UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

SATURAÇÃO DISCRETA DO ESPECTRO
DE R.P.E. EM $\text{CaF}_2:\text{H}^\circ$.

YVONE MARIA MASCARENHAS HORNOS

Tese apresentada ao Instituto de Física e
Química de São Carlos, USP, para obtenção do
título de Mestre em Física.

Orientador: Horácio Carlos Panepucci

25/setembro/1980

511

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____
YVONE MARIA MASCARENHAS HORNOS

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 25 DE Setembro DE 19 80.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Horácio Carlos Panepucci - Orientador

Dr. Cristovão Mendonça

Dr. Roberto Luzzi

*Dedico esse trabalho aos homens e mulheres
que lutam pela liberdade . para o povo
brasileiro.*

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO I. Teoria da Saturação Discreta

I.1 Largura de linha

I.2 Interação hiperfina e transições proibidas

I.3 Saturação Discreta

CAPÍTULO II. O equipamento experimental

II.1 O espectrômetro

II.2 Preparação de amostras

CAPÍTULO III. Resultados experimentais e conclusões

Agradecimentos:

Agradeço: Ao Prof. Horacio Carlos Panepucci pela sua orientação e por toda maturidade científica que adquiri na elaboração desse trabalho.

Ao colega Cláudio Magon, pelo incentivo e indispensável auxílio na compreensão da parte experimental desse trabalho.

Aos Profs. M.C. Terrile e R.A. Carvalho pelas valiosas discussões.

Aos colegas Oswaldo Baffa Filho e Ignez Caracelli que sempre me incentivarão e auxiliaram.

Aos demais colegas do grupo de ressonância e magneto-óptica pelo apoio recebido.

A todos os técnicos e funcionários desse Departamento, e em especial ã: Nelson Antonio Maurici pelo auxílio na hidrogenização das amostras.

Odir Adolfo Canevarollo pelo auxílio que sempre me ofereceu durante as experiências.

Edson Antonio Dias pela liquefação de Hélio e Nitrogênio.

Valdeci Massaro pelos programas de computador.

Secretária Maria Cristina Vieira Ligo pelo auxílio que sempre me ofereceu.

À Direção do D.F.C.M. por permitir a elaboração desse trabalho em suas dependências.

À FAPESP por ter financiado esse trabalho por tempo suficiente para terminá-lo.

Finalmente quero agradecer ao povo brasileiro , que com seu trabalho permitiu a elaboração dessa tese.

RESUMO

Experiências de saturação por pulso de microonda do espectro de RPE do $\text{CaF}_2:\text{H}^\text{O}$ foram feitas à 4.2 K e 3 kGauss. Nessas experiências observamos uma série de buracos em várias posições da linha de absorção.

Os buracos observados foram interpretados como sendo o resultado da saturação de transições proibidas envolvendo uma variação da posição de spin de um dos núcleos de ^{19}F primeira ou segunda camada vizinha.

ABSTRACT

Experiments on saturation by microwave pulses of the EPR spectra of $\text{CaF}_2:\text{H}^\circ$ were done at 4.2 °K and 3 kGauss. A series of holes in several positions of absorption lines were observed.

The observed holes were interpreted as being the result of the saturation of forbidden hyperfine transitions involving the flip of one among the ^{19}F nuclei in the first or second neighbor shells.

INTRODUÇÃO

Cristais de CaF_2 , hidrogenados já foram intensamente estudados por diversas técnicas de espectroscopia.

A análise do espectro de ressonância paramagnética eletrônica (R.P.E.) foi feita por Hall e Schumacher⁽¹⁾. Eles determinaram a posição intersticial do átomo de hidrogênio (H_i^{O}) que é obtido quando a amostra hidrogenada é irradiada com raios-X à temperatura ambiente. A partir desta análise Hall propôs uma hamiltoniana de spin que explica o espectro de R.P.E. A interação hiperfina com o próton de hidrogênio e com os 8 fluors primeiros vizinhos aparece resolvida nos espectros de R.P.E. As constantes de interação hiperfina com os fluors da primeira, segunda e terceira esfera de coordenação foram determinados pela técnica de Endor.

Posteriormente Bessent e outros^(2,3), estudaram essa mesma amostra e mostraram que se o CaF_2 hidrogenado for irradiado com raios-X à temperatura de 77 K, há a formação de átomos de hidrogênio substitucionais (H_s^{O}), e que se elevada a temperatura até a temperatura ambiente os H_s^{O} se convertem em H_i^{O} .

As propriedades óticas do H^- substitucional (centro U) foram estudadas por vários autores⁽⁴⁻⁷⁾.

O estudo do tempo de relaxação spin-rede do H^{O} intersticial

foi feito por Feldman⁽⁸⁾, Klements⁽⁹⁾.

Recentemente Magon⁽¹⁰⁾ estudou alguns aspectos do fenômeno da relaxação cruzada e mostrou a importancia destes processos na interpretação dos resultados da relaxação spin-rede.

Ao iniciar nossos estudos, nosso objetivo era estudar o comportamento da relaxação cruzada em função da concentração de H_i^O e da temperatura.

Contudo em nossas experiencias iniciais, utilizando a técnica de saturação por pulsos de microonda de alta potencia, observamos a existencia de um outro fenomeno, pelo qual passamos a nos interessar.

Dito fenomeno foi observado primeiramente pelo grupo de Tbilissi. Em 1967 Bekauri⁽¹¹⁾ detectou este fenomeno em $CaF_2:U^{+3}$ e o denominou de saturação discreta (S.D.).

Um fenomeno diferente que produz efeitos parecidos foi observado por Feher⁽¹²⁾, que o denominou de difusão discreta.

Em 1969, Sanadze⁽¹³⁾ explicou o mecanismo da saturação discreta, baseando-se em alguns resultados de Gloston⁽¹⁴⁾, e propôs seu uso como um método alternativo para a determinação das constantes de interação hiperfina⁽¹⁵⁾.

Em 1972, ainda o grupo de Tbilissi mostra que a aplicação de um campo de radio frequencia, em uma amostra que apresenta o fenomeno da saturação discreta, pode tornar a medida das constantes de interação hiperfina, tão precisas como as obtidas pelo método de Endor⁽¹⁶⁾.

Nesta tese, no capítulo I forneceremos a teoria básica para que o efeito da saturação discreta possa ser explicado e depois

como este efeito ocorre e o que observamos.

No capítulo II descrevemos nosso equipamento experimental e preparação das amostras.

No capítulo três mostramos nossos resultados experimentais, e os explicamos a partir da teoria da saturação discreta, utilizando como base a hamiltoniana de spin para o H_S^O no CaF_2 proposto por Hall⁽¹⁾.

CAPÍTULO I

TEORIA DA SATURAÇÃO DISCRETA

1.1. LARGURA DE LINHA

Os vários tipos de interações de centros magnéticos com a rede cristalina e com os outros centros dão origem à largura das linhas de EPR⁽¹⁷⁾.

Interações do tipo interação dipolar entre spins idênticos, interação com o campo de radiação, relaxação spin-rede e outras, dão origem ao que se chama de alargamento homogêneo, isto é, todos os spins do sistema possuem a mesma frequência de ressonância (mesmo campo local) e a mesma largura de linha. Isto é o mesmo que dizer que as interações com a rede e o restante do sistema de spins, é a mesma para qualquer spin do sistema. Deste modo todos os spins contribuem igualmente para a intensidade da linha de EPR em qualquer campo magnético.

Interações do tipo interação hiperfina, interação dipolar entre spins em diferentes campos locais, inhomogeneidade do campo magnético aplicado e outras, dão lugar ao que se chama de alargamento inhomogêneo, e neste caso o sistema de spins pode ser dividido em pequenos grupos, onde para cada grupo o campo local é o mesmo, ou seja as diversas interações com a rede, o restante do sistema de spins e o campo magnético, podem ser diferentes para diferentes spins, e isso resulta em campos locais diferentes.

Neste caso, a linha de EPR pode ser considerada como sendo a envolvente das linhas de EPR de cada um desses grupos e comumente denomina-se a linha de absorção de um desses grupos onde o campo local é o mesmo para todos os spins de um pacote. Ilustramos essa idéia na figura 1.1-1.

Figura 1.1-1. Linha inhomogeneamente alargada onde mostramos os pacotes de spins que formam a linha.

O comportamento desses dois tipos de linha em experiências de saturação, por pulsos de alta potencia de microonda (m.o.), ilustram de certa maneira o tipo de alargamento.

A experiência consiste em observar a linha de EPR em condições de não saturação, modulando-se o campo magnético, de maneira que observamos a linha inteira e seu comportamento com o tempo. Aplica-se em um dado instante um pulso de alta potencia de m.o. por um tempo Δt , e depois volta-se a observar as linhas em condições de não saturação.

Os resultados dessas experiências para os dois tipos de linha, são os que mostramos na figura 1.1-2 a e b para linhas homogêneas e inhomogêneas respectivamente.

Figura 1.1-2a. Saturação homogênea.

Figura 1.1-2b. Saturação inhomogênea - formação de um "buraco".

Analisando esses resultados, temos que:

(i) para linhas homogêneas a energia é cedida diretamente para todos os spins pois estes contribuem igualmente para a largura de linha, e então observamos que a linha como um todo se satura, não sendo possível fazer-se uma "distinção" entre spins

(ii) para linhas inhomogeneamente alargadas, somente um dos subgrupos (pacotes) de spin absorvem a energia da m.o., pois é esse pacote que contribui para a forma da linha nesse intervalo de frequência. Desta maneira podemos "distinguir" os spins pela sua frequência central de ressonância, e chamamos à depressão observada na linha de um buraco.

Quanto ao processo de relaxação, isto é o retorno ao equilíbrio térmico do sistema de spins com a rede, também existe diferenças para esses dois tipos de linha. Enquanto apesar do equilíbrio térmico com a rede ter sido perturbado, o equilíbrio interno do sistema de spins é mantido durante o processo de saturação para as linhas homogêneas, para as linhas inhomogêneas isso não ocorre. Neste caso o sistema de spins está fora de seu equilíbrio térmico interno como também o está com a rede.

Sendo assim, as linhas homogêneas cedem a energia absorvida diretamente para a rede, enquanto as linhas inhomogêneas em alguns casos podem tanto redistribuir essa energia internamente como com a rede. Essa redistribuição interna é devida à interação dipolar, que fornece uma dependência com a concentração dos centros paramagnéticos⁽¹²⁾⁽¹⁸⁾, levando em alguns casos a observarmos um comportamento do tipo homogêneo para linhas inhomogeneamente alargadas.

Isso ocorre quando o tempo de redistribuição de energia internamente ao sistema de spins é curto comparado com o tempo que

leva de uma passagem da modulação para outra ou seja o tempo entre a observação de duas passagens consecutivas das linhas de EPR.

O mesmo vai acontecer se o tempo de relaxação de spin re de é pequeno comparado com o tempo entre duas passagens consecutivas pela linha, pois nesse caso não observaremos a formação de buraco na linha.

O verdadeiro comportamento da linha pode ser observado se mudamos alguns parametros tais como, intervalo de tempo entre duas varreduras consecutivas, concentração e temperatura da amostra.

1.2. INTERAÇÃO HIPERFINA E TRANSIÇÕES PROIBIDAS

Vamos nessa secção estudar a interação hiperfina de uma impureza paramagnética em um cristal, onde os íons da rede tem spin nuclear. Para simplificar os cálculos vamos nos restringir à uma impureza com spin eletronico $S = 1/2$ e rodeado por 4 nucleos equivalentes com spin nuclear $I = 1/2$.

Esse problema foi objeto de estudo de Gordon⁽¹⁴⁾, Hoang⁽¹⁹⁾ e do grupo de Tbilissi, em particular por Sanadze⁽¹³⁾ e Khutshiville⁽²⁰⁾.

Em espectros de EPR, usualmente, chamamos de transições permitidas aquelas em que a projeção do spin eletronico varia ($\Delta m_s = \pm 1$) e a projeção dos spins nucleares não muda ($\Delta m_I = 0$) e de transições proibidas aquelas onde $\Delta m_s = \pm 1$ e $\Delta m_I \neq 0$. Como o nome já indica, as transições permitidas possuem probabilidade de transição diferente de zero e as proibidas possuem probabilidade de transição igual a zero (com algumas aproximações) ou muito menor que a probabilidade de transição das transições permitidas.

Os espectros onde só temos transições permitidas chamamos espectro simples e aos espectros que tanto as transições permitidas e proibidas contribuem, de espectro complexo.

Se a interação hiperfina entre o centro paramagnético e os núcleos vizinhos for muito pequena comparada com a interação Zeeman eletrônica e nuclear, as transições proibidas terão probabilidade de transição praticamente zero quando o sistema é perturbado por um campo de microonda, pois a hamiltoniana do sistema é essencialmente a hamiltoniana do efeito Zeeman.

Nosso objetivo então é verificar como a introdução do termo de interação hiperfina na hamiltoniana modifica as probabilidades de transição quando o sistema é perturbado pelo campo de microonda.

Primeiramente consideremos a hamiltoniana de spin de um íon paramagnético S, em uma rede cristalina onde os núcleos vizinhos possuem spin I, na presença de um campo magnético $\vec{H}_0$ constante.

$$H_0 = \beta \vec{H}_0 \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \sum_{\alpha} \vec{S} \cdot \vec{A}^{\alpha} \cdot \vec{I}^{\alpha} - \gamma^{\alpha} \hbar \vec{H}_0 \cdot \vec{I}^{\alpha} \quad 1.2-1$$

Sendo: β = magneton de Bohr

g = fator giromagnético tensorial

γ^{α} = fator giromagnético do $\alpha^{\text{ésimo}}$ núcleo

$\vec{A}$ = tensor interação hiperfina entre o íon S e o spin nuclear I .

