ISSN: 0101-3742

# CÁLCULO DO SEGUNDO MOMENTO DA LINHA DE EPR PARA A PERTURBAÇÃO DEVIDA AO EFEITO DO CAMPO CRISTALINO

KLEMENSAS RIMGAUDAS JURAITIS*, JOÃO BATISTA DOMICIANO*
E WALTER SANO**

*RESUMO*

*No presente trabalho calculamos a contribuição do efeito do campo cristalino no cálculo do segundo momento de uma linha de EPR, considerando uma direção de distorção arbitrária.*

Ao se estudar cristais que possuem uma interação de exchange forte, para justificar o seu estreitamento de linhas ANDERSON & WEISS[2, 1] propuseram um modelo matemático simplificado, denominado "Modelo da Modulação de Freqüências Aleatórias". Como ANDERSON & WEISS consideraram apenas a interação dipolar, levamos em conta também a perturbação devida ao campo cristalino. Para isso calculamos o segundo momento, tomando como ponto de partida a expressão de VAN VLECK[5] que é a seguinte:

$$\omega_p^2 = -\frac{1}{\hbar^2}\,\frac{\mathrm{Tr}\left\{ [\mathcal{H}_p, S_x]^2 \right\}}{\mathrm{Tr}\left\{ S_x^2 \right\}}, \qquad (1)$$

onde a hamiltoniana de perturbação foi considerada devida à interação do campo cristalino:

$$\mathcal{H}_p = D \sum_j (\vec{S}_j \cdot \vec{N}_j)^2 \qquad (2)$$

onde, $\vec{N}_j$ é o vetor unitário da direção da distorção na cela unitária, D é o parâmetro de distorção do campo cristalino cúbico, e $\vec{S}$ é o spin.
O vetor $\vec{S}$ pode ser escrito em termos de suas projeções cartezianas

$$\vec{S} = S_x \vec{U}_x + S_y \vec{U}_y + S_z \vec{U}_z \qquad (3)$$

e o vetor $\vec{N}$ em termos de seus cossenos diretores:

$$\vec{N} = \cos\alpha\, \vec{U}_x + \cos\beta\, \vec{U}_y + \cos\gamma\, \vec{U}_z \qquad (4)$$

desta forma, temos:

$$\vec{S} \cdot \vec{N} = S_x \cos\alpha + S_y \cos\beta + S_z \cos\gamma \qquad (5)$$

e a nossa hamiltoniana pode ser escrita como:

$$\mathcal{H} = D\,[\, S_x \cos\alpha + S_y \cos\beta + S_z \cos\gamma \,]^2 \qquad (6)$$

para simplificar as contas é conveniente usar as seguintes transformações:

$$S_+ = S_x + i\, S_y$$

$$S_- = S_x - i\, S_y$$

obtendo-se assim os valores de $S_x$ e de $S_y$ em função de $S_+$ e $S_-$

$$S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-)$$
$$S_y = -\frac{i}{2}(S_+ - S_-) \qquad (7)$$

e, utilizando-se (7) na hamiltoniana descrita por (6) obtemos:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} = \frac{D}{4}\,[\,&(\cos\alpha - i\cos\beta)^2 S_+^2 + (\cos\alpha + i\cos\beta)^2 S_-^2 + \\ &+ 4\cos^2\gamma\, S_z^2 + (\cos^2\alpha + \cos^2\beta)(S_+S_- + S_-S_+) + \\ &+ 2(\cos\alpha\cos\gamma - i\cos\beta\cos\gamma)(S_+S_z + S_zS_+) + \\ &+ 2(\cos\alpha\cos\gamma + i\cos\beta\cos\gamma)(S_-S_z + S_zS_-)\,] \end{aligned} \qquad (8)$$

