UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

USP / IFQSC / SBI
[redacted]
0-2-000056

Ressonância Magnética Nuclear em $Fe_xZn_{1-x}F_2$

Luiz Telmo da Silva Auler

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Física Básica.

Orientador:
Prof. Dr. Claudio J. Magon

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - 1989

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE Luiz Telmo da Silva Auler APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 14 DE dezembro DE 1989.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Claudio José Magon Orientador

Dr. Luiz Nunes de Oliveira

Dr. José Carlos Sartorelli

AGRADECIMENTOS

A realização desta tese não deve-se exclusivamente a um esforço solitário de minha parte, mas sim ao trabalho e a cooperação de diversas pessoas. A todos os que de alguma forma contribuiram e participaram deste trabalho, quero expressar meu reconhecimento, minha gratidão, pelo enriquecimento profissional e humano que me proporcionaram.

Dentre todos aqueles que me auxiliaram devo destacar algumas pessoas cujas contribuições foram essenciais ao desenvolvimento da tese. Sem o profissionalismo e a generosidade destas pessoas este trabalho não seria possível. Agradeço:

Ao prof. Cláudio J. Magon por ter me proporcionado um trabalho e uma orientação tão estimulantes. Foi de fato um privilégio ter colaborado com um profissional e uma figura humana pelo qual desenvolvi o maior respeito e amizade.

Ao prof. Geraldo Lombardi por sua generosidade em nos ceder a ponte "GUILDLINE" e os capilares.

Ao prof. Máximo S. Li pelos capilares e por sua disponibilidade e interesse em colaborar.

Ao prof. Sérgio M. Resende pelo empréstimo das amostras que utilizamos.

Ao prof. J. Sartorelli pelas idéias e discussões que nos levaram a medir β.

Ao José L. Menegazzo, João C. dos Santos e Carlos N. Gonçalves pelas idéias e pelo empenho na construção do criostato e dos demais serviços que necessitamos da Oficina Mecânica.

Não posso deixar de agradecer também: aos profs. A. Tannús e Tito Bonagamba pela disponibilidade em auxiliar e trocar idéias; ao prof. H. Panepucci pelo interesse e o incentivo dado ao nosso trabalho; ao Vítor e à Angélica que ao nos receber no grupo logo se dispuseram a interagir e passar sua experiência; à Gorette e à Yara pela colaboração e camaradagem que sempre mantivemos no laboratório; e, finalmente, ao Sérgio e à Marisa pelo extremo interesse e pela disponibilidade em ajudar de todas as formas.

Agradeço ao CNPq, que me financiou durante a relização da tese.

B.1) Termômetro e Ponte de resistências 53

B.2) Controlador de Temperatura 56

B.3) Problemas na Termometria : Gradientes Térmicos 59

C) O ESPECTRÔMETRO DE RMN PULSADA 60

D) O PROCESSAMENTO DO ESPECTRO DE RESSONÂNCIA 64

E) ALGUNS PROBLEMAS EXPERIMENTAIS 69

E.1) A Relação Sinal/Ruído 69

E.2) A Janela de Integração 71

E.3) A Condição de Formação do Eco de Spins 73

CAPÍTULO I I I : CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS 74

A) O MODELO DE CAMPO MÉDIO 74

B) O CAMPO LOCAL NO F^{19} 80

B.1) Aproximação do Cristal Virtual 82

C) O TEOREMA DO LIMITE CENTRAL 83

C.1) Aplicabilidade do TLC 86

C.2) Aplicação do TLC 87

CAPÍTULO IV : ANÁLISE E RESULTADOS 90

A) FASE PARAMAGNÉTICA 90

A.1) Lei de Curie-Weiss 90

A.2) Dependência Angular de $\Delta H_{1/2}$ e Anisotropia da Linha de Ressonância 95

A.3) O Modelo de Campo Médio e as Simulações Numéricas 98

A.4) Indicação de uma Distribuição de T_2 101

B) REGIÃO CRÍTICA : A DETERMINAÇÃO DE β 103

CAPÍTULO V : CONCLUSÕES E CONTINUIDADE 108

REFERÊNCIAS 101

AGRADECIMENTOS

A realização desta tese não deve-se exclusivamente a um esforço solitário de minha parte, mas sim ao trabalho e a cooperação de diversas pessoas. A todos os que de alguma forma contribuiram e participaram deste trabalho, quero expressar meu reconhecimento, minha gratidão, pelo enriquecimento profissional e humano que me proporcionaram.

Dentre todos aqueles que me auxiliaram devo destacar algumas pessoas cujas contribuições foram essenciais ao desenvolvimento da tese. Sem o profissionalismo e a generosidade destas pessoas este trabalho não seria possível. Agradeço:

Ao prof. Cláudio J. Magon por ter me proporcionado um trabalho e uma orientação tão estimulantes. Foi de fato um privilégio ter colaborado com um profissional e uma figura humana pelo qual desenvolvi o maior respeito e amizade.

Ao prof. Geraldo Lombardi por sua generosidade em nos ceder a ponte "GUILDLINE" e os capilares.

Ao prof. Máximo S. Li pelos capilares e por sua disponibilidade e interesse em colaborar.

Ao prof. Sérgio M. Resende pelo empréstimo das amostras que utilizamos.

Ao prof. J. Sartorelli pelas idéias e discussões que nos levaram a medir β.

Ao José L. Menegazzo, João C. dos Santos e Carlos N. Gonçalves pelas idéias e pelo empenho na construção do criostato e dos demais serviços que necessitamos da Oficina Mecânica.

Não posso deixar de agradecer também: aos profs. A. Tannús e Tito Bonagamba pela disponibilidade em auxiliar e trocar idéias; ao prof. H. Panepucci pelo interesse e o incentivo dado ao nosso trabalho; ao Vítor e à Angélica que ao nos receber no grupo logo se dispuseram a interagir e passar sua experiência; à Gorette e à Yara pela colaboração e camaradagem que sempre mantivemos no laboratório; e, finalmente, ao Sérgio e à Marisa pelo extremo interesse e pela disponibilidade em ajudar de todas as formas.

Agradeço ao CNPq, que me financiou durante a relização da tese.

"O mistério da vida me causa a mais forte emoção. É o sentimento que suscita a beleza e a verdade, cria a arte e a ciência. Se alguém não conhece esta sensação ou não pode mais experimentar espanto ou surpresa, já é um morto vivo e seus olhos se cegaram"

Albert Einstein

DEDICATÓRIA :

Este trabalho é dedicado àquelas pessoas que, se não participaram do trabalho no laboratório, estiveram sempre ao meu lado me incetivando e me prestigiando : meus pais, Telmo e Adelaide, minha companheira Valéria e meu ex-orientador de Iniciação Científica prof. Eugenio Lerner.

ABSTRACT

TITLE : Nuclear Magnetic Resonance in $Fe_xZn_{1-x}F_2$

The experimental apparatus required for Nuclear Magnetic Resonanse low temperatures experiments was developed for the investigation of critical phenomena in the diluted antiferromagnetic $Fe_xZn_{1-x}F_2$. The dependence of the second moment of the F_0 resonance line with the temperature was studied from $T \approx T_N$ to $T \approx$ 250 K, both by experimental measurements and numerical mean field simulations . Angular dependence of the linewidth and lineshape were also investigated. The numerically simulated results qualitatively agreed, but quantitatively didn't agree with the experimental results. We found an indication of a distribution in T_2 through the F_0 resonance line, when H_0 is oriented perpendicularly to the C axis. The magnetization critical exponent β of the REIM was measured directly from the second moment of the F_0 resonance line, after a zero field cooling procedure. We obtained $\beta = 0.36 \pm 0.01$ which is to be compared with the theoretical value $\beta = 0.35$.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

RESUMO

TÍTULO: Ressonância Magnética Nuclear em $Fe_xZn_{1-x}F_2$

por Luiz Telmo da Silva Auler

Foi desenvolvido o aparato experimental necessário à realização de experimentos de RMN em baixas temperaturas, com o objetivo de investigar fenômenos críticos nos sistemas antiferromagnéticos diluídos $Fe_xZn_{1-x}F_2$. Estudou-se a dependência do segundo momento da linha de ressonância do F_0 com a temperatura, desde $T \approx T_N$ até $T \approx 250$ K, através de medidas experimentais e simulações numéricas baseadas num modelo de campo médio. Também foram estudadas a dependência angular da meia largura e da forma da linha. Os resultados das simulações numéricas concordam qualitativamente, mas não quantitativamente, com os resultados experimentais. Encontramos também a indicação de uma distribuição em T_2 ao longo da linha de resonância do F_0, quando H_0 é orientado perpendicularmente ao eixo C. O expoente crítico da magnetização do REIM foi medido diretamente a partir do segundo momento da linha do F_0, após um esfriamento da amostra sem campo aplicado ("Zero Field Cooling"). O resultado obtido $\beta = 0.36 \pm 0.01$ concorda com o valor esperado $\beta = 0.35$.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

"A natureza é só uma superfície
Na sua superfície ela é profunda
E tudo contém muito
Se os olhos bem olharem"

Ricardo Reis (heterônimo de Fernando Pessoa)

Os sistemas antiferromagnéticos FeF_2 e MnF_2 já vêm sendo estudados através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) há bastante tempo. Em ambos os sistemas o objeto de observação é a ressonância do núcleo do íon não magnético F^{19}, que é fortemente afetada pela dinâmica do sistema magnético formado pelos íons de Fe ou Mn. Em um experimento típico de RMN, a potência de rádio freqüência que é absorvida (e emitida) pelos núcleos é muito pequena e insuficiente para perturbar o comportamento do sistema magnético. Como este fato verifica-se em todas as situações experimentais, ele autoriza a técnica de RMN a ser utilizada como um excelente sensor, apropriado para investigar as propriedades magnéticas do sistema de spins eletrônicos. As informações contidas no espectro de RMN são basicamente duas :

i) o valor médio temporal do campo local no núcleo, que é dado pelo centro da linha de ressonância.

ii) as flutuações destes campos locais em torno de seu valor médio, que provocam a relaxação e portanto são reveladas pelo alargamento do espectro.

Os primeiros estudos com ressonância nuclear nestes materiais foram

feitos nos compostos puros em sua fase paramagnética quando Shulman e Jaccarino [1,2] no MnF_2 , e Beker e Hayes [3] , Shulman, Jaccarino e Stout [4] e Stout e Shulman [5] no FeF_2, investigaram o acoplamento hiperfino do núcleo F^{19} com os elétrons dos íons magnéticos e a anisotropia da linha de RMN com relação ao campo aplicado. A linha de ressonância do F^{19} é alargada devido ao intenso campo local de origem hiperfina sentido por este núcleo. No entanto, os elétrons que originam estes campos hiperfinos executam movimentos muito rápidos (resultantes principalmente das interações de troca existente entre eles) que levam a um estreitamento da linha conhecido como "*exchange narrowing*" [6]. Quanto à anisotropia, esta deve-se a existência de dois sítios inequivalentes de flúor conforme a orientação do campo aplicado.

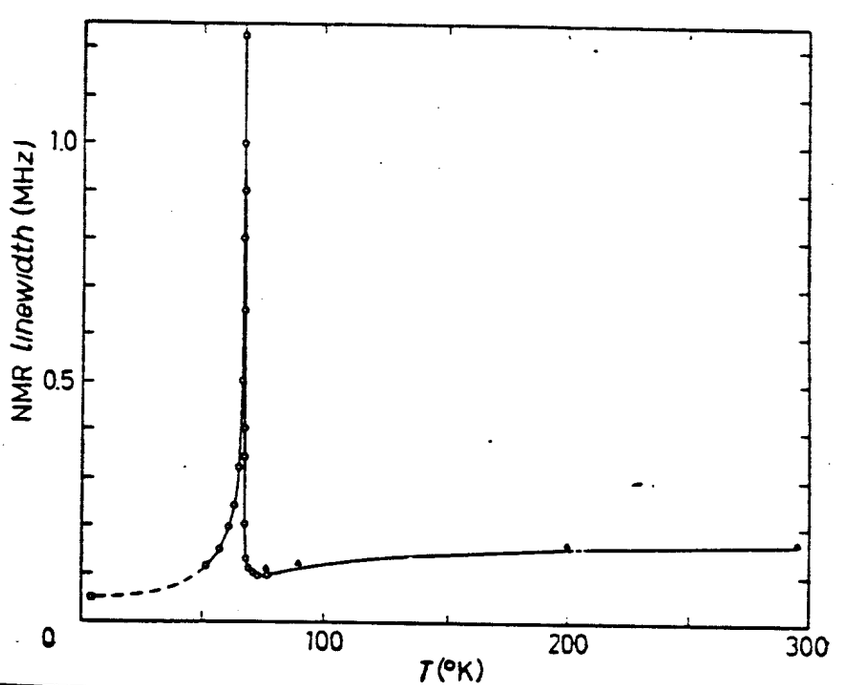

figura 1 — Dependência com a temperatura da largura da linha do F^{19} em MnF_2 (campo local ao longo do eixo c). Figura extraída da da ref [12].

Na fase antiferromagnética do MnF_2 Jaccarino e Walker [7] estudaram a dependência da magnetização das sub-redes com a temperatura, e seus resultados foram bem explicados por uma teoria de ondas de spins [8]. A região crítica em torno da temperatura de transição foi estudada depois por Heller e Benedeck [9] e Heller [10] no MnF_2 , e por Gottlieb e Heller [11] no FeF_2. O drástico aumento da largura da linha de RMN verificado nesta região foi explicado como conseqüência da diminuição das flutuações críticas do sistema eletrônico à medida em que o ordenamento aumentava na amostra [12,13]. A figura 1, onde está graficada a dependência da largura da linha com a temperatura, ilustra este fenômeno conhecido como "*critical solwing down*" [14,15].

No início dos anos setenta estes sistemas puros já haviam sido portanto bastante estudados com RMN e os fenômenos observados entendidos. Nestta época, por outro lado, vinha crescendo o interesse por sistemas magnéticos diluídos, i.e., onde parte dos íons magnéticos são substituidos por íons não magnéticos, introduzindo-se assim uma desordem substitucional no sistema [16]. Conforme a diluição nestes sistemas aumenta, a temperatura de transição diminui até que a concentração atinge o limite de percolação, quando não existe mais um aglomerado magnético infinito, e desaparece a transição para uma fase de ordem de longo alcance. Nos fluoretos de Fe e Mn diluídos com Zn a dependência da temperatura de transição com a diluição foi estudada experimentalmente através das técnicas de Mössbauer [17] e RMN [18], respectivamente. Estas medidas mostraram uma diferenca intrigante entre o comportamento dos dois compostos, suscitando posteriormente uma série de trabalhos teóricos de Tahir-Kheli e Gurn que, utilizando uma aproximação de potencial coerente (CPA) [16], obtiveram uma boa concordância com os resultados experimentais tanto para o Fe [19] como para o Mn [20].

Com a diluição, os íons magnéticos poderiam estar ligados a um aglomerado magnético infinito, finito ou simplesmente isolado, possuindo em cada caso

uma dinâmica eletrônica distinta. Borsa e Jaccarino [21] ressaltaram então a possibilidade de estudar-se estas dinâmicas através dos núcleos do F^{19}, pois estes, tendo sítios com vizinhanças magnéticas diferentes, sentiriam campos locais diferentes e com a dinâmica própria da configuração magnética na qual ele está ligado. Baseados nesta idéia diversos trabalhos seguiram-se estudando a relaxação nuclear do Fúor nos sistemas Fe_xZn_{1-x} e Mn_xZn_{1-x} [22,23] e outros sistemas AF diluídos [24,25,26].

Um novo impulso à investigação dos sistemas diluídos veio quando Aharony e Fishman [27] mostraram que um AF do tipo Ising, diluído, submetido a um campo uniforme na direção do eixo de ordenamento, comporta-se como um sistema Ising ferromagnético com campos aleatórios (*"Random Field Ising Model"* — RFIM). O problema do campo aleatório consiste em aplicar-se a cada sítio do sistema de Ising um campo magnético aleatório, introduzindo-se portanto um parâmetro de desordem conjugado ao parâmetro de ordem do sistema, i.e., a magnetização [28,29,30] . Este problema foi originalmente proposto por Irmy e Ma [31] a fim de estudar as alterações no comportamento crítico resultantes do acoplamento do campo aleatório ao parâmetro de ordem . No entanto, como não havia realização experimental deste modelo teórico até a proposta de Aharony e Fishman, os trabalhos neste área limitaram-se a estudos teóricos, quando então vieram as investigações experimentais através de diversas técnicas diferentes.

O problema do campo aleatório gerou muitas controvérsias [28] tanto entre os físicos experimentais como entre os teóricos, como pode-se ver nos diversos "*reviews*" mais recentes [32,33,34,35,36,37,38]. As questões mais polêmicas eram:

a) Qual a menor dimensionalidade espacial crítica , d_c , abaixo da qual não há ordem de longo alcance ?

b) Existe uma dimensão $\bar{d} = d - \rho$, tal que os expoentes do problema com campo aleatório em d dimensões são iguais aos do Ising puro com dimensão $\bar{d}$? No caso

afirmativo, qual o valor de ρ ?

c) Os AF diluídos com campo uniforme aplicado são realmente equivalentes aos ferromagnetos com campo aleatório ?

A questão da equivalência entre o RFIM e os AF diluídos com campo aplicado se deve ao fato de Aharony e Fishman terem assumido desordem de ligações ("*bond disorder*") em seu artigo, quando nos sistemas reais o que ocorre de fato é desordem de sítios ("*substitutional site disorder*"). Anos mais tarde Cardy [39], levando em conta desordem de sítios, estabeleceu definitivamente que os AF diluídos com campo aplicado e os ferromagnetos com campo aleatório pertencem a mesma classe de universalidade, desde que o campo aplicado não seja muito alto.

A redução da dimensionalidade de um sistema com campo aleatório na região crítica foi prevista por Aharony, Irmy e Ma [40] e por Grinstein [41]. Os primeiros, usando teoria de perturbação, verificaram que o problema do campo aleatório numa dimensão d era equivalente ao problema puro de dimensão (d - 2). Já Grinstein chegou à mesma conclusão ao observar que a relação de hiperescala $d\nu = 2 - \alpha$ (onde ν e α são os expoentes críticos do comprimento de correlação e do calor específico) é violada, a menos que d seja substituido por $\bar{d} = d - 2$. Mas, desde o início, este reultado não escapou da controvérsia, e já no seu artigo Aharony, Irmy e Ma admitiam que o seu resultado de expansão perturbativa não deveria ser válido para dimensionalidades baixas (p.e. $d = 3$ no caso Ising). Os resultados teóricos até agora mostram que a controvérsia continua, havendo resultados recentes [34] argumentando que nem todos os expoentes do problema do campo aleatório são iguais aos do caso puro de dimensão (d—2). Experimentalmente, os expoentes críticos até agora medidos são consistentes com uma redução de dimensionalidade de $d = 3$ para $\bar{d} = 2$ [42]. Este problema portanto ainda está em aberto, e se teoricamente falta um estudo conclusivo dando os expoentes do RFIM para $d = 3$, experimentalmente uma determinação mais precisa do expoente de

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

magnetização β é necessária [36].

Com a possibilidade de realizar-se experimentalmente o RFIM de d = 3 através dos sistemas $Fe_xZn_{1-x}F_2$ e $Mn_xZn_{1-x}F_2$, as primeiras investigações experimentais foram no sentido de determinar se havia ou não transição para uma fase de ordenamento de longo alcance. Dessa forma esperava-se poder resolver a polêmica teórica quanto a menor dimensionalidade crítica, se $d_c = 2$ ou $d_c = 3$. Surpreendentemente estes sistemas mostraram-se mais complexos que o esperado, e as medidas com as técnicas de birrefringência linear [43] e espalhamento de neutrons [44], nos sistemas com Fe e Mn respectivamente, levaram a primeira a concluir que $d_c < 3$ e a segunda que $d_c \geq 3$. Mas Imbrie [45] parece ter posto fim a questão ao mostrar que o RFIM de d = 3 possui um ordenamento de longo alcance em T = 0 K, de modo que $d_c = 2$. Posteriormente, a interpretação mais aceita dos resultados experimentais são as relatadas por Jaccarino em seus "*reviews*" [33,36,37]. Ele atribui à dinâmica complexa destes sistemas, assim como à utilização de amostras ruins (i.e. com excessivo gradiente de concentração), o fato do grupo de Birgineau, Cowley e Shirane ter chegado a conclusões errôneas. Contudo, estes últimos resistem às argumentações de Jaccarino e apresentam a sua interpretação em um "*review*" recente [32] . De toda essa controvérsia fica claro que a dinamica destes sistemas é ainda muito pouco entendida, constituindo um campo aberto a estudos teóricos e experimentais.

A ressonância nuclear foi utilizada também para o estudo do problema do campo aleatório, medindo-se tanto a linha de ressonância do flúor sem vizinhos magnéticos próximos (F_0) [46], como suas taxas de relaxação em função da temperatura [47,48]. Em ambas as medidas observou-se efeitos de campos aleatórios na região crítica. Um dos efeitos está ilustrado na figura 2 onde está graficada a taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do F_0 em função da temperatura para três valores de campo aplicado. Nesta figura observamos que a temperatura de transição,

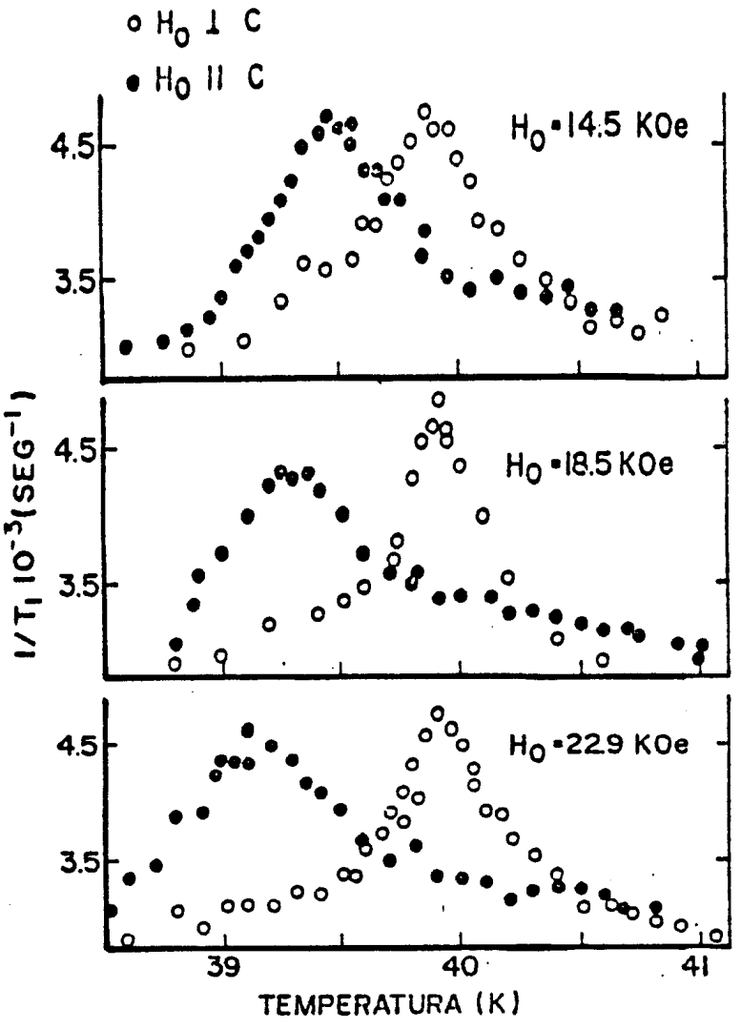

figura 2 — Dependência de $1/T_1$ com a temperatura para o campo externo $H_0 = 14.5$, 18.5 e 22.9 KGauss. Figura extraida da ref. [48]

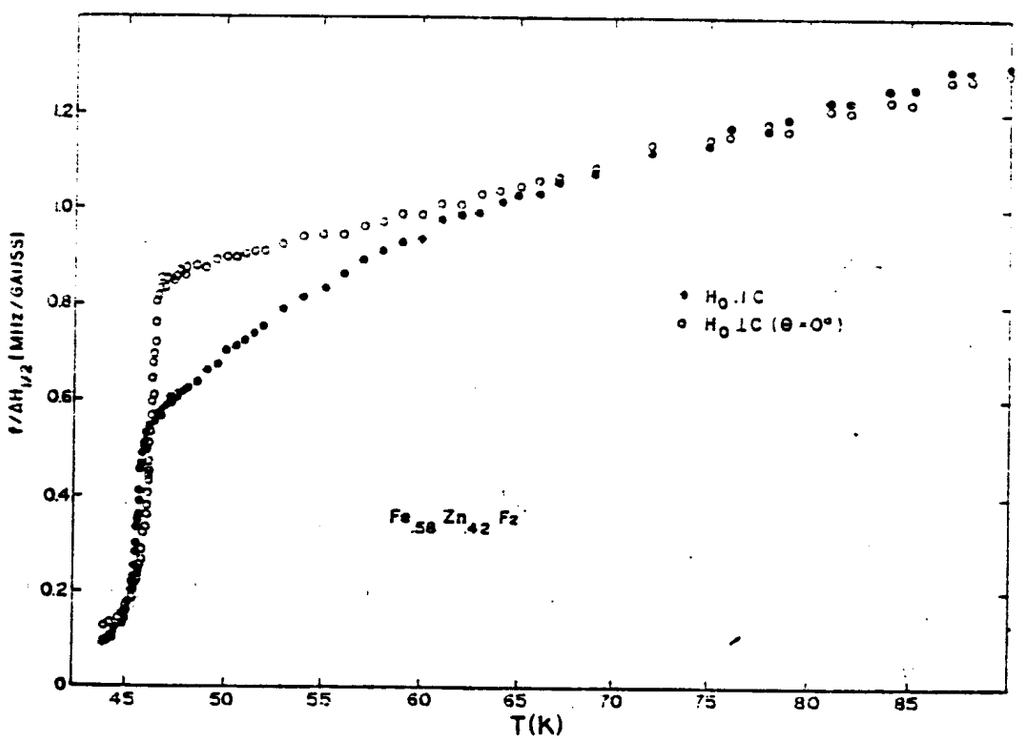

figura 3 — Dependência com a temperatura do inverso da largura de linha do F_2 em $Fe_{58}Zn_{42}F_2$, para $H_0 \perp c$ e $H_0 \parallel c$ e $f_0 \simeq 84$MHz . Figura extraida da ref. [47].

que é dada pela temperatura correspondente ao máximo de ($1/T_1$), na orientação $H_0 \| c$ ($T_n^{\|}$) desloca-se enquanto que na orientação $H_0 \perp c$ isto não ocorre, o que é conseqüência da presença de campos aleatórios. Uma vez que estes campos aleatórios aumentam a desordem do sistema a transição deve ocorrer a uma temperatura mais baixa, e se a desordem introduzida for suficientemente grande ela nem sequer ocorrerá. Já a figura 3 mostra o outro efeito, que é a divergência precoce do inverso da raiz do segundo momento da linha de ressonância do F_0 na orientação $H_0 \| c$, não obedecendo à Lei de Curie. Isto acontece porque a presença dos campos aleatórios começa a se fazer sentir quando as correlações entre os spins aumenta, ou seja, estes campos modificam as funções de correlação dos spins, pois eles tendem a alinhar-se com os campos aleatórios locais. O aumento das flutuações faz então com que tanto susceptibilidade magnética quanto a meia largura do espectro de ressonância, que é uma medida direta destas flutuações, também divergem.

Mais recentemente, Resende, Montenegro e Coutinho-Filho [49,50] determinaram uma fase de vidro de spin [51,52] (SG — "*spin glass*") no sistema $Fe_xZn_{1-x}F_2$ para concentrações baixas de Fe ($x \leq 0.3$), através de medidas de susceptibilidade ac [53] e dc [54]. Na fase vítrea os spins encontram-se congelados em direções aleatórias, não havendo portanto ordenamento de longo alcance. O comportamento de um vidro de spin é evidenciado experimentalmente por um pico na susceptibilidade ac , que determina a temperatura de congelamento T_f (ver figura 5) . Abaixo desta temperatura T_f há fortes efeitos de remanência e irreversibilidade , além de enormes tempos de relaxação associados a uma metaestabilidade. Outra forma de caracterização é através da susceptibilidade dc não linear, que diverge se há uma temperatura de congelamento (ver figura 4).

A principal característica do ordenamento do tipo vidro de spin é que ele não é único, ou seja , existem diversas configurações microscópicas

correspondentes às mesmas propriedades macroscópicas . A existência de múltiplos estados de mínima energia torna o problema teoricamente desafiador, e questões como qual é o parâmetro de ordem de um SG absolutamente não triviais. No entanto, já é consensual que para que isto ocorra um modelo de vidro de spin deve ter desordem e frustração, que embora essenciais não são ingredientes suficientes para assegurar um comportamento de SG. A frustração significa que diferentes termos do Hamiltoniano não podem ser minimizados simultaneamente por uma configuração de spins, pois há uma competição entre requisitos diferentes.

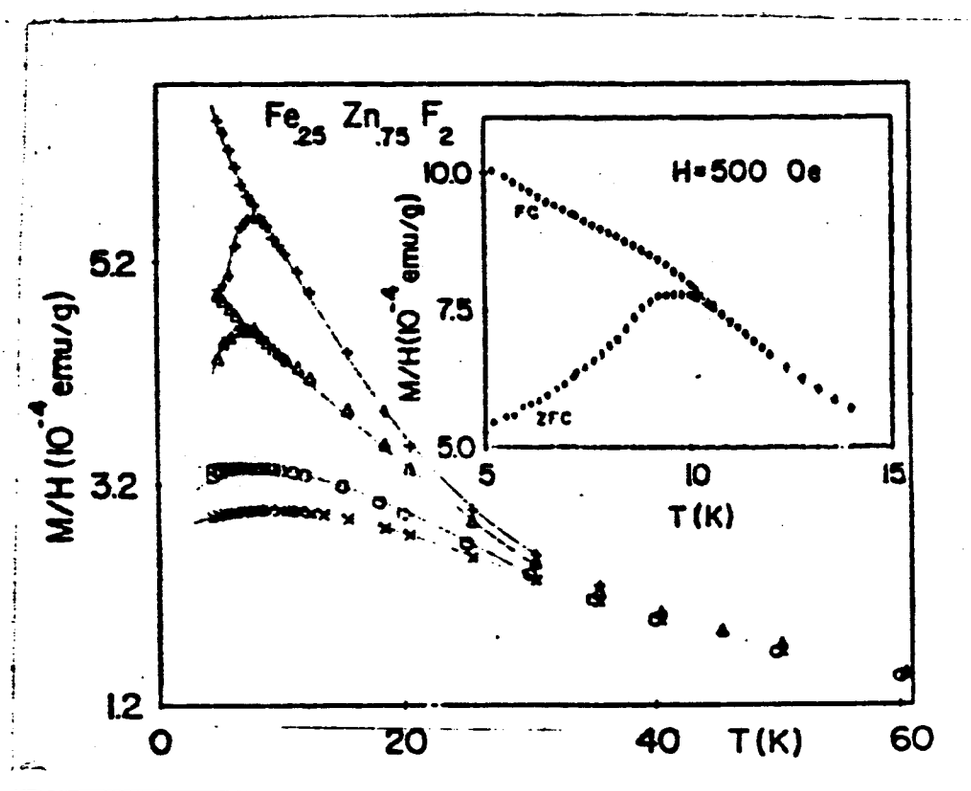

figura 4 — Dependência com a temperatura da susceptibilidade dc M/H para ZFC e FC no $Fe_{.25}Zn_{.75}F_2$ com campos aplicados H = 10 kOe(+), 20 kOe(Δ), 40 KOe(o) e 60 KOe(x). Figura extraída da ref. [54].

No caso do sistema $Fe_xZn_{1-x}F_2$ é importante observar as diferenças do comportamento na fase SG daquele de RFIM [55] . Na figura 4, onde está graficada a susceptibilidade dc para diversos campos em função da temperatura,

devemos notar que os dados obtidos resfriando-se com campo aplicado (FC — *"field cooling"*) é reversível ao contrário do que ocorre quando há campos aleatórios [55].

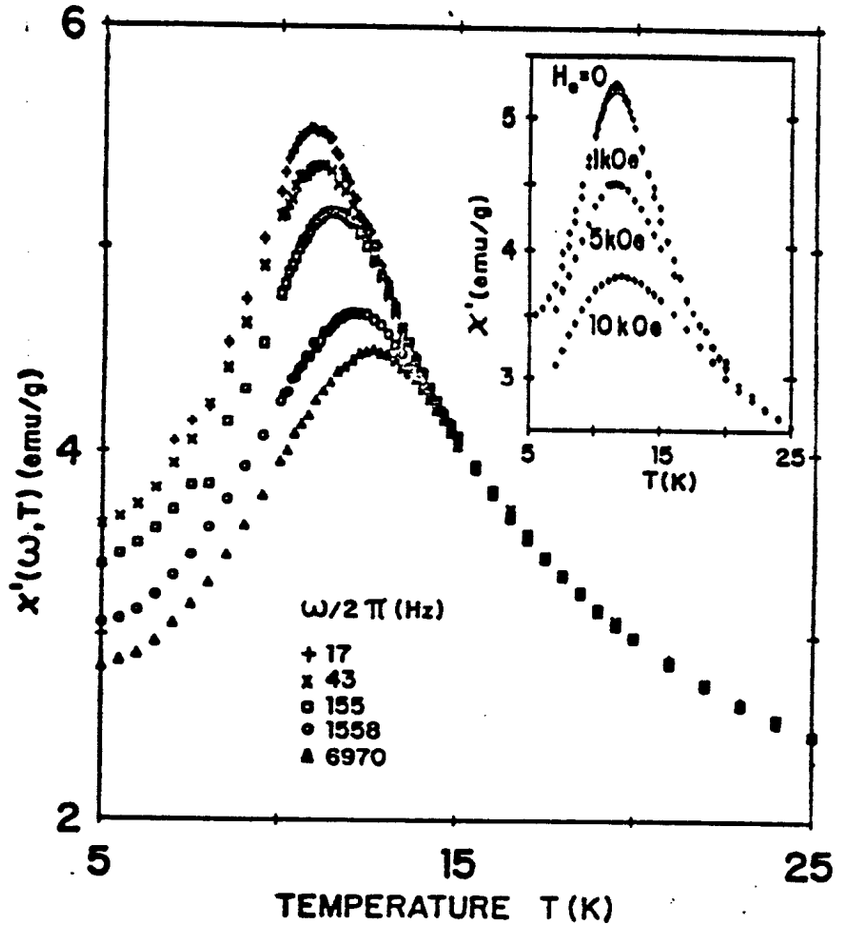

figura 5 — Parte real da susceptibilidade ac $\chi'(\omega)$ *vs.* T do $Fe_{.25}Zn_{.75}F_2$ para diversas freqüências com campo $H_0 = 0$. A figura menor mostra χ' *vs.* T para $\omega/2\pi = 155$ Hz e diversos valores de H_0. Figura extraída da ref. [53].