O primeiro termo de 1.2-1, é a interação Zeeman eletrônica com o fator g tensorial.

Em geral o tensor $\vec{g}$ pode ser assimétrico⁽²¹⁾, contudo usualmente ele é simétrico, podendo então ser diagonalizado; e

encontrada suas direções principais.

Quando o fator $\vec{g}$ é simétrico, aplicamos $\vec{H}_0$ numa das direções principais de $\vec{g}$.

Desta maneira, resolveremos a hamiltoniana

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{H}_0 \cdot \vec{S} - \gamma_I \hbar \vec{H}_0 \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad 1.2-2$$

e depois somaremos em α , usando os fatores $\uparrow_I^\alpha$ e $\vec{A}^\alpha$ apropriados para cada núcleo ; visto que os núcleos vizinhos são independentes.

Podemos então expressar $\mathcal{H}$ nas coordenadas do laboratório onde $\vec{H}_0 = H_0 \hat{z}$, se sabemos o angulo θ entre a direção principal de $\vec{g}$ e o campo magnético $\vec{H}_0$ (como feito na secção 3.1).

Vamos então resolver 1.2-2, e podemos aqui adotar dois procedimentos, o procedimento perturbativo ou uma aproximação "se-mi-clássica" (campos locais). Resolveremos pelos dois procedimentos.

Procedimento Perturbativo

Vamos nos deter em hamiltonianas com g escalar, spin eletronico $S = 1/2$ e $I = 1/2$. Isto será feito para evitar complicações matemáticas que não afetam a compreensão básica do problema em estudo, mas muitas vezes tornam obscuras as condições necessárias para que a interação hiperfina modifique as probabilidades de transição. O caso geral onde g não é isotrópico pode ser encontrado no artigo de Sanadze⁽²²⁾ e para spin eletronicos com $S \neq 1/2$ pode ser encontrado em Sanadze⁽¹³⁾.

Partiremos então de 1.2-2

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{H}_0 \cdot \vec{S} - \gamma_I \hbar \vec{H}_0 \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}$$

Para um caso simples de um eletrôn com $S = 1/2$ e um núcleo com $I = 1/2$, teremos duas transições permitidas e duas proibidas como indica a figura 1.2-1.

Figura 1.2-1. a) Esquema de níveis de energia de um sistema com spin eletrônico $S = 1/2$ e spin nuclear $I = 1/2$, em um campo magnético H_0 .

b) Linha absorção de um espectro de absorção do sistema descrito em a) onde só as transições permitidas contribuem para o espectro-espectro simples.

c) ídem ao b), com as transições proibidas.

Consideremos

$$\mathcal{H}_z = g\beta\vec{H}_0 \cdot \vec{S} - \gamma\hbar\vec{H}_0 \cdot \vec{I}$$

Vamos então aplicar $\vec{H}_0$ na direção $\hat{z}$, que diagonaliza $\mathcal{H}_z$ e assim tomaremos como base do espaço o produto das auto-funções de $\vec{S}_z$ e $\vec{I}_z$; ou seja $\{|m_S, m_I\rangle\}$.

A matriz hamiltoniana nesta base, já está diagonalizada para $\mathcal{H}_z$ e os termos fora da diagonal serão advindos de $\mathcal{H}_{\text{IHF}} = \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}$

$$\text{Logo para } \vec{H}_0 = H_0 \hat{z}$$

$$\mathcal{H} = g\beta H_0 S_z^{\text{op}} - \gamma\hbar H_0 I_z^{\text{op}} + S_i^{\text{op}} A_{ij} I_j^{\text{op}} \quad 1.2.3$$

onde somamos sobre i e j e $i, j = x, y, z$.

$$\text{Utilizando } S^+ = S_x + iS_y$$

$$S^- = S_x - iS_y$$

$$S_i^{\text{op}} A_{ij} I_j^{\text{op}} = \frac{S^+ I^+}{4} (A_{xx} - A_{yy} - 2i A_{xy}) + \frac{S^+ I^-}{4} (A_{xx} + A_{yy}) +$$

$$\frac{S^- I^+}{4} (A_{xx} + A_{yy}) + \frac{S^- I^-}{4} (A_{xx} - A_{yy} + 2i A_{xy}) + \frac{S_z I_z}{2} (A_{xx} - 2i A_{yz}) +$$

$$\frac{S_z I_z}{2} (A_{xx} + 2i A_{yz}) + S_x \frac{I^+}{2} (A_{zx} - i A_{zy}) + S_x \frac{I^-}{2} (A_{zx} + i A_{zy}) +$$

$$S_z I_z A_{zz}$$

Calculando então a matriz hamiltoniana para $S = 1/2$ e

$I = 1/2$ e indicando

$$m_S = 1/2 = +$$

$$m_I = +1/2 = +$$

$$|m_S, m_I\rangle$$

$$m_S = -1/2 = -$$

$$m_I = -1/2 = -$$

teremos:

	$ ++\rangle$	$ +-\rangle$	$ - + \rangle$	$ -- \rangle$
$\uparrow \downarrow$	$\frac{1}{2}(g\beta - \gamma\hbar)H_0 + \frac{A_{zz}}{4}$	$\frac{1}{4}(A_{zx} - iA_{zy})$	$\frac{1}{4}(A_{zx} - iA_{zy})$	$\frac{1}{4}(A_{xx} - A_{yy} - 2iA_{xy})$
$\uparrow +$	$\frac{1}{4}(A_{zx} + iA_{zy})$	$\frac{1}{2}(g\beta + \gamma\hbar)H_0 - \frac{A_{zz}}{4}$	$\frac{1}{4}(A_{xx} + A_{yy})$	$\frac{1}{4}(A_{xz} - iA_{zy})$
$\uparrow -$	$\frac{1}{4}(A_{xz} - iA_{zy})$	$\frac{1}{4}(A_{xx} + A_{yy})$	$-\frac{1}{2}(g\beta + \gamma\hbar)H_0 - \frac{A_{zz}}{4}$	$\frac{1}{4}(A_{zx} - iA_{zy})$
$\downarrow \downarrow$	$\frac{1}{4}(A_{xx} - A_{yy} + 2iA_{xy})$	$\frac{1}{2}(A_{zx} + iA_{zy})$	$\frac{1}{4}(A_{zx} + iA_{zy})$	$\frac{1}{2}(-g\beta + \gamma\hbar)H_0 + \frac{A_{zz}}{4}$

Poderíamos agora resolver esta matriz hamiltoniana exatamente, diagonalizando-a e achando assim os auto-vetores e auto-energias, contudo, de uma maneira geral A_{ij} e H_0 e seguiremos aqui o método perturbativo para resolver esta hamiltoniana.

Consideremos então:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \quad \mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_Z = g\beta\vec{H}_0 \cdot \vec{S} - \gamma\hbar\vec{H}_0 \cdot \vec{I}$$

$$\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_{SHF} = \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}$$

e

$$E_n = E_{n0} + \langle n_0 | \mathcal{H}_1 | n_0 \rangle + \sum_{n \neq m} \frac{|\langle m | \mathcal{H}_1 | n_0 \rangle|^2}{E_{n_0} - E_m}$$

em 1ª ordem:

$$\langle m_I, m_S | \mathcal{H}_1 | m_I, m_S \rangle = m_I m_S A_{zz}$$

Nesta ordem de aproximação, mantemos a diagonal e desprezamos os termos fora do diagonal.

Esta aproximação seria boa se

$$g\beta H_0 \gg A_{ij} \quad \text{e} \quad \gamma \hbar H_0 \gg A_{ij}$$

Neste caso, fica claro que as probabilidades de transição das transições proibidas são zero, pois não existe nenhum termo que ligue spins nucleares com diferente m_I quando da aplicação do campo de microondas, e obviamente não é esse o caso em que estamos interessados, apesar de frequentemente ele ser encontrado.

Em 2ª ordem:

$$E_{n_0}^{(2)} = \sum_{m \neq n_0} \frac{|\langle m | \mathcal{H}_1 | n_0 \rangle|^2}{E_{n_0} - E_m}$$

temos aqui três tipos de termos, os ligados por operadores do tipo $S_z I^\pm$; $S^\pm I_z$ e $S^\pm I^\pm$.

Os termos em $S_z I^\pm$ serão do tipo

$$\frac{A_{zx}^2 \pm (iA_{zy})^2}{\pm \gamma \hbar H_0 \pm A_{zz}}$$

e os $S^\pm I_z$ serão do tipo

$$\frac{A_{xz}^2 \pm (iA_{zy})^2}{\pm g\beta H_0 \pm A_{zz}}$$

$S^\pm I^\pm$ serão do tipo

$$\frac{(A_{xx} \pm A_{yy})^2}{g\beta H_0 \mp \gamma \hbar H_0 \pm A_{zz}/4}$$

Já desprezamos a hipótese de que $\gamma \hbar H_0 \gg A_{ij}$; vamos considerar os casos onde $g\beta H_0 \gg A_{ij}$ e esta situação é realmente encontrada para a maioria dos sistemas, em particular é nesta situação que estamos interessados.

Então assumamos $g\beta H_0 \gg A_{ij}$, e isto implica que os termos

ligados por $S^{\pm} I^{\pm}$ e $S^{\pm} I_z$ são muito menores que 1 pelo fato de serem divididos pela energia Zeeman eletrônica.

Com essa aproximação, que pode ser obtida analisando os termos de perturbação, a matriz hamiltoniana ainda na base $|m_S, m_I\rangle$ fica:

	$ ++\rangle$	$ +-\rangle$	$ - + \rangle$	$ -- \rangle$
$\uparrow \uparrow$	$\frac{1}{2}(g\beta - \gamma\hbar)H_0 + A_{zz}/4$	$\frac{1}{4}(A_{zx} - iA_{zy})$	0	0
$\uparrow \downarrow$	$\frac{1}{4}(A_{zx} + iA_{zy})$	$\frac{1}{2}(g\beta + \gamma\hbar)H_0 - A_{zz}/4$	0	0
$\downarrow \uparrow$	0	0	$-\frac{1}{2}(g\beta + \gamma\hbar)H_0 - A_{zz}/4$	$\frac{1}{4}(A_{zx} - iA_{zy})$
$\downarrow \downarrow$	0	0	$\frac{1}{4}(A_{zx} + iA_{zy})$	$\frac{1}{2}(-g\beta + \gamma\hbar)H_0 + A_{zz}/4$

Vemos então que os estados dos spins eletrônicos não se misturam, e os estados dos spins nucleares sim.

Isto é o mesmo que manter o elétron só com o efeito Zeeman, visto que ele não se perturba pela interação hiperfina, e o núcleo afetado tanto pelo efeito Zeeman como pela interação hiperfina, a qual mistura os estados Zeeman nucleares.

Resolvamos agora esta matriz diagonalizando os dois blocos 2x2.

Bloco 1: $m_S = +1/2$

$$\lambda_{\pm}(m_S = +1/2) = \frac{1}{2}g\beta H_0 \pm \frac{A}{4} \left[1 + 2\frac{M}{A^2} \left(\frac{M}{2} - A_{zz} \right) \right]^{1/2} \quad 1.2-4$$

Bloco 2: $m_S = -1/2$

$$\lambda_{\pm}(m_S = -1/2) = (-1/2) g \beta H_0 \pm \frac{A}{4} \left[1 + \frac{2M}{A^2} \left(\frac{M}{2} + A_{zz} \right) \right]^{1/2} \quad 1.2-5$$

onde $A = [A_{zx}^2 + A_{zy}^2 + A_{zz}^2]^{1/2}$

$$M = 2 \gamma \hbar H_0$$

Então:

	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$
$ 1\rangle$	$\frac{1}{2} g \beta H_0 + \frac{A}{4} \cdot$ $\cdot \left[1 + \frac{2M}{A^2} \left(\frac{M}{2} - A_{zz} \right) \right]^{1/2}$	○	○	○
$ 2\rangle$	○	$\frac{1}{2} g \beta H_0 - \frac{A}{4} \cdot$ $\cdot \left[1 + \frac{2M}{A^2} \left(\frac{M}{2} - A_{zz} \right) \right]^{1/2}$	○	○
$ 3\rangle$	○	○	$-\frac{1}{2} g \beta H_0 + \frac{A}{4} \cdot$ $\cdot \left[1 + \frac{2M}{A^2} \left(\frac{M}{2} + A_{zz} \right) \right]^{1/2}$	○
$ 4\rangle$	○	○	○	$\frac{1}{2} g \beta H_0 - \frac{A}{4} \cdot$ $\cdot \left[1 + \frac{2M}{A^2} \left(\frac{M}{2} + A_{zz} \right) \right]^{1/2}$

Onde:

$$|1\rangle = a_1 |++\rangle + a_2 |+-\rangle$$

$$|2\rangle = -a_2^* |++\rangle + a_1^* |+-\rangle$$

$$|3\rangle = b_1 | -+\rangle + b_2 |--\rangle$$

$$|4\rangle = -b_2^* | -+\rangle + b_1^* |--\rangle$$

1.2-6

$$a_1 = \frac{(1/4)(A_{zx} - iA_{zy})}{\left[(\Delta_{++} + \frac{A_{zz}}{4} - \lambda_1)^2 + \frac{1}{16}(A_{zx} - iA_{zy})^2\right]^{1/2}}$$

$$a_2 = \frac{\Delta_{++} + A_{zz}/4 - \lambda_1}{\left[(\Delta_{++} + \frac{A_{zz}}{4} - \lambda_1)^2 + \frac{1}{16}(A_{zx} - iA_{zy})^2\right]^{1/2}}$$

$$b_1 = \frac{1/4(A_{zx} - iA_{zy})}{\left[(\Delta_{-+} - \frac{A_{zz}}{4} - \lambda_2)^2 + \frac{1}{16}(A_{zx} - iA_{zy})^2\right]^{1/2}}$$

$$b_2 = \frac{(\Delta_{-+} - A_{zz}/4 - \lambda_2)}{\left[(\Delta_{-+} - A_{zz}/4 - \lambda_2)^2 + \frac{1}{16}(A_{zx} - iA_{zy})^2\right]^{1/2}}$$

$$\Delta_{++} = \frac{1}{2}(g\beta H_0 - \gamma \hbar H_0) \quad ; \quad \Delta_{-+} = -\frac{1}{2}(g\beta H_0 + \gamma \hbar H_0); \quad \lambda_1 = \lambda_+(m_s = +1/2) \\ \lambda_2 = \lambda_+(m_s = -1/2)$$

Podemos agora calcular as probabilidades de transição quando aplicamos um campo de microonda $\mathcal{H}_{m.o.}$.

