UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Tese apresentada para obtenção do Título de Mestre em Física:

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA: TEORIA DA MEDIDA. RELAXAÇÃO ELETRÔNICA DO HIDROGÊNIO ATÔMICO INTERSTICIAL EM CaF_2: EVIDÊNCIA DA DIFUSÃO ESPECTRAL.

por: CLÁUDIO JOSÉ MAGON

orientador: HORÁCIO CARLOS PANEPUCCI

02/julho/1979

754

Eu sai da minha terra
por ter sina viageira
cum dois meses de viagem
eu vivi uma vida inteira
sai bravo, cheguei manso
macho da mesma maneira
estrada foi boa mestra
me deu lição verdadeira
coragem num tã no grito
e nem riqueza na algibeira
e os pecado de domingo
quem paga ẽ a segunda feira

(paulo vanzolini)

dedico este trabalho ã minha esposa
e aos meus pais.

INDICE

AGRADECIMENTOS 1
RESUMO 3
ABSTRACT 4

CAPITULO I: TEORIA DA MEDIDA DA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA ELETRÔNICA

I.1 - Introdução 5
I.2 - Alguns aspectos do fenômeno da ressonância paramagnética eletrônica - Descrição semi-clássica - As equações de Bloch 8
I.3 - Observações 19
I.4 - Amostra paramagnética no interior de um solenoide ideal - Efeitos macroscópicos 22
I.5 - Impedância equivalente 25
I.6 - O espectrômetro 27
I.7 - Circuito equivalente - Coeficiente de Reflexão da cavidade 30
I.8 - Algumas propriedades da transformação $\hat{T}$ - $\hat{S}$ 34
I.9 - Coeficiente de reflexão da cavidade para $H_o \neq \omega/\gamma$ 38
I.10 - Alterações no coeficiente de reflexão da cavidade devido à ressonância paramagnética 46
I.11- O detetor 57
I.12- Finalidade do braço B_3 60
I.13- Como utilizar o braço B_3 76
I.14- Cálculo do campo magnético da microonda na cavidade ressonante 89
I.15- Controle automático da frequência - CAF 93

Referências 99

CAPITULO II: O FENOMENO DA RELAXAÇÃO - TEORIA E METODOS DE MEDIDA

II.1 - Introdução 100
II.2 - O fenômeno da relaxação 101
II.3 - Método das "rate equations" para spins idênticos 104
II.4 - Método das "rate equations" para spins de diferentes espécies 113
II.5 - Saturação da ressonância paramagnética eletrônica 121
II.6 - Métodos experimentais utilizados na determinação dos tempos de relaxação 126
II.7 - Método de saturação contínua 128
II.8 - Método de saturação - recuperação 130
II.9 - Método de inversão - recuperação 134
II.10- O espectrômetro 144
II.11- Sequência de pulsos 155

Referências 160

CAPITULO III: MEDIDA E INTERPRETAÇÃO DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO ELETRÔNICO DO HIDROGÊNIO ATÔMICO EM CaF_2.

III.1 - Introdução 163
III.2 - A amostra 165
III.3 - Hamiltoniano de spin 168
III.4 - Saturação contínua 182
III.5 - Alargamento não homogêneo 190
III.6 - Inversão - recuperação 199
III.7 - Saturação - recuperação 206
III.8 - Dependência dos tempos de relaxação com o campo magnético estático e com a temperatura 213
III.9 - Discussão dos resultados 218
III.10- Resultados complementares 230
III.11- Conclusões 235

Referências 237

APÊNDICE: $\chi''(t)$ para uma linha não homogeneamente alargada - aproximação de passagem não - adiabática 238

Referências 249

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, em primeiro lugar, ao Prof. Horácio Carlos Panepucci, pela sua amizade, confiança e orientação. Sua amizade permitiu que o nosso relacionamento fosse agradável e que as discussões resultassem em idéias construtivas ao aprimoramento da minha maturidade científica. Sua confiança me estimulou e ao retribuí-la pude tornar mais profunda a nossa interação. Há um velho ditado, já incorporado à literatura popular, que diz: "ensine-o a pescar, ao invés de dar-lhe o peixe". Com a orientação que recebi do Prof. Panepucci, pude, mais uma vez em minha vida, sentir o significado destas palavras.

Importante, também, é mostrar o meu agradecimento ao Prof. Carlos Alberto Olivieri, colega e amigo, pela sua ajuda indispensável na parte experimental e pelas valiosas discussões que mantivemos. Da mesma maneira, agradeço ao Prof. René Ayres Carvalho, à Profa. Maria Cristina Terrile e ao Prof. Horácio A. Farach, que também contribuiram grandemente à minha formação profissional. Ao Prof. Roberto Luzzi agradeço, pelas suas sugestões e discussões esclarecedoras.

Sinto-me também satisfeito com o apoio que recebi de todos os membros do grupo de "ressonância magnética e magneto-ótica" e a eles dou o meu agradecimento.

A preparação das amostras foi realizada pelo grupo de "crescimento de cristais" e em particular agradeço ao Prof. Milton F. de Souza e à Bel. Yvone M.M. Hornos pela colaboração que recebi. Aos setores do departamento - "oficina mecânica", "oficina eletrônica", "computação" e "liquefação de Hélio" - E à sua direção, professores e técnicos transfiro os meus sinceros agradecimentos.

Quero agradecer também à minha esposa pelo carinho e paciência na correção dos manuscritos.

Ao Prof. Valentin Obac Roda pela assistência técnica.

Ao Departamento de Física e Ciência dos Materiais de São Carlos e ao CNPq pelo apoio recebido e por permitir-me dedicar o tempo necessário para elaborar este trabalho.

Ao Sr. Ervino Carlos Ziemath pelos desenhos.

À Srta. Marta Bastos Pereira, que datilografou este trabalho.

À todas as pessoas que, diretamente ou indiretamente me ajudaram, e que não intencionalmente, terei esquecido de mencionar.

RESUMO

Na primeira parte deste trabalho, são discutidos alguns fatores que determinam a forma correta de operação de um espectrometro convencional de RPE. Um sistema específico, possuindo o circuito usual de "ponte de microonda", é analisado e as condições ideais para a realização da medida das duas componentes da susceptibilidade magnética complexa são determinadas. A seguir, mostramos os resultados encontrados para a relaxação eletrônica do hidrogênio atômico intersticial no CaF_2. As medidas foram efetuadas utilizando técnicas de microonda pulsada, a 3 KGauss, para temperatura entre 1.6 e 4.2 ^{o}K. Os resultados experimentais foram interpretados, através dos dois processos seguintes:- difusão espectral entre spins pertencentes a uma mesma linha de absorção, e relaxação cruzada entre as diferentes componentes hiperfinas do espectro de absorção. A estes dois processos relacionamos tempos característicos da ordem de 10 ms a 60 ms, respectivamente.

ABSTRACT

In the first part of this work some factors are dicussed which determine the correct way of operation of a convenctional EPR spectrometer. A specific system, having the usual "microwave bridge" circuit, is analysed and the ideal conditions for the measurement of both components of the complex magnetic susceptibility are determined. We show results for the electronics relaxation of an interstitial atomic hydrogen in CaF_2. Measurements were performed using the pulsed microwave technique at 3 kilogauss for temperatures between 1.6 and 4.2 ^{o}K. The experimental results were interpreted by means of two processes: - Spectral diffusion between spin states belonging to the same absorption line, and cross relaxation between different hyperfine components of the absorption spectrum. The characteristic times assigned to these processes are of the order of 10 ms and 60 ms respectively.

CAPÍTULO I

TEORIA DA MEDIDA DA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA ELETRÔNICA

I.1 - Introdução

Os primeiros experimentos em ressonância paramagnética eletrônica (RPE) datam de 1945. Desde então, um extenso e contínuo progresso foi efetuado neste campo, tornando-o importante para os cientistas de diversas áreas, tais como: físicos, químicos, biólogos e médicos.

Em vista de sua longa idade, este ramo da pesquisa já tem sua estrutura matemática e teórica bastante desenvolvida, e inúmeros livros já foram escritos, a fim de condensar toda a literatura esparsa existente sobre o assunto.

As técnicas experimentais foram aperfeiçoadas e diversificadas, forçando a feitura de diversos livros, que incluem a apresentação e discutem a teoria das técnicas experimentais envolvidas no campo.

O propósito deste trabalho, não é discorrer sobre o assunto acompanhando o desenvolvimento histórico que se deu, pois isto tornaria o texto muito extenso e de certa forma redundante, pois a literatura existente - livros e artigos - já tratam do assunto com bastante maturidade e clareza.

Este capítulo não foi escrito no sentido de tentar englobar todas as particularidades e sofisticações envolvidas nas técnicas experimentais, mas sim, voltado para os aspectos gerais que definem os experimentos de RPE. O aparecimento de um grande

número de técnicas experimentais cada vez mais refinadas, e algumas mostrando novos aspectos da teoria, tornam impossível a execução de um trabalho completo sobre o assunto, a não ser através de um livro de grande porte.

Este capítulo foi incluido com o interesse de auxiliar estudantes de graduação e cientistas em fase de mestrado, que estão tomando pela primeira vez o contato com este campo da pesquisa experimental, e o nosso objetivo é fornecer um mínimo de conceitos, que dentro do possível serão gerais, que permitam estabelecer critérios e formas de operação de um espectrômetro convencional de RPE.

Este assunto já tem sido discutido por outros autores (por exemplo veja as referências de 1 a 8), mas um tratamento compacto e acessível aos estudantes a que se destina este trabalho, não é fácil de ser encontrado. A maioria dos livros textos dedicam a este problema no máximo uma ou duas secções, o que é insuficiente para se obter uma compreensão satisfatória da questão. Mesmo os livros que em todos os capítulos abordam questões experimentais, não nos fornecem as informações de uma forma acessível. É o caso do livro de Poole (1967), que por possuir as características de um livro de consultas contém as informações básicas muito diluidas. O livro que mais se aproxima ao tratamento que queremos dar é o de Talpe (1971) mas que apesar disto, também não atende às nossas necessidades, devido à sua complexidade. Portanto o que pretendemos com este capítulo é apenas determinarmos as idéias fundamentais de uma forma compacta e clara, baseadas em poucos conceitos iniciais, os quais podem facilmente ser

assimilados pelo leitor.

Particularizaremos o nosso problema, à análise de um espectrômetro do tipo - "ponte de microondas" - contendo em cada um dos braços do T mágico um klystron, uma cavidade ressonante de reflexão, uma impedância variável e um diodo detetor. O tratamento matemático dado ao problema será extremamente simples e procuraremos não nos envolver muito nos aspectos da teoria do eletromagnetismo em que se baseia a instrumentação da RPE. Utilizaremos sempre circuitos equivalentes, que definem os componentes de microondas, e os coeficientes de reflexão serão calculados a partir do conhecimento da impedância equivalente de cada circuito.

A finalidade de tal espectrômetro é servir como um instrumento para medir a susceptibilidade magnética ($\hat{\chi}$) da amostra. Na nossa discussão assumiremos que $\hat{\chi}$ é a constante do problema , determinada pelas características da amostra pelo campo magnético total aplicado

Procuraremos encontrar as condições ideais nas quais o espectrômetro é capaz de detetar a absorção (χ'') - a componente imaginária de $\hat{\chi}$ - ou a dispersão (χ') - a componente real de $\hat{\chi}$. Mostraremos em cada um dos casos como otimizar o sinal, escolhendo corretamente o ajuste que deve ser efetuado no instrumento.

Caso nada seja mencionado durante o texto, assumiremos que não existem fontes de ruído ou seja, todos os componentes são ideais, e adotaremos o sistema de unidades CGS durante todo o trabalho. Feher (1957) discutiu alguns fatores que limitam a sensibilidade do espectrômetro de RPE, analisou alguns sistemas específicos e os resultados foram verificados pela medida da relação si-

nal-ruído de conhecidas quantidades de um radical livre.

I.2 - Alguns aspectos do fenômeno da ressonância paramagnética eletrônica - Descrição semi-clássica - As equações de Bloch

O fenômeno da ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é uma manifestação da matéria, que só pode ser compreendida totalmente por meio da teoria quântica. Muito embora, em muitos casos, um tratamento semi-clássico pode ser uma boa descrição do problema. Verifica-se experimentalmente que certas substâncias obedecem as equações fenomenológicas propostas por Bloch (1946), as quais se baseiam em um modelo semi-clássico para descrever a dinâmica do sistema de spins. Este modelo, menos geral que o da mecânica quântica, mas nem por isso incorreto, permite uma visualização mais clara e um entendimento mais fácil do fenômeno.

Por estas razões, pretendemos nesta secção dar este enfoque semi-clássico, porém deixando claro que o nosso objetivo não é descrevê-lo em todos os seus detalhes e nem analisar todas as alternativas experimentais. Para isto existem bons livros textos, como por exemplo Pake (1973) e Abragam (1961). Pretendemos apenas dar as idéias fundamentais, de forma que haja uma boa ligação e continuidade com o restante do capítulo.

Consideremos um dipolo magnético com momento angular total $\hbar\vec{J}$. Se o dipolo possue uma carga negativa, seu momento magnético será:

$$\vec{\mu} = -g\,\beta\,\vec{J} \qquad \text{(I.2-1)}$$

onde a constante g é definida nesta equação e comumente denominada de *fator g* e β é o *magneton de Bohr:*

$$\beta = \frac{|e|\hbar}{2mc} = 9.273\ 10^{-21}\ \text{ergs.gauss}^{-1} \quad . \qquad (I.2\text{-}2)$$

De uma forma alternativa $\vec{\mu}$ pode ser escrito em termos do *fator giromagnético* γ, da seguinte forma:

$$\vec{\mu} = -\gamma\hbar\vec{J} \quad . \qquad (I.2\text{-}3)$$

Na presença de um campo magnético, estes dipolos sofrem a ação de um torque:

$$\vec{T} = -\vec{H} \times \vec{\mu} \qquad (I.2\text{-}4)$$

e portanto, classicamente a variação temporal de $\vec{\mu}$ será dada por:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma\ \vec{H} \times \vec{\mu} \quad . \qquad (I.2\text{-}5)$$

Uma dedução baseada na teoria quântica resulta numa equação idêntica a esta para o valor médio do operador $\vec{\mu}$.

Se a substância possue n dipolos magnéticos, a magnetização resultante:

$$\vec{m} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{n} \vec{\mu}_i \qquad (I.2\text{-}6)$$

satisfaz a equação clássica:

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = \gamma(\vec{H} \times \vec{m}) \qquad (I.2\text{-}7)$$

Se $\vec{H}$ for constante é fácil demonstrar que $\vec{m}$ precessiona em torno de $\vec{H}$ a uma frequência constante:

$$\omega_L = \gamma |\vec{H}| \qquad \text{e,} \qquad \text{(I.2-8)}$$

ω_L é denominada de *frequência de precessão de Larmor*.

Mas, em geral, os experimentos de RPE utilizam uma campo magnético, como mostrado na figura I.2-1, escrito da seguinte forma:

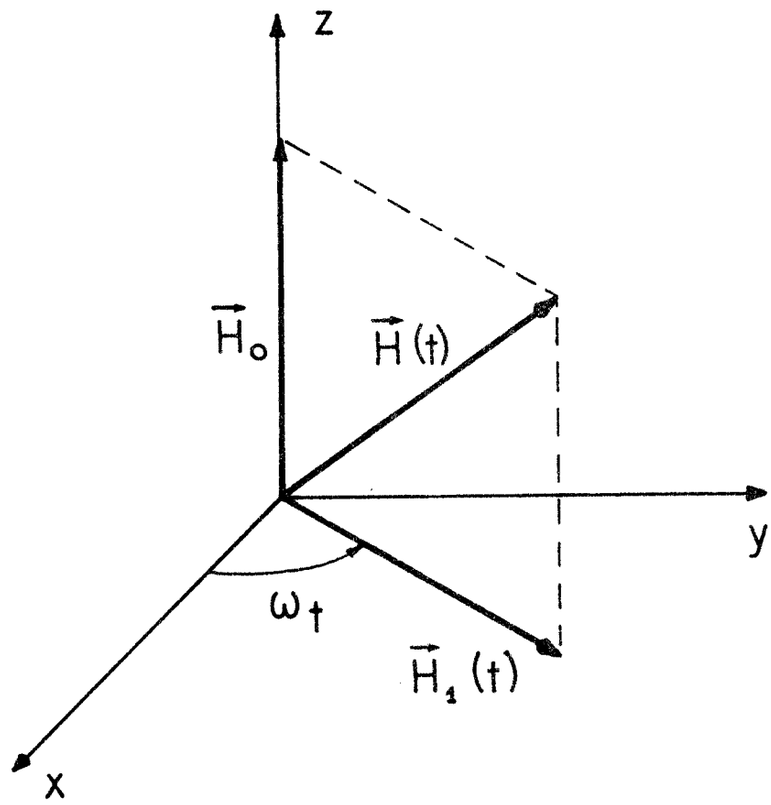


FIG. I.2-1 - Geometria do campo magnético usada nos experimentos de RPE. Em geral $|\vec{H}_1| << |\vec{H}_o|$.

$$\vec{H}(t) = \vec{H}_o + \vec{H}_1(t) \qquad (I.2\text{-}9)$$

onde:

$$\vec{H}_o = H_o \hat{z} \qquad (I.2\text{-}10)$$

e

$$\vec{H}_1(t) = H_1 \cos \omega t \; \hat{x} + H_1 \operatorname{sen} \omega t \; \hat{y} \quad . \qquad (I.2\text{-}11)$$

Ele é constituído de uma componente constante na direção $\hat{z}$, adicionada a um pequeno campo alternado na direção perpendicular.

Neste caso pode-se deduzir que $\vec{m}$ precessiona em torno de um campo efetivo:

$$\vec{H}_e = \left(H_o - \frac{\omega}{\gamma} \right) \hat{z} + \vec{H}_1(t) \qquad (I.2\text{-}12)$$

com uma frequência angular:

$$\omega_e = \gamma \, |\vec{H}_e| \quad . \qquad (I.2\text{-}13)$$

A ressonância ocorre quando:

$$H_o = \frac{\omega}{\gamma} \quad , \qquad (I.2\text{-}14)$$

e nesta situação ω_e alcança o seu valor mínimo:

$$\omega_e(\text{ress}) = \gamma H_1 \quad . \qquad (I.2\text{-}15)$$

A energia magnética do sistema de dipolos depende da orientação relativa entre a magnetização $\vec{m}$ e o campo magnético $\vec{H}$, isto é:

$$E = - \vec{m}.\vec{H} \quad . \qquad (I.2-16)$$

Com a hipótese que $H_1 << H_o$ podemos escrever:

$$E = - m_z H_o \quad ; \qquad (I.2-17)$$

o que significa, em outras palavras, que a orientação de mínima energia é aquela em que $\vec{m}$ é paralelo à direção $\hat{z}$.

Este fato implica que, qualquer mudança espontânea na componente z da magnetização, só pode ocorrer se houver troca de energia entre o sistema de spins e a rede, ou vice-versa. O mesmo não ocorre com relação as componentes transversais (isto é, com as componentes de $\vec{m}$ nas direções $\hat{x}$ e $\hat{y}$), sendo que suas eventuais alterações por meio de processos espontâneos, não modificam a energia do sistema.

Na realidade, a hipótese de que qualquer mudança na orientação da magnetização é devido somente aos campos externos, é uma descrição idealizada, pois ocorre que a magnetização *relaxa* ao seu valor de equilíbrio após um tempo característico denominado *tempo de relaxação*.

Esta relaxação é supostamente compreendida através de dois fatores. Um deles, que ocasiona uma mudança na energia do sistema de spins, é a possível existência de mecanismos de interação entre os spins e a rede. O segundo é compreendido em termos dos mecanismos de interações internas do conjunto de spins que não envolvem mudanças na energia. Estes mecanismos são respectiva

mente responsáveis pela relaxação da componente longitudinal (paralela a $\vec{H}_o$) e das componentes transversais (perpendicular a $\vec{H}_o$) da magnetização induzida. Como o próprio nome sugere, estes dois tipos de mecanismos determinam, respectivamente, a *relaxação spin--rede*, associada a um tempo característico T_1 e a *relaxação spin--spin*, associada a T_2.

A hipótese fenomenológica proposta por Bloch, que pretende levar em conta estes mecanismos de relaxação, consiste em supor que a dinâmica da magnetização obedece às seguintes equações:

$$\frac{dm_x}{dt} = \gamma(\vec{H} \times \vec{m})_x - \frac{m_x}{T_2} \qquad \text{(I.2-18a)}$$

$$\frac{dm_y}{dt} = \gamma(\vec{H} \times \vec{m})_y - \frac{m_y}{T_2} \qquad \text{(I.2-18b)}$$

$$\frac{dm_z}{dt} = \gamma(\vec{H} \times \vec{m})_z - \frac{m_z - m_o}{T_1} \qquad \text{(I.2-18c)}$$

Estas equações supõem que se o sistema está fora do seu equilíbrio termodinâmico, no momento em que H_1 é *desligado*, a componente $\hat{z}$ da magnetização relaxa para o seu valor de equilíbrio m_o exponencialmente:

$$\frac{dm_z}{dt} = - \frac{m_z - m_o}{T_1} \qquad \text{(I.2-19)}$$

Este comportamento é uma consequência direta da equação (I.2-18c), e é baseada na evidência experimental de que em muitos casos a relaxação spin-rede se dá, realmente, de uma forma exponencial.

As equações (I.2-18a) e (I.2-18b) são baseadas na hipótese de que, na frequência de ressonância $\omega = \gamma H_o$, as componentes de $\vec{m}$ paralela e perpendicular a $\vec{H}_1$, contidas no plano perpendicular a $\vec{H}_o$, relaxam exponencialmente a zero com um tempo característico T_2, após H_1 ser desligado.

Para visualizar melhor este fato, vamos realizar uma mudança de coordenadas, como mostrado na figura I.2-2, na qual os novos eixos x', y' repousam ainda no plano x, y, porém giram com uma velocidade angular ω. Desta forma o eixo z' coincide com z e H_1 é sempre paralelo a $\hat{x}'$.

Denotamos por $m_{\parallel}$ e $m_{\perp}$ as componentes de $\vec{m}$ nas direções $\hat{x}'$ e $\hat{y}'$ respectivamente. m_z permanece inalterado com esta transformação.

As equações de Bloch (I.2-18) podem ser reescritas, neste sistema girante, da seguinte forma:

$$\frac{dm_{\parallel}}{dt} = \gamma(\vec{H}_e \times \vec{m})_{x'} - \frac{m_{\parallel}}{T_2} \qquad \text{(I.2-20a)}$$

$$\frac{dm_{\perp}}{dt} = \gamma(\vec{H}_e \times \vec{m})_{y'} - \frac{m_{\perp}}{T_2} \qquad \text{(I.2-20b)}$$

$$\frac{dm_z}{dt} = \gamma(\vec{H}_e \times \vec{m})_z - \frac{m_z - m_o}{T_1}$$

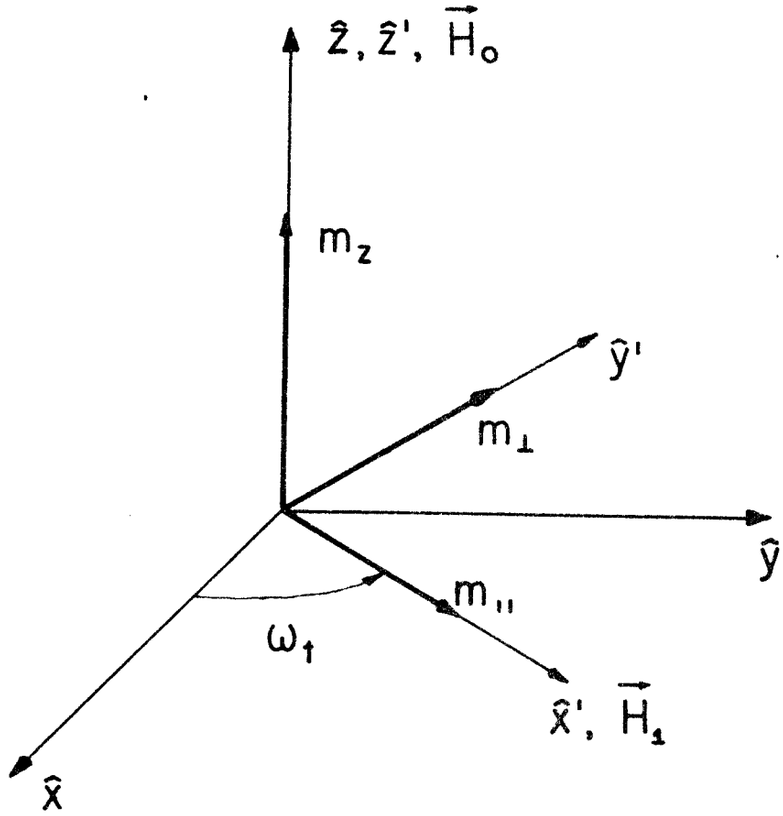


FIG. I.2-2 - Componentes da magnetização no sistema girante.

O campo efetivo e a magnetização são agora expressos por meio de suas componentes no sistema girante, isto é:

$$\vec{H}_e = (H_1, o, H_o - \frac{\omega}{\gamma}) \qquad \text{(I.2-21a)}$$

$$\vec{m} = (m_{\parallel}, m_\perp, m_z) \qquad \text{(I.2-21b)}$$

Calculando o produto vetorial as equações (I.2-20) se transformam em:

$$\frac{dm_{\parallel}}{dt} = -(\gamma H_o - \omega) m_{\perp} - \frac{m_{\parallel}}{T_2} \qquad \text{(I.2-22a)}$$

$$\frac{dm_{\perp}}{dt} = (\gamma H_o - \omega) m_{\parallel} - \gamma H_1 m_z - \frac{m_{\perp}}{T_2} \qquad \text{(I.2-22b)}$$

$$\frac{dm_z}{dt} = \gamma H_1 m_{\perp} - \frac{m_z - m_o}{T_1} \quad . \qquad \text{(I.2-22c)}$$

Destas equações obteremos, quando $\gamma H_o = \omega$ e $H_1 = 0$,

$$\frac{dm_{\parallel}}{dt} = - \frac{m_{\parallel}}{T_2} \qquad \text{(I.2-23a)}$$

$$\frac{dm_{\perp}}{dt} = - \frac{m_{\perp}}{T_2} \quad . \qquad \text{(I.2-23b)}$$

Isto mostra que, as equações de Bloch preveem que as componentes transversais da magnetização caem a zero, com um tempo de relaxação T_2, quando H_1 é desligado na frequência de ressonância . O aparecimento da mesma constante de tempo nas duas equações, (I.2-23) se baseia na hipótese de que a substância paramagnética é considerada isotrópica.

A resposta do sistema (isto é, a magnetização) à excitação aplicada ($\vec{H}_1(t)$) é definida através de duas funções denominadas de: dispersão (χ') e absorção (χ''). Elas relacionam a excita-

ção, respectivamente, com a componente de $\vec{m}$ em fase com $\vec{H}_1$:

$$\chi' = \frac{m_{\parallel}}{2H_1} \quad , \tag{I.2-24a}$$

e com a componente em quadratura com $\vec{H}_1$:

$$\chi'' = - \frac{m_{\perp}}{2H_1} \quad . \tag{I.2-24b}$$

É usual definir a *susceptibilidade magnética complexa* :

$$\hat{\chi} = \chi' - \hat{j}\chi'' \quad , \tag{I.2-25}$$

de tal forma que:

$$m_x = 2 \text{ Re} \left[\hat{\chi} H_1 e^{\hat{j}\omega t}\right] \tag{I.2-26a}$$

$$m_y = 2 \text{ Im} \left[\hat{\chi} H_1 e^{\hat{j}\omega t}\right] \quad . \tag{I.2-26b}$$

As equações (I.2-22) constituem um sistema de equações diferenciais acopladas, que pode ser facilmente solúvel se os coeficientes não dependerem do tempo. Se a magnetização é medida variando o campo estático, com a frequência fixa, o coeficiente $(\gamma H_o - \omega)$ é dependente do tempo e a solução geral do sistema de equações pode ser muito complicada. Mesmo assim, em certos casos especiais ele pode ser resolvido (Bloch (1946) e Weger (1960)). Porém, neste capítulo nos limitaremos a encontrar uma solução independente do tempo (Bloch (1946)), que se baseia na hipótese de que $(\gamma H_o - \omega)$ varia muito lentamente. Neste caso, podemos considerar que em cada instante o sistema está muito próximo do equilíbrio e que portanto:

$$\frac{dm_{\parallel}}{dt} = \frac{dm_{\perp}}{dt} = \frac{dm_z}{dt} = 0 \quad , \tag{I.2-27}$$

e teremos neste caso:

$$\frac{m_{\parallel}}{T_2} + (\gamma H_o - \omega) m_{\perp} = 0 \qquad \text{(I.2-28a)}$$

$$-\frac{m_{\perp}}{T_2} + (\gamma H_o - \omega) m_{\parallel} - \gamma H_1 m_z = 0 \qquad \text{(I.2-28b)}$$

$$-\frac{m_z}{T_1} + \frac{m_o}{T_1} + \gamma H_1 m_{\perp} = 0 \quad . \qquad \text{(I.2-28c)}$$

A solução é então, a seguinte:

$$\chi' = \frac{m_{\parallel}}{2H_1} = \frac{1}{2} \chi_o T_2 \gamma H_o \frac{T_2(\gamma H_o - \omega)}{1 + T_2^2(\gamma H_o - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \qquad \text{(I.2-29a)}$$

$$\chi'' = -\frac{m_{\perp}}{2H_1} = \frac{1}{2} \chi_o T_2 \gamma H_o \frac{1}{1 + T_2^2(\gamma H_o - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \qquad \text{(I.2-29b)}$$

$$\frac{m_z}{H_o} = \chi_o \frac{1 + T_2^2(\gamma H_o - \omega)^2}{1 + T_2^2(\gamma H_o - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad . \qquad \text{(I.2-29c)}$$

Consideramos que $m_o = \chi_o H_o$, onde χ_o é a *susceptibilidade magnética estática* . Frequentemente encontra-se na literatura, textos em que o termo $(\chi_o T_2 \gamma H_o)$ é substituído por $(\chi_o T_2 \omega)$. Esta alteração não é muito significativa e pode usualmente ser feita , pois em torno da ressonância $\gamma H_o \simeq \omega$.

As equações de Bloch fornecem, na aproximação de passagem lenta pela ressonância, soluções não lineares para a susceptibilidade magnética. Ambas χ' e χ'' dependem do campo aplicado H_1.

O *grau de saturação* é medido pelo valor do termo:

$$s = \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \quad , \qquad (I.2\text{-}30)$$

que também é chamado de "fator de saturação". Este fator representa uma medida de quanto o sistema paramagnético está fora do equilíbrio. Com a ajuda da equação (I.2-28c) encontra-se que:

$$s = (1 + T_2^2(\gamma H_o - \omega))^2 \frac{m_o - m_z}{m_z} \qquad (I.2\text{-}31)$$

Para $s << 1$ tem-se $m_z \simeq m_o$. Quando $s>>1$ diz-se que o sistema está saturado. Entretanto as equações (I.2-28), assim como as (I.2-18) e (I.2-20), dão um resultado errado quando H_1 não é muito menor do que H_o. Isto é devido à hipótese feita de que, a magnetização relaxa na direção de $\vec{H}_o$ e não na direção do campo instantâneo $\vec{H}(t)$. Como consequência, estas mesmas equações também não valem quando $\omega \to 0$.

Várias modificações sobre as originais equações de Bloch tem sido feitas para que elas possam ser aplicadas no limite de baixo campo (Codrington, Olds e Torrey - 1954; Van Guerven, Talpe - 1967).

I.3 - Observações

a) Usualmente, na prática, a componente alternada do campo magnético $\vec{H}(t)$ é produzida por meio de um solenoide (em ressonância nuclear), ou em uma cavidade ressonante (em ressonância eletrônica). Nestas circunstâncias o campo produzido é:

$$\vec{H}_1(t) = 2 H_1 \cos \omega t \, \hat{x} \qquad (I.3\text{-}1)$$

Como o tratamento que efetuamos no capítulo anterior se baseia em uma componente girante, precisamos entender, então, como ele pode ser adaptado às condições reais.

Acontece que um campo na forma (I.3-1), pode ser decomposto em duas componentes girantes de mesma amplitude, mas com sentido de rotação opostos:

$$2\,H_1 \cos \omega t\,\hat{x} = H_1(\cos \omega t\,\hat{x} + \operatorname{sen} \omega t\,\hat{y}) + H_1(\cos \omega t\,\hat{x} - \operatorname{sen} \omega t\,\hat{y}) \qquad \text{(I.3-2)}$$

Cada uma das duas componentes levam às mesmas conclusões com relação ao comportamento da magnetização, que foi descrito no capítulo anterior.

Uma delas, a que possue a frequência ω, induzirá uma ressonância quando $H_o = \frac{\omega}{\gamma}$ e a outra com frequência $-\omega$ ressonará em $H_o = -\frac{\omega}{\gamma}$. Como em geral as linhas de ressonância são muito estreitas, uma ressonância é pouco influenciada pela outra, e portanto quando o campo magnético aponta na direção $\hat{z}$, apenas a componente ω contribui para a magnetização, ou o oposto com a relação à componente $-\omega$.

Abragam (1961), pag. 21, calculou o efeito de mais baixa ordem produzido pelas duas componentes* e concluiu que, tal efeito se caracteriza por um corrimento da frequência de ressonância por uma quantidade $\gamma H_1 (H_1/(2H_o))^2$, e pela existência de ressonâncias subsidiárias que se evidenciam em cálculos de ordem superior. Estas ressonâncias se caracterizam por um fenômeno mais fraco que o principal, mas que podem ser observadas experimentalmente.

* (atuando simultaneamente)

b) Outra característica prática, que é muito comum estar presente nos experimentos, é que o sinal da ressonância magnética é processado por um detetor sensível a fase, que utiliza a modulação do campo estático como sinal de referência. Um campo magnético alternado de baixa frequência é adicionado paralelamente a $\vec{H}_o$ e cuja amplitude é bem menor que a largura da linha de ressonância.

Como consequência disto, o sinal observado não mais será proporcional a χ' ou a χ'' mas sim às suas derivadas:

$$\frac{d\chi'}{dH_o} \quad e \quad \frac{d\chi''}{dH_o} \quad .$$

Para maiores esclarecimentos é bom consultar o livro de Poole - (1967), pag. 394 .

c) É bom salientar também que se a condição de linearidade ($\hat{\chi}$ independente de H_1) for satisfeita, a absorção e a dispersão estão relacionadas entre si pelas relações de Kramers - -Kronig (Abragam (1961), pag. 94) e portanto são equivalentes . Elas em princípio fornecem as mesmas informações a respeito do sistema.

Porém do ponto de vista prático, há um grande interesse em termos a possibilidade de medirmos isoladamente uma ou outra dependendo dos interesses da pesquisa. O uso das medidas de dispersão, no caso de saturação da absorção, é uma técnica bastante usada em RPE, embora mais comum em sistemas nucleares onde a saturação ocorre mais facilmente.

Talpe e Guerven (1966) publicaram um artigo onde enumeraram para determinadas situações, várias vantagens na medida da

dispersão sobre as da absorção.

Desenvolveremos neste capítulo uma teoria da medida da absorção e da dispersão em um espectrômetro de RPE. Antes porém, vamos na secção seguinte determinar como se relacionam a potência absorvida pela amostra paramagnética, com a susceptibilidade $\hat{\chi}$ e com a amplitude e frequência do campo magnético alternado. Este resultado será muito importante pois ele é a base do cálculo teórico de $\hat{\chi}$ a partir de um modelo atômico, sendo que a potência absorvida pode ser calculada em termos das probabilidades de transição.

1.4 - Amostra paramagnética no interior de um solenoide ideal - - Efeitos macroscópicos

Vamos considerar que uma amostra constituída de uma substância paramagnética, é colocada no interior de um solenoide ideal de auto-indutância L_o (quando vazio). Vamos supor que perpendicularmente ao eixo do solenoide existe um campo magnético estático H_o, produzido por alguma fonte externa (figura I.4-1) . Para simplificar o problema, vamos imaginar que os condutores de corrente tem resistência nula e, que não existe campo magnético (além de H_o) fora do volume V do solenoide.

Um gerador alimenta o circuito e fornece a este, uma determinada potência necessária para mudar a estrutura do campo magnético $2\vec{H}_1$ criado no solenoide. Esta potência pode ser calculada a partir de conceitos básicos de eletromagnetismo, e na hipótese de que $\vec{H}_1$ varia lentamente com o tempo (Reitz, Milford (1970) pag. 240) ela vale:

$$P = \frac{1}{4\pi} \int_V 2\vec{H}_1 \cdot \frac{d\vec{B}_1}{dt}\, dv \qquad \text{(I.4-1)}$$

onde $\vec{B}_1 = 2\vec{H}_1 + 4\pi\, \vec{m}$. (I.4-2)

Levando em conta que fora do volume ocupado pela amostra $\vec{m} = 0$, temos:

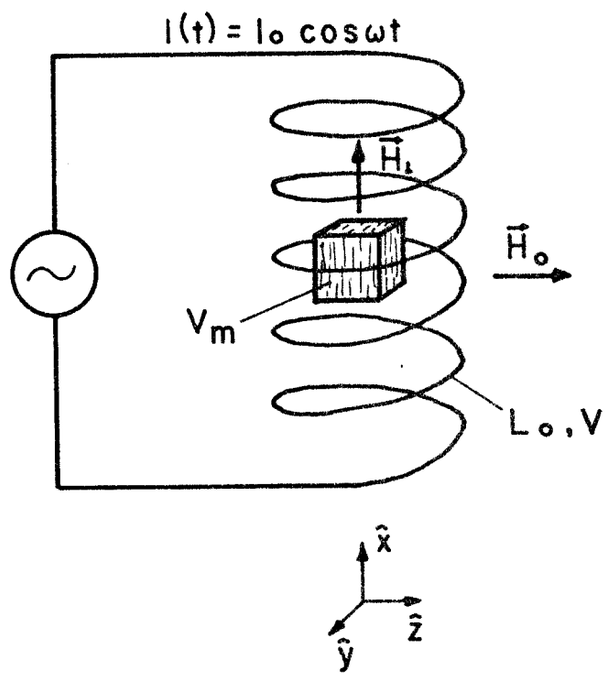


FIG. I.4-1 - Um gerador de corrente alternada senoidal alimenta uma bobina L_o, de volume V, que envolve uma amostra paramagnética de volume V_m. $\vec{H}_o$ é criado por fontes externas ao circuito e é perpendicular a $\vec{H}_1$.

$$P = \frac{1}{4\pi} \int_V 4\vec{H}_1 \cdot \frac{d\vec{H}_1}{dt}\, dv + \int_{V_m} 2\vec{H}_1 \cdot \frac{d\vec{m}}{dt}\, dv \qquad \text{(I.4-3)}$$

como $\vec{H}_1$ varia lentamente com o tempo:

$$I(t) = I_o \cos \omega t$$

$$\vec{H}_1(\vec{r},t) = \vec{H}_1(\vec{r}) \cos \omega t \quad . \qquad \text{(I.4-4)}$$

O vetor $\vec{r}$ é colocado apenas para explicitar a depêndência espacial de $\vec{H}_1$.

Se a amostra é colocada no centro da bobina e $V_m << V$, teremos aproximadamente $\vec{H}_1(\vec{r}) = H_1(\vec{r})\, \hat{x}$ dentro do volume ocupado pela amostra, e então:

$$P = -\frac{\omega}{4\pi} \cos \omega t \operatorname{sen} \omega t \int_V 4\vec{H}_1^2(\vec{r})\, dv + \cos \omega t \int_{V_m} 2H_1(\vec{r}) \frac{dm_x}{dt}\, dv \quad . \qquad \text{(I.4-5)}$$

De acordo com a expressão (I.2-26a) m_x é definido por:

$$m_x = 2H_1(\vec{r}) \left[\chi' \cos \omega t + \chi'' \operatorname{sen} \omega t\right] \quad . \qquad \text{(I.4-6)}$$

Supondo que χ' e χ'' independem do tempo:

$$P = -\omega \cos \omega t \operatorname{sen} \omega t \left[\frac{1}{4\pi} \int_V 4\vec{H}_1^2(\vec{r})\, dv + \int_{V_m} 4H_1^2(\vec{r})\chi'\, dv\right]$$

$$+\omega \cos^2 \omega t \int_{V_m} 4H_1^2(\vec{r})\chi''\, dv \qquad \text{e,} \qquad \text{(I.4-7)}$$

χ' e χ'' podem, em geral, depender de $\vec{r}$.

A equação (I.4-7) dá a potência instantânea fornecida pelo gerador, escrita em termos das integrais de campo. A potência média dissipada no circuito é obtida através da integral de $\underline{P}$ em um período, ou seja:

$$\overline{P} = \frac{1}{T}\int_{o}^{T} P(t)\,dt = \int_{V_m} 2H_1^2(\vec{r})\chi''\,\omega\,dv \quad . \qquad (I.4\text{-}8)$$

Portanto a potência média dissipada por unidade de volume da amostra é:

$$\overline{P}_V = 2\,\chi''\,\omega\,H_1^2(\vec{r}) \quad . \qquad (I.4\text{-}9)$$

Como vemos, o único termo de P(t) que contribui para a dissipação de energia é aquele que contém χ''. A parcela em χ' mostra como o sistema troca energia com o gerador, porém sem que haja dissipação.

Pretendemos introduzir na secção seguinte uma quantidade importante, que caracteriza o circuito - a sua impedância equivalente. Vamos eliminar as integrais de campo, colocando-as em termos de parâmetros que podem ser medidos experimentalmente.

I.5 - Impedância equivalente

A voltagem induzida na bobina é dada por:

$$V(t) = \frac{P(t)}{I(t)} = -\frac{\omega}{I_o^2}\left[\frac{1}{4\pi}\int_V 4\vec{H}_1^2(\vec{r})\,dv + \int_{V_m} 4H_1^2(\vec{r})\chi'\,dv\right] I_o \operatorname{sen}\omega t$$

$$+\frac{\omega}{I_o^2}\left[\int_{V_m} 4H_1^2(\vec{r})\chi''\,dv\right] I_o \cos\omega t \quad . \qquad (I.5\text{-}1)$$

Definimos a impedância equivalente como:

$$\hat{z} = j\,\hat{L}\,\omega \quad , \tag{I.5-2}$$

onde:

$$\hat{L} = \frac{1}{4\pi I_o^2} \int_V 4\vec{H}_1^2(\vec{r})\,dv \left[1 + 4\pi \frac{\int_{V_m} 4\vec{H}_1^2(\vec{r})\,\hat{\chi}\,dv}{\int_V 4\vec{H}_1^2(\vec{r})\,dv} \right] \quad ; \tag{I.5-3}$$

de tal forma que:

$$V(t) = R_e\left[\hat{z}\; I_o\; e^{j\omega t}\right] \quad . \tag{I.5-4}$$

Vamos também definir a "susceptibilidade média", $<\hat{\chi}>$, e o "fator de preenchimento da cavidade", η , por:

$$\frac{\int_{V_m} \vec{H}_1^2(\vec{r})\,\hat{\chi}\,dv}{\int_V \vec{H}_1^2(\vec{r})\,dv} = <\hat{\chi}> \frac{\int_{V_m} \vec{H}_1^2(\vec{r})\,dv}{\int_V \vec{H}_1^2(\vec{r})\,dv} = <\hat{\chi}>\,\eta \quad . \tag{I.5-5}$$

Além disto, como o volume ocupado pela amostra é muito pequeno comparado com o volume da bobina, podemos em boa aproximação dizer que:

$$\frac{1}{8\pi} \int_V 4\vec{H}_1^2(\vec{r})\,dv = \frac{1}{2}\,L_o\,I_o^2 \quad , \tag{I.5-6}$$

isto é, que a integral acima nos dá a energia que seria armazenada na bobina, caso ela estivesse vazia.

Substituindo as expressões (I.5-5) e (I.5-6) na (I.5-3) encontramos que:

$$\hat{L} = L_o [1 + 4\pi < \hat{\chi} > \eta] \quad , \qquad (I.5\text{-}7)$$

e se $\hat{\chi}$ independe de $\vec{r}$ devemos ter:

$$< \hat{\chi} > = \hat{\chi} \quad ; \quad \hat{L} = L_o \; [1 + 4\pi \, \hat{\chi} \, \eta] \quad . \qquad (I.5\text{-}8)$$

No caso particular em que o campo magnético no solenoide é quase homogêneo, uma solução aproximada para η é:

$$\eta = \frac{V_m}{V} \quad . \qquad (I.5\text{-}9)$$

O resultado (I.5-8) é muito importante, no sentido em que ele sumariza todo o efeito magnético produzido pela presença da amostra no interior da bobina. Este efeito se traduz basicamente em dois ítens:

a) uma mudança na auto-indutância do circuito, devido a contribuição da magnetização da amostra para a criação de um fluxo magnético adicional, em fase com a corrente:

$$\Delta L = 4\pi \, L_o \; \chi' \, \eta \quad , \qquad (I.5\text{-}10)$$

b) o aparecimento de um termo resistivo na impedância do circuito, proporcional a $(\omega\chi'')$, que reflete a dissipação de energia:

$$R = 4\pi \; L_o \, \eta \; \chi'' \, \omega \qquad (I.5\text{-}11)$$

I.6 - O Espectrômetro

As diferenças principais que existem entre os vários tipos de espectrômetros usados para observar a ressonância paramagnética eletrônica consistem, basicamente, no tipo de detetor utilizado, na forma de processar o sinal e no tipo da cavidade ressonante.

Não pretendemos aqui tirar conclusões sobre as vantagens e desvantagens entre um espectrômetro ou outro, mas sim apenas analisar o problema experimental comum, que é a deteção seletiva da susceptibilidade magnética. Isto significa que pretendemos determinar quais os ajustes que devem ser efetuados no instrumento para que possamos medir, isoladamente, somente a absorção ou somente a dispersão.

Estes ajustes certamente vão depender do tipo de espectrômetro que é utilizado e, portanto, a nossa intenção é que na medida do possível, possamos esclarecer quais as idéias fundamentais em que se baseia a técnica da deteção seletiva, de forma que o nosso tratamento adquira uma certa generalidade.

Em vista disto, escolhemos um espectrômetro que utiliza uma cavidade ressonante de reflexão e que, para tornar possível a deteção seletiva das componentes de $\hat{\chi}$, possui um "T mágico" que permite o balanceamento do sistema (figura I.6-1). Fizemos esta escolha por ser, para nós, a mais útil, pois a figura (I.6-1) é o esqueleto básico do espectrômetro que possuímos no nosso laboratório.

A vantagem de utilizar uma cavidade ressonante é que esta permite o estabelecimento de ondas estacionárias e consequentemente a concentração das linhas de campo em pequenas regiões. Isto faz com que o campo magnético seja, localmente, muito intenso onde em geral a amostra é colocada. Como a potência absorvida pela amostra é proporcional ao quadrado da intensidade do campo magnético (Equação I.4-9), o uso de tais cavidades permite aumentar a potência absorvida pela amostra e consequentemente, há uma melhora na sensibilidade do instrumento (desde que o campo não seja tão inten

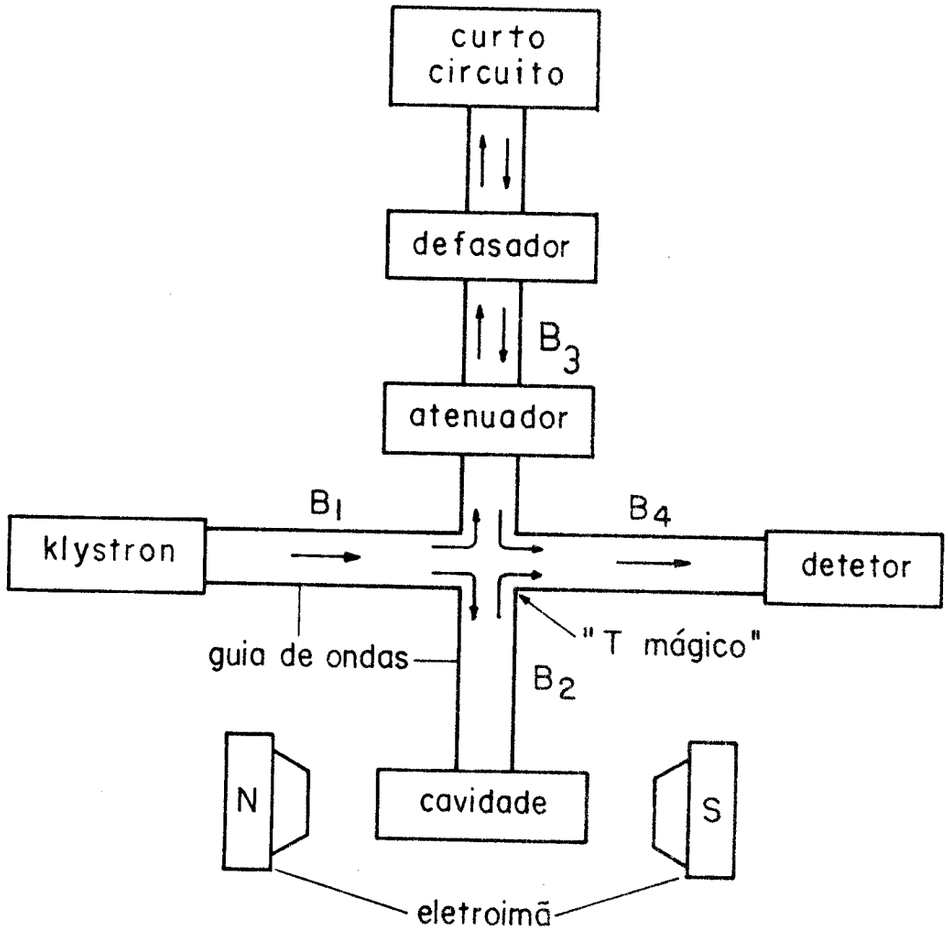


FIG. I.6-1 - Um esquema simplificado de um espectrômetro de RPE, contendo os elementos básicos para a observação seletiva de $\hat{\chi}(\omega)$

so a ponto de saturar o sinal de absorção). Como veremos mais adiante, o campo sofre um acréscimo proporcional ao fator Q_o, (denominado de "fator de qualidade" da cavidade) que em geral se situa entre 1000 a 20000.

Observando a figura notamos que o klystron, o gerador de microondas, alimenta o circuito a uma dada frequência ω e metade da potência fornecida é desviada para o braço B_2 incidindo na cavidade ressonante. A outra metade se propaga no braço B_3 através de um atenuador e um defasador e é refletida atravessando novamente os mesmos componentes. A microonda que retorna da cavidade, se adiciona vetorialmente à do braço B_3 e incidem no detetor em B_4.

O que possibilita este direcionamento da microonda é o "T mágico", que possui a propriedade de não permitir que a microonda que se propaga em B_1 atinja diretamente B_4, sem passar por B_2 ou B_3. Se dois terminais possuindo impedância igual à característica do guia de onda, fossem acoplados respectivamente em B_2 e B_3, a potência que se propagaria em B_4 seria muito pequena. Nestas condições, a relação entre a potência em B_4 e a em B_1 dá uma medida do chamado "fator de isolamento" do "T mágico".

Um campo magnético estático é produzido por um eletroímã representado na figura pelas peças polares N-S.

A microonda se propagando em B_4 atinge o detetor que é constituído de um cristal semi-condutor, utilizado para retificar a microonda incidente.

I.7 - Circuito equivalente - coeficiente de reflexão da cavidade

Assumiremos que a cavidade ressonante pode ser represen-

tada por um circuito equivalente (Feher-1957) constituído por uma indutância L_o em série a uma resistência r e um condensador C , acoplado ao circuito externo através de um transformador ideal com relação de espiras 1:N (figura I.7-1).

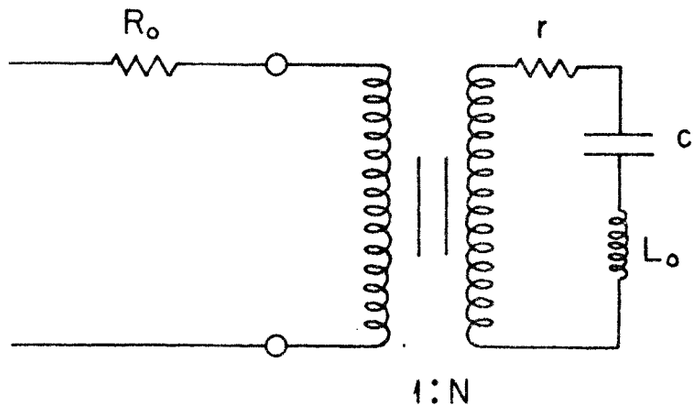


FIG. I.7-1 - Circuito equivalente para uma cavidade de reflexão.

A resistência R_o mostrada na figura, representa a impedância característica do guia de onda.

A amostra é colocada dentro da cavidade, na região de máximo campo magnético, onde em geral o campo elétrico é muito pequeno, o que faz diminuir as perdas dielétricas. Como a amostra *vê* apenas o campo magnético de microonda na cavidade, podemos dizer que o único efeito produzido, quando ocorre a ressonância paramagnética, é a alteração da indutância complexa equivalente do circuito, como foi descrito na secção I.5. Portanto a impedância do circuto-série $r - \hat{L} - c$ será:

$$\hat{z} = r + \hat{j}\left(\omega\hat{L} - \frac{1}{\omega c}\right)$$

$$= r + 4\pi\chi''\eta L_o\omega + \hat{j}\omega\left(L_o - \frac{1}{\omega^2 c} + 4\pi\chi'\eta L_o\right) \qquad (I.7\text{-}1)$$

A impedância equivalente da cavidade "vista" pelo guia de onda, depende do acoplamento efetuado e é dado por:

$$\hat{z}_c = \frac{\hat{z}}{N^2} \qquad (I.7\text{-}2)$$

O coeficiente de reflexão para uma linha de transmissão de impedância característica R_o, terminada com uma impedância $\hat{z}_c$ é simplesmente (Poole 1967, pag. 38):

$$\hat{S} = \frac{\hat{z}_c - R_o}{\hat{z}_c + R_o} \quad . \qquad (I.7\text{-}3)$$

Definindo o "parâmetro de acoplamento" por:

$$\beta = \frac{R_o N^2}{r} \qquad (\beta > 0) \quad , \qquad (I.7\text{-}4)$$

temos:

$$\hat{S} = \frac{\frac{\hat{z}}{r} - \beta}{\frac{\hat{z}}{r} + \beta} \quad . \qquad (I.7\text{-}5)$$

Esta expressão, além de suas informações a respeito do comportamento do circuito, define uma transformação matemática, que estabelece uma relação entre cada vetor $\hat{T}$, ($\hat{T} = \frac{\hat{z}}{r\beta}$), no plano complexo, com um outro vetor $\hat{S}$, dada por:

$$\hat{S} = \frac{\hat{T} - 1}{\hat{T} + 1} \quad . \qquad (I.7\text{-}6)$$

Em outras palavras, a equação de transformação (I.7-6), fornece uma correspondência entre cada ponto do "plano $\hat{T}$" e cada ponto do "plano $\hat{S}$". Esta transformação tem propriedades bastante úteis para o prosseguimento dos nossos cálculos e, por esta ra-

zão a elas será dedicada a secção seguinte.

Voltando à equação (I.7-1) vemos que a partir das definições:

$$\omega_o^2 = \frac{1}{L_o C} \quad , \qquad \text{(I.7-7a)}$$

$$Q_o = \frac{\omega_o L_o}{r} \quad , \qquad \text{(I.7-7b)}$$

respectivamente para a frequência própria de ressonância e para o fator de qualidade da cavidade, podemos escrever:

$$\frac{\hat{z}}{r} = 1 + \hat{j}\, Q_o \left[\frac{\omega}{\omega_o} - \frac{\omega_o}{\omega} + 4\pi\, \hat{\chi}\, n \frac{\omega}{\omega_o} \right] \qquad \text{(I.7-8)}$$

Mas, em geral, as condições experimentais são dadas de tal maneira que a frequência $\underline{\omega}$ da microonda é muito próxima da frequência de ressonância da cavidade ω_o. Isto se deve ao fato de que a faixa de maior penetração da microonda na cavidade, está limitada pelas frequências:-

$$\omega_{\pm} = \omega_o \left(1 \pm \frac{1}{Q_o}\right) \quad , \text{ o que representa} \qquad \text{(I.7-9)}$$

uma faixa muito estreita em torno de ω_o, dado o valor alto que Q_o possui. Além disso, o corrimento da frequência de ressonância da cavidade, devido à ressonância paramagnética, é como veremos adiante, muito pequeno comparado com ω_o, não excedendo, em geral, alguns mH_z. Isto nos permite reescrever a expressão (I.7-8), com validade apenas na região de trabalho $\frac{\omega - \omega_o}{\omega} \ll 1$, da seguinte forma:

$$\frac{\hat{z}}{r} \simeq 1 + \hat{j} Q_o \left[4\pi \hat{\chi} \eta + 2 \frac{\omega - \omega_o}{\omega_o} (1 + 2\pi \hat{\chi} \eta) \right]$$

$$\simeq 1 + \hat{j} Q_o \left[4\pi \hat{\chi} \eta + 2 \frac{\omega - \omega_o}{\omega_o} \right] \quad , \qquad \text{(I.7-10)}$$

onde a última passagem utiliza a hipótese que $2\pi \hat{\chi} \eta << 1$.

Finalmente temos:

$$\hat{S} = \frac{\frac{1}{\beta}\left[1 + \hat{j} Q_o \left(4\pi \hat{\chi} \eta + 2 \frac{\omega - \omega_o}{\omega_o}\right)\right] - 1}{\frac{1}{\beta}\left[1 + \hat{j} Q_o \left(4\pi \hat{\chi} \eta + 2 \frac{\omega - \omega_o}{\omega_o}\right)\right] + 1} \quad , \qquad \text{(I.7-11)}$$

ou de uma forma equivalente, explicitando suas parte real e imaginária:

$$\hat{S} = 1 - 2\beta \; \frac{(1 + \beta + 4\pi \chi'' \eta Q_o) - \hat{j} \left(4\pi \chi' \eta Q_o + 2 Q_o \frac{\omega - \omega_o}{\omega_o}\right)}{(1 + \beta + 4\pi \chi'' \eta Q_o)^2 + \left(4\pi \chi' \eta Q_o + 2 Q_o \frac{\omega - \omega_o}{\omega_o}\right)^2}$$

(I.7-12)

I.8 - Algumas propriedades da transformação $\hat{T} - \hat{S}$

A relação:

$$\hat{S} = \frac{\hat{T} - 1}{\hat{T} + 1} \quad , \qquad \text{(I.8-1)}$$

com a sua recíproca:

$$\hat{T} = \frac{1 + \hat{S}}{1 - \hat{S}} \quad , \qquad \text{(I.8-2)}$$

estabelece uma correspondência entre cada ponto $\hat{T} = T_R + \hat{j}\, T_I$ a um único ponto $\hat{S} = S_R + \hat{j}\, S_I$ no plano complexo (onde T_R, T_I, S_R, S_I são reais).

Pretendemos mostrar que:

a) Um conjunto de pontos $\hat{T}$ que repousam sobre uma reta, paralela ou perpendicular ao eixo real, se transformam em um conjunto de pontos $\hat{S}$ que repousam sobre uma circunferência no plano complexo;

b) um conjunto de pontos $\hat{T}$ que repousam sobre uma circunferência, se transformam em um conjunto de pontos $\hat{S}$ que repousam também sobre uma circunferência.

Demonstração

a) Utilizando a relação de correspondência (I.8-2), podemos rearranjando os termos, explicitar a parte real e a imaginária de $\hat{T}$. O resultado é:

$$T_R = \frac{1 - (S_R^2 + S_I^2)}{(1 - S_R)^2 + S_I^2} \qquad \text{(I.8-3a)}$$

$$T_I = \frac{2S_I}{(1 - S_R)^2 + S_I^2} \qquad \text{(I.8-3b)}$$

Estas expressões podem ainda ser manuseadas e postas na seguinte forma:

$$\left(S_R - \frac{T_R}{T_R + 1}\right)^2 + S_I^2 = \frac{1}{(T_R + 1)^2} \qquad \text{(I.8-4a)}$$

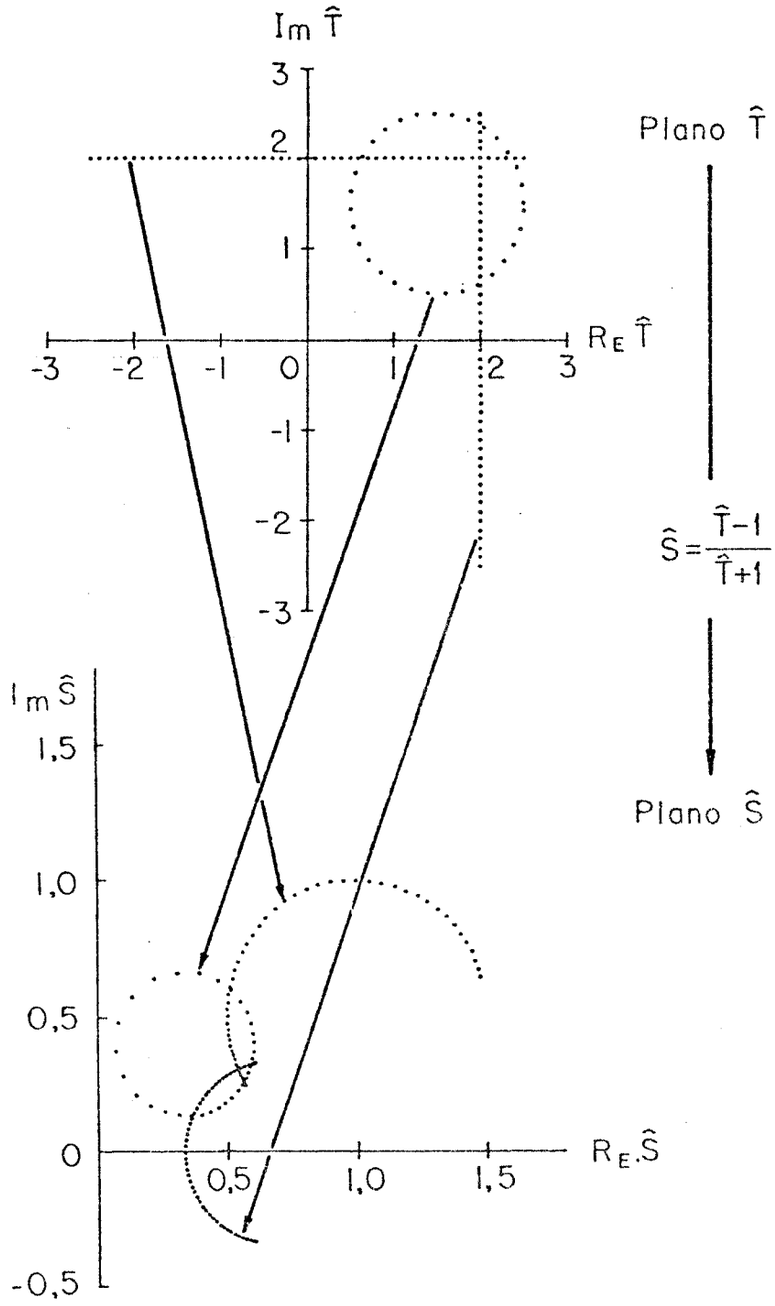


FIG. I.8-1 - A relação $\hat{S} = \hat{T}-1/\hat{T}+1$ estabelece uma ligação entre os pontos do plano $\hat{T}$ com pontos do plano $\hat{S}$. Uma propriedade de tal transformação é que retas e círculos no plano $\hat{T}$ se transformam em círculos no plano $\hat{S}$.

$$(S_R - 1)^2 + \left(S_I - \frac{1}{T_I}\right)^2 = \frac{1}{T_I^2} \quad . \qquad \text{(I.8-4b)}$$

Portanto, de acordo com estes resultados, as retas $T_R = cte$ se transformam em circunferências de raio $1/T_R + 1$, e as retas $T_I = cte$ se transformam em circunferências de raio $1/T_I$, posicionadas respectivamente em:

$$\left(\frac{T_R}{T_R + 1}, 0\right) \qquad e \qquad \left(1, \frac{1}{T_I}\right) \quad .$$

b) Supondo que os pontos $\hat{T}$ repousam sobre a circunferência:

$$(T_R - a)^2 + (T_I - b)^2 = R^2 \qquad \text{(I.8-5)}$$

podemos, substituindo os valores de T_R e T_I em função de S_R e S_I dados nas equações (I.8-3) e rearranjando os termos, encontrar que S_R e S_I satisfazem a relação:

$$\left(S_R - \frac{a^2 + b^2 - R^2 - 1}{(1 + a)^2 + b^2 - R^2}\right)^2 + \left(S_I - \frac{2b}{(1 + a)^2 + b^2 - R^2}\right) =$$

$$= \left(\frac{2R}{(1 + a)^2 + b^2 - R^2}\right)^2 \quad . \qquad \text{(I.8-6)}$$

Portanto, círculos de raio R posicionados em (a,b), se transformam em círculos de raio:

$$R' = \frac{2R}{(1 + a)^2 + b^2 - R^2} \quad , \qquad \text{(I.8-7)}$$

posicionados em:

$$(a',b') = \left(\frac{a^2 + b^2 - R^2 - 1}{(1+a)^2 + b^2 - R^2} \; , \; \frac{2b}{(1+a)^2 + b^2 - R^2} \right) \qquad (I.8\text{-}8)$$

Os resultados a) e b) são mostrados na figura (I.8-1), onde três conjuntos de pontos no "plano $\hat{T}$" são transformados, através da relação (I.8-1), em outros três conjuntos sobre círculos no "plano $\hat{S}$".

