

MEDIDAS DAS CONSTANTES HIPERFINAS PARA OS NÚCLEOS FLUOR
VIZINHOS AO CENTRO v_K NO KF PELA TÉCNICA DE ENDOR

Maria Sylvia Silva Dantas

Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito
parcial para obtenção do grau de MESTRE EM FÍSICA.

MARÇO DE 1977



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
30.000 - BELO HORIZONTE, M. G.

A presente tese, submetida à Comissão Examinadora abaixo assinada, foi aprovada para obtenção do grau de MESTRE EM FÍSICA.

Belo Horizonte, 11 de março de 1977

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Ramayana Gazzinelli'.

Ramayana Gazzinelli

ORIENTADOR

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Geraldo Matias Ribeiro'.

Geraldo Matias Ribeiro

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Ewaldo Mello de Carvalho'.

Ewaldo Mello de Carvalho

AGRADEÇO

- ao Ramayana, ao Geraldinho, ao Ivens, ao Eustáquio, ao Fábio, ao Gilberto, ao Rieflin, à Maria Helena, à Beth, à Ione, ao Paulo, à Regina, à Alcenir, ao Sampaio, ao Luiz Mário e a todo mundo;

- muito ao Tavinho;

- também aos meus pais

- e à CAPES e aos outros órgãos financiadores de pesquisa.

RESUMO

O centro V_K em KF foi estudado por Ressonância Dupla Eletrônica Nuclear (ENDOR) à temperatura $T = 25K$, usando-se um espectrômetro super-heterodino de banda x ($\nu = 9430$ MHz).

A dependência angular dos espectros foi obtida para rotação em torno dos três eixos de simetria do defeito. Esta dependência angular foi calculada por computação e mostrou boa concordância com os resultados experimentais. As constantes de interação hiperfina de três grupos de íons fluor da primeira vizinhança foram determinadas a partir do ajuste de linhas. Uma comparação entre os resultados obtidos por outros autores para o centro V_K em LiF e NaF indica que a interação hiperfina de contacto diminui à medida em que o parâmetro de rede aumenta. Observou-se também um valor negativo para a interação hiperfina de contacto o que é explicado por polarização de spin.

ÍNDICE

	Página
CAPÍTULO I - O Centro V_K	01
1 . Absorção Óptica	01
2 . EPR	04
3 . ENDOR	10
CAPÍTULO II - Métodos Experimentais	12
1 . Técnica de ENDOR	12
2 . Espectrômetro	14
3 . Sistema de Baixa Temperatura	16
4 . Preparação de Amostras	17
CAPÍTULO III - Resultados Experimentais	19
CAPÍTULO IV - Discussão e Conclusão	36
BIBLIOGRAFIA	38

CAPÍTULO I

O CENTRO V_K

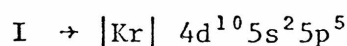
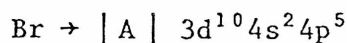
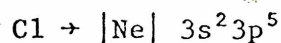
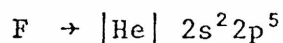
1 - ABSORÇÃO ÓPTICA

Um cristal de haleto alcalino, submetido à irradiação de alta energia, pode sofrer mudanças nas suas propriedades ópticas, magnéticas, elétricas e mecânicas. Estas mudanças são atribuídas a imperfeições ou defeitos criados na rede cristalina. O tipo de defeito depende das impurezas químicas no cristal, como também das condições a que o cristal é submetido à irradiação, como temperatura, tempo de exposição, comprimento de onda da radiação incidente.

Os defeitos que tornam o cristal colorido são conhecidos como centros de cor. Nesta categoria se encontram os centros F, V, H, etc. Os centros V são centros de cor caracterizados por uma deficiência de elétron, localizada entre dois, três ou quatro íons de halogênio. Uma descrição em termos de íons moleculares na rede é apropriada para estes centros.

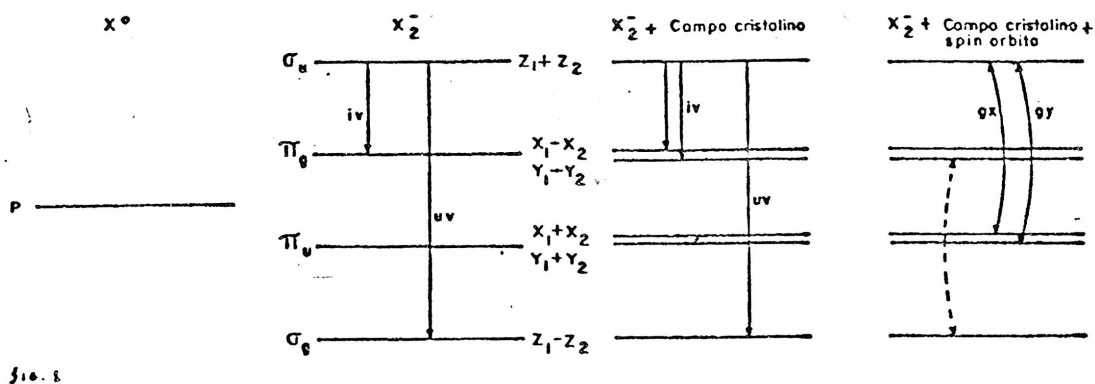
O centro V_K é um íon molecular X_2^- , no sítio de dois íons halogêneos na rede. O buraco é compartilhado entre os dois íons vizinhos, com muito pouca influência dos demais íons da rede^{(1) (2)}.

O centro V_K pode ser formado por irradiação com raios X à temperatura do nitrogênio líquido. O elétron de um íon halogêneo X^- é removido, deixando o átomo X^0 instável na rede. Este então se junta ao íon vizinho X^- formando o íon molecular diatômico X_2^- . O eixo da molécula é orientado segundo o eixo $[110]$ do cristal. A configuração eletrônica dos átomos halogêneos é :



Os estados eletrônicos do centro V_K são descritos num esquema de orbitais moleculares. Os orbitais moleculares são combinações lineares de orbitais atômicas p do átomo livre. As funções atômicas p centradas nos átomos 1 e 2 são referidas por x_1, y_1, z_1 e x_2, y_2, z_2 , onde z está ao longo do eixo da molécula.

Os níveis de energia são mostrados no diagrama, fig. 1.



Os estados $(z_1 - z_2)$ são ligantes, pois concentram a densidade eletrônica entre os dois núcleos, assim como os estados $(x_1 + x_2)$ e $(y_1 + y_2)$. Os outros são antiligantes. Os estados z são chamados estados σ e os estados x e y estados π . Os índices u(-) e g(+) referem-se à paridade do estado orbital. Os estados σ têm uma fração de orbitais s por causa da polarização dielétrica dos átomos envolvidos na formação do íon molecular.

O estado fundamental do buraco \bar{e} no orbital σ_u . A configuração do íon X_2^- no estado fundamental é $(\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^4 \sigma_u^1)^2 \Sigma_u^+$.

Transição de dipolo elétrico para os estados excitados $(\sigma_g^1 \pi_u^4 \pi_g^4 \sigma_u^2)^2 \Sigma_g^+$ e $(\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^3 \sigma_u^2) \pi_g$ são permitidas⁽³⁾.

O íon molecular isoladamente é axialmente simétrico e os orbitais π_g e π_u são duplamente degenerados. No cristal, esta degenerescência é levantada pelo campo cristalino. A influência do campo cristalino sobre o íon molecular é pequena, então a simetria axial é uma boa aproximação.

A transição ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$ é do tipo transferência de carga e é forte. Ela é permitida para luz polarizada σ (vetor elétrico paralelo ao eixo da molécula) e ocorre no ultra-violeta. A transição ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\pi_g$ é permitida para luz polarizada π (vetor elétrico perpendicular ao eixo da molécula) e é bem fraca. Ocorre no infra-vermelho. No Br_2^- e I_2^- , duas transições são observadas, uma no vermelho e outra no infra-vermelho, além da transição no ultra-violeta. Estas transições são explicadas pelo acoplamento spin-órbita. O acoplamento cresce com o peso atômico e seu efeito é misturar os níveis $\sigma_g \rightarrow \pi_{g, 1/2}$. Para o F_2^- e Cl_2^- este acoplamento é pequeno e da ordem do campo cristalino, por isto as transições não são resolvidas.

Se o cristal contendo centro V_K é exposto à luz polarizada σ , com comprimento de onda correspondente à banda ultra-violeta, a distribuição dos centros entre as direções $\langle 1 1 0 \rangle$ é alterada. Desta maneira, consegue-se aumentar a população dos centros numa direção $|1 1 0|$.

A degenerescência das funções p do átomo livre é removida através da formação do íon molecular, resultando na eliminação ("quenching") do momento angular orbital.

O efeito do acoplamento spin-órbita é misturar outros estados ao estado fundamental, reestabelecendo uma pequena quantidade de momento orbital.

Num campo magnético, a degenerescência devido ao spin é levantada. O momento magnético do elétron não é mais puramente de spin, tem uma quantidade de momento orbital. A interação com o campo magnético é dada por ⁽⁴⁾:

$$-\vec{\mu} \cdot \vec{H} = \beta(\vec{L} + g_e \vec{S}) \cdot \vec{H}$$

g_e é o fator de espalhamento espectroscópico para o elétron livre, fator g . A contribuição orbital modifica o afastamento dos níveis. Seu efeito pode ser incluído num tensor \vec{g} que relaciona o momento magnético $\vec{\mu}$ a um spin efetivo \vec{S} . A interação é escrita então como :

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

\vec{g} é um tensor simétrico de 2a. ordem. g_x , g_y e g_z são os valores principais de g . Para simetria axial $g_x = g_y = g_{\perp}$ e $g_z = g_{\parallel}$.

O campo magnético separa o estado fundamental do elétron (sob influência do campo cristalino e spin orbital) em níveis de energia distintos.

Se os núcleos tivessem spin $I = 0$, seriam 2 níveis de energia caracterizados pelo número quântico de spin $m_s = \pm 1/2$. Um campo magnético alternado de frequência ν_e e perpendicular ao campo magnético estático H , poderia induzir transições entre estes dois níveis. O espectro de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) apresentaria uma única linha cujo centro iria depender da orientação do campo magnético com o eixo do centro (anisotropia do fator g).

A interação do spin do elétron com o momento magnético dos núcleos divide mais os níveis de energia. Várias linhas são observadas no espectro de EPR. Este desdobramento dos níveis de energia é chamado estrutura hiperfina.

Pode-se escrever a energia da interação hiperfina como :

$$\vec{\mu}_n \cdot \vec{H}_e \quad \text{ou} \quad \vec{\mu}_e \cdot \vec{H}_n$$

$$\vec{\mu}_n = g_n \beta_n \vec{I}$$

$$\vec{\mu}_e = g \beta \vec{S}$$

H_e é o campo magnético no núcleo devido ao elétron desemparelhado.

