

# DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Caracterização dos monocristais  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  e  
 $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$  por meio de ressonância  
paramagnética eletrônica

Julio Cesar Guimarães Tedesco

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares (Orientador)

Profa. Dra. Lilian Pantoja Sosman

Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra

Este exemplar corresponde à versão final da  
Tese de Mestrado defendida pelo aluno  
Julio Cesar Guimarães Tedesco e aprovada  
pela Comissão Julgadora. 28/09/2006.



Instituto de Física "Gleb Wataghin" - IFGW  
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Agosto de 2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

T228c

Tedesco, Julio Cesar Guimarães  
Caracterização dos monocristais  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  e  
 $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$  por meio de ressonância paramagnética  
eletrônica / \c Julio Cesar Guimarães Tedesco. --Campinas,  
SP : [s.n.], 2006.

Orientador: Antonio Manoel Mansanares.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Monocristais – Propriedades magnéticas. 2. Ressonância  
paramagnética eletrônica. 3. Parâmetros de campo zero.  
I. Mansanares, Antonio Manoel. II. Universidade Estadual de  
Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)


- **Título em inglês:** Characterization of  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$  single crystals by electron paramagnetic resonance
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Single crystals – Magnetic properties
  2. Electron paramagnetic resonance
  3. Zero field parameters
- **Área de concentração:** Ressonância Magnética e Relaxamento Na Matéria Condensada; Efeitos Mosbauer; Corr. Ang. Pertubada
- **Titulação:** Mestre em física
- **Banca examinadora:**


Prof. Antonio Manoel Mansanares  
Prof. Lilian Pantoja Sosman  
Prof. Flávio César Guimarães Gandra
- **Data da defesa:** 22.08.2006



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE JÚLIO CÉSAR GUIMARÃES TEDESCO – RA 038448 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 22 / 08 / 2006.

**COMISSÃO JULGADORA:**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares (Orientador do Candidato)  
DEQ/IFGW/UNICAMP

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Lílian Pantoja Sosman – IF/UERJ

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra– DEQ/IFGW/UNICAMP

**Aos meus pais**

## Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer ao Senhor Francisco Tedesco e a Senhora Luzia Guimarães Tedesco (meus queridos e amados pais) pelo total apoio, carinho e compreensão. Sem eles, eu não chegaria aonde cheguei.

Ao meu orientador, o Professor Doutor Antonio Manoel Mansanares pela orientação, atenção, amizade e por aturar as piadas sem graça e gozações deste "filho seu".

Ao Professor Doutor Edson Corrêa da Silva pela "co-orientação" e atenção dispensada a este "sobrinho".

À Professora Doutora Lilian Pantoja Sosman do IF-UERJ pelas amostras, paciência e insistência em me auxiliar na tentativa de obter dados de espectroscopia óptica das amostras dopadas com  $Fe^{3+}$ , além dos necessários conselhos e broncas que me mantêm no caminho.

Aos amigos que fizeram ou fazem parte do Grupo de Fototérmica e Ressonância Magnética: o Professor Pires, o Professor Guimarães, o Professor Sofner, a Dinah e o Rickson.

Aos amigos que integraram ou integram a República Carioca do Parque Ceasa: Alexandre Magnus, Magnetar (também conhecido como Rogério Menezes, o popular Bebeto), Megadrive (também conhecido como Felipe Arretche), Manaus, Wagner Love e Juliano.

Aos meus amigos da APGF, em especial ao Alex Bernardini (o Laranja) e ao George (o mapa do Chile) que foram (e principalmente são) protagonistas e co-adjuvantes de hilárias e inusitadas discussões, necessárias para manutenção das piadas da APGF que nos ajudam a relaxar de nossos estresses.

Ao meu amigo Raimundo Nonato pela amizade e ajuda na correção desta dissertação.

Ao Professor Doutor Lisandro pelas medidas de raios X.

Ao Professor Doutor Ricardo Barthem do IF-UFRJ pelas tentativas de obter dados de espectroscopia óptica.

Aos Professores Doutores Gaston Barberis e Paulo Sakanaka pela ajuda em problemas no desenvolvimento desta dissertação.

À CPG.

Às agências financiadoras CAPES, CNPq e FAPESP.

E a todos que direta ou indiretamente me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho, mas que por falta de espaço e memória não foram citados aqui.

## Resumo

O crescente estudo em materiais com largas bandas de absorção óptica e luminescência é devido à possibilidade de usá-los como fonte de radiação sintonizável. Os monocristais  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$  apresentam tais propriedades e, naturalmente, algumas propriedades físicas, tais como a estrutura cristalina, são aspectos decisivos para a atividade óptica nestes sistemas e devem ser melhor conhecidas.

Este trabalho apresenta a caracterização dos monocristais  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$  (dopado com 1% de  $\text{Cr}^{3+}$ ) e  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$  (dopado em 1% e 10% de  $\text{Fe}^{3+}$ ) por meio de ressonância paramagnética eletrônica (Electron Paramagnetic Resonance - EPR). Nestes compostos, o íon  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) substitui o íon  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{Ga}^{3+}$ ) em dois sítios não-equivalentes com simetria axial com respeito ao eixo cristalográfico  $c$ . Os resultados obtidos permitem o estudo dos principais aspectos dos sítios de ocupação dos dopantes, tais como geometria e intensidade do campo cristalino, suas transições magnéticas mais prováveis.

Os dados experimentais foram obtidos com um espectrômetro comercial de EPR operando em banda X à temperatura ambiente. Os espectros foram obtidos em diferentes orientações (direções) da amostra com respeito ao campo magnético aplicado em uma larga faixa angular. Os parâmetros espectrais (campo de ressonância, amplitude e largura de linha de ressonância) foram determinados pelo método dos mínimos quadrados ajustados com derivadas de lorentzianas, onde o número de linhas foi escolhido por inspeção visual. Com os campos de ressonância extraídos dos espectros e a hamiltoniana do sistema, foi possível encontrar os parâmetros de campo zero ( $D$ ,  $a$  e  $F$ ) e as componentes do tensor  $\bar{g}$  que melhor reproduzem o comportamento experimental.

Devido ao elevado desvio no ajuste de alguns parâmetros espectrais (amplitude e largura de linha de ressonância) e à elevada dependência da intensidade das transições com o alinhamento da amostra na cavidade, foi possível determinar somente o módulo dos valores dos parâmetros de campo zero  $D$ ,  $a$  e  $F$ . Além disto, os dados experimentais permitiram calcular, em alguns casos, somente valores limites dos parâmetros de campo zero  $a$  e  $F$ . Consideramos serem necessárias medidas sob baixas temperaturas e a utilização de outra técnica, como ENDOR, para uma determinação mais precisa (além dos sinais) dos parâmetros citados, assim como a quantidade de dopante em cada sítio de ocupação.

## Abstract

The interest in materials with large bands of absorption and luminescence is due to the possibility of their applications as tunable solid state lasers. The crystals  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$  present these properties and, naturally, some of their physical characteristics, such as the crystal field, are decisive for their optical activity and should be better investigated.

This work presents a characterization of  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  single crystal (doped with 1%) and  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$  single crystals (doped with 1% and 10%) using electron paramagnetic resonance (EPR). In these compounds, the  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ions substitute  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{Ga}^{3+}$ ) ions in two non-equivalent sites with axial symmetry with respect to the  $c$  crystallographic axis. The obtained results allow the study of the main aspects of the sites occupied by  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ions, such as their geometry and intensity of crystal field.

A commercial EPR spectrometer operating at X-band frequencies and room temperature has been employed. Spectra at different orientations of the sample with respect to the applied magnetic field have been obtained for a large range of angles. The spectral parameters (resonance field, amplitude and linewidth) were determined from least square fits of the derivative of the Lorentzian lines. The number of lines in each spectrum was chosen by visual inspection. Using the resonance fields and the Hamiltonian of system, it was possible to find the zero field parameters that better reproduce the experimental behavior.

Due to the large inaccuracy in the fitting and the large dependence of transitions intensity on the sample alignment, it was not possible to determine the sign of the zero field parameters, only their magnitude. The experimental data permitted to calculate, in some cases, only the upper limit of the magnitude of  $a$  and  $F$ . We consider that studies at low temperature and the use of others techniques, like ENDOR, are necessary to increase the accuracy in the determination of the parameters (include their signs), as well as the determination of the amount of doping in each site.

# ÍNDICE

<b>1</b>	<b><i>Introdução</i></b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b><i>Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica</i></b>	<b>9</b>
2.1	<b><i>Campo Cristalino</i></b>	<b>11</b>
2.1.1	<i>Configurações <math>d^3</math> e <math>d^5</math></i>	25
2.2	<b><i>Efeito Zeeman</i></b>	<b>32</b>
2.3	<b><i>Características do Experimento de EPR</i></b>	<b>36</b>
2.3.1	<i>Alargamento da Linha de Ressonância</i>	40
2.4	<b><i>Interação <i>Spin</i>-Órbita</i></b>	<b>47</b>
<b>3</b>	<b><i><math>Cs_2NaAlF_6:Cr^{3+}</math></i></b>	<b>59</b>
<b>4</b>	<b><i><math>Cs_2NaGaF_6:Fe^{3+}</math></i></b>	<b>75</b>
<b>5</b>	<b><i>Considerações Finais</i></b>	<b>89</b>
<b>A</b>	<b><i>Apêndice - Processos de Relaxação</i></b>	<b>91</b>
	<i>Relaxação <i>Spin</i>-Rede</i>	91
	<i>Relaxação <i>Spin</i>-<i>Spin</i></i>	96
	<i>Diagrama Esquemático dos Processos de Relaxação</i>	100
<b>B</b>	<b><i>Apêndice - Perturbação independente do tempo</i></b>	<b>103</b>
<b>C</b>	<b><i>Apêndice - Perturbação dependente do tempo</i></b>	<b>109</b>
<b>D</b>	<b><i>Apêndice - Aplicação do Teorema de Wigner-Eckart</i></b>	<b>115</b>
	<b><i>Referências Bibliográficas</i></b>	<b>121</b>



## Lista de Figuras

Figura 1.1 - Representação estrutural poliédrica dos sítios de ocupação dos íons $Fe^{3+}$ e $Cr^{3+}$ nos fluoretos $Cs_2NaAlF_6$ e $Cs_2NaGaF_6$ mostrando a conexão entre os octaedros $(GaF_6)/(AlF_6)$ e $(NaF_6)$ .....	3
Figura 2.3 - Desdobramento dos níveis de energia devido a um campo octaédrico intermediário. ....	28
Figura 2.6 - Desdobramento num sistema $S = 3/2$ e $g = 2$ . a) $E_{3/2}$ , b) $E_{1/2}$ , c) $E_{-1/2}$ e d) $E_{-3/2}$ ..... 34	34
Figura 2.7 - Diagrama de um típico espectrômetro de EPR <sup>[17]</sup> .....	37
Figura 2.8 - Gráfico de $ C_2(t) ^2 \times \omega_{21}$ no caso de perturbação constante ( $\omega = 0$ ) e $t$ fixo.....	44
Figura 2.9 - Alargamento inhomogêneo. ....	46
Figura 2.10 - Simulação um experimento de EPR considerando a interação spin-órbita ( $D = 0,01cm^{-1}$ ). ....	53
Figura 3.2 - Espectros de EPR do $Cs_2NaAlF_6:Cr^{3+}$ (1%). a) Espectros agrupados em 2D. b) Espectro de ressonância obtido em $\alpha = 0^\circ$ . c) Espectros agrupados em 3D.....	61
Figura 3.3 - Ilustração de espectros de ressonância do $Cs_2NaAlF_6:Cr^{3+}$ (1%). a) Espectro com ajuste inferior devido a superposição das linhas da transição do $Cr^{3+}$ e $Fe^{3+}$ em $\alpha = 0^\circ$ , detalhe das linhas desconsideradas. b) Melhor ajuste em $\alpha = 90^\circ$ .....	63
Figura 3.4 - Campos de ressonância dos dois sítios (exceto a transição $-3/2 \rightarrow -1/2$ do Sítio B). Os pontos pretos são os campos de ressonância extraídos dos espectros e as linhas coloridas os valores esperados pelo modelo teórico. ....	64
Figura 3.5 - Ajuste das transições $-3/2 \rightarrow -1/2$ e $1/2 \rightarrow 3/2$ do Sítio A do $Cs_2NaAlF_6:Cr^{3+}$ (1%). ....	66
Figura 3.7 - Campos de ressonância $H_{RES}$ em função do ângulo $\alpha$ . Ajuste dos dados experimentais (círculos pretos) com o modelo teórico. As cores nas linhas representam sítios diferentes.....	73
Figura 4.2 - Exemplos de espectros de ressonância do $Cs_2NaGaF_6:Fe^{3+}$ (1%). ....	82
Figura 4.3 - Exemplos de espectros de ressonância do $Cs_2NaGaF_6:Fe^{3+}$ (10%). ....	83
Figura 4.4 - Campos de ressonância $H_{RES}$ em função do ângulo $\alpha$ dos fluoretos $Cs_2NaGaF_6:Fe^{3+}$ a) 1% e b) 10%. Ajuste dos dados experimentais (círculos pretos) com o modelo teórico. As linhas vermelhas representam o Sítio B e as linhas azuis representam o Sítio A.....	84
Figura A.1 - Probabilidade de transição e população de um sistema de 2 níveis de energia.....	91
Figura A.2 - Processos de relaxação. a) Processo direto; b) Processo Raman; c) Processo Orbach.....	96
Figura A.3 - Diagrama esquemático dos vários processos de relaxação.....	101

### 1 Introdução

Pesquisas em materiais com largas bandas de absorção e emissão óptica apontam para um amplo número de aplicações, tais como a utilização como meio ativo de *laser* de estado sólido. Como exemplos destes materiais, podemos citar materiais isolantes dopados com metais de transição.

É conhecido da literatura que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  apresentam luminescência em torno da região do infravermelho próximo. Os espectros ópticos associados, tanto na emissão quanto na absorção, apresentam bandas largas à temperatura ambiente, por serem originadas de transições entre estados que dependem (de forma diferente) do campo cristalino <sup>[1]</sup>. Naturalmente, algumas características físicas são aspectos decisivos para a atividade óptica nestes sistemas e devem ser mais bem conhecidos.

Nesta dissertação apresentamos a caracterização dos monocristais  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  dopado em 1%, ou seja, 1% dos íons  $\text{Al}^{3+}$  são substituídos pelos íons  $\text{Cr}^{3+}$ , e  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$  dopado em 1% e 10% usando Ressonância Paramagnética Eletrônica (Electron Paramagnetic Resonance - EPR). Estes fluoretos foram preparados por método hidrotérmico no Institute of General and Inorganic Chemistry, em Moscou, por N. M. Khaidukov <sup>[2,3,4,5,6]</sup> e as

## 1 Introdução

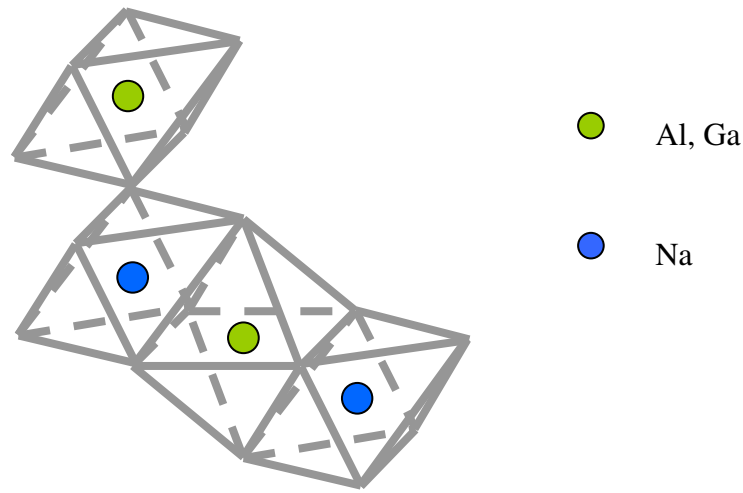
amostras usadas nas medidas de EPR têm dimensões aproximadas de  $(3 \times 2 \times 1) \text{mm}^3$ .

Nestes compostos, os íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  substituem o  $\text{Ga}^{3+}$  e o  $\text{Al}^{3+}$ , respectivamente, ocupando dois sítios não-equivalentes com simetria axial em torno do eixo cristalográfico  $c$ , coordenados octaedricamente pelos íons  $\text{F}^{-}$  [2-7]. Os elétrons 3d dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  interagem fortemente com os íons ligantes, promovendo mudanças nos seus níveis de energia, provocadas pelas propriedades estáticas e dinâmicas de suas vizinhanças. Os resultados obtidos permitem conhecer alguns aspectos dos sítios ocupados pelos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , como geometria, informações sobre intensidade do campo cristalino e as transições magnéticas mais prováveis.

Os cristais  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Cr}^{3+}$  têm se mostrado promissores em utilização como meio ativo de *laser* de estado sólido. [2-4,7] Os fluoretos  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$  e  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$  apresentam uma estrutura hexagonal com simetria  $R\bar{3}m$  [4,8,9]. Os cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ga}^{3+}/\text{Al}^{3+}$  são coordenados octaedricamente pelos ânions  $\text{F}^{-}$ . Para cada composto, existem dois sítios cristalograficamente não equivalentes contendo os íons  $\text{Ga}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ , como mostra a Figura 1.1. Um sítio é caracterizado por octaedros  $(\text{GaF}_6)/(\text{AlF}_6)$  ligados a dois octaedros  $(\text{NaF}_6)$  pelas faces (chamado aqui de Sítio B). O outro é similar

## 1 Introdução

a este, diferenciando-se pela ligação dos octaedros ( $\text{NaF}_6$ ) nos vértices (chamado aqui de Sítio A). Em uma célula unitária existem 16 sítios ( $\text{GaF}_6$ )/( $\text{AlF}_6$ ), sendo 10 Sítios A e 6 Sítios B (62% dos sítios são Sítios A e 38% são Sítios B).



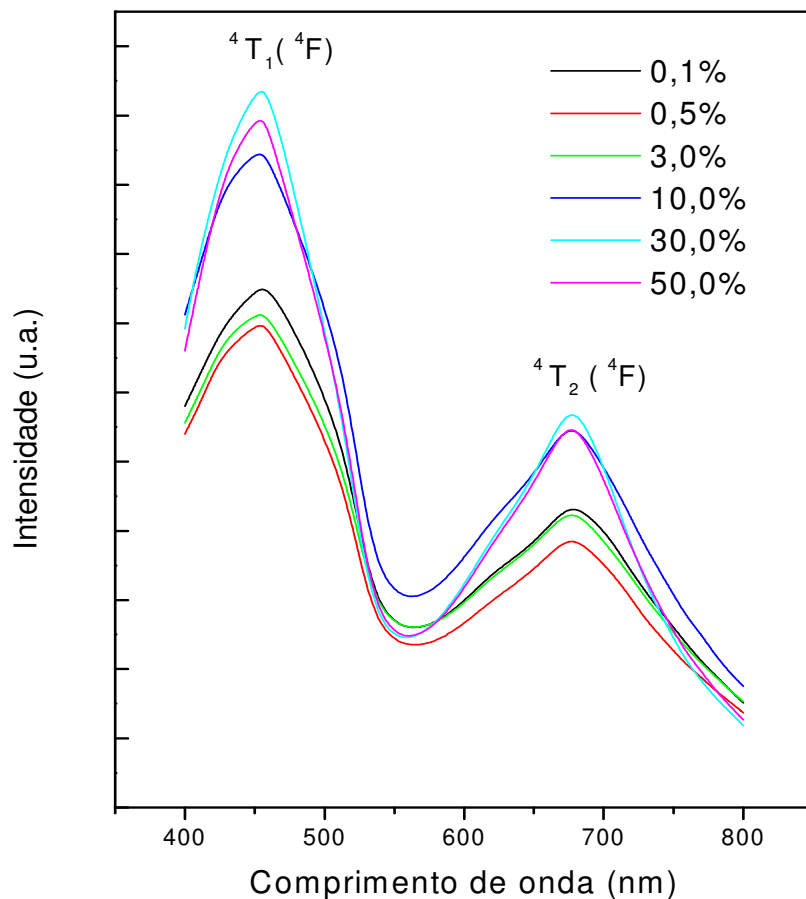
**Figura 1.1** - Representação estrutural poliédrica dos sítios de ocupação dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  nos fluoretos  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$  e  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$  mostrando a conexão entre os octaedros ( $\text{GaF}_6$ )/( $\text{AlF}_6$ ) e ( $\text{NaF}_6$ ).

Torchia <sup>[7]</sup> estudou do composto  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  dopado em 0,5%. O espectro de absorção óptica desta amostra, à temperatura ambiente, apresenta duas bandas centradas em aproximadamente 450nm e 620nm, mas nenhum indício da existência dos dois sítios é visto no trabalho de Torchia. Os parâmetros ópticos calculados para esta configuração são ( $Dq=1613\text{cm}^{-1}$ ), ( $B=740\text{cm}^{-1}$ ) e ( $C=3174\text{cm}^{-1}$ ). Na Figura 1.2 observamos os espectros de absorção óptica do  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ , em diversas concentrações de dopante, obtidos à temperatura ambiente por Tedesco e Sosman <sup>[10]</sup>. Os valores dos

## 1 Introdução

parâmetros ópticos calculados por Tedesco e Sosman não se alteram muito de um composto para outro e são próximos dos valores calculados por Torchia.

As bandas de menor energia apresentam baricentros em torno de 679nm, associadas à transição permitida por  $spin\ ^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_2(^4F)$  e as bandas de maior energia, que apresentam baricentros em 453nm, são atribuídas a transição permitida por  $spin\ ^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4F)$ .



**Figura 1.2** - Espectros de absorção óptica do  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  para diversas concentrações de  $\text{Cr}^{3+}$  [10].

Os parâmetros de campo cristalino ( $Dq$ ) e de Racah ( $B$ ) para todas as

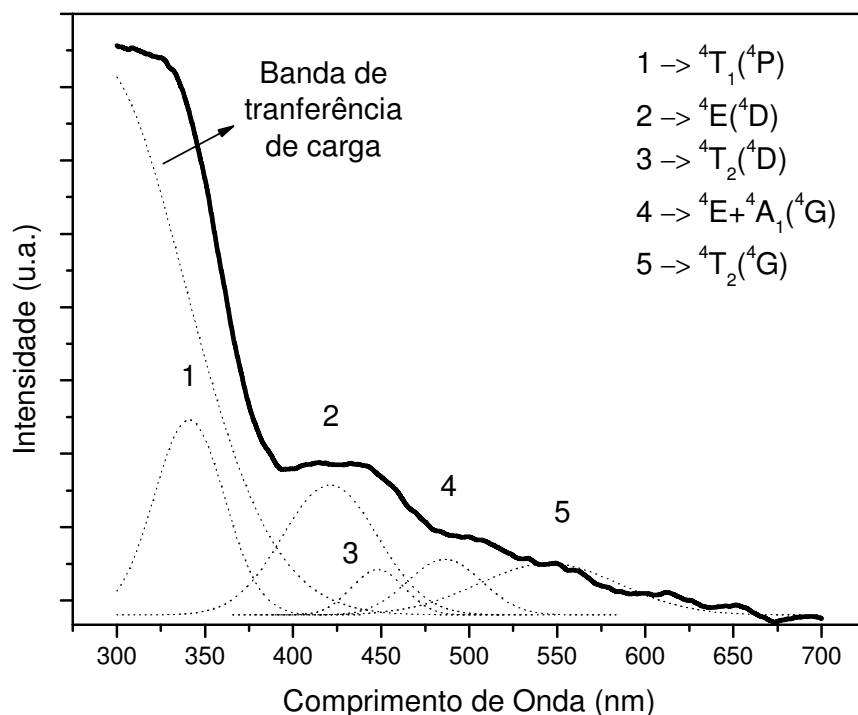
## 1 Introdução

concentrações são da ordem de  $1450\text{cm}^{-1}$  e  $800\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, com pequenas variações. A ausência de deslocamentos relevantes na posição, em comprimento de onda, dos baricentros das bandas de absorção, em função da variação da concentração de  $\text{Cr}^{3+}$ , pode significar que não ocorre mudança no sítio de ocupação da impureza. As intensidades relativas das bandas associadas às transições dos estados  ${}^4\text{T}_1$  ( ${}^4\text{F}$ ) e  ${}^4\text{T}_2$  ( ${}^4\text{F}$ ) se mantêm aproximadamente constantes, indicando que os sítios ocupados pelo dopante são semelhantes para as diversas concentrações, apesar deste trabalho não fornecer dados que comprovem mais de um sítio de ocupação do dopante. Espectros de excitação e luminescência dos monocristais  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Cr}^{3+}$  (ambos dopados em 0,5%), obtidos a 77 e 4,2K, mostram a existência de dois sítios de ocupação do  $\text{Cr}^{3+}$  [2,3].

Na Figura 1.3 apresentamos o espectro de absorção óptica à temperatura ambiente do monocristal  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$  (10%) obtido por Tedesco e Sosman [11]. Devido a transições proibidas por *spin*, este fluoreto apresenta fracas bandas de absorção. Neste espectro são observadas as transições entre o estado fundamental  ${}^6\text{A}_1$  ( ${}^6\text{S}$ ) e os estados excitados  ${}^4\text{T}_1$  ( ${}^4\text{P}$ ),  ${}^4\text{E}$  ( ${}^4\text{D}$ ),  ${}^4\text{T}_2$  ( ${}^4\text{D}$ ),  ${}^4\text{E} + {}^4\text{A}_1$  ( ${}^4\text{G}$ ) e  ${}^4\text{T}_2$  ( ${}^4\text{G}$ ), além de uma banda de transferência de carga (devido a um certo grau de covalência na ligação entre o  $\text{Fe}^{3+}$  e o  $\text{F}^-$ ),

## 1 Introdução

como indicado na figura. Os parâmetros de campo cristalino ( $Dq$ ) e de Racah ( $B$ ) e ( $C$ ) calculados a partir da posição das transições são  $771\text{ cm}^{-1}$ ,  $464\text{ cm}^{-1}$  e  $3196\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.



**Figura 1.3** - Espectro de absorção óptica do  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$  (10%) à temperatura ambiente. <sup>[11]</sup>

As características ópticas citadas anteriormente não são suficientes para determinar a aplicabilidade de um material como *laser*. Materiais propensos a distorções térmicas podem comprometer a eficiência do *laser* e distorcer o feixe <sup>[12]</sup>.

Efeitos de distorção gerados por gradientes de temperatura podem levar à aberração óptica, que pode ser compensada com a inserção de

## 1 Introdução

elementos de correção. Nestes casos, gradientes de temperatura geralmente levam a uma variação no índice de refração do material. Materiais que sofrem variações no índice de refração com a variação de temperatura apresentam o efeito denominado lente térmica. Assim, é interessante que materiais para uso como *laser* apresentem baixos efeitos de lente térmica.

Em testes realizados à temperatura ambiente (usando um *laser* de Ar como excitação, 514,5nm, e um *laser* de He-Ne, 632,8nm, como *laser* de prova), os monocristais  $Cs_2NaGaF_6:Fe^{3+}$  (1% e 10%) não apresentaram efeitos de lente térmica mensuráveis em amostras com dimensões aproximadas de  $(3 \times 2 \times 1)mm^3$ , sendo assim uma característica importante e desejável para *lasers*.

A existência de dois sítios é ratificada em medidas de EPR e ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance), onde ambos evidenciaram ainda que os fluoretos  $Cs_2NaAlF_6:Cr^{3+}$  e  $Cs_2NaGaF_6:Cr^{3+}$  apresentam simetria axial nos sítios de ocupação do dopante <sup>[5,6,9]</sup>. No caso do fluoreto  $Cs_2NaAlF_6$  dopado em 1% de  $Cr^{3+}$ , os dados de EPR obtidos à temperatura ambiente apontam para valores do parâmetro de campo zero  $D$  de  $0,255cm^{-1}$  para o Sítio A e  $0,392cm^{-1}$  para o Sítio B. Contudo, neste caso, o parâmetro  $g$  não mostrou alteração de um sítio para outro, mantendo o valor 1,97. <sup>[9]</sup> Vrielinck *et al.* apresentou um estudo à temperatura ambiente e à baixa temperatura (20K) sobre monocristais de



## 1 Introdução

$Cs_2NaAlF_6$  e  $Cs_2NaGaF_6$ , ambos dopados em 1% de  $Cr^{3+}$  [6]. Em seu trabalho, Vrielinck também observa a existência de dois sítios nestes fluoretos. Para o fluoreto  $Cs_2NaAlF_6:Cr^{3+}$ , seus dados experimentais à temperatura ambiente o levam para valores do parâmetro de campo zero  $D$  de  $-0,2589cm^{-1}$  para o Sítio A e  $0,3929cm^{-1}$  para o Sítio B. Ele ainda conseguiu determinar as componentes do parâmetro  $g$  para ambos os sítios:  $g_{//} = 1,9744$  e  $g_{\perp} = 1,9743$  para o Sítio B, e  $g_{//} = 1,9737$  e  $g_{\perp} = 1,9731$  para o Sítio A.

No próximo capítulo apresentamos alguns aspectos gerais necessários nas interpretações da técnica de EPR, tais como a modelagem teórica usada e noções sobre os processos de relaxação, além de um breve resumo histórico e a montagem experimental. Depois abordaremos duas situações específicas, usadas para os casos das configurações  $d^3$  e  $d^5$ , e a comparação entre os dados experimentais e a previsão teórica. Ao final apresentaremos as conclusões e observações mais pertinentes deste trabalho.