I.9 - Coeficiente de reflexão da cavidade para $H_o \neq \omega/\gamma$

É útil esclarecermos neste ponto, que os cálculos que estamos desenvolvendo são bastante simples e nem exigem sofisticações. Porém, a sua dificuldade reside no fato, que a medida que o número de parâmetros experimentais envolvidos aumenta, as dificuldades na análise do circuito também crescem. Por esta razão, pretendemos acrescentar, passo a passo, os conceitos que definem a forma de operação do espectrômetro, sem causar confusões devido ao aglomerado de situações que frequentemente aparecem na prática.

A ressonância paramagnética ocorre quando o campo magnético estático H_o satisfaz a relação $H_o = \omega/\gamma$. Com H_o distante deste valor crítico ($|H_o - \frac{\omega}{\gamma}| >>$ largura da linha) a susceptibilidade magnética é desprezível. Nesta situação, que passaremos a analisar agora, o coeficiente de reflexão na cavidade (equação I.7-11) é , em boa aproximação, dado por:

$$\hat{S} = \frac{\frac{1}{\beta}\left[1 + \hat{j}\, 2 Q_o \frac{\omega - \omega_o}{\omega_o}\right] - 1}{\frac{1}{\beta}\left[1 + \hat{j}\, 2 Q_o \frac{\omega - \omega_o}{\omega_o}\right] + 1} \; , \qquad (I.9\text{-}1)$$

onde se nota que $\hat{T}$, definido em (I.7-6), possui sua parte real igual a $1/\beta$. Portanto, usando os resultados da secção anterior, sabemos que o lugar geométrico dos pontos $\hat{S}$ no plano complexo cai em , para $\beta = cte$, sobre a circunferência:

$$\left(S_R - \frac{1}{1+\beta}\right)^2 + S_I^2 = \left(\frac{\beta}{1+\beta}\right)^2 \quad . \qquad (I.9\text{-}2)$$

Na figura (I.9-1a), estão graficados os pontos $\hat{S}$ para diferentes valores de ω , que variam desde $\omega_{IN} = 2\pi \cdot 8990\ MH_z$ até um valor final $\omega_{FIN} = 2\pi \cdot 9010\ MH_z$, a uma razão constante de $\Delta\omega = 2\pi . 100\ KH_z$. Os parâmetros Q_o, ω_o e β são mantidos constantes durante a varredura. O sentido de variação de $\hat{S}$ com o crescimento da frequência é indicado na figura através de uma seta.

Modificações no fator de qualidade da cavidade Q_o, não alteram a forma nem a posição das circunferências. Seu efeito é mudar a "velocidade" de variação de $\hat{S}$, com relação a frequência. Pois como é fácil notar, o ângulo θ , definido na figura (I.9-1a), vale:

$$Tg\ \theta = \alpha_\beta (\omega - \omega_o) \quad , \qquad (I.9\text{-}3)$$

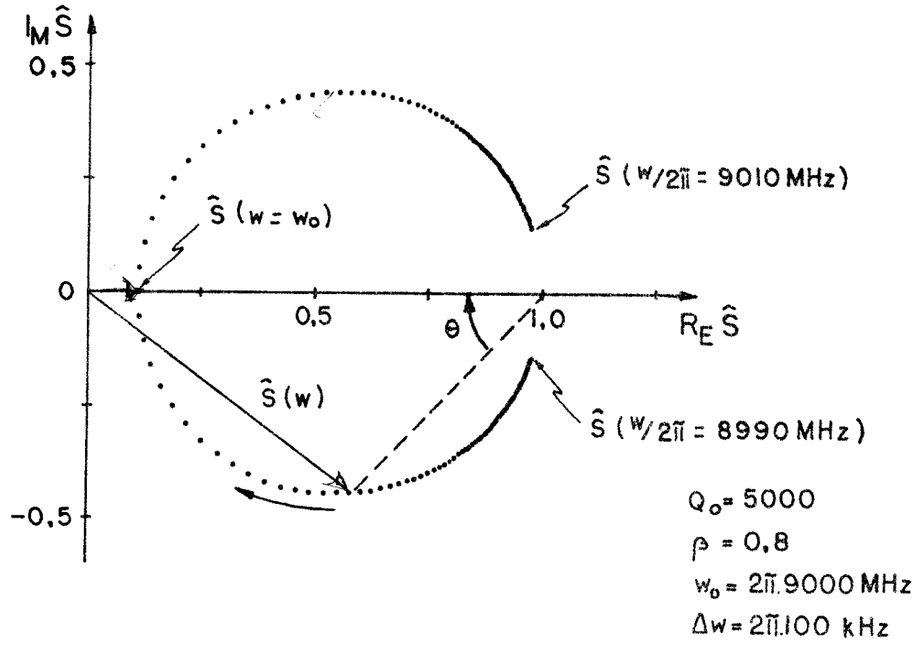
onde

$$\alpha_\beta = \frac{2Q_o}{(1+\beta)\omega_o} \quad .$$

Portanto, se a frequência é variada de um valor inicial ω_1 até um valor final $\omega_2 = \omega_1 + \Delta\omega$, o ângulo θ sofre uma variação $\Delta\theta$, que para $\Delta\omega$ pequeno é dada por:

$$\Delta\theta = \frac{d\theta}{d\omega}\Delta\omega = \frac{\alpha_\beta\ \Delta\omega}{1 + \alpha_\beta^2 (\omega - \omega_o)^2} \qquad (I.9\text{-}4)$$

a)



b)

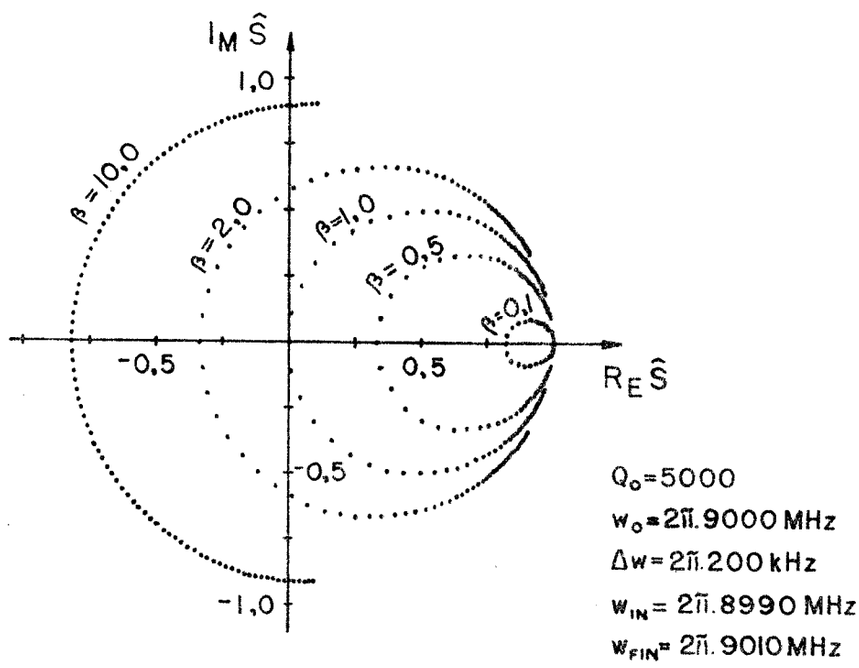


FIG. I.9-1 - Diagrama no plano complexo mostrando a posição do coeficiente de reflexão da cavidade em função da frequência da microonda: a) para β = constante; b) para vários valores de β.

Na situação particular em que $\beta \simeq 1$, temos em $\omega = \omega_o$ a máxima variação que $\Delta\theta$ pode ter:

$$\Delta\theta = \frac{Q_o}{\omega_o} \Delta\omega \quad , \qquad \text{(I.9-5)}$$

portanto, quanto maior for a relação Q_o/ω_o maior será a variação de $\hat{S}$ em $\omega = \omega_o$, para uma dada variação $\Delta\omega$ na frequência.

Na mesma figura, observa-se que o valor mínimo que obtém o módulo do vetor $\hat{S}$ ocorre quando a sua parte imaginária é nula, ou seja, em $\omega = \omega_o$. Nesta frequência a sua amplitude independe de Q_o e ω_o e vale:

$$|\hat{S}(\omega = \omega_o)| = \left|\frac{\beta - 1}{\beta + 1}\right| \quad . \qquad \text{(I.9-6)}$$

Estes fatos podem ser verificados na figura (I.9-2a), onde está mostrado como varia o módulo do coeficiente de reflexão em função da frequência ω da excitação, para diferentes valores de Q_o. Em geral, quanto maior o Q_o, mais estreito e melhor definido será o mínimo de $|\hat{S}|$, em concordância com o que afirma a equação (I.9-5).

A parte (b) da figura (I.9-1), mostra a influência do coeficiente de acoplamento. Para $\beta < 1$ a circunferência está toda contida no semiplano complexo $R_e\,\hat{S} > 0$, e com $\beta > 1$ parte dela passa a ocupar também o semiplano $R_e\,\hat{S} < 0$. No caso particular $\beta = 1$, a circunferência é tangente ao eixo imaginário. É bom notar que os pontos $\hat{S}$ não podem se localizar na região externa ao círculo $|\hat{S}| = 1$, pois, caso contrário a cavidade se comportaria como um amplificador de microondas, o que é um absurdo. As situações $\beta<1$,

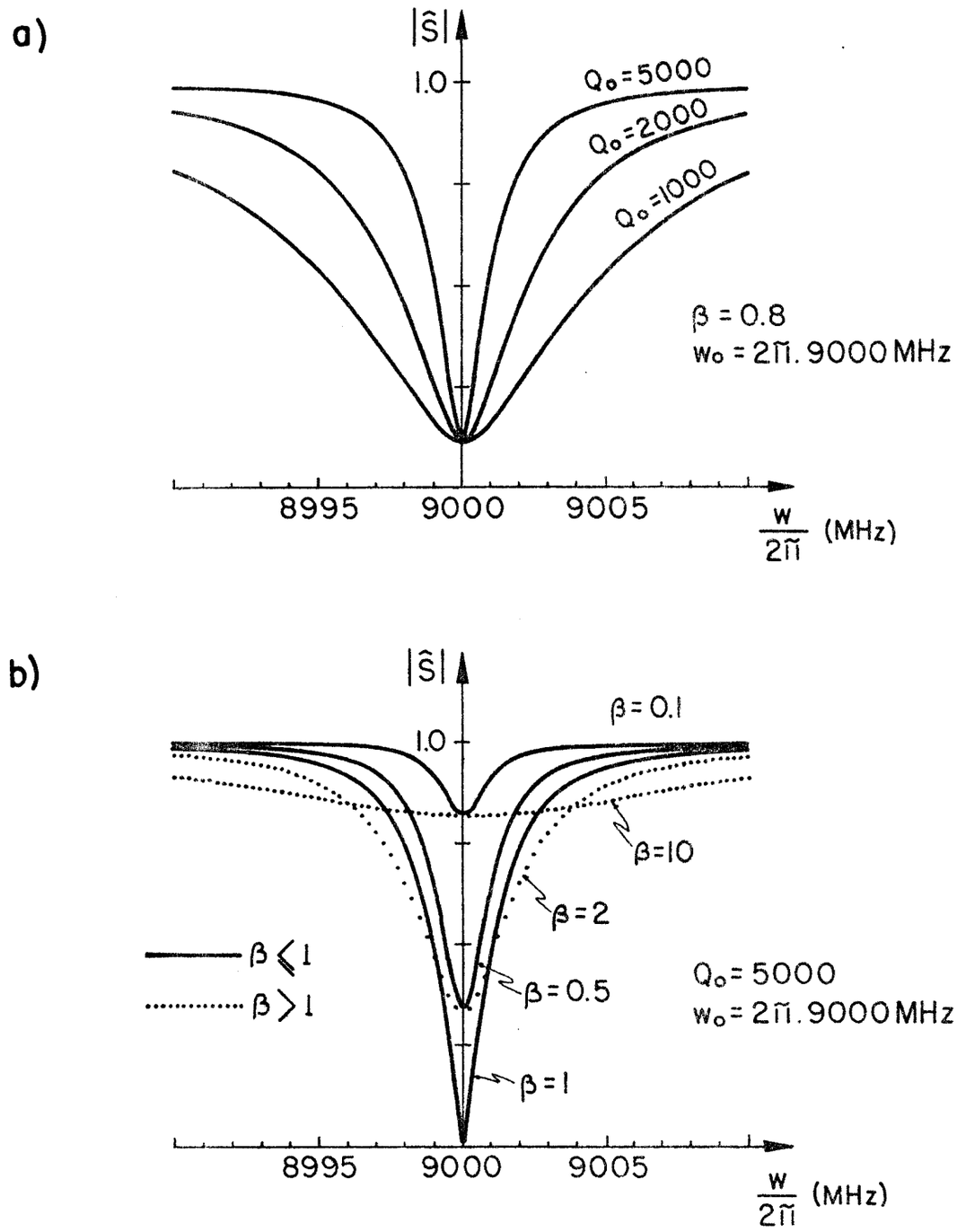


FIG. I.9-2 - Módulo do coeficiente de reflexão da cavidade em função da frequência da microonda:
a) para vários valores de Q_o;
b) para vários valores de β.

$\beta = 1$ e $\beta > 1$ são usualmente denominadas respectivamente de sub-acoplamento, acoplamento crítico e sobre-acoplamento da cavidade.

O fato interessante é que para um dado β_1 na região sub-acoplada ($\beta_1 < 1$), corresponde um dado β_2 sobre-acoplado ($\beta_2 > 1$), para o qual se obtém o mesmo valor de $|\hat{S}(\omega_o)|$, desde que seja satisfeita a condição:

$$\beta_2 = \frac{1}{\beta_1} \quad . \tag{I.9-7}$$

Isso é uma conclusão direta da equação (I.9-6), e pode ser melhor visualizada na figura (I.9-2b). Nela se constata que, apesar do valor de $|\hat{S}(\omega_o)|$ ser o mesmo entre cada par de situações que satisfazem a condição (I.9-7), há uma diferença grande que caracteriza experimentalmente a região de sobre-acoplamento, que é o aumento da meia largura do mínimo. Por meia largura queremos dizer a distância, em frequência, que separa os dois pontos ω_+ e ω_- para os quais:

$$|S(\omega_\pm)| = \frac{1}{2}(1 + |\hat{S}(\omega_o)|) \quad . \tag{I.9-8}$$

Impondo esta condição, podemos encontrar após uma álgebra não muito difícil, que a meia largura da curva $|\hat{S}|$vs.ω é dada por:

para $\beta < 1$

$$\Delta\omega_{1/2} = \omega_+ - \omega_- = \frac{\omega_o}{Q_o}(1+\beta)\sqrt{\frac{2-\beta}{2+\beta}} \tag{I.9-9a}$$

e, para $\beta > 1$;

$$\Delta\omega_{1/2} = \omega_+ - \omega_- = \frac{\omega_o}{Q_o}(1+\beta)\sqrt{\frac{2\beta-1}{2\beta+1}} \quad . \tag{I.9-9b}$$

Chamando de $\Delta\omega^1_{1/2}$ e $\Delta\omega^2_{1/2}$ as meias larguras do mínimo com a cavidade sub-acoplada e sobre-acoplada respectivamente, concluímos, usando a condição (I.9-7), que:

$$\Delta\omega^2_{1/2} = \beta_2 \, \Delta\omega^1_{1/2} = \frac{1}{\beta_1} \, \Delta\omega^1_{1/2} \qquad \text{(I.9-10)}$$

como queríamos mostrar. É fácil concluir que esta propriedade serve como um método de medida do coeficiente de acoplamento.

O número que usualmente é utilizado na prática para medir a "qualidade" da ressonância em ω_o, isto é, quão mais estreito é o mínimo em ω_o, é o fator de qualidade Q_β do sistema cavidade-acoplamento. Ele está diretamente relacionado, não com o coeficiente de reflexão, mas sim com a potência absorvida pela cavidade, sendo esta proporcional a $(1 - |\hat{S}|^2)$. Q_β é determinado pela relação entre a frequência de ressonância da cavidade ω_o e a distância $\Delta\omega_\beta$ entre os dois pontos de meia potência:

$$Q_\beta = \frac{\omega_o}{\Delta\omega_\beta} \quad . \qquad \text{(I.9-11)}$$

Os pontos de meia potência são as duas frequências para as quais a potência absorvida na cavidade terá caído para a metade do valor de pico (figura I.9-3). É fácil mostrar que:

$$\Delta\omega_\beta = \frac{\omega_o}{Q_o} \, (1 + \beta) \qquad \text{(I.9-12)}$$

e portanto,

$$Q_\beta = \frac{Q_o}{(1 + \beta)} \qquad \text{(I.9-13)}$$

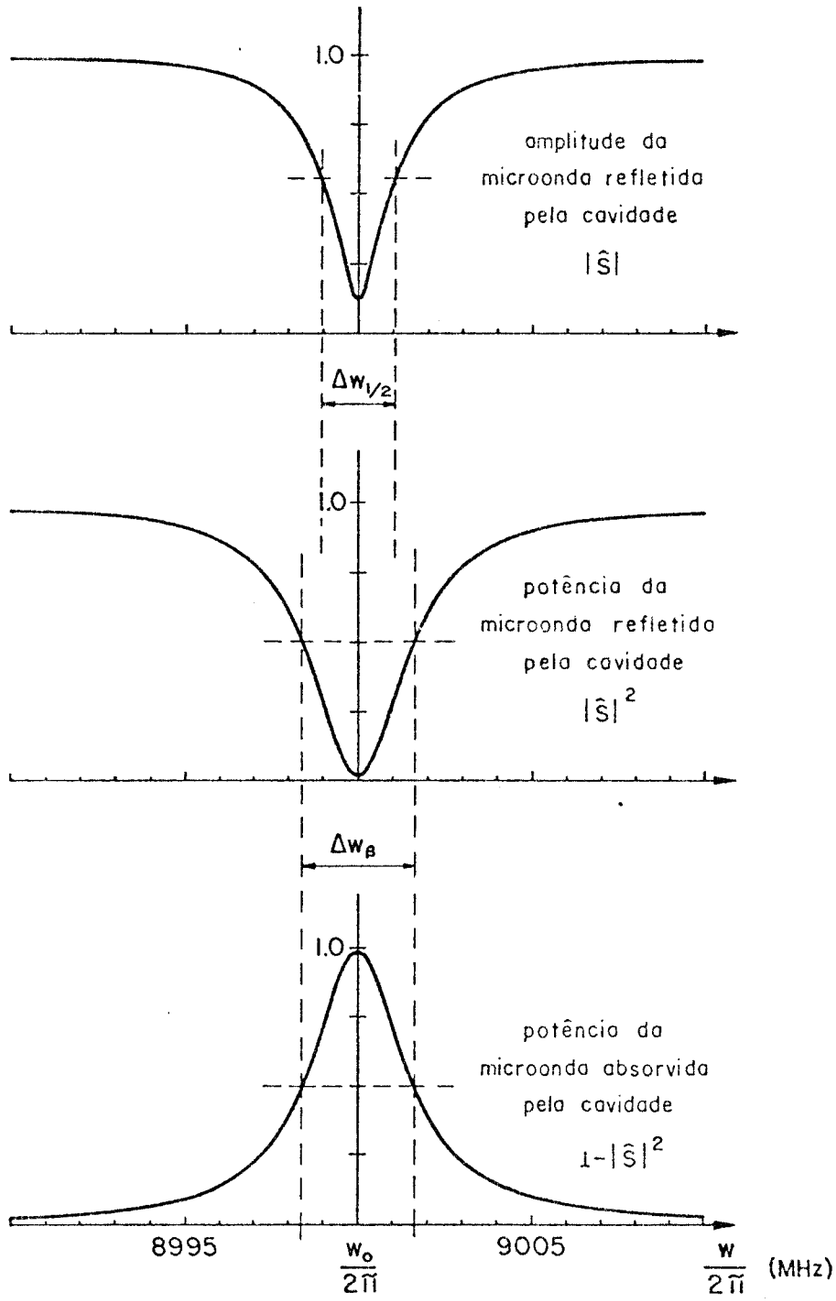


FIG. I.9-3 - Esquema ilustrando as definições usadas para $\Delta\omega_{1/2}$ e $\Delta\omega_{\beta}$

I.10 - Alterações no coeficiente de reflexão da cavidade devido a ressonância paramagnética

Nesta parte do trabalho, vamos procurar determinar quais as modificações que ocorrem no coeficiente de reflexão $\hat{S}$ da microonda na cavidade, quando o sistema de spins atravessam a condição de ressonância paramagnética $H_o = \frac{\omega}{\gamma}$.

As características físicas da amostra são expressas através da variável complexa $\hat{\chi}$, que depende também do campo estático H_o e da frequência ω da microonda. Esta dependência dupla em ω e H_o, pode tornar o experimento inutilmente complicado se ω e H_o são variados simultaneamente. Por esta razão, a experiência é geralmente feita mantendo uma das variáveis constante, enquanto que a outra é varrida através da condição de ressonância.

Em sistemas eletrônicos, o procedimento de manter H_o fixo e variar a frequência da microonda, não pode ser realizado quando se utiliza uma cavidade ressonante que possue um alto valor de Q_o. Isto provém do fato de que, a faixa de frequências que pode penetrar na cavidade é muito estreita, comparada com aquela necessária para cobrir todo o pico da ressonância paramagnética.

Para exemplificar, suponhamos que uma cavidade com frequência de ressonância igual a 9000 MH_z possua $Q_o = 5000$. A faixa de frequência que pode penetrar na cavidade, será da ordem de $\Delta\omega_\beta$, que para $\beta \simeq 1$ resulta ser aproximadamente 3.5 MH_z. (Equação I.9-12). Por outro lado, se o conjunto de spins num campo estático de 3 kgauss, com frequência ressonante de 9000 MH_z, tiverem uma largura de linha no valor típico de 10 gauss, será necessário variar a frequência numa faixa de 30 MH_z em torno de 9000 MH_z,

para cobrir toda a linha.

Em ressonância nuclear este método de medida pode ser realizado, pois a frequência de ressonância é bem menor que a do sistema eletrônico para igual valor do campo estático. Prótons entram em ressonância em uma frequência aproximada de 13 MH_z num campo de 3 Kgauss. Nesta frequência uma cavidade ressonante possui tipicamente $Q_o = 100$, e portanto uma faixa de penetração da radio-frequência na cavidade, de aproximadamente 260 KH_z (supondo que o circuito de radio-frequência seja idêntico ao de microonda, o que não é estritamente verdade). Se o espectro de absorção cobre uma faixa de 10 gauss, com o campo magnético fixo, isto corresponde a 42,5 KH_z de varredura em frequência, e portanto a medida é perfeitamente realizável.

Como pretendemos nesta parte do trabalho, nos limitar apenas à descrição de um espectrômetro de ressonância eletrônica, analizaremos a sua resposta em função do campo estático H_o, considerando que a frequência da microonda é sempre muito próxima de ω_o. Antes porém, vamos por simplicidade, entender quais as implicações mais importantes que são causadas pela inclusão de termos dependentes de $\hat{\chi}$, no coeficiente de reflexão $\hat{S}$ da cavidade.

Vamos supor que χ' e χ'' são quantidades fixas, independentes da frequência, e analisar o coeficiente de reflexão da microonda na cavidade $\hat{S}$, dado pelas equações (I.7-11) e (I.7-12).

Nestas equações, lembrando os resultados da secção I.8, vemos que o lugar geométrico dos pontos $\hat{S}(\omega)$ para χ'' e β constantes, repousam sobre uma circunferência cuja equação é dada por:

$$\left(S_R - \frac{1 + 4\pi\chi''\eta Q_o}{1 + \beta + 4\pi\chi''\eta Q_o}\right)^2 + S_I^2 = \left(\frac{\beta}{1 + \beta + 4\pi\chi''\eta Q_o}\right)^2 \quad . \qquad (I.10\text{-}1)$$

Esta equação especifica o raio e a posição de cada circunferência e, como se vê, estas quantidades independem de χ'. Quanto maior o valor de χ'' menor é o raio e mais próximo do ponto (1,0) se encontra o seu centro.

Se considerarmos que $4\pi\chi''\eta Q_o << 1$, o raio do círculo será até primeira ordem em χ'', dado por:

$$R \simeq \frac{\beta}{1 + \beta} - \frac{\beta}{(1 + \beta)^2} 4\pi\chi''\eta Q_o \quad . \qquad (I.10\text{-}2)$$

Na figura (I.10-1) estão desenhados estas circunferências para diferentes valores de χ'', tomando $\chi' = 0$. É mostrado também, como varia o módulo do coeficiente de reflexão em função da frequência nestas situações. O mínimo do $|\hat{S}(\omega)|$ ocorre em ω_o, justamente quando a parte imaginária de $\hat{S}$ se anula, ou seja, quando:

$$|\hat{S}(\omega_o)| = |1 - 2R| \simeq \left|\frac{1 - \beta}{1 + \beta} + \frac{2\beta}{(1 + \beta)^2} 4\pi\chi''\eta Q_o\right| \quad . \qquad (I.10\text{-}3)$$

Este é um resultado importante, pois ele nos permite dizer que, a parte imaginária da susceptibilidade magnética χ'' é proporcional à amplitude mínima do coeficiente de reflexão, na cavidade. Se χ' for diferente de zero, esta conclusão se mantém verdadeira pois, como veremos agora, χ' simplesmente desloca a frequência no qual o mínimo ocorre e não a sua amplitude. Se a frequência da microonda é variada de um valor ω_1 até um valor muito próximo $\omega_2 = \omega_1 + \Delta\omega$, o ângulo θ definido na figura (I.10-1b), sofre uma variação $\Delta\theta$ que é dada por:

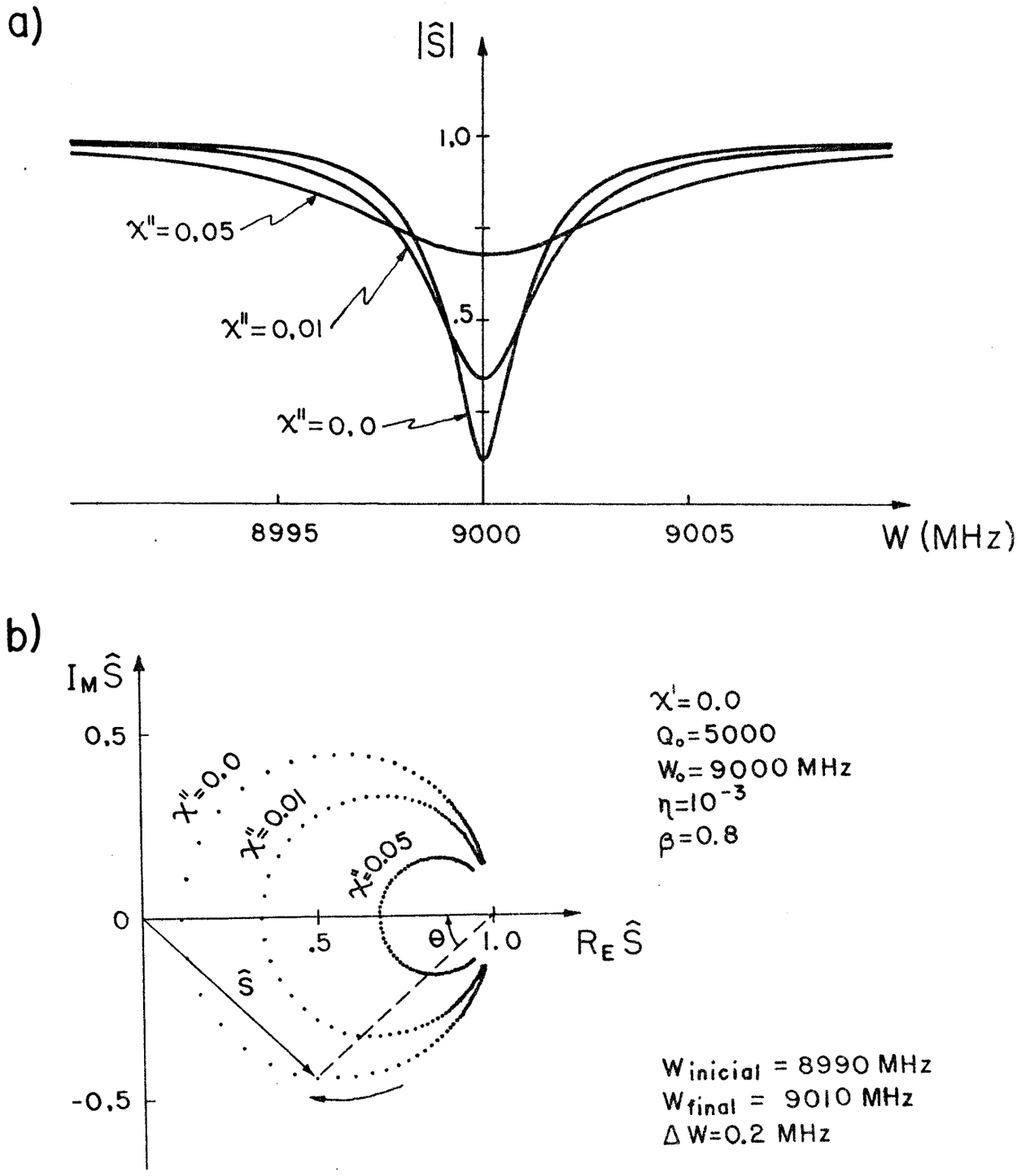


FIG. I.10-1 - Alterações no coeficiente de reflexão da cavidade, devido à parte imaginária da susceptibilidade magnética:
a) módulo de $\hat{S}$;
b) diagrama no plano complexo.

$$\Delta\theta = \frac{\alpha\ \Delta\omega}{1 + \alpha^2 (\omega - \omega_{mi})^2} \qquad \text{(I.10-4)}$$

onde:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_\beta} + \frac{1}{\alpha_x} \quad , \qquad \text{(I.10-5)}$$

com α_β definido em (I.9-3) e

$$\frac{1}{\alpha_x} = \frac{4\pi\chi''\eta\ Q_o\ \omega_o}{2\ Q_o} \quad . \qquad \text{(I.10-6)}$$

A equação (I.10-4) tem o mesmo comportamento em relação à frequência que a (I.9-4), exceto que a máxima variação $\Delta\theta$ ocorre não em ω_o, mas sim em:

$$\omega_{mi} = \omega_o (1 - 2\pi\chi'\eta) \quad , \qquad \text{(I.10-7)}$$

que para $\chi' = 0$ se identifica com ω_o. ω_{mi} é a frequência para a qual o módulo do coeficiente de reflexão, possui um mínimo com a amplitude

$$|\hat{S}(\omega_{mi})| = \left| \frac{1-\beta}{1+\beta} + \frac{2\beta}{(1+\beta)^2}\ 4\pi\chi''\eta\ Q_o \right| \quad , \qquad \text{(I.10-8)}$$

que é idêntica à encontrada na equação (I.10-3). Estes últimos resultados são mostrados na figura (I.10-2).

Na figura (I.10-1), se observa juntamente com a variação da amplitude do mínimo, uma mudança na sua meia largura. Isto se deve ao fato de que, a potência absorvida pela cavidade (proporcional a $(1 - |\hat{S}|^2)$) se altera quando o sistema atravessa a condição de ressonância paramagnética, devido a inclusão de termos resistivos na impedância interna da cavidade, proporcionais a χ''. .

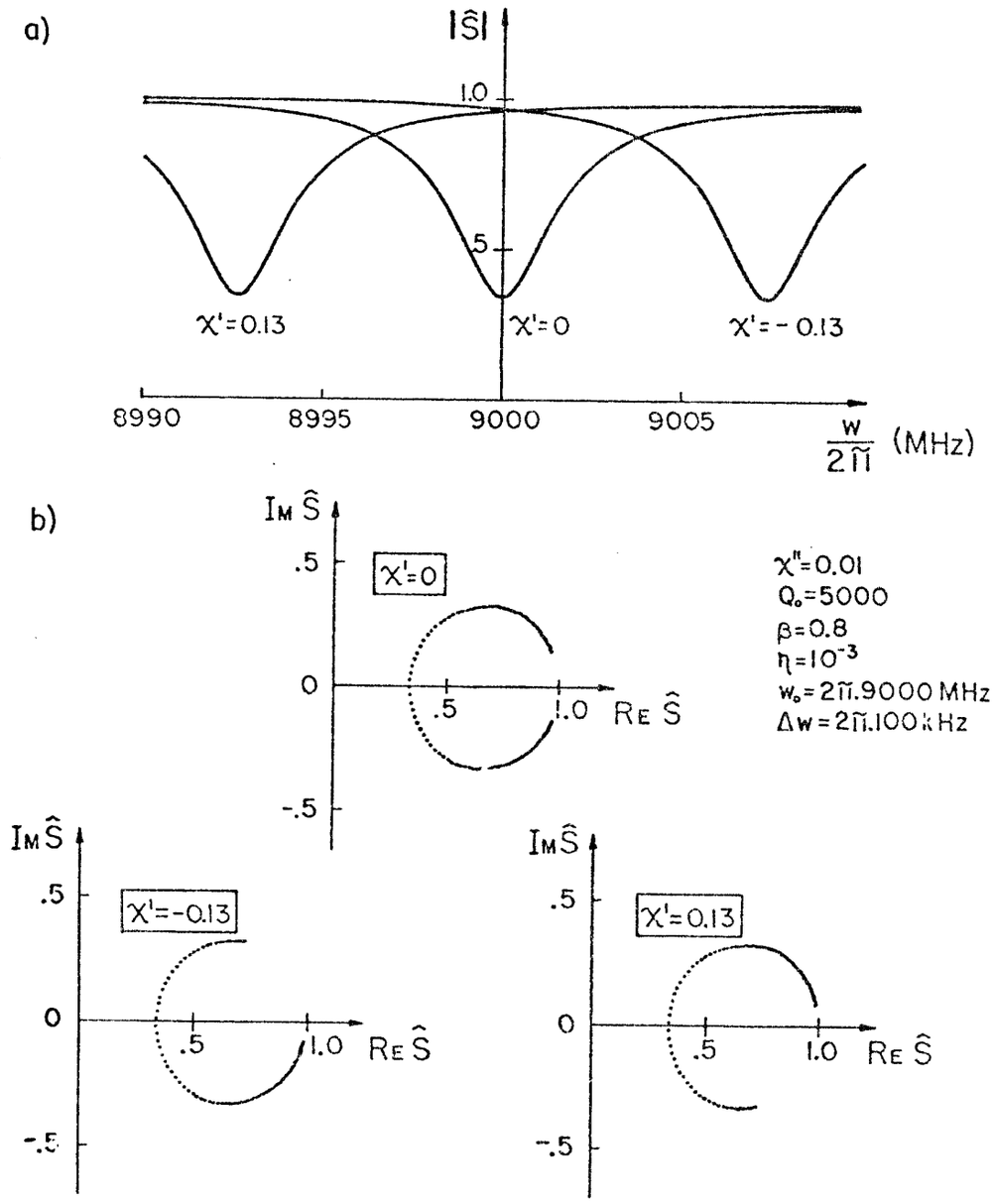


FIG. I.10-2 - Alterações no coeficiente de reflexão da cavidade devido à parte real da susceptibilidade magnética:
a) módulo de $\hat{S}$;
b) diagrama no plano complexo.

Quantitativamente o fator de qualidade Q do sistema cavidade-amostra-acoplamento, é calculado a partir da meia largura $\Delta\omega$ da curva da potência absorvida, em função da frequência. Não é difícil mostrar que:

$$\Delta\omega = \frac{\omega_o}{Q_o} (1 + \beta + 4\pi\chi'' \eta Q_o) \qquad (I.10\text{-}9)$$

ou que:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_o} = \frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_\beta} + \frac{1}{Q_x} \quad , \qquad (I.10\text{-}10)$$

onde Q_β foi calculado em (I.9-13) e

$$Q_x = \frac{1}{4\pi\chi''\eta} \qquad (I.10\text{-}11)$$

é a contribuição da absorção ressonante ao Q da cavidade.

Na ressonância, devido às variações que ocorrem em χ'', o fator Q muda por uma quantidade ΔQ:

$$\Delta Q = - Q^2 \; \Delta \frac{1}{Q} \simeq -Q_\beta^2 \; \Delta \frac{1}{Q_x} \quad , \qquad (I.10\text{-}12)$$

onde assumimos que $Q_x >> Q_\beta$, isto é $4\pi\chi''\eta Q_o << 1$.

Utilizando as expressões (I.9-13) e (I.10-11) encontramos:

$$\Delta Q = - \frac{Q_o^2}{(1+\beta)^2} \; 4\pi\eta \; \Delta\chi'' \quad , \qquad (I.10\text{-}13)$$

e portanto, as mudanças no fator Q são proporcionais as mudanças em χ''.

Observações importantes - Apesar de estarmos analisando o circuito, supondo que χ' e χ'' são quantidades fixas, independentes da frequência da microonda (o que não é verdade), nossas conclusões continuam válidas na situação real. Para entendermos este fato, é necessário estudarmos o problema levando em conta o valor numérico dos parâmetros envolvidos na experiência. Numa situação experimental típica, a faixa de frequências que penetra na cavidade é muito estreita comparada com a largura da linha de ressonância, como foi discutido no início desta secção.

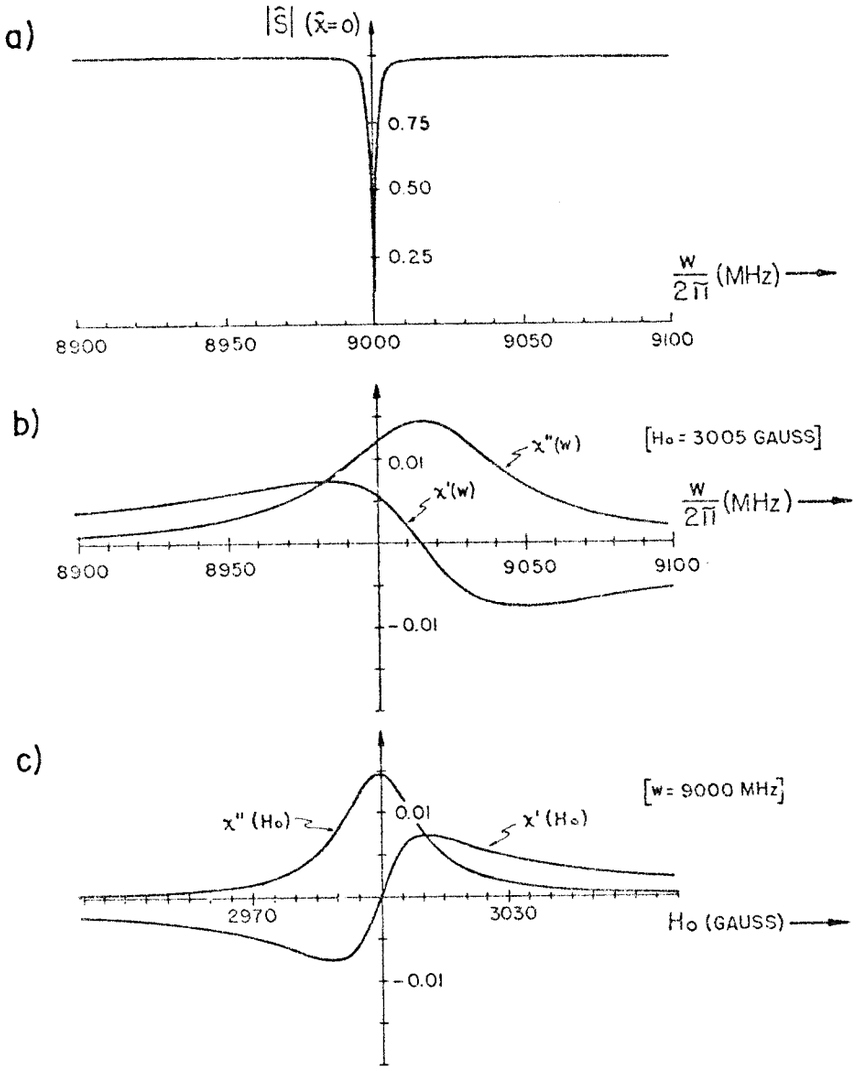
A figura (I.10-3) esclarece este fato, fazendo uma comparação entre a meia largura de $|\hat{S}(\omega)|$ para $\hat{\chi} = 0$, com a de $\chi'(\omega)$ e $\chi''(\omega)$. A curva (c), mostrando a dependência de $\hat{\chi}$ com o campo estático, -supondo que a frequência é fixa em ω_o, não é indispensável para o entendimento da questão, porém tem um aspecto ilustrativo. Tomamos para $\chi'(\omega, H_o)$ e $\chi''(\omega, H_o)$ as soluções estacionárias da equação de Bloch dadas nas equações (I.2-29).

Fazendo a aproximação:

$$2Q_o \frac{\omega - \omega_o}{\omega_o} \simeq 2 \frac{\omega - \omega_o}{\Delta\omega_{1/2}} \qquad (I.10-14)$$

onde $\Delta\omega_{1/2}$ é a meia largura de $|\hat{S}|$ dada em (I.9-9), o coeficiente de reflexão pode ser aproximado por:

$$\hat{S} = \frac{\frac{1}{\beta}\left[1 + \hat{j}\left(4\pi\hat{\chi}\eta Q_o + 2\frac{\omega - \omega_o}{\Delta\omega_{1/2}}\right)\right] - 1}{\frac{1}{\beta}\left[1 + \hat{j}\left(4\pi\hat{\chi}\eta Q_o + 2\frac{\omega - \omega_o}{\Delta\omega_{1/2}}\right)\right] + 1} \qquad (I.10-15)$$



DADOS:

$Q_o = 5000$	$\eta = 10^{-3}$
$w_o = 9000$ MHz	$T_2 = 0.5.10^{-8}$ seg
$T_1 = 10^{-7}$ seg	$H_1 = 0.5$ Gauss
$\gamma = 3$ MHz/Gauss	$\chi_o = 1.08.10^{-4}$ ergs/Gauss^2
$\beta = 0.8$	

FIG. I.10-3 - Dependência com a frequência em: a) $|\hat{S}|$; b) $\hat{\chi}$. As curvas C) mostram a dependência de $\hat{\chi}$ com H_o.

Se assumirmos que $4\pi\hat{\chi}\,\eta\,Q_o$ *é << do que 1 , notamos que ele só poderá contribuir ao valor de* $\hat{S}$ *na região* $|\omega-\omega_o| \lesssim \Delta\omega_{1/2}$. *Nesta região* $\hat{\chi}(\omega,H_o)$ *é aproximadamente constante e igual a* $\hat{\chi}(\omega_o,H_o)$. *Então podemos ter, em boa aproximação, o coeficiente de reflexão dado por:*

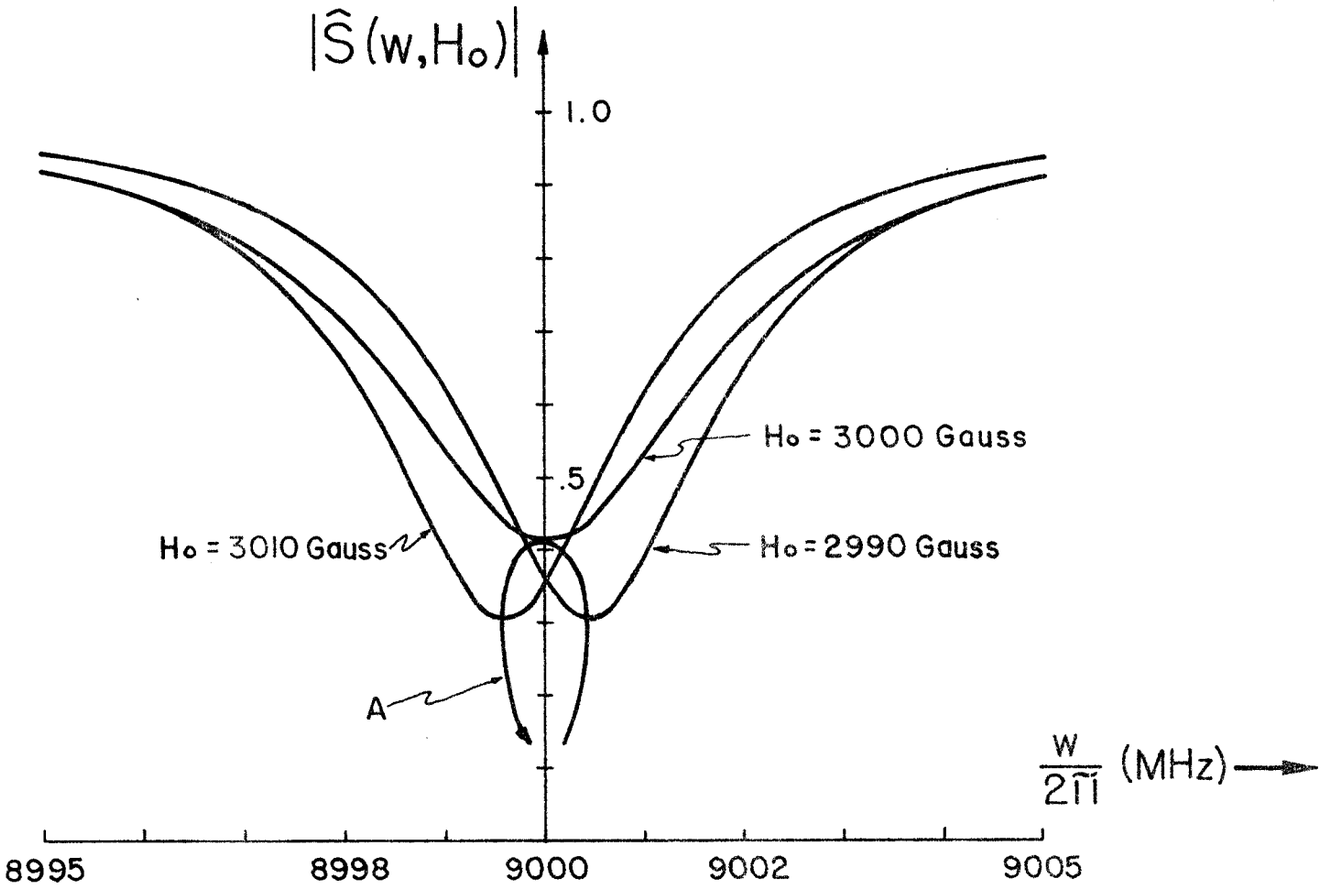
$$\hat{S} = \frac{\frac{1}{\beta}\left[1 + \left[4\pi\hat{\chi}(\omega_o,H_o)\eta + 2\,\frac{\omega-\omega_o}{\omega_o}\right]\hat{j}\,Q_o\right] - 1}{\frac{1}{\beta}\left[1 + \left[4\pi\hat{\chi}(\omega_o,H_o)\eta + 2\,\frac{\omega-\omega_o}{\omega_o}\right]\hat{j}\,Q_o\right] + 1} \quad . \qquad (I.10\text{-}16)$$

Portanto as conclusões que obtivemos anteriormente são válidas em geral, se em todas as expressões que encontramos for feita a troca $\hat{\chi} \to \hat{\chi}(\omega_o,H_o)$.

Para sumarizar, traçamos na figura (I.10-4) as curvas do módulo de $\hat{S}$ em função da frequência (Equação I.10-16), para diferentes valores do campo estático H_o. Conforme o campo magnético atravessa a condição de ressonância ($\gamma H_o = \omega_o$), o mínimo da curva percorre o caminho A mostrado na figura.

Com isto terminamos, de certa forma, o quadro de informações que procuramos dar nesta secção. Até agora, analisamos a forma na qual a amplitude da microonda refletida pela cavidade , traz consigo a influência da susceptibilidade magnética da amostra. Vimos que esta influência se verifica como mudanças na frequência de ressonância (dispersão) e no fator de qualidade da cavidade (absorção).

Existem espectrômetros que, devido a maneira com que foram construídos, só detetam a absorção. O espectrômetro que vamos



DADOS:

$\beta = 0.8$	$\gamma = 3$ MHz/Gauss	$T_1 = 10^{-7}$ seg
$Q_o = 5000$	$w_o = 9000$ MHz	$T_2 = 0.5 \times 10^{-8}$ seg
$\eta = 10^{-3}$	$\chi_o = 1.08$ ergs/Gauss^2	$H_1 = 0.5$ Gauss

FIG. I.10-4 - Módulo de Ŝ em função da frequência para diferentes valores de H_o. O ponto mínimo de cada curva cai sobre o caminho A.

analisar (figura I.6-1), permite após um ajuste correto, operar em ambos os *modos*, isto é, detetar seletivamente a absorção ou a dispersão. Antes porém é necessário que estejamos conscientes de que sabemos responder às seguintes perguntas:

a) O que mede o detetor mostrado na figura (I.6-1) ?

b) Qual a finalidade do braço B_3 do espectrômetro ?

Estas perguntas são muito importantes, pois na sua resposta está baseado o método de medida. Veremos que o ajuste da defasagem da microonda em B_3, torna possível a escolha do modo de operação do instrumento, e que o acoplamento correto entre a cavidade e o guia de onda dá a condição de máxima sensibilidade. Estas duas perguntas serão respondidas respectivamente, nas próximas duas secções.

I.11 - O detetor

Existem vários tipos de detetores para microonda. Logo após o detetor é, em geral, instalado um conjunto de instrumentos eletrônicos, tais como: amplificadores, osciloscópios, detetores de fase, etc. Estes instrumentos são utilizados para registrar o sinal e processá-lo de acordo com as conveniências da experiência. Como a microonda tem uma frequência muito alta, não é possível a sua transmissão através destes circuitos eletrônicos.

Por esta razão, todos os detetores tem a propriedade comum de converter a energia da microonda em um sinal de baixa frequência e alguns em um sinal DC, o que torna possível o seu manuseio por um equipamento eletrônico convencional.

O detetor que vamos considerar, permite retificar a vol

tagem produzida pelo campo elétrico da microonda, através de um cristal semicondutor - é por isso denominado de diodo. Vários outros tipos de detetores e também uma melhor discussão a respeito de suas características é mostrado por Poole (1967), pag. 427.

A forma mais comum de instalar o diodo é indicada através do circuito equivalente:

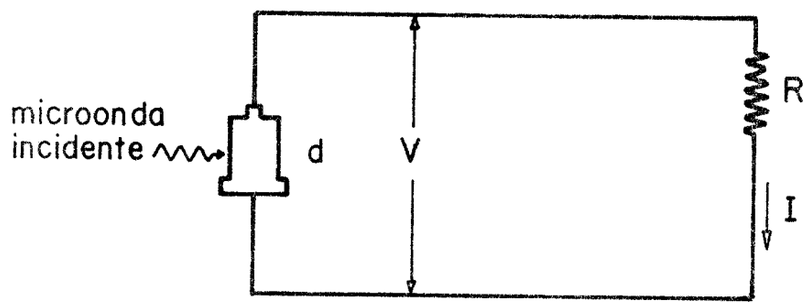


FIG. I.11-1 - Circuito equivalente da montagem de um diodo.

A microonda incidente induz uma voltagem constante V no diodo d e uma corrente I, também constante, flui através da resistência R. A resposta do detetor, (isto é, a corrente) é dependente da amplitude A da microonda incidente, e esta dependência é em geral dividida em duas regiões:

a) quando a amplitude da microonda é pequena (potência na faixa de μW , a corrente é proporcional à potência da microonda:

$$I = \alpha_Q A^2 \qquad (I.11-1)$$

e o diodo é dito operar na região quadrática;

b) quando a potência é suficientemente alta (mW ou maior), a corrente é proporcional à amplitude da microonda:

$$I = \alpha_L A \qquad (I.11\text{-}2)$$

e o diodo opera na região linear.

O que se procura medir em um experimento de ressonância magnética, não é a corrente em função da amplitude da microonda, mas sim variações na corrente causadas por variações nas características magnéticas da amostra, como por exemplo, às devidas as mudanças no valor do campo estático. Em geral podemos ter:

$$A = A_o + \Delta A \qquad (I.11\text{-}3)$$

onde A_o é uma quantidade fixa que só depende do ajuste do instrumento e ΔA é nula fora da ressonância.

Temos então:

$$\Delta I = \alpha_L \Delta A \qquad (R.L.) \qquad (I.11\text{-}4a)$$

$$\Delta I = 2\alpha_Q A_o \Delta A + \alpha_Q (\Delta A)^2 \qquad (R.Q.) \qquad (I.11\text{-}4b)$$

onde ΔI é a variação na corrente $I(A) - I(A_o)$.

Nosso objetivo é medir ΔA. Se ΔA é uma pequena variação em torno de A_o, o segundo termo na expressão (I.11-4b) é pequeno em comparação com o primeiro, e chegamos a conclusão de que, nas duas regiões as variações na corrente são proporcionais às variações na amplitude da microonda, com a diferença de que na região quadrática o coeficiente de proporcionalidade depende de A_o. Isto significa que se o espectrômetro opera na região quadrática, é necessário que se tome o cuidado de manter o coeficiente A_o constante para se ter, seguramente, ΔI proporcional a ΔA. Este cuidado é

de suma importância, quando se tem como objetivo estudar a dependência de ΔA com a intensidade do campo magnético alternado H_1, aplicado na amostra (saturação), pois como veremos adiante A_o depende também de H_1.

Se $A_o = 0$, o diodo certamente poderá operar apenas na região quadrática (desde que as flutuações ΔA não sejam muito grandes) e, como o primeiro termo em (I.11-4b) será nulo o segundo não pode ser desprezado, resultando ΔI proporcional a $(\Delta A)^2$.

I.12 - Finalidade do braço B_3

Com a finalidade de detetar separadamente χ' e χ'', mantendo a máxima sensibilidade do instrumento, é incluído no espectrômetro o braço B_3 (figura I.6-1). A técnica se baseia no ajuste correto da defasagem adquirida pela microonda ao se propagar neste braço, e na escolha da frequência da microonda, que em certos casos pode ser diferente da frequência de ressonância da cavidade.

Para chegarmos a esta conclusão, vamos inicialmente imaginar que o atenuador bloqueia totalmente a microonda de forma que nenhuma potência é refletida em B_3. Isto é equivalente a *desligar* o braço B_3, e a microonda total incidente no detetor será igual à que é refletida pela cavidade.

Denotando por $\hat{A}$ a amplitude da microonda que atinge o detetor, temos que:

$$\hat{A} = \frac{A_K}{\sqrt{2}} \hat{S} \qquad \text{(I.12-1)}$$

onde,

$\hat{S}$ - coeficiente de reflexão da cavidade dado em (I.10-16);

A_k - amplitude da microonda incidente no *T mágico* através do braço B_1; que por convenção nossa é real;

$\sqrt{2}$ - fator que provém do fato de que, somente metade da potência gerada incide na cavidade.

Vamos assumir, para ganhar generalidade, que a frequência da microonda é uma função de $\hat{\chi}$. Isto não significa que o funcionamento do gerador dependa da susceptibilidade magnética da amostra (o que é um absurdo), mas sim porque estamos apenas levando em conta a existência de algum mecanismo automático de realimentação entre o detetor e o Klystron (não esquematizado na figura I.6-1). Este mecanismo muda continuamente a frequência da microonda durante a varredura do campo magnético, de acordo com uma certa função de $\hat{\chi}$. O porquê de estarmos admitindo esta hipótese será esclarecido no decorrer do trabalho.

Denotaremos por ω_i o valor da frequência quando $\hat{\chi} = 0$, isto é, quando H_o for muito diferente de ω_o/γ e, por $\hat{A}_o$ o valor de $\hat{A}$ nesta situação. De acordo com a expressão (I.12-1):

$$\hat{A}_o = \hat{A}(\hat{\chi}=0) = \frac{A_k}{\sqrt{2}}\,\hat{S}(\hat{\chi}=0) = \frac{A_k}{\sqrt{2}}\,\hat{S}_o \quad , \qquad \text{(I.12-2)}$$

onde $\hat{S}_o$ pode ser facilmente deduzido a partir da equação (I.7-11):

$$\hat{S}_o = \frac{1 - \beta + \hat{j}\,2\,Q_o\,\dfrac{\omega_i - \omega_o}{\omega_o}}{1 + \beta + \hat{j}\,2\,Q_o\,\dfrac{\omega_i - \omega_o}{\omega_o}} \qquad \text{(I.12-3)}$$

Quando $\hat{\chi}$ assume valores diferentes de zero (isto, é quando $H_o \simeq \omega_o/\gamma$), a amplitude $\hat{A}$ da microonda difere de $\hat{A}_o$ por uma

quantidade $\Delta\hat{A}$, que pode ser calculada usando-se a mesma equação (I.7-11). Além disto a frequência $\omega(\hat{\chi})$ pode também diferir do seu valor inicial ω_i. Em geral podemos escrever:

$$\hat{A}(\hat{\chi}) = \hat{A}_o + \Delta\hat{A}(\hat{\chi})$$

$$= \frac{A_k}{\sqrt{2}} (\hat{S}_o + \Delta\hat{S}(\hat{\chi})) \qquad \text{(I.12-4)}$$

Aceitando a aproximação $4\pi\hat{\chi}\,\eta\,Q_o << 1$ e $(\omega(\hat{\chi})-\omega_i)/\omega_o << 1$ temos:

$$\Delta\hat{A}(\hat{\chi}) = \frac{A_k}{2\sqrt{2}}(1 - |\hat{S}_o|^2)\left[4\pi\chi''\,\eta\,Q_o + \hat{j}4\pi\chi'\,\eta\,Q_o + \hat{j}\,2\,Q_o\,\frac{\omega(\hat{\chi}) - \omega_i}{\omega_o}\right]\hat{U} \qquad \text{(I.12-5)}$$

Nesta expressão $\hat{U}$ é um vetor unitário dado por:

$$\hat{U} = \frac{1 + \beta - \hat{j}\,2\,Q_o\,\dfrac{\omega_i - \omega_o}{\omega_o}}{1 + \beta + \hat{j}\,2\,Q_o\,\dfrac{\omega_i - \omega_o}{\omega_o}} \qquad \text{(I.12-6)}$$

Denotando por 2ϕ o seu ângulo polar, isto é, definindo $\hat{U} = e^{\hat{j}2\phi}$, é fácil deduzir que:

$$\mathrm{Tg}\,\phi = -\frac{2Q_o}{1+\beta}\,\frac{\omega_i - \omega_o}{\omega_o} \qquad \text{(I.12-7)}$$

Desta maneira $\hat{A}_o$ pode ser expresso em função do vetor $\hat{U}$, da seguinte maneira:

$$\hat{A}_o = \frac{A_k}{\sqrt{2}} \left[1 - \frac{\beta}{1+\beta} - \frac{\beta}{1+\beta} \hat{U} \right] \quad . \qquad \text{(I.12-8)}$$

A alteração da microonda incidente no detetor durante a ressonância magnética é dada pelo número complexo $\Delta\hat{A}$, cujas componentes dependem tanto de χ' como de χ''. Isto significa que, conforme percorremos o campo magnético estático em torno do seu valor ressonante, a microonda incidente é alterada tanto em seu ângulo de fase como em seu módulo. Entretanto, o detetor não é sensível a essas mudanças relativas de fase, pois obviamente para que isto fosse possível, seria necessário que o detetor tivesse uma referência fixa, sincronizada ao Klystron a qual não consta no nosso esquema.

Portanto, a corrente no detetor depende exclusivamente do módulo de $\hat{A}$, cujo valor pode ser calculado da seguinte forma:

$$A^2 = |\hat{A}|^2 = (\hat{A}_o + \Delta\hat{A})^* (\hat{A}_o + \Delta\hat{A})$$

$$= |\hat{A}_o|^2 + |\Delta\hat{A}|^2 + 2\, R_e[\hat{A}_o^* \, \Delta\hat{A}] \quad . \qquad \text{(I.12-9)}$$

Se $|\hat{A}_o|$ for muito maior que as flutuações $\Delta\hat{A}$ temos:

$$A \simeq |\hat{A}_o| + R_e \frac{\hat{A}_o^* \, \Delta\hat{A}}{|A_o|} \quad . \qquad \text{(I.12-10)}$$

Chamando de ϕ_o o ângulo polar de $\hat{A}_o$ e de A_o seu módulo temos:

$$A = A_o + R_e \left[e^{-\hat{j}\phi_o} \, \Delta\hat{A} \right] \quad . \qquad \text{(I.12-11)}$$

De acordo com as expressões (I.11-3), (I.12-11) e (I.12- 5) temos:

$$\Delta A = \frac{A_k}{2\sqrt{2}} \left[1 - |\hat{S}_o|^2\right] X \qquad \text{(I.12-12)}$$

onde:

$$X = 4\pi\chi'' \eta Q_o \cos(2\phi - \phi_o) + \left[4\pi\chi' \eta Q_o + 2Q_o \frac{\omega(\hat{\chi}) - \omega_i}{\omega_o}\right] \operatorname{sen}(2\phi - \phi_o)$$

(I.12-13)

O sinal que é obtido pelo pesquisador, é a corrente no detetor. Ela pode ser calculada, bastando para isso, sabermos se o comportamento do diodo é linear ou quadrático na região de operação que foi escolhida. Se A_o for suficientemente grande, certamente a região será linear, caso contrário quadrática, como vimos na secção anterior.

Em geral temos:

$$\Delta I = \frac{\alpha_L}{2\sqrt{2}} A_k (1 - |\hat{S}_o|^2) X \ , \qquad \text{(I.12-14a)}$$

na região linear do diodo, e:

$$\Delta I = \frac{\alpha_Q}{2} A_k^2 \ |\hat{S}_o| (1 - |\hat{S}_o|^2) \ X \qquad \text{(I.12-14b)}$$

na região quadrática.

O ângulo $\psi = 2\phi - \phi_o$, que em última análise depende apenas de $(\omega_i - \omega_o)$, ω_o, Q_o e β, permite o selecionamento da medida, isto é, cancela a parcela dependente de χ', obtendo um sinal proporcional apenas a χ'', ou realiza o oposto possibilitando a medi-

da de χ' se a função $\omega(\hat{\chi})$ for conhecida. Os coeficientes que multiplicam X nas expressões (I.12-14) dão a sensibilidade da medida, a qual difere de uma região do diodo para outra.

Vamos inicialmente analisar a seletividade, considerando as duas situações importantes; a) $\operatorname{sen}\psi = 0$ e b) $\cos\psi = 0$:

a) $\operatorname{sen}\psi = 0$

Neste caso medimos:

$$\Delta I = \pm \frac{\alpha_L}{2\sqrt{2}} A_k (1 - |\hat{S}_o|^2) 4\pi\chi'' \eta Q_o \qquad \text{(R.L.), ou} \qquad \text{(I.12-15a)}$$

$$\Delta I = \pm \frac{\alpha_Q}{2} A_k^2 \, |\hat{S}_o| (1-|\hat{S}_o|^2) \; 4\pi\chi'' \eta Q_o \qquad \text{(R.Q.)} \qquad \text{(I.12-15b)}$$

Isto é, a absorção. O sinal $\pm$ depende da escolha $\psi = 0$ ou $\psi = \pm\pi$.

b) $\cos\psi = 0$

Neste caso o sinal fica ainda indeterminado pois não conhecemos $\omega(\hat{\chi})$. Na situação particular em que $\omega(\hat{\chi}) = \omega_i$ = constante temos:

$$\Delta I = \pm \frac{\alpha_L}{2\sqrt{2}} A_k (1- |\hat{S}_o|^2) \; 4\pi\chi' \eta Q_o \qquad \text{(R.L.), ou} \qquad \text{(I.12-16a)}$$

$$\Delta I = \pm \frac{\alpha_Q}{2} A_k^2 |\hat{S}_o| (1 - |\hat{S}_o|^2) \; 4\pi\chi' \eta Q_o \qquad \text{(R.Q.)} \qquad \text{(I.12-16b)}$$

Isto é, a dispersão. O sinal $\pm$ depende da escolha:

$$\psi = \frac{\pi}{2} \qquad \text{ou} \qquad \psi = \frac{3\pi}{2}$$

Um terceiro caso que podemos analisar, e que possui bastante aplicação na prática, corresponde à situação em que:

$$\omega(\hat{\chi}) = \omega_i - 2\pi\chi' \eta \omega_o \quad . \qquad \text{(I.12-17)}$$

Esta escolha para a frequência, faz com que o sinal medido seja uma função apenas de χ'', isto é:

$$\Delta I = \pm \frac{\alpha_L}{2\sqrt{2}} A_k (1-|\hat{S}_o|^2)\ 4\pi\chi''\ \eta\, Q_o \cos(2\phi - \phi_o), \quad \text{(R.L.)} \qquad \text{(I.12-18a)}$$

ou

$$\Delta I = \pm \frac{\alpha_Q}{2} A_k^2\ |\hat{S}_o|\ (1 - |\hat{S}_o|^2)\ 4\pi\chi''\ \eta\, Q_o \cos(2\phi - \phi_o) \quad \text{(R.Q.)} \quad \text{(I.12-18b)}$$

independentemente da escolha de $(2\phi - \phi_o)$.

