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

**MEDIDAS DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO
DE CENTRO F EM CRISTAIS DE KCN**

CARLOS ALBERTO OLIVIERI

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

Orientador: HORACIO CARLOS PANEPUCCI

1979

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

1979 / 1980 / 801
[REDACTED]
8-2-600003

orc

**MEDIDAS DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO
DE CENTRO F EM CRISTAIS DE KCN**

CARLOS ALBERTO OLIVIERI

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

Orientador: HORACIO CARLOS PANEPUCCI

1979

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Os meus agradecimentos

- Ao Prof. Horácio Carlos Panepucci pela acolhida, orientação e, acima de tudo pela visão científica transmitida.
- À Profa. Maria C. Terrile, ao Prof. Renê A. Carvalho e ao Prof. Horácio A. Farach pelas valiosas discussões e auxílios que contribuíram para a concretização deste trabalho.
- À todos os colegas pertencentes aos grupos de Ressonância Magnética e Magneto-óptica e, em especial ao colega Claudio José Magon pela indispensável colaboração e incentivo.
- À Telma pela compreensão e incentivo.
- Ao Prof. Milton F. de Souza pelas amostras.
- Aos Técnicos N.J. Heraldo Gallo e Nelson Maurici Antonio pelo auxílio na coloração das amostras.
- Aos Técnicos das oficinas mecânica e eletrônica e do Laboratório de Baixas Temperaturas.
- Ao Prof. Valentin O. Roda pela assistência técnica.
- Ao Sr. Paulo R. Beatrice pelos desenhos.
- Ao Sr. Lauro T. Cotrim e Sra. Loreni B. P. Ruas pelo serviço de datilografia.
- À direção do Departamento de Física e Ciência dos Materiais e ao CNPq, pelo apoio recebido e, por permitir dedicar-me o tempo necessário para elaborar este trabalho.
- À todos que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO	I
ABSTRACT	II
INTRODUÇÃO	i
CAPÍTULO I - FUNDAMENTOS GERAIS	
I.1. Centros F em Halogenetos e Cianetos Alcalinos	1
I.2. Relaxação Spin-Rede	6
I.3. Relaxação Cruzada	25
CAPÍTULO II - O CRISTAL DE KCN	
II.1. Características e Propriedades	32
II.2. O Sinal de RPE	37
II.3. Constantes Elásticas	45
CAPÍTULO III - TEORIA DE RELAXAÇÃO	
III.1. Relaxação Spin-Rede	48
III.2. Relaxação Cruzada	75
CAPÍTULO IV - PARTE EXPERIMENTAL	
IV.1. O Equipamento	98
IV.2. Procedimento Experimental	108
IV.3. Preparação das Amostras	114
CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÕES	
V.1. Apresentação Geral dos Resultados	118
V.2. Discussão Geral dos Resultados	127
PROPOSIÇÃO PARA NOVOS TRABALHOS	162
BIBLIOGRAFIA	165

RESUMO

Realizamos medidas de tempos de relaxação de centros F em cristais de KCN, pela técnica de saturação do sinal de absorção por pulsos de microonda.

Observamos um comportamento não exponencial para a recuperação da magnetização da amostra após o pulso. Este fato deve-se ao efeito combinado de relaxação cruzada ou difusão da magnetização pelo espectro de absorção, juntamente com a relaxação spin-rede. Medidas à 4,2 °K e 1,8 °K fornecem indícios que, após algum tempo, apenas a relaxação spin-rede sobrevive. O modelo teórico baseado na modulação da interação hiperfina e no processo direto fornece tempos menores que os obtidos experimentalmente. Isto deve-se à formação de conglomerados de centros.

Também elaboramos um modelo levando em conta o processo Raman, para prever tempos de relaxação spin-rede a temperaturas mais elevadas.

ABSTRACT

We measure the spin-lattice relaxation time of F centers in KCN at 1.8 and 4.2 °K using the saturation recovery technique. The observed recovery is non exponential. This result is interpreted in terms of the combined effect of cross-relaxation and spin-lattice relaxation. The values obtained for T_1 (-sec) are found to be shorter than those calculated theoretically.

This discrepancy is thought to arise from the presence of clusters. The characteristic time found from the initial part of recovery is found to be ~6 sec in agreement with that found in KC for the recovery of a hole burnt in the resonance line⁽⁴⁵⁾.

Finally the value of T_1 was calculated for the Raman processes at high temperature and compared with known results.

INTRODUÇÃO

O sistema constituído pelos centros F em cristais de KCN ainda não foi totalmente estudado. No entanto, alguns trabalhos de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e de espectroscopia óptica⁽³⁾⁽⁴⁾ foram realizados, o que possibilitou a identificação deste defeito. Concluiu-se também algo a respeito da interação hiperfina que o centro F possui com os primeiros vizinhos (6 átomos do potássio com spin nuclear 3/2). Na Seção (II.2) fazemos uma breve análise a este respeito.

Um passo lógico nos estudos deste sistema é a realização de medidas de tempos de relaxação spin-rede. Para tanto, o ideal seria utilizar técnica magneto-óptica, com a qual poderíamos estudar os centros F o mais isolados possíveis, dado que tal técnica é eficiente mesmo com baixas concentrações de centros.

No entanto, o KCN sofre transições de fase com o abaixamento da temperatura, que, abaixo de 168 °K o cristal se apresenta opaco, impossibilitando assim o uso desta técnica.

Em 168 °K o KCN muda a sua estrutura cristalina, de cúbica de face centrada (fcc) para ortorrômbica, de uma maneira tal

que após esta transição de fase não temos mais um monocrystal. e sim um sólido formado por seis domínios cristalinos⁽⁴⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ ortorrômnicos. Esta é a causa da opacidade do KCN em baixas temperaturas.

Por outro lado Milton F. de Souza observou que, aplicando-se uma pressão uniaxial sobre o cristal antes e durante a transição de fase, este tende a orientar os seus domínios ortorrômnicos. Devido a dificuldades de ordem técnica não realizamos este tipo de trabalho.

Realizamos então, medidas com uma técnica ressonante que consiste em aplicar pulsos de microonda que saturem o sinal de absorção de RPE e, observar a recuperação deste em função do tempo, após cada pulso. Esta técnica está descrita com mais detalhes no Capítulo IV.

No entanto, a utilização desta técnica exige uma alta concentração de centros, o que provoca uma série de fatores que obscurecem a relaxação spin-rede dos centros F.

O efeito da concentração de centros F em halogenetos alcalinos sobre os tempos de relaxação spin-rede, T_1 , já foi amplamente estudado por diversos autores⁽³⁹⁾⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾, o que forneceu a base para as discussões sobre os resultados. Devido a este fato, o nosso trabalho fornece uma primeira aproximação sobre os mecanismos de interação e sobre os processos pelos quais se dá a relaxação spin-rede.

Observamos também que a recuperação do sinal de RPE não se dá exponencialmente, como se espera da relaxação spin-rede de centros F isolados⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾.

Isto levou-nos a concluir que existem outros tipos de relaxação concorrendo com a relaxação spin-rede. Citamos neste trabalho a relaxação cruzada⁽¹⁵⁾ e a difusão da magnetização pelo espectro de RPE⁽³⁸⁾. Também assumiremos que ocorrem simultaneamente a relaxação cruzada e a relaxação spin-rede ou, a difusão espectral e a relaxação spin-rede.

Na Seção (III.1) elaboramos modelos teóricos que nos permitem prever os tempos de relaxação spin-rede para diversas temperaturas. Para tanto assumimos que o mecanismo mais importante pelo qual se dá a relaxação spin-rede é a modulação da interação hiperfina pelas vibrações da rede.

Para temperaturas abaixo de 4,2 °K assumimos que a relaxação se dá pelo processo direto, o qual envolve a emissão de um fonon com frequência igual à da ressonância dos spins que participam da relaxação spin-rede.

Para temperaturas mais elevadas, propusemos o processo Raman, o qual envolve a emissão e a absorção simultânea de dois fonons tais que a diferença entre as suas frequências é igual à de ressonância dos spins participantes.

Na Seção (III.2) tecemos alguns comentários sobre a relaxação cruzada.

Utilizando as "rate equations" de um sistema que envolve as relaxações cruzada e spin-rede, obtivemos uma expressão para a evolução da magnetização em direção ao equilíbrio termodinâmico com o banho no qual a amostra se encontra.

Para efeito de comparação e teste do sistema de medidas, realizamos as mesmas experiências com centros F em cristais de KCl.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS GERAIS

I.1- CENTROS F EM HALOGENETOS E CIANETOS ALCALINOS

Esta secção tem a intenção de mostrar apenas alguns conceitos e resultados que utilizaremos no decorrer deste trabalho, e não expor uma teoria sobre centros F em cristais. Por serem os mais simples de todos os defeitos produzidos em redes cristalinas, e por terem, os halogenetos alcalinos as redes cristalinas mais simples, os centros F nestas matrizes são os defeitos melhor estudados⁽¹⁾⁽²⁾. Este consiste na substituição de um íon negativo da rede por um eletrón. Aqui citaremos alguns processos de obtenção de centros F em cristais.

a) Coloração aditiva:

Aquecendo-se um cristal de halogeneto alcalino a uma temperatura próxima de seu ponto de fusão em atmosfera de vapor do metal alcalino, dá-se a formação de centros F para manter o equilíbrio termodinâmico entre o cristal e o vapor do metal.

b) Coloração eletrolítica:

Aquecendo-se o cristal a uma temperatura que permita a condutividade iônica, e mantendo-o entre dois eletrodos entre os quais é mantida uma diferença de potencial de algumas centenas de volts, dá-se a formação de centros F. Usa-se como eletrodos uma

placa e uma ponta. Formam-se os centros F sempre que a ponta for negativa.

c) Irradiações

Irradiando-se um cristal puro com fotons de energia suficiente para arrancar um eletron da banda de valência, forma-se um par eletron-buraco, que se não for dissociado, mover-se-á pelo cristal até que uma vacância capture um dos componentes do par. Entretanto, se a irradiação for suficiente, pode-se dissociar o par no momento de sua criação, e mais ainda, se a energia for maior que 25eV, pode-se criar novas vacâncias. Assim são criados simultaneamente centros de eletrons e de buracos.