Vamos aqui definir a probabilidade de transição relativa, isto é, a probabilidade de transição na presença da interação hiperfina dividida pela probabilidade de transição na ausência da interação hiperfina.

Continuaremos a utilizar, apesar da mistura de estado, os termos transição permitida ($\Delta m_I = 0$) e proibido ($\Delta m_I \neq 0$), e consideramos então, as transições onde a maior componente da mistura das funções de onda segue essa regra de transição. Por exemplo vamos considerar as funções

$$|1\rangle = a_1|++\rangle + a_2|+-\rangle \text{ como sendo essencialmente } |++\rangle, \text{ ou seja } a_1 \gg a_2$$

$$|2\rangle = -a_2^*|++\rangle + a_1^*|+-\rangle \text{ como sendo essencialmente } |+-\rangle$$

$$|3\rangle = b_1| -+\rangle + b_2|--\rangle \text{ como sendo essencialmente } |-+\rangle$$

$|4\rangle = -b_2^*|-\rangle + b_1^*|--\rangle$ como sendo essencialmente $|--\rangle$
 e isso dependeria da relação entre as diversas componentes de $\vec{A}$
 bem como de seu sinal.

Então, a probabilidade de transição com $\Delta m_I = 0$ será

$$P_{m_I=0}^{m_s=1/2 \rightarrow -1/2} = \frac{|\langle 4 | g\beta H_x S_x | 2 \rangle|^2}{|\langle - | g\beta H_x S_x | + \rangle|^2} = \frac{|\langle 4 | S_x | 2 \rangle|^2}{|\langle - | S_x | + \rangle|^2} = |b_1 a_1^* + b_2 a_2^*|^2 \quad 12.8a$$

A probabilidade das transições "proibidas", definidas da mesma maneira fica

$$Q_{-1/2 \rightarrow 1/2}^{1/2 \rightarrow -1/2} = \frac{|\langle 3 | g\beta H_x S_x | 2 \rangle|^2}{|\langle + | g\beta H_x S_x | - \rangle|^2} = |\langle 3 | S_x | 2 \rangle|^2 = |a_1^* b_2^* - b_1^* a_2^*|^2 \quad 12.8b$$

onde a_1 , a_2 , b_1 e b_2 já foram definidos anteriormente.

Podemos obter essas expressões de forma mais compacta, se utilizamos as propriedades das funções trigonométricas $\sin$ e $\cos$; e a normalização da função de onda ($a_1^2 + a_2^2 = b_1^2 + b_2^2 = 1$) (23).

Definindo para cada um dos blocos 2×2 que diagonalizamos ($m_s = \pm 1/2$)

$$\tan \theta_{m_s=1/2} = \frac{1/2 (A_{zx} - i A_{zy})}{\gamma \hbar H_0 - 1/2 A_{zz}} \quad ; \quad \tan \varphi_{m_s=1/2} = A_{zy} / A_{zx}$$

$$\tan \theta_{m_s=-1/2} = \frac{1/2 (A_{zx} - i A_{zy})}{\gamma \hbar H_0 + 1/2 A_{zz}} \quad ; \quad \tan \varphi_{m_s=-1/2} = A_{zy} / A_{zx}$$

Assim

$$\frac{a_1}{a_2} = \cot \theta_{m_s=1/2} \rightarrow \begin{aligned} |a_1|^2 &= \cos^2 \theta_{1/2} \\ |a_2|^2 &= \sin^2 \theta_{1/2} \end{aligned}$$

$$\frac{b_1}{b_2} = \cot \theta_{m_s=-1/2} \rightarrow \begin{aligned} |b_1|^2 &= \cos^2 \theta_{-1/2} \\ |b_2|^2 &= \sin^2 \theta_{-1/2} \end{aligned}$$

Logo

$$|1\rangle = e^{i\varphi} \cos \frac{\theta_{1/2}}{2} |++\rangle + e^{i\varphi} \sin \frac{\theta_{1/2}}{2} |+-\rangle$$

$$|2\rangle = -e^{-i\varphi} \sin \frac{\theta_{1/2}}{2} |++\rangle + e^{-i\varphi} \cos \frac{\theta_{1/2}}{2} |+-\rangle$$

$$|3\rangle = e^{i\varphi} \cos \frac{\theta_{-1/2}}{2} |+-\rangle + e^{+i\varphi} \sin \frac{\theta_{-1/2}}{2} |--\rangle$$

$$|4\rangle = -e^{-i\varphi} \sin \frac{\theta_{-1/2}}{2} |+-\rangle + e^{-i\varphi} \cos \frac{\theta_{-1/2}}{2} |--\rangle$$

logo

$$P = |e^{i\varphi} \cos \frac{\theta_{1/2}}{2} e^{-i\varphi} \sin \frac{\theta_{-1/2}}{2} + e^{i\varphi} e^{-i\varphi} \sin \frac{\theta_{1/2}}{2} \sin \frac{\theta_{-1/2}}{2}|^2$$

$$= |\cos \frac{1}{2} (\theta_{1/2} - \theta_{-1/2})|^2 = \cos^2 \frac{1}{2} (\theta_{1/2} - \theta_{-1/2})$$

$$P = \cos^2 \frac{1}{2} (\theta_{1/2} - \theta_{-1/2})$$

$$Q = \sin^2 \frac{1}{2} (\theta_{1/2} - \theta_{-1/2})$$

Vemos então que se $A_{ij} = 0$ para $i \neq j$ as transições proibidas teriam probabilidade nula. Isto ocorre para qualquer direção

de $\vec{H}_0$ quando $\vec{A}$ é isotrópica.

Vamos agora resolver de uma maneira semi-clássica⁽⁴⁾, que ao meu ver é mais intuitiva e nos permite ver com mais clareza quais as condições necessárias para que $q_{m_S, m_S+1}^{m_S, m_S+1}$ seja diferente de zero, e no final da secção mostraremos numericamente a equivalência dos dois procedimentos.

Procedimento "Semi-Clássico"

Seja novamente a hamiltoniana 1.2-2

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= g\beta\vec{H}_0 \cdot \vec{S} - \gamma\hbar\vec{H}_0 \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \\ &= (g\beta\vec{H}_0 + \vec{I} \cdot \vec{A}) \cdot \vec{S} - \gamma\hbar\vec{H}_0 \cdot \vec{I} \end{aligned} \quad 1.2-10$$

$$= g\beta\vec{H}_0 \cdot \vec{S} - (\gamma\hbar\vec{H}_0 - \vec{S} \cdot \vec{A}) \cdot \vec{I} \quad 1.2-11$$

onde vamos novamente supor $g\beta H_0 \gg A_{ij}$, com isso a maneira 1.2-10 de escrevermos $\mathcal{H}_0$, nos levaria ao raciocínio de desprezar o termo $\vec{I} \cdot \vec{A}$, o que nos levaria a um resultado semelhante à teoria de perturbação de ordem zero. Contudo nossa hipótese é de que $\gamma\hbar H_0 \approx A_{ij}$ e portanto vamos utilizar 1.2-11 que agrupa termos da mesma ordem de grandeza.

A hamiltoniana 1.2-11, tem a mesma forma de uma hamiltoniana Zeeman, onde o spin eletrônico é afetado por um campo magnético $\vec{H}_0$ e o spin nuclear por um campo $\vec{H}_{ef}$

$$\mathcal{H}_0 = g\beta\vec{H}_0 \cdot \vec{S} - \gamma\hbar\vec{H}_{ef} \cdot \vec{I}$$

onde
$$\vec{H}_{ef} = \vec{H}_0 - \frac{\vec{S} \cdot \vec{A}}{\gamma\hbar} = \vec{H}_0 + \vec{H}_{local}$$

logo
$$\vec{H}_{\text{local}} = - \frac{\vec{S} \cdot \vec{A}}{\gamma \hbar}$$

Isto é o mesmo que pensarmos em termos do campo magnético que o spin eletrônico $\vec{S}$ produz sobre o spin nuclear $\vec{I}$.

Então para $H_0 = H_0 \hat{z}$ e $\vec{H}_0$ suficientemente grande para que $\vec{S} \approx S_z \hat{z}$ e expressamos no sistema de coordenadas onde $H_0 = H_0 \hat{z}$

$$\vec{H}_{\text{ef}} = H_0 \hat{z} - \frac{\vec{S}_z \cdot \vec{A}}{\gamma \hbar} = (H_0 - \frac{\vec{S}_z \cdot \vec{A} \cdot \hat{z}}{\gamma \hbar}) \hat{z} + \frac{(\vec{S}_z \cdot \vec{A} - (\vec{S}_z \cdot \vec{A} \cdot \hat{z}) \hat{z})}{\gamma \hbar} \quad 1.2-13$$

ou seja, podemos definir um $\vec{H}_{\text{local} \parallel}$ paralelo a $\vec{H}_0$ e $\vec{H}_{\text{local} \perp}$ perpendicular a $\vec{H}_0$,

onde:
$$\vec{H}_{\parallel} = (\vec{S}_z \cdot \vec{A} \cdot \hat{z}) \hat{z} / \gamma \hbar$$

$$\gamma^2 \hbar^2 |\vec{H}_{\perp}|^2 = |\vec{S}_z \cdot \vec{A}|^2 - |(\vec{S}_z \cdot \vec{A} \cdot \hat{z})|^2$$

Para um particular estado teremos

$$\vec{H}_{\parallel}(m_s) = - \frac{m_s}{\gamma \hbar} A_{zz} \hat{z}$$

$$\vec{H}_{\perp}(m_s) = - \frac{m_s}{\gamma \hbar} (A_{zx} \hat{x} + A_{zy} \hat{y})$$

Em termos de gráficos, isto pode ser visto na Figura 1.2-2.

Figura 1.2-2. Composição do campo externo e campo local; $\vec{H}_{ef}$ é a soma $\vec{H}_0 + \vec{H}_{local}$ e faz angulo θ_{ms} com a direção z . Na figura indicamos a direção z' .

O angulo entre o campo efetivo e o campo H_0 é dado por

$$\tan \theta_{ms} = \frac{|\vec{H}_\perp|}{|\vec{H}_0 + H_{||}|} = \frac{m_s [A_{zx}^2 + A_{zy}^2]^{1/2}}{[\gamma \hbar H_0 - m_s A_{zz}]} \quad 1.2-14$$

Com isso, podemos também calcular as energias e teremos a soma de duas energias Zeeman

$$E(m_s, m_I) = m_s g \beta H_0 + m_I \gamma \hbar |\vec{H}_{ef}|$$

onde o operador $\vec{I}$ está quantizado ao longo de $\vec{H}_{ef}$, direção esta que denominamos de z' e por isso que denotamos a projeção de $\vec{I}$

sobre z' de $m_{I'}$.

$$|\vec{H}_{ef}|^2 = \left[H_0 - \frac{m_s}{\gamma \hbar} A_{||} \right]^2 + \left[\frac{m_s A_{\perp}}{\gamma \hbar} \right]^2$$

onde trabalhamos com $A_{||}$ e $A_{\perp}$ para deixarmos explicita a relação com $m_s^{(*)}$.

$$A_{||} = A_{zz} \hat{z}, \quad ; \quad A_{\perp} = A_{zx} \hat{x} + A_{zy} \hat{y}$$

$$E(m_s, m_I) = m_s g \beta H_0 - m_I \gamma \hbar \left[\left(H_0 - \frac{m_s A_{||}}{\gamma \hbar} \right)^2 + \left(\frac{m_s A_{\perp}}{\gamma \hbar} \right)^2 \right]^{1/2} \quad 1.2-15$$

Vamos agora expressar $A_{||}$ e $A_{\perp}$ em termos de A_{ij}

$$E(m_s, m_I) = m_s g \beta H_0 - m_I \left[\gamma^2 \hbar^2 H_0^2 + m_s^2 A_{zz}^2 - 2 m_s \gamma \hbar H_0 A_{zz} + m_s^2 (A_{zx}^2 + A_{zy}^2) \right]^{1/2}$$

$$E(m_s, m_I) = m_s g \beta H_0 + m_s m_I A \left[1 + \frac{\gamma \hbar H_0}{m_s^2 A^2} (\gamma \hbar H_0 - 2 m_s A_{zz}) \right]^{1/2}$$

onde

$$A^2 = A_{zx}^2 + A_{zy}^2 + A_{zz}^2$$

Logo $m_s = 1/2$ e $m_I = 1/2$

$$E(1/2, 1/2) = (1/2) g \beta H_0 + \frac{A}{4} \left[1 + \frac{2M}{A^2} \left(\frac{M}{2} - A_{zz} \right) \right]^{1/2}$$

$$M = 2 \gamma \hbar H_0$$

Como vemos esse é o mesmo resultado que o calculado através da matriz hamiltoniana (equações 1.2-4 e 1.2-5). E como esperado, o termo de energia Zeeman eletrônico fica separado.