Esta análise que fizemos para estabelecer os critérios a serem adotados, para um correto selecionamento da medida, é perfeitamente válida porém, não nos fornece pré-requisitos que nos possibilite conhecer qual a forma de ajustar os parâmetros do instrumento, para que tal selecionamento ocorra. Pretendemos então em vez de elaborar mais profundamente os cálculos, dar uma imagem gráfica das diferentes situações anteriormente relacionadas, pois além de permitir chegarmos à conclusão do problema, facilita a memorização dos conceitos.

Para procedermos desta forma, demonstraremos agora uma propriedade gráfica do coeficiente de reflexão da cavidade. Este vetor dado na equação (I.10-16) (consultar a secção I.7), pode ser colocado na forma compacta:

$$\hat{S} = \frac{\hat{T} - 1}{\hat{T} + 1} \qquad \text{(I.12-19)}$$

onde :

$$\hat{T} = T_r + \hat{j}\, T_I$$

$$= \frac{1}{\beta}\left[1 - 4\pi\,\eta\, Q_o \chi''(\omega_o, H_o)\right] + \hat{j}\,\frac{1}{\beta}\left[2\, Q_o\, \frac{\omega - \omega_o}{\omega_o} + 4\pi\chi'(\omega_o, H_o)\,\eta\, Q_o\right]$$

(I.12-20)

Se $\chi'(\omega_o, H_o)$ e $\chi''(\omega_o, H_o)$ são as soluções estacionárias das equações de Bloch (ver equações I. 2-29), não é difícil mostrar que, para $\gamma^2 H_1^2\, T_1\, T_2 << 1$ as componentes de $\hat{T}$ obedecem à equação:

$$\left[\beta\, T_R - 1 - \frac{1}{2}\, 4\pi\eta\, Q_o\, \chi_o\, T_2\, \omega_o\right]^2 + \left[\beta\, T_I - 2Q_o\, \frac{\omega - \omega_o}{\omega_o}\right]^2 = \left[\frac{1}{2}\, 4\pi\chi_o \eta Q_o\, T_2\, \omega_o\right]^2$$

(I.12-21)

Portanto, se a frequência for constante, isto é, $\omega = \omega_i = cte$, os pontos $\hat{T}$ no plano complexo descreverão uma circunferência parametrizada por H_o e, de acordo com o resultado b) da secção I.8, os pontos $\hat{S}(=S_R + \hat{j}S_I)$ também repousarão sobre uma circunferência cuja equação é:

$$(S_R - a)^2 + (S_I - b)^2 = R^2 \qquad \text{(I.12-22)}$$

onde na aproximação $4\pi\eta\, Q_o\, \chi_o\, T_2 \omega_o << 1$, as constantes a,b e R valem:

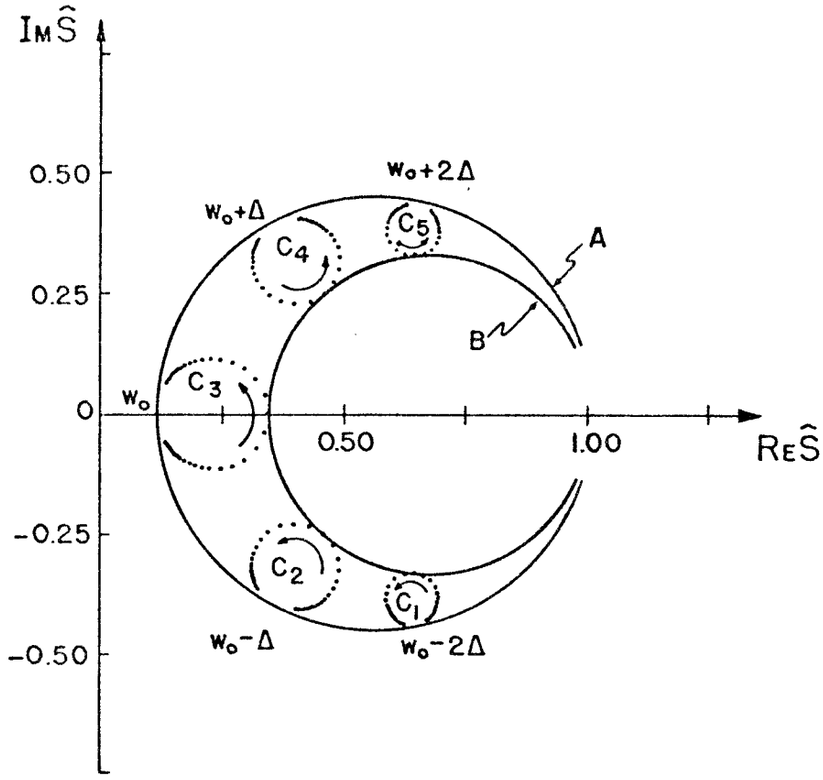
$$a = 1 - \frac{1}{2}(1 - |\hat{S}_o|^2)(1 + \beta) \qquad \text{(I.12-23a)}$$

$$b = \frac{1}{2}(1 - |\hat{S}_o|^2)\; 2\, Q_o\, \frac{\omega_i - \omega_o}{\omega_o} \qquad \text{(I.12-23b)}$$

$$R = \frac{1}{2}(1 - |\hat{S}_o|^2)\; 2\pi\eta Q_o\, \chi_o\, T_2\, \omega_o \qquad \text{(I.12-23c)}$$

Concluimos então que, o vetor $\hat{S}$ dado em (I.10-16), percorre no plano complexo uma circunferência, quando o campo estático é variado em torno da ressonância, desde que a frequência seja uma constante. Este fato está exemplificado na figura (I.12-1) e, para melhor ilustrar a questão, mostramos o comportamento do vetor $\hat{S}$ em algumas situações onde a frequência da microonda difere de ω_o por alguns MH_z. As frequências escolhidas foram: $\omega_1 = \omega_o - 2\Delta$; $\omega_2 = \omega_o - \Delta$; $\omega_3 = \omega_o$; $\omega_4 = \omega_o + \Delta$; $\omega_5 = \omega_o + 2\Delta$. O caminho percorrido pelo vetor $\hat{S}$ durante a varredura do campo estático nestas situações, corresponde às circunferências C_1, C_2, C_3, C_4 e C_5 respectivamente. Obviamente o raio e a localização destas circunferências, não podem ser calculados a partir das equações (I.12-23) que valem apenas quando $R << 1$. A fim de que a figura se tornasse mais legível, tomamos um valor exagerado para χ_o, o qual certamente não corresponde à realidade. Conforme o campo magnético é variado no sentido crescente, desde um valor inicial $H_{o_{in}}$ até um final $H_{o_{fin}}$, o vetos $\hat{S}$ gira no sentido descrito pela seta. Cada ponto corresponde ao valor de $\hat{S}$ para um dado H_o neste intervalo, e cada dois pontos vizinhos estão separados por uma distância em gauss-ΔH_o. O objetivo da figura é mostrar que todas as circunferências C, são tangentes às circunferências maiores A e B, que são justamente o lugar geométrico dos pontos $\hat{S}(\omega)$ para $\hat{\chi} = 0$ e $\hat{\chi} = 0 - \hat{j}\chi_o \omega_o T_2$ respectivamente. Então se observa, que o raio das circunferências diminuem, e que portanto as variações em $|\hat{S}|$ decorrentes das variações de H_o, também diminuem conforme a frequência de operação do instrumento se distancia de ω_o .

Identificaremos agora os ângulos e os vetores definidos



DADOS:

$\beta = 0.8$ $\qquad$ $\gamma = 6\pi.10^6 rad.seg^{-1}.Gauss^{-1}$

$\eta = 10^{-3}$ $\qquad$ $T_2 = 5.10^{-9} seg$

$Q_o = 5000$ $\qquad$ $\Delta = 2\pi.10^6 rad.seg^{-1}$

$W_o = 2\pi.9.10^9 rad/seg$

Curva A: $\chi' = 0$ $\qquad$ $w_{IN} = 2\pi.8990.10^6 rad.seg^{-1}$

$\chi'' = 0$ $\qquad$ $w_{FIN} = 2\pi.9010.10^6 rad.seg^{-1}$

Curva B: $\chi' = 0$ $\qquad$ $w_{IN} = 2\pi.8990.10^6 rad.seg^{-1}$

$\chi'' = 0.01$ $\qquad$ $w_{FIN} = 2\pi.9010.10^6 rad.seg^{-1}$

Curva C: $\chi_o = 2/[9\pi.10^3]$ $\qquad$ $Ho_{FIN} = 3050$ Gauss

$Ho_{IN} = 2\,950$ Gauss $\qquad$ $\Delta Ho = 2.5$ Gauss

FIG. I.12-1 - Diagrama ilustrando a dependência da curva de ressonância com a frequência da microonda ($\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$)

anteriormente nesta mesma secção. Estes estão mostrados na figura (I.12-2). A *circunferência* H_o é o lugar dos pontos $\hat{S}$ em função do campo estático, e a *circunferência* ω_i é o lugar dos pontos $\hat{S}_o$ em função de ω_i. O raio da *circunferência* ω_i foi calculado em (I.9-2), e é denotado aqui por R_o. Pode-se mostrar que os tres seguintes pontos: o extremo do vetor $\hat{S}_o(\omega_i)$, o centro da *circunferência* H_o e o centro da *circunferência* ω_i, caem sobre a mesma reta, a qual é paralela ao versor $\hat{U}$ definido em (I.12-6). É interessante notar que (ver a equação I.12-5), as componentes de $\Delta\hat{S}$ nas direções paralela e perpendicular a $\hat{U}$, são respectivamente proporcionais a $\chi''(H_o)$ e $\chi'(H_o)$.

Para que possamos medir somente a absorção mantendo a frequência constante é, como vimos, necessário que $\text{sen}(2\phi - \phi_o)$ seja nulo. Podemos aqui enumerar tres situações em que isto ocorre: a) $\phi_o = 0$, $\phi = \pi$; b) $\phi_o = \pi$, $\phi = \pi$ e c) $\phi_o \neq 0$, $\phi \neq 0$, $2\phi = \phi_o$. Na figura (I.12- 3a) está mostrado as únicas geometrias possíveis de ocorrer cada uma destas 3 situações. O caso a) acontece quando $\omega_i = \omega_o$ e $\beta < 1$ (região sub-acoplada), propiciando variações positivas na corrente do detetor durante a ressonância. O caso b) é uma situação análoga à anterior, porém para β na região sobre-acoplada. As variações na corrente no detetor são neste caso negativas e, o raio da *circunferência* H_o é o mesmo que no caso a), desde que $\beta_{\text{caso a}} = (\beta_{\text{caso b}})^{-1}$. A terceira possibilidade ocorre apenas para pontos sobre a circunferência $|\hat{S}| = 1$, isto é, para $\beta \to \infty$. Entretanto este arranjo não tem utilidade prática, pois dá sinal nulo.

Para que possamos medir a dispersão mantendo a frequência fixa, é necessário que $\cos(2\phi - \phi_o)$ seja nulo. Isto acontece nas duas situações: a) $2\phi - \phi_o = \frac{3\pi}{2}$ e b) $2\phi - \phi_o = \frac{\pi}{2}$. É fácil ver

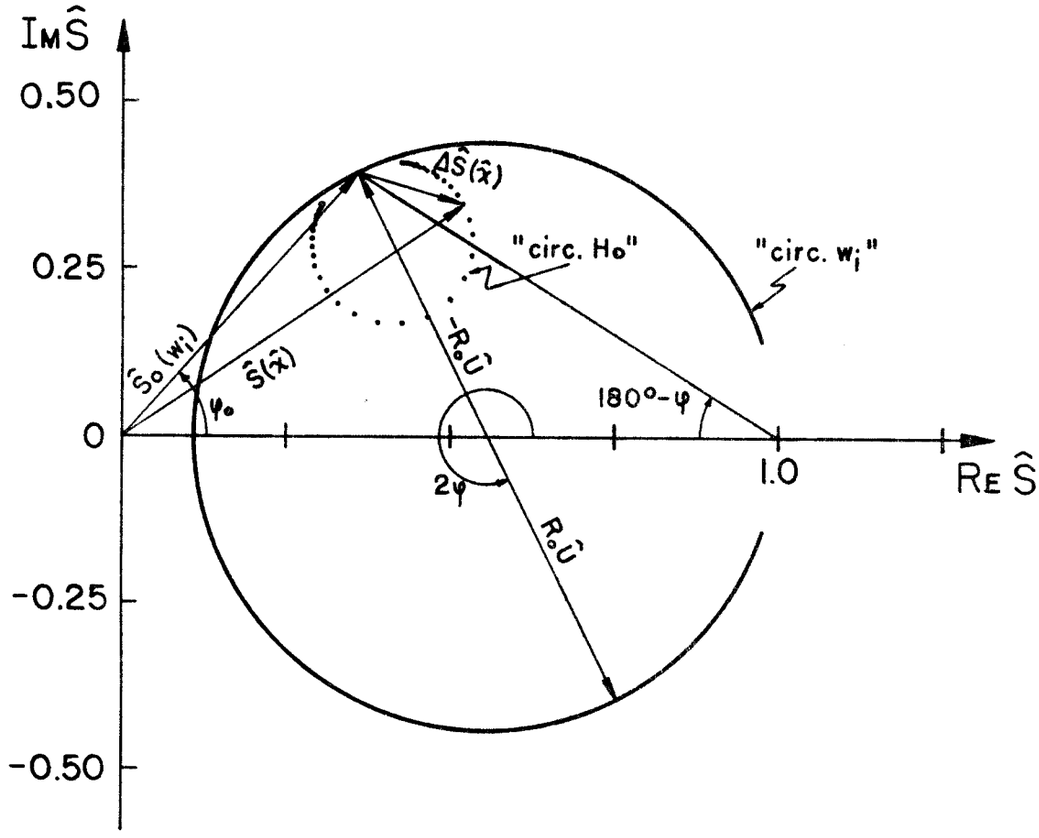
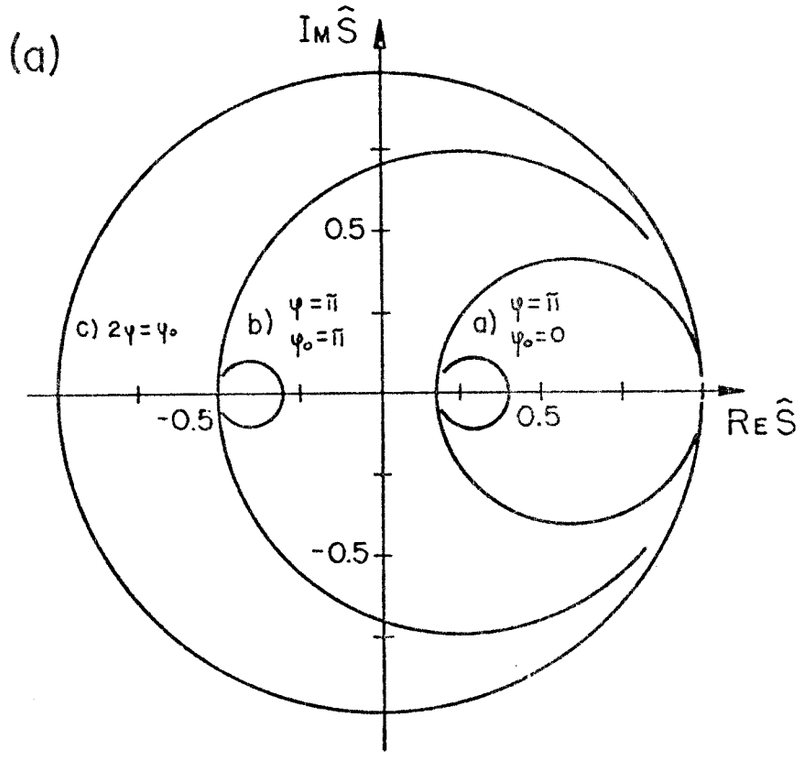


FIG. I.12-2 - Diagrama no plano complexo, mostrando em uma situação genérica, a posição dos ângulos e dos vetores definidos no texto.



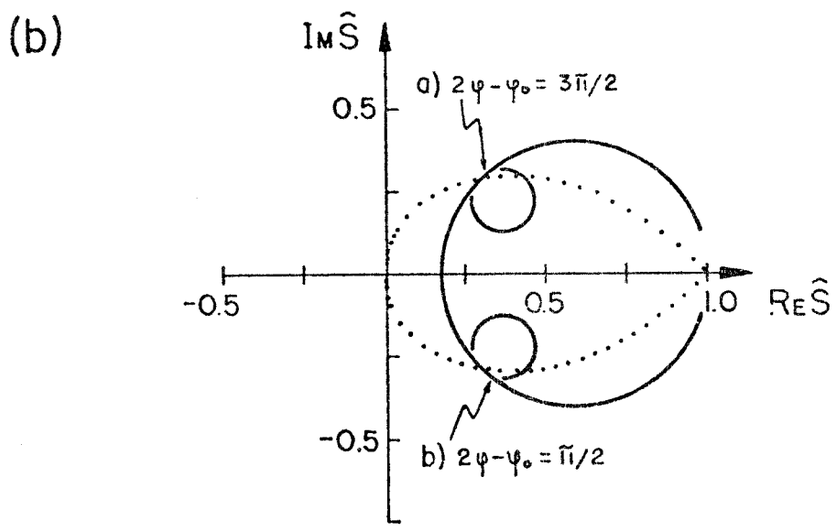


FIG. I.12-3 - Diagrama mostrando as situações em que é possível medir:
a) a absorção;
b) a dispersão.

que, neste caso o vetor $\hat{S}_o(\omega_i)$ é tangente à *circunferência* ω_i (figura I.12-3b). Obviamente isto não ocorre quando $\omega = \omega_o$, mas sim para dois únicos valores da frequência (para um dado valor de β), distintos de ω_o e dados por:

$$\omega_i = \omega_d = \omega_o (1 \pm \sqrt{1 - \beta^2}) \quad . \qquad \text{(I.12-24)}$$

Está claro que somente uma cavidade sub-acoplada pode admitir esta situação. Os pontos no gráfico que podem selecionar a dispersão obedecem à equação:

$$S_I^2 = \frac{S_R}{2 - S_R} - S_R^2 \qquad \text{(I.12-25)}$$

como ilustrado na figura em linha pontilhada.

A condição de seletividade pode também ser enunciada de uma forma alternativa: *A absorção só pode ser medida quando o versor* $\hat{U}$ *é paralelo ao vetor* $\hat{S}_o(\omega_i)$, *e a dispersão só pode ser medida quando* $\hat{U}$ *é perpendicular a* $\hat{S}_o(\omega_i)$, como mostra a figura (I.12-4) . Na figura (I.12-4a) as variações na amplitude do vetor total $(\hat{S}_o + \Delta\hat{S})$ são praticamente devidas à componente de $\Delta\hat{S}$ paralela a $\hat{U}$ (absorção), e na figura (I.12-4b) devidas a componente perpendicular (dispersão).

Certamente estas conclusões somente são válidas se $|\hat{S}_o| >> |\Delta S|$. Se $|\hat{S}_o|$ é comparável a $|\Delta\hat{S}|$, o diodo certamente trabalhará na região quadrática, pois $|\Delta\hat{S}| << 1$ por hipótese e devemos ter, de acordo com as equações (I.11-1), (I.12-1) e (I.12-9):

$$\Delta I = \alpha_Q \frac{A_k^2}{2} \left[|\Delta\hat{S}|^2 + 2 R_e \left[\hat{S}_o^* \, \Delta\hat{S} \right] \right] \qquad \text{(I.12-26)}$$

Isto significa que se $|\hat{S}_o| \approx 0$, o sinal medido será proporcional também a termos quadráticos em $\hat{\chi}$.

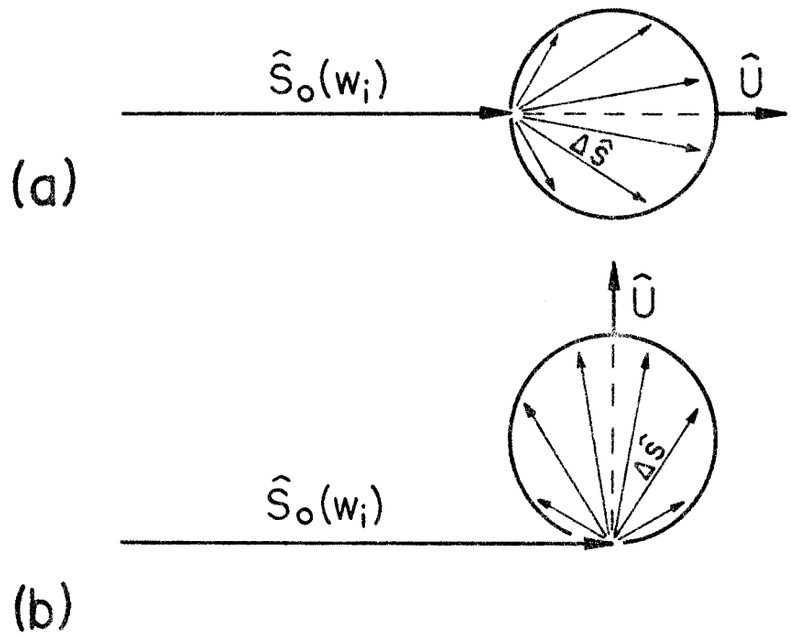


FIG. (I.12-4) - Diagrama mostrando o arranjo correto para se obter: a) absorção; b) dispersão. (O diagrama está fora de escala, na realidade $|\hat{S}_o| >> |\Delta\hat{S}|$).

Discutiremos agora a sensibilidade da medida. O interesse do pesquisador é medir as componentes de $\Delta\hat{S}$, que são respectivamente paralela e perpendicular a $\hat{U}$. Obviamente estas componentes serão maiores quanto maior for o raio da *circunferência* H_o. Como vimos na equação (I.12-23c), o raio será maior quanto menor for $|\hat{S}_o|$. Se $|\hat{S}_o| \approx 0$ o raio será máximo, porém, a seletividade não fun

ciona nesta região pelo argumento dado acima. Se $|\hat{S}_o| >> |\Delta\hat{S}|$ a seletividade funciona perfeitamente, porém vale a pena que examinemos com mais atenção este caso. Se $|\Delta\hat{S}| << |\hat{S}_o| << 1$ o diodo certamente operará na região quadrática, e a sensibilidade cairá devido ao termo cruzado - $S_o \Delta S$ - na corrente (equação I.11-4b). Por outro lado, se $|\Delta\hat{S}| << |\hat{S}_o| \simeq 1$ o diodo poderá operar na região linear (dependendo de suas características próprias e da potência emitida pelo Klystron), e medir diretamente ΔA, porém com a sensibilidade reduzida, pois o raio da *circunferência* H_o cai conforme $|\hat{S}_o|$ aumenta. Em resumo, podemos concluir que a situação ideal para a medida, seria quando o raio da *circunferência* H_o fosse máximo, isto é, quando $|\hat{S}_o| = 0$. Porém, nesta situação, a dependência entre o sistema e o detetor torna a técnica incompatível com os objetivos da experiência. A medida de χ' é também prejudicada, pois sendo necessário operar fora da frequência de ressonância ω_o, o sinal é reduzido devido à pouca penetração da microonda na cavidade (ver a figura I.12-1).

Estas são, do nosso ponto de vista, as grandes desvantagens da técnica de operar o espectrômetro sem o manejo livre do braço B_3. Todos estes problemas desaparecem quando podemos arranjar as coisas de tal forma que, a amplitude da microonda incidente no detetor não seja muito pequena mesmo que tenhamos $\beta = 1$, correspondendo ao círculo de máxima sensibilidade. Uma forma de fazer isto é combinar a microonda refletida da cavidade, com outra de amplitude e fase fixa, de tal forma que a microonda resultante incidente do detetor seja sempre bem mais intensa que as flutuações $|\Delta\hat{A}|$. Isto é normalmente realizado com o auxílio do braço

B_3. Como a frequência da microonda adicional é a mesma da refletida pela cavidade, este esquema é chamado de *deteção homodina* para distinguí-lo da *heterodina*, que utiliza uma onda adicional de frequência diferente.

I.13 - Como utilizar o braço B_3

Agora temos mais dois parâmetros que podem ser controlados experimentalmente - o ângulo de defasagem, e a atenuação sofridas pela microonda no braço B_3. Chamando de $\hat{A}_r$ a amplitude da microonda refletida em B_3, teremos:

$$\hat{A}_r = \frac{A_k}{\sqrt{2}} (a^2 \cos 2\theta + \hat{j}\, a^2 \operatorname{sen} 2\theta) \qquad \text{(I.13-1a)}$$

e

$$|\hat{A}_r| = a^2 \frac{A_k}{\sqrt{2}} \quad . \qquad \text{(I.13-1b)}$$

O parâmetro $\underline{a}$ $(0 \leq a \leq 1)$ é a atenuação e θ o ângulo de defasagem. Quando $\underline{a} = 0$ toda a microonda incidente em B_3 é bloqueada, e se $a = 1$ ela é totalmente transmitida. O fator 2 multiplicando θ e o expoente 2 em $\underline{a}$ provem do fato de que tanto o atenuador como o defasador não são direcionais, e que portanto a microonda sofre a ação destes componentes duas vezes durante o percurso. A onda de referência $\hat{A}_r$ se adiciona vetorialmente à refletida na cavidade, e a resultante atinge o detetor. A microonda resultante da soma é dada por:

$$\hat{A} = \hat{A}_r + \hat{A}_o + \Delta\hat{A} \quad , \qquad \text{(I.13-2)}$$

onde $\hat{A}_o$ e $\Delta\hat{A}$ já foram anteriormente definidos em (I.12-2) e (I.12-5).

O módulo da microonda incidente no detetor é calculado através da expressão:

$$A^2 = (\hat{A}_r + \hat{A}_o + \Delta\hat{A})^* \ (\hat{A}_r + \hat{A}_o + \Delta\hat{A}) \quad . \qquad \text{(I.13-3)}$$

Definindo:

$$\hat{A}_{or} = \hat{A}_r + \hat{A}_o = \frac{A_k}{\sqrt{2}} \hat{S}_{or} \quad , \qquad \text{(I.13-4)}$$

encontramos:

$$A^2 = |\hat{A}_{or}|^2 + |\Delta\hat{A}|^2 + 2 R_e \left[\hat{A}^*_{or} \ \Delta\hat{A}\right] \quad . \qquad \text{(I.13-5)}$$

Aceitando a aproximação $|\hat{A}_{or}| >> |\Delta\hat{A}|$, chegamos na fórmula simples:

$$A = |\hat{A}_{or}| + R_e \frac{\hat{A}^*_{or} \ \Delta\hat{A}}{|\hat{A}_{or}|} \quad . \qquad \text{(I.13-6)}$$

Denominando de ϕ_{or} o ângulo polar de $\hat{A}_{or}$ e A_{or} o seu módulo, temos:

$$A = A_{or} + R_e \left[e^{-j\phi_{or}} \ \Delta\hat{A}\right] \quad . \qquad \text{(I.13-7)}$$

Analogamente à expressão (I.12-12), chegamos à conclusão de que:

$$\Delta A = \frac{A_k}{2\sqrt{2}} (1 - |\hat{S}_o|^2) X \qquad \text{(I.13-8)}$$

onde agora:

$$X = 4\pi\eta Q_o \chi''(\omega_o, H_o) \cos(2\phi - \phi_{or}) + \left[4\pi\eta Q_o \chi'(\omega_o, H_o) + 2Q_o \frac{\omega(\hat{\chi}) - \omega_i}{\omega_o}\right] \operatorname{sen}(2\phi - \phi_{or}) \ . \qquad \text{(I.13-9)}$$

Consequentemente, as variações na corrente do detetor serão dadas por:

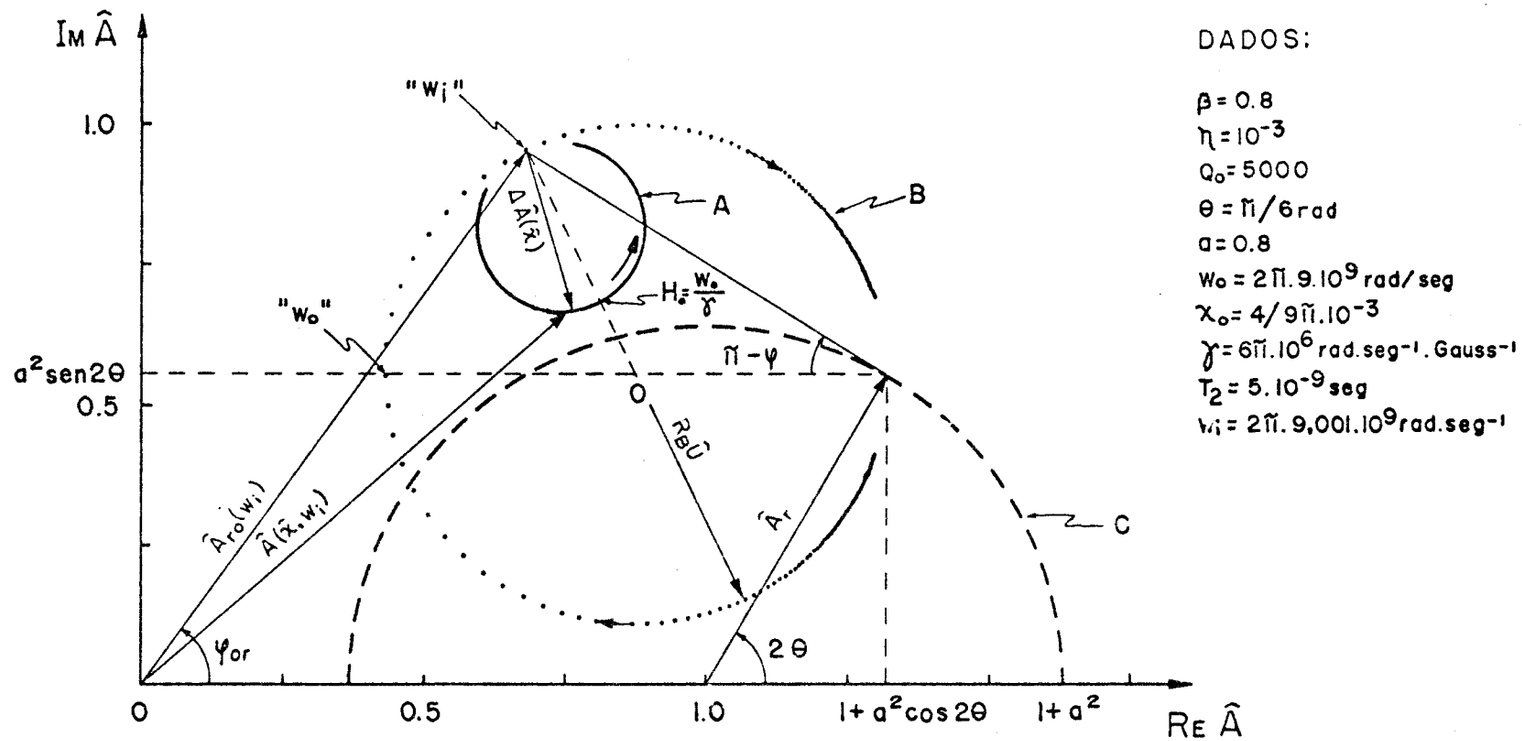
$$\Delta I = \alpha_L \frac{A_k}{\sqrt{2}} \frac{1}{2} (1 - |\hat{S}_o|^2) X \qquad \text{(I.13-10a)}$$

na região linear do diodo, e por:

$$\Delta I = \alpha_Q \frac{A_k^2}{2} |\hat{S}_{or}| (1 - |\hat{S}_o|^2) X \qquad \text{(I.13-10b)}$$

na região quadrática.

Analogamente ao raciocínio usado na secção anterior, interpretamos graficamente estes resultados. Na figura (I.13-1) está desenhado no plano complexo o comportamento do vetor $\hat{A}$ em uma situação genérica. Por simplicidade tomamos $A_k/\sqrt{2} = 1$ e $\omega = \omega_i = cte$. Com a varredura crescente do campo magnético estático H_o, a extremidade do vetor $\hat{A}$ percorre a circunferência (em linha cheia) denotada por A, e no sentido indicado pela seta. Quando H_o está longe do seu valor ressonante (isto é, H_o muito diferente de ω_o/γ), a susceptibilidade magnética é praticamente nula, e o vetor $\hat{A}$ coincide com $\hat{A}_{or}(\omega_i)$. A frequência de operação ω_i é escolhida a priori pelo pesquisador de acordo com suas conveniências. Quando $H_o = \omega_o/\gamma$, isto é, no centro da ressonância magnética, a extremidade de $\hat{A}$ indica o ponto assinalado, o qual coincide com o ponto de interseção da reta, que passa pelo centro da circunferência B e pela extremidade de $\hat{A}_{or}(\omega_i)$, com a circunferência A. O extremo do vetor $\hat{A}_{or}(\omega_i)$ que define o *início* da circunferência A, pode se situar sobre qualquer ponto da circunferência B (em linha pontilhada), de acordo com a escolha efetuada para ω_i. As setas nesta circunferência indicam o sentido crescente da frequência, e o ponto O do seu centro. Se



DADOS:

$\beta = 0.8$
$\eta = 10^{-3}$
$Q_o = 5000$
$\theta = \pi/6\,rad$
$a = 0.8$
$w_o = 2\pi.9.10^9\,rad/seg$
$x_o = 4/9\pi.10^{-3}$
$\gamma = 6\pi.10^6\,rad.seg^{-1}.Gauss^{-1}$
$T_2 = 5.10^{-9}\,seg$
$w_i = 2\pi.9{,}001.10^9\,rad.seg^{-1}$

FIG. (I.13-1) - Diagrama no plano complexo mostrando em uma situação genérica, a posição dos vetores e os ângulos definidos no texto. (Por simplicidade consideramos $A_k/\sqrt{2} \equiv 1$).

tivessemos $\omega_i = \omega_o$, o vetor $\hat{A}_{or}(\omega_i)$ seria direcionado ao ponto assinalado por ω_o , o qual corresponde à interseção da circunferência B, com a reta horizontal que intercepta o eixo vertical em $a^2 \operatorname{sen} 2\theta$. O *início* de B coincide com o extremo do vetor $\hat{A}_r(\theta,a)$, cujo módulo é a^2 e, sua inclinação com relação ao eixo horizontal é 2θ . Se a^2 é mantido constante, o ponto extremo de $\hat{A}_r$ percorre o círculo C (em linha tracejada) conforme θ é variado.

O raio da circunferência C é dado por:

$$R_C = a^2 \frac{A_k}{\sqrt{2}} \quad , \qquad \text{(I.13-11)}$$

o raio do círculo B foi determinado em (I.9-2) e vale:

$$R_B = \frac{A_k}{\sqrt{2}} \frac{\beta}{1+\beta} \qquad \text{(I.13-12)}$$

e o raio da circunferência A já foi calculado em (I.12-23c):

$$R_A = \frac{1}{2} (1 - |S_o|^2) \; 2\pi \eta Q_o \chi_o T_2 \omega_o \quad . \qquad \text{(I.13-13)}$$

O ângulo ϕ mostrado na figura, determina a posição do extremo de $\hat{A}_{or}(\omega_i)$ e pode ser calculado a partir do conhecimento de ω_i com o auxílio da expressão (I.12-7), ou seja:

$$\operatorname{Tg} \phi = - \frac{2Q_o}{1+\beta} \frac{\omega_i - \omega_o}{\omega_o} \quad . \qquad \text{(I.13-14)}$$

O versor $\hat{U}$ definido em (I.12-6) está mostrado na figura, e a condição de seletividade consiste na escolha da orientação relativa, entre este versor e o vetor $\hat{A}_{or}(\omega_i)$. Pelo mesmo argumento ditado com relação à figura (I.12-4), sabemos que o espectrômetro

medirá a absorção quando $\hat{U}$ for paralelo a $\hat{A}_{or}(\omega_i)$, e a dispersão quando $\hat{U}$ for perpendicular a $\hat{A}_{or}(\omega_i)$.

Certamente se analizarmos a figura (I.13-1) encontraremos inúmeros arranjos em que ocorrem uma destas duas situações. Porém o nosso interesse aqui é estudar como medir a absorção ou a dispersão, quando a frequência da microonda for fixa e igual à de ressonância da cavidade, ou seja, quando $\omega_i = \omega_o$. Com esta restrição o número de arranjos possíveis é grandemente reduzido e basta notar que teremos:

$\phi = \pi$ (quando $\omega_i = \omega_o$),

para concluir que a equação (I.13-10) nos dá:

$$\Delta I = R_L \left[\chi''(\omega_o, H_o)\cos\phi_{or} - \chi'(\omega_o, H_o)\,\mathrm{sen}\,\phi_{or}\right] \qquad \text{(I.13-15a)}$$

na região linear do diodo, e:

$$\Delta I = R_Q \left[\chi''(\omega_o, H_o)\cos\phi_{or} - \chi'(\omega_o, H_o)\,\mathrm{sen}\,\phi_{or}\right] \qquad \text{(I.13-15b)}$$

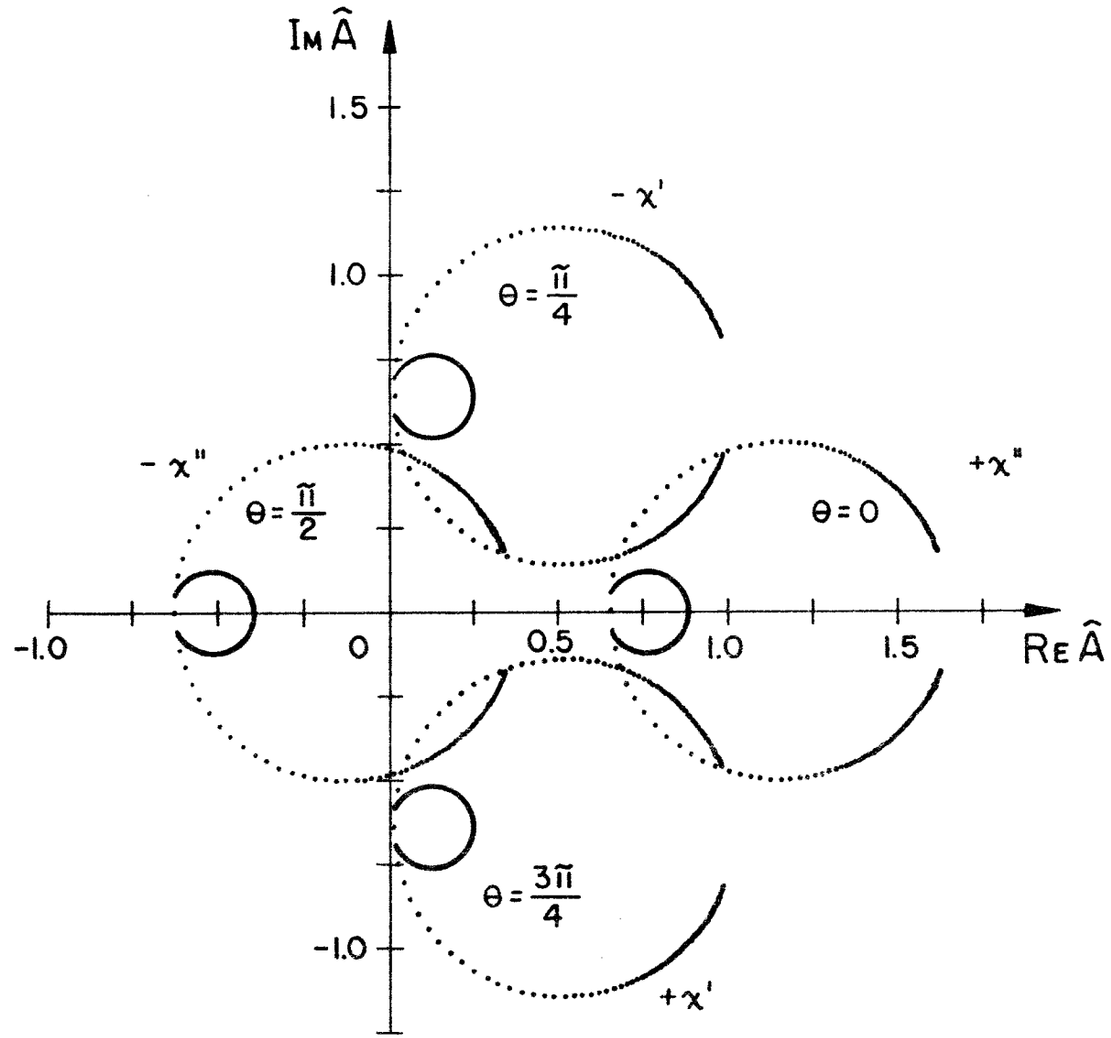
na região quadrática.

Os coeficientes R_L e R_Q determinam a sensibilidade, ou seja, a amplitude do sinal e o ângulo ϕ_{or} a seletividade. R_L e R_Q são dados por:

$$R_L = 4\pi\,\eta\,Q_o\,\alpha_L\,\frac{A_k}{\sqrt{2}}\,\frac{2\beta}{(1+\beta)^2} \qquad \text{e,} \qquad \text{(I.13-16a)}$$

$$R_Q = 4\pi\,\eta\,Q_o\,\alpha_Q\,\frac{A_k^2}{2}\,\frac{2\beta}{(1+\beta)^2}\left|a^2\cos 2\theta + \frac{1-\beta}{1+\beta} + \hat{j}\,a^2\,\mathrm{sen}\,2\theta\right|$$

(I.13-16b)



DADOS:

$\beta = 1.0$
$Q_o = 5000$
$\eta = 0.001$
$a = 0.8$
$w_o = 2\pi . 9.10^9$ rad/seg
$\chi_o = 2/[9000\pi]$
$\gamma = 6\pi . 10^6$ rad.seg^{-1}.Gauss^{-1}
$T_2 = 5.10^{-9}$ seg

FIG. (I.13-2) - Diagrama mostrando os arranjos possíveis para se obter a absorção ou a dispersão quando $\omega = \omega_i = \omega_o$ e $\beta = 1$.

Discutiremos primeiro a seletividade. Com $\phi_{or} = 0$ ou π mede-se:

$$\Delta I = \pm R_L \; \chi''(\omega_o, H_o) \qquad \text{(Região Linear)} \qquad \text{(I.13-17a)}$$

ou

$$\Delta I = \pm R_Q \; \chi''(\omega_o, H_o) \qquad \text{(Região Quadrática)} \quad , \qquad \text{(I.13-17b)}$$

isto é, a absorção. O sinal positivo vale para $\phi_{or} = 0$ e o negativo para $\phi_{or} = \pi$.

Se $\phi_{or} = \frac{\pi}{2}$ ou $\frac{3\pi}{2}$ temos:

$$\Delta I = \mp R_L \; \chi'(\omega_o, H_o) \qquad \text{(Região Linear)} \qquad \text{(I.13-18a)}$$

ou

$$\Delta I = \mp R_Q \; \chi'(\omega_o, H_o) \qquad \text{(Região quadrática)}, \qquad \text{(I.13-18b)}$$

isto é, a dispersão. O sinal negativo vale para $\phi_{or} = \frac{\pi}{2}$ e o positivo para $\phi_{or} = \frac{3\pi}{2}$.

Em particular se $\beta = 1$, ou seja $\hat{S}_o = 0$ devemos ter:

$$\phi_{or} = 2\theta \qquad \text{(quando } \beta = 1 \text{ e } \omega_i = \omega_o) \quad ,$$

e portanto a seletividade é neste caso determinada apenas pelo ângulo θ. A figura (I.13-2) mostra as quatro configurações $\theta = 0, \frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{4}$ em que nestas circunstâncias ($\beta = 1$, $\omega_i = \omega_o$), mede-se respectivamente χ'', $-\chi'$, $-\chi''$, χ'. Pode-se notar que em todas elas o versor $\hat{U}$ ou é paralelo a $\hat{A}_{or}$, ou é perpendicular a ele. Nas situações intermediarias entre estes quatro ângulos, a saída do detetor é a combinação linear entre χ' e χ'' dada em (I.13-15), cujos coeficientes dependem de θ.

Com $\beta \neq 1$ o versor $\hat{U}$ é paralelo a $\hat{A}_{or}$ quando $\theta = 0$, e portanto deve-se medir neste caso a absorção (figura I.13-3). Porém, o

$\beta = 0.7$
$\eta = 0.001$
$Q_o = 5000$
$a = 0.8$
$w_o = 2\pi.9.10^9 rad.seg^{-1}$
$x_o = 2/[9000\pi]$
$\gamma = 6\pi\, 10^6 rad.seg^{-1}.Gauss^{-1}$
$T_2 = 5.10^{-9} seg$

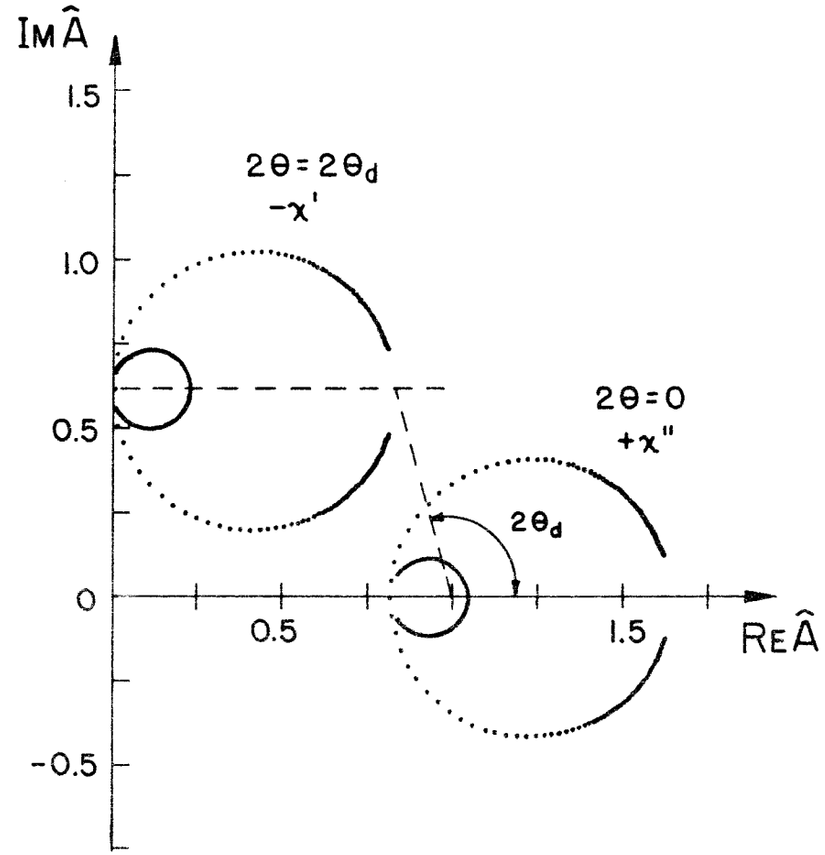


FIG. (I.13-3) - Diagrama mostrando os arranjos possíveis para se obter a absorção ou a dispersão quando $\omega = \omega_i = \omega_o$ e $\beta \neq 1$. Por simplicidade não estão exemplicadas as situações complementares $\theta = \pi/2 (-\chi")$ e $\theta = \pi - \theta_d (\chi')$.

arranjo que permite a obtenção da dispersão não mais ocorre para $\theta = \frac{\pi}{4}$, pois neste caso $\hat{A}_{or}(\omega_o)$ não é perpendicular a $\hat{U}$.

O ângulo θ_d correto para o espectrômetro operar no modo dispersão, pode ser calculado a partir da condição $\hat{A}_{or}(\omega_o)$ perpendicular a $\hat{U}$ e encontra-se que:

$$a^2 \cos 2\theta_d = \frac{\beta - 1}{\beta + 1} \quad . \qquad \text{(I.13-19)}$$

A condição de máxima sensibilidade é fácilmente determinada, quando a amplitude da microonda incidente no detetor cai dentro da faixa em que a sua resposta é linear. De acordo com a expressão (I.13-16a) a amplitude do sinal será máxima quando a cavidade estiver criticamente acoplada ($\beta = 1$). Além disto, se os mecanismos de saturação da susceptibilidade não são importantes, o sinal aumenta na proporção em que aumenta a amplitude da microonda incidente na cavidade $(A_k^2/2)$.

Mas, se a amplitude da microonda não é suficientemente alta, a resposta do diodo será quadrática e o fator R_Q, que determina a sensibilidade nesta faixa, dependerá além do coeficiente de acoplamento, também da atenuação (a) e da defasagem (2θ) do braço B_3. Em particular, se $a = 0$ a sensibilidade será máxima quando:

$$\beta = 2 \pm \sqrt{3} \quad .$$

Com esta escolha, uma terça parte da potência da microonda incidente na cavidade $(A_k^2/2)$ é refletida. Isto pode ser demonstrado levando em conta que a potência refletida da cavidade vale:

$$P_r = \frac{A_k^2}{2} |S_o|^2 \quad .$$

Agora, se $a \neq 0$, a condição de máxima sensibilidade deve ser determinada para cada arranjo particular do espectrômetro.

A intensidade do sinal cresce com o aumento de A_k e de a mas, acima de um certo limite, a resposta do detetor passa a ser linear e a sensibilidade fica determinada pelo fator R_L.

Conhecidas as condições necessárias para a obtenção seletiva das componentes da susceptibilidade magnética, aprenderemos agora, como identificá-las durante o ajuste do espectrômetro.

Como vimos, a condição fundamental consiste na escolha do ângulo θ. Se o defasador já é calibrado, a solução do problema é trivial, caso contrário, a determinação do ângulo θ é feita através da verificação da forma da curva da amplitude da microonda que incide no detetor, em função da frequência. Nas figuras (I.13-4) e (I.13-5), estas curvas estão traçadas reproduzindo as condições experimentais dadas nas figuras (I.13-2) e (I.13-3), respectivamente.

Se a resposta do detetor fosse sempre linear, independentemente do valor de $|\hat{A}|$, estas curvas seriam idênticas à da corrente no detetor. Mas isto não acontece, pois para $|\hat{A}|$ dentro de uma certa faixa, cujos limites dependem do diodo utilizado mas que usualmente é da ordem $0 < |\hat{A}|^2 < \mu\omega$, a resposta do detetor será quadrática.

Ficamos então diante de um impasse que nos dificulta a interpretação do sinal, que é medido durante a varredura da frequência.

A situação extrema seria aquela em que, ou utilizando um Klystron de baixa potência, ou atenuando a saída de um Klystron

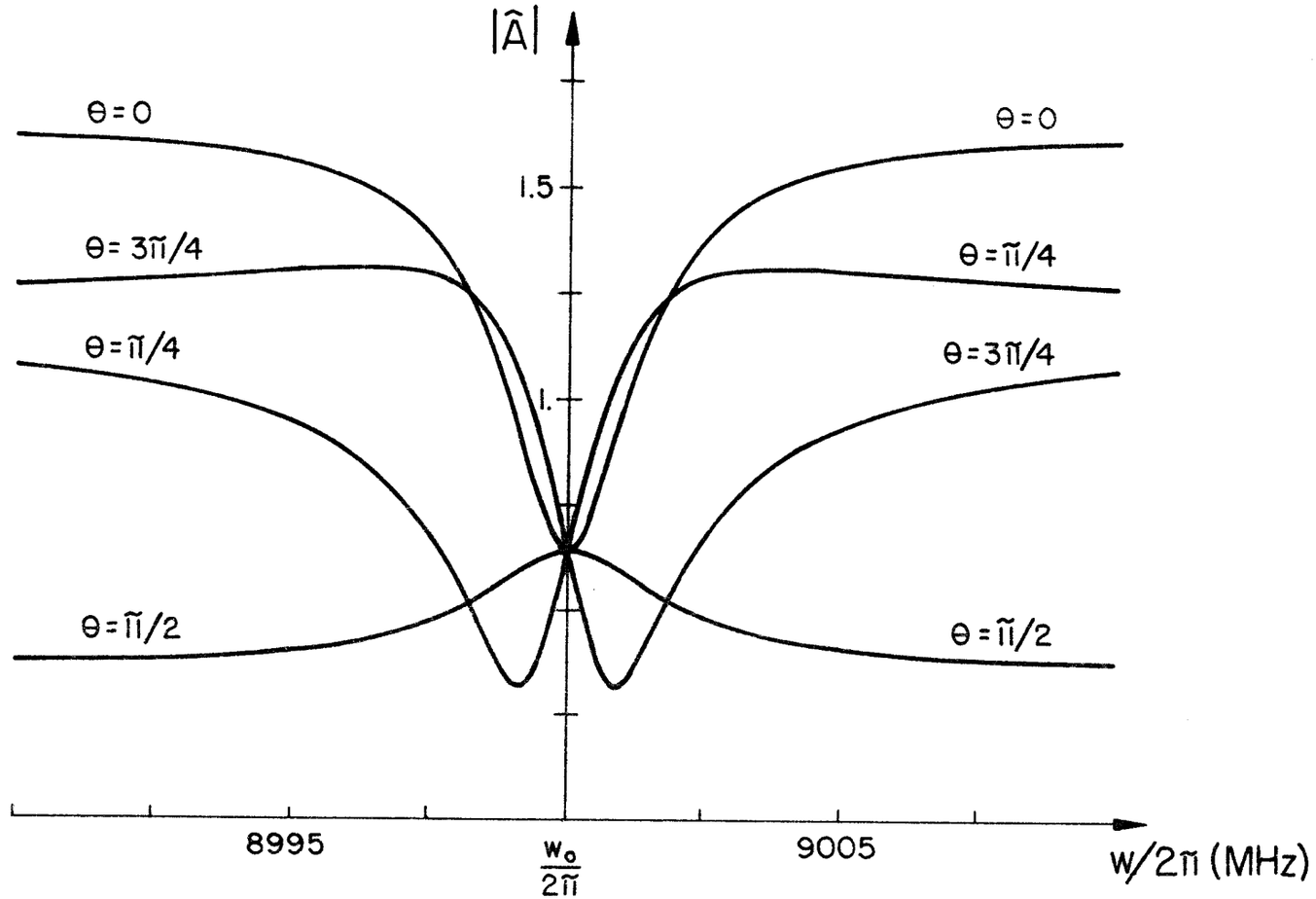


FIG. (I.13-4) - Intensidade da microonda incidente no detetor em função da frequência, nas mesmas condições experimentais estabelecidas na figura (I.13-2).

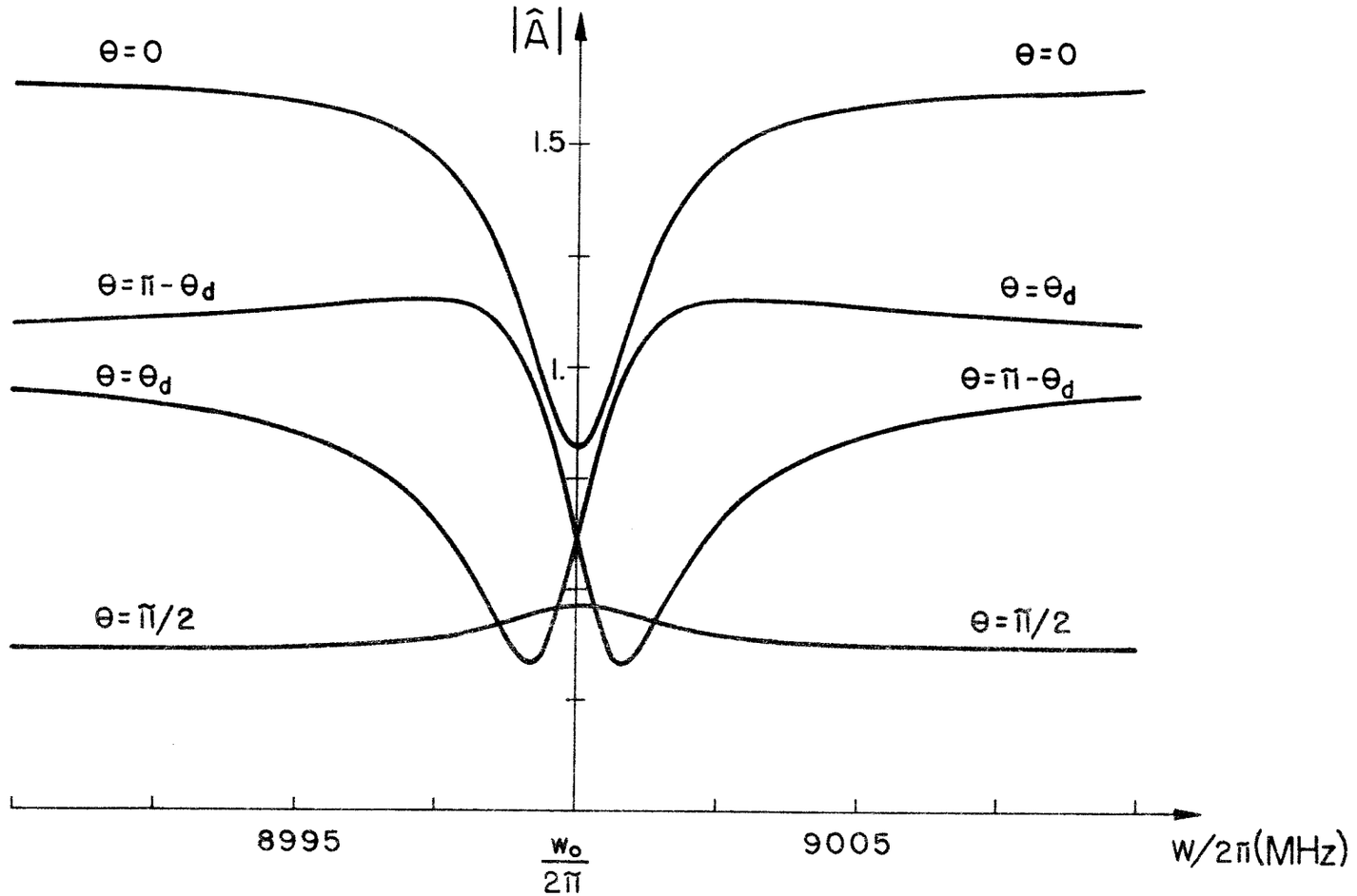


FIG. (I.13-5) - Intensidade da microonda incidente no detetor em função da frequência, nas mesmas condições experimentais estabelecidas na figura (I.13-3).

de alta potência, a corrente no detetor seria proporcional ao $|\hat{A}|^2$, independentemente da frequência. Em circunstâncias genéricas, onde o limite entre as faixas linear e quadrática é inferior ao valor de A_k, a dependência da corrente com a frequência será, em uma parte linear e em outra quadrática.

Entretanto esta complexidade proveniente da não linearidade do detetor, não é suficiente para fazer com que a forma da curva da corrente medida, em função da frequência, seja drasticamente diferente daquelas mostradas nas figuras (I.13-4) e (I.13-5) . Portanto, para o que se deseja medir - a absorção ou a dispersão - o ângulo θ é determinado, comparando a forma da curva fornecida pelo detetor, com aquelas mostradas nas duas últimas figuras.

Para finalizar esta secção, gostaríamos de esclarecer que embora tenhamos usado como uma hipótese auxiliar, o fato de que a susceptibilidade magnética obedece às equações de Bloch, com ausência de saturação, isto não altera em nada as conclusões que obtivemos acerca da sensibilidade e seletividade da medida. Nossas conclusões são válidas em geral, independentemente da forma com que $\hat{\chi}$ depende dos parâmteros H_o, ω_o e H_1. A única hipótese em que realmente se baseou o nosso trabalho, é a que $4\pi\,\eta Q_o\,\hat{\chi} << 1$. Uma fórmula particular de $\hat{\chi}$ foi utilizada, porque possibilitava a obtenção de circunferências no plano complexo, simplificando as interpretações geométricas.

I.14 - Cálculo do campo magnético da microonda na cavidade ressonante

Em geral, a susceptibilidade magnética ($\hat{\chi}$) depende da in

tensidade do campo magnético atuando na amostra, através do coeficiente $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$, como mostrado na equação (I.2-29). Quando este produto não for desprezível, comparado a 1, o estudo da dependência do sinal em função de H_1, poderá nos dar informações úteis a respeito de T_1 e T_2.

Entretanto, o sinal medido pode depender de H_1 não só através de $\hat{\chi}$ (pelo coeficiente $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$), como também através de um termo multiplicando $\hat{\chi}$. Em outras palavras, as variações na corrente do detetor (ΔI) são proporcionais a $\hat{\chi}$, que é função de H_1, e a constante de proporcionalidade também depende de H_1. Portanto, ao variarmos H_1, a susceptibilidade magnética da amostra muda, mas a corrente no detetor não varia proporcionalmente a esta variação em $\hat{\chi}$.

Por este motivo, a medida da susceptibilidade magnética em função de H_1 necessita, como primeiro pré-requisito, o conhecimento da região de operação do detetor, pois ela é quem determina a forma com que o coeficiente de proporcionalidade depende de H_1.

Os seguintes pré-requisitos são, como veremos a seguir, o conhecimento do fator de qualidade Q_β do sistema cavidade-acoplamento; o fator de acoplamento β; a frequência da microonda ω; a frequência de ressonância da cavidade ω_o; a potência incidente na cavidade $P_k/2$ e o fator de preenchimento η. Estas são as grandezas necessárias para o cálculo do valor numérico de H_1.

A partir da medida experimental, nós determinamos o fator de qualidade Q_β:

$$Q_\beta = \frac{\omega_o}{\Delta\omega_\beta} \qquad \text{(I.14-1)}$$

onde $\Delta\omega_\beta$ é a meia largura da curva $|\hat{S}(\omega)|^2$.

O fator de qualidade Q_o é dado pela expressão (I.9-13):

$$Q_o = Q_\beta(1+\beta) \qquad \text{(I.14-2)}$$

ou também pode ser obtido através de sua própria definição:

$$Q_o = \omega \frac{\text{energia máxima armazenada na cavidade}}{\text{potência média dissipada na cavidade}} \quad . \qquad \text{(I.14-3)}$$

A energia máxima armazenada na cavidade de volume V é:

$$E_V = \frac{1}{8\pi} \int_V 4\, H_1^2\, dv \qquad \text{(I.14-4)}$$

onde, de acordo com a definição (I.3-1) , tomamos a intensidade do campo magnético na cavidade igual a $2H_1$.

A energia E_m armazenada no volume V_m ocupado pela amostra, supondo-a suficientemente pequena para que H_1 seja homogêneo no seu interior, é (de acordo com I.5-6):

$$E_m = \frac{1}{8\pi}\, 4\, H_1^2\, V_m = E_V\, \eta \quad . \qquad \text{(I.14-5)}$$

A potência média dissipada na cavidade é:

$$P = \frac{P_k}{2}\,(1 - |\hat{S}_o(\omega)|^2) \qquad \text{(I.14-6)}$$

onde P_k é a potência média incidente no *T mágico* através do braço B_1.

Com estas considerações , e manuseando a equação (I.14-3), obteremos:

$$4\,H_1^2 = \frac{4\pi\,\eta\,Q_o}{\omega\,V_m}\,(1 - |\hat{S}_o(\omega)|^2)\,P_k \quad . \qquad (I.14\text{-}7)$$

Analisaremos agora as equações (I.13-10). Elas fornecem as variações na corrente do detetor, devido a susceptibilidade magnética da amostra. De acordo com a notação que usamos, P_k é proporcional a A_k^2. Portanto, na região quadrática do diodo devemos ter:

$$\Delta I = \alpha'_Q\,|\hat{S}_{or}|\;2H_1^2\,\omega\,V_m\;[\chi''\cos(2\phi - \phi_{or}) + \chi'\,\mathrm{sen}(2\phi - \phi_{or})] \qquad (I.14\text{-}8)$$

onde assumimos, por simplicidade, que $\omega(\hat{\chi}) = \omega_i$.

Se particularmente $\phi = \pi$, $\phi_{or} = 0$ e $\beta = 1$, teremos $\hat{S}_{or} = a^2$ e também:

$$\Delta I = \alpha'_Q\;a^2\;2H_1^2\,\omega\,\chi''\,V_m \quad . \qquad (I.14\text{-}9)$$

Comparando esta expressão com a (I.4-9) , vemos que ΔI é proporcional à potência média dissipada na amostra paramagnética. A constante de proporcionalidade depende da atenuação a^2 da microonda no braço B_3. Um raciocínio análogo, traz a conclusão de que, na região linear do diodo, as variações na corrente são proporcionais a $\hat{\chi}\;H_1$ e independem de a^2.

Um procedimento que é frequentemente utilizado nas experiências que medem a dependência do sinal com H_1 (Portis (1953)), será descrito agora.