H_n é o campo magnético no sítio do elétron desemparelhado devido ao núcleo.

$$(H \sim 10^4 \text{ G}, \quad H_e \sim 10^6 \text{ G} \quad \text{e} \quad H_n \sim 10^3 \text{ G})$$

No campo H_e o spin nuclear I tem $2I + 1$ orientações possíveis. Como H_e depende de m_s , cada nível $m_s = \pm 1/2$ é dividido em $2I+1$ níveis espaçados de $h\nu_n = g_n \beta_n (H_e \pm H)$.

Ressonância paramagnética eletrônica ocorre com regras de seleção $\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$. A condição de ressonância é dada por $h\nu_e = g\beta(H + H_n)$. A cada valor de m_I corresponde um valor diferente de H_n . Portanto, $2I + 1$ linhas são observadas.

No centro V_K a interação do buraco com os dois núcleos e equivalentes resulta num conjunto de $(2I_1 + 1) (2I_2 + 1)$ níveis.

Para o F_2^- , $I_1 = I_2 = 1/2$, o diagrama dos níveis de energia é mostrado na figura 2.

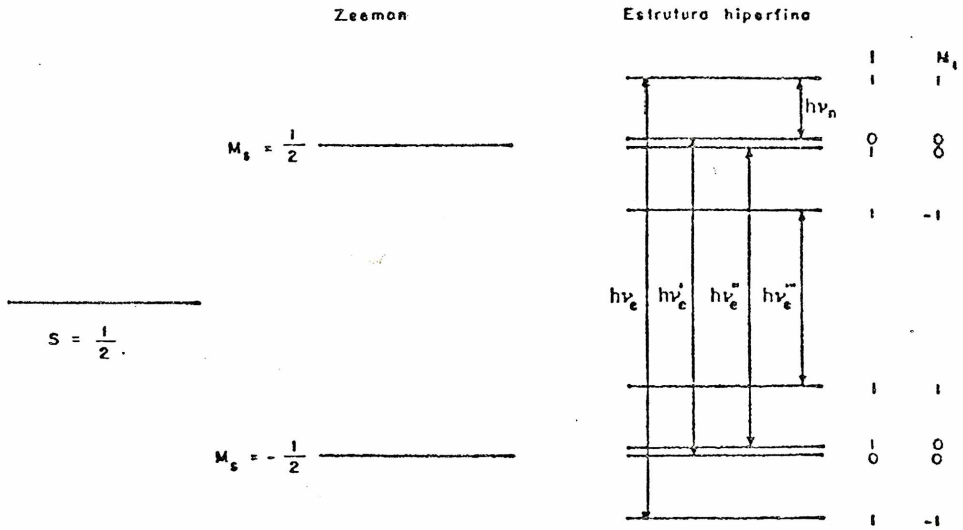


fig. 2

Em EPR a frequência é mantida constante e o campo magnético é que varia.

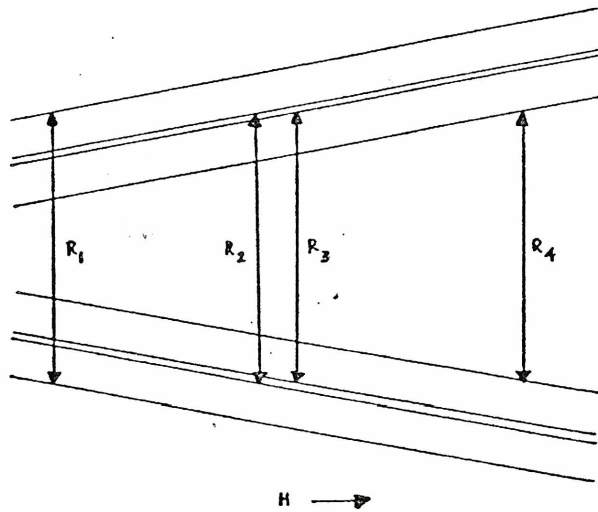


fig. 3

É possível representar o comportamento deste grupo de níveis por um Hamiltoniano de spin⁽⁵⁾. O Hamiltoniano contém os termos Zeeman eletrônico e nuclear e o termo que representa a interação hiperfina.

$$H = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} - \beta_n g_n \vec{I} \cdot \vec{H} + H_{hf}$$

A interação hiperfina contém uma parte isotrópica que vem da fração de orbitais s no estado fundamental do elétron:

o termo de contato de Fermi $\frac{8\pi}{3} g_n \beta \beta_n \langle \delta(r) \rangle_{\sigma_u} \vec{I} \cdot \vec{S}$

e uma parte anisotrópica devido ao orbital p :

termo dipolo-dipolo $g_n \beta \beta_n \left\langle \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} - \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} \right\rangle_{\sigma_u}$

É possível combinar estes termos na seguinte forma: $\vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S}$.

\vec{A} é um tensor simétrico de 2a. ordem. Como a anisotropia é devido ao orbital p, os valores principais de \vec{A} são A_x , A_y e A_z . Na aproximação de simetria axial $A_x = A_y = A_{\perp}$ e $A_z = A_{\parallel}$.

No sistema de eixos principais o Hamiltoniano pode ser escrito:

$$H = \beta g_{\perp} (S_x H_x + S_y H_y) + \beta g_{\parallel} S_z H_z -$$

$$\beta_n g_n (I_x H_x + I_y H_y + I_z H_z) +$$

$$A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y) + A_{\parallel} I_z S_z$$

O conjunto de estados base escolhido para calcular os autovalores de H é: $|S, m_s\rangle |I, m_I\rangle$, $S = 1/2$, $I = 1, 0$, combinação triplete e singlete dos spins nucleares dos dois fluors.

Os $(2S + 1)(2I + 1) = 8$ estados são :

$$\begin{aligned}
 |1\rangle &= \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle |1\ 1\rangle & |5\rangle &= \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle |1\ 1\rangle \\
 |2\rangle &= \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle |1\ 0\rangle & |6\rangle &= \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle |1\ 0\rangle \\
 |3\rangle &= \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle |1\ -1\rangle & |7\rangle &= \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle |1\ -1\rangle \\
 |4\rangle &= \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle |0\ 0\rangle & |8\rangle &= \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle |0\ 0\rangle
 \end{aligned}$$

Para o campo magnético na direção z

$$H = \beta g_{\parallel} H S_z - \beta g_{\perp} H I_z + A_{\perp} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y)$$

A matriz energia contém termos fora da diagonal, ligando os estados $|S_m\rangle |I_m\rangle \leftrightarrow |S_{m \pm 1}\rangle |I_{m \pm 1}\rangle$. Desprezando este termo, por enquanto, os níveis de energia são dados por :

$$E = \beta g_{\parallel} H m_s - \beta g_{\perp} H m_I + A_{\perp} m_s m_I$$

As transições eletrônicas ($\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$) satisfazem a condição

$$h\nu = \beta g_{\parallel} H + A_{\perp} m_I$$

O espectro de EPR consiste de 3 linhas espaçadas de A_{\parallel} . A linha na região de campo baixo, corresponde à transição

$$|1\rangle \rightarrow |5\rangle, \text{ linha } R_1;$$

a linha central, corresponde às transições

$$|2\rangle \rightarrow |6\rangle, \text{ linha } R_2;$$

$$|4\rangle \rightarrow |8\rangle, \text{ linha } R_3;$$

e a linha na região de campo alto

$$|3\rangle \rightarrow |7\rangle, \text{ linha } R_4.$$

O termo $A_{\perp}(I_x S_x + I_y S_y)$, que foi desprezado, não influi neste resultado devido à forte anisotropia $A_{\parallel} \gg A_{\perp}$. Ele será importante quando o campo magnético se aproxima dos eixos x ou y . Para uma direção qualquer do campo magnético, a matriz energia terá muitos termos importantes fora da diagonal. Para um tratamento por teoria da perturbação, é conveniente escrever o Hamiltoniano de outra forma, de maneira que os termos maiores como Zeeman eletrônico e interação hiperfina (A_{\parallel}) fiquem na diagonal. Isto corresponde a quantizar o spin eletrônico na direção do campo magnético (x', y', z') e o spin nuclear na direção de um campo efetivo (x'', y'', z''), resultante do campo externo H mais o campo H_e .

O elétron desemparelhado do centro V_K interage também com os núcleos vizinhos da rede, interação dipolar. Os níveis de energia do centro V_K são, portanto, mais desdobrados. Como a interação é menor com núcleos mais distantes, existe uma superposição de várias estruturas hiperfinas, que ficam perdidas na largura da linha de EPR. O alargamento da linha de EPR devido às componentes hiperfinas não resolvidas é referido como não homogêneo. Para resolver esta estrutura hiperfina, usa-se a técnica de ENDOR, que é explicada mais adiante.

As constantes da interação hiperfina para os núcleos mais próximos do centro V_K foram medidas no $LiF^{(6)}$ e no $NaF^{(7)}$.

Em nosso trabalho, foram medidas estas constantes hiperfinas para o V_K no KF, com a finalidade de estudar o comportamento do centro F_2^- para diferentes parâmetros de rede.

Uma comparação entre os resultados para os três fluoretos é feita no Capítulo IV.

O Hamiltoniano de spin contém, então, mais estes termos:

$$\sum_{\alpha} (g_{n\alpha} \beta_n \vec{I}_{\alpha} \cdot \vec{H} + \vec{I}_{\alpha} \cdot \vec{A}_{\alpha} \cdot \vec{S}) ,$$

que representam a interação com os núcleos da rede.