Como o cálculo dos traços será feito em termos de $S_+$, $S_-$ e $S_z$, podemos calcular para os estados $|+1\rangle$, $|0\rangle$ e $|-1\rangle$ os autovalores, usando as seguintes expressões:

$$\begin{aligned} S_+|M_s\rangle &= [S(S+1) - M_s(M_s+1)]^{1/2}|M_s+1\rangle \\ S_-|M_s\rangle &= [S(S+1) - M_s(M_s-1)]^{1/2}|M_s-1\rangle \\ S_z|M_s\rangle &= M_s|M_s\rangle \end{aligned} \qquad (9)$$

onde $S = 1$ e $M_s = +1, o, -1$. Usando esses dados obtemos a seguinte tabela:

*Departamento de Física — CCE/UEL.
**Departamento de Física Experimental IFUSP.

TABELA 1

| | | |
|---|---|---|
| $S_+ \mid +1 \rangle = 0$ | $S_- \mid +1 \rangle = \sqrt{2} \mid 0 \rangle$ | $S_z \mid +1 \rangle = \mid +1 \rangle$ |
| $S_+ \mid 0 \rangle = \sqrt{2} \mid +1 \rangle$ | $S_- \mid 0 \rangle = \sqrt{2} \mid -1 \rangle$ | $S_z \mid 0 \rangle = 0$ |
| $S_+ \mid -1 \rangle = \sqrt{2} \mid 0 \rangle$ | $S_- \mid -1 \rangle = 0$ | $S_z \mid -1 \rangle = (-1) \mid -1 \rangle$ |

A partir dessa tabela, podemos calcular os autovalores de produtos de operadores, que serão necessários para o cálculo *a posteriori.* Os resultados obtidos se encontram na Tabela 2.

TABELA 2

| | | |
|---|---|---|
| $S_+^2 \mid +1 \rangle = 0$ | $S_-^2 \mid +1 \rangle = 2 \mid -1 \rangle$ | $S_z^2 \mid +1 \rangle = \mid +1 \rangle$ |
| $S_+^2 \mid 0 \rangle = 0$ | $S_-^2 \mid 0 \rangle = 0$ | $S_z^2 \mid 0 \rangle = 0$ |
| $S_+^2 \mid -1 \rangle = 2 \mid +1 \rangle$ | $S_-^2 \mid -1 \rangle = 0$ | $S_z^2 \mid -1 \rangle = \mid -1 \rangle$ |
| $S_+ S_- \mid +1 \rangle = 2 \mid +1 \rangle$ | $S_+ S_z \mid +1 \rangle = 0$ | $S_- S_z \mid +1 \rangle = \sqrt{2} \mid 0 \rangle$ |
| $S_+ S_- \mid 0 \rangle = 2 \mid 0 \rangle$ | $S_+ S_z \mid 0 \rangle = 0$ | $S_- S_z \mid 0 \rangle = 0$ |
| $S_+ S_- \mid -1 \rangle = 0$ | $S_+ S_z \mid -1 \rangle = -\sqrt{2} \mid 0 \rangle$ | $S_- S_z \mid -1 \rangle = 0$ |
| $S_- S_+ \mid +1 \rangle = 0$ | $S_z S_+ \mid +1 \rangle = 0$ | $S_z S_- \mid +1 \rangle = 0$ |
| $S_- S_+ \mid 0 \rangle = 2 \mid 0 \rangle$ | $S_z S_+ \mid 0 \rangle = \sqrt{2} \mid +1 \rangle$ | $S_z S_- \mid 0 \rangle = \sqrt{2} \mid -1 \rangle$ |
| $S_- S_+ \mid -1 \rangle = 2 \mid -1 \rangle$ | $S_z S_+ \mid -1 \rangle = 0$ | $S_z S_- \mid -1 \rangle = 0$ |