Isto indica que o estado de equilíbrio com campos aleatórios é alcançado quando nenhum campo externo é aplicado, enquanto que no vidro de spin o equilíbrio é atingido mediante um esfriamento com campo. Já na figura 5 temos plotada a parte real da susceptibilidade ac ($\chi'(\omega)$) em funcão da temperatura para diversas freqüências ($\omega/2\pi$) e campo nulo ($H_o = 0$), que apresenta um pico em $T_f(\omega)$ que

desloca-se para altas temperaturas, alarga-se e reduz-se em amplitude conforme ω aumenta, em contraste com o caso do RFIM onde não há deslocamento na temperatura do pico. A figura pequena inserida na figura 5 mostra a dependência de $\chi'(\omega)$ com o campo aplicado para um ω fixo, e observamos que há uma suavização do pico conforme o campo aumenta, mas sem qualquer deslocamento como ocorre no caso do RFIM. Duas explicações para o aparecimento da fase de vidro de spin neste sistema foram sugeridas por Montenegro e colaboradores [54]. A primeira baseia-se na presença de competição entre interações de curto alcance (ferro e antiferromagnética) e a segunda na competição entre interações de aglomerados e os campos aleatórios.

Vidros de spin e magnetos com campos aleatórios são dois tipos de sistemas magnéticos desordenados muito importantes [94], e que por mais de uma década têm sido objeto de estudo tanto teórico como experimental. É notável que um único sistema magnético, $(FeZn)F_2$, apresente ambos os comportamentos, tornando-se um composto bastante valioso para futuras investigações nesta área. Também na fase SG a técnica de RMN, como outras, será valiosa no estudo da dinâmica de congelamento dos spins ($T > T_f$). Em especial, a RMN é apropriada para o estudo tanto da dependência das propriedades do SG com a intensidade do campo aplicado, como das anisotropias macroscópicas presentes a temperaturas abaixo de T_f . Não devemos deixar de ressaltar que os sistemas AF diluídos, embora já muito estudados, continuam suscitando interesse, e novos trabalhos têm desvendado aspectos inusitados de sua natureza, como no caso da fase de vidro de spin.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

CAPÍTULO II

ASPECTOS EXPERIMENTAIS

"Para o desenvolvimento harmonioso da ciência é necessário que a teoria não se alige da experiência, e isto pode acontecer somente quando a teoria sustenta-se sobre uma base experimental suficientemente sólida"

P.Kapitza

1 . A Técnica

A) PRICÍPIOS BÁSICOS DA RESSONÂNCIA MAGNÉTIA NUCLEAR

Discutiremos agora, muito resumidamente, os princípios básicos da RMN. O objetivo desta seção é fazer uma apresentação de alguns conceitos básicos da RMN ao iniciante na técnica, antes de falar da técnica específica empregada no trabalho. O leitor já experiente em Ressonância poderá omitir esta seção sem prejuízo algum. Quanto ao iniciante , ele encontrará uma discussão mais profunda dos tópicos aqui abordados nos textos clássicos de Slichter [56] (de nível intermediário), Abragam [57] (de nível mais avançado) e Poole e Farach [58] (voltado para um público mais geral e com ênfase nos processos de relaxação).

O Hamitoniano de um sistema de N spins nucleares, quando submetido a um campo a um campo magnético estático (H_0), é dado por:

$$\mathcal{H} = - \vec{H}_0 \cdot \{ \sum_{i}^{N} \vec{\mu}_i \} + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \qquad (1)$$

onde $\vec{\mu}_i = \hbar\gamma_n \vec{I}$ é o momento magnético nuclear, que é da ordem de 10^{-3} magnetons de Bohr . O primeiro termo da direita é a interacão Zeeman com o campo aplicado e o

somatório é sobre todos os núcleos da amostra. O termo $\mathcal{H}_1$ representa as interações magnéticas entre os N spins, e $\mathcal{H}_2$. as interações restantes com os spins nucleares diferentes e com os elétrons. A interação Zeeman domina o Hamiltoniano (1) pois é bem mais forte que as demais interações sentidas pelos núcleos.

Após um tempo suficientemente longo para que os processos de relaxação spin-rede ocorram, o sistema de spins atinge uma situação de equilíbrio com a rede. Nesta situação os níveis Zeeman de energia estão diferentemente populados, produzindo uma magnetização na amostra na direção do campo aplicado, que é dada pela lei de Curie[1] :

$$M_0 = \frac{N\,(\gamma_n \hbar)^2}{K_B T}\, I\,(I+1)\, H_0 \qquad (2)$$

É importante ressaltar que ao tratarmos o magnetismo nuclear , só nos é acessível experimentalmente a fase paramagnética. Isto porque o acoplamento entre os núcleos é muito pequeno e de origem dipolar (não há interação de troca como entre os spins eletrônicos), sendo necessária uma temperatura da ordem de 10^{-7}K para que este acoplamento seja da ordem de $K_B T$, e haja uma transição para uma fase ferromagnética. Conseqüentemente a aproximação de altas temperaturas é sempre válida para spins nucleares.

Se aplicamos um campo alternado, perpendicular ao campo estático, de freqüência tal que a energia dos fótons, $\hbar\omega$, seja igual a energia de separação dos Níveis Zeeman, $\gamma_n \hbar H_0$, serão induzidas transições entre estes níveis. Este fenômeno, que está ilustrado na figura 1, é chamado de Ressonância Magnética Nuclear. O campo alternado é usualmente denominado $\vec{H}_1$ e sua freqüência, $\frac{\omega_0}{2\pi}$, característica de uma experiência de RMN , está na faixa de rádio freqüência (1 — 500 MHz).

[1] Da fórmula (2) vemos que o magnetismo nuclear, por depender do quadrado do momento magnético nuclear, é da ordem de 10^{-6} vezes menor que o eletrônico.

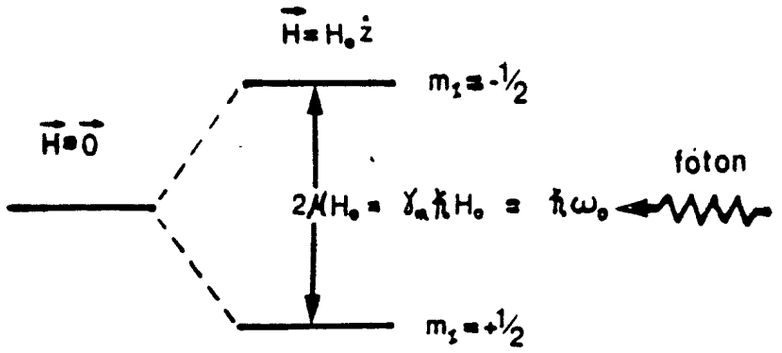

figura 1 . O fenômeno de Ressonância Nuclear para o caso de um núcleo de spin I=1/2 . Os níveis Zeeman são abertos pelo campo Ho e as transições são induzidas por fótons de freqüência $\gamma_n H_0$.

Antes de haver um campo estático aplicado, os níveis de energia dos spins são degenerados com relação ao número quântico de spin (m_I) e todos os estados são igualmente populados, não havendo magnetização resultante. Como dissemos, após a aplicação do campo estático, o sistema de spins nucleares troca energia com a rede (que é um reservatório de calor, pois sua temperatura permanece inalterada), até que no equilíbrio os níveis Zeeman adquirem populações diferentes (dadas pela distribuição de Boltzman), e obtém-se uma magnetização da amostra. Esta troca de energia é necessária para que haja uma magnetização resultante, e ocorre quando um spin passa de um nível Zeeman para outro, liberando ou absorvendo energia. Este processo, chamado de relaxação spin-rede, envolve portanto transições simultâneas da rede e dos spins, que devem satisfazer a princípios básicos como o da conservação de energia, ilustrado na figura 2. Partindo deste ponto e utilizando que , no equilíbrio as taxas de transição são iguais :

$$N_1 N_b W_{1b-2a} = N_2 N_a W_{2a-1b} \qquad (3)$$

(onde $N_{1,2}$ e $N_{a,b}$ são as populações dos níveis nucleares e da rede, respectivamente,

e $W_{1b-2a} = W_{2a-1b}$ são as probabilidades de transição), chegamos a uma expressão para o decaimento da magnetização longitudinal , i.e, na direção do campo aplicado, dada por:

$$M_z(t) = M_z(t=0)\,[\,1 - e^{-t/T_1}\,] \qquad (4)$$

onde $M_z(t=0)$ é a magnetização de equlíbrio e T_1 é o tempo característico do processo, chamado de tempo de relaxação spin-rede.

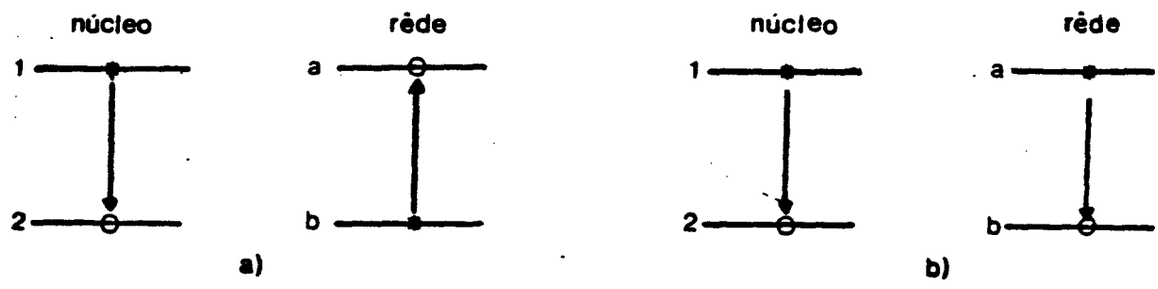

figura 2 - Transições permitidas (a) e não permitidas (b) entre os núcleos e a rede pela conservação de energia

Classicamente, um momento magnético na presença de um campo externo sofre um torque $\vec{T} = \vec{M} \times \vec{H}_0$ igual a variação do momento angular $\frac{d\,\hbar\vec{I}}{dt}$. O movimento da magnetização $\vec{M} = \sum_{1}^{N} \hbar\gamma_n \vec{I}$ é então dado pela equação :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma_n \vec{M} \times \vec{H}_0 \qquad (5)$$

Sabemos que quanticamente a aplicação de um campo alternado $\vec{H}_1$ promoverá transições entre os níveis Zeeman. Para vermos o que acontece classicamente com a magnetização, procedemos a uma mudança do referencial estático (o do laboratório) para um girante. Fazemos isto porque um campo linearmente

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

polarizado (na prática $\vec{H}_1 = 2H_1 \cos \omega t \, \hat{x}$), pode sempre ser considerado como superposição de dois campos circulamente polarizados que giram em sentidos opostos. Sendo assim, uma destas componentes será estática num referencial que gire com velocidada angular $\vec{\omega} = -\omega_0 \, \hat{z}$ em torno da direção do campo aplicado $\vec{H}_0 = H_0 \, \hat{z}$. Quanto a outra componente, que no referencial girante terá uma velocidade angular igual a $2\vec{\omega}$, ela produz um efeito secundário que na maioria dos casos pode ser desprezado. A equação 5 no referencial do laboratório com o campo circularmente polarizado $\vec{H}_1$ pode ser escrita como :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma_n \vec{M} \times (\vec{H}_0 + \vec{H}_1) \qquad (6)$$

Denotando por $\frac{\partial \vec{M}}{\partial t}$ a derivada de $\vec{M}$ com relação ao tempo nas coordenadas do referencial girante, é fácil mostrar que :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} + \vec{\omega} \times \vec{M} \qquad (7)$$

No referencial girante, fixando a direção de $\vec{H}_1$ como $\hat{x}'$, temos então

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma_n \vec{M} \times [(\vec{H}_0 - \frac{\vec{\omega}_0}{\gamma_n}) + H_1 \, \hat{x}'] \qquad (8)$$

Como vemos na equação 8 acima, não só $\vec{H}_1$ é estático neste sistema de referência, como $\vec{H}_0$, que por estar no eixo de rotação, também o é. Na condição de ressonância $\omega_0 = \gamma_n H_0$, o campo efetivo na direção $\hat{z}'$ é nulo e fica então fácil descrever o movimento de $\vec{M}$. Neste caso, se $\vec{H}_1$ for nulo, $\vec{M}$ será estático no referencial girante, e precessionará com velocidade angular ω_0 em torno de $\vec{H}_0$ no sistema do laboratório. Na ressonância, se H_1 for diferente de zero, $\vec{M}$ precessionará em torno de $\hat{x}'$ com velocidade angular $\omega_1 = \gamma_n H_1$ no referencial girante, enquanto que com relação ao laboratório o seu movimento será bem mais complexo, resultante

da combinação do movimento no sistema girante com a rotação deste em torno de $\vec{H}_0$. Se o campo $\vec{H}_1$ for aplicado por um tempo τ, tal que $\gamma_n H_1 \tau = \pi/2$, a magnetização será deslocada para o plano tranversal e dizemos que foi aplicado um pulso de $\pi/2$. Este efeito é a base da técnica da RMN pulsada, e na prática deslocamentos da magnetização com qualquer ângulo podem ser obtidos variando-se adequadamente H_1 ou τ. As figuras 3.a e 3.b ilustram a questão do referencial girante e o efeito de um pulso de θ radianos, respectivamente.

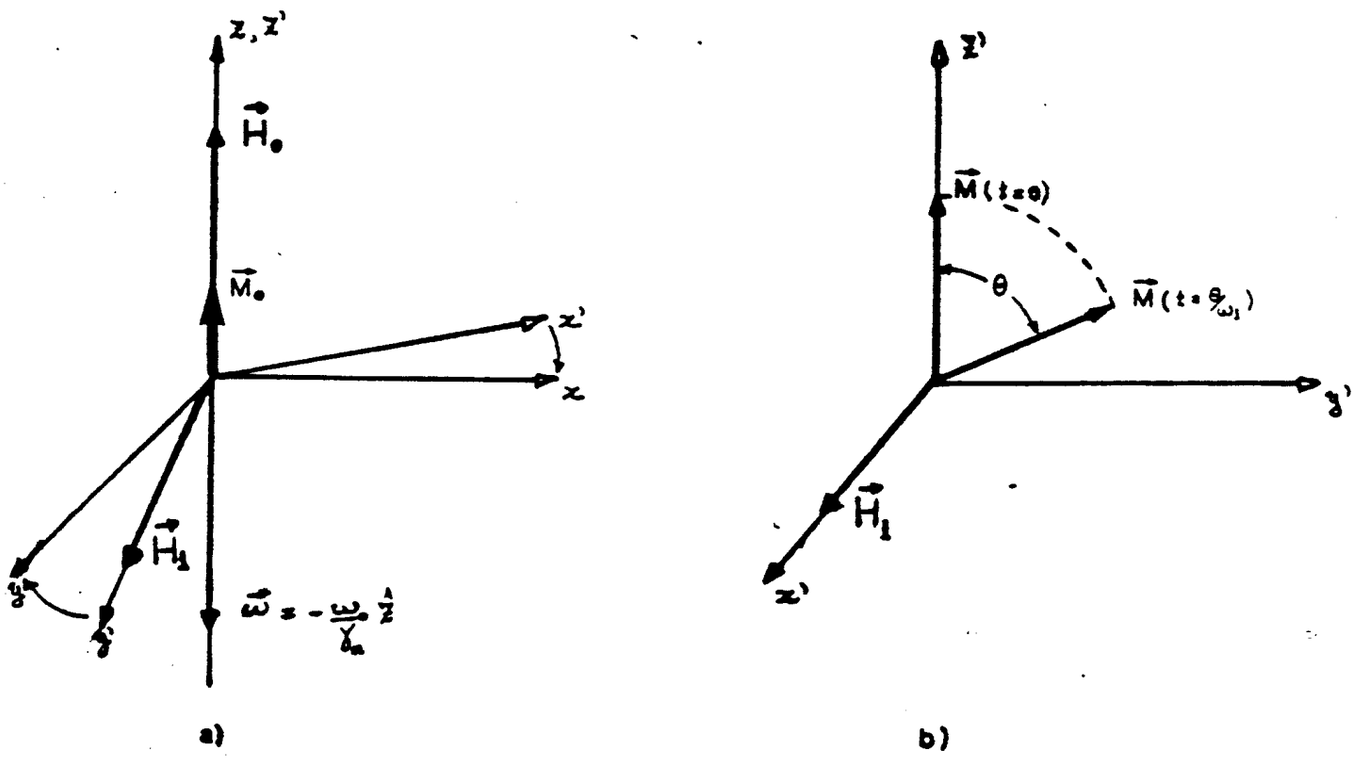

figura 3 O referencial girante (a) e o efeito do campo $\vec{H}_1$ sobre a magnetização $\vec{M}$ visto deste referencial (b).

A equação 4 tem uma análoga quântica que pode ser facilmente

derivada na representação de Heisenberg. Ao contrário de como é na representação de Schrödinger, nesta representação são os operadores que mudam com o tempo enquanto que os vetores de estado são fixos no tempo. A equação de movimento do operador momento angular, $\hbar\vec{I}$, fica então :

$$\frac{\hbar}{i}\frac{d\vec{I}}{dt} = [\ \mathcal{H}, \vec{I}\ ] = [\ -\gamma_n\hbar\vec{H}_0\cdot\vec{I}, \vec{I}\ ]\ , \qquad (9)$$

e dela tiramos que as componentes $i = x, y, z$ de $\vec{I}$ obedecem a equação:

$$\frac{d\ \hbar I_i}{dt} = [\ \gamma_n\hbar\vec{I} \times \vec{H}_0\ ]_i \qquad (10)$$

que é análoga à equação clássica 5 . A analogia presente nas equações clássica e quântica significa que é possível tratar classicamente uma amostra com um número grande de spins, desde que a interação entre eles seja desprezível.

As equações 5 e 10 estão incompletas para descrever o comportamento da magnetização da amostra, porque os processos de relaxação, tanto longitudinal como transversal, não estão previstos por ambas. A relaxação tranversal, sobre a qual ainda não dissemos nada, ocorre quando a magnetização foi de alguma forma deslocada para o plano tranversal (por exemplo por um pulso de $\pi/2$), e depois relaxa decaindo a zero neste plano. Este decaimento acontece simultaneamente ao crescimento da magnetização longitudinal ($\vec{M}_{\parallel}$), e portanto inclue também uma contribuição da relaxação longitudinal. Este processo de perda da magnetização transversal ($\vec{M}_{\perp}$) se dá porque os núcleos sentem campos locais diferentes, que se adicionam ao campo estático $\vec{H}_0$, fazendo com que exista uma distribuição de freqüências de Larmor $f(\omega)$, onde $\omega = [\ \gamma_n H_0 + (\ \vec{H}_0\cdot\vec{H}_{local}\ )\ /\ H_0\ ]$. Dessa forma, logo após a criação de $\vec{M}_{\perp}$, as densidades de magnetização locais estão em fase, mas conforme o tempo passa elas não precessionam coerentemente em torno da direção de $\vec{H}_0$, levando a uma diminuição de $\vec{M}_{\perp}$. A origem destes campos locais pode ser atribuido tanto às interações spin-spin, como à inomogeneidade do campo estático no volume da amostra. O tempo característico associado com a relaxação transversal é

chamado de T_2, e devemos ressaltar que este processo não envolve troca de energia com a rede, sendo por isso denominado processo de relaxação spin-spin.

Foi F. Bloch quem propôs incluir na equação 4 dois termos responsáveis pelos processos da relaxação longitudinal, associado a T_1 , e transversal, associado a T_2. Chega-se a estes termos por simples raciocínio heurístico, e o conjunto é conhecido como equações de Bloch :

$$\frac{d\vec{M}_\perp}{dt} = (\gamma_n \vec{M} \times \vec{H}_0)_\perp - \frac{\vec{M}_\perp}{T_2} \tag{11.a}$$

$$\frac{d\vec{M}_\parallel}{dt} = (\gamma_n \vec{M} \times \vec{H}_0)_\parallel - \frac{\vec{M}_\parallel - \vec{M}^0_\parallel}{T_1} \tag{11.b}$$

É importante destacarmos agora alguns aspectos contidos nesta equação. Em primeiro lugar, o termo em T_1 tem como solução a equação 4, ou seja, $\vec{M}_\parallel$ tende a um valor de equilíbrio $M^0_\parallel$ para tempos longos. Já o termo em T_2 para $\vec{M}_\perp$ tende a zero no mesmo limite. Em suma, estes termos descrevem fenomenologicamente os processos de relaxação que discutimos há pouco. Finalmente, devemos notar que o movimento da magnetização é descrito como a soma do movimento de relaxação com o dos spins livres num campo estático. Naturalmente a descrição dada pelas equações de Bloch não é boa para sólidos, onde os processos de relaxação não podem ser descritos através de simples decaimentos exponenciais.

Quando falamos da relaxação spin-rede, dissemos somente que era um processo no qual o sistema de spins nucleares e a rede trocavam energia, sem mencionar os mecanismos que promovem o processo. É fácil chegar a estes mecanismos, pois eles devem ser tais que criem campos oscilantes na freqüência de Larmor para induzir transições Zeeman. Podemos citar diversos processos nos quais estes campos são gerados de forma diferente, como por exemplo as relaxações : paramagnética, devido ao campo de elétrons desemparelhados; nuclear dipolo-dipolo,

devido ao campo dipolar de outro núcleo; por difusão de spins, devido a presença de impurezas paramagnéticas em sólidos diamagnéticos; etc.

São então as flutuações do campo no núcleo que determinam a probabilidade de que hajam transições, e para cada origem física diferente estas flutuações podem ser mais, ou menos, rápidas. Dizemos que as flutuações são rápidas ou lentas através de um parâmetro chamado tempo de autocorrelação, τ_c , que caracteriza o tempo após o qual o campo perdeu a correlação com seu valor anterior, ou seja, quando a sua função de autocorrelação for nula. A expressão que dá a probabilidade de transição entre os níveis n e m é dada por :

$$W_{nm} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} G_{nm}(\tau)\, e^{-i(m-n)\tau} d\tau \qquad (12)$$

onde $G_{nm}(\tau)$ é a função de autocorrelação do campo local no núcleo, originado por uma interação perturbativa $\mathcal{H}_1$, cuja expressão é[2] :

$$G_{nm}(\tau) = \overline{< m \mid \mathcal{H}_1(t+\tau) \mid n >< n \mid \mathcal{H}_1(t) \mid m >} \qquad (13)$$

Mas notamos que em 12 temos a Transformada de Fourier de $G_{nm}(\tau)$, chamada de densidade espectral :

$$J_{nm}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{nm}(\tau)\, e^{-i\omega\tau} d\tau \qquad (14)$$

Esta densiddade espectral diz exatamente quão intensas são as flutuações numa dada freqüência. A probabilidade de transição vai depender portanto dessa densidade na freqüência de ressonância $(m-n)$:

$$W_{nm} = \frac{J_{nm}(m-n)}{\hbar^2} \qquad (15)$$

[2]Como $\mathcal{H}_1$ é uma função aleotória de t , no cálculo de $G_{nm}(\tau)$ toma-se o seu valor médio, como indica a barra em 12, sobre um ensemble de sistemas identicos no qual $\mathcal{H}_1$ varia de sistem para sistema

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

B) O MÉTODO PARA MEDIR A LINHA DE RESSONÂNCIA

B.1) Por Que e Como ?

Um trabalho experimental pode ter dois tipos de motivação : um no qual tem-se um problema conhecido teoricamente e deseja-se confirmar experimentalmente a teoria, e outro que parte de um fenômeno que procura-se investigá-lo e explicá-lo. No nosso caso investigaremos o comportamento da magnetização do magneto aleatório $Fe_xZn_{1-x}F_2$ desde a região de $T \gg T_N$, para a qual temos uma teoria de Campo Médio, até a região crítica de $T \simeq T_N$, dominada por efeitos de campos aleatórios, para a qual não há ainda uma teoria. Temos portanto os dois tipos de motivação neste trabalho, e portanto a experiência deve ser direcionada para que seja medido aquilo que de fato ajude a entender o problema. Como veremos no próximo capítulo a medida da magnetização é feita através da meia largura do espectro de RMN do F_0. A Ressonância é então uma técnica adequada ao estudo deste problema, possuindo ainda a vantagem de interagir muito fracamente com os spins eletrônicos.

E como medimos o espectro de RMN ? No ítem A deste capítulo, ao falarmos dos princípios de Ressonância, não dissemos como detectamos um sinal de RMN. De um modo geral existem dois métodos clássicos de detecção, um que utiliza um sinal baixo de RF contínua para excitação, juntamente com uma modulação do campo aplicado, chamado de método de onda contínua (RMN—CW), e outro em que excita-se a amostra com pulsos de alta potência de RF, chamado de método pulsado (RMN—pulsada). No primeiro método mede-se usualmente o espectro de absorção de RF (espectro de RMN) em função da freqüência, enquanto que no segundo mede-se o decaimento do sinal induzido (FID — *"Free Induction Decay"*) pela magnetização quando esta relaxa após o pulso. As experiências de RMN pulsada e

CW são portanto feitas nos domínios do tempo e da freqüência, respectivamente, e como veremos adiante os seus resultados estão relacionadas entre si por uma Transformada de Fourier (TF). O método pulsado apresenta uma série de vantagens com relação ao CW, como. maior rapidez das experiências, maior sensibilidade e maior facilidade para medir tempos de relaxação, além da possibilidade de manipular, através da TF, as informações tanto no domínio do tempo como da freqüência. Estas vantagens contribuiram para que a técnica pulsada dominasse a Ressonância moderna.

Entretanto ocorrem casos, como o deste trabalho, nos quais os tempos de relaxação T_2 são tão curtos que torna-se impossível detectar um FID. O T_2 curto significa que o espectro de ressonâcia é muito largo, e nestes casos o método CW torna-se imprescindível. No nosso caso específico, embora o FID não seja acessível experimentalmente, podemos obter um eco de spins, através da aplicação de um segundo pulso após o pulso de $\pi/2$, que integrado enquanto varre-se o campo aplicado nos fornece um espectro semelhante ao obtido pelo método CW. Este método é portanto uma mistura dos métodos pulsado e CW, e ele foi preferido em detrimento deste último por ser tecnicamente mais prático. O método CW apresenta sérias dificuldades experimentais que limitam a sua aplicabilidade no caso de linhas de ressonância excessivamente largas. Além da baixa sensibilidade inerente da técnica CW, ela requer campos magnéticos de modulação altos, que induzem vibrações mecânicas no criostato produzindo microfonia e sobreaquecimento do porta-amostra (causado pelas correntes induzidas no bloco de cobre). Estes problemas inexistem no método pulsado.

O leitor facilmente encontrará uma vasta literatura sobre os métodos pulsados de RMN e de TF (uma boa introdução são os livros de Fukushima e Roeder [59] e Shaw [60]), mas será muito difícil encontrar algo sobre o método misto pois ele é empregado em casos muito específicos [61,62]. Esta técnica também é

utilizada em RPE pulsada [62] para a obtenção de espectros, de modo que será interessante apresentarmos aqui a sua fundamentação, que é válida para RMN e RPE.

B.2) Linhas Inomogeneamente Alargadas

No ítem B.1 explicamos que o objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento da magnetização do $Fe_xZn_{1-x}F_2$ através do alargamento do espectro de ressonância do F_0. Introduzirmos portanto alguns conceitos envolvendo o espectro de RMN e discutirmos os mecanismos que levam ao seu alargamento.

Ao aplicarmos um campo linearmente polarizado, $\vec{H}_1 = 2H_1\cos\omega t\ \hat{x}$, a uma amostra submetida a um campo estático $\vec{H}_0$, ela responderá com o surgimento de uma magnetização na direção $\hat{x}$. Esta resposta é expressa em termos da susceptibilidade complexa $\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\ \chi''(\omega)$, cuja parte real chamamos de modo de dispersão e a imaginária de modo de absorção. Se H_1 não for tão intenso que provoque um regime de saturação da magnetização, a resposta será linear em H_1 :

$$\vec{M}_x = \mathrm{Re}\ [\ 2H_1\ e^{i\omega t} \cdot \chi(\omega)\ ]\ \hat{x} = 2H_1\ [\ \chi'(\omega)\cos\omega t - \chi''(\omega)\mathrm{sen}\ \omega t\ ]\ \hat{x} \qquad (16)$$

Quando calculamos a potência que a amostra absorve do campo oscilante encontramos que ela é dada por :

$$P_{abs} = 2\chi''(\omega)\omega\ H_1^2 \qquad (17)$$

e envolve apenas a componente imaginária da susceptibilidade.

A linha de ressonância seria uma função delta se a única interação que os spins sentissem fosse a interação Zeeman com o campo H_0, i.e., $\chi''(\omega)$ diferiria de zero somente em $\omega_0 = \gamma_n H_0$. A presença de outras interações pode ter dois tipos de efeitos sobre os níveis Zeeman, que provocam um alargamento do espectro de RMN. Um deles é torná-los menos definidos introduzindo uma incerteza na energia de separação, e conseqüentemente um alargamento do espectro, associado a uma taxa de

relaxação característica $1/T_2$. As origens deste efeito são as perturbações dependentes do tempo, como as interações spin-spin entre spins idênticos e as interações spin-rede, e o alargamento produzido é dito ser homogêneo. Um outro tipo de alargamento é causado por interações que variam muito lentamente com o tempo (onde lento significa com um período $\tau \gg (\gamma_n H_0)^{-1}$). Perturbações independentes do tempo modificam a separação dos níveis Zeeman, uma vez que equivalem a um campo local que soma-se ao campo externo. Se na amostra houver uma distribuição de campos locais, devidos, por exemplo, à inomogeneidades do campo $\vec{H}_0$ ou à interações com spins diferentes, teremos um alargmento do espectro, pois haverão diversos "pacotes" de spins com freqüências de Larmor diferentes. O espectro do F_0 no $Fe_xZn_{1-x}F_2$ sofre um alargamento deste tipo, denominado de inomogêneo, em função dos campos dipolares dos spins eletrônicos. A linha inomogênea é portanto constituida de uma série de linhas homogêneas correspondentes aos pacotes de spins sujeitos a diferentes campos locais, como ilustra a figura 4. No exemplo da figura a linha inomogênea resulta de uma distribuição espectral $h(\omega-\omega')$ de linhas individuais dadas cada qual por uma distribuição $g(\omega'-\omega_0)$. No caso em que ambas as distribuições g e h forem Lorentzianas, a taxa de relaxação $1/T_2^*$ associada à meia largura à meia altura da linha obtida pela convolução das distribuicões, é simplesmente soma das taxas $1/T_2$ e $1/T_2^*$ associadas, respectivamente, a primeira e a última distribuição em separado.

Para identificarmos se uma linha é homogênea ou não, irradia-se e satura-se um determinado pacote do espectro. Caso a linha seja homogênea, haverá uma difusão da potência absorvida para todo o sistema de spins, resultando num colapso da linha como um todo. Se por outro lado o espectro for inomogêneo, apenas o pacote de spins correspondente a freqüência irradiada soferá um colapso, abrindo um buraco no espectro. Estes efeitos da irradiação seletiva intensa estão ilustrados na figura 5 para os dois tipos de espectros.

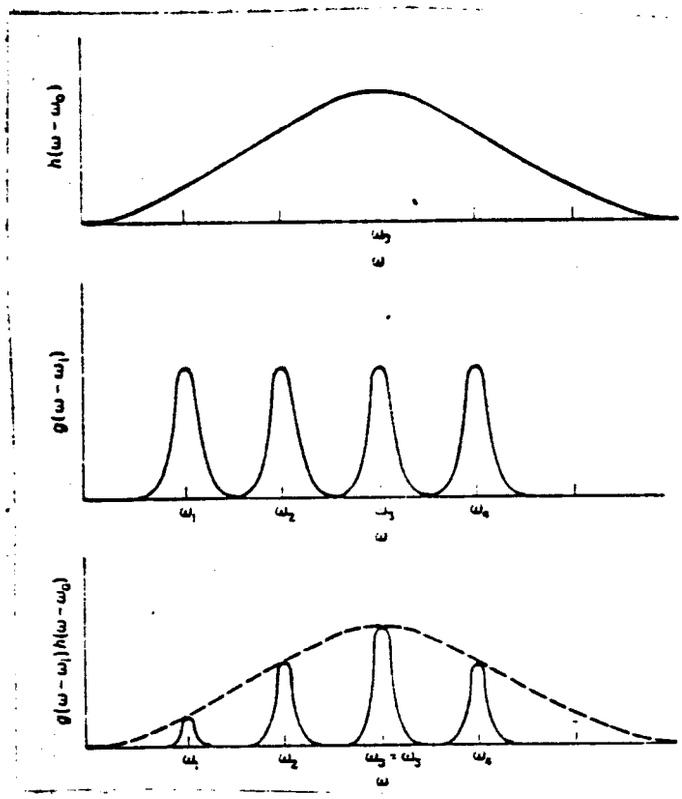

figura 4 — Ilustração de uma linha composta de quatro componentes: (a) o distribuição normalizada $h(\omega-\omega_0)$, (b) as componentes $g(\omega-\omega_i)$ e (c) as componentesdepois de reduzidas pelo fator $h(\omega-\omega_0)$.

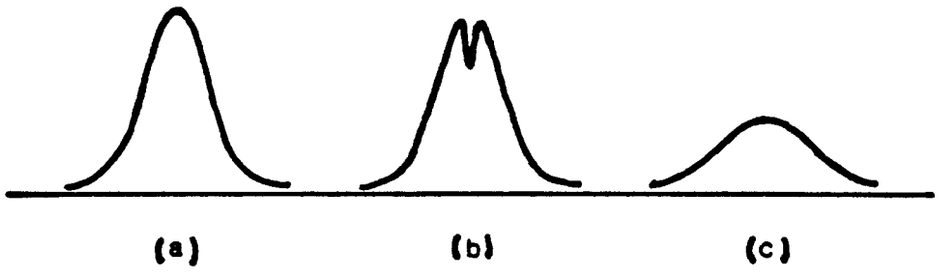

figura 5 — Linhas : (a) não saturada, (b) inomogeneamente saturada e (c) homogeneamente saturada.

B.3) O F.I.D. , o Eco de Spins e a Linha de Ressonância

Para compreendermos a fundamentação do método pulsado para medir a linha de ressonância, devemos entender como relacionam-se o FID, o eco de spins e a linha de ressonância.

O FID é obtido quando o sistema de spins é excitado por um pulso de RF, aplicado perpendicularmente a direção do campo estático $\vec{H}_0$, que chamaremos de direção $\hat{z}$. Como sabemos, o efeito do pulso é deslocar a magnetização nuclear da direcão $\hat{z}$. Entretanto, para que isto ocorra, a duração do pulso deve ser menor que o tempo de relaxação transversal, pois do contrário a magnetização relaxará durante o pulso e não será deslocada. Após o pulso, enquanto ocorre o processo de relaxação, a magnetização precessiona em torno da direção de $\vec{H}_0$, e portanto induz uma corrente alternada na bobina de recepção (que também é utilizada para excitar os núcleos), como ilustra a figura 6. A voltagem medida nos terminais da bobina é o sinal de RMN chamado de FID. Este sinal tem a freqüência de Larmor mas sua intensidade decai devido à relaxação transversal.