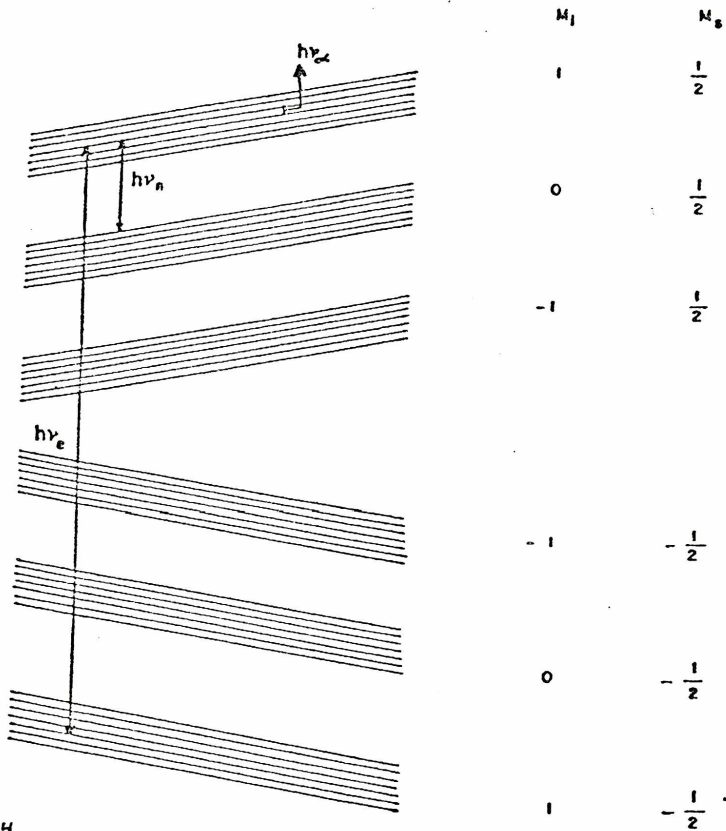


fig. 4

REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS NÍVEIS DE ENERGIA DO CENTRO $V_K - F_2^-$

$$h\nu_e \rightarrow \Delta m_s = \pm 1, \quad \Delta m_I = 0, \quad \Delta m_\alpha = 0$$

$$h\nu_n \rightarrow \Delta m_s = 0, \quad \Delta m_I = \pm 1, \quad \Delta m_\alpha = 0$$

$$h\nu_\alpha \rightarrow \Delta m_s = 0, \quad \Delta m_I = 0, \quad \Delta m_\alpha = \pm 1$$

CAPÍTULO 11

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

1 - TÉCNICA DE ENDOR

A técnica de ENDOR⁽⁸⁾, é baseada no fato de que uma parte da linha de ressonância não homogeneamente alargada, pode ser saturada sem afetar apreciavelmente o resto da linha. Isto é possível, porque as diferentes partes da linha surgem de diferentes núcleos. A condição de ressonância considerando estes núcleos é dada por

$$h\nu_e = g\beta(H + H_n + H_{n\alpha}).$$

Na experiência de ENDOR, o campo magnético H é centrado na linha de EPR, e um campo de rádio-frequência variável é aplicado perpendicularmente a H . As transições nucleares $\nu_{n\alpha}$ são detetadas, através do efeito causado por estas sobre o sinal de EPR.

O mecanismo de ENDOR pode ser entendido, tomando como base um modelo simplificado. Um sistema com spin eletrônico $S = 1/2$ e spin nuclear $I = 1/2$, num campo magnético H . Na ausência de anisotropia, o Hamiltoniano de spin deste sistema é

$$H = g\beta \vec{S} \cdot \vec{H} + A \vec{I} \cdot \vec{S} - g_n \beta_n \vec{I} \cdot \vec{H}$$

Para campo magnético forte ($g\beta H > A > g_n\beta_n H$), os níveis de energia são dispostos como mostrado no diagrama

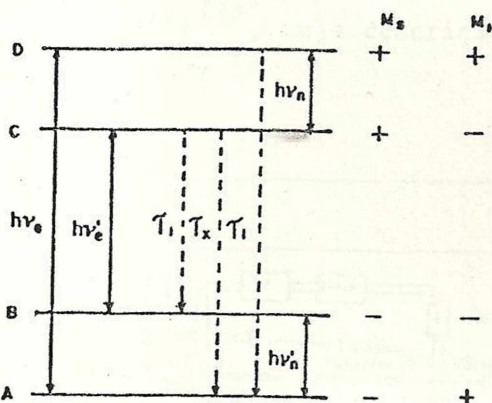


fig. 5

Se a transição $h\nu_e$, $A \rightarrow D$ é saturada pela microonda, a potência absorvida pelo sistema será determinada pelo tempo de relaxação (τ_1) do nível D para o nível A e pelo número de spins envolvidos na transição. Se o campo da rádio-frequência induz as transições $h\nu_n$ e $h\nu'_n$, os spins vão poder relaxar pelos novos caminhos $D \rightarrow C \rightarrow A$ e $D \rightarrow C \rightarrow B$. O tempo de relaxação efetivo será menor, e como consequência, a transição eletrônica pode absorver mais potência.

2 - ESPECTRÔMETRO

Foi usado na experiência, um espectrômetro superheterodi no em banda X, para EPR e ENDOR⁽⁹⁾, cuja descrição é feita a seguir.

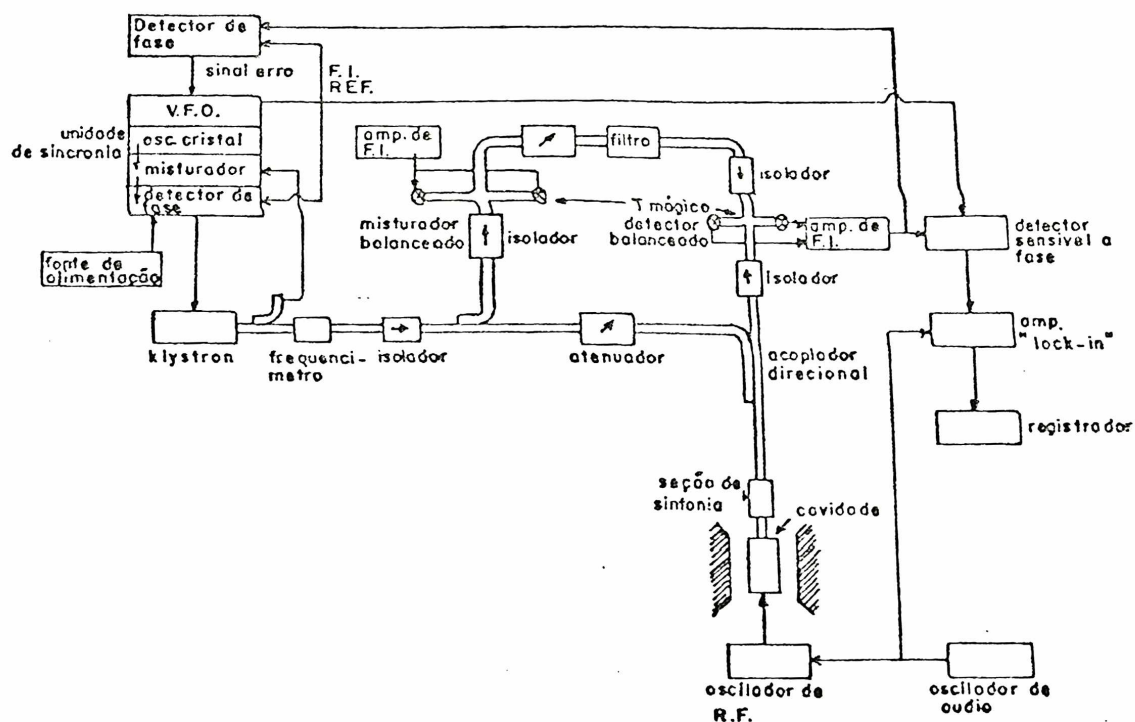


fig. 6

O Klystron Varian VA-242E é alimentado por uma fonte Hewlett-Packard 716B, e é estabilizado por um oscilador sincronizador Dymec 2650A. Nesta unidade, uma amostra do sinal do Klystron é batida contra um harmônico de frequência $2nf_0$ (940), proveniente de uma referência interna, um oscilador de cristal estável de frequência $f_0 = 100\text{MHz}$. A frequência de batimento $f' = 30\text{MHz}$, depois de amplificada, é comparada em fase com a saída de um oscilador de frequência variável (29 a 31 MHz) VFO, que é empregado como referência padrão para o sistema inteiro. O sinal erro é somado à voltagem do refletor do Klystron, mantendo sua frequência no valor $2nf_0 + f'$. O sinal do Klystron é levado até a cavidade passando por um frequencímetro, um isolador, um acoplador direcional, um atenuador e uma seção de sintonia. O sinal refletido pela cavidade passa por um isolador e entra no braço E de um T mágico, detector balanceado.

A outra parte do sinal do Klystron, que foi dividida pelo acoplador direcional, vai para um outro T mágico, misturador balanceado. Nos dois braços simétricos deste T entram o sinal vindo do VFO, que é misturado com o sinal do Klystron, fornecendo três frequências, $2nf_0$, $2nf_0 + f'$ e $2nf_0 + 2f'$. Um filtro de banda estreita (10MHz) deixa passar a frequência $2nf_0$, que é levada através de um isolador ao braço H do T mágico, detetor balanceado. Um par de diodos de silício IN23-F é arranjado nos braços simétricos, de maneira que o sinal de EPR que entra no braço E chega em cada um deles em fase, enquanto que o sinal proveniente do Klystron, braço H, chega nos diodos fora de fase. A frequência intermediária de saída, é a soma dos sinais que aparecem nos diodos. As relações de fase fazem o sinal proveniente da cavidade somar e o ruído do Klystron cancelar.

O sinal nos diodos detetores depois de amplificado é comparado em fase com a saída do oscilador de referência VFO. Qualquer mudança na frequência da cavidade resulta numa mudança de fase na potência refletida, e uma voltagem erro é produzida. O sinal erro muda a frequência f' do VFO. Isto causa uma mudança na frequência do sinal do Klystron, que fica então sintonizado com a cavidade.

A saída do amplificador f.i. é dirigida a um detetor sensível à fase (30MHz), que é a referência para a demodulação. O sinal vai para um amplificador "lock-in" sintonizado à modulação do campo magnético (400 ou 1000 MHz), quando se trabalha em EPR, e à modulação da rádio frequência, quando se trabalha em ENDOR.

É necessário aplicar à amostra um sinal de rádio-frequência para induzir transições nucleares. Dentro da cavidade, que é cilíndrica e opera no modo TE_{011} , dois pares de postes metálicos são introduzidos paralelos ao eixo. Estes postes são dispostos de maneira a constituir aproximadamente um par de bobinas de Helmholtz com a amostra no centro. O campo produzido é aproximadamente uniforme na região da amostra. Estes postes terminam externamente num anel de cobre que é acoplado à bobina do oscilador de r.f. Um gerador de onda quadrada modula a amplitude da r.f. e fornece a referência para o "lock-in"

3 - SISTEMA DE BAIXA TEMPERATURA

Para trabalhar em baixa temperatura, foi adaptado ao espectrômetro um sistema de refrigeração "cryo-tip", modelo AC-2L da "Air Products and Chemicals", que permite chegar até à temperatura do hidrogênio líquido ($\sim 20^{\circ}\text{K}$). Nitrogênio líquido é usado para resfriar o gás hidrogênio abaixo de sua temperatura de inversão ($\sim 180^{\circ}\text{K}$). O gás resfriado passa através de uma válvula de expansão e o resfriamento devido ao efeito Joule-Kelvin completa a liquefação.

Um diagrama do refrigerador é mostrado na figura. Na ponta do refrigerador é enroscada uma peça de cobre onde está o termopar. Uma outra peça de cobre onde está colada uma base de KCl e a amostra é enroscada na primeira e vai dar num tubo de quartzo onde é introduzida a cavidade.

A base de KCl é dimensionada de maneira que a amostra fica exatamente no meio da cavidade. A amostra é resfriada por condução. O refrigerador pode girar em torno de seu eixo, permitindo então, fazer medidas para diferentes orientações do cristal com relação ao campo magnético.

4 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os monocristais de fluoreto de potássio (KF) foram crescidos no laboratório pelo método Czochralski (puxamento vertical), sob atmosfera de gás inerte, num forno ADL, modelo MP.

