeno da Ressonância Paramagnética Eletrônica (R.P.E.) se faz mediante as variações das propriedades magnéticas da amostra em estudo. Na ressonância, a amostra se encontra a uma susceptibilidade magnética dinâmica $\chi = \chi' - i\chi''$ onde χ' representa a dispersão e χ'' a absorção. Os espectrômetros utilizados fornecem, em geral, um sinal que é proporcional à derivada da curva de absorção $\left[\frac{d\chi''(\vec{H})}{dH} \right]$. As montagens correntemente utilizadas funcionam a comprimentos de onda de 3cm a 8mm. Algumas vezes, e não é raro, certas experiências requerem a utilização de uma montagem funcionando a 4mm. O emprego de altas frequências em R.P.E. apresenta, de fato, numerosas vantagens:

- Elas permitem uma identificação relativamente fácil de raias de estrutura fina nos casos onde a separação de níveis a campo magnético nulo é relativamente elevada.

- Permitem a observação de efeitos de segunda ordem devido às estruturas hiperfinas, sempre pequenas em relação ao efeito Zeeman.

Vamos fixar nossa discussão sobre um espectrômetro de R.P.E., trabalhando na banda X (3cm). Ele está representado na (Fig.7) e seu princípio de funcionamento é o seguinte:

A amostra é colocada numa cavidade ressonante, sob a ação simultânea de um campo magnético estático H_0 e de um pequeno campo magnético de microondas H_1 . O primeiro provoca a separação Zeeman entre os níveis eletrônicos nos ions paramagnéticos, enquanto que o último induz transições entre estes níveis. As energias de separação Zeeman podem ser medidas diretamente determinando-se as frequências que induzem tais transições. Se o estado fundamental contém níveis separados a campo magnético nulo (da ordem de cm^{-1}) estas separações podem ser precisamente determinadas (1).

Numa variação lenta de H_0 em torno do campo de ressonância, a absorção de energia por centros ou complexos magnéticos, provoca um ligeiro deslocamento da frequência da cavidade, bem como uma pequena variação de seu fator de qualidade - (Q). Como não desejamos observar o deslocamento de frequência que representa a dispersão, ajustamos a frequência do gerador àquela da cavidade. A modificação do fator de qualidade se traduz mediante uma pequena variação do coeficiente de reflexão no ramo-2 do Tê-mágico e provoca um ligeiro desequilíbrio do ponto de medida. Este desequilíbrio é detectado no ramo-4 do Tê. Para facilitar a detecção destas pequenas variações, modulamos o campo magnético externo \vec{H}_0 . A informação obtida apresenta-se sob a forma de uma pequena diferença do potencial (d.d.p) alternada nas bordas de um cristal detector. A amplitude de desta d.d.p é proporcional à derivada da curva de absorção $\left[\frac{d\chi''(H_0)}{dH_0} \right]$ e à amplitude de modulação H_m , desde que esta última reste pequena diante da largura da linha $\chi''(H_0)$. Após amplificado e demodulado por uma detecção síncrona, o sinal é aplicado à entrada - y de um registrador xy. A entrada - x recebe -

as variações de campo magnético por intermédio de uma pequena diferença de potencial que lhe é proporcional.

II. DESCRIÇÃO GERAL DO ESPECTRÔMETRO DE R.P.E.

As unidades básicas que compõem o espectrômetro de R.P.E. utilizado vêm ilustradas na (Fig.7) e compreendem essencialmente :

II:1 - O Circuito de Microonda

A energia de microonda é gerada por um "Klystron"- VARIAN- operando no intervalo de frequência de 8.8 a 9.6 GHz , e pode deliberar uma potência máxima de 200 mw. O "Klystron" é modulado mecanicamente por um controle de frequência calibrada no painel e que varia simultaneamente a voltagem do refletor do Klystron para manter sua oscilação. A saída do "Klystron" - passa através de um isolador (permite o sinal fluir numa direção única), de um "power leveler" e de um acoplador direcional. A potência de microonda é, então, atenuada antes de ser aplicada à entrada-1 do Tê-mágico, que transmite o sinal para a cavidade ressonante e permite a detecção da potência refletida pela célula de medida mediante ajuda de um cristal detector. No ramo-4 do Tê um circulador dirige a energia de microonda, modulada à frequência do campo de modulação H_m , para o cristal detector que demodula esta energia. A voltagem resultante contém o sinal de R.P.E. e a frequência desta voltagem corresponde - àquela da voltagem usada para a modulação do campo magnético - externo \vec{H}_0 . Do cristal detector o sinal de R.P.E. é amplificado num circuito pré-amplificador e enviado à unidade de modulação através de um sistema seletor que processa o sinal, converte-o numa diferença de potencial (d.c) para transmissão na entrada-y do registrador. O sinal de R.P.E. pode também ser

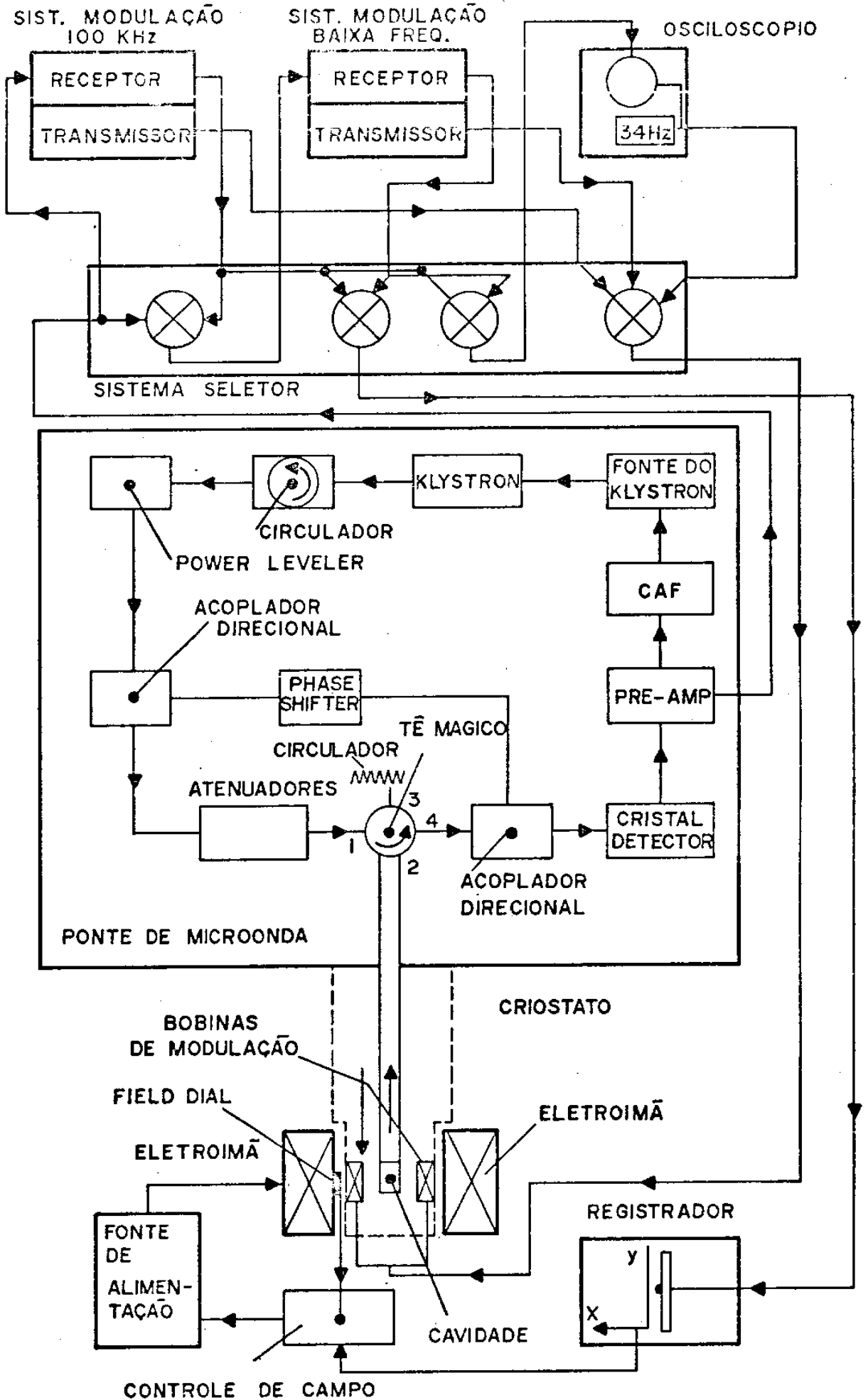


FIG. 7 - DIAGRAMA DO ESPECTÔMETRO DE R.P.E

aplicado a um osciloscópio para controle visual quando dos ajustes operacionais.

II.1.1 - O Sistema de Detecção

Utilizamos uma detecção homodina que compreende um preamplificador, um detector síncrono e um registrador xy. A detecção da microonda é feita mediante a ajuda do diodo detector, como vimos anteriormente, provido de um padrão de frequência - adaptado à banda-x. O detector síncrono delibera uma d.d.p alternada de referência que, após amplificada, permite-nos alimentar as bobinas de modulação.

II.1.2 - "O Power Leveler"

O circuito "power leveler" obtém uma voltagem do detector, cujo propósito é regular com precisão a potência de microonda versus a frequência característica do "Klystron".

II.2 - O Campo Magnético

Utilizamos nesta experiência um eletroímã "VARIAN - ASSOCIATES-V 7300" à peças polares tronco-cônicas. O campo magnético produzido é estabilizado a 10^{-4} mediante ajuda de um dispositivo a efeito Hall "Mark II FIELDIAL", o qual permite também - uma variação no campo de até 10.000 Gauss. O campo magnético máximo obtido é de aproximadamente 15KG e está orientado num plano horizontal em relação ao laboratório. Sua homogeneidade é da ordem de 10^{-3} num volume de 1cm^3 .

II.3 - A Cavity Ressonante

Em estudos de R.P.E., em geral, podem ser usados dois

tipos de cavidade ressonante, cilíndrica e retangular. Na montagem que utilizamos foi mais conveniente o uso de uma cavidade - retangular, cujas características e detalhes de construção vêm descritos com detalhes na referência (2). Suas especificações - mais importantes são : modo de operação H_{102} (retangular) e fator de qualidade (Q) mínimo, não carregada, 2.000. A Figura 8 mostra a configuração das linhas de campo elétrico e magnético no interior da cavidade.

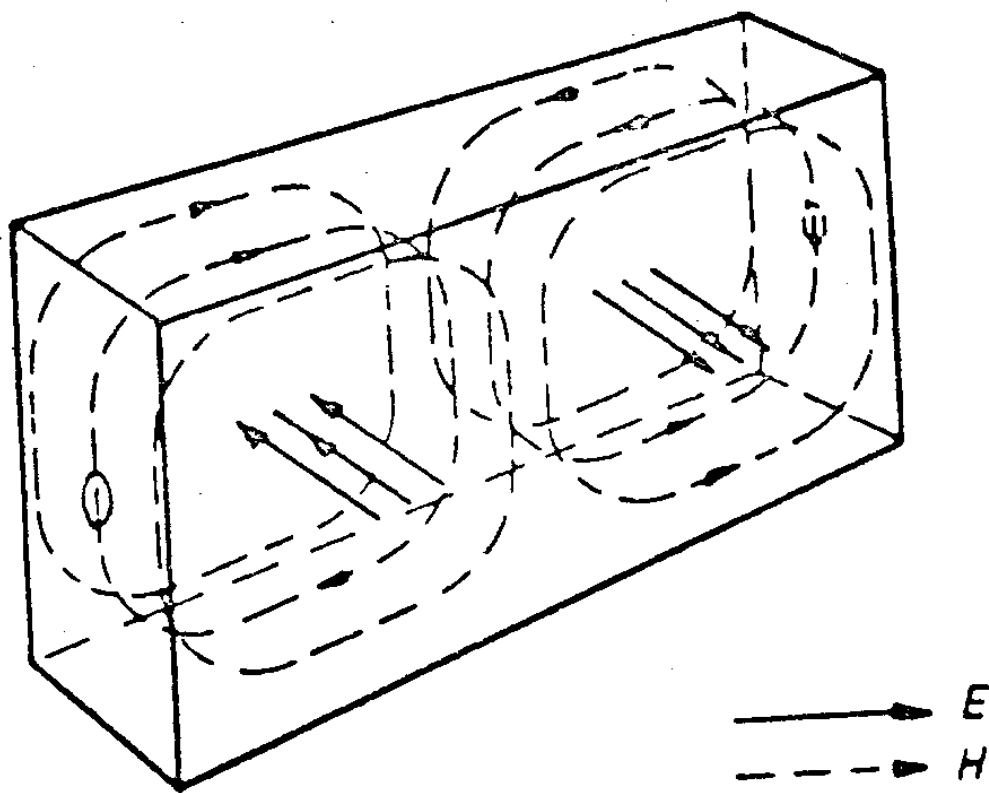


FIG. 8 - Esquema da Distribuição de Campos Elétrico e Magnético na Cavidade Retangular H_{102} .

II.4 - O Controle Automático de Frequência (A.F.C)

Um dos problemas com os quais nos deparamos ao operarmos um espectrômetro de R.P.E. são as flutuações ocorrentes tanto na frequência do "Klystron" como na frequência de ressonância da

cavidade. Estas flutuações distorcem o eixo-x do espectro, uma vez que a condição geral de ressonância ($h\nu = g\beta H$) relaciona a frequência do "Klystron" ao campo magnético aplicado. Como o espectro é traçado variando-se H, fica sujeito a distorções se ν não for mantida constante. O espectrômetro responde a estas flutuações misturando as componentes dispersiva e absorpsiva do sinal criando uma potencial fonte de ruídos. Estes efeitos conjugados degradam sensivelmente a performance do espectrômetro. O propósito do Controle Automático de Frequência é sanar este problema. O circuito AFC consiste essencialmente de um preamplificador, um amplificador - 70KHz, um detector - 70KHz e um refletor (Fig.9). Seu princípio de funcionamento é o seguinte: um sinal de modulação a 70KHz é aplicado ao refletor do "Klystron" resultando numa modulação da frequência de microonda. Esta frequência modulada é aplicada à cavidade onde é convertida num sinal modulado em amplitude. A potência de microonda resultante é detectada e amplificada por 68 no preamplificador e por 6.000 no amplificador de 70KHz. A saída deste amplificador é fase-detectada e a voltagem (d.c) resultante, aplicada ao refletor que contém dois amplificadores. O primeiro é um integrador que retorna a zero a saída do detector, enquanto o segundo aplica uma voltagem de correção proporcional ao desvio de frequência, diretamente no refletor do "Klystron" trazendo de volta sua frequência àquela da cavidade.