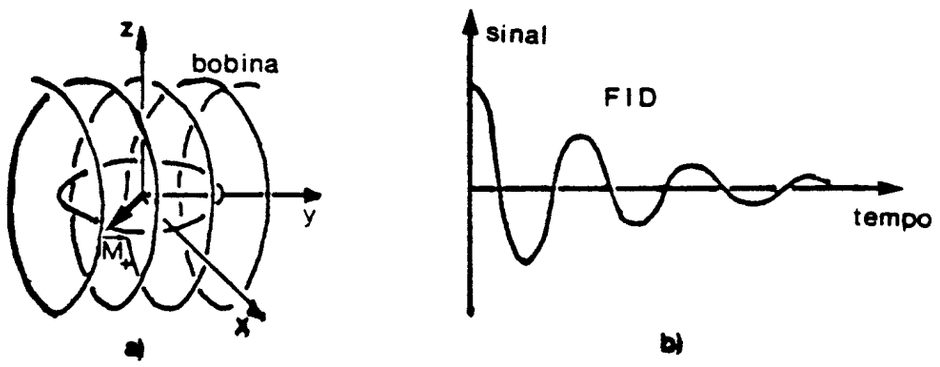

figura 6 — (a) A magnetização precessiona em torno do eixo z (a direção do campo estático $\vec{H}_0$) e induz um sinal na bobina de recepção (b).

Suponhamos que o sistema de spins nucleares encontra-se em equilíbrio sob a ação de um campo estático $\vec{H}_0$, quando um pulso de duração τ é aplicado ao longo do eixo $\hat{x}'$ do referencial girante. O pulso excitará uma faixa de freqüências de largura $1/\tau$ em torno da freqüência central ω, e se essa distribuição espectral for bem maior que a meia largura da linha de ressonância (δ):

$$\frac{1}{\tau} \approx \omega_1 = \gamma_n H_1 \gg \delta \,, \qquad (18)$$

a condição de ressonância será satisfeita por aproximadamente todos os spins da amostra. Sendo assim, a magnetização será deslocada de sua posição de equilíbrio e suas novas componentes no referencial girante serão dadas por :

$$M'_z = M_0 \cos \omega_1 \tau \qquad (19.a)$$

$$M'_y = 0 \qquad (19.b)$$

$$M'_x = M_0 \operatorname{sen} \omega_1 \tau \qquad (19.c)$$

onde $\omega_1 \tau = \gamma_n H_1 \tau = \theta$ é o ângulo em que foi girada a magnetização. Passado um tempo t desde o instante τ, na ausência de relaxação, a magnetização transversal no referencial girante precessionará com freqüência $\omega_0 - \omega$ ($\omega_0 = \gamma H_0$) com amplitude constante :

$$M'_+(t) = M'_x(t) + i\, M'_y(t) = M_0 \operatorname{sen} \theta \exp i(\omega_0 - \omega)t \qquad (20)$$

Se $f(\omega_0)$ é a distribuição de freqüências de Larmor na amostra, podemos reescrever $\omega_0 = \omega_0^0 + u$, onde ω_0^0 é a freqüência de Larmor central da distribuição $f(\omega_0)$, e chegamos a :

$$M'_+ = M_0 \operatorname{sen}\theta \exp i(\omega_0^0 - \omega)t \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega_0^0 + u)\, e^{iut}\, du \qquad (21)$$

A equação (21) acima nos diz que $M'_\perp$ precessiona com freqüência $\Delta\omega = \omega_0^0 - \omega$, mas com uma amplitude dependente do tempo que é exatamente a Transformada de Fourier da distribuição $f(\omega_0)$ [64]. No caso em que $f(\omega_0)$ for Lorentziana, sua TF , e portanto o decaimento de $M'_\perp$, será exponencial e a equação

(21) fica :

$$M'_{+} = M_0 \operatorname{sen}\theta \exp\left(i\Delta\omega t - \frac{t}{T_2}\right) \qquad (22)$$

No referencial do laboratório, se o eixo da bobina for na direção $\hat{x}$, a magnetização transversal induzirá um sinal $S(t) \propto M(t)\cos(\omega_0 t)$. Sua detecção é feita misturando-o a um sinal de referência $S_{ref} \propto \cos(\omega t + \phi)$, que pode ter qualquer fase com relação ao FID. Se esta fase ϕ for zero obtemos um sinal $\xi_{RE}(t)$ de freqüência $\Delta\omega$:

$$\xi_{RE}(t) \propto M(t) \cos(\Delta\omega t) \qquad (23)$$

que comparado com a equação (22) pode ser pensado como a parte real de um sinal complexo $\eta(t) \propto M(t) \exp(i\Delta\omega t)$:

$$\xi_{RE}(t) = RE\ \{\ \eta(t)\ \} \qquad (24)$$

No caso em que ϕ for 90^0 obtemos um sinal $\xi_{IM}(t)$ que é a parte imaginária de $\eta(t)$:

$$\xi_{IM} \propto M(t) \operatorname{sen}(\Delta\omega t) \qquad (25)$$

De acordo com a equação (22), os sinais $\xi_{RE}(t)$ e $\xi_{IM}(t)$ são proporcionais, respectivamente, às componentes $\hat{x}'$ e $\hat{y}'$ da magnetização sendo denominadas de sinais de absorção (ou em fase : $\phi=0$) e de dispersão (ou em quadratura : $\phi = 90^0$). Se estes sinais forem detectados ainda em quadratura um em relação ao outro, mas com um desajuste de fase ϕ', os sinais de absorção e de dispersão serão misturados. Na verdade a detecção dar-se-á deslocada dos eixos $\hat{x}'$ e $\hat{y}'$ de um ângulo ϕ' como ilustra a figura 7, e o FID complexo será dado por :

$$\eta(t) \propto M(t)\, e^{i\Delta\omega t + \phi'} \qquad (26)$$

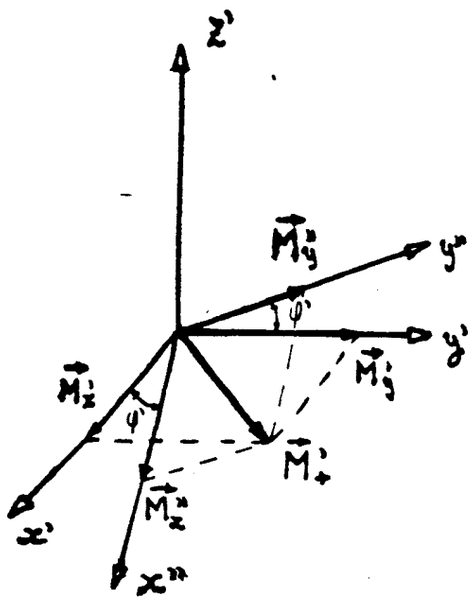

figura 7 — O efeito da fase no referencial girante : os sinais de absorção e de dispersão são misturados.

Integrando o FID no tempo, que pelas equações (26) e (22) é proporcional a M_0 senθ exp$(i\Delta\omega t + \phi' - \frac{t}{T_2})$, temos novamente uma TF :

$$S(\Delta\omega) = \int_0^\infty M_0 \text{ sen}\theta \; e^{i\Delta\omega t + \phi'} \; e^{-t/T_2} \, dt \qquad (27)$$

onde as componentes do espectro complexo $S(\Delta\omega) = \mathcal{V}(\Delta\omega) + i\,\mathcal{U}(\Delta\omega)$ são dadas por

$$\mathcal{V}(\Delta\omega) = M_0 \text{ sen}\theta \left\{ \frac{\cos\phi' \, (1/T_2)^2}{(1/T_2)^2 + (\Delta\omega)^2} + \frac{\text{sen}\phi' \, \Delta\omega}{(1/T_2)^2 + (\Delta\omega)^2} \right\} \qquad (28.a)$$

$$\mathcal{U}(\Delta\omega) = -M_0 \text{ sen}\theta \left\{ \frac{\cos\phi' \, \Delta\omega}{(1/T_2)^2 + (\Delta\omega)^2} - \frac{\text{sen}\phi' \, (1/T_2)^2}{(1/T_2)^2 + (\Delta\omega)^2} \right\} \qquad (28.b)$$

O resultado acima, embora particular para uma distribuição Lorentziana, nos diz que podemos obter o epectro de ressonância integrando a FID. No nosso caso detectamos somente a componente em fase do FID. Se o FID for muito curto é melhor integrar o eco de spins, obtido pela aplicação de um segundo pulso após o pulso de $\pi/2$. O resultado a que chegamos é similar ao de (28) pois a forma do eco é a de dois FIDs unidos, mas com sentidos opostos, e a integração equivalente à (27) será portanto de $-\infty$ à $+\infty$. Em suma a integração do eco , ou do FID, equivale a uma TF.

A linha de ressonância que investigamos é muito larga (inomogeneamente alargada), e estender estes cálculos para esta situação, onde a largura espectral do pulso de RF e a meia largura da linha são da mesma ordem, é um trabalho tedioso e complicado. Se, por outro lado, a linha de ressonância tiver uma meia largura muito maior que o espectro de excitação do pulso, a amplitude do eco será proporcional a magnetização local, i.e., a porção da linha que foi excitada [62]. A integração da amplitude do eco enquanto varre-se o campo, mantendo-se a freqüência de excitação constante, fornecerá portanto um espectro proporcional à linha de ressonância. Na prática isto é verdadeiro mesmo quando a largura da linha não é muito maior que o espectro de excitação, desde que nestes casos integre-se o eco todo, como no caso do FID em (27).

2 · A Amostra

A) ESTRUTURA E INTERAÇÕES DE TROCA E ANISOTRAPIA NOS SISTEMAS PUROS FeF_2 E MnF_2

Os fluoretos de Fe, Mn, Ni, Co e Zn possuem a estrutura do tipo rutila (simetria tetragonal), e com exceção do composto com Zn, que não é magnético, todos ordenam-se antiferromagneticamente abaixo da temperatura de Néel (T_N). Em particular nos interessam mais os compostos com Fe, porque é o objeto de estudo deste trabalho, e o com Mn, pois é um sistema também bastante estudado mas que, ao contrário do primeiro, possui uma anisotropia fraca. A apresentação em paralelo destes dois sistemas será portanto, além de didática, especialmente interessante no sentido de ressaltar o papel da anisotropia no comportamento dos sistemas diluídos.

Como vemos na figura 8 os íons magnéticos constituem duas rêdes tetragonais que se interpenetram, com a razão entre os eixos a e c aproximadamente igual a 2/3, e que na fase de ordenamento AF formam duas sub-rêdes de magnetização oposta. É justamente esta estrutura tetragonal que dá origem a uma anisotropia uniaxial como discutiremos adiante. Na célula unitária temos dois íons magnéticos e quatro F^- que estão localizados nas posições $\pm(\frac{a}{3}, \frac{a}{3}, 0)$ e $\pm(\frac{a}{2}+\frac{a}{3}, \frac{a}{3}-\frac{a}{2}, \frac{c}{2})$. Cada íon magnético é cercado por um octaedro distorcido de F^- e tem uma simetria pontual D_{2h} , ortorrômbica. Quanto aos F^-, existem duas posições inequivalentes nos planos (110) e ($\bar{1}$10), mas que na fase paramagnética, para um campo aplicado nos planos (100) e (010) são indistiguíveis. Os valores dos parâmetros de rêde estão na tabela 1 e foram determinados por difração de raios—X.

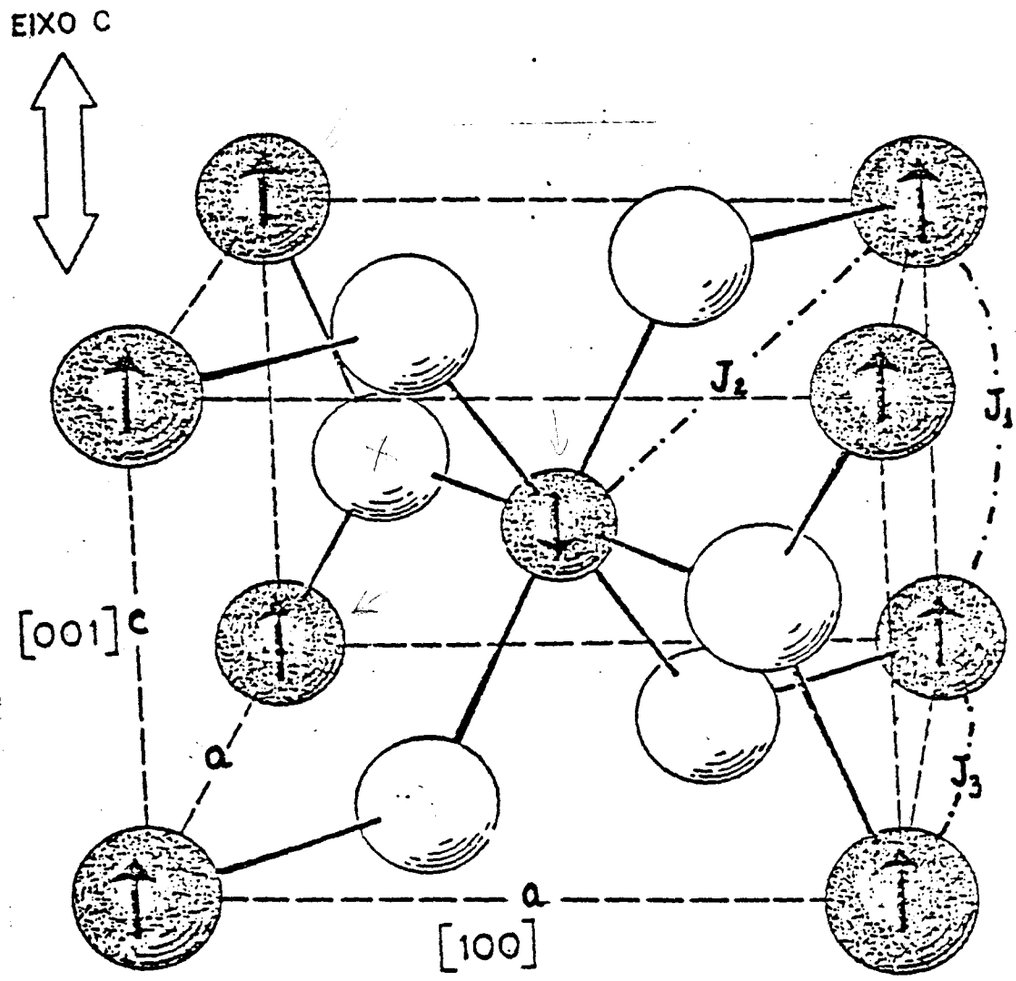

figura 8 — Estrutura cristalina dos compostos FeF_2 e MnF_2. Os círculos claros representam os íons de Flúor e os escuros de Ferro ou Manganês.

tabela 1 — Parâmetros relevantes dos sistemas de interesse.

	FeF_2	MnF_2	ZnF_2
a (Å)	4.70 (1)	4.87 (1)	4.70 (1)
b (Å)	3.31 (1)	3.31 (1)	3.13 (1)
u	.300 (1)	.305 (1)	.303 (1)
J_1 (K) Z_1	-0.069 (2) 2	-0.65 (3) 2	
J_2 (K) Z_2	5.24 (2) 8	3.53 (3) 8	
J_3 (K) Z_3	0.28 (2) 4	0.093 (3) 4	
K (K)	9.29 (2)	0.27 (4)	11.95 (5)
S	2	5/2	0
T_N (K)	78.2	67.3	

1) W. H. Baur, Acta Cryst. 11 488 (1985)

2) M. T. Hutchings, B. D. Rainford, H. J. Guggenheim, J. Phys. C 3 307 (1970)

3) O. Nikotin, P. A. Lingard, O. W. Dietrich, J. Phys. C 2 1168 (1969)

4) J. Barak, V. Jaccarino, S. M. Rezende, J. Magn. Magn. Mat. 9 323 (1978)

5) K. C. Johnson, A. J. Sievers, Phys. Rev. B10 1027 (1974)

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

O ordenamento AF se dá na direção do eixo c ([001]). Naturalmente a interação de troca [65], por ser isotrópica, não favorece o ordenamento ao longo de uma direção preferencial. A inclusão da anisotropia quebra a simetria do hamiltoniano, produzindo um ordenamento espontâneo (sem campo aplicado) ao longo do eixo c. As interações de troca e anisotropia são medidas através da técnica de espalhamento inelástico de nêutrons [66], que essencialmente mede a energia de excitação das ondas de spins em função do vetor de onda.

A anisotropia tem duas origens [67] : a primeira é devida ao acoplamento do momento orbital do íon magnético com o campo cristalino e a segunda devido à interação dipolar, ambas favorecendo o alinhamento na direção do eixo c . Neste ponto o FeF_2 e o MnF_2 diferem fundamentalmente, pois enquanto a anisotropia no primeiro é devido ao campo cristalino, no segundo ela é de origem dipolar. Isto é conseqüência de os elétrons magnéticos dos íons de Fe^{++} estarem num orbital D e portanto sentirem fortemente o campo cristalino, o que não acontece com os do Mn^{++} que estão num orbital S [68,69]. Como a anisotropia dipolar é mais fraca que a de campo cristalino, a temperatura de ordenamento no FeF_2 é maior que no MnF_2 (ver tabela 1).

A representação do termo do Hamiltoniano correspondente a anisotropia de campo cristalino é dada por :

$$\mathcal{H}_{c.c.} = -k \sum_{i} (S_i^z)^2 \qquad (29)$$

Esta anisotropia é chamada de "*single ion*" porque, em contraste com a de origem dipolar, ela não depende dos spins vizinhos. A representação da anisotropia dipolar é dada por termos bilineares de spins vizinhos :

$$\mathcal{H}_{dip.} = -k \sum_{ij} (S_i^z S_j^z) \qquad (30)$$

Notamos em (29) e (30) que ambas dependem somente da componente z dos spins,

favorecendo energeticamente a configuração com maior componente z.

As interações de troca são semelhantes no FeF_2 e no MnF_2. Ela é muito mais forte entre spins do centro do tetraedro com os dos vértices, do que entre spins ao longo das direções $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$. Este acoplamento nas diagonais é antiferromagnético e é denominado de J_2 . O sub-índice 2 visa ressaltar que a interação ocorre entre segundos vizinhos, que são oito para cada íon magnético. A interação entre spins na direção $\hat{z}$ se dá com os dois primeiros vizinhos, ela é ferromagnética e a chamamos de J_1. Quanto ao acoplamento nas direções $\hat{x}$ e $\hat{y}$ com os quatro terceiros vizinhos, J_3 , ele é antiferromagnético e mais fraco que J_2. As interações estão ilustradas na figura 1 , e os valores das constantes de troca, da anisotropia e o do spin eletrônico efetivo em cada caso estão listados na tabela 1. Devemos ainda ressaltar que embora estes sistemas sejam descritos por um Hamiltoniano do tipo Heisenberg mais um termo de anisotropia :

$$\mathcal{H} = J \sum_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \mathcal{H}_{ani} \quad . \tag{31}$$

o seu comportamento crítico é característico de um sistema AF do tipo Ising [70].

B) A ORIGEM DO CAMPO LOCAL NO F^{19} : INTERAÇÕES ELETRON-NÚCLEO

Discutiremos agora a origem do campo local no núcleo do F^{19}, que essencialmente foi o que investigamos neste trabalho. Até o momento nos restringimos às interações entre elétrons e destes com o campo cristalino, sem falarmos por exemplo das interações Zeeman com o campo externo ou das interações elétron-núcleo. Estas interacões elétron-núcleo [71,72] são precisamente a origem do campo local no flúor.

São duas as interações que acoplam os spins nucleares e eletrônicos nestes sistemas isolantes magnéticos [8,73] . Uma é a dipolar, que acopla cada núcleo com todo o sistema de spins eletrônicos e é dada por :

$$\mathcal{H}_{dip.} = \gamma_n \hbar \vec{I} \cdot \tilde{g} \cdot \beta \left\{ \sum_i r_i^{-3} \left[\langle \vec{S}_i \rangle - 3 \frac{\vec{r}_i (\vec{r}_i \cdot \langle \vec{S}_i \rangle)}{r_i^2} \right] \right\} \tag{32}$$

Onde o somatório é sobre todos os spins eletrônicos $\vec{S}_i$. $\langle \vec{S}_i \rangle$ é a média temporal de $\vec{S}_i$[1]. $\vec{r}_i$ é o vetor que liga o núcleo $\vec{I}$ ao spin $\vec{S}_i$ ($|\vec{r}_i| = r_i$) e $\tilde{g}$ é o tensor g eletrônico [74].

O outro acoplamento é via interação hiperfina transferida [75,76], na qual o núcleo somente interage com os íons magnéticos dos três vizinhos mais próximos. Podemos explicar muito simplificadamente a origem desta interação como devida a duas contribuições. A primeira é devida a superposição das funções de onda dos elétrons dos orbitais $2s$ do F^- (que têm os spins emparelhados $\Rightarrow S = 0$) e $3d$ do Mn^{++} ou Fe^{++} (que têm os spins desemparelhados $\Rightarrow S \neq 0$). Pelo princípio da exclusão de Pauli, a função de onda total deve então ser antissimétrica, o que leva a um desemparelhamento dos spins do orbital $2s$ do F^- originando um campo hiperfino via interação de contato de Fermi. Uma outra origem é a tranferência de um dos elétrons do orbital $2s$ do F^- para o orbital $3d$ do íon magnético, resultando novamente num desemparelhamento do orbital do F^- e conseqüentemente na origem de um campo hiperfino. Representamos esta interação por :

$$\mathcal{H}_{hft} = \sum_i^{(v.p.)} \vec{I} \cdot \tilde{A} \cdot \langle \vec{S}_i \rangle \ , \tag{33}$$

onde o somatório agora é sobre os íons magnéticos vizinhos próximos (v.p.) e $\tilde{A}$ é o

---

[1] O aparecimento da média temporal ao invés do próprio $\vec{S}_i$ deve-se às rápidas flutuações dos spins eletrônicos, sendo o tempo de correlação, τ_c , destes curto quando comparado com o período de Larmor nuclear ($\tau_L \simeq |AS/\hbar|^{-1}$) : $\tau_c^{-1} \gg |AS/\hbar|$. Nos Hamiltonianos nucleares efetivos (4) e (5) aparece então o valor médio $\langle \vec{S}_i \rangle$.

tensor que representa a interação.

C) O SISTEMA DILUÍDO $Fe_xZn_{1-x}F_2$

Como observamos na tabela 1, as constantes de rêde do ZnF_2 são muito próximas das do FeF_2 e MnF_2. Sendo assim o sistema diluído, onde uma fração (1-x) dos íons magnéticos é substituida aleatoriamente por íons de Zn^{++}, terá uma rêde cristalina semelhante a dos sistemas puros. As interações de troca, embora aleatórias (comportamento do tipo "*Random Exchange*"), serão também praticamente as mesmas. No que diz respeito a anisotropia a situação é diferente. No ZnF_2 há uma anisotropia de campo cristalino (ver tabela 1), e portanto no caso do sistema com Fe a anisotropia poderá ser considerada independente da concentração (x), enquanto que no caso do Mn ela será dependente de x. Até agora não há nenhuma evidência experimental de que estas diferenças quanto a anisotropia desempenhem um papel relevante no comportamento crítico dos sistemas diluídos. De fato, num trabalho recente, Ramos, King e Jaccarino [77] investigaram o comportamento crítico do $Mn_xZn_{1-x}F_2$ e obtiveram que seu comportamento crítico é absolutamente igual ao do sistema com Fe, apresentando um "*cross-over*" de REIM ("*Random Exchange Ising Model*") para RFIM.

As amostras diluídas são crescidas a partir de uma semente, previamente orientada, através de um processo de solidificação estacionária do método de Bridgeman-Stockbarger modificado. Os mono cristais são crescidos sob uma atmosfera de HF a uma taxa de crescimento que é metade daquela empregada no crescimento dos mono cristais do sistema puro, que é de 2,5mm/hora. A amostra que utilizamos foi feita por N. Nighman da Universidade da Califórnia, Santa Barbara.

Um problema decorrente do crescimento destes cristais é que a

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFUSC
FÍSICA

diluição não é exatamente uniforme, ocorrendo um gradiente de concentração na amostra, principalmente, ao longo do eixo de crescimento. Os gradientes têm o efeito de alargar a transição, o que pode dificultar bastante (ou mesmo impossibilitar) a interpretação das medidas do comportamento crítico . Um estudo detalhado desta questão foi feito somente recentemente quando Belanger e col. [78] estudaram os efeitos destes gradientes nas medidas de calor específico magnético e espalhamento de nêutrons.

Como veremos adiante, a temperatura de transição (T_N) depende da concentração x, e para o caso do composto com Fe a dependência é particularmente simples, i.e. : $T_N(x) \simeq x\ T_N(1)$. Portanto, se a concentração de íons magnéticos variar linearmente ao longo de apenas um dos eixos principais da amostra (o que é em geral verdade para amostras pequenas, cortadas perpendicularmente ao eixo de crescimento), a variação total de T_N ao longo desta direção será :

$$\Delta T_N = \frac{dT_N}{dx}\ \Delta x = x_0\ T_N(1)\ \frac{\Delta x}{x_0} \tag{34}$$

ou seja :

$$\frac{\Delta T_N}{T_N\ (x_0)} = \frac{\Delta x}{x_0} \tag{35}$$

onde x_0 é a concentração média e $T_N\ (x_0) = x_0\ T_N(1)$ é a temperatura de transição média. Concluimos que o desvio percentual encontrado para a distribuição de T_N é o mesmo que o da distribuição de concentrações. Variações na concentração de 1% produzirão uma variação na temperatura de transição também de 1%. A maior parte dos efeitos provocados pela transição magnética são observados muito próximos de T_N em uma escala denominada de temperatura reduzida que é definida por :

$$t = (\ T - T_N\ )\ /\ T_N \tag{36}$$

onde os efeitos importantes ocorrem na faixa entre $t \simeq 10^{-2}$ e $t = 10^{-4}$. A distribuição da temperatura crítica no volume da amostra, produz uma incerteza na determinação

de t que é fortemente dependente dos gradientes de concentração

$$\Delta t = -\frac{T}{T_N}\frac{\Delta T_N}{T_N} \approx -\frac{\Delta T_N}{T_N} \tag{37}$$

Ora, variações na concentração da ordem de 1%, i.e., $\Delta T_N/T_N \approx 10^{-2}$, produzem uma incerteza em t da ordem do limite superior da faixa de interesse. Isto é uma situação absurda, portanto o estudo dos fenômenos críticos nestes materiais só pode ser efetuado seriamente com amostras cujo gradiente de concentração é muito menor que 1%.

As medidas dos gradientes de concentração são feitas pela técnica de birrefringência linear [79], que além de extremamente sensível (capaz de detectar, em princípio, uma diferença em x da ordem de uma parte em 10^6) permite, através da utilização de feixes de laser bem estreitos (com um diâmetro de 200μm), a realização de medidas locais na amostra. Dessa forma é possível fazer um mapeamento de x ao longo da amostra como está ilustrado na figura 9. Uma vez que a amostra tem seu perfil de concentração determinado seleciona-se a região de menor gradiente para cortá-la (com serras de diamante) e obter-se assim o melhor mono-cristal para estudos experimentais.

Os primeiros estudos da dependência de T_N com a concentração no sistema $Fe_xZn_{1-x}F_2$ foram feitos por Whertheim e col. [17] através de medidas de efeito Mössbauer. Bem mais tarde um estudo através de medidas do calor específico magnético (c_m) feitas por Belanger [80] confirmou os resultados do trabalho anterior. Na figura 9.a estão graficados os resultados obtidos de $T_N(x)/T_N(x=1)$ em função de x a partir das medidas de c_m . A curva sólida que vemos na figura é o resultado teórico de campo médio onde simplesmente ignorou-se a anisotropia. A concordância com os resultados experimentais é muito boa, o que é surpreendente tendo em vista que ignorar a anisotropia neste sistema seria uma péssima

aproximação. Uma outra falha deste modelo de campo médio é que ele prediz transição mesmo para x abaixo da concentração de percolacão, o que é aburdo pois neste limite não há mais ordem de longo alcance.

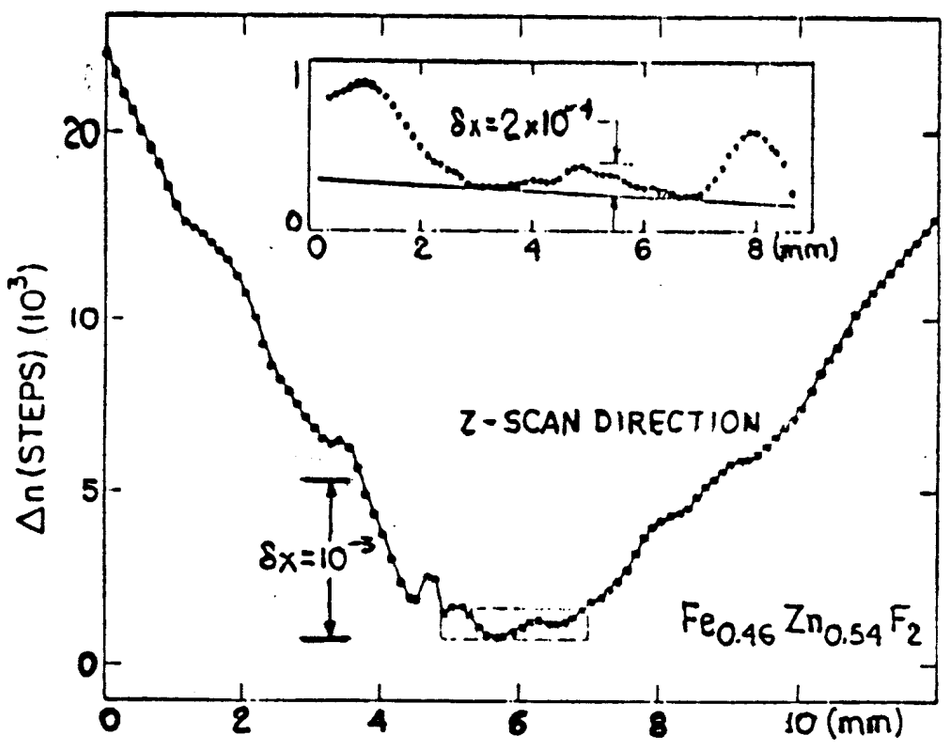

figura 9 — Variação de Δn com a distância paralela à direção de crescimento (z) no cristal de $Fe_{.46}Zn_{.54}F_2$.

A interpretação teórica destes resultados foi dada por Tahir-Kheli e McGurn através de uma aproximação de potencial coerente (cpa) [16]. O objetivo era entender porque a dependência de $T_{N(x)}/T_{N(x=1)}$ com x era diferente nos sistemas $Fe_xZn_{1-x}F_2$:

$$\frac{T_N(x)}{T_N(x=1)} \simeq x \tag{38}$$

e no $Mn_xZn_{1-x}F_2$:

$$\frac{T_N(x)}{T_N(x=1)} \simeq \frac{1}{4}(5x-1) \tag{39}$$

Os resultados a que eles chegaram foram importantes pois mostraram a importância da anisotropia na determinação de T_N nestes materiais. No sistema com Fe [19] o resultado dos cálculos teóricos com cpa é indistinguível daquele de campo médio sem anisotropia, já no caso do Mn [20] ele é bem melhor como vemos na figura 10.b.

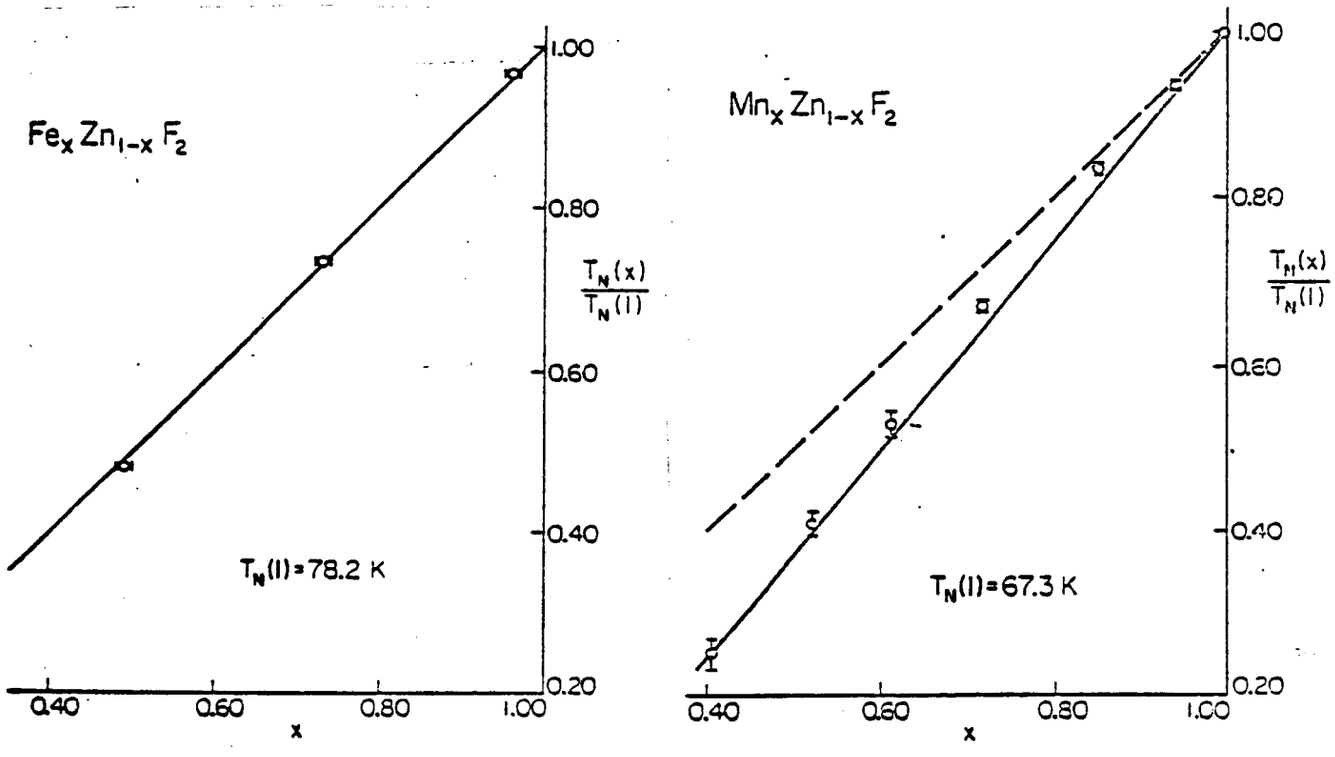

figura 10 — Dependência de $T_N(x)/T_N(1)$ em : (a) $Fe_xZn_{1-x}F_2$, com (—) representando as previsões de campo médio e de cpa; (b) $Mn_xZn_{1-x}F_2$, com (---) representando a previsão de campo médio e (—) a de cpa. Figura extraída da ref. [80].

D) PROCESSOS DE RELAXAÇÃO NOS AF DILUÍDOS

Os sistemas AF diluídos possuem uma dinâmica bastante complexa e interessante. Devido a diluição os núcleos de F^{19} podem estar ligados a 0, 1, 2 ou 3 íons magnéticos, sendo chamados de F_0, F_1, F_2 e F_3 respectivamente. Estes íons magnéticos por sua vez podem estar ligados, via interação de troca, a um aglomerado magnético finito ou infinito (naturalmente se $x < x_{perc.} (= 0.24)$ não haverá o aglomerado infinito), ou simplesmente isolados se estiverem ligados somente a íons de Zn^{++} . Esta diferença na vizinhança magnética levará a que se tenha dinâmicas diferentes no sistema de spins eletrônicos.

Os núcleos de flúor interagem fracamente com a rêde cristalina (via fonons), e portanto é a interação com o sistema eletrônico que determinará seu processo de relaxação spin-rêde. O mais interessante é que, por exemplo, a relaxação spin-rede do F_0 é especialmente influenciada pelos íons magnéticos isolados [21], com os quais interage dipolarmente, nas concentrações intermediárias e baixas. A fraca interação dipolar entre os flúors é a responsável pela relaxação spin-spin nuclear. A figura 11 ilustra os processos de relaxação do F_0 e do íon isolado, e as interações envolvidas.

