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

ou

SAID RAHNAMAYE RABBANI

RELAXAÇÃO SPIN NUCLEAR-REDE

DE ^{19}F EM $\text{CaF}_2:\text{U}^{3+}$

Dissertação apresentada ao IFQSC, para
obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: HORÁCIO CARLOS PANEPUCCI

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - 1980

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____

SAID R. RABBANI

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 12 DE Setembro DE 1980.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Horácio Carlos Panepucci

- Orientador

Dr. Robert Lee Zimmerman

Dr. Mario Engelsberg

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Horácio Carlos Panepucci que me orientou neste trabalho, com toda paciência e dedicação. Pela visão científica que me transmitiu com suas atitudes e acima de tudo por sua amizade e confiança que tornou esta jornada o mais agradável possível.

Aos Profs. Maria Cristina Terrile, Rene Ayres de Carvalho e Claudio José Magon, pelo apoio que me deram durante todo o trabalho.

Ao Prof. Mário Engelsberg pelas valiosas sugestões e discussões.

Ao Prof. Milton Ferreira de Souza, meu orientador no período inicial, que facilitam meu ingresso na pós-graduação deste departamento.

Ao Departamento de Física e Ciência dos Materiais pelo carinho que sempre recebi.

Aos setores deste departamento, "oficina mecânica", "computação", "oficina eletrônica" e "liquifação de Hélio" pela ajuda e amizade de seus membros.

A Lúcia Panepucci por sua amizade e incentivo.

Especialmente gostaria de agradecer a Soheil, Simin, Emília e Faize pelos momentos tão agradáveis que me proporcionaram.

Ao Sr. Odir Adolfo Canevarollo pelos desenhos.

Ao Sr. Rui Roberto Casale e Sra. Wilma Provinciali Vall que datilografaram este trabalho.

À todas as pessoas que, diretamente ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho, e que não intencionalmente, terei esquecido de mencionar.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

R E S U M O

Neste trabalho descrevemos a construção de um espectrômetro de NMR do tipo de raia larga (wide line) que opera na faixa de frequências de 1 a 500 MHz e à temperatura de 1,5 a 300°K. A rádio-frequência pode ser pulsada para a medida de tempos de relaxação spin nuclear-rede, T_{1n} , pela técnica de saturação e recuperação.

Apresentamos os resultados de medidas de T_{1n} do ^{19}F em CaF_2 dopado com U^{3+} em função de orientação do campo no plano (110) a 4,2, 77 e 300°K.

Discutimos a anisotropia e a dependência com a temperatura observadas e damos um modelo teórico para interpretar a anisotropia nas temperaturas mais altas. O modelo é baseado na anisotropia da interação dipolar elétron-núcleo na proximidade da barreira de difusão.

A B S T R A C T

We describe the construction of a wide line NMR spectrometer operating between 1 and 500 MHz at temperatures from 1.5 to 300°K. The spectrometer allows measurements of the nuclear spin-lattice relaxation time, T_{1n} , by the saturation recovery technique.

We also present the measurements of T_1 for ^{19}F in CaF_2 doped with U^{3+} as a function of the magnetic field orientation in the (110) plane at 4.2, 77 and 300°K.

The observed anisotropy and temperature dependence are discussed and a model is given to explain the anisotropy at high temperatures. This model is based upon the anisotropy of the electron nuclear dipole interaction near the diffusion barrier.

S U M Á R I O

INTRODUÇÃO.....	I
CAPÍTULO I - CRISTAL DE CaF_2 DOPADO COM TERRAS RARAS.....	1
CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL.....	4
II.1 - O Espectrômetro.....	4
1.1 - O Circuito Ressonante.....	6
1.2 - A Ponte de Rádio Frequência.....	11
1.3 - Gerador de Pulsos.....	15
1.4 - Amplificação e Registro do Sinal.....	17
II.2 - O Ajuste do Aparelho.....	20
II.3 - O Porta Amostra.....	20
CAPÍTULO III - RELAXAÇÃO SPIN NUCLEAR-REDE NOS CRISTAIS ISOLANTES DOPADOS COM ÍONS PARAMAGNÉTICOS.....	27
III.1 - Relaxação spin nuclear-rede na presença de íons paramagnéticos.....	27
III.2 - Relaxação direta.....	28
III.3 - Difusão de spin.....	29
III.4 - O tempo de relaxação spin nuclear-rede.....	30
III.5 - A barreira de difusão.....	33
CAPÍTULO IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	35
IV.1 - A amostra.....	35
IV.2 - Orientação da amostra.....	38
IV.3 - Método de medida.....	38
IV.4 - Os resultados obtidos.....	40

CAPÍTULO V - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	44
V.1 - Cálculo da "Barreira de Difusão"	44
V.2 - Dependência angular de T_{1n}	45
V.3 - Discussão dos resultados à temperatura de hélio líquido.	50
V.4 - Dependência de T_{1n} com a temperatura.....	51
V.5 - Conclusões	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53

INTRODUÇÃO

Os cristais do tipo Fluorita dopados com íons paramagnéticos foram extensivamente estudados (referências 1 a 17). Estes sistemas além de formarem um bom modelo para estudos teóricos e experimentais são utilizados na construção de MASERS (13). Hoje em dia há uma grande quantidade de informação a respeito da simetria do campo cristalino ao redor dos vários centros, níveis de energia dos íons paramagnéticos, fator giro-magnético de alguns estados e mecanismos de relaxação do spin eletrônico. A maior parte destas informações foram obtidas por técnicas ópticas e de ressonância magnética.

Em 1949 Bloembergen (21,2) mostrou que a relaxação de spin nuclear em isolantes que contêm pequenas percentagens de impureza paramagnéticas, resulta da interação dipolar spin eletrônico-núcleo.

O mecanismo envolve:

1) A relaxação direta dos núcleos vizinhos pela impureza, o que produz um sumidouro da magnetização numa região em volta daquela.

2) A difusão da magnetização do resto do cristal até aquela região via interação dipolar núcleo-núcleo.

A teoria original de Bloembergen recebeu generalizações (referência 20 a 31) e ao mesmo tempo bastante trabalho experimental foi desenvolvido com impurezas do grupo 3d. Os resultados comprovam as idéias básicas do modelo e justificam a maioria das aproximações nele contidas.

Resultados mais recentes (32 e 33) com impurezas do grupo 4f em CaF_2 mostraram uma anisotropia do T_{1n} do ^{19}F , não observada anteriormente. Duas possíveis origens desta anisotropia foram apresentadas; uma delas seria a anisotropia do tempo de relaxação spin rede eletrônico (32); a segunda a anisotropia da chamada "barreira de difusão" (33?).

Neste trabalho apresentamos resultados do comportamento angular de T_{1n} para ^{19}F em CaF_2 dopado com U^{3+} , isto é, um íon da série 5f e apresentamos uma terceira causa da anisotropia que julgamos importante para explicar os resultados observados nas temperaturas mais altas.

No capítulo I são apresentados alguns dados sobre o cristal de CaF_2 dopado com terras-raras.

No capítulo II descrevemos a construção de um espectrômetro de ressonância magnética nuclear de Banda larga, operando numa faixa de 1 a 500 MHz, e numa faixa de temperatura de $1,5^\circ\text{K}$ até 300°K . É discutida, também a adaptação deste espectrômetro para a medida de tempos de relaxação.

No capítulo III apresentamos um resumo da teoria da relaxação spin nuclear-rede nos cristais isolantes dopados com íons paramagnéticos.

No capítulo IV são apresentados os resultados experimentais do tempo de relaxação spin nuclear-rede do ^{19}F em CaF_2 dopado com U^{3+} obtidos neste trabalho.

No capítulo V os resultados são discutidos e interpretados. Neste capítulo apresentamos as nossas conclusões.

CAPÍTULO I

CRISTAL DE CaF_2 DOPADO COM TERRAS-RARAS

Na Fig. I.1 mostramos a estrutura cristalina do CaF_2 . Como se vê cada ion Ca^{2+} é rodeado de oito vizinhos mais próximos equivalentes de ions F^- , formando os vértices de um cubo no qual Ca^{2+} é o centro do cubo. Cada ion F^- por sua vez é rodeado de quatro ions Ca^{2+} formando um tetraedro. Em outras palavras a rede possui simetria cúbica face-centrada.

Fig. I.1 - A estrutura do cristal CaF_2 , a é o parâmetro da rede cúbica convencional.

Se a rede for interpretada em termos do cubo primitivo de lado a , como é mostrado na fig. I.1. A estrutura cristalina é formada de três redes cúbicas face-centradas e interpenetradas. A primeira rede é de ions Ca^{2+} com origem em $(0, 0, 0)$ e com vetores primitivos $(0, a/2, a/2)$, $(a/2, 0, a/2)$ e $(a/2, a/2, 0)$ outras duas redes são constituídas dos ions F^- com vetores de Base similares ao anterior, e sua origem em $(a/4, a/4, a/4)$ e $(3a/4, 3a/4, 3a/4)$. Os sítios dos ions Ca^{2+} tem simetria O_h e os sítios de F^- tem simetria T_d (referência 1).

Nos cristais de CaF_2 dopados com terras raras, o ion trivalente de terras raras substitui o ion divalente de Ca^{2+} . Nesses cristais para que a neutralidade elétrica do cristal se ja mantida, torna-se necessário adicionar cargas negativas em algum lugar do cristal. Dependendo do lugar onde essa carga é adicionada, a simetria local da rede no sítio em que está localizada a impureza, pode mudar ou não. Se a carga for adicionada localmente teremos um rebaixamento de simetria do sítio; caso contrário, a simetria local permanece inalterada. O mecanismo de compensação de carga, influencia tanto as propriedades óticas quanto magnéticas do cristal (referências 1,2,3,4,5,6). Atualmente existe uma vasta informação sobre a simetria do campo cristalino ao redor de vários centros, os níveis de energia dos ions de terras-raras, o fator giromagnético de alguns dos estados e os mecanismos de relaxação spin eletrônico rede*.