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética

### Eletrônica

A técnica de EPR pode ser vista como uma extensão do experimento de Stern e Gerlach de 1922, que observaram um feixe de átomos vaporizados de prata desviando-se quando lançado numa região de campo magnético com gradiente numa direção. Não demorou muito para que se relacionasse este efeito ao *spin*. A idéia de *spin* surgiu com Uhlenbeck e Goudsmit, em 1926, tentando explicar o espectro da luz emitida por átomos contendo um único elétron. Eles propuseram que os elétrons pudessem estar girando em torno de si, numa analogia ao sistema solar, ou seja, um elétron em órbita em torno do núcleo do átomo giraria em torno de seu próprio eixo, tal qual a Terra.

Hoje sabemos que o *spin* é uma característica fundamental de partículas do mundo quântico. Em cima desta característica, construímos muito de nosso conhecimento sobre estrutura de moléculas e materiais. "Enxergar" o *spin* de elétrons ajuda a identificar a estrutura e características de materiais.

Os primeiros experimentos de EPR foram realizados em meados dos anos 30 por Cleeton, Williams e Gorter (este último realizou experimentos de

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

ressonância nuclear e de determinação de tempo de relaxação *spin-rede*). Nos anos seguintes, as pesquisas com a utilização de ressonância cessaram em função do baixo grau de sofisticação dos equipamentos da época. Somente após a segunda grande guerra, com o desenvolvimento do radar, a tecnologia evoluiu a um ponto em que barreiras anteriormente existentes pudessem ser quebradas. Assim, o uso da técnica pôde voltar ao cenário científico. Muitos trabalhos em ressonância foram então publicados. Diversos componentes de modernos espectrômetros de EPR têm origem na tecnologia desenvolvida para os radares <sup>[13]</sup>.

A abordagem teórica geralmente utilizada para descrever sistemas paramagnéticos isolantes com íons magnéticos pouco interagentes (que é o nosso caso) é feita partindo de um hamiltoniano efetivo de *spin*. Nesta hamiltoniana, são incluídos termos referentes às interações *spin-órbita*, efeitos de campo cristalino, interações entre *spins* e hiperfinas, além, naturalmente, da energia Zeeman. A partir da hamiltoniana se obtêm os estados permitidos e conseqüentemente as transições mais prováveis. Porém, antes da hamiltoniana de *spin*, é preciso conhecer a que interações o íon magnético está submetido. A equação a seguir mostra a hamiltoniana supostamente completa (contendo todas as interações por ordem de

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

intensidade) para os casos estudados nesta dissertação de mestrado.

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee} + \hat{\mathcal{H}}_{cc} + \hat{\mathcal{H}}_{Zeeman} + \hat{\mathcal{H}}_{so}$$

Os três primeiros termos representam respectivamente a energia cinética dos elétrons de valência, a energia potencial devido ao núcleo em que estão ligados e a energia de interação entre estes elétrons. O quarto termo é referente ao potencial sofrido por estes elétrons devido ao campo cristalino em que estão imersos, o quinto e o sexto termos representam o efeito Zeeman e a interação *spin*-órbita, respectivamente. Os três primeiros termos somados ao último termo (interação *spin*-órbita) representam a hamiltoniana do íon livre.

Na próxima seção, apresentamos um estudo sobre o comportamento do íon magnético imerso num campo cristalino e, feito isto, discutiremos o efeito Zeeman e a interação *spin*-órbita para, enfim, modelarmos a hamiltoniana de *spin* dos sistemas estudados nesta tese.

### 2.1 Campo Cristalino

Pela teoria de campo ligante em sólidos iônicos cristalinos, cada íon está localizado em uma vizinhança de partículas de cargas opostas à sua, denominadas ligantes. Os elementos se distribuem, geralmente, de forma

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

regular e ordenada. A distribuição dos íons depende dos elementos que compõem o cristal e de características físicas na formação do mesmo.

Por ordem de magnitude de interação, podemos escrever a hamiltoniana apresentado na equação a seguir. Aqui consideramos, além dos termos referentes ao íon livre, a interação com o campo cristalino e a interação *spin-órbita*.

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{\sum_i \left[ \frac{p_i^2}{2m} + \frac{Ze^2}{r_i} \right]}_{\text{Termo de Interação Eletrostática dos Elétons de Valência}} + \underbrace{\sum_{i>j} \left[ \frac{e^2}{r_{ij}} \right]}_{\text{Interação com o Campo Cristalino}} + \hat{\mathcal{H}}_{cc} + \hat{\mathcal{H}}_{so}$$

↑
Interação Spin-Órbita  
↓

Nesta equação,  $i$  e  $j$  se referem ao  $i$ -ésimo e  $j$ -ésimo elétrons na camada incompleta do íon impureza,  $m$  é a massa do elétron de carga  $e$  e  $Z$  é o número atômico do íon. O primeiro termo na somatória em  $i$  é o termo de energia cinética dos elétrons, o segundo é a interação coulombiana entre os elétrons e o núcleo ( $r_i$  é a distância entre o  $i$ -ésimo elétron e o núcleo), o terceiro termo (pertencente à somatória em  $j$ ) é a repulsão coulombiana entre os elétrons ( $r_{ij}$  é a distância entre os elétrons de valência). Estes termos representam a hamiltoniana do íon livre. O quarto representa a interação com o

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

campo cristalino e o último o acoplamento *spin-órbita*.

Outra consideração que faremos aqui é quanto à intensidade do campo cristalino. O campo cristalino pode ser classificado quanto à sua intensidade, podendo ser fraco, intermediário ou forte, conforme mostra o esquema a seguir.

Campos cristalinos ditos fracos são aqueles em que a energia potencial devido ao campo cristalino é muito menor que a energia devido ao acoplamento *spin-órbita* e a energia de interação eletrostática dos elétrons de valência. Campos cristalinos ditos fortes são aqueles em que a energia potencial devida ao campo cristalino é maior que a energia de interação eletrostática dos elétrons de valência que por sua vez é maior que a energia devido ao acoplamento *spin-órbita*. Campos cristalinos ditos intermediários são aqueles em que a energia potencial devida ao campo cristalino é maior que a energia devido ao acoplamento *spin-órbita*, mas não supera a energia de interação eletrostática dos elétrons de valência.

Levando em conta os trabalhos sobre os monocristais  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$  citados na seção anterior, vamos considerar que o campo cristalino no qual o íon magnético está imerso é intermediário. Assim, da hamiltoniana apresentada, tomamos os termos de íon livre como dominante e

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

consideramos  $\hat{\mathcal{H}}_{cc}$  como perturbação, calculando os autoestados do sistema. Por enquanto o acoplamento *spin*-órbita será ignorado. Mais tarde, na seção 2.4, voltaremos a considerá-lo.

No modelo de campo cristalino considera-se que o íon está imerso em um campo puramente eletrostático, simétrico e externo ao íon. Assim, podemos escrever que cada elétron de valência do íon magnético está sob a ação de um potencial Coulombiano. Em um ponto arbitrário  $\vec{r}$ , o potencial  $V_j$  devido à uma carga negativa pontual  $q_j$  à uma distância  $\vec{R}_j$  é dado por

$$V_j = \frac{q_i}{\|\vec{R}_j - \vec{r}\|}$$

Somando sobre todos os ligantes,

$$V = \sum_j \frac{q_i}{\|\vec{R}_j - \vec{r}\|}$$

Este é o potencial que um elétron sofre devido ao campo cristalino. Somando sobre todos os elétrons desemparelhados do íon impureza, a energia potencial é, então:

$$2.1 \quad \hat{\mathcal{H}}_{cc} = \sum_i q_i V_i \Rightarrow \hat{\mathcal{H}}_{cc} = \sum_i \sum_j \frac{q_j q_i}{\|\vec{R}_j - \vec{r}_i\|}$$

Onde o índice  $i$  se refere aos elétrons de valência e o índice  $j$  se refere aos

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

ligantes.  $\vec{R}_j$  é o vetor posição do ligante  $j$  e  $\vec{r}_i$  é o vetor posição dos elétrons  $i$  de valência.

No  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$ , o  $\text{Cr}^{3+}$  ocupa algumas posições originalmente ocupadas pelo  $\text{Al}^{3+}$ , em função da valência (+3 para ambos) e do valor de seus raios atômicos serem próximos ( $0,51 \times 10^{-10} \text{ m}$  para o  $\text{Al}^{3+}$  e  $0,64 \times 10^{-10} \text{ m}$  para o  $\text{Cr}^{3+}$ ). Da mesma forma, para o  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$ , o  $\text{Fe}^{3+}$  substitui o  $\text{Ga}^{3+}$  em algumas posições ( $0,62 \times 10^{-10} \text{ m}$  para o  $\text{Ga}^{3+}$  e  $0,64 \times 10^{-10} \text{ m}$  para o  $\text{Fe}^{3+}$ ). Em ambos os casos, os sítios de ocupação dos íons  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ga}^{3+}$  são coordenados octaedricamente pelos íons  $\text{F}^-$  [2-4,8].

Para fins de cálculo, primeiro consideremos que o íon dopante esteja imerso num campo octaédrico e que a origem das coordenadas coincida com o núcleo do íon, como mostra a Figura 2.1.

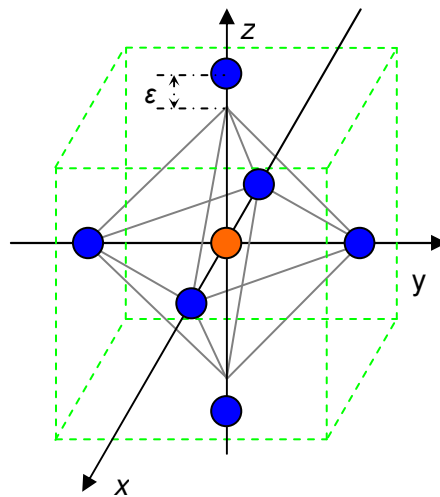


Figura 2.1 – Íon imerso num campo octaédrico.



## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

As esferas em azul representam os íons ligantes e a esfera em vermelho representa o íon magnético. O parâmetro  $\varepsilon$  representa uma possível distorção do sítio e inicialmente o tomamos nulo ( $\varepsilon = 0$ ). O tipo de distorção mostrada na Figura 2.1 é dita tetragonal.

Assumindo que a distância entre os elétrons de valência e o núcleo do íon impureza é muito menor do que a distância entre estes elétrons e os íons ligantes ( $\|\vec{R}_j\| \rightarrow \|\vec{r}_i\|$ ), é possível expandir a Equação 2.1 em séries de potências.

Para metais de transição (camada 3d), é necessário considerar somente os termos até ordem quatro, termos de potências maiores não contribuem significativamente [14,15,16,17]. Separando o potencial nos elétrons de valência em contribuições dos três eixos  $\{x, y, z\}$ , a contribuição em  $y$  é:

$$V_y(x, y, z) = q \left[ (r^2 + d^2 - 2dy)^{-1/2} + (r^2 + d^2 + 2dy)^{-1/2} \right]$$

onde  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$  é a distância entre o elétron de valência e a origem e  $d$  é a distância entre o íon ligante e a origem. Expandindo em séries de potências até quarta ordem, tem-se que

$$V_y(x, y, z) \cong \frac{q}{d} \left[ 2 - \frac{r^2}{d^2} + \frac{3}{4} \frac{r^4}{d^4} + \frac{3}{4} \frac{y^4}{d^4} + 3 \frac{y^2}{d^2} - \frac{15}{2} \frac{y^2 r^2}{d^4} + \frac{35}{4} \frac{y^4}{d^4} \right]$$

Somando as contribuições dos outros eixos ( $x$  e  $z$ ),

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

$$V(x, y, z) = V_x(x, y, z) + V_y(x, y, z) + V_z(x, y, z)$$

$$2.2 \quad V_{oct}(x, y, z) \cong 6\frac{q}{d} + \frac{35q}{4d^5} \left[ x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \right]$$

Estudando agora o caso de um o sítio octaédrico com distorção tetragonal, ou seja,  $\varepsilon \neq 0$  e assumindo  $d \gg \varepsilon$ , as expressões dos potenciais podem ser expandidas em  $\varepsilon$  até primeira ordem. Repetindo os procedimentos anteriores,

$$2.3 \quad V_{oct+tetra}(x, y, z) \cong 6\frac{q}{d} + \varepsilon \frac{9q}{d^3} \left[ z^2 - \frac{1}{3}r^2 \right] + \\ + \varepsilon \frac{15q}{4d^5} \left[ 3r^4 - 30r^2z^2 + 35z^4 \right] + \frac{35q}{4d^5} \left[ x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \right]$$

O primeiro termo da Equação 2.2 e o primeiro termo da Equação 2.3 são idênticos, constantes e não interferem no estudo do sistema, podendo assim ser desconsiderados. O último termo da Equação 2.3 é igual ao segundo termo da Equação 2.2. Isto nos possibilita dizer que o potencial devido a um octaedro distorcido tetragonalmente é igual ao potencial de um octaedro perfeito acrescido de um termo de distorção.

$$V_{oct+tetra}(x, y, z) = V_{oct}(x, y, z) + V_{tetra}(x, y, z)$$

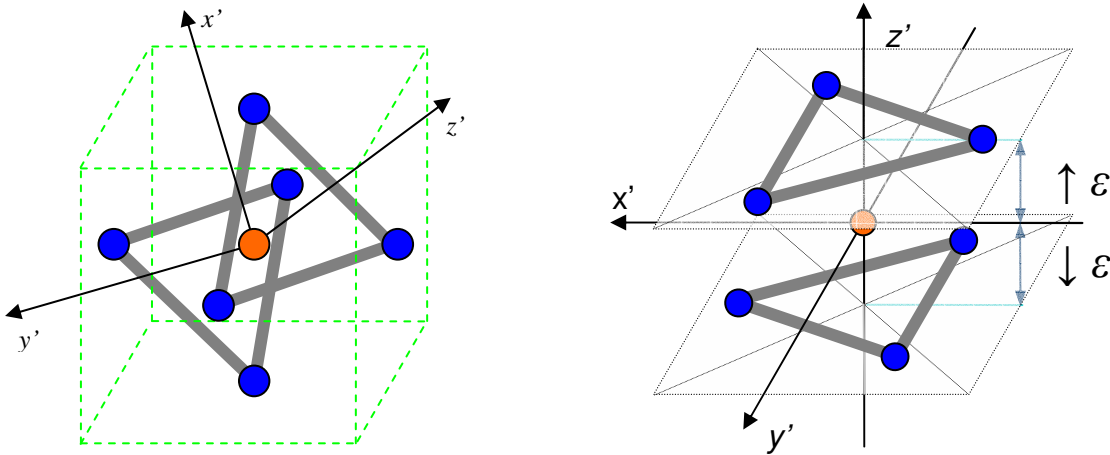
Outra simetria muito utilizada é a simetria trigonal. Para alterar a

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

simetria de um sistema, passando-o de simetria tetragonal para uma simetria trigonal, basta "rodar" o sistema de coordenadas de maneira que  $\{x, y, z\}$  sejam escritos como  $\vec{x}'=(-1,-1,2)$ ,  $\vec{y}'=(1,-1,0)$  e  $\vec{z}'=(1,1,1)$ . O novo sistema de coordenadas se relaciona com o antigo pelas expressões

$$2.4 \quad \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad \left\{ \begin{array}{l} x' = -\frac{1}{\sqrt{6}}x + \frac{1}{\sqrt{2}}y + \frac{1}{\sqrt{3}}z \\ y' = -\frac{1}{\sqrt{6}}x - \frac{1}{\sqrt{2}}y + \frac{1}{\sqrt{3}}z \\ z' = \frac{2}{\sqrt{6}}x + \frac{1}{\sqrt{3}}z \end{array} \right.$$

A Figura 2.2 representa esta mudança de sistema de coordenadas.



**Figura 2.2** – Octaédro observado com simetria trigonal.

Sistemas são ditos com distorção trigonal quando os planos que contém as cargas se deslocam como sugere a Figura 2.2. Considerando as novas coordenadas e repetindo os cálculos para o potencial,

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

$$\begin{aligned}
 2.5 \quad V_{oct+trig}(x, y, z) &\cong \frac{6q}{d} + \frac{6\sqrt{3}q}{d^4} \varepsilon \left( z^2 - \frac{1}{3} r^2 \right) + \\
 &+ \frac{5\sqrt{3}q}{8d^6} \varepsilon \left\{ \left( x^4 + y^4 + z^4 + 2x^2y^2 - 8x^2z^2 - 8y^2z^2 + \frac{5}{3}z^4 \right) \right\} - \\
 &- \frac{14q}{24d^5} \left\{ \left( x^4 + y^4 + z^4 + 2x^2y^2 - 8x^2z^2 - 8y^2z^2 + \frac{5}{3}z^4 \right) \right\} + \\
 &+ 20\sqrt{2} \left( x^3z - 3xy^2z \right)
 \end{aligned}$$

Como ocorre no caso da simetria tetragonal, o primeiro termo pode ser ignorado por ser uma constante. Na expressão 2.5, os termos proporcionais a  $\varepsilon$  se referem à distorção trigonal e os demais se referem ao campo octaédrico sem distorção. Quando  $\varepsilon = 0$ , as equações 2.3 e 2.5 devem ser iguais. Isto pode ser verificado com alguma manipulação algébrica.

Todo este desenvolvimento matemático pode ser repetido para um sítio tetraédrico. Os resultados para sítios tetraédricos e mesmas simetrias seriam praticamente os mesmos, com a distinção entre esses resultados e os apresentados aqui, ficando por conta do sinal e da magnitude das constantes de proporcionalidade.

Com estas expressões, é possível escrever a parte da hamiltoniana devida ao campo cristalino ( $\hat{\mathcal{H}}_{cc}$ ). Contudo, é conveniente que se utilize o

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

teorema de Wigner-Eckart para calcular os autovalores (energias) e autoestados do sistema. O teorema de Wigner-Eckart associa os elementos de matriz dos operadores de posição com os elementos de matriz dos operadores de momento angular,

$$\langle n | f(\vec{r}) | k \rangle = G_{nk} \langle n | f(\vec{J}) | k \rangle$$

Onde  $G_{nk}$  é uma constante que depende dos estados  $|n\rangle$  e  $|k\rangle$ . Sendo assim,

$$\left\{ \begin{array}{l} x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \rightarrow \hat{J}_x^4 + \hat{J}_y^4 + \hat{J}_z^4 - \frac{1}{5}\hat{J}^2(3\hat{J}^2 - 1) \\ z^2 - \frac{1}{3}r^2 \rightarrow \hat{J}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{J}^2 \\ 3r^4 - 30r^2z^2 + 35z^4 \rightarrow 35\hat{J}_z^4 - 6\hat{J}^2 + 25\hat{J}_z^2 + 3\hat{J}^4 - 30\hat{J}_z^2\hat{J}^2 \end{array} \right.$$

e para a hamiltoniana de simetria trigonal,

$$\left\{ \begin{array}{l} x^4 + y^4 + z^4 + 2x^2y^2 - 8x^2z^2 - 8y^2z^2 + \frac{5}{3}z^4 \rightarrow \\ \rightarrow 35\hat{J}_z^4 - 6\hat{J}^2 + 25\hat{J}_z^2 + 3\hat{J}^4 - 30\hat{J}_z^2\hat{J}^2 \\ x^3z - 3xy^2z \rightarrow (\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3)\hat{J}_z + \hat{J}_z(\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3) \end{array} \right.$$

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

Estas demonstrações estão apresentadas no Apêndice D. Com isto, a hamiltoniana para o caso de simetria tetragonal é

$$2.6 \quad \hat{\mathcal{H}}_{cc} = D \left( \hat{J}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{J}^2 \right) + \frac{1}{6} a \left( \hat{J}_x^4 + \hat{J}_y^4 + \hat{J}_z^4 - \frac{1}{5} \hat{J}^2 \left[ 3\hat{J}^2 - 1 \right] \right) + \\ + \frac{1}{180} F \left( 35\hat{J}_z^4 - 6\hat{J}^2 + 25\hat{J}_z^2 + 3\hat{J}^4 - 30\hat{J}_z^2 \hat{J}^2 \right)$$

E para o caso de simetria trigonal,

$$2.7 \quad \hat{\mathcal{H}}_{cc} = D \left( \hat{J}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{J}^2 \right) + \frac{1}{6} a \left[ \left( 35\hat{J}_z^4 - 6\hat{J}^2 + 25\hat{J}_z^2 + 3\hat{J}^4 - 30\hat{J}_z^2 \hat{J}^2 \right) + \right. \\ \left. + 20\sqrt{2} \left[ \left( \hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3 \right) \hat{J}_z + \hat{J}_z \left( \hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3 \right) \right] \right] + \\ + \frac{1}{180} F \left( 35\hat{J}_z^4 - 6\hat{J}^2 + 25\hat{J}_z^2 + 3\hat{J}^4 - 30\hat{J}_z^2 \hat{J}^2 \right)$$

Os parâmetros ( $D$ ), ( $a$ ) e ( $F$ ) que aparecem nas expressões 2.6 e 2.7 não são os mesmos para as duas simetrias, mas por conveniência e por irrelevância não serão distinguidos aqui. As equações 2.6 e 2.7 diferem entre si somente pelos termos proporcionais a ( $a$ ), que são referentes ao octaedro sem distorção. Os termos proporcionais a ( $D$ ) estão associados aos termos de primeira ordem em  $\varepsilon$  e segunda ordem na expansão da equação 2.1. Os termos proporcionais a ( $F$ ) também se referem à distorção do sítio e estão associados aos termos de primeira ordem da expansão em  $\varepsilon$  e quarta ordem na expansão

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

da equação 2.1. É comum escrever a hamiltoniana do campo cristalino de maneira geral

$$2.8 \quad \hat{\mathcal{H}}_{cc} = D \left( \hat{J}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{J}^2 \right) + \frac{1}{6} a \left( \hat{J}_\eta^4 + \hat{J}_\sigma^4 + \hat{J}_\xi^4 - \frac{1}{5} \hat{J}^2 \left[ 3 \hat{J}^2 - 1 \right] \right) \\ + \frac{1}{180} F \left( 35 \hat{J}_z^4 - 6 \hat{J}^2 + 25 \hat{J}_z^2 + 3 \hat{J}^4 - 30 \hat{J}_z^2 \hat{J}^2 \right)$$

onde  $\{\eta, \sigma, \xi\}$  se referem ao eixo de simetria do cristal. Como estamos considerando campo cristalino intermediário, ou seja, interação do campo cristalino maior do que a *spin*-órbita, a hamiltoniana 2.8 pode ser escrita só em função dos momentos angulares orbitais. Assim,

$$2.9 \quad \hat{\mathcal{H}}_{cc} = D \left( \hat{L}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{L}^2 \right) + \frac{1}{6} a \left( \hat{L}_\eta^4 + \hat{L}_\sigma^4 + \hat{L}_\xi^4 - \frac{1}{5} \hat{L}^2 \left[ 3 \hat{L}^2 - 1 \right] \right) \\ + \frac{1}{180} F \left( 35 \hat{L}_z^4 - 6 \hat{L}^2 + 25 \hat{L}_z^2 + 3 \hat{L}^4 - 30 \hat{L}_z^2 \hat{L}^2 \right)$$

Este problema poderia ser abordado também de outra maneira. A expressão 2.1 pode ser escrita em termos de harmônicos esféricos, que por sua vez têm relação direta com os operadores de momento angular.

$$\hat{\mathcal{H}}_{cc} = \sum_i q_i V_i$$

$$2.10 \quad V(\theta, \phi) = \sum_j q_j \sum_n \frac{r^n}{R_j^{n+1}} \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j) Y_n^{-m}(\theta, \phi)$$

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

Os harmônicos  $Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j)$  se referem aos ligantes. Assim, dependendo da simetria adotada, os harmônicos  $Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j)$  tomarão valores referentes às posições dos ligantes. Ou seja, da expressão 2.10 é possível escrever 2.6 ou 2.7, dependendo da simetria adotada do sistema. A tabela apresenta alguns harmônicos escritos em função de senos e cossenos que são necessários no estudo de configurações  $d^5$ , discutidos no capítulo 0.

**Tabela 2.1** - Harmônicos esféricos em termos de senos e cossenos.

$Y_2^0$	$\frac{1}{4} \left( \frac{5}{\pi} \right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$
$Y_4^0$	$\frac{3}{16} \left( \frac{1}{\pi} \right)^{1/2} (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$
$Y_4^{\pm 3}$	$\mp \frac{3}{8} \left( \frac{35}{\pi} \right)^{1/2} \sin^3\theta \cos\theta e^{\pm i3\phi}$

Os harmônicos  $Y_n^{-m}(\theta, \phi)$  têm os mesmos autovalores e autovetores do momento angular. Assim, algebricamente é possível escrever a mesma hamiltoniana 2.8.

Os primeiros a abordar este problema foram Bleaney e Stevens em 1939 [20,23,24]. Stevens desenvolveu estes cálculos e construiu tabelas relacionando os operadores de momento angular aos harmônicos esféricos relativos aos campos



## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

estudados. Assim, é comum escrever a hamiltoniana 2.8 em termos destes operadores, levando em conta características do sistema tais como grupo de simetria do sistema. Por esta abordagem ao problema, a hamiltoniana de um íon imerso num campo octaédrico com simetria tetragonal é escrita como

$$\hat{\mathcal{H}}_{cc} = B_2^0 O_2^0 + B_4 (O_4^0 + 5O_4^4) + B_4^0 O_4^0$$

E um sistema de simetria trigonal é descrito como

$$\hat{\mathcal{H}}_{cc} = B_2^0 O_2^0 - \frac{2}{3} B_4 (O_4^0 + 20\sqrt{2}O_4^3) + B_4^0 O_4^0$$

onde os parâmetros se relacionam como  $D = 3B_2^0$ ,  $a = 120B_4$  e  $F = 180B_4^0$ . A

Tabela 2.2 apresenta alguns exemplos de operadores de Stevens em termos de operadores de momento angular usados neste trabalho.

**Tabela 2.2** - Relação entre alguns operadores de Stevens e momentos angulares.

$O_2^0$	$3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2$
$O_4^0$	$35\hat{J}_z^4 - 6\hat{J}^2 + 25\hat{J}_z^2 + 3\hat{J}^4 - 30\hat{J}_z^2\hat{J}^2$
$O_4^3$	$\frac{1}{4}[(\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3)\hat{J}_z + \hat{J}_z(\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3)]$
$O_4^4$	$\frac{1}{2}(\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4)$

Visando associar as diversas nomenclaturas e abordagens a este

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

problema, Hutchings publicou em 1964 um trabalho que teve por objetivo relacionar os parâmetros utilizados pelos principais pesquisadores da época [21].

### 2.1.1 Configurações $d^3$ e $d^5$

Consideremos agora o caso particular do monocristal  $Cs_2NaAlF_6:Cr^{3+}$ . O íon dopante ( $Cr^{3+}$ ) tem configuração  $d^3$ . Por hierarquia de intensidade das interações, o campo cristalino intermediário age como interação mais forte (depois dos termos referentes ao íon livre) e desdobra os níveis de energia do  $Cr^{3+}$ . O seu estado fundamental, segundo a regra de Hund, é aquele que apresenta os elétrons espalhados pelos orbitais inferiores (mais baixa energia) a partir do máximo número quântico  $m_\ell$  e desemparelhados (maior multiplicidade de *spin*).

O estado energético do sistema é representado pela notação  $^{2S+1}L$ , onde  $L$  é dado pela soma dos números quânticos  $m_\ell$  de cada um dos elétrons da subcamada de valência ( $L = \sum m_{\ell i}$ ) e é representado pelas letras S, P, D, F, G, H, I, etc. associadas aos números 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, etc. respectivamente, e  $S$  é o *spin* total ( $S = \sum m_{s i}$ ).

Assim, para a configuração  $d^3$ ,  $L=3$  e, portanto, seu estado fundamental

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

(quando livre) é o  ${}^4F$ .

Para a configuração  $d^5$ ,  $L=0$  e o estado fundamental do íon livre será  ${}^6S$ . Quando imerso em um campo octaédrico, seu estado fundamental muda.