Para simplificar a expressão da hamiltoniana descrita em (8) introduzimos as seguintes constantes:
Seja $Z = \cos\alpha + i \cos\beta$ e $R = 2 \cos\gamma$, então temos as seguintes identidades:

$$(\cos\alpha - i \cos\beta)^2 = \bar{Z}^2$$

$$(\cos\alpha + i \cos\beta)^2 = Z^2$$

$$4 \cos^2\gamma = R^2$$

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta = Z\bar{Z}$$

$$2 (\cos\alpha \cos\gamma - i \cos\beta \cos\gamma) = R\bar{Z}$$

$$2 (\cos\alpha \cos\gamma + i \cos\beta \cos\gamma) = RZ$$

onde, substituindo esses valores em (8) obtemos:

$$\mathcal{H} = \frac{D}{4} [\ \bar{Z}^2 S_+^2 + Z^2 S_-^2 + R^2 S_z^2 + Z\bar{Z} (S_+ S_- + S_- S_+) +$$

$$+ R\bar{Z} (S_+ S_z + S_z S_+) + R_z (S_- S_z + S\, S_z S_-)\ ] \qquad (10)$$

Podemos agora calcular os autovalores da hamiltoniana, usando a Tabela 2 na expressão (10), a saber:

$$\mathcal{H} \mid +1 \rangle = \frac{D}{4} [ (R^2 + 2 Z\bar{Z}) \mid +1 \rangle + \sqrt{2} RZ \mid 0 \rangle + 2 Z^2 \mid -1 \rangle ]$$

$$\mathcal{H} \mid 0 \rangle = \frac{D}{4} [ \sqrt{2} R\bar{Z} \mid +1 \rangle + 4 Z\bar{Z} \mid 0 \rangle - \sqrt{2} RZ \mid -1 \rangle ]$$

$$\mathcal{H} \mid -1 \rangle = \frac{D}{4} [ 2 Z^2 \mid +1 \rangle - \sqrt{2} R\bar{Z} \mid 0 \rangle + (R^2 + 2 Z\bar{Z}) \mid -1 \rangle ]$$

TABELA 3

Vamos desenvolver agora o traço

$$\mathrm{Tr} \left\{ [\mathcal{H}, S_x]^2 \right\} = \mathrm{Tr} \left\{ [\mathcal{H}, \tfrac{1}{2} (S_+ + S_-)]^2 \right\}$$

$$\mathrm{Tr} \left\{ [\mathcal{H}, S_x]^2 \right\} = \frac{1}{4} \mathrm{Tr} \left\{ [\mathcal{H}, S_+] + [\mathcal{H}, S_-] \right\}^2 =$$

$$= \frac{1}{4} \mathrm{Tr} \left\{ [\mathcal{H}, S_+]^2 + [\mathcal{H}, S_+][\mathcal{H}, S_-] + \right.$$

$$\left. + [\mathcal{H}, S_-][\mathcal{H}, S_+] + [\mathcal{H}, S_-]^2 \right\} \qquad (11)$$

Inicialmente calcularemos os comutadores, individualmente, usando as tabelas (1) e (3), que nos fornecem os seguintes resultados:

TABELA 4

$$[\mathcal{H}, S_+] \mid +1 \rangle = \frac{D}{4} [ -2 RZ \mid +1 \rangle - 2\sqrt{2} Z^2 \mid 0 \rangle ]$$

$$[\mathcal{H}, S_+] \mid 0 \rangle = \frac{D}{4} [ \sqrt{2} (R^2 - 2 Z\bar{Z}) \mid +1 \rangle + 4 RZ \mid 0 \rangle + 2\sqrt{2} Z^2 \mid -1 \rangle ]$$

$$[\mathcal{H}, S_+] \mid -1 \rangle = \frac{D}{4} [ 4 R\bar{Z} \mid +1 \rangle - \sqrt{2} (R^2 - 2 Z\bar{Z}) \mid 0 \rangle - 2 RZ \mid -1 \rangle ]$$

$$[\mathcal{H}, S_-] \mid -1 \rangle = \frac{D}{4} [ 2 R\bar{Z} \mid +1 \rangle - \sqrt{2} (R^2 - 2 Z\bar{Z}) \mid 0 \rangle - 4 RZ \mid -1 \rangle ]$$