O espectrômetro é ajustado fora da ressonância paramagnética, de tal forma que após cada mudança na potência P_k, a ponte de microondas é reajustada para manter constante a corrente no de

tetor, isto é:

$$|\hat{A}_{or}| = \text{constante} = \frac{A_K}{\sqrt{2}} \left|\hat{S}_{or}\right| \qquad \text{(I.14-10)}$$

Se este procedimento é estabelecido, vemos nas equações (I.13-10), que a dependência de ΔI com H_1 independe da faixa de operação do diodo, e também não é difícil mostrar que:

$$\Delta I = \text{constante} \cdot H_1 \cdot X \qquad \text{(I.14-11)}$$

Certamente, este método necessita que o reajuste de espectrômetro satisfaça simultaneamente, as condições de equalização da potência e da seletividade da medida.

I.15 - Controle automático da frequência - CAF

Nas secções anteriores, deixamos aberta a questão que consistia na determinação da função $\omega(\hat{\chi})$. Pretendemos agora, esclarecer este ponto com base no sistema de controle automático da frequência - CAF.

O CAF consiste basicamente de um mecanismo automático de realimentação, interligado entre o detetor e o Klystron (figura I.15-1), que corrige continuamente a voltagem do refletor do Klystron - a frequência -, de forma a manter constante a derivada da amplitude da microonda incidente no detetor, com relação à frequência.

Na ocasião em que mostramos as figuras (I.13-4) e (I.13-5), observamos que a forma da curva - amplitude da microonda contra frequência -, depende bastante do ângulo de defasagem (2θ) no braço B_3. Na situação particular $\theta = 0$, possui um mínimo em $\omega = \omega_o$ e poderá apresentar um máximo nesta mesma frequência quando $\theta = \pi/2$.

Nas situações intermediárias, observamos que a curva tem um máximo e um mínimo que se deslocam no eixo da frequência, de acordo com cada valor de θ .

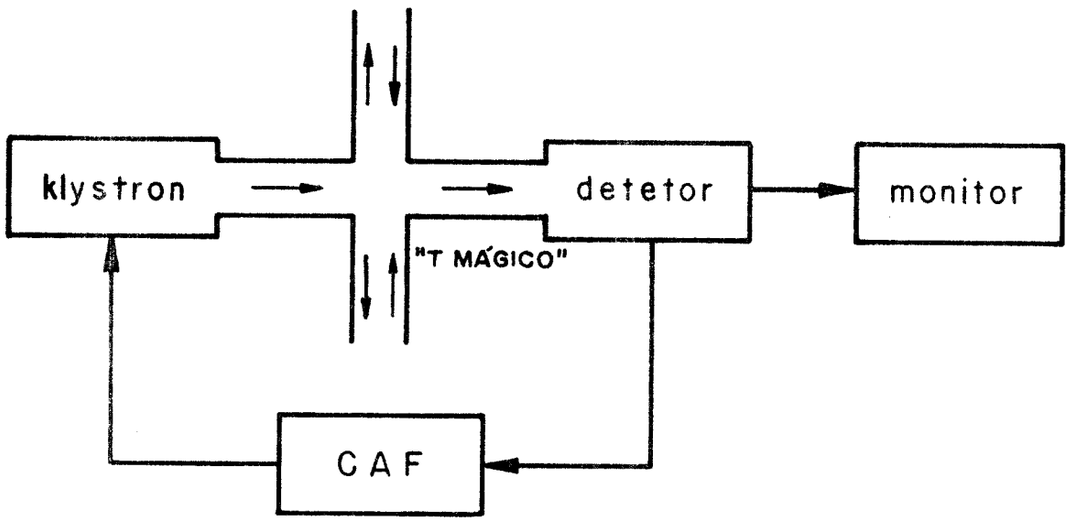


FIG. (I.15-1) - Diagrama de blocos mostrando a interligação entre o detetor e o Klystron, através do controle automático da frequência (CAF).

O controle automático da frequência é somente usado, pelas razões que mostraremos adiante, para estabilizar a frequência no ponto de mínimo ou no de máximo, isto é, quando a derivada da curva é nula. A escolha entre um caso ou outro é efetuada em decorrência do ganho de sensibilidade, que se pode obter operando o instrumento numa ou noutra situação. Muito embora possamos adiantar que, quando $\theta = 0$, a curva não possue um ponto de máximo, e portanto a única possibilidade é estabilizar a frequência na situação em que é mínima a amplitude da microonda incidente no detetor.

Situação análoga ocorre quando a curva possue apenas um ponto de máximo, como por exemplo em $\theta = \pi/2$.

A figura I.15-2 serve para ilustrar o comportamento dinâmico do sistema. O gráfico é no plano complexo e mostra, numa situação genérica, a dependência da amplitude da microonda com a frequência para dois valores de $\hat{\chi}$ ($\hat{\chi} = 0$ e $\hat{\chi} \neq 0$). Vamos inicialmente supor que o CAF estabiliza a frequência no valor mínimo de $|\hat{A}|$, o qual corresponde ao ponto de intersecção entre a circunferência com a reta, que passa através da origem ($\hat{A} = 0$) e do centro da circunferência. Quando $\hat{\chi} = 0$ (isto é, H_o muito diferente de ω_o/γ), este ponto é denotado por i e com uma inclinação ϕ_{or} é colocado o vetor $\hat{A}(\omega_i)$.

Com a varredura do campo magnético, $\hat{\chi}$ pode assumir valores diferentes de zero, e a circunferência se modifica como é mostrado na figura (em proporções exageradas). Em decorrência disto, o ponto de mínimo se desloca para a posição f, onde a amplitude da microonda é dada pelo vetor $\hat{A}(\omega(\hat{\chi}))$.

Como vimos nas secções anteriores (por exemplo, ver a equação I.13-10), a seletividade da medida depende apenas da condição inicial, isto é, de ω_i. Ocorre assim por que o ângulo $(2\phi - \phi_{or})$, que determina a seletividade, depende apenas das condições iniciais. Na figura em análise notamos que $2\phi = \phi_{or}$, e que portanto o sinal medido será proporcional a $\chi''(H_o)$. Entretanto, com $\omega_i \neq \omega_o$, a amplitude do sinal decai devido ao fator multiplicativo $(1-|\hat{S}_o|^2)$ na expressão I.13-10. Na situação particular que estamos mostrando na figura, a operação de CAF no mínimo de $|\hat{A}|$, fornece uma medida mais sensível do que quando no ponto de máximo, pois o fator

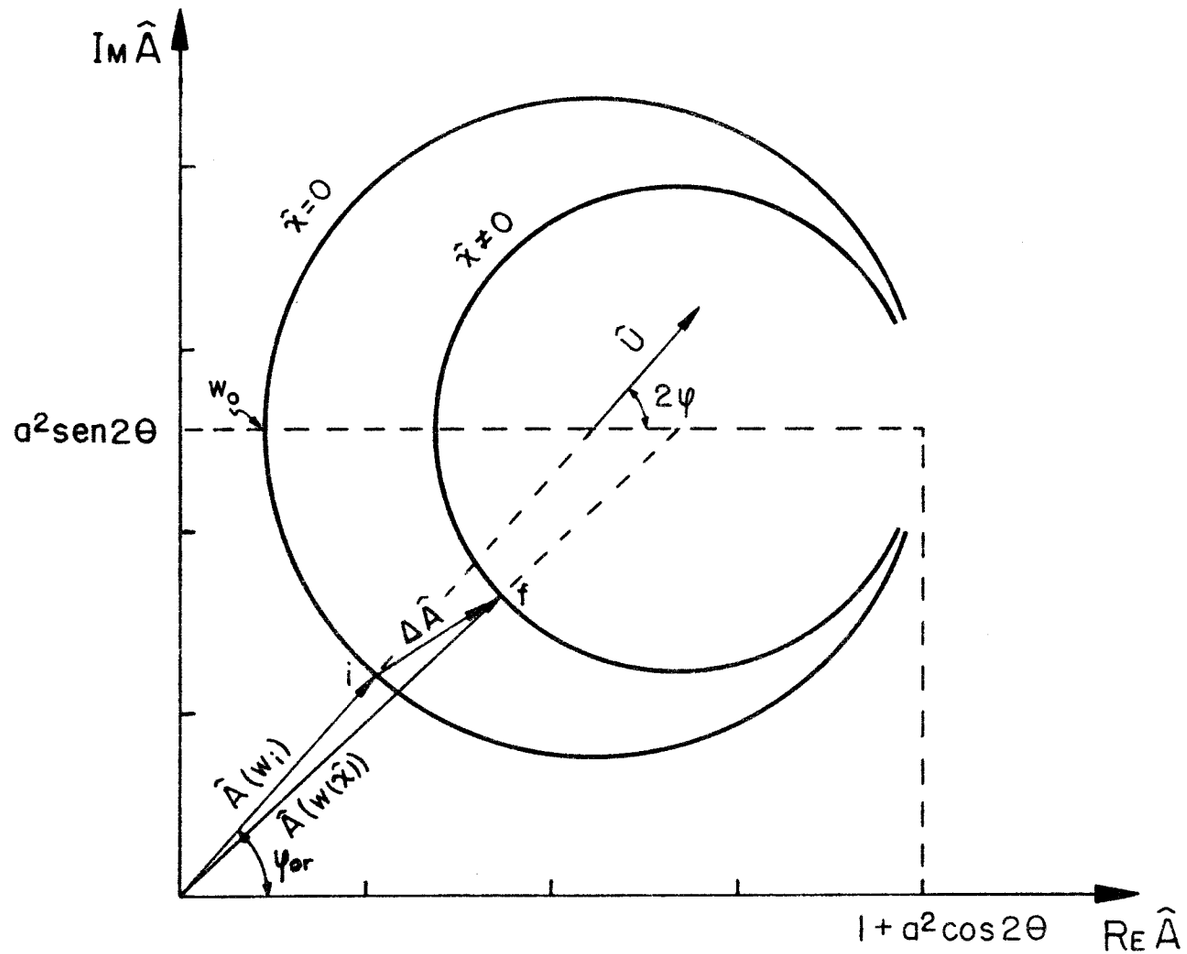


FIG. (I.15-2) - Comportamento dinâmico do controle automático da frequência. O vetor $\hat{A}$ sempre se posiciona de tal maneira que seu módulo seja mínimo: (i)-situação em que $\hat{\chi}=0$; (f)-situação em que $\hat{\chi}\neq 0$.

$(1 - |\hat{S}_o|^2)$ é menor neste último caso do que no primeiro.

Certamente o sinal será máximo quando $|\hat{S}_o|$ for mínimo, o que acontece quando $\omega_i = \omega_o$. Para que ω_o seja o ponto de mínimo ou máximo é necessário que tenhamos $\theta = 0$ ou $\pi/2$. Esta situação é a ideal para a operação com o controle automático de frequência.

Embora qualquer ajuste que seja efetuado com a CAF, permita apenas a obtenção da absorção, a dispersão pode ser medida a partir do corrimento em frequência do mínimo de $|\hat{A}|$. Na situação particular $\theta = 0$, onde temos maior interesse, este mínimo ocorre na frequência:

$$\omega = \omega_o (1 - 2\pi \eta \chi'(H_o)) \quad . \qquad \text{(I.15-1)}$$

É interessante agora observar novamente a equação I.10-7 e a figura I.10-4 para ilustrar este fato.

A dispersão pode, portanto, ser obtida através da relação:

$$2\pi \eta \chi'(H_o) = \frac{\omega_o - \omega}{\omega_o} = \frac{\Delta\omega}{\omega_o} \qquad \text{(I.15-2)}$$

A vantagem principal da utilização do CAF, consiste na diminuição dos ruídos provenientes da instabilidade em frequência do Klystron. As variações causadas no módulo da amplitude da microonda incidente no detetor, devido a esta instabilidade, serão menores quando o sistema opera na frequência que corresponde ao mínimo ou máximo de $|\hat{A}|$. Além disto, esta técnica permite facilmente a obtenção do valor absoluto de χ', pois de acordo com a expressão (I.15-2), é suficiente o conhecimento preciso do fator de preenchimento para que isto seja possível (Gerven, Talpe - 1967).

Não pretendemos aqui entrar em detalhes acerca do funcionamento do sistema de realimentação, pois para isto seria necessário que complementassemos o nosso trabalho com um conjunto de informações técnicas, que apesar de serem muito importantes, nos desviaria do nosso objetivo. Caso haja interesse por parte do leitor é interessante consultar o livro de Poole (1967) na página 194, onde há uma discussão a este respeito.

No momento falta a nós sabermos como determinar, do ponto de vista da operação do instrumento, a condição ideal $\theta = 0$ em que desejamos medir a absorção com o auxílio do CAF. Nas figuras I.13-4 e I.13-5 observamos que, a situação $\theta = 0$ se verifica quando a amplitude do mínimo de $|\hat{A}|$ é máxima. Isto estabelece um critério a ser utilizado pelo experimentador durante o ajuste do instrumento, pois caso o defasador não seja calibrado, ele deverá se basear nesta propriedade para determinar, durante o ajuste, a situação $\theta = 0$.

REFERÊNCIAS

1. Hyde, J.S. - Seventh Annual NMR-EPR Workshop; *Experimental Techiques in EPR; Principles of EPR Instrumentation*, Varian, Palo Alto, California, USA (1963).
2. Bloemberg, N.; Purcell, E.M.; Pound, R.V. - Phys. Rev., 73, 679 (1948).
3. Schumacher, R.T. - *Introduction to magnetic resonance*, W.A. Benjamin Inc., New York (1970).
4. Talpe, J. - *Theory of experiments in Paramagnetic Resonance*, Pergamon Press (1971)
5. Alger, R.S. - *Electron Paramagnetic Resonance, Techiniques and Applications*, Interscience, New York (1968).
6. Poole, C.P.J. - *Electron Spin Resonance, a comphrehensive Treatise on experimental Techiniques*, Interscience, New York (1967).
7. Abragam, A. - *The principles of nuclear magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1961).
8. Feher, G. - *Bell system Tech. J.*, 36, 449 (1957).
9. Talpe, J.; Van Guerven, L. - Phys. Rev. 145, 718 (1966).
10. Pake, G.E.; Estle, T.L. - *The physical principles of electron paramagnetic resonance*, W.A. Benjamin, Inc (2a. ed.) (1973).
11. Portis, A.M. - Phys. Rev., 91. 1071 (1953).
12. Block, F. - Phys. Rev. 70, 460 (1946).
13. Coldrington, olds and torrey - Phys. Rev. 95, 607A (1954)
14. Van Guerven, L.; Talpe, J. (1967) - in: R. Blinc (Ed) - *Magnetic Resonance and Relaxation*, pag. 845, North Holland, Amsterdam
15. Weger, M - Bell system Tech. J., 39, 1013 (1960).
16. Reitz, J.R.; Milford, F.J. - *Foundations of electromagnetic theory*, Addison-Wesley, 2a. Ed. (1970).

CAPÍTULO II

O FENÔMENO DA RELAXAÇÃO - TEORIA E MÉTODOS DE MEDIDA

II.1 - Introdução

No capítulo anterior foi estudada uma forma de medir a susceptibilidade magnética complexa, $\hat{\chi}$,de um sistema paramagnético sujeito a um campo magnético estático e uniforme $\vec{H}_o$, direcionado perpendicularmente a um campo magnético uniforme e alternado, de amplitude H_1 ($H_1 \ll H_o$) e frequência ω ($\omega \sim 9000\,MH_z$).

Os conceitos teóricos envolvidos no relacionamento de $\hat{\chi}$, com os parâmetos microscópicos do sistema, foram obtidos através das equações fenomenológicas de Bloch (1946), onde os efeitos da relaxação são introduzidos através de dois tempos característicos: o tempo de relaxação spin-rede - T_1, e o tempo de relaxação spin--spin - T_2.

Neste capítulo, veremos que vários outros tempos de relaxação serão necessárias para caracterizar a relaxação do sistema, e que tanto na relaxação spin-rede, como na relaxação spin-spin, intervem vários processos distintos durante a recuperação do equilíbrio do sistema.

A relaxação spin-rede e a relaxação cruzada serão estudadas através das *rate equations*, para um sistema com somente dois níveis de energia.

Na secção II.5 será estudado o fenômeno de saturação da linha de absorção e, a partir da secção II.6, serão discutidos os aspectos principais de algumas das técnicas experimentais, envolvidos na determinação dos tempos de relaxação.

Nas secções II.10 e II.11, o espectrômetro de RPE e o método de medida utilizado nas nossas experiências serão descritos em detalhes.

II.2 - O fenômeno da relaxação

Um sistema magnético é frequentemente descrito como sendo composto de spins. A fim de estudarmos o fenômeno da relaxação, o qual leva este sistema a uma situação de equilíbrio termodinâmico, vamos imaginar que em um dado momento o sistema encontra-se perturbado, isto é, fora do equilíbrio.

Existem várias maneiras de perturbar o equilíbrio do sistema. Um exemplo é variarmos a intensidade do campo magnético da microonda. Após a perturbação ter sido realizada, o sistema procura readquirir o seu equilíbrio termodinâmico, numa situação que é caracterizada pelo novo valor do campo magnético aplicado, e pela temperatura do banho térmico (em geral hélio líquido) no qual se considera que a amostra está submersa.

O processo no qual o cristal procura se reacomodar internamente, a fim de atingir uma situação de equilíbrio termodinâmico com o banho térmico, é denominado de *relaxação*, e o tempo necessário para que tal equilíbrio seja obtido é chamado de *tempo de relaxação*.

A relaxação certamente envolverá o intercâmbio de energia entre o conjunto de spins e a rede cristalina, como também entre a rede cristalina e o banho térmico. Além disso, as interações mútuas entre os spins, embora conservando a energia total do conjunto, estabelecem condições nas quais o conjunto de spins atinge

um equilíbrio térmico interno.

O contato dos spins com as vibrações da rede permite a troca de energia entre os spins e a rede, isto porque estas vibrações estão associadas com campos oscilantes, que podem modular as auto-funções que descrevem os spins.

O equilíbrio final é então alcançado, por intermédio da troca de energia entre os diferentes subsistemas - spins, rede cristalina e banho térmico -, e também através de uma reacomodação interna de cada subsistema.

A relaxação spin-spin traz o conjunto de spins a um equilíbrio térmico interno, e a relaxação spin-rede permite o intercâmbio de energia entre os spins e a rede. Os processos de relaxação rede-rede redistribuem a energia entre os diferentes modos vibracionais do cristal, e os processos de relaxação rede-banho são necessários para estabelecer o equilíbrio entre o cristal e o banho térmico.

A ênfase do nosso trabalho será a relaxação spin-spin e a relaxação spin-rede. O tempo de relaxação spin-spin (T_2) e o tempo de relaxação spin-rede (T_1), já foram discutidos no capítulo I através das equações fenomenológicas de Bloch. Elas supoem que todos os spins são idênticos, e requerem que o tempo associado com a transferência de energia entre os spins, seja mais curto que o tempo de relaxação spin-rede. Os processos de relaxação foram então estudados, observando-se o comportamento da magnetização induzida pela aplicação de um campo magnético externo. O campo magnético total era resultado da superposição de uma componente constante $\vec{H}_o$, e de um campo harmônico aplicado numa direção perpendicular, cuja

intensidade H_1 é muito menor do que H_o.

A grandeza medida, a susceptibilidade magnética complexa, foi relacionada com T_1 e T_2. O primeiro problema que surge é relacionar T_1 e T_2 com as propriedades microscópicas do cristal. Um segundo problema aparece, quando o subsistema formado pelos spins é constituído por diferentes *espécies* de spins, sendo cada espécie caracterizada por uma dada frequência de ressonância. Neste caso, vários tempos de relaxação serão necessários para descrever a relaxação spin-spin. A espécie de spins, denotada por i, se acomoda internamente em um tempo característico T_2^i, e intercambia energia com a espécie j em um tempo característico T_{ij}. Denominamos o processo de intercâmbio de energia, entre diferentes espécies de spins, de - *relaxação cruzada* - e o tempo característico T_{ij} de - *tempo de relaxação cruzada*.

Maiores complicações podem surgir, neste caso, devido ao fato de que a relaxação spin-rede pode ser característica de cada par spins i - rede, sendo portanto necessário definirmos um tempo de relaxação spin-rede T_1^i para cada espécie de spin.

O fenômeno da relaxação cruzada não está previsto nas equações de Bloch, mas elas podem ser modificadas (Weger (1960) - pág. 1020) para descrever a relaxação cruzada, por meio de uma equação de difusão da magnetização.

Em linhas gerais, o problema a ser abordado nas próximas secções, consiste em descrever o processo da relaxação spin-spin e spin-rede a partir de uma descrição microscópica, utilizando em lugar das equações de Bloch o método chamado *rate equations*.

II.3 - Método das *rate equations* para spins idênticos

O fenômeno da relaxação será aqui descrito por meio de processos, nos quais íons (ou moléculas) paramagnéticos executam individualmente transições entre os estados i pertencentes ao seu conjunto de níveis de energia. É assumido que um grande número N de spins idênticos ocupam um ou outro estado pertencentes a este conjunto de níveis, e a situação macroscópica do sistema é determinada pelo número N_i de spins que ocupam cada um destes estados.

O problema então consiste em estabelecer as equações que governam a evolução temporal de N_i e isto depende, é claro, do tipo de relaxação que nós pretendemos descrever.

A figura (II.3-1) esquematiza os tres mais importantes processos de relaxação spin-rede, nos quais as transições entre os estados 2 e 1 são induzidas pelas vibrações da rede cristalina, que são representadas na figura através da absorção e emissão de fonons.

O ítem (a), denominado de *processo direto*, corresponde à absorção ou emissão de um fonon ressonante de frequência $\omega = (E_2 - E_1)/\hbar$. Na figura está representado esquematicamente um destes processos elementares, no qual um spin passa do estado 2 para o estado 1 e é emitido um fonon.

O ítem (b) representa o *processo Raman*, equivalente ao espalhamento inelástico de fonons pelos centros paramagnéticos. O equilíbrio de energia é obtido, como indica a figura, pela destruição de um fonon de frequência ω_1 e a criação de outro com frequência ω_2, de maneira que:

$$\omega_2 - \omega_1 = (E_2 - E_1)/\hbar \quad . \qquad \text{(II.3-1)}$$

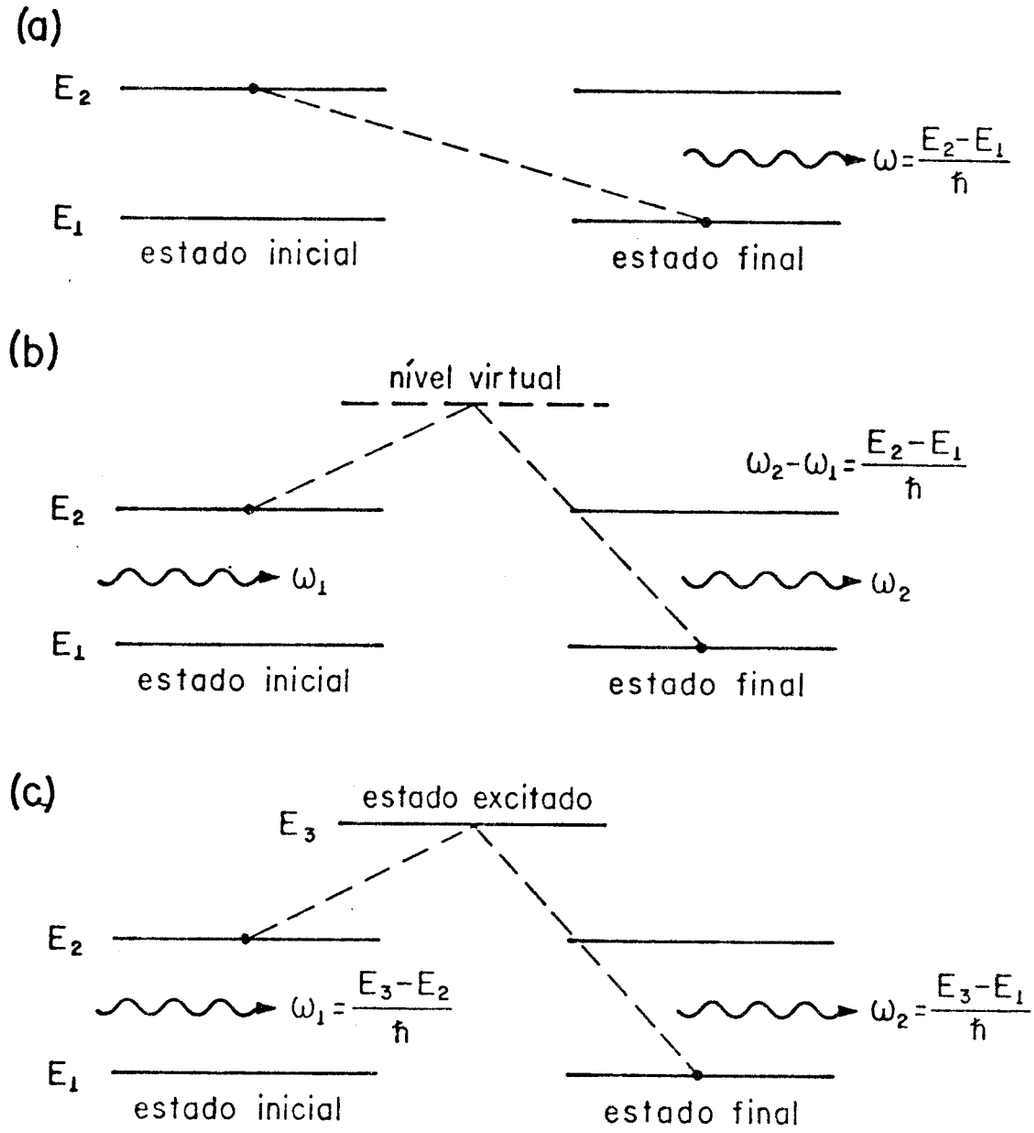


FIG. (II.3-1) - Relaxação spin-rede:
(a) Processo direto;
(b) Processo Raman;
(c) Processo Orbach.

O ítem (c) esquematiza o *processo Orbach*, no qual o centro paramagnético passa ao estado excitado E_3, por absorção de um fonon de energia $(E_3 - E_2)$, e decai para o estado E_1 por emissão de um fonon de energia $(E_3 - E_1)$.

Todos estes processos de relaxação spin-rede envolvem transições entre níveis virtuais ou reais, e a dependência temporal de N_i é calculada a partir do conhecimento das probabilidades com que tais transições ocorrem. Estas probabilidades dependem em geral da temperatura, do campo magnético e da concentração de centros, não podendo ser conhecidas sem que seja especificado qual o mecanismo de acoplamento spin-rede, que permita o intercâmbio de energia entre os spins e a rede. Estes diferentes processos e mecanismos de relaxação dão lugar a um comportamento característico em função da temperatura, do campo magnético e da concentração de centros, e isto permite que, experimentalmente, seja possível decidir qual mecanismo e processo são mais efetivos para definir a relaxação spin-rede, nas condições em que o fenômeno foi estudado.

Entretanto, sem conhecer a forma particular do acoplamento spin-rede, é possível obter conclusões gerais sobre os processos de relaxação e algumas de suas propriedades. Existe uma vasta bibliografia sobre estes assuntos e os principais artigos e livros textos estão citados na tese de doutoramento de M.C. Terrile (1976) secção I.1.

Em baixas temperaturas (alguns graus Kelvin), o processo direto é dominante e preve-se uma dependência do tempo de relaxação spin-rede T_1, em função do campo magnético externo H_o e da temperatura T, da seguinte maneira:

$$T_1^{-1} = A H_o^2 T \quad , \qquad \text{(II.3-2)}$$

onde o fator A depende da forma do acoplamento spin-rede, pode depender de H_o, mas independe da temperatura.

Consideraremos agora um exemplo simples de um sistema de N spins $S = 1/2$, sujeito a um campo externo H_o que separa os dois níveis por uma energia $- g\beta H_o$ (um esquema semelhante ao da figura (II.3-1)). Pretendemos determinar através das *rate equations*, o retorno ao equilíbrio das populações N_1 e N_2, respectivamente dos níveis $1(m_s = -1/2)$ e $2(m_s = +1/2)$. Experimentalmente isto é feito, observando-se a intensidade do sinal de RPE em função do tempo, e também em função da maneira com que uma situação de não equilíbrio foi produzida.

Definimos ω_{12}, como a probabilidade por unidade de tempo de ocorrer uma transição do estado 1 para o estado 2, induzida pelo acoplamento dos spins com a rede. Então o número de transições por unidade de tempo, dirigidas do estado 1 para o estado 2 será $N_1\omega_{12}$. Resultado análogo encontra-se com relação às transições no sentido oposto.

Utilizando estas considerações, escrevemos:

$$\frac{dN_1}{dt} = - N_1\omega_{12} + N_2\omega_{21} \qquad \text{(II.3-3a)}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1\omega_{12} - N_2\omega_{21} \quad . \qquad \text{(II.3-3b)}$$

Certamente estas equações foram escritas, levando em conta que o número total de spins $N_1 + N_2 = N$ é constante.

Definindo a diferença de população como:

$$n = N_1 - N_2 \quad , \tag{II.3-4}$$

temos:

$$\frac{dn}{dt} = (\omega_{12} + \omega_{21}) \left[N \cdot \frac{\omega_{21} - \omega_{12}}{\omega_{12} + \omega_{21}} - n \right] \quad . \tag{II.3-5}$$

O equilíbrio térmico do sistema é caracterizado pela situação em que:

$$\frac{dn}{dt} = 0 \quad , \tag{II.3-6a}$$

e portanto a diferença de população no equilíbrio será:

$$n_o = N \frac{\omega_{21} - \omega_{12}}{\omega_{12} + \omega_{21}} \tag{II.3-6b}$$

O tempo de relaxação spin-rede é definido por:

$$\frac{1}{T_1} = \omega_{12} + \omega_{21} \quad , \tag{II.3-7}$$

e desta maneira:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_o - n}{T_1} \quad . \tag{II.3-8}$$

Quando o equilíbrio térmico for atingido para uma dada temperatura T do banho térmico, teremos de acordo com a estatística de Maxwell-Boltzmann:

$$N_1^o = N \frac{e^{-E_1/kT}}{z} \tag{II.3-9a}$$

$$N_2^o = N \frac{e^{-E_2/kT}}{z} \quad , \qquad \text{(II.3-9b)}$$

onde z é a função partição -

$$z = e^{-E_1/kT} + e^{-E_2/kT} \quad . \qquad \text{(II.3-10)}$$

E assim, n_o será:

$$n_o = N_1^o - N_2^o = N \frac{1 - e^{-\delta/kT}}{1 + e^{-\delta/kT}} \quad , \qquad \text{(II.3-11)}$$

com:

$$\delta = E_2 - E_1 = g\beta H_o \quad . \qquad \text{(II.3-12)}$$

Comparando este último resultado com a equação (II.3-6b) concluimos que:

$$\frac{\omega_{12}}{\omega_{21}} = e^{-\delta/kT} \quad . \qquad \text{(II.3-13)}$$

Se $\delta << kT$ podemos escrever:

$$n_o \simeq \frac{N\delta}{2kT} \quad . \qquad \text{(II.3-14)}$$

Este resultado, embora aproximado, é muito útil. Na prática, frequentemente se verifica que $\delta << kT$. Para exemplificar , consideremos um elétron livre em um campo magnético de 3000 gauss . Neste caso:

$$\delta = g\beta H_o = (2.0023)(0.92\ 10^{-20})(3.000) \text{ ergs}$$

$$\delta = 5.5\ 10^{-17} \text{ ergs}$$

$$\delta = 3.5\ 10^{-5} \text{ eV} \quad . \qquad \text{(II.3-15)}$$

Por outro lado, sabemos que $1^{o}K$ corresponde a uma energia (kT) igual a:

$$1^{o}K \rightarrow 8.6\ 10^{-5}\ eV \quad , \qquad (II.3\text{-}16)$$

logo, para temperaturas de apenas alguns graus a aproximação já pode ser considerada válida.

Os efeitos da interação spin-spin serão considerados como resultado das transições entre os estados 1 e 2,como mostrado na figura (II.3-2) . O acoplamento entre dois spins quaisquer provocam transições simultâneas, porém em sentidos opostos. Sendo que as populações dos dois níveis não se alteram, este processo não aparece explicitamente nas *rate equations*. Seu efeito é produzir uma incerteza nos níveis de energia,como resultado do aparecimento de um tempo de vida finito para o spin, em cada um dos níveis.

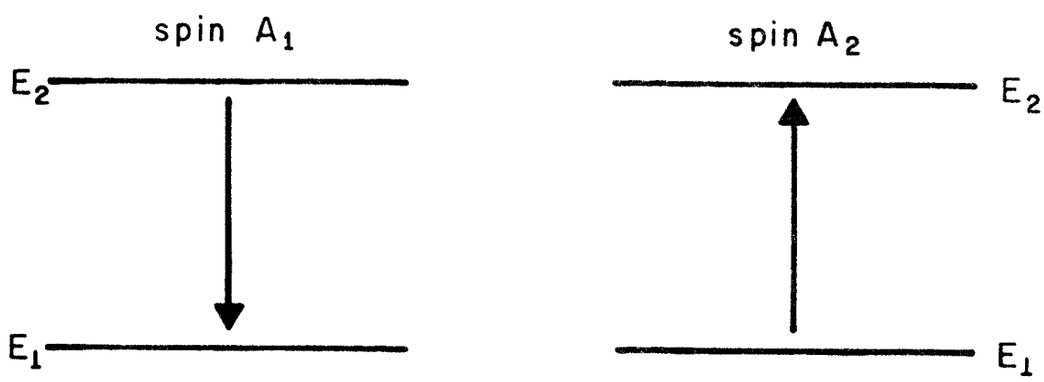


FIG. (II.3-2) - Relaxação spin-spin, entre spins idênticos, para um sistema de 2 níveis de energia.

A aplicação de um campo de microonda perpendicular a $\vec{H}_o$, dá lugar a transições do tipo dipolar magnético entre os estados $m_s = -1/2$ e $m_s = 1/2$, com igual probabilidade para absorção e emissão:

$$V = V_{12} = V_{21} \quad . \tag{II.3-17}$$

Na realidade V_{12} e V_{21} não são precisamente iguais, mas para $\delta \ll kT$ (Abragam e Bleaney (1970), pag. 543), elas podem ser consideradas idênticas.

Então, levando em conta as transições induzidas pela microonda, as equações (II.3-3) devem ser reescritas na forma:

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1(\omega_{12} + V) + N_2(\omega_{21} + V) \tag{II.3-18a}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2(\omega_{21} + V) + N_1(\omega_{12} + V) \tag{II.3-18b}$$

que resultam em:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_o - n}{T_1} - 2nV \quad . \tag{II.3-19}$$

No equilíbrio termodinâmico devemos ter:

$$\frac{dn}{dt} = 0 \qquad n_{eq.} = \frac{n_o}{1 + 2\,VT_1} \quad , \tag{II.3-20}$$

V pode ser calculado usando a teoria de perturbações dependentes do tempo (Pake (1973) pag. 46) e obtém-se:

$$V = \frac{1}{4}\,\gamma^2 H_1^2 \,.\, g(\gamma H_o - \omega) \quad , \tag{II.3-21}$$

onde ω é a frequência da microonda e $g(\gamma H_o - \omega)$ é a função que dá

a distribuição de energias nas quais a transição pode ocorrer.

A potência da microonda, que foi absorvida pelo sistema, é proporcional à diferença de população entre os dois níveis e vale:

$$P_a = \left(\frac{1}{2}\hbar\omega\right)(2nV) \quad . \qquad \text{(II.3-22a)}$$

Por outro lado, ela pode também ser dada em termos de χ'', como foi calculado na secção (I.4)

$$P_a = 2\omega\chi'' H_1^2 \quad , \qquad \text{(II.3-22b)}$$

portanto:

$$\chi'' = n \frac{\hbar V}{2 H_1^2} \quad . \qquad \text{(II.3-23)}$$

Utilizando as equações (II.3-20) e (II.3-21), teremos no equilíbrio:

$$\chi'' = \frac{1}{4} \chi_o \gamma H_o \frac{g(\gamma H_o - \omega)}{1 + \frac{1}{2}\gamma^2 H_1^2 T_1 \cdot g(\gamma H_o - \omega)} \qquad \text{(II.3-24)}$$

onde:

$$\chi_o = \frac{\gamma\hbar}{2 H_o} n_o \quad . \qquad \text{(II.3-25)}$$

Comparando as equações (II.3-24) e (I.2-29b), vemos que elas serão idênticas se $g(\gamma H_o - \omega)$ tiver uma forma Lourentziana:

$$g(\gamma H_o - \omega) = \frac{2 T_2}{1 + T_2^2 (\gamma H_o - \omega)^2} \quad . \qquad \text{(II.3-26)}$$

A expressão (II.3-24) é mais geral que as equações de Bloch, no sentido que outras formas de linha, diferentes da Lourentziana, podem ser usadas.

Podemos agora estimar o valor de χ_o, utilizando a forma aproximada para η_o dada na equação (II.3-14). Baseados ainda no cálculo anterior de δ, vamos considerar que a amostra tem 10^{17} centros paramagnéticos e a temperatura é de 10°K. Então:

$$n_o \simeq 10^{17} \frac{(5.5\ 10^{-17}\ \text{ergs})}{2(1.38\ 10^{-15}\ \text{ergs})} \simeq 2.10^{15} \qquad \text{(II.3-27a)}$$

e portanto:

$$\chi_o \simeq \frac{(2.0023)(0.92\ 10^{-20})}{2(3000)}\ 2\ 10^{15} \simeq 6\ 10^{-9}\ \text{ergs/gauss}^2\ . \qquad \text{(II.3-27b)}$$

Este resultado, de certa forma, justifica o fato de termos considerado no Capítulo I a aproximação $4\pi\chi''\eta\ Q_o << 1$.

II.4 - Método das *rate equations* para spins de diferentes espécies

A difusão de energia entre as diferentes espécies de spins, pode ser considerada como consistindo de transições mútuas dos spins de duas ou mais espécies.

Considere a figura (II.4-1). As letras A,B e C denotam as diferentes espécies de spins e A_1, A_2, A_3 e A_4 são spins pertencentes à espécie A. A figura mostra uma pequena variedade de processos de relaxação spin-spin, que podem ocorrer para mais do que dois spins simultaneamente e também entre spins pertencentes a uma única ou a várias espécies de spins. Estes processos podem envolver mais do que uma transição para uma dada espécie.

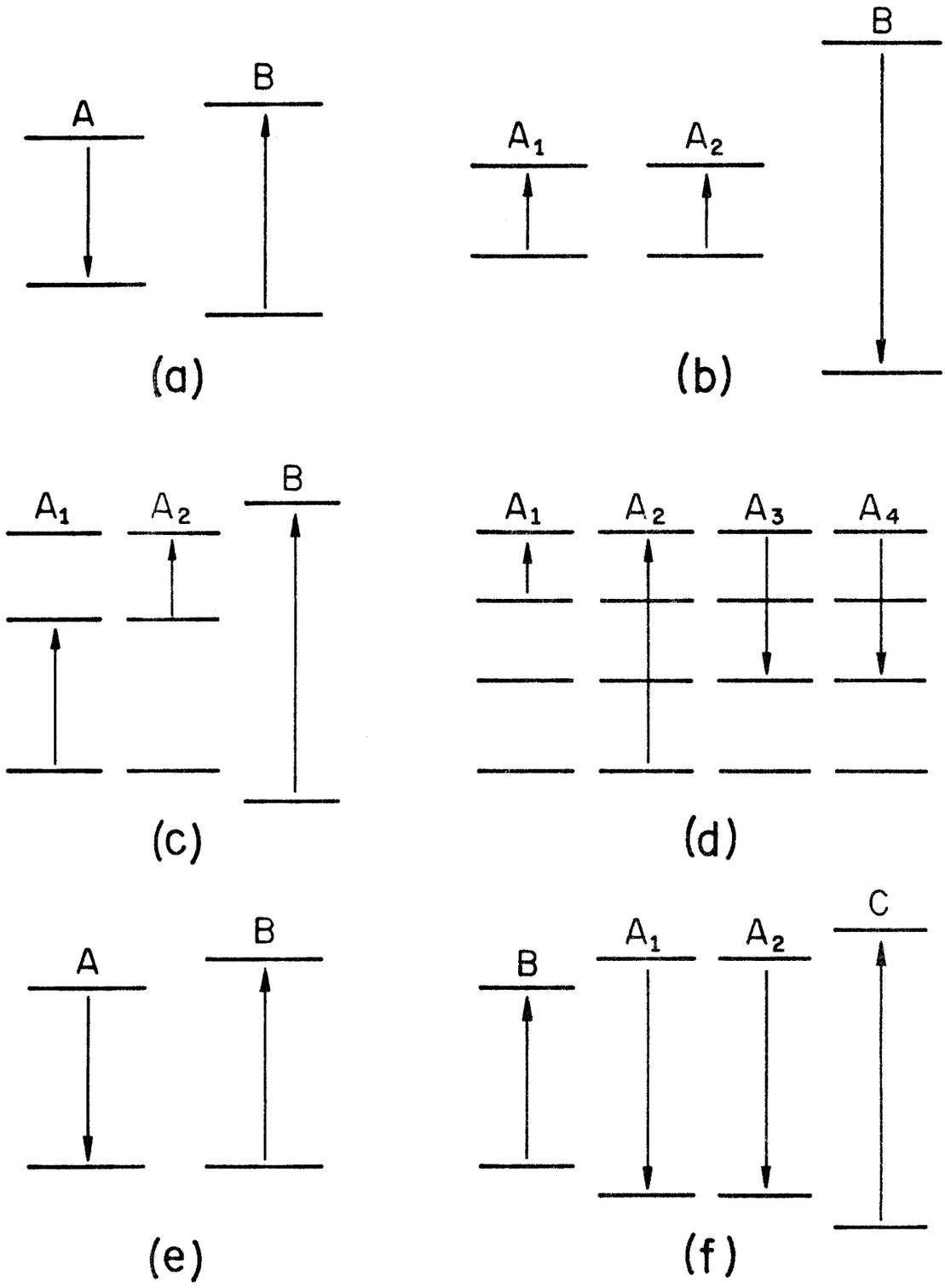


FIG. (II.4-1) - Exemplos de processos de relaxação cruzada.

Todos estes processos, conhecidos como *processos de relaxação cruzada*, são caracterizados por transições não equivalentes, porque a população N_i de um dado nível de energia de uma espécie se altera durante o processo. A figura (II.3-2) mostra um processo particular de relaxação spin-spin, no qual as transições em um dado sentido são balanceadas por transições no sentido oposto, deixando as populações inalteradas.

Em alguns casos (por exemplo o ítem (d) da figura (II.4-1)), a energia total é conservada durante o processo, mas em geral, uma conservação exata da energia pode não ocorrer desde, que haja uma pequena superposição das linhas, causadas pela incerteza dos níveis de energia, na presença das interações entre os spins (como é o caso dos outros ítens mostrados na figura). Neste caso, a perda de energia Zeeman pode ser suprida por um acréscimo da energia dipolar, e vice versa. Em processos mais complicados, onde há a intervenção de fonons da rede, a superposição das linhas não será mais uma condição para haver transições, entretanto este fenômeno não será considerado aqui.

Algumas conclusões acerca dos processos mostrados na figura (II.4-1), podem ser obtidas incluindo-os nas *rate equations* apresentadas na secção anterior. Isto é o que pretendemos realizar agora. Como exemplo, consideraremos o processo mostrado esquematicamente na figura (II.4-1a), e reapresentado com mais detalhes na figura (II.4-2). Um estudo mais elaborado sobre este assunto, e também, uma melhor descrição do fenômeno da relaxação cruzada, está feito no excelente artigo de Bloembergen (1959).

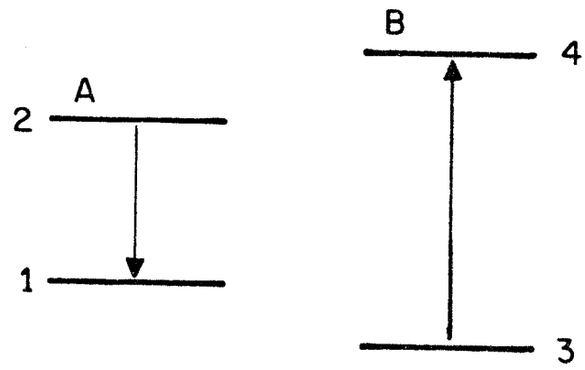


FIG. (II.4-2) - Relaxação cruzada entre dois spins de diferentes espécies

Não considerando as transições induzidas pela microonda, as *rate equations* para o sistema mostrado na figura (II.4-2) são da seguinte forma:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\omega_{12}N_1 + \omega_{21}N_2 + \omega_x(N_2N_3 - N_1N_4) \qquad \text{(II.4-1a)}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -\omega_{21}N_2 + \omega_{12}N_1 + \omega_x(N_1N_4 - N_2N_3) \qquad \text{(II.4-1b)}$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -\omega_{34}N_3 + \omega_{43}N_4 + \omega_x(N_1N_4 - N_2N_3) \qquad \text{(II.4-1c)}$$

$$\frac{dN_4}{dt} = -\omega_{43}N_4 + \omega_{34}N_3 + \omega_x(N_2N_3 - N_1N_4) \quad , \qquad \text{(II.4-1d)}$$

onde ω_x é a probabilidade de ocorrer duas transições mútuas quaisquer, e ω_{12}, ω_{21}, ω_{34} e ω_{43} são as probabilidades de transição causadas pelas vibrações da rede.

O número de spins da espécie A ($N_A = N_1 + N_2$) e também

os da espécie $B\,(N_B = N_3 + N_4)$ são conservados. Definindo as diferenças de população n_A e n_B por:

$$n_A = N_1 - N_2 \tag{II.4-2a}$$

$$n_B = N_3 - N_4 \quad , \tag{II.4-2b}$$

temos:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{n_A^o - n_A}{T_1^A} + \frac{n_B - n_A}{T_{BA}} + \left(\frac{1}{T_{AB}} - \frac{1}{T_{BA}}\right) n_B \tag{II.4-3a}$$

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{n_B^o - n_B}{T_1^B} + \frac{n_A - n_B}{T_{AB}} + \left(\frac{1}{T_{BA}} - \frac{1}{T_{AB}}\right) n_A \quad ; \tag{II.4-3b}$$

onde:

$$T_1^A = (\omega_{12} + \omega_{21})^{-1} \quad - \quad T_1^B = (\omega_{34} + \omega_{43})^{-1}$$

$$T_{AB} = (\omega_x N_A)^{-1} \quad - \quad T_{BA} = (\omega_x N_B)^{-1}$$

$$n_A^o = \frac{\omega_{21} - \omega_{12}}{\omega_{12} + \omega_{21}} N_A \quad - \quad n_B^o = \frac{\omega_{43} - \omega_{34}}{\omega_{34} + \omega_{43}} N_B \quad . \tag{II.4-4}$$

Quando:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_B}{dt} = 0 \quad , \tag{II.4-5}$$

as diferenças de população atingem o valor de equilíbrio:

$$n_A^{eq.} = n_A^o \frac{T_1^A \left(T_{BA} \frac{n_B^o}{n_A^o}\right) + T_1^B\, T_{BA} + T_{AB}\, T_{BA}}{T_1^A\, T_{AB} + T_1^B\, T_{BA} + T_{AB}\, T_{BA}} \tag{II.4-6a}$$

$$n_B^{eq} = n_B^o \frac{T_1^A T_{AB} + T_1^B \left(T_{AB} \frac{n_A^o}{n_B^o} \right) + T_{AB} T_{BA}}{T_1^A T_{AB} + T_1^B T_{BA} + T_{AB} T_{BA}} \quad . \qquad \text{(II.4-6b)}$$

A igualdade das diferenças de população no equilíbrio ($n_A^{eq} = n_B^{eq}$) implica em que $N_A = N_B$; $\omega_{12} = \omega_{34}$ e $\omega_{21} = \omega_{43}$. Neste caso particular, as equações (II.4-3) podem ser colocados numa forma mais simples:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{n_o - n_A}{T_1} + \frac{n_B - n_A}{T_x} \qquad \text{(II.4-7a)}$$

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{n_o - n_B}{T_1} + \frac{n_A - n_B}{T_x} \quad , \qquad \text{(II.4-7b)}$$

onde definimos: $T_1 = T_1^A = T_1^B$; $T_x = T_{AB} = T_{BA}$ e $n_o = n_A^{eq} = n_B^{eq}$.

Desacoplando este par de equações, encontramos que:

$$\frac{d^2 n_A}{dt^2} + 2 \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_x} \right) \frac{dn_A}{dt} + \frac{1}{T_1} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{2}{T_x} \right) n_A = n_o \frac{1}{T_1} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{2}{T_x} \right) \quad , \qquad \text{(II.4-8)}$$

com uma outra equação idêntica para n_B. A solução geral para n_A e n_B será então:

$$n_A = n_o + A\, e^{-t/T_1} + B\, e^{-t/\tau} \qquad \text{(II.4-9a)}$$

$$n_B = n_o + A\, e^{-t/T_1} - B\, e^{-t/\tau} \quad , \qquad \text{(II.4-9b)}$$

$$\text{onde } \tau^{-1} = T_1^{-1} + 2\, T_x^{-1} \quad . \qquad \text{(II.4-10)}$$

A parte imaginária da susceptibilidade magnética χ'' será, de acordo com a equação (II.3-23), proporcional a n_A ou a n_B, dependendo do valor do campo magnético externo H_o e do valor da frequência da microonda.

Discutiremos agora tres situações experimentais. Primeiramente vamos supor que o sistema de spins está em equilíbrio térmico, quando o campo de microonda é ligado na frequência de ressonância dos spins A. Suporemos também que a sua potência é suficientemente alta para saturar a transição 1 - 2, mas após um tempo muito curto comparado com T_x ele é desligado, sem que n_B seja perturbado apreciavelmente. Neste caso, tomando o instante $t = 0$, quando o campo é desligado, devemos ter:

$$n_B(0) = n_o \quad \text{e} \quad n_A(0) = 0 \qquad \text{(pulso curto)} \qquad \text{(II.4-11)}$$

Assim, a recuperação das diferenças de população de equilíbrio, dadas nas equações (II.4-9), serão:

$$n_A(t) = n_o - \frac{1}{2} n_o e^{-t/T_1} - \frac{1}{2} n_o e^{-t/\tau} \qquad \text{(II.4-12a)}$$

$$n_B(t) = n_o - \frac{1}{2} n_o e^{-t/T_1} + \frac{1}{2} n_o e^{-t/\tau} \quad . \qquad \text{(II.4-12b)}$$

Então as amplitudes das duas exponenciais serão iguais.

Na segunda situação, o pulso é aplicado por um período muito longo comparado com T_x. A transição 1 - 2 é saturada ($n_A(0)=0$) e $n_B(0)$ é determinado pela condição:

$$\left(\frac{dn_B}{dt}\right)_{t=0} = 0 \qquad \text{(pulso longo)}, \qquad \text{(II.4-13)}$$

que a partir da equação (II.4-7b) se exprime como:

$$0 = \frac{n_o - n_B(0)}{T_1} + \frac{0 - n_B(0)}{T_x} \quad . \qquad \text{(II.4-14)}$$

Desta equação se obtém:

$$n_B(0) = \frac{n_o}{1 + \frac{T_1}{T_x}} \quad , \qquad \text{(II.4-15)}$$

portanto:

$$n_A(t) = \frac{1}{2} n_o \left[2 - \frac{T_x + 2T_1}{T_x + T_1} e^{-t/T_1} - \frac{T_x}{T_x + T_1} e^{-t/\tau} \right] \qquad \text{(II.4-16a)}$$

$$n_B(t) = \frac{1}{2} n_o \left[2 - \frac{T_x + 2T_1}{T_x + T_1} e^{-t/T_1} + \frac{T_x}{T_x + T_1} e^{-t/\tau} \right] \quad . \qquad \text{(II.4-16b)}$$

Se a duração do pulso é comparável a T_x, podemos considerar que:

$$n_A(0) = 0 \quad \text{e} \quad n_B(0) = \alpha\, n_o \qquad \text{(pulso médio)}, \qquad \text{(II.4-17)}$$

onde α pode ser determinado experimentalmente. Com estas condições iniciais teremos:

$$n_A(t) = n_o \left[1 - (1 - \frac{\alpha}{2}) e^{-t/T_1} - \frac{\alpha}{2} e^{-t/\tau} \right] \qquad \text{(II.4-18a)}$$

$$n_B(t) = n_o \left[1 - (1 - \frac{\alpha}{2}) e^{-t/T_1} + \frac{\alpha}{2} e^{-t/\tau} \right] \quad . \qquad \text{(II.4-18b)}$$

É interessante analisar a situação em que T_x é muito me-

nor do que T_1. Neste caso, após o pulso curto ter sido aplicado, a recuperação do sinal apresenta duas partes distintas. A que segue imediatamente após o pulso, caracterizada por uma relaxação rápida, é seguida por uma relaxação lenta em direção ao equilíbrio. Se o pulso é longo, a relaxação cruzada se faz durante o pulso e a recuperação do sinal é quase descrita por uma única exponencial.

Estes tipos de testes são muito úteis para identificar, experimentalmente, a relaxação cruzada e também para auxiliar a determinação dos tempos de relaxação.

II.5 - Saturação da ressonância paramagnética eletrônica

Como vimos na secção I.2, o fenômeno da saturação da ressonância paramagnética eletrônica, ocorre quando a intensidade do campo magnético da microonda é suficientemente grande. Sendo que, a potência que pode ser transmitida do sistema de spins para a rede é limitada; a contínua absorção de energia do campo de microonda pelo sistema de spins, leva a uma redução da diferença de população e consequentemente em χ''. Este efeito foi constatado a partir da formulação das *rate equations* na secção II.3.

A solução destas *rate equations* levam a um comportamento característico do processo da saturação. A parte imaginária da susceptibilidade magnética, χ'', se satura com $1/H_1^2$ e este processo é também acompanhado por uma mudança na forma da linha.

Entretanto, esta dependência com H_1, não se verifica experimentalmente em todos os casos. O comportamento do sistema de spins durante a saturação, depende fortemente das interações spin-spin e também da composição interna das linhas de ressonância do

espectro observado.

Em geral, os sistemas de spins podem ser classificados em dois tipos: aqueles cuja linha de ressonância é homogeneamente alargada, e aqueles em que a linha de ressonância é não homogeneamente alargada.

O alargamento homogeneo da linha de ressonância se verifica quando os spins não pareados do sistema, precessionam na mesma frequência de Larmor, isto é, estão sujeitos a campos magnéticos locais idênticos. Neste caso, a largura observada da linha de ressonância é, por exemplo, causada pelo acoplamento mútuo dos spins. Este tipo de sistema pode ser estudado pelas *rate equations*, propostas na secção II.3, e supondo que o fator de forma $(g(\gamma H_o - \omega))$ da transição é descrito por uma Lourentziana, a largura da linha é determinada pelo tempo de relaxação spin-spin - T_2.

O alargamento não homogêneo da linha de ressonância é observado, quando os spins estão sujeitos a uma contínua distribuição de campos magnéticos locais, e portanto, precessionam em diferentes frequências características. Isto ocorre, por exemplo, quando nós podemos distinguir diferentes espécies de spins, originadas devido a interação hiperfina. Neste caso, os núcleos magnéticos pertencentes a uma estrutura complexa qualquer, localizados na vizinhança do spin, são a causa da interação magnética que origina o alargamento não homogêneo. Se a vizinhança (os núcleos) de dois spins quaisquer estão em estados diferentes, a interação hiperfina dos spins com a vizinhança será distinta nos dois casos, e então se considera que os dois spins estão em *situações* diferentes.

Como o sistema contém muitos spins, a interação hiperfina pode representar um parâmetro contínuo, originando assim uma distribuição contínua de frequências de Larmor.

Este foi o caso estudado por Portis (1953), o qual introduziu a idéia de alargamento não homogêneo da linha de ressonância. Portis considerou uma contínua distribuição de campos hiperfinos na qual os spins estão sujeitos. A linha total foi, então, considerada como resultado da superposição de todas as contribuições dos *pacotes de spins*. Cada pocote era constituído de um grupo de spins, que precessionam sujeitos a campos locais quase idênticos e, que entretanto, obedecem à equação que descreve uma linha de ressonância homogeneamente alargada.

Com uma distribuição de frequências de Larmor, dada por $h(\omega - \omega_0)$ e normalizada ($\int_0^\infty h(\omega - \omega_0) d\omega = 1$), Portis calculou χ'' através de uma integração sobre todas as frequências:

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{4} \chi_0 \int_0^\infty \frac{\omega' \; g(\omega - \omega') \; h(\omega' - \omega_0)}{1 + \frac{1}{2} \gamma^2 H_1^2 T_1 \, g(\omega - \omega')} d\omega' \quad , \qquad \text{(II.5-1)}$$

onde $g(\omega - \omega')$ é o fator de forma da transição, definido em (II.3-21).

Se o sistema é diluído , o que implica que a largura de $h(\omega' - \omega_0)$ é muito maior que a de $g(\omega - \omega')$, e se $g(\omega - \omega')$ é Lourentziana:

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2} \chi_0 \, \omega \, h(\omega - \omega_0) \frac{1}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}} \quad , \qquad \text{(II.5-2)}$$

então, para $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \gg 1$, $\chi''(\omega)$ varia com $1/H_1$ e a forma da li-

nha, $h(\omega - \omega_0)$, é conservada.

A teoria de Portis assume que a interação entre os pacotes de spins é muito fraca, que a relaxação cruzada pode ser desprezada. Isto significa que a interação spin-spin é lenta comparada com a interação direta dos spins com a rede, e que portanto, os spins entram em equilíbrio por transferência de energia com a rede.

Em um segundo trabalho, publicado em 1956, Portis discutiu o efeito da difusão de spin na linha de ressonância. Posteriormente, Hyde (1960a) desenvolveu uma nova formulação teórica do problema, usando uma expressão para a probabilidade de transição dada por Rabi (1937). Neste tratamento nenhuma hipótese é feita sobre a forma $g(\omega' - \omega)$, de cada pacote de spin. Para centros F em halogenetos alcalinos, os resultados obtidos concordam com os de Portis.

Castner (1959) generalizou a teoria de Portis omitindo a hipótese de que, a largura de cada pacote individual é muito menor do que a largura da envolvente $h(\omega - \omega_0)$. Ele desenvolveu um método para determinar, independentemente, a partir de cada curva de saturação, a largura $1/T_2$ de cada pacote, o tempo de relaxação spin-rede T_1 e o produto T_1T_2. Para isso foi necessário determinar o grau de não-homogeneidade da linha, que ele definiu como sendo a relação entre a meia-largura de $g(\omega - \omega')$ pela meia-largura de $h(\omega'-\omega_0)$.

Portis (1955) e Hyde (1960b) discutiram o comportamento da saturação de uma linha não-homogeneamente alargada, em condições de passagem rápida.

A figura (II.5-1) mostra um fenômeno de saturação não uniforme da linha de ressonância, observado através da técnica comumente chamada de *queima de um buraco* (ou *hole burning*, na litera

tura escrita em inglês).

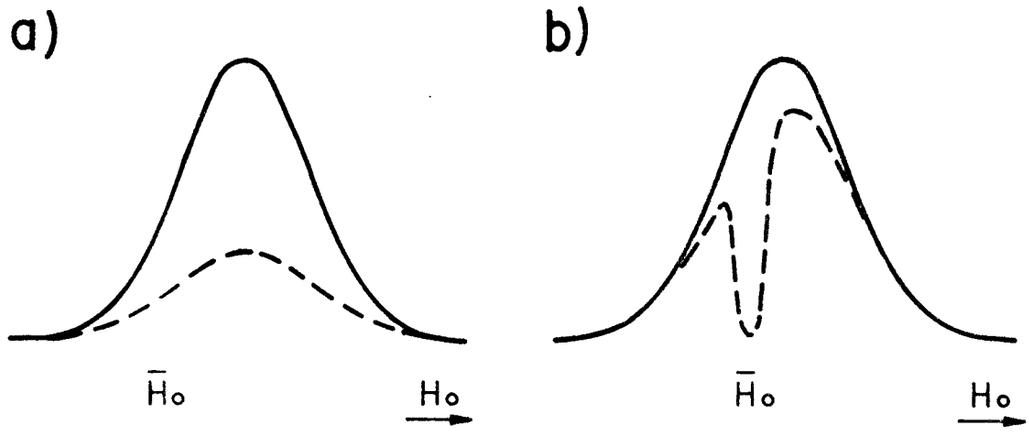


FIG. (II.5-1) - Saturação da ressonância paramagnética eletrônica:
(a) Saturação uniforme;
(b) Saturação não uniforme.

Este fenômeno é observado em linhas não-homogeneamente alargadas, onde a absorção em diferentes frequências aparece devido a spins diferentes.

É possível, nesta técnica, saturar apenas um grupo de spins por um pulso na potência da microonda, quando o campo H_o tem o valor correspondente ao campo de ressonância destes spins (denotado por $\bar{H}_o$). Se a linha é observada imediatamente após o pulso, quando os spins saturados não estão ainda em condições de absorver a potência da microonda, a linha mostra um *buraco* ao redor de $\bar{H}_o$. Este fenômeno já foi observado por: Bloembergen (1948), Castle (1960), Castle (1963) e outros.

II.6 - Métodos experimentais utilizados na determinação dos tempos de relaxação

Alguns dos vários métodos utilizados para medir os tempos de relaxação spin-rede e spin-spin, serão introduzidos nesta e nas próximas secções.

Eles podem em geral ser divididos entre as seguintes categorias:

a) métodos diretos, nos quais o sistema de spins é perturbado e é observado o seu retorno ao equilíbrio termodinâmico com o banho;

b) métodos indiretos, nos quais os processos de relaxação são detetados através de seu efeito no espectro de ressonância do sistema de spins.

Os métodos diretos, em geral, diferem entre si pela forma com que o sistema de spins é perturbado, e pela maneira com que é detetado o seu retorno à situação de equilíbrio termodinâmico com o banho térmico.

A forma mais comum de perturbar o sistema de spins, consiste na saturação com microondas. A perturbação inicial pode, assim, ser aplicada a um único e selecionado par de níveis de energia do sistema de spins, para o qual a condição de ressonância é satisfeita. Esta técnica também permite que a linha de ressonância seja saturada quase completamente, em um intervalo de tempo muito curto, como por exemplo em 10^{-6} segundos, e também permite a inversão da linha por passagem adiabática rápida (Castle (1960)), ou por um pulso 180° (Collins (1959)).

Nos métodos que utilizaremos no nosso trabalho, o re-

torno do sistema de spins ao equilíbrio térmico, será observado através da medida da susceptibilidade magnética complexa $\hat{\chi}$. Sua existência se manifesta pela alteração da microonda refletida pela cavidade ressonante, na qual a amostra é colocada (como foi estudado no Capítulo I).

Dentre as técnicas convencionais indiretas, discutiremos o método de *saturação contínua* da linha de ressonância; e a respeito das técnicas de medida direta, falaremos sobre os métodos de *saturação-recuperação* e *inversão-recuperação*. Como referência ao leitor podemos indicar os livros textos de Alger (1968), Standley (1969) e Abragam (1961), que também discutem questões acerca destes mesmos tópicos.

Dois outros métodos de medida dos tempos de relaxação, embora importantes, não serão discutidos neste trabalho. Entretanto os identificaremos para servir como referência ao leitor. São eles: spin-echo (Hahn 1950; Kiel e Mims 1967; Standley 1969; Alger 1968) e métodos óticos (Geschwind 1965; Imbusch 1966; Panepucci 1971).

Por outro lado, devemos notar que a teoria da medida da susceptibilidade magnética complexa $\hat{\chi}$, que foi desenvolvida no Capítulo I, é válida apenas se $\hat{\chi}$ independe do tempo. Este fato pode ser constatado se voltarmos à secção (I.4) e observarmos que a equação (I.4-7) foi derivada considerando esta hipótese. Como pretendemos agora, observar o comportamento temporal de $\hat{\chi}$ durante um transiente, devemos considerar que a teoria do Capítulo I não é adequada, em princípio.

Entretanto, se tais transientes forem lentos, isto é:

$$\left|\frac{d\chi'}{dt}\right| << |\omega\chi''|$$

e

$$\left|\frac{d\chi''}{dt}\right| << |\omega\chi'| \quad , \qquad \text{(II.6-1)}$$

onde ω é a frequência de microonda, pode-se mostrar facilmente que a equação (I.4-7) , ainda continua válida mesmo na presença destes transientes. Portanto, nesta aproximação, podemos considerar que a teoria do Capítulo I é adequada para relacionar o sinal observado com o valor instantâneo de $\hat{\chi}$.

II.7 - Método de saturação contínua

O método de saturação contínua é utilizado para medir o tempo de relaxação spin-rede T_1, e consiste em examinar o espectro de absorção do sistema de spins, em função da potência incidente na amostra. Os primeiros experimentos deste tipo foram realizados por Bloembergen (1948), em ressonância nuclear.

A relação entre a forma da linha, o seu comportamento durante a saturação e os tempos de relaxação T_1 e T_2, dependem da natureza do alargamento da linha. Este efeito foi abordado na secção II.5, onde indicamos a teoria de Portis (1953) para descrever os efeitos de saturação em linhas não homogeneamente alargadas.