Considerando que não há distorções ou que as mesmas são suficientemente pequenas, podendo ser portanto desprezadas, podemos calcular os autoestados e energias de um configuração sem distorções pela hamiltoniana 2.6

$$\hat{\mathcal{H}}_{oct} = \frac{a}{6} \left( \hat{L}_x^4 + \hat{L}_y^4 + \hat{L}_z^4 - \frac{1}{5} \hat{L}^2 [3\hat{L}^2 - 1] \right)$$

Com alguma manipulação algébrica,

$$\hat{\mathcal{H}}_{oct} = \frac{\beta_c}{20} [35\hat{L}_z^4 - 30\hat{L}^2\hat{L}_z^2 + 25\hat{L}_z^2 - 6\hat{L}^2 + 3\hat{L}^4] + \frac{\beta_c}{8} [\hat{L}_+^4 + \hat{L}_-^4]$$

onde  $\beta_c = 10a/3$ . Considerando inicialmente  $L=3$  (configuração  $d^3$ ), a hamiltoniana em forma de matriz é escrita como,

$$\hat{\mathcal{H}}_{oct} = \begin{pmatrix} |3\rangle & |2\rangle & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle & |-2\rangle & |-3\rangle \\ \left( \begin{array}{cccccc} 3\Delta/10 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{15}\Delta/10 & 0 & 0 \\ 0 & -7\Delta/10 & 0 & 0 & 0 & \Delta/2 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta/10 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{15}\Delta/10 \\ 0 & 0 & 0 & 3\Delta/5 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{15}\Delta/10 & 0 & 0 & 0 & \Delta/10 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta/2 & 0 & 0 & 0 & -7\Delta/10 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{15}\Delta/10 & 0 & 0 & 0 & 3\Delta/10 \end{array} \right) \begin{array}{l} \langle 3| \\ \langle 2| \\ \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \\ \langle -2| \\ \langle -3| \end{array} \end{pmatrix}$$

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

Aqui  $\Delta = 30\beta_c$ . Diagonalizando esta matriz,

$$\hat{\mathcal{H}}_{oct} = \begin{array}{c} \left( \begin{array}{ccccccc} E(^4T_1) & & & & & & \\ & E(^4T_1) & & & & & \\ & & E(^4T_1) & & & & \\ & & & E(^4T_2) & & & \\ & & & & E(^4T_2) & & \\ & & & & & E(^4T_2) & \\ & & & & & & E(^4A_2) \end{array} \right) \begin{array}{l} \langle \varphi_1 | \\ \langle \varphi_2 | \\ \langle \varphi_3 | \\ \langle \varphi_4 | \\ \langle \varphi_5 | \\ \langle \varphi_6 | \\ \langle \varphi_7 | \end{array} \end{array}$$

onde os autovalores e respectivos autoestados podem ser escritos como

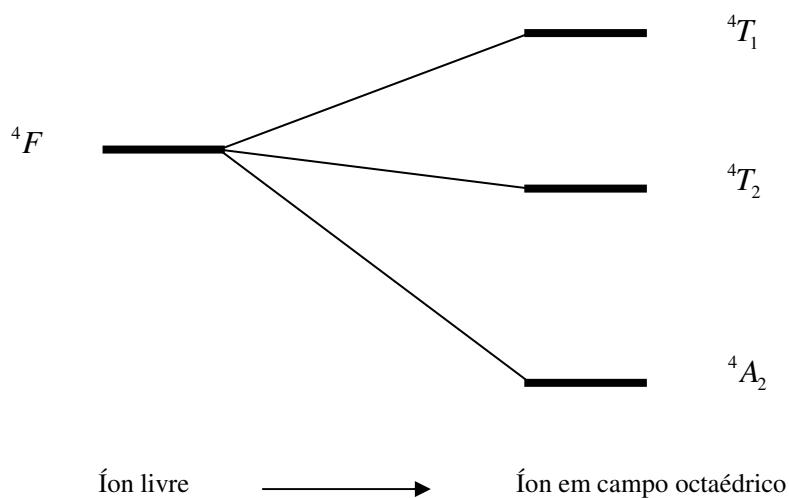
$$E(^4A_2) = -\frac{6}{5}\Delta \quad \rightarrow \quad |\varphi_7\rangle = -|2\rangle + |-2\rangle$$

$$E(^4T_2) = -\frac{1}{5}\Delta \quad \left\{ \begin{array}{l} |\varphi_4\rangle = -\frac{\sqrt{15}}{3}|1\rangle + |-3\rangle \\ |\varphi_5\rangle = -\frac{\sqrt{15}}{5}|3\rangle + |-1\rangle \\ |\varphi_6\rangle = |2\rangle + |-2\rangle \end{array} \right.$$

$$E(^4T_1) = \frac{3}{5}\Delta \quad \left\{ \begin{array}{l} |\varphi_1\rangle = \frac{\sqrt{15}}{3}|3\rangle + |-1\rangle \\ |\varphi_2\rangle = \frac{\sqrt{15}}{5}|1\rangle + |-3\rangle \\ |\varphi_3\rangle = |0\rangle \end{array} \right.$$

O esquema da Figura 2.3 mostra o desdobramento dos níveis energéticos provocado pelo campo octaédrico.

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica



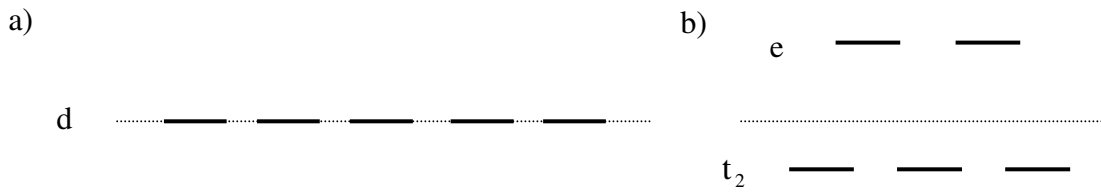
**Figura 2.3** – Desdobramento dos níveis de energia devido a um campo octaédrico intermediário.

O esquema da Figura 2.3 mostra o desdobramento dos níveis energéticos provocado pelo campo octaédrico intermediário. Em campos cristalinos, os termos do íon livre  $S$ ,  $P$ ,  $D$ ,  $F$ , etc. se desdobram nos termos  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $E$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ , etc. que são as chamadas representações irredutíveis do grupo de simetria do sítio do centro óptico.

Este desdobramento dos níveis energético devido a um campo octaédrico intermediário também pode ser visto no desdobramento do orbital  $d$ . A subcamada  $3d^n$  é constituída de cinco orbitais de mesma energia no átomo livre. A presença da subcamada  $d$  num sítio octaédrico gera um nível triplamente degenerado ( $t_2$ ) e um outro duplamente degenerado ( $e$ ) representado na Figura 2.4-b. Se considerarmos um campo cristalino tetraédrico, o desdobramento

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

apresentado na Figura 2.4 sofre uma mudança, havendo inversão nas posições dos níveis ( $e$ ) e ( $t_2$ ). A separação total entre os níveis  $d$  desdobrados pelo campo cúbico é  $10Dq$ , onde ( $Dq$ ) é o parâmetro que caracteriza a intensidade do campo cristalino.



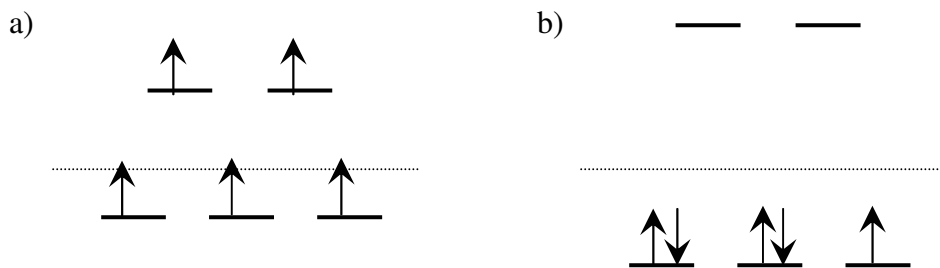
**Figura 2.4** - Degenerescência de orbitais d: a) em íons livres e b) em campos cristalinos octaédricos.

A distribuição dos elétrons nos orbitais vai depender da intensidade do campo cristalino a que estão expostos, ou seja, para distâncias entre átomos muito pequenas ou para átomos de muitos elétrons, estes estarão expostos a campos mais intensos e por consequência seus orbitais estarão mais separados (maior  $Dq$ ). Para distâncias entre átomos maiores os elétrons estarão expostos a campos menos intensos e por consequência seus orbitais estarão menos separados (menor  $Dq$ ).

A separação criada pela presença de um campo cristalino pode causar a quebra da regra de Hund <sup>[1]</sup>. A Figura 2.5 mostra um exemplo de quebra da regra de Hund para um íon  $d^5$ . Em caso de campos intermediários, os orbitais

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

são "preenchidos normalmente" resultando num *spin* total  $S=5/2$  (Figura 2.5-a). Este caso é chamado de alto *spin*. Quando o íon  $d^5$  está sob influência de um campo cristalino forte, o nível triplamente degenerado ( $t_2$ ) se comporta como um orbital independente do nível duplamente degenerado ( $e$ ). Neste caso, a regra de Hund é quebrada e o "preenchimento" do orbital é dado como mostra a Figura 2.5-b, resultando num *spin* total  $S=1/2$ . Este caso é chamado de baixo *spin*.



**Figura 2.5** – Desdobramento de orbitais  $d^5$ : a) em campos intermediários e b) em campo fortes.

A dependência dos níveis de energia eletrônicos com a intensidade do campo cristalino é diferente para cada nível. Isto faz com que as transições entre estes níveis originem largas bandas. Em configurações do tipo  $d^3$ , o termo fundamental  ${}^4F$  passa a ser  ${}^4A_2$  (como visto anteriormente) em sítios octaédricos e seus estados excitados, formados a partir do desdobramento do termo fundamental  ${}^4F$ , são  ${}^4T_2$  e  ${}^4T_1$ . Em configurações  $d^5$ , para o caso de campos intermediários (alto *spin*), o estado fundamental  ${}^6S$  se transforma no

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

${}^6A_1$ . Em campos cristalinos fortes (baixo *spin*), o estado fundamental  ${}^6S$  se transforma no  ${}^2T_2$ . Em ambos os casos, não há formação de estados excitados a partir deste estado.

As regras de seleção determinam quando uma transição é permitida (todas as regras são obedecidas) dando lugar às bandas ópticas intensas, ou menos permitidas (quando alguma regra é quebrada), quando surgem fracas bandas ópticas. Como os estados excitados do íon livre e do íon imerso em um campo cristalino são de diferente multiplicidade de *spin* para a configuração  $d^5$ , espera-se que o espectro de absorção óptica apresente fracas bandas, pois transições que levam a diferentes multiplicidades de *spin* caracterizam transições "proibidas" (menos permitidas), como acontece no espectro de absorção óptica do  $Cs_2NaGaF_6:Fe^{3+}$  (10%) mostrado na Figura 1.2 na introdução desta tese.

Alguns aspectos devem ser ressaltados nesta seção. O primeiro é que os estados fundamentais das configurações  $d^3$  e  $d^5$  não são degenerados, ou seja, singletos. Este fato será importante no estudo da interação *spin*-órbita. O outro aspecto foi a obtenção da expressão 2.8 que será importante na "montagem" da hamiltoniana efetivo de *spin*, além da distinção entre as situações de alto e baixo *spin* para configuração  $d^5$ .



## 2.2 Efeito Zeeman

Substâncias paramagnéticas podem ser definidas como aquelas que não possuem magnetização resultante na ausência de campos magnéticos externos, mas que, quando imersas em regiões de campo magnético, adquirem magnetização na direção do campo aplicado. Outro efeito causado pela aplicação do campo magnético externo é o desdobramento dos níveis de *spin*.

Tomemos inicialmente um sistema  $S=3/2$  em que só há a interação do mesmo com do campo magnético externo (íon livre). A diferença entre as energias magnéticas é

$$2.11 \quad \hat{\mathcal{H}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$$

onde  $\vec{\mu}$  é o momento de dipolo magnético. A partir da expressão 2.11 é possível calcular a diferença entre os níveis de *spin*. A relação entre o momento  $\vec{\mu}$  e operador de *spin*  $\vec{S}$  é

$$2.12 \quad \vec{\mu} = -g\beta\vec{S} = -g\beta(\hat{S}_x\vec{x} + \hat{S}_y\vec{y} + \hat{S}_z\vec{z})$$

Onde  $\beta$  é o magneton de Bohr e  $g$  o fator de separação dos níveis de energia, também chamado de fator de Landè. A hamiltoniana pode ser escrita como

$$2.13 \quad \hat{\mathcal{H}} = g\beta H (\hat{S}_x \text{sen } \theta \text{sen } \phi + \hat{S}_y \text{sen } \theta \text{cos } \phi + \hat{S}_z \text{cos } \theta)$$

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

Tomando o caso particular em que  $\phi = \theta = 0$ ,

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H \hat{S}_z$$

Em forma de matriz, a hamiltoniana do sistema  $\{|3/2\rangle, |1/2\rangle, |-1/2\rangle, |-3/2\rangle\}$

fica

$$2.14 \quad \hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} g\beta H \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix}$$

Os autovalores deste sistema são

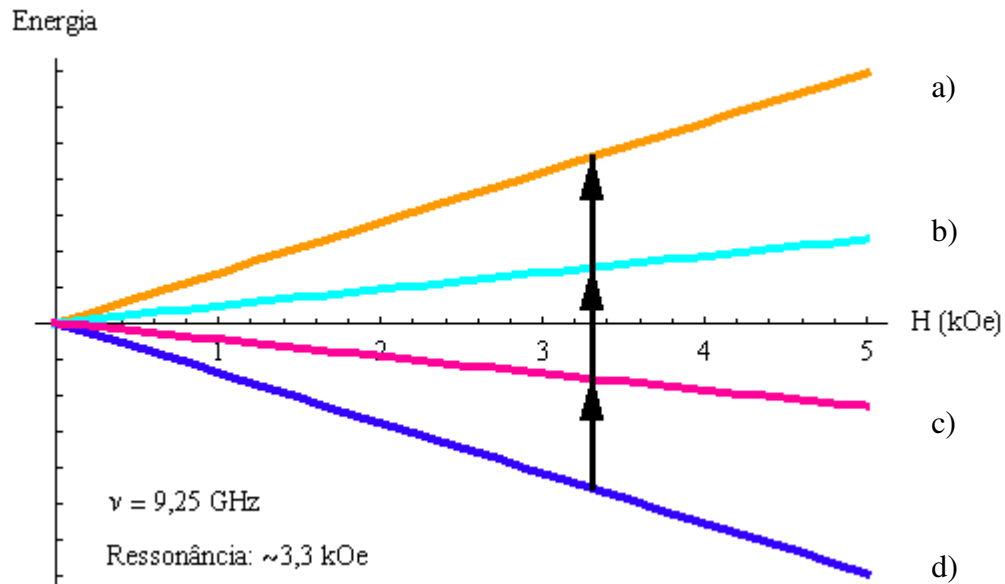
$$2.15 \quad E_{-3/2} = -\frac{3}{2} g\beta H, \quad E_{-1/2} = -\frac{1}{2} g\beta H,$$

$$E_{1/2} = \frac{1}{2} g\beta H \quad e \quad E_{3/2} = \frac{3}{2} g\beta H$$

Simulando um experimento de EPR, ou seja, "colocando" este sistema numa região em que o campo  $\vec{H}$  é variado lentamente e é incidida uma microonda de frequência  $\nu = 9,25\text{GHz}$  (neste exemplo), seria possível observar somente uma linha de transição em aproximadamente  $3,3\text{Koe}$  (considerando transições em que  $\Delta m_s = \pm 1$ ), que é quando a distância em energia entre os níveis desdobrados é igual a energia da microonda aplicada. A Figura 2.6 mostra o desdobramento dos níveis (energias) da equação 2.15 em função do

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

campo magnético aplicado.



**Figura 2.6** – Desdobramento num sistema  $S = 3/2$  e  $g = 2$ . a)  $E_{3/2}$ , b)  $E_{1/2}$ , c)  $E_{-1/2}$  e d)  $E_{-3/2}$

As setas pretas verticais representam as transições permitidas ( $\Delta E = E_{3/2} - E_{1/2} = E_{1/2} - E_{-1/2} = E_{-1/2} - E_{-3/2} \approx 6,13 \times 10^{-17} \text{ erg}$ ). O resultado para um sistema  $S=5/2$  seria o mesmo se este cálculo fosse repetido. A única diferença seria a adição de mais dois níveis ( $E_{-5/2} = -(5/2)g\beta H$  e  $E_{5/2} = (5/2)g\beta H$ ).

O valor de  $g$  adotado neste exemplo pode ser considerado uma aproximação para o caso elétron livre (o valor correto é 2,00232), sem momento angular orbital.

Para átomos livres, o valor de  $g$  pode ser calculado pela fórmula de

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

Landè.\*

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Em determinados sistemas, o valor de  $g$  pode ser muito diferente do valor para o elétron livre, o que torna este parâmetro importante na caracterização de sistemas. Íons isoeletrônicos geralmente apresentam valores similares de  $g$  quando imersos em ambientes semelhantes.

Nos casos citados aqui,  $g$  é isotrópico. Contudo, interações do íon dopante com sua vizinhança (em ligações químicas na formação de moléculas ou com o campo cristalino) podem mesclar estados excitados com o estado fundamental (mesmo que este estado seja presumidamente de "puro *spin*"), acarretando na mudança do valor efetivo de  $g$  e gerando anisotropia no sistema ( $g \rightarrow \bar{g}$ ). Este fato será discutido na seção 2.4, quando apresentamos um estudo sobre a interação *spin*-órbita.

A forma e a largura de linha da curva de ressonância também têm um importante papel. Estes fatores dependem de características do sistema e estão diretamente relacionados aos processos de relaxação. Dentre outras coisas, a próxima seção ilustra o alargamento natural da linha de ressonância e

---

\* A fórmula de Landè não vale em sistemas em que  $J = 0$ . Para tais sistemas,  $g = L + 2$ .

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

apresenta uma breve discussão sobre processos de relaxação.

Os processos de relaxação estão discutidos com mais detalhes no Apêndice A.

### 2.3 Características do Experimento de EPR

Existem diversas configurações e arranjos experimentais possíveis em experimentos de EPR (com campos magnéticos pulsados, modulações de temperatura, tensão na amostra, diferentes formas de cavidade). Contudo, neste trabalho, lidamos apenas com a técnica convencional e equipamentos comerciais. Nesta seção discutiremos brevemente algumas características do aparato experimental e das linhas de ressonância.

O experimento convencional de EPR consiste em variar lentamente um campo magnético modulado na amostra e detectar a absorção da microonda incidida. Na Figura 2.7 apresentamos um diagrama explicativo de um típico espectrômetro de EPR. O experimento de EPR tem utilidade em diversas áreas, pois pode ser realizado em várias faixas de campo que vão desde centésimos até dezenas de tesla. Contudo, existem algumas limitações na escolha da frequência da microonda aplicada. Dentre as limitações estão a sensibilidade,

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

tamanho da cavidade e magnitude do campo magnético aplicado, para citar alguns exemplos. Estas e outras limitações resultam na escolha de frequências da ordem de  $10^{10} \text{ Hz}$  [13-17].

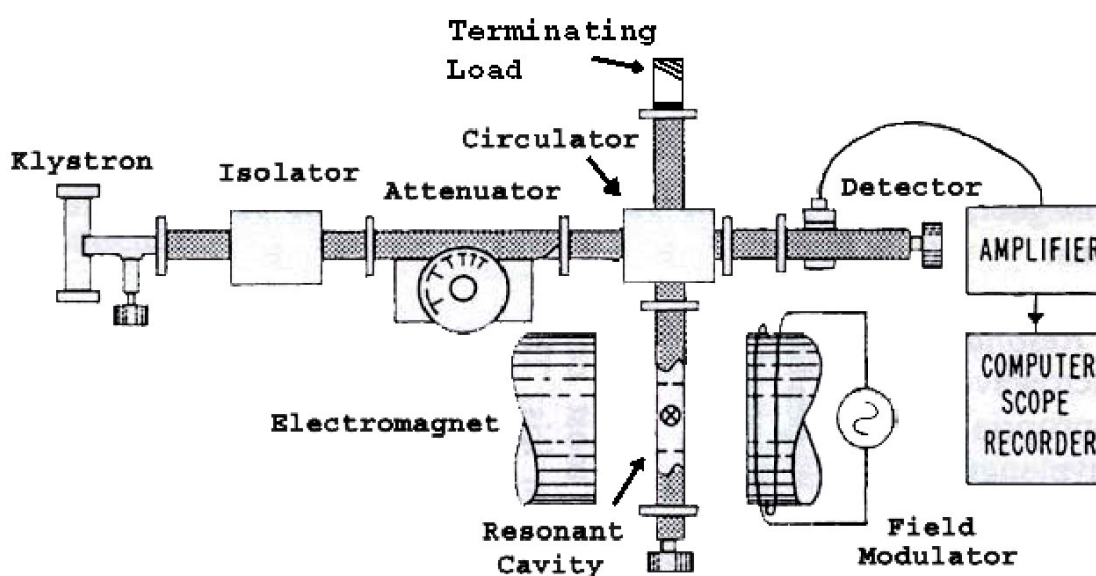


Figura 2.7 – Diagrama de um típico espectrômetro de EPR [17].

Um típico experimento de EPR utiliza uma *klystron* como fonte de radiação de microondas, que opera com frequência fixa enquanto um campo magnético é variado lentamente. A *klystron* é um tubo de vácuo que pode produzir microondas dentro de uma pequena faixa de frequência. A microonda é conduzida por um guia de ondas até a cavidade ressonante (onde é alocada a amostra). Para evitar reflexões da microonda no sistema (que geram perturbação e instabilidade), três elementos têm papel importante: isolante, atenuador e o circulador. O isolante, como o nome sugere, impede que a

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

microonda, se refletida, volte à *klystron*. O atenuador funciona como um regulador de potência da microonda. O circulador "indica o caminho da microonda", sendo mais um elemento que tem função de evitar reflexões da microonda de volta para a *klystron* ou de volta para qualquer um dos elementos do sistema, contribuindo para a estabilidade do mesmo. Assim, a microonda "segue" da *klystron* para a cavidade ressonante, da cavidade ressonante para o detector e do detector para o *Terminating Load*.

Magnetos geram um estável e homogêneo campo magnético na faixa de estudo. Para filtrar e amplificar o sinal da ressonância, uma componente oscilante (da ordem de  $10^5 \text{ Hz}$ ) é adicionada ao campo magnético aplicado. A componente do campo magnético que varia lentamente no tempo (podendo ser considerada constante) provoca a separação dos níveis de *spin*. Quando esta separação, em energia, for igual à energia da microonda aplicada ocorre a ressonância (condição de ressonância), ou seja, a EPR é o fenômeno da absorção de radiação eletromagnética por um material, fenômeno este está relacionado a transições eletrônicas entre estados de *spin*.

O guia de ondas, que transporta a microonda até a cavidade ressonante, pode ter várias formas e tamanhos que dependem principalmente da frequência da microonda. A cavidade utilizada deve ter dimensões que possibilitem a

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

formação de ondas estacionárias. A detecção do sinal de ressonância está relacionada a interferências construtivas e destrutivas produzidas pela reflexão da microonda na cavidade. <sup>[13-17]</sup> A corrente no detector é proporcional à absorção da microonda, ou seja, a curva (corrente de detecção x campo magnético aplicado) tem a mesma forma da curva (absorção x campo magnético aplicado). A forma do espectro de absorção depende de vários fatores que serão discutidos em outras subseções. Além da componente magnética da microonda, o campo magnético aplicado tem outras duas componentes, sendo uma de modulação. Como a amplitude da componente modulada é geralmente muito maior do que a largura da linha da absorção, a variação da corrente de detecção é então proporcional à derivada da curva de absorção. Por isto, na prática, os espectros obtidos correspondem à derivada da curva de absorção em relação ao campo magnético.

Variações angulares da posição da amostra em relação ao campo magnético e variações da temperatura da amostra levam a espectros diferentes cuja interpretação ajuda a determinar parâmetros do sistema, como intensidade de interações do íon magnético com a sua vizinhança.

Todos os resultados apresentados nesta tese foram obtidos com frequências entre 9,2 e 9,7 GHz, que estão na banda X de microondas, e os



## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

campos magnéticos aplicados estão numa faixa entre 0 e 20 kOe.

Nas próximas subseções apresentamos uma breve discussão sobre os tipos e motivos do alargamento da linha de ressonância, que estão relacionadas aos processos de relaxação.

### 2.3.1 Alargamento da Linha de Ressonância

Observando a Figura 2.6, tem-se a impressão de que a detecção da transição seria uma linha de largura nula, como uma delta de Dirac. Contudo, devido aos processos de relaxação, as linhas de transições têm formas que se aproximam, geralmente, de gaussianas e lorentzianas <sup>[18,19]</sup>. Isto acontece devido a interações entre os sistemas de *spins* e a rede cristalina, a interações entre os próprios sistemas de *spins*, à distribuição dos sistemas magnéticos ou mesmo à homogeneidade do campo magnético aplicado. Esta subseção é dedicada a uma breve explicação dos motivos do alargamento das linhas de transição.

#### 2.3.1.1 Alargamento Natural

Conforme dito anteriormente, num experimento de ressonância

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

magnética o material fica imerso em um campo magnético que varia de maneira relativamente lenta. Este campo tem três componentes: uma predominante que varia lentamente, uma superposta de modulação que varia com frequência de  $10^5 \text{ Hz}$  e uma transversal que varia rapidamente com o tempo (a microonda). Ignorando a componente de modulação, podemos tratar o campo como ele se tivesse uma componente estática e outra oscilante.

Consideremos um sistema de dois níveis ( $| -1/2 \rangle$  e  $| 1/2 \rangle$  com energia  $E_1$  e  $E_2$  respectivamente). Seja o campo magnético aplicado  $\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{h}(t)$ , onde  $\vec{H}_0$  é a intensidade do campo estático na direção  $\vec{z}$  e  $\vec{h}(t) = 2h \cos(\omega t) \vec{x}$  a intensidade do campo oscilante na direção  $\vec{x}$ . A hamiltoniana deste sistema é:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= g\beta\vec{S} \cdot \vec{H} = g\beta [H_0 S_z + 2h \cos(\omega t) S_x] \\ &= g\beta H_0 \left[ S_z + \frac{2h}{H_0} \cos(\omega t) S_x \right] = g\beta H_0 [S_z + \lambda \cos(\omega t) S_x] \end{aligned}$$

Onde  $\beta$  é o magnéton de Bohr e  $\lambda \ll 1$ . A equação de Schrödinger do sistema é:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}(t) |\psi(t)\rangle &= i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \\ i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle &= g\beta H_0 S_z |\psi(t)\rangle + 2h \cos(\omega t) S_x |\psi(t)\rangle \end{aligned}$$

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

O autoestado do sistema  $|\psi(t)\rangle$  pode ser escrito como uma combinação linear dos estados  $|-1/2\rangle$  e  $|1/2\rangle$ , ou seja,

$$|\psi(t)\rangle = C_1(t)|-1/2\rangle + C_2(t)|1/2\rangle$$

onde  $|C_1(t)|^2$  e  $|C_2(t)|^2$  são as probabilidades do sistema estar no estado  $|-1/2\rangle$  e  $|1/2\rangle$ . O fato de  $\lambda \ll 1$  nos permite utilizar a teoria da perturbação dependente do tempo (vide Apêndice C). Esta situação nos permite supor que a diferença entre o caso estático e o caso em questão é pequena e que esta diferença está nos coeficientes de  $C_n(t)$ . Assim,

$$C_n(t) = b_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \longrightarrow C_n(t) = b_n(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}$$

$$\Rightarrow b_n \rightarrow b_n(t)$$

Pelos motivos expostos, é possível então expandir  $b_n(t)$  em uma série,

$$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + b_n^{(1)}(t) + b_n^{(2)}(t) + \dots$$

Onde  $b_n^{(0)}(t) = b_n(0) = b_n$ . Considerando que o sistema estava no estado  $|1/2\rangle$  em  $t=0$ ,  $\Rightarrow b_n \rightarrow b_2$ . O termo de ordem 1 em  $\lambda$  fica:

$$C_n^{(1)}(t) = \frac{\lambda}{i\hbar} (-g\beta) \left[ \int_0^t dt' \exp(-i\omega_{kn}t') \cos(\omega t') \langle n | S_x | 1/2 \rangle \right] \exp\left(-i\frac{E_n t}{\hbar}\right)$$

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

Onde  $\omega_{kn} = \frac{E_k - E_n}{\hbar}$ . Assim,

$$\begin{aligned} C_1^{(1)}(t) &= \frac{\lambda}{2i} (-g\beta) \left[ \int_0^t dt' \exp(-i\omega_{21}t') \cos(\omega t') \right] \exp\left(-i\frac{E_1}{\hbar}t\right) \\ &= \frac{1}{4} g\beta h \left[ \frac{e^{-i(\omega_{21}-\omega)t} - 1}{\omega_{21} - \omega} + \frac{e^{-i(\omega_{21}+\omega)t} - 1}{\omega_{21} + \omega} \right] e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} \end{aligned}$$

Portanto,

$$C_1(t) = 1 - \frac{1}{4} g\beta h \left[ \frac{e^{-i(\omega_{21}-\omega)t} - 1}{\omega_{21} - \omega} + \frac{e^{-i(\omega_{21}+\omega)t} - 1}{\omega_{21} + \omega} \right] e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t}$$

Utilizando a identidade  $|C_1(t)|^2 + |C_2(t)|^2 = 1$  e alguma manipulação

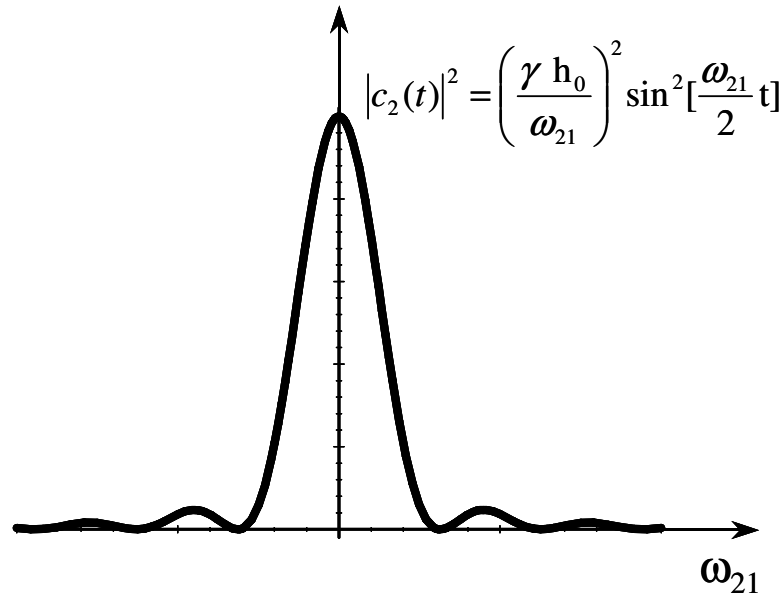
algébrica, o coeficiente  $C_2(t)$  pode ser escrito como,

$$\begin{aligned} |C_2(t)|^2 &= \left(\frac{g\beta h}{2}\right)^2 \left\{ \frac{\text{sen}^2[(\omega_{21} - \omega)t/2]}{(\omega_{21} - \omega)^2} + \frac{\text{sen}^2[(\omega_{21} + \omega)t/2]}{(\omega_{21} + \omega)^2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\text{sen}^2[(\omega_{21} - \omega)t/2] + \text{sen}^2[(\omega_{21} + \omega)t/2] - \text{sen}^2[\omega t]}{\omega_{21}^2 - \omega^2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{4}{g\beta h} \frac{\omega_{21} \text{sen}[\omega t] \cos[\omega_{21}t] - \omega \text{sen}[\omega_{21}t] \cos[\omega t]}{\omega_{21}^2 - \omega^2} \right\} \end{aligned}$$

Para uma perturbação constante ( $\omega=0$ ),

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

$$|C_2(t)|^2 = \left( \frac{g\beta h}{2\omega_{21}} \right)^2 \text{sen}^2 \left[ \frac{\omega_{21}}{2} t \right]$$



**Figura 2.8** - Gráfico de  $|C_2(t)|^2 \times \omega_{21}$  no caso de perturbação constante ( $\omega = 0$ ) e  $t$  fixo.