A compensação de carga pode ser feita de várias maneiras. A seguir apresentamos os diversos mecanismos possíveis:

a) Um ion F^- pode ser incorporado intersticialmente no centro de um dos cubos adjacentes do centro paramagnético. Neste caso a simetria local do ion paramagnético será tetragonal com o eixo de simetria ao longo de um dos eixos $[100]$ do cubo formado por ions F^- .

b) Um ion do grupo VIB como O^{2-} pode substituir o ion F^- . Se o ion O^{2-} substituir um dos ions F^- mais próximo ao centro paramagnético a simetria local será trigonal com o eixo trigonal ao longo de um dos eixos $[111]$.

c) Um dos Ca^{2+} pode ser substituindo por um cation do grupo I como Na^+ . Neste caso diversos tipos de simetria é possível, dependendo da orientação relativa dos ions Na^+ e U^{3+} .

d) Dois ions U^{3+} podem ser incorporados no lugar de três cations divalentes. A simetria local dependerá da orientação relativa dos três centros envolvidos. Mas em geral a simetria local será baixa.

* No final do trabalho apresentamos algumas referências sobre diversas propriedades dos cristais do tipo fluorita dopados com terras-raras (ref. 1 a 17).

e) Em qualquer item anterior, desde que o compensador seja localizado distante do sítio de U^{3+} , a simetria local do ion U^{3+} continuará sendo cúbica.

Entretanto os trabalhos de EPR mostram que quando o cristal de CaF_2 é dopado com U^{3+} , a simetria local será tetragonal e quando é dopado com U^{4+} a simetria local será trigonal (8). No cristal de CaF_2 dopado com U^{3+} , ~~uma vez que a configuração~~ de ion U^{3+} é $5f^3$, logo o seu estado fundamental (Regra de Hund) deve ser $^4I_{9/2}$. No campo cristalino tetragonal, o estado fundamental se divide em 5 dupletos de Kramer (Fig. I.2).

oh	C_{4v}	$\bar{H}$
----	----------	-----------

Fig. I.2 Origem do duplete fundamental do U^{3+} no CaF_2

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1 - O espectômetro

Os tempos de relaxação nuclear longitudinal foram medidos usando-se o espectômetro da Fig. II.1, o qual foi construído para a tomada de espectros de ressonância magnética nuclear (NMR), e posteriormente adaptado para medição do tempo de relaxação.

O espectômetro é constituído de uma ponte de rádio frequência (Bloco B), um sistema para pulsar a rádio frequência (Bloco C) e um sistema para amplificação e o registro do sinal de NMR (Bloco D).

A ponte de RF é balanceada com o campo magnético fora da condição de ressonância paramagnética. À medida que variamos o campo magnético e aproximamos da condição de ressonância paramagnética a ponte é desbalanceada, uma vez que devido à susceptibilidade magnética da amostra o coeficiente de reflexão do circuito ressonante muda tanto em fase como em amplitude. Este desbalanceamento é detetado pelo detetor de fase e é amplificado e registrado no bloco D.

Para medidas de tempo de relaxação spin nuclear-rede, T_{1n} , utilizamos o modulador da Fig. II.1. Os pulsos gerados no bloco C são utilizados para modular a RF presente na porta L do modulador. Da saída R do modulador sai a rádio frequência modulada pelos pulsos presentes na porta X. Durante cada pulso de RF o sinal de absorção da amostra é saturado e no intervalo entre dois pulsos podemos observar a recuperação deste sinal.

Para um melhor entendimento, o espectômetro será detalhado em partes:

- II.1.1) O circuito ressonante (Bloco A);
- II.1.2) A ponte de rádio frequência (Bloco B);
- II.1.3) Gerador de pulso (Bloco C);
- II.1.4) Amplificação e o registro do sinal (Bloco D).

Fig. II.1 O diagrama do bloco do espectrômetro de NMR

II.1.1 - O circuito ressonante (Bloco A)

Dois capacitores (Trimer de Ar Philips 3-20 μ F) e uma bobina foram utilizados na construção do circuito ressonante. É de fundamental importância a escolha dos capacitores e a construção da bobina, uma vez que a sensibilidade do espectrômetro depende fortemente do "fator de qualidade", Q , do circuito ressonante. Além do mais o valor do campo magnético de RF na bobina é proporcional ao fator Q e a potência absorvida pela amostra depende quadraticamente da intensidade deste campo. Melhorando Q , uma melhoria adicional na sensibilidade do instrumento é obtida pelo aumento da potência de RF absorvida pela amostra quando colocada dentro da bobina.

Depois de termos conhecido os componentes usados no circuito ressonante podemos analisar em 1º lugar a função de cada elemento e depois a influência da amostra no mesmo. Por isso analisaremos o circuito sem amostra e posteriormente as mudanças causadas pela sua introdução na bobina.

O coeficiente da reflexão de voltagem para uma linha de transmissão com impedância característica R_0 , terminada em um elemento com impedância característica $\bar{Z}_c$ pode ser escrito (referência 18, pag. 38).

$$\bar{S} = \frac{\bar{Z}_c - R_0}{\bar{Z}_c + R_0} \quad (II.1)$$

O nosso circuito ressonante pode ser representado pela Figura II.2, a seguir.

FIG.II.2 Circuito ressonante

Interessa uma frequência de RF bastante próxima à frequência da ressonância do circuito, uma vez que a maior penetração da RF no circuito ressonante, está dentro da faixa

$$\omega \pm = \omega_0 (1 \pm 1/Q) \quad (\text{II.2})$$

Onde ω_0 é a frequência de ressonância do circuito rLC.

Lembramos que Q varia entre 30-100 à temperatura ambiente e varia entre 500-1000 à temperatura do Hélio líquido. O coeficiente da reflexão do nosso circuito para $\omega \approx \omega_{\text{ress}}$ pode ser escrito:

$$\hat{S} = \frac{\frac{Q}{\omega_0 R_0 C_1} \frac{1 - j2Q(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0})}{1 + 4Q^2(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0})^2} - j \frac{1}{\omega_0 C_2 R_0} - 1}{\frac{Q}{\omega_0 R_0 C_1} \frac{1 - j2Q(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0})}{1 + 4Q^2(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0})^2} - j \frac{1}{\omega_0 C_2 R_0} + 1} \quad (\text{II.3})$$

Fig. 11.3 Ponte de radiofrequência

Como $\text{Im } S(\omega_{\text{ress}}) = 0$, igualando a parte imaginária do $\tilde{Z}$ a zero temos

$$\omega_{\text{ress}} \approx \omega_0 (1 - 1/2 C_2/C_1) \quad (\text{II.4})$$

Como mostra a eq.(II.4) para valores muito pequenos de C_2/C_1 , (a situação ideal para o funcionamento do aparelho) $\omega_{\text{ress}} \approx \omega_0$ e a frequência da ressonância do circuito (ω_{ress}) é basicamente determinada pelo capacitor C_1 . Na ressonância o coeficiente da reflexão poderá ser escrito como:

$$S(\omega_{\text{ress}}) \approx \frac{1/\omega_0^2 R_0 C_2^2 r - 1}{1/\omega_0^2 R_0 C_2^2 r + 1} = \frac{\beta - 1}{\beta + 1} \quad (\text{II.5})$$

Onde β é o chamado parâmetro de acoplamento. Como $C_2 \ll C_1$, β é muito mais sensível às variações do capacitor C_2 que às de C_1 . Logo o capacitor C_2 será usado para acoplar o circuito ressonante. Ajustando C_2 de tal maneira que para $\omega = \omega_{\text{ress}}$ β seja igual a 1, isto é $Z_c = 50\Omega$ uma vez que a impedância da linha é de 50Ω , não haverá nenhuma reflexão e a amplitude da RF no ponto B Fig. (II.3), depois do divisor de potência (4) será quase zero. Quando β for igual a 1 dizemos que o circuito está acoplado, para $\beta < 1$ o circuito está sub-acoplado e para $\beta > 1$ dizemos que o circuito está sobre-acoplado.

Colocando-se a amostra dentro da bobina temos que levar em consideração a sua susceptibilidade magnética $\hat{\chi}$ (as características magnéticas da amostra dependem da susceptibilidade complexa $\hat{\chi}$, que depende tanto de ω como H_0 . Porém como a nossa experiência é feita com ω constante só levamos em consideração as variações com H_0). A susceptibilidade $\hat{\chi}$ faz com que mude a indutância da bobina, que se escreve na forma

$$\hat{L} = L_0 (1 + 4\pi\eta\hat{\chi}) \quad (\text{II.6})$$

onde η é o fator de preenchimento da bobina e $\hat{L}$ agora é um número complexo influenciando tanto a fase como a amplitude do coeficiente de reflexão do circuito ressonante. Um tratamento detalhado da sua influência sobre o coeficiente de reflexão pode ser encontrado na tese de mestrado de Cláudio José Magon (19). Aqui limitamo-nos à utilização dos resultados obtidos naquele trabalho para demonstrar estas influências.

a) VARIAÇÃO DE X' E X''
EM FUNÇÃO DE H_0

ALTERAÇÕES NO COEFICIENTE DE REFLEXÃO DO CIRCUITO
RESSONANTE, DEVIDO À PARTE IMAGINÁRIA DA SUSCEPTIBILIDADE
MAGNÉTICA DA AMOSTRA, X'' .

ALTERAÇÕES NO COEFICIENTE DE REFLEXÃO DO CIRCUITO
RESSONANTE, DEVIDO À PARTE REAL DA SUSCEPTIBILIDADE
MAGNÉTICA DA AMOSTRA, X' .

Fig. II - 4

Primeiramente analisemos as modificações causadas no coeficiente da reflexão pela parte imaginária de $\hat{\chi}$. Como pode ser visto na fig. II.4b, χ'' é responsável pelas variações no Q do circuito ressonante e o valor mínimo do coeficiente de reflexão. Lembrando que $\chi''(H_0)$ varia em relação a H_0 como é mostrada na figura II.4a, é fácil ver que quando H_0 atravessa a condição de ressonância paramagnética ($H_0 = \omega/\gamma$) haverá uma mudança no módulo do coeficiente de reflexão segundo a Fig. II.4c, uma vez que durante a experiência a frequência de RF é mantido constante (o circuito é acoplado quando H_0 tem um valor bem diferente de $H_0 = \omega/\gamma$). Porém a fase de $\hat{S}$ não será alterada.

Agora analisemos a situação em que $\chi'' = 0$ e χ' varia. Na fig. II.4d são mostradas as variações causadas por χ' no coeficiente de reflexão. Neste caso, obviamente, para uma frequência fixa, tanto o módulo como a fase de $\hat{S}$ mudam. Lembrando a variação do $\chi'(H_0)$ em função de H_0 , podemos ver que a amplitude e a fase de $\hat{S}$ variam segundo as fig. II.4e, II.4f respectivamente, à medida que H_0 atravessa a condição de ressonância paramagnética.

