DETERMINAÇÃO DE AUTOVALORES PARA UMA HAMILTONIANA DE SPIN DO Mn^{2+} (S = I = 5/2) *

EDUARDO DI MAURO[a]
WALTER SANO[b]

RESUMO

Apresentamos um cálculo detalhado de autovalores para uma hamiltoniana de spin apropriada para Mn^{2+} em campo axial com interação hiperfina, pelo método de perturbação.

PALAVRAS-CHAVE: *Autovalor de Hamiltoniana de Spin; Íon de Manganês*

1 - INTRODUÇÃO

Num trabalho anterior analisamos a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) de íons Mn^{2+} dopados em $Zn(BF_4)_2.6H_2O$. Naquela ocasião, relatamos as propriedades conhecidas desta substância, bem como, outras novas que foram obtidas das variações angular e térmica dos espectros de RPE. Embora, Bleaney & Ingram tenham publicado as fórmulas que descrevem o centro das linhas de RPE, verifica-se que os autovalores que permitem obter estas fórmulas não foram publicadas. Como o cálculo destes autovalores é bastante trabalhoso e pelo fato do procedimento adotado ter aplicação para outros íons com quaisquer valores de S (spin eletrônico) e I (spin nuclear), decidimos apresentar os nossos resultados com detalhe.

2 HAMILTONIANA DE SPIN

A hamiltoniana de spin para um íon Mn^{2+} ($3d^5$) com S = 5/2 e I = 5/2 que vamos considerar é dada por Al`Tshuler & Kosyrev[3] .

$$H = g\beta \vec{H} \cdot \vec{S} + D\,[S_z^2 - \tfrac{1}{3}S(S+1)] + \tfrac{1}{180}F\,[35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2] + \tfrac{1}{6}a\,[S_1^4 + S_2^4 + S_3^4 - \tfrac{1}{5}S(S+1)(3S^2+3S-1)] + AS_zI_z + B(S_xI_x + S_yI_y) \qquad (1)$$

O primeiro termo *é* a interação de Zeeman, D e F são parâmetros da distorção axial do campo cristalino e a o parâmetro cúbico. Os índices 1, 2 e 3 no termo do parâmetro a referem-se a um sistema de eixos cúbicos com o eixo z ao longo da direção 111. Outros símbolos que aparecem tem significado usual.

3 - DETERMINAÇÃO DOS AUTOVALORES

Se $|M, m\rangle$ são autofunções com M assumindo valores S, (S−1), ... −S e m assumindo valores I, (I−1), ... , −I, os autovalores são obtidos calculando-se os elementos de matriz $\langle M_k, m_\ell \mid H \mid M_m, m_n\rangle$ e resolvendo-se a equação secular correspondente.

Considerando os dois primeiros termos da equação 1 e escolhendo o eixo y perpendicular ao campo magnético aplicado, podemos reescrevê-lo como

$$H_1 = g\beta(H_xS_x + H_zS_z) + D\,[S_z^2 - \tfrac{1}{3}S(S+1)] \qquad (2)$$

Escolhendo $\vec{H}$ como o novo eixo de quantização ou fazendo uma rotação em torno de y tal que z' fique paralelo a $\vec{H}$, temos

$$\begin{bmatrix} S_x \\ S_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & \operatorname{sen}\theta \\ -\operatorname{sen}\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S'_x \\ S'_z \end{bmatrix} \qquad (3)$$

Substituindo isto na equação 2 temos

a - Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, CP. 6001, 86051 - Londrina, Pr, Brasil
b- Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP. 20516, 01498 - São Paulo, SP, Brasil

* Agradecemos o suporte financeiro do CNPq, CAPES e FINEP

$$H'_1 = g\beta H S'_z + D[-S'_x \operatorname{sen}\theta + S'_z \cos\theta]^2 - \frac{1}{3}DS(S+1) \quad (4)$$

Considerando que

$$S_x^2 = \frac{1}{4}(S_+ + S_-)^2 = \frac{1}{4}(S_+^2 + S_-^2 + S_+S_- + S_-S_+) \quad (5)$$

todos os elementos de matriz dos termos acima mencionados ficam determinados.