(*) Esses não são componentes de $\vec{A}$ no sistema de eixos principais mas sim com relação à direção de $\vec{H}_0$.

Como já dito, estamos usando uma base onde a direção z do spin eletrônico é uma, dada pelo campo $\vec{H}_0$ e a direção z' , na qual quantizamos o spin nuclear $\vec{I}$ é outra, sendo que $\vec{H}_{ef}$ depende claramente da projeção do spin como pode ser visto na figura 1.2-3.

Figura 1.2-3. Esquema espacial dos campos efetivos onde ilustramos sua dependência com $m_S \cdot \vec{H}_{local} = - \frac{m_S \hat{z} \cdot \vec{A}}{\gamma \hbar}$. O desenho é um corte no espaço onde só estamos vendo o plano que passa por H_0 e $H_{ef}(\pm 1/2)$ que estão no mesmo plano para $S = 1/2$.

Observamos então, que ao elétron transicionar de um estado para o outro, no caso $\pm 1/2 \rightarrow \mp 1/2$, o campo efetivo sentido pelo núcleo, vai mudar, dependendo principalmente de $A_{\perp}$, pois é esta a componente que muda a direção de $\vec{H}_{ef}$ e não só seu módulo como o faz $A_{\parallel}$; podendo o último mudar no máximo o sentido.

O sistema elétron-núcleo, será perturbado por um campo de m.o.

$$\mathcal{H}' = g\beta\vec{H}_0 \cdot \vec{S} - \gamma\hbar\vec{H}_{ef}(m_s) \cdot \vec{I} + g\beta H_1 S_x$$

onde $g\beta H_1 S_x = \mathcal{H}_0(t) =$ campo de microonda.

Contudo, quando de uma transição eletrônica $\vec{H}_{ef}(m_s)$ também varia, sendo assim esta parte da hamiltoniana também pode produzir transições, e ainda tem a característica de ser uma mudança súbita, poderemos então utilizar o método da aproximação súbita para calcular as probabilidades de transição devidas ao termo $\vec{H}_{ef} \cdot \vec{I}$, que como só depende do operador $\vec{I}$, causará apenas transições nucleares.

Vejamos então como se comporta a projeção de um spin $I = 1/2$, quando o eixo de quantização é mudado subitamente⁽²³⁾.

$$\vec{H}_{ef}(t) = \begin{cases} \vec{H}_{ef}(m_s = 1/2) = H_0 - \frac{\hat{z} \cdot \vec{A}}{2\gamma\hbar} & \text{antes da transição} \\ \vec{H}_{ef}(m_s = -1/2) = H_0 + \frac{\hat{z} \cdot \vec{A}}{2\gamma\hbar} & \text{depois da transição} \end{cases}$$

temos

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{zel} + \mathcal{H}_{nucl.}(t) + \mathcal{H}_{m.o}(t)$$

Se definirmos as probabilidades de transição relativas novamente teremos

$$\begin{aligned} p_{m_I}^{m_s \rightarrow m_{s+1}} &= \frac{|\langle m_s | g\beta H_1 (s^+ + s^-) | m_{s+1} \rangle|^2 |\langle m_I | \gamma\hbar H_{ef}(m_s) I_z' | m_{I'} \rangle|^2}{|\langle m_s, m_I | g\beta H_1 (s^+ + s^-) | m_s, m_I \rangle|^2} \\ &= |\langle m_I | \gamma\hbar H_{ef}(m_s, t) I_z' | m_{I'} \rangle|^2 \end{aligned} \quad 2.2-16$$

e o mesmo para as transições proibidas

$$Q_{\substack{m_s \rightarrow m_s+1 \\ m_I \rightarrow m_I+1}} = |\langle m_I' | \gamma \hbar H_{ef}(m_s, t) I_z' | m_I' + 1 \rangle|^2 \quad 1.2-16$$

Estamos interessados em estudar o que ocorre com os spins nucleares logo após a transição eletrônica.

Para então calcularmos as probabilidades de transição, só é necessário calcularmos a projeção de spin no novo campo magnético, dado que sabemos a sua projeção (auto-vetor) no campo anterior.

Chamemos de $t = 0$ o instante da transição, temos então a situação mostrada nas Figuras 1.2-4 a e b.

Figura 1.2-4. a) Esquema dos campos efetivos antes da transição eletrônica ($\vec{H}_{ef}(t < 0)$) e depois da transição ($\vec{H}_{ef}(t > 0)$).

b) Usaremos como eixos x', y' e z' e assim só faremos uma rotação; o ângulo entre $\vec{H}_{ef}(t > 0)$ e $\vec{H}_{ef}(t < 0)$ foi mantido.

Suponhamos que em $t=0$, $m_I = +1/2$ e denotemos os auto-
lores de $H_q(t>0)$ por $m_I' = | +1/2' \rangle$ e $| -1/2' \rangle$.

O operador de rotação de spinores é

$$\exp \left[i \frac{\theta}{2} \hat{n} \cdot \vec{\sigma} \right] = \cos \frac{\theta}{2} \mathbb{1} + i (\hat{n} \cdot \vec{\sigma}) \sin \frac{\theta}{2}$$

onde $\vec{\sigma}$ = matrizes de Pauli

θ = ângulo de rotação

$\hat{n}$ = versor de rotação

$\mathbb{1}$ = identidade

$$|1/2\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} ; | -1/2 \rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} ; |1/2'\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}' \text{ e } | -1/2'\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}'$$

No nosso caso $\hat{n} = \vec{r} \times \hat{z} / |\vec{r} \times \hat{z}|$ onde $\vec{r}$ é um vetor na direção z'' e $\hat{z}'$ na direção z' .

Então

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}' = \exp \left[i \frac{\theta}{2} \hat{n} \cdot \vec{\sigma} \right] \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta/2 \\ i e^{i\psi} \sin \theta/2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}' = \exp \left[i \frac{\theta}{2} \hat{n} \cdot \vec{\sigma} \right] \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i e^{i\psi} \sin \theta/2 \\ \cos \theta/2 \end{pmatrix}$$

Logo $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}' + B \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}'$

e encontramos $A = \cos \theta/2$

$$B = e^{-i\psi} \sin \theta/2$$

então:

$$|1/2, 1/2\rangle = \cos \theta/2 |1/2, 1/2'\rangle + e^{-i\psi} \sin \frac{\theta}{2} |1/2, -1/2'\rangle$$

onde

$$|1/2, 1/2\rangle = |m_s, m_I\rangle \text{ e } |1/2, 1/2'\rangle = |m_s, m_I'\rangle$$

Podemos agora calcular as probabilidades

$$P_{m_I \rightarrow m_I}^{m_S \rightarrow m_{S+1}} = |\langle 1/2, 1/2' | 1/2, 1/2 \rangle|^2 = \cos^2 \theta/2$$

$$q_{m_I \rightarrow m_I+1}^{m_S \rightarrow m_{S+1}} = |\langle 1/2, -1/2' | 1/2, 1/2 \rangle|^2 = \sin^2 \theta/2$$

e expressando em termos dos ângulos entre $\vec{H}_{ef}$ e $\vec{H}_0$ temos, expressos em 1.2-14:

$$P_{m_S \rightarrow m_{S+1}} = \cos^2 \frac{1}{2} (\theta_{m_S} - \theta_{m_{S+1}})$$

1.2-17

$$q_{m_S \rightarrow m_{S+1}} = \sin^2 \frac{1}{2} (\theta_{m_S} - \theta_{m_{S+1}})$$

onde não indicamos mais os m_I , visto que p significa $\Delta m_I = 0$ e q $\Delta m_I \neq 0$.

Vemos então que novamente os resultados coincidem com o cálculo obtido através de teoria de perturbação, ou seja as expressões 1.2-17 são exatamente iguais à 1.2.9 a e b.

Podemos agora analisar alguns casos, vendo como as probabilidades de transição dependem de A_I e A_{II} .

$$\text{Temos } \tan \theta_{m_S} = \frac{|m_S A_I|}{(\gamma \hbar H_0 - m_S A_{II})}$$

$$1. \quad |m_S A_{II}|, |m_S A_I| \ll \gamma \hbar H_0$$

$$\therefore \frac{|m_S A_I|}{(\gamma \hbar H_0 - m_S A_{II})} \approx \frac{|m_S A_{II}|}{\gamma \hbar H_0} \ll 1 \quad \text{logo } \tan \theta_{m_S} \approx \frac{|m_S A_I|}{\gamma \hbar H_0} \ll 1$$

$$\theta_{m_S} \approx \frac{|m_S A_I|}{\gamma \hbar H_0} \quad \forall m_S$$

assim

$$p \approx 1$$

$$q \approx 0$$

e só teremos transições permitidas como previsto anteriormente.

caso 2. $|m_s A_{\perp}| \ll |\hbar \gamma H_0 - m_s A_{\parallel}|$

assim $\tan \Theta_{m_s} = |m_s A_{\perp}| / (\hbar \gamma H_0 - m_s A_{\parallel}) \ll 1$

novamente $\Theta_{m_s} \approx |m_s A_{\perp}| / (\hbar \gamma H_0 - m_s A_{\parallel}) \quad \therefore \Theta_{1/2} \neq \Theta_{-1/2}$

neste caso para $\sin \Theta_{m_s} \approx |m_s A_{\perp}| / (\hbar \gamma H_0 - m_s A_{\parallel})$

$$\cos \Theta_{m_s} = 1 - \frac{1}{2} \left[|m_s A_{\perp}| / (\hbar \gamma H_0 - m_s A_{\parallel}) \right]^2$$

$$q \approx \left| \frac{A_{\perp} A_{\parallel}}{(\hbar \gamma H_0)^2 - (m_s A_{\parallel})^2} \right|^2 \ll 1$$

e teremos somente um espectro simples.

caso 3. $\hbar \gamma H_0 \ll |m_s A_{\parallel}|$

utilizando as expressões 1.2-8 a e b e desprezando os termos em H_0

$$q = A_{\parallel}^2 / A^2 \quad \text{onde } A^2 = A_{\parallel}^2 + A_{\perp}^2$$

Então, se $A_{\perp} = 0$ e a condição $\hbar \gamma H_0 \ll |m_s A_{\parallel}|$ for satisfeita teremos

$$q = 1 \quad \text{e} \quad p = 0$$

e so teremos transições proibidas. Contudo o espectro sera um espectro simples, e o fato de q ser igual a um não muda o numero de linhas do espectro.

Convencionamos então chamar

$$p = \max(p, q) \quad \text{e} \quad q = \min(p, q)$$

e o significado de transição proibida, fica sendo o da transição de menor probabilidade.

Caso 4. $\hbar \gamma H_0 \ll |m_s A_{\perp}| \ll |m_s A_{\parallel}|$

Novamente teremos o mesmo resultado que o caso 3, onde utilizamos as expressões 1.2-8 a e b e fazemos $H_0 \rightarrow 0$.

$$q = |A_{\parallel} / A|^2 \quad \text{e} \quad p = 1 - |A_{\parallel} / A|^2$$

Vemos então que os casos onde obteremos um espectro complexo são aqueles em que $\hbar \gamma H_0 \sim m_s A$ e principalmente aqueles onde

$\gamma \hbar H_0 \ll m_s A_1$; em que as transições proibidas passam a ter probabilidade de transição diferente de zero.

Vemos então que os dois procedimentos nos fornecem resultados iguais. Calcularemos agora algumas probabilidades de transição, supondo os valores de A_{ij} da mesma ordem e uma ordem de grandeza maior que $\gamma \hbar H_0$, para que tenhamos idéia de como a interação hiperfina modifica as probabilidades de transição. Apresentamos esses resultados na Tabela 1.2.1.

Tabela 1.2-1

A_{xz} (ergs)	A_{yz} (ergs)	A_{zz} (ergs)	$\gamma \hbar H_0$ (ergs)	p	q
10^{-19}	10^{-19}	10^{-20}	$5,31 \times 10^{-19}$	.999	.001
8×10^{-19}	8×10^{-19}	2×10^{-19}	$5,31 \times 10^{-19}$	.994	.006
10^{-18}	10^{-18}	5×10^{-19}	$5,31 \times 10^{-19}$	.963	.035

Se quisermos então voltar à hamiltoniana original onde somamos para os núcleos α , teremos para as energias, simplesmente que somar uma a uma onde para cada núcleo vale 1.2-4 e 1.2-5; e as probabilidades de transição serão o produto, ou seja se queremos saber a probabilidade de transição de dois núcleos vizinhos mudarem sua projeção quando de uma transição eletrônica, basta multiplicar $q_{m_s, m_{s+1}}^{\alpha=1} \times q_{m_s, m_{s+1}}^{\alpha=2} \times \dots$, pois os núcleos são independentes,

assim será feito se quisermos saber a probabilidade de que ocorra uma transição eletrônica acompanhada de n transições proibidas e $\alpha - n$ permitidas, onde α é o número de núcleos vizinhos.