II.1.2 - A ponte de rádio frequência (Bloco B)

O bloco B da fig. II.3 é uma ponte de rádio frequência. Para sua construção foram usados, dois Double Balanced Mixers (HP modelo 10514A e ANZAC, modelo MD-142), dois divisores de potência (ANZAC modelo THV-50), um defasador (General Radio Co., TYPE 874), um atenuador e dois amplificadores (ANZAC modelos AM-112 e AM-108).

Um dos misturadores (quadro 2 da fig. II.3) foi montado como modulador (a RF entra na porta "L" e os pulsos na porta "X", da porta "R" sai RF pulsado) para gerar os pulsos de RF necessários nas nossas medidas de tempo de relaxação. O segundo misturador (quadro 7 da fig. II.3) foi utilizado como detetor de fase. Entrando dois sinais com a mesma frequência nas portas "RF" e "Lo", a saída DC da porta "IF" é uma função das amplitudes e a diferença de fase ϕ entre as duas RF presentes nas portas "RF" e "Lo" do misturador. A medida que ϕ varia de 0° a 180° , a tensão na saída de "X" varia de um valor máximo negativo a um valor máximo positivo, segundo uma função cossenoidal. A Fig.

Esquema do divisor de potencia THV-50 ANZAC

Esquema do misturador MD 142

montagem do misturador

a) como modulador

b) como detetor de fase

II.6a mostra a montagem e o sinal típico na saída "X", para o misturador HP modelo 10514A, com a RF de amplitude constante nas portas "RF" e "Lo".

Um dos divisores de potência (quadro 1 da Fig. II.3) serve simplesmente para dividir a potência da RF que entra na porta "D" igualmente entre as portas "C" e "B", enquanto o outro (quadro 4 da Fig. II.3) tem um funcionamento um pouco mais complicado. A RF entra na porta "C" e toda a sua potência é desviada para a porta "D". Caso a saída "D" esteja acoplado a um circuito com impedância diferente de 50Ω , (circuito desacoplado) uma parte do sinal é absorvido pelo circuito e a outra parte é refletida de volta para o divisor. A metade da potência refletida sai da porta "B" e a outra metade sai da porta "C". Caso a impedância do circuito seja de 50Ω (circuito acoplado), a potência de RF refletida será zero. O defasador (quadro B da Fig. II.3) é uma linha de transmissão de comprimento variável e foi usado para defasar as RF presentes nas portas "Lo" e "RF" do misturador 7 de um ângulo ϕ desejado. O atenuador foi utilizado para controlar a potência da RF, incidente na amostra. O sinal que sai do divisor de potência 4, é muito pequeno, e pode ser amplificado bastante antes de chegar ao misturador. Por isso utilizamos dois amplificadores quadro 5 e 6 da Fig. II.3. O primeiro amplificador com ganho de 16 dB e figura de ruído de 2dB até 60MHz e de 5dB para 500MHz. O segundo de 28dB de ganho e figura de ruído de 5.3dB a 60MHz. Na fig. II.5 são mostrados os esquemas dos componentes utilizados na ponte.

Depois de ter descrito o funcionamento de cada elemento da ponte, ilustramos rapidamente o seu funcionamento e como ela será usada para medir a ressonância nuclear magnética. Por hora esqueçamos o misturador 2, considerando-o simplesmente como um atenuador adicional. Como mostra a Fig. II.3 a potência da RF na saída do gerador é dividida em duas partes iguais pelo divisor de potência 1.

Uma parte da RF é injetada no braço A e depois de atravessar o defasador 2 incide sobre a porta "Lo" do misturador 7. A sua defasagem em relação à RF presente na porta "RF" do misturador pode ser ajustada, variando o comprimento da linha. A outra parte da RF que percorre o braço B é atenuado pelo misturador 2 e atenuador 3, e posteriormente incide sobre o circuito ressonante através do divisor de potência 4. A parte refletida é

a) MONTAGEM DO MISTURADOR COMO DETETOR DE FASE, E TENSÃO V_ϕ NA SAÍDA X

b) PARA $\phi = 0^\circ$ OU 180° A TENSÃO NA SAÍDA "IF" É PROPORCIONAL A X''

c) PARA $\phi = 90^\circ$ A TENSÃO NA SAÍDA "IF" É PROPORCIONAL A X'

Fig. II- 6

amplificada pelos amplificadores 5 e 6 e depois desta amplificação entra na porta "RF" do misturador 7.

O nosso espectrômetro pode ser usado para medir separadamente a absorção e a dispersão da amostra. Para medir a absorção, devemos ajustar o comprimento do braço A e os valores dos capacitores C_1 e C_2 de tal maneira que para um campo magnético H_0 muito diferente do valor ω/γ a defasagem entre as rádio frequências presentes nas duas entradas do misturador 7 seja 0° ou 180° , e β seja igual a 1. Neste caso fixando a frequência da RF, ω , na frequência da ressonância do circuito, ω_{ress} , a tensão na saída "IF" do misturador será zero. Agora ao variarmos o campo magnético H_0 a medida em que nos aproximamos da condição da ressonância paramagnética ($H_0 = \omega/\gamma$) a RF na porta "RF" varia tanto em fase quanto em amplitude. Lembrando que estas variações são bastante pequenas e ainda levando em consideração a dependência da tensão na saída "IF" do misturador com a defasagem e as amplitudes das RF presentes nas duas entradas do misturador. É fácil deduzir que neste caso a variação da tensão na saída do misturador é praticamente devido à variação na amplitude e não a fase da RF. Portanto nesta situação estamos medindo a variação da parte imaginária da susceptibilidade magnética da amostra. A fig. II.6b esclarece melhor este fato. Para medir a dispersão devemos ajustar o defasador de tal maneira que ϕ seja 90° . Para esta situação o espectrômetro é muito mais sensível à variação da fase do que da amplitude de RF presente na porta "RF". A fig. II.6c ilustra esta situação.

Nas figuras II.10 a II.13 são mostrados alguns espectros de NMR tirados à temperatura ambiente, à temperatura de Nitrogênio líquido e à temperatura de Hélio líquido. Esses e outros espectros que não são apresentados aqui foram tirados para testar o funcionamento e a sensibilidade do nosso espectrômetro de NMR.

II.1.3 - Gerador de pulsos (Bloco c)

Para medir o tempo de relaxação, precisamos introduzir alguma modificação no nosso espectrômetro. Esta modificação consiste em introduzir um mecanismo capaz de aumentar a potência da RF incidida sobre a amostra subitamente e durante um pe-

V = AMPLITUDE DO PULSO CONTROLADO PELO GERADOR DO PULSO

T_0 = INÍCIO DA VARREDURA DO "SINAL AVERAGER"

T_b = DURAÇÃO DA VARREDURA HORIZONTAL DO MC

T_A = ATRASO DADO PELO OSCILOSCÓPIO

ΔT = DURAÇÃO DO PULSO, CONTROLADO PELO OSCILOSCÓPIO

Fig. II - 7

período suficiente para saturar o sinal de NMR da amostra, isto é: um mecanismo capaz de pulsar a RF. Para isto usamos o misturador 2 do Bloco B da fig. II.1. Como já foi mencionado a potência da RF que sai da porta "R" do misturador vai depender da tensão aplicada na porta "X". Se aplicarmos uma sequência de pulsos com a amplitude, a duração e o período controlável na porta "X" na saída "R" teremos os pulsos da RF necessárias para saturar o sinal de NMR e observar posteriormente sua recuperação.

Os pulsos utilizados para chavear o misturador 2 são gerados da seguinte maneira: "sinal averager" usado para tirar média de várias recuperações do sinal de NMR ao começar a varredura horizontal produz um sinal de sincronismo que entra num dos canais do osciloscópio tektronix, modelo 7313 e serve para sincronizar o mesmo. Da saída Gate-out (main) do osciloscópio sai um pulso cuja duração e seu atraso em relação ao início de varredura do "sinal averager" é ajustado através do delay da base do tempo do osciloscópio. Este pulso é introduzida no gerador de pulsos, o qual (o controle da duração e período do gerador é colocado no modo externo) simplesmente ajusta a amplitude do pulso. Desta maneira teremos uma sequência de pulsos cujo período é determinado pela duração da varredura horizontal do "sinal averager". O atraso de cada pulso em relação ao início da varredura horizontal do "sinal averager" e sua duração é controlado pelo osciloscópio, enquanto sua amplitude é controlado pelo gerador de pulso. A fig. II.7 ilustra melhor esta discussão.

II.1.4 - Amplificação e registro do sinal (Bloco D)

Inicialmente discutiremos a observação do sinal da absorção ou dispersão da amostra sem o misturador 2; posteriormente com a introdução do mesmo no sistema discutiremos a observação da recuperação do sinal.

Como já foi explicado, da porta "IF" do misturador 7, dependendo dos ajustes feitos, sai um sinal que é proporcional à absorção ou à dispersão da amostra. Este sinal poderá ser visto diretamente no osciloscópio. Para isso fixamos o campo magnético em $H_0 = \omega/\gamma$ e modulamos este campo com uma frequência de 60 Hz. Um sinal da mesma frequência porém, amplitude diferente comanda a base X do osciloscópio e o sinal da saída da porta "IF" do misturador é visto no osciloscópio. Para modulação do campo

magnético usamos um par de bobinas fixadas nas peças polares do eletroímã. Ainda podemos usar um Lock-in para amplificar o sinal de NMR. Para isso a saída da referência do Lock-in é amplificada através de um amplificador de potência e posteriormente aplicada às bobinas de modulação. O sinal da saída "IF" é introduzido na entrada do lock-in, o sinal amplificado poderá ser registrado por um registrador. Neste caso a relação sinal a ruído melhora aumentando a frequência de modulação, porém as frequências mais altas utilizadas são da ordem de 150Hz. Neste caso na saída do lock-in teremos a derivada do sinal do NMR em vez do próprio sinal.

