CHRISTOVAM MENDONÇA FILHO

**ESPECTRÔMETRO DE ENDOR
DE FAIXA LARGA**

(Trabalho apresentado ao Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, para a obtenção do Título de Mestre em Física).

Orientador: Dr. Horácio C. Panepucci

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

I F Q S C

1 9 7 3

CHRISTOVAM MENDONÇA FILHO

ESPECTRÔMETRO DE ENDOR
DE FAIXA LARGA

(Trabalho apresentado ao Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, para a obtenção do Título de Mestre em Física).

Orientador: Dr. Horácio C. Panepucci

OK

112/1973/121
BIBLIOTECA
6-1-1974

— INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS — USP —
Departamento de Física e Ciência dos Materiais
— BIBLIOTECA —

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS
I F Q S C

1 9 7 3

A meus pais e irmãos.

Í N D I C E

Agradecimentos.	I
Prefácio.	II
Patrocinadores.	III
Resumo.	IV
Abstract.	V
Lista dos Símbolos Usados	VI

CAPÍTULO - 1 : CONCEITOS GERAIS

1.1 - Ressonância Paramagnética de Spins.	1
1.2 - Saturação	9
1.3 - Efeito de Polarização Nuclear Dinâmica.	14
1.4 - A Técnica ENDOR	17

CAPÍTULO - 2 : PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - O Espectrômetro de RPE.	26
2.2 - O Sistema de ENDOR.	26
2.2.1 - Bobina de Rádio-Frequência.	27
2.2.2 - Acoplamento de Impedâncias.	30
2.2.3 - Detecção do Sinal.	33

CAPÍTULO - 3 : RESULTADOS E CONCLUSÕES

Resultados e Conclusões	36

APÊNDICE

O Sinal de ENDOR em Função das Condições Experimentais.	39
Figuras.	48
Bibliografia	61

Ao meu orientador, Prof. Horácio Carlos Panepucci, pela confiança depositada ao me encarregar deste trabalho, e por ter não só proporcionado os conhecimentos sobre um assunto tão atraente, mas também transmitido um estilo de trabalho;

à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa que permitiu o início do programa de mestrado;

à Universidade Federal de São Carlos, pelo apoio recebido e que me permitiu dedicar o tempo necessário à conclusão deste trabalho;

ao Departamento de Física e Ciências dos Materiais do I.F.Q.S.C., na pessoa do Prof. Milton Ferreira de Souza, pela acolhida;

ao Sr. José Menegazzo, pelos serviços de oficina;

aos Srs. Jorge R. Sampaio e Clovis I. Biscegli, pelos serviços técnicos;

ao Sr. Paulo R. S. Beatrice, pela confecção dos desenhos;

ao Sr. Walter Iezzi, pelo trabalho de datilografia,

os meus sinceros agradecimentos.

P R E F Á C I O

"-A arte do raciocínio, que permite ao homem enganar-se. . . "

"-Você tem razão, e no entanto, eu não penso assim. . . "

- . . . porque esses confundem fórmula que designa e objeto designado.

- Porque eles conhecem através de outras vias que não a lógica.

("Cidadela").

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da FAPESP, BNDE, CNPq, CAPES e Universidade Federal de São Carlos.

R E S U M O

Descreve-se a construção de um espectrômetro de ENDOR capaz de operar em uma única faixa de 0,5 a 75 MHz, utilizando um klystron apenas, com detecção homodina, sem exigir modificações fundamentais no espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica. O sinal de ENDOR pode ser detectado por modulação em amplitude do campo de rádio-frequência, ou por detecção direta do sinal de RPE, que é levado a um analisador, onde é feita a média dentre várias passagens, realçando a relação sinal/ruído. Como não há necessidade do uso de longas constantes de tempo, o sistema produz linhas de largura natural. O Capítulo 1 apresenta os fundamentos das técnicas de RPE e ENDOR. No capítulo 2 é descrito o equipamento e os espectros obtidos estão no capítulo 3. No apêndice é feita uma breve discussão sob o ponto de vista dinâmico da experiência, relacionando as amplitudes das linhas de ENDOR com as condições experimentais, e se propõe um modelo para o seu mecanismo onde a relaxação cruzada adquire um papel de relevância.

A B S T R A C T

One describe the construction of an ENDOR spectrometer operating from 0,5 to 75 MHz within a single band, with one klystron and homodyne detection, and no fundamental changes on the electron spin resonance spectrometer. The ENDOR signal can be detected both by amplitude modulation of the frequency field, or direct detection of the ESR output, which is taken to a signal analyser, and the signal-to-noise ratio is raised by averaging rather than filtering, avoiding the use of long time constants, providing natural line widths. Chapter 1 presents the basic principles of ESR and ENDOR techniques. In Chapter 2 is described the experimental apparatus and the spectra obtained are in chapter 3. A brief discussion under dynamic viewpoint, relating the ENDOR line amplitudes with the experimental conditions is done in the Appendix, and an ENDOR mechanism in which there is a relevant presence of cross relaxation.

LISTA DE SÍMBOLOS USADOS

Quando não houver indicação em contrário, os símbolos têm o significado da relação abaixo:

- A - constante de interação hiperfina (isotrópica)
- B - constante de interação hiperfina (anisotrópica)
- D - constante de interação com o campo ligante
- E - energia de um nível eletrônico
- g - fator de Landé eletrônico
- g_I - fator de Landé nuclear
- $h, \hbar$ - constante de Planck ($h = 2\pi\hbar$)
- $\vec{H}$ - campo magnético estático
- $\vec{H}_1$ - campo magnético de microonda
- $\vec{H}_2$ - campo magnético de rádio frequência
- H - operador hamiltoniano
- $\vec{I}$ - spin nuclear
- $\vec{J}$ - momento angular eletrônico total
- k - constante de Boltzmann
- M - número quântico magnético eletrônico
- m - número quântico magnético nuclear
- $\vec{M}$ - magnetização
- P - potência absorvida pelo sistema de spins
- Q - tensor de interação quadrupolar
- R - fator de reflexão em circuito de RF
- $\vec{S}$ - spin eletrônico
- T - temperatura absoluta
- w - probabilidade de transição eletrônica e/ou nuclear
- Z - impedância

- β - magneton de Bohr
- β_1 - magneton nuclear
- γ - constante giromagnética do elétron
- γ_1 - constante giromagnética de núcleos
- λ - comprimento de onda
- μ - momento de dipolo magnético eletrônico
- μ_1 - momento de dipolo magnético nuclear
- ν - frequência de $\vec{H}_1$
- τ_1 - tempo de relaxação spin-rêde
- τ_2 - tempo de relaxação spin-spin
- χ - susceptibilidade magnética
- ω - frequência angular ($\omega = 2\pi\nu$).

CAPÍTULO - 1

CONCEITOS GERAIS

1.1 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA DE SPINS {I , II}

Um átomo livre possuindo um dipolo magnético permanente de momento $\vec{\mu}$ interage com um campo magnético externo e seu comportamento é descrito em termos de um Hamiltoniano da forma

$$(1) \quad H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = g\beta\vec{H} \cdot \vec{J} \quad ,$$

onde se tomou $\vec{\mu}$ associado a um momento angular total $\vec{J}$ dos elétrons desemparelhados do átomo. Se designarmos por z a direção do campo magnético, de módulo constante, então

$$H = g\beta H_z J_z \quad ,$$

e se este operador for aplicado à função de onda correspondente ao estado fundamental, que é auto-função de J_z , obtem-se os níveis de energia devido a esta interação:

$$(2) \quad E_M = g\beta H M \quad , \quad (M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J)$$

sendo M os valores possíveis de J_z . Portanto, o campo magnético levanta a degenerescência de ordem $(2J + 1)$ de um estado com momento angular $\vec{J}$, que é a soma dos momentos orbitais e intrínsecos de todos os seus elétrons desemparelhados (Efeito Zeeman).

Um campo magnético oscilatório no plano perpendicular a $\vec{H}$ pode induzir transições de dipolo magnético entre os diversos níveis, obedecendo à regra de seleção $\Delta M = \pm 1$ desde que seja satisfeita a relação:

$$(3) \quad h\nu = E_M - E_{M-1} = g\beta H.$$

Fazendo-se esta experiência com um sistema contendo muitos átomos, pode-se observar as condições em que há absorção de energia, e a medida de ν e H fornece o valor de g . Se $J = S = 1/2$, a única transição possível é $(1/2 \leftrightarrow -1/2)$. Se o estado em questão se desdobra em dois ou mais níveis e a única interação do átomo for dada por (1), os níveis estarão igualmente espaçados em energia e todas as transições permitidas ocorrem à mesma frequência, que é independente de M (figura 1).

Figura 1

Este fenômeno de absorção chama-se *Ressonância Paramagnética Eletrônica*, comumente identificadas pelas siglas: ESR (Electron Spin Resonance), EPR (Electron Paramagnetic Resonance), RPE, etc. A denominação de *Ressonância* é baseada no modelo clássico para o movimento de um dipolo magnético num campo externo, e o resultado apresentado é válido para níveis degenerados

quando $H = 0$ e distantes de outros níveis, de modo que o desdobramento por efeito Zeeman não provoca a superposição de dois estados inicialmente separados.

No estado sólido, ao invés de átomos temos ions paramagnéticos, que por seu lado não estão livres mas rodeados de ions diamagnéticos da matriz, isto é, a rede do cristal hospedeiro, os quais interagem fortemente com o ion paramagnético, que permanece em meio ao *campo ligante* de natureza eletrostática, com energias da ordem de 10^2 a 10^4 cm^{-1} , podendo ser observado facilmente em espectroscopia óptica.