Quando os resultados experimentais obtidos por este método, podem ser confrontados com um modelo teórico adequado para descrever a situação física do problema, os tempos de relaxação podem ser obtidos indiretamente.

Os efeitos da relaxação são evidenciados quando a potencia é suficientemente alta, a fim de perturbar a distribuição de Boltzmann dos spins. O sinal de absorção é, em geral, reduzido com o aumento da potência incidente, e nesta situação a potência absorvida pela amostra não mais será proporcional à potência incidente.

Em uma linha homogeneamente alargada, a susceptibilidade magnética pode ser deduzida a partir das equações Bloch ou das *rate equations* da secção II.3. Para um sistema de spins $S = 1/2$, a absorção em $\gamma H_o = \omega$ é dada pela equação (II.3-24), ou seja:

$$\chi'' = \frac{1}{2}\chi_o \gamma H_o \frac{\frac{1}{2} g(0)}{1 + \frac{1}{2} g(0) \gamma^2 H_1^2 T_1} \quad . \qquad \text{(II.7-1)}$$

Portanto, em altas potências, χ'' vai a zero proporcionalmente a $1/H_1^2$. Quando:

$$\frac{1}{2} g(0) \gamma^2 H_1^2 T_1 = 1 \quad , \qquad \text{(II.7-2)}$$

χ'' será igual à metade do seu valor não saturado.

Então, a medida em que esta condição é satisfeita, pode-se determinar T_1, desde que H_1 e $g(0)$ sejam conhecidos a priori . O conhecimento de $g(0)$ requer que a forma da linha seja analisada, e por outro lado o valor de H_1 (ver secção I.14), depende da geometria e do acoplamento da cavidade ressonante, da forma e posição da amostra dentro da cavidade e da potência da microonda incidente na cavidade. Na maioria das vezes, estes parâmetros são difíceis de serem calculados com precisão, e por este motivo, os resultados obtidos por este método, estão frequentemente sujeitos a erros ex-

perimentais grosseiros.

Eschenfelder e Weidner (1953) propuseram um procedimento que permite determinar T_1, sem a necessidade de calcular H_1 e $g(0)$. Em síntese, a proposta é medir T_1 através da inclinação de uma reta no gráfico $(1-\Gamma)/(\Gamma-\Gamma_o)$ contra $P_i(1-\Gamma)^2$:

$$\frac{1-\Gamma}{\Gamma-\Gamma_o} = \frac{B\,T}{g(0)} + A\,\frac{T\,T_1}{1-\Gamma_o}\,P_i(1-\Gamma)^2 \quad . \qquad \text{(II.7-3)}$$

Nesta expressão, Γ e Γ_o são os coeficientes de reflexão da cavidade na ressonância magnética e fora da ressonância, T é a temperatura e P_i a potência incidente na cavidade. A e B são constantes conhecidas.

No caso de sistemas de spins com mais de dois níveis, o método de saturação contínua pode fornecer alguns resultados úteis (LLoyd e Pake 1954), mas no entanto, muito pouca informação pode ser obtida acerca das transições entre os pares de níveis.

Se a linha de ressonância é não homogeneamente alargada (como vimos na secção II.5), a aplicação do método é muito mais complicada. Neste caso, hipóteses adicionais sobre a composição da linha e acerca de $g(\gamma H_o - \omega)$ devem ser efetuadas. Esta é uma das maiores limitações impostas ao método de saturação contínua. A aplicabilidade do método fica então restrita às situações em que os tempos de relaxação são muito curtos, o que impossibilitaria o uso dos métodos diretos.

II.8 - Método de saturação-recuperação

As *rate equations* derivadas nas secções II.3 e II.4 dão

a evolução temporal da parte imaginária da susceptibilidade magnética, a partir de uma situação de não equilíbrio, para uma situação estacionária, em que o equilíbrio com o banho térmico é atingido.

Como o próprio nome indica, o método de saturação-recuperação consiste em colocar o sistema de spins em uma situação de não equilíbrio termodinâmico, por meio de um pulso de alta intensidade na potência da microonda incidente na amostra, capaz de saturar totalmente ou parcialmente a absorção. Após a aplicação do pulso, segue-se um período de recuperação, no qual a absorção é observada a um nível de potência baixa, que não perturba a distribuição de populações nos níveis de energia dos spins.

Em processos simples de relaxação spin-rede, a evolução temporal do sinal segue uma lei exponencial, onde a sua constante de tempo é identificada como T_1. Obtém-se, neste caso, a partir da equação (II.3-8) a solução:

$$n = n_o(1 - A e^{-t/T_1}) \quad , \qquad \text{(II.8-1)}$$

onde A depende do valor de n(t) no instante $t = 0$.

Um comportamento exponencial para a relaxação, como o encontrado nesta última equação, não se verifica em todas as experiências de *saturação-recuperação*. Muitas vezes ocorrem fenômenos mais complicados, como por exemplo, relaxação cruzada e engarrafamento de fonons (Poole e Farach (1971) cap. 12), que provocam uma relaxação não exponencial do sinal de absorção.

A principal inconveniência deste método, na medida do tempo de relaxação spin-rede T_1, é explicado a seguir.

Suponhamos que o pulso na potência da microonda, interage apenas com os spins de um dado pacote, pertencente a uma linha não homogeneamente alargada. Neste caso, a recuperação do sinal só pode ser atribuída exclusivamente a T_1, se os outros mecanismos que permitiriam retirar energia dos spins saturados sem ceder esta energia para a rede, fossem muito lentos.

A figura (II.8-1) ilustra este fato através de um modelo simplificado. Consideramos duas espécies de spins: A e B. Os spins A são saturados pelo pulso de microonda. Após a saturação, os spins excitados - A podem decair ao estado de mais baixa energia através de dois processos. Um deles envolve apenas relaxação direta para a rede, com um tempo característico T_1^A, e o outro processo se faz através dos spins B. Este 2º processo envolve tanto a relaxação cruzada entre as duas espécies, como a relaxação spin-rede entre os spins B e a rede (T_1^B).

As *rate equations* para este sistema de spins foram derivadas e resolvidas na secção II.4.

Entretanto, em uma linha não homogeneamente alargada o problema é mais complicado. Como foi dito na secção II.5, uma linha não homogeneamente alargada é constituída de uma distribuição de frequências de Larmor, nas quais os diferentes spins entram em ressonância. Pode-se, desta forma, definir pacotes de spins de maneira que, a linha observada seja resultado da superposição dos inúmeros pacotes que a compõe. Neste caso, o pulso de bombeio, na frequência de ressonância de um destes pacotes, pode *queimar um buraco* na linha (figura II.5-1b). O sinal de recuperação observado nesta mesma frequência, será fortemente afetado pela difusão

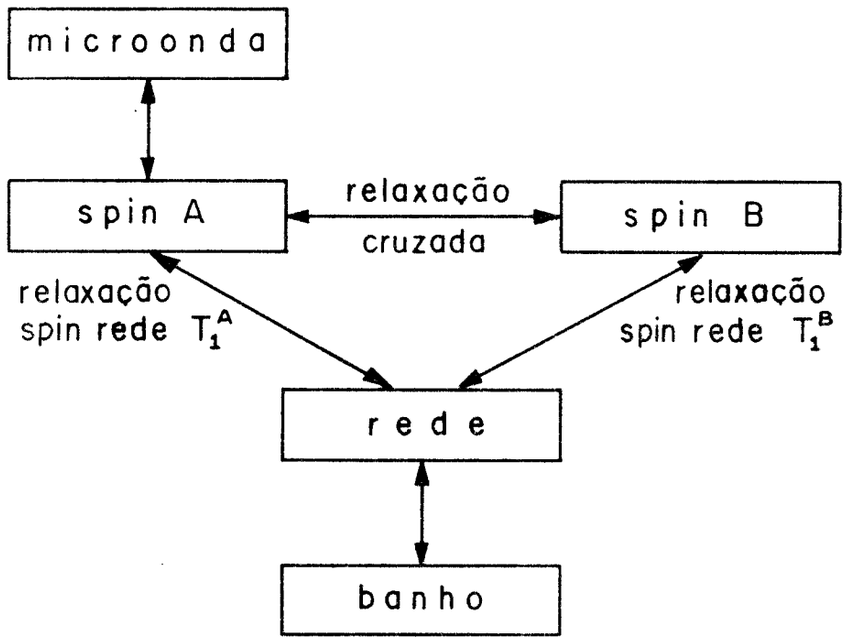


FIG. (II.8-1) - Um modelo simplificado de maneira a mostrar os processos de relaxação envolvidos em um sistema de duas espécies de spins: A e B.

de energia entre o pacote observado e os outros pacotes da linha, e também pela forma inicial do buraco que foi *queimado*.

Então, diante destes fatos, nós encontramos uma séria dificuldade. Como fazer para obter a partir da medida da recuperação do sinal de absorção, o verdadeiro tempo de ralaxação spin-rede ?

Em certos casos é possível identificar todos os processos que intervem, direta ou indiretamente, na relaxação do sistema de spins e, sob circunstâncias favoráveis é possível obter T_1,

desde que um número suficiente de parâmetros possa ser variado experimentalmente. O efeito produzido na relaxação, quando estes parâmetros (por exemplo a duração e intensidade do pulso de bombeio) são variados, podem ser entendidos através da interpretação de algum modelo teórico adequado ao problema.

II.9 - Método de inversão-recuperação

O método de inversão-recuperação se caracteriza por criar uma situação de não equilíbrio no sistema de spins, onde as populações de dois níveis de energia são invertidas por uma *passagem adiabática rápida* ou por um *pulso de* 180° . A recuperação do equilíbrio térmico original é observada em função do tempo. Esta observação é efetuada com a intensidade da microonda bastante reduzida, para que ela não perturbe a distribuição de populações.

A técnica de passagem adiabática rápida pela ressonância, tem sido aplicada tanto em ressonância magnética eletrônica, como nuclear. Ela foi descrita por Bloch (1946), Powles (1958) , Abragam (1961) , Pake (1973) e em vários outros textos.

Um dos pontos interessantes do método é que após a passagem adiabática rápida, o sistema encontra-se em um estado excitado, podendo ocorrer emissão estimulada de radiação. Este efeito tem muita importância na construção de masers do estado sólido (Chester - 1958).

Além disso, a passagem adiabática rápida pode ser usada como método de medida dos tempos de relaxação (Castle (1960), Feldman (1964)).

Pretendemos aqui dar apenas uma idéia geral do fenômeno,

baseada no modelo semiclássico da ressonância magnética, decrito na secção I.2.

Não considerando os efeitos da relaxação, o sistema de spins quando na presença do campo magnético $\vec{H}_o$ e do campo da microonda $\vec{H}_1$, precessiona em torno do campo efetivo $\vec{H}_e$ (ver figura II.9-1).

Se H_o sofrer uma variação, desde um valor muito acima de ω/γ para um valor bem baixo de ω/γ , o campo efetivo gira quase 180° no plano $\hat{x},\hat{z}$ do sistema girante. A figura (II.9-1) mostra tres etapas desta evolução.

A variação temporal da magnetização, $d\vec{m}/dt$, ainda no sistema girante, é determinada pela equação:

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = \gamma\vec{H}_e(t) \times \vec{m} \qquad \text{(II.9-1)}$$

e portanto não é difícil concluir que:

$$\frac{d|\vec{m}|^2}{dt} = 2\vec{m} \cdot \frac{d\vec{m}}{dt} = 0 \quad . \qquad \text{(II.9-2)}$$

Pode-se mostrar também, que o ângulo formado entre a magnetização e o campo efetivo é constante, desde que a variação de H_e seja adiabática (Abragan,(1961), pag. 34). Por adiabática queremos dizer que,a frequência de precessão de $\vec{m}$ em torno de $\vec{H}_e$ é muito maior que $d\theta/dt$ (o ângulo θ está definido na figura II.9-1). Esta condição implica que:

$$\gamma H_e >> \frac{d\theta}{dt} = \frac{H_1}{H_e^2}\frac{dH_o}{dt} \quad . \qquad \text{(II.9-3)}$$

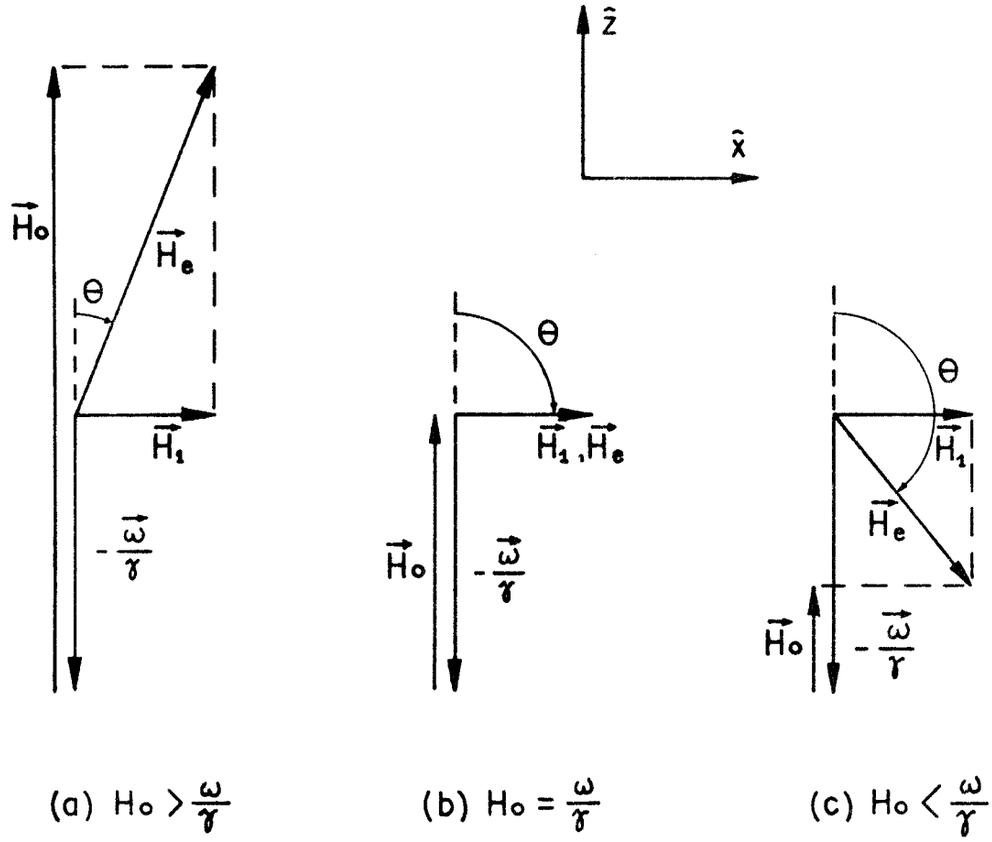


FIG. (II.9-1) - Diagrama no sistema girante, mostrando a posição dos vetores campo em tres etapas da variação de H_o, através da condição de ressonância. Para maior clareza da figura, as amplitudes dos vetores não estão nas proporções corretas. Na realidade $H_o >> H_1$.

Como o menor valor possível de H_e é H_1, podemos restringir a condição anterior da seguinte forma:

$$\gamma H_1^2 >> \frac{dH_o}{dt} \qquad \text{(passagem adiabática)} \; . \qquad \text{(II.9-4)}$$

A fim de que os efeitos da relaxação não sejam importantes durante a passagem, devemos acrescentar a condição de que a passagem seja rápida, isto é:

$$\frac{d\theta}{dt} >> \frac{1}{\tau} \quad , \qquad \text{(II.9-5)}$$

onde τ é o menor tempo de relaxação envolvido no processo. Portanto:

$$\frac{dH_o}{dt} >> \frac{H_1}{\tau} \qquad \text{(passagem rápida)} \quad . \qquad \text{(II.9-6)}$$

Finalmente, para que a passagem seja adiabática e rápida, devemos ter:

$$\frac{H_1}{\tau} << \frac{dH_o}{dt} << \gamma H_1^2 \ . \qquad \text{(II.9-7)}$$

Se esta condição é satisfeita, concluimos que a magnetização acompanha o campo efetivo durante a variação de H_o. Como resultado, os spins precessionando inicialmente em torno de $\vec{H}_o$, ao longo do eixo $\hat{z}$, após terminada a varredura precessionarão em torno do eixo $-\hat{z}$.

A magnetização é portanto *invertida* em uma passagem adiabática rápida. Se nós consideramos o caso de um sistema de spins, com dois níveis de energia, E_1 e E_2 ($E_1 < E_2$), a magnetização na direção do campo aplicado é proporcional a $(n_1 - n_2)$. Como resultado da inversão descrita acima, os níveis E_1 e E_2 devem ter intercambiado suas populações durante a varredura, a fim de que a magnetização mude de sinal. O nível E_2 fica então mais populado que o E_1, representando uma situação oposta à que é observada no equi

líbrio térmico do sistema de spins.

Pake (1973, pag. 37) mostra a forma dos sinais χ' e χ'' observados durante uma ou mais passagens adiabáticas rápidas, através de uma linha de ressonância homogeneamente alargada.

Veremos agora como podemos calcular o tempo de relaxação utilizando este método. Suponhamos que após terminada a varredura mostrada na figura (II.9-1), nas condições especificadas na equação (II.9-7), o campo H_o permaneça fixo em $H_o \ll \omega/\gamma$. Chamaremos este instante de $t = 0$. Nestas condições, os spins que estão no nível de energia E_2, se encontram numa situação energeticamente instável, e tendem a relaxar cedendo energia para a rede. Em outras palavras, isto significa que o vetor magnetização, precessionando em torno de $-\hat{z}$, tende a buscar sua direção original de equilíbrio em torno de $\vec{H}_o$.

Se o processo de relaxação for de simples relaxação spin-rede, T_1 pode ser obtido através da medida de m_z em função do tempo:

$$m_z(t) = m_o(1 - 2\, e^{-t/T_1}) \quad , \qquad \text{(II.9-8)}$$

onde $(-m_o)$ é o valor do vetor magnetização no instante $t = 0$ e m_z é a sua componente na direção de $\vec{H}_o$. T_1 é então obtido a partir do intervalo de tempo decorrido entre o *ponto de inversão* $\rightarrow t = 0$, e o *ponto de saturação* $\rightarrow t = t_s$. O ponto de saturação é definido como o tempo necessário para que $m_z(t_s) = 0$. Portanto:

$$T_1 = T_s/\ln 2 \quad . \qquad \text{(II.9-9)}$$

Entretanto, o procedimento utilizado no nosso trabalho é outro. O campo magnético é variado periodicamente em torno do va-

lor H_o, que corresponde ao centro da linha de ressonância (figura II.9-2a). O sinal de absorção é observado (b) a um determinado nível de potência da microonda, tal que a condição de passagem adiabática não seja satisfeita. Entretanto, considera-se que a passagem é rápida.

Weger (1960 , pag. 1030) calculou expressões aproximadas para χ' e χ'' para uma linha não homogeneamente alargada, observada sob a condição considerada acima, ou seja:

$$\frac{dH}{dt} >> \gamma H_1^2 \quad ; \quad \frac{dH}{dt} >> \frac{H_1}{\tau} \quad , \qquad \text{(II.9-10)}$$

onde H é o valor instantâneo do campo magnético.

Ele admitiu que a função de forma da linha é $h(H - H_o)$ ($\int_{-\infty}^{\infty} h(H-H_o)\, dH = 1$), onde H_o é a posição do centro da linha, cuja meia largura ΔH satisfaz a condição:

$$\frac{dH}{dt} << \gamma \Delta H^2 \quad . \qquad \text{(II.9-11)}$$

Como resultado da superposição das contribuições dos varios pacotes, ele chegou à conclusão que:

$$\chi'' = \frac{\pi}{2} H\chi_o \; h(H - H_o) \quad . \qquad \text{(II.9-12)}$$

Este sinal é idêntico àquele que é observado em condições de não saturação em passagem lenta (ver equação II.5-2). Ele é independente de dH/dt e H_1. A equação acima está também deduzida no apêndice A deste trabalho.

A fim de que ocorra a inversão da linha, um pulso na potência da microonda (c) é aplicado durante uma passagem pela res

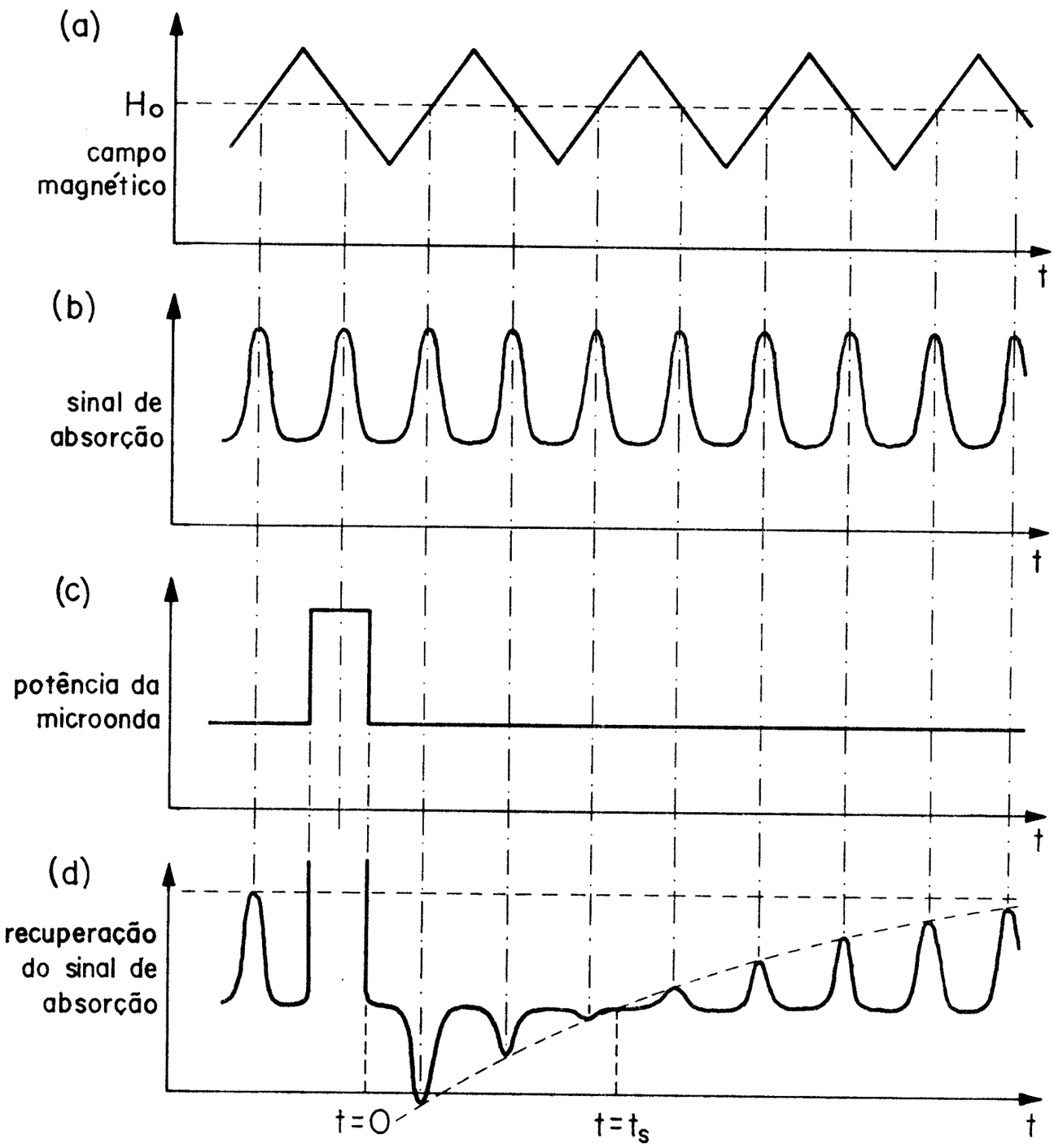


FIG. (II.9-2) - Sequência utilizada para observar a inversão e recuperação do sinal de absorção, por passagem adiabática rápida.

sonância. No intervalo de tempo em que o pulso atua, a intensidade da microonda é suficientemente elevada para que a condição de passagem adiabática seja satisfeita. Todavia, a intensidade do pulso não pode ser demasiada para não invalidar a hipótese de passagem rápida. Nestas condições, a linha é invertida e nas passagens seguintes observa-se a recuperação do equilíbrio original.

Os tempos de relaxação são então obtidos a partir da interpretação do gráfico da envolvente destas linhas, em função do tempo.

Uma das vantagens do método de inversão por passagem adiabática rápida, é que o alargamento não homogêneo da linha de ressonância pode ser observado diretamente. O teste consiste em aplicar o pulso de potência em apenas um trecho da linha e, em seguida, observar se ocorre a queima ou a inversão de um buraco.

Outra vantagem importante do método é que ele permite detetar a presença de engarrafamento de fonons, através do processo comumente chamado de *Avalanche de fonons* (Abragam e Bleaney - 1970, pag. 574). Uma simples análise deste fenômeno está esquematizada na figura (II.9-3).

Considerando um sistema de spins $S = 1/2$, cada simples transição é acompanhada pela emissão de um único fonon (processo direto), de frequência igual a frequência ω_R de ressonância da transição. Estes fonons ocupam uma estreita faixa de energia $\Delta\omega_R$ em torno de ω_R, e por isto são chamados de *fonons ressonantes*. Fonons de energia diferentes podem ser excitados, tanto por emissão de energia do sistema de spins, por processos do tipo Raman e Orbach, como por uma redistribuição da energia dos fonons ressonantes pa-

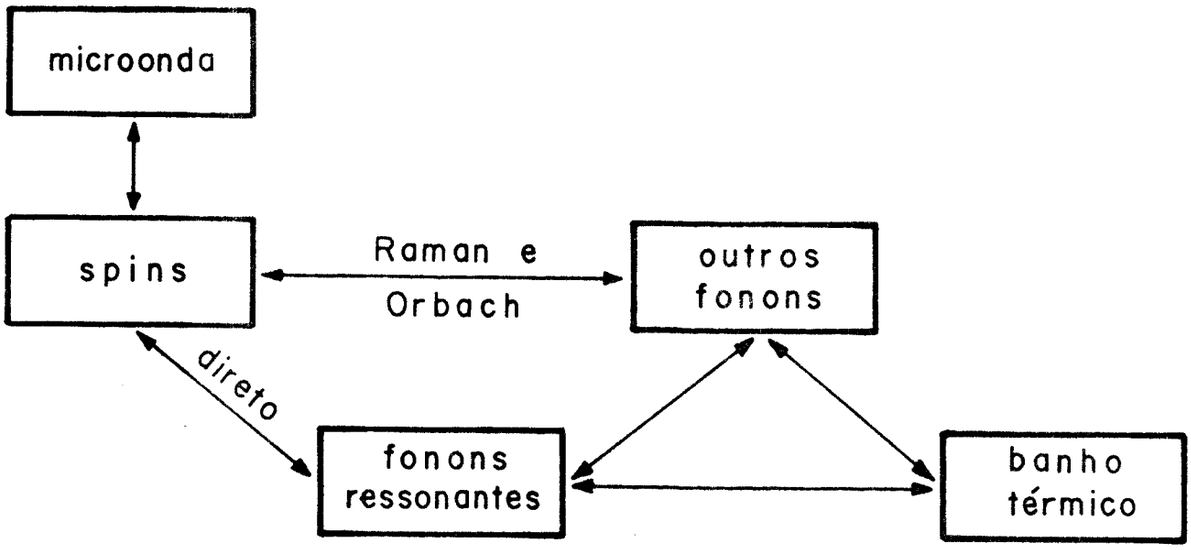


FIG. (II.9-3) - Diagrama da relaxação entre os spins e o banho térmico, por meio da criação de fonons ressonantes através do processo direto. A excitação do restante do espectro de fonons é feita por processos tipo Raman e Orbach, e de uma redistribuição da energia dos fonons ressonantes.

ra o resto do espectro de fonons.

Se a energia é transferida aos fonons ressonantes, muito mais rapidamente do que aos modos vibracionais restantes, ocorre o fenômeno chamado de *engarrafamento de fonons*.

Um aspecto interessante deste fenômeno é o processo chamado *avalanche de fonons*. Ele é observado quando as populações do

sistema de spins são invertidas. A condição de populações invertidas pode ser descrita, dizendo que os spins tem uma temperatura absoluta negativa. Quando as populações são invertidas, existem mais spins no nível de mais alta energia, do que no de mais baixa energia, e portanto mais fonons são emitidos do que absorvidos.

A temperatura dos spins tende a $-\infty$ quando as populações se igualam e, simultaneamente, a temperatura dos fonons ressonantes cresce para $+\infty$. A razão com que a energia é transferida dos spins aos fonons ressonantes, aumenta conforme aumenta a diferença de temperatura entre estes dois sistemas. Isto provoca a avalanche de fonons, que cessa quando a temperatura do sistema de spins se torna positiva (no ponto de saturação). Subsequentes transferências de energia após o ponto de saturação tornam-se lentas, os spins e os fonons ressonantes procuram o equilíbrio com os outros fonons e o banho térmico.

Neste caso, a recuperação do sinal pelo método descrito anteriormente, mostrará uma descontinuidade no ponto de saturação. O gráfico da curva de recuperação será caracterizado por duas partes distintas. A que segue imediatamente após o pulso, representa uma relaxação mais rápida que a da parte posterior ao ponto de saturação. Dois exemplos deste processo de relaxação são dados por Firth e Bijl (1962) e por Brya e Wagner (1967).

Outra técnica muito usada para inverter as populações dos spins é a chamada de *pulso de 180°*. Esta técnica está mostrada nos livros de Abragam (1961) e Pake (1973). O nome *pulso de 180°* foi dado por Hahn (1950), o qual consiste em aplicar a microonda sobre a amostra, na frequência de ressonância dos spins, du-

rante o intervalo de tempo:

$$\Delta t = \pi/(\gamma H_1) \quad . \qquad \text{(II.9-13)}$$

Supondo que inicialmente o sistema de spins estava em equilíbrio térmico, precessionando em torno de H_o (direção $\hat{z}$), após o pulso, eles irão precessionar em torno do eixo $-\hat{z}$. Como este método não será utilizado no nosso trabalho, não pretendemos nos aprofundar na sua discussão. Caso haja interesse o leitor poderá consultar as fontes citadas.

II.10 - O espectrômetro

O espectrômetro que utilizamos nas nossas experiências será agora descrito em detalhes. Ele opera na banda X ($\lambda \simeq 3$cm, $F \simeq 9GH_z$) e utiliza deteção superheterodina.

Em linhas gerais, o princípio de funcionamento do detetor superheterodino é o seguinte: - a microonda de frequência F (a microonda é em geral modulada em amplitude a uma frequência F_m) atinge o detetor, onde é misturada com uma outra microonda de frequência f, ligeiramente diferente de F. A propriedade do detetor é gerar, a partir das duas frequências, um sinal com a frequência intermediária: $FI = |F - f|$. Esta frequência é geralmente escolhida a $30mH_z$ ou $60mH_z$. Após uma pré-amplificação, este sinal é novamente amplificado e é demodulado, do qual se extrai um sinal oscilante de frequência F_m. A parte destas considerações, a forma de operação do espectrômetro é análoga ao do espectrômetro homodino estudado no Capítulo I.

A escolha entre deteção do tipo homodina ou superheterodina, é um problema que consiste em encontrar um equilíbrio entre

as características: sensibilidade, resolução e conveniência. Este assunto está debatido nas referências Alger 1968 - pag. 103, Feher 1957 , Hyde 1965, Pound 1948 - pag. 24, e por ser muito complexo e extenso não será discutido neste trabalho.

A figura (II.10-1) mostra o esquema de blocos de espectrômetro que utilizamos. Neste instrumento o oscilador local opera a 60mH$_z$ distante da frequência do Klystron.

A ponte de microondas permite a observação da dispersão (χ') e da absorção (χ''). Com o auxílio de um criostato, a temperatura da amostra pode ser trazida até cerca de 1.6^{o}K. Devido ao efeito de blindagem magnética nas paredes metálicas do criostato e da cavidade, a frequência da modulação do campo magnético não pode ser muito alta. Normalmente tem sido estabelecido um valor máximo de 300 H$_z$.

A deteção sensível à fase do sinal de absorção e dispersão pode ser feita através do Lock-in A, e o sinal DC resultante é graficado em um registrador. Para isto, a chave S_2 é posicionada de tal forma que o sinal de referência do Lock-in A alimenta as bobinas de modulação.

A frequência intermediária (FI) é recebida por um amplificador sintonizado em 60MHz, e o seu nível retificado (DC) é observado em um multicanal. Este instrumento permite, por um processo de média entre sucessivas passagens sobre a linha de ressonancia, a eliminação do ruído, sem necessitar o uso de uma constante de tempo. Em particular, quando se tem o interesse de observar transientes rápidos no sinal de ressonância, este processo de filtragem é muito útil, pois ele não introduz elementos capacitivos

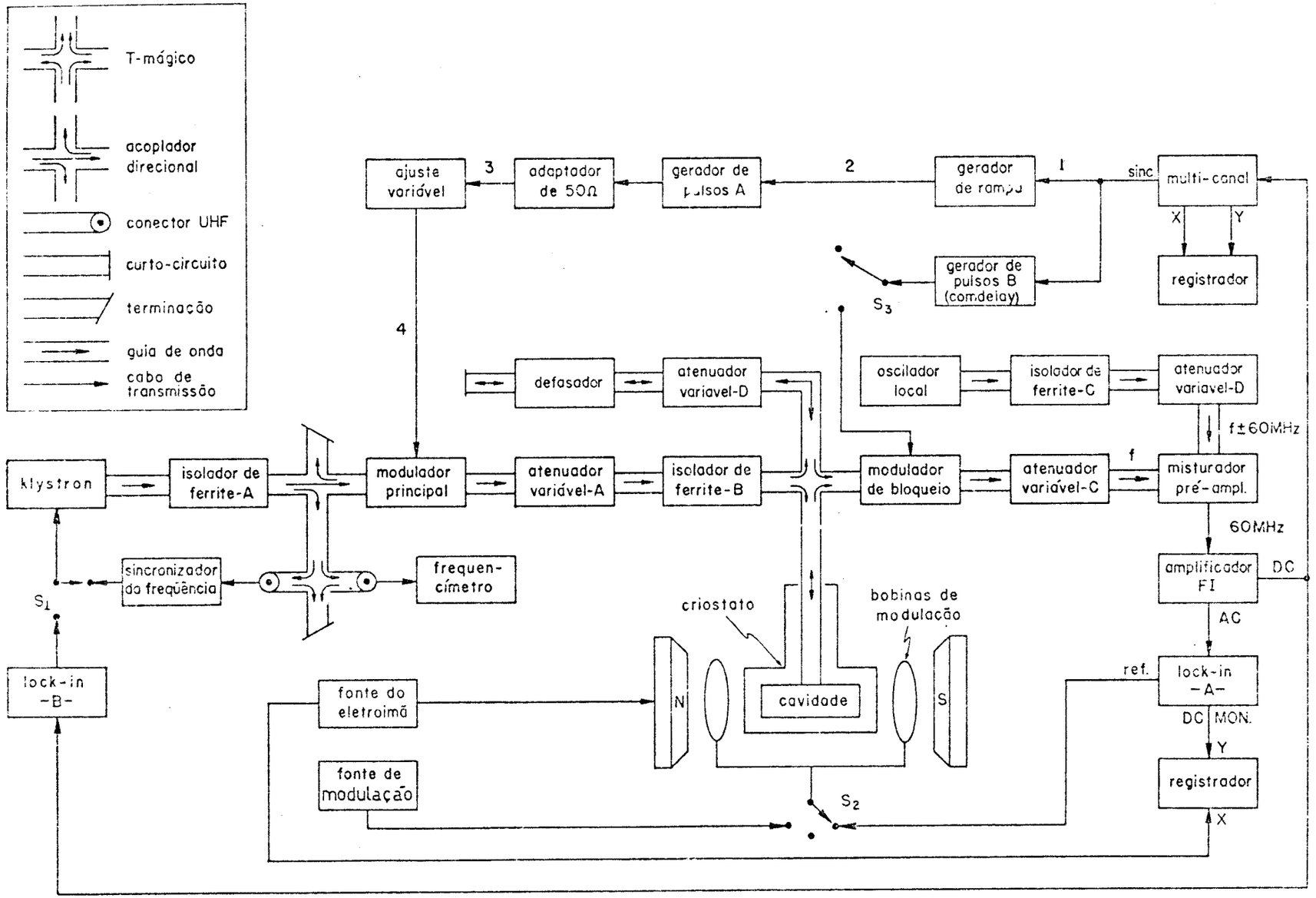


FIG. II.10-1: Espectrometro utilizado para a medida de tempos de relaxação utilizando microonda pulsada (frequência ~ 9 GHz)

que poderiam causar a deformação do sinal.

A amostra é colocada em uma cavidade ressonante de reflexão, na posição em que o campo elétrico é nulo. Ela opera no modo TE 101 e tem um formato retangular com dimensões $2.18 \times 2.28 \times 1.02$cm. A cavidade é de latão e na sua superfície interna foi depositada uma fina camada de ouro. Ela possue um fator de qualidade aproximadamente igual a 2.500, em temperaturas de helio líquido.

A frequência do Klystron pode ser estabilizada de duas maneiras, como explicaremos a seguir. A chave S_1, com duas posições, coloca o sistema em qualquer uma das duas formas de estabilização. Uma delas consiste em comparar a frequência da microonda com a de um oscilador estável, através do sincronizador mostrado na figura. Desta maneira, a frequência da microonda pode ser mantida fixa, em um valor que é previamente escolhido pelo pesquisador. Se por algum motivo a frequência da microonda se deslocar deste valor escolhido, o sincronizador acusa esta perturbação e imediatamente fornece uma voltagem, que se adiciona à do refletor do Klystron forçando a frequência retornar ao seu valor inicial.

Usualmente o procedimento normal é manter a frequência da microonda fixa e igual à frequência de ressonância da cavidade, para $\hat{\chi} = 0$.

Durante a ressonância paramagnética, a frequência de ressonância da cavidade varia, porém a frequência da microonda se mantém constante. Este procedimento é o que permite tornar o sistema sensível aos sinais de absorção e dispersão, como foi descrito no Capítulo I.

A segunda forma de estabilização consiste em manter a frequência de microonda sempre igual à de ressonância da cavidade, mesmo durante a passagem pela ressonância paramagnética. Como vimos na secção I.15, o procedimento correto para que este efeito seja conseguido é que o ângulo θ, a defasagem provocada pelo defasador, seja igual a zero ou $\pi/2$.

Uma forma alternativa é atenuar totalmente a microonda que se propaga no braço do defasador, sendo que o oscilador local pode fornecer um nível de polarização suficiente, para colocar o detetor em um ponto ótimo de operação. Este segundo caso foi o mais utilizado por nós, na prática, devido à sua simplicidade. Com esta técnica o sistema é sensível apenas a absorção, e a dispersão só pode ser medida através do corrimento na frequência da cavidade.

O instrumento que faz este tipo de estabilização é o Lock-in (B) mostrado na figura. Ele proporciona uma modulação de 10 KH_z na voltagem do refletor do Klystron, e consequentemente modula a frequência da microonda. O sinal detetado no amplificador de FI, que consequentemente é modulado em amplitude, é injetado na entrada do mesmo Lock-in.

Se a frequência de ressonância da cavidade sofrer uma variação, a componente AC de 10 KH_z na entrada do Lock-in (B) se altera em amplitude e fase. O sinal DC resultante na saída do Lock-in, se adiciona à voltagem do refletor, forçando a frequência da microonda a acompanhar a frequência de ressonância da cavidade. Este mecanismo de realimentação explicado aqui, apenas em linhas gerais, é demominado de CAF - controle automático de fre-

quência (ver secção I.15).

Comparativamente, estes dois sistemas de estabilização da frequência apresentam vantagens e desvantagens. A principal vantagem do sistema que utiliza o sincronizador é que, além de tornar o espectrômetro sensível à absorção e à dispersão, evita a introdução de modulações na frequência da microonda, que são necessárias no CAF.

Por outro lado, o CAF tem a vantagem de, além de eliminar os efeitos causados pela instabilidade em frequência do Klystron, evita que ocorram misturas entre a absorção e dispersão no sinal detetado. Estas misturas quando não forem propositais, dificultam a interpretação dos resultados. Por estas e outras razões não citadas aqui, a escolha entre os dois métodos de estabilização da frequência é efetuada de acordo com as particularidades da experiência.

A frequência da microonda gerada pelo oscilador local é sempre mantida constante, independentemente do sistema de estabilização da frequência do Klystron. Quando se usa o CAF, a frequência do Klystron varia conforme o campo magnético atravessa a condição de ressonância. Em consequência disto, a frequência intermediária se desloca do valor inicial 60 MH_z, também em função do campo magnético. Entretanto, este corrimento da frequência não altera a forma do sinal de ressonância observado, porque o pré-amplificador e o amplificador de FI tem uma banda de passagem de 12 e 8 MH_z respectivamente. Estes valores são, em geral, muito maiores do que as variações na frequência do Klystron.

Para a realização das medidas de relaxação foi adapta-

do ao espectrômetro um sistema de geradores de pulso, que permitem modular a intensidade da microonda, com o auxílio dos dois moduladores mostrados na figura: o modulador principal e o de bloqueio. Geralmente foi usada nas nossas experiências a disposição que é mostrada na figura, embora algumas modificações tenham sido feitas em casos especiais. Em geral, os dois moduladores operam sincronizados entre si e são disparados por um pulso rápido (3μs) proveniente do multicanal. O gerador de rampas, localizado no circuito do modulador principal, é utilizado para atrasar o disparo do pulso principal, com relação ao pulso do multicanal. A saída do gerador de rampas é aplicada na entrada do gerador de pulsos. Como este dispara apenas se a entrada for maior que um determinado valor (≃ 1.4 volts), a duração e amplitude da rampa determinam o tempo de atraso.

O bloco denominado de *ajuste variável* tem o seu esquema mostrado na figura (II.10-2), e é utilizado para modificar os níveis de tensão que são produzidos pelo gerador de pulsos. Uma adaptação de 50Ω é utilizada apenas para acoplar as impedâncias na saída do gerador.

Se o espectrômetro estiver ajustado para operar em um determinado nível de potência incidente no misturador, e subtamente a potência crescer devido a aplicação do pulso, o detetor superheterodino se satura e a sua recuperação, após terminado o pulso, não é imediata. Verificamos que o sistema se recupera em um tempo que é da mesma ordem que o da duração do pulso. Este problema não prejudicou as nossas medidas, porque os pulsos aplicados eram muito breves (cerca de alguns milisegundos), e a recuperação do sinal

de ressonância (que é o objeto de medida), da ordem de dezenas de milisegundos. Entretanto, para o caso em que houvesse a necessidade de observar a recuperação do sinal de ressonância, imediatamente após a aplicação do pulso, adaptamos ao sistema um segundo modulador - modulador de bloqueio. Este modulador opera em sincronismo, mas em oposição ao principal. Quando um pulso é aplicado ao modulador principal para levar a potência a um valor alto, outro pulso é ao mesmo tempo aplicado no modulador de bloqueio, fazendo-o atenuar a microonda,deixando-a com o nível inicial. Os dois geradores são independentes entre si para possibilitar a superposição adequada dos dois pulsos, que aumenta a eficiência do bloqueio. A chave S_3 torna o modulador de bloqueio como uso opcional.

Se o CAF for usado, a aplicação de pulsos muito longos (o que não é o nosso caso) não é recomendada, pois com a saturação do detetor superheterodino durante a aplicação do pulso, a entrada do lock-in (B) perde a informação sobre a modulação de 10 KH_z, deixando o CAF fora de ação. Após terminado o pulso, o circuito de realimentação volta a agir e oscila até alcançar uma situação estável. Estas oscilações podem ser desprezíveis,se a frequência da cavidade não mudar durante o pulso. Entretanto, em muito baixas temperaturas, o pulso de potência pode aquecer a cavidade e consequentemente mudar a sua frequência. Neste caso,,verificou-se que estas oscilações são grandes e de baixa frequência, o que muito prejudica as medidas. Estas oscilações também podem ser criadas,se antes do pulso o lock-in (B) indicar que uma certa voltagem está sendo aplicada no refletor do Klystron. Durante o pulso, com

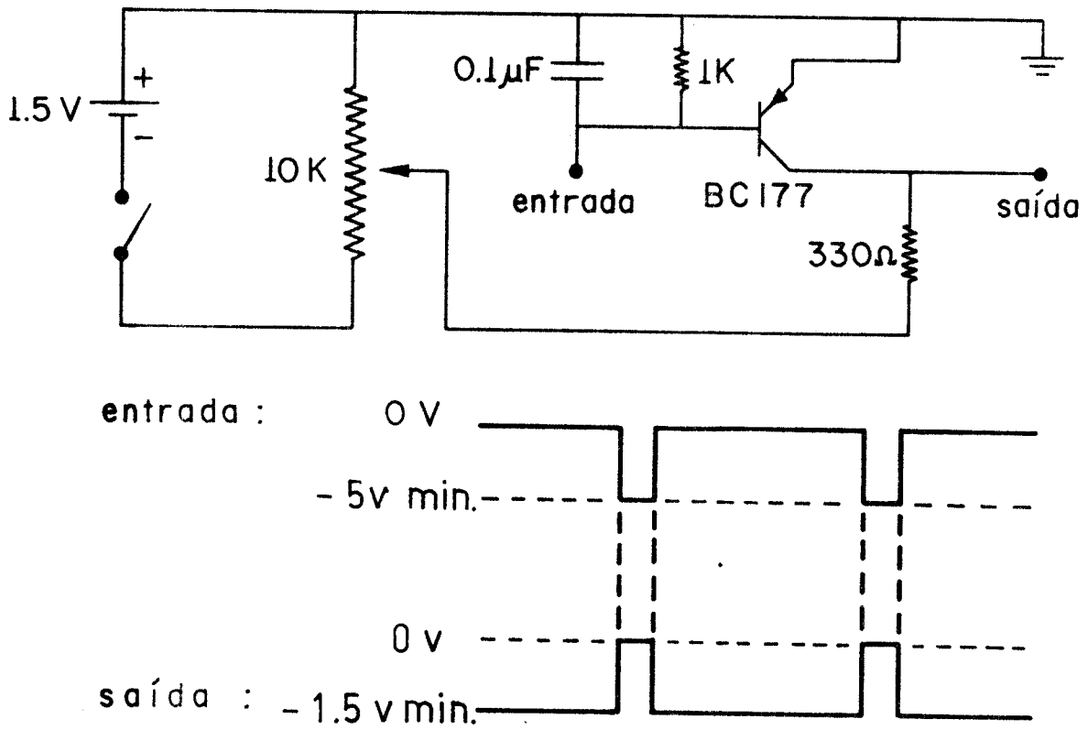


FIG. (II.10-2) - Esquema do bloco *ajuste variável*

a saturação do detetor, esta voltagem cai a zero. Isto pode fazer com que o pulso seja aplicado numa frequência diferente da frequência de ressonância da cavidade, o que não é aconselhável. Quando termina o pulso, o sistema de realimentação volta a funcionar na tentativa de reaplicar aquela voltagem ao refletor. Isto é o que ocasiona as oscilações.

Como vemos, são inúmeros os problemas que podem aparecer numa experiência do tipo da que estamos descrevendo. É necessário que, após a execução de uma medida da relaxação do sinal de ressonância, seja observado se a recuperação do detetor não está

influindo no sinal medido. O procedimento usual adotado por nós, consistiu em realizar após cada medida, uma outra nas mesmas condições do espectrômetro, porém situando o campo magnético em um valor muito distante do seu valor ressonante. Nesta segunda medida, certamente o único transiente que se observa é aquele devido à recuperação do detetor (por detetor queremos aqui dizer: todo o conjunto de instrumentos eletrônicos interligados após o misturador). Procuramos fazer com que este transiente fosse o menor possível, de forma a não prejudicar a experiência.

Todo o sistema de pulsos é disparado pelo multicanal, que também é usado para monitorar o sinal DC detetado no amplificador de FI. O multicanal possue um total de 1000 canais, que podem ser varridos a uma velocidade desde 10 ms até vários minutos. O pulso de disparo é gerado no início de cada varredura. Após terminada uma varredura, a seguinte é iniciada após um tempo (*pós analisis delay*) de cerca de 10 segundos no máximo. Este *tempo de espera* é necessário para que o sinal de ressonância atinja o seu valor de equilíbrio, antes da aplicação do próximo pulso. Frequentemente temos usado tempos inferiores a 10 segundos, porque no nosso caso a recuperação do sinal é rápida (< 1 seg).

Somente com o objetivo de aumentar a relação sinal a ruído, é que periodicamente são disparados vários pulsos. O multicanal, por um processo de média entre sucessivas varreduras, cancela parte do ruído. Tanto os pulsos como a recuperação do sinal, estão sincronizados com o início da varredura e portanto não são cancelados. Após terminado o conjunto de varreduras, cujo número é escolhido a vontade pelo pesquisador, o sinal apresentado na te

la do multicanal, pode ser transportado a um registrador e arquivado em uma folha de papel.

O processo de média feito pelo multicanal pode propiciar, facilmente, um aumento na relação sinal a ruído por um fator igual a 10.

Na secção seguinte, explicaremos com mais detalhes a sequência dos pulsos que foi adotada na experiência. Daremos agora a lista dos principais componentes do espectrômetro, designando sua origem, o modelo e em certos casos algumas de suas especificações mais importantes.

1. Klystron: (reflex); Varian 265; 8.5-9.6 GH_z ; 600 mW
2. Isolador de ferrite: Narda Microwave; 1210; isolação: 30 dB
3. Modulador principal: Hewlett Packard; 8735 B; 8.5-12.4 GH_z ; atenuação máxima 80 dB ; resposta ≃ 30 nseg
4. Modulador de bloqueio: Microwave Associates; 8319-1 x 17 ; 8.5-9.6 GH_z ; atenuação máxima 30 dB; resposta ≃ 5 nseg
5. Atenuador A e C: Hewlett Packard; x382A; atenuação máxima 50 dB
6. Atenuador B e D: Narda Microwave, 7305; atenuação máxima 40 dB
7. Defasador: Hewlett Packard; x885A; 0-360°
8. Sicronizador: Frequency enginneering Laboratories; 133A; 1-12.4 GH_z , estabilidade ≃ 1 parte em 10^8/min.
9. Misturador e pré-amplificador: Varian; Lel division; xBH-7-60-12-50; frequência intermediária 60 MH_z ; banda de passagem 12 MH_z
10. Amplificador de FI: Varian; Lel division; ITA-34-60-08-50; Frequência intermediária 60 mH_z ; banda de passagem 8 MH_z
11. Lock-in A: Par; HR8; sensibilidade 100 mv max; 1.5-1.5 10^5 H_z
12. Lock-in B: Par; 120; sensibilidade 0.1 mv max; 10 K H_z

13. Oscilador local: Phylips; PM 7015 x ; 8.5-10.5 GH_z ; 10mW
14. Multicanal : Hewlett Packard; 5486 B; 1000 canais; sensibilidade 5 mv máx; tempo de varredura 10 ms mínimo
15. Gerador de rampa: Tektronix; RG 501
16. Gerador de pulsos A: Tektronix; PG 501
17. Gerador de pulsos B: Solartron; GO 1101-2

II.11 - Sequência dos pulsos

O procedimento a ser seguido com relação à aplicação dos pulsos, depende do método de medida que for usado.

A sequência de eventos na medida do tempo de relaxação pelo método de saturação-recuperação, está mostrado na figura (II.11-1). O campo magnético é mantido constante no valor que corresponde à máxima absorção, e é aplicado um pulso na potência da microonda, de suficiente intensidade e duração para saturar a absorção. A recuperação do sinal é então registrada em função do tempo no multicanal. Como o período de repetição dos pulsos é constante, a figura mostra apenas um ciclo da medida total. Este ciclo se inicia no instante arbitrário $T = T_o$. Neste instante é gerado o pulso de disparo proveniente do multicanal (a). Os sinais nos pontos 1,2,3 e 4 mostrados na figura, se referem aos pontos assinalados na figura (II.10-1).

No mesmo instante $T = T_o$ a rampa é também disparada (b). Sua duração é denominada de T_R e sua amplitude de A_R. Quando no instante $T = T_o + T_p$ a rampa atinge o nível A_d ($A_R > A_d \simeq 1.4$ volts), o gerador dispara um pulso de duração ΔT(c). Entretanto, este pulso não possue os níveis apropriados para acionar o modulador prin

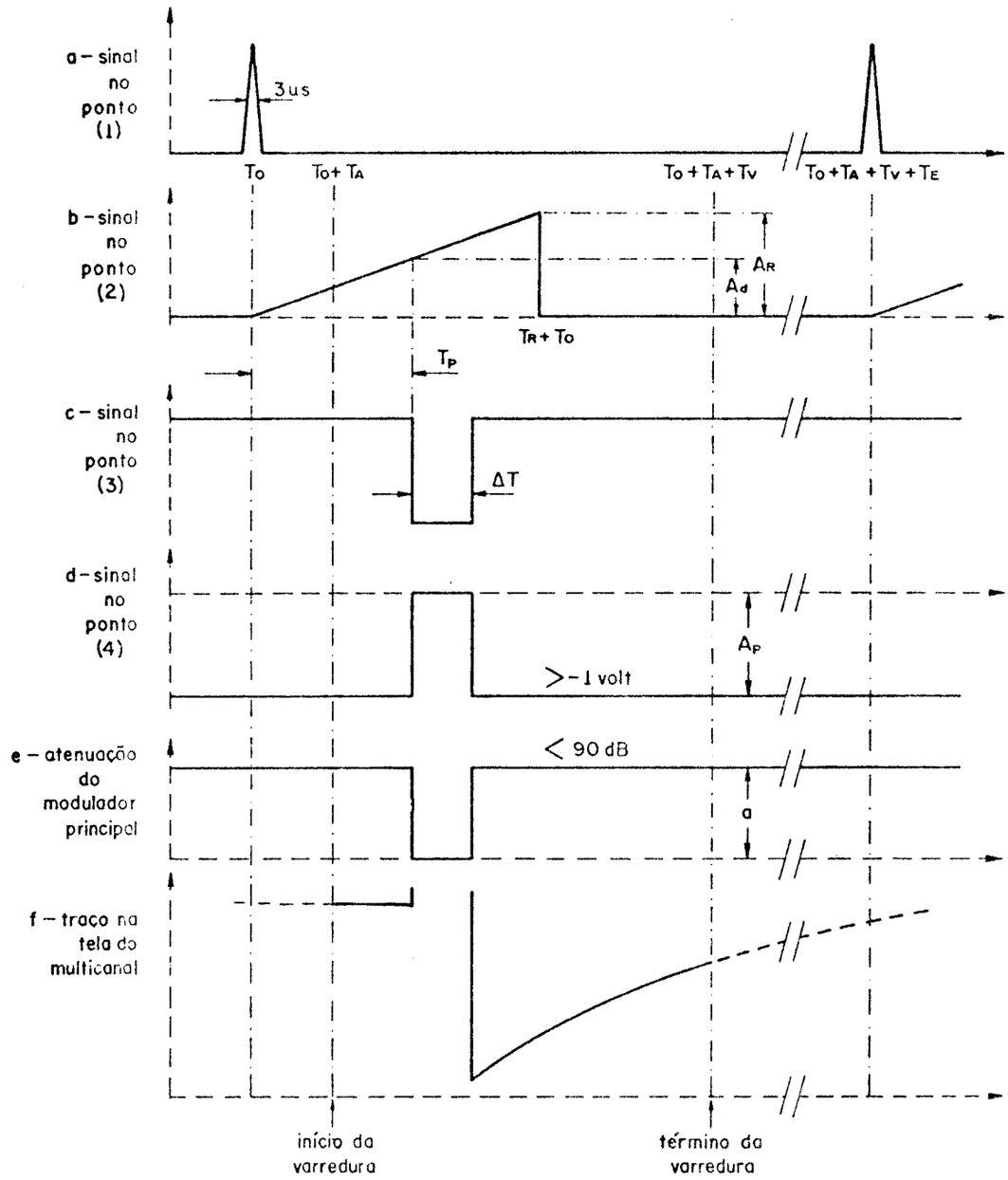


FIG. II.11-1: Sequência de pulsos utilizada para observar a recuperação do sinal após a saturação. Os pontos 1,2,3 e 4 se referem aos pontos assinalados na FIG.(II.10-1)

cipal, e por este motivo o *ajuste variável* (FIG. II.10-2) o remodela, dando-lhe o formato mostrado no ítem (d). Seu nível inferior é variável desde 0 até 1.5 volts, e o superior ocorre a 0 volts. A atenuação aplicada na microonda do Klystron pelo modulador principal é então mostrada no ítem (e). Seu nível inferior coincide com ≃ 0dB (toda potência é transmitida), enquanto que o nível superior é variável desde 0 até ≃ 90 dB, de acordo com a tensão de 0 a 1 volt que é aplicada.

Usualmente, o multicanal inicia sua varredura no mesmo instante em que o pulso de sincronismo é disparado em (a). Porém, é possível fazer com que sua varredura se inicie algum tempo após o pulso de sincronismo ter sido gerado (*pré-analisis delay*). Este tempo, que na figura é chamado de T_A, pode ser escolhido pelo pesquisador e é às vezes usado em algumas aplicações desta técnica.

O tempo de duração da varredura é T_V. Se T_A é menor que T_p, o sinal de absorção pode ser observado antes da aplicação do pulso de potência. Este sinal será o de equilíbrio se T_E, o *tempo de espera* entre o término da varredura e o início do próximo ciclo, for suficientemente longo para que o sistema possa relaxar totalmente.

Na figura (II.11-2) é mostrada uma sequência de eventos, que possibilitam a observação da recuperação de toda a linha de absorção, após a aplicação do pulso. Esta sequência é utilizada para realizar o método de inversão-saturação, ou para observar a formação de *buracos* na linha. Um campo magnético alternado, de amplitude ΔH e frequência f, é adicionado ao campo estático H_o (c).

A sequência dos pulsos é idêntica a da figura (II.11-1),

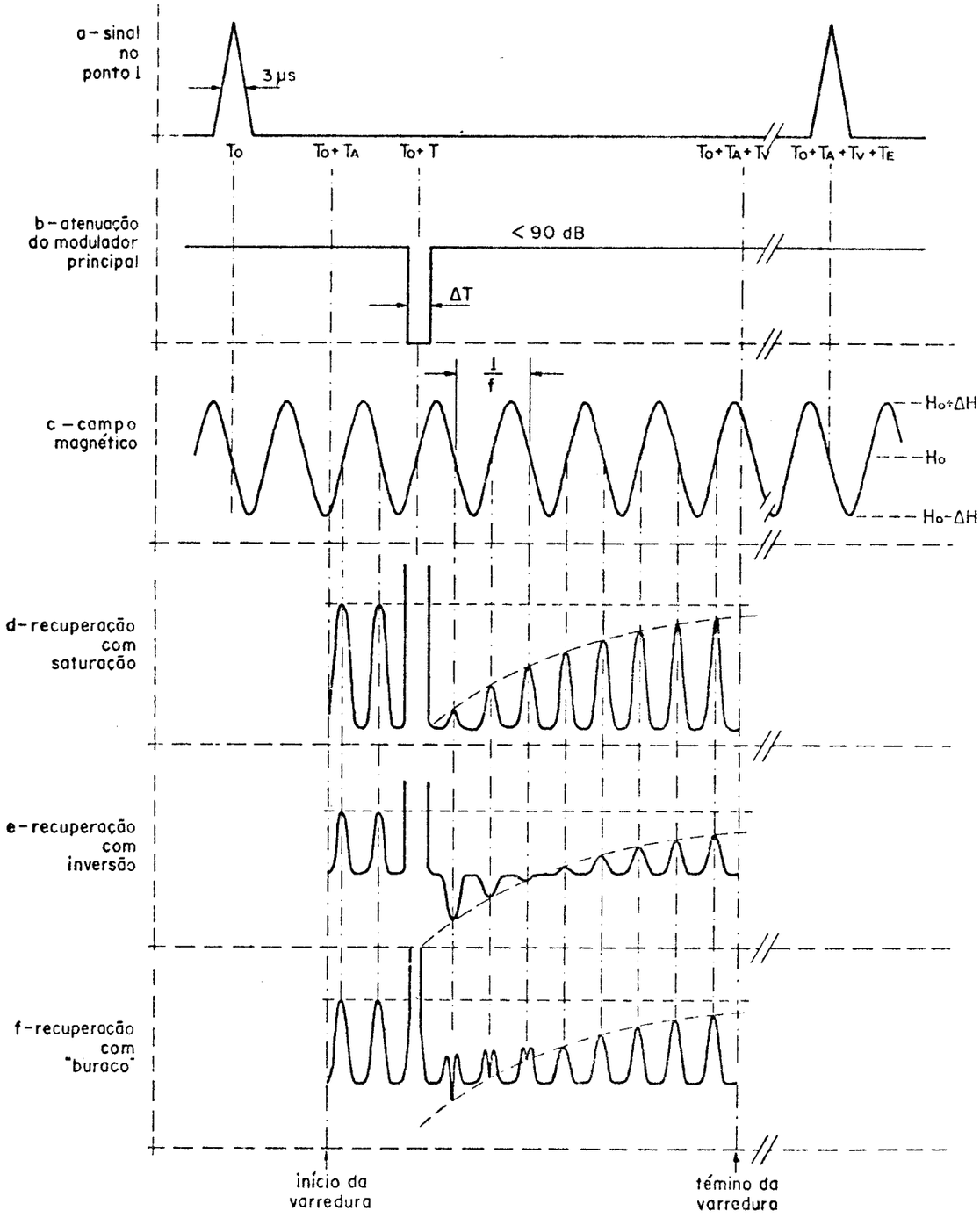


FIG. II.11-2: Observação da recuperação do sinal de absorção modulando o campo magnético Ho.

exceto pelo fato de que o pulso de disparo do multicanal, está em sincronismo com a modulação do campo magnético.

Se o pulso cobrir toda uma linha de absorção, e se a sua potência for suficiente, a linha pode se saturar e a sua recuperação se dá como está mostrado no ítem (d).

Se o instante em que o campo magnético total (H_o + modulação) for igual a H_o, coincidir com o instante em que a absorção atinge o seu valor máximo, dois máximos adjacentes estarão separados por uma distância em tempo igual a (1/2f).

Se a intensidade do pulso de potência e a velocidade de passagem pela ressonância forem apropriadas, deve ocorrer a inversão da linha, como mostrado em (e), seguida pela sua recuperação.

Se a linha for não-homogeneamente alargada, um pulso de potência estreito cobrindo apenas um trecho da linha, pode saturar ou até inverter um *buraco* na linha, se a sua intensidade e a velocidade de passagem forem adequadas (f).

São estas as técnicas, envolvendo pulsos, que utilizamos neste trabalho e a partir daí procuramos determinar os parâmetros que regem a recuperação do sinal de absorção.

Outros tipos de modulação podem ser utilizados em experimentos que as necessitem.