O terceiro termo da equação 1, o termo em F, pode ser tratado apenas em primeira ordem, pois, conforme Abragam & Pryce[4], $F \ll D$. Seu desenvolvimento é feito substituindo-se $S_z = -S'_x \operatorname{sen}\theta + S'_z \cos\theta$.

O quarto termo, o termo em a da equação 1

$$H_3 = \frac{1}{6}a\left[S_1^4 + S_2^4 + S_3^4 - \frac{1}{5}S(S+1)(3S^2+3S-1)\right] \quad (6)$$

pode ser reescrito em função de S_+, S_- (em relação aos eixos 1, 2, 3) e S_3 com

$$S_1 = \frac{1}{2}(S_+ + S_-) \text{ e } S_2 = \frac{1}{2i}(S_+ + S_-).$$

Então,

$$H_3 = \frac{a}{120}[35S_3^4 - 30S(S+1)S_3^2 + 25S_3^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2] + \frac{a}{48}(S_+^4 + S_-^4) \quad (7)$$

Conforme Abragam & Pryce[4], $a \ll D$, o que nos permite levar em conta somente termos diagonais e desprezar o último termo desta equação 7. A hamiltoniana equivalente para o eixo z' será dada por

$$H'_3 = \frac{a'}{N}[35S'^4_z - 30S(S+1)S'^2_z + 25S'^2_z - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2] \quad (8)$$

onde a' e N estão relacionados com o eixo z' e serão determinados posteriormente. As equações 6, 7 e 8 podem ser escritas de uma maneira genérica como

$$H_3 = \sum_{ijk\ell} a_{ijk\ell} S_i S_j S_k S_\ell \quad (9)$$

Se $\hat{S}^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2$ a equação 6 pode ser dada por

$$H_3 = \frac{a}{6}\left[S_1^4 + S_2^4 + S_3^4 - \frac{3}{5}\hat{S}^4 + \frac{1}{5}\hat{S}^2\right] \quad (10)$$

Comparando-se as equações 8 e 9, os coeficientes $a_{ijk\ell}$ ficam determinados como sendo $\frac{a}{15}$ para $i = j = k = \ell$, $-\frac{a}{10}$ para $i = j \neq k = \ell$ e zero para todos os outros casos. Se ℓ, m, n são cossenos diretores de z' no sistema 1, 2, 3 temos (Pake & Estle[5]).

$$a' = \frac{1}{H^4}\sum_{ijk\ell} a_{ijk\ell} H_i H_j H_k H_\ell = \frac{a}{15}(\ell^4 + m^4 + n^4) - \frac{a}{5}(\ell^2m^2 + m^2n^2 + n^2\ell^2) = \frac{a}{15}[1 - 5(\ell^2m^2 + m^2n^2 + n^2\ell^2 \quad (11)$$

Escrevendo

$$\phi = \ell^2m^2 + m^2n^2 + n^2\ell^2$$
$$p = 1 - 5\phi \quad (12)$$

a equação 7 fica

$$-\frac{a}{5}(\ell^2m^2 + m^2n^2 + n^2\ell^2) = \frac{a}{15}[1 - 5(\ell^2m^2 + m^2n^2 + n^2\ell^2)]$$

$$H'_3 = \frac{ap}{15N}[35S'^4_z - 30S(S+1)S'^2_z + 25S'^2_z - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)] \quad (13)$$

Se z' coincidir com o eixo 3, $p = 1$ e a equação 13 será igual à equação 7. Isto implica que $N = 8$. Substituindo $S = 5/2$ na equação 13 temos que

$$\langle M | H'_3 | M \rangle = \frac{ap}{120}\left(35M^4 - \frac{475}{2}M^2 + \frac{2835}{16}\right) \quad (14)$$

Agrupando-se todas as contribuições acima descritas chega-se a uma matriz dada na Tabela 1.