Na impossibilidade de se resolver exatamente a equação de Schrödinger para todos os elétrons e núcleos envolvidos, toma-se o ion paramagnético como estando cercado de cargas e dipolos elétricos pontuais, que geram um campo local refletindo a simetria de sua distribuição nas vizinhanças. O comportamento de um estado degenerado pode ser representado por um "spin efetivo" $\vec{S}$, um momento angular fictício atribuído ao centro de modo que sua degenerescência seja $(2S + 1)$. Além disso, o Hamiltoniano deve ter a mesma simetria do campo local, isto é, quando escrevemos

$$H = g\beta(\vec{H} \cdot \vec{S})$$

supomos que a interação depende apenas do ângulo entre $\vec{H}$ e $\vec{S}$, quando na prática ela depende da orientação de $\vec{H}$ com relação a certos eixos de simetria do centro paramagnético. Nesse caso, o termo Zeeman é dado por um Hamiltoniano efetivo

$$(4) \quad H = \beta(\vec{H} \cdot \tilde{g} \cdot \vec{S}) \quad ,$$

onde $\tilde{g} = [g_{ij}]$ ($i, j = x, y, z$).

Se x, y e z são escolhidos de modo a coincidirem com os eixos principais do sistema, o Hamiltoniano toma a forma

$$(5) \quad H = \beta H (l g_{xx} S_x + m g_{yy} S_y + n g_{zz} S_z) \quad ,$$

onde ℓ , m , n são cosenos diretores de $\vec{H}$ em relação aos eixos x , y e z . Por meio de uma transformação unitária podemos escrever:

$$(6) \quad H = g\beta H S'_z, \text{ sendo}$$

$$(7) \quad g^2 = \ell^2 g_{xx}^2 + m^2 g_{yy}^2 + n^2 g_{zz}^2$$

Todas as transições envolvem a absorção de um fóton de energia $h\nu = g\beta H$, semelhante ao átomo (ion) livre mas o valor de g obtido a partir das medidas de H e ν depende da orientação do campo magnético em relação aos eixos principais de simetria.

Quando o centro paramagnético tem simetria cúbica todas as direções são equivalentes, e na ausência de campo externo todos os níveis têm a mesma energia. No entanto, um campo cristalino de simetria mais baixa pode também produzir um estado fundamental não degenerado. No caso de um campo ligante com simetria axial, este efeito pode ser descrito pela inclusão de um termo no hamiltoniano efetivo que seja invariante por uma rotação em torno do eixo de simetria,

$$(8) \quad H = \beta(\vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}) + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\},$$

têrmo este que sai da aplicação de correções de segunda ordem para a ação do campo cristalino sobre o centro paramagnético. Nestes casos, após a aplicação do campo estático os níveis desdobrados não estarão mais igualmente espaçados e o espectro consistirá numa série de linhas que constituem a chamada *estrutura fina*.

Aplicando-se um campo magnético de magnitude tal que $g\beta H$ seja muito maior que o desdobramento inicial, as transições induzidas pelo campo oscilatório serão ainda do tipo $(M \leftrightarrow M \pm 1)$, fornecendo um espectro de $2S+1$ linhas com intensidades proporcionais aos quadrados dos elementos de matriz:

$$(9) \quad |\langle M \pm 1 | S_{\pm} | M \rangle|^2 = S(S+1) - M(M \pm 1).$$

A figura 2 mostra um diagrama dos níveis de energia e as transições permitidas para o Hamiltoniano (8) aplicado a um sistema com spin efetivo $3/2$ e simetria axial.

Figura 2

As frequências das transições permitidas são, em primeira aproximação:

$$(10) \quad h\nu = g\beta H \pm 2D, \quad h\nu = g\beta H$$

quando $\vec{H}$ está na direção do eixo de simetria. Quando o campo faz um ângulo com este eixo a separação entre as linhas é função deste ângulo, o que permite a determinação da simetria do centro pela tomada de espectros para orien

tações diferentes.

Outro efeito a ser considerado é a interação magnética elétron-núcleo, que resulta na chamada *estrutura hiperfina*, tem a forma

$$H' = A(\vec{S} \cdot \vec{I}) ,$$

e representa a interação entre os momentos de dipolo magnético do elétron e do núcleo. Do mesmo modo que a magnetização eletrônica, a nuclear também depende de certos eixos de simetria do campo ligante. Sob a ação de um campo magnético externo, o Hamiltoniano hiperfino efetivo é escrito de forma a conter esta propriedade espacial:

$$(11) \quad H' = \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} - \beta_I (\vec{H} \cdot \vec{g}_I \cdot \vec{I}) .$$

A interação hiperfina pode ser provocada pelo núcleo do ion para magnético ou pelos núcleos dos ions diamagnéticos da vizinhança. No primeiro caso os eixos principais coincidem com os do termo Zeeman eletrônico, o que em geral não acontece com o segundo. É conveniente escrever o tensor $\vec{A}$ como a soma de duas partes, uma escalar e a outra um tensor com traço nulo:

$$(12) \quad \vec{A} = A + \vec{B} , \quad \sum_i B_{ii} = 0 .$$

A constante A é chamada termo de contacto e é proporcional à densidade de probabilidade do elétron no núcleo, e B descreve a interação dipolar magnética sob o ponto de vista essencialmente clássico.

Tomemos um sistema com $S = 1/2$ e $I = 3/2$, sujeito a um campo magnético constante. Para um sistema isotrópico e $g_I \beta_I H \ll A$, os níveis de energia serão dados pelos números quânticos (M,m):

$$E = g\beta H M + A M m$$

As regras de seleção impõem que as transições permitidas são aque

las em que $\Delta M = \pm 1$ e $\Delta m = 0$. Assim sendo, as transições envolvem um fô ton de energia

$$(14) \quad h\nu = g\beta H + A m$$

e ao invés de uma linha dada por (3), o espectro será constituído de $(2I + 1)$ linhas igualmente espaçadas (figura 3).

Figura 3

Este resultado pode ser interpretado como se o spin eletrônico es tivesse sujeito a um campo magnético igual à soma do campo externo e um cam po local gerado pelos dipolos nucleares vizinhos, com resultante paralela ao externo devido à orientação dos núcleos sob a ação daquele, e a condição de ressonância pode ser escrita:

$$(15) \quad h\nu = g\beta(H + H_N) \quad ; \quad H_N \approx \frac{Am}{g\beta} \approx \frac{\beta}{r^3} \quad ,$$

e as intensidades das diversas linhas estão relacionadas com a distribuição estatística dos números quânticos m , assunto este que será tratado adiante mais detalhadamente.

Acrescentando-se o efeito Zeeman nuclear, verificaremos que a sepa ração dos níveis desdobrados a partir de $S = \pm \frac{1}{2}$ não serão mais igual mente espaçados, além de que se aplicarmos correções de segunda ordem ao ní vel fundamental transições do tipo $\Delta m = \pm 1$ serão permitidas, com intensida des menores por um fator $(A/g\beta H)^2$ e que podem ser observadas.

Restaria tratar a interação quadrupolar como última perturbação, o que não será feito por ser uma alteração muito pequena no que já foi exposto, só existe quando o spin nuclear for maior ou igual a 1, e a determinação de seus parâmetros não pode ser feita a partir de espectros de ressonância ele trônica.

Em resumo, o Hamiltoniano efetivo para um ion paramagnético sujei to a um campo magnético externo H pode ser escrito:

$$(16) \quad H = \beta(\vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}) + D[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)] + \\ + \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S} + \vec{H} \cdot \vec{g}_I \cdot \vec{I} + (\text{interação quadrupolar}).$$

Os espectrômetros de Ressonância Paramagnética Eletrônica, traba lham com campo oscilante de frequência constante e campo estático variável , em valores tais que a energia da interação Zeeman com os momentos magnéticos eletrônicos é muito maior que a interação hiperfina, trazendo vantagens do

ponto de vista experimental e teórico; experimental porque pode-se usar um espectrômetro com elementos distribuídos, tais como guias de ondas e cavidades ressonantes em frequências da ordem de 10^{10} Hz, ganhando em sensibilidade, além do que a absorção da amostra é proporcional ao quadrado da frequência; a vantagem teórica é que os desdobramentos dos níveis podem ser tratados pela teoria da perturbação, obtendo-se bom ajuste entre teoria e experiência já em aproximações de primeira ordem. As energias envolvidas costumam ser aproximadamente:

$$g\beta H \sim 1\text{cm}^{-1} \quad ,$$

$$A \sim 10^{-2}\text{cm}^{-1} \quad , \quad e$$

$$g_1\beta_1 H \sim 10^{-4}\text{cm}^{-1} \quad .$$

1. 2 - SATURAÇÃO

Quando se trata com um sistema agregado de dipolos magnéticos é conveniente descrevê-lo em termos da magnetização $\vec{M}$, o momento magnético do sistema como um todo, e não do comportamento individual de cada dipolo. Um sistema paramagnético em que a interação entre os dipolos é fraca, sujeito a um campo constante $\vec{H}$, tem a magnetização expressa por

$$(17) \quad \vec{M} = \chi_0 \vec{H} \quad ,$$

fórmula esta válida decorrido um tempo suficientemente longo depois de "ligado" o campo $\vec{H}$, pois uma descrição mais completa é feita supondo-se que a magnetização (M_x, M_y, M_z) tende exponencialmente para $(0, 0, M_z)$, quando $|\vec{H}| = H_z$. Este argumento de ordem fenomenológica foi introduzido por Bloch {III}, para descrever a dinâmica de um sistema de núcleos paramagnéticos sem interação mútua, e é aplicável para elétrons sujeitos às condições da ressonância eletrônica. Neste caso as equações de Bloch têm a forma:

$$(18-a) \quad \frac{dM_x}{dt} = \gamma (\vec{H} \times \vec{M})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad ,$$

$$(18-b) \quad \frac{dM_y}{dt} = \gamma (\vec{H} \times \vec{M})_y - \frac{M_y}{\tau_2} ,$$

$$(18-c) \quad \frac{dM_z}{dt} = \gamma (\vec{H} \times \vec{M})_z - \frac{M_0 - M_z}{\tau_1}$$

onde já está considerada a carga negativa do elétron, e são válidas para $H_1 \ll H$, sendo H_1 e H os módulos dos campos oscilante e estático, respectivamente; τ_1 e τ_2 são os tempos de relaxação spin-rêde (longitudinal) e spin-spin (transversal).