Defeitos produzidos pelos métodos (a) e (c) em cianetos alcalinos foram identificados como centros F.⁽³⁾⁽⁴⁾

Propriedades ópticas

Os centros F em halogenetos alcalinos apresentam uma linha de absorção intensa e larga, normalmente na região do espectro visível, a qual é atribuída uma transição eletrônica entre o estado fundamental do tipo S para um estado excitado do tipo P. O alargamento da linha é provocado pela interação entre os eletrons e as vibrações da rede. A absorção de luz depende da concentração de centros, que está relacionada com a densidade óptica pela fórmula de Smakula⁽²⁾

$$N_F = 1,29 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha_{\max} W \quad (I-1.1a)$$

onde

$$\alpha_{\max} = \frac{2.303(OD)}{x} \quad (I-1.1b)$$

onde

n é o índice de refração do cristal

f é o "oscillator strength"

w é a meia largura da linha de absorção em eV

$\alpha_{\max}$ é o máximo do coeficiente de absorção

OD é a densidade óptica

x é a espessura da amostra em cm.

Estas propriedades também são observadas nos cianetos alcalinos.⁽³⁾

Propriedades magnéticas

Embora os halogenetos e cianetos alcalinos sejam diamagnéticos, eles apresentam uma componente paramagnética quando estão dopados com centros F.

Algumas características que estes centros apresentam, quanto a análise de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), são:

1) O valor do fator g é muito próximo do valor para o elétron livre, e normalmente é isotrópico. Veremos mais adiante que os centros F em cianetos alcalinos têm um comportamento diferente quando se esfriam estes cristais, pois seu fator g se tor-

na anisotrópico.

O fato de o fator g ser próximo ao do elétron livre indica que o estado fundamental deve ser um dubleto de Kramers com momento angular nulo. O pequeno desvio causado pode ser explicado pela interação spin-órbita com o momento angular dos íons vizinhos.⁽⁵⁾

2) Nos halogenetos alcalinos, normalmente, os centros F apresentam uma linha larga de RPE, que pode ser explicada pela interação hiperfina com os spins nucleares dos íons vizinhos.

Tomando como exemplo centros F em KCl, observamos que os seis primeiros vizinhos K, com spin nuclear $3/2$ desdobram cada nível com $M_s = \pm 1/2$ do centro F em 19 níveis. Neste caso teríamos 19 linhas com alargamentos devido à perda da coerência da magnetização transversal. Porém, existe ainda a interação com os spins nucleares dos segundos vizinhos, no caso, 12 átomos de Cl com spin nuclear $3/2$. A interação com os spins nucleares dos átomos de cloro desdobram cada uma das 19 linhas anteriores em mais 37 linhas, dando um total de 703 linhas. Normalmente a interação com os segundos vizinhos é mais fraca, provocando assim, sub-níveis com espaçamentos em energia menores que aqueles provocados pela interação com os átomos de potássio.

Porém, as funções de onda dos centros F se estendem além dos segundos vizinhos, tendo sido já calculadas, contribuições até dos oitavos.⁽⁶⁾ Levando isto em conta, e mais a contribuição da parte anisotrópica da interação hiperfina, o que resulta portanto, é um conjunto muito grande de linhas com separações menores que a largura das linhas individuais. A intensidade de cada linha

é proporcional ao peso estatístico dado pelo número de formas de se distribuir os spins nucleares, o qual é dado aproximadamente por uma distribuição gaussiana.⁽⁷⁾

O resultado disto é uma linha inhomogeneamente alargada.

Para determinarem-se os valores das constantes de interação hiperfina utiliza-se a técnica de ENDOR. Tem-se observado que, normalmente, a constante da parte isotrópica é da ordem de dez vezes maior que a correspondente à parte dipolar anisotrópica da interação.⁽⁶⁾

Para que o termo de contacto seja consideravelmente grande, é necessário que a função de onda do centro F tenha um valor apreciável na posição dos núcleos.

Normalmente usa-se a função de onda do tipo III de Gourary e Adrian como veremos mais adiante no Capítulo III.

Já os centros F em cristais de KCN apresentam, quando em temperatura ambiente, um espectro de RPE com 19 linhas resolvidas, as quais são provenientes da interação hiperfina com os primeiros vizinhos, que no caso são 6 íons de K^+ . Cada uma das 19 linhas são alargadas inhomogeneamente pela interação com os segundos vizinhos os quais são 12 íons $(CN)^-$.

O alto grau de resolução do espectro no KCN foi interpretado por Panepucci et al⁽³⁾ como sendo devido à rápida reorientação do íon $(CN)^-$, promediando assim a contribuição da parte anisotrópica da interação hiperfina. Esta hipótese está de acordo com o fato de o espectro perder toda sua estrutura, transformando-se numa única linha larga de 44 Gauss, quando em temperaturas abai

xo de 83K. Sabe-se que nesta temperatura o KCN sofre uma transição de fase que está associada com o congelamento da reorientação do íon $(CN)^-$.

1.2- RELAXAÇÃO SPIN-REDE

Descrição macroscópica

Uma substância paramagnética sempre apresenta uma magnetização M quando se encontra em um campo magnético H , a qual é proporcional a este. No caso particular, quando a substância é magneticamente isotrópica, a magnetização é paralela ao campo, e pode ser descrita por

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (I-2.1)$$

onde χ é a susceptibilidade magnética da substância.

Esta magnetização é proveniente da orientação dos momentos magnéticos associados à eletrons não emparelhados da substância. Neste caso podemos escrever que:

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \quad (i-2.2)$$

onde $\vec{\mu}_i$ é o momento dipolar magnético associado ao elétron i , e N é o número total de tais momentos.

Devido N ser normalmente um número muito grande ($\sim 10^{23}$), pequenas irregularidades locais serão promediadas de ma -

neira a dar uma magnetização macroscópica uniforme.

Suponhamos agora que os momentos $\vec{\mu}_i$ estão associados a centros com spin $S=1/2$. Neste caso, na presença de um campo magnético externo H_0 na direção z , estes momentos poderão se encontrar em um dos níveis de energia E_+ e E_- , correspondentes aos números quânticos magnéticos $m_s=+1/2$ e $m_s=-1/2$, respectivamente.

Sabendo-se que $\vec{\mu} = -g\mu_B \vec{S}$, e que a energia de um dipolo em um campo magnético externo $\vec{H}_0$ é dada por $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0$, temos que $E = g\mu_B H_0 m_s$, onde consideramos que g é isotrópico.

Então

$$E^+ = \frac{1}{2} g\mu_B H_0 \quad \text{e} \quad E^- = -\frac{1}{2} g\mu_B H_0$$

onde μ_B é o magneton de Bohr.

Supondo-se ainda que os centros se encontrem localizados e isolados, a estatística de Boltzman dá as populações de equilíbrio destes níveis à uma dada temperatura T .

Chamando-se N_+^0 e N_-^0 as populações de equilíbrio dos níveis correspondentes a $m_s=+1/2$ e $m_s=-1/2$ respectivamente, tem-se

$$N_+^0 = N \frac{e^{E^+/kT}}{e^{E^+/kT} + e^{E^-/kT}} \quad (I-2.3a)$$

e

$$N_-^0 = N \frac{e^{E^-/kT}}{e^{E^+/kT} + e^{E^-/kT}} \quad (I-2.3b)$$

Pela equação (I-2.2), a magnetização total de equilíbrio que a amostra apresenta na direção z é dada por:

$$M_z^0 = \frac{1}{2} g \mu_B (N_+^0 - N_-^0) = \frac{1}{2} g \mu_B N t \tanh\left(\frac{g \mu_B H_0}{2kT}\right) \quad (\text{I-2.4a})$$

Se a substância for magneticamente isotrópica, tem-se no equilíbrio

$$M_x = M_y = 0 \quad (\text{I-2.4b})$$

Consideremos agora que o sistema de spins esteja em contacto térmico com a rede de átomos da amostra.

Se num dado instante é aplicada ao sistema spin-rede uma perturbação externa que faz com que a magnetização tome um valor diferente daquele de equilíbrio, e em seguida se anule, o sistema evoluirá para a situação de equilíbrio, ou seja:

$$M_z(t) \rightarrow M_z^0 ; M_x(t) \rightarrow 0 \text{ e } M_y(t) \rightarrow 0$$

Como a energia do sistema de spins é determinada pela componente M_z da magnetização, esta evoluirá para a situação de equilíbrio através da troca de energia com a rede. No entanto, esta troca de energia não é instantânea, e o tempo característico em que ocorre é o chamado tempo de relaxação spin-rede, T_1 .

Por outro lado, a evolução para o equilíbrio das componentes transversais da magnetização M_x e M_y não requer esta troca de energia. Isto pode ser explicado da seguinte maneira.⁽⁸⁾ Com

a aplicação de um campo magnético externo na direção z . as componentes transversais μ_{x_i} e μ_{y_i} de cada dipolo irão precessionar em torno da direção do campo. No entanto, o campo magnético local não é o mesmo para cada dipolo, e sim ligeiramente diferente. Neste caso cada dipolo irá precessionar em torno do campo magnético local com frequências ligeiramente diferentes.

Se inicialmente os dipolos se encontravam precessionando todos em fase, após um determinado tempo T_2 esta coerência terá desaparecido, devido aos pequenos desvios nas frequências de precessão de cada dipolo. Então, em qualquer instante posterior à T_2 , as componentes transversais de todos os dipolos estarão distribuídas totalmente ao acaso, dando assim uma magnetização transversal macroscópica nula. O tempo característico T_2 deste mecanismo é chamado de tempo de relaxação transversal, e normalmente é bem menor que T_1 .