REFERÊNCIAS

1. ABRAGAM, A; BLEANEY, B - *Electron Paramagnetic Resonance of Transition ions*, Clarendon Press, Oxford (1970);
2. ABRAGAM, A - *The principles of nuclear magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1961);
3. ALGER, R.S. - *Electron Paramagnetic Resonance*, Interscience Publishers (1968);
4. BLOCH, F. - Phys. Rev., 70, 460 (1946);
5. BLOEMBERGEN, N.; PURCELL, E.M.; POUND, R.V. - Phys. Rev., 73, 679 (1948);
6. BLOEMBERGEN, N.; SHAPIRO, S.; PERSHAN, P.S.; ARTMAN, J.O. - - Phys. Rev. , 114, 445 (1959);
7. BRYA, W.J.; WAGNER, P.E. - Phys. Rev., 157, 400 (1967);
8. CASTLE, J.G.J.; CHESTER, P.F.; WAGNER, P.E. - Phys. Rev., 119, 953 (1960);
9. CASTLE, J.G.; FELDMAN, D.W.; KLEMENS, P.G.; WEEKS, R.A. - - Phys. Rev., 130, 577 (1963);
10. CASTNER, T.G. - Phys. Rev., 115, 1506 (1959);
11. CHESTER, P.F.; WAGNER, P.E.; CASTLE, J.G. - Phys. Rev., 110, 281 (1958);
12. COLLINS, S.A.; KYHL, R.L.; STRANDBERG, M.W.P - Phys. Rev. Lett., 2, 88 (1959);
13. ESCHENFELDER, A.H.; WEIDNER, R.T. - Phys. Rev., 92, 869 (1953);
14. FEHER, G. - Bell System Thech. J., 36, 449 (1957);
15. FELDMAN, D.W.; WARREN, R.W.; CASTLE, J.G. - Phys. Rev., 135, A 470, (1964);
16. FIRTH, I.M.; BIJL, D. - Phys. Letts., 2,3,160 (1962);

17. GESCHWIND, S.; DELVIN, G.E.; COHEN, R.L.; CHINN, S.R. - - Phys. Rev., 137, A1087 (1965);

18. HAHN, E.L. - Phys. Rev., 80, 580 (1950);

19. HYDE, J.S. - Phys. Rev., 119, 1492 (1960a);

20. HYDE, J.S. - Phys. Rev., 119, 1483 (1960b);

21. HYDE, J.S. - *Evaluation of an EPR Superheterodyne spectrometer*, 9th Annual NMR-EPR work shop, october 20-29, Varian Associates Instrument Division, Palo Alto, California (1965);

22. IMBUSCH, G.F.; GESCHWIND,S. - Phys. Rev. Letters, 17, 238, (1966);

23. KIEL, A.; MIMS, W.B. - Phys. Rev., 161, 386 (1967);

24. LLOYD, J.P.; PAKE, G.E. - Phys. Rev., 94, 579 (1954);

25. PAKE, G.E.; ESTLE, T.L. - *The physical principles of Electron Paramagnetic Resonance*, W.A. Benjamin, Inc. - 1973;

26. PANEPUCCI, H. - Tese de Doutoramento, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, Brasil (1971)

27. POOLE, C.P.J.; FARACH, H.A. - *Relaxation in Magnetic Resonance*, Academic Press, (1971);

28. PORTIS, A.M. - Phys. Rev., 91, 1071 (1953);

29. PORTIS, A.M. - Phys. Rev., 100, 1219 (1955);

30. PORTIS, A.M. - Phys. Rev., 104, 584 (1956);

31. POUND, R.V. - *Microwave Mixers*, Radiation Laboratory Series, vol. 16, M.I.T., ed. by Montgomery, C.G. and Montgomery, D.D., McGraw Hill, New York and London (1948);

32. POWLES, J.G. - Proc. Phys. Soc., 71, 497 (1958);

33. RABI, I.I. - Phys. Rev., 51, 652 (1937);

34. STANDLEY, K.J.; VAUGHAN, R.A. - *Electron Spin Relaxation Phenomena in solids*, Plenum Press, New York (1969);

35. TERRILE, M.C. - Tese de Doutoramento, Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, São Paulo, Brasil (1976);

36. WEGER,M. - Bell system Thec. J.; 39, 1013 (1960).

CAPÍTULO III

MEDIDA E INTERPRETAÇÃO DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO ELETRÔNICO DO HIDROGÊNIO ATÔMICO EM CaF_2

III.1 - Introdução

O capítulo anterior se desenvolveu com o interesse de expor, de uma forma geral, as técnicas utilizadas na medida de tempos de relaxação eletrônicos e tratar dos detalhes mais importantes deste tipo de problema.

Neste capítulo aplicaremos os conceitos lá estudados, no interesse de determinar os tempos de relaxação dos diferentes processos envolvidos na relaxação do hidrogênio atômico intersticial no CaF_2.

O tempo de relaxação spin-rede deste centro já foi medido por Feldman (1965), na faixa de 2.1 a 165°K, pelo método de inversão por passagem adiabática rápida. A dependência dos tempos de relaxação com a temperatura foi interpretado através dos processos direto e Raman e por meio da existência de modos locais que envolvem o movimento do hidrogênio intersticial, com relação aos flúors vizinhos.

Nosso trabalho, entretanto, visa enfocar outra faceta do problema, estudando a relaxação cruzada entre as diferentes linhas do espectro de absorção e a difusão espectral na linha de ressonância não homogeneamente alargada. Este aspecto do problema não foi abordado no trabalho de Feldman.

As medidas foram realizadas na região de 4°K e as técni-

cas que utilizamos foram descritas no capítulo anterior. Elas permitem que seja criado um buraco na linha de ressonância e que a sua recuperação possa ser registrada em função do tempo. Nós temos feito algumas medidas deste tipo e também outras em que a linha é observada após a sua inversão por uma passagem adiabática rápida.

Fundamentalmente temos encontrado dois tipos de relaxação, tipicamente nos valores de 10 e 60 milisegundos, que foram relacionados respectivamente, aos tempos característicos da difusão de energia entre spins que pertencem a uma mesma linha do espectro e à relaxação cruzada entre spins pertencentes a diferentes linhas.

Utilizamos também as técnicas de *saturação contínua* e *saturação-recuperação* e todos os resultados que obtivemos são consistentes com a idéia de que, os mecanismos de difusão de energia entre os spins dominam a relaxação na região de $4^{o}K$, nas amostras estudadas. Nossos resultados implicam na existência de mecanismos de difusão espectral suficientemente rápidos para difundir energia através da linha de ressonância em um tempo muito mais curto do que o tempo de relaxação spin-rede.

O tempo de relaxação spin-rede foi medido apenas a $77^{o}K$ e o resultado obtido é compatível com o encontrado por Feldman. Em baixas temperaturas o tempo de relaxação spin-rede é muito longo ($\simeq$ 8.5 segundos de acordo com Feldman) e não pode ser observado com a técnica que utilizamos.

III.2 - A amostra

O procedimento utilizado para produzir átomos de hidrogênio intersticiais no cristal de CaF_2 foi baseado na descrição de Hall (1962).

Os monocristais puros de CaF_2 foram obtidos da Harshaw Chemical Company e a sua posterior preparação foi efetuada no nosso Grupo de Crescimento de Cristais, sob os cuidados da Bel. Yvone M. Mascarenhas Hornos e do Prof. Milton Ferreira de Souza.

Estes monocristais foram mantidos, em alta temperatura (900^oC), sob uma pressão de H_2 a 18 atmosferas , durante cerca de 10 horas. Estes números diferem daqueles dados por Hall, os quais assinalam uma pressão de alguns cm de Hg, durante poucas horas.

As amostras preparadas possuem cerca de 10^{18} íons H^- por cm^3, substitucionalmente localizados nos sítios F^-.

Após o bombardeamento com raios-X à temperatura ambiente, usualmente durante cerca de 30 minutos a 90kV e 18mA, os íons H^- são convertidos em átomos de hidrogênio neutro, localizando-se intersticialmente na matriz, como será descrito a seguir. Como consequência do processo de irradiação, os cristais se tornam opacos e de cor preta.

Dos cristais preparados foram serradas amostras de dimensões apropriadas para a sua utilização na cavidade de microondas . As amostras que utilizamos possuiam, aproximadamente as dimensões 1.0 x 0.4 x 0.2 cm.

Os íons F^- do CaF_2 formam uma rede cúbica simples, como mostrado na figura (III.2-1), e os Ca^{++} ocupam alternadamente os centros dos cubos. Os átomos de hidrogênio neutro, H^o, se locali-

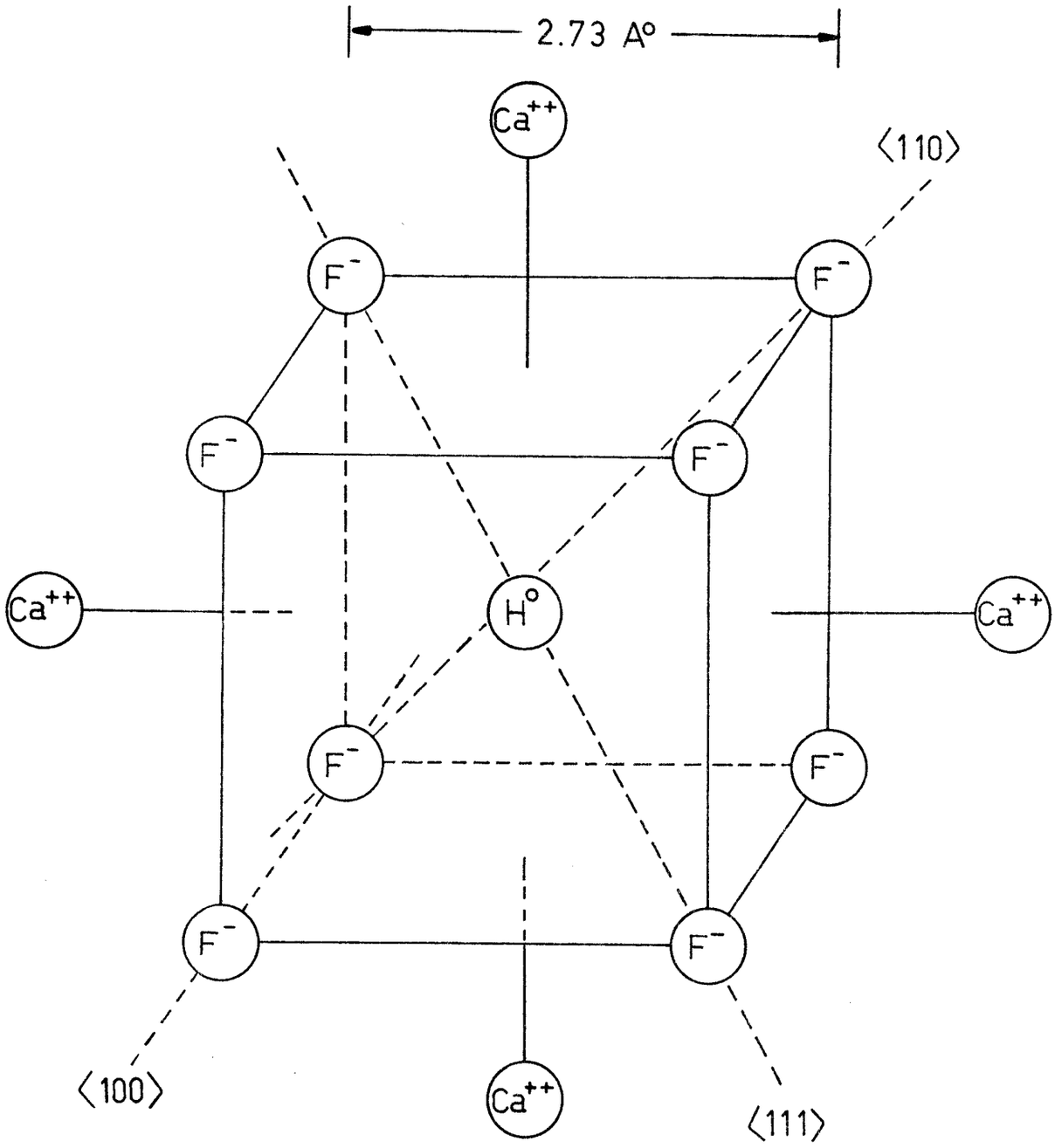


FIG. (III.2-1) - Localização do hidrogênio neutro intersticial no CaF_2. A figura mostra todos os primeiros vizinhos F^-.
Os íons F^- do CaF_2 formam uma rede cúbica simples e os Ca^{++} ocupam, alternadamente, os centros de cada cubo. A figura assinala também as direções cristalinas <100> ,<110> e <111>.

zam nos centros vazios dos cubos, tendo como primeiros vizinhos oito íons F^- a uma distância de 2.36 A^o (distância centro a centro).

O hidrogênio atômico livre tem o seu nível fundamental descrito por uma função de onda de um único elétron do tipo 1s. Hidrogênio atômico que não é livre pode ter a sua função de onda modificada, devido ao campo cristalino dos íons vizinhos. Estas mudanças incluem a mistura com outras funções do hidrogênio livre como também com as funções de onda dos ligantes, e podem causar um desvio do comportamento do hidrogênio ligado, com relação ao do átomo livre. No entanto, continuaremos a descrever o estado fundamental do sistema como o de um único elétron $S = 1/2$. Não considerando as distorções da rede cristalina, criados para acomodar o hidrogênio, assumiremos que a sua vizinhança é cúbica. Com simetria cúbica, a hamiltoniana de spin que descreve o sistema tem a mesma forma que à do hidrogênio livre, exceto pela inclusão dos termos que representam a interação super hiper fina do elétron não-pareado do átomo de hidrogênio, com os oito núcleos dos íons F^-.

É importante salientar também que, aparentemente, o processo da preparação das amostras não gerou outros centros paramagnéticos, além do H^o intersticial. Nas amostras estudadas, os espectros de RPE observados nas temperaturas - ambiente, nitrogênio líquido e hélio líquido - mostram apenas a estrutura de linhas prevista para o centro H^o intersticial.

Utilizamos para as nossas experiências duas amostras, respectivamente denominadas de *amostra 1* e *amostra 2*. O que caracterizou cada uma das amostras foi o seu posicionamento na cavidade ressonante, relativamente à direção do campo estático aplicado. Tanto

o posicionamento da amostra 1, como o da amostra 2, foi mantido inalterado durante as experiências. Esta orientação, relativamente ao campo estático , foi conhecida através do espectro de RPE de cada uma das amostras. Este assunto será discutido na secção seguinte, onde mostraremos em cada um dos casos, o espectro de RPE obtido e a sua correspondente orientação.

III.3 - Hamiltoniano de spin

Os resultados experimentais que obtivemos são consistentes com o modelo que foi proposto por Hall (1962). Neste modêlo , o átomo de hidrogênio, eletricamente neutro, está localizado no centro de um dos cubos da sub-rede formada pelos íons F^- do CaF_2, como mostrado na figura (III.2-1). Desta forma, os vizinhos mais próximos ao hidrogênio são oito íons F^-.

O espectro experimental apresenta uma estrutura bem resolvida, que foi atribuída à interação super hiperfina do elétron não pareado do átomo de hidrogênio com os oito núcleos dos flúors vizinhos, superposta à interação hiperfina do elétron com o próton do próprio átomo de hidrogênio.

A hamiltoniana que possue os termos apropriados para reproduzir o expectro observado é:

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{S}.\vec{H}_o + B\vec{I}_p.\vec{S} + \sum_{\alpha=1}^{8} \vec{S}.\bar{\bar{T}}_\alpha.\vec{I}_\alpha - \sum_{\alpha=1}^{8} g_\alpha\beta_N\vec{I}_\alpha.\vec{H}_o - g_p\beta_N\,\vec{I}_p.\vec{H}_o \qquad \text{(III.3-1)}$$

Os termos escritos estão em ordem decrescente de importância e são respectivamente, a interação Zeeman eletrônica, a inte-

ração hiperfina entre $S = 1/2$ com o próton $I_p = 1/2$, a interação super hiperfina entre o elétron e os oito flúors com spin nuclear $I_\alpha = 1/2$ e a interação Zeeman nuclear. A soma se refere aos oito primeiros vizinhos F^-, indexados por α.

A hamiltoniana parcial:

$$\mathcal{H}_o = g\beta\vec{S}.\vec{H}_o + B\vec{I}_p.\vec{S} - g_p\beta_N\,\vec{I}_p.\vec{H}_o \quad , \qquad \text{(III.3-2)}$$

é análoga à hamiltoniana que descreve o átomo de hidrogênio livre na presença do campo magnético $\vec{H}_o$, e pode ser resolvida facilmente.

A técnica de expansão em produtos diretos (Poole(1972)) permite que nós encontremos, rapidamente, a forma matricial desta hamiltoniana, tomando como base o produto das auto-funções de S_z, $|m_s\rangle$, com as de I_{zp}, $|m_p\rangle$, onde $m_s, m_p = \pm 1/2$. Denotaremos o produto $|m_s\rangle|m_p\rangle$ por $|m_s m_p\rangle$ e assim:

$$[\mathcal{H}_o] = \begin{array}{c|cccc}
 & |+1/2,+1/2\rangle & |+1/2,-1/2\rangle & |-1/2,+1/2\rangle & |-1/2,-1/2\rangle \\
\hline
|+1/2,+1/2\rangle & \frac{H_o}{2}(g\beta - g_p\beta_N) + B/4 & 0 & 0 & 0 \\
|+1/2,-1/2\rangle & 0 & \frac{H_o}{2}(g\beta + g_p\beta_N) - B/4 & B/2 & 0 \\
|-1/2,+1/2\rangle & 0 & B/2 & -\frac{H_o}{2}(g\beta + g_p\beta_N) - B/4 & 0 \\
|-1/2,-1/2\rangle & 0 & 0 & 0 & -\frac{H_o}{2}(g\beta - g_p\beta_N) + B/4
\end{array}$$

(III.3-3)

Esta matriz é parcialmente diagonal e o problema pode ser resolvido diagonalizando apenas o bloco central 2 x 2, que conecta as funções $|+1/2, -1/2\rangle$ e $|-1/2, +1/2\rangle$.

A solução deste problema de auto valores é conhecida como a *fórmula de Breit-Rabi* (Breit (1931)), e é a seguinte:

$$E_o(k,m_k) = -\frac{B}{4} - g_p\beta_N H_o m_k + \frac{1}{2}(-1)^{k+1} B(1 + 2m_k x + x^2)^{1/2} \qquad \text{(III.3-4)}$$

onde:

$$x = (g\beta + g_p\beta_N)\frac{H_o}{B} \quad , \text{ e} \qquad \text{(III.3-5)}$$

k é 0 ou 1. Para k = 0 devemos ter $m_k = 0$ e para k = 1 temos $m_k = 0$ ou ±1. Esta solução dá os quatro níveis de energia do átomo livre, cuja dependência com o campo magnético H_o é mostrada na figura (III.3-1)

Se o campo magnético é muito intenso, isto é, $g\beta H_o \gg B$, os termos fora da diagonal na matriz (III.3-3) podem ser desprezados, e as funções $|m_s m_p\rangle$ serão as auto-funções de H_o.

Nesta aproximação, comumente chamada de *aproximação de campo alto*, as auto-energias do átomo livre são dadas por:

$$E_o(m_s,m_p) = g\beta H_o m_s + B\, m_s m_p - g_p\beta_N H_o m_p \ . \qquad \text{(III.3-6)}$$

Podemos agora analisar o operador:

$$\mathcal{H}' = \sum_{\alpha=1}^{8} (\vec{S}.\bar{\bar{T}}_\alpha.\vec{I}_\alpha - g_\alpha\beta_N \vec{I}_\alpha.\vec{H}_o) = \sum_{\alpha=1}^{8} \mathcal{H}'_\alpha \quad , \qquad \text{(III.3-7)}$$

que adicionado a $\mathcal{H}_o$ reproduz a hamiltoniana completa $\mathcal{H}$.

O tensor super hiperfino $\bar{\bar{T}}_\alpha$ é axialmente simétrico em torno do eixo que passa através do próton e do α-ésimo flúor. Se

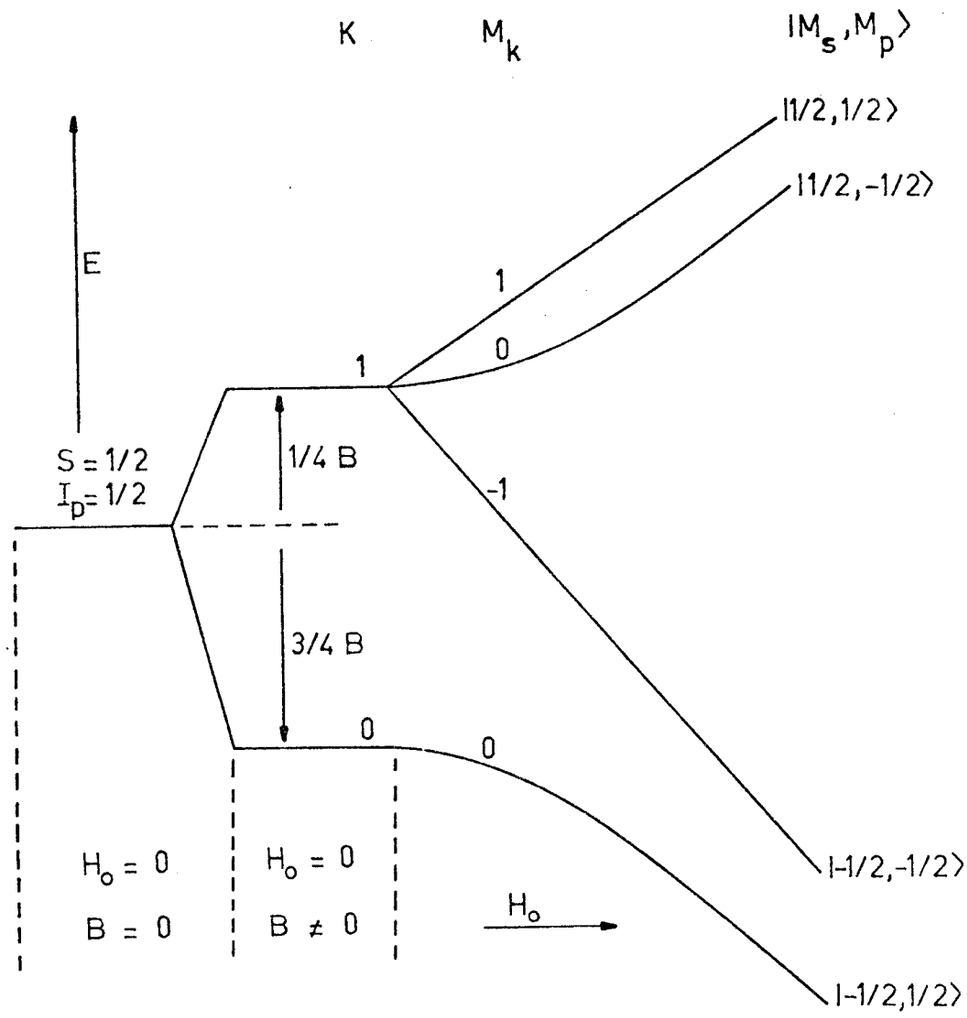


FIG. (III.3-1) - Níveis de energia em função do campo magnético, para um sistema descrito pela hamiltoniana (III.3-2) com $S = 1/2$ e $I_p = 1/2$. Os estados são identificados à esquerda pelos números k e m_k e a direita pelas funções $|m_s\, m_p\rangle$ apropriadas para a aproximação de campo alto.

este eixo está na direção z' e escolhendo arbitrariamente as direções x' e y', $\bar{\bar{T}}_\alpha$ tem a forma:

$$\bar{\bar{T}}_\alpha(\vec{r}\,') = \begin{bmatrix} T_\perp & 0 & 0 \\ 0 & T_\perp & 0 \\ 0 & 0 & T_\parallel \end{bmatrix} \quad . \qquad \text{(III.3-8)}$$

Entretanto é necessário expressar $\bar{\bar{T}}_\alpha$ no sistema de coordenadas de laboratório x,y,z - onde o eixo $\hat{z}$ está, convencionalmente, na direção do campo aplicado H_o. Considerando a rotação do sistema de coordenadas x', y', z', em torno de y', como mostrado na figura (III.3-2), o tensor $\bar{\bar{T}}_\alpha$ se exprime no sistema de laboratório, como:

$$\bar{\bar{T}}_\alpha(\vec{r}) = \begin{bmatrix} T_\perp + (T_\parallel - T_\perp)\,\mathrm{sen}^2\theta_\alpha & 0 & (T_\parallel - T_\perp)\,\mathrm{sen}\theta_\alpha\cos\theta_\alpha \\ 0 & T_\perp & 0 \\ (T_\parallel - T_\perp)\,\mathrm{sen}\theta_\alpha\cos\theta_\alpha & 0 & T_\perp + (T_\parallel - T_\perp)\cos^2\theta_\alpha \end{bmatrix},$$

(III.3-9)

onde θ_α é o ângulo entre H_o e a diagonal do cubo que passa através do α-ésimo flúor.

Com estas considerações encontramos que $\mathcal{H}'_\alpha$ é dado por:

$$\mathcal{H}'_\alpha = (AS_x + DS_z)\,I_{\alpha x} + (GS_y)\,I_{\alpha y} + (DS_x + CS_z - g_\alpha\beta_N H_o)\,I_{\alpha z}\ , \qquad \text{(III.3-10)}$$

onde:

$$A = T_\perp + (T_\parallel - T_\perp)\,\mathrm{sen}^2\theta_\alpha \qquad \text{(III.3-11a)}$$

$$G = T_\perp \qquad \text{(III.3-11b)}$$

$$C = T_\perp + (T_\parallel - T_\perp)\cos^2\theta_\alpha \qquad \text{(III.3-11c)}$$

$$D = (T_\parallel - T_\perp)\,\mathrm{sen}\theta_\alpha\cos\theta_\alpha \quad . \qquad \text{(III.3-11d)}$$

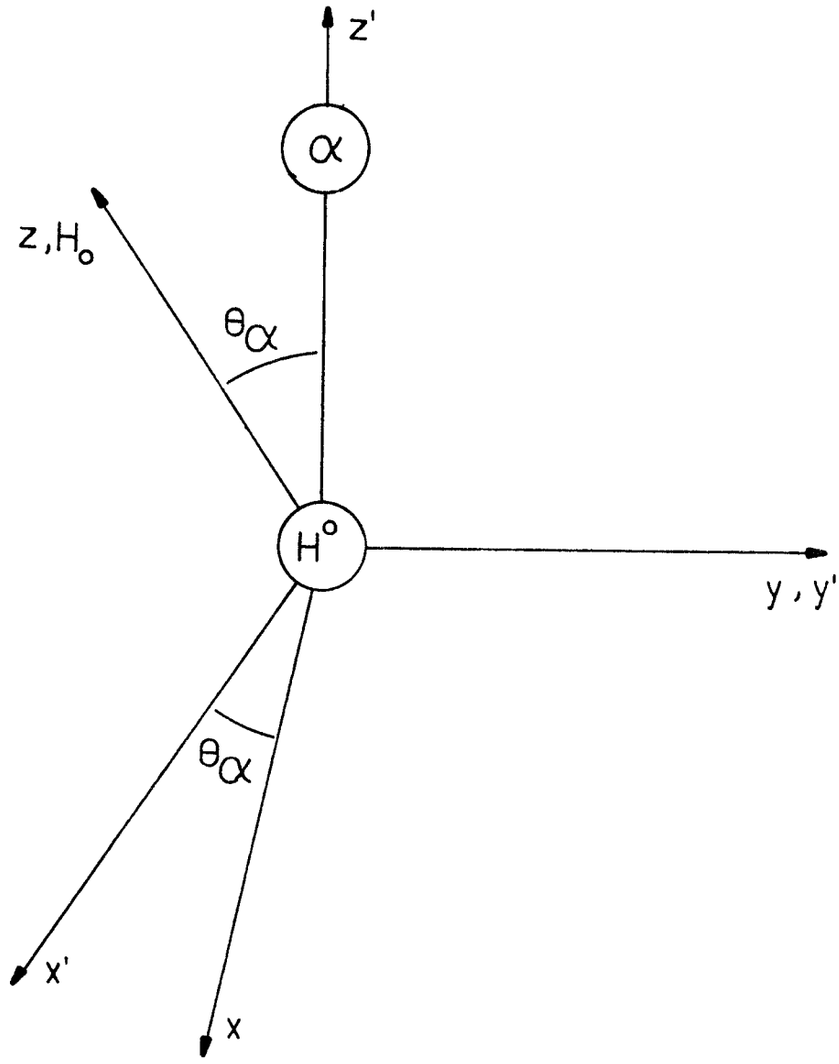


FIG. (III.3-2) - Rotação do sistema de eixos principais x',y',z' em torno de y' . O eixo z é paralelo a H_o e faz um ângulo θ_α em relação ao eixo z'. Os eixos x',z',x e z pertencem ao mesmo plano.

Para encontrar os auto valores de H vamos agora diagonalizar $\mathcal{H}'_\alpha$, tomando como base o produto direto das auto-funções de $\mathcal{H}_o$ na aproximação de campo alto, com as auto-funções de $I_{z\alpha}$, isto é, as funções do tipo $|m_s m_p m_\alpha>$. Desprezando os elementos de matriz que conectam estados com diferentes m_s, a solução do problema consiste na diagonalização de blocos 2 x 2 do tipo:

	$\lvert m_s, m_p, m_\alpha>$	$\lvert m_s, m_p, m_\alpha - 1>$
$\lvert m_s, m_p, m_\alpha>$	$m_\alpha m_s C - g_\alpha \beta_N H_o m_\alpha$	$m_\alpha m_s D$
$\lvert m_s, m_p, m_\alpha - 1>$	$m_\alpha m_s D$	$-m_\alpha m_s C + g_\alpha \beta_N H_o m_\alpha$

Os auto valores E'_α desta matriz dão a contribuição de $\mathcal{H}'_\alpha$ à energia total do sistema. Obtém-se:

$$E'^2_\alpha (m_s, m_p, m_\alpha) = m_s^2 m_\alpha^2 (D^2 + C^2) + (g_\alpha \beta_N H_o m_\alpha)^2 - 2 m_\alpha^2 m_s \; g_\alpha \beta_N H_o C \quad , \tag{III.3-13}$$

ou aproximadamente:

$$E'_\alpha (m_s, m_p)_\pm = \pm \frac{1}{2} \left\{ m_s \left[T_\perp^2 + (T_\parallel^2 - T_\perp^2) \cos^2\theta_\alpha \right]^{1/2} - g_\alpha \beta_N H_o \cos\phi_\alpha \right\} \quad , \tag{III.3-14}$$

onde:

$$\cos\phi_\alpha = \frac{T_\perp + (T_\parallel - T_\perp) \cos^2\theta_\alpha}{T_\perp^2 + (T_\parallel^2 - T_\perp^2) \cos^2\theta_\alpha} \quad . \tag{III.3-15}$$

Então, de acordo com estas duas últimas equações, concluímos que a interação do elétron com o α-ésimo flúor, produz na estrutura de níveis mostrada na figura (III.3-1), o efeito de desdobrar cada estado $|m_s m_p>$ em dois novos estados, cujas energias são dadas por (III.3-14). Este efeito está mostrado na figura (III.3-3), onde:

$$\Delta E'_\alpha = |m_s (T_\perp^2 + (T_\parallel^2 - T_\perp^2) \cos^2\theta_\alpha)^{1/2} - g_\alpha \beta_N H_o \cos\phi_\alpha| \qquad \text{(III.3-16)}$$

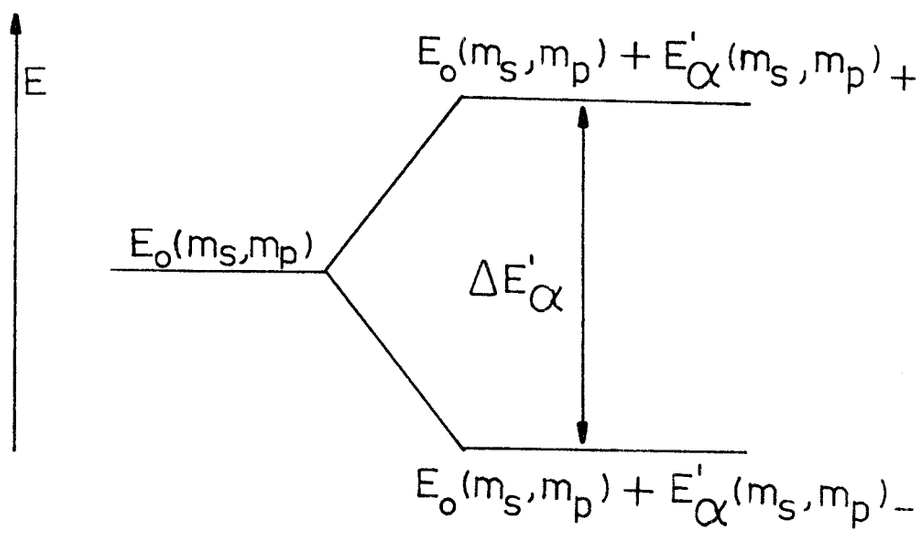


FIG. (III.3-3) - Desdobramento do nível de energia $E_o(m_s,m_p)$, provocado pela interação hiperfina do elétron do H^o com o núcleo do α-ésimo flúor.

O espaçamento $\Delta E'_\alpha$ entre os dois níveis depende da orientação de H_o com relação ao α-ésimo núcleo, apenas através do fa-

tor $\cos^2\theta_\alpha$. Este resultado nos permite dizer que dois núcleos quaisquer, situados em uma mesma diagonal do cubo, darão contribuições iguais para a energia total (E) do sistema:

$$E = E_o + \sum_{\alpha=1}^{8} E'_\alpha \quad , \qquad \text{(III.3-17)}$$

independentemente da orientação de H_o.

A degenerescência de cada nível de energia $E_o(m_s m_p)$ é dada pelo número de estados possíveis do conjunto dos oito flúors. Sendo que, os flúors possuem spin nuclear $I_\alpha = 1/2$, a degenerescência será:

$$(2I_\alpha + 1)^8 = 256 \quad . \qquad \text{(III.3-18)}$$

Como cada par de núcleos possuem 3 estados que diferem em energia, para cada valor de m_s e m_p, o número máximo de níveis de energia, que originarão a partir de cada nível $E_o(m_s, m_p)$, será:

$$3^4 \text{ níveis} = 81 \text{ níveis} \quad . \qquad \text{(III.3-19)}$$

Entretanto, para certas orientações específicas do campo externo H_o, vários pares de núcleos podem ser equivalentes, isto é, podem estar em uma mesma orientação θ_α. Como consequência, o número de níveis para estas orientações é menor que 81.

Por exemplo, se o campo externo está aplicado paralelo à direção <100> , os quatro pares de núcleos são equivalentes ($\theta = 55^0$). Na direção <111> tem-se um par em $\theta = 0$ e tres pares equivalentes em $\theta = 71^o$.

Agora nós nos restringiremos a estudar a situação em que o campo aplicado é paralelo à direção <111> . Para esta orien

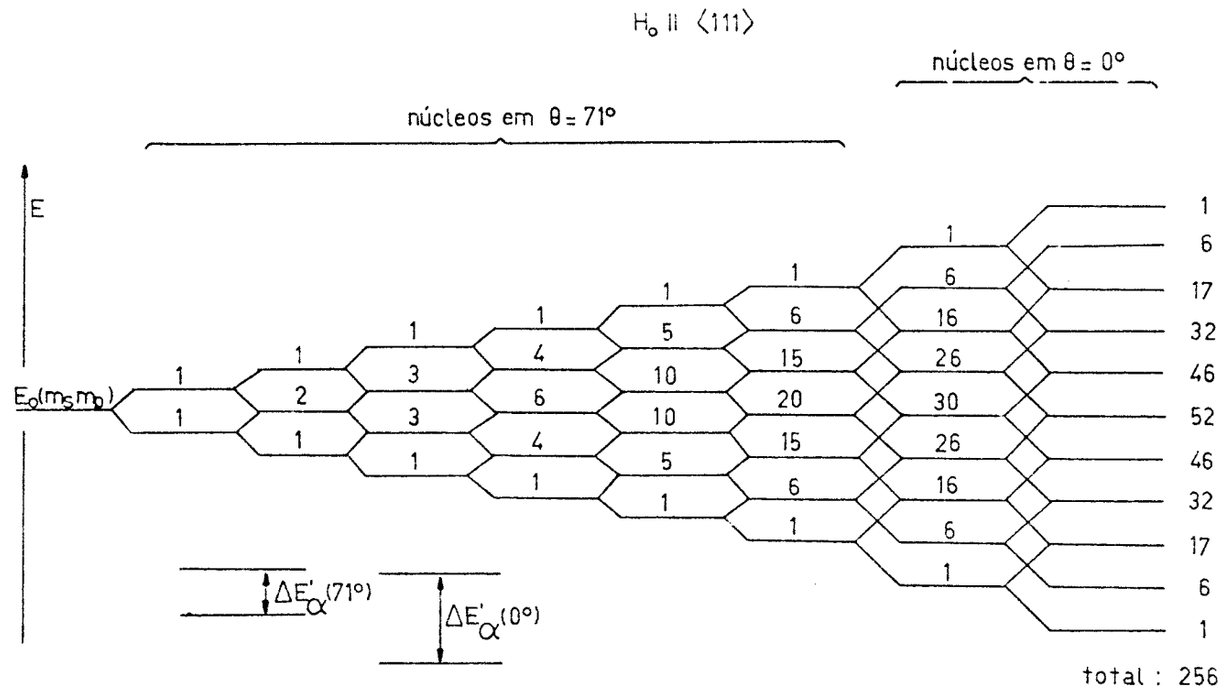


FIG. (III.3-4) - Desdobramento do nível de energia $E_o(m_s,m_p)$, $(H_o|m_s m_p\rangle = E_o(m_s m_p)|m_s m_p\rangle)$, mostrando, da esquerda para a direita, o efeito da adição da interação hiperfina com o α-ésimo núcleo. O campo H_o está aplicado na direção <111> e como consequência temos $\Delta E'_\alpha(0^o) \simeq 2\Delta E'_\alpha(71^o)$. Os números assinalados acima de cada nível dão o número de estados para aquela energia.

tação, o desdobramento do nível $E_o(m_s,m_p)$ está esquematizado na figura (III.3-4). A diferença de energia $\Delta E'_\alpha$ para o grupo de núcleos a 0° é o dobro daquele devido ao grupo a 71° (Hall 1962). Como resultado obtem-se, no final, 11 níveis de energia com as seguintes degenerescências:

$$1 : 6 : 17 : 32 : 46 : 52 : 46 : 32 : 17 : 6 : 1 \qquad \text{(III.3-20)}$$

As transições mais intensas, induzidas pela microonda entre todo o conjunto de níveis, satisfazem as regras de seleção: $\Delta m_s = \pm 1$ e $\Delta m_p = 0$. Uma terceira regra deve também ser satisfeita : as funções de onda do estado inicial e final da transição devem ser idênticas, na parte do produto que depende das coordenadas spinorais dos 8 núcleos dos flúors.

O espectro observado na direção <111> , reproduzido na figura (III.3-5), consiste de dois grupos de linhas espaçadas por cerca de 500 gauss. O espaçamento entre os centros dos dois grupos é devida à interação hiperfina entre o elétron e o próton. O espaçamento menor entre as linhas pertencentes a cada um dos grupos, é causado pela interação super hiperfina com os oito flúors vizinhos.

A relação de intensidades entre as linhas de cada um dos grupos foi medida, e o resultado obtido foi:

$$1 : 7 : 18 : 32 : 45 : 52 : 45 : 32 : 18 : 7 : 1 \quad , \qquad \text{(III.3-21)}$$

com um erro experimental avaliado em torno de 6%. Este resultado mostra uma boa concordância com a relação de degenerescências dada em (III.3-20).

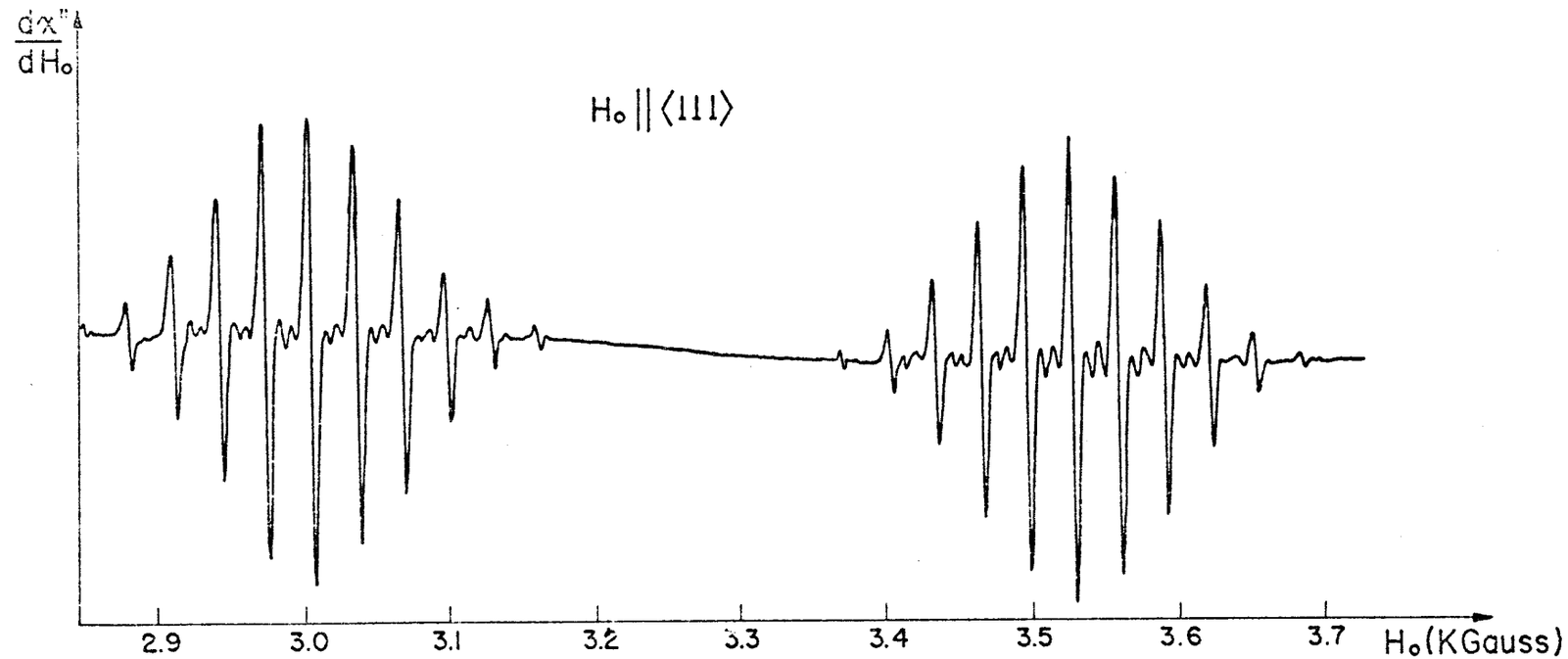


FIG. (III.3-5) - Espectro de RPE ($d\chi''/dH_o$), a temperatura ambiente, do hidrogênio atômico intersticial em CaF_2, com H_o // <111> . A frequência da microonda é 9208 mH_z A frequência de modulação do campo magnético é ≈145 H_z e dH_o/dt = 400 gauss/minuto. Este espectro foi obtido com a amostra 1.

Um fato que desejamos salientar é que o procedimento que utilizamos para encontrar as auto energias do sistema, isto é, diagonalizar a matriz $\mathcal{H}_d$, pode ser, de uma forma alternativa, substituido por outro procedimento (Hall 1962) que segue o seguinte raciocínio semi-clássico.

O elétron possue uma frequência própria de ressonância , que depende apenas do campo magnético aplicado sobre ele e do seu momento magnético. O próton e os vários núcleos dos flúors geram campos magnéticos locais, que podem se somar ou se subtrair ao campo externo H_o. Então, a ressonância (com a frequência da microonda fixa) pode ocorrer para diversos valores de H_o, correspondendo aos diversos valores possíveis do campo local.

Citamos, aqui, este raciocínio, por ele ter sido amplamente utilizado no capítulo anterior, quando discutimos o alargamento não-homogêneo da linha de ressonância, causado pela interação hiperfina do elétron com os núcleos vizinhos.

O espectro colocado na figura (III.3-5), correspondendo à direção <111> , foi obtido com a amostra 1. Como já mencionamos no final da secção anterior, utilizamos nas nossas experiências duas amostras. O espectro de RPE obtido com a amostra 2 está mostrado na figura (III.3-6), e apresenta uma estrutura resolvida com 13 linhas vizíveis. Não realizamos nenhum esforço para determinar, neste caso, qual é a orientação da amostra 2, relativamente à direção do campo magnético estático. Afirmamos, no entanto, que todas as experiências a serem citadas neste capítulo, utilizando a amostra 2, foram efetuadas nesta mesma orientação. O mesmo procedimento é utilizado com relação à amoatra 1, cuja orientação foi identi

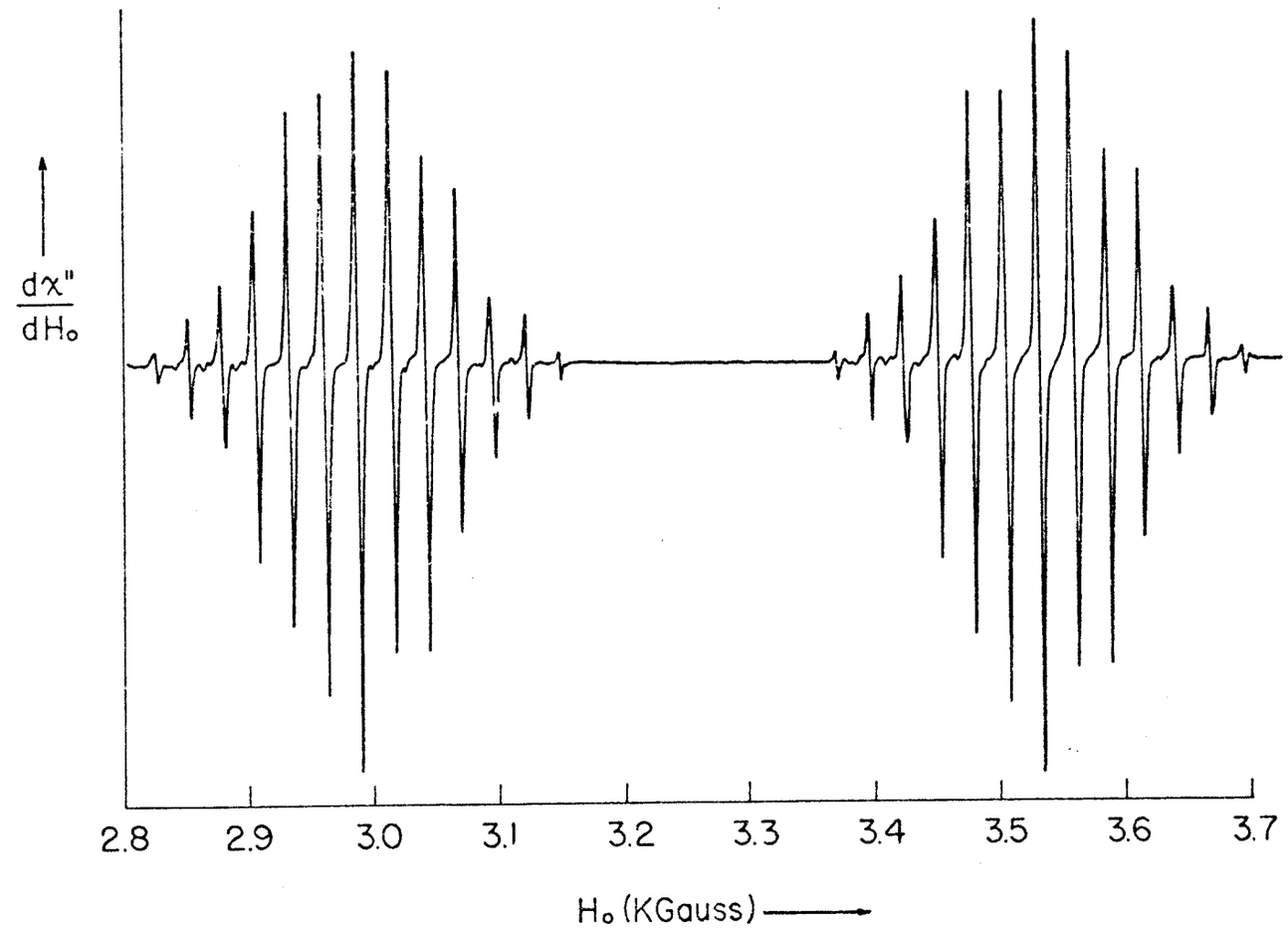


FIG. (III.3-6) - Espectro de RPE ($d\chi''/dH_o$), a temperatura ambiente, do hidrogênio atômico intersticial em CaF_2. A frequência da microonda é 9184.9 mH_z . A frequência da modulação é ≈145 H_z . dH_o/dt 400 gauss/minuto. Este espectro foi obtido com a amostra 2.

ficada e como já mostramos, o campo estático é paralelo à direção <111> do cristal.

III.4 - Saturação contínua

Nesta secção mostraremos os resultados observados durante o processo de saturação da ressonância paramagnética eletrônica, associada com o centro H^{o} intersticial em CaF_2. Os princípios básicos deste método já foram discutidos na secção (II.7).

Uma primeira experiência foi ralizada a $4.2^{o}K$, utilizando a amostra 1. Nesta experiência, a montagem do equipamento de baixa temperatura foi feita de tal forma que, a cavidade de microondas estava imersa em hélio líquido, que fazia contato direto com a amostra.

Uma segunda experiência foi realizada com a amostra 2, a uma temperatura mais elevada, utilizando como elemento refrigerante o nitrogênio líquido. Entretanto, neste caso, o líquido não fazia contato direto com a amostra. O nitrogênio líquido preenchia o reservatório externo do criostato e o reservatório interno, no qual a cavidade está situada, foi preenchido com hélio gasoso, à pressão atmosférica. Desta maneira, o resfriamento da amostra se fazia devido a condução térmica através das paredes metálicas do criostato e do guia de onda, e por irradiação. Deixando o sistema *descansar* por várias horas, a temperatura da amostra se estabiliza próximo a $77^{o}K$.

O método de medida empregado nas experiências será descrito a seguir. O espectrômetro foi esquematizado integralmente na secção (II.10), e um esquema parcial, simplificado, do mesmo está

mostrado na figura (III.4-1), colocando em destaque apenas os componentes essenciais para a observação do fenômeno de saturação.

A microonda gerada pelo Klystron incide no T mágico, atravessando o atenuador A. O braço do defasador está totalmente atenuado, de forma que a microonda incidente no misturador é somente aquela refletida pela cavidade. Antes de incidir no misturador a potência da microonda é novamente atenuada no atenuador B. A saída do misturador é amplificada e após uma retificação é registrada em um registrador x-y. O campo estático H_o é variado linearmente com o tempo, em condições de passagem lenta e o comando do eletroíma propicia ao eixo x do registrador uma deflexão linear em H_o.

A atenuação de um componente de microonda é, em geral, medida em dB (decibéis), em termos de uma relação logarítmica entre a potência de entrada P_E, e a potência de saída, P_S. Chamando de Γ esta atenuação, tem-se, por definição:

$$\Gamma(\mathrm{dB}) = 10 \log \frac{P_E}{P_S} \quad , \qquad \text{(III.4-1)}$$

e portanto:

$$P_S = \gamma^2 \, P_E \qquad ; \text{ onde} \qquad \gamma = 10^{-\Gamma/20} \quad . \qquad \text{(III.4-2)}$$

O método de medida consiste em registrar o sinal retificado, em função de H_o, para diferentes valores da atenuação Γ_A do atenuador A. Simultaneamente, o atenuador B é reajustado para manter a soma $(\Gamma_A + \Gamma_B)$ constante. A potência de saída do Klystron é também mantida constante durante o processo.

Passaremos a utilizar, agora, alguns dos conceitos desenvolvidos na secção (I.12). A intensidade $\hat{A}$ da microonda ($|\hat{A}|^2 =$ po-

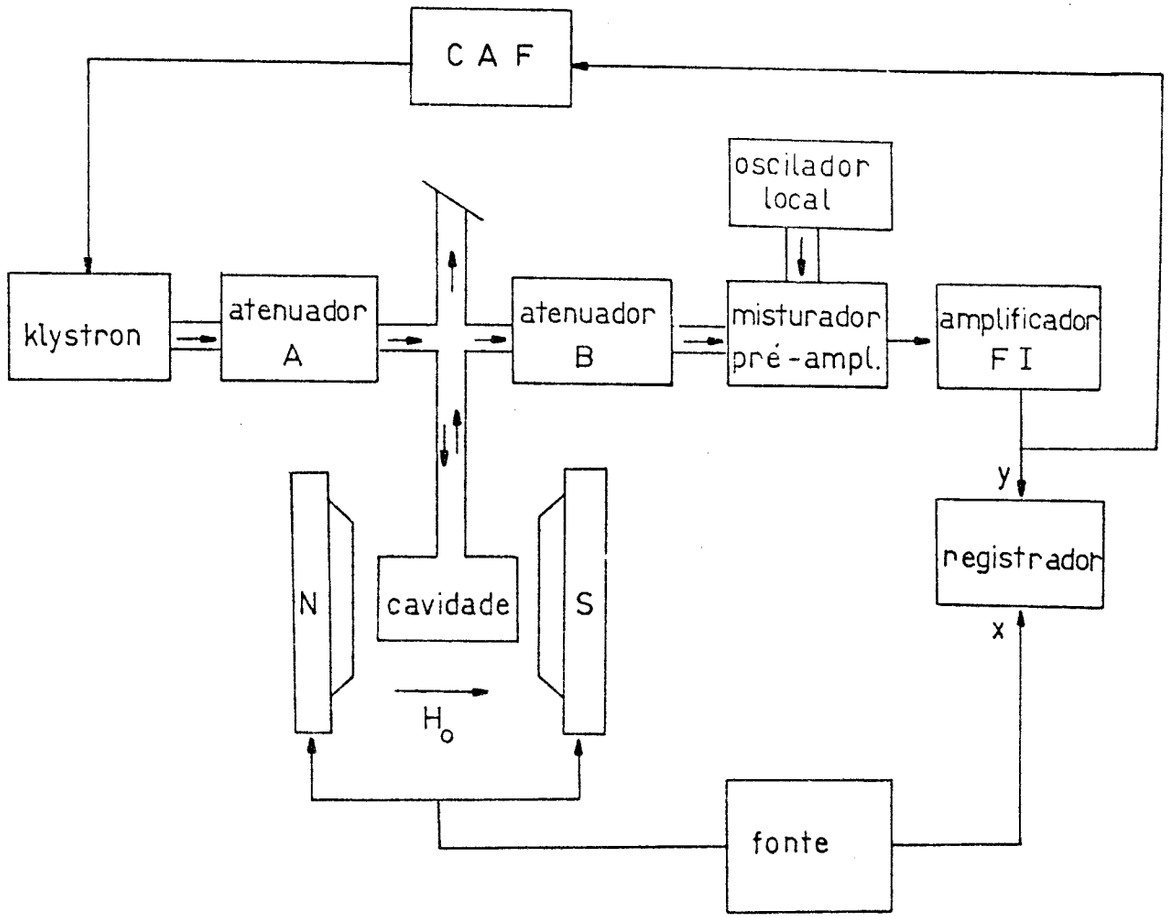


FIG. (III.4-1) - Diagrama simplificado do espectrometro de RPE, mostrando os elementos essenciais para a realização das experências de saturação contínua.

tência) incidente no misturador está relacionada com a intensidade A_o da microonda, gerada pelo Klystron, da seguinte forma:

$$\hat{A} = \frac{A_o}{\sqrt{2}} \gamma_A \gamma_B (\hat{S}_o + \Delta\hat{S}) \quad . \qquad \text{(III.4-3)}$$

γ_A e γ_B são as relações de potência definidas em (III.4-2), respectivamente para os atenuadores A e B. $\hat{S}_o$ é o termo constante no coeficiente de reflexão da cavidade. e $\Delta\hat{S}$ é a contribuição da absorção ressonante dependente de H_o.

Sendo que A_o e $(\Gamma_A + \Gamma_B)$ são constantes, temos:

$$\frac{A_o}{\sqrt{2}} \gamma_A \gamma_B = \frac{A_o}{\sqrt{2}} 10^{-\Gamma_A/20} \; 10^{-\Gamma_B/20} = \frac{A_o}{\sqrt{2}} 10^{-(\Gamma_A + \Gamma_B)/20} = \text{constante.}$$

(III.4-4)

Considerando as expressões calculadas para $\hat{S}_o$ e $\Delta\hat{S}$ na secção (I.12) e levando em conta que nesta experiência utilizamos o controle automático de frequência (CAF), para estabilizar a frequência da microonda em torno da frequência central ω_o, encontramos que:

$$\hat{A} = \text{constante} \left[\frac{1-\beta}{1+\beta} + \frac{2\beta}{(1+\beta)^2} \; 4\pi\chi'' \eta Q_o \right] \quad . \qquad \text{(III.4-5)}$$

ω_o, η , Q_o e β são respectivamente a frequência de ressonância, o fator de preenchimento, o fator de qualidade e o coeficiente de acoplamento da cavidade, já definidos na Capítulo I.

Nestas condições $\hat{A}$ é real e diretamente proporcional à absorção, e a constante multiplicativa é invariável durante o pro

cesso.

O sinal já retificado, na saída do amplificador FI é proporcional a $|\hat{A}|$ e portanto, também proporcional a χ''. Com a varredura de H_o, registra-se, então, a curva $\chi''(H_o)$, como está mostrado na figura (III.4-2). Nesta figura pode-se observar todas as componentes hiperfinas já evidenciadas a temperatura ambiente, que foram mostradas na figura (III.3-5).

A intensidade do campo magnético, H_1, da microonda na amostra, é proporcional à raiz quadrada da potência incidente na cavidade (ver equação I.14-7), e consequentemente proporcional a γ_A. Isto é:

$$H_1 = \text{const.}\ \gamma_A = \text{const.}\ 10^{-\Gamma_A/20} \quad . \qquad \text{(III.4-6)}$$

Então, a análise dos diferentes espectros, semelhantes ao da figura (III.4-2), obtidos para diferentes valores de Γ_A, permite-nos obter conclusões a respeito da dependência entre χ'' e H_1.

A constante da equação (III.4-6) pode ser calculada da forma seguinte. Observando a notação utilizada na equação (I.14-7) vemos que a amplitude do campo magnético da microonda, atuando na amostra, está denotado por $2H_1$ e é proporcional à raiz quadrada da potência incidente no *T mágico*, P_k.

No nosso caso $P_k = P_o\ 10^{-\Gamma_A/10}$, onde P_o é a potência emitida pelo Klystron. Também, de acordo com a observação (a) da seção (I.3) temos que a amplitude de cada componente circularmente polarizada do campo magnético da microonda na amostra é H_1.

Por outro lado, considerando que $\beta \simeq 1$, $\omega = \omega_o$ (= frequência de ressonância da cavidade) fazemos $|\hat{S}_o(\omega)| = 0$. Além disso,

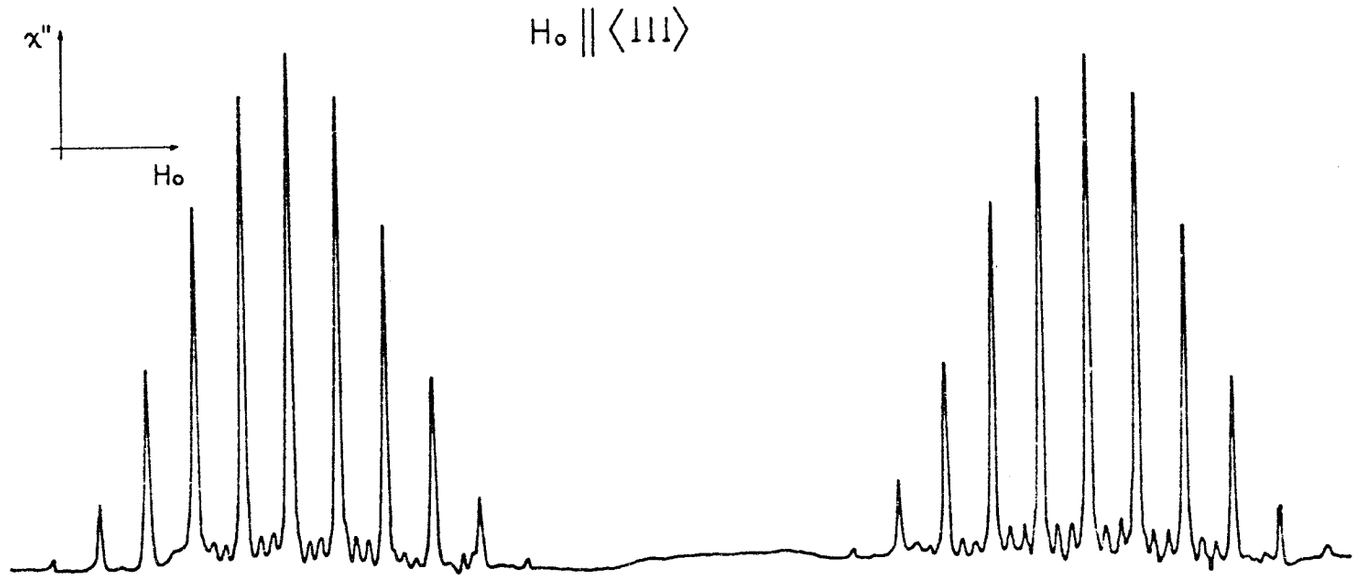


FIG. (III.4-2) - Espectro de RPE, $\chi''(H_o)$, a 4.2^oK, do hidrogênio atômico intersticial em CaF_2 (amostra 1), com H_o // <111>. O eixo horizontal é linear em H_o. $dH_o/dt = 400$ gauss/min. ; $\Gamma_A = 80$ dB ; $\Gamma_B = 0$ dB ; $\beta \approx 1$.

tomamos $V_m = 0.08\ cm^3$, $Q_o = 2500$; $\omega_o = 5.79\ 10^{10}\ seg^{-1}$ e $P_o = 600mW$. O fator de preenchimento, η, pode ser calculado pela fórmula dada por Feher (1957), para uma cavidade retangular operando no modo TE 101:

$$\eta = \frac{V_m}{V} \frac{4}{1 + (d/a)^2} , \qquad \text{(III.4-7)}$$

onde d é o comprimento da cavidade, a a sua largura e V é o volume da cavidade. No nosso caso $d \simeq 2.0cm$; $a \simeq 1.0cm$ e $V = 4cm^3$. Portanto $\eta = 1.6\ 10^{-2}$. Com estes dados encontra-se que:

$$H_1 = 400\ 10^{-\Gamma_A/20}\ m\ gauss\ . \qquad \text{(III.4-8)}$$

A figura (III.4-3) mostra os resultados obtidos nas duas experiências. É bom salientar, de início, que observou-se que todas as linhas do espectro se saturam na mesma proporção, isto é, que as relações entre as intensidades das linhas (como a mostrada em III.3-21, válida para H_o // <111>) independem de Γ_A. Este resultado, comprovado em ambas temperaturas, é, logicamente, válido apenas dentro do limite de precisão das medidas, calculado em torno de 7%.

Os pontos assinalados no gráfico (III.4-3) representam, para cada valor de Γ_A, as intensidades das linhas do espectro, relativas às intensidades das linhas do espectro não saturado (que, por convenção, possuem amplitudes iguais a 100).

Supondo que a dependência entre a amplitude, A_{mp}, de cada linha do espectro e H_1, seja, na região de grande saturação, do tipo:

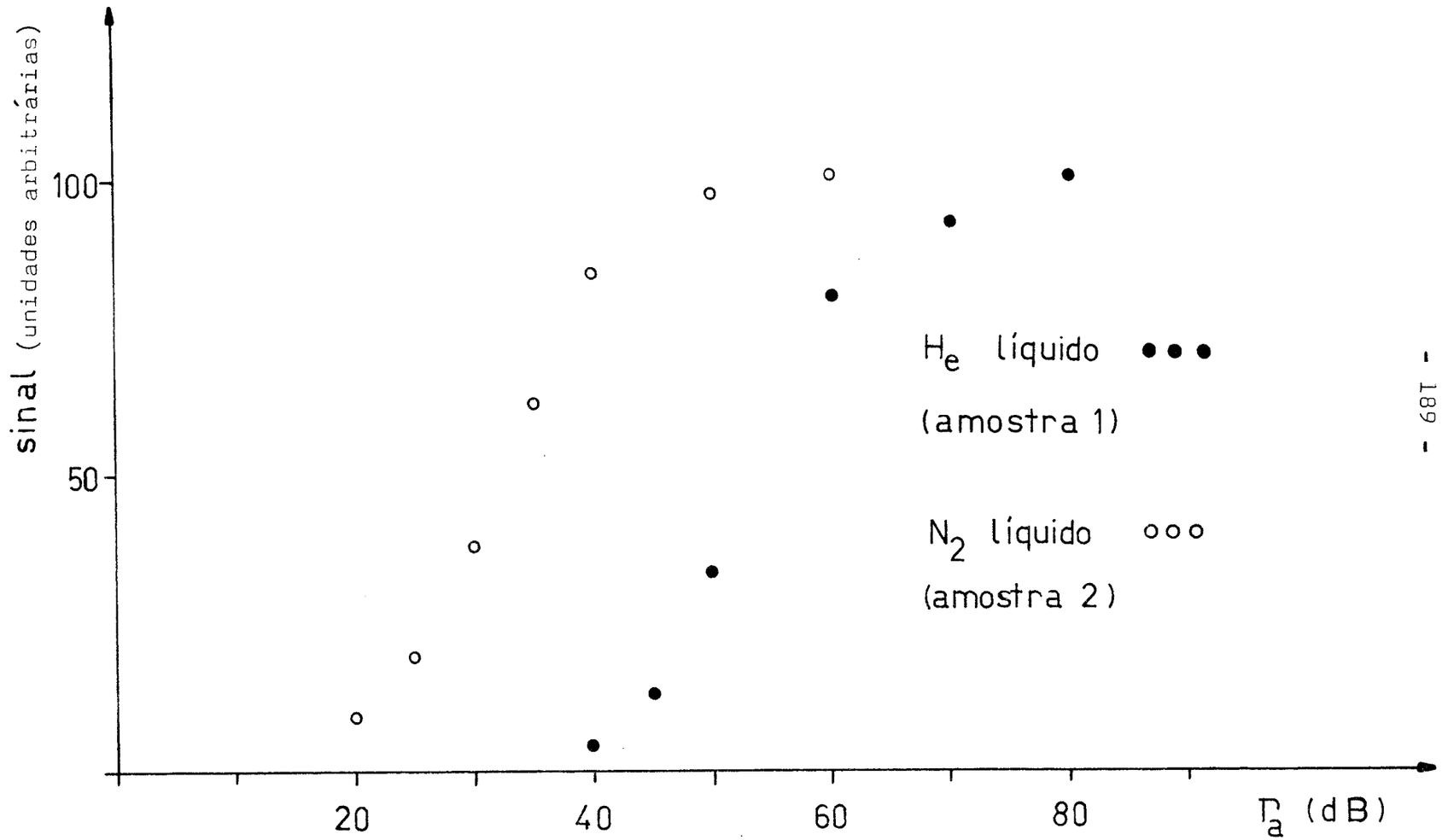


FIG. (III.4-3) - Curvas de saturação associadas à ressonância paramagnética eletrônica do centro H^o intersticial em CaF_2. Curva ●: amostra 1 a 4.2°K, com H_o // <111> ; $\Gamma_A + \Gamma_B = 80$ dB; $\beta \simeq 1$. Curva o : amostra 2 a aproximadamen- 77°K e orientação não identificada; $\Gamma_A + \Gamma_B = 60$ dB; $\beta \simeq 1$.

$$A_{mp} = \text{const.} \frac{1}{H_1^{\alpha}} \quad , \qquad \text{(III.4-9)}$$

onde α é um número real qualquer, e considerando a equação (III.4-6), devemos ter:

$$A_{mp} = \text{const } 10^{-\alpha\Gamma_A/20} \qquad \text{(III.4-10)}$$

ou seja:

$$\text{Log } A_{mp} = \text{Log const.} + \alpha \frac{\Gamma_A}{20} \quad . \qquad \text{(III.4-11)}$$

Neste caso, um gráfico de Log A_{mp} contra $\Gamma_A/20$, representa uma reta, cujo coeficiente angular é α .

