

## Descrição quântica de espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica

José Pedro Donoso

*Instituto de Física de São Carlos, USP  
Caixa Postal 369, 13560-970 São Carlos, SP*

Gaston E. Barberis

*Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp  
Caixa Postal 6165, 13083 - 970 Campinas, SP*

Trabalho recebido em 10 de agosto de 1996

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR ou ESR, em inglês) é uma técnica amplamente utilizada em física, química e biofísica. Ela se aplica em sistemas que possuem um spin eletrônico efetivo, como são os íons de metais de transição e de terras raras; os radicais livres em líquidos ou sólidos, os defeitos pontuais em sólidos (centros de cor ou átomos intersticiais) e os sistemas que contenham elétrons desemparelhados<sup>[1-5]</sup>.

Neste trabalho mostraremos que a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica é adequada para ilustrar alguns tópicos da teoria quântica, como por exemplo a álgebra dos operadores de momento angular, as regras de transição e a teoria das perturbações. Muitos textos modernos de mecânica quântica mencionam o fenômeno de ressonância magnética ao tratar o problema de um spin na presença de um campo magnético<sup>[6-12]</sup>. O fenômeno de absorção ressonante da radiação, na presença de um campo magnético, por um sistema que possui spin eletrônico, envolve transições entre estados de spin, sendo, portanto, descrito com o formalismo da mecânica quântica.

Para este trabalho foram escolhidos dois estudos que ilustram, de uma forma didática, como os métodos da mecânica quântica se aplicam para resolver o problema espectroscópico. Em primeiro lugar trataremos o problema de um “centro de impureza” num sólido cristalino<sup>[13]</sup>: o espectro de RPE do hidrogênio atômico ocupando sítios intersticiais no  $\text{CaF}_2$ <sup>[14]</sup>. Neste caso, a interação a ser considerada como perturbação da energia Zeeman, é a hiperfina, entre o spin eletrônico e o spin nuclear do próton. Além disso há também a interação super-hiperfina entre o spin eletrônico e o spin nuclear do átomo de fluor, do  $\text{CaF}_2$ . Veremos

que o espectro de RPE fornece uma informação microscópica muito detalhada sobre a estrutura e a simetria do hidrogênio intersticial.

Em segundo lugar discutiremos o espectro de RPE de um íon paramagnético imerso em um sólido cristalino. Neste caso as interações a serem consideradas são duas: a spin - órbita e a do campo cristalino. Esta última se origina do potencial eletrostático que descreve as interações coulombiana entre um elétron e todas as cargas externas ao íon no cristal. Em particular nos referiremos ao espectro de RPE do íon de terra rara  $\text{Ce}^{3+}$  em  $\beta$ -alumina<sup>[15]</sup>. Veremos que a técnica de RPE é de fundamental importância para conhecer o estado fundamental do íon num dado sistema cristalino. Cabe ressaltar que os sistemas cristalinos dopados com  $\text{Ce}^{3+}$  têm despertado um grande interesse motivado nas potencialidades de utilização em lasers ultravioleta de estado sólido<sup>[16,17]</sup>, em fibras ópticas<sup>[18]</sup>, em dispositivos eletro-luminescentes<sup>[19]</sup>, e em cristais cintiladores para detectores de radiação<sup>[20]</sup>.

Estes dois estudos fazem parte da literatura especializada de RPE<sup>[1-4]</sup> e foram escolhidos porque oferecem ao estudante de mecânica quântica uma oportunidade única de interpretar um resultado espectroscópico utilizando métodos quânticos bem conhecidos.

## I. A experiência de R.P.E.

A propriedade fundamental de um elétron é seu momento angular intrínseco  $S$ , denominado *spin*. O momento magnético associado é

$$\mu_e = -g\beta S \quad (1)$$

onde a grandeza  $g$  é uma constante adimensional denominada fator  $g$  eletrônico, e  $\beta$  é o magneton de Bohr. Se aplicamos um campo magnético constante  $H$  sobre o sistema, haverá uma interação entre o campo e o momento magnético  $\mu_e$ . Esta interação é descrita por um hamiltoniano de spin:

$$\mathbf{H} = -\mu \cdot H = g\beta H S_z \quad (2)$$

onde, por convenção, o eixo  $z$  se toma na direção do campo magnético aplicado. Como  $S = 1/2$  para o elétron, teremos duas “orientações” permitidas para o spin, chamadas de “paralela” ou de antiparalela” ao campo  $H$ . As duas funções de spin eletrônico são rotuladas  $|\alpha_e \rangle$  e  $|\beta_e \rangle$  com números quânticos de spin  $M_s = +1/2$  e  $M_s = -1/2$ . Esta notação para as funções de onda é equivalente as utilizadas nos textos de mecânica quântica para sistemas de dois níveis, como por exemplo  $|+\rangle$  e  $|-\rangle$  [6,8,12]. Se  $S$  é o operador de spin, então

$$\begin{aligned} S_z |\alpha_e \rangle &= +1/2 |\alpha_e \rangle \\ S_z |\beta_e \rangle &= -1/2 |\beta_e \rangle \end{aligned} \quad (3)$$

Aplicando o hamiltoniano de spin,

$$\begin{aligned} \mathbf{H} |\alpha_e \rangle &= E_\alpha |\alpha_e \rangle = \frac{1}{2} g\beta H |\alpha_e \rangle \\ \mathbf{H} |\beta_e \rangle &= E_\beta |\beta_e \rangle = -\frac{1}{2} g\beta H |\beta_e \rangle \end{aligned}$$

Temos então dois valores possíveis de energia,  $E_{\alpha\beta} = \pm \frac{1}{2} g\beta H$ . Estas são chamadas às vezes de energias Zeeman. A separação,  $\Delta E = g\beta H$  entre estes níveis aumenta linearmente com o campo magnético. Para induzir transições entre estes dois estados de spin deve-ser aplicado ao sistema um campo magnético oscilante de frequência  $\nu$ . A absorção de energia ocorre sempre que o vetor da componente magnética do campo oscilante seja perpendicular com o campo magnético estático  $H$ . A energia do foton  $h\nu$  deve corresponder

exatamente à separação de energia  $\Delta E$ , satisfazendo assim a condição de ressonância:

$$h\nu = g\beta H \quad (4)$$

Para um eletron livre o valor de  $g_0 = 2.00232$ . Porém para um elétron num cristal, o valor medido de  $g$  mostrará um desvio em relação a este valor, provocado pelo efeito do campo cristalino e a interação spin-órbita. Muitas vezes o valor do fator  $g$  fornece um meio de identificação da especie paramagnética e permite, como veremos mais tarde, conhecer o estado fundamental do íon no sistema. O fator  $g$  na relação (4) é independente da direção do campo magnético apenas em sistemas isotrópicos. Em sistemas anisotrópicos, as propriedades de ressonância são descritas em função da orientação do campo em relação aos eixos cristalinos (ou moleculares). Se os eixos principais do sistema forem X, Y e Z, o fator  $g$  para o campo  $H$  orientado ao longo do eixo X será  $g_{xx}$ . Naturalmente que em um sistema isotrópico,  $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ . Em um sistema com simetria axial, onde X e Y são equivalentes e Z define o eixo axial, o valor de  $g$  para  $H // Z$  é rotulado  $g_{\parallel} = g_{zz}$ . Para  $H$  no plano XY, isto é  $H \perp Z$ , define-se  $g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$ .