Para se obter armadilha de elétron, os cristais foram dopados com fluoreto de prata (AgF_2) ou cloreto de chumbo (PbCl_2), fluoreto de chumbo (PbF_2) e tricloreto de disprósio (DyCl_3).

Os espectros de EPR obtidos para as diferentes amostras de KF mostram que o centro V_K não é associado a impurezas.

Os cristais de KF que continham PbF_2 ou DyCl_3 deram melhor resultado ou seja, a produção de centros V_K foi maior.

Os dados experimentais foram obtidos com amostras destes cristais, nas dimensões de (4 x 3 x 7) mm, aproximadamente. Para rotação do campo magnético em torno do eixo x, a amostra é colada à base no plano de clivagem {1 0 0}. Para rotação em torno dos eixos y e z ela é colada no plano {1 1 0}.

Se a amostra é colada nestes planos com precisão menor que $0,5^\circ$, a equivalência entre as diferentes orientações do centro com relação ao campo magnético não se verifica. A simetria é quebrada, em consequência, as linhas de EPR e ENDOR serão desdobradas, complicando a análise. Este problema foi frequente devido à largura da linha de EPR, para o V_K no KF $\sim 2,3 \text{ G}^{(10)}$.

A amostra é aquecida a 600°C (ponto de fusão $\sim 880^\circ\text{C}$) por alguns minutos e resfriada rapidamente. Este tratamento térmico é conveniente, para difundir os aglomerados de impureza.

Os centros são produzidos irradiando a amostra com raios X (75 KV, 25 mA) (Müller MC 150) à temperatura do nitrogênio líquido durante algumas horas (15 a 50 h).

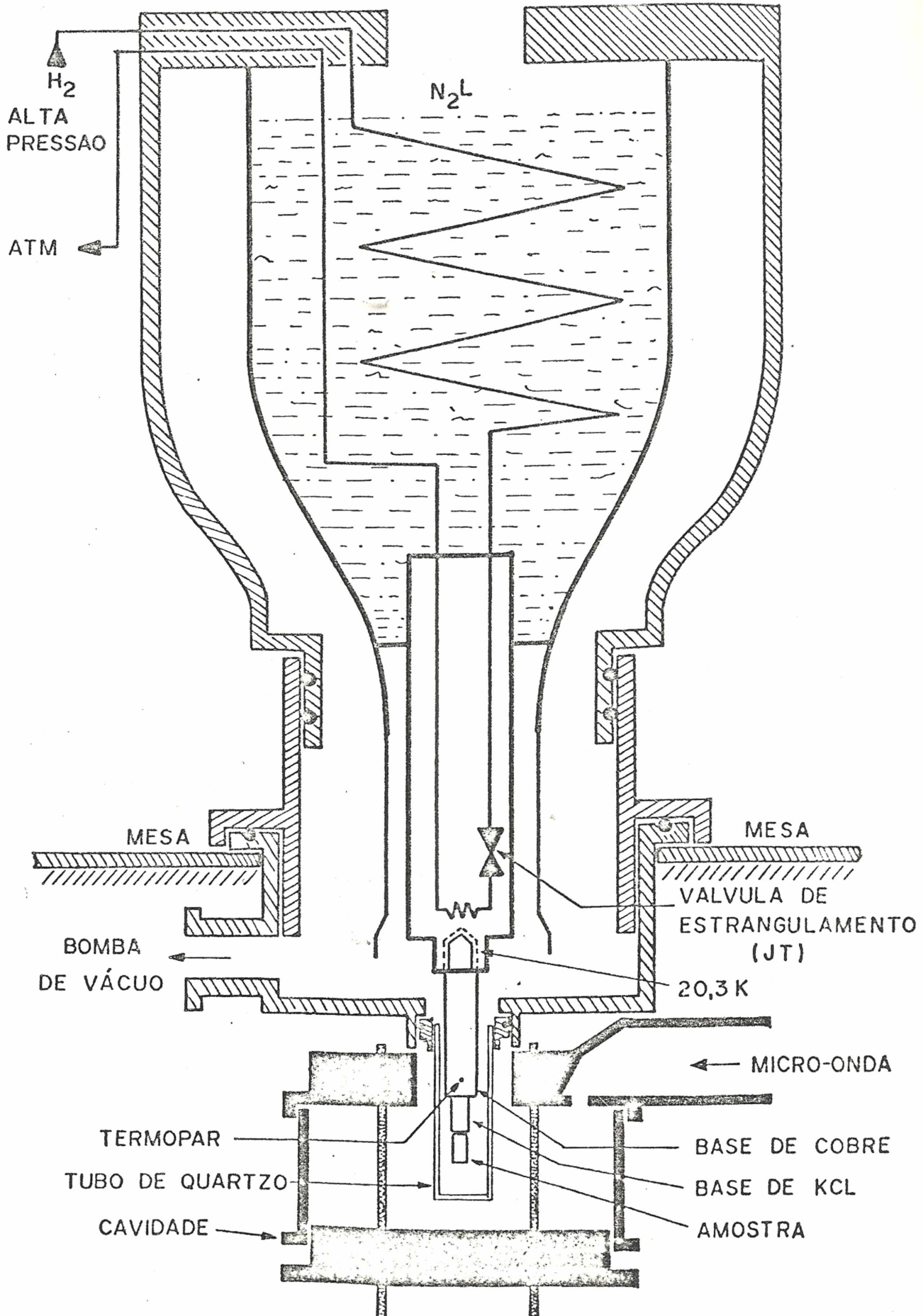


fig. 7

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O elétron desemparelhado do centro V_K é bem localizado e existe uma forte interação entre o momento magnético eletrônico e o momento magnético nuclear dos íons mais próximos.

Ressonância paramagnética eletrônica (EPR) resolve a interação hiperfina do elétron e os dois íons fluor que formam o centro. Como cada um dos núcleos fluor tem dois estados de spin, o espectro de EPR consiste de quatro linhas, R_1 ($M = 1$), R_2 ($M = 0$), R_3 ($M = 0$) e R_4 ($M = -1$); $M = m_1 + m_2$ é o momento magnético nuclear do íon molecular.

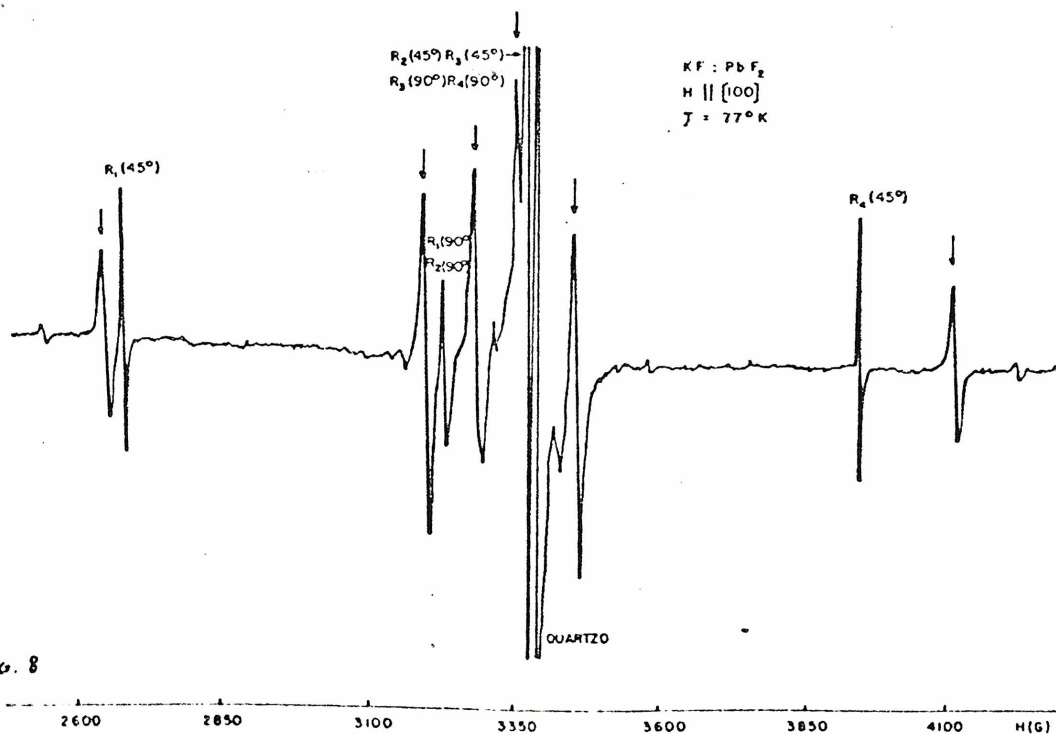


fig. 8

As linhas R_2 e R_3 são degeneradas. Quando o ângulo entre o campo magnético e o eixo z do centro se aproxima de 90° , efeitos de 2ª ordem tornam-se relevantes e a degenerescência é removida.

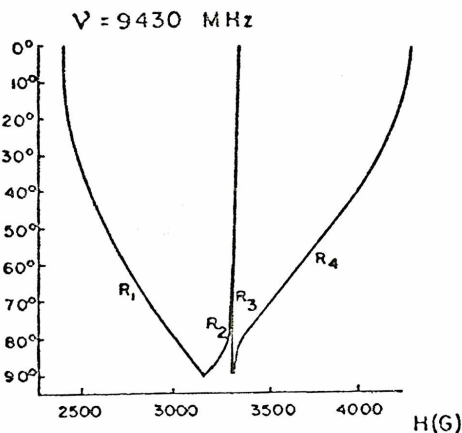


fig. 9

O íon molecular F_2^- é (dentro de uma boa aproximação) axialmente simétrico, e seu eixo de simetria coincide com o eixo $[1\ 1\ 0]$ do cristal. Devido à estrutura cúbica do cristal existem seis orientações cristalograficamente equivalentes para o centro, que ocorrem com igual probabilidade.