II.5 - O Sistema Seletor

Este sistema, esquematizado na parte superior da Figura 7, realiza a seleção do sinal para dar entradas no registrador, osciloscópio e bobinas de modulação. Quando o monitor

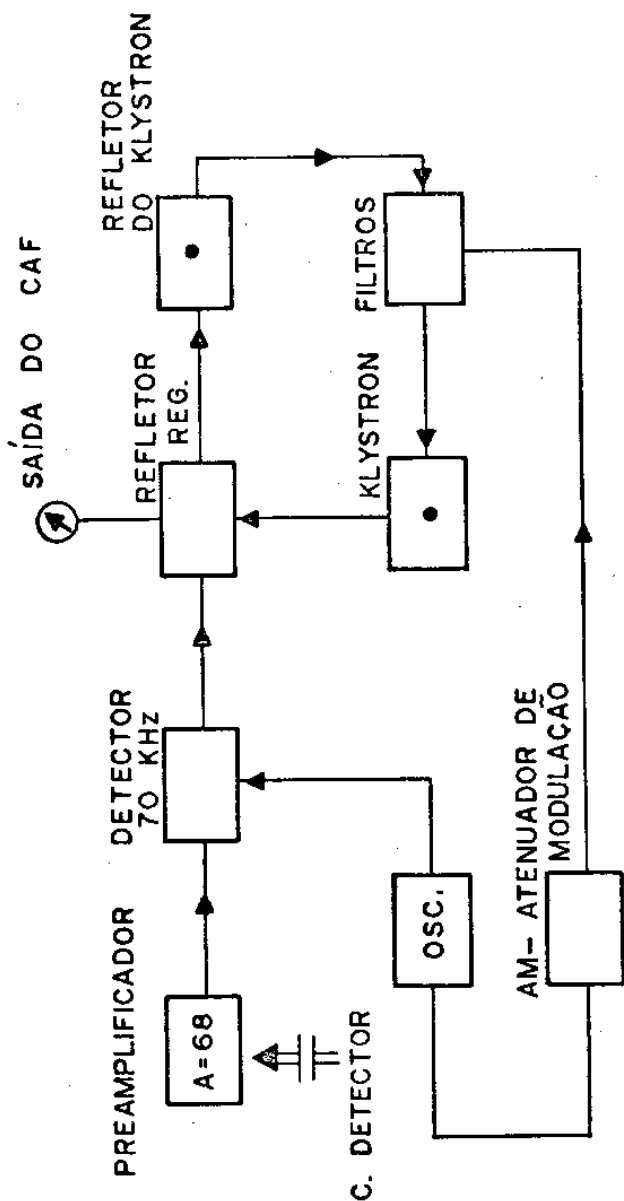


FIG.9 — DIAGRAMA DE BLOCO DO CONTROLE AUTOMÁTICO DE FREQUÊNCIA — CAF

do osciloscópio e o interruptor de entrada do registrador estão na posição de 100KHz ou de baixa frequência, o sinal de R.P.E. fase-detectado passa do receptor para o osciloscópio e registrador respectivamente. Um seletor de modulação permite-nos aplicar uma modulação de 100KHz, ou de baixa frequência nas bobinas, além de permitir também o uso de duas cavidades. Se este for o caso, um sinal de baixa frequência pode ser aplicado a uma e um de 100KHz à outra, ou os dois sinais podem ser simultaneamente aplicados a qualquer das duas cavidades. O sinal de ressonância só poderá ser observado no osciloscópio com modulação de 100 ou 10KHz.

III. DESCRIÇÃO DA MONTAGEM UTILIZADA À BAIXA TEMPERATURA

Esta montagem, esquematizada na Figura 10, compreende essencialmente três partes : um criostato, uma sonda de microondas e um sistema de modulação.

III.1 - O Criostato

Um criostato foi construído para a realização da experiência à temperatura do hélio líquido e a 1.3K, aproximadamente. O vaso é composto de dois "dewars" de aço inoxidável, cilíndricos, dispostos concentricamente e com 1.2 metros de comprimento. O externo recebe nitrogênio líquido e foi dimensionado para ajustar-se entre as peças polares do eletroímã, enquanto o segundo recebe o hélio líquido; há entre os dois um espaço cilíndrico disponível de 6.5 milímetros de diâmetro. O criostato vem fixado numa placa de alumínio que permite girá-lo em torno do seu eixo vertical. A sonda de microonda (descrita detalha

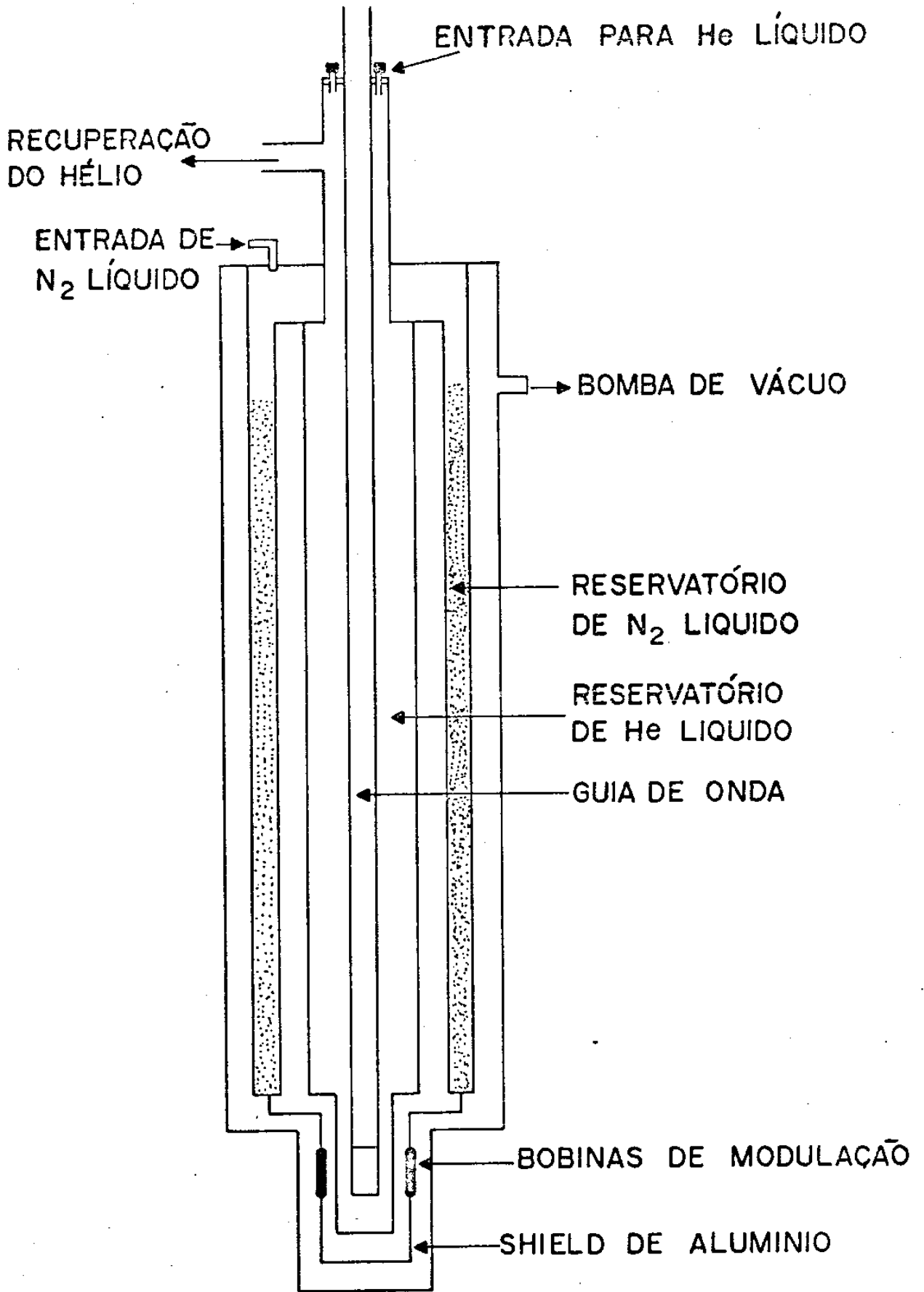


FIG.10 - O CRIOSTATO

damente, Ref.2) está solidária ao "dewar" interno de maneira tal que ambas, cavidade e amostra, encontram-se diretamente no banho de hélio líquido. O teto de fixação da sonda vem soldada a uma flange que isola o hélio do meio exterior e é atravessada por três tubos de aço inoxidável, dois dos quais permitem a transferência e a medida do nível de hélio líquido, enquanto o terceiro permite efetuarmos a rotação da amostra.

O criostato encontra-se solidário a uma estação criogênica composta por dois conjuntos de vácuo. O primeiro foi construído em nosso laboratório e compreende, essencialmente, uma bomba difusora, um trap e uma bomba primária cujos componentes são da "EDWARDS". Este conjunto realiza o vácuo de limpeza e de isolamento do criostato. O segundo conjunto tem como principal componente uma bomba de alto vácuo também da "EDWARDS", cujo encanamento não adiciona nenhuma impedância ao sistema e possibilita uma alta vazão dos gases (da ordem de 180 lts/min). Este conjunto realiza o bombeamento do hélio líquido baixando sua temperatura inicial de 4.2°K para uma temperatura mínima de 1.3°K . Este sistema de vácuo funciona em circuito fechado permitindo a recuperação dos gases evaporados.

III.1.1 - Rotação da Amostra

A concepção do criostato permite a rotação do guia de onda em torno de um eixo vertical e o tubo de aço inoxidável, referido anteriormente, solidário à sonda de microonda, permite a rotação da amostra posicionada no centro da cavidade ressonante. Deste modo, o conjunto cavidade-amostra fica orientado em relação ao campo magnético externo \vec{H}_0 .

III.1.2 - Medida do Nível de Hélio Líquido

Para determinarmos o nível de hélio líquido no interior do criostato, em qualquer estágio da experiência, utilizamos o método descrito por GAFFNEY ET CLEMENT⁽³⁾ : uma fina sonda constituída por um tubo de aço inoxidável com 3mm de diâmetro . Uma membrana está solidária à extremidade superior do tubo, enquanto a inferior é introduzida no criostato. As oscilações espontâneas da coluna de hélio gasoso no interior do tubo provocam a vibração da membrana. A frequência da vibração da membrana varia bruscamente quando a extremidade do tubo passa do hélio gasoso ao hélio líquido. Deste modo podemos medir o nível do líquido a 10 milímetros antes de esvasiar-se o criostato.

IV. O SISTEMA DE MODULAÇÃO

IV.1 - A Unidade de Modulação - VARIAN

Esta unidade de modulação do espectrômetro "E-12" da VARIAN, esquematizada na (Fig.11), consiste basicamente de um transmissor e um receptor, além de um par de bobinas de modulação conectadas na cavidade ressonante original. O transmissor fornece a potência para as bobinas, enquanto o receptor processa o sinal (a.c) de R.P.E. do preamplificador e converte-o numa voltagem (d.c) aplicando-a à entrada - y do registrador. A saída do oscilador é aplicada a um "phase shift" que produz quatro níveis de saída iguais, porém defasados de 90° um em relação ao outro. Estas saídas são dirigidas para um potenciômetro cujo controle de fase permite um deslocamento contínuo de fase em ambos os sentidos direto e reverso. Este potenciômetro fornece o sinal para o

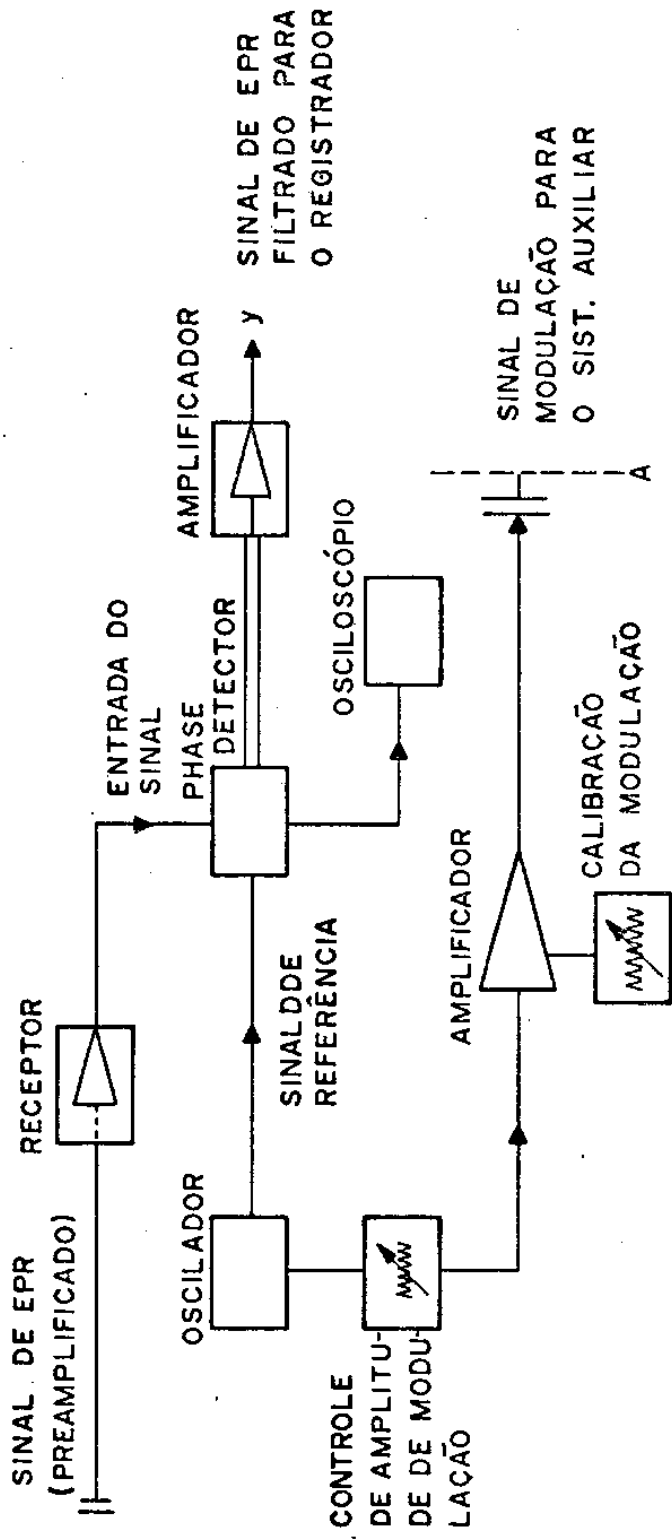


FIG - II - SISTEMA DE MODULAÇÃO - VARIAN

phase-detector que o amplifica e mantém como um sinal de referência de 18 volts na forma de uma onda quadrada. O sinal (a.c) de R.P.E. do cristal detector entra no receptor onde é filtrado e amplificado e daí aplicado à entrada do phase-detector onde é transformado num sinal (d.c) cuja amplitude é proporcional à amplitude do sinal de entrada. Este sinal (d.c) é finalmente aplicado à entrada - y do registrador mediante o sistema seletor (descrito no parágrafo II.5 deste Capítulo).