Um espectrômetro de RPE típico opera à frequência fixa, variando-se o campo magnético até que a condição de ressonância (4) seja satisfeita, o que resulta numa absorção de energia de microondas pelo sistema de spins. O método de detecção desta ressonância envolve a aplicação de um campo de modulação, que consiste em uma pequena variação senoidal do campo magnético externo. Desta forma se deteta apenas as mudanças na absorção (e não a absorção mesma) e o espectro de RPE registrará a primeira derivada da absorção. A ressonância é caracterizada apenas por dois parâmetros, seu valor de  $g$ , calculado com a relação (4) e a forma da linha. Num espectrômetro operando em banda X, onde a frequência de microondas é de 9.5 GHz ( $\lambda = c/\nu = 3$  cm), a ressonância de um eletron livre ( $g = 2.00232$ ) será observada, de acordo a relação (4), num campo de aproximadamente 3400 Gauss.

## II. Espectro de RPE do hidrogênio no CaF<sub>2</sub>

O espectro de RPE do hidrogênio atômico no cristal de estrutura fluorita CaF<sub>2</sub> consiste em dois grupos de

linhas separadas em aproximadamente 500 G e centradas em  $g \approx 2.0$  [14] (Fig. 1). Cada grupo, por sua vez, contém nove linhas finas. Além disso, aparecem umas pequenas linhas entre as linhas maiores. Este espectro foi obtido num campo orientado ao longo da direção [100] do cristal cubico, de modo que todos os eixos hidrogênio - fluor tinham o mesmo ângulo com o campo magnético. As amostras são preparadas por irradiação do  $\text{CaF}_2$  com raios-x, após um tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio. Como resultado, os átomos de  $H$  penetram no cristal, atingindo-se concentrações acima de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Estes átomos ocupam os sitios intersticiais livres da sub-rede cubica formada pelos íons fluor (Fig. 2). Desta forma, cada átomo de hidrogênio terá oito fluors primeiros vizinhos, com a uma distância H-F de  $\sqrt{3} a_0/2 = 2.36$  Angstrom ( $2a_0$  é o parâmetro de rede do  $\text{CaF}_2$ ).

Para explicar o espectro da Fig. 1 é necessário, em primeiro lugar, obter expressões para as energias dos níveis de spin, na presença de um campo magnético. Como o átomo de hidrogênio tem um elétron (spin  $S = 1/2$ ) e um próton (spin  $I = 1/2$ ), há duas orientações possíveis para o spin eletrônico ( $M_s = +1/2$  e  $-1/2$ ) e duas orientações para o spin do próton ( $M_I = +1/2$  e  $-1/2$ ), dando lugar a quatro combinações possíveis. As funções de onda que descrevem esses arranjos são degeneradas na ausência de uma interação magnética. O campo magnético desdobra estes níveis de spin ao aparecerem as interações entre o campo  $H$  e o spin do elétron  $S$ , e entre o campo  $H$  e o spin nuclear  $I$ . A seguir, consideraremos, como termo perturbativo, o efeito da interação tipo contato entre o spin eletrônico e o spin nuclear do próton (“acoplamento hiperfino”). E por último, consideraremos a interação chamada super-hiperfina, entre o spin eletrônico do hidrogênio e o spin nuclear do  $^{19}\text{F}$ .

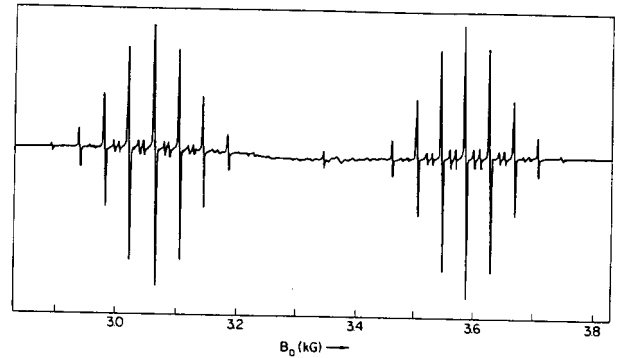


Figura 1. Espectro de RPE de átomos de  $H$  em sitios intersticiais de  $\text{CaF}_2$ . O campo magnético externo esta aplicado em direção paralela ao eixo [100]. A linha central, perto de 3.35 KG é um marcador de  $g$  [14].

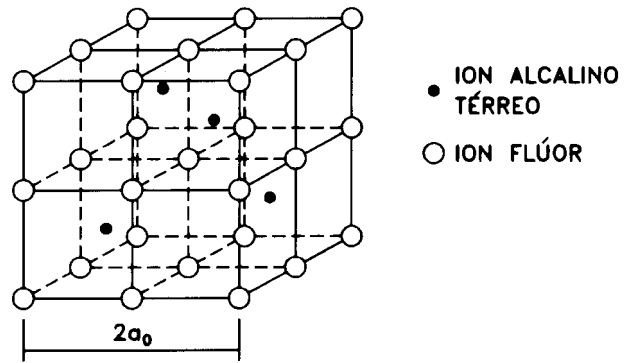


Figura 2. Estrutura flourita do  $\text{CaF}_2$ . Os átomos de fluor formam uma rede cubica com os íons  $\text{F}^-$  nos cantos dos cubos. O íon  $\text{Ca}^{2+}$  ocupam posições de corpo centrado em forma alternada.