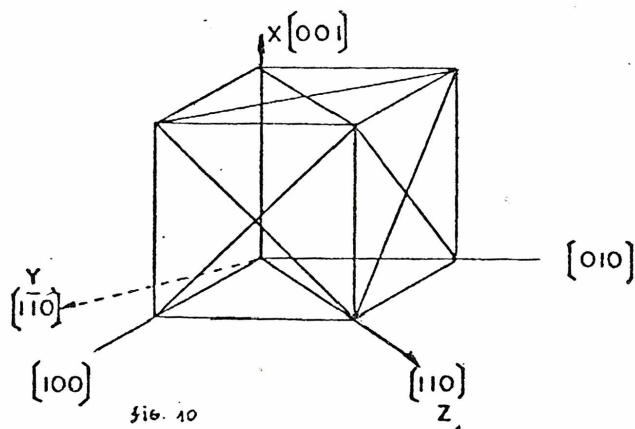
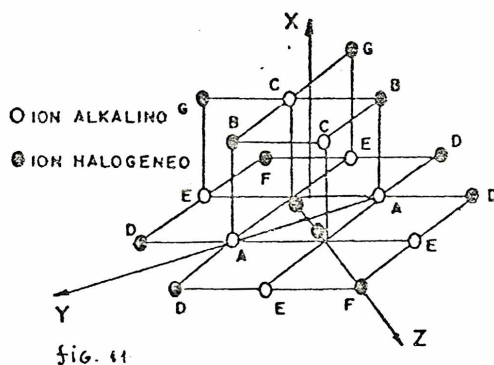


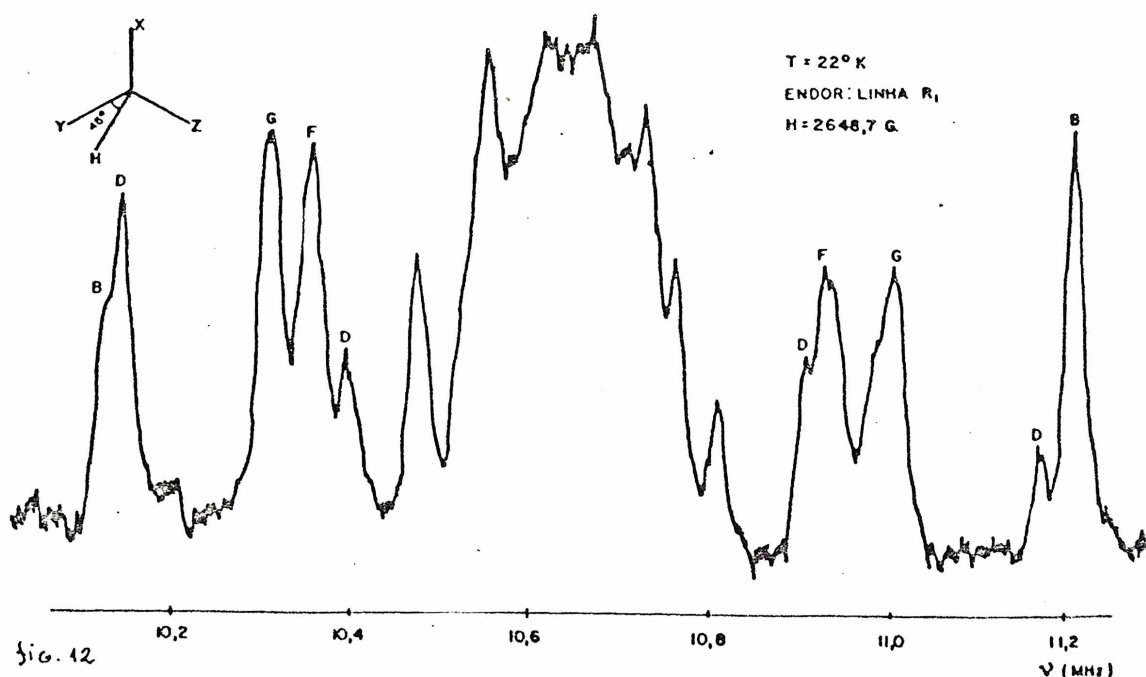
fig. 10

Portanto, para uma orientação geral do campo magnético seis espectros diferentes são simultaneamente observados. Para direções especiais de \vec{H} este número é reduzido. Para $H \parallel [1\ 1\ 0]$, o centro V_K associado a quatro das diagonais das faces, faz um ângulo de 60° com o campo. O centro associado às outras duas faz ângulo de 0° e 90° com o campo. O espectro de EPR, portanto, apresenta 3 conjuntos de linhas com intensidades na razão $4 : 1 : 1$. Para H paralelo aos eixos $[1\ 0\ 0]$ e $[1\ 1\ 1]$, os espectros são também bastante simplificados. Medidas do campo magnético para cada uma das linhas nestas direções especiais permitem obter os valores de g_\perp , g_\parallel , A_\perp e A_\parallel .

Como a largura da linha para o centro V_K no KF é muito pequena ($\sim 2.3G$), espera-se que a interação hiperfina com os núcleos vizinhos seja fraca. A interação com os íons A a G, fig. 11, é resolvida por ENDOR.



O sinal de EPR é saturado à temperatura do nitrogênio líquido, mas o sinal de ENDOR obtido nesta temperatura foi muito fraco. É necessário fornecer muita potência para saturar o sinal de EPR, levando então a uma razão sinal-ruído muito baixa. Poucas linhas foram observadas. Uma diminuição na temperatura causa uma inibição do processo de relaxação spin-rede. O sinal de EPR satura a menor potência, então a potência absorvida quando ocorre uma transição nuclear, será relativamente maior. À temperatura do hidrogênio líquido, o sinal de ENDOR obtido foi bem mais intenso.



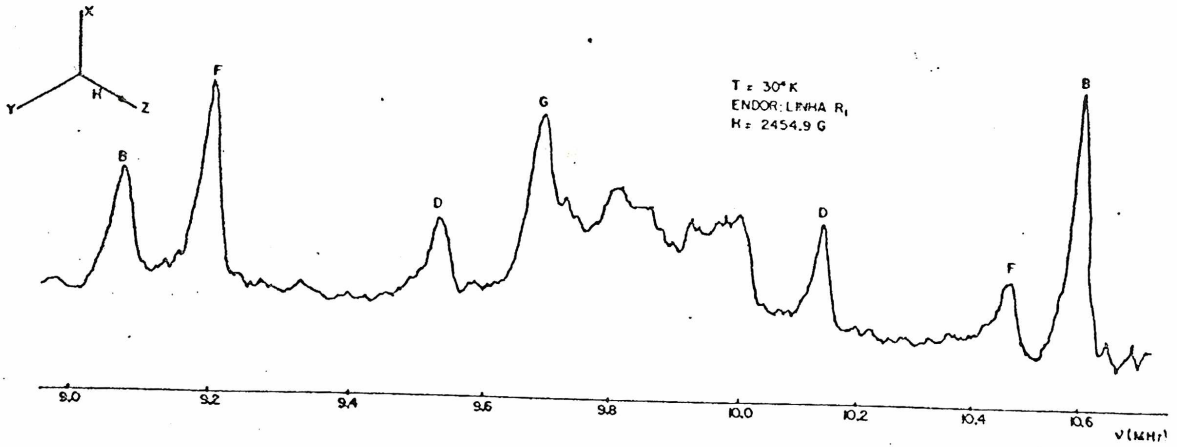


fig. 13

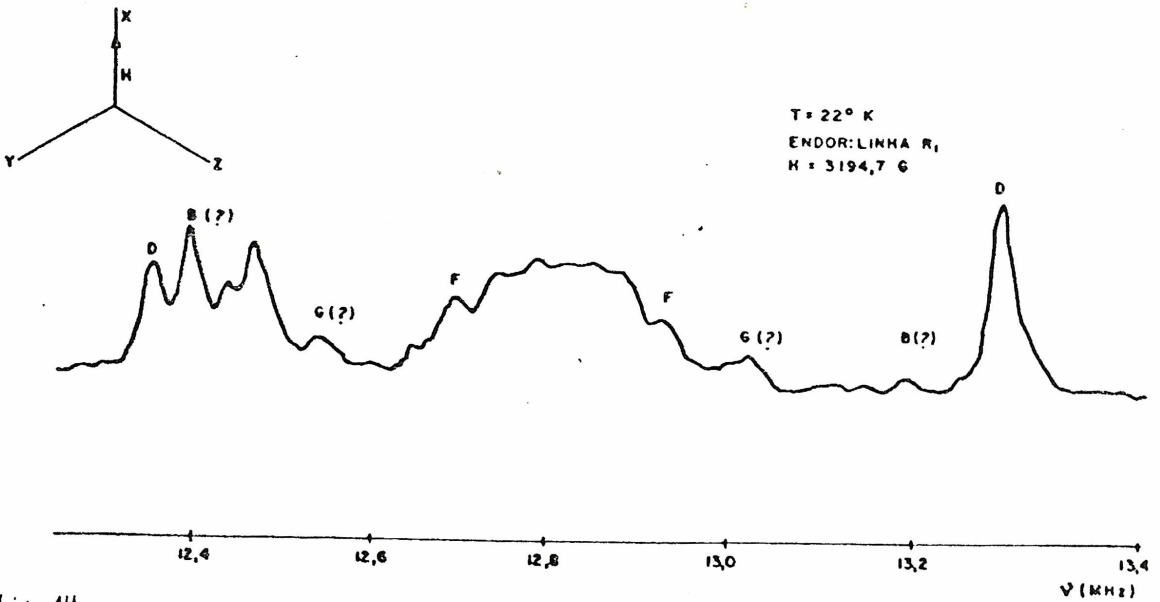


fig. 14

A frequência de ENDOR para um núcleo α é (ordem zero).

$$\nu_{\alpha} = \gamma H - m_s W_{hf}$$

$W_{hf} = A_x h_x^2 + A_y h_y^2 + A_z h_z^2$, h_i é o coseno diretor entre H e o eixo principal A_i . Cada núcleo então apresenta duas linhas no espectro de ENDOR separadas de W_{hf} (no caso de $W_{hf} < \gamma H$).

A razão giromagnética (γ) para o fluor é 4,0055 KHz/G. Para o campo magnético no intervalo de 2400 a 3200 G, espera-se transições nucleares no intervalo de 9,0 a 14 MHz. Para o potássio $\gamma=0,1987$ KHz/G, resultando em transições da ordem de 0,5 a 1,0 MHz.

O espectrômetro não funciona bem para frequências $\leq 1,0$ MHz. Os espectros de ENDOR apresentam linhas falsas, que mascaram as verdadeiras, tornando muito difícil a interpretação. Devido a este problemas os parâmetros hiperfinos para os vizinhos potássio (A, C, E) não foram obtidos.

Os núcleos mais próximos do centro V_K produzem linhas de ENDOR mais afastadas da região central (γH) para a maior parte das orientações. Os núcleos mais distantes têm suas linhas bem próximas de γH , por isto esta região é uma superposição de várias linhas não identificáveis.

A associação de uma linha de ENDOR a um dos núcleos (B, D, F e G) é possível por causa da anisotropia de W_{hf} . Argumentos de simetria envolvendo a equivalência da rede + defeito num campo magnético estabelecem também a correspondência entre o núcleo e a linha.

Para fazer esta identificação, três conjuntos de espectros foram obtidos:

1 - Rotação do cristal em torno do eixo x, eixo $[100]$ do cristal. Corresponde ao campo magnético H no plano yz. Estes espectros foram obtidos centrando-se o campo na linha R_1 de EPR. O cristal foi girado de 5 em 5° desde H $\parallel [011]$ eixo y, corresponde ao ângulo $\xi_x = 0^\circ$,

até $H \parallel [1\ 1\ 0]$ eixo z , $\xi_x = 90^\circ$.