A saída do oscilador é também atenuada por um controle de amplitude de modulação e aplicada a um amplificador de modulação antes de passar por uma unidade de calibração, a qual permite que o sinal seja calibrado ao nível indicado no painel de controle do espectrômetro. O sinal de modulação amplificado é, então, transmitido às bobinas através de um circuito-integrador de modulação, agregado ao sistema seletor.

IV.2 - Sistema de Modulação à Baixas Temperaturas

Para trabalharmos à baixas temperaturas (4.2°K e 1.3°K) substituímos a cavidade de ressonância original da VARIAN por outra descrita em detalhes na Referência (2). Tal mudança se fez necessária devido ao fato de que o sistema original cavidade-bobinas de modulação constituem um corpo único por causa do acoplamento entre ambas, impossibilitando o contato direto deste sistema com o banho de hélio líquido. Para sanarmos este problema construímos um par de bobinas de modulação, projetadas para satisfazer as condições seguintes :

- a. Impedância igual a das bobinas originais da VARIAN ($L = 210\mu\text{H}$ e $R = 1.58\Omega$)

- b. Fornecer um campo de modulação H_m de, pelo menos, 35 a 40 Gauss pico a pico.
- c. Suportar uma corrente máxima de 2.0 amperes.
- d. Forma geométrica adaptável ao espaço cilíndrico utilizável entre os dois "dewars", ao qual nos referimos no parágrafo III.1 .

A utilização deste pequeno espaço em vez do externo disponível em torno das peças polares do eletroimã , prende-se ao fato de que o campo de modulação H_m é atenuado por efeitos de penetração e esta escolha reduz pela metade o número de paredes de aço inoxidável que o campo teria para atravessar, caso as bobinas fossem posicionadas externamente ao criostato.

Optamos por uma forma retangular côncava para o par de bobinas de modo que, além de adaptarem-se convenientemente ao pequeno espaço disponível, fornecem um campo de modulação suficientemente concentrado no centro da cavidade onde ele atinge seu valor máximo.

As três condições restantes foram aproximadamente obedecidas mediante a utilização do circuito adicional, esquematizado na Figura-12. Um circuito equivalente ao da cavidade original VARIAN é acoplado a um preamplificador de alta impedância de entrada (PM-5175) e a um amplificador de potência (PM-5170), ambos da PHYLIPS. Este sistema auxiliar além de estabelecer o acoplamento de impedâncias entre a fonte de modulação do espectrômetro e as bobinas, permite uma re-amplificação do sinal de modulação em amplitude e potência. Um medidor de corrente por indução (P6042 - Probe) e um osciloscópio convencional (Hewlett-Packard 130C) permite-nos o controle total do sinal de modula -

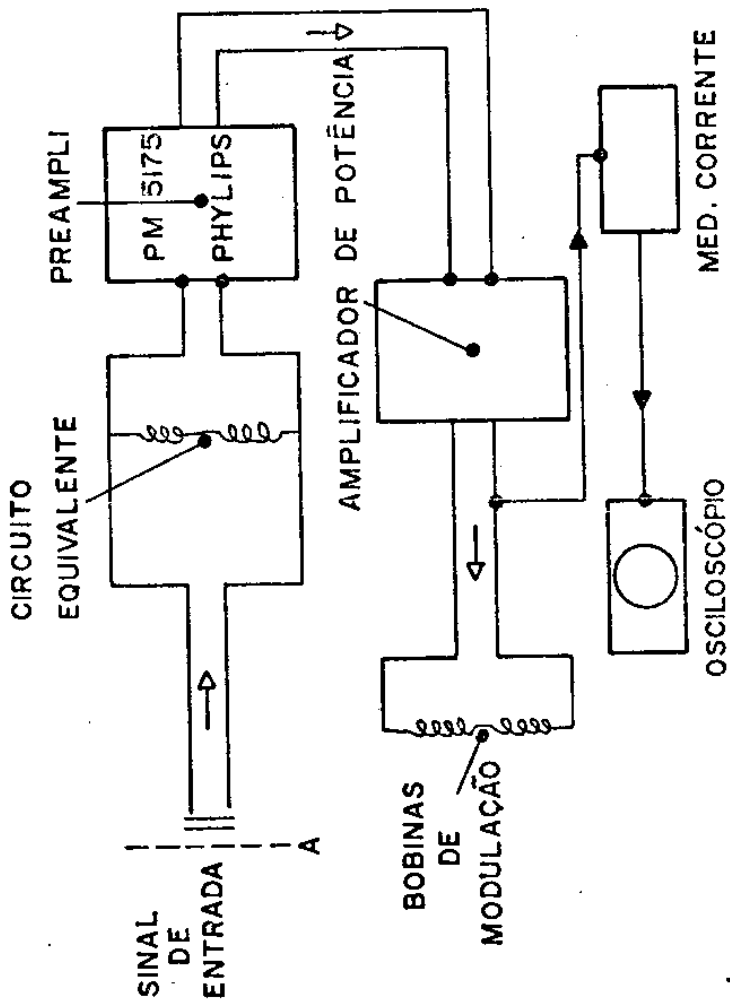


FIG-12 -- SISTEMA AUXILIAR DE MODULAÇÃO

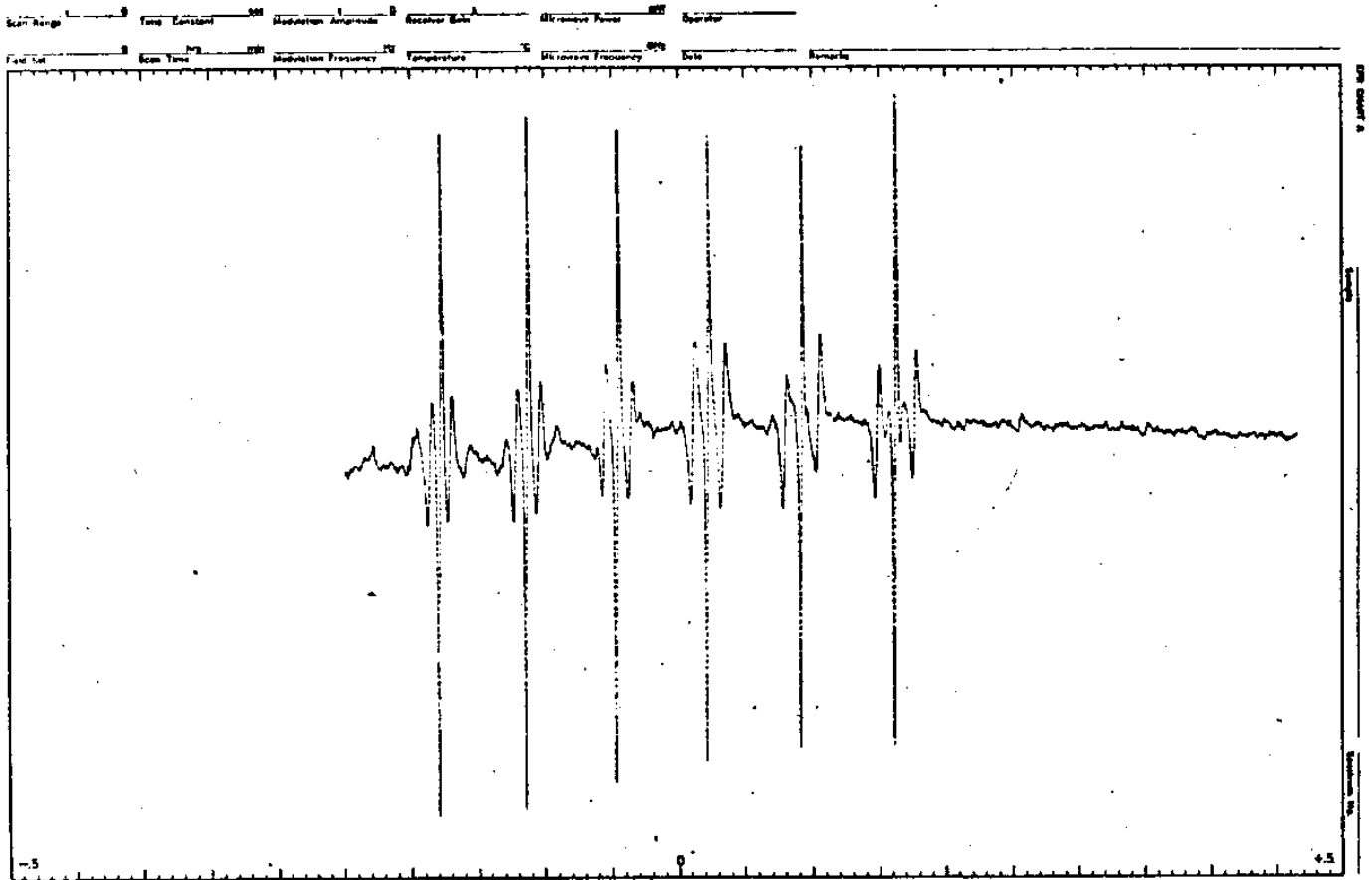


FIG.13- Espectro Detectado usando-se o Sistema Auxiliar de Modulação a 1KHz .

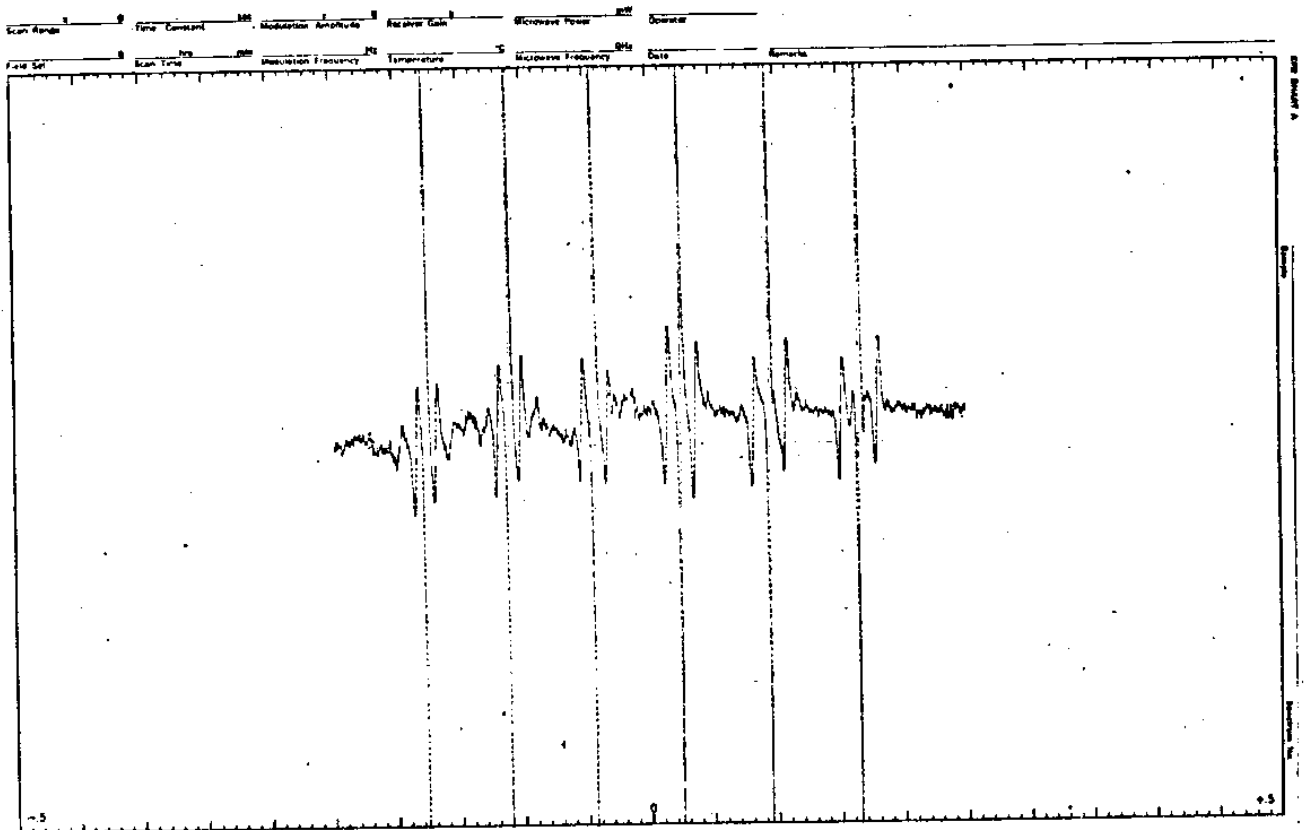


FIG.14- Espectro Detectado usando-se o Sistema de Modulação-VARIAN a 100KHz .

ção que alimenta as bobinas, no decorrer da experiência. Com este sistema modificado obtivemos um campo de modulação cujo valor máximo resultou dentro das condições pré-estabelecidas para frequências de modulação de 1KHz ou mais baixas.

IV.2.1 - Escolha da Frequência de Modulação

A frequência de modulação do campo magnético H_0 poderia ser escolhida no intervalo entre 35Hz e 10KHz. Entretanto, para haver uma boa penetração do campo de modulação ao nível da amostra, fomos limitados à frequência de 270Hz e, mais especificamente, a 1KHz. Para frequências superiores o campo magnético de modulação será sensivelmente atenuado por efeitos de penetração e correntes de Foucault.

Durante os testes finais deste sistema de modulação adaptado para trabalharmos a baixas temperaturas, utilizamos um cristal de sulfeto de zinco dopado com impurezas paramagnéticas (M_n^{+2}). O espectro de R.P.E. foi detectado usando-se este sistema com uma frequência de modulação de 1KHz (Fig.13) e posteriormente com o sistema original da VARIAN a 100KHz (Fig.14).

Uma comparação entre os dois espectros nos mostra que o sistema modificado funciona muito bem, dentro das condições pré-estabelecidas, mantendo aproximadamente a mesma razão sinal/ruído, pelo menos para frequências de modulação de 1KHz - ou mais baixas.

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A experiência foi realizada a temperaturas de 4.2°K e 1.3°K mediante a utilização do espectrômetro de 3cm e dos métodos experimentais precedentemente descritos.

As amostras de $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nos foram cedidas por S. Isotani e C.A. Ochi (Laboratório de Ressonância Magnética-USP).

Na determinação das direções cristalográficas de interesse em nosso estudo, utilizamos o método Laue da difração - refletida de raios-X.

O posicionamento da amostra no interior da cavidade ressonante é tal que a direção do plano em estudo pela R.P.E. fica alinhado paralelamente ao eixo de um suporte (porta-amostras)-cilíndrico o qual permite a rotação do cristal mantendo o campo magnético no referido plano. O erro estimado na orientação da amostra é de 3 graus.

III.1 - RESULTADOS OBTIDOS PARA O $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ A 4.2°K

Os resultados experimentais obtidos a temperatura de 4.2°K para os parâmetros da Hamiltoniana de Spin, a partir dos espectros de R.P.E. observados para o $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ são os seguintes : fator espectroscópico $g = 2.15 \pm 0.05$; parâmetros do campo rômico, $E = 0$ e $|D| = (1.80 \pm 0.05)\text{cm}^{-1}$.