O problema do efeito Zeeman no átomo de hidrogênio é bem conhecido, sendo tratado em numerosos textos de mecânica quântica [6,7,11] e de física atômica [21,22]. Vamos apenas rever os resultados principais. As duas funções de spin eletrônico são:  $|\alpha_e\rangle$  e  $|\beta_e\rangle$ , com números quânticos de spin  $M_s = +1/2$  e  $M_s = -1/2$ . De forma semelhante são definidas as funções de spin nuclear,  $|\alpha_n\rangle$  e  $|\beta_n\rangle$ . Então,

$$\begin{aligned} S_z |\alpha_e\rangle &= +1/2 |\alpha_e\rangle & S_z |\beta_e\rangle &= -1/2 |\beta_e\rangle \\ I_z |\alpha_e\rangle &= +1/2 |\alpha_e\rangle & I_z |\beta_e\rangle &= -1/2 |\beta_e\rangle \end{aligned}$$

As funções base apropriadas para os quatro arranjos possíveis destes spins são

$$\varphi_1 |\alpha_e \alpha_n\rangle \quad \varphi_2 |\alpha_e \beta_n\rangle \quad \varphi_3 |\beta_e \alpha_n\rangle \quad \varphi_4 |\beta_e \beta_n\rangle \quad (5)$$

### i) Energias de ordem zero: termo Zeeman

Tanto o momento magnético nuclear como o momento magnético eletrônico interagem com o campo magnético aplicado. Portanto o hamiltoniano Zeeman contém ambas as contribuições:

$$\mathbf{H}_0 = g\beta H S_z - \gamma \hbar H I_z \quad (6)$$

$$\mathbf{H}_0 |\alpha_e \beta_n \rangle = g\beta H S_z |\alpha_e \rangle \cdot |\beta_n \rangle - \gamma \hbar H |\alpha_e \rangle \cdot I_z |\beta_n \rangle = \left( \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} \gamma \hbar H \right) |\alpha_e \beta_n \rangle$$

Assim, as energias de ordem zero são:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} \gamma \hbar H \\ \epsilon_2 &= \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} \gamma \hbar H \\ \epsilon_3 &= -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} \gamma \hbar H \\ \epsilon_4 &= -\frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} \gamma \hbar H \end{aligned} \quad (7)$$

### ii) Interação hiperfina

Agora consideraremos o efeito do acoplamento hiperfino entre o spin eletrônico e o spin nuclear do próton, no átomo de hidrogênio, atuando como um termo perturbativo. Esta aproximação será justificada mais tarde. O hamiltoniano desta interação é:

$$\mathbf{H}_1 = \mathbf{A}_0 \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} = \mathbf{A}_0 (S_z I_z + S_x I_x + S_y I_y) \quad (8)$$

onde  $\mathbf{A}_0$  é a constante de acoplamento hiperfino. Note-mos em primeiro lugar, que os operadores  $S_x$ ,  $S_y$ ,  $I_x$  e  $I_y$  não afetam as energias dos estados  $\varphi_1$  e  $\varphi_4$  mas produzem efeitos de segunda ordem<sup>[2]</sup>. Para o tratamento em primeira ordem nos limitamos ao primeiro termo em  $\mathbf{H}_1$ , que dá uma matriz diagonal para  $\mathbf{A}_0 \mathbf{I}_z \mathbf{S}_z$ , de elementos:

$$\begin{aligned} \langle \alpha_e \alpha_n | A_0 S_z I_z | \alpha_e \alpha_n \rangle &= \frac{1}{4} \mathbf{A}_0 \\ \langle \beta_e \alpha_n | A_0 S_z I_z | \beta_e \alpha_n \rangle &= -\frac{1}{4} \mathbf{A}_0 \\ \langle \alpha_e \beta_n | A_0 S_z I_z | \alpha_e \beta_n \rangle &= -\frac{1}{4} \mathbf{A}_0 \\ \langle \beta_e \beta_n | A_0 S_z I_z | \beta_e \beta_n \rangle &= \frac{1}{4} \mathbf{A}_0 \end{aligned} \quad (9)$$

onde  $\gamma$  é o fator giromagnético, que para o próton vale 4.2576 KHz/G (ou  $2.675 \times 10^8$  1/Ts). As funções (5) são todas autofunções de  $\mathbf{H}_0$  as energias de ordem zero se podem calcular facilmente. Por exemplo<sup>[2]</sup>:

Estas são as correções de primeira ordem dos níveis de energia. A Fig. 3 mostra o diagrama de níveis de energia após esta correção.

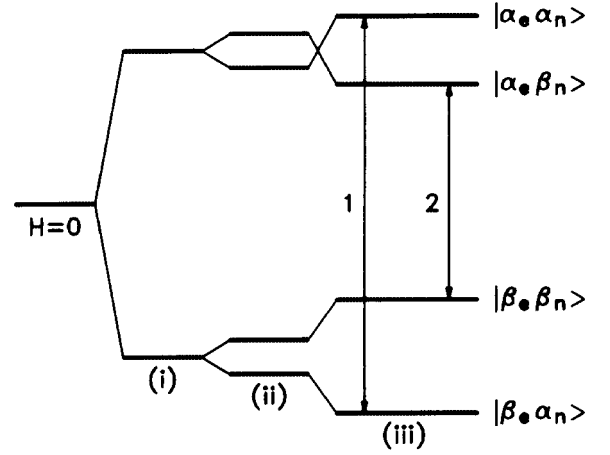


Figura 3. Níveis de energia do átomo de hidrogênio e as transições permitidas de RPE, nas frequências  $hu = g\beta H \pm A_0/2$ , onde  $A_0$  é a constante de acoplamento hiperfino. O desdobramento dos estados ocorre pelo efeito da interação do spin eletrônico com o campo magnético (i), do spin nuclear com o campo magnético (ii) e a interação hiperfina entre o spin eletrônico e o spin nuclear do próton do átomo de hidrogênio (iii).

### iii) o espectro de RPE

Como já dissemos, em uma experiência de RPE aplica-se um campo magnético oscilante  $H_1$  (o campo de microondas) cuja frequência  $\omega = 2\pi\nu$  é exatamente a de ressonância, induzindo-se assim transições entre os níveis de spin. Este campo rotante deve ser aplicado perpendicular ao campo magnético principal  $H$ . Consideremos, por exemplo, um campo rotante de intensidade  $2H_1 \cos \omega t$  aplicado na direção  $x$ . O espectro de RPE observado será resultante das transições  $\alpha_e \alpha_n \rightarrow \beta_e \beta_n$ . O termo da perturbação (dependente do tempo) na amostra de hidrogênio, pode ser escrito<sup>[2]</sup>:

$$V(t) = 2(g\beta H_1 S_x - \gamma \hbar H_1 I_x) \cos \omega t = 2V \cos \omega t \quad (10)$$