Diversos trabalhos foram feitos no sentido de estudar as taxas de relaxação spin-rêde e spin-spin do F_0 em função da concentração e da temperatura. O comportamento da taxa de relaxação spin-spin ($1/T_2$) em função da concentração é o mesmo para o $Fe_xZn_{1-x}F_2$ e o $Mn_xZn_{1-x}F_2$ [22], crescendo conforme x diminui, independentemente da temperatura. Este aumento de $1/T_2$ para x pequeno deve-se ao aumento da interação dipolar entre spins idênticos. Quanto à taxa de relaxação spin-rêde ($1/T_1$) (ver figuras 12.a e 12.b), o comportamento no $Mn_xZn_{1-x}F_2$ para $x<0.5$ apresenta um crescimento compatível com o aumento da contribuição dos íons isolados à relaxação do F_0. Este aumento é aproximadamente independente da

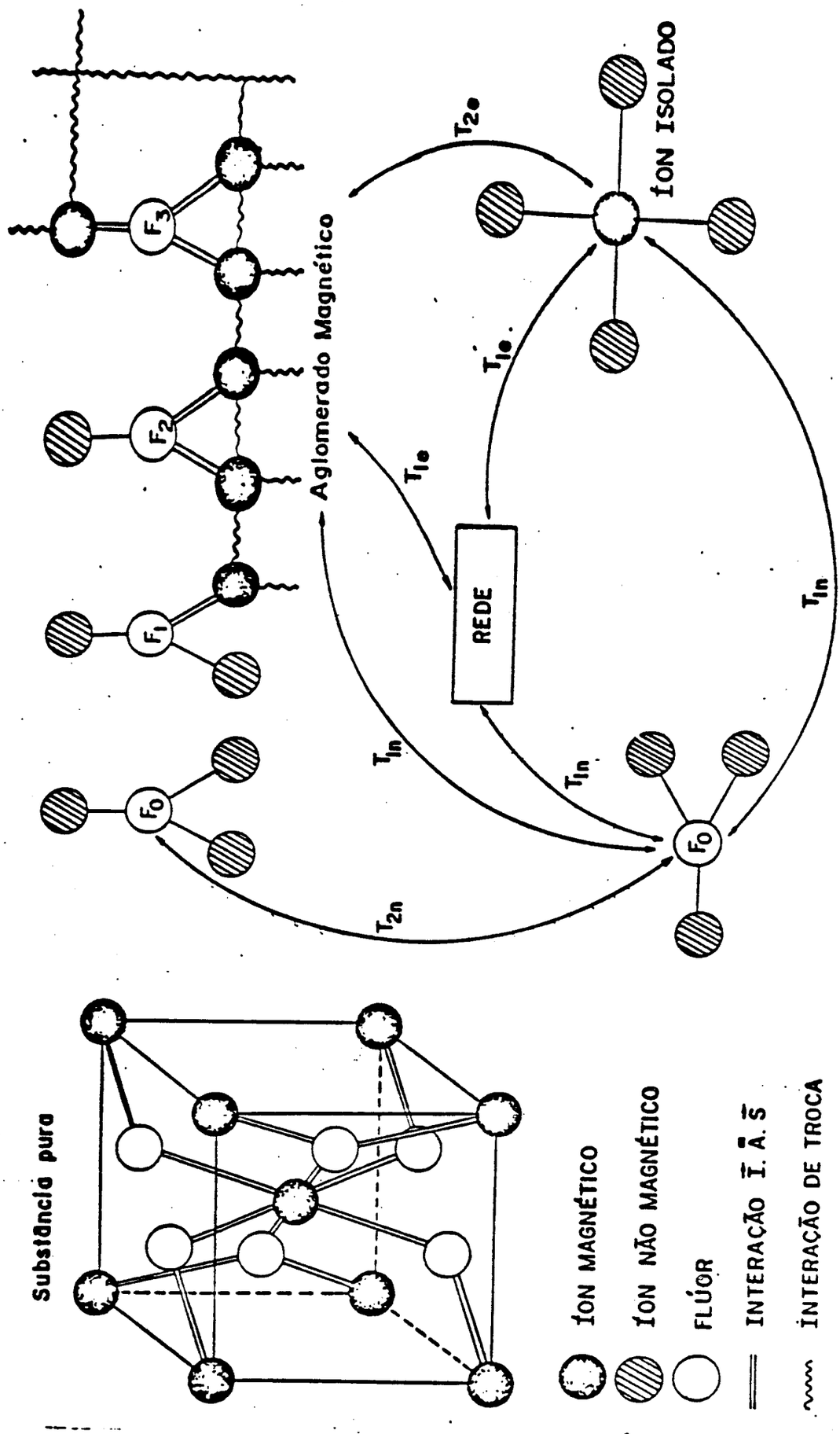

figura 11 — Diagrama esquemático com os principais processos de relaxação nuclear em $(FeZn)F_2$ e $(MnZn)F_2$. Os sub-índices n e e significam nuclear e eletronico, respectivamente.

temperatura em contraste com o que ocorre no $Fe_xZn_{1-x}F_2$. Este sistema, para temperaturas baixas, apresenta um aumento de $1/T_1$ para $x<0.5$, mas que é menor do que o esperado devido aos íons isolados. Em temperaturas altas o comportamento de $1/T_1$ muda drasticamente, decrescendo quando x diminui. Estes resultados foram explicados por Magon [47] como conseqüência de o Fe, possuindo uma configuração $3d^6$ e portanto um estado fundamental ^5D, quando isolado, além de relaxar via interação dipolar e de troca com os outros íons, também relaxa diretamente para a rêde. De fato esta interação com a rêde domina a relaxação dos íons isolados em altas temperaturas, suprimindo a contribuição destes para a relaxação do F_n. Contudo, com o decréscimo da temperatura ela também decai e a contribuição destes íons isolados torna-se importante. Isto não acontece com o Mn porque seu estado fundamental S não permite uma interação forte com a rêde e por isso $1/T_1$ é aproximadamente independente da temperatura.

Os resultados que acabamos de discutir estão ilustrados nas figuras 12.a para o Mn e 12.b para o Fe, extraídas da ref. [47] . Na figura notamos que unicamente a contribuição dos íons acoplados (— — —) não dá um bom ajuste para $x>0.5$. Se o efeito da interação de anisotropia é levado em consideracão nos cálculos da função de autocorrelação do íon acoplado, o ajuste para $x>0.5$ fica muito bom (—·—·), mas para $x<0.5$ piora. Magon argumenta que na verdade esta discrepancia é justamente devida aos íons isolados, cujo efeito, mesmo bastante suprimido na temperatura ambiente, ainda contribui para a relaxação dos núcleos de F_n.

A dependência de $1/T_1$ com a temperatura foi também estudada por Magon [47] para diversas concentrações. Os resultados para os sistemas com Fe e com Mn são bem distintos e sua interpretação em função de x não é elementar, pois depende de um balanço das contribuições dos íons acoplados e isolados, que como vimos têm uma dinâmica complexa.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

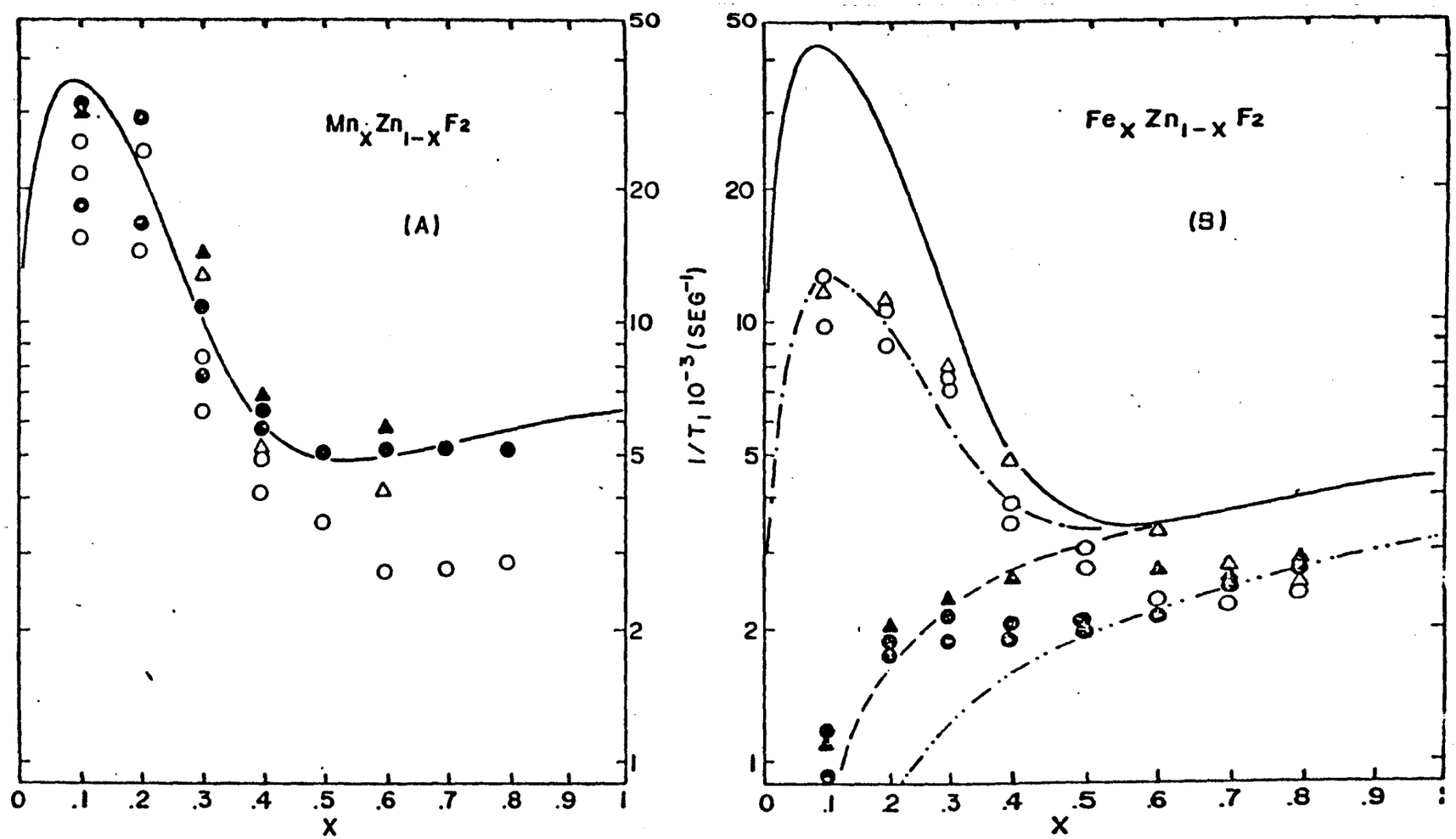

Figura 12 - Dependência de $1/T_1$ com a concentração em $Mn_x Zn_{1-x} F_2$ (A) e $Fe_x Zn_{1-x} F_2$ (B) a 300K(●,▲) e 77K (o,Δ). Os pontos experimentais assinalados por o e ● foram reproduzidos da referência (9). As curvas em linha cheia (—) representam cálculo teórico de $1/T_1$ a 300K através da expressão (120), com os coeficientes A, B, C e D dados na tabela 2. O significado das curvas tracejadas em (B) está no texto.

Uma outra linha de trabalho desenvolvida nestes materiais foi o estudo da forma do decaimento da magnetização longitudinal. Uma teoria microscópica para calcular este decaimento foi feita por Thayamballi e Hone [81], onde eles mostraram que ele não é simplesmente exponencial para baixas concentrações como o é no limite de altas concentrações. Eles obtiveram que conforme x diminui, existe um tempo característico a partir do qual o decaimento passa de $exp(-\alpha t)$ para $exp(-\alpha t^{1/2})$. Este decaimento seria devido aos F_0 com vizinhos magnéticos mais distantes, já que configurações magnéticas diferentes contribuiriam diferentemente para a relaxação do F_0, e o decaimento resultante seria não exponencial. Posteriormente, Yasuoka e col. [23] verificaram experimentalmente um comportamento próximo ao desta teoria no $Fe_xZn_{1-x}F_2$ e no $Mn_xZn_{1-x}F_2$. O mesmo não acontece para o sistema $KNi_xZn_{1-x}F_2$ [26] em concentrações intermediárias, onde processos de difusão rápida de spins faz com que o decaimento seja simplesmente exponencial. Este resultado é interessante pois o sistema isoestrutural $KMn_xZn_{1-x}F_2$ [21] comporta-se como prediz a teoria.

3 — O Aparato Experimental

Depois de termos discutido como são feitas as medidas da linha de ressonância na seção 1, e as características gerais da amostra na seção 2, apresentaremos agora uma descrição do aparato experimental utilizado e de alguns detalhes e procedimentos experimentais.

A realização deste trabalho implicou no desenvolvimento de diversos equipamentos e de programas para o micro computador dedicado ao espectrômetro. Na verdade um dos objetivos do trabalho foi justamente desenvolver a infra estrutura necessária para a pesquisa de fenômenos críticos em baixas temperaturas com Ressonância Magnética. Foram feitos então os seguintes equipamentos : um criostato de fluxo de Hélio, um integrador "box-car" e um controlador de temperatura com resolução da ordem de 1mK. Os programas por sua vez foram elaborados para controlar a aquisição de dados, para transferi-los para o micro e para processá-los.

A) O CRIOSTATO

O criostato utilizado foi adaptado a partir de um criostato fabricado pela "Janis Research Co.", modelo 6DT, para que ele funcionasse como um do tipo "Supervaritemp". O esquema do criostato após as modificações está na figura 13. A principal implementação foi a válvula de agulha localizada na base do reservatório de Hélio líquido, cuja saída está ligada a um capilar que comunica esse reservatório com o tubo interno onde está instalado o porta-amostra. As flanges inferiores externa, de Nitrogênio e de Hélio também foram refeitas em função do espaço disponível no eletroimã e do novo desenho do criostato.

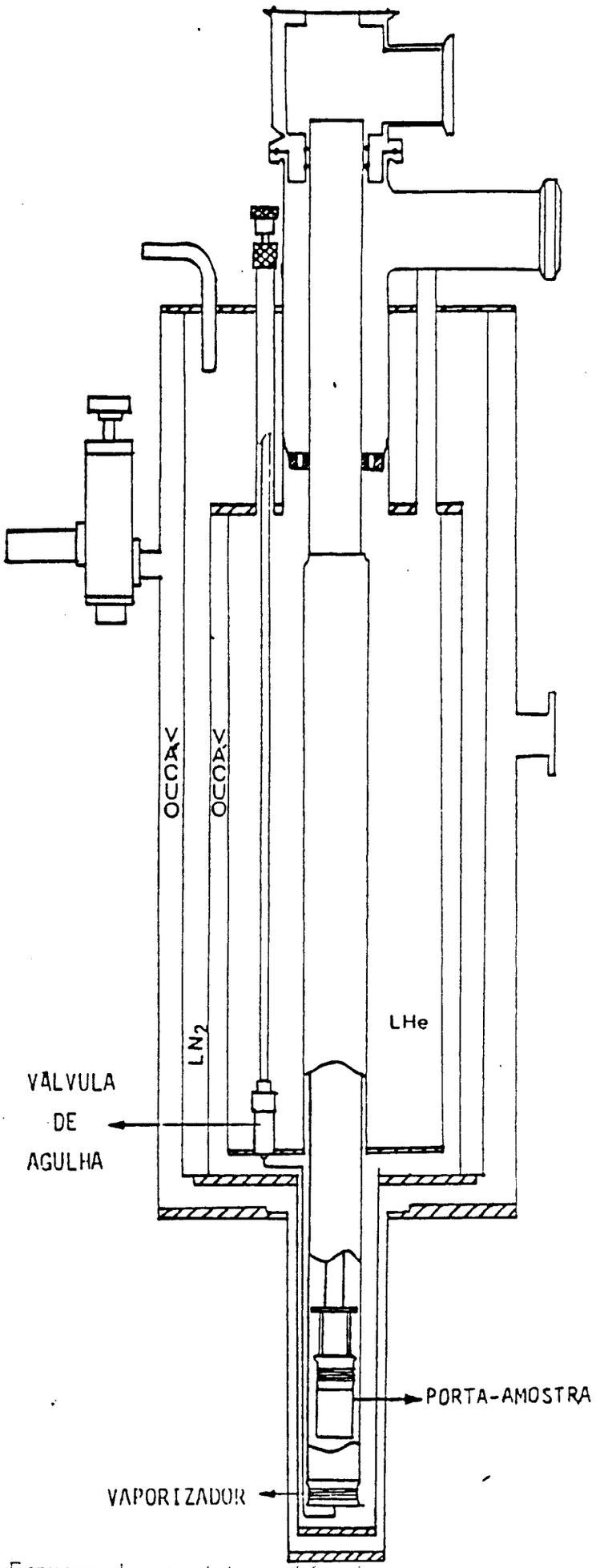

figura 13 — Esquema do criostato modificado para variar a temperatura com fluxo de Hélio.

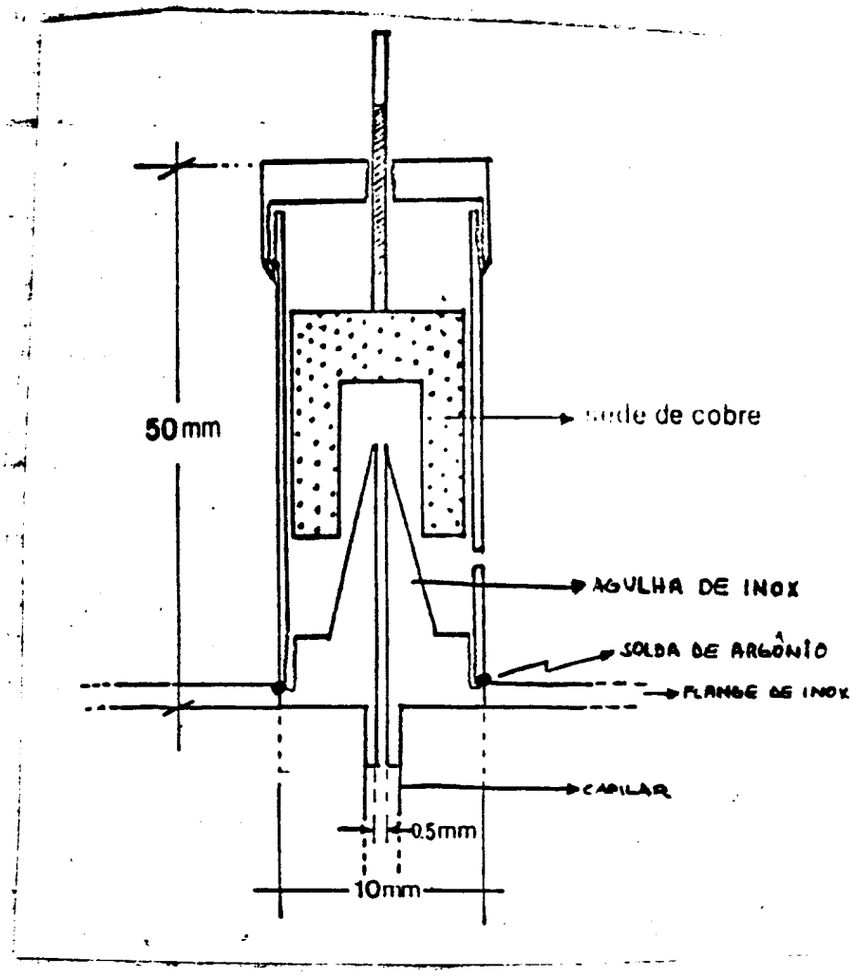

figura 14 — Esquema da válvula de agulha.

A característica que desejávamos obter do criostato era poder variar a temperatura da amostra controlando o fluxo de Hélio através do capilar. Para que o sistema funcionasse bem eram necessários uma boa válvula de agulha, com um controle de abertura e fechamento bem sensível, e um capilar de impedância tal que permitisse um fluxo de Hélio razoável, mas não excessivo. Antes de chegarmos a um bom sistema, testamos diversos projetos de válvula e alguns tipos de capilares.

O esquema da válvula que por fim utilizamos está ilustrado na figura 14. O projeto desta valvula é inovador pelo fato de que a agulha é fixa e através dela sai o Hélio, enquanto que a sede é móvel para variar e interromper o fluxo. Este esquema foi pensado porque numa vávula convencional de agulha móvel, a sede deveria ser fixa na flange por meio de uma solda excelente para evitar

vazamentos. No entanto, para um soldagem perfeita a sede deveria ser do mesmo material que a flange, i.e., aço-inox, o que é inconveniente pois a agulha, sendo do mesmo material que a sede, deforma-se impedindo o trancamento perfeito da vávula. O projeto que fizemos resolveu muito bem ambos os problemas : a solda da agulha com a flange é de inox com inox, e a sede é de material menos rígido (cobre) que a agulha.

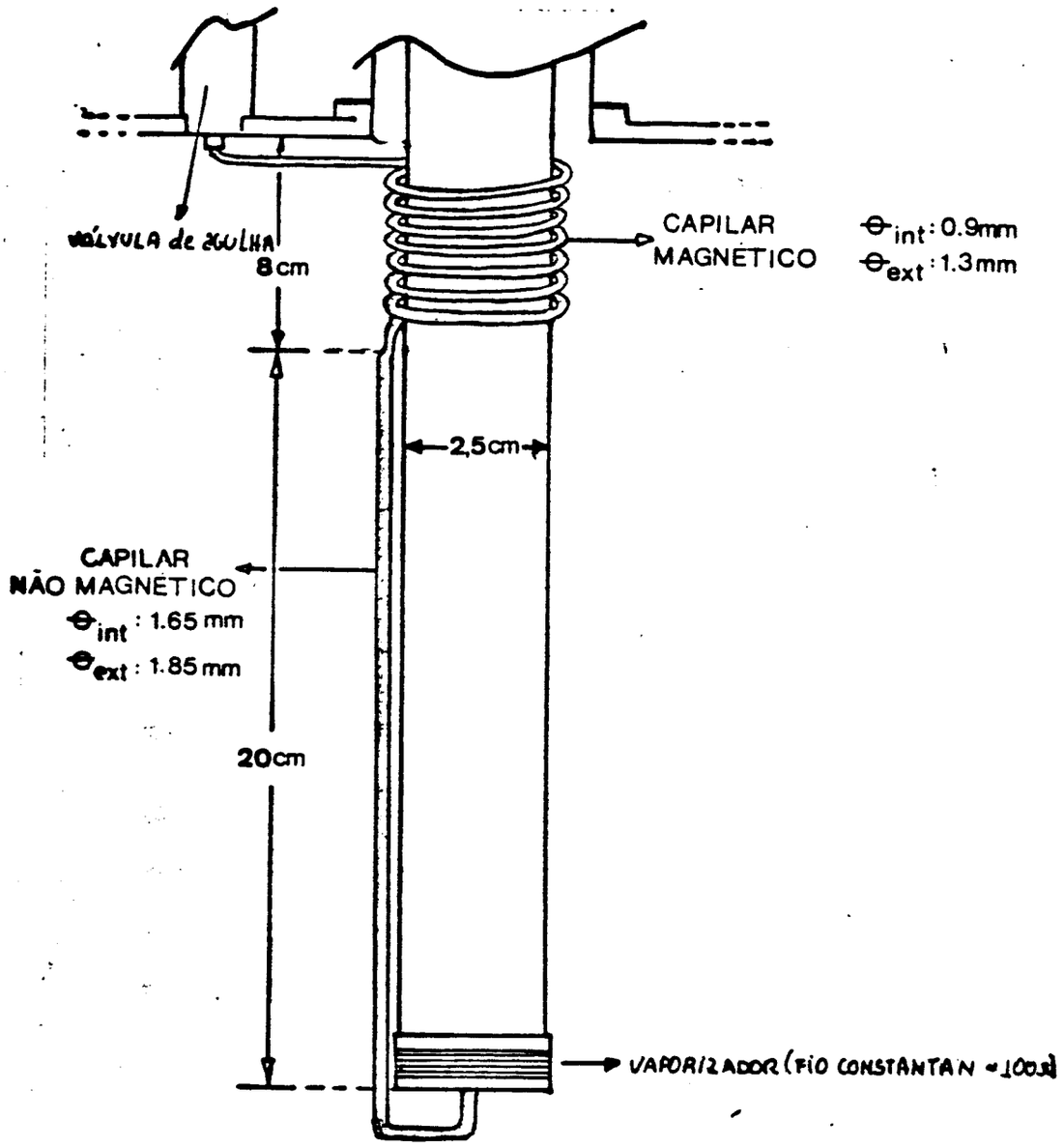

figura 15 — Esquema da colocação do capilar.

Na figura 15 está ilustrado a colocação do capilar, que consiste de dois trechos. O primeiro, conectado a partir da válvula de agulha, foi enrolado em espiral ao redor do tubo interno. Ele é um capilar para fazer agulha de seringa de um diâmetro interno bem pequeno, que forneceu a impedância apropriada para permitir o fluxo de Hélio desejado mas que, infelizmente, é feito de aço magnético. Sendo magnético ele poderia distorcer o campo no volume da amostra. Por esta razão foi feita a espiral, colocada distante da amostra e fora da região na qual existe o campo criado pelo eletroimã. O trecho final do capilar é constituido então por um capilar, não magnético, de seção reta maior que termina a comunicação com o tubo interno.

O esquema do porta-amostra construido está na figura 16. Na flange superior estão os conectores BNC, para a RF, e um outro com dez pinos para as ligações do termômetro e do aquecedor. Os tubos que sustentam o porta-amostra são de aço-inox, enquanto que o próprio porta-amostra e o ancoradouro térmico à Nitrogênio líquido são de cobre. Utilizamos o cabo coaxial especial para baixas temperaturas do tipo "C" da "Lake Shore Cryotronics Inc." com impedância nominal de 50Ω, e para construir o aquecedor ($\sim$ 100Ω) foi usado fio do tipo "constantan", enrolado duplamente para minimizar os efeitos de indução magnética. O cabo coaxial passa por dentro do tubo de inox e vai diretamente ao porta-amostra, já os fios do aquecedor e do termômetro são conduzidos dentro de um espagueti de teflon pelo lado externo do tubo dentro do qual passa o cabo coaxial. No porta-amostra ancoramos termicamente os fios do termômetro como pode ser visto no esquema detalhado da figura 16b. Para fazemos o contato térmico do poste de safira e do termômetro com o bloco de cobre usamos a graxa "thermalcote".

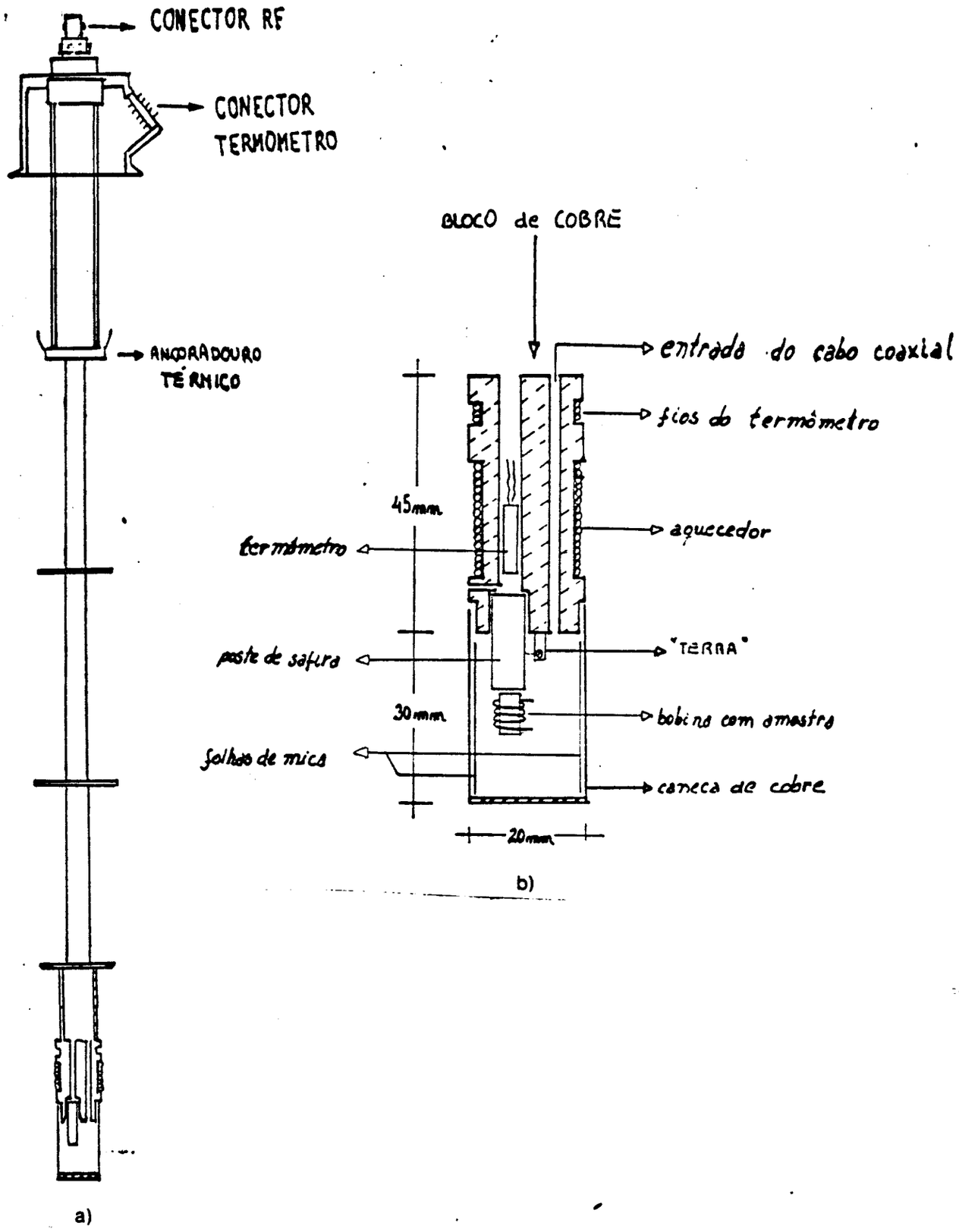

figura 16 — Esquema do porta-amostra (a) e em detalhe da sua parte inferior (b)

B) TERMOMETRIA E CONTROLE DE TEMPERATURA

Medir e controlar a temperatura com grande sensibilidade é absolutamente necessário para a investigação de fenômenos críticos. Para isto são necessários um termômetro muito sensível (i.e., se ele for resistivo então dR/dT deve ser grande), uma ponte para medir a resistência do termômetro com grande precisão, e um controlador de temperatura com ajustes das constantes de tempo térmicas do sistema.

B.1) Termômetro e Ponte de Resistências

Como sensor de tempertura usamos um termômetro resistivo de carbono-vidro modelo CGR-1-1000 da "Lake Shore Cryotronics Inc.", cuja resistência cresce a medida que a temperatura decresce, variando monotonicamente desde 8Ω à temperatura ambiente para cerca de 830Ω à temperatura de Hélio líquido. Este termômetro é especialmente sensível em temperaturas mais baixas ($T \leq 100K$) onde dR/dT suficientemente grande. Uma outra vantagem importante do modelo CGR-1-1000 é sua razoável insensibilidade a campos magnéticos aplicados, apresentando um desvio de temperatura com relação a condição de campo nulo de 10mK para um campo aplicado de 10KG [80], que é maior que os campos utilizados em nossas medidas. Quanto a reprodutibilidade do termômetro, observamos após repetidos ciclos térmicos (de 10K a 300K) que há uma incerteza na determinação da temperatura absoluta da ordem de 100mK. Em suma, as características do termômetro nos permitem obter medidas relativas de temperatura com muita percisão, embora a incerteza na temperatura absoluta seja da ordem de 100mK.

Para medir a resistência do termômetro utilizamos uma ponte de resistências modelo 9975 da "GUILDLINE". Esta ponte é capaz de medir resistências

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

com quatro terminais na faixa de $10^{-2}\Omega$ a $10^{6}\Omega$ com uma precisão de $\sim$0.2 ppm (em condições ideais).

O princípio de funcionamento da ponte é a comparação de correntes contínuas através da medida de fluxo magnético dc. O sistema usado para comparação de correntes consiste de um transformador toroidal com quatro enrolamentos : um chamado primário, cuja corrente passa pela resistência R_x que desejamos medir; outro chamado secundário, cuja corrente passa por uma resistência padrão R_p; e outros dois chamados de modulação e de detecção que detectam o fluxo dc. Os enrolamentos primário e secundário geram fluxos dc contrários e o fluxo residual é então detectado através da voltagem induzida no enrolamento de detecção, enquanto a permeabilidade do núcleo é modulada pelo enrolamento de modulação.

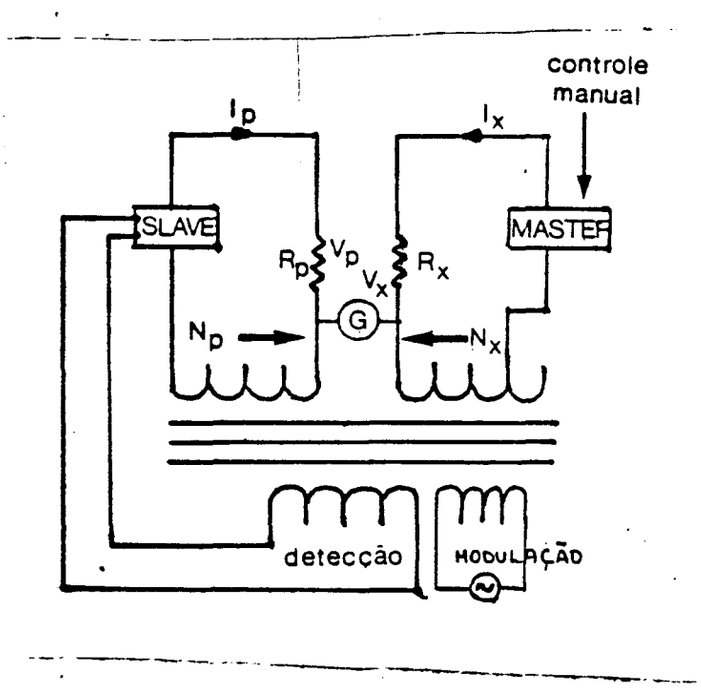

figura 17 — Esquema da ponte de resistências da GUILDLINE.

Podemos entender melhor as vantagens do método de comparação de correntes dc para medir resistências, acompanhando o esquema ilustrado na figura 17.

Temos dois balanços simultâneos a serem ajustados, o de voltagem :

$$V_p = I_p R_p = I_x R_x = V_x , \tag{40}$$

cuja condição de balanço é indicada pelo galvanômetro, e o de fluxo :

$$I_p N_p = I_x N_x , \tag{41}$$

cujo balanço é indicado pelo detector de fluxo. Das equações 1 e 2 acima tiramos o valor da resistência desconhecida:

$$R_x = \frac{N_x}{N_p} R_p . \tag{42}$$

O ajuste de fluxo nulo é feito automaticamente pelo circuito "slave", que está ligado à saída do circuito de detecção, enquanto que o balanço de voltagem é feito manualmente variando-se N_x .