Para determinar estas constantes foi necessário :

a. Encontrar as direções de distorção $Z_i (i=1,2,3,4)$ associadas com os quatro ions na célula unitária.

b. Identificar as transições observadas ($W_j - W_k$) para o campo magnético externo aplicado paralelo e perpendicular a estas direções.

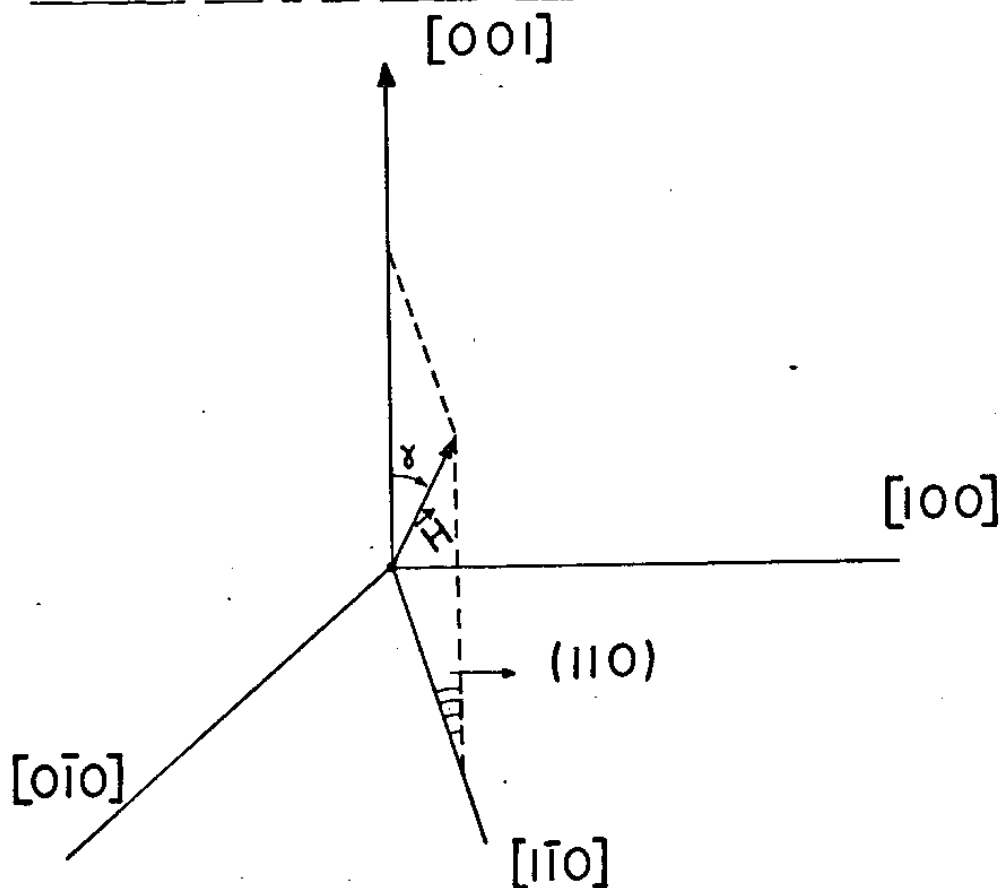
Estes resultados são compatíveis com aqueles encontrados na literatura [7,15,18], excetuando-se a discrepância no valor de g , atribuída a diversos efeitos devido ao alto grau de concentração dos íons magnéticos nesta matriz.

III.2 - ASPECTOS GERAIS DOS EFEITOS OBSERVADOS

Os resultados acima foram obtidos mediante um estudo completo da dependência angular dos espectros observados nos planos (110) e (111) do cristal.

Os principais detalhes dos espectros observados a 4.2°K confirmam a hipótese da distorção trigonal.

III.2.1 - ESPECTRO COM \vec{H} NO PLANO (110)



O espectro obtido nestas condições compõe-se de um conjunto de linhas de absorção anisotrópicas : suas posições em campo magnético deslocam-se em função do ângulo γ passando por máximos e mínimos em determinados valores de \vec{H} .

A figura 15 mostra a única linha (A) presente no espectro para o campo magnético na direção $[001]$ ($\gamma = 0$ e 180°) e cujo centro ocorre a (3.1 ± 0.2) KGauss. Esta linha se desloca em função de γ passando por um máximo em (8.1 ± 0.2) KGauss em $\gamma = 90^\circ$ como mostra a (Fig.16). Na região angular ($\gamma = 20^\circ \rightarrow 50^\circ$) além da linha (A) foi observada outra linha (B) que também passa por um máximo no campo magnético de (8.1 ± 0.02) KGauss, em $\gamma = 35^\circ$, (Fig.17). Finalmente na região ($\gamma = 50^\circ \rightarrow 70^\circ$) observamos uma linha fortemente dependente angular que passa por um mínimo em aproximadamente (15.2 ± 0.2) KGauss. A dependência angular desta linha não pôde ser completada devido ao fato de que ela se desloca rapidamente com o ângulo para altos campos magnéticos (fora do alcance do eletroímã utilizado na experiência).

O espectro entre $\gamma = 90^\circ$ e 180° repete-se simetricamente em relação ao observado entre zero e 90° , precedentemente descrito.

Na figura 18 nós representamos o conjunto de posições (H_0) de todas as linhas do espectro, detectadas a 4.2°K em função do ângulo entre o campo magnético e a direção $[001]$ do cristal.

III.2.2 - ESPECTRO COM \vec{H} NO PLANO (111)

A figura 19 mostra o espectro observado para o campo magnético no plano (111) do cristal. Constatamos a presença de uma única linha de absorção a $g = 2.15$. Sua posição em campo

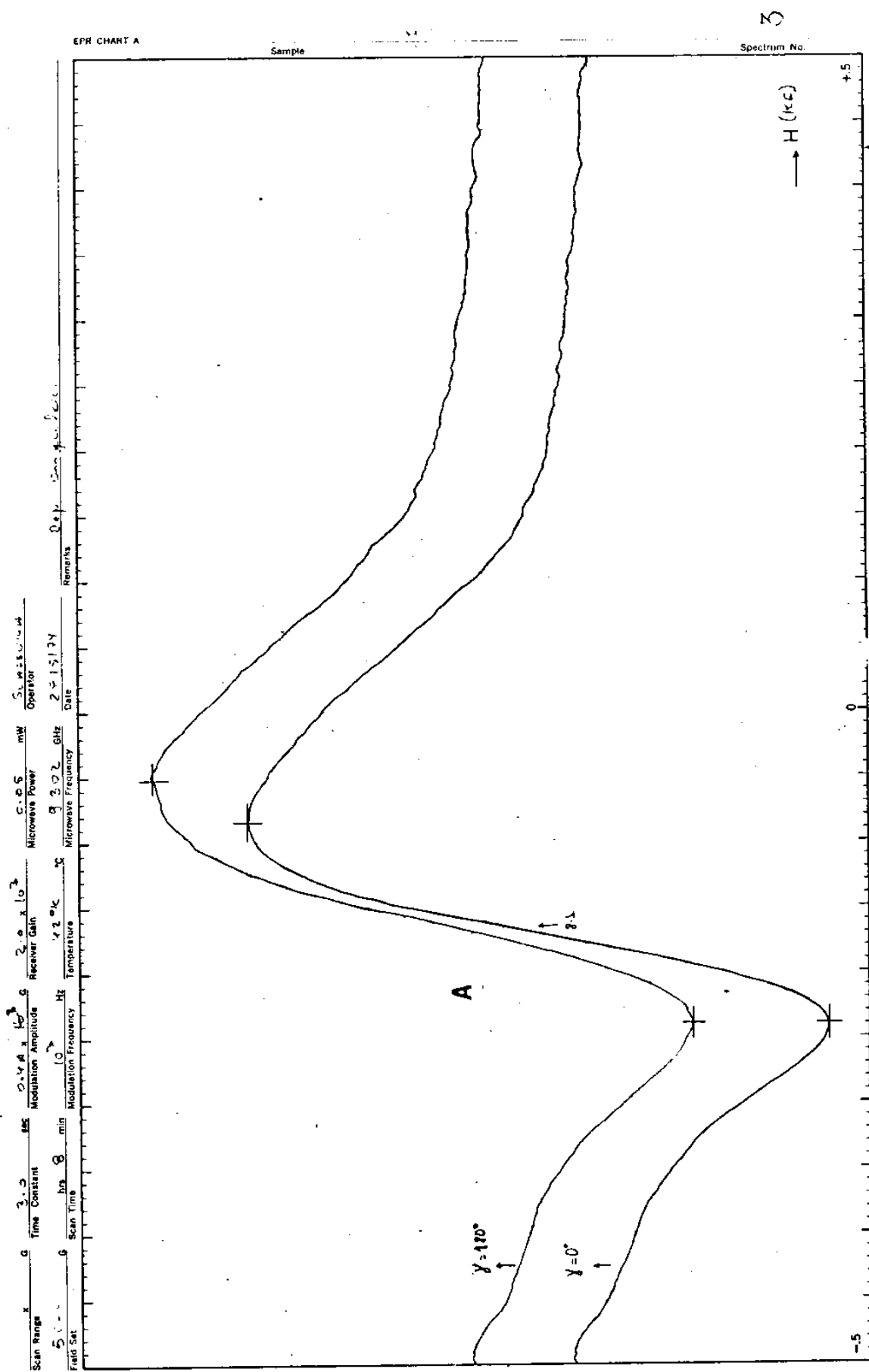


Fig. 15 — H no plano (110) — T = 4.2° K. γ = 0° e 180°

Ni(BrO3)2 · 6H2O

EPR CHART A

Sample

Spectrum No.

Scan Range 10^4 8,200 g
Time Constant 1.0 sec
Modulation Amplitude 1.0 Hz
Modulation Frequency 1.0 Hz
Microwave Power 0.05 mW
Receiver Gain 2.5×10^2
Temperature 4.2 °K
Date 13/12/74
Operator SUNDSSUNN
Remarks