Acionando o gerador de pulso podemos observar a recuperação do sinal do NMR diretamente no "sinal averager" ou através de um lock-in. Para ver a recuperação do sinal diretamente no "sinal averager" fixamos o campo estático em $H_0 = \omega/\gamma$, com as bobinas de modulação desligadas. Da saída "IF" do misturador sai uma voltagem constante igual a valor máximo do sinal da absorção. Acionando o gerador de pulso depois de cada pulso da RF o sinal é saturado e conseqüentemente a voltagem decrece. A medida que o sinal da absorção se recupera a tensão na saída "IF" cresce, logo esta variação da tensão, que pode ser armazenada no "sinal averager" é proporcional à recuperação do sinal de NMR. Esta variação também pode ser amplificado pelo lock-in, desde que o campo magnético fixado em $H_0 = \omega/\gamma$ seja modulado, como já foi mencionado.

Há certa limitação na medida de tempos de relaxação mais curtos do que 400 m seg. Uma vez que depois de cada pulso tanto os amplificadores da ponte quanto os amplificadores do lock-in se saturam, e tempo de recuperação destes é da ordem de 200 m seg. Logo para medir tempos mais curtos tem que ser introduzido uma nova modificação no espectrômetro. Esta modificação consiste em introduzir outro misturador depois do divisor de potência 4 (ponto B da fig. II.3). A porta "X" deste misturador será alimentado com uma sequência de pulsos da seguinte forma: quando há um pulso na porta "X" do primeiro misturador a tensão na porta "X" do segundo é zero e quando a tensão na porta "X" do primeiro é zero há uma tensão positiva na porta "X" do segundo.

a) A SÍTUACÃO EM QUE O CIRCUITO RESSONANTE ESTA DESACOPLADO .

b) O CIRCUITO RESSONANTE ESTA ACOPLADO .

AJUSTE DO APARELHO

Fig. II-8

II.2 - O ajuste do aparelho

Para ajustar a ponte da rádio frequência usamos um gerador de RF com varredura em frequência. Variamos a frequência em torno da frequência de ressonância do circuito ressonante, $\omega_{\text{ress}} = \omega_0 (1 - 1/2 C_2/C_1)$, e olhamos a saída do amplificador 6 da Fig. II.3 num osciloscópio no modo x, y . A base x do osciloscópio é alimentada com saída "sweep out" do gerador. Neste caso na tela do osciloscópio teremos uma figura parecida com a Fig. II.8a uma vez que neste caso a cada ponto no eixo x corresponde uma frequência, e o coeficiente da reflexão tem um mínimo para ω_{ress} . O primeiro ajuste consiste em ajustar o capacitor C_2 da fig. II.3 de tal maneira que a impedância do circuito ressonante seja 50Ω para a frequência de ressonância, ω_{ress} . Nesta situação a amplitude $\hat{S}(\omega)$ cai a zero para $\omega = \omega_{\text{ress}}$, e na tela do osciloscópio teremos uma figura parecida com a Fig. II.8b.

Uma vez feito este ajuste dizemos que o circuito ressonante está acoplado. Depois disto devemos ajustar a defasagem $\Delta\phi$ entre os braços A e B de tal maneira que o aparelho seja mais sensível à fase ou à amplitude do sinal que vem do braço B (fig. II.3). Para realizar este último ajuste aplicamos a saída "IF" do misturador 7 da Fig. II.3 no osciloscópio em vez da saída do amplificador 6. (Se mudarmos o comprimento do Braço A de tal maneira que $\Delta\phi$ seja zero ou 180 graus, o aparelho é mais sensível à amplitude e para $\Delta\phi = 90^\circ$ ele é mais sensível à fase do sinal que vem do braço B). Para $\Delta\phi$ igual a 0° ou 180° na tela do osciloscópio teremos algo parecido com as figuras II.8d e II.8e. Para $\Delta\phi = 90^\circ$ na tela teremos algo parecido com a figura II.8h. Logo podemos ajustar o comprimento do Braço A para condição em que na tela do osciloscópio tenhamos a figura II.8e ou a figura II.8h. No primeiro caso mediremos a absorção da amostra e no segundo a dispersão.

II.3 - O Porta Amostra

O porta amostra da fig. (II.9) nos permite ajustar a posição da amostra no centro da eletrôimã, e também girá-la em torno de um eixo fixo.

Fig. II-9

As ligações elétricas entre os capacitores C_1 , C_2 e a bobina L são mostradas na fig. II.2.

Os parafusos N permitem um ajuste fino no posicionamento da amostra no centro de eletroimã.

A parte B que é móvel em relaxação a parte C, permite-nos rodar o cristal em torno do eixo da simetria do porta amostra e a parte C é presa ao criostato.

Os quatro discos G dão maior rigidez a parte móvel, e servem como blindagem para a radiação térmica.

As varetas K permitem ajustar os capacitores C_1 e C_2 , que foram colocados dentro do criostato para diminuir o comprimento dos fios de ligação e consequentemente baixar a resistência do circuito ressonante. Com a colocação dos capacitores dentro do criostato foi possível melhorar o fator Q do circuito ressonante de uma ordem de magnitude, à temperatura de Hélio líquido.

O goniômetro H, juntamente com uma referência fixa no criostato permitem determinar o ângulo de rotação.

Os passantes D permitem a colocação de um termopar sobre a amostra.

A parte A permite acesso elétrico ao circuito ressonante.

O cristal é colado sobre o goniômetro J, e posteriormente orientado nesta posição. O conjunto, cristal goniômetro, é parafusado sobre a parte I do porta amostra. Isto permite ter uma precisão da ordem de $\pm 1^\circ$ no eixo de rotação.

Um porta amostra similar foi construído para poder trabalhar com os campos altos dentro da bobina supercondutora. Também construímos um "anti-dewar" que nos permite trabalhar com campos altos e temperatura variável.

Amostra: LiF
 volume: 1 cm³
 temperatura: ambiente
 frequência: 9,744 (MHz)
 varredura: 50 G/0,5 min
 constante de tempo: 1 seg
 sensibilidade: 100 μ V x 10

Fig. 11-10

Amostra: sodalita (Na^{23})
 temperatura ambiente
 H_0 : 9.082 Gauss
 frequência: 10.224 MHz
 varredura 10 G/min
 constante de tempo do
 lock-in: 1 seg
 sensibilidade: $100 \mu\text{V} \times 10^3$
 volume da amostra 500 mm^3

Amostra: teflon
 volume: 1 cm³
 temperatura: ambiente
 frequência: 10.804 MHz
 varredura: 25 G/min
 constante de tempo: 300 ms
 sensibilidade: 100 μ V.

Este espectro foi tirado,
 usando sintetizador HP
 3330 B

$$\frac{dX''}{dH_0}$$

H_0

1.04 G

Como poderão ver o ruído de FM do gerador
 piora sensivelmente a relação sinal à ruído.

Este espectro foi tirado,
 usando gerador HP 8690 B

Fig. 11-12

Amostra: Rubi (Al^{27})
 volume = 1 cm^3
 temperatura: He líquido
 frequência: 9.166 MHz
 varredura: $1\text{ KG}/10\text{ min}$
 constante de tempo: 30 ms
 sensibilidade: 100 mV .

CAPÍTULO III

RELAXAÇÃO SPIN NUCLEAR - REDE NOS CRISTAIS ISOLANTES DOPADOS COM IONS PARAMAGNÉTICOS

III.1 - Relaxação Spin Nuclear - Rede na presença de ions paramagnéticos

O mecanismo da relaxação Spin Nuclear - Rede, nos cristais isolantes dopados com ions paramagnéticos, foi estudado inicialmente por Bloembergen (ref. 20 e 21). Na teoria proposta por ele, a troca de energia entre o sistema de spins, num campo magnético $\vec{H}$, e as vibrações da rede é basicamente devida à presença das impurezas paramagnéticas, uma vez que a interação direta entre os núcleos e os fonons é bastante fraca. Neste modelo a interação entre o eletrão do ion paramagnético e os núcleos vizinhos serve como contato térmico entre os núcleos e a rede. Quando o equilíbrio térmico entre a rede e os spins nucleares é perturbado devido a saturação destes, os núcleos vizinhos a impureza voltam ao equilíbrio rapidamente. Nesta situação haverá um gradiente na temperatura de spin nuclear na amostra. Devido esta diferença de temperatura entre a região vizinha aos ions paramagnéticos e as regiões mais distantes haverá uma difusão espacial de energia dos spins nucleares para a rede dos ions paramagnéticos.

Em termo da densidade da magnetização na amostra o modelo acima pode ser escrito como:

$$\left[\frac{\partial M(\vec{r}, t)}{\partial t} \right]_{\text{total}} = \left[\frac{\partial M(\vec{r}, t)}{\partial t} \right]_p + \left[\frac{\partial M(\vec{r}, t)}{\partial t} \right]_d \quad (\text{III.1})$$

onde $M(\vec{r}, t)$ representa a densidade da magnetização nuclear na amostra,

$$\left[\frac{\partial M(\vec{r}, t)}{\partial t} \right]_{\text{total}}, \left[\frac{\partial M(\vec{r}, t)}{\partial t} \right]_p, \left[\frac{\partial M(\vec{r}, t)}{\partial t} \right]_d$$

representam a taxa de variação da densidade da magnetização total, a devida à interação direta com o ion paramagnético e a devida à difusão respectivamente.

III.2 - Relaxação direta

O spin eletrônico da impureza relaxa diretamente para rede e por isso cria um campo magnético flutuante nas suas proximidades. Os núcleos vizinhos à impureza relaxam-se, devido sua interação com este campo dipolar flutuante. Entre vários termos contidos na interação dipolar temos o seguinte termo:

$$- \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi} S_z I_+$$

onde θ e ϕ definem a orientação do vetor r_{SI} em relação ao campo magnético*.

Este operador pode causar transições no spin nuclear sem estar acompanhado do "flip" do elétron. Este processo requer uma energia $\hbar\omega_I$ (energia Zeeman nuclear) menor do que energia $\hbar(\omega_S \pm \omega_I)$ envolvida nos outros processos que ocorrem na interação dipolar. ω_S é a frequência de Larmox eletrônico

Bloembergen levando em consideração somente este processo encontra a seguinte expressão para o tempo de relaxação nuclear, T_1^J .

$$\frac{1}{T_1^J} = 2 W_J = \frac{9}{2} \gamma_n^2 r_j^{-6} \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j J_z(\nu_0) \quad (\text{III.2})$$

onde $\nu_0 = \gamma_n H_0 / 2\pi$ é a frequência de Larmor nuclear, r_j é a distância entre o íon paramagnético e o spin nuclear, θ_j é o ângulo entre o vetor $\vec{r}_j$ e o campo magnético $\vec{H}_0 = H_0 \vec{z}$, $J_z(\nu_0)$ é a intensidade do espectro de Fourier do componente z do valor esperado do momento magnético $\gamma_p \hbar S_z$ com frequência $\nu = \nu_0$.