Uma característica interessante deste sistema é que a potência dissipada no termômetro é menor do que a dissipada na resistência padrão. Isto porque as correntes por estes resistores são diferentes e as voltagens iguais. Então pela equação 2 :

$$\frac{P_p}{P_x} = \frac{R_x}{R_p} = \frac{N_x}{N_p} . \tag{43}$$

E como N_p é fixo em 1.000 voltas e N_x é variável com valor máximo de 10.000 voltas, a razão entre as potências dissipadas no resistor padrão e no termômetro é no máximo de 10:1 .

Outra facilidade desta ponte é a supressão do efeito de potenciais termoelétricos. Este efeito é similar a um "offset" pois é um potencial a mais que soma-se ao potencial nos resistores a serem comparados. Para eliminar o problema medem-se as tensões com as correntes em sentidos opostos e toma-se a diferença delas. Dessa forma, como o potencial termoelétrico não é revertido com a inversão da corrente, seu efeito é eliminado ao tomarmos a diferença das tensões. Soluciana-se

assim tanto a questão dos potenciais termoelétricos como o de qualquer "offset".

B.2) Controlador de Temperatura

Um sistema típico de controle de temperatura é constituido de três partes principais :

1— Aquecedor, sensor térmico e massa térmica, todos em contato térmico entre si. O objetivo do experimento é controlar a temperatura da massa térmica, que é aferida pelo sensor térmico (no nosso caso o CGR—1—1000). Em princípio., a temperatura da amostra se estabilizará próxima da temperatura da massa térmica

2— Um amplificador condicionador do sinal produzido pela sensor, que converte o sinal induzido pelas mudanças da temperatura em voltagem DC. Este amplificador usualmente possue internamente uma resistência variável padrão (ou um transformador variável calibrado com relação de espiras 1:n, $n<1$, ou qualquer dispositivo similar) que determina a temperatura de equilíbrio de forma que a voltagem DC na saída será proporcional à diferença entre a resistência do sensor e a referência estabelecida pelo padrão. A ponte da "GUILDLINE" que descrevemos acima realiza esta função.

3— Um controlador de temperatura, que acionado pelo sinal DC da saída do amplificador completa o circuito de realimentação alimentando o aquecedor, como ilustra a figura 18. Este controlador processa o sinal do amplificador no domínio ganho vs. freqüência, seleciona uma de suas porções positiva ou negativa (controle de polaridade) e através de um estágio de amplificação de potência produz uma saída que alimentará o aquecedor.

Em um experimento ideal o controlador entrega uma quantidade de potência instantânea que é exatamente a necessária para estabilizar o sensor, e portanto a massa térmica, na temperatura escolhida.

A equação de tranferência para a parte central do sistema : aquecedor — massa térmica — sensor é governada por uma equação de fluxo de calor, conhecida como equação de difusão. Esta equação diferencial parcial relaciona a voltagem na entrada do aquecedor (V_{in}) com a voltagem no sensor (V_{out}). Este sistema não se comporta como um simples circuito RC, cuja equação de transferência prevê uma constante de tempo igual à constante de tempo da massa térmica. Um circuito RC promove uma defasagem fixa de 90^0 e um "*roll-off*" em freqüências acima do inverso da constante de tempo de 20 dB/década. Se o sistema térmico se comportasse desta maneira, seria suficiente conectar a saída da ponte/amplificador diretamente ao aquecedor, através de um simples amplificador de potência de banda larga, e o sistema de realimentação se estabilizaria automaticamente.

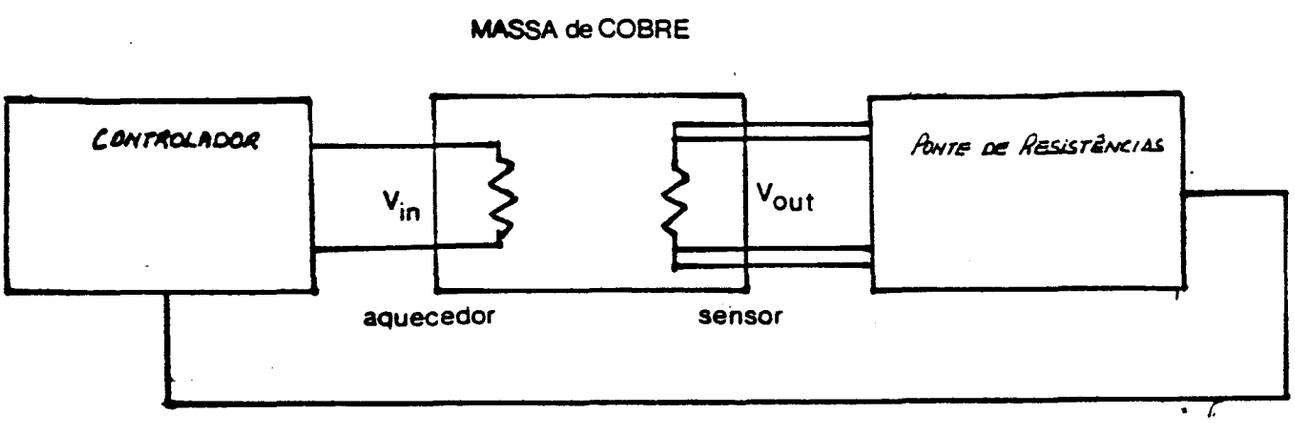

figura 18 — Esquema de funcionamento do controle de temperatura.

A equação de transferência do nosso sistema térmico é tal que para freqüências maiores que a freqüência equivalente da constante de tempo da massa térmica, tanto a fase como a inclinação do "*roll-off*" continuam a aumentar

indefinidamente com a freqüência. O ângulo de fase entre V_{in} e V_{out} rapidamente alcança 180^0 para um pequeno aumento na freqüência além do inverso da constante de tempo térmica.

A menos que seja corrigida, esta defasagem produz oscilações no sistema de realimentação mesmo com baixo ganho de amplificação (baixo "*open loop gain*"). Reduzindo o ganho as oscilações são suprimidas, mas com o custo de gerar um gradiente térmico entre a massa térmica e a temperatura desejada, assim como reduzir a resolução em estabilidade. Portanto, o controlador de temperatura deve ser capaz de controlar a curva ganho vs. freqüência de maneira a compensar a defasagem inerente da equação de difusão.

O controlador que construimos é baseado no modelo LR130 produzido pela "Linear Research Inc." (US$2500) e adaptado às nossas necessidades. Ele possue quatro controles principais :

Controle de ganho DC : produz um ganho DC constante desde freqüências DC até ∞.

T_1 : Também chamado de **controle de integração**, que proporciona um alto ganho DC em freqüências muito baixas e um ganho unitário para freqüências acima do inverso do valor de T_1.

T_2 : Chamado de **controle diferencial**, que suaviza o efeito da defasagem produzida pela equação de difusão até o ponto em que o controle de ganho DC possa ser aumentado consideravelmente sem provocar oscilações. Este controle é fundamental pois permite que o sistema opere com resposta rápida e livre de oscilações.

T_3 : **Filtro** destinado a eliminar ruídos de interferência em 60 Hz e seus harmônicos.

Para um perfeito funcionamento da sistema de realimentação, os três primeiros controles devem ser ajustados em sintonia com a massa térmica.

As outras características do nosso controlador são as seguintes:

a) Controlador de polaridade, que inverte o ganho do sistema de acordo com o sinal do coeficiente térmico do sensor.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

b) Controle "*on-off*" para a voltagem aplicada no aquecedor.

c) Controle de voltagem permanente aplicado ao aquecedor, para permitir o aquecimento da massa térmica mesmo com o circuito de realimentação aberto.

d) Controle de "*off-set*" na entrada, para corrigir o "*off-set*" na saída da ponte/amplificador ou produzir um "*off-set*" térmico proposital.

e) Um "*meter*" analógico para acompanhamento visual da dinâmica do sistema.

Considerando que alongariamos demasiadamente o texto, não apresentaremos aqui os detalhes técnicos de construção do controlador. Caso o leitor se interesse poderemos fornecer o circuito completo e quaisquer outras informações necessárias.

B.3) Problemas na Termometria : Gradientes Térmicos

Um problema comum ligado a termometria é a existência de gradiente de temperatura entre o termômetro e a amostra. Como dissemos anteriormente, o contato térmico entre a amostra e massa de cobre onde está enrolado o aquecedor é feito por um poste de safira, que é um bom condutor de calor em baixas temperaturas. A amostra em si é um paralelepipedo de dimensões $2 \times 8 \times 7$mm , sendo que o eixo c é ao longo da aresta de maior comprimento, e ela é mantida fixa sobre a safira pelo circuito ressonante. O contato térmico entre a amostra e a safira também é feito pela graxa "thermalcote". Como a bobina de exitação e recepção é enrolada diretamente sobre a amostra, para obter o melhor fator de preenchimento e ao mesmo tempo sustentá-la, os pulsos de RF poderiam aquecer a amostra fazendo com que sua temperatura fosse mais alta que a do termômetro.

O aquecimento da amostra pelos pulsos de RF pode ser facilmente observado quando a temperatura é próxima de T_N. Conforme T aproxima-se de T_N a intensidade do sinal de eco de spins cai drasticamente. Para verificar o efeito dos

pulsos de RF, deixamos em primeiro lugar a temperatura da amostra estabilizar-se um pouco acima da temperatura de transição, utilizando uma taxa de repetição dos pulsos alta. Em seguida, diminuindo bastante esta taxa, observamos que a ponte desestabiliza-se indicando uma diminuição da temperatura, e que a intensidade do eco diminue. Quando a ponte se estabiliza o eco praticamente não é mais visível, indicando que houve uma diminuição na temperatura da amostra. Ao reaplicarmos a taxa de repetição alta utilizada no início do teste, novamente a ponte desestabiliza-se, mas desta vez indicando um aumento da temperatura e a intensidade do eco cresce readiquirindo o valor inicial. Por estes testes estimamos uma variação da temperatura da ordem de 100mK. Para minimizar ao máximo o problema isolamos termicamente a amostra da bobina de RF com seis voltas de uma fita adesiva especial para baixas temperaturas, "Myler" (que não contém flúor), e tomamos o cuidado de não permitir que a graxa que faz o contato térmico da amostra com a safira também entrasse em contato com a bobina. Tomadas estas providências o efeito desapareceu.

C) O ESPECTRÔMETRO DE R.M.N. PULSADA

O espectrômetro de RMN pulsada utilizado para as medidas da linha de ressonância pelo método descrito na seção II-1-B está esquematizado na figura 19. O sinal de RF gerado pelo "HP SIGNAL GENERATOR 8640-B" é modulado pelo "MATEC GATING MODULATOR 5100" e amplificado pelo "MATEC GATED AMPLIFIER 515A" . Os pulsos de RF assim gerados passam por um filtro de diodos cruzados

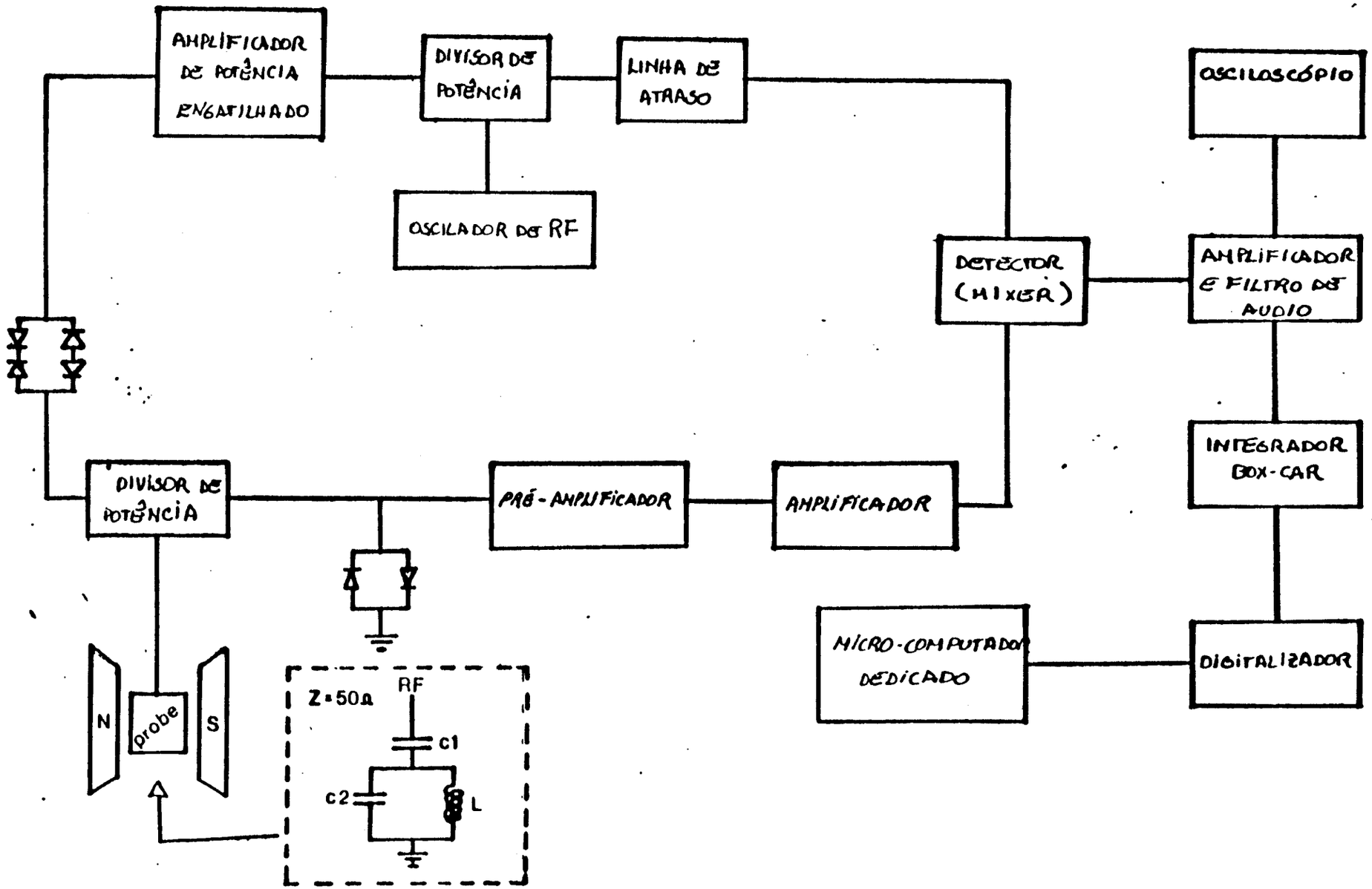

figura 19 — Esquema do espectrômetro de RMN pulsada.

para cortar os ruídos de pequena amplitude e vão para o "probe" onde excitam a amostra.

A resposta da amostra, antes de chegar ao pré-amplificador sintonizável "MATEC 251" (faixa de operação : 20 — 50MHz), passa por um outro filtro de diodos cruzados que, por estarem ligados à "terra", corta os sinais de alta intensidade que passaram pelo divisor de potência durante a excitação, protegendo o receptor e o pré-amplificador. O pré-amplificador é colocado o mais próximo possível do "probe", e após esta primeira amplificação o sinal é novamente amplificado no "MATEC 625 BROADBAND RECEIVER" (faixa de operação de : 2 — 200MHz), cuja amplificação máxima é de 95 db.

Para a detecção do sinal não utilizamos o detector do receptor MATEC mas sim um mixer "MINICIRCUITS ZMF-2", que nos permitiu um pequeno ganho de relação sinal/ruído. Como referência usamos o sinal gerado pelo oscilador de RF cuja fase podemos ajustar através de uma linha de atraso (também construída por nós). O sinal detectado é então visualizado num osciloscópio "TECTRONIX 7313" equipado com um módulo 7A22 com filtros para freqüências altas (0.1kHz — 1MHz) e baixas (dc — 10 kHz). Depois de filtrado e amplificado pelo amplificador operacional do 7313, o sinal do eco é então integrado pelo "box-car" e digitalizado no "PAR 4202 SIGNAL AVERAGER" para finalmente ser processado no micro-computador. A monitoração do eco com a janela de integração é feita com o "GOULD INTELLIGENT OSCILLOSCOPE 5110", que é capaz de digitalizar um transiente a uma taxa de 10MHz e fazer até 256 médias.

O "probe" é o elemento responsável pela excitação e detecção do sinal da amostra. Ele é constituido de um circuito ressonante do tipo LC (veja ilustração na figura 15) sintonizado na freqüência de Larmor do núcleo a ser investigado. A sintonia da ressonância e o acoplamento da impedância do circuito são aspectos vitais para a eficiência da transmissão de energia à amostra e para a

relação sinal/ruído do sinal captado [59]. Um detalhe importante para as nossas medidas é a variação da sintonia e do acoplamento com a temperatura. Por uma questão de limitação do espaço disponível no porta amostra, tivemos que optar por contruir o circuito ressonante com elementos fixos ao invés de variáveis. A dificuldade era que tinhamos que trabalhar com a variação natural com a temperatura das características dos elementos do circuito. Por esta razão utilizamos capacitores do tipo NPO (de 1 — 50 pF), cuja capacitância varia muito pouco com temperatura. Sendo assim, ao fazermos o acoplamento nós o fazíamos de tal forma que ele fosse melhor a temperatura de Nitrogênio liquído do que a temperatura ambiente ganhando portanto relação S/R conforme abaixávamos a temperatura.

O campo magnético estático é gerado por um eletroimã resistivo da "VARIAN" equipado com peças polares cônicas, cuja separação é de 5cm, capaz de gerar um campo máximo de ~12kG. Sua alimentação é feita pela fonte modelo V7700 e o controle do campo pelo "FIELDIAL MARK I", que usa como sensor de campo uma sonda Hall. A estabilidade e homogeneidade do campo no volume da amostra são muito boas. Porém, como a calibração da varredura do campo era vital para a confiabilidade das medidas, antes de cada sessão de medidas calibrávamos o imã medindo a ressonâncias do núcleo de Hidrogênio em três freqüências distintas. Os resultados eram sempre lineares como mostra o gráfico da figura 20.

Construimos o integrador "box-car" utilizando uma placa integradora modelo 4130 da "EVANS ASSOCIATES". Foram então feitos para ela um circuito de alimentação e outro de modulação de pulsos TTL para gerar a janela de integração. A constante de tempo pode ser ajustada de 0.1ms a 3ms, o ganho de 100mV a 5V e a janela de integração de 1μs a 100μs.

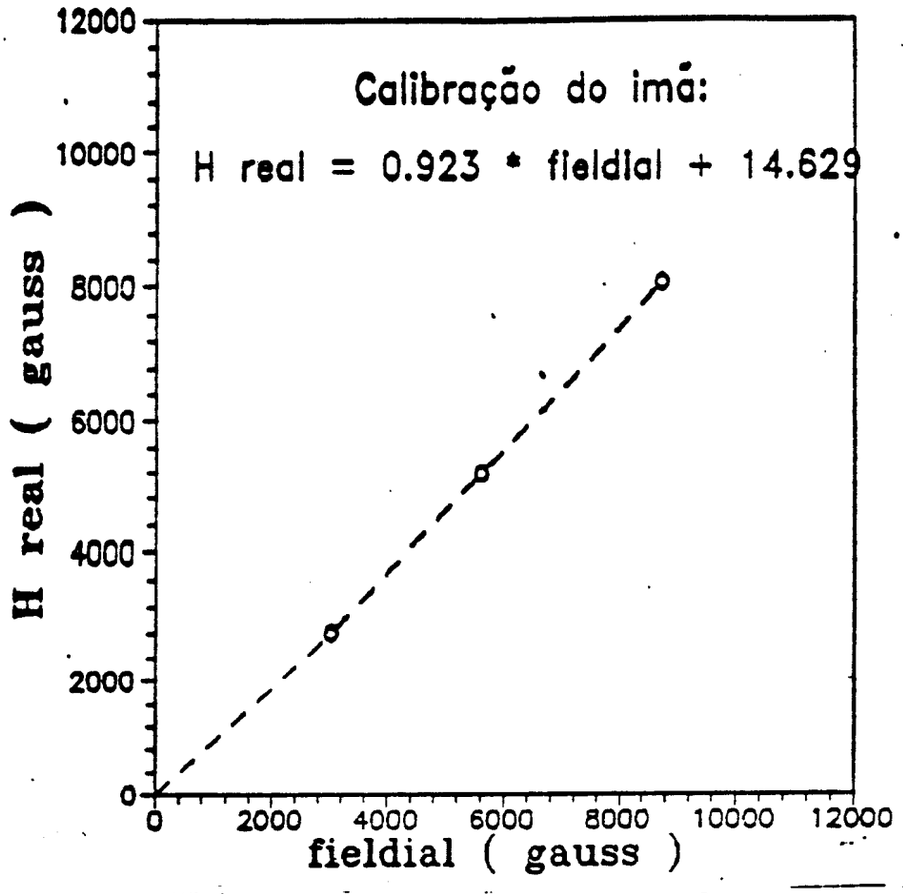

figura 20 — Calibração do imã.

D) O PROCESSAMENTO DO ESPECTRO DE RESSONÂNCIA

As medidas da linha de ressonância são feitas integrando o eco enquanto varre-se o campo externo aplicado, mantendo fixa a freqüência do pulso de RF. A condição de ressonância é satisfeita quando :

$$2\pi f_0 = \gamma_n (H_{aplicado} + H_{local}) \tag{44}$$

O sinal integrado é então digitalizado com 1024 pontos pelo "PAR 4202". Após ter sido adquirido, um programa desenvolvido por nós permite que o espectro seja transferido para o micro-computador "MONYDATA NYDA 200 PLUS" (compatível com o IBM PC-XT), equipado com co-processador. Este programa que controla a interface "PAR" — micro (feito na linguagem " C "), depois de

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

completada a transferência dos dados, permite ainda salvá-los num arquivo para um processamento futuro com outros programas que desenvolvemos utilizando o programa especipal para cálculos matriciais "MATLAB (ver.3.05)", da"MathWorks Inc.".

O processamento do espectro para o cálculo de segundo momento é feito por um programa que faz a correção da linha de base, calcula a área do espectro :

$$A = \int_{H_i}^{H_f} Y(H)\, dH \,, \tag{45}$$

o primeiro momento :

$$H_0 = \frac{1}{A} \int_{H_i}^{H_f} H\, Y(H)\, dH \,, \tag{46}$$

o segundo momento :

$$\sigma^2 = \frac{1}{A} \int_{H_i}^{H_f} (H - H_0)^2\, Y(H)\, dH \,, \tag{47}$$

E além destes parâmetros ele também calcula a meia largura a meia altura ($\Delta H_{1/2}$), e a meia largura a um quarto da altura ($\Delta H_{1/4}$).

O cáculo do segundo momento é muito sensível à flutuações da linha de base do espectro. Para avaliar estes efeitos o programa fornece ao operador o gráfico da função que dá o segundo momento :

$$I (H) = \frac{1}{A} \int_{H_i}^{H} (H - H_0)^2\, Y(H)\, dH \,, \tag{48}$$

para que ele possa analisá-la e escolher os intervalos apropriados entre os quais σ^2 deve ser calculado, como ilustra a figura 21. Nos casos em que a linha de ressonância for gaussiana, que como veremos no próximo capítulo corresponde a temperaturas fora da região crítica, o segundo momento converge para um valor

relacionado com a largura a meia altura :

$$\Delta H_{1/2} = (8 \ln 2 \ \sigma^2)^{1/2} \tag{49}$$

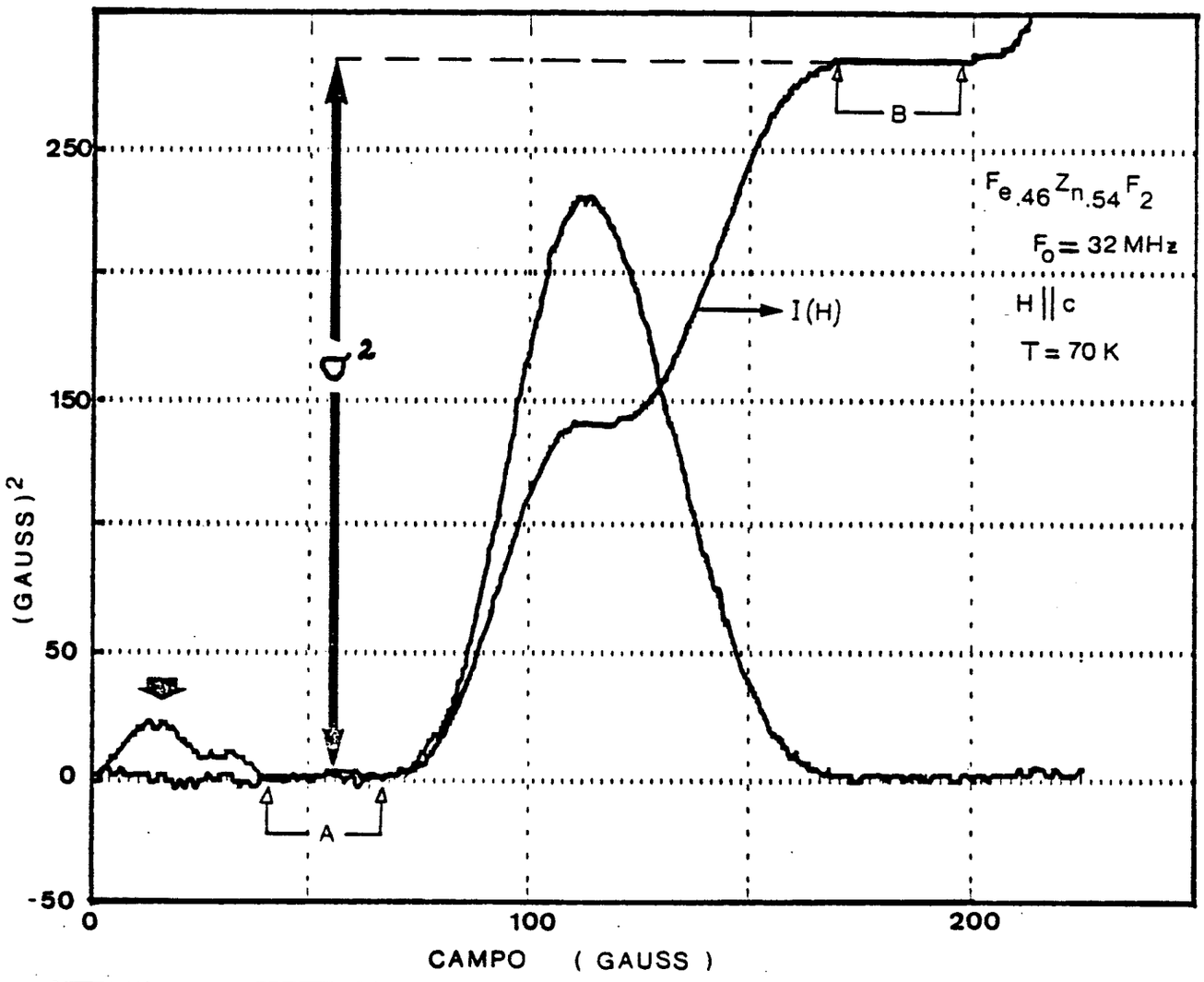

figura 21 — Espectro típico para $T \gg T_N$ e I (H) . Para calcular o segundo momento calcula-se a diferença entre o valor médio de I (H) nos intervalos A e B.

Porém, quando na região crítica, a linha tem uma forma que lembra a de uma Lorentziana. Mas como o segundo momento deve convergir, já que o número de spins da amostra é finito, certamente a forma do espectro não é esta. Como não sabemos teoricamente a forma da linha, o que fazemos é assumir, segundo um critério de bom senso, que o segundo momento convergiu, como ilustra a figura 22.

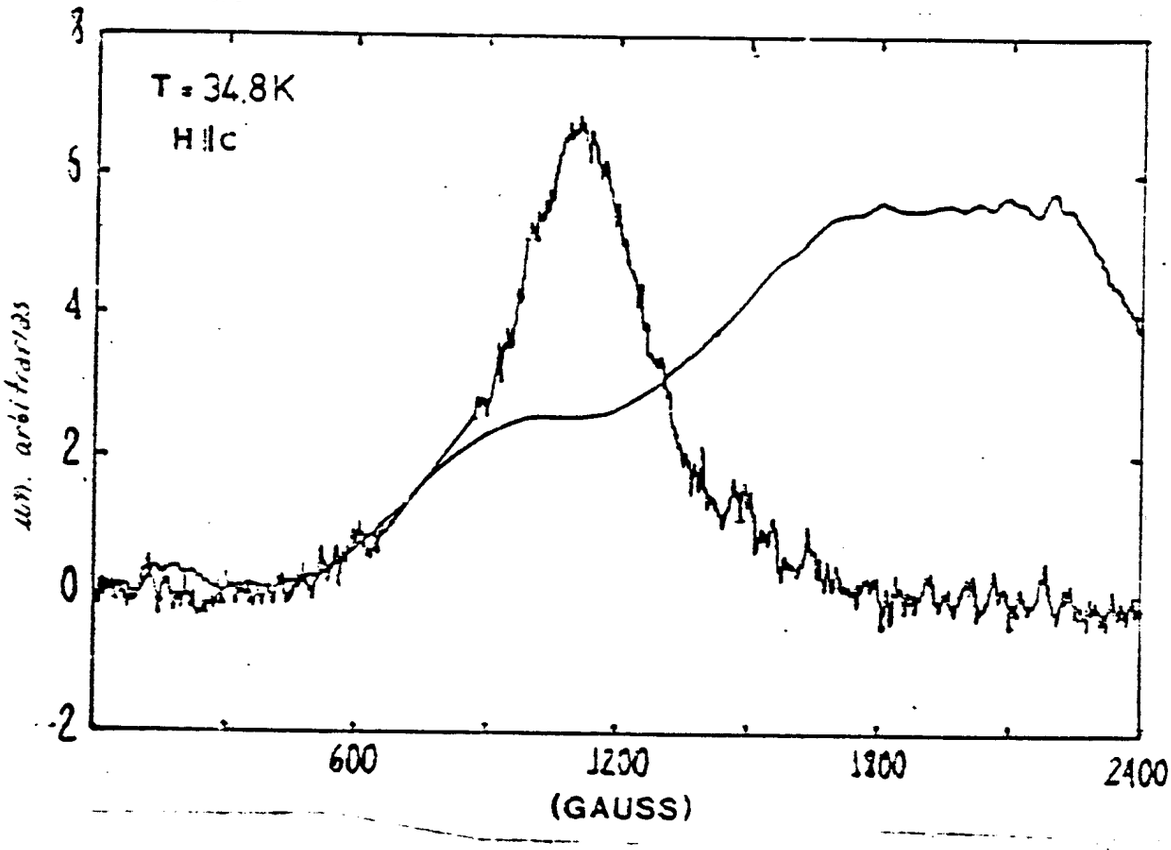

figura 22 — Espectro típico na região de $T \approx T_N$.

A pobreza de nossa relação sinal/ruído prejudica muito as medidas na região da transição. Além das limitações inerentes ao nosso sistema, ou seja o campo baixo e as limitações do nosso receptor, ocorre uma drástica queda do sinal do eco na região crítica. A figura 23 iustra este fenômeno mostrando que a intensidade relativa do sinal passa por um mínimo em T_n. Magon e col. [46] atribuiram este efeito a um decréscimo de T_2 próximo da transição.

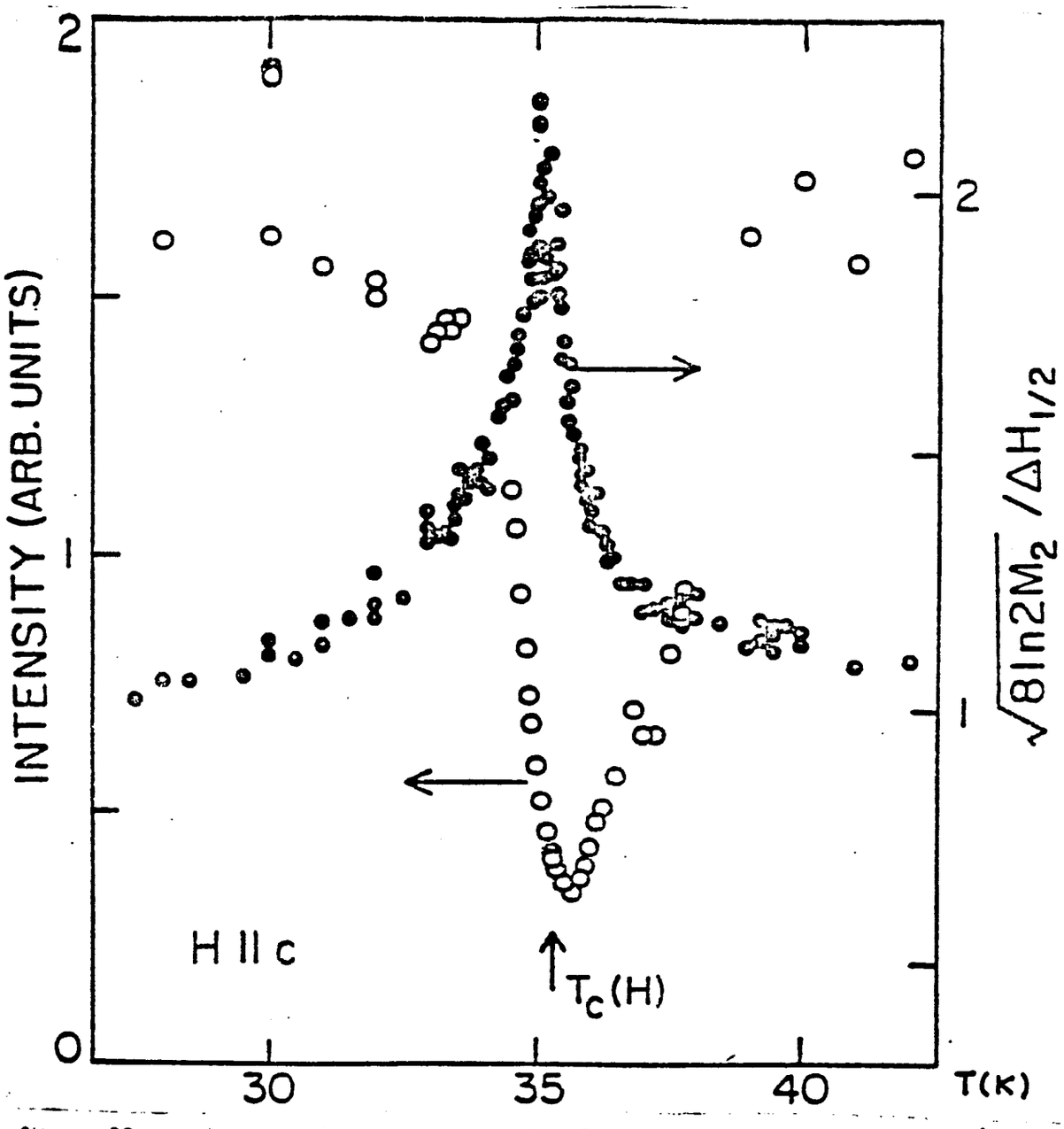

figura 23 — A intensidade do eco em função da temperatura na região crítica (o). Figura extraída da ref. [46].