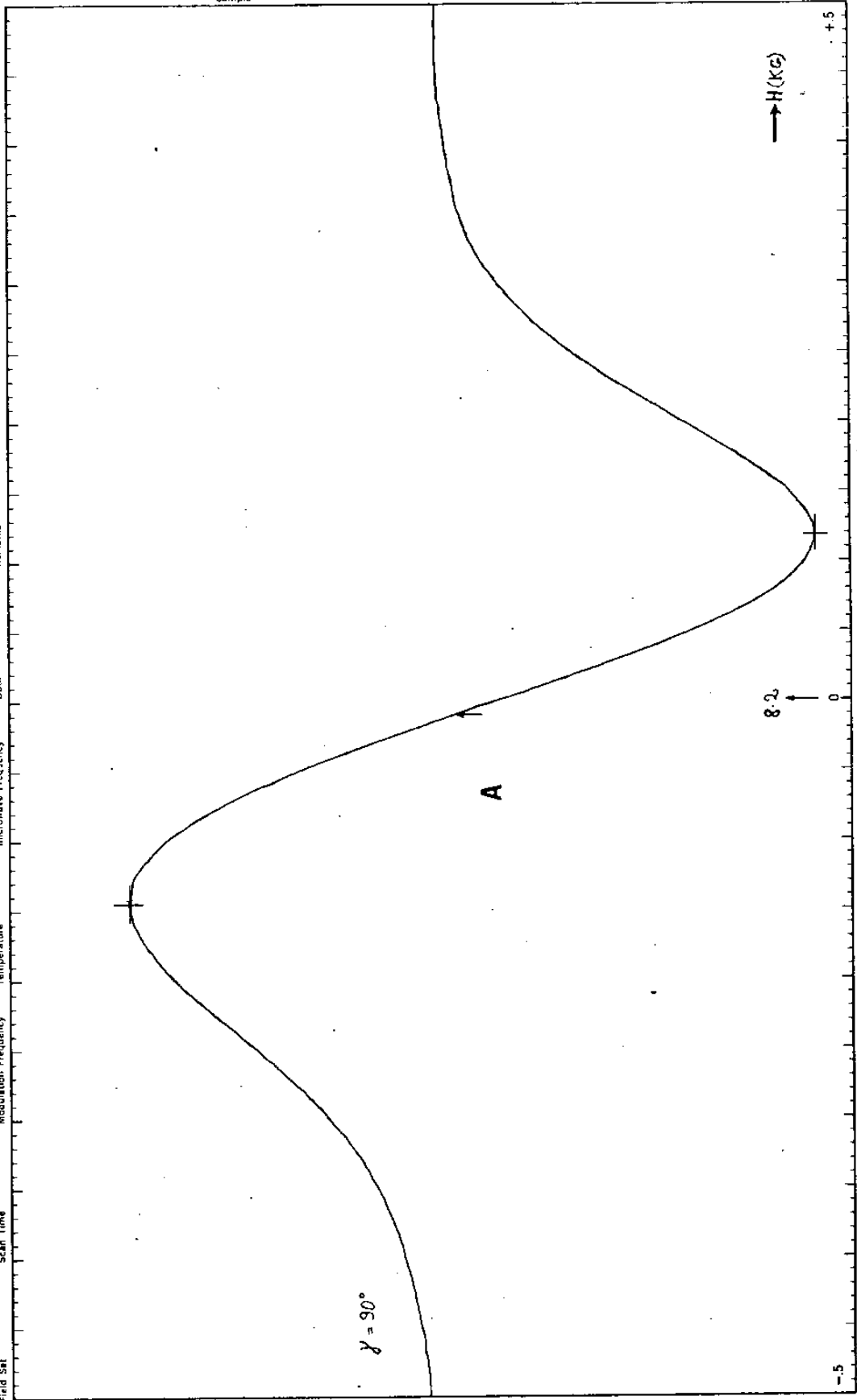


Fig.-16 - \bar{H} no plano (110) - $T = 4.2^\circ K$. $\gamma = 90^\circ$

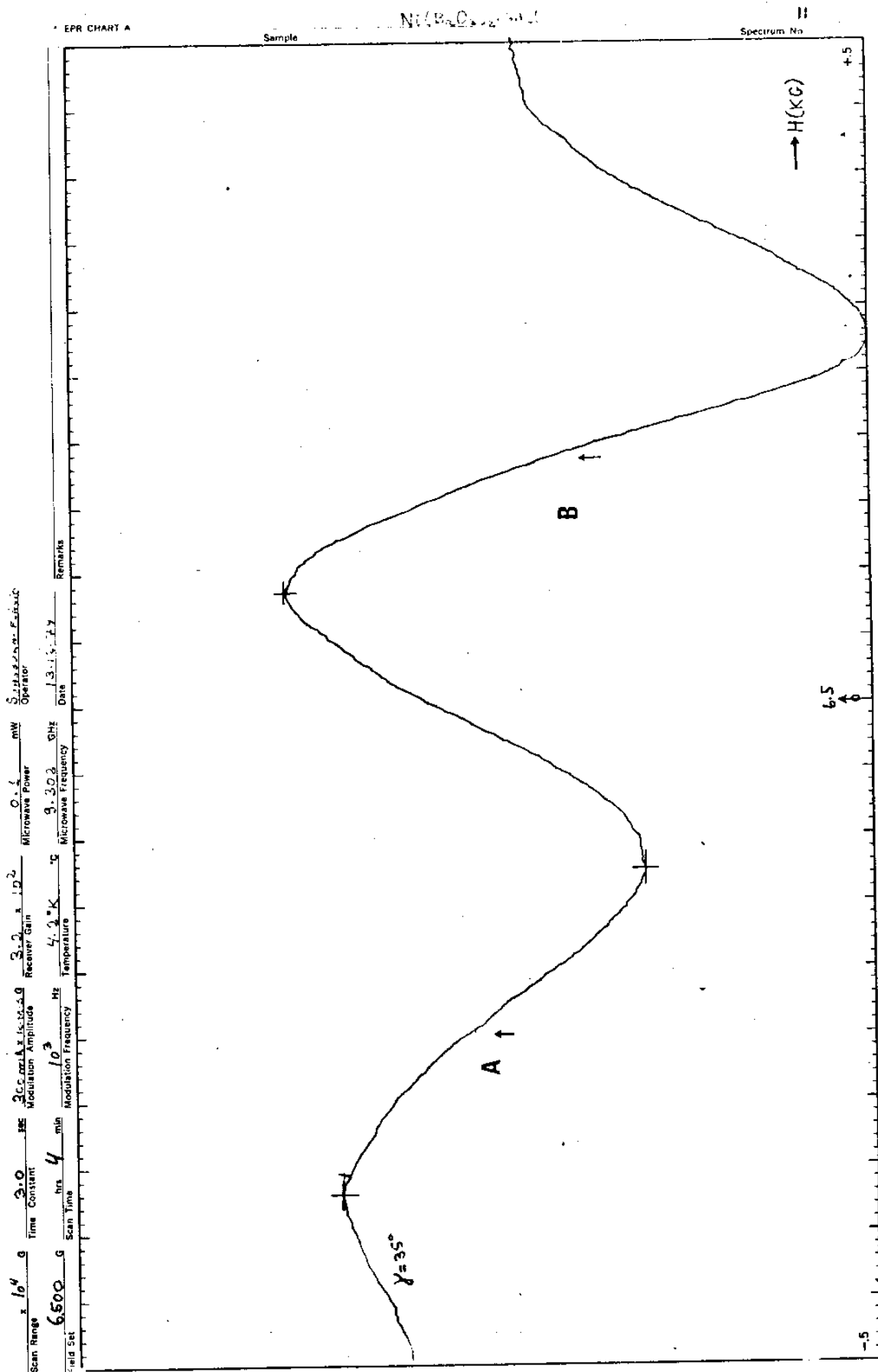


Fig.-17 — \vec{H} no plano (110) — $T = 4.2^\circ\text{K}$. $\chi = 35^\circ$

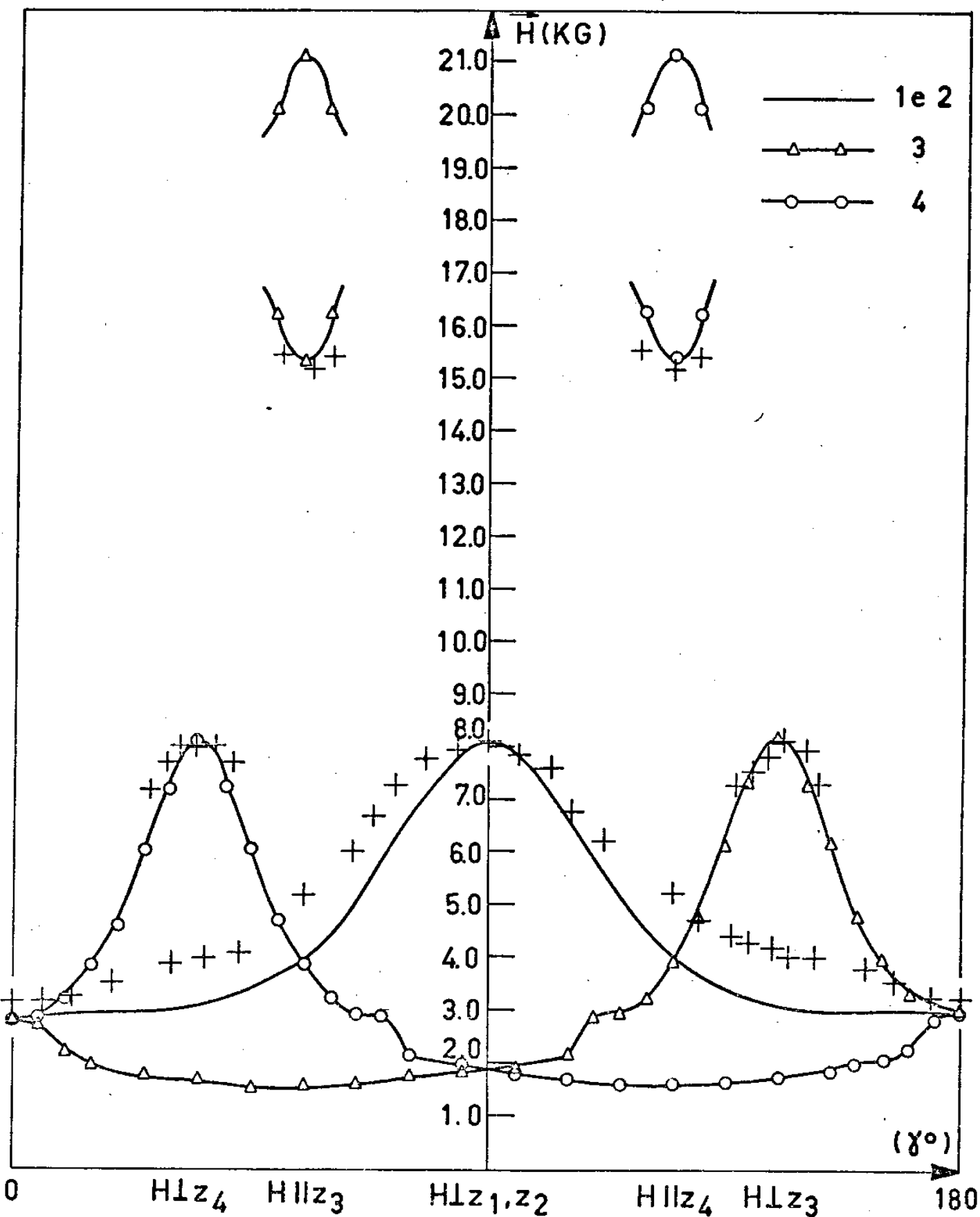


Fig:18 - POSIÇÃO \vec{H}_0 DAS LINHAS DE R.P.E. DO $Ni(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

+ = PONTOS EXPERIMENTAIS, AS DEMAIS CURVAS SÃO VALORES TEÓRICOS.

101003126010

Operator
D.P. Douglas

Date
2/26/74

Microwave Power
0.1 mW

Receiver Gain
8.0 x 10³

Modulation Amplitude
0.4 x 10³ G

Time Constant
3.0

Scan Rate
6.5 x 10³ G/min

Remarks

Date

Microwave Frequency
9.505 GHz

Temperature
-195.8 °C

Modulation Frequency
10³ MHz

Scan Time
4 min

Field SW
6.5 x 10³ G

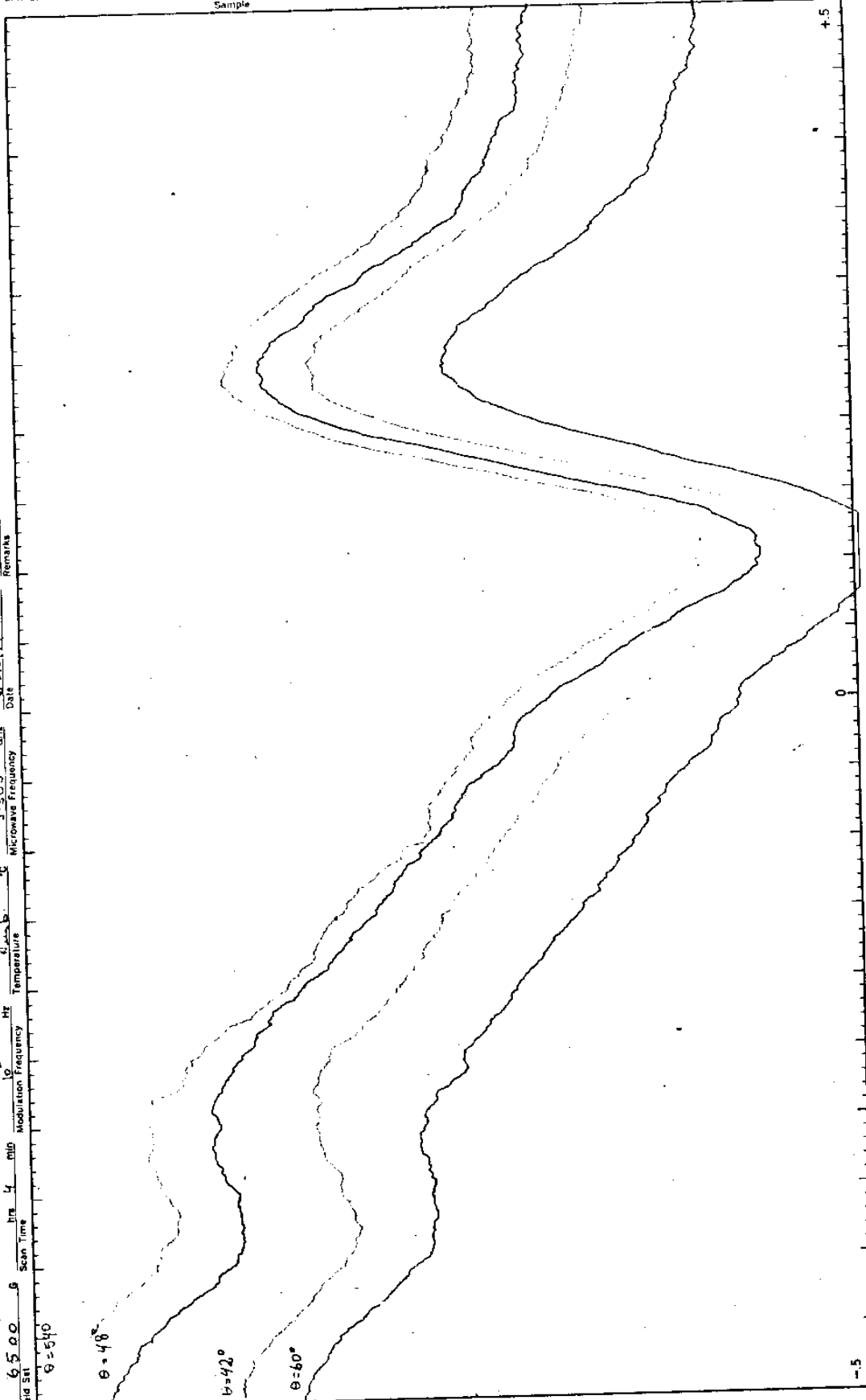


Fig-19 — \vec{H} no plano (III) — $T = 4.2^\circ K$

magnético (H_0) manteve-se constante com a rotação da amostra neste plano. Este resultado está consistente com a distorção trigonal dos octaedros d'água ao longo das direções do tipo $[111]$ do cristal.

O centro da linha observada ocorreu em (8.3 ± 0.2) KGauss, compatível com os resultados obtidos anteriormente, para o campo magnético perpendicular a uma das direções de distorção.

III.2.3 - LARGURA E FORMA DE LINHA

Em relação aos espectros anteriormente apresentados, duas características importantes são observadas :

- a. Uma assimetria bastante acentuada na forma das linhas de absorção.
- b. Excessiva largura de linha (as larguras pico a pico observadas para todas as linhas são de mesma ordem de grandeza, variando entre 1.8 e 2.0 KGauss) em relação à largura natural de linha esperada neste tipo de composto.

Vamos de antemão mencionar que a origem principal destes efeitos é, sem dúvida, o alto teor de concentração de ions paramagnéticos na matriz em estudo. Tanto a assimetria como a grande largura de linha causam dificuldades na "escolha" do centro de gravidade destas linhas.

Podemos desde já assegurar que as incertezas experimentais na determinação do centro das linhas introduzem um erro adicional considerável na medida do fator espectroscópico g .

III.3 - ESPECTROS OBSERVADOS A $T \approx 1.3^0K$

Esta série de espectros foi detectada nesta temperatura, com o campo magnético externo aplicado no plano (110) do

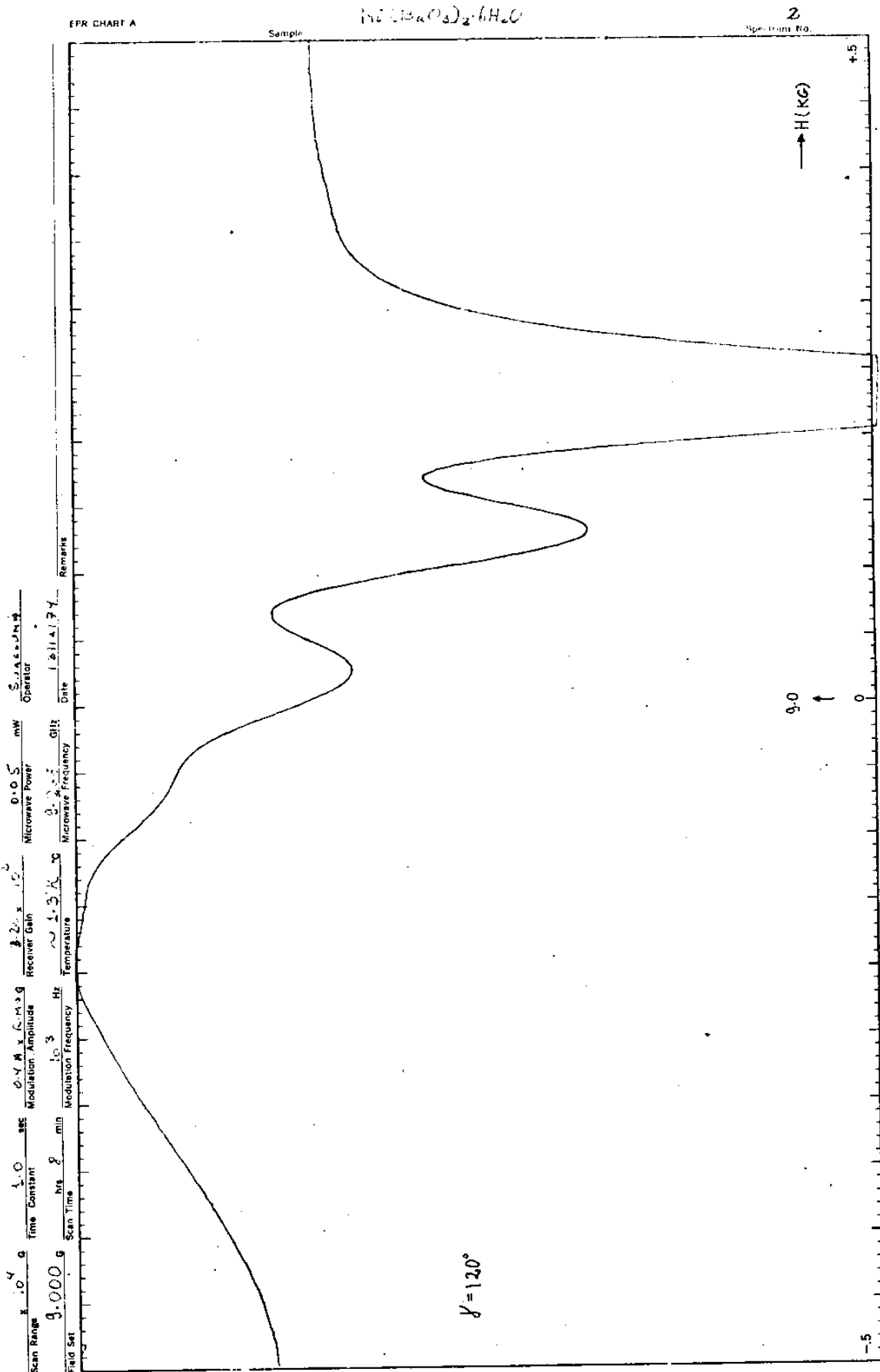


Fig-20 — \vec{H} no plano (110) — $T = 1.3^\circ \text{K}$

crystal. Obtivemos, na posição angular $\gamma = 90^\circ$, um espectro semelhante aquele da figura 16, correspondente à linha (A). Mas, constatamos um deslocamento do centro da linha observada da ordem de 1.0KGauss para alto campo magnético, além de um alargamento adicional da linha, cerca de 0.3KGauss, em relação aquele da linha (A).