Assumindo que a função de correlação do valor esperado de S_z é exponencial, teremos a seguinte expressão para $J_z(\nu_0)$ (ref. 21)

$$J_z(\nu_0) = \frac{1}{3\pi} \gamma_p^2 \hbar^2 S(S+1) \tau_c (1 + \tau_c^2 \nu_0^2)^{-1} \quad (\text{III.3})$$

substituindo a equação (III.3) na equação (III.2) temos:

$$\frac{1}{T_1^J} = \frac{3}{2\pi} \gamma_n^2 \gamma_p^2 \hbar^2 S(S+1) r_j^{-6} \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \frac{\tau_c}{(1 + \tau_c^2 \nu_0^2)} \quad (\text{III.4})$$

* S e I representam os operadores do Spin eletrônico e Spin nuclear respectivamente.

onde $\omega_p = \gamma_p H_0$ é a frequência de Larmor eletrônico e S é o spin eletrônico.

Na equação III.4 costuma-se desprezar a dependência angular e escrevê-la na forma

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\bar{c}}{r^6} \quad (\text{III.5})$$

onde T_1 é o tempo de relaxação spin nuclear-rede devido a interação do spin nuclear com o spin eletrônico de impureza.

e $\bar{c}$ é uma constante que depende de τ_c^* . Da equação (III.5) fica evidente que o tempo de relaxação dos spins nucleares devido sua interação com os ions paramagnéticos aumenta rapidamente à medida que se encontram mais distantes do ion. Além do mais a impureza é tanto mais eficiente em relaxar os núcleos vizinhos quanto $1/\tau_c$ for mais próximo a ν_0 .

Supondo uma recuperação exponencial para a magnetização, o primeiro termo à direita da equação (III.1),

pode ser escrito como:

$$\left[\frac{\partial M(\vec{r}, t)}{\partial t} \right]_p = \frac{M_0 - M(\vec{r}, t)}{T_1} = \frac{\bar{c}}{r^6} m(\vec{r}, t) \quad (\text{III.6})$$

onde M_0 é o valor da magnetização no equilíbrio e $m(\vec{r}, t) = M_0 - M(\vec{r}, t)$.

III.3 - Difusão de Spin

Consideramos o cristal como um sistema de spins nucleares idênticos colocado dentro de um campo magnético H_0 . Ainda admitindo que os níveis de energia dos spins são bem definidos. A interação dipolar entre os spins deste sistema produz transições com uma certa taxa w . Estas transições, em princípio, podem ocorrer de várias maneiras, porém a mais provável é a transição mútua de dois spins no sentido oposto.

* τ_c é o tempo de correlação do componente z do spin da impureza.

Para spins $1/2$, o "flip" mútuo não altera as populações dos dois níveis, porém pode eliminar as diferenças locais da "temperatura" de spin, através de um processo de transporte chamado de "difusão de spin". Este processo obedece a equação de difusão e pode ser escrito como (ref. 31).

$$-\frac{\partial p}{\partial t} = D \nabla^2 p \quad (\text{III.7})$$

onde $p = P_+ - p_-$ é a diferença de populações entre os dois níveis do spin $1/2$ e D é a constante de difusão que em ordem de magnitude para um cristal cúbico com parâmetro da rede a é dado por (ref. 21).

$$D = wa^2 = \frac{a^2}{50T_2} \text{ cm}^2/\text{seg} \quad (\text{III.8})$$

Há uma pequena anisotropia em D para diferentes orientações do campo H_0 em relação à direção $[100]$ do cristal, uma vez que a difusão é devido a interação dipolar entre os spins nucleares. Bloembergen estimou que $D^{100} = 1.1D^{111}$, onde D^{100} e D^{111} são os coeficientes de difusão quando o campo magnético é paralelo às direções $[100]$ e $[111]$ respectivamente.

Como a densidade da magnetização $M(\vec{r}, t)$ na amostra é proporcional à diferença de populações entre os diferentes níveis de energia do spin, levando em consideração a equação (III.7) o segundo termo à direita da equação (III.1) pode ser escrito como:

$$\left[\frac{M(\vec{r}, t)}{\partial t} \right]_d = D \nabla^2 M(\vec{r}, t) \quad (\text{III.9})$$

III.4 - O Tempo de Relaxação Spin Nuclear-Rede

Substituindo as equações (III.6) e (III.9) na equação (III.1) Bloembergen chega à seguinte expressão:

$$\frac{\partial m(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 m(\vec{r}, t) - \left(\frac{\bar{c}}{\tau} \right) m(\vec{r}, t) \quad (\text{III.10})$$

Para calcular o tempo de relaxação T_{1n} nuclear, ini

cialmente resolvemos a equação (III.10) para densidade de magnetização nuclear $m(\vec{r}, t)$ e a partir desta calcularemos T_1 (ref. 26) (ref. 29).

A solução da equação (III.10) para o caso geral é muito complicada. Porém, com algumas aproximações esta equação se transforma na equação modificada de Bessel. Estas aproximações podem ser escritas como:

a) Consideramos o caso em que a concentração dos ions paramagnéticos é muito pequena, de tal maneira que cada núcleo é influenciado somente por um centro paramagnético. Cada "região de influência" será considerada como uma esfera centrada em um dos ions paramagnéticos e com raio R igual à separação média entre os ions.

$$R = \left(\frac{3}{4\pi N_p} \right)^{1/3} \quad (\text{III.11})$$

onde N_p é o número de centros paramagnéticos por unidade de volume.

b) Assumimos o estado estacionário, i.e. $\partial m / \partial t = 0$

c) A magnetização por unidade de volume para $r \rightarrow R$ é mantido a um valor constante $M = M_1$.

d) Não há difusão de magnetização para dentro da chamada "barreira de difusão" de raio b , i.e. $(\partial m / \partial r)_{r=b} = 0$. Esta condição será discutida com mais detalhes posteriormente.

Com estas aproximações a solução da equação (III.10) será uma combinação linear das funções modificadas de Bessel. (ref. 26).

$$m(\vec{r}) = M(\vec{r}) - M_0 = \bar{r}^{1/2} \left[C_1 J_{1/4} \left(i \frac{\beta^2}{2r^2} \right) + C_2 J_{3/4} \left(i \frac{\beta^2}{2r^2} \right) \right] \quad (\text{III.12})$$

onde $\beta = (\bar{c}/D)^{1/4}$ e $J_m(x)$ é a função de Bessel.

Levando em consideração o fato de que para pequenas concentrações

$$\beta \ll R \quad (\text{III.13})$$

e usando as condições de contorno (c) e (d) podemos calcular $m(\vec{r})$ e a partir deste podemos achar uma expressão para T_1 , o tempo de

relaxação spin nuclear rede (ref. 26).

$$T_1 = \frac{3}{8\pi N_p D \beta} \frac{I_{-3/4}(\delta)}{I_{3/4}(\delta)} \quad (\text{III.14})$$

onde $\text{Im}(x) = i^{-m} J_m(i \cdot x)$ e $\delta = \frac{\beta^2}{2b^2}$ (III.15)

Na figura III.1 (Ref. 26) mostramos o comportamento de $I_{-3/4}(\delta)/I_{3/4}(\delta)$ em função de δ que aparece como um fator multiplicativo na equação (III.14).

FIG. III.1 - A razão entre $I_{-3/4}(\delta)/I_{3/4}(\delta)$ em função de δ . Esta expressão aparece como o fator multiplicativo na eq.(III.14) para o tempo de relaxação T_1 . (Ref. 26).

Na equação (III.14) Rorschach distingue dois casos limites para $\delta \ll 1$ e $\delta \gg 1$. A seguir discutiremos a interpretação de cada um destes limites.

a) $\delta \ll 1$, "difusão rápida": (Ref. 26 e 23)

para o limite de $\delta \ll 1$, $I_m(x) \rightarrow [1/\Gamma(m+1)] (\delta/2)^m$, e $T_1 \rightarrow (3/8\pi N_p D \beta)(2b^3/\beta^3)$. Substituindo β^4 por $\bar{c}/D$, teremos a seguinte expressão para T_1^{-1} .

$$T_1^{-1} = \frac{4}{3} \pi N_p \bar{c}/b^3 \quad \text{para } \delta \ll 1 \quad (\text{III.16})$$

Neste limite $T_1 > \frac{R^2}{D}$, i.e., o tempo de relaxação dos spins vizinhos à impureza paramagnética é mais longo que o tempo necessário para que os spins nucleares se difundam até o limite da esfera de influência do ion. Neste caso o tempo de relaxação T_1 nuclear de amostra é basicamente determinado pela relaxação direta dos núcleos para o ion paramagnético.

b) $\delta \gg 1$, "relaxação limitada pela difusão" (Ref. 26 e 24).

Neste caso $I_m(\delta) = I_m(\delta)$, e $T_1 = 3/8\pi N_p D\delta$, substituindo δ^4 por $\bar{c}/D$, teremos a seguinte expressão para T_1^{-1} .

$$T_1^{-1} = \frac{8}{3} \pi N_p (\bar{c})^{1/4} (D)^{3/4} \quad \text{para } \delta \gg 1 \quad (\text{III.17})$$

Neste limite $T_1 < \frac{R^2}{D}$ e portanto o tempo de relaxação dos spins vizinhos à impureza paramagnética é mais curto que o tempo necessário para a difusão dos spins nucleares até o limite da região de influência do ion. Isto quer dizer que os núcleos nas vizinhanças da impureza relaxam-se muito mais rápido do que o tempo necessário para a termalização da amostra devido à difusão. Neste caso o tempo de relaxação T_1 nuclear da amostra basicamente é determinado pela difusão.

Como mostra a equação (III.5) T_1 , depende de τ_c . Como τ_c varia consideravelmente com a temperatura, enquanto D (coeficiente de difusão) essencialmente é independente desta, variando a temperatura podemos passar do limite de $\delta \ll 1$ para o limite de $\delta \gg 1$, ou vice-versa.