2 - Rotação do cristal em torno do eixo y , campo magnético no plano xz . Os espectros foram obtidos sobre a linha R_1 de EPR. Girou-se o cristal de 5 em 5° desde $H \parallel [1\ 1\ 0]$, $\xi_y = 0^\circ$ até $H \parallel [1\ 0\ 0]$, $\xi_y = 90^\circ$.

3 - Rotação em torno do eixo z , campo magnético no plano xy . Os espectros foram obtidos sobre a linha R_2 de EPR, de 5 em 5° desde $H \parallel [1\ 0\ 0]$, $\xi_z = 0^\circ$ até $H \parallel [0\ 1\ 1]$, $\xi_z = 90^\circ$.

Considerando o centro V_K e os núcleos vizinhos A a G, sua simetria é inferior à da rede. Com referência no sistema de eixos do centro V_K , $z[1\ 1\ 0]$, $y[1\ \bar{1}\ 0]$, $x[1\ 0\ 0]$, temos simetria de inversão. Para cada núcleo na posição (\vec{r}) existe um igual na posição ($-\vec{r}$). Se por uma operação de simetria um núcleo coincide com o outro, estes núcleos são equivalentes. Todos os núcleos considerados são portanto equivalentes aos pares para qualquer direção do campo magnético. Reflexão num plano de simetria que contém o campo magnético, é outra operação de simetria que faz pares de núcleos serem equivalentes.

Equivalência de núcleos significa superposição de linhas no espectro de ENDOR. Se grupos de núcleos são equivalentes, observa-se uma linha de cada lado do centro do espectro. Observa-se duas linhas de cada lado se os núcleos que se encontram à mesma distância do centro se dividem em dois grupos equivalentes.

Fazendo estas considerações, espera-se o seguinte:

- núcleos B (são em número de quatro e se localizam no plano xy); uma linha deve ser observada para rotação em torno de x e y , esta linha se divide para rotação em torno de z .

- núcleos D (são em número de quatro e se localizam no plano yz); uma linha deve ser observada para rotação em torno de y e z , esta linha se divide para rotação em torno de x .

- núcleos F (são em número de 2 e se localizam no eixo z).
 uma linha deve ser observada para as três rotações. Na rotação em torno de z a variação angular deve ser desprezível, por causa da simetria cilíndrica em torno de z. A interação hiperfina deve, portanto, tem um mesmo valor para os diferentes ângulos ξ_z .

- núcleos G (são em número de 8, localizados em planos paralelos a yz), são equivalentes em grupos de quatro para as três rotações. Duas linhas devem ser esperadas em cada plano.

Se o plano de simetria contém o núcleo, um dos seus eixos principais \tilde{e} é perpendicular a este plano e os outros dois se encontram neste plano.

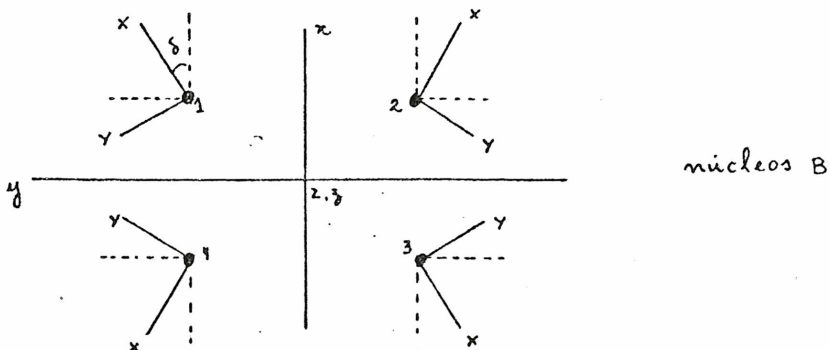
Para os núcleos F, os eixos principais X,Y,Z coincidem com os eixos x,y,z do centro.

Para os núcleos B, um dos eixos \tilde{e} $Z = z$, os outros dois eixos X e Y estão no plano xy e fazem um ângulo δ com x e y.

Para os núcleos D, um dos eixos \tilde{e} $X = x$, os outros dois, Y e Z estão no plano yz e fazem um ângulo δ' com y e z.

Para os núcleos G, os eixos, X,Y,Z fazem ângulos α, β, γ com x,y e z.

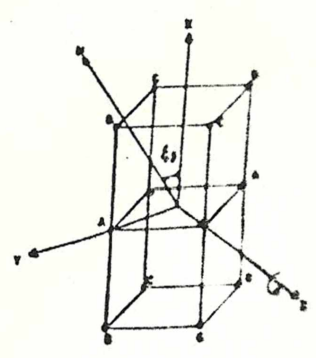
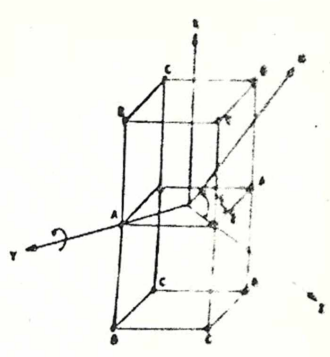
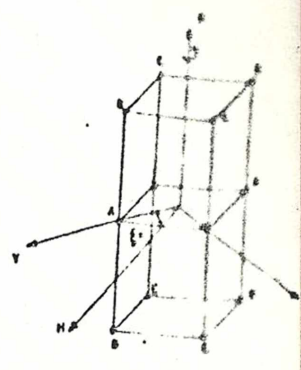
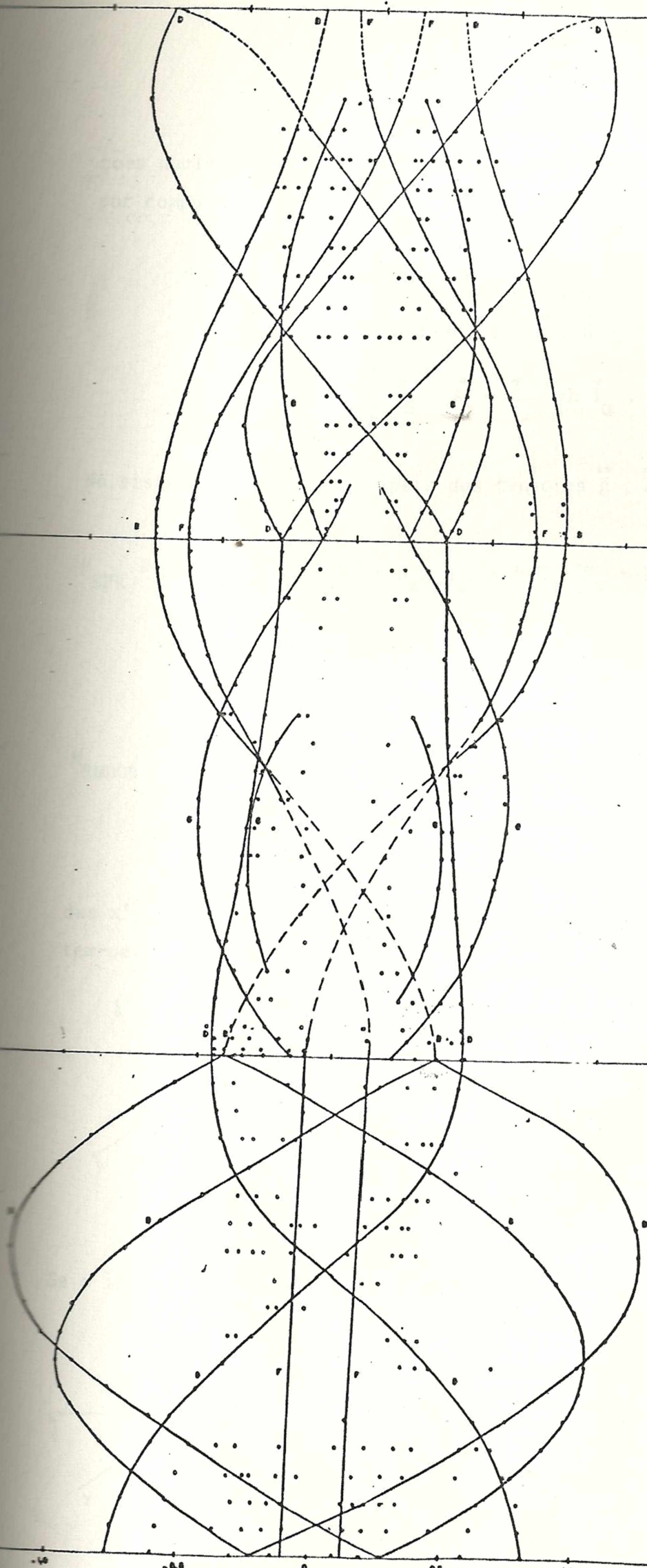
Se dois núcleos são equivalentes por uma operação de simetria, seus eixos principais são relacionados pela mesma operação.



Um eixo principal \hat{e} é identificado por um máximo ou mínimo na dependência angular dos espectros de ENDOR.

Os núcleos B, por exemplo, para H no plano xy, apresentam duas linhas de ENDOR. Uma para os núcleos 1 e 3 e a outra para os núcleos 2 e 4. Quando $\xi_z = \delta = 35^\circ$, tem-se um máximo, eixo X. A separação entre as linhas $(\nu \pm \gamma H_0)$ correspondentes a este par de núcleos, fornece o valor A_X . O outro máximo ocorre na outra linha quando $\xi_z = 90 - \delta = 55^\circ$, eixo Y. A separação entre as linhas correspondentes a este par de núcleos fornece o valor principal A_Y .

A dependência angular para as três rotações do campo magnético é mostrada na fig. . Os parâmetros obtidos estão na tabela I.