Equações de Bloch

O comportamento dinâmico da magnetização pode ser descrito pelas equações fenomenológicas de Bloch, que são:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\vec{H} \times \vec{M})_x - M_x T_2^{-1} \quad (\text{I-2.5a})$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\vec{H} \times \vec{M})_y - M_y T_2^{-1} \quad (\text{I-2.5b})$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\vec{H} \times \vec{M})_z + (M_z^0 - M_z) T_1^{-1} \quad (\text{I-2.5c})$$

Com $\gamma = g\mu_B/\hbar$.

Estas equações descrevem a evolução da magnetização num sistema de referência fixo ao Laboratório.

Se o único campo magnético existente for $H_0 = H_0 \hat{k}$, a equação (I-2.5c) se torna em

$$\frac{dM_z}{dt} = (M_z^0 - M_z) T_1^{-1} \quad (\text{I-2.5d})$$

cuja solução, com a condição inicial $M_z(0) = 0$ é

$$M_z(t) = M_z^0 (1 - e^{-t/T_1}) \quad (\text{I-2.6})$$

Isto é, se num tempo anterior a $t=0$ não existia nenhum campo magnético aplicado à amostra, e no instante $t=0$ passa a existir um campo H_0 , a magnetização longitudinal alcança exponencialmente o valor de equilíbrio M_z^0 com uma constante de tempo T_1 .

No entanto, o que se tem normalmente em estudos de ressonância paramagnética é que $\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_x$, sendo que $\vec{H}_x$ é um campo de microondas oscilando na direção x , tal que $H_x \ll H_0$. Sabemos que o campo H_x da microonda pode ser obtido pela soma de dois campos circularmente polarizados com sentidos opostos, ou seja, $\vec{H}_x = \vec{H}_1 + \vec{H}_1'$, onde $\vec{H}_1 = \hat{i}H_1 \cos \omega t + \hat{j}H_1 \sin \omega t$ e $\vec{H}_1' = \hat{i}H_1 \cos \omega t - \hat{j}H_1 \sin \omega t$. Assim, $\vec{H}_x = \hat{i}2H_1 \cos \omega t$.

Tendo-se isto em vista, para se calcular o comporta

mento dinâmico da magnetização nesta situação, usualmente se faz $\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_1$. Substituindo-se $\vec{H}$ nas equações de Bloch, obteremos uma solução na qual M_x terá uma componente em fase e outra em quadratura com H_x . É comum definir uma susceptibilidade complexa

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (\text{I-2.7})$$

e

$$H_x = \text{Re}[2H_1 e^{i\omega t}] \quad (\text{I-2.8})$$

Neste caso toma-se

$$M_x = \text{Re}[\chi 2H_1 e^{i\omega t}] \quad (\text{I-2.9})$$

A solução que se obtém no estado estacionário, ou seja, quando $dM/dt=0$ é

$$M_x = \frac{1}{2} \chi_0 (\gamma H_0 T_2) \frac{T_2 \Delta\omega 2H_1 \cos\omega t + 2H_1 \sin\omega t}{1 + T_2^2 (\Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (\text{I-2.10})$$

onde χ_0 é a susceptibilidade estática dada por

$$M_z^0 = \chi_0 H_0 \quad (\text{I-2.11})$$

e $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$, sendo $\omega_0 = \gamma H_0$ a frequência de Larmor do sistema.

De (I-2.10) concluímos que

$$X' = \frac{1}{2} X_0 \omega_0 T_2 \frac{T_2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (\text{I-2.12})$$

e

$$X'' = \frac{1}{2} X_0 \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (\text{I-2.13})$$

A potência absorvida do campo $\vec{H}_1$ pela amostra depende então da componente em quadratura X'' , desde que

$$P = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \vec{H} \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} dt = 2\omega X'' H_1^2 \quad (\text{I-2.14})$$

Quando a frequência ω do campo H_1 se torna igual a ω_0 , a potência absorvida passa por um máximo. Esta condição é chamada de ressonância.

Podemos notar que se $\omega = \omega_0$ e $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \gg 1$ a potência absorvida atinge um valor limite dado por

$$P_{\max} = \frac{X_0 H_0^2}{T_1} \quad (\text{I-2.15})$$

Isto é, a potência máxima que a amostra pode absorver da microonda está limitada por T_1 .

A condição $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \gg 1$ é chamada de condição de saturação, e pode-se calcular T_1 experimentalmente através dela.

Descrição microscópica (8), (9)

Até o momento o sistema foi estudado apenas macroscopicamente, e de tal forma que os resultados obtidos baseiam-se fundamentalmente nas equações fenomenológicas de Bloch. No entanto, se quisermos saber algo mais sobre a física do sistema, devemos dar um enfoque microscópico, baseado na mecânica quântica e estatística. Para tanto usaremos o método das "rate equations".

Suponhamos uma amostra que contenha N centros paramagnéticos com spin $1/2$ sob a ação de um campo magnético externo $\vec{H}_0 = H_0 \hat{R}$.

Seja N_+ o número de centros que ocupam os estados com $m_s = +1/2$, e que portanto têm uma energia $E_+ = \gamma \hbar H_0 (+1/2)$, e N_- o número de centros com $m_s = -1/2$, com energia $E_- = \gamma \hbar H_0 (-1/2)$. O número total de spins, $N = N_+ + N_-$ é constante, mas a aplicação de um campo de microondas perpendicular a $\vec{H}_0$ pode mudar as populações N_+ e N_- como um resultado de transições induzidas entre aqueles níveis de energia. No momento, suporemos que o sistema de spins interage somente com o campo da microonda.

Definimos w_{+-} a probabilidade de ocorrer uma transição induzida de um spin pertencente ao estado com $m_s = +1/2$ para o estado com $m_s = -1/2$, e w_{-+} a probabilidade de ocorrer a transição oposta.

Fig. (I-2.1)

Assim podemos escrever que a razão na qual as populações variam é:

$$\frac{dN_+}{dt} = -\frac{dN_-}{dt} = W_- N_- - W_+ N_+ \quad (\text{I-2.16})$$

Podemos concluir que $W_{+-} = W_{-+} = W$ da seguinte forma⁽⁹⁾ A probabilidade por unidade de tempo para que ocorra uma transição de um estado quântico inicial (a) com energia E_a para um estado final (b) com energia E_b , provocada por uma perturbação $V(t)$, pode ser obtida pela regra de ouro de Fermi. Assim:

$$P_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b | V(t) | a \rangle|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar\omega)$$

Desde que $|\langle b | V(t) | a \rangle|^2 = |\langle a | V(t) | b \rangle|^2$, $P_{a \rightarrow b}$ deve ser igual a $P_{b \rightarrow a}$.

Assim podemos reescrever a eq. (I-2.16) como

$$\frac{dN_+}{dt} = W(N_- - N_+) \quad (\text{I-2.16a})$$

Definindo-se

$$N = N_+ + N_-$$

$$e \quad (I-2.17a)$$

$$n = N_+ - N_-$$

obtemos:

$$N_- = \frac{1}{2}(N - n)$$

$$(I-2.17b)$$

e

$$N_+ = \frac{1}{2}(N + n)$$

Substituindo (I-2.17b) em (I-2.16a) segue-se

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn \quad (I-2.18)$$

cuja solução é dada por

$$n(t) = n(0) e^{-2Wt} \quad (I-2.19)$$

onde $n(0)$ é a diferença entre as populações no instante $t=0$.

Podemos notar que, se inicialmente existe uma diferença de populações esta desaparecerá sob a ação das transições induzidas. Assim, se não houver nenhum outro sistema com o qual o sistema de spins possa intercambiar energia, a absorção ressonante tende a cessar rapidamente, pois o tempo característico com o qual a diferença de populações tende a desaparecer, o qual é dado por $1/2W$ é muito pequeno.

Mais ainda, se não existir nenhum campo de microondas para induzir as transições, teremos $dN_+/dt = dN_-/dt = 0$, o que significa que as populações permaneceriam constantes. No entanto, se aplicarmos um campo magnético estático sobre uma amostra paramagnética, esta apresentará uma magnetização, ou seja, apresentará uma diferença de populações. Podemos então concluir que o processo de magnetização de uma amostra inicialmente demagnetizada requer um certo número líquido de transições do estado de mais alta energia para o estado de mais baixa energia. Neste processo os spins cedem uma energia líquida para a rede cristalina da amostra. Chamemos de ω_{+-} a probabilidade por unidade de tempo para que um spin sofra u

ma transição entregando uma energia ΔE para a rede, e ω_{-+} a probabilidade para a transição oposta. Assim teremos:

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- \omega_{-+} - N_+ \omega_{+-}$$

$$\text{e} \quad \frac{dN_-}{dt} = N_+ \omega_{+-} - N_- \omega_{-+} \quad (\text{I-2.20})$$

Entretanto, pela estatística, este fluxo de energia deve continuar até que o sistema de spins esteja em equilíbrio termodinâmico com a rede.

A condição de equilíbrio é traduzida por

$$\frac{N_+^0}{N_-^0} = e^{-\Delta E/KT} \quad (\text{I-2.21a})$$

onde N_+^0 e N_-^0 são as populações de equilíbrio, e T é a temperatura final de equilíbrio do sistema spin-rede.

Pelas equações (I-2.20), a condição de equilíbrio $dN_{\pm}/dt=0$ nos dá

$$\frac{N_+^0}{N_-^0} = \frac{\omega_{-+}}{\omega_{+-}} \quad (\text{I-2.21b})$$

Então, concluimos que

$$\omega = \omega_{+-} = \omega_{-+} e^{\Delta E/KT} \quad (\text{I-2.22})$$

Como era de se esperar, ω_{+-} é diferente de ω_{-+} , caso contrário a amostra não poderia apresentar uma magnetização macroscópica. Usando as relações (I-2.17b) e (I-2.22), podemos rees-

crever (I-2.20) como:

$$\frac{dn}{dt} = \left(N \frac{1 + e^{-\Delta E/kT}}{1 - e^{-\Delta E/kT}} \right) \left(1 + e^{-\Delta E/kT} \right) \omega \quad (\text{I-2.23})$$

Outra forma de se obter dn/dt é diretamente de (I-2.20):

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= N(\omega_{-+} - \omega_{+-}) - n(\omega_{-+} + \omega_{+-}) = \\ &= (\omega_{-+} + \omega_{+-}) \left(N \frac{\omega_{-+} - \omega_{+-}}{\omega_{+-} + \omega_{-+}} - n \right) \end{aligned}$$

Definindo-se

$$n_0 = N \frac{\omega_{-+} - \omega_{+-}}{\omega_{+-} + \omega_{-+}} \quad (\text{I-2.24a})$$

e

$$T_1^{-1} = \omega_{-+} + \omega_{+-} \quad (\text{I-2.24b})$$

Então,

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (\text{I-2.25a})$$

Como M_z é proporcional a n ,

$$\frac{d}{dt} M_z = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (\text{I-2.25b})$$

que é a equação de Bloch para a componente longitudinal da magnetização quando se tem apenas o campo magnético estático $\vec{H}_0$ aplicado à amostra.