$$[\mathcal{H}, S_-] \mid 0 \rangle = \frac{D}{4} [ 2\sqrt{2} \bar{Z}^2 \mid +1 \rangle - 4 R\bar{Z} \mid 0 \rangle + \sqrt{2} (R^2 - 2 Z\bar{Z}) \mid -1 \rangle ]$$

$$[\mathcal{H}, S_-] \mid -1 \rangle = \frac{D}{4} [ -2\sqrt{2} \bar{Z}^2 + 2 R\bar{Z} \mid -1 \rangle ]$$

Assim, usando os valores da tabela 4 podemos calcular os traços da equação (11), lembrando que

$$\mathrm{Tr} \left\{ \hat{O} \right\} = \sum_{i,j} \langle i \mid \hat{O} \mid j \rangle \,.\, \delta_{ij}$$

onde, $\hat{O}$ é um operador e $\delta_{ij}$ é o delta Kronecker, obtendo-se os seguintes valores:

$$\mathrm{Tr} \left\{ [\mathcal{H}, S_+]^2 \right\} = \frac{D^2}{4} [\ 6 R^2 Z^2 - 4 Z^2 (R^2 - 2 Z\bar{Z})\ ]$$

$$\mathrm{Tr} \left\{ [\mathcal{H}, S_+]\ [\mathcal{H}, S_-] \right\} = \frac{D^2}{4} [ -4 Z^2 \bar{Z}^2 - 10 R^2 Z\bar{Z} -$$

$$- (R^2 - 2 Z\bar{Z})^2 ]$$

$$= \mathrm{Tr} \left\{ [\mathcal{H}, S_-]\ [\mathcal{H}, S_+] \right\}$$

$$\mathrm{Tr} \left\{ [\mathcal{H}, S_-]^2 \right\} = \frac{D^2}{4} [\ 6 R^2 \bar{Z}^2 - 4 \bar{Z}^2 (R^2 - 2 Z\bar{Z})\ ]$$

que somando nos fornece o traço total:

$$\mathrm{Tr}\ \left\{[\mathcal{H}, S_x]^2\right\} = \frac{D^2}{8}\ [R^2 Z^2 + R^2 \bar{Z}^2 - 6 R^2 Z \bar{Z} + 4 Z \bar{Z}^3 - 8 (Z \bar{Z})^2 - R^2] = \frac{D^2}{8} \left\{[(Z - \bar{Z})^2 - R^2]\ [4 Z \bar{Z} + R^2]\right\} \qquad (12)$$

Então, substituindo os valores de Z e de R na expressão (12) podemos chegar à:

$$\mathrm{Tr}\ \left\{[\mathcal{H}, S_x]^2\right\} = D^2 (-2 \operatorname{sen}^2 \alpha) \qquad (13)$$

Vamos calcular agora o Tr $\left\{S_x^2\right\}$, usando a relação (7) donde resulta:

$$\mathrm{Tr}\ \left\{S_x^2\right\} = \mathrm{Tr}\ \left\{[\frac{1}{2}\ (S_+ + S_-)]^2\right\} = \frac{1}{4} \mathrm{Tr}\ \left\{S_+^2 + S_+ S_- + S_- S_+ + S_-^2\right\} = \frac{1}{4}\left\{\mathrm{Tr}\,(S_+^2) + \mathrm{Tr}\,(S_+ S_-) + \mathrm{Tr}\,(S_- S_+) + \mathrm{Tr}\,(S_-^2)\right\}$$

e, usando a tabela 2, obtemos:

$$\mathrm{Tr}\ \left\{S_x^2\right\} = 2 \qquad (14)$$

Podemos então agora calcular a expressão do segundo momento, substituindo na expressão (1), os valores obtidos em (13) e (14);

$$\omega^2 = -\frac{1}{\hbar^2}\ \frac{\mathrm{Tr}\ \left\{[\mathcal{H}, S_x]^2\right\}}{\mathrm{Tr}\ \left\{S_x^2\right\}} = -\frac{1}{\hbar^2}\ \frac{D^2 (-2) \operatorname{sen}^2 \alpha}{2}$$

logo

$$\omega^2_{Pcc} = \frac{D^2}{\hbar^2}\ \operatorname{sen}^2 \alpha \qquad (15)$$