Resolve-se este sistema de equações escrevendo o campo oscilante na forma complexa e a sua susceptibilidade correspondente como

$$(19) \quad \chi = \chi' - i\chi'' ,$$

onde χ' e χ'' são as susceptibilidades em fase e em quadratura com H_1 , respectivamente. Além disso, como a tomada do espectro é feita variando-se lentamente o campo estático a fim de que em cada instante o sistema esteja essencialmente em equilíbrio, podemos tomar:

$$dM_z/dt \sim 0$$

obtendo-se:

$$(20) \quad M_z = \chi_0 H_0 \frac{1 + \tau_2^2 (\omega - \omega_0)^2}{1 + \tau_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2}$$

$$(21) \quad \chi' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 \tau_2 \frac{\tau_2 (\omega_0 - \omega)}{1 + \tau_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2} , \quad e$$

$$(22) \quad \chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 \tau_2 \frac{1}{1 + \tau_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2} .$$

A potência absorvida por unidade de volume é

$$(23) \quad P = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \vec{H} \cdot \left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right) dt = 2\omega \chi'' H_1^2 .$$

Normalmente $H_1 \sim 10^{-2}$ oersteds, $\gamma \sim 10^7$ para elétrons livres, $\omega_0 \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$ e os tempos de relaxação comumente encontrados são da ordem de 10^{-6} s . Tem-se então que

$$\gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2 \sim 10^{-2} \quad , \quad e$$

$$\omega_0 \tau_2 \sim 10^{-4} \quad ,$$

e para ω nas proximidades de ω_0 ,

$$(23-a) \quad P = \frac{\omega_0^2 \tau_2 \chi_0 H_1^2}{1 + \tau_2^2 (\omega_0 - \omega)^2} \quad .$$

Esta equação apresenta a variação da potência absorvida em função da frequência do campo oscilante, quando experimentalmente varia-se o campo estático. Pode-se deixar a (23) na forma conveniente por meio das transformações

$$\omega = \frac{g\beta H}{\hbar} \quad e \quad \omega_0 = \frac{g\beta H_0}{\hbar}$$

A absorção é máxima quando $\omega = \omega_0$ ($H = H_0$) com valor proporcional a H_1^2 . A meia largura da linha de absorção é $\Delta\omega = \frac{1}{\tau_2}$. Aumentando-se H_1 , no entanto, o termo no denominador não pode mais ser desprezado, e o crescimento do pico de absorção é cada vez menor, o que significa que existe um ponto onde o campo de microonda fornece mais potência ao sistema de spins do que aquela que o sistema pode ceder à rede pelo processo de relaxação.

É fácil ver que:

$$(24) \quad \lim_{H_1 \rightarrow \infty} P = \lim_{H_1 \rightarrow \infty} 2\pi H_1^2 \chi'' = \chi_0 H_0^2 / \tau_1 \quad .$$

A potência máxima absorvida na ressonância é proporcional ao quadrado do campo estático, pois quanto maior a diferença de energia entre dois níveis Zeeman, maior a diferença de população entre os dois estados, resulta

tando no maior número de spins disponíveis para absorver fótons e passar para o nível mais alto; além disso ela é inversamente proporcional ao tempo médio em que uma excitação leva para ser transmitida à rede. O pico de absorção aumenta com H_1 com derivada decrescente até atingir o valor limite. Este efeito chama-se *saturação*.

Façamos a análise estatística de como um conjunto de spins $S = 1/2$, submetidos ao campo estático $\vec{H}$, se distribue em dois níveis de energia:

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g\beta H \quad .$$

Chamando w_a à probabilidade de absorção de um fóton por um spin de energia mais baixa e w_e à probabilidade de emissão por um spin no nível mais alto, N_+ e N_- às populações nos níveis de energias E_+ e E_- , respectivamente, podemos escrever:

$$(25) \quad N_- + N_+ = N \quad , \quad e$$

$$N_- - N_+ = n \quad .$$

No equilíbrio térmico os spins estão distribuídos segundo a lei de Boltzmann:

$$(26) \quad N_-/N_+ = \exp(E/kT) = w_e/w_a \quad ,$$

onde $E = E_+ - E_-$.

Se o sistema sai do equilíbrio, ele tende a retornar segundo:

$$(27) \quad \frac{dN_+}{dt} = N_-w_a - N_+w_e \quad , \quad e$$

$$(28) \quad \frac{dN_-}{dt} = N_+w_e - N_-w_a \quad .$$

Subtraindo membro a membro (27) de (28), vem:

$$(29) \quad \frac{dn}{dt} = 2(N_+ w_e - N_- w_a) = 2(N_+ w - N_- w e^{-E/kT}) ,$$

onde foi feito $w_e = w$ e usada a relação (26). A equação (29) pode ser reescrita na forma

$$(30) \quad \frac{dn}{dt} = w(1 + e^{-E/kT}) \left(N \frac{1 - e^{-E/kT}}{1 + e^{-E/kT}} - n \right)$$

Após um tempo suficientemente longo $dn/dt \rightarrow 0$, e

$$n = N \frac{1 - e^{-E/kT}}{1 + e^{-E/kT}} = n_0 .$$

Como $E \ll kT$, desenvolvemos a exponencial até a primeira ordem e escrevemos

$$(31) \quad n - \frac{NE}{2kT} = \frac{Ng\beta H}{2kT} .$$

Tomando um sistema com volume unitário, $M_z = ng\beta\hbar/2$. Como (30) pode ser posto na forma

$$\frac{dn}{dt} = w(1 + e^{-E/kT}) (n_0 - n) , \quad e$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\vec{H}_0 \times \vec{M})_z + \frac{M_0 - M_z}{\tau_1} = \frac{M_0 - M_z}{\tau_1} ,$$

observa-se que

$$\frac{1}{\tau_1} = w(1 + e^{-E/kT}) \approx 2w, \quad \text{para } E \ll kT.$$

A aplicação de um campo oscilatório H_1 tem efeito de alterar as velocidades das transições. Neste caso, acrescentamos a probabilidade v , válida para absorção e emissão, e que transforma a equação da dinâmica de n em:

$$dn/dt = \frac{1}{\tau_1} (n_0 - n) - 2nv$$

e fornece a solução estacionária n_e ,

$$n_e = \frac{n_0}{1 + 2\tau_1\nu}$$

O termo $2\tau_1\nu$ é chamado parâmetro de saturação; seu efeito é de diminuir a diferença entre as populações dos dois níveis.

1. 3 - EFEITO DE POLARIZAÇÃO NUCLEAR DINÂMICA

No parágrafo anterior vimos que um sistema de spins $S = 1/2$ sujeito a um campo magnético estático desdobra-se em dois níveis desigualmente populados, com uma polarização dada por (31)

$$\text{polarização} = \frac{n}{N} \sim g\beta H/2kT \quad , \text{ quando } g\beta H \ll kT.$$

Para um sistema de spins com $g = 2$ em campo de 3000 oersteds à temperatura ambiente, a polarização é aproximadamente 0,005. Se cada um dos níveis eletrônicos se desdobrar por efeito da interação hiperfina, cada um deles terá uma polarização nuclear proporcional ao fator Boltzmann, que será em consequência, muito menor que a eletrônica (lembrando que $g\beta H \sim 1\text{cm}^{-1}$, $A \sim 10^{-2}\text{cm}^{-1}$ e $g_I\beta_I H \sim 10^{-4}\text{cm}^{-1}$), e para efeito da Ressonância Paramagnética Eletrônica a temperaturas ordinárias é essencialmente zero, com todos os subestados nucleares igualmente ocupados.

Isto se refere à polarização estática. Este efeito pode ser realizado por métodos de polarização eletrônica, em que a interação hiperfina mistura os estados eletrônicos e nucleares, isto é, a polarização nuclear é induzida por transições eletrônicas e efeitos de relaxação eletrôn-núcleo, sendo, portanto, uma situação de não-equilíbrio térmico. O processo em questão -efeito Overhauser - foi previsto teoricamente para metais {IV, V}, sendo mais tarde verificado para impurezas doadoras em silício {VI, VII}, que apresentam a vantagem de possuir tempos de relaxação bastante longos. Supomos um sistema de spins $S = 1/2$ e $I = 1/2$, descrito pelo Hamiltoniano

$$H = g\beta H S_z + A S_z I_z - g_I \beta_I H I_z \quad ,$$

que fornece as energias dos estados (M, m) ,

$$(33) \quad E(M, m) = g\beta H M + A M m - g_I \beta_I H m ,$$

que estão mostrados na figura 4, com $\lambda = \frac{1}{2} g\beta H$, $\phi = \frac{A}{4}$, e desprezan-do-se o termo nuclear. As setas indicam as transições permitidas segundo a teoria de perturbação em segunda ordem, com as probabilidades w_e para emis-são e w_a para absorção entre os níveis (3) e (4), $\Delta M = \pm 1$, e w_x para os níveis (3) e (2), $\Delta M = \Delta m = \pm 1$. Admitimos que não existe relaxação entre (1) e (4) , nem transições $\Delta m = \pm 1$, $\Delta M = 0$, o que está expresso no termo hiperfino do Hamiltoniano

$$A[I \cdot S] = A[S_z I_z + \frac{1}{2} (S_+ I_- + S_- I_+)]$$

em que os índices + ou - indicam operações de elevação e decréscimo de spin.

Figura 4

Uma condição para que o sistema apresente o efeito Overhauser é que w_x deve ser desprezível em relação a w_e , o mesmo acontecendo com as transições nucleares.

Com a aplicação de um campo estático, as populações dos níveis $m = 1/2$ e $m = -1/2$ é dada pelo fator de Boltzmann:

$$\frac{N(-1/2)}{N(+1/2)} = \exp(g_1 \beta_1 H / kT) \approx 1 + g_1 \beta_1 H / kT,$$

onde $g_1 \beta_1 H / kT$ é da ordem de 10^{-5} . Quando a transição $(1) \leftrightarrow (2)$ é saturada pela aplicação de potência de microonda suficiente, as respectivas populações se igualam, e a existência da relaxação w_x altera as populações de (3) e (4). A distribuição pelos quatro níveis pode ser calculada aplicando-se as condições de equilíbrio às transições não saturadas:

$$(34) \quad N_3 = N_2 (1 - 2\lambda / kT), \quad e$$

$$(35) \quad N_4 = N_3 (1 + 2\lambda / kT).$$

Destas duas relações sai a polarização nuclear:

$$(36) \quad P = \frac{(N_1 + N_2) - (N_3 + N_4)}{(N_1 + N_2) + (N_3 + N_4)} \approx \frac{\lambda}{kT} = \frac{1}{2} g\beta H / kT$$

ao invés de $\frac{1}{2} g_1 \beta_1 H / kT$ resultante quando o sistema é polarizado estática_{mente}. O ganho varia de 300 a 1000 vezes, pois foi usado um artifício para que os núcleos se distribuíssem segundo o fator de Boltzmann com a energia da interação Zeeman eletrônica.