A Figura 2.8 mostra o gráfico  $|C_2(t)|^2 \times \omega_{21}$  que nos dá a idéia de que o alargamento da linha de ressonância é em parte devido à característica de um sistema quântico, ou seja, ela naturalmente é alargada sem considerar nenhum tipo de interação (apesar do alargamento devido a este fato ser muito pequeno em relação ao alargamento devido aos processos de relaxação). Os cálculos desta subseção podem ser visto também no livro do Wertz<sup>[15]</sup> e Poole.<sup>[16]</sup>

Este estudo é importante por explicar um dos motivos do alargamento da linha de transição, mas a contribuição disto para o alargamento da linha de

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

ressonância é muito pequena.

Os alargamentos mais perceptíveis da linha de ressonância são em sua maior parte devido aos processos de relaxação. Entendendo como se dá a interação entre um íon magnético e seus vizinhos e entre o íon magnético e a rede, entenderemos por que motivos acontece a relaxação e conseqüentemente o alargamento das linhas de transição. No Apêndice A apresentamos uma discussão um pouco mais detalhada do fenômeno de relaxação. Os alargamentos da linha podem ser divididos em dois grandes grupos apresentados nas subseções a seguir.

### 2.3.1.2 Alargamento Inomogêneo

Quando estudamos a interação entre o íon paramagnético e sua vizinhança, percebemos que interações anisotrópicas nos sistemas orientados (densidade de *spin* dependente da posição na rede) podem produzir campos magnéticos estáticos ou médios em cada um dos elétrons desemparelhados dos vários radicais, deixando-os sujeitos a campos magnéticos efetivos ligeiramente diferentes. Portanto em qualquer tempo uma pequena fração de *spins* estará em ressonância com o campo magnético externo, como um efeito

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

de inhomogeneidade do campo magnético.

A grande dificuldade de se quantificar estas interações torna impossível determinar a forma correta da linha de transição. Porém, supõe-se que o espectro de EPR nesta condição de alargamento tem a forma aproximada de uma gaussiana que representa o resultado de uma superposição de várias linhas de transição. Outras causas deste efeito podem ser: campos magnéticos aplicados inhomogêneos e estrutura hiperfina não resolvida. A Figura 2.9 mostra a superposição de linhas de transição formando uma banda inhomogênea (aproximadamente gaussiana).

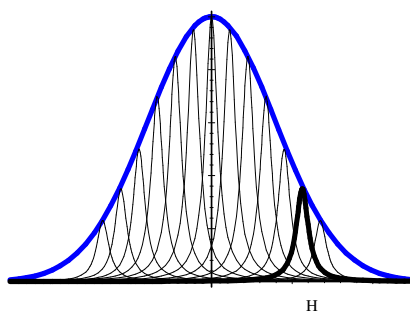


Figura 2.9 - Alargamento inhomogêneo.

### 2.3.1.3 Alargamento Homogêneo

Quando a interação entre *spins* é isotrópica, o campo magnético estático somado ao campo magnético médio (referente a outras contribuições) em cada momento magnético pode ser considerado o mesmo, porém o campo instantâneo

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

não. É usual considerar que a linha de transição, que sofre um alargamento homogêneo, tem forma aproximadamente de uma lorentziana. <sup>[13,14,17]</sup>

### 2.4 Interação *Spin-Órbita*

Como dito anteriormente, o momento angular (intrínseco de *spin*) de um elétron livre está associado ao fator de separação  $g = 2,00232$ . Contudo, quando ligado a um átomo, o elétron também pode possuir momento angular orbital não nulo que se acopla ao *spin*. Nestes casos, o fator de separação  $g$  pode ser calculado usando a fórmula de Landé para íon livres. Para o caso de átomos ligados (em moléculas ou em campos cristalinos), o acoplamento *spin-órbita* pode ser estudado em termos de sua magnitude. Ligações químicas ou campos cristalinos podem promover o *quenching* parcial ou total do momento angular. Em casos de *quenching* total, o valor de  $g$  seria o mesmo do caso de elétron livre. A interação *spin-órbita* pode misturar estados excitados com o estado fundamental hipoteticamente de puro *spin*, gerando momento orbital não nulo no estado fundamental, acarretando num *quenching* parcial do momento angular. Nesta seção abordamos somente caso de *quenching* parcial.

Como ocorre interação do campo magnético com ambos os momentos



## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

angulares (orbital e *spin*), o termo Zeeman na hamiltoniana é

$$\hat{\mathcal{H}}_{Zeeman} = \beta \vec{H} \cdot (\vec{L} + g\vec{S})$$

Onde  $\vec{L}$  é o momento angular nas condições impostas. Considerando as interações Zeeman e *spin*-órbita,

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{Zeeman} + \hat{\mathcal{H}}_{SO}$$

Onde  $\hat{\mathcal{H}}_{SO} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ , e tomando o caso em que  $\lambda < 1$ ,

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \vec{H} \cdot (\vec{L} + g\vec{S}) + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

Reorganizando,

$$2.16 \quad \hat{\mathcal{H}} = \beta g \vec{H} \cdot \vec{S} + (\beta \vec{H} + \lambda \vec{S}) \cdot \vec{L}$$

O primeiro termo é o termo Zeeman estudado na seção 2.2. O segundo é muito pequeno pelas razões expostas. Desta forma, é possível tomar o primeiro termo como dominante e utilizar a teoria da perturbação independente do tempo (vide Apêndice B) para calcular as energias possíveis do sistema magnético.

$$E = E_G^0 + E_G^1 + E_G^2 + \dots$$

O termo de ordem zero é o termo Zeeman obtido em seções anteriores

$$E_G^0 = \langle G, M | (\beta g \vec{H} \cdot \hat{S}) | G, M \rangle$$

$$2.17 \quad E_G^0 = \langle M | (\beta g \vec{H} \cdot \hat{S}) | M \rangle$$

O termo de ordem um pode ser escrito como

$$E_G^1 = \langle G, M | (\beta \vec{H} + \lambda \hat{S}) \cdot \hat{L} | G, M \rangle$$

Separando os operadores em subespaços correspondentes,

$$E_G^1 = \langle M | (\beta H_z + \lambda \hat{S}_z) | M \rangle \langle G | \hat{L}_z | G \rangle$$

Tomando  $|G\rangle$  como não degenerado,  $\langle G | \hat{L}_z | G \rangle = 0$ .<sup>[15]</sup> Assim,

$$E_G^1 = 0$$

O termo de ordem dois é

$$E_G^2 = - \sum_{\substack{G' \\ G' \neq G}} \frac{|\langle G, M | (\beta \vec{H} + \lambda \hat{S}) \cdot \hat{L} | G', M' \rangle|^2}{E_{G'}^0 - E_G^0}$$

Novamente, separando os operadores nos subespaços correspondentes,

$$E_G^2 = \langle M | (\beta \vec{H} + \lambda \hat{S}) | M \rangle \bar{\Lambda} \langle M | (\beta \vec{H} + \lambda \hat{S}) | M \rangle$$

onde o termo do centro (o tensor  $\bar{\Lambda}$ ) tem suas componentes são escritas como

$$\Lambda_{ij} = - \sum_{\substack{G' \\ G' \neq G}} \frac{\langle G | \hat{L}_i | G' \rangle \langle G' | \hat{L}_j | G \rangle}{E_{G'}^0 - E_G^0}$$

Assim,

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

$$\begin{aligned}
 E_G^2 &= \langle M | (\beta \vec{H} + \lambda \hat{S}) \cdot \vec{\Lambda} \cdot (\beta \vec{H} + \lambda \hat{S}) | M \rangle \\
 &= \langle M | (\beta^2 \vec{H} \cdot \vec{\Lambda} \cdot \vec{H} + 2\lambda\beta \vec{H} \cdot \vec{\Lambda} \cdot \hat{S} + \lambda^2 \hat{S} \cdot \vec{\Lambda} \cdot \hat{S}) | M \rangle \\
 2.18 \quad E_G^2 &= \langle M | (\beta^2 \vec{H} \cdot \vec{\Lambda} \cdot \vec{H} + 2\lambda\beta \vec{H} \cdot \vec{\Lambda} \cdot \hat{S} + \lambda^2 \hat{S} \cdot \vec{\Lambda} \cdot \hat{S}) | M \rangle
 \end{aligned}$$

O primeiro termo, dentro dos parênteses, representa uma contribuição constante ao paramagnetismo, independente da temperatura, e não precisa ser considerado. Combinando 2.17 com 2.18,

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathcal{H}} &= \beta g \vec{H} \cdot \hat{S} + 2\lambda\beta \vec{H} \cdot \vec{\Lambda} \cdot \hat{S} + \lambda^2 \hat{S} \cdot \vec{\Lambda} \cdot \hat{S} \\
 &= \beta \vec{H} \cdot (g\vec{I} + 2\lambda\vec{\Lambda}) \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot (\lambda^2 \vec{\Lambda}) \cdot \hat{S}
 \end{aligned}$$

Onde  $\vec{I}$  é a matriz identidade. Substituindo  $\vec{g} = g\vec{I} + 2\lambda\vec{\Lambda}$  e  $\vec{D} = \lambda^2 \vec{\Lambda}$ , obtemos a hamiltoniana de *spin*

$$2.19 \quad \hat{\mathcal{H}} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot \vec{D} \cdot \hat{S}$$

A principal mudança na consideração da interação *spin*-órbita (da forma como foi proposta) é a possibilidade de tratar da anisotropia do sistema. Se o momento angular for somente devido ao *spin*, o tensor  $\vec{g}$  será isotrópico (de valor 2,00232) e o tensor  $\vec{D}$  será nulo. Qualquer contribuição no momento orbital de estados excitados faz  $\vec{\Lambda}$  diferente de zero e conseqüentemente altera a isotropia do sistema, podendo torná-lo anisotrópico. O segundo termo

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

da equação 2.19 é análogo ao termo resultante da interação *spin-spin*. Ou seja, experimentalmente é impossível separar as contribuições destas duas interações.

Escolhendo uma base de maneira que o tensor  $\vec{D}$  possa ser diagonalizado,

$$\vec{D} = \begin{pmatrix} D_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & D_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz} \end{pmatrix}$$

Assim,

$$\hat{S} \cdot \vec{D} \cdot \hat{S} = D_{xx} \hat{S}_x^2 + D_{yy} \hat{S}_y^2 + D_{zz} \hat{S}_z^2$$

$$\text{Fazendo } D = D_{zz} - \frac{D_{xx} + D_{yy}}{2} \text{ e } E = \frac{D_{xx} - D_{yy}}{2},$$

$$2.20 \quad \hat{S} \cdot \vec{D} \cdot \hat{S} = D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + E \left( \hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right) + \frac{1}{3} (D_{xx} + D_{yy} + D_{zz}) \hat{S}^2$$

O último termo de 2.20 desloca as componentes do estado fundamental igualmente e é proporcional ao traço de  $\vec{D}$  e para interações *spin-spin* ele é nulo ( $Tr(\vec{D})=0$ ). Geralmente, este termo é desconsiderado.

O parâmetro  $D$  representa a simetria cúbica do sistema, enquanto o parâmetro  $E$  representa a simetria ortorrômbica. Assim, para sistemas com simetria axial ( $D_{zz} = D_{||}$  e  $D_{xx} = D_{yy} = D_{\perp}$ ) e considerando  $Tr(\vec{D})=0$ ,

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

$$\begin{cases} D = D_{//} - D_{\perp} \\ E = 0 \end{cases}$$

$$\hat{S} \cdot \vec{D} \cdot \hat{S} = D_{\perp} \hat{S}_x^2 + D_{\perp} \hat{S}_y^2 + D_{//} \hat{S}_z^2$$

$$\hat{S} \cdot \vec{D} \cdot \hat{S} = D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right)$$

Da mesma forma,

$$\vec{\Lambda} = \begin{pmatrix} \Lambda_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \Lambda_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \Lambda_{//} \end{pmatrix}$$

Portanto,

$$\begin{cases} g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp} = g + 2\lambda\Lambda_{\perp} \\ g_{zz} = g_{//} = g + 2\lambda\Lambda_{//} \end{cases}$$

Assim,

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + \beta g_{//} H_z S_z + D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right)$$

O sinal do parâmetro  $D$  pode ser interpretado lembrando como o mesmo se relaciona com os momentos angulares orbitais.

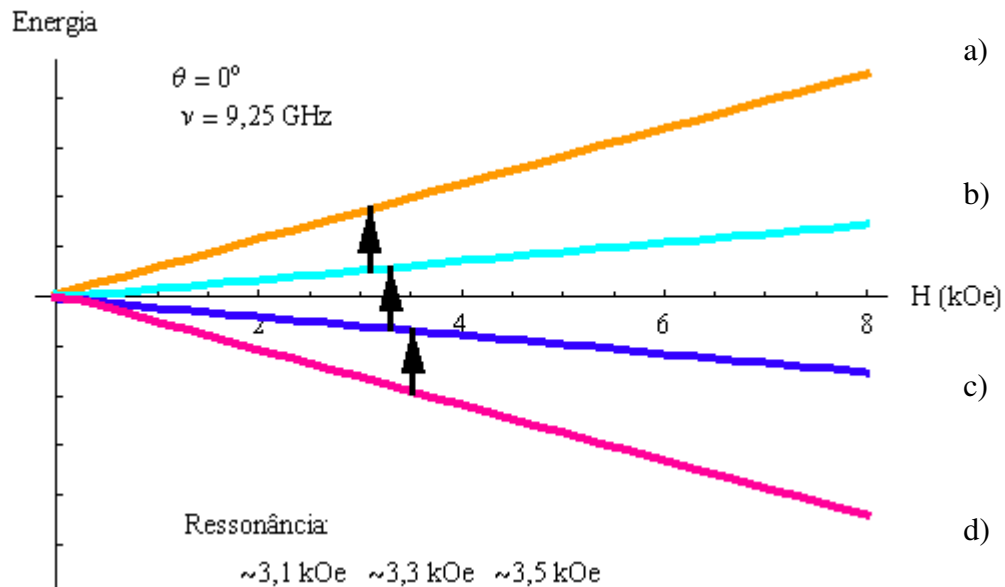
♣ Se  $D > 0$ ,  $D_{\perp} < D_{//}$ , ou seja, a contribuição da componente perpendicular dos momentos angulares é maior do que a componente paralela.

♣ Se  $D < 0$ ,  $D_{\perp} > D_{//}$ , ou seja, a contribuição da componente paralela dos

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

momentos angulares é maior do que a componente perpendicular.

Para ilustrar a mudança promovida pela incorporação da interação *spin-órbita*, simulamos o experimento de EPR num sistema  $S=3/2$  representado na Figura 2.10. Usamos inicialmente um valor relativamente pequeno de  $D$  ( $0,01\text{cm}^{-1}$ ), frequência da microonda de  $9,25\text{GHz}$  e o campo magnético aplicado na direção de simetria do sistema.



**Figura 2.10** – Simulação um experimento de EPR considerando a interação *spin-órbita* ( $D = 0,01\text{cm}^{-1}$ ).

a)  $E_{3/2}$ , b)  $E_{1/2}$ , c)  $E_{-1/2}$  e d)  $E_{-3/2}$

Diferentemente do que acontece no caso representado na Figura 2.6, as transições não ocorrem com o mesmo campo aplicado. Neste caso seria possível observar as três transições possíveis  $1/2 \rightarrow 3/2$  (em  $\sim 3,1\text{kOe}$ ),  $-1/2 \rightarrow 1/2$  (em  $\sim 3,3\text{kOe}$ ) e  $-3/2 \rightarrow -1/2$  (em  $\sim 3,5\text{kOe}$ ). O comportamento dos campos de

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

ressonância de um sistema  $S=5/2$  usando o mesmo valor de  $D$  seria semelhante ao apresentado na Figura 2.10.

Os níveis de energia como apresentados na Figura 2.10 têm forte dependência com o ângulo entre o campo magnético e o eixo de simetria do sistema. Considerando que o sistema tem simetria axial, rotações em torno do eixo  $x$  e  $y$  são equivalentes.

Existem duas formas de descrever a dependência angular do sistema: considerar o campo girando em torno do eixo de simetria ou considerar o campo numa posição fixa enquanto o sistema é rodado. Considerando o segundo caso, a hamiltoniana do sistema fica

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \vec{H} \cdot (R^{-1} \vec{g} R) \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot (R^{-1} \vec{D} R) \cdot \hat{S}$$

Onde  $\vec{H}$  só tem componente na direção  $\vec{z}$ ,  $\vec{S}$  são os operadores equivalentes de *spin* e  $R$  é a matriz de rotação em torno do eixo  $y$ .

$$R = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}$$

Com alguma manipulação algébrica, é possível escrever a hamiltoniana do sistema como

$$2.21 \quad \hat{\mathcal{H}} = \beta H \left[ (g_{\perp} - g_{\parallel}) \sin \theta \cos \theta \hat{S}_x + (g_{\perp} \sin^2 \theta + g_{\parallel} \cos^2 \theta) \hat{S}_z \right] +$$

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

$$+D \left[ \left( \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \sin^2 \theta \right) \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + \sin \theta \cos \theta \left( \hat{S}_x \hat{S}_z + \hat{S}_z \hat{S}_x \right) - \frac{1}{2} \sin^2 \theta \left( \hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right) \right]$$

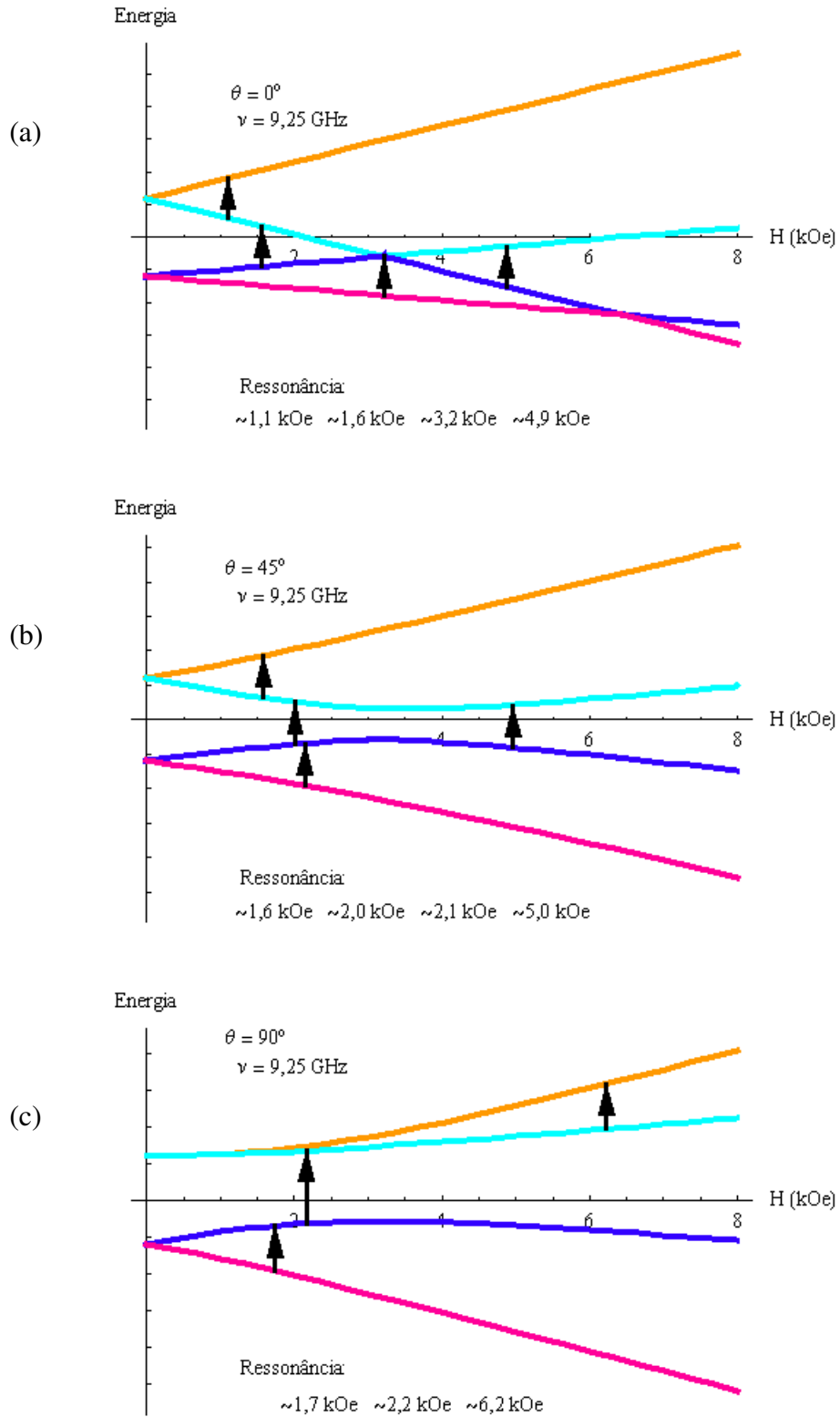
Com o auxílio do *software MATHEMATICA*, diagonalizamos a hamiltoniana 2.21 e encontramos as energias do sistema. Não apresentamos as expressões para as energias aqui porque elas são muito extensas.

Considerando  $D = 0,3 \text{ cm}^{-1}$  e  $g_{\parallel} = g_{\perp} = 1,97$  (valores próximos de parâmetros da literatura) e a mesma frequência de simulações anteriores (9,25GHz), construímos, para efeitos de cálculos, gráficos das energias em função do campo aplicado para diversos ângulos entre  $\vec{H}$  e o eixo de simetria do sistema conforme Figura 2.11.

Nesta figura é possível observar a dependência das transições com o ângulo. Em determinados ângulos, pode-se observar que algumas transições ocorrem em dois valores de campos magnéticos diferentes. A transição  $-1/2 \rightarrow 1/2$  ocorre duas vezes em diversos valores de ângulos entre  $0^\circ$  e  $45^\circ$ , enquanto a transição  $-3/2 \rightarrow -1/2$  ocorre duas vezes somente para valores pequeno de ângulos, por exemplo.



## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica



**Figura 2.11** – Níveis de energia de um íon  $d^3$  com simetria axial para diferentes ângulos entre  $\vec{H}$  e o eixo de simetria. (a)  $\theta = 0^\circ$ , (b)  $\theta = 45^\circ$  e (c)  $\theta = 90^\circ$

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

O comportamento descrito no parágrafo anterior (mais de um valor de campo de ressonância para mesma transição) ocorre somente em sistemas em quem os valores de  $D$  são comparáveis a interação Zeeman. Quando  $D$  é relativamente pequeno, a ressonância ocorre em valores de campo magnético próximos (como na Figura 2.10).

As considerações feitas aqui (simetria axial do sistema e eixos de simetria do campo cristalino e tensores  $\vec{g}$  e  $\vec{D}$  paralelos) só são possíveis quando se tem conhecimento prévio da simetria do sistema em estudo. Sem estas informações sobre a simetria e estrutura do composto estudado, são necessárias medidas em mais de um plano cristalino. Como trabalhos anteriores fornecem tais informações, as medidas realizadas foram feitas somente em um plano.

## 2 Fundamentos da Ressonância Paramagnética Eletrônica

### 3 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$

Como a concentração dos dopantes dos monocristais estudados nesta tese é relativamente baixa, não consideramos interação entre *spin-spin*. Não consideraremos também interação hiperfina, ou seja, [*spin* eletrônico] - [*spin* nuclear], pois julgamos que para observar alguma transição deste tipo, deveríamos realizar o experimento a baixas temperaturas, o que em nosso caso não é possível pelas limitações de nosso aparato experimental.

Assim, pelas razões apresentadas e pelos trabalhos citados na introdução desta tese, a hamiltoniana de *spin* utilizada no estudo dos monocristais  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  (1%) será a apresentada na equação em 2.18.

Para interpretação dos espectros de EPR, é necessário conhecer a direção do eixo de simetria dos sítios ( $\text{CrF}_6$ ). Análises de dados de raios X informam que o eixo de simetria é paralelo ao eixo cristalográfico *c* [8,4,9]. Assim, foi preciso determinar a direção do eixo cristalográfico *c*, que foi feita pelo método Laue. Conforme mencionado, as amostras usadas nesta tese têm a forma de pequenas placas com dimensões aproximadas de  $(3 \times 2 \times 1) \text{mm}^3$ . O eixo *c* é quase perpendicular às faces maiores das amostras, tendo um deslocamento de  $\beta=20^\circ$  e  $\psi=13^\circ$ . Pode-se ter uma melhor visualização observando a Figura 3.1.

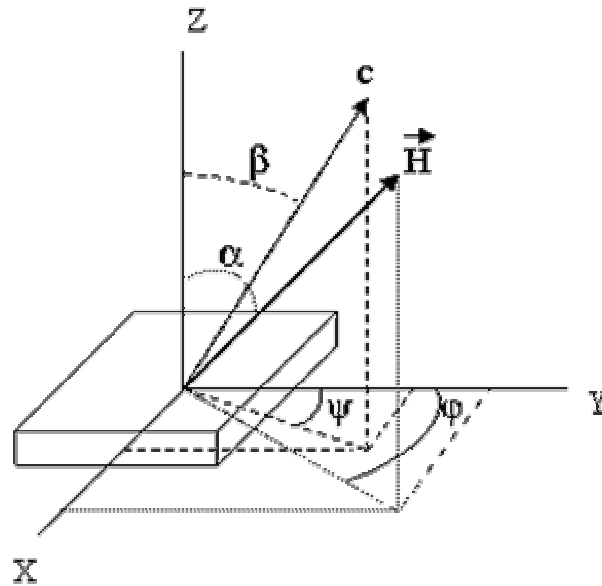


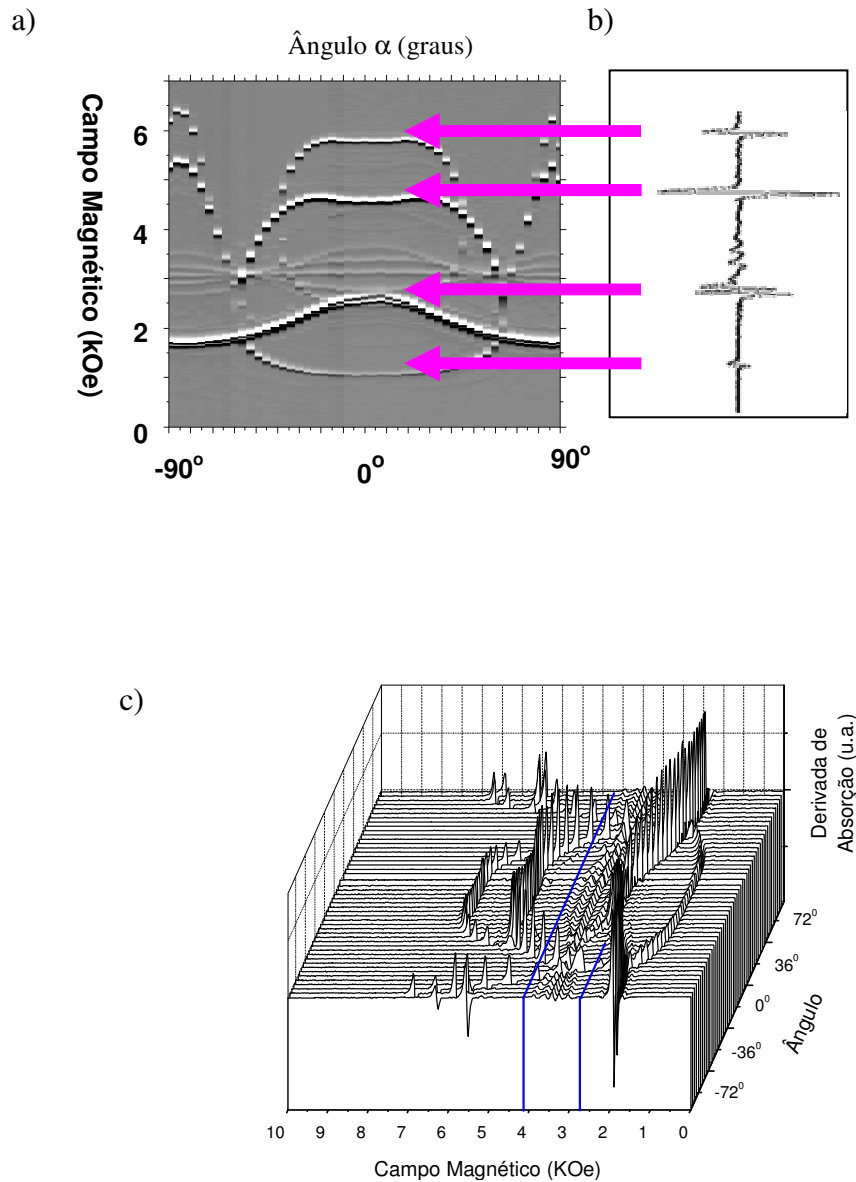
Figura 3.1 – Decomposição de  $\vec{H}$  e  $c$ .