Por outro lado, na vizinhança desta mesma orientação observamos a decomposição desta transição em quatro linhas, conforme nos mostra a figura 20. Observamos em determinados ângulos de rotação da amostra, a decomposição de uma determinada transição em apenas duas linhas.

Este fenômeno é reversível no sentido de que o espectro evoluiu para o observado anteriormente quando a temperatura foi novamente elevada para 4.2°K .

Os efeitos pronunciados de superposição de linhas tornou o estudo da dependência angular deste espectro muito complicado. Porém uma análise superficial do comportamento destas linhas em função do ângulo mostrou uma quebra de simetria do espectro em relação àquela observada a 4.2°K .

A origem destes fenômenos observados será discutida com mais detalhes posteriormente.

III.4 - O ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓTICA

O fator espectroscópico g pode ser teoricamente estimado, se dispomos de alguns dados de absorção ótica.

Encontra-se na literatura um número muito restrito de resultados experimentais relativo ao estudo da absorção ótica em sais hidratados do grupo do ferro, principalmente em monocristais. Para o $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, especificamente, não encontramos nenhum resultado concernente a esta técnica. Por esta razão resol-

vemos fazer uma investigação quantitativa do espectro de absorção ótica do ion Ni^{2+} nesta matriz.

Assumindo um campo cristalino octaedral e desprezando os pequenos efeitos devido à distorção trigonal, esperamos observar três bandas de absorção correspondentes às transições $\Gamma_2(^3F) \rightarrow \Gamma_5(^3F)$, $\Gamma_5(^3F) \rightarrow \Gamma_4(^3F)$ e $\Gamma_2(^3F) \rightarrow \Gamma_4(^3F)$.

O espectro que observamos à temperatura ambiente (Fig.21) consiste de duas bandas largas de absorção ocorrendo em aproximadamente 19.050 cm^{-1} e 11.110 cm^{-1} .

Considerando que a banda de absorção na região de baixa energia é bastante fraca para ser observada usando a aparelhagem a nossa disposição, podemos associar as duas bandas observadas às transições $\Gamma_2(^3F) \rightarrow \Gamma_4(^3F) \rightarrow \Delta_1 \approx 19.050 \text{ cm}^{-1}$ e $\Gamma_2(^3F) \rightarrow \Gamma_5(^3F)$ tal que a separação entre o singleto orbital Γ_2 e o primeiro estado excitado Γ_5 é $\Delta_0 = 10Dq = 11.110 \text{ cm}^{-1}$.

Estados resultados estão consistentes com os obtidos através de medidas de susceptibilidades para a grande maioria dos sais hexahidratados de níquel até então investigados [22,23]. Krishnan e Mookherji⁽²⁴⁾ obtiveram de suas medidas de anisotropia magnética em diversos sais hexahidratados de níquel, valores do parâmetro Δ_0 que se encontram todos entre 10.790 cm^{-1} e 13.560 cm^{-1} .

O fator g é teoricamente predito pela relação⁽²⁵⁾:

$$g_e = \frac{8\lambda}{\Delta_0} = g_{\text{isotr\u00f3pico}}$$

λ é a constante de interação spin-órbita, da ordem de -250 cm^{-1} para o ion Ni^{2+} num cristal⁽²⁶⁾, comparado com $\lambda_0 \approx -330 \text{ cm}^{-1}$ para o Ni^{2+} livre.

Usando o valor de Δ_0 deduzido do espectro ótico e esse valor de λ , o valor calculado do fator espectroscópico é : $g \approx 2.18$.

Podemos observar que, dentro dos limites de erro experimental, nosso resultado experimental do fator g está quantitativamente de acordo com esta estimativa teórica.

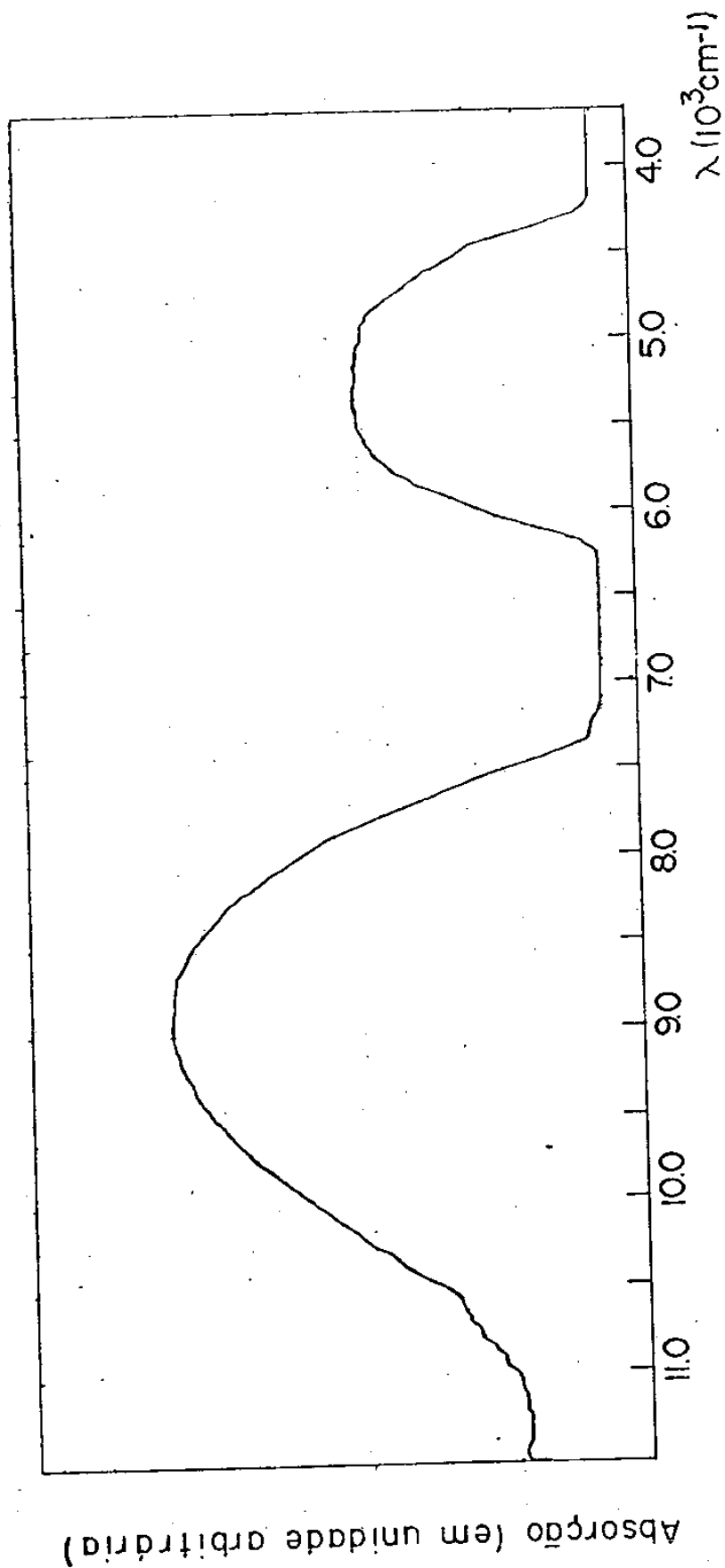


Fig- 21 — Espectro de Absorção Ótica do $(\text{Ni Br O}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $T = 300^\circ\text{K}$

CAPÍTULO IV

INTERPRETAÇÃO

INTRODUÇÃO

O conjunto de resultados experimentais expostos no Capítulo III mostram essencialmente a presença de uma componente de campo cristalino de simetria trigonal superposta ao campo octaedral sobre o ion Ni^{2+} no Bromato de Níquel Hexahidratado . As conseqüências da existência de uma distorção trigonal do campo cristalino são encontradas nos níveis de energia do ion de níquel expostos graficamente na Figura 3 : o tripleto de spin fundamental do ion Ni^{2+} no $Ni(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$ é decomposto num duplo degenerado e num singleto separados energeticamente de $|D|$.

O objetivo deste Capítulo é de analisar a natureza e a intensidade desta perturbação do campo cristalino octaedral dominante, com base no modelo proposto para explicar a estrutura magnética dos sais de níquel hexahidratados em geral.

IV.1 - ESTRUTURA MAGNÉTICA DO $Ni(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$

As propriedades magnéticas dos sais hexahidratados de níquel têm sido amplamente investigadas por diversos autores [9,27,28] . Em todos os sais deste tipo, salvo raras exceções, há quatro ions por célula unitária. A simetria de ponto na posição dos ions Ni^{2+} é C_2 . O eixo de simetria (C_2) encontra-se na direção cristalográfica $[110]$ para dois dos ions e na direção $[1\bar{1}0]$ para os outros dois.

Estas conclusões obtidas de análises de Raio-X sugeriram a diversos autores o modelo seguinte para explicar as

propriedades magnéticas dos sais hexahidratados de níquel . Os quatro complexos $Ni(6H_2O)^{2+}$ da célula unitária encontram-se nos vértices de um tetraedro regular com suas direções de distorção voltadas para o centro deste tetraedro, como mostra a Figura 22 .

Resultados experimentais obtidos pelos autores acima referidos, através de medidas de susceptibilidade magnética para diversos sais deste tipo e, especificamente, para o Bromato de Níquel Hexahidratado⁽¹⁹⁾, são interpretados com base neste modelo.

Nos parágrafos seguintes veremos que nossos resultados de R.P.E. obtidos a $4.2^{\circ}K$ para este mesmo cristal podem ser facilmente interpretados com base no modelo acima descrito.

IV.1.1 - CONSIDERAÇÕES SOBRE AS DIREÇÕES DE DISTORÇÃO

De um modo geral, quando a célula unitária contém um determinado número de complexos, com diferentes orientações, então, os eixos de campo cristalino (X_i, Y_i, Z_i) devem ser determinados para cada complexo. Mas, particularmente no caso da matriz $Ni(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$, este problema torna-se bastante simplificado porque a distorção do campo cristalino é axial, implicando na equivalência rotacional dos eixos X e Y associados a cada um dos complexos $Ni(6H_2O)^{2+}$. Conseqüentemente, é suficiente relacionar entre si apenas as direções de distorção, ou seja, os eixos $Z_i (i=1,2,3,4)$ conforme havíamos mencionado no Capítulo I.

Aplicando o modelo precedentemente descrito, ilustrado na Figura 22, podemos relacionar as direções de distorção com a direção do campo magnético externo, aplicado no plano (110).

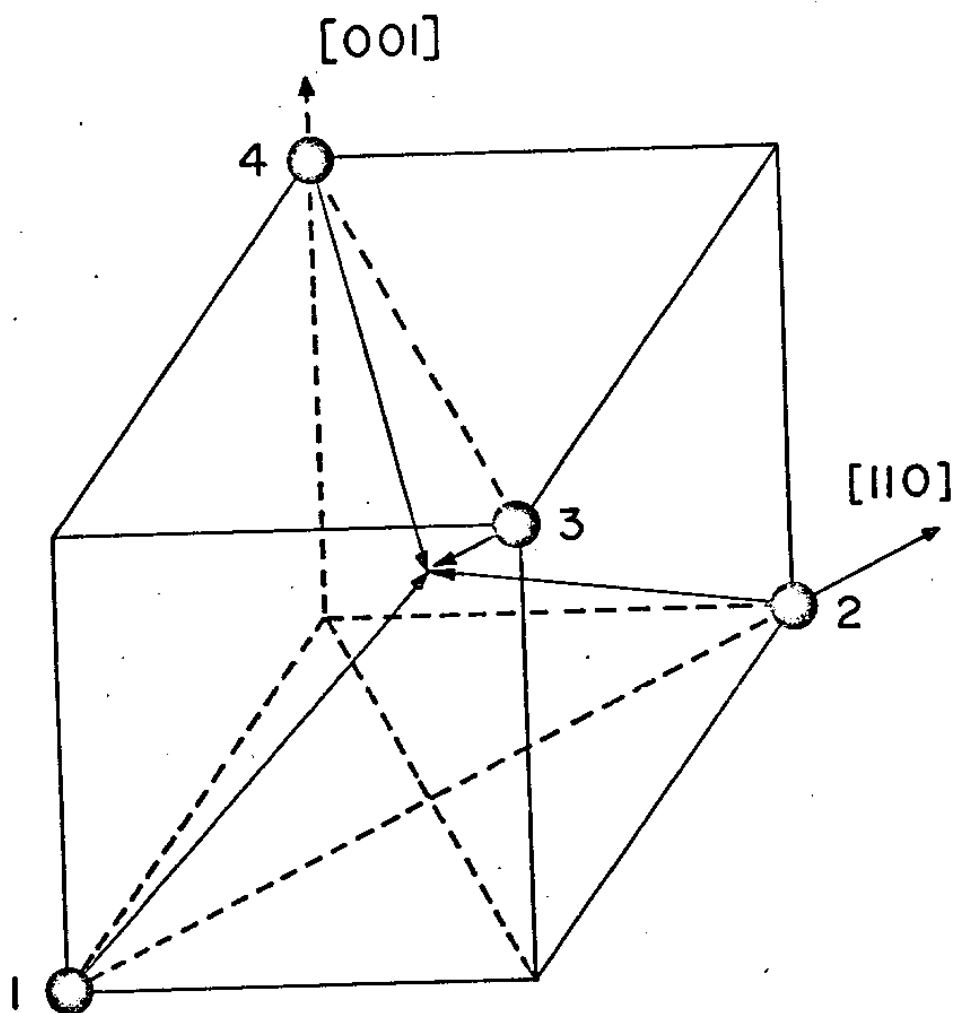


FIG.22- ORIENTAÇÃO RELATIVA DAS QUATRO DIREÇÕES DE DISTORÇÃO DO CAMPO CRISTALINO. ● → Ni²⁺

O resultado é o seguinte :

$$\cos\theta_1 = \cos\phi \cdot \cos\gamma$$

$$\cos\theta_2 = -\cos\theta_1 \quad (\text{IV.1})$$

$$\theta_3 = \gamma - \phi ; \theta_4 = \gamma + \phi$$

onde $\phi \approx 55^\circ$; γ e θ_i são os ângulos entre o campo magnético e as direções $[001]$ e Z_i , respectivamente.