Como apontamos acima, a aproximação adotada para $\mathcal{H}_p$ implica na isotropia de $\omega_p^2$. Assim adotamos a média esférica sobre o valor acima obtido:

$$\omega^2_{Pcc} = \frac{1}{2}\ \frac{D^2}{\hbar^2} \qquad (16)$$

que é justamente a contribuição do campo cristalino para o cálculo do segundo momento.
Logo, o segundo momento, incluindo a nossa correção, resulta:

$$\omega_p^2 = \frac{15,2}{3}\ (\frac{g\beta^2}{\hbar})^2\ n^2\ S(S+1) + \frac{1}{2}\ \frac{D^2}{\hbar^2} \qquad (17)$$

## CONCLUSÃO

Um cálculo semelhante ao apresentado aqui, por OCHI et alii(4), porém considerando uma direção de distorção na cela unitária

n = (1, 1, 1)

resultou para o segundo momento o valor

$$\omega^2_{Pcc} = \frac{2}{3} \cdot \frac{D^2}{\hbar^2} \qquad (18)$$

o que é ligeiramente diferente do nosso valor (equação 16). Confrontando os valores obtidos teoricamente para o parâmetro do campo cristalino D, pelos dois métodos, com os valores experimentais, observou-se que há uma concordância.
Os valores experimentais confrontados, foram os de OCHI et alii(4), JURAITIS(3), tabulados na tabela 5.

TABELA 5: Parâmetros de campo cristalino D, valores teóricos e experimentais, dados em ($cm^{-1}$).

| | D teórico [3] | D teórico [5] | D experimental [3, 5] |
|---|---|---|---|
| $Ni(NO_3) \cdot 6 NH_3$ [3] | 0, 425 | 0, 490 | 0,45 |
| $NiCl_2 \cdot 2 H_2O$ [5] | 0, 926 | 1,07 | 1,1 |


*ABSTRACT*

*In this paper, we calculated the crystal field contribuition to the second moment of an EPR espectra, assuming an arbitrary direction of distortion.*



*AGRADECIMENTOS*

*Agradecemos as valiosas sugestões de L.G. Ferreira, S. Isotani e J.A. Ochi do IFUSP e o suporte financeiro do CNPq, CAPES, FAPESP, FINEP e FUEL.*

 *Semina*, 3 (11): 181-184, 1982

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDERSON, P.W. A Mathematical Model for the Narrowing of Spectral Lines by Echange or Motion. *J. Phys. Soc. Japan, 9:* 316, 1954.

2. ANDERSON, P.W. & WEISS, P.R. Exchange Narrowing in Paramagnetic Resonance. *Rev. Mod. Phys., 25:* 269, 1953.

3. JURAITIS, K.R. Estudo da transição de fase estrutural do $NiCl_2 . 2H_2O$. São Paulo, Instituto de Física da USP, 1978. Tese (Mestr.) Inst. Física, USP – São Paulo.

4. OCHI, J.A.; SANO, W.; ISOTANI, S.; HENNIES, C.E. Phase Transition in Metal Hexamine Complexes. II The EPR Spectra of $Ni(NO_3)_2 . 6NH_3$ and $Ni^{++}$ doped $Zn (NO_3)_2 . 6NH_3$ and $Cd(NO_3)_2 . 6NH_3$. *J. Chim. Phys., 62:* 2115, 1975.

5. VAN VLECK, J.K. The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance in Crystals. *Phys. Rev., 9:* 1168, 1948.