Aplicando-se agora um campo oscilatório que induza transições nucleares puras $((1) \leftrightarrow (3) \text{ e } (2) \leftrightarrow (4))$, o que equivale a submeter a amostra a um campo radio-frequência, causar-se-á uma redistribuição dos spins nos níveis eletrônicos (1) e (2), variando a potência absorvida, o que é detectado pelo espectrômetro de RPE. Conclusão, a transição nuclear pode ser observada através do sinal de ressonância eletrônica, como foi demonstrado pela

primeira vez por Feher {VIII , IX e X} .

1. 4 - A TÉCNICA "ENDOR"

Vamos descrever agora uma extensão da técnica de RPE baseada no fenômeno exposto no parágrafo anterior, isto é, a possibilidade de se realizar a polarização nuclear de um sistema de spins eletrônicos e nucleares por meio da redistribuição forçada das populações dos diversos níveis resultantes do desdobramento por efeito Zeeman. Esta técnica é designada pela sigla ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance) e basicamente ela permite a detecção da ressonância nuclear através do seu efeito sobre o sinal de ressonância eletrônica, tirando do proveito do fato de que esta tem maior sensibilidade.

Tomemos um sistema com $S = \frac{1}{2}$ e $I = \frac{1}{2}$, para o qual o Hamiltoniano de spin é :

$$H = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} - \beta_I \vec{H} \cdot \vec{g}_I \cdot \vec{I} .$$

Para um meio isotrópico, com o campo magnético aplicado na direção z , H toma a forma expressa em (32):

$$\begin{aligned} H &= g\beta H S_z + A \vec{S} \cdot \vec{I} - g_I \beta_I H I_z = \\ &= g\beta H S_z - g_I \beta_I H I_z + A S_z I_z + \frac{1}{2} A (S_+ I_- + S_- I_+) , \end{aligned}$$

em que, por definição $S_+ = S_x + iS_y$, $S_- = S_x - iS_y$, e análoga para $I_{\pm}$.

Operando-se H sobre a função de onda do estado $|M, m\rangle$, obtém-se a matriz de energia em que os três primeiros termos dão elementos diagonais, enquanto o último dá elementos não diagonais diferentes de zero apenas para os de forma $\langle M', m' | H | M, m \rangle$ com $M' + m' = M + m$.

A diagonalização desta matriz fornece as energias dos quatro n^os

veis resultantes, tomando $E = 0$ para $H = 0$ (figura 5);

$$(37-a) \quad E(1) = \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{4} A - \frac{1}{2} g_I \beta_I H, \quad (1) \equiv (M = \frac{1}{2}, m = \frac{1}{2}) ;$$

$$(37-b) \quad E(2) = -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{4} A - \frac{1}{2} g_I \beta_I H, \quad (2) \equiv (M = -\frac{1}{2}, m = \frac{1}{2}) ;$$

$$(37-c) \quad E(3) = \frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{4} A + \frac{1}{2} g_I \beta_I H, \quad (3) \equiv (M = \frac{1}{2}, m = -\frac{1}{2}) ;$$

$$(37-d) \quad E(4) = -\frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{4} A + \frac{1}{2} g_I \beta_I H, \quad (4) \equiv (M = -\frac{1}{2}, m = -\frac{1}{2}) ;$$

Figura 5

As populações destes níveis são calculadas segundo a distribuição de Boltzmann, como foi exposto em 1.2 e 1.3 . Se as transições do tipo $\Delta m = 0$ são induzidas por meio de baixa potência de radiação de micro-onda, a intensidade do sinal detetado é essencialmente proporcional à diferença de população entre os dois níveis envolvidos, e neste caso observaríamos duas linhas de ressonância, com frequências

$$\nu_{e1} = \frac{1}{h} (g\beta H + \frac{A}{2}) , \quad e$$

$$\nu_{e2} = \frac{1}{h} (g\beta H - \frac{A}{2})$$

que permite calcular:

$$g = \frac{h}{\beta H} \left(\frac{\nu_{e1} + \nu_{e2}}{2} \right), \quad e \quad A = h(\nu_{e1} - \nu_{e2}) .$$

Podemos também aplicar uma radiação que induza transições $\Delta M = 0$, entre os níveis (1) $\leftrightarrow$ (3) e (2) $\leftrightarrow$ (4), com frequências

$$\nu_{11} = \frac{1}{h} \left(\frac{A}{2} + g_1 \beta_1 H \right) , \quad e$$

$$\nu_{12} = \frac{1}{h} \left(\frac{A}{2} - g_1 \beta_1 H \right)$$

respectivamente, e que poderiam fornecer o valor de g_1 . No entanto, estes sinais são extremamente fracos, seja pela pequena energia de cada fóton , que é cerca de 1000 vezes menor que o de ressonância eletrônica, seja pelo fato de que os níveis de mesmo M estão com uma diferença de população desprezível dentro da sensibilidade comumente disponível. Mesmo a aplicação de grande potência só terá o efeito de igualar o número de spins dos dois níveis, com uma variação relativa de ν_1/ν_e , isto é, a sensibilidade de um espectrômetro de RPE normalmente é insuficiente para registrar uma transição nuclear, que estará no nível do ruído da maioria deles.

Além disso a determinação de A pela medida das duas transições eletrônicas nem sempre é possível, pois frequentemente acontece das linhas

correspondentes não estarem resolvidas. Até agora não foi levado em consideração o fato destas linhas terem uma certa extensão, e se esta largura for maior que a separação entre elas o espectro será composto não de duas linhas, mas de uma apenas, resultante.

A figura 6 mostra o espectro obtido em cada caso.

Figura 6

No espectro do tipo (b) só é possível a determinação de g . No espectro (a), o fator A pode ser determinado e a precisão da medida é limitada pela medida do campo magnético, que nos espectrômetros correntes é da ordem de 1 gauss. Então:

$$\delta \left(\frac{A}{g\beta} \right) \sim 1 \text{ gauss} , \quad e$$

$$\delta A \sim g\beta \sim 10 \text{ MHz}$$

Para um espectrômetro trabalhando na banda X (10^{10} Hz), tem-se uma precisão de 10^{-3} na determinação do fator de acoplamento hiperfino o que seria também suficiente para calcular o termo nuclear, não fossem os problemas de sensibilidade e não resolução das linhas. Quando o sistema apresenta um espectro do tipo (b), mostrado na figura 6, diz-se que a linha tem um alargamento *heterogêneo*, ao contrário de uma transição simples que é chamada *homogênea*.

Em geral uma linha heterogênea é envoltória de um número muito grande de linhas mais estreitas. Quando o centro paramagnético é um defeito num sólido, o elétron desemparelhado interage não só com o núcleo do mesmo átomo, mas também com todos os núcleos dos átomos vizinhos, e as energias dos níveis são:

$$E(M, m_\alpha) = g\beta H M + \sum_{\alpha} N_{\alpha} (A M m_{\alpha} - g_{|\alpha|} \beta H m_{\alpha})$$

onde α representa uma camada vizinha com N_{α} átomos ; $\alpha = 0$ representa o núcleo do átomo paramagnético, $\alpha = 1$ os núcleos vizinhos contíguos, e assim por diante.

Nestes casos a informação sobre a interação hiperfina é toda perdida.

A linha é constituída de uma distribuição de spins em ressonância em diferentes campos H_i nas proximidades H_0 (figura 7), cujas amplitudes estão relacionadas com a probabilidade estatística dos núcleos apresentarem uma componente do momento magnético total igual a $g_i \beta_i m_i$.

A técnica ENDOR é baseada em dois pontos:

- O fenômeno de indução dinâmica de polarização nuclear, descrito em 1.3 .
- Possibilidade de se saturar separadamente uma linha de ressonância

cia no campo H_i , dentro de uma linha heterogênea.

Figura 7

Quando o campo é fixado em H_i , só os spins satisfazendo à condição de ressonância irão absorver fótons, e se a potência for aumentada até a saturação, os dois níveis envolvidos ficarão igualmente populados, sem afetar os níveis vizinhos, durante o tempo da ordem da relaxação. Em sistemas onde a relaxação é suficientemente lenta é possível fazer a saturação e tomar um espectro logo em seguida, obtendo uma linha heterogênea com a ausência de uma transição. Diz-se que "cavou um buraco" na linha em H_i (figura 8).

A técnica ENDOR é descrita adiante para a interação dada pelo Hamiltoniano (32), com as energias relacionadas em (37), com $\Delta = g\beta H/kT$ e a influência de $\phi = \frac{A}{4}$ no fator de Boltzmann desprezada. A figura 9 mostra

inicialmente a população relativa dos quatro níveis.

Admitimos desprezíveis relaxações para $\Delta m = \pm 1$. O primeiro desenho (a), mostra a distribuição dos spins no equilíbrio ou para

Figura 8

baixas potências de microonda. Em (b), após a saturação da transição $(+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}) \leftrightarrow (-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2})$, estes dois níveis estarão iguais em população e um aumento do número de fótons não será acompanhado do aumento de absorção. Se agora submetemos o sistema a um campo magnético oscilante que induza transições dos núcleos correspondentes aos estados (1) e (3), o que é feito com frequência de alguns megahertz, criaremos um desnível de população entre (1) e (2), o que será acompanhado de uma variação no sinal de RPE, embora resultante de transições nucleares. O sinal é tirado do sistema de detecção de ressonância eletrônica, não sendo usado nenhum detetor

de ressonância nuclear. Isso permite um ganho de mais de 1000 vezes em sensibilidade, pois o sinal observado é proporcional ao fator de Boltzmann eletrônico, e ganha-se também em precisão, pois uma linha de ENDOR pode ser me

Figura 9

dida até 10 kHz, o que representa uma resolução de 10^{-6} em relação à da RPE.