Levando em conta trabalhos já publicados <sup>[4-6,8,9]</sup>, assumimos que o sistema estudado tem simetria axial, ou seja, em termos da hamiltoniana 2.20 obtida no capítulo anterior,  $E=0$ . Isto nos habilita a manter  $\varphi$  fixo, sendo necessário somente obter espectros para vários valores de  $\alpha$ .

Usando um espectrômetro de EPR Varian E-12 operando em banda X sob temperatura ambiente, espectros de diferentes ângulos  $\alpha$  (com passos de  $4^\circ$  aproximadamente) entre  $-90^\circ$  e  $90^\circ$  foram obtidos com o campo magnético variando entre 0 e 15kOe. Na Figura 3.2 é possível observar os espectros obtidos do  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  (1%) agrupados em função de  $\alpha$ . As partes mais escuras Figura 3.2-a representam os menores valores das derivadas de absorção e as partes mais claras os valores maiores. A Figura 3.2-b mostra o

### 3 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$

espectro obtido à  $\alpha = 0^\circ$  girado de  $90^\circ$  no sentido horário, as setas indicam a posição dos picos na Figura 3.2-a. Os picos à direita aparecem como um ponto claro e os picos à esquerda aparecem como um ponto escuro na Figura 3.2-a.



**Figura 3.2** – Espectros de EPR do  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  (1%). a) Espectros agrupados em 2D. b) Espectro de ressonância obtido em  $\alpha = 0^\circ$ . c) Espectros agrupados em 3D.

Na Figura 3.2-a é possível observar linhas pouco intensas na região

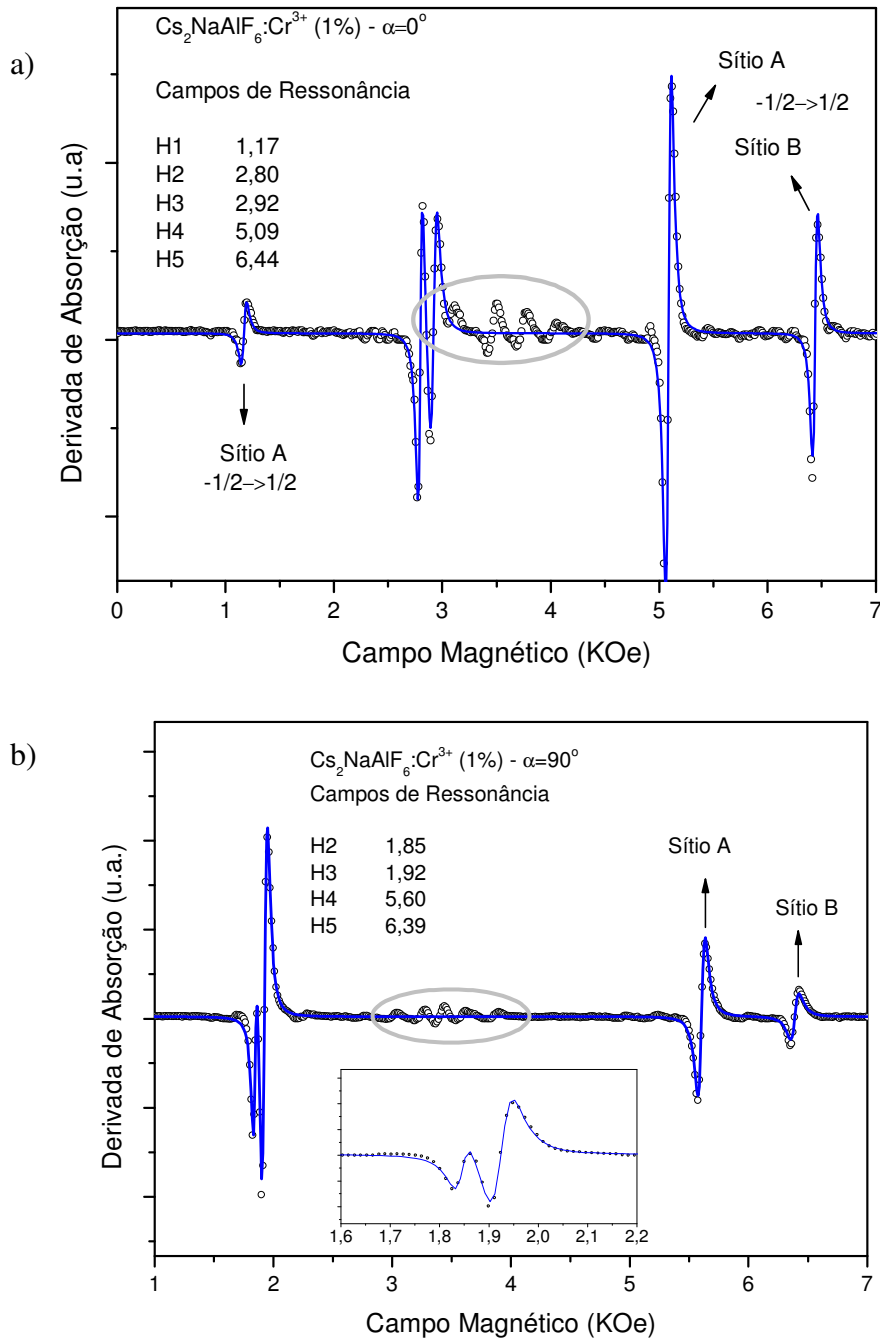
### 3 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$

próxima a 3,5kOe. Estas linhas são atribuídas a impurezas indesejadas de  $\text{Fe}^{3+}$  [5,6,9]. Esta suposição pode ser ratificada observando os espectros agrupados do fluoreto  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$  (1% e 10%) em função de  $\alpha$  apresentados no próximo capítulo, pois os mesmos têm a mesma forma. Assim, as linhas localizadas nesta região foram desconsideradas no ajuste para obtenção dos campos de ressonância.

Considerando condições de homogeneidade do campo aplicado e dos sistemas magnéticos na amostra, cada espectro foi ajustado usando derivadas de lorentzianas, com o número de linhas de transição em cada espectro escolhido por inspeção visual.

Exemplos de ajuste de espectros de ressonância são apresentados na Figura 3.3. Envolvido em uma elipse cinza, está o detalhe das linhas desconsideradas por serem atribuídas a contaminação de  $\text{Fe}^{3+}$  na amostra. Em alguns espectros de ressonância, o ajuste teve melhor qualidade dependendo da posição das linhas atribuídas a contaminação de  $\text{Fe}^{3+}$ , como mostra o detalhe em cinza na Figura 3.3-b. Contudo, quando as linhas atribuídas ao  $\text{Cr}^{3+}$  se aproximam da região onde se concentram as linhas atribuídas a contaminação de  $\text{Fe}^{3+}$ , o ajuste tem qualidade inferior, como mostra a Figura 3.3-a.

### 3 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$



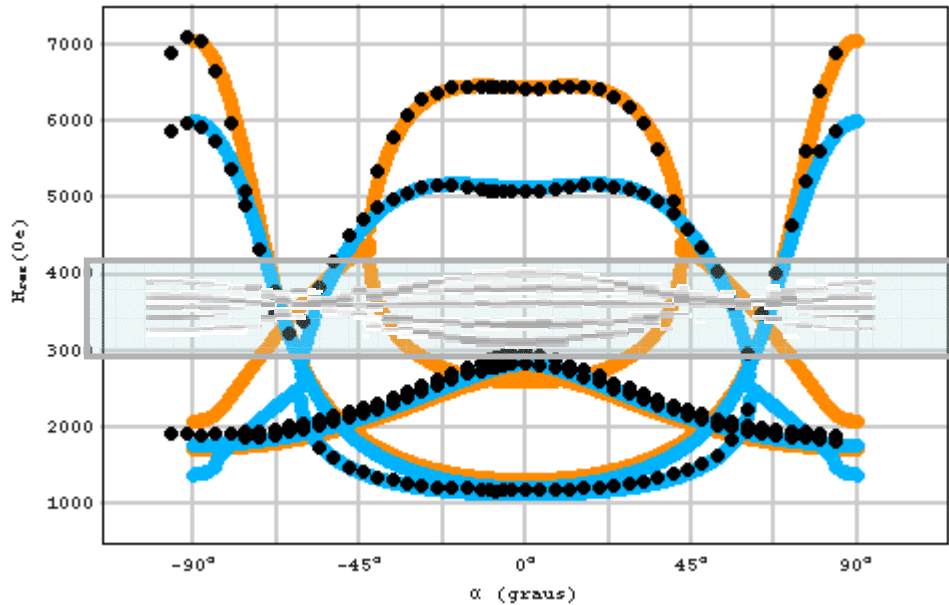
**Figura 3.3** – Ilustração de espectros de ressonância do  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  (1%). a) Espectro com ajuste inferior devido a superposição das linhas da transição do  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em  $\alpha = 0^\circ$ , detalhe das linhas desconsideradas. b) Melhor ajuste em  $\alpha = 90^\circ$ .

A Figura 3.2 confirma a existência de dois sítios de ocupação do  $\text{Cr}^{3+}$  no



### 3 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$

composto  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$ . Estes sítios serão chamados aqui de Sítio A e Sítio B. Após o ajuste do modelo com os dados experimentais é possível atribuir algumas linhas aos sítios de ocupação, como mostrado em detalhe na Figura 3.3.



**Figura 3.4** – Campos de ressonância dos dois sítios (exceto a transição  $-3/2 \rightarrow -1/2$  do Sítio B). Os pontos pretos são os campos de ressonância extraídos dos espectros e as linhas coloridas os valores esperados pelo modelo teórico.

Com os campos de ressonância obtidos dos ajustes dos espectros, pode-se construir linhas que representam os valores esperados para as ressonâncias ajustando os parâmetros  $D$ ,  $g_{\perp}$  e  $g_{\parallel}$ . A Figura 3.4 mostra os campos de ressonância extraídos dos ajustes dos espectros (pontos pretos) e os valores esperados para os campos de ressonância pelo modelo teórico usando valores iniciais de  $D$  iguais a  $0,25\text{cm}^{-1}$  e  $0,36\text{cm}^{-1}$  (para o Sítio A e B, respectivamente) e as componentes  $g_{\perp}$  e  $g_{\parallel}$  iguais (1,97 para o Sítio A e 1,95 para o Sítio B). As

### 3 Cs<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup>

linhas em azul representam as transições do Sítio A e as linhas em vermelho representam as transições do Sítio B.

Nesta figura está destacada a região onde as linhas de ressonância foram negligenciadas devido a contaminação por Fe<sup>3+</sup>.

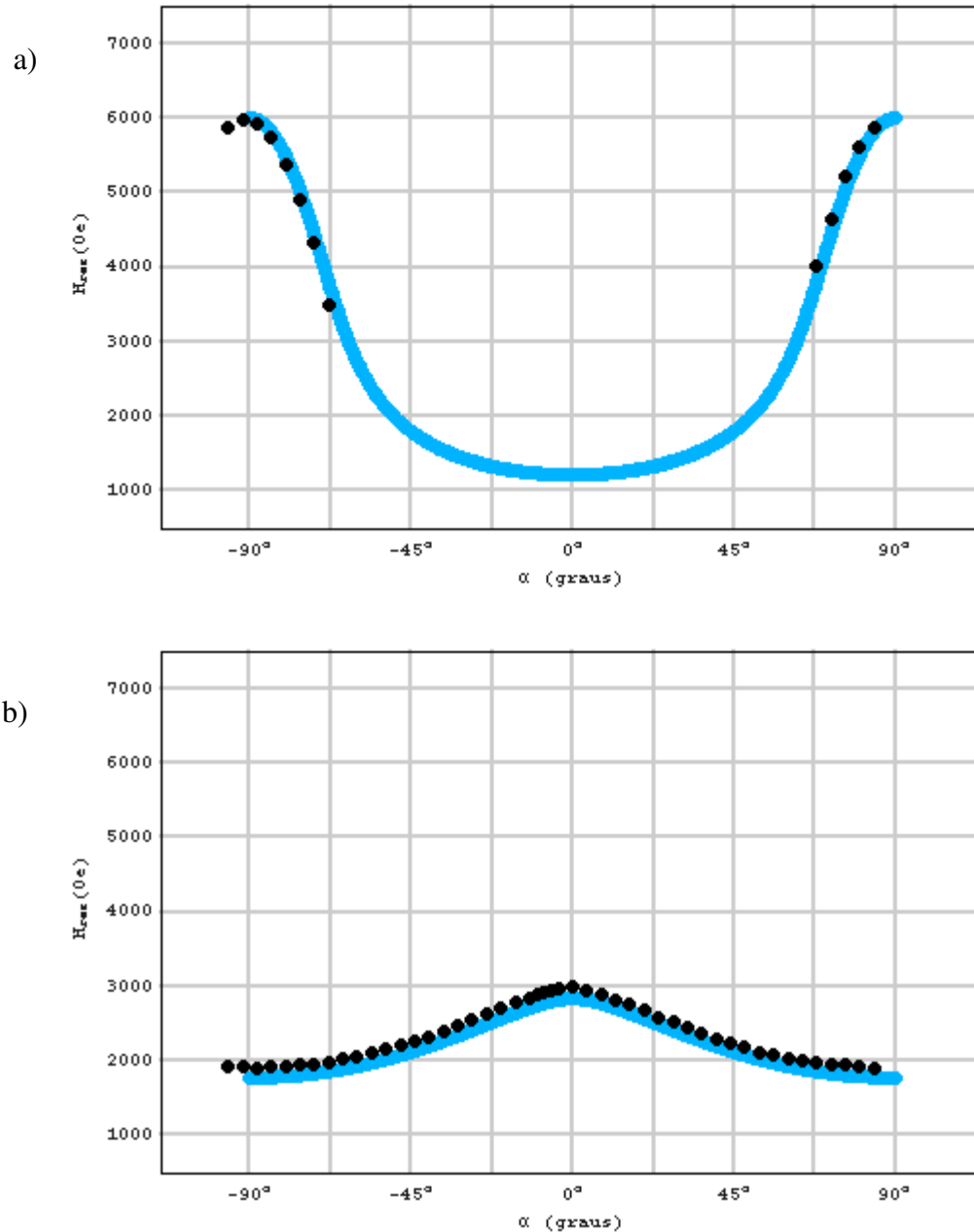
Observando esta figura, algumas questões podem ser levantadas: Qual o sinal do parâmetro  $D$ ? Por que algumas transições previstas pelo modelo teórico não são observadas? E por último, qual a quantidade de Cr<sup>3+</sup> em cada um dos sítios?

No estudo do sinal de  $D$ , é possível observar que  $+D$  e  $-D$  geram as mesmas linhas de  $H_{\text{Res}}$  em função de  $\alpha$ , ou seja, a posição das linhas de ressonância não determina o sinal do parâmetro  $D$ . O sinal de  $D$  não altera a posição da transição  $-1/2 \rightarrow 1/2$ . Contudo, as posições das transições  $-3/2 \rightarrow -1/2$  e  $1/2 \rightarrow 3/2$  são trocadas na mudança de sinal deste parâmetro. Sendo assim, não é possível determinar que linha pertence a determinada transição. A determinação do sinal deste parâmetro pode ser feita a partir do estudo das intensidades das transições. Na Figura 3.5 apresentamos o ajuste individual destas transições ( $-3/2 \rightarrow -1/2$  e  $1/2 \rightarrow 3/2$ ) para o Sítio A.

A Figura 3.5-a mostra que a transição só é observada para valores  $|\alpha| > 68^\circ$ , o que não acontece na Figura 3.5-b, onde a transição é observada para



todos os valores de  $\alpha$ . Tentaremos explicar este fato analisando o comportamento das intensidades das transições [14].



**Figura 3.5** – Ajuste das transições  $-3/2 \rightarrow -1/2$  e  $1/2 \rightarrow 3/2$  do Sítio A do  $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  (1%).

A intensidade de uma transição é proporcional à probabilidade de

### 3 Cs<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup>

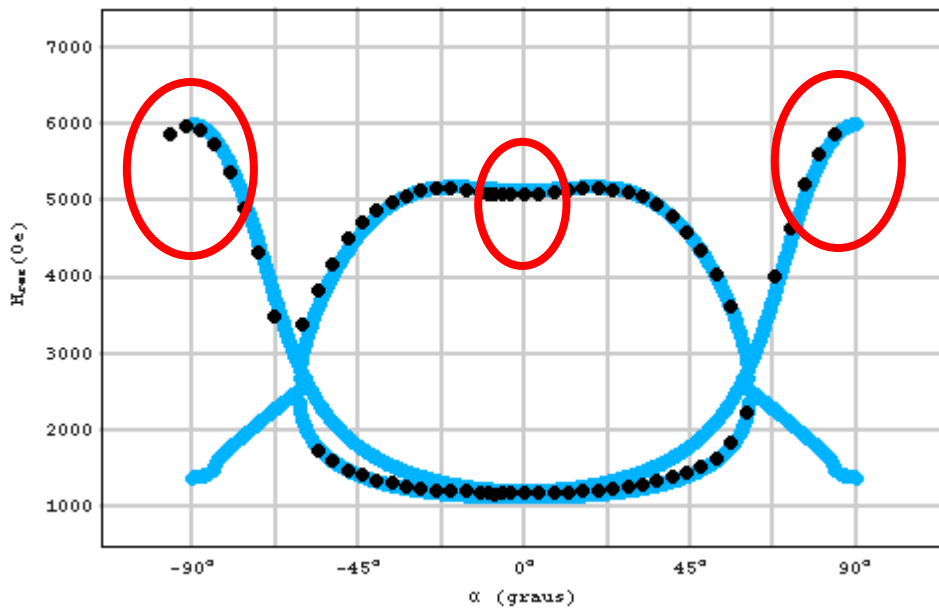
transição e a fatores de diferença de população de Boltzmann.

$$3.1 \quad I_{nm} \propto \left| \langle \varphi_n | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_m \rangle \right|^2 \left| \frac{e^{-E_n/kT} - e^{-E_m/kT}}{\sum_j e^{-E_j/kT}} \right|$$

Em altas temperaturas, a intensidade da transição entre estados pode ser aproximada para

$$3.2 \quad I_{nm} \propto \left| \langle \varphi_n | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_m \rangle \right|^2 \frac{\Delta E_{nm}}{kT}$$

Experimentalmente, a intensidade de uma transição é proporcional a área sob a curva de absorção. Assim, visando fugir das superposições existentes entre as linhas de transição, consideraremos as transições destacadas apresentadas na Figura 3.6.



**Figura 3.6** – Campos de ressonância atribuídas ao Sítio A em função de  $\alpha$ . Nos destaques em vermelho, os campos de ressonância usados para calcular o sinal de D.

### 3 Cs<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup>

As razões entre as intensidades extraídas dos espectros, proporcionais às áreas sob as curvas de absorção - valores experimentais, e as intensidades calculadas a partir dos dados ajustados (valor "teórico") são apresentadas no diagrama a seguir.

Teórico - D positivo	Experimental
$\frac{I [-1/2 \rightarrow 1/2 (0^\circ)]}{I [1/2 \rightarrow 3/2 (90^\circ)]} = 97$	$\frac{I [-1/2 \rightarrow 1/2 (0^\circ)]}{I [\alpha = -90^\circ]} = 2,23$
<p>Teórico - D negativo</p> $\frac{I [-1/2 \rightarrow 1/2 (0^\circ)]}{I [-3/2 \rightarrow -1/2 (90^\circ)]} = 1,3$	$\frac{I [-1/2 \rightarrow 1/2 (0^\circ)]}{I [\alpha = 90^\circ]} = 2,16$

A consistência dos valores experimentais das relações entre as intensidades de transição com o valor calculado considerando  $D$  negativo, nos leva a atribuir ao parâmetro  $D$  o sinal negativo. Repetindo este procedimento ao Sítio B, chegamos à mesma conclusão:  $D$  negativo. Este fato provavelmente se deve aos elevados desvios nos ajustes das larguras e amplitudes das linhas de transição e a dificuldade de alinhamento da amostra.

Com isto podemos nomear as transições atribuídas ao Sítio A, sendo a exposta na Figura 3.5-a a transição  $-3/2 \rightarrow -1/2$ , a exposta na Figura 3.5-b a transição  $1/2 \rightarrow 3/2$  e a superposta à  $-3/2 \rightarrow -1/2$  na Figura 3.6 a transição

### 3 Cs<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup>

-1/2 → 1/2. O mesmo pode ser feito para o Sítio B.

Outra questão a ser respondida sobre este composto é a quantidade relativa de Cr<sup>3+</sup> em cada sítio. Para isto, estudamos as mesmas regiões e transições do estudo do sinal do parâmetro  $D$  pelos mesmos motivos citados naquele estudo. As relações entre as intensidades experimentais e teóricas (estas como se a ocupação fosse igual para cada sítio) estão apresentadas na tabela a seguir.

	- 1/2 → 1/2 (0°)		- 3/2 → - 1/2 (±90°)	
	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
$\frac{I [\text{Sítio A}]}{I [\text{Sítio B}]}$	0,396	1,059	0,486	0,871

Com estes valores é possível dizer que o 61% dos íons de Cr<sup>3+</sup> ocupam no Sítio A e 39% dos íons de Cr<sup>3+</sup> ocupam Sítio B. Estes valores são muito próximos da quantidade de sítios em cada célula unitária comentado no primeiro capítulo desta dissertação (63% dos sítios são Sítios A e 37% dos sítios são Sítios B). O trabalho de Fargin *et al.* sobre o composto Cs<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup> (0,5%), diz que a taxa de ocupação dos sítios A e B de 2:1 [9].

Falta agora tentar responder a questão sobre a não observação de algumas linhas de ressonância. Voltando a Figura 3.4, a transição -1/2 → 1/2

### 3 $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$

atribuída ao Sítio B não é observada em valores de campo menores de 5kOe. Isto se deve ao fato dela ter intensidade da mesma ordem de grandeza e estar em superposição com as linhas de transição do  $\text{Fe}^{3+}$ . Para valores menores do que 3kOe (ou para valores de  $\alpha$  maiores que  $68^\circ$ ) é preciso verificar a relação de intensidades entre esta transição e as transições observadas. A transição  $-3/2 \rightarrow -1/2$  atribuída ao Sítio A também não é observada para valores de campo menores que 3kOe.

Na região central ( $\alpha = 0^\circ$ ), os valores teóricos das intensidades (em unidades arbitrárias) relativas das transições  $-3/2 \rightarrow -1/2$  dos sítios A e B superpostas são 2 e 1 respectivamente, enquanto a transição  $-1/2 \rightarrow 1/2$  do sítio A tem valor de intensidade relativa de 22 (para campos maiores) e 8 (para campos menores). Aqui podemos atribuir a não observação da transição  $-3/2 \rightarrow -1/2$  a esta superposição.

Em regiões mais afastadas ( $\alpha = 45^\circ$ ), os valores teóricos das intensidades (em unidades arbitrárias) relativas das transições  $-3/2 \rightarrow -1/2$  dos sítios A e B superpostas são 15 e 12, respectivamente. Nesta posição, transição  $-1/2 \rightarrow 1/2$  do Sítio A tem intensidade relativa 3 (para campos baixos), enquanto as transições  $1/2 \rightarrow 3/2$  superpostas dos Sítios A e B tem intensidade 0,3 e 0,006, respectivamente. Estes valores não justificam a

### 3 Cs<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup>

observação das transições  $1/2 \rightarrow 3/2$  e a não observação das transições  $-3/2 \rightarrow -1/2$ .

Em  $\alpha = 68^\circ$ , as intensidades das transições  $-1/2 \rightarrow 1/2$  tem valores (em unidades arbitrárias) 16 e 22 para os Sítios A e B, respectivamente. Em  $\alpha = 90^\circ$ , as mesmas transições têm intensidades relativas com valores 61 e 82 (em unidades arbitrárias), respectivamente para os Sítios A e B. As transições  $1/2 \rightarrow 3/2$  dos sítios A e B têm valores de intensidade 25 e 22 em  $\alpha=68^\circ$  e 61 e 82 em  $\alpha=90^\circ$ . Estes valores não justificam a observação das transições  $1/2 \rightarrow 3/2$  e a não observação das transições  $-1/2 \rightarrow 1/2$ .

O estudo descrito nos três últimos parágrafos apresenta grande divergência entre os valores para as intensidades calculados e medidos. Desvios no alinhamento da amostra com o campo magnético aplicado podem explicar esta divergência.

Os valores encontrados para os parâmetros  $D$  (em módulo),  $g_{//}$  e  $g_{\perp}$  aqui ajustados estão de acordo com alguns trabalhos encontrados na literatura [9,6] e estão expostos na Tabela 3.1. Contudo, existem discordâncias no sinal do parâmetro  $D$ . Fargin *et al.* não discute o sinal deste parâmetro, mas o apresenta como positivo. Outro resultado de EPR pertinente para uma comparação é o obtido por Vrielinck *et al.* [6] para o composto Cs<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup>



### 3 $Cs_2NaAlF_6:Cr^{3+}$

(0,5%) e para o composto  $Cs_2NaGaF_6:Cr^{3+}$  (0,5%), que tem estrutura muito parecida com o fluoreto. Vrielinck conclui que  $D$  tem sinal negativo para o Sítio A e positivo para o Sítio B. Vrielinck afirma isto com base em dados experimentais da técnica ENDOR.

Em função da divergência entre os resultados apresentados aqui e encontrados na literatura e da divergência entre os valores calculados e medidos para as intensidades, consideramos ser necessários estudos sob baixas temperaturas ou o uso de outras técnicas para determinação do sinal do parâmetro  $D$  e da quantidade de dopante em cada sítio. Assim, apresentamos somente o módulo dos valores dos parâmetros como mostra a Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** - Parâmetros ajustados para o  $Cs_2NaAlF_6:Cr^{3+}$  (1%).

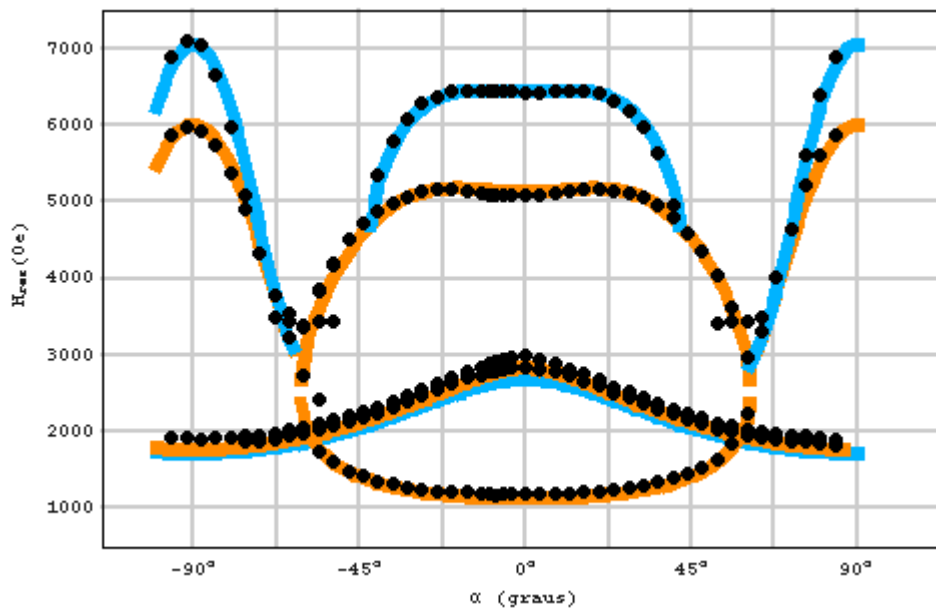
	Sítio A	Sítio B
$ D  (cm^{-1})$	$0,254 \pm 0,005$	$0,356 \pm 0,005$
$g_{//} = g_{\perp}$	$1,97 \pm 0,01$	$1,95 \pm 0,02$

Infelizmente não conseguimos precisão tão grande quanto Vrielinck *et al.* [6] para quantificar a diferença entre  $g_{//}$  e  $g_{\perp}$ . Assim, em nossos cálculos os valores  $g_{//}$  e  $g_{\perp}$  para cada sítio não apresentam diferença significativa, ou seja, a diferença entre  $g_{//}$  e  $g_{\perp}$  é nula ou menor que 0,01.