1.3. SATURAÇÃO DISCRETA

O fenômeno do qual nos ocupamos e que Sanadze chamou de saturação discreta, consiste no surgimento de vários buracos numa linha inhomogeneamente alargada quando esta é saturada por um único pulso de microonda.

O resultado que normalmente observa-se quando se satura parte de uma linha de EPR inhomogeneamente alargada, é o mostrado na figura 1.3-1, e o obtido quando o fenômeno da saturação discreta esta presente na figura 1.3-2.

Este fenômeno (o surgimento dos buracos de saturação discreta) ocorre simultaneamente com a saturação dada pelo pulso de microonda (m.o.). Esta característica distingue a saturação discreta do fenômeno observado por Feher⁽¹²⁾, pois este necessita de um tempo de difusão característico para o surgimento dos buracos.

O Princípio da Saturação Discreta

Vamos considerar aqui um exemplo hipotético de um elétron $S = 1/2$ e dois núcleos com $I = 1/2$ equivalentes, onde a interação hiperfina faz com que as linhas sejam inhomogeneamente alargadas; temos então o esquema de níveis mostrado na figura 1.3-3, para um campo magnético $\vec{H}_0$ constante aplicado, onde

$$E_{\pm} = \left[(\hbar \gamma H_0 \mp \frac{1}{2} A_{||})^2 + \frac{1}{4} A_{\perp}^2 \right]^{1/2}$$

Fig.1.3.1. - Resultado usual quando se satura parte de uma linha inhomogeneamente alargada.

Fig.1.3.2. - Produção dos buracos adicionais. Saturação discreta.

Figura 1.3-3. Esquema de níveis de um sistema de um eletrôn $S = 1/2$ e dois núcleos equivalentes com $I = 1/2$. Indicamos em m_I o spin total dos núcleos.

O grupo de transições 1 são as transições $\Delta m_I = 0$ e o grupo 2, as transições onde $\Delta m_I = \pm 1$.

Teremos três transições permitidas ($\Delta m_I = 0$) com relação de intensidade 1:2:1 e quatro transições proibidas com $\Delta m_I = \pm 1$, todas de mesma intensidade, teremos também transições com $\Delta m_I = \pm 2$, as quais não indicamos na figura 1.2-3.

Os três níveis inferiores estão populados com uma população $1+n$, e os superiores com uma população menor que denotaremos por $1-n$, onde:

$$\frac{1-n}{1+n} = e^{-E/kT}$$

Suponhamos também que as transições proibidas ($\Delta m_I \neq 0$) tenha probabilidade de transição diferente de zero.

Se saturamos a transição $| -1/2, 0 \rangle \rightarrow | 1/2, 0 \rangle$ a população destes níveis após o pulso será igual a 1.

Com isso todas as transições que dependem desse par de níveis ficam afetadas visto que as populações dos mesmos não mais são as de equilíbrio. Se observarmos, após o pulso rapidamente a linha de RPE, de modo que as populações não tenham tempo de retornar ao equilíbrio observaremos que as transições proibidas ($\Delta m_I \neq 0$) que partem do nível $| -1/2, 0 \rangle$ estarão em condições de saturação parcial pelo fato deste nível ter sido depopulado.

Com isso a intensidade de absorção não será a mesma que tínhamos antes do pulso para essas transições, mas será menor e desta maneira observamos os buracos da saturação discreta; o mesmo acontece com as transições que terminam no nível $| +1/2, 0 \rangle$ que foi populado em excesso.

Este raciocínio fica mais claro quando observamos a figura 1.3-4.

O fato das transições proibidas possuírem probabilidade de transição diferente de zero nos leva a uma situação onde ao saturarmos uma transição, poderemos estar saturando não só a que esta em condições de ressonância, mas também outras que estejam relacionadas com um dos níveis que foram saturados, dando origem assim ao fenomeno da saturação discreta.

O mesmo efeito ocorrerá ao pulsarmos uma das transições proibidas.

Figura 1.3-4 a) Esquema de níveis em função do campo magnético do sistema spin eletrônico $S = 1/2$ e 2 núcleos equivalentes. $h\nu_{m.o.}$ é a energia da m.o. incidente. Indicamos os campos onde a condição de ressonância é satisfeita para algumas transições. b) Espectro de absorção após o pulso de m.o. quando os buracos da S.D. podem ser vistos. A linha $\Delta m_I = 0$ é que foi pulsada.

Estes buracos adicionais nos permitem determinar os parâmetros do tensor de interação hiperfina, pois a separação entre os buracos de S.D. com relação ao buraco central são proporcionais a $\mathcal{E}_+$ e $\mathcal{E}_-$, no caso da transição central estão situados a $\pm\mathcal{E}_+$ e $\pm\mathcal{E}_-$, e se medidos $\mathcal{E}_+$ e $\mathcal{E}_-$ para várias direções é possível calcular os A_{ij} e não somente $A_{||}$ e $A_{\perp}$.

Para esse modelo simples, a intensidade dos buracos de saturação discreta seria fácil de calcular e teríamos o buraco central com intensidade N e os laterais com intensidade $N/2$. Contudo em espectros reais, as linhas são inhomogeneamente alargadas não somente pelos núcleos mais próximos, mas também por uma série de outros fatores. Na prática dividimos o sistema de spins em vários grupos, onde dentro de cada grupo a energia de transição central é sempre a mesma.

Então quando pulsamos a transição central de um desses grupos, poderemos também estar pulsando uma das transições proibidas de outro grupo de spins. Isto não resulta em uma mudança na posição dos buracos pois os parâmetros $\mathcal{E}_+$ e $\mathcal{E}_-$ não mudam, mas torna o cálculo das intensidades bastante complexo. Por exemplo: se no mesmo caso que o anterior, pulsarmos para um grupo a transição central teremos buracos adicionais às distâncias $\pm\mathcal{E}_+$ e $\pm\mathcal{E}_-$, e se para um outro grupo estivermos pulsando a transição $| -1/2, 0 \rangle \rightarrow | +1/2, 1 \rangle$ teremos buracos adicionais medidos a partir dessa transição de $-\mathcal{E}_+$, $-2\mathcal{E}_+$ e $\pm\mathcal{E}_-$ onde o buraco $-2\mathcal{E}_+$ é devido à uma transição onde $\Delta m_I = 2$. Sendo assim a intensidade dos buracos será muito diferente dos obtidos quando só saturamos uma transição.

Em princípio sempre temos os dois parâmetros $\mathcal{E}_+$ e $\mathcal{E}_-$, porém em casos em que $m_S A_{||} \ll \gamma \hbar H_0$ (mesmo assim podemos ter

$m_S A_1 \sim \gamma \hbar H_0$) a diferença entre $\mathcal{E}_+$ e $\mathcal{E}_-$ fica muito pequena e com isso poderemos ter uma superposição dos buracos ($-\mathcal{E}_+$ e $-\mathcal{E}_-$, por exemplo) de modo que observaremos somente metade dos buracos previstos acima e com uma largura um pouco maior pelo fato de não estarem resolvidos os parâmetros $\mathcal{E}_+$ e $\mathcal{E}_-$.

Quando mencionamos que para observar os buracos de S.D. era necessário passar rapidamente pela linha, isto se deve à problemas de relaxação que precisamos abaixo.

Os parâmetros temporais envolvidos nas experiências são:

Δt = duração do pulso

$2T$ = período de modulação do campo

t = tempo de passagem pela linha em condições de não saturação = T

T_1 = tempo relaxação spin-rede

T_{21} = tempo relaxação cruzada.

Onde temos que garantir que:

(1) Δt seja menor que a distancia em tempo dos buracos pois poderíamos observar somente um buraco com uma largura maior que a do pulso, mas sem os buracos de saturação discreta resolvidos.

(2) $t \ll T_1$, pois caso contrário quando o campo atingisse a condição de ressonância de uma das transições que causam a S.D., a população do nível em questão já terá retornado à situação de equilíbrio e então não observaríamos os buracos de S.D.

(3) $t \ll T_{21}$, aqui novamente se T_{21} for menor que t , o sistema de spins já terá se termalizado internamente e não observaríamos buracos de S.D., mas sim observaríamos que após o pulso a linha toda continuou a saturar-se.

Essas três condições são obtidas, da seguinte maneira:

(1) O sistema de pulsos possui um ajuste para tempos bastante curtos (o grupo de Tbilissi pode pulsar por $\Delta t \approx 10^{-6}$ s)

(2) T_1 torna-se maior quando diminui-se a temperatura e assim normalmente as experiências são feitas a temperaturas de 4.2 K a 1.7 K.

(3) T_{21} depende da concentração, assim utiliza-se amostras com concentração suficiente para obter-se um bom sinal e pequenas para que T_{21} seja grande.

O efeito da saturação discreta nos permite determinar as constantes de interação hiperfina, contudo sua precisão fica restringida pela precisão que podemos medir a distancia entre buracos; e por mais estreito que o pulso de m.o. seja a largura do buraco é limitada inferiormente pela largura de um dos pacotes que compõe a linha de RPE, que em geral é em torno de 0.5 Gauss.

Assim a precisão obtida é muito menor que a precisão obtida por tecnicas como a de ENDOR.

Por esse motivo, ainda no grupo de Tbilissi, foi desenvolvido o que denominou-se saturação discreta de radio frequencia (S.D.R.F.) e com esse método de medida obtem-se as constantes de interação hiperfina com a mesma precisão que as obtidas por Endor, tendo com relação a Endor várias vantagens com respeito à problemas experimentais.

Não nos deteremos aqui no estudo do S.D.R.F. pois esta técnica não foi utilizada em nossas experiencias, mas os artigos de Zevin⁽²⁴⁾ e Abramouskaya⁽¹⁶⁾ fornecem uma ampla descrição do fenomeno da S.D.R.F.

CAPÍTULO II

2.1. O EQUIPAMENTO

O Espectrometro

O equipamento utilizado para a detecção do sinal de absorção consiste num espectrometro de banda X cujo diagrama de blocos é mostrado na figura 2.1-1.

Utilizamos para detecção o modo superheterodino, visto que em nossas experiencias observamos a linha de absorção e não sua derivada. Para tal, o lock-in 1 não é utilizado e o modo superheterodino nos permite observar o sinal de absorção mesmo com um sinal pequeno. Este tipo de detecção também é utilizado pelo fato de nossas amostras se saturarem com baixa potencia de microonda (m.o.).

A fonte de m.o. utilizada é um Klystron Reflex V.58 Varian, que opera no intervalo de frequencia de 8.5 a 10.0 GHz e potencia de saída máxima de 800 mW.

Para a detecção superheterodina utilizamos um oscilador local (Gun Oscillator PM 7831 - Philips) e um misturador pré-amplificador (XBH-7-60-12-50 LEL-Varian) que mistura o sinal do oscilador local com o sinal de m.o. proveniente da cavidade produzindo uma frequencia intermediária de 60 MHz. Este sinal é então amplificado por um amplificador de frequencia intermediária, o qual só

Figura 2.1-1. Espectrometro de banda X utilizado nas experiências de saturação por pulsos de alta potencia de microonda.

amplifica o sinal de 60 MHz, que é modulado em amplitude pelo sinal de RPE. O sinal de saída do A.F.I. é então demodulado e registramos o sinal normal de absorção. Para observarmos a derivada do sinal de absorção, a saída do A.F.I. é ligada ao lock-in 2, o qual modula o campo magnético através das bobinas externas.

O braço 2 do T mágico é ajustado de maneira a otimizar a sensibilidade do equipamento, fazendo com que o sinal de chegada no amplificador de frequência intermediária seja o menor possível para não saturar o detector e com isso a amplificação pode ser maior.

Controle Automático de Frequência

O controlador automático de frequência (CAF) é um sistema de realimentação que mantém a frequência do Klystron na frequência de ressonância da cavidade.

A microonda proveniente do Klystron é modulada pelo lock-in 2, numa frequência de 10 KHz. O sinal de reflexão da cavidade passa por um mínimo quando a frequência do Klystron é a frequência de ressonância da cavidade (figura 2.1-2).

Fig. 2.1.2 - Potência de microonda refletida pela cavidade.

Quando a frequência do Klystron está exatamente sobre o ponto de mínimo da curva de reflexão, o sinal que o Lock-in 2 detecta não possui nenhuma componente de 10 KHz, contudo quando a frequência da m.o. está deslocada do mínimo, o sinal detectado pelo Lock-in 2, possui uma componente de 10 KHz, e esta componente é tanto maior quanto mais se afaste a frequência da m.o. da frequência de ressonância da cavidade.

Assim quando a frequência da cavidade se modifica, o sinal de entrada no Lock-in 2, passa a não mais ser nulo e resulta num sinal D.C. na saída do Lock-in que é adicionado à voltagem do refletor do Klystron mudando então a frequência, de maneira que a frequência da m.o. volte a ser a frequência de ressonância da cavidade.

A importância do C.A.F. é que podemos detectar somente o sinal da absorção, e eliminar ruídos advindos de variação da frequência de ressonância da cavidade.

Como o sinal de C.A.F. é também amplificado pelo A.F.I. é possível ter estabilidade mesmo operando com níveis de atenuação de até 80 dB.

Sistema de Pulsos

O objetivo do sistema de pulsos é podermos saturar somente uma parte do espectro de absorção, podendo observar o espectro de absorção em condições de não saturação. Necessitamos para tal de um sistema que aumente a potência de m.o. incidente na amostra no instante e pelo tempo desejado.