A figura (III.4-4) mostra os resultados obtidos graficados em uma escala semi-logarítmica. No eixo horizontal estão lançados os pontos $\Gamma_A/20$.

Nota-se que as curvas • e o tendem assintoticamente a retas e calculando seus coeficientes angulares encontra-se que eles valem, respectivamente, 2.0 e 1.3 aproximadamente.

III.5 - Alargamento não homogêneo

O caráter não homogêneo, no alargamento das linhas de ressonância do centro em estudo, foi observado através da técnica que enunciaremos a seguir.

Esta técnica se utiliza da aplicação de pulsos na potência da microonda para perturbar a distribuição de spins, ao mesmo tempo em que o campo magnético é modulado senoidalmente em torno do campo ressonante central. O pulso pode, então, ser aplicado em

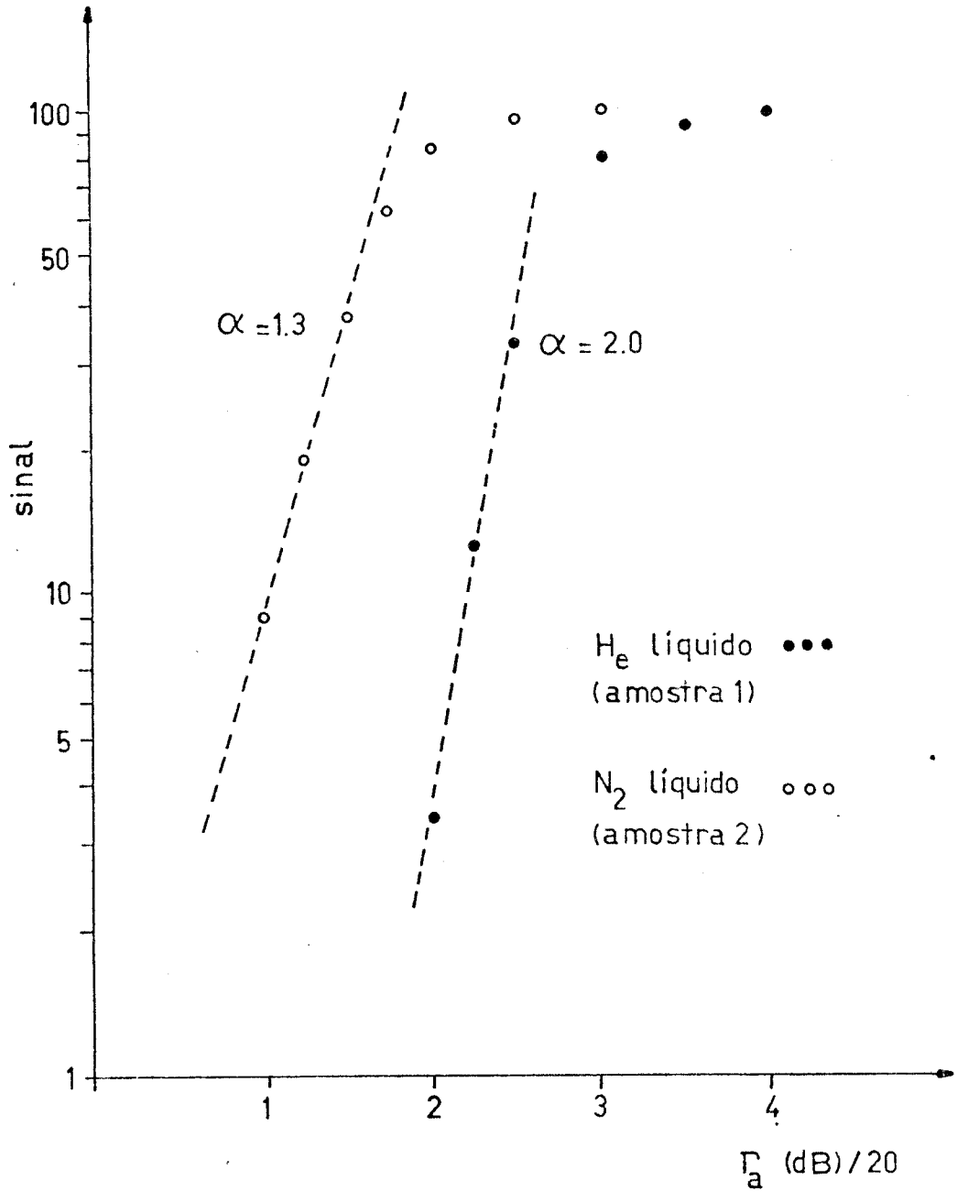


FIG. (III.4-4) - Gráfico semi-logarítmico dos pontos assinalados na figura anterior. As linhas tracejadas representam a função:

$$\text{Log(sinal)} = \log(\text{constante}) + \alpha \frac{\Gamma_A}{20}$$

qualquer porção da linha e durante o período de recuperação, a evolução da forma da linha, em função do tempo, pode ser observada e registrada.

Esta técnica já foi descrita durante a secção (II.11) nos seus aspectos gerais e particulares, onde mais especificamente a figura (II.11-2f) representa um esboço formal do tipo de resultados que encontraremos.

Embora os detalhes principais, referentes à técnica e à utilização do espectrômetro já tinham sido ditos nas referidas secções, gastaremos aqui alguns parágrafos para dizer algo mais a respeito das particularidades desta experiência. Estes esclarecimentos serão também válidos para as próximas secções.

O campo de modulação foi produzido pelos dois solenoides, montados entre as peças polares do eletro-ímã, externamente ao criostato, como foi mostrado na figura (II.10-1). Esta montagem permitiu aplicar sobre a amostra campos variáveis harmonicamente com o tempo, com frequência e amplitude da ordem de 0 - 150 Hz e 0 - 50 gauss. Índices muito fora destes limites eram prejudiciais às experiências, dada a geração de calor e consequente evaporação do hélio líquido, devido às correntes induzidas nas paredes do criostato. Este efeito produz o desprendimento caótico de bolhas no interior do líquido, e se reflete numa instabilidade e num corrimento no nível DC na saída do amplificador de FI.

No sentido de poder propiciar variações rápidas (e em certos casos não senoidais) na intensidade do campo magnético, e de ganhar maior liberdade com relação à escolha da frequência de modulação, construimos solenoides fixos na parede externa da cavidade ,

e capazes de se adaptarem ao espaço interno do criostato. Este trabalho contou com a direção do colega Prof. Carlos Alberto Olivieri. Tais solenoides foram construídos com o fio super condutor (da Norton Company Supercon Division; tipo A25:Nb - 25% Zr) e várias tentativas experimentais, colocadas em evidência na secção (III.10), foram efetuadas para demonstrar a sua importante aplicação nas medidas de relaxação.

Desejamos salientar que a modulação de campo, mencionada nos parágrafos anteriores e utilizadas nas experiências a serem citadas neste capítulo, não pertence ao sistema de deteção sensível à fase, centralizado pelo lock-in A, mostrado na figura (II.10-1). Tal sistema não foi usado nas experiências que daqui se seguem, nas quais mede-se diretamente a função χ'', isto é, as variações do nível DC na saída do amplificador FI; não necessitando, portanto, da deteção sensível a fase.

A frequência da microonda é controlada automaticamente pelo CAF, que a estabiliza em coincidência com a da cavidade ressonante. Várias experiências foram realizadas no sentido de determinar quais dos dois sistemas de estabilização - CAF e sincronizador -, era mais apropriado para a execução das experiências em questão. Os resultados mostraram que os dois são equivalentes. Como o CAF pode ser operado de forma mais simples, optamos pelo seu emprego ao invés do sistema que utiliza o sincronizador. Neste caso, o braço do defasador (B_3) foi mantido totalmente atenuado.

O arranjo experimental, assim como, a sequência na aplicação dos pulsos e o sincronismo entre a modulação de campo e o início da varredura do multicanal, foi esquematizado nas figuras

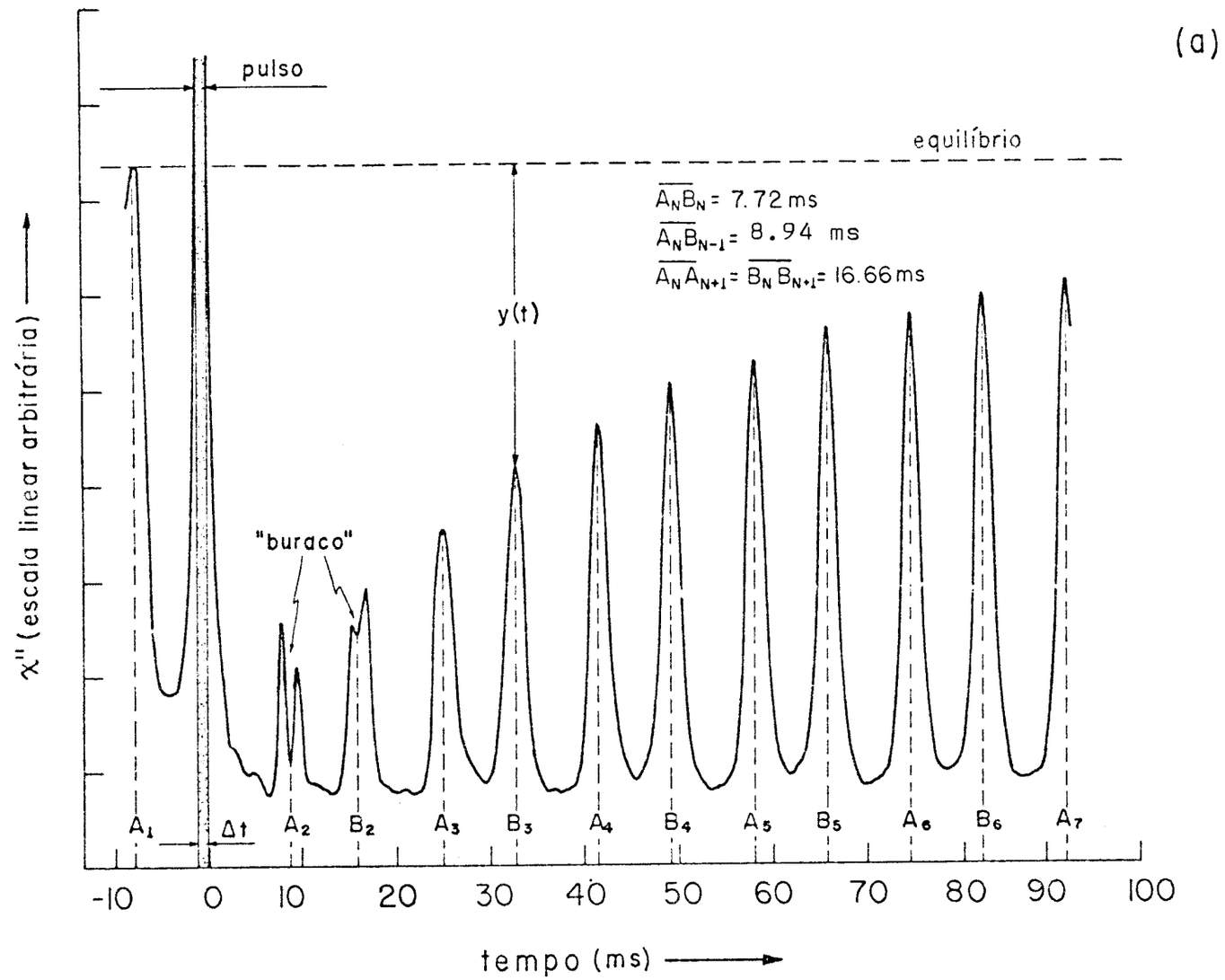
(II.10-1), (II.11-1) e (II.11-2).

Mostraremos agora os resultados que obtivemos em algumas experiências, as quais permitem observar, diretamente, a criação e o desaparecimento de um *buraco* na linha de ressonância, fenômeno já mencionado nas secções (II.5), (II.8) e (II.11).

A figura (III.5-1) mostra duas curvas típicas observadas com a amostra 1(a) e com a amostra 2(b). Nestas duas experiências o campo magnético é modulado senoidalmente em torno do campo central, que está posicionado no centro da linha mais intensa, pertencente ao grupo em campo alto. A amplitude da modulação, H_Ω, foi ajustada para que cobrisse apenas esta única linha do espectro, sendo então da ordem de 10 gauss.

A escala temporal, a duração do pulso (ΔT) e o instante em que ele foi aplicado estão claramente mostrados na figura. O tempo $t = 0$ é atribuido ao instante em que o pulso termina. Observa-se que o pulso atingiu apenas uma porção da linha, localizada próxima ao centro da mesma. Observa-se também, que a largura do buraco formado é aproximadamente igual à do pulso. O tempo de repetição dos pulsos é denotado por TR.

A frequência da modulação do campo magnético, f_Ω, pode ser medida diretamente na figura pela distância (em tempo) entre dois picos alternados. Na figura (a) tal distância corresponde ao intervalo de tempo entre dois pontos quaisquer A_N, A_{N+1} ou B_N, B_{N+1}. Obtemos, de acordo com as figuras mostradas $f_\Omega = 60$ Hz e, portanto, a velocidade de passagem (dHz/dt) pelo centro da linha é aproximadamente igual a:


(a)
pulso
equilíbrio
$\overline{A_N B_N}$ = 7.72 ms
$\overline{A_N B_{N-1}}$ = 8.94 ms
$\overline{A_N A_{N+1}}$ = $\overline{B_N B_{N+1}}$ = 16.66 ms
y(t)
"buraco"
A_1
Δt
A_2
B_2
A_3
B_3
A_4
B_4
A_5
B_5
A_6
B_6
A_7
-10
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
tempo (ms)
χ'' (escala linear arbitrária)

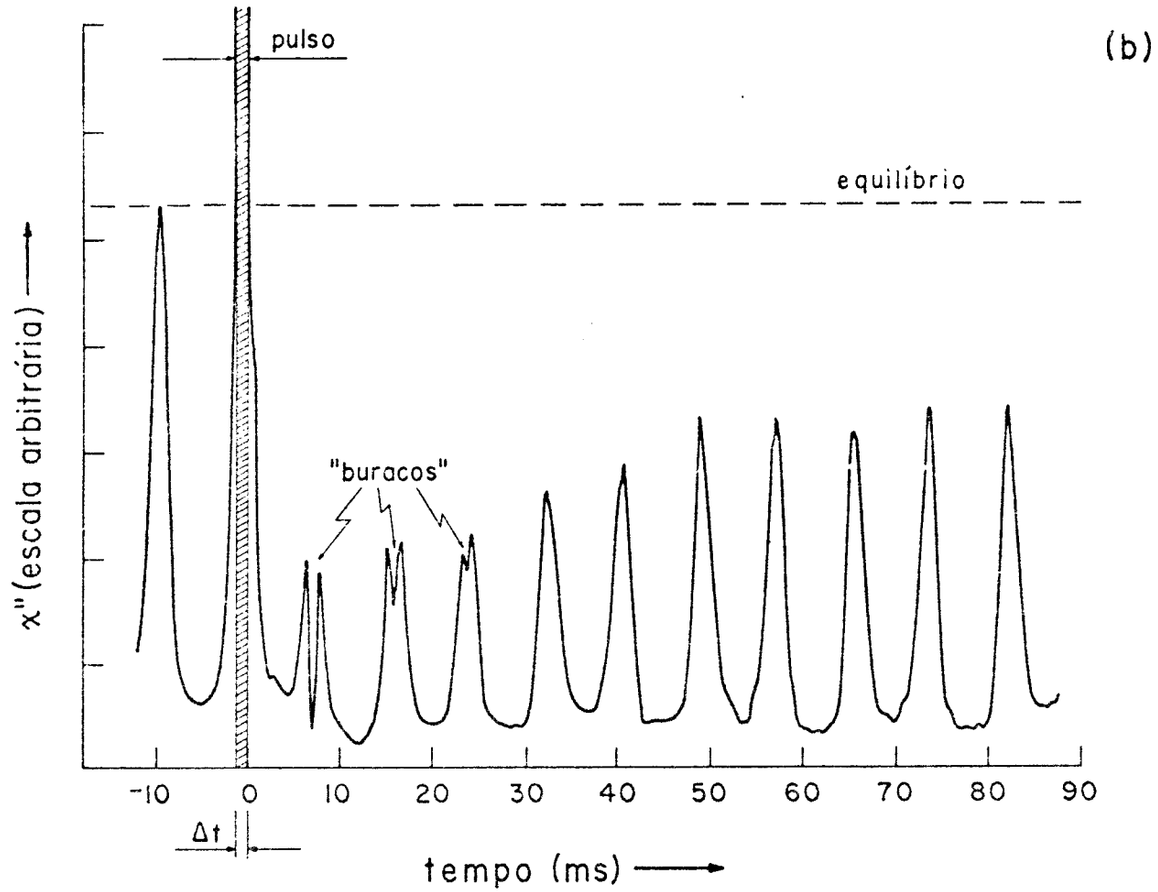


FIG. (III.5-1) - Observação da criação e do desaparecimento de um buraco em uma linha de ressonância do centro em estudo. O campo magnético é modulado senoidalmente em torno do campo central.

(a) amostra 1; $T = 4.2^{o}K$; $H_{\Omega} \simeq 10$ gauss; $f_{\Omega} = 60\ H_z$; $dH_z/dt \simeq 3750$ gauss/seg.; $H_1 = 50/0$ dB; $\beta \simeq 1$; TR $\simeq$ 4 seg.

(b) amostra 2; $T = 1.65^{o}K$; $H_{\Omega} \simeq 10$ gauss, $f_{\Omega} = 60\ H_z$; $dH_z/dt \simeq 3750$ gauss/seg.; $H_1 = 50/0$ dB ; $\beta \simeq 1$; TR $\simeq$ 4 seg.

$$\frac{dH_z}{dt} \simeq 2\pi\ f_\Omega\ H_\Omega \simeq 3750 \text{ gauss/seg.} \quad , \qquad \text{(III.5-1a)}$$

onde: $H_z = H_o + H_\Omega \text{ sen } 2\pi f_\Omega t$. (III.5-1b)

A intensidade de cada componente circularmente polarizada do campo magnético da microonda sobre a amostra, H_1, é denotada por dois números entre barra, $X_1|X_2$, onde X_1 e X_2 são as atenuações em dB da microonda no braço B_1, respectivamente durante os dois períodos: recuperação ($t > 0$) e perturbação ($-\Delta T \leq t \leq 0$). H_1 pode ser calculado pela fórmula (III.4-8), conhecidos os valores de X_1 e X_2.

Desejamos salientar que a notação aqui utilizada, para especificar as condições da experiência, serão mantidas nas secções seguintes, onde experiências semelhantes serão realizadas.

A variável $y(t)$, mostrada na figura (III.5-1a), corresponde à distância (em unidades arbitrárias de comprimento) entre a linha tracejada horizontal, denotada por *equilíbrio*, com o sinal medido nos pontos A_N e B_N, $n = 2,3,\ldots$. $y(t)$ está grafiacado na figura (III.5-2a) em escala logarítmica, e a parte (b) da mesma figura mostra um gráfico de $|y(t)|^{-1}$ em escala linear.

Nota-se que a curva $\ln y(t)$ é aproximadamente linear em $t > 30$ ms, enquanto que a curva $|y(t)|^{-1}$ é linear em $t < 30$ ms. Observamos que uma função que se ajusta muito bem em torno dos pontos experimentais é do tipo:

$$y(t) = 23.0 \exp[-t/70] \left[(1 - 0.59) + 0.59 \frac{1}{1 + t/11.0} \right] ; \qquad \text{(III.5-2)}$$

que possue dois tempos característicos: 70 ms e 11 ms .

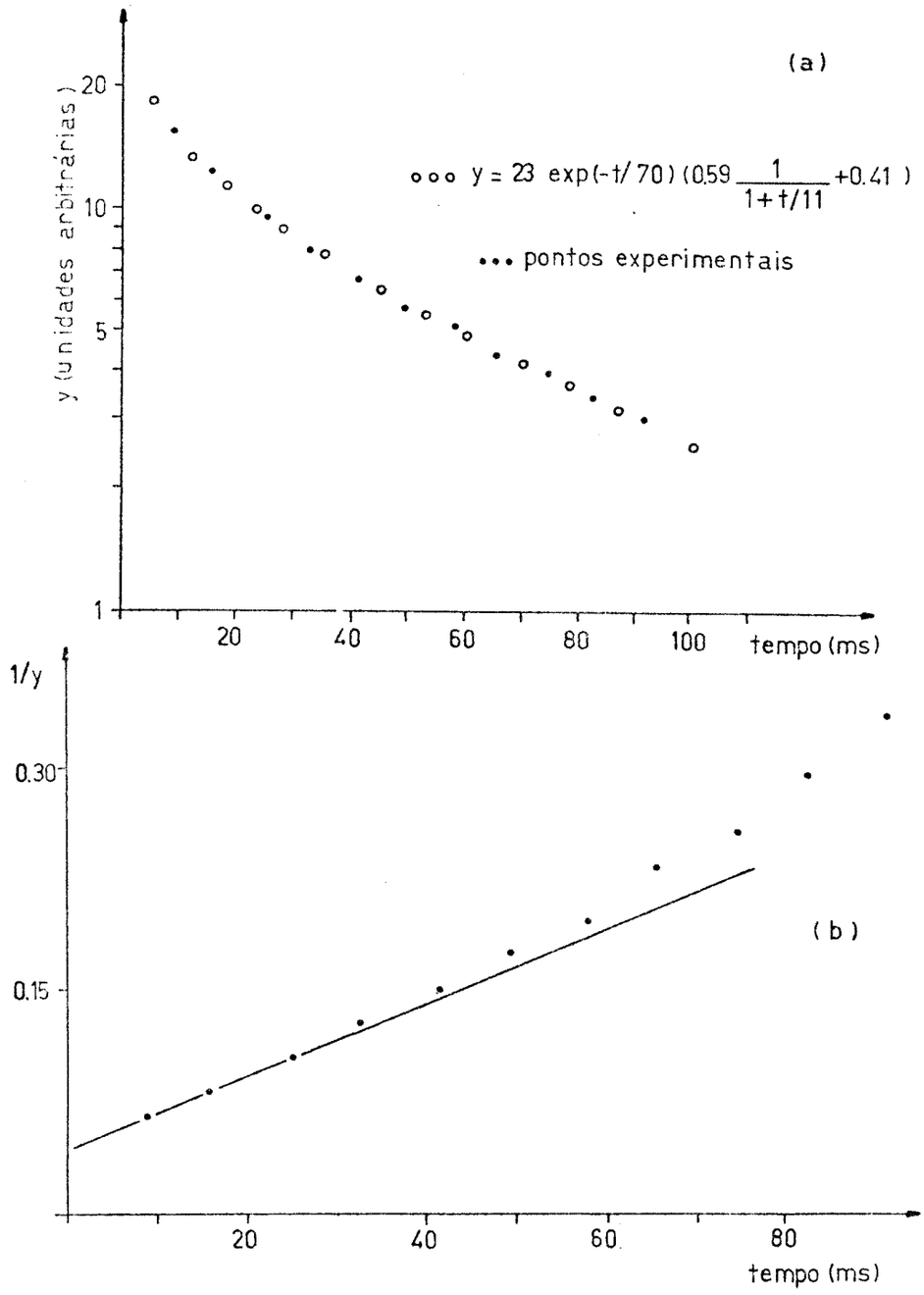


FIG. (III.5-2) - (a) Gráfico de y(t) em escala logarítmica.
(b) Gráfico de $[y(t)]^{-1}$ em escala linear.

III.6 - Inversão-recuperação

Os resultados que mostraremos nesta secção foram obtidos em experiências que utilizaram o método de inversão-recuperação. Este método foi descrito na secção (II.9) e a sequência dos pulsos, simultâneos com a modulação do campo magnético, foi mostrada na (II.11).

Não nos preocuparemos em descrever o arranjo experimental, uma vez que o mesmo já foi abundantemente abordado nas secções e capítulos anteriores. As considerações gerais feitas na secção anterior, assim como as notações lá utilizadas, continuam sendo válidas aqui.

Uma curva típica está na figura (III.6-1), onde se observa a recuperação do equilíbrio de uma linha que foi invertida por uma passagem adiabática rápida.

A amplitude da linha após a inversão (extrapolada ao instante em que termina o pulso) está denotada por y_o e a sua amplitude no equilíbrio, isto é, em algumas passagens anteriores ao instante em que o pulso foi aplicado, por ξy_o. Nota-se que $\xi = 0.7$.

A variável y(t) mede a distância (em unidades arbitrárias de comprimento) entre o eixo horizontal, denotado por *equilíbrio*, e a *curva de recuperação*, que é a envolvente do conjunto de linhas de absorção.

A amplitude y(t), na posição de cada um dos picos das linhas, está graficada na figura (III.6-2) em função do tempo. Na parte (a) desta figura temos a curva y(t) em escala linear e na parte (b) em escala logarítmica. Nota-se que a curva $\ln y(t)$ é essencialmente uma reta para os primeiros 100 ms da recuperação, e

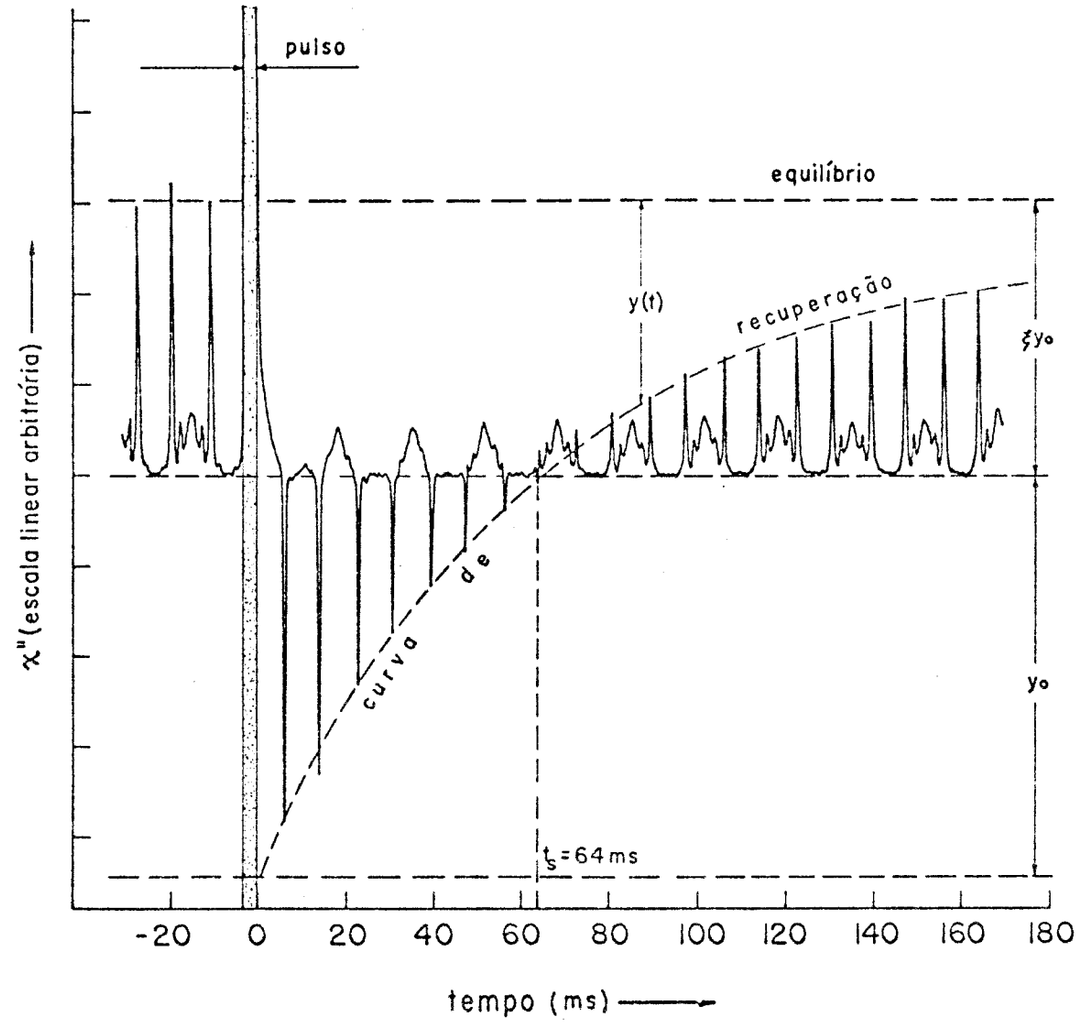


FIG. (III.6-1) - Inversão do sinal de absorção por uma passagem adiabática rápida e observação de sua recuperação. Dados: Amostra 1; linha mais intensa do grupo em campo alto; $H_1 = 50/0$ dB; $T = 1.68^{\circ}K$; $\beta \simeq 1$; $H_{\Omega} \simeq 10$ gauss; $dH_z/dt \simeq 3750$ gauss/seg; $f_{\Omega} \simeq 60 H_z$, TR ≃ 4 seg.

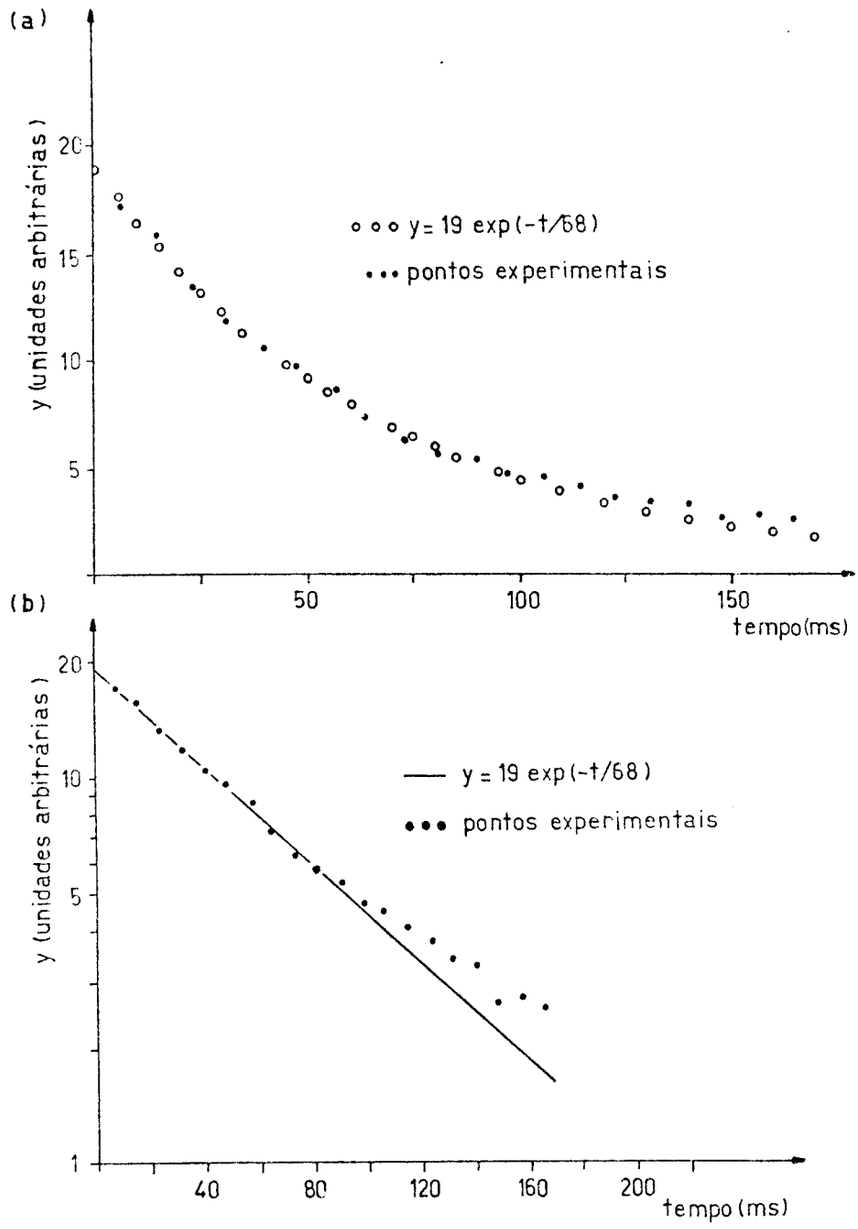


FIG. (III.6-2) - Gráficos de y(t).
(a) Escala linear;
(b) Escala logarítmica.

daí em diante os pontos experimentais se afastam, mudando a inclinação da curva. Durante o trecho linear podemos dizer que:

$$y(t) = 19.0 \exp[-t/68] \quad , \qquad \text{(III.6-1)}$$

onde t é dado em ms.

Para comparação, alguns pontos desta função estão marcados também na figura (a).

De acordo com (III.6-1) a amplitude das linhas, A(t), para $t \lesssim 100$ ms, segue uma lei exponencial, recuperando-se em direção ao valor de equilíbrio ξy_o, isto é:

$$A(t) = \xi y_o - y(t) = y_o(\xi - (1+\xi) \exp(-t/\tau)) \qquad \text{(III.6-2)}$$

onde $\tau = 68$ ms , $\xi = 0.7$ e $y_o = 11.2$.

O instante $t = t_s$, no qual a amplitude cai a zero, pode ser medido diretamente na figura (III.6-1), onde se obtém $t_s = 64$ms, ou calculando-o por meio da expressão anterior, resultando:

$$t_s = \tau \ln \frac{1+\xi}{\xi} = 60 \text{ ms} \quad . \qquad \text{(III.6-3)}$$

O resultado seguinte, reproduzido na figura (III.6-3a) , mostra um efeito interessante, no qual a linha não foi totalmente invertida e o pulso aplicado, como pode-se observar, cobriu apenas um trecho da linha. O tempo de saturação foi, neste caso, aproximadamente igual a 13 ms . Na figura (III.6-3b) temos outro efeito curioso, onde o pulso foi aplicado antes da passagem pela linha, e apesar disto pode-se observar que ainda ocorreu uma inversão quase total. O ponto de saturação é atingido em aproximadamente 40 ms e se observa nesta região uma alteração na forma da linha.

Pode-se ainda por este método constatar que a linha de

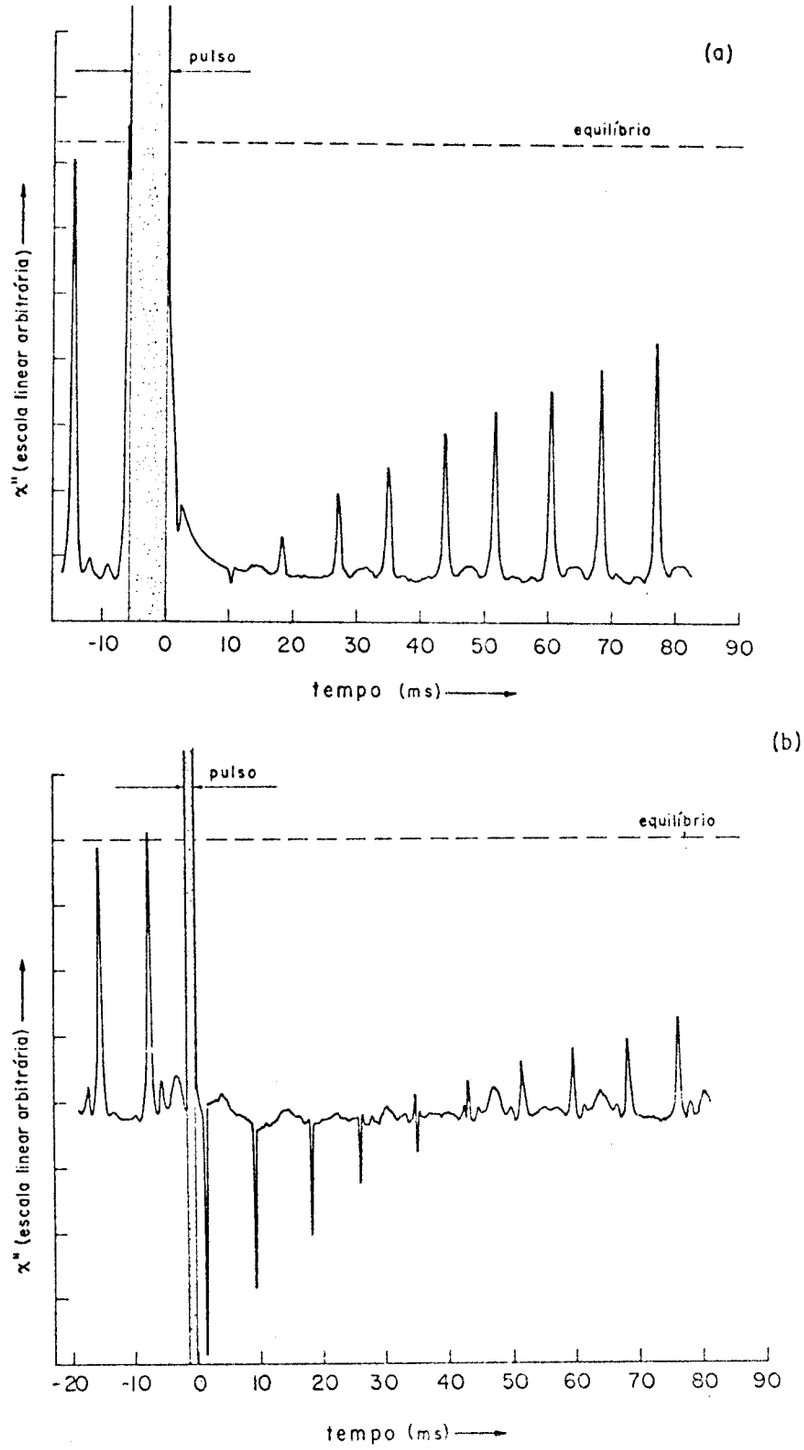


FIG. (III.6-3) - Inversão por passagem adiabática rápida. Dados: Amostra 1; linha mais intensa do grupo em campo alto; $H_1 = 50/0$ dB; $\beta \simeq 1$; TR $\simeq$ 4 seg; $H_\Omega \simeq 10$ gauss; $f_\Omega \simeq 60\,H_z$; $dH_z/dt \simeq$ 3750 gauss/seg.

(a) pulso aplicado em apenas um trecho da linha; $T = 4.2^oK$

(b) pulso aplicado antes da ressonância; $T = 1.72^oK$

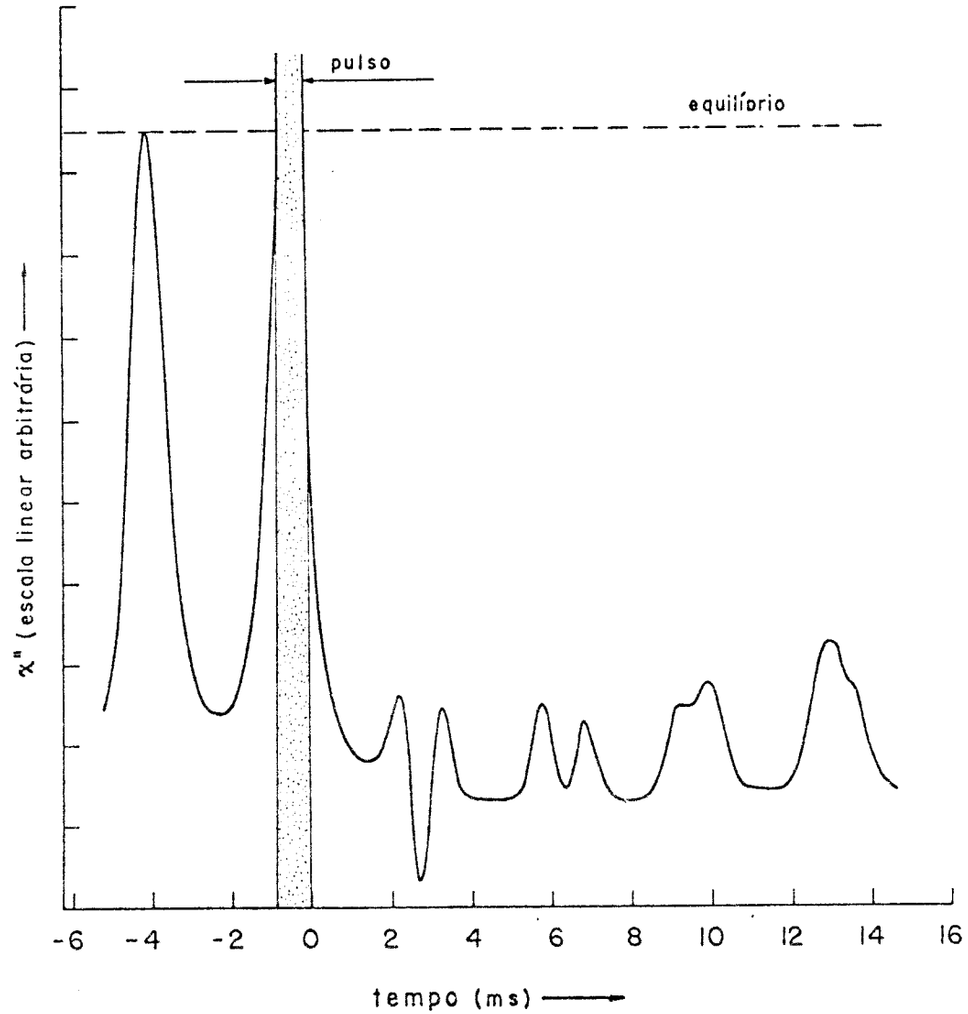


FIG. (III.6-4) - Inversão parcial de um buraco. Amostra 1; linha mais intensa do grupo em campo alto; $H_1 = 50/0$ dB ; $\beta \simeq 1$; $H_\Omega \simeq 10$ gauss; $f_\Omega \simeq 145$ H_z ; $dH_z/dt \simeq 9100$ gauss/seg; $T = 4.2^{o}K$; TR ≃ 4 seg.

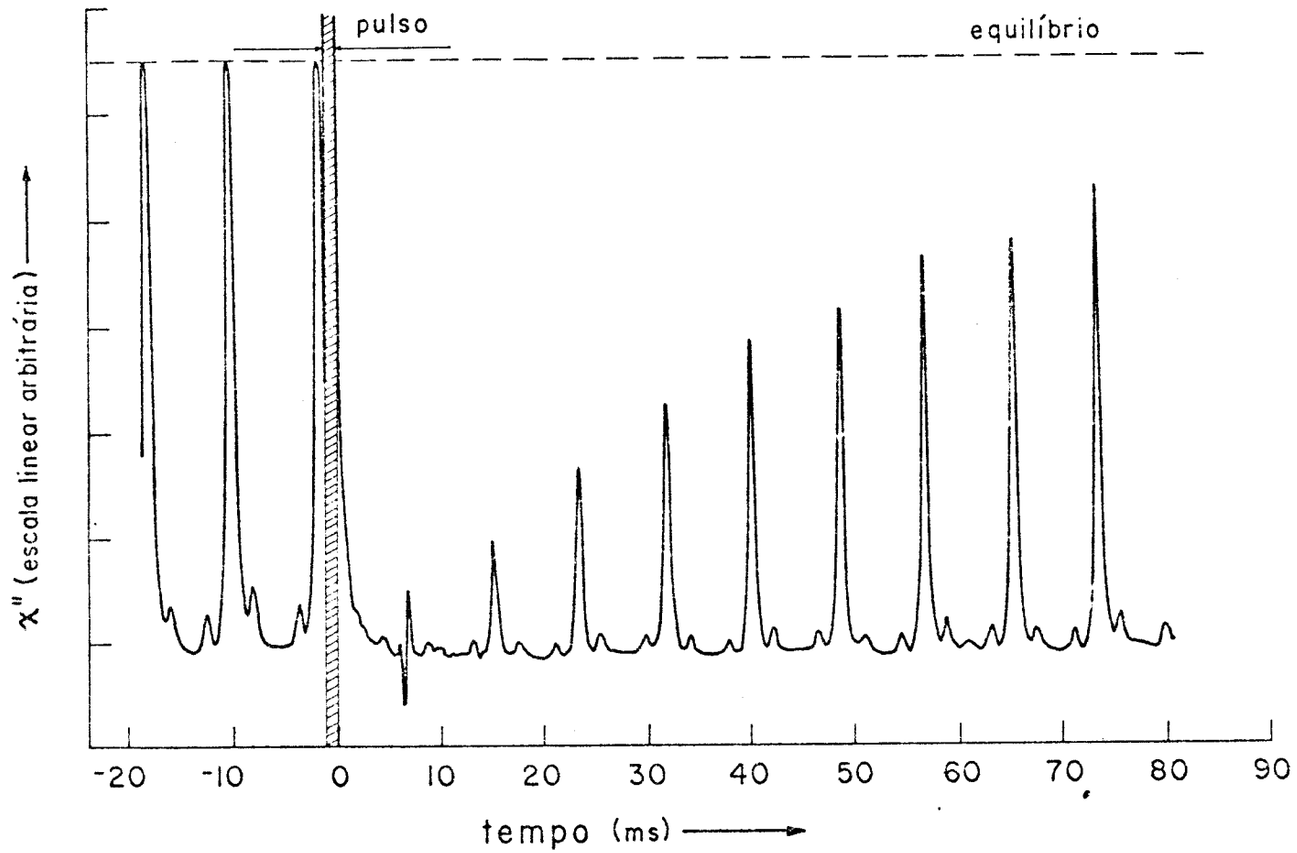


FIG. (III.6-5) - Inversão parcial. Pulso aplicado em um trecho lateral da linha. Dados: Amostra 1; linha mais intensa do grupo em campo alto; $H_1 = 50/0$ dB; $\beta \simeq 1$; $H_\Omega = 10$ gauss; $f_\Omega = 60\ H_z$, $dH_z/dt \simeq 3750$ gauss/seg.; TR = 4.2°K.

absorção é não homogeneamente alargada. A figura (III.6-4) mostra a inversão parcial de um buraco na linha, quando o pulso é aplicado numa região próxima do centro da mesma. Em um tempo da ordem de 15 ms, o buraco desaparece quase totalmente e a amplitude da linha ainda é pequena comparada com a do equilíbrio.

Outro exemplo de inversão parcial da linha se observa na figura (III.6-5), onde o pulso aplicado atingiu apenas um trecho lateral da linha. A inversão ocorreu apenas para o trecho atingido pelo pulso.

III.7 - Saturação-recuperação

Pretendemos mostrar agora, alguns dos resultados obtidos através da t ecnica de saturação-recuperação e também esclarecer como tais dados foram analisados.

As experiências são realizadas com o campo magnético fixo, o pulso é aplicado no centro de uma linha de absorção e a recuperação do sinal é observada com baixa potência de microonda.

Um resultado típico está mostrado na figura (III.7-1). A variável y(t) mede a distância (em unidades arbitrárias de comprimento) entre a curva de recuperação e a linha de equilíbrio.

Na figura (III.7-2a) tem-se um gráfico, em escala logarítmica, de y em função do tempo. Observa-se que a curva obtida nesta figura, apresenta uma concavidade voltada para cima e não pode ser aproximada por uma reta.

Um detalhe que observamos a respeito desta curva experimental é que os primeiros instantes da recuperação pode ser identificado como um decaimento hiperbólico. A figura (III.7-2b) comprova

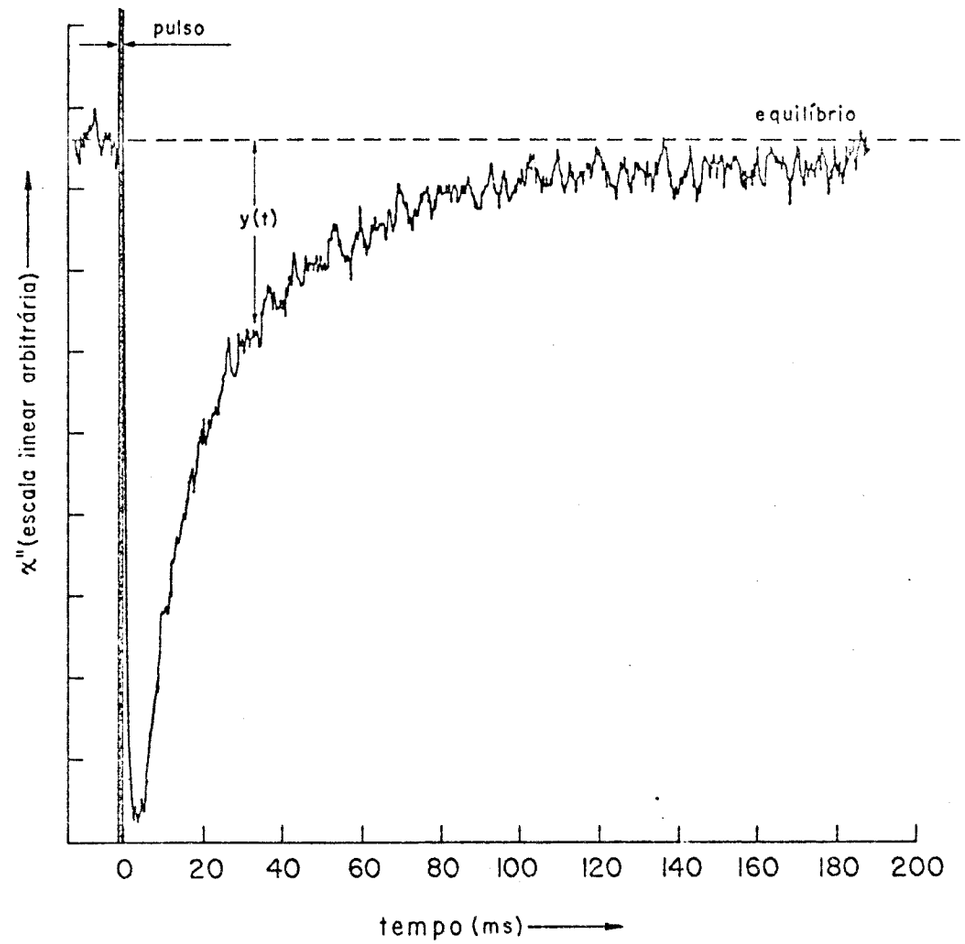


FIG. (III.7-1) - Observação da recuperação do sinal de absorção após a sua saturação. O pulso é aplicado no centro da linha de absorção. Dados: Amostra 1; linha mais intensa do grupo em campo alto; $H_1 = 50/0$ dB ; $T = 4.2^{o}K$; $\beta \simeq 1$; $TR \simeq 4$ seg.

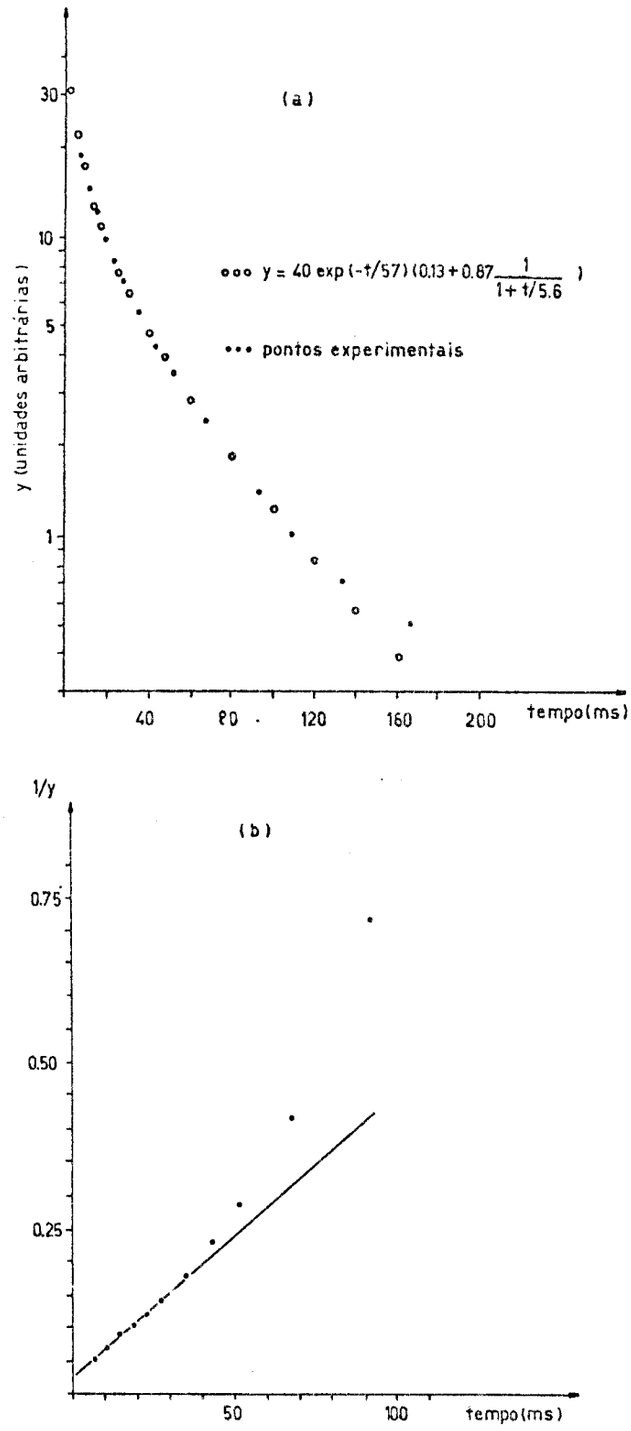


FIG. (III.7-2) - Análise da curva mostrada na figura (III.7-1).

(a) Gráfico logarítmico de y(t)

(b) Gráfico linear de $[y(t)]^{-1}$

este fato, mostrando que nos primeiros 40 ms a curva $[y(t)]^{-1}$ pode ser bem aproximada por uma reta.

Constatamos que uma função teórica que se ajusta de forma razoável em torno dos pontos experimentais é uma função do tipo:

$$y(t) = y_o \exp[-t/\tau]\left[(1-\alpha) + \alpha(1+t/a)^{-1}\right] \quad . \qquad \text{(III.7-1)}$$

Esta função possue dois tempos característicos τ e $\underline{a}$ e um parâmetro adimensional α . Estes tres parâmetros, e também y_o, podem ser determinados usando o procedimento que daremos a seguir. A figura (III.7-3) servirá para uma melhor visualização deste procedimento.

O valor de y_o é calculado diretamente do gráfico (III.7-3), onde se obtém:

$$[y(0)]^{-1} = [y_o]^{-1} \quad . \qquad \text{(III.7-2)}$$

Por outro lado podemos ver que:

$$\left(\frac{d^{1/y}}{dt}\right)_{t=0} = \frac{1}{y_o}\left(\frac{1}{\tau} + \frac{\alpha}{a}\right) = \frac{1}{by_o} \quad . \qquad \text{(III.7-3)}$$

Portanto, a medida da inclinação da reta no gráfico $[y(t)]^{-1}$ permite que se obtenha uma relação entre τ, α e $\underline{a}$.

Ainda pode-se mostrar que até primeira ordem em a/t tem-se:

$$\ln y(t) = \ln(y_o(1-\alpha)) - \frac{t}{\tau} + \frac{\alpha}{1-\alpha}\frac{a}{t} \quad ; \; t >> a \qquad \text{(III.7-4)}$$

e também:

$$\frac{d \ln y}{dt} = -\frac{1}{\tau} = -\frac{1}{c} \quad ; \; t >> a \quad . \qquad \text{(III.7-5)}$$

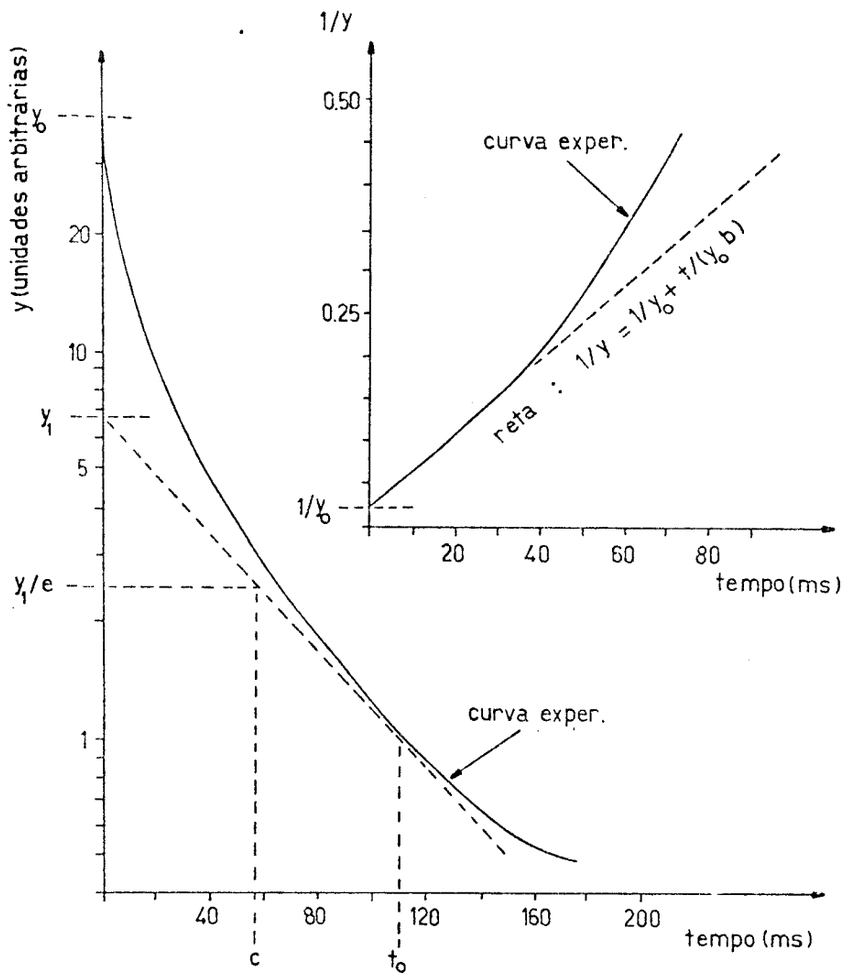


FIG. (III.7-3) - Esquema para ilustrar o procedimento utilizado para calcular os parâmetros y_o, τ, α e a. Através dos gráficos mede-se o valor de y_o, y_1, c, b, t_o e por meio das equações (III.7-8) calcula-se os parâmetros.

Portanto uma reta tangente ao gráfico $\ln y(t)$, no ponto $t = t_o >> a$, terá como equação:

$$\ln y = \ln\left(y_o\left(1 - \alpha + \frac{\alpha a}{t_o}\right)\right) - \frac{t}{\tau} \quad , \qquad \text{(III.7-6)}$$

que corta o eixo $t = 0$ em:

$$y_1 = y_o\left(1 - \alpha + \frac{\alpha a}{t_o}\right) \qquad \text{(III.7-7)}$$

e possue inclinação igual a $-1/\tau$.

Finalmente conseguimos tres equações para determinar os parâmetros τ, α e $\underline{a}$, em termos das quantidades c, b, y_o, y_1 e t_o , que podem ser medidas diretamente dos gráficos. As equações são:

$$c = \tau \qquad \text{(III.7-8a)}$$

$$\frac{1}{b} = \frac{1}{\tau} + \frac{\alpha}{a} \qquad \text{(III.7-8b)}$$

$$\frac{y_1}{y_o} = 1 - \alpha + \frac{\alpha a}{t_o} \quad . \qquad \text{(III.7-8c)}$$

Em particular, para a curva experimental que estamos analisando temos: $y_o = 40.0$; $c = 57$ ms, $t_o = 110$ ms; $y_1 = 6.8$ e $b = 5.8$ ms. Usando as expressões (III.7-8) obtemos: $y_o = 40.0$; $\tau = 57$ ms, $a = 5.6$ ms e $\alpha = 0.87$.

Por comparação, a função (III.7-1) com os parâmetros encontrados acima está graficada na figura (III.7-2), juntamente com a curva experimental. Nota-se a boa concordância entre os dois conjuntos de pontos, exceto nas proximidades de $t = 150$ ms .

A figura (III.7-4) mostra tres outros resultados encontrados nas temperaturas (a) 4.2^oK; (b) $1.92\ ^oK$ e (c) $1.86\ ^oK$, nas quais a duração do pulso aplicado foi 7 ms, 1 ms e 1 ms, respecti-

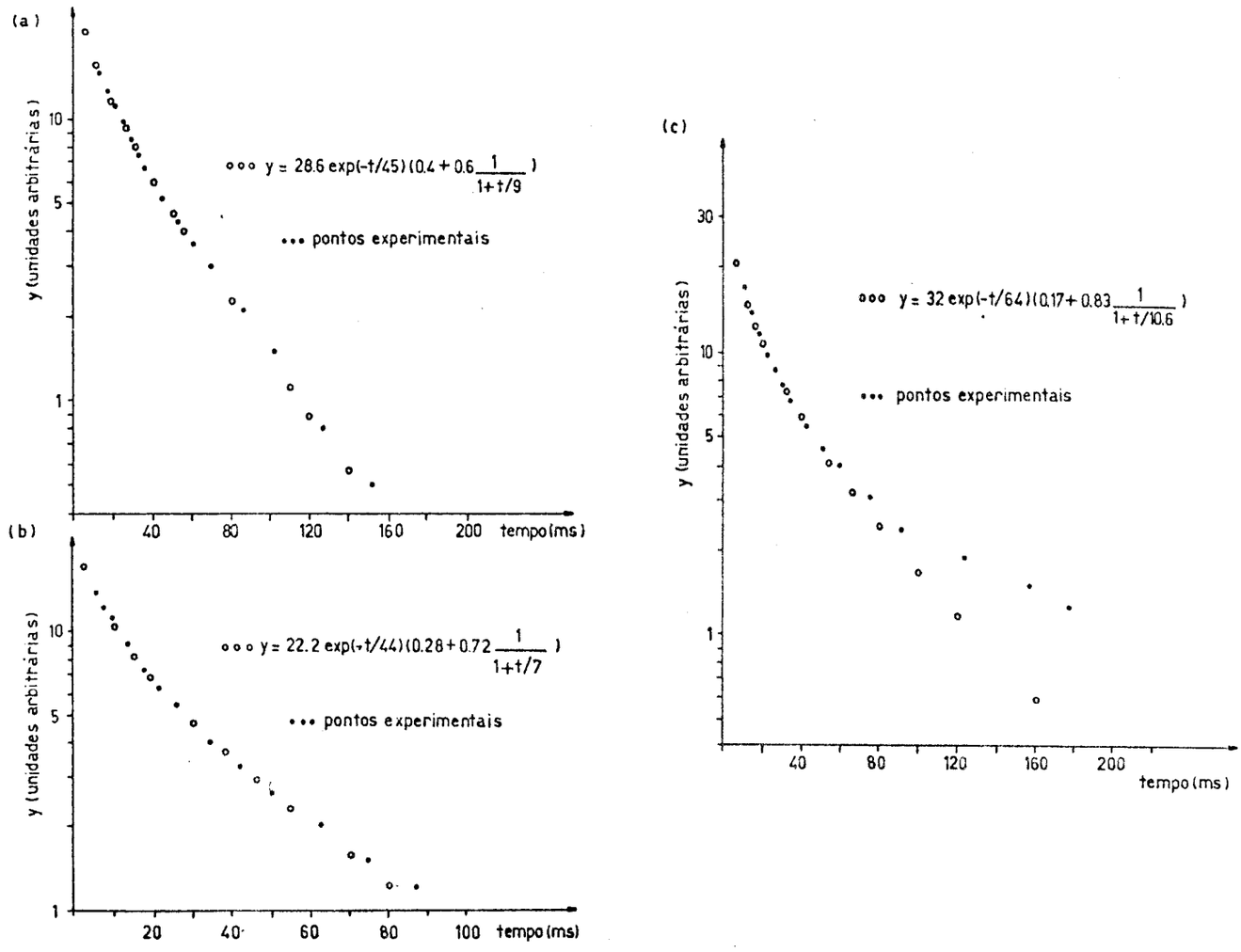


FIG. (III.7-4) - Tres resultados obtidos pela técnica de saturação-recuperação. (a) Amostra 1; Linha mais intensa do grupo em campo alto; $T = 4.2^{o}K$; $\beta \simeq 1$; $H_1 = 50/0$ dB; duração do pulso: $\Delta T = 7$ms. (b) Amostra 1; linha mais intensa do grupo em campo alto; $T = 1.92^{o}K$; $\beta \simeq 1$; $H_1 = 50/0$ dB; $\Delta T = 1$ ms. (c) Amostra 1; linha mais intensa do grupo em campo alto; $T = 1.86^{o}K$; $\beta \simeq 1$; $H_1 = 50/0$ dB; $\Delta T = 1$ms.

vamente.