O processo pode sofrer modificações adaptáveis a diversos sistemas dependendo dos tempos de relaxação, da existência de relaxações cruzadas, isto é, $\Delta m = \pm 1$ e da existência de muitos níveis agrupados. Para impurezas doadoras em silício a 1,2 K os tempos de relaxação são de vários minutos, e a radiação de microonda pode ser desligada após a saturação, e depois de induzida a transição (1) $\leftrightarrow$ (3) a diferença de população entre (2) e (1), será $\Delta/2$. Pode-se também inverter as populações por meio de passagem rãpi

da adiabática dando como resultado uma diferença Δ .

O que foi exposto para a transição nuclear com $M = \frac{1}{2}$ vale para $M = -\frac{1}{2}$ e as duas frequências fornecem A e g_I . Se o sistema for anisotrópico com simetria axial e o campo magnético externo fizer ângulo θ com o eixo de simetria, então:

$$A \equiv A + B (3 \cos^2 \theta - 1) ,$$

e a variação das frequências dos sinais de ENDOR com θ fornece o valor de A e B , podendo-se também medir a interação de quadrupolo, representado por um termo adicional no hamiltoniano:

$$Q \left[I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] .$$

Como:

$$A_\alpha = \frac{16\pi}{3} \frac{\mu_I \mu_e}{I} \left| \psi(\vec{r}_\alpha) \right|^2 ,$$

onde A_α é o termo isotrópico da interação hiperfina entre o elétron do centro paramagnético e um núcleo da camada α , uma vez identificadas as origens das linhas de ENDOR, pode-se fazer o mapeamento das posições mais prováveis do elétron nas vizinhanças.

CAPÍTULO - 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - O ESPECTRÔMETRO DE RPE

Utilizamos um espectrômetro de ressonância paramagnética operando na banda X (~9kMHz), constituído de um sistema homodino com detecção sensível à fase na frequência de 100 kHz (figura 10). Um klystron VC-153 (Varian) alimentado por uma fonte estabilizada até uma parte em 10^6 por dia (HP-716 B), era engatado à cavidade pelo monitor de um sistema de modulação da tensão de refletor e detecção sensível à fase para 10 kHz (PAR-120). A frequência da microonda era fornecida com a precisão da estabilidade do klystron, por um conversor de frequência (HP-5255 A) associado ao contador digital (HP 5245 L), a partir da microonda desviada do braço principal por meio de dois acopladores de 10 dB. A ponte, do tipo "T mágico", recebia a emissão do braço principal, dotado de um isolador de ferrite e tinha um dos braços terminado na cavidade de reflexão, o outro no cristal detetor e o outro em curto-circuito, contendo um atenuador e um defasador como elementos de ajuste. O cristal detetor (HP-X 424 A) é linear até mais de 40 dB abaixo de 300 mW, e o seu sinal era levado ao amplificador Lock-in-2 (PAR-HR-8), cujo monitor fornecia o sinal de RPE ao registrador ou ao osciloscópio, conforme as possibilidades e conveniências. A amostra foi colocada numa cavidade cilíndrica de modo TE_{01n} (Varian, V - 4535), que apresenta um Q de aproximadamente 20.000 quando vazia e contém na sua estrutura as bobinas de Helmholtz para modulação do campo estático a 100 kHz, o qual era fornecido por um eletro-ímã Varian de 12 polegadas. A amostra era mantida a 77 K por meio de um "dedo frio" de cobre.

2.2 - O SISTEMA DE ENDOR

Na realização de uma experiência de ENDOR, a amostra deve permanecer sob a ação de um campo magnético de microonda e outro de rádio-frequência, ambos perpendiculares ao campo estático, o segundo com a finalidade de perturbar o equilíbrio de ressonância provocada pelo primeiro. A "coexistência" destas duas gamas de radiação traz problemas de ordem experimental, pois enquan

to os circuitos de microondas são constituídos de elementos distribuídos, como guias de onda e cavidades ressonantes, permitindo o confinamento da radiação, os circuitos de RF são constituídos também de elementos localizados e "abertos" como indutores (bobinas), capacitores e resistores. Os problemas que se colocam na montagem de um sistema para ENDOR são relacionados com a colocação de bobina de RF, o acoplamento de impedâncias, e a deteção do sinal. O diagrama de blocos do espectrômetro está nas figuras 10 e 11.

2.2.1 - BOBINA DE RÁDIO-FREQUÊNCIA

A saturação eletrônica na banda X é conseguida, mesmo à temperatura ambiente onde os tempos de relaxação costumam ser menores, com campos magnêticos inferiores a 50 mG, enquanto as transições nucleares exigem desde alguns gauss (centro de cor em cristais iônicos) até algumas dezenas de gauss (radicais orgânicos em solução líquida).

Tem-se três possibilidades para a colocação da bobina: a) a bobina pode ser colocada fora da cavidade; b) a bobina pode ser colocada dentro da cavidade; c) as paredes da cavidade (ressoador), podem constituir a bobina. Esta última é possível quando se usa uma cavidade com paredes do tipo "fio em hélice", servindo tanto como refletor de microonda como condutor para correntes de R.F.

Para que a bobina possa estar fora da cavidade, é preciso que suas paredes sejam transparentes ao campo de R.F. o que acontece quando a espessura da parede (normalmente de prata) é maior que a penetração (skin depht) para a microonda a fim de atuar como refletor e menor que a penetração para R. F. Mesmo assim é necessário que o revestimento metálico tenha alguns cortes paralelos ao campo elétrico de microonda a fim de evitar correntes superficiais de R.F. que prejudiquem o desempenho da cavidade .

A necessidade de se produzir um campo numa área de dimensões comparáveis às da cavidade, da intensidade necessária e satisfatoriamente homogênea obriga o uso de bobinas de Helmholtz ou solenóides de várias espiras, além do emprego de alta potência, o que traz problemas de acoplamento de impedância , a ser discutido adiante, e captação espúria (stray pick-up). Maiores

Figura 10

Figura 11

detalhes podem ser encontrados em trabalhos de Hyde {XI}, Holton & Blum {XII} e Feher {X}.

A captação espúria é o efeito de interferência de origem capacitiva ou indutiva provocada por campos elétricos dentro do sistema eletrônico, e que neste caso gera correntes ao longo dos laços (malhas) formados pelas blindagens dos cabos coaxiais. Um par de bobinas de Helmholtz com diâmetro de alguns centímetros é uma poderosa fonte capaz de provocar este tipo de interferência, e que torna difícil a tomada confiável de um espectro em vista da deriva do "ponto zero". Estas correntes podem ser reduzidas aterrando-se os diversos aparelhos eletrônicos no mesmo ponto, e na impossibilidade, o que é muito provável em um espectrômetro de RPE, pode-se tentativamente, achar uma disposição com cabos coaxiais de certos comprimentos que evitem a captação espúria dentro da faixa de R.F. em que se está trabalhando.

Quando a bobina é colocada dentro da cavidade pode-se reduzir suas dimensões às da amostra, tendo-se cuidado de mantê-la em posição tal que não proporcione correntes de microonda, que reduzem drasticamente o Q da cavidade. Para isto o enrolamento deve ter o menor número de espiras possível dentro do compromisso entre intensidade de campo necessária, homogeneidade e interferência no fator de qualidade da cavidade, e conseqüentemente, na sensibilidade do espectrômetro. Uma montagem usada por Seidel {XIII} e frequentemente adotada em temperaturas tais que possam ser obtidas com dedo frio, em cavidade independente do criostato é o de dois pares de bastões metálicos paralelos ao campo magnético de microonda e formando um par de bobinas de Helmholtz.

Todas estas possibilidades foram tentadas por nós, e apresentaram o problema do acoplamento de impedância, que passaremos a descrever, assim como o sistema finalmente adotado.

2.2.2 - ACOPLAMENTO DE IMPEDÂNCIAS

Todo o nosso sistema de geração e amplificação de R.F. era constituído de equipamentos com impedâncias de entrada e saída de 50Ω e interligados com cabos coaxiais com impedância característica de mesmo valor, que também levavam corrente até a bobina, cuja impedância varia à medida que se faz

um varrido em frequência. Em consequência, a corrente e o campo magnético variavam por duas razões: o aumento de impedância, e reflexões em conexões do círcuito causadas por desacoplamento de impedâncias.

A figura 12 mostra uma fonte de R.F. com impedância de saída Z_0 ligada a uma linha de transmissão de impedância característica de mesmo valôr e fechada por um elemento de impedância Z_c , no caso uma indutância.

Figura 12

Da tensão que atinge a última conexão parte se reflete e chamando R a relação entre as tensões transmitidas a Z_c e a incidente, vale a relação:

$$R = \frac{Z_c - Z_0}{Z_c + Z_0}$$

Além disso a impedância vista pela fonte, ligada a Z_c por um cabo de comprimento L, é:

$$Z = Z_0 \frac{Z_c \cos(2\pi L/\lambda) + j Z_0 \sin(2\pi L/\lambda)}{Z_0 \cos(2\pi L/\lambda) + j Z_c \sin(2\pi L/\lambda)}$$

de modo que nesta simples montagem existem duas reflexões, uma em cada conexão; nem toda a potência fornecida pela fonte é transmitida à linha que por sua vez não transmite totalmente à impedância de sua extremidade. As duas equações acima mostram que se $Z_c = Z_0$, então $Z = Z_0$ e $R = 0$, situação esta em que temos total transferência em cada conexão, e a fonte está acoplada à carga por meio da linha. Quando Z_c for uma indutância pura, teremos Z variando de zero a infinito capacitiva e indutivamente à medida que é feito

o varrido em frequência.

Se a fonte for acoplada à bobina para todas as frequências, teremos a corrente, e o campo de R.F. , constantes, mas isto não é possível para um circuito passivo com um número finito de elementos.

As soluções comumente adotadas são o uso de transformador de faixa larga com núcleo de ferrite com relação 4:1 , como usado por Kedzie {XIV} e Schmalbein e outros {XV}, ou associando a bobina com um capacitor variável, continuamente ou por degraus, formando um circuito paralelo de baixo Q, como o sistema de Hyde {XI}. O problema de acoplamento de circuitos ressonantes em faixa larga de frequência é tratado entre outros, por Schwartz {XVI}, Reeder {XVII}, e Ruthroff {XVIII}.