Quando observamos diretamente o espectro de absorção, o

campo magnético é modulado através das bobinas externas numa frequência de 60 Hz. Sendo assim ao observarmos este sinal contra o tempo, observamos a evolução com o tempo da(s) linha(s) em observação como mostra a figura 2.1-3.

Fig. 2.1.3. - Linhas de absorção em função do tempo.

Em nossas medidas, é necessário observar a linha em condições de não saturação, pulsamos parte da linha, e observamos como o pulso saturante afetou a linha. Isto é feito da seguinte maneira; que também pode ser vista através da figura 2.1-4.

(1) O multicanal é sincronizado com a modulação do campo magnético, isto é, 60 Hz da rede de alimentação.

(2) O multicanal ao iniciar uma varredura produz um sinal de sincronismo que dispara a varredura do osciloscópio.

(3) Esse osciloscópio possui uma base de tempo retardada, de duração controlável, e seu disparo é controlado por um circuito de atraso sincronizado com a base de tempo normal. O gate-out desse osciloscópio fornece um pulso positivo com posição e duração igual à base de tempo retardada.

(4) O pulso do gate-out passa por um circuito de conformação que adapta a voltagem do pulso para as condições necessárias

para a utilização do pim modulator".

(5) Este sinal é ligado ao pim modulator, cuja atenuação é proporcional a voltagem negativa aplicada e não atenua quando a voltagem aplicada é zero (figura 2.1-5).

Assim sendo, temos no início uma potencia P_0 dada pela atenuação do Pim Modulator, mais a atenuação devido ao atenuador 1, durante o pulso e a potencia passa a ser P' dada somente pela atenuação do atenuador 1, e depois volta a ser P_0 . P_0 e P' são ajustados para que P_0 seja a potencia ótima para detectar a absorção sem saturação e que P' seja suficiente para saturar ou inverter a parte da linha na qual o pulso é aplicado.

Em nossas experiencias utilizamos normalmente um pulso de aproximadamente 50 dB, e uma duração de pulso de no mínimo 2 μ s, pois com pulsos menores que este não observamos a queima de um buraco na linha.

Para melhorar a relação sinal ruído, foi feita a média de várias varreduras. Cuidado foi tomado para que ao iniciarmos uma nova varredura a linha de EPR já tenha se termalizado, isto é, as condições iniciais de cada varredura são as mesmas.

Em nossas experiencias trabalhamos à temperatura de He líquido (4.2 °K) e para podermos atingir esta temperatura foi utilizado um criostato de imersão 8 DT - Janis, onde a cavidade ressonante fica imersa no He líquido.

A cavidade ressonante por nós utilizada, foi uma cavidade retangular de dimensões (21,8x22,8x10,2 mm) de latão recoberta por uma fina camada de ouro. O seu fator de qualidade quando imersa no He líquido é da ordem de 2000, sendo que esse fator varia

Fig. 2-1-4 SISTEMA UTILIZADO PARA GERAR PULSOS DE ALTA POTENCIA DE MICROONDA.

dependendo da posição da amostra dentro da cavidade.

Finalmente gostaríamos de mencionar que sobre a teoria da medida e justificativa de porque esse tipo de equipamento, pode ser encontrada de forma muito clara na tese de Magon⁽¹⁰⁾.

2.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O processo de hidrogenação por nós utilizado, sob a orientação do Prof. M. F. de Souza, foi uma mistura entre o procedimento utilizado por Hall⁽¹⁾ e o de Shamu⁽⁵⁾. O processo de Hall é o seguinte:

(1) A amostra de CaF_2 é mantida várias horas à uma temperatura de 600°C juntamente com o alumínio metálico de pureza 99,97% sob vácuo para purificação.

(2) São introduzidos no tubo de hidrogenização alguns cm de Hg de hidrogenio e a temperatura elevada à 800°C por algumas (6-8 horas).

(3) Espera-se esfriar e limpa-se as amostras num banho de NaOH diluído.

Hall atinge com esse processo concentrações de 10^{19} /cc, onde no final desse processo o hidrogenio é H^- substitucional, sendo que para a formação do H^0 intersticial é necessário irradiar a amostra com raios-X.

O procedimento de Shamu é o mesmo, só que a pressão de hidrogênio utilizada é de 50 atmosferas e a temperatura de 1200°C . Obtendo uma concentração de 10^{20} centros U/cc.

O método de Hall foi por nós utilizado, sendo o resultado

negativo, mesmo que melhorando a qualidade do alumínio (alumínio em pó da Harshow 99,99%).

Foi tentado então uma mistura entre os dois procedimentos, visto que também era possível a hidrogenação com pressões muito maiores.

Na maioria de nossas hidrogenações era feito vácuo na amostra juntamente com o alumínio em pó por 12 horas à uma temperatura de 600 °C. Injeta-se então 18 atmosferas de H₂ quando atingimos a temperatura de 800 °C ou 900 °C, depois limpamos as amostras pois sob sua superfície fica depositado o alumínio.

A concentração de H⁻ das amostras foi medida a partir de técnicas ópticas (infra-vermelho) sendo que a concentração variou muito para amostras diferentes mesmo que as amostras tenham sido hidrogenadas conjuntamente.

A maior concentração por nós obtida foi de 10¹⁸ H⁻/cc onde assumimos que os centros U estavam distribuídos homogeneamente por todo o volume da amostra.

É muito interessante o fato de que ao hidrogenarmos as amostras de CaF₂ sob as mesmas condições, a concentração varie tanto, pois em vários casos temos numa mesma hidrogenação amostras com concentração de 10¹⁷ /cc e amostras onde não é possível obter-se o espectro de absorção do centro U, pois caso haja centros sua concentração é muito pequena.

Em contactos com professores que também pesquisam essa mesma amostra (CaF₂:H⁻), ficamos sabendo que esses problemas não foram encontrados somente por nós, e que concentrações maiores que 10¹⁹ não foram obtidas.

Outro dos problemas que talvez possa dar origem à esse comportamento é que os monocristais de CaF_2 são de difícil clivagem, e por isso na maioria dos casos a direção das superfícies dos cristais em hidrogenização são diferentes, o que resultaria em concentrações diferentes caso a difusão do hidrogenio na matriz de CaF_2 tenha uma direção preferencial, mas não foram feitos estudos neste sentido.

Os monocristais puros de CaF_2 utilizados foram obtidos da Harshaw Chemical Company e "clivados" para se fazer as hidrogenizações.

Após as hidrogenizações os cristais são limpados e cortados em dimensões desejadas para as experiencias de E.P.R. (em torno de $1 \times 4 \times 2$ cm). Irradia-se então as amostras com raios-X de 90 KV, 15 mA por no mínimo 20 minutos.

Variando-se o tempo de irradiação, podemos variar a concentração de H° .

O processo de hidrogenação aparentemente não cria nenhum outro defeito, tanto quando observamos as amostras no infra-vermelho, visível e ultra-violeta, também não se detecta nenhum sinal quando tiramos o espectro de E.P.R. em banda X.

Após a irradiação há a formação de centros F, R e M que tornam a amostra de cor preta, centros esses que não estão ligados ao H° que agora é intersticial.

Finalmente, a estabilidade tanto dos centros U como do H° é muito grande, pois as amostras que utilizamos foram hidrogenadas há praticamente 4 anos, e guardadas à temperatura ambiente, não tendo apesar desse tempo suas concentrações variado.

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE DO PROBLEMA

INTRODUÇÃO

A estrutura do CaF_2 é uma rede cúbica simples de fluors, com os íons Ca^{+2} situados no centro de cubos alternados de F^- . O hidrogenio atomico, se difunde em posições intersticiais no centro dos cubos de F^- livres de Ca^{+2} .

O H^0 livre possui um eletron desemparelhado cuja função de onda é do tipo S. Quando situado dentro da rede de F^- , o H_i^0 , é submetido à um campo cristalino de estrutura cúbica, sendo então a função de onda do eletron desemparelhado distorcida pela presença do campo cristalino e pelos outros estados do H^0 livre. Contudo continuaremos a tratar o eletron desemparelhado como tendo spin $S = 1/2$.

Essa aproximação é boa, como já foi verificado por Hall (1) que fez um amplo estudo de RPE desse centro.

O espectro de RPE do H^0 em CaF_2 , apresenta 2 grupos de linhas, separados por aproximadamente 500 Gauss, devido à interação hiperfina com o proton do H^0 , e para algumas direções do campo magnético as linhas de cada grupo são resolvidas, a origem dessas linhas e a interação hiperfina entre o eletron desemparelhado e os

spins nucleares dos fluors primeiros vizinhos.

Para o campo magnético aplicado na direção $[111]$ dos eixos cristalográficos, o espéctro encontrado é o que mostramos no espéctro 3.1, onde as transições menos intensas entre duas linhas intensas são devidas a transições proibidas, nas quais a posição de spin de um dos spin nucleares muda de uma unidade⁽¹⁾.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nossas experiencias consistem em observar: uma ou mais linhas da componente hiperfina com os fluors primeiros vizinhos antes, durante e após a aplicação de um pulso de alta potencia de microonda em uma região da linha.

As experiencias foram feitas a 4.2 °K utilizando-se o equipamento descrito no capítulo anterior e o pulso de microonda era produzido diminuindo-se a atenuação da microonda de 70 dB para aproximadamente 20 dB durante a duração do pulso, retornando depois do pulso para a atenuação de 70 dB.

Utilizamos 2 amostras que denotaremos por amostra 1 e amostra 2, sendo a concentração da primeira maior que a da segunda. O campo magnético foi aplicado em todas as experiencias próximo à direção $[111]$.

A modulação utilizada para ser possível observar a(s) linha(s) como um todo tinha uma frequencia de 60 Hz e amplitude variável; nas experiencias a amplitude era ajustada dependendo do que queriamos observar e variou de 60 Gauss a 27 Gauss. Os valores para cada experiência serão indicados nos espéctros.

Nessas experiências verificamos que a aplicação de um único pulso de alta potência de microonda pode produzir mais de um

buraco na linha de absorção, os quais ocorrem "simultaneamente" com a aplicação do pulso. A posição e largura dos buracos dependem da posição e duração do pulso aplicado.

Dividiremos nossos resultados em dois grupos, um em que modulamos duas componentes hiperfinas e saturamos uma das transições proibidas entre essas linhas e um outro onde modulamos somente uma linha hiperfina e aplicamos o pulso no centro ou nas laterais dessa linha.

Resultados Experimentais Modulando-se Duas Linhas

Essas experiencias foram feitas com a amostra 1, que por ser mais concentrada apresenta transições proibidas mais intensas.

Os pulsos utilizados foram de 46 dB (em unidades de atenuação).

Ilustramos os resultados típicos nos espectros 3.2 a 3.5. No espectro 3.2 o pulso é aplicado na transição proibida de campo menor e observamos a formação de buracos adicionais no centro das duas componentes hiperfinas (transições permitidas). No espectro 3.3 o pulso é aplicado na transição de campo maior e novamente observamos a formação de buracos nas duas transições permitidas vizinhas. Nos espectros 3.4 e 3.5 ilustramos a dependencia dos buracos adicionais com a largura do pulso.

Nos espectros 3.3 a 3.5, observa-se também que os buracos adicionais são na realidade dois buracos bastante próximos, que ficam mais resolvidos para pulsos de microonda com duração menor.

A separação entre o pulso e o(s) buraco(s) adicional(s),

Espectro 3.2. Modulamos 2 componentes hiperfinas e saturamos a transição proibida de campo alto. Observa-se a formação de 2 buracos adicionais (b_1 e b_2) um em cada transição permitida, e o buraco na posição do pulso (p). Temperatura $4,2^\circ\text{K}$.

Espectro 3.3. Modulamos 2 componentes hiperfinas, e pulsamos a transição proibida de campo baixo, observa-se a formação de 2 buracos adicionais na mesma transição permitida (b_1 e b_3). No espectro 3.2, o pulso é mais longo e não se observa 2 buracos mas 1 só. Temperatura 4,2 °K.

Espectro 3.4. Modulamos duas componentes h_i perfinas e pulsamos uma transição proibida (campo alto) e próximo a transição permitida. Observa-se a formação de um buraco adicional bastante largo (b_1). Não se observa uma estrutura no buraco. Temperatura $4,2^\circ K$.

Espectro 3.5. Modulamos duas componentes hiperfinas e pulsamos o centro da transição proibida. O pulso é mais estreito que o do espectro 3.4. Observa-se a formação de 2 buracos adicionais em uma das transições permitidas. Os buracos são bem resolvidos (b_1 e b_3). Temperatura $4,2^\circ\text{K}$.

$H_0 = 3540$

$H_0 \parallel [111]$

são os apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Separação em Gauss entre a posição onde foi aplicado o pulso de m.o. e os buracos adicionais produzidos.

Espectro	H _{pb1} (Gauss)	H _{pb2} (Gauss)	H _{b1b3} (Gauss)	H _{mod.} (Gauss)	H _O (Gauss)
3 2	10,0 ±.5	19,2 ±.5	-	60	3540
3 3	20,0 ±.5	10,5 ±.5	1,8 ±.5	55	3540
3 4	9,8 ±.5	-	-	60	3540
3 5	8,8 ±.5	-	1,9 ±.5	50	3540

Análise dos resultados dos espectros onde modulamos duas linhas

Calculamos agora os níveis de energia, a partir das constantes de interação hiperfina medidas por Hall⁽¹⁾, para encontrar a que transições correspondem os buracos adicionais.