III.5 - A barreira de difusão

Os núcleos vizinhos à impureza são submetidos a diferentes campos magnéticos, dependendo da sua distância até o ion paramagnético; isto é devido ao campo dipolar produzido pela impureza. Como a difusão consiste em transições mútuas de dois spins nucleares, a medida que aproximamos do ion paramagnético a difusão se torna mais difícil. Devido à largura da linha de NMR esta inibição não é brusca, porém para simplificar o problema substituímos esta variação no coeficiente de difusão, D , por uma barreira descontínua, onde $D = 0$ e $D = \text{const.}$

dentro e fora da barreira respectivamente. O raio desta barreira pode ser estimado, igualando a variação do campo magnético dipolar da impureza, num parâmetro da rede, com a largura de linha dos spins nucleares. Considerando o campo dipolar produzido por ion paramagnético e os spins nucleares como $H_p = \langle \mu_p \rangle / r^3$ e $H_\ell = \mu_n / r^3$ respectivamente, teremos a seguinte expressão para b, o raio da barreira de difusão (Ref. 26).

$$a \left(\frac{\partial H_p}{\partial r} \right)_{r=b} = H_\ell \quad b = \left(\frac{3 \langle \mu_p \rangle}{\mu_n} \right)^{1/4} a \quad (\text{III.18})$$

Substituindo o valor do $\langle \mu_p \rangle$ (Ref.26) na equação (III.18) teremos a seguinte expressão para o raio de barreira de difusão.

$$b = \left(\frac{3g\mu_0 S}{\mu_n} \right)^{1/4} \left[B_S^2(x) + \frac{\partial B_S(x)}{\partial x} \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{2\pi\tau_c}{T_2} \right]^{1/8} a \quad (\text{III.19})$$

onde $B_S(x)$ é a função de Brillouin dada por:

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \cotg h \frac{2S+1}{2S} x - \frac{1}{2S} \cotg h \frac{x}{2S} \quad (\text{III.20})$$

e x é dado por:

$$x = \frac{gS\mu_0 H}{kT} \quad (\text{III.21})$$

g e s são fator giromagnético e spin eletrônico do ion paramagnético respectivamente, μ_0 é o magneton de Bohr e τ_c é o tempo de correlação da componente z do spin da impureza. Para $S = 1/2$ a equação (III.19) pode ser escrita como:

$$b = \left(\frac{3g\mu_0}{2\mu_n} \right)^{1/4} \left[\operatorname{tgh}^2 x + \frac{2}{\pi \cosh^2 x} \operatorname{arctg} \frac{2\pi\tau_c}{T_2} \right]^{1/8} a \quad (\text{III.22})$$

À temperatura ambiente o valor de b é da ordem de um parâmetro de rede enquanto a temperatura de He líquido é da ordem de 5 parâmetros da rede.

Nas referências 20 a 31 são apresentados alguns trabalhos posteriores a Bloembergen, que tratou do mesmo problema. Nestes trabalhos o modelo do Bloembergen é generalizado para diferentes situações.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

IV.1 - A amostra

O mono cristal de CaF_2 dopado com U utilizado no nosso trabalho foi obtido de Harshaw ch. co. A concentração nominal fornecida pelo fabricante é de 0,05% de Uranio. A amostra tem forma de um prisma retangular de aproximadamente 5 mm de largura, 7 mm de comprimento e 10 mm de altura. Duas faces do prisma são planos (100) e os outros planos (110). A amostra foi orientada no Laboratório de Cristalografia deste Departamento, utilizando o método de reflexão de Laue. Nesta parte do trabalho contamos com a ajuda do Prof. Aldo Felix Craievich e Sr. Carlos Alberto Trombella.

Os espectros de absorção ótica, das amostras de corvinho, foram obtidos à temperatura ambiente e a 77°K , usando o espectrofotômetro Cary 17. O Prof. Heitor Cury Basso ajudou-nos nestas medidas.

Na Fig. (IV.1) apresentamos o espectro ótico obtido à temperatura de 77°K , os espectros à temperatura ambiente são semelhantes a estes, porém os picos de absorção são pouco mais largos. O espectro ótico medido por Boyd, Porto e Yariv (12) para $\text{CaF}_2:\text{U}^{3+}$ é essencialmente idêntico aos nossos.

Title (8) e Title et al (7) mostraram que os centros tetragonais no CaF_2 dopado com U são devidos ao U^{3+} e os centros trigonais são devidos ao U^{4+} . Na referência (7) são mostrados os espectros de absorção ótica de CaF_2 dopado com diferentes percentagens de U^{3+} e U^{4+} . Nestes espectros podemos distinguir perfeitamente os picos de absorção correspondentes ao ion U^{3+} e U^{4+} .

Da comparação dos nossos espectros com os apresentados nas referências acima, concluímos que o nosso cristal possui apenas U^{3+} com simetria tetragonal.

Fig. IV-1. ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓTICA DO $CeF_2 : U^{3+}$ EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA.

a) AMÓSTRA É ORIENTADA E COLADA SOBRE O GONIÔMETRO

b) ORIENTAÇÃO DA AMÓSTRA USANDO O METODO DE REFLEXÃO TRASEIRA DE LAUE

c) FIXAÇÃO DO GONIÔMETRO NO PORTA AMÓSTRA
FIG. IV. 2

IV.2 - Orientação da amostra

O tempo de relaxação T_{1H} , spin nuclear-rede, foi medido em função do ângulo entre a direção $[001]$ do cristal e o campo magnético estático $\vec{H}_0$.

A amostra foi montada de forma que pode-se rodar ao redor do eixo $[110]$ com $\vec{H}_0$ perpendicular a este. Neste caso, se inicialmente o campo $\vec{H}_0$ for paralelo ao eixo $[001]$, ao rodar o cristal de 54.7° , $\vec{H}_0$ será paralelo ao eixo $[111]$, e de 90° será paralelo ao eixo $[110]$.

Para ter maior precisão na fixação da amostra no porta amostra da Fig. (II.9), o cristal foi orientado e colado sobre o goniômetro da Fig. (IV.2.a). Posteriormente reorientamos o cristal fixado sobre o goniômetro, movendo somente a parte ajustável deste, como mostra a Fig. (IV.2.b). Desta maneira, foi possível ter uma precisão de $\pm 1^\circ$ na determinação do eixo de rotação. A determinação precisa da direção $[100]$ no plano de rotação foi feita medindo a largura da linha de NMR. Neste plano a linha de NMR tem uma largura máxima com $\vec{H}_0$ na direção $[100]$, mínima com $\vec{H}_0$ na direção $[111]$ e uma largura intermediária com $\vec{H}_0$ paralelo à direção $[110]$ (The principles of nuclear magnetism, A. Abragam, pag. 116).

IV.3 - Método de Medida

Para determinação dos tempos de relaxação spin nuclear-rede usamos o método de saturação-recuperação. Este método consiste em perturbar o equilíbrio termodinâmico do sistema de spins através de um pulso de RF capaz de saturar totalmente ou parcialmente a absorção. Após a aplicação do pulso, a recuperação do sinal de absorção é observada a um nível de potência baixa, para não perturbar a distribuição de populações nos níveis de energia dos spins.

O espectômetro descrito no Capítulo II foi usado para observação da derivada do sinal de NMR. O pulso de RF foi aplicado com o campo magnético fixado no valor máximo da derivada do sinal e a recuperação do mesmo após o pulso, foi registrada no sinal averager HP 5480. A constante de tempo do lock-in foi reduzida o suficiente para não influenciar a recuperação do sinal de absorção.

Fig. IV—3

Cada sinal registrado à temperatura ambiente e à temperatura de nitrogênio líquido é resultado da média tirada entre 16 recuperações sucessivas. A temperatura de He líquido como a relação sinal à ruído é bem melhor e também o tempo de relaxação é mais longo (a constante de tempo do lock-in pode ser aumentada) a média foi obtida entre duas ou quatro recuperações sucessivas.

A Fig. (IV.3) mostra uma recuperação típica obtida à temperatura ambiente. Para ter certeza de que a recuperação do sinal é realmente exponencial os resultados experimentais foram transferidos para o papel mono-log, como mostra a Fig. (IV.3.b). A deformação na parte inicial da recuperação foi atribuída à saturação dos aparelhos eletrônicos usados.

Na Fig. (IV.3.a) mostramos como cada sinal de recuperação foi utilizado para o cálculo do tempo de relaxação da amostra. A todas as temperaturas foram feitas quatro ou mais de terminações independentes de T_{1n} com a técnica descrita e o valor médio destas tomado como sendo valor mais provável de T_{1n} .

IV.4 - Os resultados obtidos

As medidas foram realizadas a três temperaturas, 300°K, 77°K e 4.2°K. A todas as temperaturas o campo magnético foi mantido em torno de 10 KG.

Na Fig. (IV.4) mostramos os resultados das medidas de T_{1n} em função do ângulo Ω entre o campo magnético $\vec{H}_0$ e o eixo cristalino $[001]$, no plano (110) do cristal. Na Fig. (IV.4.a) os resultados marcados com (•) correspondem aos valores T_1 obtidos à temperatura de 300°K e os marcados com (◊) correspondem à temperatura de 77°K. Os dados da Fig. (IV.4.b) mostram os resultados obtidos à temperatura de 4.2°K.

Como podemos ver na Fig. (IV.4), T_{1n} à temperatura de 300°K é mais longo do que à temperatura 77°K e é mais curto do que à temperatura de 4.2°K. Nos três casos podemos distinguir claramente uma certa anisotropia em T_1 , em relação a Ω , porém, a relação entre T_{1n}^{111} e T_{1n}^{100} não é constante para diferentes temperaturas. $T_{1n}^{111}/T_{1n}^{100}$ é de 2.7, 1.64 e 1.4 respectivamente para $T = 300^\circ\text{K}$, $T = 77^\circ\text{K}$ e $T = 4.2^\circ\text{K}$. Ainda podemos observar que a temperatura de 300°K e 4.2°K há um mínimo em $\Omega = 0^\circ$,

Fig. IV-4a

Dependência angular do tempo de relaxação spin-nuclear-rede em $\text{CaF}_2:\text{U}^{3+}$. O cristal foi rodado em torno da direção $[110]$, com Ω representando o ângulo entre H_0 e a direção $[001]$. Os dados correspondem a: $H_0 = 10 \text{ KG}$, $T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$ ($\bullet$) e $T = 77 \text{ }^\circ\text{K}$. ($\odot$).