Como a transição de RPE é causada apenas pelo efeito

do campo rotante  $H_1$  sobre o spin do elétron, podemos omitir o operador  $I_x$  do spin eletrônico na expressão (10). A probabilidade de transição de um estado  $n$  para um estado  $m$  será:

$$P_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle n|V|m \rangle|^2 \delta(w_{nm} - w) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \langle n|S_x|m \rangle^2 (g\beta H_1)^2 \delta(w_{nm} - w) \quad (11)$$

As únicas transições envolvidas são as que mudam o spin eletrônico, ou seja  $\alpha_e \alpha_n \rightarrow \beta_e \alpha_n$  e  $\alpha_e \beta_n \rightarrow \beta_e \beta_n$ , cujos elementos de matriz são:

$$\begin{aligned} \langle \alpha_e \alpha_n | S_x | \beta_e \alpha_n \rangle &= \langle \alpha_e | \frac{1}{2}(S^+ + S^-) | \beta_e \rangle \langle \alpha_n | \alpha_n \rangle = \frac{1}{2} \\ \langle \alpha_e \beta_n | S_x | \beta_e \beta_n \rangle &= \langle \alpha_e | \frac{1}{2}(S^+ + S^-) | \beta_e \rangle \langle \beta_n | \beta_n \rangle = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Os outros elementos de matriz de  $S_x$  são nulos, portanto as transições correspondentes serão proibidas em RPE. Assim, as regras de seleção que governam as transições de RPE são:

$$\Delta M_S = \pm 1 \quad \Delta M_I = 0 \quad (12)$$

Verificamos que as transições  $\alpha_e \alpha_n \rightarrow \beta_e \alpha_n$  e  $\alpha_e \beta_n \rightarrow \beta_e \beta_n$  (rotuladas 1 e 2 na Fig. 3) dão origem as linhas espectrais de RPE, de frequências:

$$\begin{aligned} h\nu_a &= \left( \frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}\gamma \hbar H + \frac{A_0}{4} \right) - \left( -\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}\gamma \hbar H + \frac{A_0}{4} \right) = g\beta H + \frac{1}{2}\mathbf{A}_0 \\ h\nu_b &= \left( \frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}\gamma \hbar H + \frac{A_0}{4} \right) - \left( -\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}\gamma \hbar H + \frac{A_0}{4} \right) = g\beta H - \frac{1}{2}\mathbf{A}_0 \end{aligned} \quad (13)$$

Assim, o espectro de RPE de primeira ordem consiste de duas linhas de praticamente a mesma intensidade, separadas por  $\mathbf{A}_0$ . Esta constante do acoplamento hiperfino é proporcional ao quadrado da amplitude da função de onda eletrônica no núcleo<sup>[6,7,11,22]</sup>. Em unidades S.I.:

$$\mathbf{A}_0 = \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{8\pi}{3} g\beta\gamma \hbar |\psi(0)|^2 \quad (14)$$

No átomo de hidrogênio, o elétron ocupa o orbital 1s, portanto

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r/a_0) \quad (15)$$

onde  $a_0$  é o raio de Bohr. Substituindo esta função de onda na expressão da constante hiperfina, temos

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_0 &= \frac{2\mu g\beta\gamma \hbar}{3\pi a_0} \\ &= \frac{2(4\pi \times 10^{-7})(2.00229)(9.2741 \times 10^{-24})(2.675 \times 10^8)(1.05459 \times 10^{-34})}{3\pi(0.529177 \times 10^{-10})^3} \\ &= 9.42697 \times 10^{-25} \text{ J} \end{aligned}$$

Ou seja,  $\mathbf{A}_0/h = 1422.7$  MHz. Este é o maior desdobramento hiperfino para o próton observado em RPE, pois o elétron do átomo de hidrogênio tem 100% de caráter s<sup>[2,3]</sup>. O comprimento de onda correspondente a

esta frequência é  $\lambda = c/\nu = 21.121$  cm, ou seja trata-se da bem conhecida “linha dos 21 cm” emitida pelo hidrogênio inter-estelar<sup>[11,22]</sup>.

Assim, a interação hiperfina entre o spin eletrônico e o spin nuclear do átomo de hidrogênio é responsável pelo dubleto definido pelos dois grupos de linhas do espectro de RPE da Fig. 1. É importante notar que o desdobramento hiperfino a (“splitting constant”) medido em Gauss, a partir da separação das linhas no espectro de RPE, está relacionado com a constante de acoplamento hiperfino,  $\mathbf{A}_0$  (“hyperfine coupling constant”) expresso em MHz, através da relação  $a = hA_0/g\beta$  [3]. Na Fig. 1,  $\mathbf{a} = 520$  G, o que dá uma constante de acoplamento hiperfino de 1457 MHz [13].

#### iv) Interação super - hiperfina

Muitas vezes o elétron está rodeado de outros núcleos magnéticos vizinhos. Se, por motivos de simetria ou outros, estes núcleos tiverem o mesmo valor de  $A_0$ , então eles são considerados magneticamente equivalentes, e o espectro de RPE será rico em linhas resultantes do desdobramento hiperfino. Sabemos de (ii), que a interação hiperfina do elétron ( $S=1/2$ ) com um próton ( $I=1/2$ ) provoca um desdobramento nos níveis de energia eletrônicos em dois estados. Em geral, para um spin nuclear  $I$  haverá  $2I+1$  níveis de energia por cada valor de  $M_s$ .

Estes conjuntos de núcleos equivalentes podem ser tratados como se a interação fosse de apenas um núcleo de spin nuclear igual à soma de todos os spins nucleares do conjunto. Ou seja, se há  $n$  núcleos equivalentes de spin  $I$ , o número de níveis será  $(2nI + 1)$  para cada valor de  $M_s$ , resultando num espectro de RPE com  $(n + 1)$  linhas. As intensidades relativas destas linhas são proporcionais aos coeficientes resultantes da expansão binomial de ordem  $n$ , ou seja  $(1 + x)^n$ . O arranjo destes coeficiente, para  $n$  crescente, dá como resultado o conhecido triângulo de Pascal [3].