A hamiltoniana de spin desse sistema é

$$H_0 = g\beta\vec{H}_0 \cdot \vec{S} - \gamma_p \hbar \vec{H}_0 \cdot \vec{I}_p + B\vec{S} \cdot \vec{I}_p + \sum_{\alpha=1}^3 H_0^\alpha$$

$$H_0^\alpha = -\gamma_F \hbar H_0 \cdot \vec{I}_F^\alpha + \vec{S} \cdot \vec{A}^\alpha \cdot \vec{I}_F^\alpha$$

onde: g = fator giromagnético eletrônico;

$\vec{S}$ = spin do eletron desemparelhado;

$\vec{H}_0$ = campo externo;

$\vec{I}_p$ = spin do próton;

B = constante interação hiperfina entre eletron e o proton do H^O;

$\vec{I}_F$ = spin nuclear do ^αésimo fluor primeiro vizinho;

γ_F = fator giromagnético do núcleo do fluor;

$\vec{A}$ = tensor interação hiperfina entre o eletron e o ^αésimo fluor;

$\alpha = 1 \dots, 8$ que é o número de núcleos de fluor primeiros vizinhos.

Os dois grupos de linha, um em campo alto e outro em campo baixo são devido à interação eletrôn-proton, ou seja à

$$\mathcal{H}_0 = g\beta \vec{H}_0 \cdot \vec{S} - \gamma_p \hbar \vec{H}_0 \cdot \vec{I}_p + B \vec{S} \cdot \vec{I}_p$$

que resolvido na aproximação de campo forte resulta em quatro níveis, com

$$E(J, m_J) = -\frac{1}{4}B - m_J \gamma_p \hbar H_0 \pm \frac{B}{2} [1 + 2m_J x + x^2]^{\frac{1}{2}} \quad 3.1$$

onde: $x = (g\beta + \gamma_p \hbar) H_0 / B$

J = spin total.

O sinal de + em 3.1 refere-se aos níveis com $J = 1, m_J = \pm 1, 0$ e o sinal - ao nível com $J = 0, m_J = 0$.

Esses quatro estados, dão origem a duas transições permitidas ($\Delta m_p = 0$), uma em torno de 3000 Gauss e outra em torno de 3500 Gauss para banda X.

A interação hiperfina com os primeiros vizinhos, pode ser resolvida da mesma maneira que feita no capítulo 1, onde agora conhecemos o tensor da interação hiperfina.

O modelo de inclusão do H^O na matriz de CaF_2 , nos fornece as direções principais do tensor de interação hiperfina dos elétrons com os núcleos de F^- , sendo estas as diagonais do cubo^(1,21).

Em nossas experiencias o campo foi mantido na direção $[1 \ 1 \ 1]$, e será para esta direção que calcularemos os níveis de energia.

Para $\vec{A}^\alpha$ expresso nas coordenadas principais temos

$$\vec{A}^\alpha(r') = \begin{bmatrix} A_1^\alpha & 0 & 0 \\ 0 & A_2^\alpha & 0 \\ 0 & 0 & A_3^\alpha \end{bmatrix}$$

onde r' indica que estamos expressando $\vec{A}^\alpha$ nas coordenadas principais.

Queremos agora expressar $\vec{A}^\alpha$ nas coordenadas do laboratório onde a direção Z é a do campo magnético (figura 3.1).

Figura 3.1. Ilustração do sistema de eixos principais Z' , e sistema de eixos do laboratório z, x, y , onde escolhemos x, y , e x', y' tal que x' e z' estivessem no mesmo plano que x e z .

Rodando então o tensor $\vec{A}^\alpha(r')$ teremos

$$\vec{A}^\alpha(r) = R(\theta^\alpha) \vec{A}^\alpha(r') R(\theta^\alpha)$$

$$\vec{r} = R(\theta^\alpha) \vec{r}'$$

onde

$$R(\theta^\alpha) = \begin{bmatrix} \cos \theta^\alpha & 0 & \sin \theta^\alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta^\alpha & 0 & \cos \theta^\alpha \end{bmatrix}$$

logo

$$\vec{A}^\alpha(r) = \begin{bmatrix} A_{\perp} + (A_{\parallel} - A_{\perp}) \sin^2 \theta^\alpha & 0 & (A_{\parallel} - A_{\perp}) \sin \theta^\alpha \cos \theta^\alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ (A_{\parallel} - A_{\perp}) \sin \theta^\alpha \cos \theta^\alpha & 0 & A_{\perp} + (A_{\parallel} - A_{\perp}) \cos^2 \theta^\alpha \end{bmatrix}$$

Para $\vec{H}_0$ na direção $[1\ 1\ 1]$, teremos 2 núcleos que fazem um ângulo de $\theta = 0^\circ$ entre o raio que o liga ao H^0 e com essa direção; e 6 núcleos que fazem um ângulo de $\theta = 71^\circ$ com a direção do campo (figura 3.2).

Indicaremos os fluors de 1 a 6 por I (71°) e os 7 e 8 por I (0°).

Figura 3.2. Posição dos fluors primeiros vizinhos com relação à direção do campo. Para os fluors 1 a 6 o tensor interação hiperfina não é diagonal e para os fluors 7 e 8 o tensor é diagonal.

Como temos 8 spins nucleares com $I = 1/2$ cada estado do átomo livre se desdobrará em $(2I+1)^8 = 256$ estados. Contudo para o campo aplicado na direção $[1\ 1\ 1]$, muitos fluors são equivalentes, em particular os 6 fluors com $\theta = 71^\circ$ e os 2 fluors com $\theta = 0^\circ$ são equivalentes entre si; o que leva a uma série de níveis degenerados.

O desdobramento dos níveis, para um fluor será dado pela expressão ou seja

$$\Delta E(m_s, \Delta m_F = \pm 1) = 2m_s \left[(A_{||} - A_{\perp})^2 \sin^2 \theta^* \cos^2 \theta^* + [H_0 \gamma_F \hbar - m_s (A_{\perp} + (A_{||} - A_{\perp}) \cos^2 \theta^*)]^2 \right]^{1/2} \quad 3.2$$

$$\text{onde } \left. \begin{aligned} A_{||} &= A_{\perp} + (A_{||} - A_{\perp}) \cos^2 \theta^* = A_{zz}^{(n)} \\ A_{\perp} &= 2(A_{||} - A_{\perp}) \sin \theta^* \cos \theta^* = A_{zx}^{(n)} + A_{zy}^{(n)} \end{aligned} \right\} \quad 3.3$$

e o desdobramento total será a soma em α .

Hall⁽¹⁾ obteve as constantes de interação hiperfina, medidas por ENDOR, as quais apresentamos na tabela 3.2.

Tabela 3.2. Constantes de interação hiperfina obtidas por Hall⁽¹⁾.

Camada	$A_{ }$ Mc/seg	$A_{\perp}$ Mc/seg
1º	173,826 $\pm$ 300	69,025 $\pm$ 300
2º	2,16 $\pm$ 0,015	-,46 $\pm$ 0,015

Então

$$\Delta E(m_s, \Delta m_F(0^\circ)) = \begin{cases} 25.84 \text{ Gauss} & m_s = +1/2 \\ 35.96 \text{ Gauss} & m_s = -1/2 \end{cases}$$

$$\Delta E(m_s, \Delta m_F(71^\circ)) = \begin{cases} 9.34 \text{ Gauss} & m_s = +1/2 \\ 19.46 \text{ Gauss} & m_s = -1/2 \end{cases}$$

Para fazer o gráfico do esquema de níveis, usaremos a aproximação

$$\Delta E(m_s, \Delta m_F^{\nu}(10^\circ)) \cong 2 \Delta E(m_s, \Delta m_F^{\nu}(71^\circ))$$

e o esquema de níveis é mostrado na figura 3.3 onde indicamos também a degenerescência dos níveis.

Como visto no capítulo I, as transições com $\Delta m_F^{\nu} \neq 0$ podem ter probabilidade de ocorrer diferente de zero, devido a presença da interação hiperfina.

Para os fluors primeiros vizinhos, podemos afirmar que a probabilidade de transição das transições proibidas (q definido no capítulo I) para os fluors com $\Theta = 71^\circ$ é diferente de zero, pois as detectamos no espectro de absorção.

Calculando essas probabilidades baseando-nos no que foi feito no capítulo I teremos

$$p = \cos^2 \frac{1}{2}(\Theta - \gamma_2 - \Theta_{\gamma_2}) \rightarrow \Delta m_F^{\nu} = 0$$

$$q = \sin^2 \frac{1}{2}(\Theta - \gamma_2 - \Theta_{\gamma_2}) \rightarrow \Delta m_F^{\nu} = \pm 1$$

sendo

$$\tan \Theta_{m_s} = |m_s A_{\perp}| / |\gamma_F h H_0 - m_s A_{\parallel}|$$

onde $A_{\perp}$ e $A_{\parallel}$ os definidos pelas equações 3.3.

Obtemos os resultados da tabela 3.3 para $H_0 = 3540$ Gauss.

Tabela 3.3. Probabilidades de transição para os fluors 1^{25} vizinhos.

Θ	p %	q %	q/p _{calc}	q/p _{exp} *
71°	98,2	1,73	,017	,010
0°	1	0	-	-

* medido a partir do espectro 3.2.

Fig. 3.3 - Desdobramento do nível de energia $E_0(m_s, m_p)$, mostrando da esquerda para a direita, o efeito da adição da interação hiperfina com o α -ésimo núcleo. O campo H_0 está aplicado na direção $\langle 111 \rangle$ e como consequência temos $\Delta E'_\alpha(0^\circ) = 2\Delta E'_\alpha(71^\circ)$. Os números as sinalados acima de cada nível dão o número de estados para aquela energia.

Existe então condições para que as transições proibidas fiquem saturadas; e são estas que fornecem as intensidades de linha observada entre duas transições permitidas.

Para comparar esses resultados com os que obtivemos experimentalmente, faremos o raciocínio somente com três núcleos, dois com $\Theta = 71^\circ$ e 1 com $\Theta = 0^\circ$, e mostrando o esquema de níveis e transições na figura 4.4.

Se a transição proibida $|-1/2, 0\rangle \leftrightarrow | +1/2, 1\rangle$ é saturada por um pulso de microonda, e observamos após as transições $|-1/2, 1\rangle \leftrightarrow | +1/2, 1\rangle$ e $|-1/2, -1\rangle \leftrightarrow | +1/2, -1\rangle$, veremos que estas estarão parcialmente saturadas, e então para esses níveis de energia, teremos um buraco separado do pulso por -9,34 Gauss e um outro para o outro lado separado por 19.5 Gauss centrados nas transições permitidas $(1 \leftrightarrow 1)$ e $(-1 \leftrightarrow -1)$. Essa é a situação ilustrada no espectro 3.3.

Podemos ainda afirmar que se $\vec{H}_0$ esta perfeitamente alinhado na direção $[1\ 1\ 1]$, a transição proibida é feita somente pelos fluors com $\Theta = 71^\circ$, e não devemos observar buracos à distancia $\Delta E(m_s, \Delta m_f(\Theta=0^\circ))$, pois para esses nucleos a interação hiperfina é diagonal, o que resultará num "campo hiperfino" perfeitamente alinhado com o campo externo, tornando assim a probabilidade de transição proibida para esses núcleos identicamente igual a zero.

Levando a análise somente até os primeiros vizinhos fomos possível entender que transições são envolvidas quando saturamos uma transição proibida. Resta-nos ainda analisar a estrutura observada nos buracos das transições permitidas e para tal é necessário o efeito dos segundos vizinhos. Retornaremos a essa análise após analisarmos o segundo conjunto de experiencias.

Fig. 3.4. a) Esquema de níveis de 1 elétron e 3 núcleos (2 com $\theta = 71^\circ$ e 1 com $\theta = 0^\circ$). Satura-se os níveis ligados pela flexa contínua e os níveis com flexa descontínua ficam saturados. Indicamos à direita um estado, e outro correspondente a uma transição proibida (1 m_l^B muda).

b) Linhas de absorção do sistema, incluindo as transições proibidas.

Resultados experimentais modulando-se uma componente hiperfina

Nessas experiencias foram utilizadas as duas amostras, os pulsos utilizados foram em torno de 50 dB; e a modulação de 60 Hz teve amplitudes diferentes que variavam em torno de 30 Gauss.

Ilustramos quatro posições de pulsos, no espectro 3.6. O pulso foi aplicado no centro da linha e observa-se na passagem seguinte da modulação dois buracos adicionais, no espectro 3.7 o pulso é aplicado na lateral esquerda ainda dentro da linha e observa-se a formação de um buraco adicional, no espectro 3.8 o pulso é aplicado praticamente "fora" da linha (a intensidade de absorção é praticamente zero e observa-se na mesma passagem da modulação a formação de um buraco adicional e no espectro 3.9 o pulso é aplicado na lateral direita e na próxima passagem observa-se a formação de um buraco adicional.

A separação entre os buracos e o pulso são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Separação de Gauss entre os buracos adicionais e o pulso.

Espectro	$H_{pb1} \text{ (Gauss)}$	$H_{pb2} \text{ (Gauss)}$	H_{mod}	H_o	Amostra
3.6	$4,8 \pm 0,5$	$5,65 \pm 0,5$	35	3420	2
3.7	$3,9 \pm 0,5$	-	31	2955	2
3.8	$3,9 \pm 0,5$	-	22	3030	1

Análise dos resultados das experiencias modulando-se uma componente hiperfina

Calcularemos novamente o espectro de energia levando em

Espectro 3.6. Modulamos 1 componente hiperfina e saturamos o centro, na mesma modulação observa-se o surgimento de um buraco adicional (b_1), na próxima modulação observa-se novamente b_1 , o buraco devido ao pulso (p) e outro buraco adicional b_2 . Temperatura $4.2^\circ K$.