TABELA 1 – Matriz da hamiltoniana de spin dada pela equação 1, sem os termos em A e B (interação hiperfina).

Nesta tabela:

$$f_1 = \frac{5}{3} D\,(3\cos^2\theta - 1) + \frac{F}{24}(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) + \frac{ap}{2}$$

$$f_2 = -\frac{D}{3}(3\cos^2\theta - 1) + \frac{F}{24}(-105\cos^4\theta + 90\cos^2\theta - 9) - \frac{3}{2} ap$$

$$f_3 = -\frac{4}{3} D\,(3\cos^2\theta - 1) + \frac{F}{24}(70\cos^4\theta - 60\cos^2\theta + 6) + ap$$

	$\lvert\frac{5}{2}>$	$\lvert\frac{3}{2}>$	$\lvert\frac{1}{2}>$	$\lvert-\frac{1}{2}>$	$\lvert-\frac{3}{2}>$	$\lvert-\frac{5}{2}>$
$\lvert\frac{5}{2}>$	$\frac{5}{2} g\beta H + f_1$	$-2\sqrt{5}\,D$ $\operatorname{sen}\theta\cos\theta$	$\frac{\sqrt{10}}{2} D \operatorname{sen}^2\theta$			
$\lvert\frac{3}{2}>$	$-2\sqrt{5}\,D$ $\operatorname{sen}\theta\cos\theta$	$\frac{3}{2} g\beta H + f_2$	$-2\sqrt{2}\,D$ $\operatorname{sen}\theta\cos\theta$	$\frac{3}{2}\sqrt{2}\,D \operatorname{sen}^2\theta$		
$\lvert\frac{1}{2}>$	$\frac{\sqrt{10}}{2} D \operatorname{sen}^2\theta$	$-2\sqrt{2}\,D$ $\operatorname{sen}\theta\cos\theta$	$\frac{1}{2} g\beta H + f_3$		$\frac{3}{2}\sqrt{2}\,D \operatorname{sen}^2\theta$	
$\lvert-\frac{1}{2}>$		$\frac{3\sqrt{2}}{2} D \operatorname{sen}^2\theta$		$-\frac{1}{2} g\beta H + f_3$	$2\sqrt{2}\,D$ $\operatorname{sen}\theta\cos\theta$	$\frac{\sqrt{10}}{2} D \operatorname{sen}^2\theta$
$\lvert-\frac{3}{2}>$			$\frac{3\sqrt{2}}{3} D \operatorname{sen}^2\theta$	$2\sqrt{2}\,D$ $\operatorname{sen}\theta\cos\theta$	$-\frac{3}{2} g\beta H + f_2$	$2\sqrt{5}\,D$ $\operatorname{sen}\theta\cos\theta$
$\lvert-\frac{5}{2}>$				$\frac{\sqrt{10}}{2} D \operatorname{sen}^2\theta$	$2\sqrt{5}\,D$ $\operatorname{sen}\theta\cos\theta$	$-\frac{5}{2} g\beta H + f_1$

Em aproximação de primeira ordem os elementos diagonais desta matriz nos fornecem os seguintes autovalores:

$$E_1^1 = \frac{5}{2} g\beta H + \frac{5}{3} D\,(3\cos^2\theta - 1) + \frac{F}{24}(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) + \frac{1}{2} ap \qquad (15)$$

$$E_2^1 = \frac{3}{2} g\beta H - \frac{D}{3}(3\cos^2\theta - 1) + \frac{F}{24}(-105\cos^4\theta + 90\cos^2\theta - 9) - \frac{3}{2} ap \qquad (16)$$

$$E_3^1 = \frac{1}{2} g\beta H - \frac{4}{3} D\,(3\cos^2\theta - 1) + \frac{F}{24}(70\cos^4\theta - 60\cos^2\theta + 6) + ap \qquad (17)$$