No espectro de RPE do hidrogênio atômico no  $\text{CaF}_2$  mostrado na Fig. 1, verificamos que cada grupo do dubleto contém nove linhas. Estes espectros são resultantes da interação hiperfina entre o spin eletrônico ( $S=1/2$ ) e o spin nuclear do núcleo  $^{19}\text{F}$  ( $I=1/2$ ). A forma deste espectro de nove linhas indica que o átomo de hidrogênio está colocado no centro de um cubo de íons de fluor (Fig. 2). O padrão de intensidades destas nove linhas está de acordo, dentro de um erro de 3%, com o padrão de intensidades espe-

rado para uma interação com oito núcleos equivalentes, **1:8:28:56:70:56:28:8:1**. Efetivamente na estrutura fluorita do  $\text{CaF}_2$ , cada átomo de hidrogênio colocado num sítio de corpo centrado terá como primeiros vizinhos oito íons  $F^-$  geometricamente equivalentes. Numa aproximação de “esferas duras”, considerando o raio iônico do  $F^-$  de 1.36 Å, haverá 1.0 Å disponível para o raio máximo do átomo de hidrogênio acomodado no centro do cubo. Desta forma, o espectro de RPE do hidrogênio em  $\text{CaF}_2$  permitiu estabelecer a equivalência magnética dos oito íons F.

#### v) Transições “proibidas”

Como foi dito anteriormente, se as funções  $|\alpha_s\rangle$  e  $|\beta_s\rangle$  são autofunções do hamiltoniano  $\mathbf{H}$  (eq. 2), as transições de RPE só se produzem para  $\Delta M_s = \pm 1$  e  $\Delta M_I = 0$ . Porém, em geral as autofunções não são totalmente puras. Isto significa que podemos ter misturas do tipo:  $c|\alpha_s\rangle + d|\beta_s\rangle$ , com  $|c| \gg |d|$ . Desta forma, transições estritamente proibidas serão agora fracamente permitidas, ainda que o campo magnético oscilante  $H_1$  esteja polarizado paralelo ao campo magnético aplicado.

Podemos explicar estas transições considerando que o campo magnético efetivo (total) no núcleo é composto pelo campo aplicado  $\mathbf{H}$  e uma contribuição efetiva criada pelo elétron na sua órbita. Isto faz que o campo magnético no núcleo ( $^{19}\text{F}$  neste caso) não seja totalmente paralelo ao campo externo. Como na experiência de RPE o campo  $H_1$  é perpendicular ao campo magnético externo, algumas transições proibidas podem aparecer no espectro [3]. As pequenas linhas satélites observados entre as linhas maiores no espectro da Fig. 1, são atribuídos a estas transições, ditas “proibidas”, nas quais a regra de seleção é  $\Delta M_s = \pm 1$  e  $\Delta M_F = \pm 1$  [14].

### III. Espectro de RPE do um íon $\text{Ce}^{3+}$ em $\beta$ -alumina

O estudo de íons de metais de transição e de terras raras em sólidos cristalinos constitui uma das áreas de pesquisas mais tradicionais da R.P.E. [1–5]. Em geral estes espectros são bastante complexos, com linhas resultantes de diferentes transições eletrônicas. Para interpreta-los precisamos calcular as propriedades

magnéticas do estado fundamental do íon no cristal, o que envolve considerar, entre outras, as interações coulombiana dos elétrons com outras cargas, o acoplamento spin-órbita, e o efeito do campo magnético externo. Este cálculo é realizado fazendo uso de um “*Hamiltoniano de spin*”, cuja forma pode ser deduzida a partir de considerações da simetria do sítio do íon no cristal. Os termos deste hamiltoniano de spin são expressos em função de operadores de spin, que atuam sobre as funções  $|M_L M_S\rangle$  de acordo com regras bem conhecidas na mecânica quântica. Este hamiltoniano tem a vantagem de fornecer uma descrição bastante completa dos dados experimentais.

Vamos descrever a configuração de elétron desemparelhado em termos dos números quânticos orbital e de spin,  $L$  e  $S$ , e consideraremos a seguir os efeitos do campo cristalino; do acoplamento spin-órbita e do campo magnético aplicado. Formalmente, o problema consiste em encontrar os autovalores de energia do Hamiltoniano:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{so} + \mathbf{H}_{cc} + \mathbf{H}_{mag} \quad (16)$$

Em princípio seria possível calcular todos os elementos de matriz de  $\mathbf{H}$ , solucionar o determinante secular e obter as energias. Porém, na prática emprega-se um procedimento de perturbações, considerando os vários termos de  $\mathbf{H}$  em ordem decrescente, sendo cada termo considerado como uma perturbação do precedente. No caso de íons de terras raras ( $4f^n$ ) temos que  $\mathbf{H}_{so} > \mathbf{H}_{cc} > \mathbf{H}_{mag}$ . Os efeitos de campo cristalino devem ser considerados como perturbações nos multipletes determinados pelo acoplamento de spin-órbita.

Ilustraremos este cálculo, considerando o espectro de RPE do íon de terra rara  $\text{Ce}^{3+}$  em  $\beta''$ -alumina. A Fig. 4 mostra o espectro obtido a 20 K, com o campo magnético paralelo e perpendicular ao eixo cristalográfico  $c$ . Para  $H \perp c$ , o espectro mostra uma linha intensa em  $g = 2.58$  e uma linha fraca em  $g = 4.16$ . Da variação angular do espectro (medida rodando o campo

magnético) os autores obtiveram, para a linha mais intensa, os seguintes valores para  $g$ :  $g_x = 2.58$ ,  $g_y = 2.15$  e  $g_z = 0.85$ <sup>[15]</sup>.

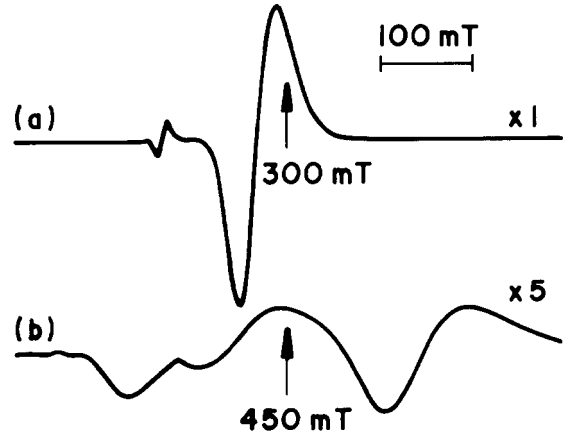


Figura 4. Espectro de RPE (banda X) a 20 K, de  $\text{Ce}^{3+}$  em  $\beta''$ -alumina ( $\text{Ce}_{0.31}\text{Na}_{0.75}\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{10.33}\text{O}_{17}$ ) com (a)  $H_{\parallel c}$  e (b)  $H_{\perp c}$ <sup>[15]</sup>.