Considerando agora que os dois mecanismos que provo

com transições estão presentes, podemos escrever:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} - 2Wn \quad (\text{I-2.26})$$

No estado estacionário, $dn/dt=0$ obtemos:

$$n_{est} = \frac{n_0}{1 + 2T_1W} \quad (\text{I-2.27})$$

Esta equação descreve a condição de saturação. de onde podemos obter a potência máxima que pode ser absorvida pela amostra em ressonância.

Desde que a probabilidade de transição é w , tanto para a emissão quanto para a absorção, a razão na qual a energia da microonda é absorvida depende somente da diferença de populações no estado estacionário. Então, na ressonância⁽⁸⁾

$$P = n_{est} W \hbar \omega_0 = \frac{n_0 W}{1 + 2T_1 W} \hbar \omega_0 \quad (\text{I-2.28})$$

A condição de saturação então é dada por

$$\lim_{W \rightarrow \infty} P = \frac{n_0 \hbar \omega_0}{2T_1}$$

Mas

$$\chi_0 = \frac{n_0 \hbar \omega_0}{2 H_0^2}$$

Desta forma obtemos

$$P_{max} = \frac{\chi_0 H_0^2}{T_1}$$

que é o mesmo resultado obtido partindo das equações de Bloch.

Probabilidades de transições

Vimos pela expressão (I-2.24b) que o tempo de relaxação spin-rede é definido como o inverso da probabilidade de transição induzida pela interação spin-rede. No entanto até o momento não foi apresentada nenhuma forma de calcularem-se tais probabilidades.

Neste secção temos a intenção de mostrar apenas alguns caminhos que nos possibilitem efetuar estes cálculos, deixando para o Capítulo III uma descrição formal e a apresentação de modelos de interação para os casos específicos que serão abordados por este trabalho.

Consideremos um conjunto de spins interagindo com os fonons da rede cristalina. Neste caso, podemos escrever que o Hamiltoniano do sistema spin-rede é:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0^{spin} + \mathcal{H}_0^{rede} + \mathcal{H}_{int} \quad (I-2.29)$$

Trataremos $\mathcal{H}_{int}$ como uma perturbação. Neste caso, o hamiltoniano $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_0^{spin} + \mathcal{H}_0^{rede}$ tem autofunções que são produtos das autofunções de $\mathcal{H}_0^{spin}$ e $\mathcal{H}_0^{rede}$ separadamente. Então,

$$\Psi = \Psi_s \Psi_r \quad (I-2.30)$$

Assim, a probabilidade de transições provocadas pelo hamiltoniano $\mathcal{H}_{int}$ de interação entre o sistema de spins e a rede é em primeira ordem de perturbações:

$$\omega \propto \sum_{i,f} P_i |\langle \Psi_s^f \Psi_r^f | \mathcal{H}_{int} | \Psi_s^i \Psi_r^i \rangle|^2 \quad (I-2.31)$$

onde a soma é sobre todos os estados finais e iniciais para os quais são possíveis transições que mudem a magnetização da amostra, e P_i é a probabilidade do sistema se encontrar no estado i . Sendo o sistema spin-rede um sistema fechado a conservação de energia já deve estar contida na expressão (I-2.31), de modo que

$$\Delta E_{spin} + \Delta E_{rede} = 0 \quad (I-2.32)$$

É conveniente classificar os processos de relaxação de acordo com a forma em que este equilíbrio de energia é mantido e classificar os mecanismos de relaxação segundo a natureza de $\mathcal{H}_{int}$.

A energia do sistema de spins está determinada pela interação com o campo magnético H_0 . Então

$$\Delta E_{spin} = \pm g \mu_B H_0 \quad (I-2.33)$$

O estado de vibrações da rede é descrito em termos do número de

fonons $n(\nu_{kj})$, que tem frequência de vibração ν , vetor de onda k e polarização j , cuja energia é $h\nu$.

Então a equação (I-2.32) permite-nos interpretar os processos elementares de relaxação como a transição de um spin, acompanhada da criação ou destruição de fonons, de modo que

$$\Delta E_{rede} = \sum \Delta n(\nu) h\nu = \pm g\mu_B H_0 \quad (I-2.34)$$

De acordo com isto podemos identificar alguns processos de relaxação.

Processo direto

Este processo envolve a absorção ou emissão de um fonon de frequência $\nu = g\beta H_0/h$. A figura (I-2.2) ilustra este processo, onde um spin passa do estado $m_s = +1/2$ para o estado $m_s = -1/2$ emitindo um fonon de vetor de onda k e polarização j .

Fig. (I-2.2)

Veremos posteriormente que a probabilidade de emissão ou absorção de um fonon de frequência ν no modo (kj) é proporcional a ν e ao número de fonons neste modo no estado final. No

entanto todos os modos de frequência $\nu = g\mu_B H/h$ contribuem com igual probabilidade para a soma na equação (I-2.31). Assim, a probabilidade total de transição do spin pela absorção ou emissão de um fonon de frequência ν em qualquer dos modos será proporcional à densidade de fonons com esta frequência, que no modelo de Debye é dada por $\rho(\nu) \propto \nu^2$.

Processo Raman

Este processo é equivalente ao espalhamento inelástico de fonons por centros paramagnéticos. O equilíbrio de energia é obtido pela destruição de um fonon ν_{kj} e a criação de outro $\nu'_{k'j'}$, de maneira que

$$h\nu - h\nu' = \pm g\mu_B H_0 \quad (I-2.35)$$

A figura (I-2.3) mostra um esquema deste processo.

Fig. (I-2.3)

Vemos pela equação (I-2.35) que o número de fonons que pode participar neste processo não está limitado a estreita faixa de fonons ressonantes, mas sim todos aqueles presentes no espectro de fonons a uma dada temperatura⁽¹⁰⁾. Vemos também pela equação (I-2.35) que os fonons que dão maior contribuição neste processo são aqueles tais que $h\nu > g_{\pm} \mu_B H / h$. Podemos concluir então que o processo direto é mais eficaz em temperaturas muito baixas, enquanto que o processo Raman predomina em temperaturas mais elevadas.

Existem outros processos⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾ os quais não mencionaremos devido ao fato que apenas os processos acima citados contribuem efetivamente da relaxação spin-rede dos sistemas estudados aqui.

Mecanismos de relaxação

Até o momento falamos de alguns processos possíveis de relaxação, sem no entanto mencionar os mecanismos que dão lugar aos mesmos. Estes mecanismos dependem da natureza do termo $\mathcal{H}_{int}$ do hamiltoniano apresentado na equação (I-2.29).

Sabemos ainda que o sistema de spins não é afetado diretamente pelas vibrações da rede, e sim que, de algum modo, estas vibrações dão lugar a um campo elétrico ou magnético variáveis, que atua sobre os centros paramagnéticos.

No caso dos centros F, os mecanismos mais importantes são⁽¹⁰⁾ a interação hiperfina do momento magnético do centro com os momentos magnéticos dos núcleos dos íons vizinhos e a inte-

ração dipolar entre centros, quando em altas concentrações. Considerando apenas estes dois mecanismos, temos que o hamiltoniano de interação pode ser escrito:

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_m \left[A_m \vec{I}_m \cdot \vec{S} + B_m r_m^{-3} \left| 3r_m^{-2} (\vec{I}_m \cdot \vec{r}_m) (\vec{S} \cdot \vec{r}_m) - (\vec{I}_m \cdot \vec{S}) \right| \right] + \sum_j C_j r_j^{-3} \left| 3r_j^{-2} (\vec{S}_j \cdot \vec{r}_j) (\vec{S} \cdot \vec{r}_j) - (\vec{S}_j \cdot \vec{S}) \right| \quad (\text{I-2.36})$$

onde o primeiro termo de $\mathcal{H}_{int}$ é o termo de contacto, e o segundo é a parte dipolar da interação hiperfina. A soma em m é sobre todos os núcleos da rede, e $\vec{r}_m$ é o raio vetor que liga o centro paramagnético com o núcleo m . O terceiro termo corresponde à interação dipolar entre os centros paramagnéticos. Estes termos ao serem modulados pelas vibrações da rede, produzem interações dependentes do tempo, que dão origem a dois mecanismos de relaxação distintos. Consideremos cada mecanismo separadamente.

Interação hiperfina

O termo de contacto, de forma $A_m \vec{I}_m \cdot \vec{S}$ é isotrópico, e A_m depende do quadrado do módulo da função de onda eletrônica na posição do núcleo m , e é dado por $A_m = 8\pi/3 \mu_e \mu_n |\psi(r_m)|^2$. As vibrações da rede modulam esta densidade eletrônica, dando lugar a uma perturbação de origem essencialmente magnética.

Já o segundo termo da interação hiperfina é anisotrópico, e a dependência temporal deste é proveniente das variações das distâncias r_m com o tempo, devidas às vibrações da rede.

Este mecanismo de relaxação poderá ser efetivo nos casos em que o eletrão, associado a um centro paramagnético, interatua com vários núcleos vizinhos.