$$E_4^1 = -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{4}{3} D\,(3\cos^2\theta - 1) + \frac{F}{24}(70\cos^4\theta - 60\cos^2\theta + 6) + ap \qquad (18)$$

$$E_5^1 = -\frac{3}{2} g\beta H - \frac{D}{3}(3\cos^2\theta - 1) + \frac{F}{24}(-105\cos^4\theta + 90\cos^2\theta - 9) - \frac{3}{2} ap \qquad (19)$$

$$E_6^1 = -\frac{5}{2} g\beta H + \frac{5}{3} D\,(3\cos^2\theta - 1) + \frac{F}{24}(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) + \frac{1}{2} ap \qquad (20)$$

A aproximação de segunda ordem é obtida de

$$E_n^2 = E_n^1 + \sum_{m \neq n} \frac{|H_{nm}|^2}{E_n^1 - E_m^1} \qquad (21)$$

onde H_{nm} são elementos de matriz. Assumindo que $g\beta H >> D, F, a$ e $H_o = \frac{h\nu}{g\beta}$ obtemos os seguintes autovalores:

$$E_1^2 = E_1^1 + 20 \frac{D^2}{g\beta H_o} \text{sen}^2\,\theta \cos^2\theta + \frac{5D^2}{4g\beta H_o} \text{sen}^4\,\theta \qquad (22)$$

$$E_2^2 = E_2^1 - 12 \frac{D^2}{g\beta H_o} \text{sen}^2\,\theta \cos^2\theta + \frac{9D^2}{4g\beta H_o} \text{sen}^4\,\theta \qquad (23)$$

$$E_3^2 = E_3^1 - 8 \frac{D^2}{g\beta H_o} \text{sen}^2\,\theta \cos^2\theta + \frac{D^2}{g\beta H_o} \text{sen}^4\,\theta \qquad (24)$$

$$E_4^2 = E_4^1 + 8 \frac{D^2}{g\beta H_o} \text{sen}^2\,\theta \cos^2\theta - \frac{D^2}{g\beta H_o} \text{sen}^4\,\theta \qquad (25)$$

$$E_5^2 = E_5^1 + 12 \frac{D^2}{g\beta H_o} \text{sen}^2\,\theta \cos^2\theta - \frac{9D^2}{4g\beta H_o} \text{sen}^4\,\theta \qquad (26)$$

$$E_6^2 = E_6^1 - 20 \frac{D^2}{g\beta H_o} \text{sen}^2\,\theta \cos^2\theta - \frac{5D^2}{4g\beta H_o} \text{sen}^4\,\theta \qquad (27)$$

Finalmente, vamos analisar os dois últimos termos remanescentes que correspondem à interação hiperfina. Girando o sistema de referência do operador nuclear de α em torno do eixo y e fazendo uso da equação 3, temos

$$H_4 = A(-S'_x \,\text{sen}\,\theta + S'_z \cos\theta)(-I''_x \,\text{sen}\,\alpha + I''_z \cos\alpha) + B(S'_x \cos\theta + S'_z \,\text{sen}\,\theta)(I''_x \cos\alpha + I''_z \,\text{sen}\,\alpha) + BS_yI_y \qquad (28)$$

O termo $S'_z I''_x$ acopla estados $|M, m>$ e $|M, m \pm 1>$. Tais estados têm autovalores que diferem por têrmos em A e B, assim, os têrmos fora da diagonal devidos a $S'_z I''_x$ não podem ser tratados pela teoria de perturbação de segunda ordem, pois, o denominador $E_n^1 - E_m^1$ da equação 21 não é muito maior que o seu numerador. Portanto, vamos escolher α de modo que o coeficiente deste operador seja nulo, ou seja

$$A \cos\theta \,\text{sen}\,\alpha - B\,\text{sen}\,\theta \cos\alpha = 0 \qquad (29)$$

ou

$$\text{sen}\,\alpha = \frac{B}{K}\text{sen}\,\theta \quad \text{e} \quad \cos\alpha = \frac{A}{K}\cos\theta \qquad (30)$$

onde K é um parâmetro a ser definido mais adiante. A equação 28, agora, pode ser escrita como

$$H_4 = \frac{AB}{K} S'_x I''_x - \frac{A^2 - B^2}{K} S'_x I''_z \,\text{sen}\,\theta \cos\theta + \frac{A^2\cos^2\theta + B^2\,\text{sen}^2\theta}{K} S'_z I''_z + B\,S_y I_y \qquad (31)$$