E) ALGUNS PROBLEMAS EXPERIMENTAIS

E.1) A Relação sinal/ruído

Como vimos, a experiência consiste em integrar o eco de spins enquanto varre-se o campo magnético. Com isto, a constante de tempo efetiva do integrador, que é dada por :

$$t_c = \frac{TC}{\Delta t \cdot n} \tag{50}$$

onde TC é a constante de tempo do integrador, Δt é a largura da janela de integração e n a taxa de repetição do sinal integrado, deve satisfazer a relação :

$$t_c \ll \tau_{varredura} \cdot \tag{51}$$

Para assegurar que esta condição seja sempre satisfeita, e considerando que um valor típico de t_c é da ordem de um segundo, utilizamos tempos de varredura da ordem de alguns minutos. Na prática temos uma taxa de repetição do eco fixa no valor máximo possível em função do problema do aquecimento da amostra, e a janela de integração é ajustada em função do eco como será discutido adiante. Sendo assim a constante de tempo TC e o tempo de varredura determinam a relação S/R da experiência. Infelizmente, o tempo de varredura não pode ser grande pois a aquisição de cada ponto do espectro seria muito lenta e isso limita a possibilidade de obter uma melhor relação S/R.

Um "*probe*" ideal de RMN deve possuir as seguintes especificações:

A) Durante o intervalo de tempo em que o pulso de RF é aplicado, a sua impedância deve ser igual à da saída do transmissor para assegurar uma máxima transferência de potência. Durante este mesmo tempo o sistema receptor deve estar isolado do transmissor para protegê-lo contra a sobre-carga produzida pelos pulsos de RF ($\sim$1 kV).

Embora utilizássemos capacitores de sintonia fixos, o acoplamento de impedâncias entre transmissor-probe pôde ser efetuado com sucesso, apesar de requerer um trabalho sistemático e muita paciência. Para a circulação do sinal entre os três elementos básicos , transmissor — probe — receptor, foi utilizado um "*power spplitter*" , cuja isolação entre transmissor-receptor é de apenas 30 dB, que é insuficiente para proteger o receptor. Por este motivo utilizamos pares de diodos cruzados conectados à terra, limitando a tensão na entrada do pré-amplificador em torno de 1 V. Este procedimento evita que os pulsos de RF danifiquem o receptor mas permite ainda sua saturação. A recuperação total do receptor se dá cerca de 20 μs após o término do pulso, e este tempo é denominado de ***tempo morto*** do receptor. Com o equipamento que dispomos não há como reduzi-lo. O que tentaremos no futuro será, utilizando chaves próprias para RF controladas por um programador de pulsos, bloquear o receptor obtendo uma atenuação da ordem de 100 — 120 dB.

B) O circuito ressonante do "*probe*" deve ter um tempo de recuperação bastante curto após a aplicação do pulso de RF. O transiente observado no circuito RLC depois do término do pulso de RF é denminado de "*ringing*" e deve ser minimizado para não contribuir ao tempo morto do receptor.

C) O rendimento do circuito ressonante, i.e., a relação sinal/ruidó do sinal induzido pela amostra deve ser tão alto quanto possível.

Infelizmente, as especificações B e C são incompatíveis. O transiente natural ("*ringing*") do circuito ressonante persiste durante um tempo cacterístico $\mathcal{T}$ que depende do fator de qualidade Q e da freqüência de ressonância ω_0 :

$$\mathcal{T} = 2\,\frac{Q}{\omega_0} \tag{52}$$

e só pode ser reduzido diminuindo-se o fator de qualidade. Por outro lado a relação S/R é proporcional a $(Q)^{1/2}$. Tipicamente é necessário um tempo da ordem de 20 $\mathcal{T}$ após um pulso de $\sim$1 kV para que o sinal produzido pelo "*ringing*" decaia abaixo do sinal produzido pela amostra (na maioria dos casos experimentais é observado $\mathcal{T}$ da

ordem de dezenas de μs). Este problema é difícil de ser resolvido sem comprometer a relação S/R, embora existam técnicas especiais para este fim. A mais comum é utilizar um circuito de "*quenching*", que é acionado durante um tempo curto após a aplicação do pulso de RF. O circuito de "*quenching*" introduz, durante um curto intervalo de tempo após a remoção do pulso, uma impedância baixa em paralelo com a bobina, acelerando o decaimento do "*ringing*". Mas, todos os métodos utilizáveis para minorar este problema tornam-se particularmente difíceis de serem implementados em experimentos a baixas temperaturas, onde usa-se um criostato.

A relação sinal/ruidó é portanto uma das mais sérias limitações do nosso experimento. Considerando que a abundância dos F_0 é baixa e que os tempos de relaxação (T_1 e T_2) são relativamente curtos, para a melhoria da relação S/R visando futuras medidas, em especial na região crítica, serão necessárias as seguintes providências : utilizar campos mais intensos, melhorar a sensibilidade do receptor e diminuir o tempo morto.

E.2) A Janela de Integração

Na discussão do método pulsado para medir a linha de ressonância vimos que a relação entre a largura espectral do pulso de RF e a largura da linha determina como deve ser integrado o eco. Se a largura da linha for muito maior que o espectro do pulso, então basta medir a amplitude do eco, e em caso contrário deve-se integrar o eco todo. Por outro lado, podemos também diminuir o espectro de excitação do pulso alargando-o, i.e., tornando-o mais seletivo. Portanto, uma má escolha da largura da janela de integração pode deformar a linha medida fazendo com que ela fique mais larga do que na verdade é, como ilustra a figura 24.

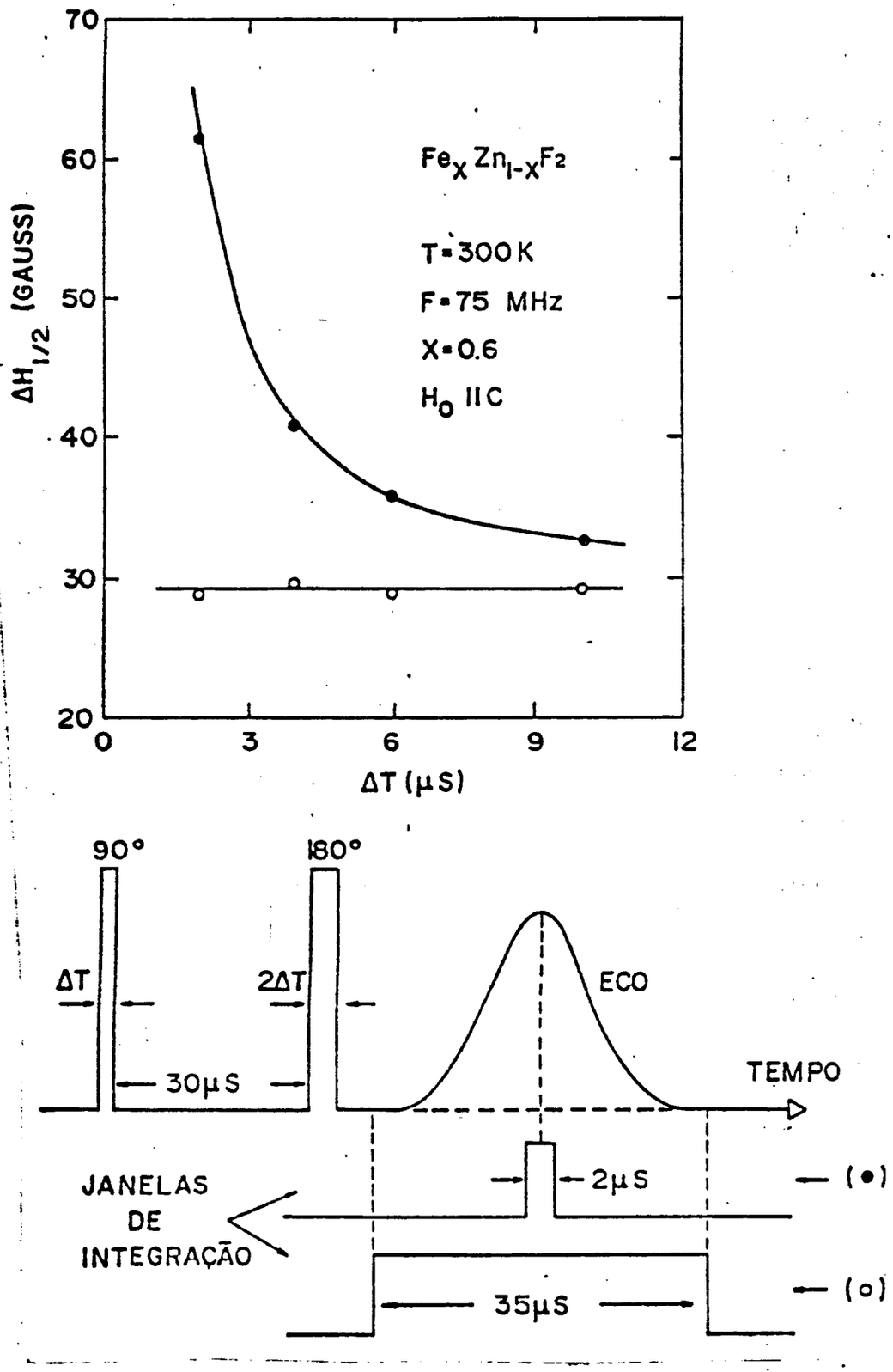

figura 24 — Dependência da meia largura total em função da largura dos pulsos de RF. Figura extraída da ref. [47].

E.3) A Condição de Formação do Eco de Spins

Outra questão interessante diz respeito a condição de formação do eco. Haveria alguma diferença crucial em medir-se a linha de ressonância com o eco formado pelas seqüêcias $\pi/2—\pi$ ou $\pi/2—\pi/2$, além de uma diferença de intensidade? Em princípio não há qualquer motivo para que isto ocorra. No entanto Yasuoka [82] relata que no sistema $Fe_xZn_{1-x}F_2$ o eco tem amplitude máxima quando os pulsos são de $\pi/2—\pi$, exceto quando $x \leq 0,1$ onde a condição de máximo é com pulsos de $\pi/2—\pi/2$. Neste último caso ele verificou que o decaimento do eco é gaussiano em contraste com o decaimento exponencial observado com a seqüência $\pi/2—\pi$ para $x > 0,2$! Este problema particular da amostra com $x = 0,1$ permanece sem explicação e não foi mais estudado.

Felizmente nosso caso não é tão complicado embora tenhamos observado que a condição de maximização do eco não é simplesmente $\pi/2—\pi$ ou $\pi/2—\pi/2$, variando inclusive com a temperatura. De fato constatamos que a linha de ressonância independia de usarmos uma seqüência ou outra para gerar o eco. Adotamos então o critério de maximizar o eco para obter a melhor relação S/R. Poderíamos fazer um estudo sistemático dessa questão, que envolveria a determinação do decaimento do eco e de sua forma em função da concentração x, da seqüência empregada e da temperatura. Mas em vista da pobreza de nossa relação S/R e da falta de mais amostras, nos contentamos em verificar que este problema da seqüência de pulsos não afeta significativamente as medidas da linha de ressonância que realizamos.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

CAPÍTULO III

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

"ver o mundo em um grão de areia
E um céu em uma Flor Silvestre
Tomar o infinito em sua mão
E a Eternidade em uma hora
William Blake

A) O MODELO DE CAMPO MÉDIO

No regime de altas temperaturas ($T \gg T_n$) as flutuações são muito pequenas e a aproximação de campo médio é boa. Sendo assim podemos utilizá-la para obter a magnetização no $Fe_xZn_{1-x}F_2$ e a partir dos momentos magnéticos dos íons de Fe^{++} calcular então o campo local nos núcleos de F^{19}.

O Hamiltoniano dos spins eletrônicos de um AF diluído submetido a um campo magnético uniforme é dado por :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \; \epsilon_i \epsilon_j \; \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - k_c \sum_i \epsilon_i \; (S_i^z) - k_d \sum_{<ij>} \epsilon_i \epsilon_j \, S_i^z \, S_j^z$$
$$+ \; 2 \, \mu_B \, \vec{H}_{ef} \cdot \sum_i \epsilon_i \vec{S}_i \qquad (1)$$

onde : $\epsilon_i = 0$ ou 1 se o sítio estiver ou não ocupado por um íon magnético; $<i,j>$ significa que i e j são vizinhos próximos e $J_{ij} \neq 0$ somente se i e j forem vizinhos próximos.

A origem de cada termo do Hamiltoniano (1) é a seguinte:

1º termo : É devido a interação de troca entre os spins vizinhos, e como $J_{ij} > 0$ ela

favorece a um ordenamento antiferromagnético. O fator 1/2 é para não contarmos cada termo da soma duas vezes.

2º e 3º termos : São devidos às interações de anisotropia de origem de campo cristalino e dipolar, respectivamente, que discutimos na secão B do capítulo I I.

4º termo : Este termo é devido à interação Zeeman efetiva :

$$\mathcal{H}_{Zeeman} = + \mu_B \sum_i \left(\vec{H}_0 \cdot \tilde{g} \right) \cdot \vec{S}_i \qquad (2)$$

onde $\vec{H}_0$ é o campo aplicado, $\tilde{g}$ é o tensor giromagnético e μ_B o magneton de Bohr.

No Hamiltoniano (2) acima estamos levando em consideração as interações spin-orbita, orbita-campo externo(Zeeman orbital) e spin-campo externo(Zeeman) [74]. A partir de (2) podemos então definir um campo efetivo $\vec{H}_{ef}$, cujas componentes no sistema de coordenadas coincidente com os eixos principais do tensor $\tilde{g}$ são:

$$\vec{\mathcal{H}}_{ef} = \frac{1}{2} g_x H_0^x \hat{x} + \frac{1}{2} g_y H_0^y \hat{y} + \frac{1}{2} g_z H_0^z \hat{z} \qquad (3)$$

Usando o $\vec{\mathcal{H}}_{ef}$ assim definido podemos reescrever o Hamiltoniano efetivo (2) e obter:

$$\mathcal{H}_{zeeman} = 2\mu_B \vec{\mathcal{H}}_{ef} \cdot \sum_i \epsilon_i \vec{S}_i \qquad (4)$$

Na realidade o sistema de spins eletrônicos descrito pelo Hamiltoniano (1) não está isolado, pois de alguma forma ele está em equilíbrio a uma certa temperatura T com um banho térmico. Este banho térmico é a própria rede, que consiste de todos os outros graus de liberdade da amostra que não os de spin. Podemos portanto considerar que a rede atua sobre o sistema de spins como uma perturbação, cujo efeito é fazer com que os spins $\vec{S}_i$ flutuem em torno de um valor médio $\langle \vec{S}_i \rangle$:

$$\vec{S}_i = \langle \vec{S}_i \rangle + \delta \vec{S}_i \qquad (5)$$

m_i

onde definimos a flutuação do spin $\vec{S}_i$ em termos de seu valor médio $m_i = \langle \vec{S}_i \rangle$ como

$$\delta \vec{S}_i = \vec{S}_i - \vec{m}_i \tag{6}$$

A hipótese fundamental do modelo é a aproximação de campo médio na qual as flutuações são consideradas muito pequenas[1]. Introduzimos esta aproximação substituindo (5) em (1), e desprezando os termos em $(\delta \vec{S}_i)^2$. Procedendo assim obtemos um Hamiltoniano de Campo Médio dado por um termo constante, $\mathcal{H}_c$, mais a interação com o campo efetivo $\vec{h}_i$ que depende dos valores médios dos vizinhos de i:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_c - \mu_B \sum_i \epsilon_i \vec{S}_i \cdot \vec{h}_i \qquad \text{respostas} \tag{7}$$

onde:

$$\mathcal{H}_c = -\sum_{\langle ij \rangle} \frac{1}{2} J_{ij} \epsilon_i \epsilon_j \vec{m}_i \cdot \vec{m}_j - K_c \sum_i \epsilon_i (m_i^z)^2 + \sum_{ij} \frac{1}{2} K_d \epsilon_i \epsilon_j m_i^z m_j^z \tag{8}$$

e

$$h_i^x = -g_x H_0^x - \sum_{j \neq i} \frac{\epsilon_j J_{ij} m_j^x}{\mu_B} \tag{9.a}$$

$$h_i^y = -g_y H_0^y - \sum_{j \neq i} \frac{\epsilon_j J_{ij} m_j^y}{\mu_B} \tag{9.b}$$

$$h_i^z = -g_z H_0^z - \sum_{j \neq i} \frac{\epsilon_j (J_{ij} - K_d) m_j^z}{\mu_B} + \frac{K_c m_i^z}{\mu_B} \tag{9.c}$$

Queremos agora obter o valor médio $\vec{m}_i$ no estado de equilíbrio termodinâmico. Para isto sabemos da mecânica estatística que o potencial termodinâmico adequado para um sistema não isolado (em contato com um banho

[1] Para uma discussão detalhada da questão do limite de validade da Teoria de Campo Médio, o Leitor pode referir-se ao livro de Patashinskii e Pokrovskii [ ], na parte onde é discutida a Teoria de Landau para fenômenos de condensação. A Teoria de Landau nada mais é do que uma teoria de Campo Médio.

térmico) e fechado (o número de particulas é constante), i.e., um sistema canônico, é a energia livre de Helmholtz,

$$F = K_B T \ln \mathcal{Z} \tag{10}$$

Reif

onde K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e $\mathcal{Z}$ é a função de partição:

$$\mathcal{Z} = \mathrm{Tr}\{ e^{-\beta\mathcal{H}} \} \quad , \quad \beta = 1/K_B T \tag{11}$$

Substituindo o Hamiltoniano (1) em (11) temos então a função de partição do sistema de spins eletrônicos,

$$\mathcal{Z} = e^{-\mathcal{H}_c} \; \mathrm{Tr}\left\{ \exp(\beta \mu_B \sum_i \epsilon_i \vec{S}_i \cdot \vec{h}_i) \right\} \tag{12}$$

Para calcularmos o traço em (12) escolhemos uma base tal que no espaço de spins de cada $\vec{S}_i$ o eixo z coincide com a direção de $\vec{h}_i$. Com esta base conveniente o traço de (12) pode ser escrito como,

$$\mathrm{Tr}\left\{\exp (\beta \mu_B \sum_i \epsilon_i \vec{S}_i \cdot \vec{h}_i)\right\} =$$

$$\sum_{S_1^z=-S}^{+S} \sum_{S_2^z=-S}^{+S} \cdots \sum_{S_N^z=-S}^{+S} \left\{\exp \sum_i \beta \mu_B \epsilon_i S_i^z |\vec{h}_i|\right\} \tag{13}$$

Usando as propriedades das exponenciais desmembramos (13) em N produtos de somatórios. Se ϵ_k for nulo o somatório dá simplesmente (2S+1), porém, se ϵ_k for igual a 1 o somatório é a soma dos termos de uma progressão geométrica. Portanto, no caso em que houverem Δ sítios desocupados ($\epsilon_i = 0$) temos que

$$\mathrm{Tr}\left\{ \exp(\beta \mu_B \sum_i \epsilon_i \vec{S}_i \vec{h}_i) \right\} = (2S+1)^{\Delta} \prod_i^{N-\Delta} \frac{\sinh \beta\mu_B |\vec{h}_i| (S+1/2)}{\sinh \beta\mu_B |\vec{h}_i|/2} \tag{14}$$

E a energia livre fica finalmente,

$$F = -\frac{1}{\beta}\left\{ \beta\mathcal{H}_c + \mathbb{C} + \sum_i \epsilon_i \ln \frac{\sinh \beta\mu_B|\vec{h}_i| (S+1/2)}{\sinh \beta\mu_B |\vec{h}_i|/2} \right\} \tag{15}$$

A constante $\mathbb{C}$ em (15) não importará quando calcularmos as propriedades termodinâmicas, as quais envolvem derivadas de F. Podemos sem prejuízo algum, incorporar $\mathbb{C}$ a F, redefinindo o zero de energia,

$$F = -\left\{ \sum_{<ij>} \epsilon_i \epsilon_j \frac{1}{2} J_{ij}\, \vec{m}_i\, \vec{m}_j + K_c \sum_i \epsilon_i (m_i^z)^2 - \frac{K_d}{2} \sum_{ij} \epsilon_i\, \epsilon_j\, m_i^z\, m_j^z \right\} +$$

$$-\frac{1}{\beta} \sum_i \epsilon_i \ln \left[\frac{\sinh \beta\mu_B|\vec{h}_i| (S+1/2)}{\sinh \beta\mu_B |\vec{h}_i|/2} \right] \tag{16}$$

Impondo que a energia livre (16) seja mínima, ou seja que,

$$\frac{\partial F}{\partial m_k^i} = 0 \ , \quad i = x,y,z \tag{17}$$

chegamos ao valor de $\vec{m}_i$ no equilíbrio. Efetuando as derivadas em (17) obtemos

$$\vec{m}_i = \frac{\vec{h}_i}{|\vec{h}_i|}\, S\, B_s\, (\beta\, \mu_B\, |\vec{h}_i|\, S) \tag{18}$$

onde B_s (y) é a função de Brillouin definida como

$$B_s(y) = \frac{(2s+1)}{2S} \operatorname{cotgh} y - \frac{1}{2S} \operatorname{cotgh} \left[\frac{1}{2S}\, y\right] \tag{19}$$

A equação (18) acopla o momento médio no sítio i aos de seus vizinhos. Para soluciona-la ultilizamos um método numérico no qual ela é resolvida

iterativamente. Neste método uma rede constituida de duas sub-redes de 21 x 21 x 21 sítios magnéticos tem sua ocupação sorteada aleatóriamente de modo a ter a concentração magnética x desejada. A equação (18) é a seguir calculada em cada sítio e os novos valores $\bar{m}_i$ obtidos substituem os antigos. Terminada uma iteração, isto é, após toda a rede ter sido atualizada, o critério de convergência é testado verificando se a condição abaixo é satisfeita :

$$\frac{\sum_i [(m_i)_n - (m_i)_{n-1}]^2}{\sum_i [(m_i)_n]^2} \leq 10^{-6} \qquad (20)$$

onde n é o número da iteração. As iterações sucedem-se até que o critério (20) seja satisfeito.

Simulações semelhantes foram feitas anteriormente por Magon [47], Grest, Soukoulis e Levin [83] e Yoshizawa e Belanger [84], mas com enfoques distintos. Magon investigou o regime de altas temperaturas com o objetivo de entender a forma da linha de ressonância do F_0 no $Fe_xZn_{1-x}F_2$. Os outros dois trabalhos visaram estudar os problemas de metaestabilidade nos sistemas RFIM e AF diluído com campo uniforme (DAFF). Muitos dos resultados por eles obtidos concordaram com o que era conhecido experimentalmente como por exemplo: que o processo de esfriamento com campo (FC) não leva a formação de ordem de longo alcance (LRO), como ocorre se o esfriamento for sem campo (ZFC), mas sim a um estado de domínios congelados; que a menor dimensionalidade crítica do RFIM é $d_i \leq 2$ e que os sistemas RFIM e DAFF comportam-se semelhantemente.

Prosseguindo então em nosso objetivo, uma vez calculada a magnetização dos íons Fe^{++} no $Fe_x Zn_{1-x} F_2$, calcularemos agora o campo local no fluor sem vizinhos magnéticos (F_0).

B) O CAMPO LOCAL NO F_0

O F_0, por não ter vizinhos próximos magnéticos, acopla-se com os íons Fe^{++} somente via interação dipolar. O núcleo n que está no sítio de posição $\vec{r}_n$ sente um campo devido ao íon magnético em $\vec{r}_i$ dado por,

$$\vec{H}_{n_i} = \frac{3\,(\vec{\mu}_i \;\; \vec{r}_{ni}) \;\; \vec{r}_{ni}}{r_{ni}^{5}} - \frac{\vec{\mu}_i}{r_{ni}^{3}} \tag{21}$$

onde $\vec{r}_{ni} = \vec{r}_i - \vec{r}_n$, $|\vec{r}_{ni}| = r_{ni}$ e $\vec{\mu}_i$ é o momento magnético do íon do Fe^{++} , dado por seu valor médio termodinâmico

$$\vec{\mu}_i = g\,\mu_B \;\; \vec{m}_i \tag{22}$$

com $\vec{m}_i$ dado pela equação (18) de acordo com o modelo de CM.

O campo total no sítio n é dado pela soma sobre todos os sítios magnéticos das respectivas contribuições $\vec{H}_{ni}$:

$$\vec{H}_n = \sum_{i=1}^{M}{}' \; \epsilon_i \, \vec{H}_{ni} \tag{23}$$

onde o somatório acima ($\sum_{i=1}^{M}{}'$) é feito sobre todos os sítios magnéticos, exceto os tres sítios mais próximos do núcleo n.

O campo em (23) é interno do material. Quando na experiência de RMN aplicamos um campo externo $\vec{H}_0$, o campo total que o núcleo sente é a soma vetorial dos campos externo e interno,

$$\vec{H}_{tot} = \vec{H}_0 + \vec{H}_n \tag{24}$$

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

e a condição de ressonância fica

$$f_n = \frac{\gamma}{2\pi} |\vec{H}_0 + \vec{H}_n| \tag{25}$$

Mas como o campo interno é muito menos intenso do que o campo externo, a equação (25) pode ser aproximada por

$$f = \frac{\gamma}{2\pi} \left(|\vec{H}_0| + \vec{H}_n \cdot \hat{H}_0 \right) \tag{26}$$

Se a freqüência na experiência é fixa, a condição de ressonância é obtida quando o campo aplicado satisfaz a condição

$$H_0 = \frac{2\pi}{\gamma} f - h_n \tag{27}$$

com o campo total h_n dado por $(\vec{r}_{ni} \cdot \mu_i)(\vec{r}_{ni} \cdot \hat{H}_0)$

$$h_n = \vec{H}_n \cdot \hat{H}_0 = \sum_{i=1}^{M} \epsilon_i \vec{\mu}_i \left[\frac{3 (\vec{r}_{ni} \cdot \hat{H}_0) \vec{r}_{ni}}{r_{ni}^5} - \frac{\hat{H}_0}{r_{ni}^3} \right] \tag{28}$$

Da expressão (27) fica claro que o espectro de ressonância, que é uma curva de intensidade de sinal versus campo (ou freqüência), nada mais é do que um espectro de campos locais. A intensidade é maior onde há mais núcleos ressonando com uma dada freqüência.

B.1) Aproximação de Cristal Virtual

Uma forma de calcularmos analiticamente a distribuição dos campos locais nos F_0 da amostra é fazendo a aproximação de cristal virtual (CV), onde todos os $\vec{\mu}_i$ são iguais ao valor médio $<\vec{\mu}>$. Na realidade $\vec{\mu}_i$ é diferente em cada sítio, mas a aproximação de CV deve ser boa se a distribuição dos $\vec{\mu}_i$ for estreita como é o caso quando $T>>T_N$ e $T<<T_N$.

Na fase paramagnética $|\vec{\mu}_i|$ deve ser proporcional ao campo externo aplicado, sendo nulo se o campo for nulo. Entretanto, devido as anisotropias de campo cristalino [67] e do fator giromagnético [69] presentes nestes sistemas, as direções de $\vec{\mu}_i$ e $\vec{H}_0$ não coincidem, e $\vec{\mu}_i$ é expresso em função do tensor suscetibilidade. Portanto, num sistema de coordenadas coincidente com os eixos cristalinos,

$$\vec{\mu}_i = \tilde{\chi}_i \cdot \vec{H}_0 = (\chi_i^{\perp} H_x^0, \ \chi_i^{\perp} H_y^0, \ \chi_i^{\parallel} H_z^0) \tag{29}$$

Em (29) acima usamos que $\chi_i^x = \chi_i^y = \chi_i^{\perp}$ e $\chi_i^z = \chi_i^{\parallel}$ [5].

Usando então a aproximação de que $\vec{\mu}_i = <\vec{\mu}>$ e expressando $\vec{H}_0$ em coordenandas esféricas temos que,

$$<\vec{\mu}> = \chi_{\perp} H_0 (\text{sen}\theta \cos\phi \ \hat{x} + \text{sen}\theta \ \text{sen}\ \phi \ \hat{y}) + \chi_{\parallel} H_0 \cos\theta \ \hat{z} \tag{30}$$

Substituindo (30) acima em (28), chegamos uma expressão simples para o campo local h_n em função das contribuições perpendicular e paralela ao campo aplicado,

$$h_n = H_0 \sum_{i=1}^{M} \epsilon_i \left[\chi_{\perp} D_i^{\perp} (r_{ni}, \theta, \phi) + \chi_{\parallel} D_i^{\parallel} (r_{ni} , \theta, \phi) \right] \tag{31}$$

onde:

$$D_i^{\perp}(r_{ni}, \theta, \phi) = \frac{3\,(x_{ni}\,\mathrm{sen}\theta\,\cos\phi + y_{ni}\,\mathrm{sen}\theta\,\mathrm{sen}\,\phi)\,(\vec{r}_{ni}\cdot\hat{H}_0)}{r_{ni}^{5}} - \frac{\mathrm{sen}^2\theta}{r_{ni}^{3}} \qquad (32.a)$$

$$D_i^{\parallel}(r_{ni}, \theta, \phi) = \frac{3\,(z_{ni}\,\cos\theta)\,(\vec{r}_{ni}\cdot\hat{H}_0)}{r_{ni}^{5}} - \frac{\cos^2\theta}{r_{ni}^{3}} \qquad (32.b)$$

Se o campo externo for aplicado na direção $\hat{z}$ e $\hat{x}$, o campo local será respectivamente

$$[h_n]_z = H_0\,\chi_{\parallel}\sum_{i=1}^{M}\epsilon_i\left(\frac{3\,z_{ni}^2 - r_{ni}^2}{r_{ni}^5}\right) = H_0\,\chi_{\parallel}\sum_{i=1}^{M}\epsilon_i\,D_i^{\parallel}(r_{ni}) \qquad (33.a)$$

e

$$[h_n]_x = H_0\,\chi_{\perp}\sum_{i=1}^{M}\epsilon_i\left(\frac{3\,x_{ni}^2 - r_{ni}^2}{r_{ni}^5}\right) = H_0\,\chi_{\perp}\sum_{i=1}^{M}\epsilon_i\,D_i^{\perp}(r_{ni}) \qquad (33.b)$$

C) O TEOREMA DO LIMITE CENTRAL

Os resultados expressos pelas equações (33) nos dizem que a medida do campo local permite uma medida direta da suscetibilidade. Como já vimos, o espectro de RMN é um espectro de campos locais, e para relaciona-lo à suscetibilidade aplicaremos o Teorema do Limite Central (TLC). Este teorema diz que a distribuição da soma de um número muito grande de variáveis aleatórias, cujas distribuições são quaisquer e independentes, é gaussiana. Para aplicar o TLC devemos lembrar que a contribuição de cada sítio eletrônico ao campo no núcleo n é aleatória, e que a ocupação é independente.

O campo local h_n é a soma (23) dos campos gerados por cada sítio

de modo que em um "*ensemble* " de amostras o valor médio é dado por

$$<h_n> = \int h\, P(h)\, dh \tag{34}$$

onde P(h) dh é a probabilidade de que o campo esteja entre h e h+dh. Definimos a probabilidade de que a contribuição do sítio i esteja entre H e H+dH como $\omega_i(H)dH$. Uma vez que estas contribuições são independentes, a densidade de probabilidade P(H), onde $H = \sum_i^M \epsilon_i H_i$, é dada por:

$$P(H) = \int \ldots \int \delta\left[H - \sum_i^M \epsilon_i H_i\right] \omega_1(H_1)\, \omega_2(H_2) \ldots \omega_M(H_M)\, dH_1\, dH_2 \ldots dH_M \tag{35}$$

Escrevendo a função δ de Kronecker em termos da integral da Fourier e reagrupando os termos, chegamos a uma forma mais interessante de P(H)

$$P(H) = \frac{1}{2\pi} \int dK \left\{ \prod_i g_i(K) \right\} e^{-iKH} \tag{36}$$

em termos das funções características g_i (k) de cada variável

$$g_i(K) = \int dH_i\, \omega_i(H_i)\, e^{-iKH_i} \tag{37}$$

A formula (36) nos diz que a função característica de uma soma de variáveis aleatórias é o produto das funções características de cada variável

$$G(K) = \prod_i g_i(K) = \int dH\, P(H)\, e^{iKH} \tag{38}$$

Podemos facilmente derivar o TLC a partir de (36) e (37) no caso em que as funções características $g_i(K)$ são idênticas para todo i e $G(K) = [\, g_i(K)\,]^N$. A

exponencial em (37) é uma função oscilatória de H_i, que oscila mais rapidamente quanto maior for K. Consequentemente, a integral em (37), $g_i(K)$, torna-se menor conforme K aumenta. Ora, $[g_i(K)]^N$, com N muito grande, deve então decrescer ainda mais rapidamente com o aumento de K, é portanto para calcularmos a integral (37) basta expandir $[g_i(K)]^N$ para K pequeno. Para isto expandimos $\ln[g_i(K)]^N = N \ln[g_i(K)]$ que é dado em função do primeiro ($<H>$) e segundo ($<H^2>$) momentos[2],

$$\ln [g_i(K)]^N = N \ln \left[1 + i <H> K - \frac{1}{2} <H^2> K^2 \ldots \right] \tag{39}$$

onde os momentos são definidos como

$$<H^N> = \int_{-\infty}^{\infty} dH\, \omega_i(H)\, H^n \tag{40}$$

Usando que $\ln(1+y) = y - \frac{1}{2} y^2 \ldots$ e $\sigma^2 = <H^2> - <H>^2$, a equação (39) fica

$$[g_i(K)]^N = \exp \left[i N <H> K - \frac{1}{2} N \sigma^2 K^2 \right] \tag{41}$$

E substituindo (41) na integral (36), chegamos a uma distribuição P(H) gaussiana

$$P(H) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma_M} \exp \left[- (H - H_0)^2 / 2 \sigma_M^2 \right] \tag{42}$$

onde $H_0 = N <H>$ e $\sigma_M^2 = N \sigma^2 = (<H^2> - <H>^2)$. Mas numa formulacão mais geral do TLC as funções características $g_i(K)$ podem ser diferentes e obtem-se [85] que,

[2]Quando queremos expandir uma função w(k) que varia muito rapidamente com k, é vantajoso expandir o logaritmo da função, pois, por variar mais lentamente com k, a expansão em série de Ln[w(k)] convergirá mais rapidamente que a expansão da própria w(k).

$$H_0 = \sum_{i=1}^{M} H_0^i \tag{43}$$

com

$$H_0^i = \int_{-\infty}^{\infty} H\, \omega_i(H)\, dH \tag{44}$$

e

$$\sigma_M^2 = \sum_{i=1}^{M} \int_{-\infty}^{\infty} (H - H_0^i)^2\, \omega_i(H)\, dH \tag{45}$$

C.1) Aplicabilidade do TLC

É importante notar que as únicas restrições do TLC são que as contribuições sejam estatísticamente independentes, que os momentos $< H^N >$ sejam finitos e que N seja um número grande. Ora, para aplicá-lo ao cálculo da distribuição de campos locais basta então que as contribuições sejam independentes.

A altas temperaturas, na fase paramagnética, os spins estão pouco correlacionados, ao contrário do que ocorre se a temperatura for mais baixa que T_c, como vemos no gráfico da correlação $\Gamma_R(T)$ versus temperatura plotado na figura 1. Mas sistemas muito e pouco correlacionados têm em comum a propriedade de que a máxima distância até onde um spin está correlacionado com outro é finita. Esta distância máxima assim definida é o comprimento de correlação.