Fig. IV-4

b) Dependência angular do tempo de relaxação spin nuclear-rede em $\text{CaF}_2:\text{U}^{3+}$. O cristal foi rodado em torno da direção $[110]$, com Ω representando o ângulo entre $\vec{H}_0$ e a direção $[001]$. Os dados correspondem a: $\vec{H}_0 = 10\text{KG}$ e $T = 4,2^\circ\text{K}$.

correspondendo ao H_0 paralelo à direção $[100]$ do cristal, e um máximo em $\Omega = 54.7^\circ$, correspondendo ao H_0 paralelo à direção $[111]$, além de um mínimo relativo em $\Omega = 90^\circ$, correspondendo ao H_0 paralelo à direção $[110]$. A temperatura de 77°K esta anisotropia é ligeiramente diferente.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO DOS RESULTADOSV.1 - Cálculo da "barreira de difusão"

A temperatura ambiente e $\bar{a}$ temperatura de nitrogênio líquido, o segundo termo dentro das chaves, na equação (III.22), é muito menor que o primeiro, e pode ser desprezado perante este. Como x também é muito pequeno, $\tanh^2 x$ pode ser substituído por x^2 . Logo, teremos a seguinte expressão para b , o raio da barreira de difusão:

$$b = \left(\frac{3g\mu_0}{2\mu_n} x \right)^{1/4} a \quad (V.1)$$

Substituindo $g = 2,5$, $\mu_0 = 9,3 \times 10^{-21}$ erg/G, $\mu_n = 2,51 \times 10^{-23}$ erg/G, $S = 1/2$, $H = 10^4$ G, $k = 1,38 \times 10^{-16}$ erg/ $^\circ$ K na equação (V.1) encontraremos os seguintes valores para b .

$$b = 1,41a \quad \text{para } T = 300^\circ\text{K} \quad (V.2)$$

$$b = 1,97a \quad \text{para } T = 77^\circ\text{K}$$

onde $a = 2.73 \times 10^{-8}$ é o parâmetro da rede. Isto mostra que $\bar{a}$ temperatura ambiente a "barreira de difusão" se encontra entre os primeiros e os segundos núcleos vizinhos da impureza. Enquanto $\bar{a}$ temperatura de nitrogênio líquido, a "barreira de difusão" é localizada entre os segundos e os terceiros vizinhos.

Como nestas temperaturas $\omega_0^2 \tau_c^2 \ll 1$ o $\bar{c}$ pode ser escrito como:

$$\bar{c} = \frac{2}{5} (\gamma_p \gamma_n \hbar)^2 S(S+1) \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \approx \frac{2}{5} (\gamma_p \gamma_n \hbar)^2 S(S+1) \tau_c \quad (V.3)$$

substituindo os valores de $\gamma_n = 2,51 \times 10^4$ (seg G) $^{-1}$, $\gamma_p = 10^7$ (seg G) $^{-1}$, $\hbar = 10^{-27}$ erg seg, $S = 1/2$ e $\omega_0 = 8 \times 10^7$ n $\bar{a}$, equação (V.3) temos:

$$\bar{c} = 1,89 \times 10^{-32} \tau_c \quad (V.4)$$

Assumindo que nesta região de temperatura estamos no limite de "difusão rápida", podemos usar a equação (III.16) para determinar o valor de τ_c , que nessa região de temperatura pode ser substituído por T_{1e} eletrônico. Levando em consideração que a temperatura ambiente $T_m \approx 2\text{seg}$ e a temperatura de Nitrogênio líquido $T_m \approx 1\text{seg}$, encontramos os seguintes valores:

$$\tau_{300^\circ\text{K}} \approx 7 \times 10^{-11} \text{ seg}$$

$$\tau_{77^\circ\text{K}} \approx 6 \times 10^{-10} \text{ seg}$$

Podemos usar os valores de τ_c obtidos para determinar $\bar{c}$ a partir da equação (V.4), que juntamente com a constante de difusão (35) $D \approx 5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ nos permite calcular os valores de β . Da equação (III.12) temos que $\beta = (\frac{\bar{c}}{D})^{1/4}$ donde a temperatura ambiente $\beta \approx 0,83 \text{ a}$ e a temperatura de 77°K , $\beta \approx 1,42 \text{ a}$. Usando os valores obtidos para b e β a diferentes temperaturas encontramos que

$$\delta = \frac{\beta^2}{2b^2} \approx 0,18 \ll 1 \quad \text{para } T = 300^\circ\text{K}$$

$$\delta = \frac{\beta^2}{2b^2} \approx 0,26 \ll 1 \quad \text{para } T = 77^\circ\text{K}$$

Isto mostra que os valores obtidos para τ_c são consistentes com a nossa suposição de "difusão rápida".

V.2 - Dependência angular de T_{1n}

As medidas realizadas com cristais do tipo Fluorita dopados com ions (Dy, Nd, Eu, Ho, Tm) (32 e 33) mostram um comportamento similar do T_1 , de ^{19}F ao presente trabalho. Este fato leva a pensar que a geometria da rede mais do que as propriedades da impureza é importante neste comportamento.

Todos os sistemas estudados têm em comum os seguintes fatores:

a) O ion ocupa uma posição intersticial no centro de um cubo formado por oito F^- ao longo das direções $[111]$.

b) As temperaturas mais altas em todos os casos o raio da barreira de difusão $\bar{b}$ é da ordem do parâmetro da rede, a .

Esta última característica é muito importante, já que nos modelos utilizados até agora o tempo de relaxação spin nuclear-rede, devido a interação dos núcleos com a impureza, é escrito na forma $1/T_1 = \frac{\bar{c}}{b^6}$, desprezando a dependência angular desta interação. Este procedimento se justifica quando o raio b da barreira de difusão é muito maior que a diferença δ entre os r_i de duas camadas consecutivas. Neste caso todos os núcleos nas várias camadas próximas relaxam com igual rapidez e o problema tem de fato simetria praticamente esférica. Porém quando $b \approx a$, a aproximação não é válida.

No nosso modelo a anisotropia de T_1 é atribuída a anisotropia desta interação e apresentamos uma forma alternativa de calcular $\bar{c}$, quando o raio da barreira de difusão, b , é da ordem de parâmetro de rede, a .

Como podemos ver na eq. (III.16), no regime de difusão rápida T_1^{-1} da amostra é proporcional a T_1^{-1} dos núcleos na barreira de difusão isto é

$$T_1^{-1} = \frac{4}{3} N_p b^3 \left(\frac{\bar{c}}{b^6} \right) = \frac{\text{const.}}{T_1} \quad (\text{V.5})$$

Como já foi discutida na seção III.5, devido a largura da linha de NMR, a inibição de difusão de spins não é brusca e sim a medida que aproximamos do íon paramagnético a difusão se torna mais difícil. Neste caso para determinação de tempo de relaxação spin nuclear-rede característica na barreira de difusão devemos calcular uma média entre vários tempos de relaxação para diversas camadas, e como o raio da barreira de difusão a temperaturas altas é da ordem do parâmetro da rede a dependência angular de interação spin nuclear de $^{19}\text{F}^-$ e spin eletrônico de impureza não pode ser desprezada.

Como todos os núcleos numa camada são equidistantes da impureza, podemos determinar a probabilidade de transição média para uma determinada camada da seguinte forma.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{r_i^6} \frac{k}{n_i} \sum_j \sin^2 \theta_{ij} \cos^2 \theta_{ij} \quad (\text{V.6})$$

Fig. V-1

$f = 1/n_i \sum \sin^2 \theta_{ij} \cos^2 \theta_{ij}$ em função de Ω para várias camadas, onde Ω é o ângulo entre $\vec{H}_0$ e a direção $|110|$ do cristal.

onde T_i é o tempo de relaxação spin-rede de um íon F^- na i -ésima camada, devido sua interação com o elétron da impureza, r_i é o raio da i -ésima camada, n_i é o número de íons F^- nesta camada e θ_{ij} é o ângulo entre o vetor posição do j -ésimo núcleo na i -ésima camada e o campo magnético. k representa o fator numérico na eq. (III.4). A fig. V.1 mostra a dependência de $\frac{1}{n_i} \sum_j \sin^2 \theta_{ij} \cos^2 \theta_{ij}$ com Ω , o ângulo entre o campo magnético e a direção $[100]$ do cristal.

Para determinar um tempo de relaxação característico na barreira de difusão podemos tirar uma média ponderada entre várias camadas. Na determinação desta média devemos levar em consideração o efeito da barreira de difusão, por isso, somamos a probabilidade de transição de diversas camadas multiplicadas por um fator α_i , onde $\alpha_i < 1$ para camadas com $r_i < b$ e $\alpha_i = 1$ para camadas com $r_i > b$. Os valores de α_i serão determinadas a partir de ajuste de dados experimentais com a curva teórica. Finalmente temos a seguinte expressão para o tempo de relaxação spin-rede do íon $^{19}F^-$ na barreira de difusão, devido a interação dipolar do íon F^- com o elétron da impureza.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\bar{c}}{b^6} = k \sum_i \frac{\alpha_i}{r_i^6} \sum_j \sin^2 \theta_{ij} \cos^2 \theta_{ij} \quad (V.7)$$

onde $\bar{c}$ pode ser escrito como

$$\bar{c} = kb^6 \sum_i \frac{\alpha_i}{r_i^6} \sum_j \sin^2 \theta_{ij} \cos^2 \theta_{ij} \quad (V.8)$$

Na fig. V.2a é mostrado a comparação dos dados experimentais à temperatura ambiente com a curva $\frac{1}{T_1} = \text{const.} \times \bar{c}(\Omega)$ onde $\bar{c}$ é dado pela equação (V.8), e Ω é o ângulo entre o campo magnético e a direção $[100]$ do cristal. A curva teórica foi obtida para $\alpha_1 = 0,1623$, $\alpha_i > 1$ e $k = 0,8018$. Como podemos ver para temperatura ambiente o modelo pode explicar muito bem os resultados experimentais.