Estas relações serão utilizadas na análise dos espectros observados no plano (110) que faremos no próximo parágrafo.

IV.2 - COMPARAÇÃO DAS PREVISÕES DO MODELO COM OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Para interpretar o comportamento do espectro de R.P.E. observado, utilizaremos as conclusões essenciais do modelo proposto para a estrutura magnética da matriz em estudo.

Analisando as expressões (IV.1) juntamente com a Figura 22, observamos que :

- a. Para $\gamma = 0^\circ$, o campo magnético está orientado paralelamente à direção cristalográfica $[001]$ e forma o mesmo ângulo com as quatro direções de distorção ($\phi \approx 55^\circ$). Conseqüentemente, quando $\vec{H} \parallel [001]$ os ions N_i^{2+} são todos magneticamente equivalentes. Neste caso o espectro de R.P.E. contém quatro linhas de absorção superposta (Fig.18) correspondente ao espectro mostrado na Figura 15.
- b. Para $\gamma = 35^\circ \rightarrow \theta_4 = 90^\circ$, correspondendo ao campo magnético aplicado perpendicular à direção Z_4 . Nestas condições o esquema de níveis de energia (Fig.3.b) prevê a ocorrência da transição $W_2 \leftrightarrow W_3$, observada experimentalmente conforme nos mostra o espectro da Figura 17 (linha B). Situação análoga ocorre

quando $\gamma = 145^\circ \rightarrow \theta_3 = 90^\circ$, que corresponde ao campo magnético perpendicular à direção de distorção Z_3 .

c. Quando γ é igual a 55° e 125° , o campo magnético encontra-se aplicado respectivamente nas direções Z_3 e Z_4 . Em ambos os casos, o esquema de níveis de energia (Fig. 3.a) prevê a ocorrência das transições $W_1 \rightarrow W_2$ e $W_2 \rightarrow W_1$ para os ions (III e IV), Figura 22. As linhas de absorção para $\vec{H} \parallel Z_3$ e $\vec{H} \parallel Z_4$ observadas (Fig. 18) correspondem à primeira destas transições, enquanto que as linhas correspondentes à transição $W_2 \rightarrow W_1$ foram previstas teoricamente ocorrerem num campo magnético de $\approx 21.0 \text{ KGauss}$, além do alcance do eletroímã utilizado em nossa experiência.

O modelo prevê ainda que para qualquer orientação do campo magnético no plano (110) os ions (I e II) representados na Figura 22, são magneticamente equivalentes. Conseqüentemente, as linhas de ressonância deste par de ions devem vir superpostas no espectro relativo aquele plano.

Nossos resultados experimentais (Fig. 18) estão consistentes com esta previsão, desde que a linha de R.P.E. observada ao longo de toda região angular do espectro corresponde à ocorrência da transição $W_2 \rightarrow W_3$, simultaneamente, para os dois ions.

Esta conclusão reside no fato de que, primeiramente a linha observada quando $\gamma = 90^\circ$ (Fig. 16) corresponde ao campo magnético (\vec{H}) aplicado perpendicular às direções Z_1 e Z_2 , simultaneamente. Segundo, foi observado que a intensidade desta linha é aproximadamente o dobro da intensidade da linha B (Fig. 17) atribuída a um único ion (III) na condição $\vec{H} \perp Z_3$.

É evidente não haver ressonância para estes dois ions (I e II) na condição $\vec{H} \parallel Z$ deste que o menor ângulo entre

o campo magnético e as direções Z_1 e Z_2 e $\phi = 55^\circ$ de acordo com a primeira das expressões (IV.1).

IV.2.1 - CONSIDERAÇÕES RELATIVAS À DETERMINAÇÃO DE g e $|D|$

A maneira mais conveniente para se determinar os parâmetros g e $|D|$ é através de medidas com \vec{H} perpendicular e ao longo das direções de distorção. Neste caso, as transições observadas podem facilmente comparadas com a teoria e os parâmetros determinados usando-se as eqs. (I.14 e 15).

Conforme mostramos no Capítulo I, as transições permitidas para o campo magnético paralelo às direções de distorção são $W_1 \leftrightarrow W_2$ e $W_1 \leftrightarrow W_3$ e, para \vec{H} perpendicular a estas direções, $W_1 \leftrightarrow W_3$ e $W_2 \leftrightarrow W_3$. Entretanto, dados de R.P.E. do Bromato de Níquel a altas temperaturas⁽¹⁵⁾ indicam que $|D| > h\nu$ ($h\nu \approx 0.31 \text{ cm}^{-1}$ e $|D| \approx 2.0 \text{ cm}^{-1}$). A lenta variação observada do parâmetro D com a temperatura é uma evidência da validade desta condição a 4.2°K . Deste modo, as transições que podem ser observadas são $W_1 \leftrightarrow W_2$ para $\vec{H} \parallel Z_i$ e $W_2 \leftrightarrow W_3$ para $\vec{H} \perp Z_i$. As demais transições não são energeticamente permitidas.

Nestas condições, as equações (I.14 e 15) nos permitem encontrar as seguintes expressões para g e $|D|$:

$$g = \frac{h\nu}{2\beta H_{\perp}} \left\{ \frac{H_{\parallel}}{H_{\perp}} + \left[\left(\frac{H_{\parallel}}{H_{\perp}} \right)^2 + 8 \right]^{1/2} \right\}$$

$$|D| = h\nu \left\{ 1 + \frac{H_{\parallel}}{2H_{\perp}} \cdot \left(\frac{H_{\parallel}}{H_{\perp}} + \left[\left(\frac{H_{\parallel}}{H_{\perp}} \right)^2 + 8 \right]^{1/2} \right) \right\} \quad (\text{IV.2})$$

onde H_{\parallel} e H_{\perp} são as posições das linhas de R.P.E. observadas para o campo magnético paralelo e perpendicular às direções de distorção, respectivamente. Os parâmetros g e $|D|$ foram determinados a partir destas expressões usando-se os valores experimen-

tais de H_{\parallel} e H_{\perp} .

Concluindo podemos ver que, nos limites de erros experimentais, o valor do parâmetro D determinado a 4.2°K está de acordo com os valores obtidos no intervalo de temperatura de 77°K a ambiente⁽¹⁵⁾ e consistente com a interpretação dada por alguns autores [15,18,29] à variação do parâmetro D com a temperatura, atribuída às variações nas fontes do campo cristalino devido às vibrações térmicas da rede cristalina.

IV.3 - DISCUSSÃO GERAL E PERSPECTIVAS

Ao término deste trabalho atual, julgamos ser útil acentuar as condições sob as quais nossos resultados foram obtidos, bem como indicar alguns critérios para a escolha de novos sistemas a estudar.

Observamos a ressonância do ion Ni^{2+} numa matriz excessivamente concentrada, cujas consequências diretas sobre os resultados experimentais foram essencialmente :

- a. Erro adicional considerável na determinação dos parâmetros da Hamiltoniana de Spin.
- b. Discrepância entre os resultados experimentais e as previsões teóricas (em alguns pontos do espectro - Fig.18) obtidos a partir do modelo adotado para explicar os espectros observados.

Malgrado os problemas que acabamos de mencionar, os espectros obtidos a 4.2°K foram "suficientes" para confirmar a hipótese da distorção trigonal e fornecer os valores do fator g e do parâmetro D , precedentemente determinados.

Os resultados deste trabalho, aliados às informações que pretendemos obter no futuro próximo, através de outras técnicas - RQN, RNM, EFEITO RAMAN e SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA - podem

fornecer critérios para a exploração de novos resultados em outros sistemas similares, cuja seqüência lógica seria a seguinte :

Efetuar novas experiências com o Ni^{2+} diluído na matriz de $Zn(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Neste caso os problemas acima mencionados, advindos da grande concentração de ions paramagnéticos na matriz - seriam certamente eliminados.

Seria interessante observar e estudar os efeitos de deuteração em sais hidratados pois, é sabido que tais efeitos modificam profundamente as propriedades magnéticas de compostos iônicos. Existe na literatura alguns resultados relativos aos estudos de deuteração em cristais hidratados, tais como o $CoBr_2 \cdot 6H_2O$ ⁽²⁹⁾ e $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ⁽³⁰⁾.

Além disso, o estudo da Ressonância Quadrupolar Nuclear (RQN) sobre o ^{79}Br e ^{81}Br e a dependência das frequências de ressonância com a temperatura poderiam nos fornecer novas informações relativas a possíveis transições de fase no Bromato de Níquel.

Enfim, seria interessante o estudo de outros compostos isomorfos como, por exemplo, o $Cu(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Nós pensamos que um estudo sistemático na série dos halogêneos (Cl, Br e I) seria muito útil no sentido de adicionar informações para testar a validade de modelos teóricos existentes.

Dentro desta linha de pesquisa, algumas das experiências que acabamos de mencionar já se encontram em curso de exploração em nosso laboratório.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

O método da Ressonância Paramagnética foi aplicado ao estudo do ion Ni^{2+} no campo cristalino do Bromato de Níquel-Hexahidratado.

A anisotropia dos espectros observados foi interpretada considerando-se a distorção trigonal do campo cristalino, predominantemente octaedral, visto por cada ion Ni^{2+} na matriz $Ni(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Os parâmetros introduzidos na Hamiltoniana de Spin foram experimentalmente determinados : $g = 2.15 \pm 0.05$ e $|D| = (1.80 \pm 0.05) \text{ cm}^{-1}$.

As discrepâncias entre os resultados experimentais e as previsões do modelo teórico foram atribuídas à alta concentração de ions paramagnéticos (Ni^{2+}) na matriz em estudo.

- 66 -

APÊNDICE I

I.1 - NÍVEIS DE ENERGIA DE SPIN EM SIMETRIA RÔMBICA

A Hamiltoniana de spin (eq. I.13) que descreve o -
triplete de spin fundamental pode ser escrita na forma :

$$H_s = g\beta(H_z S_z + H_x S_x + H_y S_y) + DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (\text{AI.1})$$

É conveniente escolhermos o eixo-z do campo rômboico como eixo de quantização tal que S_z é diagonal com auto-estados $|1\rangle$, $|0\rangle$ e $|-1\rangle$. Fazendo uso dos operadores

$$S_{\pm} = S_x \pm iS_y$$

onde

$$S_z |S, M_s\rangle = M_s |S, M_s\rangle$$

$$S_{\pm} |S, M_s\rangle = \sqrt{S(S+1) - M_s(M_s \pm 1)} |S, M_s \pm 1\rangle$$

e definindo as relações $H_{\pm} = H_x \pm iH_y$, podemos reescrever a Hamiltoniana (I.1) na forma

$$H_s = g\beta H_z S_z + \frac{1}{2} g\beta (H_+ S_- + H_- S_+) + DS_z^2 + \frac{1}{2} E(S_+^2 - S_-^2) \quad (\text{AI.2})$$

O cálculo dos níveis de energia consiste em encontrar os elementos de matriz $\langle S, M_s | H_s | S, M_s' \rangle$ e resolver a equação secular correspondente

$$\det \left(\sum_m \langle \ell | H_s | m \rangle - W \delta_{m\ell} \right) = 0 \quad (\text{AI.3})$$

Para uma orientação geral do campo magnético, isto leva os níveis de energia a serem dados pela equação característica :

$$- W^3 + 2DW^2 + (E^2 - D^2 + g^2\beta^2H^2) W - g^2\beta^2H^2 [D(\lambda^2 + m^2) - E(\lambda^2 - n^2)] = 0 \tag{AI.4}$$

onde (λ, m, n) são os cossenos diretores do campo magnético aplicado, em relação aos eixos (XYZ) do campo rômboico.