Definindo K como

$$K^2 = A^2\cos^2\theta + B^2\,\text{sen}^2\,\theta \qquad (32)$$

temos

$$H_4 = \frac{AB}{K} S'_x I''_x - \frac{A^2 - B^2}{K} S'_x I''_z \,\text{sen}\,\theta \cos\theta + K\,S'_z I''_z + B\,S_y I_y \qquad (33)$$

O têrmo diagonal $S'_z I''_z$ tem como coeficiente, K, por isso, os autovalores desta hamiltoniana, em primeira ordem, são KMm. As correções de segunda ordem são obtidas de

$$E_{n,m}^2 = E_{n,m}^1 + \sum_{M'm'}^{M' \neq M} \frac{<M,m\,|\,H_4\,|\,M',m'>}{g\beta H_o (M - M')} \qquad (34)$$

Substituindo a equação 33 na 34 e, também, $S = I = 5/2$, temos

$$E_{n,m} = KMm + \frac{B^2}{4g\beta H_o}\left(\frac{A^2+K^2}{K^2}\right)\left(\frac{35}{4}M - Mm^2\right) + $$
$$+ \frac{B^2A}{2g\beta H_o K}\left(M^2m - \frac{35}{4}\right) + $$
$$+ \frac{Mm^2}{2g\beta H_o}\left(\frac{A^2-B^2}{K}\right)^2 \mathrm{sen}^2\,\theta\cos^2\theta \qquad (35)$$

Lembrando-se de que nesta equação, tanto o índice M (spin eletrônico) quanto m (spin nuclear) estão associados aos seus componentes que variam de 5/2, 3/2, ... , −5/2 e que n, analogamente como foram escritas as equações 22 a 27, variam de 1 a 6, agora, todas parcelas dos autovalores ficam determinadas.

4 - CONCLUSÃO

Os autovalores que propusemos a determinar são obtidos da seguinte forma: a cada uma das 6 expressões dadas pelas equações de 22 a 27 somam-se 6 autovalores da contribuição da interação hiperfina dados pela equação 35. O resultado é um total de 36 autovalores que caracterizam o íon Mn^{2+}

ABSTRACT

A detailed calculation of Mn^{2+} eigenvalues in axial field with hyperfine interectkm by perturbation method is presented.

KEY-WORDS: *Eigenvalue of Spin Hamiltonian;Manganese Ion*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 – DI MAURO, E. & SANO, W. EPR of Mn^{2+}Doped in $Zn(BF_4)_2.6H_2O$. *J. Phys. Chem. Solids.* v. 48, n. 1, p. 29, 1987.

2 – BLEANEY, B. & INGRAM, D.J.E. The Paramagnetic Resonance Spectra of Two Salts of Manganese. *Proc. Roy. Soc.* A205, 336, 1951.

3 – AL'TSHULER, S.A. & KOZYREV, B.M. *Electron Paramagnetic Resonance.* Academic Press, 1964, p. 100.

4 – ABRAGAM, A. & PRYCE, M.H.L. Theory of the Nuclear Hyperfine Structure of Paramagnetic Resonance Spectra in Crystals. *Proc. Roy. Soc.* A205, p. 135, 1951.

5 – PAKE, G.E. & ESTLE, T.L. *The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance.* 2. ed. W.A. Benjamin Inc., 1973, p. 128.

Recebido para publicação em 22/5/90