Interação dipolar

Este mecanismo foi proposto em 1932 por Waller⁽¹⁴⁾, e foi o primeiro a ser sugerido para explicar a relaxação spin-rede. Baseia-se na modulação da distância entre os centros paramagnéticos, r_j . A contribuição deste mecanismo depende portanto da concentração de centros, e é pequena para amostras diluídas. Por outro lado, com altas concentrações, outros efeitos devidos à formação de conglomerados e relaxação através de pares começam a obscurecer a relaxação devida aos centros isolados. Como veremos na secção a seguir, a interação dipolar é responsável por uma outra relaxação, na qual não há troca de energia com a rede. Trata-se da relaxação cruzada.

1.3- RELAXAÇÃO CRUZADA

Na secção anterior vimos que um sistema de spins pode trocar energia com a rede com um tempo característico T_1 , o qual normalmente é maior que o tempo característico de relaxação transversal.

No entanto, em determinadas condições, os spins de um sistema podem trocar energia entre si com um tempo característico intermediário entre T_1 e T_2 . Desta forma, o sistema pode alcan-

çar um equilíbrio numa temperatura diferente daquela da rede. Evidentemente a relaxação spin-rede continua até que o equilíbrio entre o sistema de spins e a rede seja alcançado.

Veremos posteriormente que, transições simultâneas de dois spins vizinhos, onde a energia Zeeman é aproximadamente conservada é responsável por este efeito, sendo que a pequena diferença na energia é balanceada pela interação dipolar entre os spins. Isto significa que os spins de um sistema podem sofrer transições que conservam sua energia interna, mesmo na ausência de interações com a rede ou microonda.

O tempo característico desta relaxação é chamado de tempo de relaxação cruzada T_{21} .

Para ilustrar este fenômeno, suporemos um sistema que contém duas espécies de spins com fatores giromagnéticos ligeiramente diferentes.

Este tipo de sistema fornece duas linhas de ressonância separadas por uma energia Zeeman que depende da diferença entre os fatores giromagnéticos e do campo magnético externo.

Suponhamos que este sistema contenha duas espécies de spins A e B, com fatores giromagnéticos g_A e g_B ligeiramente diferentes, ou seja, $|g_A - g_B| \ll g_A$.

Seja $\Delta E_z = \mu_B (g_A - g_B) H_0$ a diferença de energia Zeeman para um dado campo magnético externo H_0 , e E_d um valor típico da energia dipolar entre os spins.

Em campos altos, onde $\Delta E_z \gg E_d$, observa-se que as duas espécies estão muito mais isoladas entre si do que estão com a rede. Já em campos baixos, onde $\Delta E_z \sim E_d$, o sistema de spins a-

tinge um equilíbrio interno antes que o equilíbrio com a rede seja alcançado. Veremos posteriormente que o hamiltoniano de interação dipolar pode provocar simultaneamente transições opostas de dois spins de espécies diferentes e, mudar a energia dipolar do sistema de modo que a diferença de energia Zeeman ΔE_z seja igual a variação na energia dipolar, a qual é provocada por um rearranjo dos dipolos. O que ocorre em campos altos é que a energia dipolar não é suficientemente grande para balancear a diferença de energia Zeeman. Neste caso, só podem haver transições induzidas pela rede e/ou microonda.

Pode-se dar também a relaxação cruzada num sistema de spins idênticos em campos baixos o suficiente para que a energia Zeeman do sistema seja da ordem da energia dipolar. Neste caso, a transição de um ou dois spins é acompanhada de um rearranjo na rede dipolar, de modo que a soma das energias Zeeman mais dipolar permaneça constante. Também pode ocorrer a relaxação cruzada num sistema que dá uma linha de ressonância inhomogeneamente alargada.

Vimos na secção (I.1) que a interação hiperfina pode provocar um alargamento de linha inhomogêneo. Podemos interpretar isto da seguinte forma: Diferentes grupos de centros paramagnéticos estão sob a ação de campos locais diferentes, os quais são devidos ao campo magnético externo, que se soma vetorialmente com os campos produzidos pelos spins dos núcleos vizinhos ao centro. Consideremos um spin do sistema em estudo. Este estará cercado por spins nucleares dos átomos da rede, com os quais ele interage magneticamente. O campo local sobre este spin depende dos estados de

energia em que os spins nucleares se encontram. Podemos separar estes spins nucleares em configurações, de acordo com os seus esta-dos.

Temos que um determinado número de spins do siste-
ma em estudo vê uma determinada configuração de spins nucleares em
sua volta. Deste modo, todos aqueles estão sob a ação de um mesmo
campo local, possuindo portanto a mesma frequência de ressonância.
A cada grupo de spins que satisfazem as condições acima chamare -
mos de "pacote de spins". No cristal como um todo teremos vários
pacotes de spins com frequências de ressonância diferentes e, a in
tensidade de cada um reflete o número de configurações que produ -
zem o mesmo campo local na posição dos centros que pertencem ao
mesmo pacote. Algumas configurações são mais prováveis do que ou -
tras, o que fornece uma distribuição de intensidades contra a fre-
quência. É comum estipular uma gaussiana para esta distribuição.⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾
Agrupando-se estes pacotes sob uma envolvente gaussiana, temos a li
nha de ressonância inhomogeneamente alargada como mostra a figura
(I-3.1).

Fig.(I-3.1): Linha de ressonância inhomogeneamente alargada

Para esta situação, a energia da microonda só será absorvida pelos spins cujo campo local satisfaz a condição de ressonância. Por exemplo, se deixarmos H_0 =constante, e a microonda incidente com uma dada frequência ν , apenas os spins que satisfa-
zem $h\nu = g\mu_B H$, onde H é o campo local, absorverão energia da micro-
onda, causando portanto um desequilíbrio térmico no sistema, ou se-
ja, estes spins terão uma temperatura diferente dos demais.

Suponhamos a experiência onde o campo magnético ex-
terno e a frequência da microonda são mantidos constantes sobre um
dos pacotes de spins que compõem a linha de ressonância. Suponha -
mos ainda que a potência da microonda é mantida num nível baixo o
suficiente para não saturar a linha e, num dado instante t_0 aque-
la aumenta rapidamente, e após um certo tempo cai novamente para o
nível anterior. Desta forma podemos saturar apenas aquele pacote
de spins. Este fenômeno chama-se "cavar um buraco" na linha de res
sonância, e esta se apresenta como na Fig.(I-3.2).

Fig.(I-3.2): Cavar um buraco numa linha inhomogenea
mente alargada por um pulso de microona
da

Após o término do pulso de microonda, o pacote de spins que absorveu energia da mesma não se encontra em equilíbrio termodinâmico com os demais spins. Porém, se houver interação dipolar entre os spins pertencentes a pacotes distintos, o pacote em questão entregará parte de sua energia para os spins de pacotes vizinhos, até que seja alcançado um equilíbrio termodinâmico no sistema de spins como um todo. Enquanto isto, uma outra parte da energia é entregue à rede, com um tempo característico T_1 . Este fenômeno só pode ser observado se o tempo gasto para o sistema de spins alcançar o equilíbrio interno for menor que T_1 .

Enfocaremos este problema com mais detalhes nas seções (III.2) e (V.2).

Estes processos são também responsáveis por uma relaxação independente da temperatura, dado que não envolvem a rede.

Faremos agora uma discussão semiquantitativa destes processos que transformam energias Zeeman e dipolar, uma em cada outra.

O hamiltoniano

Seja o hamiltoniano de spins dado por⁽¹⁵⁾

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int} \quad (I-3.1)$$

onde $\mathcal{H}_0$ é um hamiltoniano a uma partícula, e que contém a interação de cada spin com o campo magnético externo, e pode conter eventualmente a interação de cada ion com o campo cristalino.

Consideraremos aqui que

$$\mathcal{H}_0 = - \sum_i \mu_B \vec{H}_0 \cdot \vec{g}_i \cdot \vec{S}_i \quad (\text{I-3.2})$$

O hamiltoniano de interação $\mathcal{H}_{\text{int}}$ contém basicamente a interação dipolar entre os spins do sistema, e pode conter também a interação de exchange entre os mesmos.

Supondo-se que os fatores giromagnéticos são iso - trópicos, podemos escrever que

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \sum_{j>i} A_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \sum_{j>i} \mu_B^2 \vec{r}_{ij}^{-3} g_i g_j [\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 3(\vec{S}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \hat{r}_{ij})] \quad (\text{I-3.3})$$

onde $\hat{r}_{ij} = \vec{r}_{ij}/r_{ij}$.

O primeiro termo de $\mathcal{H}_{\text{int}}$ é a interação de exchange isotrópica e, o segundo é a interação dipolar. Veremos na secção (III.2) que este hamiltoniano pode provocar transições que modifi- cam a magnetização do sistema e, simultaneamente modifica a rede dipolar de modo que a energia total envolvida na transição se conserva, sem haver interação com a rede.

CAPÍTULO II

O CRISTAL DE KCN

II.1. CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES

O cristal de KCN faz parte de um grupo de compostos iônicos tipo $M^+(XY^-)$, cujas estruturas cristalinas em altas temperaturas são cúbicas de face centrada, tipo KCl. Alguns exemplos deste grupo são: NaCN, RbCN, KSCN e outros.

Alguns destes cristais tem atraído a atenção ultimamente, de diversos grupos de pesquisa, pois exibem transições de fase cristalina com o abaixamento da temperatura⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾. Atenção tem sido dada também para estudos de RPE sobre os centros F em cristais de KCN⁽³⁾⁽⁴⁾⁽²¹⁾.

H. A. Farach et al⁽²²⁾ realizaram algumas medidas de tempos de relaxação spin-rede de centros F em KCN, em temperaturas entre 77°K e 300°K, pela técnica de saturação por onda contínua. No presente trabalho, foram medidos tempos de relaxação spin-rede e cruzada em temperaturas entre 1,8 °K e 4,2 °K.

A nossa intenção é então, tentar elaborar alguns modelos teóricos que nos permitam calcular ou, pelo menos avaliar estes

tempos de relaxação obtidos experimentalmente. Para que isto seja possível, é necessário saber algumas propriedades do cristal de KCN.

Fases do KCN

Apresentaremos aqui, um resumo das propriedades que o KCN apresenta em cada uma de suas fases.