Quando \vec{H} é paralelo aos eixos do campo rômboico, (I.4) reduz-se aos seguintes casos () :

$$\begin{aligned} \vec{H} \parallel x \quad (\lambda = 1, m = 0) \quad W_1 &= D + E \\ W_2 &= \frac{D + E}{2} + \left[\left(\frac{D + E}{2} \right)^2 + g^2\beta^2H^2 \right]^{1/2} \\ W_3 &= \frac{D + E}{2} - \left[\left(\frac{D + E}{2} \right)^2 + g^2\beta^2H^2 \right]^{1/2} \end{aligned} \tag{AI.5}$$

$$\begin{aligned} \vec{H} \parallel y \quad (\lambda = 0, m = 1) \quad W_1 &= \frac{D - E}{2} - \left[\left(\frac{D - E}{2} \right)^2 + g^2\beta^2H^2 \right]^{1/2} \\ W_2 &= \frac{D - E}{2} + \left[\left(\frac{D - E}{2} \right)^2 + g^2\beta^2H^2 \right]^{1/2} \end{aligned} \tag{AI.6}$$

$$\begin{aligned} \vec{H} \parallel z \quad (\lambda = m = 0) \quad W_1 &= 0 \\ W_2 &= D - [E^2 + g^2\beta^2H^2] \tag{AI.7} \\ W_3 &= D + [E^2 + g^2\beta^2H^2] \end{aligned}$$

I.2 - NÍVEIS DE ENERGIA E TRANSIÇÕES EM SIMETRIA TRIGONAL

A equação característica (AI.4) com $E = 0$ reduz-se a

$$- \epsilon^3 + 2\epsilon^2 + (G^2 - 1)\epsilon - G^2 \text{sen}^2\theta = 0 \tag{AI.8}$$

onde $\epsilon = W/D$ são os níveis de energia em unidades de D
 θ é o ângulo entre o campo magnético e o eixo-z (direção de distorção)

$$G = g\beta H/D$$

Os níveis de energia são dados pelas raízes desta equação e foram calculados mediante a ajuda de um computador PDP-11 de acordo com o programa seguinte :

PAGE 1

// JOB T

LOG DRIVE	CART SPFC	CART AVAIL	PHY DRIVE
0000	2A39	2A39	0002
		2701	0001
		2A80	0004

V2 M10 ACTUAL 32K CONFIG 32K

// FOR

*LIST SOURCE PROGRAM

*IDCS(CARD,1403PRINTER,KEYBOARD,TYPEWRITER,PLOTTER,DISK)

*EXTENDED PRECISION

*NAMERAIZ

```

DIMENSION C(4),Q(4),E(4),POL(5)
PI=3.14159265
IR=3
IC=4
DO 10 ITETA=50,50
CALL EPLOT(1,13.,0.)
CALL SCALE(1.2,1.2,0.,0.)
CALL EGRID(0,0.,0.,.1,100)
DO 100 I=1,10
CALL ECHAR(FLOAT(I),-0.3,0.1,0.15,0.)
100 WRITE(7,101)I
101 FORMAT(I2)
CALL ECHAR(9.,-0.5,0.1,0.15,0.)
WRITE(7,900)
900 FORMAT('G')
CALL EGRID(1,0.,0.,.1,210)
DO 102 I=1,21
J=(21-I)+1
XI=FLOAT(J)
CALL ECHAR(-0.5,XI,0.1,0.15,0.)
102 WRITE(7,101)J
CALL ECHAR(-0.7,19.5,0.1,0.15,PI/2.)
WRITE(7,800)
800 FORMAT('DIFERENCA')
CALL ECHAR(-0.3,-0.3,0.1,0.15,0.)
WRITE(7,103)
103 FORMAT('O')
CALL EPLOT(1,0.,0.)
TETA=FLOAT(ITETA)-1.
CALL ECHAR(5.,19.,0.1,0.15,0.)
WRITE(7,1)TETA
1 FORMAT(1X,'TETA =',F7.3)
WRITE(5,1)TETA
DO 10 IG=1,101,2
G=(FLOAT(IG)-1.)/10.
C(1)=(G**2)*(SIN(PI*TETA/180.))**2
C(2)=1.-G**2
C(3)=-2.
C(4)=1.
CALL PROD(C,IC,Q,E,POL,IR,IER)
D1=ABS(Q(2)-Q(1))
D2=ABS(Q(3)-Q(1))
D3=ABS(Q(3)-Q(2))
CALL EPLOT(1,G,D1)
CALL EPLOT(-2,G,D1)

```


PAGE 2

```

CALL POINT(1)
CALL EPLLOT(1,G,D2)
CALL EPLLOT(-2,G,D2)
CALL POINT(1)
CALL EPLLOT(1,G,D3)
CALL EPLLOT(-2,G,D3)
CALL POINT(1)
10 WRITE(5,2)G,(Q(I),I=1,IR),D1,D2,D3
2  FORMAT(7(1X,E14.7))
CALL EXIT
END

```

FEATURES SUPPORTED
EXTENDED PRECISION
IOCS

CORE REQUIREMENTS FOR RAIZ
COMMON 0 VARIABLES 106 PROGRAM 574

END OF COMPILATION

// DUP

```

*STORE      WS  UA  RAIZ
CART ID 2A39  DB ADDR 32F0  DB CNT 0027

```

// FOR

```

*EXTENDED PRECISION
*LIST SOURCE PROGRAM
SUBROUTINE PRQD(C,IC,Q,E,POL,IR,IER)
DIMENSION E(1),Q(1),C(1),POL(1)
IER=0
IR=IC
EPS=1.E-6
TOL=1.E-3
LIMIT=10*IC
KOUNT=0
1  IF(IR-1)79,79,2
2  IF(C(IR))4,3,4
3  IR=IR-1
GO TO 1
4  O=1./C(IR)
IEND=IR-1
ISTA=1
NSAV=IR+1
JBEG=1
DO 9 I=1,IR
J=NSAV-I
IF(C(I))7,5,7
5  GO TO (6,8),JBEG
6  NSAV=NSAV+1
Q(ISTA)=O.
E(ISTA)=O.
ISTA=ISTA+1
GO TO 9
7  JBEG=2
8  Q(J)=C(I)*O
C(I)=Q(J)
9  CONTINUE

```

PAGE 3

```
      ESAV=0.
      Q(ISTA)=0.
10     NSAV=IR
      EXPT=IR-ISTA
      E(ISTA)=EXPT
      DO 11 I=ISTA,IEND
      EXPT=EXPT-1.0
      POL(I+1)=FPS*ABS(Q(I+1))+EPS
11     E(I+1)=Q(I+1)*EXPT
      IF(ISTA-IEND)12,20,60
12     JEND=IEND-1
      DO 19 I=ISTA,JEND
      IF(I-ISTA)13,16,13
13     IF(ABS(E(I))-POL(I+1))14,14,16
14     NSAV=I
      DO 15 K=I,JEND
      IF(ABS(E(K))-POL(K+1))15,15,80
15     CONTINUE
      GO TO 21
16     DO 19 K=I,IEND
      E(K+1)=E(K+1)/E(I)
      Q(K+1)=E(K+1)-Q(K+1)
      IF(K-I)18,17,18
17     IF(ABS(Q(I+1))-POL(I+1))80,80,19
18     Q(K+1)=Q(K+1)/Q(I+1)
      POL(K+1)=POL(K+1)/ABS(Q(I+1))
      E(K)=Q(K+1)-E(K)
19     CONTINUE
20     Q(IR)=-Q(IR)
21     E(ISTA)=0.
      NRAN=NSAV-1
22     E(NRAN+1)=0.
      IF(NRAN-ISTA)24,23,31
23     Q(ISTA+1)=Q(ISTA+1)+EXPT
      E(ISTA+1)=0.
24     E(ISTA)=ESAV
      IF(IR-NSAV)60,60,25
25     ISTA=NSAV
      ESAV=E(ISTA)
      GO TO 10
26     P=P+EXPT
      IF(0)27,28,28
27     Q(NRAN)=P
      Q(NRAN+1)=P
      E(NRAN)=T
      E(NRAN+1)=-T
      GO TO 29
28     Q(NRAN)=P-T
      Q(NRAN+1)=P+T
      E(NRAN)=0.
29     NRAN=NRAN-2
      GO TO 22
30     Q(NRAN+1)=EXPT+P
      NRAN=NRAN-1
      GO TO 22
31     JBEG=ISTA+1
      JEND=NRAN-1
      TEPS=FPS
      TDEL=1.E-2
```

PAGE 4

```
32  KOUNT=KOUNT+1
    P=Q(NRAN+1)
    R=ABS(E(NRAN))
    IF(R-TEPS)30,30,33
33  S=ABS(E(JEND))
    IF(S-R)38,38,34
34  IF(R-TDELT)36,35,35
35  P=0.
36  O=P
    DO 37 J=JBEG,NRAN
    Q(J)=Q(J)+E(J)-E(J-1)-O
    IF(ABS(Q(J))-POL(J))81,81,37
37  E(J)=Q(J+1)*E(J)/Q(J)
    Q(NRAN+1)=-E(NRAN)+Q(NRAN+1)-O
    GO TO 54
38  P=0.5*(Q(NRAN)+E(NRAN)+Q(NRAN+1))
    O=P*P-Q(NRAN)*Q(NRAN+1)
    T=SQRT(ABS(O))
    IF(S-TEPS)26,26,39
39  IF(O)43,40,40
40  IF(P)42,41,41
41  T=-T
42  P=P+T
    R=S
    GO TO 34
43  IF(S-TDELT)44,35,35
44  O=Q(JBEG)+E(JBEG)-P
    IF(ABS(O)-POL(JBEG))81,81,45
45  T=(T/O)**2
    U=E(JBEG)*Q(JBEG+1)/(O*(1.+T))
    V=O+U
    KOUNT=KOUNT+2
    DO 53 J=JBEG,NRAN
    O=Q(J+1)+E(J+1)-U-P
    IF(ABS(V)-POL(J))46,46,49
46  IF(J-NRAN)81,47,81
47  EXPT=EXPT+P
    IF(ABS(E(JEND))-TOL)48,48,81
48  P=0.5*(V+O-E(JEND))
    O=P*P-(V-U)*(O/U*T-O*W*(1.+T)/Q(JEND))
    T=SQRT(ABS(O))
    GO TO 26
49  IF(ABS(O)-POL(J+1))46,46,50
50  W=U*O/V
    T=T*(V/O)**2
    Q(J)=V+W-E(J-1)
    U=0.
    IF(J-NRAN)51,52,52
51  U=Q(J+2)*E(J+1)/(O*(1.+T))
52  V=O+U-W
    IF(ABS(Q(J))-POL(J))81,81,53
53  E(J)=W*V*(1.+T)/Q(J)
    Q(NRAN+1)=V-E(NRAN)
54  EXPT=EXPT+P
    TEPS=TEPS*1.1
    TSELT=TDELT*1.1
    IF(KOUNT-LIMIT)32,55,55
55  IER=1
56  IEND=NSAV-NRAN-1
```

PAGE 5

```

E(ISTA)=ESAV
IF(IEND)59,59,57
57 DO 58 I=1,IEND
   J=ISTA+I
   K=NRAN+1+I
   E(J)=E(K)
58 Q(J)=Q(K)
59 IR=ISTA+IEND
60 IR=IR-1
   IF(IR)78,78,61
61 DO 62 I=1,IR
   Q(I)=Q(I+1)
62 E(I)=E(I+1)
   POL(IR+1)=1.
   IEND=IR-1
   JBEG=1
   DO 69 J=1,IR
   ISTA=IR+1-J
   O=0.
   P=Q(ISTA)
   T=E(ISTA)
   IF(T)65,63,65
63 DO 64 I=ISTA,IR
   POL(I)=O-P*POL(I+1)
64 O=POL(I+1)
   GO TO 69
65 GO TO (66,67),JBEG
66 JBEG=2
   POL(ISTA)=0.
X GO TO 69
67  )JBEG=1
   U=P*P+T*T
   P=P+P
   DO 68 I=ISTA,IEND
   POL(I)=O-P*POL(I+1)+U*POL(I+2)
68 O=POL(I+1)
   POL(IR)=O-P
69 CONTINUE
   IF(IER)78,70,78
70 P=0.
   DO 75 I=1,IR
   IF(C(I))72,71,72
71 O=ABS(POL(I))
   GO TO 73
72 O=ABS((POL(I)-C(I))/C(I))
73 IF(P-O)74,75,75
74 P=O
75 CONTINUE
   IF(P-TOL)77,76,76
76 IER=-1
77 Q(IR+1)=P
   E(IR+1)=0.
78 RETURN
79 IER=2
   IR=0
   RETURN
80 IER=4
   IR=ISTA
   GO TO 60

```

PAGE 6

81 IER=3
GO TO 56
END

APÊNDICE IICÁLCULO DAS PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO EM SIMETRIA TRIGONAL

Se um campo magnético oscilatório de amplitude H_1 é aplicado no plano normal ao campo magnético externo $\vec{H}.e$ (110) - no nosso caso, então a Hamiltoniana de Interação desse campo - com o operador momento dipolo $\vec{u} = \gamma \hbar \vec{S}$ pode ser escrito na forma :

$$H' = \frac{K}{\sqrt{2}} (S_x + S_y) \quad (\text{AII.1})$$

onde $K = -\frac{1}{2} \gamma \hbar H_1 \cos(\omega t)$.

Fazendo uso dos operadores $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$ e dos auto-estados descritos no parágrafo I.3.3, podemos calcular as probabilidades de transição (W_{ik}) entre os níveis de energia do tripleto fundamental de spin (Γ_2). Obtivemos os resultados seguintes :

1. Para o campo magnético externo aplicado ao longo do eixo - Z (direção de distorção) :

$$W_{12} = W_{13} = \frac{K^2}{2} \quad \text{e} \quad W_{23} = 0 \quad (\text{AII.2})$$

2. Para \vec{H} perpendicular à direção de distorção :

$$W_{13} = \frac{1}{2} K^2 W_2^2 ; W_{23} = \frac{1}{2} K^2 W_1^2 \quad \text{e} \quad W_{12} = 0 \quad (\text{AII.3})$$

REFERENCES

1. W. Low, Solid State Phys., Sup.2 (1960).
2. Hennies, C.E., Tese de Doutorado, USP (1969).
3. Gaffney et Clement, Rev. Scient. Instr. 26, 620 (1955).
4. H.A. Farah and P. Poole, Magnetic Resonance Theory - Wiley - Interscience (1972).
5. Abragan and Bleaney, E.P.R. of Transitions Ions - Clarendon Press - Oxford (1970).
6. Bleaney and Stevens, Prog. Rep. in Phys. XVI (1953).
7. K.D. Bowers and S. Owen, Prog. Rep. in Phys. XVII (1955).
8. J.W. Orton, Prog. Rep. in Phys. XXII (1958).
9. Schlapp and Penney, Phys. Rev. 42, 666 (1932).
10. Hutchings, H.T., Solid State Phys. 16, 227 (1964).
11. Stevens, K.W.H., Proc. Phys. Soc. A65, 209 (1952).
12. C. Belderbos; Naturrw Tijdschr. 19, 189 (1937) Cit.em Chem. Abstr. 32, 19 (1938).
13. Yü and Beevers, Z. Krystallographie, 95, 426 (1936).
14. Wyckoff, The Structure of Crystals, 2and Edition, 317.
15. Ochi, C.A., Tese de Mestrado - USP (1972).
16. Jahan, H.A. and Teller, E., Proc. Roy. Soc. (London) A161, 220(1957).
17. Pryce, M.H.L., Proc. Phys. Soc. A63, 25 (1950).
18. Penrose, R.P. and Stevens, K.W.H., Proc. Phys. Soc. A63, 29(1950).

19. Oliveira, H.F. Jr., Tese de Doutorado - USP (1965).
20. J.H. Van Vleck, Phys. Rev. 74, 1168 (1948).
21. H. Vargas, Tese de Doutorado, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble - França (1972).
22. Y. Becquerel et W. Opechoviski, Physica-VI, 9, pg.1039 (1935).
23. R.B. James, Phys. Rev. 48, 78 (1935).
24. Krishnan et Mookherji, Phil. Trans. Roy. Soc. A237, 135 (1938).
25. John E. Wertz and J.R. Bolton, Electron Spin Resonance (1972).
26. J.H.E. Griffiths and J. Owen, Proc. Roy. Soc. A213, 459 (1952).
27. S.L. Hou and N. Bloembergen, Phys. Rev. 138, 4A 1218(1965).
28. T. Haseda, H. Kobayashi, J. Phys. Soc. of Japan, 14, 1724 (1959).
29. V. Hovi, Magnetic Resonance and Related Phenomena, Proceedings of the XVII TH Congres Ampere, pg. 452 (1972).
30. H. Benoit and others, J. Appl. Phys. pg. 1015 (1968).