Nossa primeira tentativa no sentido de resolver este problema e construir um sistema de ENDOR com campo de R.F. constante foi usando o sistema de dois pares de bastões condutores na cavidade ressonante, terminada no resistor de resistência 50Ω (figura 13).

Figura 13

Esta linha estava montada em duas bases de lucite que mantinham os fios em posição rígida, com seção retangular de 19×12 mm, sendo que o lado maior continha os fios de mesma polaridade. Esta disposição tornava a impedância característica deste trecho de linha de transmissão de quatro condutores bastante próxima de 50Ω . Para se conseguir um valor mais próximo seria necessário reduzir a zona efetiva do campo de R.F. a menos de 12 mm, o que

não seria vantagem. O resultado foi um campo máximo de 2,5 gauss pico a pico com variações inferiores a 1,5 dB quando a frequência era varrida de 1 a 75 MHz, apresentando, no entanto, como desvantagem a forte emissão em R.F., provocando captação espúria praticamente em toda a faixa de trabalho. Este problema foi resolvido com o balanceamento da linha, isto é, usando um "balun" com relação de impedância 1:1 mas para isso foi necessário colocar em volta da cavidade uma blindagem de cobre ligada à terra, e que atenuava o campo produzido pelas bobinas de modulação de 100 kHz.

Finalmente optamos por uma bobina de três a cinco espiras enrolada em volta da própria amostra, ligadas diretamente à fonte (amplificador), pelo cabo coaxial, ou com a ligação interceptada por um resistor de $33\ \Omega$ para atenuar as reflexões dentro da faixa usada como teste (figura 14). Estes elementos, assim como os cabos, formavam um circuito ressonante de baixo Q. O campo magnético máximo no seu interior era 4 gauss pico a pico.

Figura 14

Um arranjo que também fornece um campo com pequenas variações em intensidade com a frequência e conveniente para experiências a hélio líquido é o uso das bobinas em forma de linha de transmissão a meio entre a fonte e a resistência final (figura 15).

O resistor permanece fora do criostato.

2.2.3 - DETECÇÃO DO SINAL

As figuras 10 e 11 mostram o espectrômetro de RPE acrescido de ca

da um dos sistemas usados para irradiação da amostra com R.F. e detecção da variação do sinal de RPE por desaturação eletrônica induzida por transições nucleares.

Figura 15

Em primeiro lugar foi usada a detecção por modulação em amplitude, sugerido por Doyle {XIX}. O oscilador de varredura (HP-8690 B) com capacidade para varridos contínuos de 0,4 a 110 MHz (até 13 dBm) fornecia a corrente de R.F. ao amplificador de faixa larga (Marconi TF-2167), capaz de fornecer 10 W entre 0,05 a 80 MHz com saída de 50 Ω , e que alimentava a bobina. A saída do oscilador era modulada internamente em amplitude por meio de pulsos negativos obtidos de um amplificador-ceifador-grampeador a partir da saída senoidal de 100 Hz da referência do Lock-in-3.

A R.F. era, então, fornecida em forma de trens de onda de meia duração, síncronos com a referência do Lock-in-3. Depois da linha RPE ser parcialmente saturada, a R.F. era ligada e varrida em frequência. Na ocorrência de transição nuclear, a mudança do sinal eletrônico era cortado sucessivamente em sincronismo com a referência possibilitando a detecção sensível à fase do sinal fornecido pelo Lock-in-2. A modulação do campo magnético estático era mantida, com pequena amplitude, mas possibilitando a detecção em duas etapas de um sinal altamente codificado, ganhando em sensibilidade.

A segunda experiência foi feita aproveitando-se do fato que a sensibilidade do espectrômetro de RPE era suficiente para acusar diretamente a desaturação eletrônica ao submeter a amostra ao campo de R.F., já que o pi

co da linha de transição eletrônica variava até 5% nas frequências de ressonância nuclear. Assim sendo, foi usado o sistema de ENDOR da figura 11 que não exige modulação e amplificação adicional, mas sim a integração dos sinais obtidos em diversas passagens pelas ressonâncias nucleares. Usou-se um analisador (Signal Analyser HP-5480 B), que recebia os sinais de RPE correspondentes a varridos sucessivos em frequência da faixa de ENDOR, e fornecia a média dos sinais recebidos. Cada registro do analisador é precedido de um pulso, usado para disparar a varredura do oscilador. A estabilidade do espectrômetro permitiu o registro continuamente por algumas horas.

CAPÍTULO - 3

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Para a tomada dos espectros de ENDOR, o procedimento foi o seguinte:

a) Mediu-se a amplitude do sinal de absorção para a potência de microonda variando desde a mínima detetável até a máxima fornecida pelo klystron, a fim de escolher aquele em que a amostra, além de já estar saturada, apresenta uma sensível variação de amplitude. Com isto estamos nos certificando de que a dessaturação provocada resultará numa alteração no sinal de RPE.

b) Fixou-se o campo magnético estático no valor correspondente ao pico de absorção, mantendo-se a modulação em 100 kHz.

c) Aplicou-se o campo magnético de RF, varrendo-o em frequência, enquanto o sinal de ENDOR era detetado segundo o esquema das figuras 10 ou 11 (modulação em amplitude ou integração).

As figuras 16 e 17 mostram os espectros dos centros F em KCl obtidos a partir dos dois processos. Enquanto no primeiro o excesso de ruído obriga o uso de constantes de tempo longas, o mesmo não acontece no segundo, já que os sinais aleatórios são eliminados com as passagens sucessivas. Como consequência, a estrutura das linhas devido à interação quadrupolar é resolvida com mais facilidade na detecção por integração. Nenhum dos dois processos definiu com nitidez as três linhas do K^{41} , distribuídas entre 5,5 e 6,3 MHz, o que foi atribuído ao fato da linha de RPE estar supersaturada. Em ambos os casos notamos uma deriva do ponto zero, que não chega a prejudicar a definição das linhas quando estas são bem mais estreitas que as "flutuações". Deve-se isto ao fato de que a bobina de R.F. está colocada sobre a amostra, isto é, na região mais sensível da cavidade, e à medida que variamos a frequência do campo de R.F., os pequenos aumentos ou quedas de corrente, um pequeno aquecimento local provocado pelo desacoplamento de impe-

dância, são suficientes para mudar as características da cavidade, resultando em variações no sinal de RPE.

Este inconveniente pode ser evitado com o uso de filtragem por capacitor (acoplamento AC), e como o "tempo de subida" para a linha é grande em relação à constante de tempo deste filtro, ele atua como diferenciador.

A figura 18 mostra parte do espectro de ENDOR dos Centros F em KBr contido dentro de uma faixa de 22 MHz, com acoplamento AC.

As linhas abaixo de 11 MHz são estreitas em relação à velocidade de varredura e a constante de tempo utilizada, razão pela qual a resolução é muito pobre, o que pode ser melhorado com varredura dentro de intervalos menores de frequência, como nas figuras 19, 20 e 21, que cobrem a mesma faixa da figura 18.

No intervalo de 4,5 a 5,7 MHz é possível distinguir as linhas fracas de K^{41} e nas restantes a estrutura devido à interação quadrupolar ou superposição da interação de núcleos de camadas diferentes é perfeitamente distinguível. O espectro tomado entre 15 a 30 MHz é repetido nas figuras 22 e 23 para comparação. Em primeiro lugar (figura 22), o espectro foi tomado nas mesmas condições, mas usando-se constantes de tempo de 1 s, ao contrário dos 300 ms usados anteriormente, resultando no alizamento das linhas, com perda da resolução de suas estruturas. Já na figura 23 o espectro anterior é tomado com detecção direta, sem a filtragem do sinal contínuo, mostrando a deriva do ponto zero que chega a provocar uma semelhança com o sinal diferenciado.

Resta frizar que a detecção em 100 KHz não é conveniente para varreduras a frequências abaixo de 1 MHz devido às ressonâncias do campo de R.F. com as harmônicas do campo de modulação, e que é evidente na figura 24, onde é impossível distinguir-se as transições de núcleos das camadas VII e VIII.

Em resumo, este trabalho consistiu na montagem de um espectrômetro de ENDOR com as seguintes características:

- não exige modificações fundamentais no espectrômetro de RPE ;

- opera apenas com um klystron no sistema homodino, sendo conveniente para altas potências de microonda;
- pode ser varrido em faixas amplas de R.F. sem o uso de sintonias;
- a evolução da tomada dos espectros pode ser acompanhado com um todo e não linha por linha;
- o fato de não se usar longas constantes de tempo permite a tomada de linhas com largura natural.

Como sugestão para trabalhos futuros, apontamos:

- a combinação dos processos de detecção por modulação em amplitude e integração;
- o uso de bobinas balanceadas do tipo linha de transmissão fechadas na impedância característica, facilitando o estudo da dependência angular dos sinais de ENDOR;
- a detecção por modulação em frequência do campo de R.F.;
- a verificação do modelo proposto no apêndice para a dinâmica do processo de ENDOR.

APÊNDICE

O SINAL DE ENDOR EM FUNÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Ao descrever a técnica ENDOR (1.4), citamos o fato de que o procedimento básico pode sofrer modificações de acordo com as características do sistema em vista, com relação aos mecanismos e tempos de relaxação, alcance da interação hiperfina refletindo no número de níveis desdobrados, etc.

O tratamento do problema da distribuição dos spins nos níveis de energia quando o sistema é perturbado pelas radiações de microonda e RF é extremamente laborioso no caso dos centros F, já que se tem influências de até oito camadas iônicas, sendo grande o número de componentes das linhas heterogêneas de RPE. Podemos simplificá-lo considerando o sinal de ENDOR como proveniente de um fenômeno essencialmente local, isto é, o campo de RF provoca uma redistribuição nos níveis correspondentes apenas a duas linhas vizinhas dentro da linha heterogênea. Sendo assim, tomemos mais uma vez o sistema com $S = \frac{1}{2}$ e $I = \frac{1}{2}$, submetido ao campo magnético H_0 , dando como resultado o desdobramento nos quatro níveis indicados nas figuras 5 e 9.