1) Fase Cúbica

O cristal de KCN apresenta uma estrutura cristalina cúbica de face centrada quando se encontra em temperaturas superiores a 168°K ⁽¹⁷⁾ ⁽¹⁸⁾. Nos halogenetos alcalinos, a interação molecular é fortemente iônica. O fato de os íons terem simetria esférica, dando portanto uma ligação não direcional, favorece a formação de cristais compactos.

No entanto, o íon $(\text{CN})^{-}$ não tem simetria esférica, e mesmo assim, os cristais de KCN se apresentam com uma estrutura cristalina do tipo do KCl. Duas hipóteses podem ser formuladas para explicar esta estrutura.

1) Cada íon $(\text{CN})^{-}$ assume uma orientação fixa na rede, sendo que a distribuição destes íons em todo o cristal é aleatória. Neste caso, os cristais não apresentam uma rede cúbica local, mas apenas macroscopicamente.

2) Os íons $(\text{CN})^{-}$ são rotores que giram suficientemente rápido, promediando assim o seu caracter dipolar. Esta hipótese prevê uma simetria cúbica local.

Estudos de difração de raios X em KCN⁽²³⁾⁽²⁴⁾ sustentam a segunda hipótese.

Estabelecida esta hipótese, resta agora saber como o íon $(\text{CN})^-$ se reorienta no cristal. Com relação a esta reorientação, podem ser formuladas mais duas hipóteses:

1) O rotor é livre, e o $(\text{CN})^-$ gira livremente dentro de seu sítio cúbico.

2) O rotor é não livre, e salta rapidamente entre direções de mínima energia.

Estudos de difração de neutrons em KCN⁽¹⁹⁾ confirmam a segunda hipótese e, mais ainda, que as posições de mínima energia são aquelas nas quais os íons $(\text{CN})^-$ se orientam nas direções $[111]$ do cristal.

Outros trabalhos confirmam a validade destas hipóteses, tais como: RPE de centros F em KCN⁽³⁾, vibrações localizadas do centro U⁽²⁵⁾.

O parâmetro de rede do KCN nesta fase é de $6,51 \text{ \AA}$ ⁽¹⁷⁾.

ii) Fase Ortorrômica

O cristal de KCN sofre uma transição de fase, que modifica sua rede cristalina, quando se abaixa sua temperatura até 168°K . Em temperaturas abaixo desta, a estrutura cristalina do KCN é ortorrômica de corpo centrado. Esta estrutura está apresentada na figura (II.1.1), juntamente com os novos parâmetros da rede.

Nesta transição de fase a célula unitária cúbica se deforma, de modo que as direções 100 que antes formavam ângulo reto, agora formam um ângulo de $79,5^\circ$.

Um aspecto interessante desta nova fase está em possuir a mesma densidade atômica da fase cúbica. Desta forma a célula ortorrômbica de corpo centrado, a qual possui dois pontos da rede por célula, deve ter a metade do volume da célula cúbica, a qual possui quatro pontos da rede por célula.

Por meio de difração de raios X foi possível comparar as direções relativas das fases cúbica e ortorrômbica do KCN⁽²⁴⁾. As direções $\langle 100 \rangle$ do ortorrombo são paralelas a duas direções $\langle 110 \rangle$ e uma direção $[100]$ do cubo, como está mostrado na figura (II.1.1).

Macroscopicamente, a forma cúbica do cristal é mantida após a transição de fase, o que sugere que agora não temos mais um monocristal, e sim um policristal formado por domínios monocristalinos ortorrômbicos, o que provoca um forte espalhamento da luz visível, tornando-se opaco. Sabe-se também que o número de domínios possíveis de cristalização após a transição é seis⁽⁴⁾.

A entropia da transição cúbica-ortorrômbica foi medida, e o valor obtido é aproximadamente $\Delta S = R \ln 4$ ⁽¹⁸⁾. Este resultado é explicado em termos da perda de graus de liberdade pelo $(\text{CN})^-$ na transição.

Suga⁽¹⁸⁾ propõe que na fase cúbica os dipolos $(\text{CN})^-$ estão saltando entre as oito direções $\langle 111 \rangle$ do cubo e, após a transição este passa a saltar somente entre os dois sentidos da direção $\langle 110 \rangle$, reduzindo assim o número de graus de liberdade de 4 vezes.

Figura (II.1.1): Estrutura ortorrômbica do KCN.

iii) Fase Antiferroelétrica

À temperatura de 83 °K o KCN sofre uma nova transição de fase tal que a variação na entropia é $\Delta S = R \ln 2^{(18)}$. Este valor mostra que nesta transição o número de graus de liberdade é reduzido à metade. Suga⁽¹⁸⁾ propõe que agora os dipolos $(CN)^-$ estão alinhados, e não saltam mais entre as duas posições de mesma energia existentes, quando a temperatura do cristal está entre 168° K e 83° K.

Nesta fase, os dipolos $(CN)^-$ se alinham na direção $\langle 110 \rangle$, produzindo um estado antiferroelétrico. Este fato foi evidenciado através de estudos de espalhamento Raman e da difração de neutrons, realizados por Dultz⁽²⁶⁾ e Rowe⁽²⁷⁾ respectivamente.

II.2. O SINAL DE RPE

Nesta seção faremos um breve resumo das propriedades paramagnéticas e do sinal de RPE de centros F em cristais de KCN nas suas diversas fases.

Fase Cúbica

Um espectro de RPE típico de centros F em KCN (colorido aditivamente) obtido em temperatura ambiente é mostrado na figura (II.2.1). O espectro é isotrópico com fator $g = 2,0001^{(4)}$, e se mostra resolvido com 19 linhas separadas por 6,1 Gauss e, exibindo a seguinte relação entre as intensidades⁽³⁾:

Figura (II.2.1): Espectro de RPE do Centro F em KCN a 300°K .

1:6:21:56:120:216:336:456:546:580: ...

como era de se esperar da interação hiperfina do centro F com 6 núcleos de potássio equivalentes com spin 3/2.

Alguns parâmetros associados com a absorção RPE de centros F em KCl e KCN, são mostrados na Tabela (II.2.1), para efeito de comparação^{(3) (4)}.

TABELA II.2.1

	$a^{(3)}$ (Å)	g	$\alpha_1^{(3)}$ (gauss)	$\eta^{(3)}$	$W^{(3)}$ (gauss)	$\alpha_2^{(4)}$ (gauss)	$\beta^{(4)}$ (gauss)
KCl	3,14	1,995 ⁽³⁾	7,2	2,45	54	2,4	0,32
KCN	3,26	2,0001 ⁽⁴⁾	6,1	2,40	2 (300°K) 44 (77°K)	<0,3	<0,6

onde:

a - metade do parâmetro da rede;

g - fator giromagnético;

α_1 - interação hiperfina isotrópica com os primeiros vizinhos, no caso, núcleos de K;

α_2 - interação hiperfina isotrópica com os segundos vizinhos, os quais para o KCN, são núcleos de nitrogênio;

β - interação dipolar com os primeiros vizinhos;

η - parâmetro característico do cristal, obtido pela minimização da energia;

W - meia largura da linha. No caso do KCN, em temperatura ambiente, W é a meia largura de cada linha individual.

O valor de η para o KCN foi estimado supondo-se que tanto

para este quanto para o KCl, a função de onda do centro F é da forma

$$\psi_F \propto \frac{1}{r} e^{-\eta r/a} \quad \text{com } r > a \quad (\text{II.2.1})$$

sabendo-se que⁽⁴⁾

$$\alpha_1 = \frac{16\pi}{3} \frac{\mu_B \mu_i}{I_i} A_i |\psi_F(r_i)|^2 \quad (\text{II.2.2})$$

onde:

μ_B - magneton de Bohr;

μ_i - momento magnético do núcleo i;

I_i - spin nuclear do núcleo i;

A_i - fator de amplificação do núcleo i;

$\psi_F(r_i)$ - função de onda do centro F na posição do núcleo i.

A função apresentada em (II.2.1) é a do tipo III de Gourary e Adrian.

Observemos na Tabela (II.2.1) que os parâmetros relativos ao KCN estão bastante próximos daqueles relativos ao KCl. O ponto de maior discordância entre os dois cristais é que o espectro de RPE dos centros F em KCN se apresenta resolvido, enquanto o espectro do KCl apresenta uma única linha larga.

Entretanto, Panepucci et al⁽³⁾ propuseram que este grau de resolução é devido à rápida reorientação do radical $(\text{CN})^-$, promovendo assim a contribuição anisotrópica da interação hiperfina dos centros F com os segundos vizinhos.

Fase Ortorrômbica e Antiferroelétrica

O espectro de RPE de centros F em KCN mostrado na figura

Figura (II.2.2): Espectro de RPE do centro F em KCN a 77°K .

(II.2.2) foi obtido à 77°K , ou seja, o cristal já havia sofrido as duas transições de fase.

Nesta temperatura, os graus de liberdade do radical $(\text{CN})^{-}$ são congelados, e este não se reorienta mais, cessando assim o carácter promediador da interação hiperfina anisotrópica.

Esta é a interpretação dada por Panepucci et al⁽³⁾ para explicar a perda de resolução do espectro apresentado na figura (II.2.2). Este agora é constituído de uma única linha de 4 Gauss.

Uma outra interpretação provém do facto de que a rede cristalina agora não é mais cúbica, e sim ortorrômbica, de modo que a interação hiperfina não se dá mais com 6 núcleos de potássio equivalentes.

O centro F na nova rede é mostrado na figura (II.2.3).

Desta forma, temos dois íons de potássio mais próximos do centro F, e os outros quatro mais afastados.

L. C. Scavarda⁽⁴⁾ propõe que este abaixamento de simetria local deve acarretar uma anisotropia no factor g.

A formação de 6 domínios inequivalentes de cristalização faz com que o espectro observado à 77°K seja a soma de 6 espectros inequivalentes elementares. Desta forma, mesmo que cada espectro elementar apresente-se resolvido, é possível admitir que a soma dos seis espectros seja responsável pela perda da resolução observada⁽⁴⁾.