### 3 Cs<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup>

Assim como Fargin <sup>[9]</sup>, atribuímos os valores dos parâmetros do Sítio B sítio do grupo trimérico e os valores dos parâmetros do Sítio A ao outro sítio (o ligado pelos vértices).

Na Figura 3.7 apresentamos o ajuste teórico dos campos de ressonância das transições observadas  $-3/2 \rightarrow -1/2$ ,  $-1/2 \rightarrow 1/2$  e  $1/2 \rightarrow 3/2$  em função de  $\alpha$ . A linha azul representa o Sítio B e a linha vermelha representa o Sítio A.



**Figura 3.7** – Campos de ressonância  $H_{RES}$  em função do ângulo  $\alpha$ . Ajuste dos dados experimentais (círculos pretos) com o modelo teórico. As cores nas linhas representam sítios diferentes.



## 4 $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$

Como o íon  $\text{Fe}^{3+}$  tem configuração  $d^5$  ( $L=0$ ), seria esperado que a ação do campo cristalino intermediário não provocasse alteração nos autoestados do sistema e, além disto, que também não houvessem efeitos devido a interação *spin-órbita*. Ou seja, o espectro esperado seria uma simples linha de transição. Assim, somente o primeiro termo da equação 2.18 seria necessário para interpretação dos espectros de ressonância. Contudo, o espectro de EPR de compostos dopados com íons com tal configuração, sob ação de um campo cristalino intermediário, é um pouco mais complexo.

A hamiltoniana de *spin* geralmente utilizada nestes sistemas leva em conta a interação do campo cristalino com o sistema de *spins*, além dos termos devidos a interação *spin-órbita*. Para tal, costuma-se adotar a hamiltoniana 2.18 adicionada a hamiltoniana 2.8, substituindo os operadores de momento angular  $\vec{J}$  pelos operadores equivalentes de *spin*  $\vec{S}$ .

Estas interações são assumidamente pequenas, pois  $L=0$ . Assim, esperamos que os parâmetros  $D$ ,  $a$  e  $F$  sejam pequenos em relação a interação Zeeman, o que acarreta em campos de ressonância próximos entre si.

Como no estudo da amostra dopada com  $\text{Cr}^{3+}$ , assumimos que o sistema

#### 4 Cs<sub>2</sub>NaGaF<sub>6</sub>:Fe<sup>3+</sup>

com Fe<sup>3+</sup> tem simetria axial, ou seja,  $E = 0$ . Assim, a hamiltoniana usada é

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \hat{S} + D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + \frac{1}{6} a \left( \hat{S}_\eta^4 + \hat{S}_\sigma^4 + \hat{S}_\xi^4 - \frac{1}{5} \hat{S}^2 \left[ 3 \hat{S}^2 - 1 \right] \right) \\ + \frac{1}{180} F \left( 35 \hat{S}_z^4 - 6 \hat{S}^2 + 25 \hat{S}_z^2 + 3 \hat{S}^4 - 30 \hat{S}_z^2 \hat{S}^2 \right)$$

onde o termo proporcional a ( $D$ ) está relacionado as distorções do sítio e a interação *spin*-órbita, não sendo possível separar suas contribuições. O parâmetro ( $a$ ) se refere ao campo cúbico e ( $F$ ) é referente a distorções do campo cúbico. Considerando simetria trigonal, como no caso do monocristal Cs<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup>,

$$4.1 \quad \hat{\mathcal{H}} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \hat{S} + D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + \\ + \frac{1}{6} a \left[ \left( 35 \hat{J}_z^4 - 6 \hat{J}^2 + 25 \hat{J}_z^2 + 3 \hat{J}^4 - 30 \hat{J}_z^2 \hat{J}^2 \right) + \right. \\ \left. + 20 \sqrt{2} \left[ \left( \hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3 \right) \hat{J}_z + \hat{J}_z \left( \hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3 \right) \right] \right] \\ + \frac{1}{180} F \left( 35 \hat{J}_z^4 - 6 \hat{J}^2 + 25 \hat{J}_z^2 + 3 \hat{J}^4 - 30 \hat{J}_z^2 \hat{J}^2 \right)$$

Em termos dos operadores de Stevens,

$$4.2 \quad \hat{\mathcal{H}}_{cc} = B_2^0 O_2^0 - \frac{2}{3} B_4 \left( O_4^0 + 20 \sqrt{2} O_4^3 \right) + B_4^0 O_4^0$$

#### 4 Cs<sub>2</sub>NaGaF<sub>6</sub>:Fe<sup>3+</sup>

Neste caso, a variação angular do sistema, considerando o campo magnético fixo enquanto o sistema é rodado, é abordada usando o fato de que a posição dos ligantes pode ser escrita em termos dos harmônicos esféricos  $Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j)$ . Assim, cada operador da hamiltoniana 4.2 é "rodado" usando o harmônico esférico equivalente (apresentados na tabela 2.1 no capítulo 2). Portanto,

$$4.3 \quad \hat{\mathcal{H}}_{cc} = B_2^0 Y_2^0 O_2^0 - \frac{2}{3} B_4 \left( Y_2^0 O_4^0 + 20\sqrt{2} Y_4^3 O_4^3 \right) + B_4^0 Y_4^0 O_4^0$$

Tomando o primeiro termo de 4.3 como dominante e usando a teoria de perturbação independente do tempo até segunda ordem em ( $D$ ) e ( $a$ ), e até primeira ordem em ( $F$ ) para calcular as transições possíveis ( $3/2 \rightarrow 5/2$ ,  $1/2 \rightarrow 3/2$ ,  $-1/2 \rightarrow 1/2$ ,  $-3/2 \rightarrow -1/2$  e  $-5/2 \rightarrow -3/2$ ), é possível calcular as expressões para as transições, apresentadas na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** - Expressões das transições para o sistema  $S=5/2$

$\pm \frac{5}{2} \rightarrow \pm \frac{3}{2}$	$H = H_0 \mp \frac{\left( 2D[3\cos^2 \theta - 1] + a2p + F \frac{Q}{6} \right)}{g\mu} + \frac{-32\delta_1 + 4\delta_2 + \varepsilon_1}{g\mu}$
$\pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$	$H = H_0 \mp \frac{\left( D[3\cos^2 \theta - 1] - a \frac{5p}{2} - F \frac{5Q}{24} \right)}{g\mu} + \frac{4\delta_1 - 5\delta_2 + \varepsilon_2}{g\mu}$
$+\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$	$H = H_0 + \frac{16\delta_1 - 8\delta_2 + \varepsilon_3}{g\mu}$

#### 4 $Cs_2NaGaF_6:Fe^{3+}$

Onde  $H_0$  é o campo de ressonância como se só houvesse a interação Zeeman e os parâmetros que aparecem na Tabela 4.1 se relacionam com os parâmetros já conhecidos como,

$$\begin{array}{l|l}
 H_0 = \frac{h\nu}{g\beta} & \delta_1 = \frac{D^2 \text{sen}^2 \theta \cos^2 \theta}{g\mu H_0} \\
 p = 1 - 5\phi & \delta_2 = \frac{D^2 \text{sen}^4 \theta}{4g\mu H_0} \\
 Q = 35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 & g^2 = g_{\perp}^2 \cos^2 \theta + g_{\parallel}^2 \text{sen}^2 \theta \\
 \phi = l^2 m^2 + n^2 m^2 + l^2 n^2 &
 \end{array}$$

$$\varepsilon_1 = \frac{a^2}{g\mu H_0} \left( \frac{5}{3} \phi [1 - 7\phi] \right)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{a^2}{g\mu H_0} \left( \frac{5}{48} [3 + 178\phi - 625\phi^2] \right)$$

$$\varepsilon_3 = \frac{a^2}{g\mu H_0} \left( \frac{10}{3} \phi [7 - 25\phi] \right)$$

Onde  $\{l, m, n\}$  são os cossenos diretores de  $\vec{H}$  com o eixo de simetria do cristal.

Estes cálculos são tediosos e foram desenvolvidos por Bleaney e estão disponíveis na literatura <sup>[20,23,24]</sup>.

A estrutura do composto  $Cs_2NaGaF_6$  é semelhante ao composto

#### 4 $Cs_2NaGaF_6:Fe^{3+}$

$Cs_2NaAlF_6$ . Assim, utilizamos o mesmo procedimento para determinação da direção do eixo de simetria dos sítios ( $FeF_6$ ), o método Laue de raios X. As amostras de  $Cs_2NaGaF_6:Fe^{3+}$  (1% e 10%) têm formas semelhantes da amostra de  $Cs_2NaAlF_6:Cr^{3+}$  (1%), com o ângulo entre o eixo cristalográfico ( $c$ ) e o eixo perpendicular as faces maiores das amostras relativamente pequeno.

Utilizando o mesmo sistema de coordenadas do capítulo anterior, o deslocamento do eixo  $c$  em relação às faces maiores das amostras é de  $\beta=16^\circ$  e  $\psi=26^\circ$  para a amostra dopada com 1% e de  $\beta=14^\circ$  e  $\psi=0^\circ$  para a amostra dopada em 10%.

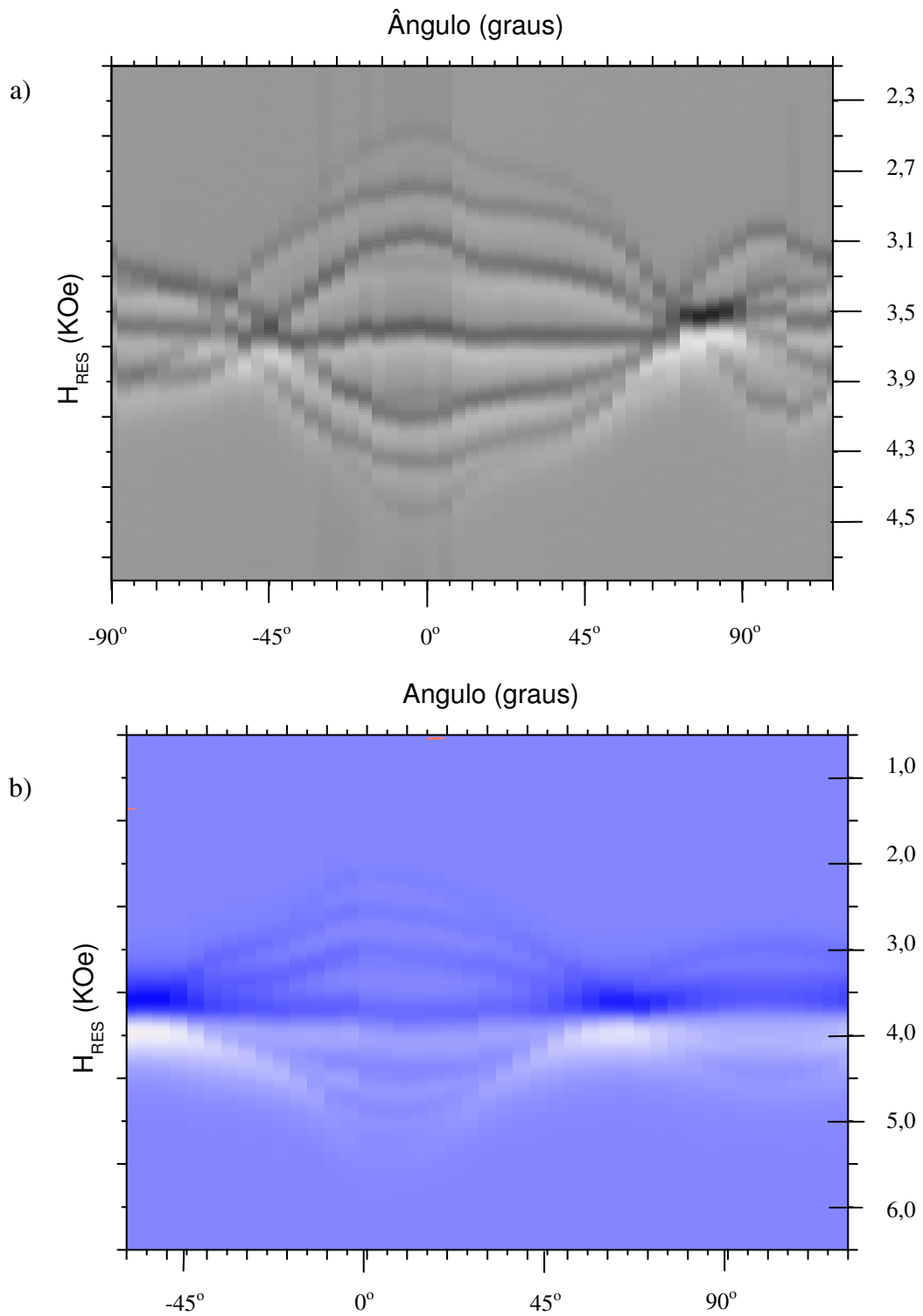
Como no caso da amostra de  $Cs_2NaAlF_6:Cr^{3+}$  (1%), agrupamos os espectros de EPR obtidos sob temperatura ambiente do  $Cs_2NaGaF_6:Fe^{3+}$  (1% e 10%) em função de  $\alpha$ , que estão expostos na Figura 4.1. As partes mais escuras representam os menores valores das derivadas de absorção e as partes mais claras os valores maiores. Conforme mencionado no capítulo anterior, a "cara" da Figura 4.1 sugere que a amostra  $Cs_2NaAlF_6:Cr^{3+}$  (1%) estudada aqui esteja contaminada com  $Fe^{3+}$ .

O sinal de EPR nas medidas da amostra dopada em 1% de  $Fe^{3+}$  é menor do que da amostra dopada em 10%. Assim, o ganho ajustado nas medidas das amostras dopadas em 1% é maior do que da amostra dopada em 10%. Isto levou



#### 4 $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$

ao aparecimento de um ruído maior nos espectros da amostra dopada em 1%.



**Figura 4.1** – Espectros de EPR do  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$  obtidos sob temperatura ambiente e agrupados em função de  $\alpha$ . a) 1% e b) 10%.

#### 4 $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$

A escolha de um ganho mais alto nas medidas da amostra de  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$  (1%) alterou significativamente as intensidades das transições desta amostra. Isto pode ser observado no contraste maior presente na Figura 4.1-a.

Os valores dos parâmetros estão expostos na Tabela 4.2. Diferentemente das amostras dopadas com  $\text{Cr}^{3+}$ , as amostras dopadas com  $\text{Fe}^{3+}$  geralmente exibem linhas largas de ressonância devido a influência do campo cristalino nos níveis de *spin*, representada pelos parâmetros  $D$ ,  $a$  e  $F$ .

Somado a isto, as linhas de ressonância são muito próximas (características de sistemas em que  $D$  é muito pequeno em relação a interação Zeeman), levando à superposição das linhas de ressonância, o que implica na qualidade do ajuste.

Na Figura 4.2 apresentamos alguns exemplos de linhas de ressonância da amostra dopada em 1% de  $\text{Fe}^{3+}$ . É possível notar, como na Figura 4.1, que na região de ângulos pequenos ( $|\alpha| < 45^\circ$ ), o ajuste é ligeiramente melhor que na região de ângulos maiores ( $|\alpha| > 45^\circ$ ).

#### 4 $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$

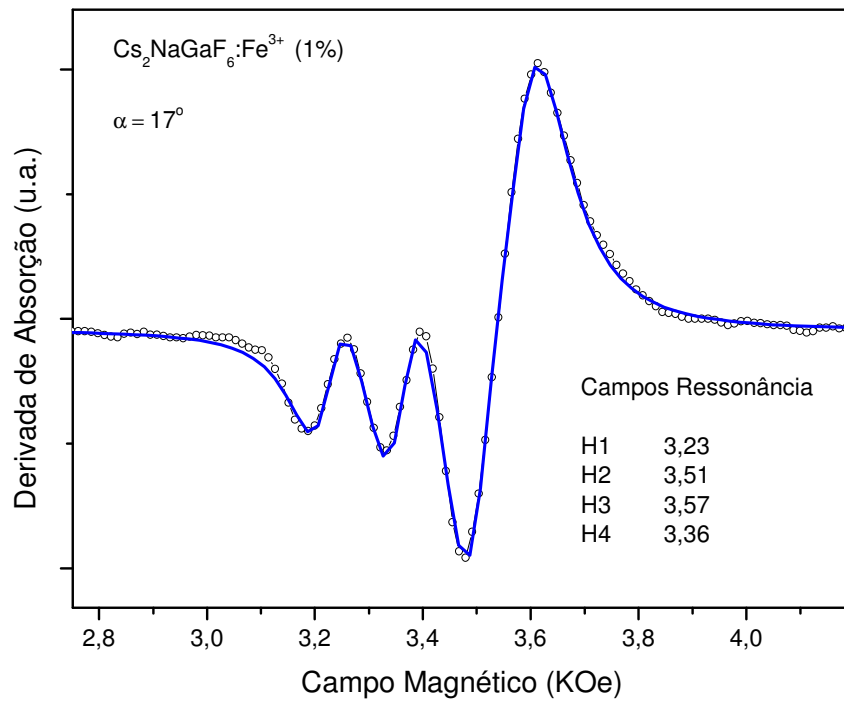
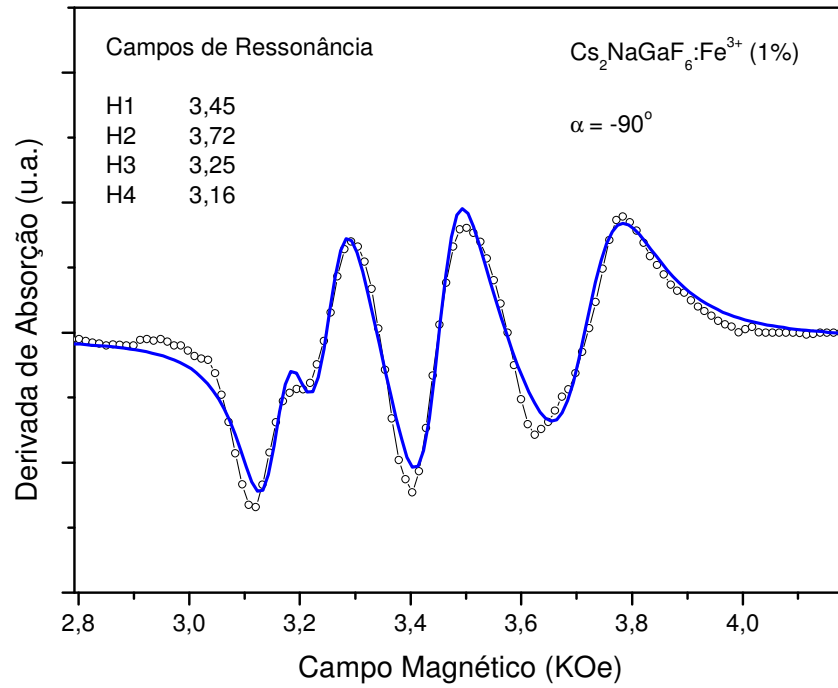
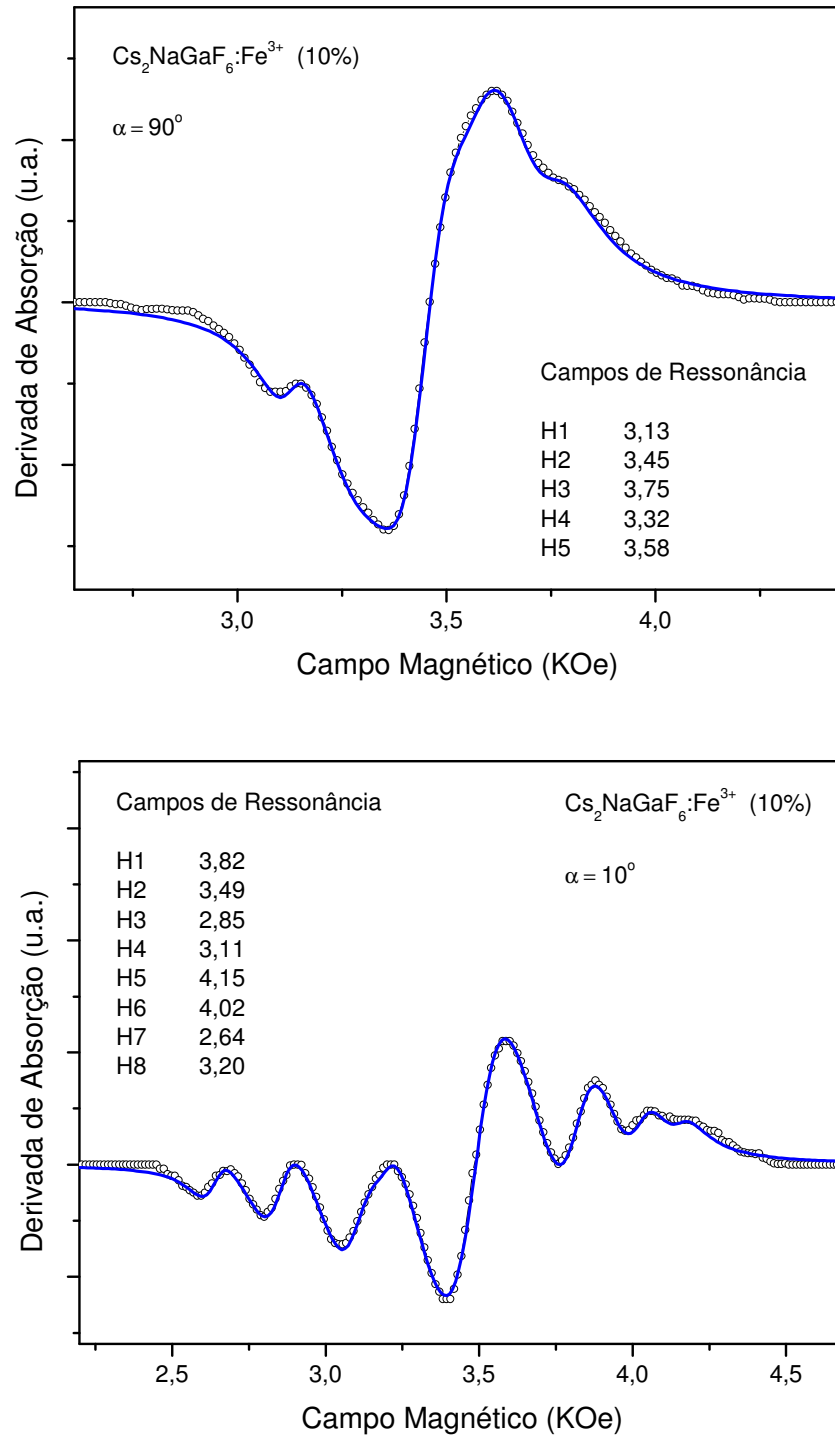


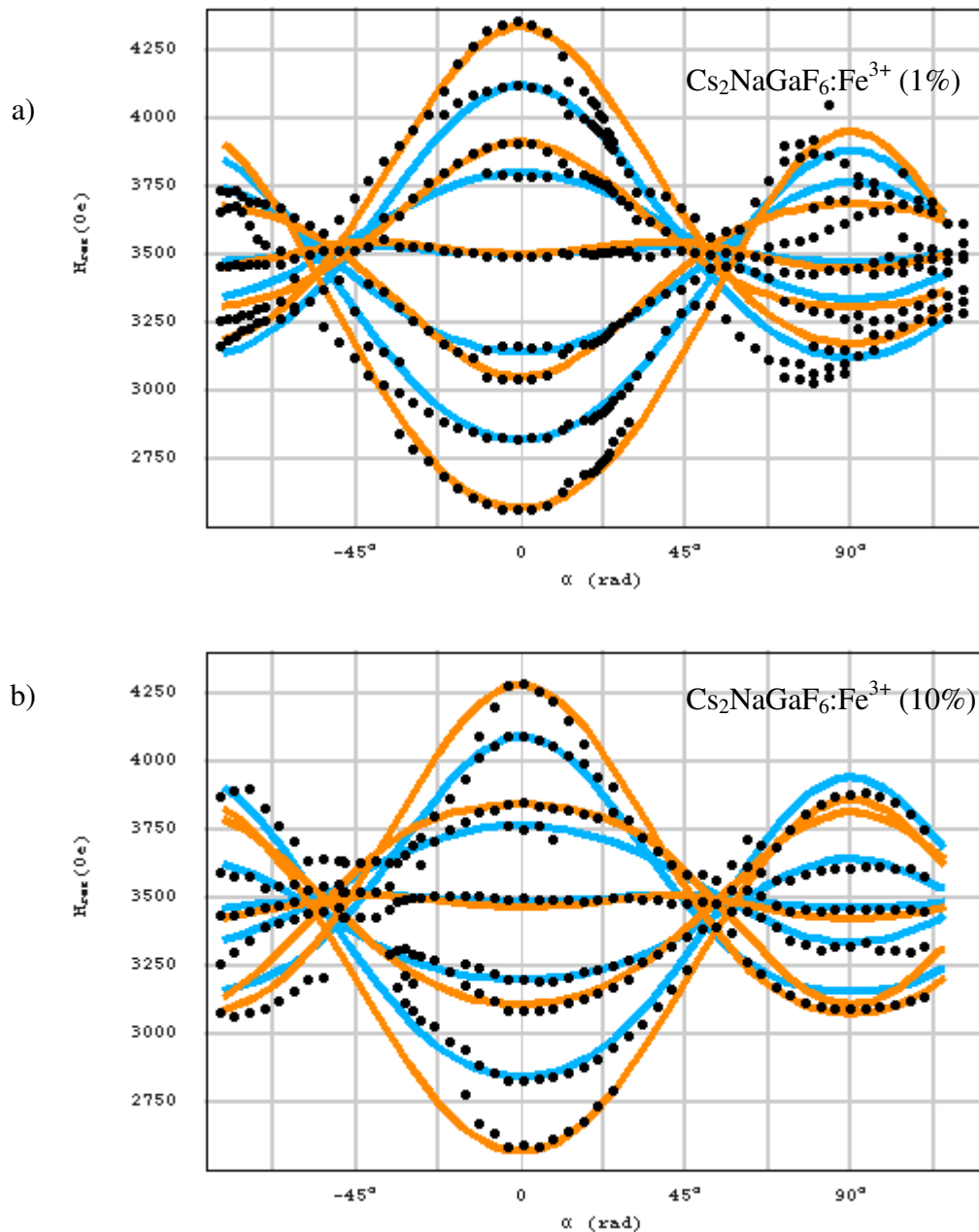
Figura 4.2 - Exemplos de espectros de ressonância do  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$  (1%).

#### 4 $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$



**Figura 4.3** – Exemplos de espectros de ressonância do  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$  (10%).

#### 4 $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$



**Figura 4.4** – Campos de ressonância  $H_{RES}$  em função do ângulo  $\alpha$  dos fluoretos  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$  a) 1% e b) 10%. Ajuste dos dados experimentais (círculos pretos) com o modelo teórico. As linhas vermelhas representam o Sítio B e as linhas azuis representam o Sítio A.

A Figura 4.4 mostra os campos de ressonância  $H_{RES}$  em função do ângulo  $\alpha$  dos fluoretos  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$  (1% e 10%). O ajuste dos dados experimentais (círculos pretos) com as transições permitidas  $-5/2 \rightarrow -3/2$ ,  $-3/2 \rightarrow -1/2$ ,

#### 4 $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$

$-1/2 \rightarrow 1/2$ ,  $1/2 \rightarrow 3/2$  e  $3/2 \rightarrow 5/2$  teve qualidade razoável devido à largura das linhas de ressonância.

Na amostra dopada em 10% de  $\text{Fe}^{3+}$ , também possível notar que na região de ângulos pequenos o ajuste é ligeiramente melhor que na região de ângulos maiores. Contudo os espectros destas amostras possuem ruído menor do que nas amostras de 1%. Isto pode ser verificado na Figura 4.3, onde mesmo na região de ângulos maiores ( $|\alpha| > 45^\circ$ ) o ajuste tem qualidade boa.

Com os campos de ressonância obtidos dos ajustes dos espectros, é possível construir, como no caso da amostra dopada com  $\text{Cr}^{3+}$ , a Figura 4.4,

A discussão sobre o sinal do parâmetro ( $D$ ) exposta no capítulo anterior é válida também para as amostras estudadas neste capítulo, bem como para os parâmetros ( $a$ ) e ( $F$ ). Contudo, para o caso destes fluoretos dopados com  $\text{Fe}^{3+}$ , o estudo das intensidades das linhas de ressonância à temperatura ambiente não fornece informação sobre o sinal dos parâmetros, devido a superposição existente entre as linhas atribuídas aos dois sítios.

Os dados usados para ajustar os campos de ressonância teóricos e experimentais estão expostos na Tabela 4.2.

Infelizmente em alguns parâmetros não foi possível determinar o valor preciso do mesmo, só foi possível determinar um valor limite. Comparando os

#### 4 Cs<sub>2</sub>NaGaF<sub>6</sub>:Fe<sup>3+</sup>

resultados aqui obtidos com alguns disponíveis na literatura, vemos que os mesmos têm valores próximos.