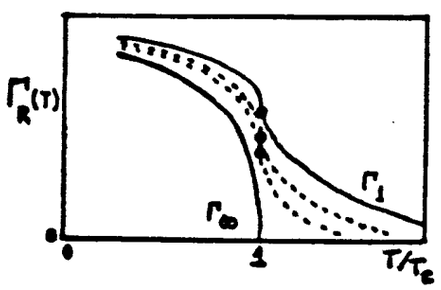

figura 1 — Dependência com a temperatura de $\Gamma_R(T)$.

Se a temperatura for alta ($T>>T_c$), é evidente pensar que a correlação é pequena, pois a energia térmica é grande e impede que qualquer ordenamento estabeleça-se. O fato do comprimento de correlação ser pequeno, permite que separemos a amostra em pequenos volumes microscópicos, cujas contribuições ao campo no núcleo de F_0 no sítio n são estatisticamente independentes.

Já na fase ordenada, isto é, se a temperatura for baixa ($T<T_c$), a energia térmica é menor que o acoplamento entre os spins, e justamente este acoplamento forte impede que a flutuação de um spin perturbe o resto do sistema. Portanto, o comprimento de correlação também é pequeno, e da mesma forma que na fase paramagnética as contribuições de pequenos volumes serão estatisticamente independentes.

Baseados na argumentação acima podemos supor que o TLC é válido fora da região crítica levando a um espectro de campos locais gaussiano. Neste sentido a divergência do comprimento de correlação para $T \approx T_c$ ($\xi(T_c) \rightarrow \infty$), que indica um comportamento cooperativo do sistema, faz com que não tenhamos mais contribuições estatisticamente independentes. Como TLC não se aplica mais, o espectro não deve ser mais gaussiano. De fato, como veremos adiante, este comportamento é verificado experimentalmente.

C.2) A Aplicação do TLC

A aplicação do TLC no nosso caso deve ser feita segundo a sua formulação mais geral usando então as equações (43), (44) e (45). Para isto devemos reconhecer que os ω_i são dados por:

$$\omega_i(\omega) = x\,\delta(H - H_i) + (1 - x)\,\delta(H) \tag{46}$$

ou seja, cada sítio tem uma probabilidade x de contribuir com um campo H_i e uma probabilidade (1 −x) de contribuir com campo nulo.

Usando $\omega_i(\omega)$ dado por (46) na aplicação das equações (43) e (44) chegamos a:

$$(H_0)_{\parallel,\perp} = x\,H_0\,\chi_{\parallel,\perp} \sum_{i=1}^{M} D_i^{\parallel,\perp}(r_{ni}) \tag{47}$$

onde o somatório tem o significado explicado anteriormente.

E, finalmente, a aplicação da equação (45) leva a:

$$(\sigma^2)_{\parallel,\perp} = x\,(1 - x)\,H_0^2\,\chi^2_{\parallel,\perp} \sum_{i=1}^{M} (D_i^{\parallel,\perp}(r_{ni}))^2 \tag{48}$$

A equação (48) acima diz que a raiz quadrada do segundo momento do espectro de ressonância e a suscetibilidade são proporcionais. Este resultado é portanto o ponto central desta análise teórica, e dele tiramos que o inverso do segundo momento da linha de ressonância obedece a lei de Curie-Weiss,

$$\sigma \propto \frac{1}{T + T_n} \tag{50}$$

Para verificar está previsão teórica realizamos simulações numéricas e medidas experimentais do segundo momento da linha de ressonância do F_0 no $Fe_{0.46}Zn_{0.34}F_2$, que apresentaremos em detalhes no próximo capítulo.

Um fator importante para a aplicação do TLC é a concentração de íons magnéticos. Magon [47], estudando este problema, observou que tanto a altas ($x \gtrsim 0.8$) como baixas ($x \lesssim 0.3$) concentrações, a aplicação do TLC leva a um

segundo momento da linha de ressonância do F_0 maior que o calculado por simulação numérica. No entanto, se a contribuição dos sítios magnéticos que acoplam-se mais intensamente ao F_0 for calculada exatamente, e depois convoluida com a contribuição dos sítios restantes, calculada pelo TLC, o segundo momento assim calculado converge para o obtido pela simulação. Devemos então ressaltar que o TLC não se aplica a concentrações fora do regime intermediário, no qual encaixa-se o caso que estudamos (com x =0.46).

CAPÍTULO IV

Análise e Resultados

"Não sei que idéia o mundo faz de mim; mas, eu me sinto como se tivesse sido apenas um garoto brincando à beira do mar, contente em achar aqui uma pedrinha mais lisa, ali uma concha mais atraente do que de ordinário, tendo sempre diante de mim , ainda por descobrir, o grande oceano da verdade"

Isaac Newton

A) FASE PARAMAGNÉTICA

A.1) Lei de Curie-Weiss

O principal resultado da nossa análise teórica na fase paramagnética, feita através da aplicação do TLC, é que o segundo momento da linha de ressonância do F_0 é diretamente proporcional à magnetização das sub-redes. Dessa forma, a medida do inverso da raiz quadrada segundo momento (σ) em função da temperatura deveria ter um comportamento linear de acordo com a Lei de Curie-Weiss (C-W), cortando o eixo das temperaturas em ($-T_n$) :

$$\sigma \propto \frac{1}{T+T_N} \tag{1}$$

As figuras 1 e 2 mostram nossos resultados para estas medidas no sistema $Fe_xZn_{1-x}F_2$ com x=0.46, com as orientações do campo aplicado $\vec{H}_0$ paralelo e perpendicular ao eixo fácil do cristal, respectivamente. Nestas figuras vemos também as melhores retas obtidas a partir dos resultados das simulações numéricas que mencionamos no capítulo anterior, mas que discutiremos em separado mais adiante. As medidas experimentais, como ressaltamos anteriormente, são feitas mantendo-se a freqüência de RF dos pulsos aplicados fixa, enquanto integra-se o eco de spins varrendo o campo aplicado. Conforme a temperatura é variada., as características dos elementos do circuito ressonante mudam, tornando necessário um ajuste periódico da freqüência de ressonância a cada 5 K de variação na temperatura.

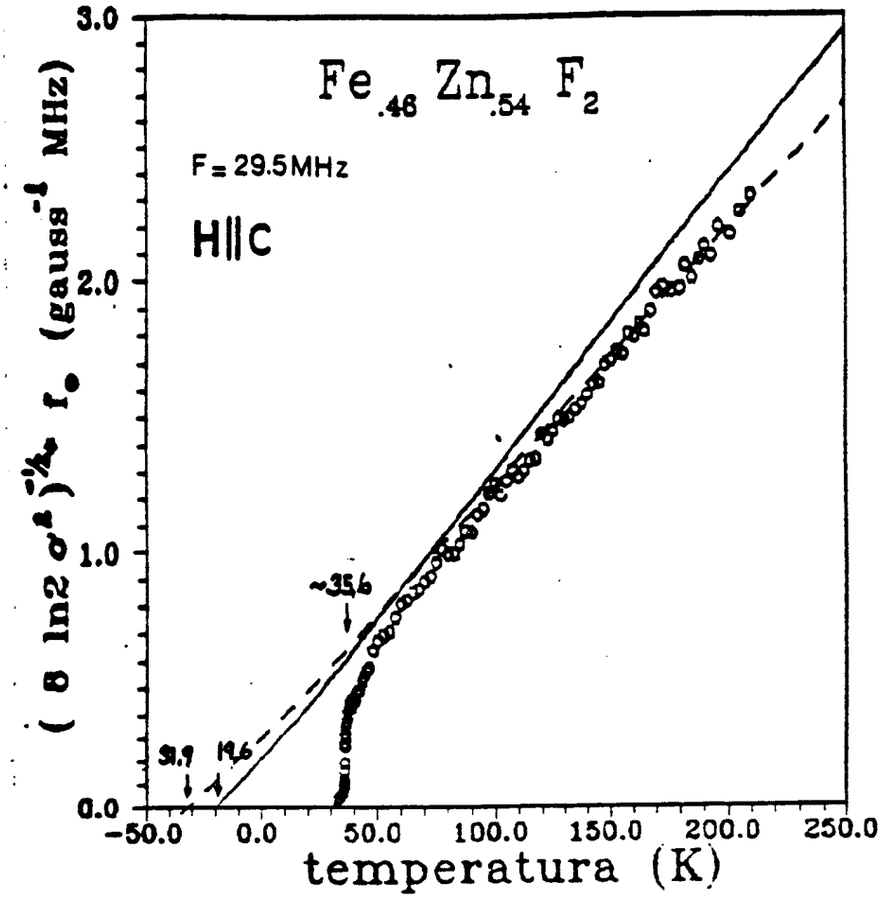

figura1 — $(8 \ln 2\ \sigma^2)^{1/2}$ vs. T : (o) pontos experimentais e melhores retas a partir da simulação numérica de CM (—) e a partir dos pontos experimentais para $T \gg T_N$ (---)

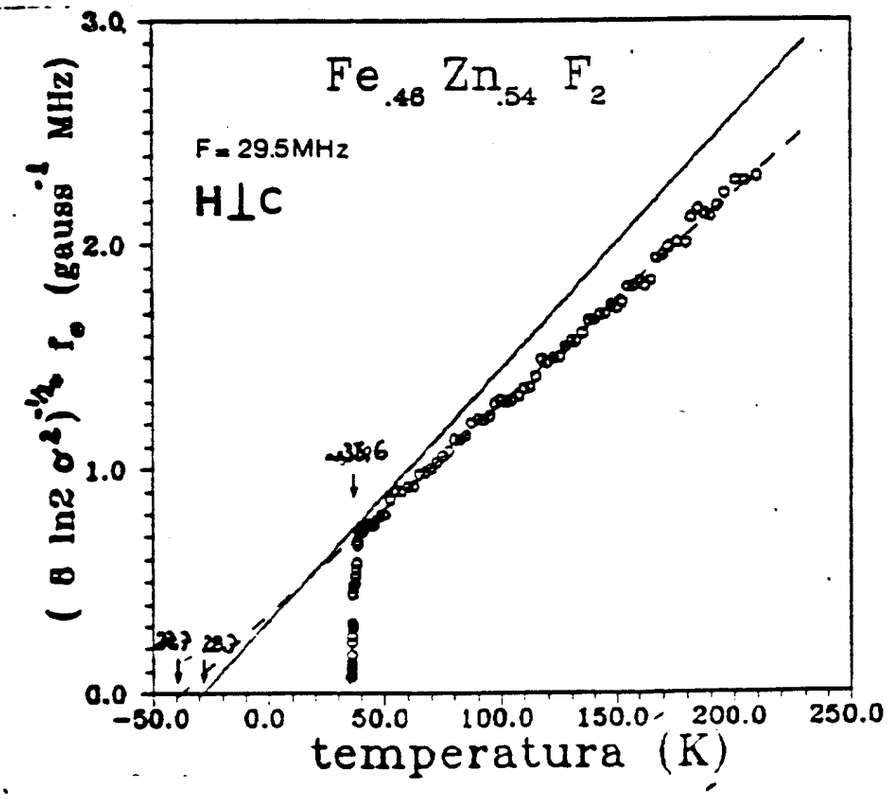

figura2 — $(8 \ln 2\ \sigma^2)^{1/2}$ vs. T : (o) pontos experimentais e melhores retas a partir da simulação numérica de CM (—) e a partir dos pontos experimentais para $T \gg T_N$ (---)

Dos resultados experimentais nas figuras 1 e 2 observamos que de fato o inverso da raiz de σ^2 tem um comportamento linear, e próximo da transicão ele decai abruptamente, indicando que o segundo momento da linha de ressonância adquire um carácter divergente. No entanto, há uma difença fundamental nos comportamentos com o campo aplicado paralelamente e perpendicularmente ao eixo c, que é a divergência precoce do comportamento linear para a orientação paralela ao eixo c. Mesmo assim as temperaturas de transição obtidas pela extrapolação deste comportamento linear dão valores de T_n razoáveis tanto para $H_0 \parallel c$ como para $H \perp c$.

A divergência precoce do comportamento linear na orientação $H \parallel c$ foi analisada teoricamente por Heller [86] e experimentalmente por Magon [46,47]. O fato deste fenômeno somente ocorrer com esta orientação de H_0 nos faz crêr que sua origem sejam os campos aleatórios produzidos nesta direção [39]. A explicação sugerida por Heller é de que os efeitos de um campo aleatório num spin $\vec{S}(\vec{r})$ seriam transmitidos aos outros spins $\vec{S}(\vec{r}')$ via função de correlação $\langle \vec{S}(\vec{r})\ \vec{S}(\vec{r}') \rangle$, que ele assumiu ser do tipo Ornstein-Zernite modificada :

$$\langle S(\vec{r})\ S(\vec{r}') \rangle \sim V \frac{e^{-r/\xi}}{r^{1+\eta}} \tag{2}$$

Onde η é um expoente crítico; V é +1 ou -1 dependendo se os sítios pertencem ou não a mesma sub-rede; e ξ é o comprimento de correlação, que próximo de T_n vai com $t^{-\nu}$, sendo $t = (T-T_n)/T_n$ a temperatura reduzida. A análise leva então a um segundo momento da diferença do campo local com e sem campo aleatório no Flúor, δh , que é dada por :

$$\langle \delta h \rangle \sim t^{-\nu(1-2\eta)} \tag{3}$$

O resultado obtido por Magon [47] para $P = \nu(1-2\eta)$ concorda

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

apenas razoavelmente com os valores esperados nos modelos de REIM e RFIM, como vemos na tabela 1. Na verdade este problema foi pouco estudado e não está completamente entendido merecendo ainda mais trabalhos. Experimentalmente uma melhor medida de P é necessária, pois o resultado de Magon é intermediário entre os esperados para RFIM e REIM. Teoricamente a previsão de Heller deve ser compatível com o fato, já bem estabelecido, de que o sistema $Fe_xZn_{1-x}F_2$ apresenta um "*crossover*" de um comportamento do tipo REIM para RFIM a temperaturas $t \sim h_{RF}^{2/\phi}$, onde h_{RF} é o campo aleatório calculado por Cardy [39].

TABELA 1 :	RFIM	REIM	exp.[47]
P =	0.25	0.35	0.29

É importante ressaltar que, embora as temperaturas de transição obtidas por extrapolação do comportamento linear nas figuras 1 e 2, sejam próximas de T_N , o mesmo não acontece para qualquer orientação com $H_0 \perp c$, como vemos na figura 3 extraída da referência [47]. Desta figura vemos que se $\theta = 0^0$ ou 90^0, i.e., se H_0 for paralelo aos eixos x ou y do cristal, o T_N extrapolado é razoável, mas para outros valores de θ não o é.

A razão disto é a existência dos dois Flúors inequivalentes que mencionamos no capítulo I I ao discutirmos a estrutura da amostra. Os dois Flúors dão origem a duas linhas de ressonância que, com $H_0 \perp c$, só superpõem-se exatamente quando $\theta = 0^0$ ou 90^0 . Quando as linhas não coincidem, superpondo-se parcialmente, o seu segundo momento não será mais diretamente proporcional a magnetização, mas certamente o segundo momento da linha de cada Flúor em separado o será. Voltaremos a discutir este ponto na próxima seção.

O fato de compararmos resultados de duas amostras com concentrações $x = 0.46$ e $x = 0.58$ não afeta a análise que fizemos, pois ambas estão num mesmo regime de concentração intermediária. Em suma, a diferenca de concentração não deve afetar as questões que estamos discutindo.

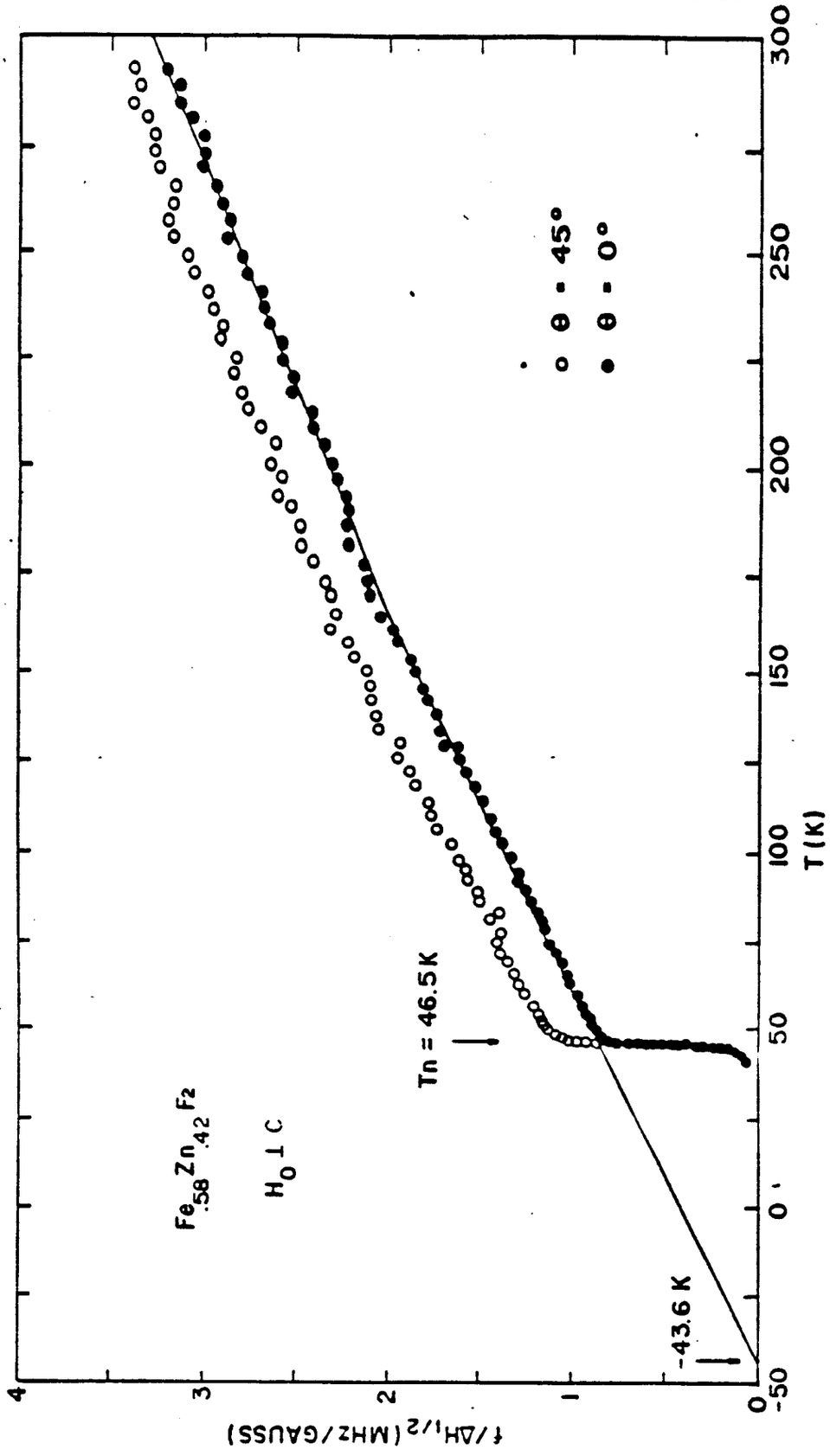

figura 3 — Inverso da linha do F_0 em $(FeZn)F_2$, $x=0.58$, versus T para $H \perp c$, com $\theta=0°$ e $\theta=45°$. $f=82.1$ MHz. Figura extraída da ref. [47].

A.2) Dependência Angular de $\Delta H_{1/2}$ e Anisotropia da Linha de Ressonânci

Como acabamos de descrever na seção anterior, o desvio da lei de C-W para H_0 perpendicular a c é devido a existência de dois sítios de Flúor não equivalentes na célula unitária se $\theta \neq 0^0$ ou 90^0. A superposição das duas linhas correspondentes aos dois sítios de Flúor faz com que a linha total seja assimétrica e anisotrópica com relação a orientação de H_0.

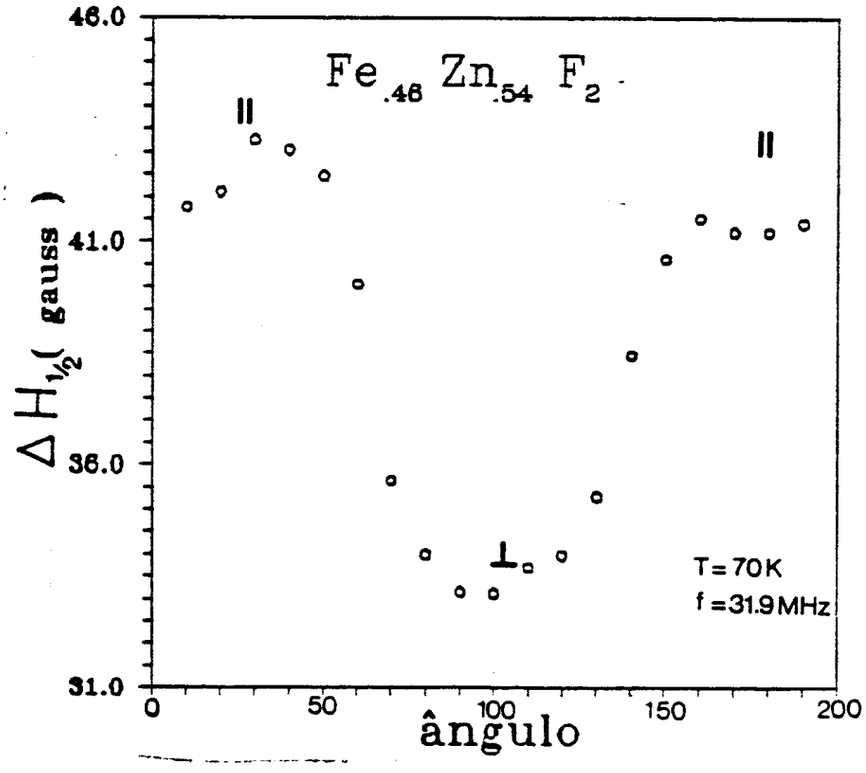

figura 4 — Dependência angular da meia largura. f = 31.94 MHz e T = 70 K.

A figura 4 mostra a dependência angular de $\Delta H_{1/2}$ em um plano contendo o eixo c, à temperatura de 70 K. Por este resultado observamos que $\Delta H_{1/2}$

é mínimo para $H_0 \perp c$ e máximo para $H_0 \parallel c$, sendo que a forma da linha observada é sempre próxima de uma gaussiana. Este resultado é conseqüência do alargamento excessivo da linha para $H_0 \parallel c$ conforme a temperatura aproxima-se de T_n, também responsável pelo desvio do comportamento linear que vimos na figura 1 e discutimos na seção anterior. Acreditamos, como dissemos anteriormente, que este efeito seja causado pela presença de campos aleatórios .

O modelo teórico que desenvolvemos no capítulo I I I previu uma forma de linha gaussiana fora da região crítica. Quando o campo médio sentido pelos Flúors nos sítios não equivalentes for diferente, a linha de ressonância resultante será assimétrica. As figuras 5.a e 5.b, extraídas da ref. [47], mostram as linhas medidas do F_0 no composto com $x = 0.58$ a uma temperatura de 245 K para $H_0 \perp c$ com $\theta = 0^0$ e 45^0 . Observamos que para $\theta = 45^0$ a assimetria é bastante acentuada e que $\Delta H_{1/2}$ é bem menor para esta orientação do que para $\theta = 0^0$.

Realizando uma simulação numérica do espectro de campos locais no F_0 nas mesmas condições em que as linhas da figura 5 foram obtidas, chegamos aos resultados ilustrados nas figuras 6.a e 6.b . As formas das linhas obtidas mostram-se coerentes com as linhas experimentais, tanto para $\theta = 0$ como para $\theta = 45$. Isto é uma conseqüência apenas da superposição das linhas dos Flúors de sítios não equivalentes. Se H_0 for paralelo aos eixos x ou y as linhas coincidem, resultando numa linha gaussiana, para a qual é valida a análise teórica que leva a um comportamento do tipo C-W :

$$\Delta H_{1/2} \propto \frac{1}{T + T_n} \qquad (4)$$

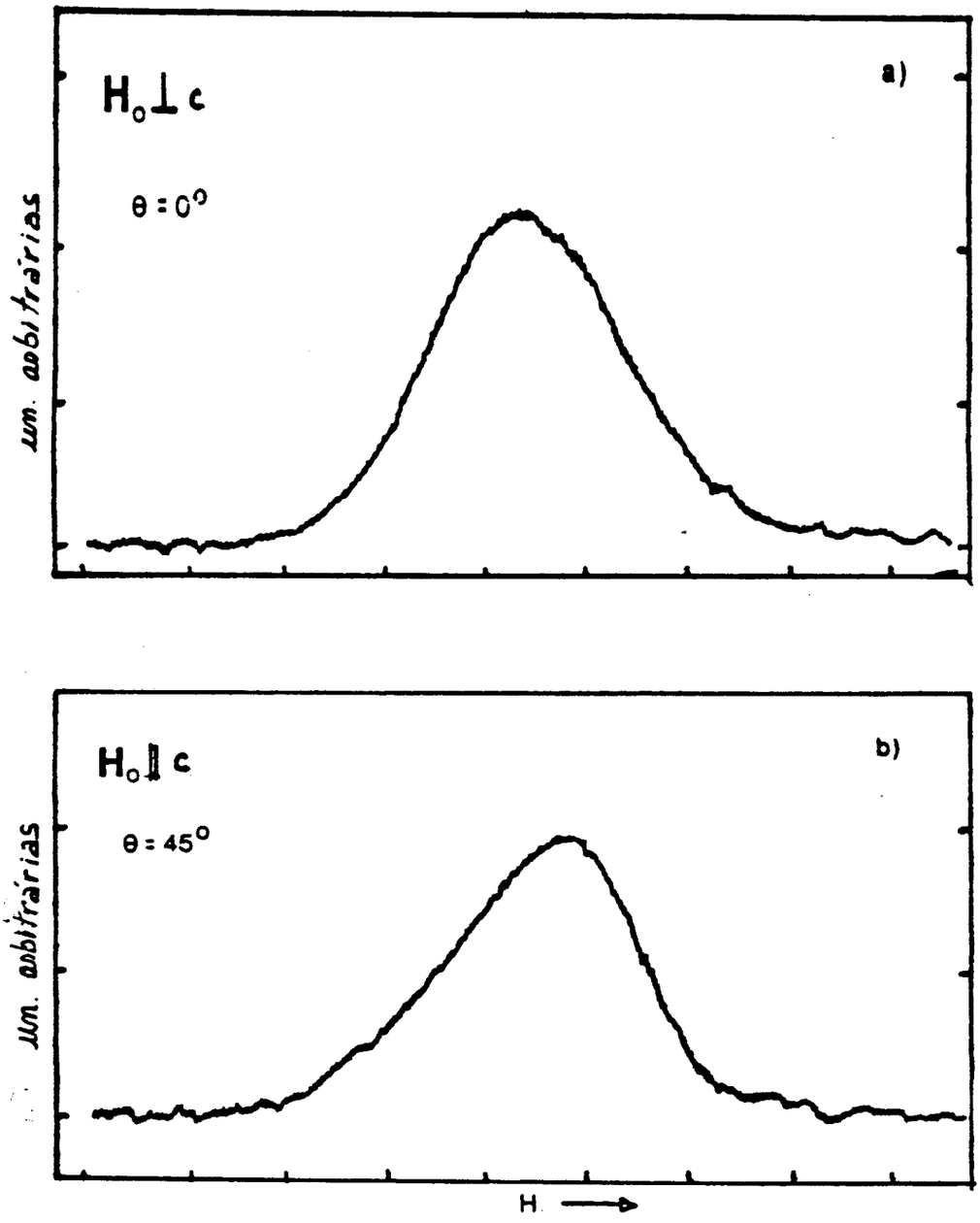

figura 5 — Linha de ressonância do F_0 no $Fe_xZn_{1-x}F_2$, com x = 0.58, em $T \gg T_N$ e $H_0 \perp c$ para : (a) $\theta = 0^0$ e (b) $\theta = 45^0$. f=81.33 MHz. Figura extraída da ref. [47].

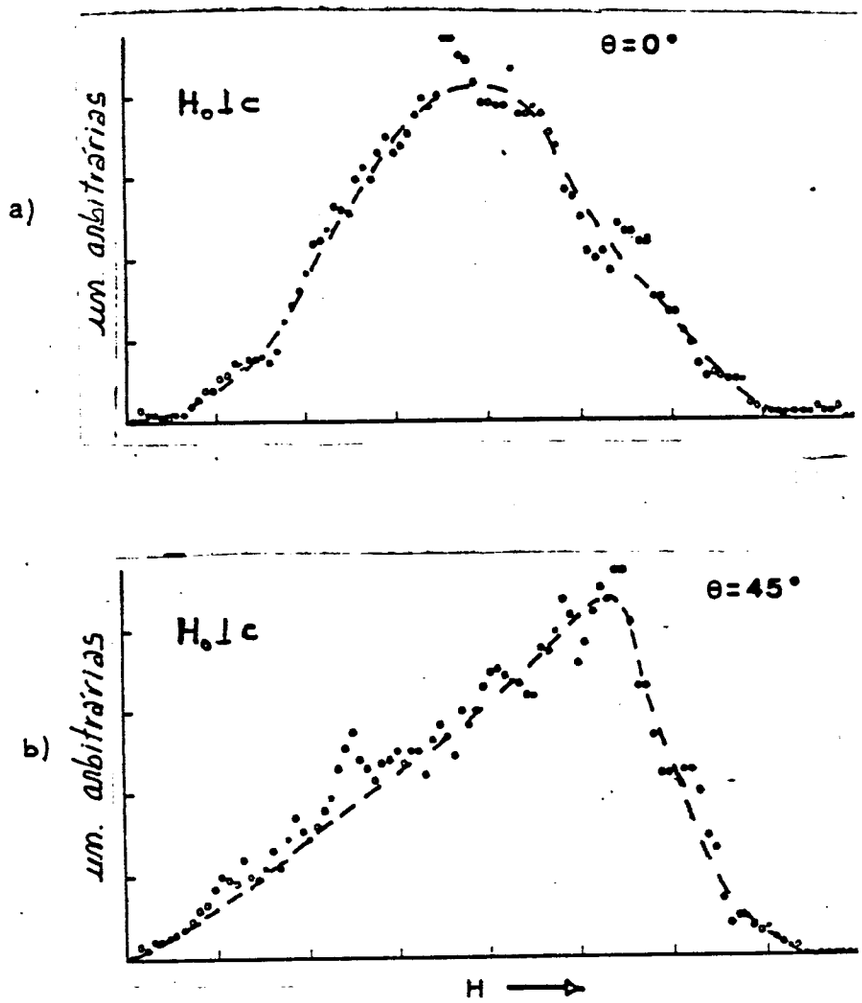

figura 6—Linha de ressonância simulada (o) do F_0 no $Fe_xZn_{1-x}F_2$, com x= 0.58, em $T \gg T_N$ e $H_0 \perp c$ para : (a) $\theta = 0^0$ e (b) $\theta = 45^0$. $H_0 =$ 20262 Gauss.(---) guia para os olhos.

A.3) Modelo de Campo Médio e as Simulações Numéricas

Como foi dito no capítulo III, a partir do modelo de campo médio, fizemos um programa para calcular o espectro de campos dipolares nos F_0. Exemplos

típicos destes espectros estão ilustrados nas figuras 6.a e 6.b, que possuem as formas das linhas medidas experimentalmente ilustradas na figura 5.

Se a simulação da forma dos espectros com H $\perp$ c foi um sucesso, quantitativamente, a dependência linear do inverso do segundo momento com a temperatura obtida pela simulação (—) discorda dos resultados experimentais (o), como mostram as figras 1 e 2. A dependência linear vinda da Lei de C-W é obtida, mas os valores de T_n extrapolados apresentam uma discrepância com relação a T_N significativamente maior para H $\perp$ c do que para H $\parallel$ c. Por outro lado as simulações concordam muito bem com os resultados experimentais no que diz respeito a dependência do segundo momento com o campo externo aplicado, que devem ser proporcionais. A figura 7 ilustra o que acabamos de dizer para uma amostra com x= 0.46, H $\parallel$ c, e três temperaturas diferentes. Notamos nesta figura que para T= 100 K há uma discrepância grande. Acreditamos que isto ocorre porque na simulação com uma amostra diluída, a transição se dá aos poucos, ou seja começa a haver ordenamento já em temperaturas da ordem de $T_N(x=1)$.

Como explicamos anteriormente as simulações são feitas calculando-se os momentos dos íons de Fe^{++} iterativamente pelas equações de CM , a partir de uma configuração de momentos sorteada aleatoriamente, para a temperatura e concentração desejadas. Os campos dipolares nos F_0 são então calculados e seu histograma é feito. Afim de que tenhamos um número de F_0 suficiente para que o segundo momento do espectro convirja, o processo é repetido para algumas amostras (em geral 3) totalizando cerca de 1000 F_0.

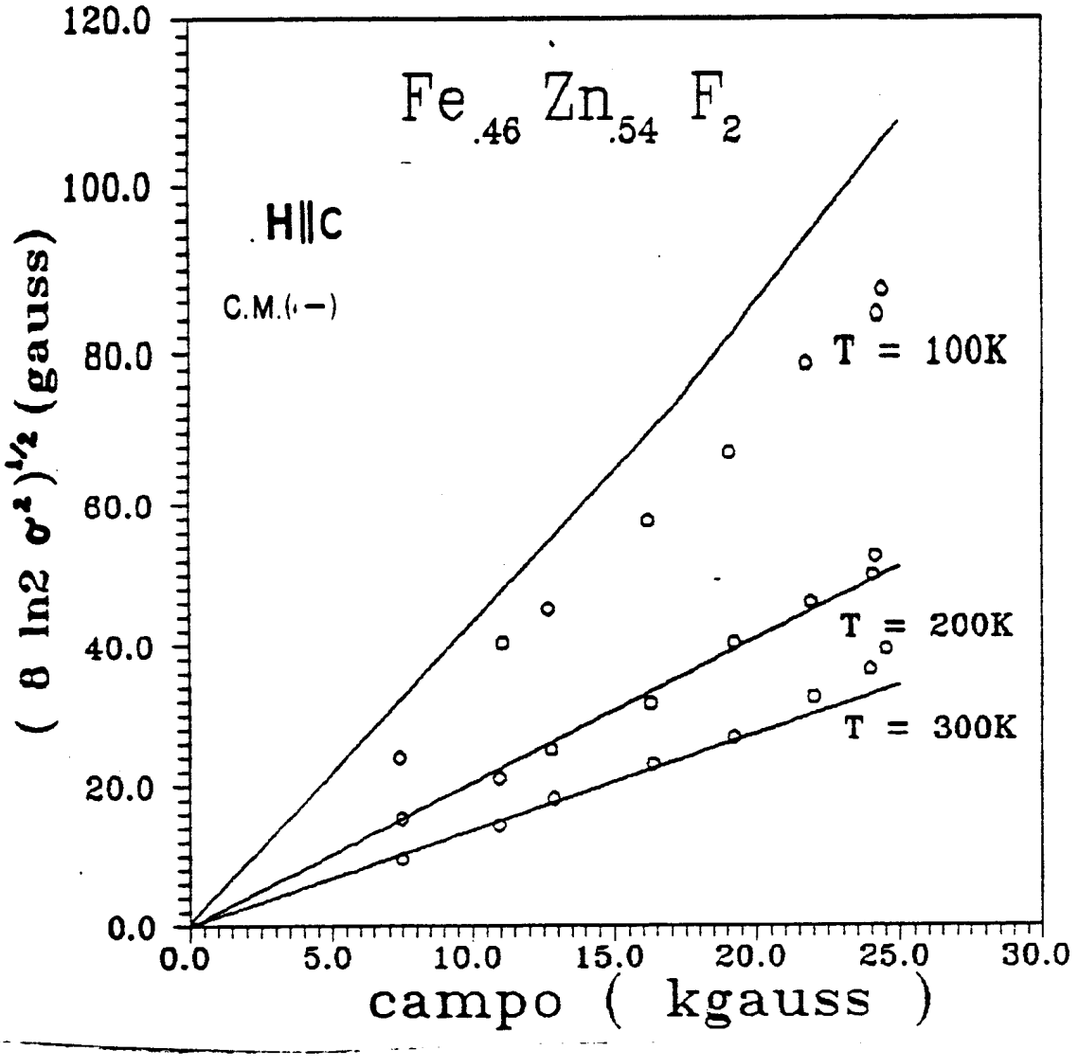

figura 7— Dependência da meia largura da linha de ressonância com o campo aplicado para T= 100, 200 e 300 K : (o) são pontos experimentais e (—) é a melhor reta a partir das simulações de CM.