### i) Estado fundamental do íon livre

O íon de terra rara  $\text{Ce}^{3+}$  contém um elétron desemparelhado na camada  $4f$ . Para este elétron  $f$ ,  $L = 3$  e  $S = 1/2$ . No estado trivalente os íons de terras raras apresentam uma configuração  $[\text{Pd}] 4f^n 5s^2 5p^6$ , onde a camada  $4f$  é interna as camadas  $5s$  e  $5p$ . Os dois valores possíveis do número quântico de momento angular total,  $J$ , são:  $(L + S) = 7/2$  e  $(L - S) = 5/2$ . O estado fundamental do íon livre, calculado de acordo a regra de Hund, é  $^2F_{5/2}$ . O fator- $g$  de Landé para o multiplete  $J = 5/2$ , é  $g_L = 6/7$ .

### ii) Acoplamento spin - órbita

Trabalharemos com as funções base  $|M_L M_S\rangle$ , onde  $M_L = 3, 2, \dots, -3$  e  $M_S = +1/2$  e  $-1/2$ . O operador de spin-órbita é,  $\mathbf{H}_{so} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ , onde a constante de acoplamento  $\lambda$  vale  $640 \text{ cm}^{-1}$  para o  $\text{Ce}^{3+}$ . Este operador pode ser escrito:

$$\mathbf{H}_{so} = \lambda(L_z S_z + L_x S_x + L_y S_y) = \lambda \left( L_z S_z + \frac{1}{2}[L^+ S^- + L^- S^+] \right) \quad (17)$$

Este operador atua sobre as funções base  $|M_L M_S\rangle$  da seguinte forma<sup>[4]</sup>:

$$\mathbf{H}_{so} |M_L M_S\rangle = \lambda M_L M_S |M_L M_S\rangle + (\lambda/2)[L(L+1) - M_L(M_L+1)]^{1/2}[S(S+1) - M_S(M_S-1)]^{1/2}$$

$$|M_L + 1, M_S - 1\rangle + (\lambda/2)[L(L+1) - M_L(M_L - 1)]^{1/2}[S(S+1) - M_S(M_S + 1)]^{1/2}|M_L - 1, M_S + 1\rangle$$

Calculamos os elementos de matriz  $\langle M_L M_S | \mathbf{H}_{so} | M_L M_S \rangle$ . Para  $J_z = 7/2$ :

$$\left\langle 3, \frac{1}{2} | \lambda L \cdot S | 3, \frac{1}{2} \right\rangle = \left\langle -3, -\frac{1}{2} | \lambda L \cdot S | -3, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{3}{2}\lambda$$

Para  $J_z = \pm 5/2$ :

$$\begin{aligned} \left\langle 3, -\frac{1}{2} | \lambda L \cdot S | 3, -\frac{1}{2} \right\rangle &= -\frac{3}{2}\lambda \\ \left\langle 3, -\frac{1}{2} | \lambda L \cdot S | 2, -\frac{1}{2} \right\rangle &= -\sqrt{\frac{3}{2}}\lambda \\ \left\langle 2, \frac{1}{2} | \lambda L \cdot S | 2, \frac{1}{2} \right\rangle &= \lambda \end{aligned}$$

Com estes resultados construímos a matriz:

$$\begin{pmatrix} -3/2 & \sqrt{3/2} \\ \sqrt{3/2} & 1 \end{pmatrix}$$

Os autovalores correspondentes são:  $-2\lambda$  e  $\frac{3}{2}\lambda$ . Do mesmo modo construímos as matrizes para  $J_z = \pm 3/2$  e  $\pm 1/2$ . Podemos verificar que os autovalores correspondentes a estas matrizes são também  $\frac{3}{2}\lambda$  e  $-2\lambda$ . Temos então um desdobramento em dois níveis,  $J = 7/2$  e  $J = 5/2$ , de energias  $\frac{3}{2}\lambda$  e  $-2\lambda$ . Como o  $\text{Ce}^{3+}$  está posicionado na primeira metade da série  $4f$ , e como  $\lambda > 0$ , o estado  $J = 5/2$  é o fundamental (Fig. 5). A separação entre estes dois estados é, aproximadamente

$$\Delta E = \left[ \frac{3}{2} - (-2) \right] \lambda = \frac{7}{2}\lambda = 2240 \text{ cm}^{-1} \text{ (0.28 eV)}$$

Diagonalizando as matrizes spin-órbita podemos encontrar as autofunções para  $J = 5/2$  em função dos  $|M_L M_S\rangle$ .

$$|J_z = 5/2\rangle = a|3, -\frac{1}{2}\rangle + b|2, \frac{1}{2}\rangle,$$

com  $a^2 + b^2 = 1$ .

Então:

$$\begin{pmatrix} -\frac{3}{2} - \epsilon & \sqrt{3/2} \\ \sqrt{3/2} & 1 - \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

de onde:  $a = \sqrt{6/7}$  e  $b = -\sqrt{1/7}$ .

Da mesma forma obtemos as demais autofunções.

$$|J_z = 5/2\rangle = \sqrt{6/7}|3, -\frac{1}{2}\rangle - \sqrt{1/7}|2, \frac{1}{2}\rangle,$$

$$|J_z = 3/2\rangle = \sqrt{5/7}|2, -\frac{1}{2}\rangle - \sqrt{2/7}|1, \frac{1}{2}\rangle,$$

$$|J_z = 1/2\rangle = \sqrt{4/7}|1, -\frac{1}{2}\rangle - \sqrt{3/7}|0, \frac{1}{2}\rangle, \quad (18)$$

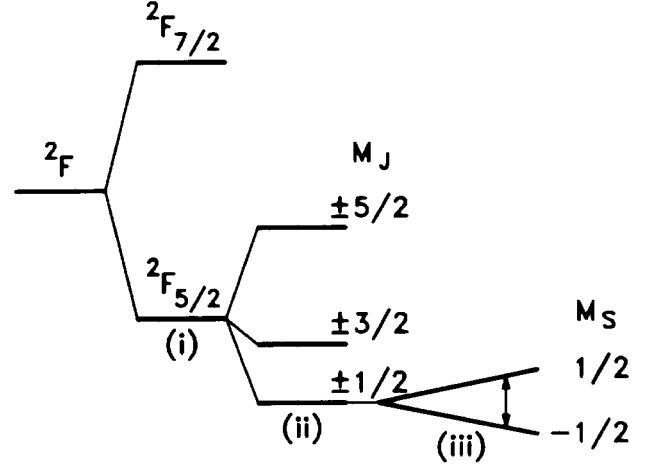


Figura 5. Níveis de energia do íon de terra rara  $4f^1$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  num campo cristalino de simetria trigonal. Os desdobramentos dos estados ocorre pela ação do acoplamento spin-órbita (i), do campo cristalino (ii) e do campo magnético externo (iii).