**Tabela 4.2** –Parâmetros D, a e F ajustados para Cs<sub>2</sub>NaGaF<sub>6</sub>:Fe<sup>3+</sup> (1% e 10%)

		Sítio A	Sítio B
1%	$g_{//} = g_{\perp}$	$1,97 \pm 0,01$	$1,97 \pm 0,01$
	$ D  (\times 10^{-4} cm^{-1})$	$176 \pm 10$	$209 \pm 20$
	$ a  (\times 10^{-4} cm^{-1})$	<10	$16 \pm 5$
	$ F  (\times 10^{-4} cm^{-1})$	<10	<10
10%	$g_{//} = g_{\perp}$	$1,97 \pm 0,01$	$1,98 \pm 0,01$
	$ D  (\times 10^{-4} cm^{-1})$	$155 \pm 10$	$220 \pm 10$
	$ a  (\times 10^{-4} cm^{-1})$	$18 \pm 5$	<10
	$ F  (\times 10^{-4} cm^{-1})$	<10	<10

Hutchings *et al.* em 1966 encontraram, em medidas a 77K, para o composto EuGaG:Fe<sup>3+</sup> (em dopagem menor que 0,1% em sítio octaédrico), os valores  $g_{\perp} = 2,001$ ,  $g_{//} = 2,012$ ,  $a = 180 \times 10^{-4} cm^{-1}$ ,  $D = -215 \times 10^{-4} cm^{-1}$  e  $F = 19 \times 10^{-4} cm^{-1}$  [21]. Em 1997, Baranov *et al.* estudaram o

#### 4 $Cs_2NaGaF_6:Fe^{3+}$

composto  $GaN:Mn^{2+}$  dopado em 0,1% (em sítio tetraédrico) a 4K [22]. Mesmo à baixas temperaturas, não observaram diferença significativa nas componentes do tensor  $g$  ( $g_{\perp} = g_{\parallel} = 1,999$ ) e não conseguiram determinar o valor do parâmetro  $D$  ( $|D| = 240 \times 10^{-4} cm^{-1}$ ). Os demais parâmetros encontrados por eles foram  $a = 5 \times 10^{-4} cm^{-1}$  e  $F = 1 \times 10^{-4} cm^{-1}$ , dentro da ordem de grandeza esperada.

Infelizmente também não foi possível determinar a taxa de ocupação do  $Fe^{3+}$  nos Sítios A e B dos dois compostos, pois as informações extraídas do estudo das comparações entre as intensidades são extremamente divergentes. Para responder a estas perguntas (taxa de ocupação dos sítios, sinais e valores precisos dos parâmetros) é necessário um estudo à baixas temperaturas.

O sinal do valor de ( $a$ ) tem sido discutido há vários anos. Bleaney em 1954 [23,24] e Watanabe em 1957 [25] propuseram que ( $a$ ) é sempre positivo devido a sua origem em potências pares do potencial cristalino.

Em 1960, Watanabe propôs um modelo em que  $a$  pudesse ser escrito em função dos parâmetros de Racah ( $B$ ) e ( $C$ ), de campo cristalino ( $Dq$ ) e de acoplamento *spin*-órbita  $\lambda$  ( $a = a(Dq, B, C, \lambda)$ ) [26]. Nos anos posteriores, muitos pesquisadores ratificaram e enriqueceram este modelo com dados experimentais e modelagens teóricas mais detalhadas [27,28,29,30].

Em 1989, Yu Wan-Lun propôs que o parâmetro ( $a$ ) possa ser separado



#### 4 $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$

em duas contribuições: uma de campo cúbico e outra muito menor de campo distorcido ( $a = a_c + a_t$ ) [31,32,33]. Além disto o modelo que Yu Wan-Lun propõe uma relação entre os parâmetros ópticos e de EPR. O fraco sinal de absorção e emissão óptica do  $\text{Fe}^{3+}$  geralmente dificulta a determinação dos parâmetros ópticos de materiais dopados com este íon. Devido a isto, o modelo de Yu Wan-Lun se mostra importante, pois ele pode fornecer mais uma ferramenta de caracterização de materiais dopados com  $\text{Fe}^{3+}$ . Contudo, infelizmente, nossas medidas não têm precisão suficiente para fazer esta comparação.

Para determinação precisa dos parâmetros ( $D$ ), ( $a$ ) e ( $F$ ) e uma possível comparação destes com os parâmetros obtidos por espectroscopia óptica, é necessário um estudo a baixas temperaturas de ambas as técnicas (óptica e magnética).

### 5 Considerações Finais

A concordância dos campos de ressonância, obtidos nos ajustes dos espectros de EPR, com as simulações das linhas de ressonância ratifica a escolha do modelo teórico adotado. Estes resultados também ratificam as conclusões de estudos de espectroscopia óptica com relação a magnitude do campo cristalino nos sítios de ocupação dos dopantes do  $\text{Fe}^{3+}$  e do  $\text{Cr}^{3+}$  (campo intermediário) e a existência de dois sítios não equivalentes de ocupação deste dopantes. O estudo das intensidades falha na explicação da não-observação de alguns campos de ressonância e por isto, achamos prudente não confiar no resultado deste estudo na determinação do sinal do parâmetro  $D$ .

Os valores encontrados para as componentes de ( $\bar{g}$ ) e do módulo de ( $D$ ) são próximos dos valores reportados na literatura, tanto no caso do monocristal dopado com  $\text{Cr}^{3+}$ , quanto no caso dos monocristais dopados com  $\text{Fe}^{3+}$ , onde comparamos nossos resultados com outros referentes a compostos diferentes, porém de mesma simetria.

No caso do  $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6:\text{Fe}^{3+}$ , verifica-se também que não há diferença significativa entre as amostras dopadas em 1% e 10%.

Infelizmente, não foi possível calcular os parâmetros ( $a$ ) e ( $F$ ),

## 5 Considerações Finais

parâmetros de caracterização de sistemas de configuração  $d^5$ , com boa precisão, apenas estimar sua ordem de grandeza.

É cedo para afirmar que os compostos estudados nesta tese podem ser usados como fonte de radiação. Principalmente no caso do  $Cs_2NaGaF_6:Fe^{3+}$ , onde só existem medidas de espectroscopia óptica a temperatura ambiente. Os resultados de ressonância paramagnética para este composto poderiam ser usados na comparação com estudos ópticos usando o modelo proposto por Yu Wan-Lun. Contudo, a precisão destes não nos permite fazê-lo. Medidas a baixas temperaturas podem fornecer valores mais precisos para os parâmetros, tanto em EPR quanto em espectroscopia óptica.

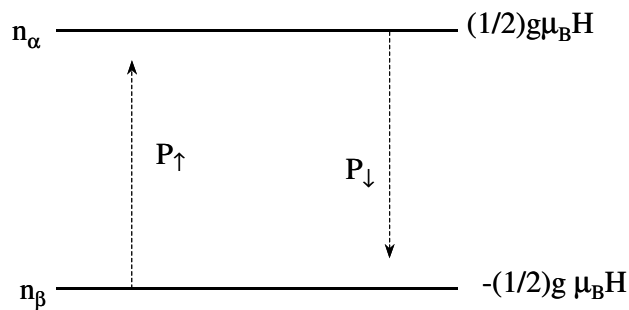
Outra informação que pode ser extraída destes compostos é quanto aos tempos e origens de relaxação em EPR. Esta Informação, além de aumentar o número de dados de caracterização dos compostos, permite discutir melhor a influência do campo cristalino no dopante. Para tal, é necessário medidas em função da temperatura, onde a observação do comportamento das larguras e intensidades das linhas de ressonância pode fornecer as informações necessárias.

## A Apêndice - Processos de Relaxação

### Relaxação *Spin-Rede*

Considere um sistema de dois níveis (*spin up* e *spin down*) como na Figura

A.1. A distância em energia entre os estados é dada por  $g\beta H$ .



**Figura A.1** - Probabilidade de transição e população de um sistema de 2 níveis de energia

$n_\alpha$  e  $n_\beta$  são as populações dos níveis,  $P_\uparrow$  e  $P_\downarrow$  são ditas probabilidades de transição induzida,  $g$  é o fator de Landè e  $\beta$  é o magnéton de Bohr.

Se considerarmos *spins* isolados,  $P_\uparrow$  e  $P_\downarrow$  terão o mesmo valor ( $P_\uparrow = P_\downarrow = P$ ). Chamando  $N$  a população total e  $n$  a diferença de população,

$$\left. \begin{aligned} N &= n_\beta + n_\alpha \\ n &= n_\beta - n_\alpha \end{aligned} \right\} \begin{aligned} n_\alpha &= (N - n) / 2 \\ n_\beta &= (N + n) / 2 \end{aligned}$$

A taxa com que a população no nível mais baixo se altera pode ser escrita como:

## Apêndice A

$$\frac{d}{dt}n_{\beta} = -n_{\beta}P + n_{\alpha}P \Rightarrow \frac{d}{dt}\left[\frac{1}{2}(N - n)\right] = -\frac{1}{2}(N - n)P + \frac{1}{2}(N + n)P$$

$$\frac{d}{dt}n = -(N - n)P + (N + n)P = -2nP$$

Considerando no equilíbrio  $n = n_0$ ,

$$n = n_0 e^{-2Pt}$$

Ou seja, num tempo extremamente grande, a diferença entre populações tende a zero. Supondo agora que o sistema de *spins* está acoplado à uma rede.

Neste caso  $P_{\uparrow} \neq P_{\downarrow}$ . A taxa com  $n$  se altera pode ser escrita como:

$$\frac{d}{dt}n = -2n_{\beta}P_{\uparrow} + 2n_{\alpha}P_{\downarrow}$$

O fator 2 aparece porque qualquer transição muda  $n$  por 2.

$$\frac{d}{dt}n = N(P_{\downarrow} - P_{\uparrow}) - n(P_{\downarrow} + P_{\uparrow}) = (P_{\downarrow} + P_{\uparrow}) \left[ N \left( \frac{(P_{\downarrow} - P_{\uparrow})}{(P_{\downarrow} + P_{\uparrow})} \right) - n \right]$$

Assim, no equilíbrio  $dn/dt = 0$ .

Então  $n = n_0$ , com  $n_0 = N[(P_{\downarrow} - P_{\uparrow})/(P_{\downarrow} + P_{\uparrow})]$ .

$$\frac{d}{dt}n = (n_0 - n)(P_{\downarrow} + P_{\uparrow})$$

O termo  $(P_{\downarrow} + P_{\uparrow})$  tem dimensão de  $[s]^{-1}$ , o que nos possibilita escrever

## Apêndice A

$$(P_{\downarrow} + P_{\uparrow}) = \frac{1}{t_1} \Rightarrow \frac{d}{dt} n = -\frac{(n - n_0)}{t_1}$$

$t_1$  é o tempo característico da relaxação (caracteriza o tempo de vida médio). Como  $M_z$  é proporcional à  $n$ ,

$$\frac{d}{dt} M_z = -\frac{(M_z - M_z^0)}{t_1}$$

$t_1$  representa o tempo que o material leva para "responder" ao campo aplicado ou para "recuperar" sua magnetização depois que seu equilíbrio é perturbado. Este processo envolve o acoplamento elétron-rede (como já citado) que ocorre via fônons. Por este fato, este processo é altamente dependente da temperatura. O tempo  $t_1$  é chamado de tempo de relaxação *spin-rede*, que também é conhecida por relaxação longitudinal).

Em função da natureza do mecanismo, a relaxação *spin-rede* irá produzir um alargamento homogêneo da linha de transição, ou seja, podemos admitir que tenha a forma aproximada de uma lorentziana. O principal caminho da energia num experimento de EPR é micro-onda, sistema de *spins*, rede cristalina e banho térmico. Para materiais em que a densidade de sítios magnéticos é relativamente alta, a interação *spin-spin* também dará uma importante contribuição no processo de relaxação (que será visto na próxima seção).

São facilmente encontrados na literatura modelos que visam explicar

## Apêndice A

este fenômeno <sup>[18,19,20]</sup>. Os três principais processos que acarretam na relaxação *spin-rede* são o processo direto, o processo Raman e o processo Orbach, como mostra a Figura A.2. Os alicerces da formulação quantitativa da teoria de relaxação *spin-rede* foram construídos por Kronig (1939), Van Vleck (1940) e estendidos por outros, como Orbach (1961).

O processo direto se restringe na interação elétron-fônon. Neste processo o sistema de *spins* emite um fônon de mesma frequência do fóton absorvido. Os fônons emitidos são considerados de baixa frequência. A dependência da temperatura neste caso pode ser descrita por <sup>[15,19,20]</sup>

$$\frac{1}{t_1} = a \coth\left(\frac{h\nu}{kT}\right)$$

Onde  $\nu$  é a frequência do fóton,  $h$  a constante de Plank,  $k$  a constante de Boltzmann  $T$  a temperatura e  $a$  uma constante.

No processo Raman ocorre o espalhamento de fônons da rede nos centros magnéticos, ou seja, fônons de frequência  $\nu_1$  são espalhados nos centros paramagnéticos produzindo fônons de frequência  $\nu_2$ , ou seja, fônons de frequência  $\nu_1$  excitam o sistema para um estado vibrônico que posteriormente emite um fônon de frequência  $\nu_2 > \nu_1$ . A diferença entre  $\nu_2$  e  $\nu_1$  é a frequência da microonda absorvida. Os fônons resultantes são ditos

## Apêndice A

térmicos. A dependência com a temperatura para este é descrita como <sup>[15,19]</sup>

$$\frac{1}{t_1} = bT^n$$

$n$  pode assumir vários valores. Para dubletos de Kramer  $n=9$ ,  $n=7$  para proteínas,  $n=5$  para proteínas que contém sítios de Fe-S em centros magnéticos,  $n \approx 7$  para proteínas com centros magnéticos de baixo *spin*, para algumas proteínas 6, 5 e  $n=7$  para demais.

O processo Orbach envolve ativação térmica de um dos estados eletrônicos e posterior emissão ou absorção de um fônon, ou seja, fônons de frequência  $\nu_1$  excitam o sistema para um estado eletrônico que posteriormente emite ou absorve um fônon de frequência  $\nu_2$ . Em função disto, os fônons emitidos têm frequências muito próximas (uma estreita banda de fônons). A dependência com a temperatura para este caso é descrita por <sup>[15,19,20]</sup>

$$\frac{1}{t_1} = c\delta^3 e^{-\delta/kt}$$

Com isto, podemos transcrever uma expressão que descreve bem o comportamento da taxa de relaxação  $t_1^{-1}$  com relação a sua dependência com a temperatura <sup>[20]</sup>:

$$\frac{1}{t_1} = a \coth\left(\frac{h\nu}{kt}\right) + bT^n + c\delta^3 e^{-\delta/kt}$$



## Apêndice A

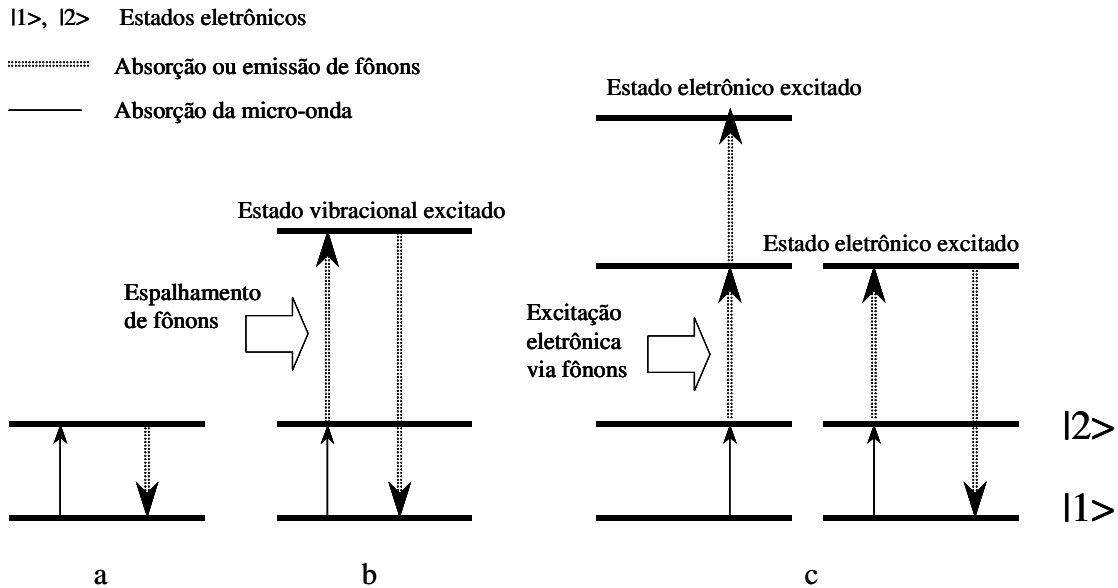


Figura A.2 - Processos de relaxação. a) Processo direto; b) Processo Raman; c) Processo Orbach.

### Relaxação *Spin-Spin*

Quando estudamos sistemas em que a densidade de *spin* não é relativamente baixa, temos que considerar a interação (acoplamento) entre os *spins* do sistema. A interação *spin-spin* pode ser [*spin eletrônico*]-[*spin eletrônico*] e/ou [*spin eletrônico*]-[*spin nuclear*]. A relaxação *spin-spin* é extremamente dependente da concentração de *spins* (conforme já dito) e não dependente da temperatura. Ela dá a medida da intensidade do acoplamento

## Apêndice A

entre *spins*. Voltemos à situação de um material paramagnético imerso num campo magnético externo estático na direção  $\bar{z}$ . Neste caso as componentes  $\mu_x$  e  $\mu_y$  variarão sem coerência com relação a suas fases, resultando em magnetizações  $M_x$  e  $M_y$  nulas. Se no instante seguinte o campo magnético aplicado sofrer uma brusca mudança, as componentes de  $\bar{\mu}$  no plano perpendicular ao campo oscilarão coerentemente com relação a suas fases acarretando em componentes  $M_x$  e  $M_y$  não nulas e oscilantes. Algum tempo depois as componentes de  $\bar{\mu}$  no plano perpendicular ao campo perderão a coerência de fase. O significado físico do tempo de relaxação *spin-spin*  $\tilde{t}_2$  é o tempo de perda da coerência de fase. Por este motivo, também é possível encontrar em alguns livros a relaxação *spin-spin* sendo chamada de relaxação transversal. No processo de relaxação *spin-spin* não ocorre perda de energia, ele denota somente a interação entre os entes magnéticos do sistema. Como perda de coerência não envolve transições dos níveis de *spin*,  $\tilde{t}_2^{-1} \neq t_1^{-1}$ .

Como a relaxação entre *spins* de mesma frequência se dá com o tempo  $\tilde{t}_2^{-1}$  (perda de coerência), podemos dizer que a temperatura de equilíbrio entre *spins* de mesma frequência é alcançada num tempo  $\tilde{t}_2^{-1}$ . A energia é transferida através da interação *spin-spin* para *spins* em outras regiões do material. Este processo é chamado de difusão de *spin* e representa o fluxo de calor no

## Apêndice A

sistema de *spins* e influencia na condutividade térmica do material. *Spins* de frequência de ressonância ligeiramente diferente  $\tilde{\omega}$  têm a mesma temperatura que *spins* de frequência  $\omega$  quando estão em equilíbrio com o banho térmico, mas podem estar em equilíbrio térmico entre si mesmo não estando em equilíbrio com o banho. Esta situação é explicada pela conservação de energia no processo de relaxação *spin-spin* (podendo haver troca de energia com a rede). Como a largura da linha de transição é dada pela taxa de relaxação, podemos dizer que a taxa total de relaxação  $t_2^{-1}$  é soma a taxa de relaxação  $t_1^{-1}$  (relaxação *spin-rede*) com a taxa de relaxação  $\tilde{t}_2^{-1}$  (relaxação *spin-spin*) [15,18,19]:

$$\frac{1}{t_2} = \frac{1}{\tilde{t}_2} + \frac{1}{2t_1}$$

Para casos de compostos pouco concentrados (alta diluição), a taxa  $\tilde{t}_2^{-1}$  é muito pequena em relação à taxa  $t_1^{-1}$ , portanto  $t_2^{-1} \cong 2t_1^{-1}$ . Para casos de compostos muito concentrados (baixa diluição), a taxa  $t_1^{-1}$  é muito pequena em relação à taxa  $\tilde{t}_2^{-1}$ , portanto  $t_2^{-1} \cong \tilde{t}_2^{-1}$ . Esta expressão não é estritamente verdadeira, pois a natureza dos mecanismos de relaxação (*spin-rede* e *spin-spin*) não é a mesma. A relaxação *spin-rede* produz um alargamento homogêneo, portanto a linha de transição terá a forma de uma lorentziana e a relaxação *spin-spin* pode produzir um alargamento inhomogêneo (dependendo de fatores

## Apêndice A

discutidos anteriormente) acarretando numa linha de transição com a forma de uma gaussiana.

Uma abordagem usada em problemas de relaxação é o estudo de sistemas ressonantes em rotação. Sabemos que o torque  $\vec{\tau}$  exercido em um momento magnético imerso num campo magnético é:

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H} = g\beta\vec{J} \times \vec{H}$$

$$\vec{\tau} = \frac{d}{dt}\vec{J} \Rightarrow \frac{d}{dt}\vec{J} = g\beta\vec{J} \times \vec{H}$$

Se considerarmos  $N$  sistemas não interagentes onde  $\vec{M} = Ng\beta\vec{J}$ ,

$$\frac{d}{dt}\vec{M} = g\beta\vec{M} \times \vec{H}$$

Porém, já vimos que a taxa de mudança na magnetização num sistema considerando relaxação *spin-rede* é  $(-M_z + M_z^0)/t_1$  mais um termo referente à relaxação *spin-spin*. Bloch, em 1946, complementou a expressão anterior com os termos de relaxação considerando toda a discussão feita até aqui. Estas equações são conhecidas como equações de Bloch <sup>[15,18,19]</sup>

## Apêndice A

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} M_z = g\beta(\vec{M} \times \vec{H})_z + \frac{M_0 - M_z}{t_1} \\ \frac{d}{dt} M_x = g\beta(\vec{M} \times \vec{H})_x - \frac{M_x}{t_2} \\ \frac{d}{dt} M_y = g\beta(\vec{M} \times \vec{H})_y - \frac{M_y}{t_2} \end{array} \right.$$

Onde  $M_0$  é a magnetização no equilíbrio na direção do campo magnético.

### Diagrama Esquemático dos Processos de Relaxação

Podemos resumir o que foi discutido até aqui sobre os processos de relaxação num diagrama esquemático mostrado na Figura A.3.

A interação entre sistema de *spins* e a rede é fraca comparada com a interação entre rede e o banho térmico. Existe um tempo de relaxação entre a rede e o banho, embora seja muito menor do que o tempo de relaxação *spin*-rede. Assim, a temperatura da rede não é estritamente a mesma do banho térmico logo após a transferência de energia do sistema de *spins* para a rede. Portanto, em função deste curto tempo de relaxação rede-banho, as temperaturas dos sistemas *spin*+rede e do banho podem ser consideradas iguais. Assim, os principais mecanismos de relaxação são o *spin*-rede e o *spin*-*spin*.

## Apêndice A

Uma consideração feita até aqui é a de que a rede seja um reservatório de elevada capacidade térmica capaz de absorver uma considerável energia do sistema de *spins* sem que sua temperatura tenha um aumento apreciável. Contudo, isto não é correto. A transferência de energia do sistema de *spins* para a rede pode promover saturação na temperatura da rede. Este fenômeno é conhecido como engarramento de fônons e o primeiro a discuti-lo foi Van Vleck (1941). Outros mecanismos são muito rápidos e podem ser vistos como mecanismos que mantêm o equilíbrio interno do sistema de *spins* que relaxaria como um todo para a rede o sistema de *spins*.

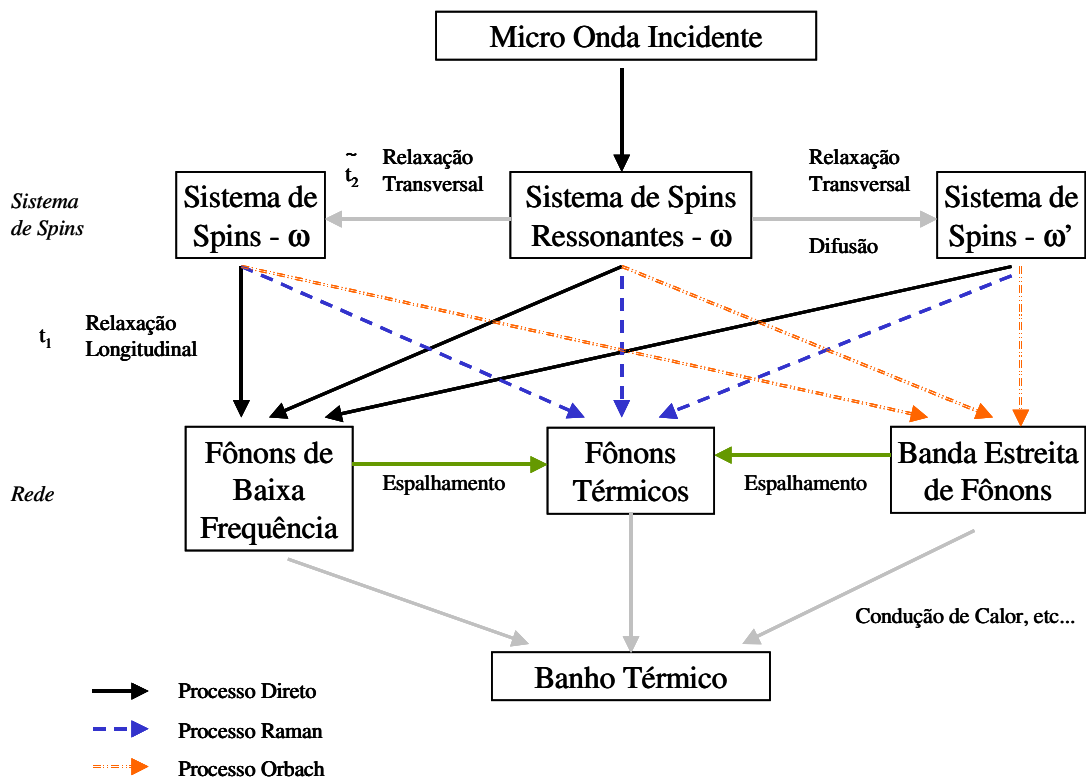


Figura A.3 - Diagrama esquemático dos vários processos de relaxação.

## Apêndice A

## B Apêndice - Perturbação independente do tempo

Visto que numerosos problemas em física têm soluções bem conhecidas, a teoria da perturbação pode ser aplicada em sistemas em que o operador hamiltoniano é composto por um termo de magnitude majoritária, que possui solução conhecida, adicionado a outro de magnitude muito menor.

$$\text{B.1} \quad \hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda \hat{\mathcal{H}}'$$

Onde  $\hat{\mathcal{H}}_0$  é o operador do sistema sem perturbação,  $\hat{\mathcal{H}}'$  é o operador da perturbação e  $0 < \lambda < 1$ . O problema então se resume em descobrir os efeitos causados pela perturbação nos autoestados e autovalores do sistema sem perturbação.