No equilíbrio térmico os spins estão distribuídos segundo a lei de Boltzmann, e na existência de transições induzidas, as populações são dadas pelas equações de balanceamento ("rate equations"), semelhantes às equações (27) e (28):

$$(A-1) \quad \frac{dN_i}{dt} = \sum_j w_{ji} N_j - w_{ij} N_i ,$$

onde w_{ij} é a probabilidade de transição do nível i para o nível j , seja por mecanismos de relaxação ou por indução.

Aplicando (A-1) neste caso para o estado estacionário, isto é $\frac{dN_i}{dt} = 0$, ficamos com um sistema de quatro equações nas incógnitas N_1, N_2, N_3, N_4 sendo que apenas três são linearmente independentes, pois o número total de spins é constante. Escolhendo três quaisquer dentre as equações e fazendo $N_4 = N - N_1 - N_2 - N_3$, sendo N o número de spins por unidade de

volume, ficamos com o seguinte sistema:

(A-2)

$$(w_{12} + w_{13} + w_{14} + w_{41}) N_1 - (w_{21} - w_{41}) N_2 - (w_{31} - w_{41}) N_3 = w_{41} N$$

$$(w_{12} - w_{42}) N_1 - (w_{21} + w_{23} + w_{24} + w_{42}) N_2 + (w_{32} - w_{42}) N_3 = w_{42} N$$

$$(w_{13} - w_{43}) N_1 + (w_{23} - w_{43}) N_2 - (w_{31} + w_{32} + w_{34} - w_{43}) N_3 = -w_{43} N.$$

O sinal de RPE é proporcional à diferença de população entre os níveis (2) e (1), e o sinal de ENDOR é detetado através de uma variação de $N_2 - N_1$ provocada por transições induzidas entre (1) e (3) ou (2) e (4).

Assim sendo, é conveniente reescrever este sistema de equações em termos de $(N_1 - N_2)$:

(A-3)

$$(w_{12} + w_{13} + w_{14} + w_{41}) (N_1 - N_2) + (w_{12} - w_{21} + w_{13} + w_{14} + 2w_{41}) N_2 + \\ + (w_{41} - w_{31}) N_3 = w_{41} N$$

$$(w_{12} - w_{42}) (N_1 - N_2) + (w_{12} - w_{21} - w_{24} - 2w_{42} - w_{23}) N_2 + \\ + (w_{32} - w_{42}) N_3 = -w_{42} N$$

$$(w_{13} - w_{43}) (N_1 - N_2) + (w_{13} + w_{23} - 2w_{43}) N_2 + \\ + (w_{43} - w_{34} - w_{31} - w_{32}) N_3 = -w_{43} N.$$

Tomemos o sistema como na figura 9-c, isto é, com transições induzidas entre (1) e (2) por microonda, e entre (1) e (3) por RF. Além disso, consideramos os efeitos de relaxação entre (1) e (2), (3) e (4), e (2) e (3), desprezando os efeitos de relaxação nuclear. As probabilidades termodi

nâmicas de absorção e emissão estão relacionadas pela equação (26), onde $E = g\beta H_0 \ll kT$. Assim sendo, vamos escrever:

$$\begin{aligned} w_{21} &= w_1 + A, & w_{13} &= w_{31} = F \\ w_{12} &= w_1 (1 + \Delta) + A, & w_{23} &= w_x \\ w_{43} &= w_1, & w_{32} &= w_x (1 + \Delta) \\ w_{34} &= w_1 (1 + \Delta), & w_{14} &= w_{41} = w_{24} = w_{42} = 0, \end{aligned}$$

onde A e F são as probabilidades de transições induzidas por microonda e RF, respectivamente, e $\Delta = g\beta H_0/kT$. Levando-se estas relações para o sistema linear derivado das equações de balanceamento, e resolvendo para termos até primeira ordem em Δ , sai que:

$$(A-4) \quad \frac{N_2 - N_1}{N} = \frac{\{w_1 w_x + (w_1 + w_x) F\}}{2\{(w_1 + A)w_2 + (w_1 + w_x + A)F\}} \Delta.$$

Se chamarmos P a potência por unidade de volume absorvida pelos spins eletrônicos ao sofrerem transições induzidas entre (1) e (2), temos:

$$\begin{aligned} P &= (h\omega_0) A (N_2 - N_1) = \\ &= N (h\omega_0) \frac{\{w_1 w_x + (w_1 + w_x) F\}}{2\{(w_1 + A)w_x + (w_1 + w_x + A)F\}} A \frac{g\beta H_0}{kT}. \end{aligned}$$

Como $g\beta H_0 = h\omega_0$ na ressonância eletrônica.

$$(A-5) \quad P = \frac{N(h\omega_0)^2}{2kT} \frac{\{w_1 w_x + (w_1 + w_x) F\} A}{\{(w_1 + A)w_x + (w_1 + w_x + A) F\}}.$$

Quando esta situação estacionária é ligeiramente modificada, a potência P , que corresponde ao sinal de RPE sofre uma variação δP , tal que:

$$\delta P \approx \frac{\partial P}{\partial A} \delta A + \frac{\partial P}{\partial F} \delta F + \frac{\partial P}{\partial w_1} \delta w_1 + \dots$$

O primeiro termo representa a variação do sinal de RPE causada por uma variação no campo de microonda, o terceiro pode ser causado por varia

ções de temperatura, e o segundo é a variação do sinal de RPE resultante da variação da probabilidade de absorção de RF, ou seja, transições entre os níveis (3) e (4), que é o próprio sinal de ENDOR.

Então:

$$\text{Sinal de ENDOR} = \delta P = \frac{\partial P}{\partial F} \delta F ,$$

quando as outras condições são mantidas constantes. Usando-se (A-5), sai :

$$(A-6) \quad \delta P = N \frac{(\hbar \omega_0)^2}{2kT} \left\{ \frac{w_x A}{(w_1 + A)w_x + (w_1 + w_x + A)F} \right\}^2 \delta F .$$

Na seção (1.2) foi mostrado que $w_1 = 1/2\tau_1$, e conseqüentemente, $w_x = 1/2\tau_x$. A teoria da perturbação dependendo do tempo mostra que

$$A = \frac{\pi}{4} \gamma^2 H_1^2 f(\omega) , \quad e$$

$$F = \frac{\pi}{4} \gamma_1^2 H_2^2 f(\omega') ,$$

onde H_1 e H_2 são as amplitudes dos campos magnéticos de microonda (ω) e RF (ω'), respectivamente. $f(\omega)$ é uma função de distribuição de modo que

$$\int_0^\infty f(\omega) d\omega = 1$$

sendo diferente de zero apenas nas proximidades da ressonância ($\omega = \omega_0$). Podemos tomar

$$f(\omega_0) = \frac{\tau_2}{\pi} \quad e \quad f(\omega'_0) = \frac{\tau_N}{\pi}$$

onde τ_N é o tempo de relaxação spin-spin nuclear. Como $f(\omega')$ só é essencialmente diferente de zero quando o campo de RF pode induzir transições nucleares, o que se dá numa faixa muito estreita de frequência, tomamos $\delta F \equiv F$, significando que F tem seu valor máximo para $\omega' = \omega'_0$ e zero para frequência ligeiramente diferente. Substituídos estes valores em (A-6), resulta:

(A-7)

$$\delta P = N \frac{(\hbar \omega_0)^2}{8kT} \tau_N \left\{ \frac{(\gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2) \gamma_1 H_2}{2 + (\gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2) + [\tau_1 + \tau_x (1 + \frac{1}{2} \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2)] \tau_N \gamma^2 H_2^2} \right\}^2$$

Segundo esta expressão o sinal de ENDOR apresenta um máximo em relação a H_2 , quando:

$$(A-8) \quad H_2^2 = \frac{2 + \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2}{\gamma_1^2 \tau_N [\tau_1 + \tau_x (1 + \frac{1}{2} \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2)]} .$$

Quando os tempos de relaxação são muito curtos de modo que eles não podem ser medidos pela observação da recuperação da linha de RPE após ser saturada, o produto $\tau_1 \tau_2$ pode ser obtido através do chamado "parâmetro de saturação", e que no modelo de Portis {XX} para a saturação de linhas não homogêneas é dado por

$$S = [1 + \frac{1}{4} \gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2]^{-1/2} = \frac{X''(\omega, H_1)}{X''(\omega, 0)}$$

Este modelo, no entanto, não considera as relaxações cruzadas, isto é, a linha de RPE resultante é tomada como envoltória de um certo número de linhas homogêneas e independentes, o que equivaleria a dizer que $\tau_x \gg \tau_1$. O mesmo procedimento é seguido por Seidel {XXI} no desenvolvimento de um modelo de três níveis para o mecanismo de ENDOR. Conclui-se que os valores de τ_1 medidos a partir do estudo da saturação pode estar afetado de erros de várias ordens de grandeza desde que a relaxação cruzada não seja desprezível em relação à direta. Mostraremos isto, tomando como Hamiltoniano de nosso sistema o seguinte:

$$(A-9) \quad H = H_0 + H'(t) ,$$

onde

$$H_0 = g\beta\vec{H} \cdot \vec{S} - g_1\beta_1\vec{H} \cdot \vec{I} + \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S} , \quad e$$

$$H'(t) = \vec{I} \cdot \vec{A}'(t) \cdot \vec{S} .$$

H_0 é o Hamiltoniano independente do tempo, que fornece os níveis de energia da figura 5, nos quais estamos nos baseando. $H'(t)$ corresponde à modulação da interação hiperfina pelas vibrações da rede cristalina, que é o mecanismo de contato térmico, ou relaxação, entre o centro paramagnético e o cristal. Lembrando que o tensor hiperfino pode ser separado em uma parte isotrópica e outra anisotrópica, correspondente à interação entre dipolos magnéticos, podemos escrever:

$$(A-10) \quad H'(t) = A'(t) \vec{I} \cdot \vec{S} + B'(t) [3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r}) - \vec{I} \cdot \vec{S}] ,$$

onde $\vec{r}$ é o vetor unitário na direção eletrôn-núcleo. Supomos também, que $\frac{A'}{B'} = \frac{A}{B}$.