A fig. (V.2b) mostra os resultados experimentais a $77^\circ K$ e a curva teórica foi fitada para $\alpha_1 = 0,0079$, $\alpha_2 = 0,194$, $\alpha_i > 2 = 1$ e $k = 12,0287$. Estes resultados mostram que a anisotropia observada não é somente devido o processo discutido e sim deve haver outros fatores envolvidos.

Fig. V.2 - Os círculos na figura a e b correspondem aos valores experimentais a 300°K e 77°K , e as curvas contínuas apresentam o valor da expressão (V.5), com $(K = 0.8018, \alpha_1 = 0.1623$ e $\alpha_{i>1} = 1)$ e $(K = 12.0287, \alpha_1 = 0.0079, \alpha_2 = 0.194$ e $\alpha_{i>2} = 1)$ respectivamente; Ω é o ângulo entre o campo magnético e a direção $|100|$ do cristal.

V.3 - Discussão dos resultados à temperatura de Hélio líquido

A temperatura de Hélio líquido, T_{1e} , o tempo de relaxação spin-rede do ion paramagnético, é muito maior que T_{2e} , o tempo de relaxação spin-spin. Por isso τ_c na equação (III.5) deve ser interpretado como T_{2e} . A esta temperatura a largura da linha de EPR do ion paramagnético é proporcional a $1/T_{2e}$ e para um ion das terras raras é da ordem de um gauss, o que corresponde a $T_{2e} \approx 10^{-7}$ s.

Usando um τ_c desta ordem nas equações (V.3), (III.22) e (III.12) podemos concluir que $\delta \ll 1$, o que corresponde à "difusão rápida".

Partindo do pré-suposto da "difusão rápida", podemos utilizar T_{1n} medido para calcular $T_{2e} \approx \tau_c$, a barreira de difusão b e $\bar{c}$. Da equação (III.22) temos:

$$b = \left(\frac{3g\mu_0}{2\mu_n} \text{tghx} \right)^{1/4} a \approx 4.15 a$$

e da equação (V.3) temos:

$$\bar{c} \approx 3 \times 10^{-49} \tau^{-1}$$

Substituindo os valores de b e $\bar{c}$ na equação (III.16) e tomando o valor $T_{1n} \approx 40$ s. temos:

$$\tau_c = T_{2e} \approx 9 \times 10^{-8} \text{ s.}$$

A temperatura de Hélio líquido onde $b \approx 4a$ o mesmo mecanismo proposto para temperaturas altas não seria eficiente em explicar a pequena anisotropia observada. No entanto, a experiência de NMR de Wolf (36) a baixa temperatura demonstra que, mesmo a baixas temperaturas, existe contato térmico entre os núcleos afastados e alguns dos vizinhos próximos à impureza. Isto significa que a barreira de difusão pode perder eficiência, provavelmente devido a mecanismos mais complexos que envolve a interação entre spins eletrônicos, os quais podem também ser responsáveis pela estrutura fina observada na anisotropia a estas temperaturas. O efeito de tais interações foi também ajustado para explicar a estrutura fina observada na relaxação do Dy^{3+} em SrF_2 por Albino Aguiar e Mario Engelsberg (ref. 32).

A pequena anisotropia à temperatura de Hélio líquido também pode ser devido a anisotropia de T_{2e} uma vez que a estas temperaturas T_{1n} , T_{2e} , e T_{2e} pode ter uma pequena anisotropia.

V.4 - Dependência de T_{1n} com a temperatura

Da equação (III.4) temos que a taxa de relaxação dos núcleos vizinhos à impureza depende de τ_c , que por sua vez depende da temperatura. Para $300^\circ\text{K} > T > 77^\circ\text{K}$, τ_c , na nossa amostra, é sempre menor que 10^{-9}s . e a temperatura de Hélio líquido τ_c é da ordem de 10^{-7}s , donde podemos concluir que $\omega_0\tau_c < 1$ para $300^\circ\text{K} > T > 77^\circ\text{K}$ e $\omega_0\tau_c > 1$ para $T \approx 4,2^\circ\text{K}$. Isto é, $T_1' \propto \tau_c^{-1}$ para $300^\circ\text{K} > T > 77^\circ\text{K}$ e $T_1' \propto \tau_c$ na região de Hélio líquido. Isto mostra que a uma temperatura entre $4,2^\circ\text{K}$ e 77°K o T_1' passa por um mínimo, o que é de se esperar, uma vez que a interação dipolar entre os elétrons e os núcleos é tanto mais eficiente em relaxar os núcleos quanto $1/\tau_c$ for mais próximo a ν_0 .

Como às temperaturas de 300°K , 77°K e $4,2^\circ\text{K}$ estamos no regime de "difusão rápida", e neste regime o tempo de relaxação nuclear da amostra tem o mesmo comportamento que T_1' dos núcleos vizinhos à impureza, justifica-se o valor mínimo de T_{1n} obtido a 77°K .

O coeficiente de difusão é pouco sensível a temperatura, então a medida que T_1' diminui, mudando a temperatura, a difusão eventualmente pode limitar a relaxação dos núcleos mais distantes. Neste caso podemos passar por uma região onde T_{1n} muda muito pouco com a temperatura.

V.5 - Conclusões

Os resultados experimentais permitem concluir que a anisotropia da interação dipolar elétron-núcleos é largamente responsável pela anisotropia observada às temperaturas altas, do tempo de relaxação spin nuclear-rede do ^{19}F nos cristais de CaF_2 dopados com íons paramagnéticos dos grupos 4f e 5f, cujos tempos de relaxação eletrônicos são muito curtos a esta temperatura.

A forma aqui proposta para levar em conta este efeito, nos permitiu calcular a anisotropia, resultando num bom acordo com os resultados experimentais.

Em resumo podemos dizer que neste modelo a anisotropia é atribuída à dependência angular do tempo de relaxação dos núcleos próximos da barreira de difusão. Mecanismo este, já cogitado por Bloembergen (ref.21, pág. 425). Ele não levou isto em conta, já que nas suas experiências o raio da barreira de difusão era grande.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - CRYSTAL WITH THE FLUORITE STRUCTURE, Edited by W. Hayes, Clarendon Press. Oxford 1974.
- 2 - N.V. Straostin and P.P. Feofilov, Soviet Physics USPEKHI, Vol. 12, 2, Sep-Oct 1969.
- 3 - M.J. Weber and R.W. Bierig, Physical Review, Vol. 134, 6A, 15 June 1964.
- 4 - Rare-Earth Salts, P.L. Sockl and C.D. Jefferies, Phy. Review, Vol. 127, 1, July 1, 1962.
- 5 - E. Mahlab, V. Volterra, W. Low, and A. Yariv, Phy. Review, Vol. 131, 3, 1 August 1963.
- 6 - Amnon Yariv, Phy. Review, Vol. 128, 4, Nov. 15, 1962.
- 7 - R.S. Tille, P.P. Sorokin, M.J. Stevenson, G.D. Pettit, J.E. Scardefield, and J. Lankard, Phy. Review, Vol. 128, 1, Oct. 1, 1962.
- 8 - R.S. Title, IBM Thomas J. Watson Research Center, Yorktown Heights, N.Y.
- 9 - L.N. Galkin and P.P. Feofilov, Soviet Physics DOKLADY, 2:255, 1957.
- 10 - S.D. McLaughlan, Phy. Review, Vol. 150, 1, 7 Oct. 1966.
- 11 - T.D. Black and P.L. Donoho, Phy. Review, Vol. 170, 2, 10 June 1968.
- 12 - B.G. Berulava, T.I. Sanadze, and O.G. Khakhanashvili, Soviet Physics-Solid State, Vol. 7, 2, August, 1965.

- 13 - G.D. Boyd, R.J. Collins, S.P.S. Porto, and A. Yariv, *Phys. Rev. Letters*, Vol. 8, 7, April 1, 1962.
- 14 - W.A. Hargreaves, *Phys. Rev.*, Vol. 156, 2, 10 April, 1967.
- 15 - *The Principles of Nuclear Magnetism* by A. Abragam, Oxford, At the Clarendon Press.
- 16 - *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* by A. Abragam and B. Bleaney, Clarendon Press, Oxford, 1970.
- 17 - J.D. Kingsley and J.S. Prener, *Phys. Rev. Letters*, 8, 315 (1962).
- 18 - Poole, C.P.J. - *Electron Spin Resonance, a Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, Interscience, New York (1967).
- 19 - Tese de Mestrado de Claudio José Magon. Instituto de Física e Química de São Carlos - Departamento de Física e Ciências dos Materiais - USP. Orientado por Horácio Carlos Panepucci.
- 20 - N. Bloembergen, E.M. Purcell and R.V. Pound, *Phys. Rev.* 73, 679 (1948).
- 21 - N. Bloembergen, *Physica*, 15, 386 (1949).
- 22 - G.R. Khutsishvili, *Soviet Phys. JETP A*, 382 (1957).
- 23 - P.G. de Gennes, *J. Phys. Chem. Solids*, 7, 345 (1958).
- 24 - W.E. Blumberg, *Phys. Rev.* 119, 79 (1960).
- 25 - G.R. Khutsishvili, *Soviet Phys. JETP*, 15, 909 (1962).
- 26 - H.E. Rorschach Jr., *Physica*, 30, 38 (1964).
- 27 - I.J. Lowe and S. Gade, *Phys. Rev.* 156, 817 (1967).
- 28 - I.J. Lowe and D. Tse, *Phys. Rev.* 166, 279 (1968).

- 29 - Day, S., Otsuka, E. and Josephson, B. Phys. Rev. Vol. 137, 1A, A108 (1965).
- 30 - Khutsishvili, G.R., Proc. Inst. Phys. Acad, Sci, Georgia (USSR) 4,3 (1956).
- 31 - The Principles of Nuclear Magnetism, Abragam, Oxford.
- 32 - J. Albino O. de Aguiar and M. Engelsberg, Phys. Rev. B, 18, 9, 4663 (1978).
- 33 - Robert J. Booth and Bruce R. McGarvey, Phys. Rev. B, 21, 4, 1627 (1980).
- 34 - B.G. Berulava, T.I. Sanadze, and O.G. Khakhanashvili, Soviet Phys. Solid State, 7, 2, 509 (1965).
- 35 - D. Tse and I.J. Lowe, Phys. Rev. 166, 292 (1968).
- 36 - A.D.A. Hansen and J.P. Wolfe, Volume 66A, number 4, Physics Letters, (1978).