Avaliamos de quanto deve variar a interação hiperfina do centro F com os primeiros vizinhos devido à transição de fase.

Figura (II.2.3): Centro F na rede ortorrômica do KCN

Na fase cúbica, onde o espectro é resolvido, avaliamos a constante de interação hiperfina, medindo o espaçamento entre duas linhas consecutivas. Encontramos

$$A = 6,1 \text{ Gauss} \quad (\text{II.2.3})$$

Sabemos que A é proporcional a r^{-3} , onde r é a distância do centro ao núcleo com o qual consideramos a interação.

Para os primeiros vizinhos, $r = a/2$, onde a é o parâmetro da rede cúbica. Então,

$$r = 3,26 \text{ \AA} \quad (\text{II.2.4})$$

Fizemos

$$A = \frac{K}{r^3} \quad (\text{II.2.5})$$

de onde avaliamos a constante de proporcionalidade K . Obtivemos,

$$K = 2,1 \times 10^{-22} \text{ Gauss} \cdot \text{cm}^3 \quad (\text{II.2.6})$$

A seguir supusemos que esta constante é a mesma após a transição.

Pela figura (II.2.3) podemos estimar então os valores de A_1 e A_2 , onde A_1 é a constante de interação hiperfina com os dois primeiros núcleos de potássio, cujas distâncias ao centro F é $Y = 3,07 \text{ \AA}$ e, A_2 se refere aos quatro núcleos de potássio mais afastados, cujas distâncias ao centro F é $X = 3,30 \text{ \AA}$.

Neste caso,

$$A_1 = \frac{K}{Y^3} = 7,2 \text{ Gauss} \quad (\text{II.2.7})$$

$$e \quad A_2 = \frac{K}{X^3} = 5,9 \text{ Gauss} \quad (\text{II.2.8})$$

onde observamos que as variações não foram muito drásticas, como era de se esperar, dado que a variação nas distâncias foram pequenas.

II.3. CONSTANTES ELÁSTICAS

Como veremos adiante, o tempo de relaxação spin-rede depende da velocidade de propagação do som dentro do cristal e, em altas temperaturas, depende também da temperatura de Debye.

As constantes elásticas do KCN foram medidas no intervalo de temperatura entre 473 °K e 168 °K, ou seja, na fase cúbica⁽²⁸⁾. Os valores de C_{11} , C_{44} , C_{12} naquele intervalo de temperatura estão apresentados na Tabela (II.3.1).

Em temperaturas abaixo de 168 °K, o cristal sofre uma mudança de fase, e torna-se um policristal formado de domínios monocristalinos. Este fato afeta bastante a propagação de ondas de ultrassom, que são normalmente utilizadas para este tipo de medidas, tornando difíceis as medidas abaixo de 168 °K. No entanto, Rehwald et al.⁽²⁹⁾ realizaram medidas pelo método "pulse-echo" e, obtiveram resultados para C_{11} e C_{44} nos intervalos de temperatura entre 300 °K e 168 °K e entre 100 °K e 60 °K.

Estes resultados estão apresentados nas figuras (II.3.1a)

Figura (II.3.1a) e (II.3.1b): C_{11} e C_{44} do KCN em função da temperatura (ref. (29)).

e (II.3.1b), onde podemos observar que, na fase cúbica, os valores de C_{11} e C_{44} coincidem com aqueles obtidos por Haussühl⁽²⁸⁾.

Entre 168 °K e 100 °K não foi possível obter nenhum valor para as constantes, devido ao desaparecimento do eco de ultra-som⁽²⁹⁾. Entretanto, os autores⁽²⁹⁾ observaram que, abaixo de 100 °K, um pequeno eco pode ser observado, possibilitando as medidas apresentadas.

Com estes dados, podemos estimar as velocidades de propagação do som no cristal, até a temperatura de 60 °K.

No entanto, as medidas dos tempos de relaxação spin-rede apresentadas neste trabalho foram obtidas em temperaturas abaixo de 4,2 °K.

Como não temos nenhuma referência de que foram realizadas medidas das constantes elásticas nestas temperaturas, avaliaremos as velocidades do som necessárias para os nossos cálculos, extrapolando as curvas da figura (II.3.1) para as temperaturas mais baixas, assumindo que, neste intervalo de temperatura, aquelas curvas são bem comportadas.

T(°C)	c_{11}	c'	c_{44}	c''	c_{12}	ρ
-105	1.733	1.606	0.0195	0.146	1.441	1.586
-100	1.742	1.611	0.0258	0.156	1.429	1.585
-80	1.777	1.631	0.052	0.198	1.381	1.579
-60	1.810	1.648	0.073	0.235	1.341	1.574
-40	1.840	1.664	0.091	0.267	1.305	1.569
-20	1.868	1.677	0.1075	0.299	1.271	1.564
0	1.893	1.688	0.1235	0.329	1.236	1.558
20	1.916	1.697	0.1405	0.360	1.197	1.553
40	1.936	1.704	0.1545	0.386	1.164	1.548

Tabela (II.3.1): Constantes elásticas do KCN no intervalo de temperatura entre 160 °K e 470 °K (ref. (28)).

CAPÍTULO III

TEORIA DE RELAXAÇÃO

III.1. RELAXAÇÃO SPIN-REDE

A teoria de relaxação spin-rede que apresentaremos aqui para os centros F em KCN, demonstrou ser a mais apropriada para baixas concentrações de centros F em halogenetos alcalinos⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾.

Nesta teoria supõe-se que o mecanismo mais importante pelo qual se dá a relaxação spin-rede é a modulação da interação hiperfina. Esta suposição é verdadeira quando consideramos a relaxação spin-rede de centros isolados em campo magnético baixo⁽¹⁰⁾.

Também consideraremos aqui que os centros F possuem um fator g isotrópico e, que a interação hiperfina é igual para os seis primeiros vizinhos, que são núcleos de potássio e, mais ainda, não estenderemos os cálculos além destes vizinhos. Fazer estas considerações é equivalente a supor que a rede cristalina é do tipo de rede do NaCl.

No entanto, nas temperaturas em que trabalhamos, a rede do cristal de KCN não é mais do tipo da do NaCl. Scavarda⁽⁴⁾ propõe que a transição de fase que abaixa a simetria local do KCN pode

provocar uma pequena anisotropia no fator g . Supondo-se que, após a transição de fase, o estado fundamental do elétron não é mais um estado s puro, é de se esperar aquela anisotropia.

Por outro lado, se o estado fundamental do centro F tiver momento angular não nulo, a relaxação spin-rede pode se dar através da modulação da interação spin-órbita, pelo campo cristalino. No entanto, este mecanismo depende fortemente do campo magnético⁽¹⁰⁾.

A referência (10) mostra que, para vários halogenetos alcalinos, em campos abaixo de 20 kgauss, a relaxação via interação hiperfina é dominante.

Na rede ortorrômbica, o centro F não vê mais os seis núcleos de potássio à mesma distância, sendo que agora, aquele tem como primeiros vizinhos, dois átomos de potássio, à distância de $3,07 \text{ \AA}$, e como segundos vizinhos, quatro átomos de potássio, à distância de $3,27 \text{ \AA}$.

Na fase cúbica, a distância do centro F à cada átomo de potássio mais próximo era de $3,25 \text{ \AA}$.

Na Secção II.2, estimamos quanto deve variar a interação hiperfina devido estas variações nos parâmetros da rede.

Calculamos que os desvios que a transição de fase provoca nos parâmetros da interação hiperfina são pequenos. Desta forma, consideraremos a mesma interação hiperfina para os seis átomos de potássio.

Fazer estas aproximações equivale dizer que a rede cristalina do KCN permanece cúbica. No entanto, os erros cometidos no

cálculo de T_1 , devidos a estas aproximações não devem ser maiores que aqueles provocados pela suposição de que os centros se encontrem isolados. Mais adiante discutiremos isto mais detalhadamente.

a) Processo Direto

O valor de T_1 na região de temperatura em que realizamos as medidas (abaixo de $4,2^\circ\text{K}$), vem determinado pelo processo direto, ou a um fonon.

Um outro processo que poderia estar envolvido é o processo Raman ou a dois fonons.

No entanto, este último envolve a participação de dois fonons de frequência tais que sua diferença corresponde a energia de ressonância. A efetividade deste processo está então na sua habilidade de usar fonons de frequências relativamente altas, que em temperaturas razoavelmente elevadas, constituem a grande maioria dos fonons existentes no cristal. Em temperaturas abaixo de 20°K , entretanto, os números de ocupação para os estados vibracionais de altas frequências são muito pequenos e, conseqüentemente a probabilidade de tal processo cai com a temperatura e, praticamente, não existe abaixo de $4,2^\circ\text{K}$.

Portanto, os resultados obtidos em temperaturas de He líquido ou abaixo serão interpretados considerando apenas o processo direto. Por outro lado, Farach et al⁽²²⁾ estimaram valores para T_1 em temperaturas acima de 77°K , onde o processo Raman é mais eficaz que o processo direto. Calcularemos mais adiante os valores de T_1 esperados pelo processo Raman.

O Hamiltoniano de Interação Spin-Rede:

Quando o sistema de spins se encontra em campos magnéticos abaixo de 20 KG, o mecanismo de relaxação via modulação da interação hiperfina nos centros que estudamos é o mais eficaz⁽¹⁰⁾.

Os campos magnéticos utilizados neste trabalho são da ordem de 3 KG. Portanto, a teoria aqui apresentada se baseia unicamente neste mecanismo.

Assim, podemos escrever o hamiltoniano total do sistema como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0^{spin} + \mathcal{H}_0^{rede} + \mathcal{H}_{int} \quad (III.1.1)$$

onde $\mathcal{H}_0^{spin}$ e $\mathcal{H}_0^{rede}$ descrevem os sistemas de spins, considerando-se a rede estática, e as vibrações da rede separadamente, e $\mathcal{H}_{int}$ representa a perturbação resultante exclusivamente da interação hiperfina ($\mathcal{H}_{hfs}$) entre o centro F e os núcleos vizinhos, como consequência das vibrações destes.