Observa-se na curva (III.7-4c) que a função calculada , y(t), se ajusta muito bem nos primeiros 80 ms da recuperação. Daí em diante, o desvio entre a função calculada e os pontos experimentais é muito grande. Este mesmo comportamento já foi observado em curvas anteriores, como por exemplo a mostrada na figura (III.7-2), porém com um desvio sensivelmente menor.

III.8 - Dependência dos tempos de relaxação com o campo magnético estático e com a temperatura

a) Campo magnético estático

Em ressonância paramagnética eletrônica, o estudo da dependência entre os tempos de relaxação e a intensidade do campo magnético estático H_o é muito difícil de ser realizado. A razão disto é que o espectrômetro opera a uma frequência fixa (igual à frequência de ressonância da cavidade) e portanto, cada ressonância ocorre em um único valor de H_o $(= \omega_o/\gamma)$.

Por outro lado, a experiência que realizamos com o intuito de estudar este tipo de dependência, não é direta, mas pode ser muito indicativa.

O que fizemos foi medir a relaxação do sistema em dois diferentes valores de H_o, porém observando transições diferentes . Uma primeira medida foi feita com o campo magnético posicionado no centro da linha mais intensa do grupo em campo alto, e a segunda efetuada nas mesmas condições experimentais que a primeira, porém com H_o no centro da linha mais intensa do grupo em campo baixo.

O resultado obtido foi que, em ambas as situações, os

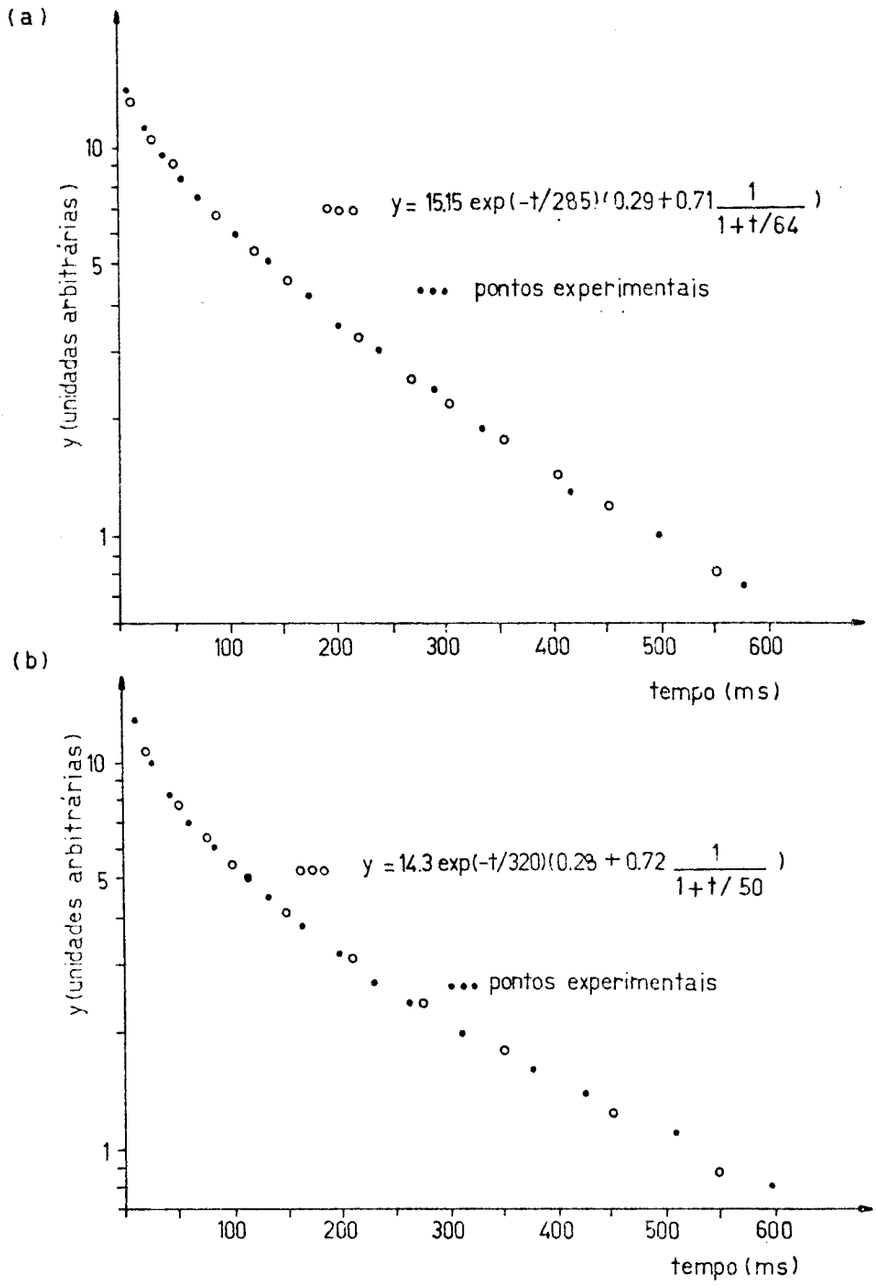


FIG. (III.8-1) - Dependência entre os tempos de relaxação e o campo estático H_o. Experiência efetuada com a amostra 1; $T = 4.2^oK$; $H_1 = 50/10$ dB; $\beta \simeq 1$; $\Delta T = 130$ ms ; TR≈4seg.

(a) Linha mais intensa do grupo em campo alto.

(b) Linha mais intensa do grupo em campo baixo.

processos de relaxação ocorrem com tempos característicos muito próximos e que, considerando o erro experimental da medida, eles podem ser classificados como independentes de H_o.

A técnica utilizada foi a de saturação - recuperação, com um pulso aplicado de duração de 130 ms e potência 50/10 dB. Os tempos medidos foram mais longos que os já citados nas secções anteriores. Os gráficos da figura (III.8-1) mostram estes resultados.

Um detalhe que precisa ser mencionado é que estas duas medidas foram realizadas em uma data muito anterior à das medidas catalogadas nas secções anteriores; cerca de 1 ano antes. Por este motivo, não temos segurança em afirmar que os tempos de relaxação observados resultaram longos, devido à que a duração do pulso, nestas experiências, foi maior do que a usada nas secções anteriores. Isto porque não conhecemos qual o efeito do envelhecimento da amostra sobre os tempos de relaxação.

Nenhuma experiência foi realizada com o interesse de observar a dependência entre os tempos de relaxação e a orientação do campo estático H_o.

b) Temperatura

O efeito da temperatura na relaxação do centro em estudo, pode ser observada através dos resultados já obtidos nas secções anteriores. A tabela (III.8-1) mostra um resumo dos mesmos, no qual os parâmetros tabelados são os da função y(t), calculados em cada um dos casos.

Na experiência número 1, a curva de recuperação foi ajustada pela função dada na equação (III.7-1), da mesma forma em que nas 3,4,5 e 6. Na experiência número 2, o ajuste foi feito por meio

	$T(^oK)$	H_1 (dB)	ΔT (ms)	$f_\Omega (H_z)$	y_o	τ (ms)	a (ms)	α	figura
1	4.2	50/0	1	60	23	70	11	0.59	III.5-1a
2	1.68	50/0	3	60	19	68	-	-	III.6-1
3	4.2	50/0	1.5	0	40	57	5.6	0.87	III.7-1
4	4.2	50/0	7.0	0	28.6	45	9.0	0.6	III7-4a
5	1.92	50/0	1.0	0	22.2	44	7.0	0.72	III.7-4b
6	1.86	50/0	1.0	0	32	64	10.6	0.83	III.7-4c

TABELA (III.8-1) - Valores dos parâmetros, y_o, τ, α e a encontrados nas experiências citadas anteriormente. Todas as medidas foram efetuadas com a amostra 1.

de uma única exponencial. O parâmetro τ representa, então, em todos os casos, a constante de tempo do decaimento exponencial, o parâmetro a a constante do decaimento hiperbólico e o coeficiente α mede, de certa forma, uma ligação entre os dois tipos de decaimentos.

Nota-se que na experiência 2 não consta os valores de a e α . A razão é que, adiantando um pouco das nossas conclusões, o decaimento hiperbólico é característico da recuperação do buraco na linha de absorção, e como nesta experiência o pulso cobriu toda a linha, não houve a formação do buraco. A inversão da linha foi, então, uniforme e a sua recuperação pode ser aproximada por uma única exponencial.

Examinando a tabela constata-se que, os valores de τ e a ou independem da temperatura ou dependem muito pouco dela. Os valores do coeficiente α se mantiveram relativamente próximos em todas as experiências.

Por outro lado, observamos que um efeito que pode ter relação com a mudança na temperatura foi o desvio encontrado entre a curva y(t), calculada para ajustar o início da recuperação com os pontos experimentais, na região próxima de 150 ms. Este desvio foi maior em temperaturas mais baixas, como pode-se notar comparando a figura (III.5-2a) com a (III.6-2b), ou a (III.7-2a) com a (III.7-4c).

Entretanto, este efeito não foi estudado mais profundamente, devido a imprecisão das medidas na região de $t \simeq 150$ ms , onde o erro experimental chega a ser cerca de 50% do valor da medida.

III.9 - Discussão dos resultados

Pudemos constatar, observando os resultados experimentais, que a relaxação eletrônica do centro H^o intersticial no CaF_2 não pode ser identificada como um processo único. Isto porque, a recuperação do sinal de absorção, após a aplicação do pulso, não é descrita por um único tempo característico e nem obedece a uma lei exponencial.

A suspeita de engarrafamento de fonons, fenômeno já mencionado na secção (II.9), foi afastada de início. A razão é que não se verificou em nenhuma das experiências de inversão-recuperação, qualquer alteração drástica na velocidade do decaimento do sinal de absorção, ocorrendo próximo ao ponto de saturação. Também, nenhuma evidência experimental nos tem forçado a crer , que processos de relaxação spin-rede e rede-rede sejam dominantes na relaxação do sistema, sendo que os mesmos são fortemente dependentes da temperatura e o que se constatou foi, na realidade, uma independência entre os tempos característicos medidos, com a temperatura.

Uma informação clara e decisiva que as experiências mostraram foi que o estabelecimento do equilíbrio interno do conjunto de spins, que formam uma linha de absorção, é mais rápido do que o estabelecimento do equilíbrio entre estes spins com os restantes e com a rede. Isto se nota através do resultado mostrado na figura (III.5-1a), onde o buraco que foi criado pelo pulso, desaparece em um tempo bem mais curto, do que o tempo gasto para a linha atingir a sua amplitude de equilíbrio. Esta experiência mostra que os spins, inicialmente saturados, *sentem* maior facilidade

em ceder a energia que foi absorvida da microonda aos seus vizinhos da mesma linha, do que às outras vizinhanças.

Em outras palavras, podemos dizer que os mecanismos de interação spin-spin, em particular entre spins vizinhos (note-se que, neste caso, não queremos dizer vizinhos espacialmente, mas sim em frequência) são muito intensos e dominam a relaxação eletrônica nos primeiros milisegundos da recuperação. Estes processos independem da temperatura, desde que os fonons não participem, o que em geral é bem provável que ocorra. As figuras (III.5-1a) e (III.5-1b) exemplificam este comportamento, mostrando dois espectros semelhantes obtidos em temperaturas diferentes. Nos dois casos o desaparecimento do buraco ocorre no mesmo intervalo de tempo. Apesar de que os espectros correspondem a amostras diferentes, espera-se que este resultado seja significativo, porque acreditamos que a concentração de centros difere muito pouco entre as amostras.

Então, baseadas nestas idéias, podemos considerar que a relaxação do buraco é causada pela difusão de energia dentro da linha de absorção, a qual se termaliza nos primeiros milisegundos da recuperação.

Em todos os resultados que obtivemos, este decaimento inicial pode ser ajustado pela função $(1 + t/a)^{-1}$, onde a é identificado como um tempo característico do processo de difusão. Nas experiêncais de saturação-recuperação não se observa diretamente a formação do buraco, mas, no entanto conclui-se que o pulso aplicado tenha também afetado outros spins que possuem frequências de ressonância próximas daquela observada, de forma que se tenha, ain

da neste caso, um conjunto de spins em desequilíbrio térmico com os restantes.

Assim, a curva de recuperação dependerá, principalmente no início, fortemente da maneira com a qual a energia que foi armazenada com o pulso, será difundida pela linha toda.

Mais a seguir mostraremos uma teoria preliminar que tentará explicar, teoricamente, porque aquela faixa inicial da recuperação, que é dominada pelos processos de difusão da energia dentro da linha pode ser descrita por um decaimento hiperbólico.

Outra informação obtida através da figura (III.5-1a) é que, após o desaparecimento do buraco, a recuperação da linha de absorção pode ser ajustada por um decaimento exponencial. Esta mesma característica se apresentou nas outras experiências, em particular naquelas de saturação-recuperação, onde se nota que após o decaimento hiperbólico no início da recuperação, a relaxação é basicamente exponencial.

Em todos os casos estudados, atribuimos ao decaimento exponencial a constante de tempo τ.

Constatamos que τ não depende da temperatura, e que portanto este processo não pode ser identificado com a relaxação spin-rede. Nossa hipótese (que posteriormente foi comprovada em uma experiência direta, a ser descrita na secção seguinte) é que, ainda mais uma vez, os processos de difusão de energia entre os spins sejam os responsáveis, porém , neste caso, com a difusão de energia entre os spins que pertencem a diferentes linhas do espectro de absorção.

Este processo de relaxação spin-spin já foi discutido

no capítulo anterior, onde o cálculo foi efetuado para um sistema com apenas 4 níveis de energia, ou seja, duas linhas de absorção, consideradas ligeiramente separadas no espaço de frequência. A questão foi então resolvida por meio das *rate equations*, tomando como parâmetros o tempo de relaxação cruzada, T_x, e o tempo de relaxação spin-rede T_1. Agora o nosso problema é bem mais complicado, dada a grande quantidade de linhas, porque a sua solução por meio das *rate equations* será descrito por um sistema de várias equações diferenciais acopladas de primeira ordem, onde fatalmente estarão envolvidos vários tempos de relaxação, dificultando a interpretação dos resultados.

Não desenvolvemos nenhuma forma de ataque a este problema, mas esperamos retornar a este assunto em trabalhos futuros. Pretendemos por enquanto, baseados nos resultados experimentais, assumir que esta relaxação pode ser descrita por uma única exponencial, cuja constante de tempo, τ, representará para nós, um tempo característico da relaxação cruzada entre as várias componentes hiperfinas do espectro.

Como já sabemos, a relaxação spin-rede, na região de $4^{o}K$, é dominada pelo processo direto, trazendo uma dependência ao tempo de relaxação com o inverso da temperatura. Justificamos então, o fato das curvas de relaxação que foram medidas não apresentarem alterações significativas decorrentes das mudanças na temperatura, com a hipótese de que o tempo de relaxação spin-rede é longo. Mais precisamente podemos supor que, o tempo de relaxação spin-rede é maior do que o intervalo de tempo em que nos medimos a recuperação do sinal de absorção, isto é, maior do que 160 ms.

Talvez, o desvio que encontramos entre os pontos experimentais e a curva calculada, que já mencionamos na secção anterior, seja uma forte indicação de que os processos de relaxação spin-rede comecem a ser dominantes na região de 160 ms, sendo que este tal desvio se mostrou dependente com a temperatura. Esta afirmação é certamente limitada pela precisão experimental, e também pela maleabilidade do ajuste téorico, de forma que não temos, ainda, segurança em reafirmá-la. Novas experiências deverão ser realizados afim de melhor esclarecer este ponto.

A experiência que sugerimos é tentar saturar, simultaneamente, todas as linhas de absorção pertencentes a um dos dois grupos de espectro, e observar a sua recuperação. Neste caso, a relaxação cruzada não deverá influir na recuperação do sinal e talvez assim possamos observar diretamente a relaxação spin-rede.

Passaremos agora, a discutir alguns pontos específicos mais importantes que estão ligados com as experiências realizadas.

a) Saturação-contínua

Os resultados obtidos com a técnica de saturação contínua da ressonância (secção III.4) mostram características diferentes em temperaturas diferentes. O que observamos foi que o comportamento assintótico da curva de saturação, na região de grande saturação, se altera com a temperatura. Em 4.2°K a amplitude do sinal de absorção varia da forma:

$$\chi'' \propto \frac{1}{H_1^2} \quad , \qquad \text{(III.9-1)}$$

enquanto que em temperaturas próximas de nitrogênio líquido, encontramos:

$$\chi'' \alpha \frac{1}{H_1^{1.3}} \quad . \qquad \text{(III.9-2)}$$

Este comportamento de acordo com o nosso modelo, era esperado; é o que discutiremos a seguir.

De acordo com o trabalho de Portis (1953), para uma linha não homogeneamente alargada, χ'' apresenta um comportamento na saturação do tipo $(H_1)^{-1}$. Esta sua conclusão, como já falamos na secção (II.5), é baseada na hipótese de que a relaxação de cada pacote é predominantemente com a rede e que a relaxação cruzada pode ser desprezada. Por outro lado é sabido que uma linha homogeneamente alargada deve apresentar uma dependência com H_1, do tipo $(H_1)^{-2}$, na saturação.

O que constatamos foi que a $4.2^{o}K$ as linhas observadas se comportam como linhas homogeneamente alargadas, o que se pode concluir da equação (III.9-1). Isto era esperado porque, ao contrário da hipótese assumida por Portis, o nosso sistema apresenta uma forte interação entre os pacotes. Estas interações fazem com que a energia que é cedida pela microonda aos spins de um dado pacote, durante a varredura do campo estático, seja rapidamente transferida aos spins dos outros pacotes da linha. Como o tempo de relaxação spin-rede é longo cada pacote não pode ser considerado independente dos outros, e portanto, o resultado que se prevê é que a linha se comporte como se ela fosse homogeneamente alargada.

Este raciocínio ficou reforçado com a medida em nitrogênio líquido. Nesta temperatura espera-se que o tempo característico da difusão de energia entre os pacotes da linha seja da or-

dem, ou maior do que o tempo de relaxação spin-rede. Portanto a saturação deverá exibir, neste caso, um comportamento mais semelhante daquele previsto por Portis, para um sistema diluído.

A relaxação do sinal de absorção na temperatura de nitrogênio líquido foi medido, e este resultado será mostrado na secção seguinte. Obtivemos um decaimento aproximadamente exponencial, com um tempo característico da ordem de 330μs. Provavelmente este tempo de relaxação corresponde à relaxação spin-rede, sendo que a relaxação cruzada independe da temperatura e nesta temperatura ela não poderia ter sido detetada porque seria muito lenta, com relação à rápida relaxação observada.

Isto vem a comprovar que, efetivamente, o tempo de relaxação spin-rede, nesta temperatura, é muito curto comparado com o da difusão da energia entre os spins da mesma linha. Assim, os spins entram em equilíbrio com a rede antes de terem tempo de trocar energia entre si.

Para satisfazer uma parcela da nossa curiosidade é interessante calcular, na temperatura de $4.2^{o}K$, qual seria o tempo de relaxação spin-rede que se esperaria, caso a linha de ressonância fosse realmente homogeneamente alargada. Isto envolve um cálculo simples, por meio da determinação do fator de saturação, $S = \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$, já definido em (I.2-30). T_2 está relacionado com a meia largura da linha de absorção, ΔH, e vale:

$$T_2 = \frac{2}{\gamma \Delta H} \quad .$$

No nosso caso temos: $\gamma = 1.64\ 10^7$ rad.seg^{-1}.gauss^{-1} e $\Delta H \simeq 2$ gauss. Portanto $T_2 = 6.10\ 10^{-8}$ seg. Quando $S = 1$, a amplitude

do sinal de absorção deve estar reduzido a metade do seu valor não saturado. Pela figura (III.4-3) esta situação acontece quando $\Gamma_A = 52.5$dB ou de acordo com a fórmula (III.4-8) quando $H_1 = 0.95\ 10^{-3}$ gauss . Assim:

$T_1 = (\gamma^2 H_1^2 T_2)^{-1} \simeq 67$ ms .

Se T_1 for o tempo de relaxação spin-rede o resultado acima não é coerente com a conclusão que já obtivemos de que o tempo de relaxação spin-rede é maior do que 160 ms .

Entretanto este resultado não é concordante com o já obtido por Feldman (1965) que obteve 8.5 segundos para o tempo de relaxação spi-rede a 4.2°K. Se o tempo de relaxação spin-rede para a nossa amostra é o mesmo que o encontrado por Feldman, nós sabemos que não poderíamos tê-lo determinado nas nossas experiências de saturação contínua porque o nosso tempo de medida é muito menor do que 8.5 segundos. A rigor nós tinhamos $dH_z/dt \simeq 400$ gauss/minuto e a largura da linha de ressonância aproximadamente 2 gauss; por - tanto o tempo de passagem sobre a linha foi de 300 milisegundos.

Isto nos leva a crer que o T_1 medido corresponde à relaxação cruzada entre linhas do espectro e não à relaxação spin-rede.

b) Difusão de energia entre os pacotes

Vamos considerar que cada pacote de linha não homogenea

mente alargada é caracterizado por uma dado valor do fator giromagnético γ e que a linha é formada por uma distribuição contínua de pacotes, $h(\gamma - \gamma_o)$, centrada em γ_o. O valor da componente z da magnetização dos spins γ , no equilíbrio, será:

$$m_z(\gamma) = m_o \; h(\gamma - \gamma_o) \quad . \qquad \text{(III.9-3)}$$

Estando o sistema inicialmente em equilíbrio, um pulso de microonda é aplicado na frequência $\omega = \gamma_o H_o$, onde H_o é o valor do campo magnético estático. Como consequência, os spins com frequência de ressonância próximas de $\gamma_o H_o$ terão sua magnetização alterada, e tomando $t = 0$ ao instante em que o pulso termina, podemos dizer que:

$$m_z(\gamma,0) = m_o \; h(\gamma - \gamma_o) \; \Gamma(\gamma - \gamma_o) \quad ; \qquad \text{(III.9-4)}$$

onde $\Gamma(\gamma - \gamma_o)$ dá a distribuição dos spins afetados pelo pulso.

Após terminado o pulso, inicia o processo de recuperação, no qual a energia dos spins saturados difunde-se pela linha, afim de que seja reobtido o equilíbrio inicial.

Para equacionar este processo definimos a função difusão $P(\gamma - \gamma',t)$, que dá a magnetização em um tempo t qualquer, dos spins γ', resultante da difusão da magnetização em $t = 0$ dos spins γ . Então, no tempo t a magnetização total dos spins γ' será:

$$m_z(\gamma',t) = \int_{-\infty}^{\infty} m_o \; h(\gamma - \gamma_o) \; \Gamma(\gamma - \gamma_o) \; P(\gamma - \gamma',t) d\gamma \qquad \text{(III.9-5)}$$

que para $\gamma' = \gamma_o$ se reduz a:

$$m_z(\gamma_o,t) = \int_{-\infty}^{\infty} m_o \; h(\delta) \; \Gamma(\delta) \; P(\delta,t)d\delta \qquad \text{(III.9-6)}$$

onde $\delta = \gamma - \gamma_o$.

Apenas com a intensão de obter, por meio da equação (III.9-6), algum resultado teórico que possa ser comparado com os experimentais, vamos utilizar as funções introduzidas por Mins (1961):

$$\Gamma(\delta) = 1 - \frac{\Delta^2}{\Delta^2 + \delta^2} \qquad \text{(III.9-7)}$$

$$P(\delta,t) = \frac{1}{\pi} \frac{mt}{(mt)^2 + \delta^2} \quad . \qquad \text{(III.9-8)}$$

Estas equações admitem que a forma de $m_z(\gamma,0)$, em torno de $\gamma = \gamma_o$, pode ser descrita por uma função Lourentziana de largura Δ e que a função difusão tem também a forma de uma laurentziana, cuja largura é linear no tempo.

Com estas hipóteses encontramos que:

$$m_z(\gamma_o,t) = \frac{m_o}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} h(\delta) \left(1 - \frac{\Delta^2}{\Delta^2 + \delta^2} \right) \left(\frac{mt}{(mt)^2 + \delta^2} \right) d\delta \quad . \qquad \text{(III.9-9)}$$

O integrando desta equação só é diferente de zero na região $|\delta| \lesssim mt$. Para os primeiros instantes da recuperação, $mt \simeq 0$ e a função $h(\delta)$ pode, então, ser considerada constante e igual a $h(\gamma_o)$. Portanto:

$$m_z(\gamma_o,t) = \frac{m_o\ h(\gamma_o)}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[1 - \frac{\Delta^2}{\Delta^2 + \delta^2} \right] \left[\frac{mt}{(mt)^2 + \delta^2} \right] d\delta$$

$$= m_o\ h(\gamma_o) \left[1 - \frac{\Delta}{\Delta + mt} \right] \quad . \qquad \text{(III.9-10)}$$

Tomando $h(\gamma_o) = 1$, e considerando que a variável medida, $y(t)$, é proporcional a $(m_o - m_z(\gamma_o,t))$, obtemos:

$$y(t) = \frac{y_o}{1 + t/a} \qquad \text{(III.9-11)}$$

onde: $a = \Delta/m$.

Esta função é exatamente aquela que encontramos para ajustar as curvas experimentais nos primeiros milisegundos da recuperação. Entretanto não sabemos ainda, como justificar a forma Lourentziana, escolhida para as funções $\Gamma(\delta)$ e $P(\delta,t)$, por meio de argumentos físicos ligados com a estrutura microscópica do sistema de spins.

c) Inversão-recuperação

Nas medidas de recuperação pelo método de inversão-recuperação, em particular naquela mostrada na figura (III.6-1), notamos que a amplitude da linha logo após a inversão é maior do que a sua amplitude no equilíbrio.

A explicação deste efeito se torna simples, quando á válido descrever a forma da linha de absorção por meio das equações de Bloch. No apêndice deste trabalho calculamos a função $\chi''(t)$, baseados na idéia de que cada pacote da linha não homogeneamente alargada pode ser descrita pelas equações de Bloch, apresentando dois

tempos de relaxação: T_1 e T_2. T_2 seria o tempo de relaxação spin - spin associado ao pacote e T_1 o tempo característico dos processos de troca de energia entre os spins deste pacote com os restantes e com a rede.

As equações de Bloch foram então resolvidas para a situação de passagem não adiabática e com T_1 muito maior do que o período da modulação.

A forma da linha foi calculada por meio da superposição das contribuições isoladas de cada pacote. Não levamos em conta qualquer espécie de interação entre eles e além disto assumimos que os únicos tempos de relaxação envolvidos são T_1 e T_2, isto é, que todos os pacotes possuem os mesmos tempos de relaxação.

Um dos resultados que encontramos foi que, no equilíbrio, a componente z da magnetização é constante e o seu valor, C, que foi calculado na expressão (A-36) é menor do que m_o, isto é:

$$\frac{C}{m_o} = \left[1 + \frac{\gamma^2 H_1^2 \, T_1}{\gamma H_m}\right]^{-1} \quad . \qquad \text{(III.9-12)}$$

Portanto, se admitimos que na experiência mostrada na figura (III.6-1) a linha de absorção foi totalmente invertida, e utilizando a notação lá definida, devemos ter:

$$\frac{C}{m_o} = \frac{\xi y_o}{y_o} = \xi \quad . \qquad \text{(III.9-13)}$$

Podemos calcular o parâmetro ξ usando os dados da experiência: $\gamma = 1.64 \; 10^7$ rad-seg^{-1}.gauss^{-1}; $H_1 = 1.26 \; 10^{-3}$ gauss e $H_\Omega = 10$ gauss. Tomando $T_1 = 100$ ms encontramos:

$$\xi = 0.79 \quad . \qquad \text{(III.9-14)}$$

Este resultado está relativamente de acordo com o encontrado na experiência. Entretanto as hipóteses assumidas neste cálculo não correspondem à nossa realidade, na qual, a forte interação entre os pacotes pode trazer grandes complicações. Entretanto este cálculo serve para mostrar que não necessariamente a amplitude da linha após a inversão deve ser igual à sua amplitude no equilíbrio. A diferença entre elas é fortemente dependente da relação entre o tempo de relaxação e a amplitude da modulação.

III.10 - Resultados complementares

a) Tempo de relaxação a nitrogênio líquido

Esta experiência foi realizada através do método de saturação-recuperação. Utilizamos a amostra 2 e um pulso de duração 40μs e amplitude 50/0 dB foi aplicado no centro da linha mais intensa do grupo em campo alto. A recuperação do sinal de absorção, após terminado o pulso, foi observada durante cerca de 1200μs.

A amostra foi mantida em uma temperatura próxima de 77°K, da mesma maneira que descrevemos na secção (III.4).

Na figura (III.10-1) a recuperação do sinal de absorção está graficada em função do tempo, utilizando a variável y(t), já definida na secção (III.7). Nota-se que o decaimento pode ser bem aproximado por uma única exponencial, com constante de tempo da ordem de 330μs.

Nossa discussão, realizada na secção anterior mostrou que este decaimento pode ser identificado com a relaxação spin-rede. Como uma possível confirmação de que esta nossa interpretação é correta, é interessante observar que o tempo de 330μs que encon-

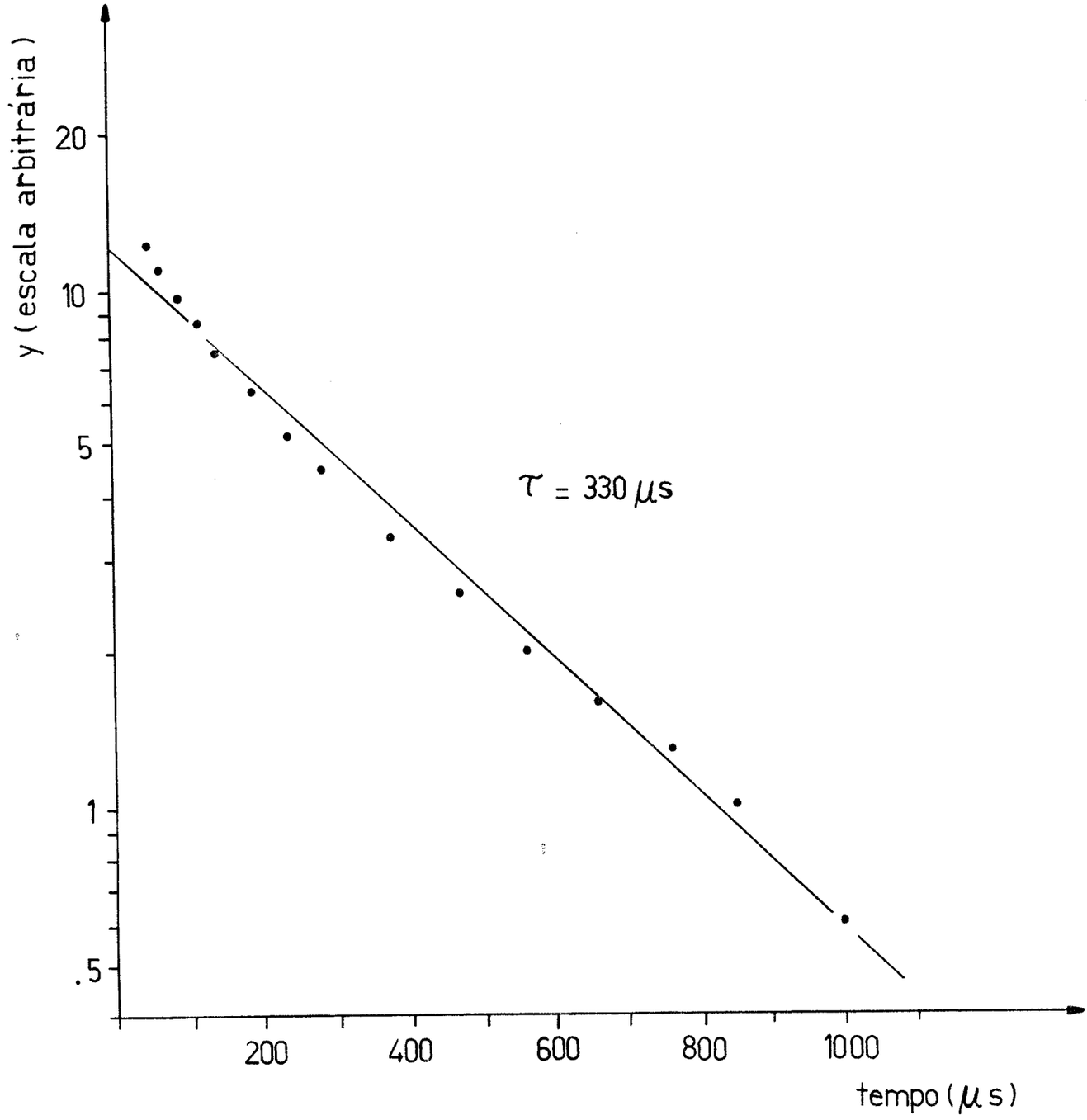


FIG. (III.10-1) - Curva de recuperação do sinal de absorção em $T \gtrsim 77^{o}K$. A medida foi efetuada pelo método de saturação-recuperação. Dados: amostra 2, $\beta \simeq 1$; $H_1 = 50/0$ dB ; duração do pulso = 40μs; linha mais intensa do grupo em campo alto, TR = 4 seg.

tramos é compatível com os resultados de Feldman (1965).

O tempo de relaxação por ele medido a 77°K é aproximadamente 9 ms. Mas, como o nosso sistema de refrigeração da amostra é pouco eficiente (a amostra não fica em contato direto com o nitrogênio líquido) é provável que, na realidade, a temperatura em que a nossa experiência foi realizada seja um pouco maior do que 77°K. Para comparar os resultados vemos que Feldman obteve na faixa de 70 a 120°K tempos de relaxação desde 10 ms até 160μs. Isto mostra que 330μs é um valor razoável para o tempo de relaxação spin - rede em temperaturas nesta região.

b) Relaxação cruzada entre spins pertencentes a diferentes linhas do espectro

Com o interesse de observar diretamente os efeitos da relaxação cruzada entre as várias componentes hiperfinas do espectro de absorção realizamos a experiência que será descrita a seguir.

O método consiste em aplicar um pulso na potência da microonda, na frequência de ressonância de uma das linhas do espectro, e observar tanto a recuperação da linha perturbada como também a de algumas linhas vizinhas. Para isto o campo magnético estático é modulado senoidalmente com uma amplitude tal que permita a varredura através de várias linhas do espectro.

A figura (III.10-2) mostra um resultado típico, no qual se observa a evolução temporal de tres linhas do espectro, denotadas por A,B e C. O índice indicado na figura, sob cada uma das letras, serve para identificar as sucessivas passagens através do conjunto de linhas A,B e C.

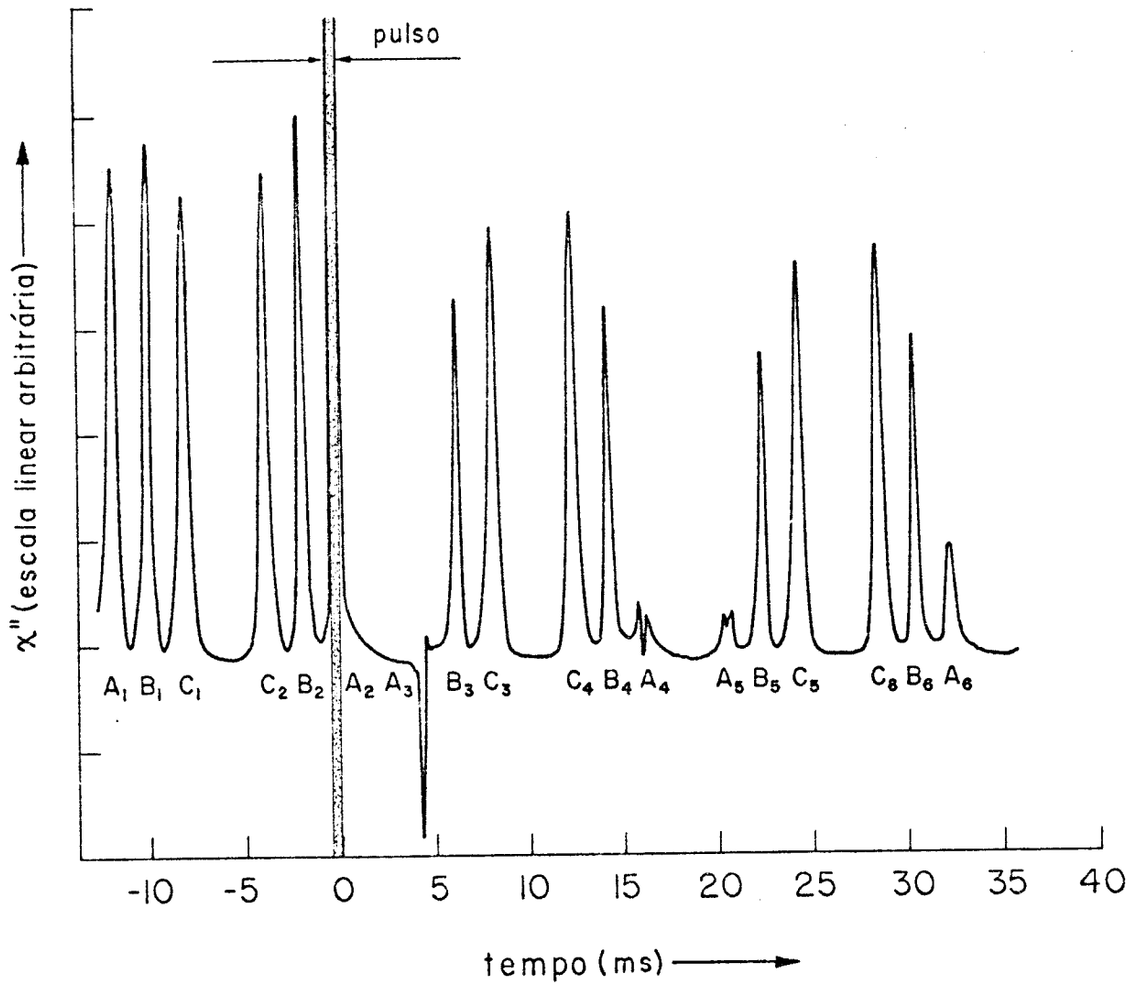


FIG. (III.10-2) - Observação da relaxação cruzada entre as linhas do espectro de absorção. O campo magnético é modulado senoidalmente sobre tres linhas do espectro denotadas por A, B e C; o pulso é aplicado sobre a linha A. Dados: Amostra 2; $T = 4.2^{o}K$; $f_{\Omega} = 60\ H_z$; $H_{\Omega} \simeq 40$ gauss; $\beta \simeq 1$; $H_1 = 50/0$ dB; $TR \simeq 4$ seg.

O pulso foi aplicado sobre a linha A_2, que pôde ser invertida por passagem adiabática rápida.

O efeito interessante é que as amplitudes das linhas B_5 e C_5, observadas na quinta passagem, são respectivamente menores que as B_3 e C_3, observadas na terceira passagem. Isto, em outras palavras, significa que as linhas vizinhas àquela que foi perturbada continuam a se saturar mesmo após terminado o pulso.

Isto vem a comprovar que a energia da microonda que foi absorvida pelos spins da linha A, durante o pulso, é redistribuida às outras linhas, causando assim uma leve saturação das linhas vizinhas àquela que foi atingida pelo pulso.

Infelizmente ainda não realizamos nenhuma tentativa no sentido de medir o tempo de relaxação cruzada através deste tipo de experiências. Esta medida seria interessante pois possibilitaria uma comparação destes resultados com os obtidos nas experiências de saturação-recuperação e inversão-recuperação; nas quais apenas uma linha é observada durante a sua recuperação e o tempo de relaxação cruzada é medido indiretamente.

Observamos também nestas experiências, que a amplitude das linhas observadas na situação estacionária (sem aplicar pulsos) depende, aparentemente, do sentido de variação do campo magnético. Este efeito pode ser observado na figura (III.10-2) comparando as amplitudes das linhas durante a primeira passagem com as da segunda passagem.

A modulação na amplitude do campo magnético estático foi produzida por meio do par de solenoides, montado externamente ao criostato, como foi mostrado na figura (II.10-1). Outras experiên-

cias foram realizadas utilizando a bobina de fio supercondutor, já mencionada na secção (III.5). Também, modulação não senoidal tem sido empregada. Os resultados obtidos são interessantes, mas aparentemente não registramos nenhum outro efeito importante, que não possa ser observado através da figura (III.10-2). Por este motivo não incluimos neste trabalho a apresentação de tais resultados. Muiembora estamos elaborando novas medidas nas quais pretendemos observar diretamente, após a aplicação do pulso, a recuperação das linhas vizinhas àquela que foi perturbada. Tais medidas encontram-se em fase de elaboração e esperamos com elas poder fazer um estudo sistemático do comportamento dinâmico do conjunto de linhas do espectro, ocasionado pela difusão de energia entre elas. A técnica que pretendemos utilizar consiste em que o pulso é aplicado na frequência de ressonância de uma dada linha do espectro e após terminado, o campo magnético é variado subtamente para observar a ressonância de outra linha vizinha àquela que foi perturbada. Como esta técnica necessita de mudanças rápidas e intensas no valor do campo magnético, o uso das bobinas de fio supercodutor é mais apropriada.

III.11 - Conclusões

Evidentemente, os tempos de relaxação medidos em nossas experiências, na região de temperaturas próximas de hélio líquido, são menores do que os encontrados por Feldman (1965).

Em seu trabalho, ele mostra que para uma certa amostra (amostra ▲), na região $T \leq 30^{o}K$, o tempo de relaxação τ (em segundos) é inversamente proporcional à temperatura:

$$1/\tau = 0.028\ T$$

Em particular, a 4.2°K, o valor de τ seria 8.5 seg.. Este resultado é explicado pela existência da relaxação spin rede, que nesta faixa de temperatura é dominada pelo processo direto.

Entretanto, como Feldman menciona, esta amostra possuia a mais lenta relaxação observada. Outras amostras possuiam valores de τ apreciavelmente menores do que a amostra ▲, abaixo de 50°K. Acreditamos que as nossas medidas puderam mostrar que, parte destas discrepâncias podem aparecer devido à existência de outros processos de relaxação, mais rápidos que a relaxação spin-rede. Com base neste raciocínio, pudemos verificar que, nas amostras estudadas, a relaxação cruzada entre as diferentes linhas do espectro de absorção e a difusão espectral na linha de ressonância não-homogeneamente alargada, dominam a relaxação na região de 4°K.

Estes processos são fortemente dependentes da concentração de centros e portanto, o tempo de relaxação pode diferir muito entre amostras diferentes.

Pudemos também verificar, com o nosso trabalho, que utilizando vários métodos de medida, podemos avaliar melhor quais os diferentes processos que interveem na relaxação.

Este fato se torna evidente se observarmos que, para um determinado método de medida, pode-se não observar um dado processo que participa da relaxação, por ele estar sendo encoberto por outro.

REFERÊNCIAS

1. Hall, J.L.; Schumacher, R.T. - Phys. Rev., 127, 1892 (1962).

2. Poole, C.P.; Farach, H.A - *The Theory of magnetic Resonance*, Wiley-Interscience (1972).

3. Breit, G.; Rabi, I.I. - Phys. Rev., 38, 2082 (1931).

4. Feher, G. - Bell Syst. Thech. Journal, 36, 449 (1957).

5. Portis, A.M. - Phys. Rev., 91, 1071 (1953).

6. Mins, W.B.; Nassau, K.; McGee, J.D. - Phys. Rev., 123, 2059, (1961).

7. Feldman, D.W.; Castle, J.G.; Murphy, J. - Phys. Rev.; 138, A 1208 (1965).

APÊNDICE

$\chi''(t)$ PARA UMA LINHA NÃO HOMOGENEAMENTE ALARGADA

APROXIMAÇÃO DE PASSAGEM NÃO ADIABÁTICA

As equações de movimento para a magnetização de um sistema de spins em um campo magnético homogeneo $H_z(t)$, aplicado na direção z, atuando perpendicularmente ao campo da microonda de amplitude H_1 e frequência ω , são (Bloch-1946):

$$\frac{dm_{\parallel}}{dt} + \frac{m_{\parallel}}{T_2} + \delta(t)m_{\perp} = 0 \qquad \text{(A-1a)}$$

$$\frac{dm_{\perp}}{dt} + \frac{m_{\perp}}{T_2} - \delta(t)m_{\parallel} + \gamma H_1 M_z = 0 \qquad \text{(A-1b)}$$

$$\frac{dm_z}{dt} + \frac{m_z}{T_1} - \gamma H_1 m_{\perp} = \frac{\chi_o \; H_z(t)}{T_1} \qquad \text{(A-1c)}$$

$$\delta(t) = \gamma H_z(t) - \omega \quad . \qquad \text{(A-1d)}$$

Definindo a função complexa:

$$\hat{m}(t) = m_{\parallel}(t) + \hat{j}m_{\perp} = 2H_1(\chi' - \hat{j}\chi''), \qquad \text{(A-2)}$$

podemos eliminar uma equação do sistema A-1, obtendo:

$$\frac{d\hat{m}}{dt} + \left(\frac{1}{T_2} - \hat{j}\;\delta(t)\right)\hat{m} = -\hat{j}\;\gamma H_1 m_z \; , \qquad \text{(A-3a)}$$

$$\frac{dm_z}{dt} + \frac{1}{T_1}\,m_z = \gamma H_1 m_{\perp} + \frac{\chi_o \; H_z(t)}{T_1} \qquad \text{(A-3b)}$$

Neste trabalho assumiremos que $H_z(t)$ é igual ao seu va-

lor ressonante $H_o(=\omega/\gamma)$, acrescido de um campo magnético variável senoidalmente com o tempo, cuja amplitude H_Ω é muito menor do que H_o:

$$H_z(t) = H_o + H_\Omega \operatorname{sen}\Omega t \quad ; \quad H_\Omega \ll H_o \tag{A-4a}$$

e portanto

$$\delta(t) = \gamma H_\Omega \operatorname{sen}\Omega t \tag{A-4b}$$

Em vista disto, assumiremos também que o termo $\chi_o H_z(t)$ em (A-3b) pode ser substituído pelo seu valor médio $m_o = \chi_o H_o$. Com estas considerações temos:

$$\frac{d\hat{m}}{dt} + \left(\frac{1}{T_2} - \hat{j}\ \gamma H_\Omega \operatorname{sen}\Omega t\right)\hat{m} = -\hat{j}\ \gamma H_1 m_z \tag{A-5a}$$

$$\frac{dm_z}{dt} + \frac{1}{T_1} m_z = \gamma H_1 m_\perp + \frac{m_o}{T_1} \tag{A-5b}$$

Como a equação diferencial:

$$\frac{dv}{dt} + a(t)v = b(t) \quad , \tag{A-6}$$

tem a solução geral :

$$v(t) = \int_{t_s}^{t} b(t') \exp\left[\int_{t}^{t'} a(t'')dt''\right]dt' + v(t_s) \exp\left[\int_{t}^{t_s} a(t')dt'\right] \quad , \tag{A-7}$$

podemos transformar o sistema de equações diferenciais (A-5) em um sistema de equações integrais do tipo:

$$m_z(t) = m_o + \gamma H_1 \int_{t_a}^{t} m_\perp(t') \exp\left[\frac{t'-t}{T_1}\right] dt' + \left[m_z(t_a) - m_o\right] \exp\left[\frac{t_a - t}{T_1}\right]$$

(A-8a)

$$\hat{m}(t) = -\hat{j}\gamma H_1 \int_{t_b}^{t} m_z(t') \exp\left[\frac{t'-t}{T_2} + \hat{j}\,\frac{\gamma H_\Omega}{\Omega}\,(\cos\Omega t' - \cos\Omega t)\right] dt' +$$

$$+ \hat{m}(t_b) \exp\left[\frac{t_b - t}{T_2} + \hat{j}\,\frac{\gamma H_\Omega}{\Omega}\,(\cos\Omega t_b - \cos\Omega t)\right] , \qquad \text{(A-8b)}$$

onde t_a e t_b são constantes arbitrárias.

A solução geral deste sistema de equações, tomando valores arbitrários para os parâmetros Ω, H_Ω, T_1, T_2 e H_1, parece muito difícil de ser conseguido.

Nosso propósito, entretanto, é encontrar $\hat{m}(t)$ para o caso particular em que o tempo de relaxação spin-rede T_1, for muito maior do que o período da modulação e que, além disto, H_1 for muito pouco intenso para que a passagem sobre a ressonância seja não adiabática. Estas duas aproximações se definem através das desigualdades:

$$\Omega\, T_1 \gg 1 \qquad \text{(A-9a)}$$

$$\frac{\Omega H_\Omega}{\gamma H_1^2} \gg 1 \quad . \qquad \text{(A-9b)}$$

Assumiremos também que H_1 é ligado em $t = t_o$, após o equilíbrio térmico do sistema ter sido estabelecido, numa situação na qual $m_z(t_o) = m_o$ e $\hat{m}(t_o) = 0$.

A condição de não adiabaticidade implica que, sendo H_1 muito pouco intenso a magnetização não acompanha o movimento do campo efetivo. Assim H_1 atua como uma pequena perturbação sobre a componente z da magnetização, e a desloca de uma pequena quantidade a partir do seu valor de equilíbrio m_o.

Na primeira passagem pela ressonância, após $t = t_o$, $m_z(t)$ será ligeiramente menor do que m_o, mas como T_1 é muito longo, m_z não terá retornado a exatamente m_o no início da passagem seguinte.

Na segunda passagem, m_z inicia ligeiramente menor que m_o e decresce novamente por outra pequena quantidade, e assim se repete nos ciclos seguintes. Após muitas passagens pela ressonância, durante um tempo longo comparado com T_1, se estabelece um estado estacionário, no qual a tendência de m_z decair é balanceada pela tendência de m_z recuperar o seu valor de equilíbrio m_o. Nesta situação, $m_z(t)$ será aproximadamente constante ($m_z(t) = C$) e tanto menor que m_o quanto maior for T_1.

Um raciocínio análogo pode ser tomado com relação a T_2. Durante a primeira varredura, após H_1 ter sido ligado, o valor máximo de $\hat{m}(t)$ será muito menor do que m_o. Se T_2 é muito menor do que o período da modulação, $\hat{m}(t)$ terá decaído a zero no início da próxima varredura, e o seu valor máximo será novamente pequeno, e assim por diante. Neste caso, o valor máximo de $\hat{m}(t)$, após o estado estacionário ter sido estabelecido, será muito menor do que m_o. Mas, se T_2 for comparável ou maior que o período da modulação, $\hat{m}(t)$ crescerá durante a passagem pela ressonância e neste caso não terá decaído a zero no final de cada varredura.

Então, no estado estacionário, o valor máximo de $\hat{m}(t)$ pode ser até maior do que C.

Tomando na equação (A-8), $t_a = 0$ e $t_b = t_o = -\infty$, teremos no estado estacionário:

$$m_z(t) = C = m_o + \gamma H_1 \int_o^t m_\perp(t') \exp\left[\frac{t'-t}{T_1}\right] dt' + (C-m_o) \exp\left[\frac{-t}{T_1}\right] \tag{A-10a}$$

$$\hat{m}(t) = -\hat{j}\gamma H_1 C \int_{-\infty}^t \exp\left[\frac{t'-t}{T_2} + j\frac{\gamma H_\Omega}{\Omega}(\cos\Omega t' - \cos\Omega t)\right] dt' \tag{A-10b}$$

Calculando a equação (A-10a) no ponto $t = \pi/\Omega$, e expandindo a exponencial à direita em série de potências em $\pi/\Omega T_1$, temos até primeira ordem:

$$C = m_o + \gamma H_1 \frac{\Omega T_1}{\pi} \int_{-\pi/\Omega}^{o} m_\perp(t) \exp\left[\frac{t}{T_1}\right] dt \quad , \tag{A-11}$$

onde utilizamos o fato de que no estado estacionário $m_\perp(t) = m_\perp\left(t + \frac{\pi}{\Omega}\right)$. Esta última equação, juntamente com a (A-10b), permitem que se determine o valor de C.

Para resolver a equação (A-10b), vamos considerar que T_2 é muito menor que o período da modulação. Como o termo $\exp\left[-(t-t')/T_2\right]$ não é nulo apenas na região $(t-t') \lesssim T_2 \ll \pi/\Omega$, podemos em $t \simeq 0$, substituir $\cos\Omega t$ por $(1 - \frac{1}{2}\Omega^2 t^2)$ e $\cos t'$ por $(1 - \frac{1}{2}\Omega^2 t'^2)$. Assim obteremos:

$$\hat{m}(t) = -\hat{j}\gamma H_1 C \exp\left[-t/T_2 + \hat{j}\gamma\Omega H_\Omega t^2/2\right] \int_{-\infty}^t \exp\left[t'/T_2 - \hat{j}\gamma\Omega H_\Omega t'^2/2\right] dt'$$

$$\hat{m}(t) = -\hat{j}\gamma H_1 C \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\gamma\Omega H_\Omega}} \exp[\hat{j}\,\hat{z}^2(t)] \int_{-\infty}^{\hat{z}(t)} \exp[-\hat{j}\omega^2]d\omega \quad , \tag{A-12}$$

onde

$$\hat{z}(t) = \sqrt{\frac{1}{2}\gamma\Omega H_\Omega}\; t + \hat{j}\frac{1}{\sqrt{2\gamma\Omega H_\Omega T_2^2}} \quad . \tag{A-13}$$

Esta última aproximação significa, em outras palavras , que se $T_2 \ll \pi/\Omega$, a periodicidade da modulação e a variação de dH_z/dt não precisam ser consideradas, e a varredura pode ser aproximada, em $t \simeq 0$, por uma função linear, do tipo:

$$H_z(t) = H_o + \Omega H_\Omega t \quad , \tag{A-14}$$

que atravessa a ressonância em $t = 0$, quando $H_z(0) = H_o$.

Imaginando agora, que existem várias frequências de ressonâncias ligeiramente próximas, que são atravessadas em um pequeno intervalo em torno de $t = 0$, podemos dizer que a magnetização em um tempo t, devido uma ressonância que foi atravessada no tempo τ, é dada por:

$$\hat{m}(t,\tau) = -\hat{j}\gamma H_1 C \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\gamma\Omega H_\Omega}} \exp[\hat{j}\,\hat{z}^2(t-\tau)] \int_{-\infty}^{\hat{z}(t-\tau)} \exp[-\hat{j}\omega^2]d\omega \tag{A-15}$$

A magnetização em t, devido a todas as ressonâncias no intervalo $-\infty < \tau < \infty$, pode ser calculada pela superposição das contribuições individuais de cada ressonância, isto é:

$$\hat{m}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} h(H_z(\tau)-H_o)\; \hat{m}(t,\tau)\; \frac{dH_z}{d\tau}\, d\tau \quad , \tag{A-16}$$

onde $h(H_z(\tau)-H_o)$ é a distribuição de frequências de ressonância centrada em H_o. O valor do campo magnético instantâneo $H_z(\tau)$ pode ser calculado como:

$$H_z(\tau) = H_z(t) - \Omega H_\Omega(t-\tau)$$

e portanto

$$\frac{dH_z}{d\tau} = \Omega H_\Omega \quad . \qquad \text{(A-17)}$$

Para o caso em que cada ressonância individual for muito estreita, comparada com a meia largura da distribuição de frequências, o integrando de (A-16) será diferente de zero somente para $\tau \simeq t$. Sendo que, nesta região $h(H(\tau) - H_o)$ é praticamente constante, nós obtemos:

$$\hat{m}(t) = h(H_z(t) - H_o)\int_{-\infty}^{\infty} \hat{m}(t,\tau)\ \Omega H_\Omega\ d\tau$$

$$\hat{m}(t) = -\hat{j}H_1\, C\ \sqrt{2\gamma\Omega H_\Omega}\ h\int_{-\infty}^{\infty} d\tau\ \exp\left[\hat{j}\,\hat{z}^2(t-\tau)\right]\int_{-\infty}^{\hat{z}(t-\tau)} \exp\left[-\hat{j}\omega^2\right]d\omega \qquad \text{(A-18)}$$

e usando (A-13) podemos escrever:

$$\hat{m}(t) = -2\hat{j}\ h(H_z(t)-H_o)H_1 C \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\hat{j}\,u^2\right]du \int_{-\infty}^{u} \exp\left[-\hat{j}\,\omega^2\right]d\omega \quad . \qquad \text{(A-19)}$$

Pela definição (A-2) vemos que χ'' é calculada através da expressão:

$$\chi''(t) = (\hat{m}^*(t) - \hat{m}(t))/(4\hat{j}H_1)\,. \qquad \text{(A-20)}$$

Portanto temos:

$$\chi''(t) = \frac{1}{2} C h (H_z(t) - H_o) \left[I + I^*\right] \quad , \tag{A-21}$$

onde

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} du \, \exp\left[\hat{j} u^2\right] \int_{-\infty}^{u} \exp\left[-\hat{j}\omega^2\right] d\omega \quad . \tag{A-22}$$

Por outro lado, observando que :

$$\int_{-\infty}^{\infty} du \, \exp\left[\hat{j} u^2\right] \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\hat{j}\omega^2\right] d\omega = I + \int_{-\infty}^{\infty} du \, \exp\left[\hat{j} u^2\right] \int_{u}^{\infty} \exp\left[-\hat{j}\omega^2\right] d\omega = 2I$$

e

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\hat{j} u^2\right] du = \frac{\pi}{2} (1 + \hat{j}) \quad ; \quad \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\hat{j}\omega^2\right] d\omega = \frac{\pi}{2} (1 - \hat{j}) \quad , \tag{A-23}$$

temos:

$$I = \frac{\pi}{4} (1 + \hat{j})(1 - \hat{j}) = \frac{\pi}{2} \quad ; \tag{A-24}$$

logo:

$$\chi''(t) = \frac{\pi}{2} C h (H_z(t) - H_o) \quad . \tag{A-25}$$

Se a direção da varredura for invertida, χ'' não muda de sinal e é independente de Ω, H_Ω, H_1 e dH_z/dt.

Esta última expressão dá a forma da linha que seria observada no estado estacionário ($m_z(t)$ = constante), atingido em um tempo muito longo ($\gg T_1$) após H_1 ter sido ligado. Caso nenhuma nova perturbação seja aplicada, ela se repete em função do tempo com

uma frequência igual a da modulação.

Entretanto, em certas experiências, algumas das quais já descritas nos capítulos anteriores deste trabalho, este estado estacionário é perturbado por um pulso na potência da microonda, aplicado durante uma dada passagem pela ressonância. Este pulso pode cobrir toda a distribuição $h(M(t) - H_o)$ ou atingir apenas uma parte dela, cobrindo apenas um grupo de ressonâncias individuais.

Se a duração do pulso é muito menor do que $2\pi/\Omega$, podemos dizer que, sendo $T_2 << 2\pi/\Omega$, $\hat{m}(t)$ terá decaido a zero no início da próxima passagem pela ressonância. Por outro lado, o pulso altera o valor de m_z com relação ao seu valor no estado estacionário C. No início da próxima varredura o valor de m_z será αm_o, onde a constante α pode ser positiva ou negativa e depende, além das propriedades da amostra, também das características do pulso.

Sendo que, após terminado o pulso é reestabelecido o valor original de H_1 satisfazendo a condição (A-9b), podemos dizer, intuidos pela equação (A-5b), que a equação de movimento para m_z válida após o pulso é:

$$\frac{dm_z}{dt} = - \frac{m_z - C}{T_1} \quad , \qquad \text{(A-26)}$$

onde substituimos m_o pelo valor de equilíbrio C e eliminamos da expressão o termo $\gamma H_1 m_\perp$.

Portanto, denominando de t_p o instante em que é iniciada a primeira varredura após a aplicação do pulso, temos:

$$m_z(t) = C + (\alpha m_o - C) \exp\left[- \frac{t - t_p}{T_1}\right] \quad . \qquad \text{(A-27)}$$

O valor de $\hat{m}(t)$ para qualquer $t > t_p$ pode ser calculado pela equação (A-8b). Tomando por conveniência $t_b = t_p$ e considerando que $\hat{m}(t_p) = 0$, temos:

$$\hat{m}(t) = -\hat{j}\, H_1 \int_{t_p}^{t} \left[C + (\alpha m_o - C) \exp\left(\frac{t_p - t'}{T_1} \right) \right] \exp\left[\frac{t' - t}{T_2} + \hat{j}\gamma \frac{H_\Omega}{\Omega} (\cos\Omega t' - \cos\Omega t) \right] dt' \tag{A-28}$$

A exponencial em $(t' - t)/T_2$ só não é nula para $(t - t') \lesssim T_2 \ll 2\pi/\Omega$ portanto, a maior contribuição do integrando é na região em que $t' \simeq t$, onde levando em conta que $T_1 \gg 2\pi/\Omega$, $m_z(t')$ é praticamente constante e igual a $m_z(t)$. Além disto, esta aproximação permite que possamos substituir no limite inferior da integral, T_p por $-\infty$. Assim, neste caso, vemos que $\hat{m}(t)$ terá a mesma expressão que a (A-12), desde que seja efetuada a troca C por $m_z(t)$ dada em (A-27).

Para uma linha não homogeneamente alargada, o cálculo da integral de superposição se efetua de forma análoga ao caso estacionário, e obtem-se:

$$\chi''(t) = \frac{\pi}{2} \left(C + (\alpha m_o - C) \exp\left(- \frac{t - t_p}{T_1} \right) \right) h(H_z(t) - H_o) \quad . \tag{A-29}$$

<u>Cálculo da constante C</u>

Pretendemos calcular a constante C, apenas no caso em que T_2 é muito mais curto do que o tempo de passagem pela ressonância. Com H_1 muito pequeno, a meia largura da ressonância é determinada por T_2 e vale:

$$\Delta H = 1/\gamma T_2 \quad . \tag{A-30}$$

Sendo que, a ressonância é varrida com uma velocidade ΩH_Ω, o tempo de passagem é:

$$t_R = (\gamma T_2 \, \Omega H_\Omega)^{-1} \quad . \tag{A-31}$$

Então, a condição acima citada pode ser definida pela desigualdade:

$$\gamma \Omega \, T_2^2 \, H_\Omega \ll 1 \quad . \tag{A-32}$$

Por outro lado, definindo $\tau = t' - t$, a equação (A-10b) pode ser reescrita como:

$$\hat{m}(t) = -\hat{j}\gamma H_1 \, C \int_{-\infty}^{0} \exp\left[\left(\frac{1}{T_2} - \hat{j}\gamma H_\Omega \, \mathrm{sen}\Omega t\right)\tau - \hat{j}\gamma \frac{H_\Omega \Omega}{2} \tau^2 \cos\Omega t\right] d\tau \; . \tag{A-33}$$

O integrando desta equação só não é nulo para $|\tau| \lesssim T_2 \ll 2\pi/\Omega$, portanto, se a desigualdade (A-32) é válida, podemos desprezar o termo em τ^2 no expoente da exponencial e obter:

$$\hat{m}(t) = \gamma H_1 \, T_2 \, C \; \frac{\gamma \, T_2 \, H_\Omega \, \mathrm{sen}\Omega t - \hat{j}}{1 + (\gamma H_\Omega T_2 \, \mathrm{sen}\Omega t)^2} \quad . \tag{A-34}$$

Neste caso, $\hat{m}(t)$ depende apenas do valor instantâneo de $H_z(t)$ e, para $C = m_o$, dá o mesmo resultado que seria econtrado em condições de passagem lenta (ver a secção I.2).

Substituindo (A-34) na equação (A-11) encontramos que:

$$C = m_o \left[1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \left[1 + (\gamma T_2 H_\Omega)^2 \right]^{-1/2} \right]^{-1} \quad . \tag{A-35}$$

Como a amplitude da modulação é muito maior que ΔH, temos que $\gamma H_\Omega T_2 \gg 1$, e portanto em boa aproximação:

$$C = m_o \left[1 + (\gamma^2 H_1^2 T_1)/(\gamma H_\Omega)\right]^{-1} . \qquad \text{(A-36)}$$

REFERÊNCIAS

1. Bloch, F. - Phys. Rev., 70, 460 (1946).
2. Jacobsohn, B.A. ; Wangsness - Phys. Rev., 73, 942 (1948).
3. Salpeter, E.E. - Proc. Phys. Soc., 63A, 337 (1950).
4. Gabillard, R.M. - C.R. Acad. Sci. Paris, 232, 1477 (1951).
5. Weger, M. - Bell Syst. Thech. Journal; 39, 1013 (1960).