### iii) Campo Cristalino

Como dizemos anteriormente, as interações coulombianas entre um elétron e as cargas externas ao íon num cristal podem ser descritas por um potencial eletrostático  $V(r)$ , o qual reflete a simetria cristalina. Como a distribuição de carga associada com os íons vizinhos pode se sobrepor com as do elétron em questão, o tratamento completo deste problema é muito complexo. Uma forma de tratar este problema eletrostático é a teoria de Campo Cristalino, onde os íons são representados por cargas pontuais. Neste caso, o potencial  $V(r)$  satisfaz a equação de Laplace e pode ser desenvolvido em harmônicos esféricos<sup>[1,23]</sup>. Para calcular porém, as energias eletrônicas, precisamos expressar este potencial em termos de operadores quânticos. Isto se faz utilizando o método dos operadores equivalentes desenvolvido por Stevens. Estes operadores são formados substituindo-se, em  $V(r)$ , as funções  $r^2$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , e seus produtos, por



operadores  $L_x, L_y, L_z, L^+$  e  $L^-$ . Como há necessidade de se levar em conta as regras de comutação destes operadores, a construção destes operadores equivalentes não é nada trivial. Os detalhes podem ser encontrados em textos de RPE<sup>[1,3,4]</sup> ou de propriedades magnéticas dos sólidos<sup>[23]</sup>.

Se o íon paramagnético estiver numa simetria trigonal, o hamiltoniano de campo cristalino tem a forma geral:

$$H_{cc} = C_2^0 O_2^0 + C_4^0 O_4^0 + C_4^4 O_4^4 + C_6^0 O_6^0 + C_6^4 O_6^4 + C_6^6 O_6^6 \quad (19)$$

onde os  $O_n^m$  são os operadores equivalentes e os  $C_n^m$  são coeficientes a serem determinados. As expressões completas destes operadores  $O_n^m$ , assim como os valores dos elementos de matriz podem ser encontradas tabeladas na referência [1].

O cálculo dos elementos de matriz  $\langle M_L M_S | H_{cc} | M_L M_S \rangle$ , pode ser muito trabalhoso. Afortunadamente no caso que estamos tratando, a simetria do sítio do  $Ce^{3+}$  parece ser  $C_{3h}$ , a qual é a mais alta observada no plano de condução da  $\beta$ -alumina. Portanto consideraremos apenas o primeiro termo em

(19),  $O_2^0 = 3L_z^2 - L(L+1)$ , apropriado para um campo cristalino de simetria trigonal, atuando sobre as autofunções (18). Podemos verificar que este operador atua sobre o estado  $J = 5/2$  desdobrando-o em três dubletes,  $J_z = \pm 1/2, \pm 3/2$  e  $\pm 5/2$  (Fig. 5).

#### IV) Campo magnético aplicado

Para obter o operador que descreve a interação com o campo magnético externo, consideramos separadamente as contribuições orbitais e de spin. A primeira tem energia  $\mu_L \cdot \mathbf{H} = \beta \mathbf{L} \cdot \mathbf{H}$ , e a segunda  $\mu_S \cdot \mathbf{H} = \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{H}$ . Assim, o hamiltoniano magnético fica

$$H_{mag} = \beta H(L + 2S) \quad (20)$$

Calculamos os valores de  $g$  para o nível mais baixo,  $J_z = \pm 1/2$

$$g_{\parallel} = 2 \{ \langle + | L_z + 2S_z | + \rangle = 6/7$$

onde

$$| + \rangle = \sqrt{4/7} | 1, -\frac{1}{2} \rangle - \sqrt{3/7} | 0, -\frac{1}{2} \rangle$$

$$g_{\perp} = 2 \{ \langle + | L_x + 2S_x | - \rangle = \langle + | [L^+ L^-] + [S^+ + S^-] | - \rangle = 18/7$$

onde

$$| - \rangle = \sqrt{4/7} | -1, -\frac{1}{2} \rangle - \sqrt{3/7} | 1, -\frac{1}{2} \rangle$$

onde  $g_{\parallel}$  é o valor de  $g$  na direção do eixo  $C_3$  e  $g_{\perp}$  o valor

perpendicular a esse eixo. Da mesma forma são obtidos os valores de  $g$  dos outros dois dubletos. Os resultados são:

$$J_z = 1/2 \quad g_{\parallel} = 6/7 \quad g_{\perp} = 18/7$$

$$J_z = 3/2 \quad g_{\parallel} = 18/7 \quad g_{\perp} = 0$$

$$J_z = 5/2 \quad g_{\parallel} = 30/7 \quad g_{\perp} = 0$$

Comparando estes valores com aqueles observados para o  $Ce^{3+}$  em  $\beta$ -alumina<sup>[15]</sup> verificamos que há acordo se tomamos  $g_{\parallel} = g_z = 0.85$  e  $g_{\perp} = (g_x + g_y)/2 = 2.37$ . Estes valores se comparam bem com os esperados para um estado fundamental  $J_z = 1/2$  ( $g_{\parallel} = 0.86$  e  $g_{\perp}$

$= 2.57$ ). Estes resultados indicam que o íon  $Ce^{3+}$  ocupa uma posição no plano de condução da beta-alumina, a qual é identificada na literatura como um sítio  $m0$  ("mid-oxygen site")<sup>[24]</sup>.

As linhas fracas do espectro de RPE (Fig. 4) são consistentes com a esperada para um íon  $Ce^{3+}$  num sítio com simetria axial. Esta linha é atribuída aos íons nos sítios identificados como BR ("Beavers Ross sites") do plano de condução da beta alumina<sup>[24]</sup>. Comparando as áreas das linhas de RPE, encontra-se que apenas 1% dos íons observados ocupam esta segunda localização. O valor de  $g = 4.16$  encontrado experi-

mentalmente sugere que o estado fundamental do íon  $\text{Ce}^{3+}$  no sítio BR é  $J_z = 5/2$ , para o qual  $g_{\parallel} = 30/7 = 4.29$ .

Desta forma este estudo de RPE de  $\beta''$ -alumina dopada com  $\text{Ce}^{3+}$  permitiu determinar os sítios onde se encontram estes íons assim como o seu estado fundamental. Verificamos que num campo cristalino de simetria  $C_{3h}$ , o estado fundamental  ${}^2F_{5/2}$  é desdobrado em três dubletes, descritos por  $J_z = \pm 1/2, \pm 3/2$  e  $\pm 5/2$ <sup>[3,4]</sup>.