($\delta - \delta_H$) MHz

A frequência ν_α e o desvio hiperfino $\nu_\alpha - \gamma H$ das transições nucleares para os núcleos B, D e F foram calculados numericamente por computação⁽¹¹⁾, usando o seguinte Hamiltoniano de spin⁽¹²⁾.

$$H = H_{\text{EPR}} + H_{\text{ENDOR}}$$

$$H_{\text{EPR}} = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} + h \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S} - \gamma h \vec{I} \cdot \vec{H}$$

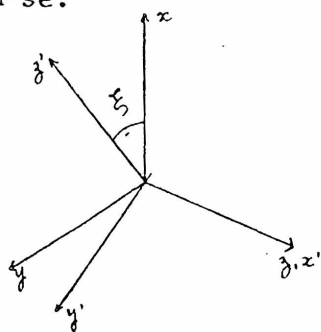
$$H_{\text{ENDOR}} = h \sum_{\alpha} \vec{I}_{\alpha} \cdot \vec{A}_{\alpha} \cdot \vec{S} - \gamma h \vec{I}_{\alpha} \cdot \vec{H}$$

No sistema de eixos principais dos tensores \vec{g} , \vec{A} e \vec{A}_{α} , tem-se

$$H_{\text{EPR}} = \beta (S_x g_x H_x + S_y g_y H_y + S_z g_z H_z) + h (I_x A_x S_x + I_y A_y S_y + I_z A_z S_z) - \gamma h (I_x H_x + I_y H_y + I_z H_z)$$

$$H_{\text{ENDOR}} = h \sum_{\alpha} I_{\alpha x} A_{\alpha x} S_x + I_{\alpha y} A_{\alpha y} S_y + I_{\alpha z} A_{\alpha z} S_z - \gamma h \vec{I}_{\alpha} \cdot \vec{H}$$

Os operadores S e I_{α} são expressos no sistema de coordenadas x', y', z' do campo magnético. Para o campo magnético no plano xy tem-se:

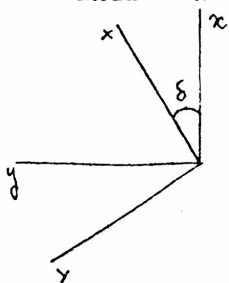


$$S_x = S_{z'} \cos \xi - S_{y'} \sin \xi$$

$$S_y = S_{z'} \sin \xi + S_{y'} \cos \xi$$

$$S_z = S_{x'}$$

Se o índice α corresponde aos núcleos B



$$I_{Bz} = I'_{z'}$$

$$I_{By} = I'_{y'} \cos \delta - I'_{x'} \sin \delta$$

$$I_{Bx} = I'_{y'} \sin \delta + I'_{x'} \cos \delta$$

$$I_{BZ} = I'_{x'}$$

$$I_{BY} = I'_{y'} \cos(\xi - \delta) - I'_{z'} \sin(\xi - \delta)$$

$$I_{BX} = I'_{y'} \sin(\xi - \delta) + I'_{z'} \cos(\xi - \delta)$$

$$S_Z = S_{x'}$$

$$S_Y = S_{y'} \cos(\xi - \delta) - S_{z'} \sin(\xi - \delta)$$

$$S_X = S_{y'} \sin(\xi - \delta) + S_{z'} \cos(\xi - \delta)$$

$$H_{EPR} = AS_{z'} + B(I_{x'}S_{z'} + I_{y'}S_{y'}) + C(I_{y'}S_{z'} - I_{x'}S_{y'}) + DI_{z'}S_{x'} + PI_{x'} + RI_{y'}$$

$$A = \beta H(g_x \cos^2 \xi + g_y \sin^2 \xi) = \beta H g_{\perp}$$

$$B = h A_{\perp} \cos \xi$$

$$C = -h A_{\perp} \sin \xi$$

$$D = -h A_{\parallel}$$

$$P = -\gamma h H \cos \xi$$

$$R = -\gamma h H \sin \xi$$

$$H_{ENDOR} = WI'_{z'} + W_{zz}S_{z'}I'_{z'} + W_{yy}S_{y'}I'_{y'} + W_{xx}S_{x'}I'_{x'} + W_{zy}(S_{y'}I'_{z'} + S_{z'}I'_{y'})$$

$$W = -\gamma h H_0$$

$$W_{zz} = h [A'_x \cos^2(\xi - \delta) + A'_y \sin^2(\xi - \delta)]$$

$$W_{yy} = h [A'_x \sin^2(\xi - \delta) + A'_y \cos^2(\xi - \delta)]$$

$$W_{xx} = h A'_z$$

$$W_{zy} = h(A'_x - A'_y) \cos(\xi - \delta) \sin(\xi - \delta)$$

As funções base escolhidas para calcular os elementos de matriz são

$$|S_m\rangle |I_m\rangle |I_{\alpha} M_{\alpha}\rangle$$

para $I = 0,1$, $S = 1/2$, $I_{\alpha} = 1/2$, são 16 funções. A matriz é 16×16 . Para os núcleos B e campo magnético no plano xy, a matriz é mostrada na fig. 47.

Foram construídas 3 matrizes para os núcleos B e 3 para os núcleos D. Para os núcleos F as matrizes coincidem com as de B e D, fazendo $\delta = 0^{\circ}$.

Os valores de \bar{g} e \bar{A} usados foram⁽¹⁰⁾

g_{\perp}	g_{\parallel}	$A_{\perp} (G)$	$A_{\parallel} (G)$
2,0214	2,0020	-28	908

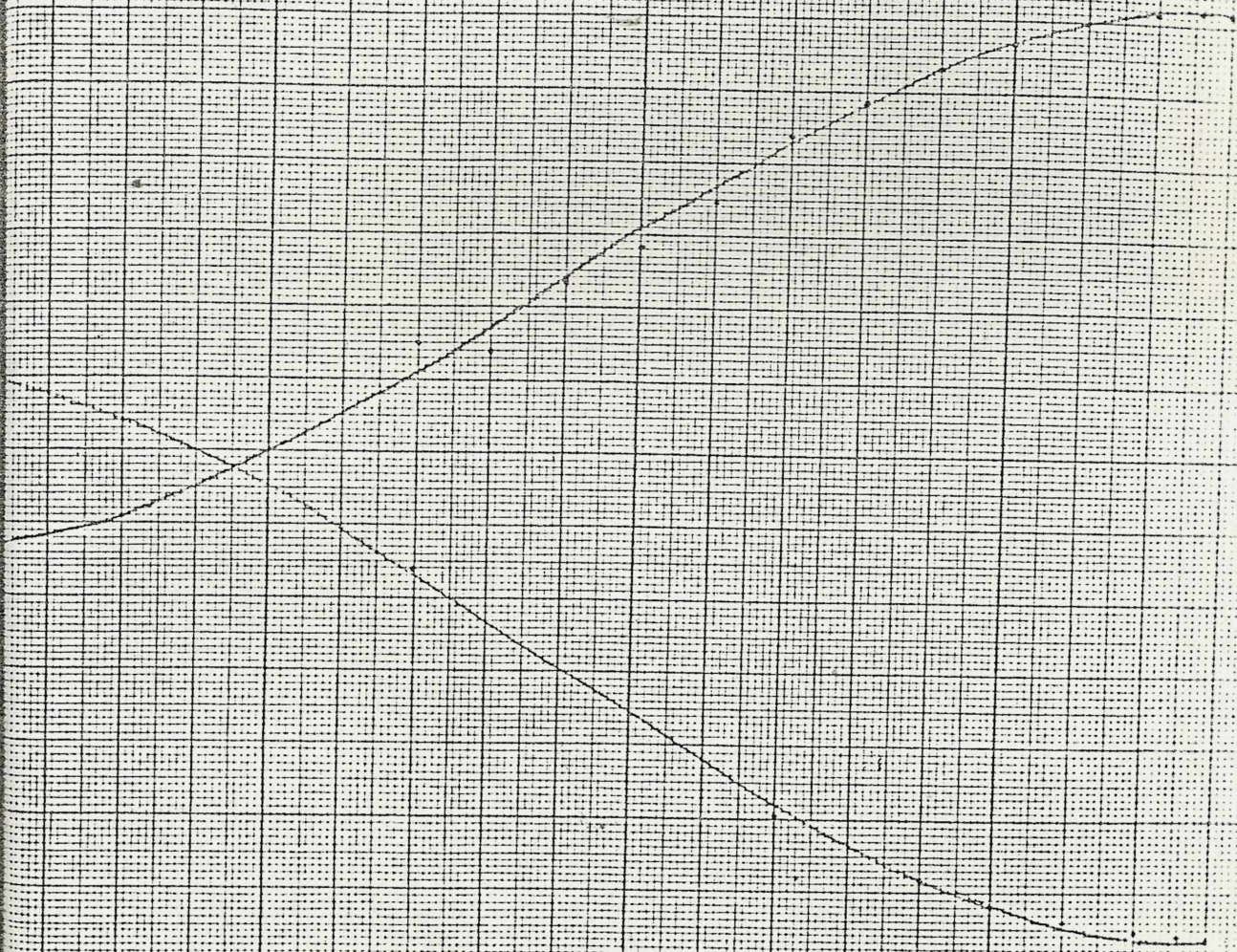
$$g_{\perp} = \frac{1}{2} (g_x + g_y)$$

A dependência angular experimental e teórica é mostrada na fig.