Desenvolvendo H' , tomando-se $\vec{r}$ em coordenadas esféricas, obtem-se:

$$\begin{aligned} (A-11) \quad H'(t) &= A'(t) \{S_z I_z + \frac{1}{2}(S_+ I_- + S_- I_+)\} + \\ &+ B'(t) \{S_z I_z (1 - 3\cos^2\theta) - \\ &- \frac{1}{4} (S_+ I_- + S_- I_+) (1 - 3\cos^2\theta) - \\ &- \frac{3}{2} (S_+ I_z + S_z I_+) \sin\theta \cos\theta e^{-i\phi} - \\ &- \frac{3}{2} (S_- I_z + S_z I_-) \sin\theta \cos\theta e^{i\phi} - \\ &- \frac{3}{4} (S_+ I_+ e^{-i2\phi} + S_- I_- e^{i2\phi}) \sin^2\theta\} = \\ &= A'(t) + B'(t) \cdot (1-3 \cos^2\theta) \{S_z I_z\} + \\ &+ A'(t) - \frac{1}{2} B'(t) \cdot (1-3 \cos^2\theta) \{\frac{1}{2} (S_+ I_- + S_- I_+)\} - \\ &- B'(t) \{-\frac{3}{2} (S_+ I_z + S_z I_+) \sin\theta \cos\theta e^{-i\phi} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{3}{2} (S_{-}I_z + S_zI_{-}) \sin \theta \cos \theta e^{i\phi} + \\
 & + \frac{3}{4} (S_{+}I_{+}e^{-i2\phi} + S_{-}I_{-}e^{i2\phi}) \sin^2 \theta \} \approx \\
 & \approx (A' + B') \hat{K} + (A' - B') \hat{M} - \\
 & - B' \{ \hat{P} + \hat{Q} + \hat{R} \} .
 \end{aligned}$$

As substituições podem ser verificadas na tabela que se segue:

Operador	Operação
$\hat{K}$	$(i) \leftrightarrow (i) ; i = 1,2,3,4$
$\hat{M}$	$(2) \leftrightarrow (3)$
$\hat{P}$	$(2) \leftrightarrow (1) ; (3) \leftrightarrow (4)$
$\hat{Q}$	$(3) \leftrightarrow (1) ; (4) \leftrightarrow (2)$
$\hat{R}$	$(1) \leftrightarrow (4)$

Considerando-se $H'(t)$ como uma pequena perturbação, a teoria da perturbação dependente do tempo mostra que os fonons da rede correspondentes à frequência

$$\nu = g\beta H/h$$

induzirão transições entre os níveis superiores e inferiores com probabilidades de transição proporcionais aos quadrados dos elementos da matriz

$$\langle j | H' | i \rangle , \quad i, j = 1, 2, 3, 4 .$$

Calculando-se as probabilidades de transição para o nível (2) de um spin inicialmente em (1) ou (3), obtém-se:

$$\frac{w_{12}}{w_{32}} = \frac{|\langle 2 | H' | 1 \rangle|^2}{|\langle 2 | H' | 3 \rangle|^2} .$$

Para a transição (1) → (2) os elementos de matriz de todos os operadores constituintes de H' são nulos, com exceção de $\hat{P}$, como pode ser visto na tabela de definição acima. Igualmente para (3) → (2) só o operador $\hat{M}$ tem elementos diferentes de zero. Então,

$$\frac{w_{12}}{w_{32}} = \frac{B'^2}{(A' - B')^2} \frac{|\langle 2 | \hat{P} | 1 \rangle|^2}{|\langle 2 | \hat{M} | 3 \rangle|^2}$$

Os elementos de matriz são da ordem da unidade, e portanto

$$\frac{w_{12}}{w_{32}} = \frac{\tau_x}{\tau_1} \sim \frac{B'^2}{(A' - B')^2},$$

onde foi introduzida a relação entre probabilidade de transição e tempo de relaxação. Dentro da nossa hipótese de que $\frac{A'}{B'} \sim \frac{A}{B}$, vem:

$$(A-12) \quad \frac{\tau_1}{\tau_x} \sim \frac{(A' - B')^2}{B'^2} = \left(\frac{A'}{B'} - 1\right)^2 \sim \left(\frac{A}{B} - 1\right)^2$$

A experiência mostra que para os Centros F em halogenetos alcalinos $A \geq 10 B$.

Este cálculo mostra que há fortes indícios de que o processo de relaxação spin-rêde mais eficiente nem sempre é o da transição eletrônica pura, e sim através de transições nucleares, desde que estas sejam suficientemente rápidas. Por outro lado, a saturação das linhas de RPE seria uma função de τ_x e não τ_1 , cujos valores experimentais não corresponderiam ao verdadeiro τ_1 , mas a um valor efetivo tal que

$$\frac{1}{\tau_1^*} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_x + \tau_{N1}},$$

onde τ_{N1} é o tempo de relaxação spin-rêde nuclear.

Para um cálculo mais específico, aplicamos nossos resultados à linha de ENDOR do Cl^{35} na segunda camada vizinha ao elétron F no KCl, usando os resultados obtidos por Seidel {XIII e XXII}. Assim, temos:

$$\frac{A^2}{B^2} = \frac{\tau_1}{\tau_x} \sim 200$$

$$\tau_1 = 0,5 \times 10^{-3} \text{ s} , \text{ e}$$

$$\tau_2 = 1,5 \times 10^{-6} \text{ s} .$$

Pelos motivos já expostos, o valor acima não corresponde ao tempo de relaxação spin-rêde eletrônico, mas a $\tau_1^* \sim \tau_x$. Neste caso, vamos usar em (A-7) e (A-8) ,

$$\tau_1 \sim 10^{-1} \text{ s} , \tau_2 = 1,5 \times 10^{-6} \text{ s} , \tau_x \sim 0,5 \times 10^{-3} \text{ s} , \text{ e } \tau_N \sim 10^{-5} \text{ s} ,$$

este último calculado a partir da largura da linha de ENDOR. Após a substituição, considerando que nas experiências normais de RPE $\gamma^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2 \gg 1$, sai:

$$(A-13) \quad \delta P \sim 10^4 \left\{ \frac{H_1^2 H_2}{30 H_1^2 + (10 + H_1^2) H_2^2} \right\}^2 \text{ (erg.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}) ,$$

apresentando um máximo para

$$(A-14) \quad H_2 = \left\{ \frac{30 H_1^2}{10 + H_1^2} \right\}^{1/2} \text{ G}$$

expressão estas válidas para H_1 dado em miligauss e H_2 em gauss. Consideramos um cristal com 10^{18} Centros/cm³ , $T = 77 \text{ K}$, e submetido a um campo magnético externo de 3400 gauss. (A-13) e (A-14) estão ilustradas nas figuras 25 e 26, a primeira mostrando que o uso de um campo de RF acima de um valor, que depende do nível de saturação por microonda, pode resultar no sinal de ENDOR mais frco, e a segunda indicando as condições para a obtenção do máximo sinal.

$\text{Cl}_{\text{II}}^{37}$

$\text{Cl}_{\text{II}}^{35}$

ENDOR : centros F em KCl

$H_0 = 3420 \text{ G} // [100]$

$T = 77 \text{ K}$

Deteção : AM (100 kHz)

- 48 -

Figura 16

Figura 17

Figura 18

ENDOR : centros F em KBr
linhas do K_I^{39}
 $H_0 = 3420 \text{ G} // [100]$
 $T = 77^\circ\text{K}$
Deteção : integração (AC)

Figura 20

ENDOR: centros F em KBr

$H_0 = 3420 \text{ G}$

$T = 77^\circ\text{K}$

Deteção: integração (AC)

Constante de tempo: 300ms

Figura 21

ENDOR : centros F em KBr
 $H_0 = 3420 \text{ G}$
 $T = 77^\circ \text{K}$
Detecção : integração (AC)
Constante de tempo : 1s

Figura 23

Figura 24

Figura 25

Figura 26

B I B L I O G R A F I A

- {I} - Abragam & Bleaney - "Paramagnetic Resonance of Transition Ions"
- (Oxford) ; Cap. 3 e 4.
- {II} - G. E. Pake - "Paramagnetic Resonance" - Benjamin) ;
Cap. 2,3 e 8 .
- {III} - F. Bloch, *Phys. Rev.*, 70 , 460 (1946)
- {IV} - A. W. Overhauser, *Phys. Rev.*, 92 , 411 (1953)
- {V} - R. H. Webb, *Am. J. Phys.*, 29 , 428 (1961)
- {VI} - G. Feher, *Phys. Rev.*, 103 , 500 (1956)
- {VII} - G. Feher & E. A. Gere, *Phys. Rev.*, 103 , 501 (1956)
- {VIII} - G. Feher, *Phys. Rev.*, 103 , 834 (1956)
- {IX} - G. Feher, *Phys. Rev.*, 105 , 1122 (1957)
- {X} - G. Feher, *Phys. Rev.*, 114 , 1219 (1959)
- {XI} - J. S. Hyde, *Journ. Chem. Phys.*, 43 , 186 (1965)
- {XII} - W. C. Holton & H. Blum, *Phys. Rev.*, 125 , 89 (1962)
- {XIII} - H. Seidel, *Z. für Physik*, 165 , 218 (1961)
- {XIV} - R. W. Kedzie, *Am. Labor*, Dez. (1969)
- {XV} - G. Schmalbein e outros, *Rev. Sci. Instr.*, 43 , 1664 (1972)
- {XVI} - E. Schwartz, *IEEE Trans. - MTT*, 16 , 158 (1968)
- {XVII} - T. M. Reeder, *IEEE Trans. - MTT*, 20 , 453 (1972)
- {XVIII} - C. L. Ruthroff, *Proc. IRE*, 47 , 337 (1959)
- {XIX} - W. T. Doyle, *Rev. Sci. Instr.*, 33 , 118 (1962)
- {XX} - A. M. Portis, *Phys. Rev.*, 91 , 1071 (1953)
- {XXI} - H. Seidel, *Z. für Physik*, 165 , 239 (1961)
- {XXII} - H. Seidel & H. C. Wolff, "Physics of Colors Centers"
(Ed. Fowler - AP).