Espectro 3.7. Modulamos 1 componente hiperfina. Saturamos a lateral esquerda e observa-se na mesma modulação um buraco adicional b_1 . Na próxima modulação observa-se 2 buracos, um é b_1 e o outro é o buraco invertido na posição do pulso (p).

Espectro 3.8. Modulamos 1 componente hiperfina e saturamos a lateral esquerda, praticamente "fora" da linha. Observa-se a formação de um buraco adicional b_1 . Não se observa um buraco na posição do pulso. Temperatura $4,2^\circ\text{K}$.

Espectro 3.9. Modulamos 1 componente hiperfina e saturamos a lateral direita. Na próxima modulação observa-se um buraco adicional (flexa).

conta o efeito da interação hiperfina com os segundos vizinhos para o campo $\vec{H}_0$ aplicado na direção $[111]$.

Os fluors segundos vizinhos são 24 a uma distância de $\frac{3a}{\sqrt{11}}$ do hidrogenio, onde a é o parametro de rede da rede de fluors.

Para esta direção do campo, temos três grupos de fluors equivalentes entre si, 6 fluors que fazem um angulo $\cos \theta = 1/\sqrt{33}$, 12 que fazem um angulo $\cos \theta = 2/\sqrt{33}$ e 6 com $\cos \theta = 5/\sqrt{33}$.

Cada um dos núcleos segundos vizinhos, desdobrara os estados do sistema eletron, núcleo proton e núcleos primeiros vizinhos em 2 outros estados. Como são 24 núcleos teremos que cada estado se desdobrará em $(2I + 1)^{24} = 16.777216$ novos estados, sendo contudo muitos desses estados degenerados devido à equivalencia de núcleos segundos vizinhos.

Como a interação é novamente a interação hiperfina, o cálculo de desdobramento é exatamente o mesmo que feito para os fluors primeiros vizinhos, onde substituiremos em 3.2 e 3.3 os valores de $A_{||}$ e $A_{\perp}$ relativos aos segundos vizinhos (Tabela 3.2).

Desta maneira obtemos os resultados da tabela 3.5, onde o desdobramento foi calculado para vários campos.

Os níveis de energia devido aos segundos vizinhos, foram calculados fazendo-se todas as possíveis combinações dos estados do 1 núcleo, levando-se em conta os 24 núcleos.

Foi feito um programa de computador para calcular os níveis de energia devido aos segundos vizinhos (Apêndice 1). Encontramos que os níveis de energia formam praticamente um contínuo, contudo com relação de degenerescencia entre os diversos níveis podendo ser bastante descontínua.

Tabela 3.5. Desdobramento dos níveis de energia devido à um núcleo segundo vizinho para diversos campos.

$\cos \Theta$	m_S	E (Gauss)	$n^\circ F^-$	H_O	$\cos \Theta$	m_S	E (Gauss)	$n^\circ F^-$	H_O
$1/\sqrt{33}$	+	4,43	6	3030	$1/\sqrt{33}$	+	4,30	6	2955
	-	4,27				-	4,16		
$2/\sqrt{33}$	+	4,37	12		$2/\sqrt{33}$	+	4,26	12	
	-	4,32				-	4,21		
$5/\sqrt{33}$	+	4,85	6		$5/\sqrt{33}$	+	3,97	6	
	-	4,62				-	4,51		
$1/\sqrt{33}$	+	5,37	6	3540	$1/\sqrt{33}$	+	4,96	6	3420
	-	4,99				-	4,82		
$2/\sqrt{33}$	+	5,09	12		$2/\sqrt{33}$	+	4,92	12	
	-	5,04				-	4,87		
$5/\sqrt{33}$	+	4,80	6		$5/\sqrt{33}$	+	4,63	6	
	-	5,34				-	5,17		

O cálculo das probabilidades de transição também pode ser feito da mesma maneira que para os primeiros vizinhos, onde as constantes de interação hiperfina são substituídas pelos valores relativos aos núcleos segundos vizinhos. Obtemos assim as probabilidades de transição indicadas na Tabela 3.6.

Apesar de termos praticamente um contínuo de níveis o fato de ocorrer uma transição proibida, nos define para cada estado inicial um único estado final possível para a transição, pois é somente um núcleo segundo vizinho que muda a projeção de seu spin, assim sendo, a separação em energia entre uma transição permitida e uma proibida, só pode ser igual à um dos valores da Tabela 3.5, se o campo aplicado coincidir com um dos campos onde o desdobramento

foi calculado. Isso explica porque observamos resultados discretos (Figura 3.5).

Tabela 3.6. Probabilidade de transição das transições proibidas (q) e permitidas (p) para os fluors segundos vizinhos quando um campo de m.o. é aplicado.

cos θ	p %	q %	q/p _{calc.}	H _O (G)
1/ $\sqrt{33}$	99,999	1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁶	3000
2/ $\sqrt{33}$	99,999	5x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁶	
5/ $\sqrt{33}$	99,996	3,8x10 ⁻³	4x10 ⁻⁵	
1/ $\sqrt{33}$	99,999	---		3540
2/ $\sqrt{33}$	99,999	3x10 ⁻⁴	3x10 ⁻⁶	
5/ $\sqrt{33}$	99,998	2x10 ⁻³	2x10 ⁻⁵	

Queremos ainda mencionar, que o fato da probabilidade de transição da transição proibida, ser bem menor que para os núcleos primeiros vizinhos (treze em dez mil), não nos causa problemas, pois se saturarmos uma transição proibida, isso significa que igualamos a população dos estados envolvidos (a potencia da m.o. é suficiente para tal) e ao observarmos outras transições relacionadas com o par de nível acima citado, observaremos que estas transições estão parcialmente saturadas.

Por outro lado, se é uma transição permitida que estamos saturando, dificilmente observaremos a saturação produzida nas transições proibidas, devido a mudança de população, pelo fato de que as transições proibidas contribuem pouco para a intensidade de absorção.

Finalmente, retomando às experiencias onde modulamos

Figura 3.5- . Esquema de níveis, partindo de um dos níveis devido aos núcleos primeiros vizinhos, que indicamos por (m_s, m_I) sendo m_s a projeção do spin eletrônico e m_I a projeção do spin total dos oito núcleos primeiros vizinhos.

A direita indicamos, o spin dos 24 núcleos segundos vizinhos, e ressaltamos o núcleo i , e indicamos uma transição permitida (todos os núcleos se mantêm com a mesma projeção) e a proibida onde o núcleo i muda sua projeção.

duas componentes hiperfinas, vemos que apesar da ordem de grandeza do espaçamento entre os buracos produzidos em uma das transições permitidas próximo a diferenças de energia devido aos segundos vizinhos, o valor medido ainda é duas vezes menor do que os calculados na Tabela 3.5. Contudo vemos que as possíveis diferenças de energia devido a níveis somente de primeiros vizinhos, são muito maiores que as diferenças encontradas, e achamos, que esta estrutura seja originada na interação com os fluors segundos vizinhos, não sendo contudo, um processo semelhante ao utilizado para interpretar as experiencias onde modulamos somente uma componente hiperfina.

CONCLUSÕES

Comparando os resultados obtidos, com os resultados calculados a partir das constantes de interação hiperfina já conhecidas⁽¹⁾, isto é, a separação entre os níveis de energia e as probabilidades de transição, para os primeiros e segundos vizinhos, concluímos que o fenomeno observado pode ser interpretado a partir da teoria da Saturação Discreta, ou seja, os buracos adicionais observados são buracos de saturação discreta devido aos núcleos de fluor primeiros e segundos vizinhos.

Devido a ordem de grandeza das probabilidades de transições proibidas para os núcleos segundo-vizinhos, devemos estar em todas as nossas experiencias saturando diretamente a transição proibida e observando a saturação discreta, nas transições permitidas.

Para que a estrutura observada nos buracos de saturação discreta nas experiencias onde modulamos duas componentes hiperfinas

possa ser interpretada ainda é necessário um pouco mais de estudo do sistema, no que tange as intensidades relativas e separação entre as transições permitidas e proibidas devido a segundos vizinhos, bem como um estudo do comportamento dos níveis de energia quando o campo magnético não está perfeitamente alinhado na direção $[111]$, situação na qual calculamos os níveis de energia.

Uma possível explicação, mas que ainda nos falta estudo para afirmá-la, é que, ao saturarmos a transição proibida, estamos na verdade saturando um conjunto de transições devido a segundos vizinhos. Se duas dessas transições forem muito mais intensas que as restantes, isso nos levaria a formação de dois buracos na transição permitida separados por duas vezes a separação entre os níveis saturados.

Para tal, é necessário que se tenha saturado, uma porção considerável da linha de absorção da transição proibida, e isso foi feito, pois a largura do buraco criado na própria transição proibida é de $1,8 \pm 0,5$ Gauss, e a separação entre os buracos da estrutura também é dessa ordem.

Gostaríamos ainda de mencionar, que na bibliografia por nós conhecida até o momento, todos os fenomenos de saturação discreta observados, tinham lugar em linhas não resolvidas.

SUGESTÕES

O estudo da saturação discreta por radio frequência e o estudo da dependencia angular dos buracos de saturação discreta permitirá a obtenção das constantes de interação hiperfina tão precisas quanto as obtidas por Hall, bem como entender-se a origem da estrutura dos buracos de saturação discreta.

Fazendo-se experiencias a temperaturas menores que 4°K , deverá ser possível detectar-se um buraco de saturação discreta nas transições proibidas quando o centro das transições permitidas forem pulsadas; isto não nos foi possível devido a ruidos presentes à temperatura de $4,2\text{ K}$.

A saturação discreta, por fluors primeiros vizinhos com $\theta = 0^{\circ}$ também poderá ser observada se variarmos um pouco a direção do campo, este seria um resultado bastante interessante, pois ao pulsarmos uma transição proibida, a transição permitida segunda vizinha deverá também se saturar; contudo o espectro de absorção não será mais tão bem resolvido como o é para $\vec{H}_0$ na direção $[111]$.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Hall, J.L. and Schumacher, R.J. Phys. Rev., 127, 1892 (1962).
- (2) Bessent, R.G.; Hayes, W. e Hodby, J.W. Proc. R. Soc., A297, 376 (1967).
- (3) Bessent, R.G.; Hayes, W.; Hodby, J.W. e Smith, P.H.S. Proc. R. Soc., A309, 69 (1969).
- (4) Elliott, R.J.; Hayes, W.; Jones, G.D.; MacDonald, H.F. and Sennett, C.T. Proc. R. Soc., A289, 1 (1965).
- (5) Shamu, R.E.; Hartmann, W.H. e Yasaitis, E.L. Phys. Rev. 170, 822 (1968).
- (6) Beaumont, J.H.; Gee, J.V. and Hayes, W. Sol. St. Phys. 3, L152 (1970).
- (7) Singh, R.S.; Galipeau, D.W. and Mitra, S.S. J. Chem. Phys., 52, 2341 (1970).
- (8) Feldman, D.W.; Castle, J.C. Jr. e Murphy, J. Phys. Rev. 138, A 1208 (1965).
- (9) Klemens, P.G. Phys. Rev. 138, A 1217 (1965).
- (10) Magon, C. - Tese de Mestrado - Instituto de Física e Química de São Carlos - USP (1979).
- (11) Bekauri, P.I.; Berulava, B.G.; Sanadze, T.I. e Khakhanashvili, O.G. Soviet Phys., JETP, 25, 292 (1967).
- (12) Feher, G.; Gere, E.A. Phys. Rev., 114, 1245 (1959).
- (13) Sanadze, T.I. e Khutsishvili, G.R. Sov. Phys., JETP, 29, 248 (1969).
- (14) Clogston, A.M.; Gordon, J.P.; Jaccarino, V.; Peter, M. e Walker, L.R. Phys. Rev., 117, 1222 (1960).
- (15) Bekauri, P.I.; Berulava, B.G.; Sanadze, T.I.; Khakhanashvili, O.G. e Khutsishvili, G.R. Sov. Phys., JETP, 32, 200 (1971).
- (16) Abramovskaya, T.A.; Berulava, B.G. e Sanadze, T.I. Sov. Phys. JETP, 39, 145 (1974).
- (17) Portis, A.M. Phys. Rev., 91, 1071 (1953).
- (18) Bloembergen, N.; Shapiro, S.; Pershan, P.S. e Artman, J.O. Phys. Rev., 114, 445, 1959.

- (19) Hoang, V.U.; Chapellier, M. e Goldman, M. J. de Physique, 30, 427 (1969).
- (20) Khutsishvili, G.R. e Sanadze, T.I. Proc. 18th Ampere Congress on Magnetic Resonance and Related Phenomena (1975).
- (21) Abragan, A. e Bleaney, B. Eletron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Claredon Press, Oxford (1970).
- (22) Sanadze, T.I. e Khutsishvili, G.R. JETP, 32, 419 (1971).
- (23) Davydov, S.A. Quantum mechanics. Addison-Wesley Publishing Company, USA (1968).
- (24) Zevin, V. Ya.; Brik, A.B. Sov. Phys. Sol. State, 13, 2913 (1972).
- (25) Poole, C.P. Jr. e Farach, H.A. The Theory of Magnetic Resonance. John Wiley & Sons (1972).