A.4) Indicação de Distribuição em T_2

Um resultado interessante que obtivemos foi a indicação de uma distribuição de T_2 ao longo da linha de ressonância quando $H \perp c$. A seqüência na figura 8 mostra, para $H \| c$ e $H \perp c$ (desconhecemos o valor de θ na situação perpendicular), as linhas de ressonâcia obtidas com o tempo de separação entre os pulsos que geram o eco, τ , de $40\mu s$ à $100\mu s$. Observamos que para $H \perp c$ e $\tau = 100\mu s$ existem duas linhas que superpõem-se, sendo uma delas bem mais intensa, enquanto que para $\tau = 40\mu s$ observamos apenas uma linha. Já na orientação $H \| c$ somente uma linha é obsevada tanto para $\tau = 40\mu s$ como para $\tau = 100\mu s$.

Este resultado parece indicar que à cada região da linha de ressonância está associado um T_2 diferente, de maneira que, ao aumentar a separação entre pulsos e eco, se mostram com maior intensidade aquelas regiões da linha que relaxam mais lentamente. Ainda não elaboramos um modelo teórico apropriado para interpretar estes dados, mas, se nossa primeira explicação estiver correta, certamente medidas similares a esta servirão para mapear T_2 através da linha de ressonância.

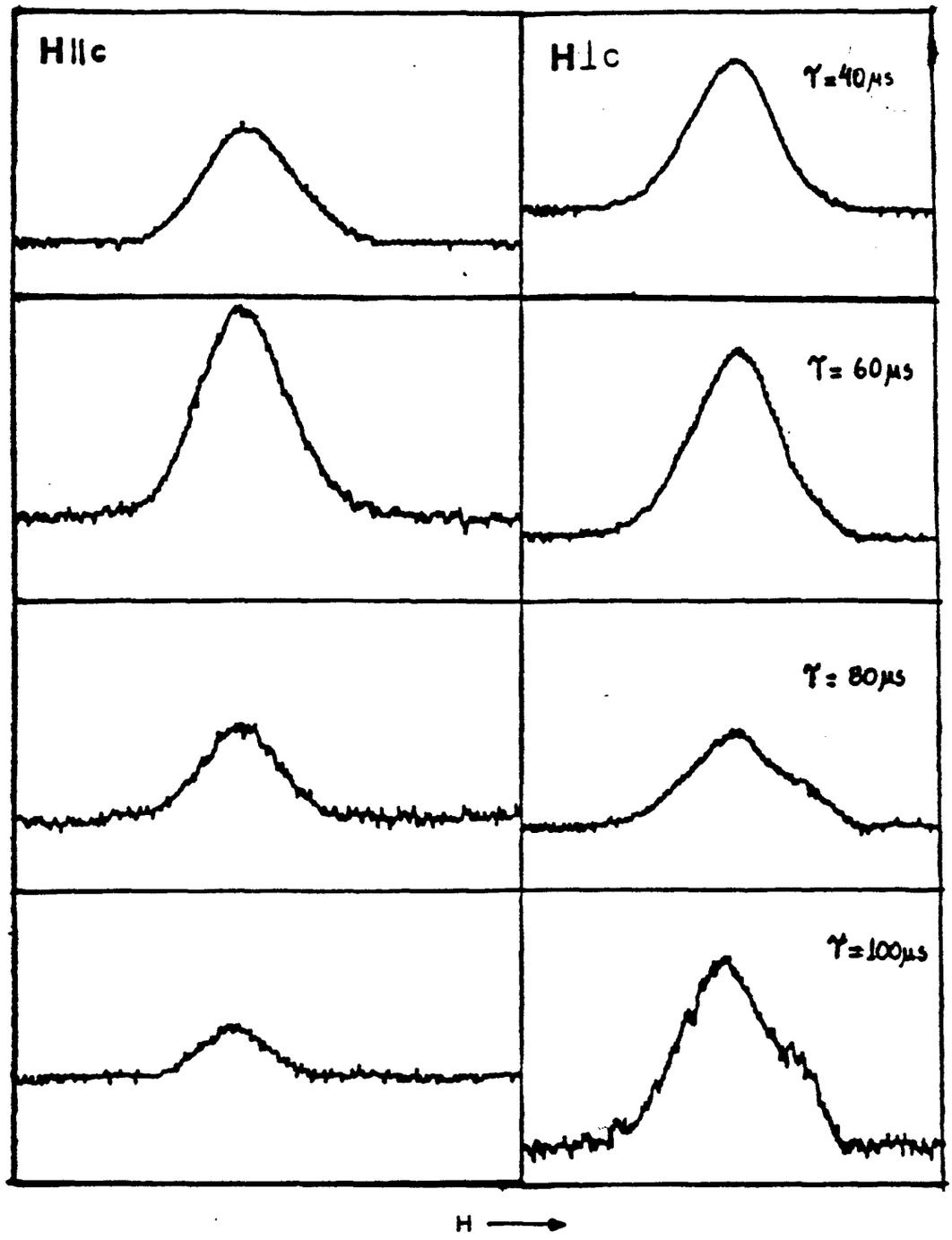

figura 8— Linhas de ressonância do F_0 em $Fe_xZn_{1-x}F_2$, com x= 0.46, para diversos tempos (τ) de separação dos pulsos que geram o eco, nas orientações $H_0 \perp c$ e $H_0 \| c$. T= 110 K e f= 31.89 MHz.

B) REGIÃO CRÍTICA : A DETERMINAÇÃ DE β

Na região crítica o comportamento da magnetização no sistema $Fe_xZn_{1-x}F_2$ depende da história. Quandò resfriado com campo aplicado (FC) o sistema recai em um estado metaestável de domínios congelados [87,88], cujos tempos de relaxação são enormes tornando a fase ordenada inacessível. A transição para uma fase ordenada ocorre quando o sistema é esfriado sem campo aplicado (ZFC). O comportamento crítico destes sistemas é do tipo REIM, mas, se submetidos a um campo uniforme ao longo de seu eixo fácil, apresentam um "*crossover*" para um comportamento do tipo RFIM. Recentemente [89] este "*crossover*" foi mostrado através da mudança do valor do expoente crítico de magnetização, β , do seu valor para REIM, $\beta = 0.349$, para o valor esperado para RFIM, $\beta = 1/8$.

A técnica de RMN é especialmente indicada para a determinação de β, mas as medidas até hoje feitas de β para a região de RFIM foram baseadas em uma interpretação da linha de ressonâcia para $T \simeq T_N$ ainda não bem aceita[93]. Porém, na região antes do "*crossover*" , na qual o sistema é do tipo REIM, a linha de ressonância é gaussiana e portanto a meia largura é proporcional à magnetizacão. Baseados nisto pudemos medir o expoente β de REIM, encontrando $\beta = 0.36 \pm 0.01$, que concorda com o valor esperado 0.35. A figura 9 mostra o logaritmo de $\Delta H_{1/2}$ em função do logaritmo da temperatura reduzida, e a reta traçada tem inclinação igual a 0.35 mostrando a boa concordância obtida.

Para medirmos este expoente, de início determinamos a temperatura de transição após ZFC, pois o termômetro não tem uma boa reprodutibilidade, o que torna necessário que se faça todas as medidas na região crítica sem elevar a temperatura à ambiente. Depois de determinado T_N , elevamos a temperatura até acima de t_{eq} , a temperatura para a qual ZFC e FC não diferem [90], e novamente

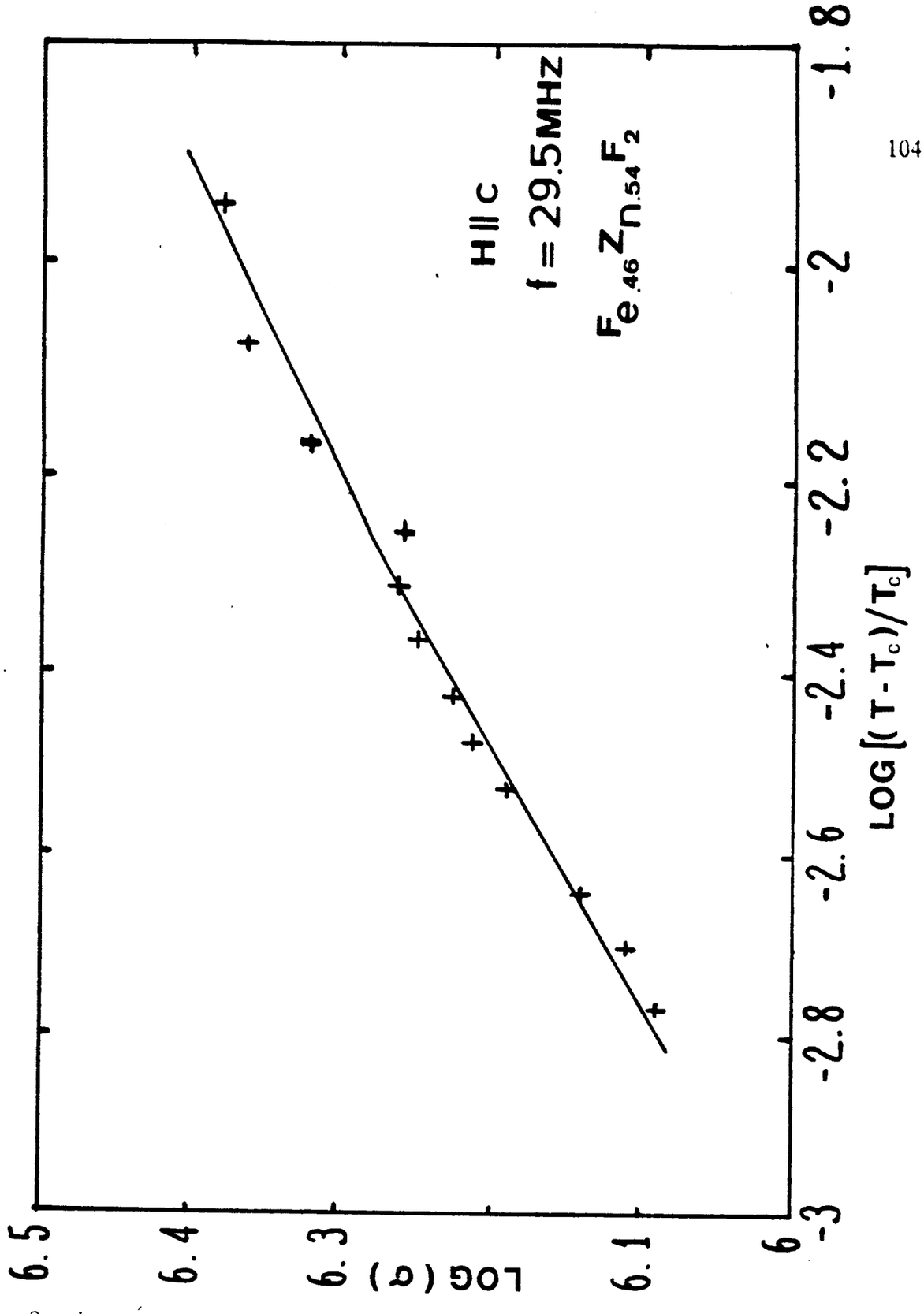

Figura 9— Logaritmo da raiz quadrada do segundo momento em função do logaritmo da temperatura reduzida no $Fe_xZn_{1-x}F_2$, com x = 0.46, H ∥ c e f = 29.5 MHz. (—) é uma reta com a inclinação esperada de 0.35, o valor do β do REIM.

esfriamos sem campo aplicado. Como as linhas obtidas eram gaussianas, fazíamos um "*fitting*" para medir $\Delta H_{1/2}$, como ilustra a figura 10 . Este método era vantajoso com relação a medida a partir do segundo momento, pois a relação sinal/ruído ruim afeta bem mais a medida do segundo momento do que o resultado do "*fitting*".

Nosso resultado, embora preliminar, reforça a nossa convicção de que RMN poderá fornecer medidas mais precisas de β para o REIM e o RFIM. Outras determinações experimentais de β para REIM foram feitas por outros autores durante a realização de nosso trabalho. Na verdade a primeira medida de β para o REIM foi feita no início dos anos 80 por Dunlap e Gottlieb através da técnica de RMN-CW [91]. Apesar de chegar ao resultado esperado, este trabalho não costuma ser citado pois seu método de medida apresenta falhas que comprometem confiabilidade do resultado. Uma medida mais recente do β do REIM foi realizada pela técnica de Mössbauer [92] num composto $Fe_xZn_{1-x}F_2$ com x= 0.9. Para a medida do expoente crítico da magnetização no caso de RFIM, uma amostra com concetração menor de íons de Fe seria necessária, pois em altas concentrações o "*crossover*" do REIM para o RFIM acontece em temperaturas reduzidas muito pequenas. Isto limita as possibilidades da aplicação da técnica de Mössbauer para a determinação do β do RFIM, uma vez que ela requer uma alta concentração de íons de Fe. O "*crossover*" de REIM para RFIM foi recentemente mostrado através da mudanca de β por uma medida indireta (dilatação anômala induzida) [89] e de pouca precisão. Como salienta Jaccarino em seu mais recente "*review*" [36], uma determinação experimental mais precisa dos expoentes críticos, e em especial de β, do RFIM precisam ser feitas.

Por fim mostramos na figura 11 a razão entre o segundo momento (multiplicado por uma constante apropriada) e a meia largura a meia altura, que para uma linha gaussiana é igual a 1. Notamos que há uma divergência do segundomome:

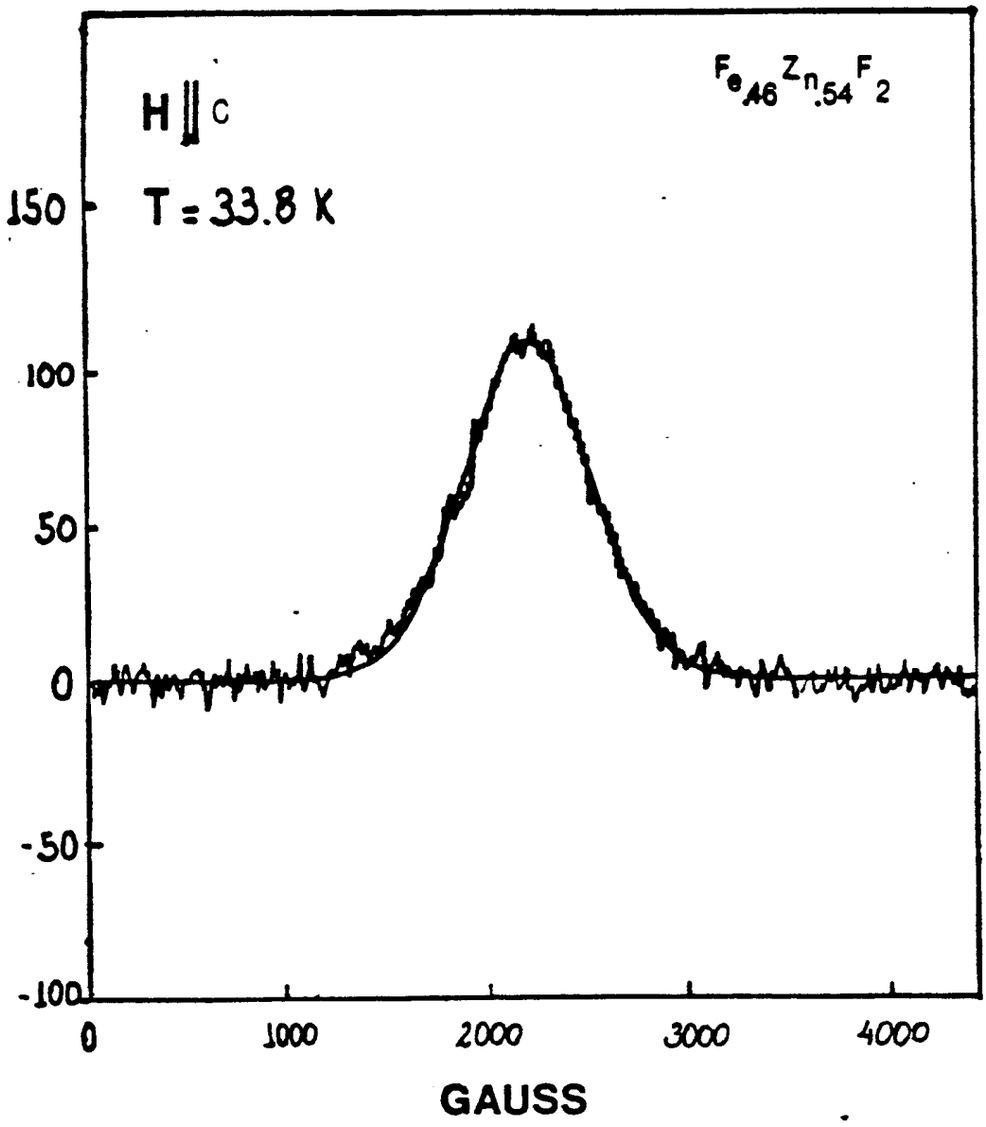

figura 10— Linha de ressonância do F_0 para $T<T_N$ e a linha gaussiana obtida pelo fitting.

da linha torna-se cada vez menos gaussiana. A forma da linha nesta região de temperatura lembra a de uma linha Lorentziana, mas como dissemos anteriormente, o assumimos que o segundo momento da linha converge. Ainda não chegamos a um modelo para a forma da linha na região crítica, que nos permitiria medir β e entender o comportamento ilustrado na figura 11.

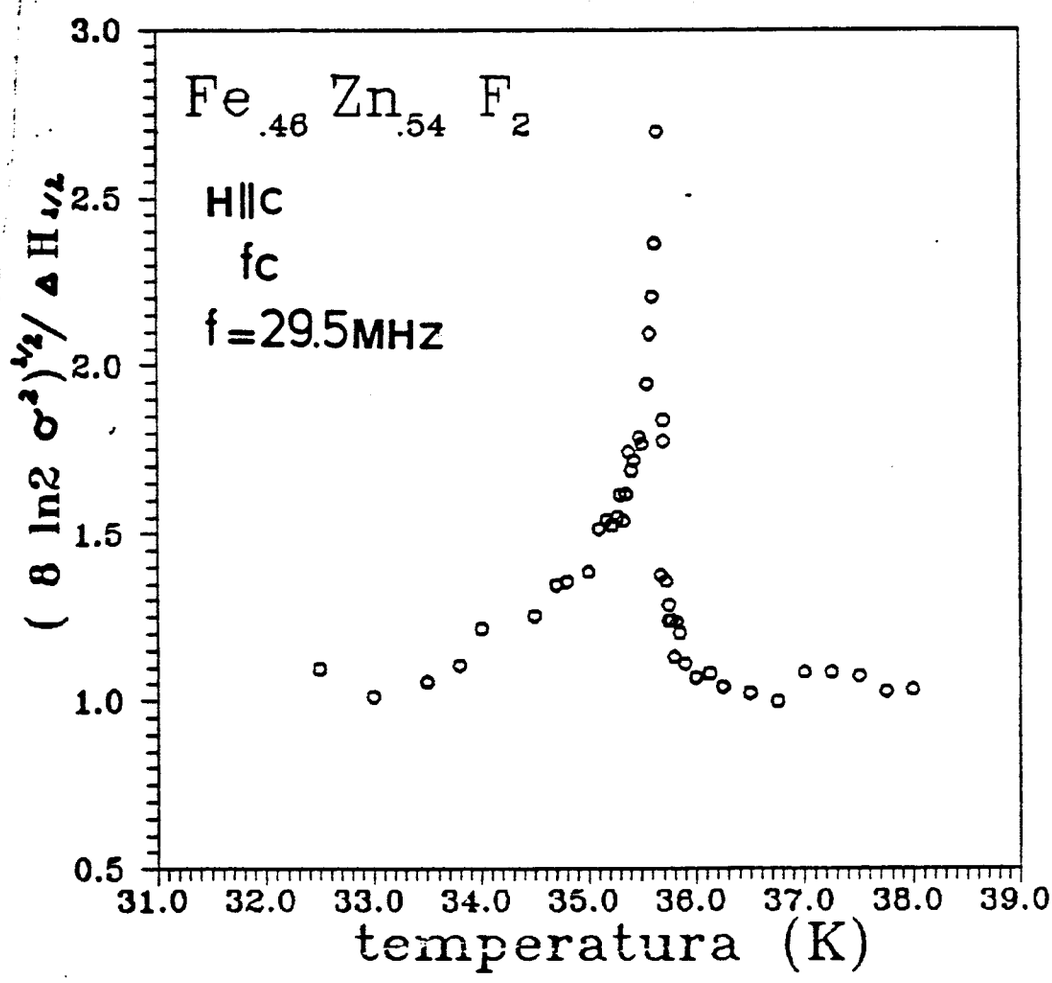

figura 11 — Razão entre a raiz quadrada do segundo momento da linha de ressonância do F_0 no $Fe_xZn_{1-x}F_2$, com x = 0.46, e a meia largura, em função da temperatura, na região crítica. Dados obtidos com FC na orientação $H_0 \| c$.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E CONTINUIDADE

"A realidade não é uma exposição a ser vistoriada pelo homem com o rótulo de "não tocar". Não há apectos fotografados, experiências copiadas em que não tomemos parte. A ciência, tal como a arte não é uma cópia da natureza, mas uma recriação da mesma. Refazemos a natureza pelo ato da descoberta, no poema ou no teorema, e o grande poema e o teorema profundo são novos para todos os leitores, e , todavia constituem suas próprias experiências, porque eles próprios as tornam a criar. São marcos da unidade na variedade. No instante que o espírito capta isto, quer na arte quer na ciência, o coração desfalece."

Jacob Bronowski

Este trabalho teve dois objetivos básicos. O primeiro foi criar todas as condições para a investigação de fenômenos críticos em baixas temperaturas com RMN. Vencida esta etapa, o segundo objetivo era estudar teórica e experimentalmente a linha de ressonância do F_0 no sistema AF diluído $Fe_xZn_{1-x}F_2$, nas regiões paramagnética e de transição de fase.

O primeiro objetivo foi plenamente alcançado. Temos hoje toda a infra-estrutura necessária para realizar experimentos de RMN a baixas temperaturas funcionando em excelentes condições. Os sistemas de alto-vácuo e o criostato foram modificados e apresentaram um desempenho muito bom. Com o sistema de controle de temperatura que construimos, é possível realizar medidas relativas de temperaturas com uma precisão da ordem de 1mK. Desenvolvemos também, além do aparato experimental, o "*software*" necessário para a transferência de dados do digitalizador de transientes para o micro-computador dedicado do espectrômetro, e para o

posterior processamento da linha de ressonância.

Quanto ao segundo objetivo, não esgotamos neste trabalho o assunto estudado. Na fase paramagnética, conseguimos simular as formas das linhas de ressonância do F_0, mas não obtivemos uma boa concordância quantitativa. Encontramos que a assimetria da linha quando $H_0 \perp c$ vem da existência de dois sítios de Flúor que não são equivalentes conforme a direção do campo aplicado. A forma gaussiana da linha (nas situações em que os Flúors são equivalentes), tanto acima como abaixo de T_N, indica que o TLC de fato se aplica e o segundo momento é proporcional à magnetização das sub-redes. Ficou sem explicação, ainda, porque as simulações de campo médio para a dependência com a temperatura do inverso da raiz quadrada do segundo momento, discordam quantitativamente dos resultados experimentais.

Dentre os resultados mais interessantes que obtivemos estão a determinação do expoente crítico de magnetização do REIM, e a indicação de uma distribuição de T_2 ao longo da linha de ressonância, na condição de $H_0 \perp c$. A determinação do β do REIM nos encoraja a tentar obter uma teoria para a linha de ressonância na região crítica, quando ela deixa de ser gaussiana. Esta teoria permitiria uma medida direta do β do RFIM por RMN [93]. A distribuição em T_2 é um resultado preliminar que devemos explorar mais no futuro próximo.

Como propostas para a continuidade deste trabalho, além do que destacamos no parágrafo anterior, temos algumas sugestões no sentido de investigar alguns pontos, que por falta de tempo ou de condições, não pudemos estudar mais profundamente :

a) Seria muito interessante realizar as mesmas medidas que fizemos neste trabalho nos sistemas mais diluídos, que possuem uma fase de vidro de spin. Estas medidas teriam a vantagem de ter uma melhor relação S/R devido a maior abundância de F_0.

b) Outra questão interessante seria investigar o comportamento crítico da linha de

ressonância com FC e ZFC para as orientações $H_0 \| c$ e $H_0 \perp c$, e estabelecer as diferenças existentes.

c) Uma completa investigação da dependência angular da meia largura da linha do F_0, variando a temperatura, merece ser feita.

d) A divergência do segundo momento do comportamento da Lei de Curie-Weiss para a orientação $H_0 \| c$, leva a um expoente crítico cuja determinação precisa ainda não foi feita.

Chegamos, portanto, no final deste trabalho com algumas respostas, e muitas perguntas a serem respondidas. Mas este, afinal, é o caminho pelo qual progride a ciência!

REFERÊNCIAS:

[1] — R.G.Shulman e V.Jaccarino; Phys. Rev. **108**, 1219 (1957)

[2] — R.G.Shulman e V.Jaccarino; Phys. Rev. **103**, 1126 (1956)

[3] — J.M.Baker e W.Hayes; Phys. Rev. **106**, 603 (1957)

[4] — V.Jaccarino, R.G.Shulman e J.W.Stout; Phys. Rev. **106**, 602 (1957)

[5] — J.W.Stout e R.G.Shulman; Phys. Rev. **118**, 1136 (1960)

[6] — P.W.Anderson e P.R.Weiss; Revs. Mod. Phys. **25**,269 (1953)

[7] — V.Jaccarino e L.R.Walker; J. Phys. Rad. **20**, 341 (1959)

[8] — V.Jaccarino ; "Nuclear Manetic Resonanse in Antiferromagnets", em "Magmetism" vol. IIA, ed. G.T.Rado e H Suhl, Acaemic Press, N.Y., (1965)

[9] — P.Heller e G.B.Benedeck; Phys. Rev. Letters **8**, 428 (1962)

[10] — P.Heller ; Phys. Rev. **146**, 403 (1966)

[11] — A.M.Gottlieb e P.Heller ; Phys. Rev. B **3**, 3615 (1971)

[12] — P.Heller ; "Critical Phenomena", Natl. Bur. Std (U.S.) Misc. Publ. N-° 273, ed. M.S.Green e J.V.Sengers (1966)

[13] — P.Heller ; "Proceedings of the Internayional School of Physics Enrico Fermi", curso LIX, Itália (1973)

[14] — L.Van Hove; Phys. Rev. **95**, 1374 (1954)

[15] — T.Moriya; Prog. Theor. Phys. **28**, 371 (1962)

[16] — R.A.Tahir-Kheli e A.R.Gurn; J. Phys. C **11**, 1413 (1978)

[17] — G.K.Wertheim, D.N.E.Buchanam, H.J.Guggenheim; Phys. Rev. **152**, 527 (1966)

[18] — J.M.Baker, J.A.J.Lourens e R.W.H.Stevenson; Proc. Phys. Soc. **77**, 1038 (1961)

[19] — R.A.Tahir-Kheli e A.R.Gurn; Phys. Rev. B **18**, 503 (1978)

[20] — R.A.Tahir-Kheli e A.R.Gurn; J. Phys. C **11**, 2845 (1978)

[21] — F.Borsa e V.Jaccarino; Solid State Com. **19**, 1229 (1976)

[22] — H.Yasuoka, V.P.Vernon e V.Jaccarino; J. App. Phys. **53**, 2707 (1982)

[23] — M.Itoh, H.Yasuoka, A.R.King e V.Jaccarino; J. Phys. Soc. Japan **55**, 964 (1986)

[24] — G.D'Ariano, R.L.Lacander, C.Marchetti e F.Borsa; J. Mag. Mag. Mat. **15 - 18**, 681 (1980)

[25] — G.D'Ariano e F.Borsa; Phys. Rev. B **26**, 6215 (1982)

[26] — M.Engelsberg, J.A.O.Aguiar, A.Franco Jr. e C.J.Magon; Phys. Rev. B **35**, 1609 (1987)

[27] — S.Fishman e A.Aharony; J. Phys. C **12**, L729 (1979)

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

[28] — Physics Today ,17 , July 1983

[29] — V.Jaccarino e A.R.King; "Aspects of Magnetic disorder" in Yamada Conference on Muon Spin Rotation and Associeted Problems, Shimada, Japan (1983)

[30] — Y.Irmy; J. Stat. Phys. 34, 849 (1984)

[31] — Y.Irmy e S.K.Ma; Phys. Rev. Letters 35, 1399 (1975)

[32] — R.J.Birgineau, Y.Shapira, G.Shirane, R.A.Cowley e H.Yoshizawa; Physica 137B, 83 (1986)

[33] — V.Jaccarino; "The Random Field Problem: Facts and Fiction" in Condensed Matter Physics: The theodore D. Holstein Symposium (Springer Verlag — 1987)

[34] — A.Aharony; J. Mag. Mag. Mat. 54 — 57, 27 (1986)

[35] — I.Z.Imbrie; Physica 140A, 291 (1986)

[36] — V.Jacarino e A.R.King; "Randon Exchange and Randon Field Ising Systems : Static and Dynamical Critical Behaviour in Statistical Physics, a ser publicado (1989)

[37] — V.Jacarino e A.R.King; J. Physique 49 , C8- 1209 (1988)

[38] — A.R. KIng e D.P. Belanger; J. Mag. Mag. Mat. 54 — 57, 19 (1986)

[39] — J.L.Cardy; Phys. Rev. B 29, 505 (1984)

[40] — A.Aharony, Y.Irmy e S.K.Ma; Phys. Rev. Letters 37, 1364 (1976)

[41] — G.Grinstein; Phys. Rev. Letters 37, 944 (1976)

[42] — D.P.Belanger, A.R.King e V.Jaccarino; Phys. Rev. B 31, 4538 (1985)

[43] — D.P.Belanger, A.R.King e V.Jaccarino; Phys. Rev. Letters 48, 1050 (1982)

[44] — R.J.Birgineau, G.Shirane, R.A.Cowley e H.Yoshizawa, H.J.Guggenheim e H.Ikeda; Phys. Rev. Letters 48, 438 (1982)

[45] — I.Z.Imbrie; Phys. Rev. Letters 53, 1747 (1984)

[46] — C.J.Magon, J.Sartorelli, A.R.King, V.Jaccarino, M.Itoh, H.Yasuoka e P.Heller; J. Mag. Mag. Mat. 54 — 57, 49 (1986)

[47] — C.J.Magon, tese de doutorado, USP, 1985

[48] — H.Yasuoka, C.J.Magon e V.Jaccarino; J. Phys. Soc. Japan 51, 1039 (1982)

[49] — F.C.Montenegro, M.D.Coutinho-Filho e S.M.Rezende; Europhys. Lett. 8, 383 (1989)

[50] — F.C.Montenegro, V.A.Leitão e M.D.Coutinho-Filho; "preprint" (1989)

[51] — A.P.Young; J. Stat. Phys. 34, 871 (1984)

[52] — K.Binder e A.P.Young; Revs. Mod. Phys. 58, 801 (1986)

[53] — S.M.Rezende, M.D.Coutinho-Filho, F.C.Montenegro, C.C.Becerra e A.Paduan-Filho; a ser publicado no J. Physique

[54] — F.C.Montenegro, S.M.Rezende e M.D.Coutinho-Filho; J. Appl. Phys. 63,3755 (1988)

[55] — F.C.Montenegro; tese de doutorado, UFPe (1985)

[56] — C.P.Slichter: "Principles of Magnetic Resonance" Springer Verlag, USA (1980)

[57] — Abragam; "Principles of Nuclear Magnetism", Oxford Univ. Press Hong Kong (1986)

[58] — C.P.Poole e H.A. Farach "Relaxation in Magnetic Resonance" Academic Press, USA (1971)

[59] — E.Fukushima e S.B.W Roeder "Experimental Pulse NMR" Addison-Wesley Pu. Co., USA (1981)

[60] — D.Shaw "Fourier Transform NMR Spectroscopy", Eselvier, Holand (1984)

[61] — D. Ondercn, T.Sandreczki e R.W.Kreilick J. Mag. Res. 34 , 151 (1979)

[62] — D. Ondercn, T.Sandreczki e R.W.Kreilick J. Mag. Res. 39 , 203 (1980)

[63]— W.B.Mims, "Electron Spin Echoes" in "Electron Paramagnetic Resonance", ed. S.Geschwind, Plenum Press, USA (1979)

[64] — I.J.Lowe e R.E.Narberg; Phys. Rev. 107, 46 (1975)

[65] — P.W.Anderson; "Exchange in Insulators : Superexchange, Direct Exchange and Double Exchange",em "Magnetism" vol. I, ed. G.T.Rado e H Suhl, Acaemic Press, N.Y., (1963)

[66] — J.Als-Nielsen; "Neuton Scatering and Spatial Correlation Near the Critical Point", em "Phase Transition and Critical Phenomena", ed. C.Domb e M.S.Green, Academeic Press, G.B. (1976)

[67] — J.W.Stout e L.M.Matarrese; Revs. Mod. Phys. 25, 338 (1953)

[68] — M.Tinkham; "Group Theory and Quantum Mechanics", cap. 4, Mac Graw Hill Book Company, U.S.A. (1964)

[69] — M.Tinkham; Proc. Royal Soc. London A235, 535 (1956)

[70] — R.D.Nelson e M.E.Fisher; Phys. Rev. B 11, 1030 (1975)

[71] — A.Abragam; "Principles of Nuclear Magnetism", cap. VI, Oxford University Press, Hong Kong (1986)

[72] — C.P.Slichter; "Principles of Magnetic Resonanse", cap. 4, Springer-Verlag, U.S.A. (1980)

[73] — A.Narath; "Nuclear Magnetic Resonanse in Magnetic and Metalic Solids", em "Hiperfine Interactions", ed. A.S.Freeman e R.B.Frankel, Academic Press, U.S.A. (1967)

[74] — C.P.Slichter; "Principles of Magnetic Resonanse", cap. 10, Springer-Verlag, U.S.A. (1980)

[75] — B.Bleaney; "Hiperfine Sructure in Eletron Paramagnetic Resonanse", em "Hiperfine Interactions", ed. A.S.Freeman e R.B.Frankel, Academic Press, U.S.A.