Considerando um sistema de autoestados não degenerados, os autoestados e autovalores do sistema não perturbado são dados por,

$$\text{B.2} \quad \hat{\mathcal{H}}_0 |i\rangle^{(0)} = E_i^0 |i\rangle^{(0)}$$

E os autoestados e autovalores do sistema são,

$$\text{B.3} \quad \hat{\mathcal{H}} |i\rangle = E_i |i\rangle$$



## Apêndice B

Como a solução de B.3 deve ser a mesma de B.2 quando  $\lambda \rightarrow 0$ , assumimos que  $|i\rangle$  e  $E_i$  podem ser expandidos em séries de potências de  $\lambda$ . Assim,

$$\text{B.4} \quad |i\rangle = |i\rangle^{(0)} + \lambda |i\rangle^{(1)} + \lambda^2 |i\rangle^{(2)} + \dots$$

$$\text{B.5} \quad E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots$$

Substituindo B.4, B.5 e B.1 em B.3, temos

$$\begin{aligned} \text{B.6} \quad & \left( \hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda \hat{\mathcal{H}}' \right) \left( |i\rangle^{(0)} + \lambda |i\rangle^{(1)} + \lambda^2 |i\rangle^{(2)} + \dots \right) = \\ & = \left( E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \right) \left( |i\rangle^{(0)} + \lambda |i\rangle^{(1)} + \lambda^2 |i\rangle^{(2)} + \dots \right) \end{aligned}$$

A equação B.6 é válida para todos os valores de  $\lambda$ . Assim, separando os termos de B.6 por ordem dos coeficientes de  $\lambda$  temos,

\* ordem zero em  $\lambda$

$$\text{B.7} \quad \hat{\mathcal{H}}_0 |i\rangle^{(0)} = E_i^{(0)} |i\rangle^{(0)}$$

\* ordem 1 em  $\lambda$

$$\text{B.8} \quad \hat{\mathcal{H}}' |i\rangle^{(0)} + \hat{\mathcal{H}}_0 |i\rangle^{(1)} = E_i^{(1)} |i\rangle^{(0)} + E_i^{(0)} |i\rangle^{(1)}$$

\* ordem 2 em  $\lambda$

$$\text{B.9} \quad \hat{\mathcal{H}}' |i\rangle^{(1)} + \hat{\mathcal{H}}_0 |i\rangle^{(2)} = E_i^{(2)} |i\rangle^{(0)} + E_i^{(1)} |i\rangle^{(1)} + E_i^{(0)} |i\rangle^{(2)}$$

## Apêndice B

Onde B.7 tem soluções bem conhecidas. Em B.9, os auto estados  $|i\rangle^{(1)}$  são não conhecidos, bem como o resultado de  $\hat{\mathcal{H}}'$  aplicado em  $|i\rangle^{(1)}$ . Assumindo que  $|i\rangle^{(1)}$  é linearmente dependente de  $|i\rangle$ ,

$$\text{B.10} \quad |i\rangle^{(1)} = A_1|1\rangle^{(0)} + A_2|2\rangle^{(0)} + \dots + A_j|j\rangle^{(0)}$$

E ainda,

$$\text{B.11} \quad \hat{\mathcal{H}}'|i\rangle^{(0)} = H_{1i}|1\rangle^{(0)} + H_{2i}|2\rangle^{(0)} + \dots + H_{ji}|j\rangle^{(0)}$$

Multiplicando B.11 pela esquerda por  ${}^{(0)}\langle j|$  (ortonormal à  $|i\rangle^{(0)}$ ),

$${}^{(0)}\langle j|\hat{\mathcal{H}}'|i\rangle^{(0)} = H_{ji}$$

Rearranjando B.8

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}'|i\rangle^{(0)} - E_i^{(1)}|i\rangle^{(0)} &= -\hat{\mathcal{H}}_0|i\rangle^{(1)} + E_i^{(0)}|i\rangle^{(1)} \\ \text{B.12} \quad \left(\hat{\mathcal{H}}' - E_i^{(1)}\right)|i\rangle^{(0)} &= \left(-\hat{\mathcal{H}}_0 + E_i^{(0)}\right)|i\rangle^{(1)} \end{aligned}$$

Substituindo B.10 e B.11 em B.12,

$$\begin{aligned} \sum_j \left(\hat{\mathcal{H}}_0 - E_i^{(0)}\right) A_j |j\rangle^{(0)} &= \sum_j \left(E_i^{(1)} - H_{ji}\right) |j\rangle^{(0)} \\ \text{B.13} \quad \sum_j \left(E_j^{(0)} - E_i^{(0)}\right) A_j |j\rangle^{(0)} &= E_i^{(1)} |i\rangle^{(0)} - \sum_j H_{ji} |j\rangle^{(0)} \end{aligned}$$

Multiplicando B.13 pela esquerda por  ${}^{(0)}\langle i|$ ,

## Apêndice B

$$(E_i^{(0)} - E_i^{(0)})A_j = E_i^{(1)} - \sum_j^{(0)} \langle i | H_{ji} | j \rangle^{(0)}$$

$$0 = E_i^{(1)} - \langle i | H_{ii} | i \rangle^{(0)}$$

$$\text{B.14} \quad H_{ii} = E_i^{(1)}$$

A quantidade  $E_i^{(1)}$  é a correção de primeira ordem para a energia.

Multiplicando B.13 pela esquerda por  $\langle j |$ ,

$$(E_j^{(0)} - E_i^{(0)})A_j = -H_{ji}$$

$$A_j = -\frac{H_{ji}}{(E_j^{(0)} - E_i^{(0)})}$$

$$\text{B.15} \quad A_j = -\frac{\langle j | \hat{\mathcal{H}}' | i \rangle^{(0)}}{(E_j^{(0)} - E_i^{(0)})}, \text{ para } i \neq j$$

Assim, os auto estados e autovalores do sistema perturbado corrigidos até primeira ordem podem ser escritos como,

$$|i\rangle = |i\rangle^{(0)} - \sum_{j, i \neq j} \frac{\langle j | \hat{\mathcal{H}}' | i \rangle^{(0)}}{(E_j^{(0)} - E_i^{(0)})} |j\rangle^{(0)} + \dots$$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda \langle i | \hat{\mathcal{H}}' | i \rangle^{(0)} + \dots$$

Calculando agora efeitos de ordens mais altas da perturbação.

Rearranjando B.9,

## Apêndice B

$$\text{B.16} \quad (\hat{\mathcal{H}}' - E_i^{(1)})|i\rangle^{(1)} - E_i^{(2)}|i\rangle^{(0)} = (-\hat{\mathcal{H}}_0 + E_i^{(0)})|i\rangle^2$$

Substituindo  $E_i^{(1)}$  e  $|i\rangle^{(1)}$  em B.16,

$$\begin{aligned} \text{B.17} \quad & -\left(\hat{\mathcal{H}}' - \sum_{j,i \neq j} \frac{\langle j|\hat{\mathcal{H}}'|i\rangle^{(0)}}{E_j^{(0)} - E_i^{(0)}}|j\rangle^{(0)} - E_i^{(2)}|i\rangle^{(0)}\right) = \\ & = \left(-\hat{\mathcal{H}}_0 + E_i^{(0)}\right)|i\rangle^{(2)} \end{aligned}$$

Multiplicando B.17 pela esquerda por  $\langle i|^{(0)}$

$$\begin{aligned} & -\sum_{j,i \neq j} \left[ \langle i|\hat{\mathcal{H}}'|j\rangle^{(0)} \frac{\langle j|\hat{\mathcal{H}}'|i\rangle^{(0)}}{(E_j^{(0)} - E_i^{(0)})} - \right. \\ & \quad \left. - \langle i|\hat{\mathcal{H}}'|i\rangle^{(0)} \frac{\langle j|\hat{\mathcal{H}}'|i\rangle^{(0)}}{(E_j^{(0)} - E_i^{(0)})} \langle i|j\rangle^{(0)} \right] - E_i^{(2)} \langle i|i\rangle^{(0)} = \\ & = \left(-E_i^{(0)} + E_i^{(0)}\right) \langle i|i\rangle^{(2)} \end{aligned}$$

Assim,

$$-\sum_{j,i \neq j} \left[ \frac{|\langle j|\hat{\mathcal{H}}'|i\rangle^{(0)}|^2}{(E_j^{(0)} - E_i^{(0)})} \right] - E_i^{(2)} = 0$$

$$E_i^{(2)} = -\sum_{j,i \neq j} \left[ \frac{|\langle j|\hat{\mathcal{H}}'|i\rangle^{(0)}|^2}{(E_j^{(0)} - E_i^{(0)})} \right]$$

## Apêndice B

Portanto, a correção da energia até segunda ordem é,

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda \langle i | \hat{\mathcal{H}}' | i \rangle^{(0)} - \lambda^2 \sum_{j, i \neq j} \left[ \frac{|\langle j | \hat{\mathcal{H}}' | i \rangle^{(0)}|^2}{(E_j^{(0)} - E_i^{(0)})} \right] + \dots$$

Estes cálculos podem ser vistos, entre outros, no livro do Wertz <sup>[15]</sup>.

## C Apêndice - Perturbação dependente do tempo

É comum em muitas situações experimentais, o operador hamiltoniano do sistema ser composto por uma parte estática (não dependente explicitamente do tempo) e outra que varie no tempo. Quando o termo em função do tempo é muito menor em magnitude do que o termo estático, torna-se útil utilizar a teoria da perturbação dependente do tempo para calcular os efeitos desta perturbação no sistema.

$$\hat{\mathcal{H}}(t) = \hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda \hat{h}(t)$$

Onde  $\hat{\mathcal{H}}_0$  é o operador do sistema estático,  $\hat{h}(t)$  é o operador da perturbação e  $0 < \lambda < 1$ . Os autoestados e autovalores do sistema não perturbado são dados por,

$$C.1 \quad \hat{\mathcal{H}}_0 |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle$$

Por simplicidade, tomaremos  $|\varphi_n\rangle$  não degenerados. Assumimos também que o sistema está inicialmente em estado estacionário  $|\varphi_i\rangle$ . A partir de  $t = 0$ , a perturbação é aplicada e em geral o auto estado do sistema não é muito diferente do inicial.

A proposta aqui é calcular a probabilidade  $P_{if}(t)$  de encontrar o sistema

## Apêndice C

em outro estado  $|\varphi_f\rangle$  de  $\hat{\mathcal{H}}_0$  em um tempo  $t$ . Em outras palavras, queremos estudar transições que podem ser induzidas por perturbações  $\hat{h}(t)$  entre estados estacionários de sistemas não perturbados.

Como  $P_{if}(t) = |\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle|^2$  e  $|\psi(t)\rangle = \sum_k C_k(t) |\varphi_k\rangle$ , nosso problema se resume em encontrar um dos coeficientes  $C_k(t)$ , pois a partir dele  $P_{if}(t)$  pode ser calculada. A equação de Schrödinger do sistema é,

$$\hat{\mathcal{H}}|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle \rightarrow \left(\hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda\hat{h}(t)\right)|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle$$

A solução desta equação é,

$$C.2 \quad |\psi(t)\rangle = \sum_k C_k(t) |\varphi_k\rangle$$

Com  $C_k(t) = \langle \varphi_k | \psi(t) \rangle$ . Substituindo C.2 na equação de Schrödinger do sistema,

$$C.3 \quad \sum_k C_k(t) \left(\hat{\mathcal{H}}_0 |\varphi_k\rangle\right) + \lambda \sum_k C_k(t) \left(\hat{h}(t) |\varphi_k\rangle\right) = i\hbar \sum_k \dot{C}_k(t) |\varphi_k\rangle$$

Multiplicando C.3 pela esquerda por  $\langle \varphi_n |$ ,

$$C.4 \quad \sum_k C_k(t) E_k \langle \varphi_n | \varphi_k \rangle + \lambda \sum_k C_k(t) \langle \varphi_n | \hat{h}(t) | \varphi_k \rangle = i\hbar \sum_k \dot{C}_k(t) \langle \varphi_n | \varphi_k \rangle$$

Assim,

$$C.5 \quad i\hbar \dot{C}_n(t) = C_n(t) E_n + \lambda \sum_k C_k(t) \langle \varphi_n | \hat{h}(t) | \varphi_k \rangle$$

## Apêndice C

Quando  $\lambda=0$ , a solução de C.5 idêntica ao caso estacionário.

$$C.6 \quad \dot{C}_n(t) = \frac{1}{i\hbar} E_n C_n(t) \Rightarrow C_n(t) = b_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}$$

Onde  $b_n$  é uma constante que não depende do tempo. Se  $\lambda \approx 0$ , espera-se que  $C_n(t)$  não seja muito distinta do caso estacionário. Assim, pode-se supor que,

$$C.7 \quad C_n(t) = b_n(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}$$

Substituindo C.7 em C.5,

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left[ b_n(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \right] = b_n(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} E_n + \lambda \sum_k b_{kn}(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \langle \varphi_n | \hat{h}(t) | \varphi_k \rangle$$

$$i\hbar \dot{b}_n(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} + b_n(t) E_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} = b_n(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} E_n + \lambda \sum_k b_k(t) e^{-i\frac{E_k t}{\hbar}} \langle \varphi_n | \hat{h}(t) | \varphi_k \rangle$$

$$C.8 \quad \dot{b}_n(t) = \frac{\lambda}{i\hbar} \sum_k b_k(t) e^{-i\omega_{kn}t} \langle \varphi_n | \hat{h}(t) | \varphi_k \rangle$$

Onde  $\omega_{kn} = (E_k - E_n)/\hbar$ , que é chamada de frequência angular de Bohr. Em geral, as soluções exatas  $b_n(t)$  não são conhecidas. O fato de  $\lambda$  ser muito pequeno, nos habilita supor uma solução em série de potências de  $\lambda$ . Assim,

$$C.9 \quad b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2 b_n^{(2)}(t) + \dots = \sum_r \lambda^r b_n^{(r)}(t)$$

Derivando C.9 em função de  $t$  e substituindo em C.8, temos que



## Apêndice C

$$\begin{aligned}
 \text{C.10} \quad \dot{b}_n^{(0)}(t) + \lambda \dot{b}_n^{(1)}(t) + \lambda^2 \dot{b}_n^{(2)}(t) + \dots &= \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \sum_k \sum_r \lambda^{r+1} b_k^r(t) e^{-i\omega_{kn}t} \langle \varphi_n | \hat{h}(t) | \varphi_k \rangle
 \end{aligned}$$

Considerando que a equação C.10 é válida para todo  $\lambda$ , o primeiro termo desta deve ser nulo. Assim,

$$\dot{b}_n^{(0)}(t) = 0 \Rightarrow b_n^{(0)}(t) = b_n^{(0)}$$

Portanto,

$$\text{C.11} \quad \dot{b}_n^{(r)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k b_k^{(r-1)}(t) e^{-i\omega_{kn}t} \langle \varphi_n | \hat{h}(t) | \varphi_k \rangle$$

Quando  $t=0$ , a solução de C.7 deve ser a mesma para o caso estático.

Então,

$$b_n(t) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \Big|_{t=0} = b_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \Big|_{t=0} \Rightarrow b_n(0) = b_n$$

$$b_n(0) = b_n^{(0)} + \lambda b_n^{(1)}(0) + \lambda^2 b_n^{(2)}(0) + \dots = b_n \Rightarrow b_n^{(0)} = b_n$$

Portanto, o termo de ordem zero em  $\lambda$  é

$$C_n^{(0)}(t) = b_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

O termo de ordem um em  $\lambda$  é

$$\text{C.12} \quad C_n^{(1)}(t) = \lambda b_n^{(1)}(t) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

## Apêndice C

Substituindo C.12 em C.11,

$$i\hbar \dot{b}_n^{(1)}(t) = \lambda \sum_k \underbrace{b_k^{(0)}(t)} e^{-i\omega_{kn}t} \langle \varphi_n | \hat{h}(t) | \varphi_k \rangle = \lambda \sum_k b_k e^{-i\omega_{kn}t} \langle \varphi_n | \hat{h}(t) | \varphi_k \rangle$$

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{\lambda}{i\hbar} \sum_k b_k \int e^{-i\omega_{kn}t} \langle \varphi_n | \hat{h}(t) | \varphi_k \rangle dt$$

Portanto,

$$C_n^{(1)}(t) = \frac{\lambda}{i\hbar} \left[ \sum_k b_k \int e^{-i\omega_{kn}t} \langle \varphi_n | \hat{h}(t) | \varphi_k \rangle dt \right] e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

Estes cálculos podem ser vistos, entre outros, no livro do Sakurai [34].

## Apêndice C

## D Apêndice - Aplicação do Teorema de Wigner-Eckart

Muitos problemas em física são resolvidos facilmente usando o teorema de Wigner-Eckart. Este teorema relaciona os operadores posição  $\vec{r}$  com os operadores de momento angular  $\vec{J}$ .

$$\langle n | f(\vec{r}) | k \rangle = \alpha_{nk} \langle n | f(\vec{J}) | k \rangle$$

Em outras palavras, o teorema de Wigner-Eckart diz que os elementos de matriz de operadores que são funções da posição são proporcionais aos elementos de matriz de operadores que são funções do momento angular, ou seja, é possível "transformar" operadores de posição em operadores de momento angular, que tem autovetores e autovalores bem conhecidos.

Contudo, para utilizar-se do teorema em questão é preciso levar em conta propriedades de comutação das componentes do momento angular. Este apêndice se propõe a relacionar alguns operadores que são funções de componentes da posição e componentes do momento angular.

Os operadores  $\hat{x}^n$ ,  $\hat{y}^n$ ,  $\hat{z}^n$  e  $\hat{r}^2$  têm relação direta com as correspondentes do momento angular:

$$\hat{x}^n \rightarrow \hat{J}_x^n, \quad \hat{y}^n \rightarrow \hat{J}_y^n, \quad \hat{z}^n \rightarrow \hat{J}_z^n \text{ e } \hat{r}^2 \rightarrow \hat{J}^2$$

Contudo, no caso de  $\hat{r}^4$  devemos levar em conta as propriedades de

## Apêndice D

comutação das componentes do momento angular.

$$\hat{r}^4 = \hat{r}^2 \hat{r}^2 = (\hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2)(\hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2)$$

D.1 
$$\hat{r}^4 = \hat{x}^4 + \hat{y}^4 + \hat{z}^4 + 2(\hat{x}^2 \hat{y}^2 + \hat{x}^2 \hat{z}^2 + \hat{y}^2 \hat{z}^2)$$

Ainda,

$$\hat{x}^2 \hat{y}^2 = \frac{1}{6} (\hat{x}\hat{x}\hat{y}\hat{y} + \hat{x}\hat{y}\hat{x}\hat{y} + \hat{x}\hat{y}\hat{y}\hat{x} + \hat{y}\hat{x}\hat{y}\hat{x} + \hat{y}\hat{x}\hat{x}\hat{y} + \hat{y}\hat{y}\hat{x}\hat{x})$$

$$\hat{x}^2 \hat{z}^2 = \frac{1}{6} (\hat{x}\hat{x}\hat{z}\hat{z} + \hat{x}\hat{z}\hat{x}\hat{z} + \hat{x}\hat{z}\hat{z}\hat{x} + \hat{z}\hat{x}\hat{z}\hat{x} + \hat{z}\hat{x}\hat{x}\hat{z} + \hat{z}\hat{z}\hat{x}\hat{x})$$

$$\hat{y}^2 \hat{z}^2 = \frac{1}{6} (\hat{z}\hat{z}\hat{y}\hat{y} + \hat{z}\hat{y}\hat{z}\hat{y} + \hat{z}\hat{y}\hat{y}\hat{z} + \hat{y}\hat{z}\hat{y}\hat{z} + \hat{y}\hat{z}\hat{z}\hat{y} + \hat{y}\hat{y}\hat{z}\hat{z})$$

Tomamos primeiramente o operador  $\hat{x}^2 \hat{y}^2$ . Relacionando agora os operadores de posição e momento angular,

$$\hat{x}^2 \hat{y}^2 \rightarrow \frac{1}{6} (\hat{J}_x^2 \hat{J}_y^2 + \hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_x \hat{J}_y + \hat{J}_x \hat{J}_y^2 \hat{J}_x + \hat{J}_y \hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_x + \hat{J}_y \hat{J}_x^2 \hat{J}_y + \hat{J}_y^2 \hat{J}_x^2)$$

Usando as propriedades de comutação  $[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\epsilon_{ijk} \hat{J}_k$  e com algum algebrismo é possível escrever

D.2 
$$\hat{x}^2 \hat{y}^2 \rightarrow \frac{1}{6} (3\hat{J}_x^2 \hat{J}_y^2 + 3\hat{J}_y^2 \hat{J}_x^2 - 2\hat{J}^2 + 5\hat{J}_z^2)$$

Repetindo o mesmo procedimento com  $\hat{x}^2 \hat{z}^2$  e  $\hat{y}^2 \hat{z}^2$ ,

## Apêndice D

$$D.3 \quad \hat{x}^2 \hat{z}^2 \rightarrow \frac{1}{6} \left( 3\hat{J}_x^2 \hat{J}_z^2 + 3\hat{J}_z^2 \hat{J}_x^2 - 2\hat{J}_x^2 + 3\hat{J}_y^2 - 2\hat{J}_z^2 \right)$$

$$D.4 \quad \hat{y}^2 \hat{z}^2 \rightarrow \frac{1}{6} \left( 3\hat{J}_y^2 \hat{J}_z^2 + 3\hat{J}_z^2 \hat{J}_y^2 + 3\hat{J}_x^2 - 2\hat{J}_y^2 - 2\hat{J}_z^2 \right)$$

Substituindo D.2, D.3 e D.4 em D.1, e com alguma manipulação algébrica,

$$\hat{r}^4 \rightarrow \hat{J}^4 - \frac{1}{3} \hat{J}^2$$

Usando estas relações e com mais alguma manipulação algébrica, é possível escrever

$$D.5 \quad \hat{x}^4 + \hat{y}^4 + \hat{z}^4 - \frac{3}{5} \hat{r}^4 \rightarrow \hat{J}_x^4 + \hat{J}_y^4 + \hat{J}_z^4 - \frac{1}{5} \hat{J}^2 (3\hat{J}^2 - 1)$$

$$D.6 \quad 3\hat{r}^4 - 30\hat{r}^2 \hat{z}^2 + 35\hat{z}^4 \rightarrow 35\hat{J}_z^4 - 6\hat{J}^2 + 25\hat{J}_z^2 + 3\hat{J}^4 - 30\hat{J}_z^2 \hat{J}^2$$

Além da relação direta

$$\hat{z}^2 - \frac{1}{3} \hat{r}^2 \rightarrow \hat{J}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{J}^2$$

Utilizando as definições  $\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$ , a relação D.5 pode ser escrita

como

$$\begin{aligned} \hat{J}_x^4 + \hat{J}_y^4 + \hat{J}_z^4 - \frac{1}{5} \hat{J}^2 (3\hat{J}^2 - 1) &= \\ &= \frac{1}{20} \left( 35\hat{J}_z^4 - 6\hat{J}^2 + 25\hat{J}_z^2 + 3\hat{J}^4 - 30\hat{J}_z^2 \hat{J}^2 \right) + \frac{1}{8} \left( \hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4 \right) \end{aligned}$$

## Apêndice D

Os operadores  $3\hat{r}^4 - 30\hat{r}^2\hat{z}^2 + 35\hat{z}^4$  também podem ser reescritos substituindo usando D.1,

$$\begin{aligned} 3\hat{r}^4 - 30\hat{r}^2\hat{z}^2 + 35\hat{z}^4 &= \\ &= 3\left[\hat{x}^4 + \hat{y}^4 + \hat{z}^4 + 2(\hat{x}^2\hat{y}^2 + \hat{x}^2\hat{z}^2 + \hat{y}^2\hat{z}^2)\right] - 30\hat{r}^2\hat{z}^2 + 35\hat{z}^4 \end{aligned}$$

Com as relações apresentadas até aqui,

$$3\hat{r}^4 - 30\hat{r}^2\hat{z}^2 + 35\hat{z}^4 = 3\left(\hat{x}^4 + \hat{y}^4 + \hat{z}^4 + 2\hat{x}^2\hat{y}^2 - 8\hat{x}^2\hat{z}^2 - 8\hat{y}^2\hat{z}^2 + \frac{5}{3}\hat{z}^4\right)$$

Assim,

$$\begin{aligned} \hat{x}^4 + \hat{y}^4 + \hat{z}^4 + 2\hat{x}^2\hat{y}^2 - 8\hat{x}^2\hat{z}^2 - 8\hat{y}^2\hat{z}^2 + \frac{5}{3}\hat{z}^4 &\rightarrow \\ &\rightarrow 35\hat{J}_z^4 - 6\hat{J}^2 + 25\hat{J}_z^2 + 3\hat{J}^4 - 30\hat{J}_z^2\hat{J}^2 \end{aligned}$$

Outros operadores usados nesta tese são  $\hat{x}^3\hat{z}$  e  $\hat{xy}^2\hat{z}$ , que podem ser escritos como

$$\hat{x}^3\hat{z} = \frac{1}{4}(\hat{x}\hat{x}\hat{x}\hat{z} + \hat{x}\hat{x}\hat{z}\hat{x} + \hat{x}\hat{z}\hat{x}\hat{x} + \hat{z}\hat{x}\hat{x}\hat{x})$$

$$\hat{xy}^2\hat{z} = \frac{1}{6}(\hat{x}\hat{y}\hat{y}\hat{z} + \hat{x}\hat{y}\hat{z}\hat{y} + \hat{x}\hat{z}\hat{y}\hat{y} + \hat{z}\hat{x}\hat{y}\hat{y} + \hat{z}\hat{y}\hat{x}\hat{y} + \hat{z}\hat{y}\hat{y}\hat{x})$$

Então,

$$\hat{x}^3\hat{z} \rightarrow \frac{1}{4}(\hat{J}_x^3\hat{J}_z + \hat{J}_x^2\hat{J}_z\hat{J}_x + \hat{J}_x\hat{J}_z\hat{J}_x^2 + \hat{J}_z\hat{J}_x^3)$$

## Apêndice D

$$\hat{x}\hat{y}^2\hat{z} \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{1}{6} \left( \hat{J}_x \hat{J}_y^2 \hat{J}_z + \hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_z \hat{J}_y + \hat{J}_x \hat{J}_z \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z \hat{J}_x \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z \hat{J}_y \hat{J}_x \hat{J}_y + \hat{J}_z \hat{J}_y^2 \hat{J}_x \right)$$

Utilizando as definições  $\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$  e as regras de comutação de momento angular,

$$\hat{x}^3\hat{z} - 3\hat{x}\hat{y}^2\hat{z} \rightarrow (\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3)\hat{J}_z + \hat{J}_z(\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3)$$

Estes cálculos podem ser vistos no trabalho de Hutchings <sup>[35]</sup>



## Apêndice D

## Referências Bibliográficas

- 
- <sup>1</sup> B. Henderson and G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Clarendon Press, Oxford, 1989).
- <sup>2</sup> L. P. Sosman, A. D. Tavares, R. J. M. da Fonseca, T. Abritra and N. M. Khaidukov, *Solid State Commun.* 110, 519 (1999).
- <sup>3</sup> R. J. M. da Fonseca, L. P. Sosman, A. D. Tavares Jr. and H. N. Bordallo, *Journal of Fluorescence* 10 (4), 375 (2000).
- <sup>4</sup> H. N. Bordallo, X. Wang, K. M. Hanif, G. F. Strouse, R. J. M. da Fonseca, L. P. Sosman, A. D. Tavares Jr., *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 12383 (2002).
- <sup>5</sup> H. Vrielinck, F. Loncke, F. Callens, P. Matthys, and N. M. Khaidukov, *Phys. Rev. B* 70, 144111 (2004).
- <sup>6</sup> H. Vrielinck, N. M. Khaidukov, F. Callens and P. Matthys, *Radiat. Eff. Defects Solids* 157, 1155 (2002).
- <sup>7</sup> G. A. Torchia, O. Martinez-Matos, N. M. Khaidukov and J. O. Tocho, *Solid State Commun.* 130, 159 (2004).
- <sup>8</sup> D. Babel, R. Haegele; *J. Sol. State Chem.* 18, 39 (1976).
- <sup>9</sup> E. Fargin, B. Lestienne, J. M. Dance, *Solid State Commun.* 75, 769 (1990).
- <sup>10</sup> J. C. G. Tedesco, L. P. Sosman, *Anais do XXVI ENFMC*, v. Único. p. 293 (2003).
- <sup>11</sup> J. C. G. Tedesco, L. P. Sosman. *Medidas obtidas na Iniciação Científica do autor.*
- <sup>12</sup> W. Koechner, *Solid State Laser Engineering* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 1999).
- <sup>13</sup> C. P. Poole, *Electron Spin Resonance - A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques* (John Wiley & Sons Inc., USA, 1983).
- <sup>14</sup> G. E. Pake, *Paramagnetic Resonance* (W. A. Benjamin INC., New York, 1962).

## Referências Bibliográficas

---

- <sup>15</sup> J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron spin Resonance* (McGraw Hill Inc., USA, 1972).
- <sup>16</sup> C. P. Poole, H. A. Farach, *The Theory of Magnetic Resonance* (John Wiley & Sons Inc., USA, 1972).
- <sup>17</sup> J. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance* (John Wiley & Sons Inc., USA, 1994).
- <sup>18</sup> C. P. Poole, H. A. Farach, *Relaxation in Magnetic Resonance* (Academic Press Inc., London, 1971).
- <sup>19</sup> J. R. Pilbrow; *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance* (Oxford Science Publications, New York, 1990).
- <sup>20</sup> A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Dover Publications INC., New York, 1986).
- <sup>21</sup> M. T. Hutchings, C. G. Windsor, W. P. Wolf; *Physical Review*, 148 (1), (1966).
- <sup>22</sup> P. G. Baranov, I. V. Ilyin, E. N. Mokhov; *Solid State Communications*, 101 (8), (1997).
- <sup>23</sup> B. Bleaney, R. S. Trenam, *Proc. R. Soc. London*, A223, 1 (1954).
- <sup>24</sup> B. Bleaney, R. S. Trenam, *Proc. R. Soc. London*, A223, 15 (1954).
- <sup>25</sup> H. Watanabe; *Prog. Theoret. Phys. (Kyoto)* 18, 405 (1957).
- <sup>26</sup> H. Watanabe; *Physical Review Letters*, Vol. 4, NO 8 (1960).
- <sup>27</sup> M. J. D. Powell, J. R. Gabriel, D. F. Johnston; *Physical Review Letters*, 5 (4), (1960).
- <sup>28</sup> M. J. D. Powell, J. R. Gabriel, D. F. Johnston; *Proc. R. Soc. London*, 264, 503 (1961).
- <sup>29</sup> Du Mao-Lu, Zhao Min-Guang; *J. Phys. C: Solid State Phys.* 18, 3241-3247 (1985).
- <sup>30</sup> Kuang Xiao-Yu, Chen Zhong-Hou; *Physical Review B*, 36 (1), (1987).

## Referências Bibliográficas

---

- <sup>31</sup> Yu Wan-Lun; *Physical Review B*, 39 (1), (1989).
- <sup>32</sup> Yu Wan-Lun; *Physical Review B*, 41 (13), (1990).
- <sup>33</sup> Yu Wan-Lun, Czeslaw Rudowicz; *Physical Review B*, 45 (17), (1992).
- <sup>34</sup> J. J. Sakurai; San Fu Tuan, editor; *Modern Quantum Mechanics* (Rev. Ed., Addison Wesley Longman, INC., USA, 1994).
- <sup>35</sup> M. T. Hutchings; *Adv. in Research and Appl.: Solid State Phys*, 16, 227, (1964).