## V. O $\text{Ce}^{3+}$ em outros campos cristalinos

A experiência de RPE fornece uma informação muito detalhada sobre o estado fundamental do íon paramagnético numa dada matriz cristalina. Por exemplo, o estado fundamental do íon  $\text{Ce}^{3+}$  em  $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , onde  $g_{\parallel} = 3.813$  e  $g_{\perp} = 0.26$ <sup>[25]</sup> foi identificado como sendo o estado  $J_z = 5/2$ . Para o  $\text{Ce}^{3+}$  ocupando um sítio de simetria trigonal em  $\text{CaF}_2$  se encontra que  $g_{\parallel} = 2.38$  e  $g_{\perp} < 0.1$ , indicando que neste caso o estado fundamental seria o dublete  $J_z = 3/2$ <sup>[26]</sup>.

Em um campo cristalino de simetria tetragonal, como no  $\text{CaWO}_4$ , os valores de  $g$  encontrados experimentalmente ( $g_{\parallel} = 2.91$  e  $g_{\perp} = 1.42$ ) não podem ser explicados com os valores calculados para os dubletes puros  $J_z = \pm 1/2, \pm 3/2$  e  $\pm 5/2$ . Neste caso é necessário levar em conta a mistura dos estados  $M_J = |\pm 5/2\rangle$  com  $M_J = |\pm 3/2\rangle$  provocada pelo operador de campo cristalino  $O_4^4 = \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4)$ <sup>[1,4]</sup>.

Por outro lado, quando o campo cristalino tem simetria octaédrica, o estado  ${}^2F_{5/2}$  é desdobrado em um dublete ( $\Gamma_7$  na notação de Bethe) e um quadruplete ( $\Gamma_8$ ). Nos cristais  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  e  $\text{BaO}$  se encontra que o estado fundamental do íon  $\text{Ce}^{3+}$  no sítios de simetria cúbica é o duplete  $\Gamma_7$  misturado com um outro duplete  $\Gamma_7$  originado do estado excitado  ${}^2F_{7/2}$ <sup>[27]</sup>. Finalmente, no cristal  $\text{KMgF}_3$ , o estado fundamental do  $\text{Ce}^{3+}$  foi identificado como sendo o quadruplete  $\Gamma_8$ <sup>[28]</sup>.

Para terminar, chamamos a atenção para outros trabalhos de caráter didático sobre a interpretação de espectros de RPE, citados nas referências [29] a [32].

## Referências

1. A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of transition ions*. (Oxford, 1970).
2. A. Carrington e A. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, (Harper & Row, 1967).
3. J.A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz. *Electron Paramagnetic Resonance* (J. Wiley, 1994).
4. J.W. Orton, *Electron Paramagnetic Resonance* (Gordon & Breach, 1968).
5. C. P. Slichter, *Principles of magnetic resonance*. 3th edition, Chap. 11 (Springer Verlag, 1990).
6. C. Cohen - Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, *Quantum Mechanics*, Vol. II, Complement B-XI and Chap. XII, Sec. B.2 (Wiley, Hermann, 1977).
7. A.S. Davidov, *Quantum Mechanics*, Chap. VIII. (Pergamon Press, 1965).
8. D. Park, *Introduction to the quantum theory*, Chap. 6 (McGraw - Hill, 1964).
9. A. Das, A.C. Melissinos, *Quantum Mechanics*, Chap. 3. (Gordon & Breach, 1986).
10. F. Mandl, *Quantum mechanics*, Chap. 9 (Wiley, 1992).
11. A. Yariv, *An introduction to theory and applications of quantum mechanics*, Chap. 18 (Wiley, 1982).
12. J.J. Sakurai, *Modern Quantum mechanics*, Chapter 2 (Benjamin/ Cummings, 1985).
13. W.B. Fowler, ed. *Physics of Color Centers*, Chap. 8 (Academic Press, 1968).
14. J.L. Hall, R.T. Schumacher, *Phys. Rev.* **127**, (6) 1892 (1962).
15. J.D. Barrie, L.A. Momoda, B. Dunn, D. Gourier, G. Aka, D. Vivien, *J. of Solid State Chemistry* **86**, 94 (1990).
16. N. Sarukura, Z. Liu, Y. Segawa. *Optics Lett.* **20**, (6) 599 (1995).
17. F. Okada, S. Tagawa, K. Ohta, S. Koda, *J. Appl. Phys.* **75**, (1) 49 (1994).
18. D.M. Krol, J.R. Simpson, *Optics Letters* **16**, 1650 e 1391 (1991).
19. S.S. Sun, R.T. Tuenge, J. Kane, M. Ling. *J. Electrochem. Soc.* **141**, (10) 2877 (1994).
20. M. Moszynski, T. Ludziejewski, D. Wolski, W. Klammra, L.O. Norbin, *Nuclear Instr. Methods* **A345**, (3) 461 (1994).
21. B. Cagnac, J.C. Pebay Peyroula, *Physique Atomique*, Chap. 18 (Dunod, 1971)
22. H.A. Enge, M.R. Wehr, J.A. Richards, *Introduction to Atomic Physics*, Chap. 7 (Addison Wesley, 1972).

23. R.M. White, *Quantum Theory of magnetism*, Chap. 2 (McGraw Hill, (1970).
24. I. Chung, H.S. Story, W.L. Roth, J. Chem. Physics **63** (11) 4903 (1975) e **64** (10) 4126 (1976).
25. D.T. Petaris, G.H. Bellesis, N.S. Vandeven, S.A. Friedberg, J. Applied Phys. **70**, (10) 5998 (1991).
26. M.J. Weber, R.W. Bierig, Phys. Rev. **134** (6A) 1492 (1964).
27. R.W. Reynolds, Y. Chen, L.A. Boatner, M. Abraham. Phys. Rev. Letters **29**, (1) 18 (1972).
28. I.R. Ibranov, I. Fazlishanov, M.L. Falin, V.A. Ulanov. Sov. Phys. Solid State **34**, (10) 1745 (1992).
29. M.D. Sevilla, ESR of radiation produced free radicals. J. Chem. Education **58**, (2) 106 - 110 (1981).
30. M. Greenblatt, ESR of tetrahedral transition metal oxyanions (MO<sub>4</sub>)<sup>n-</sup> in solids. J. Chem. Education **57**, (8) 546 - 551 (1980).
31. J.S. Willis, Undergraduate ESR experiments. Am. J. Phys. **48**(9) 732 - 736 (1980).
32. J.W. Whittaker, Molecular paramagnetic resonance of gas-phase nitric oxide. J. Chem. Education **68**, (5) 421 - 423 (1991).