Nucleus P - 10/10/00

Alumina

50.0000000000

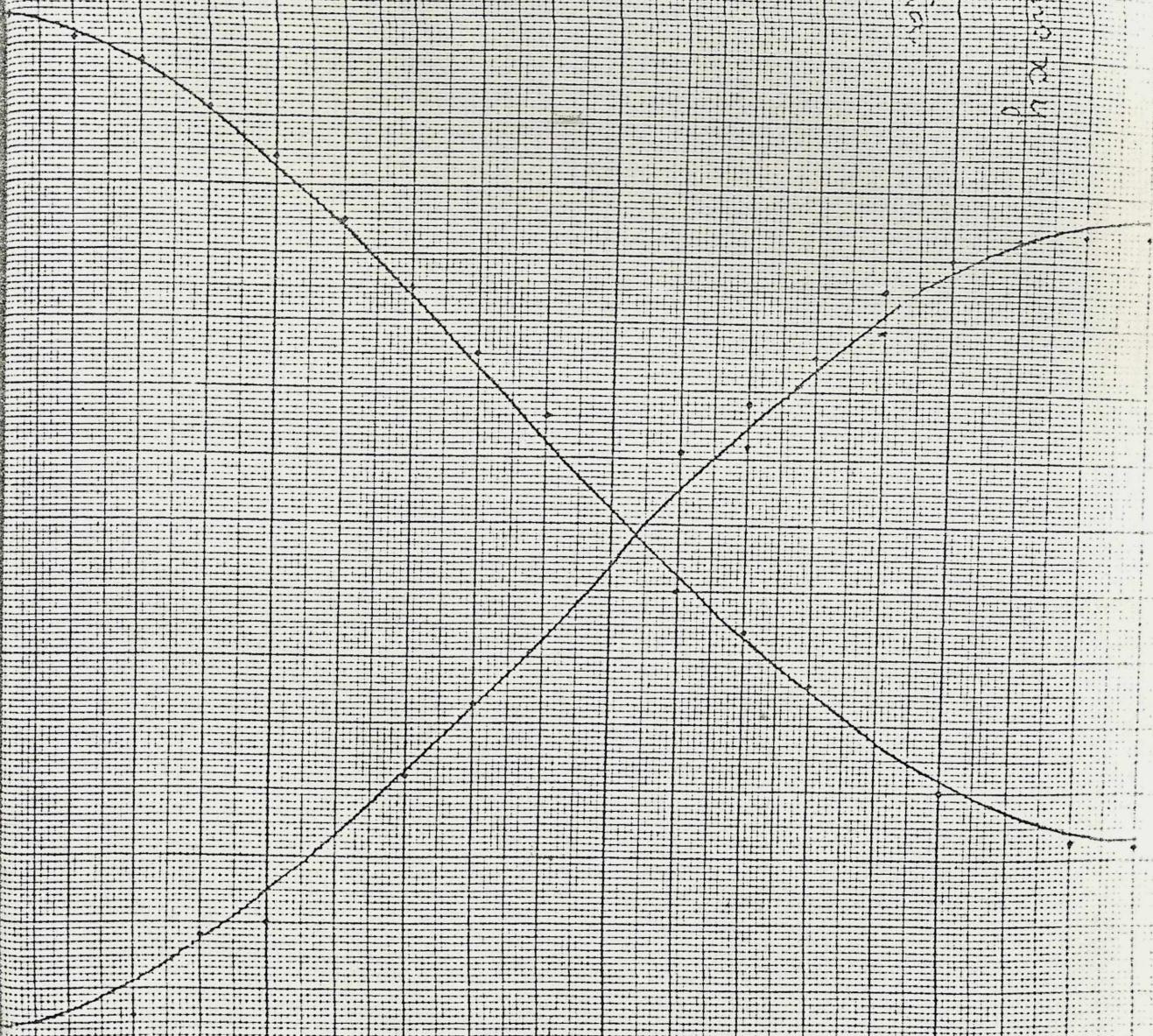


Wavelength $\lambda = 4861 \text{ \AA}$

Medium

• Airy's Disc

Fig. 19



X-axis

WILSON P. - 1900

1000

1000

1000

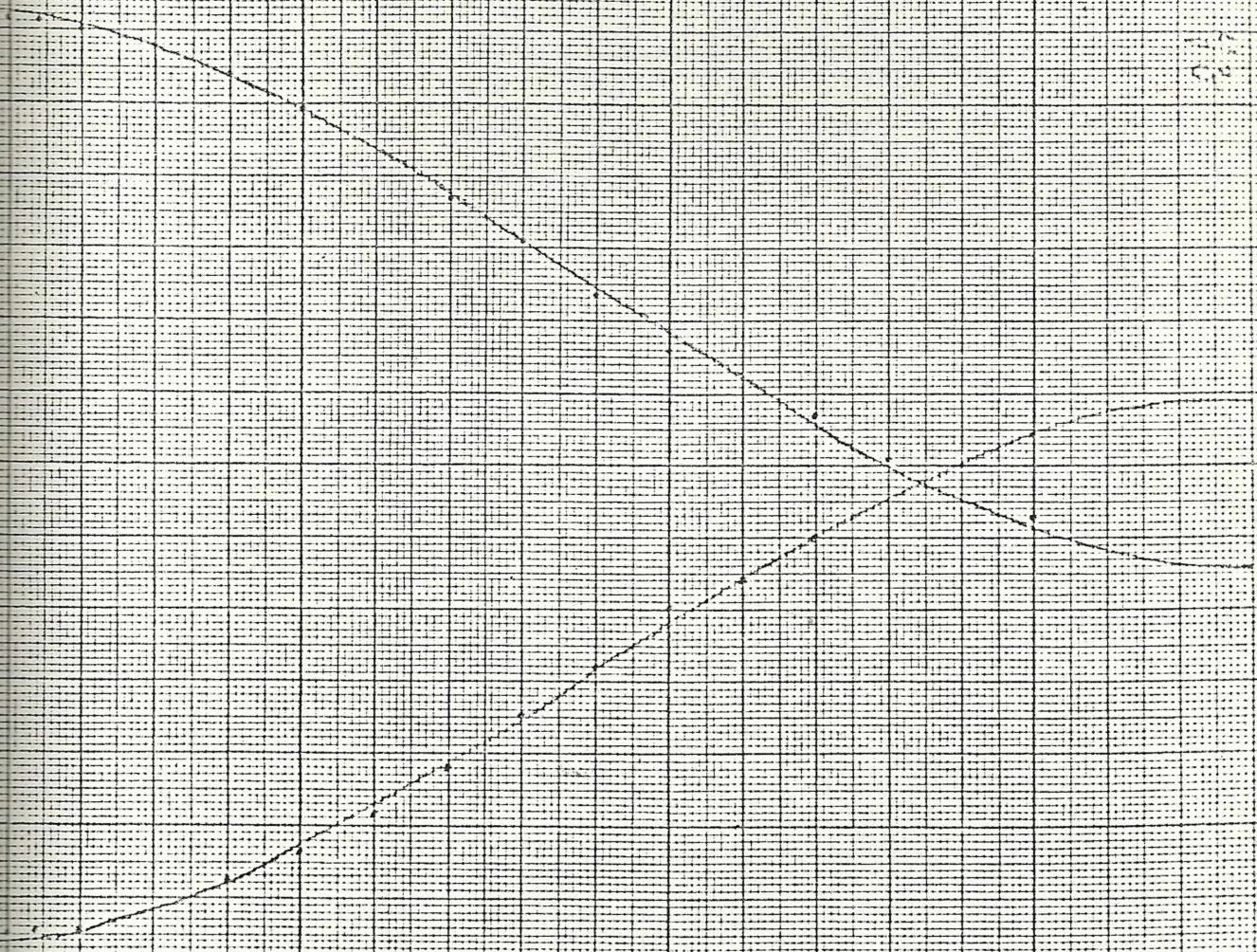


tabela I

PARAMETROS DOS ESPECTROS DE ENDOR DO CENTRO V_k NO LIF, NaF e KF

NUCLEOS	(MHz)				Orientações dos eixos principais			
	Ax	Ay	Az	a	α	β	γ	
LIF	A (Li)	-7,78	0,97	-5,36	-4,06	0°	0°	0°
	B (F)	-2,75	-8,69	-8,17	-6,54	34°	34°	0°
	C (Li)	2,70	-2,34	-1,80	-0,48	17°	0°	17°
	D (F)	-3,37	2,70	-2,36	-1,01	0°	10°	10°
	E (Li)	-1,43	-1,40	2,35	-0,16	0°	35°	35°
	F (F)	-1,98	-1,98	13,05	3,03	0°	0°	0°
NaF	A (Na)	-7,15	-4,10	-6,36	-5,87	0°	0°	0°
	B (F)	0,85	-4,57	-3,74	-2,49	36°	36°	0°
	C (Na)	1,40	-1,43	-1,12	-0,38	19°	0°	19°
	D (F)	-1,56	3,05	-1,22	0,09	0°	16°	16°
	F (F)	-1,10	-1,10	3,95	0,58	0°	0°	0°
	G (F)	-1,36	4,40	-1,22	0,61	~52°	~60°	~35°
KF	B (F)	2,38	-2,00	-1,53	-0,38	35°	35°	0°
	D (F)	-0,93	1,77	-0,90	-0,02	0°	17,5°	17,5°
	F (F)	-0,23	-0,23	1,29	0,28	0°	0°	0°

tabela II

	CONSTANTE DA REDE (\AA) [*]	NUCLEOS DO CENTRO V_k A_{II} (GAUSS)	LARGURA DA LINHA (GAUSS)	INTERAÇÃO DE CONTACTO (MHz)		
				B	D	F
LIF	2,010	887	12,9	-6,54	-1,01	3,03
NaF	2,310	898	9,0	-2,59	0,09	0,58
KF	2,665	908	2,3	-0,38	-0,02	0,28
RbF	2,815	908	11,0			

* A. M. Jeltz, T. L. Gilbert, J. P. Das, Phys. Rev. 184, 884, 1969.

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Como pode ser visto na tabela II, a interação hiperfina (A_{\parallel}) com os núcleos do centro V_K nos fluoretos alcalinos tem praticamente o mesmo valor, \tilde{a} medida em que a constante de rede aumenta. Por outro lado, na tabela I, observa-se um decréscimo da interação hiperfina com os núcleos vizinhos, \tilde{a} medida em que o parâmetro de rede aumenta.

Isto era de se esperar, pois o buraco está bem localizado e os núcleos vizinhos ao defeito mais distantes na rede.

Para os núcleos D observa-se uma pequena inversão na grandeza da interação de contato que não conseguimos explicar. Supondo que a variação da largura de linha (tabela II) é ligada \tilde{a} diminuição da interação hiperfina com os núcleos vizinhos, seria de se esperar que a largura de linha do RbF fosse menor que a do KF, o que não acontece. Pode ser que \tilde{a} medida em que a constante de rede aumenta, os núcleos mais próximos (A) tenham uma participação mais efetiva na largura de linha que os demais núcleos.

Neste caso esperaríamos uma interação de contato crescente para estes núcleos. Verifica-se que isto ocorre quando vamos do LiF para o NaF. As medidas de ENDOR do potássio no KF e as medidas de ENDOR no RbF, seriam interessantes para verificar esta relação entre a largura de linha e a interação hiperfina de contato. A obtenção destas medidas

era uma das intenções ao iniciar este trabalho, entretanto, a baixa frequência das linhas do potássio e a dificuldade de obter bons cristais de RbF impossibilitou-nos de atingir este objetivo.

A reorientação do centro V_K se faz de preferência por saltos de 60° (a orientação do centro passa da direção $[110]$ para $[011]$). A grande interação de contato com os núcleos B no LiF e NaF servem de suporte para esta hipótese. No KF, entretanto, esta interação é bem pequena, o que pode explicar o fato de não conseguirmos reorientar os centros com luz polarizada.

Em coerência com os resultados anteriores observou-se que a interação de contato com os núcleos B não é nula como seria de se esperar de uma análise da simetria do orbital σ_u do elétron desemparelhado. Este valor diferente de zero e negativo tem sido explicado como resultado da polarização de spin. Uma superposição da orbital σ_u do elétron desemparelhado com os orbitais dos íons vizinhos polariza por troca os elétrons dos íons vizinhos, o que resulta numa densidade de spin oposta ao spin do elétron desemparelhado. Como o centro V_K fica cada vez mais isolado na rede, o orbital σ_u deve se superpor menos com os núcleos vizinhos. Como resultado, a polarização de spin e portanto a interação de contacto devem diminuir.

BIBLIOGRAFIA

- 1 . T. Castner e W. Kanzig
J. Phys. Chem. Solids, 3, 178 (1957)
- 2 . T.D. Woodruff e W. Kanzig
J. Phys. Chem. Solids 5, 268 (1958)
- 3 . C.J. Delbecq, W. Hayes e P.H. Yuster
Phys. Rev. 121, 1043 (1961)
- 4 . Veja p. ex. G.E. Pake, "Paramagnetic Resonance"
W.A. Benjamin, New York, 1962
- 5 . C.P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance",
Harper and Row, New York, 1963
- 6 . R. Gazzinelli, "A Study of the V_k center in LiF by ENDOR"
(Thesis, Columbia University, 1964)
- 7 . D.F. Daly e R.L. Mieher
Phys. Rev. 175, 412 (1968)
- 8 . G. Feher, Phys. Rev. 114, 1219 (1959)
- 9 . R. Gazzinelli, J.G. Marra e G.M. Ribeiro
Rev. Bras. Fis. 2, 39 (1972)
10. D. Schoemaker, Phys. Rev. B, 7, 786 (1973)
11. G.M. Ribeiro, "EPR e ENDOR do centro V_k em SrF_2 "
(tese, Universidade de São Paulo, 19)
12. I.L. Bass, R.L. Mieher
Phys. Rev. 175, 421 (1968)