$\mathcal{H}_{int}$ será responsável pelas transições entre os autoestados de $\mathcal{H}_0^{spin} + \mathcal{H}_0^{rede}$, descritos pelos números quânticos de spin eletrônicos e nucleares M_s e M_{Im} , e pelos números quânticos $n, \vec{k}, \vec{j}$ que descrevem o estado vibracional de rede em termos do número de fonons de vetor de onda $\vec{k}$ e polarização $\vec{j}$.

Para obter $\mathcal{H}_{int}$, expandiremos $\mathcal{H}_{hfs}$ em função dos deslocamentos relativos, entre o centro da vacância e o núcleo das suas posições de equilíbrio.

Para tanto, definiremos as coordenadas como indica a

figura (III.1.1.), e faremos as seguintes hipóteses iniciais⁽¹⁰⁾:

As vibrações locais dos íons ao redor do centro F podem ser descritas pelas vibrações da rede da mesma forma que o seriam se no local existisse um íon normal da rede; e o centro de simetria da vacância se move como se fosse um íon normal, ou seja, as vibrações da rede não são afetadas pela presença do centro F.

Estas hipóteses permitem-nos escrever os deslocamentos relativos entre elétron e núcleo em termos dos modos normais de vibrações da rede.

Figura (III.1.1): Deslocamentos relativos entre elétron e núcleo.

Na Seção I.2 vimos que a parte do hamiltoniano correspondente à interação hiperfina é dada por

$$\mathcal{H}_{hfs} = \sum_m \left[A_m \vec{I}_m \cdot \vec{S} + \frac{B_m}{r_m^3} \left[3 \frac{(\vec{I}_m \cdot \vec{r}_m)(\vec{S} \cdot \vec{r}_m)}{r_m^2} - (\vec{I}_m \cdot \vec{S}) \right] \right]$$

(III.1.2)

onde a soma é sobre todos os núcleos m.

A constante de interação de contacto é isotrópica, e é dada por

$$A_m = \frac{8\pi}{3} g_e \mu_B g_N \mu_N |\Psi(r_m)|^2 = \alpha_m |\Psi(r_m)|^2 \quad (\text{III.1.3})$$

A_m é obtido experimentalmente, e tem o mesmo valor para todos os núcleos de uma mesma camada.

Na equação (III.1.3), $|\Psi(r_m)|$ é o módulo da função de onda do centro F na posição do núcleo m, a qual descreve a densidade eletrônica que é modulada pelas vibrações da rede. Estas vibrações produzem um campo magnético variável na posição do elétron, dando o aparecimento de uma perturbação de origem magnética. O segundo termo descreve a interação dipolar elétron-núcleo.

Medidas de ressonância dupla (ENDOR)⁽⁶⁾ mostram que em diversos sais, B_m é pelo menos dez vezes menor que A_m . Assim, tomaremos apenas a interação de contacto para o hamiltoniano de interação, ou seja:

$$\mathcal{H}_{hfs} = \sum_m \alpha_m |\Psi(r_m)|^2 \vec{I}_m \cdot \vec{S} \quad (\text{III.1.4})$$

onde $|\Psi(r_m)|^2$ é função da distância $r_{\ell m}$ e, pela figura (III.1.1).

$$\vec{r}_{\ell m} = \vec{r}_{\ell} - \vec{r}_m$$

$$\vec{r}_m = \vec{r}_m^0 + \vec{u}_m(t)$$

$$\vec{r}_{\ell} = \vec{r}_{\ell}^0 + \vec{u}_{\ell}(t)$$

Então

$$\vec{r}_{\ell m} = \vec{r}_{\ell m}^0 + (\vec{u}_{\ell} - \vec{u}_m)$$

Chamando $\vec{u}_\ell - \vec{u}_m = \vec{u}_{\ell m}$ vem que

$$\vec{r}_{\ell m} = \vec{r}_{\ell m}^0 + \vec{u}_{\ell m}$$

onde $\vec{r}_{\ell m}^0$ indica as posições de equilíbrio e, $\vec{u}_{\ell m}$ o deslocamento relativo entre o centro da vacância e o núcleo m.

Então podemos desenvolver $|\psi(r_{\ell m})|^2$ na forma:

$$\begin{aligned} |\psi(r_{\ell m})|^2 &= |\psi(r_{\ell m}^0)|^2 + (\vec{u}_{\ell m}(t) \cdot \vec{\nabla}) |\psi(r_{\ell m})|^2 + \\ &+ \frac{1}{2} (\vec{u}_{\ell m}(t) \cdot \vec{\nabla})^2 |\psi(r_{\ell m})|^2 + \dots \end{aligned} \quad (\text{III.1.5})$$

Substituindo a expressão acima na equação (III.1.4) vem:

$$\mathcal{H}_{hfs} = \mathcal{H}_{hfs}^0 + (\vec{u}_{\ell m} \cdot \vec{\nabla}) \mathcal{H}_{hfs} + \frac{1}{2} (\vec{u}_{\ell m} \cdot \vec{\nabla})^2 \mathcal{H}_{hfs} \quad (\text{III.1.6})$$

Considerando as hipóteses feitas anteriormente, podemos escrever os deslocamentos $\vec{u}_\ell$ e $\vec{u}_m$ pelos modos normais de vibrações da rede, os quais são descritos pelos operadores de criação e aniquilação de fonons:

$$\vec{u}_\ell = \sum_{\vec{k}, j} \hat{e}_{\vec{k}j} f_{\vec{k}} (a_{\vec{k}j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_\ell} + a_{\vec{k}j}^\dagger e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_\ell}) \quad (\text{III.1.7a})$$

$$\vec{u}_m = \sum_{\vec{k}, j} \hat{e}_{\vec{k}j} f_{\vec{k}} (a_{\vec{k}j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_m} + a_{\vec{k}j}^\dagger e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_m}) \quad (\text{III.1.7b})$$

Portanto

$$\vec{u}_{\ell m} = \sum_{\vec{k}, j} \hat{e}_{\vec{k}j} f_{\vec{k}} [a_{\vec{k}j} (e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_\ell} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_m}) + a_{\vec{k}j}^\dagger (e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_\ell} - e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_m})] \quad (\text{III.1.8})$$

onde $\hat{e}_{kj}$ é um valor unitário que dá a polarização j e o valor de onda $\vec{k}$ do fonon; a_{kj} e a_{kj}^+ são operadores de aniquilação e criação de fonons e, f_k é um fator de normalização associado à estes operadores, e é dado por

$$|f_k|^2 = \frac{\hbar}{4\pi M v_{kj}} \quad (\text{III.1.9})$$

onde v_{kj} é a frequência do fonon de polarização j e vetor de onda $\vec{k}$.

No processo direto, apenas um fonon é envolvido na transição. Neste caso, devemos tomar então o desenvolvimento apenas até primeira ordem em $\vec{u}_{\ell m}$ na expressão (III.1.6).

O termo em segunda ordem é responsável por processos que envolvem dois fonons, ou seja, processos Raman e outros.

Mais adiante discutiremos o processo Raman em primeira ordem de perturbação.

Definimos o hamiltoniano de interação como

$$\mathcal{H}_{int} = \mathcal{H}_{hfs} - \mathcal{H}_{hfs}^0 \quad (\text{III.1.10})$$

Assim, pela equação (III.1.6), podemos escrever

$$\mathcal{H}_{int} = \mathcal{H}_{int}^{(1)} + \mathcal{H}_{int}^{(2)} + \dots \quad (\text{III.1.11})$$

Substituindo a equação (III.1.4) na (III.1.11), levando-se em conta apenas $\mathcal{H}_{int}^{(1)}$, obtemos para o processo direto

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_m \alpha_m \vec{S} \cdot \vec{I}_m \vec{\nabla} |\Psi(\vec{r}_{em})|^2 \cdot \vec{u}_{em}(t) \quad (\text{III.1.12})$$

que descreve a interação spin-rede.

Em temperaturas muito menores que a temperatura de Debye, os fônons de maiores energias não são excitados, ou seja, neste caso $\vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$, o que nos permite expandir as exponenciais que aparecem na expressão de $\vec{u}_{em}$, até primeira ordem apenas.

Então

$$\vec{u}_{em} = \sum_{\vec{k}, j} \hat{e}_{\vec{k}j} f_{\vec{k}} i \vec{k} \cdot \vec{r}_{em} (a_{\vec{k}j} - a_{\vec{k}j}^\dagger) \quad (\text{III.1.13})$$

que, substituindo-se na equação (III.1.12), vem

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_m \alpha_m \vec{S} \cdot \vec{I}_m \sum_{\vec{k}, j, i} (\hat{e}_{\vec{k}j} \cdot \hat{e}_i) (\vec{k} \cdot \vec{r}_{em}) f_{\vec{k}} i (a_{\vec{k}j} - a_{\vec{k}j}^\dagger) \vec{\nabla}_i |\Psi(\vec{r}_{em})|^2 \quad (\text{III.1.14})$$

onde $\hat{e}_i$ são vetores unitários nas direções x, y e z e, $\vec{\nabla}_i |\Psi|^2$ é a componente correspondente ao gradiente de $|\Psi|^2$.

Definindo-se

$$G_m(\vec{k}, j, i) = (\hat{e}_{\vec{k}j} \cdot \hat{e}_i) (\vec{k} \cdot \vec{r}_{em}) f_{\vec{k}} \quad (\text{III.1.15})$$

podemos escrever

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_{\vec{k}, j, i} G_m(\vec{k}, j, i) (a_{\vec{k}j} - a_{\vec{k}j}^\dagger) \vec{\nabla}_i \mathcal{H}_{hfs} \quad (\text{III.1.14a})$$

Usaremos esta notação condensada apenas quando tratarmos do processo Raman.

Probabilidades de transição

Em primeira ordem de perturbação, considerando que um

centro sofre uma transição de um estado com $M_s = +1/2$ para outro com $M_s = -1/2$, aumentando assim a energia térmica da rede, teremos que a probabilidade desta transição é:

$$P_{+-} = \sum_{|i\rangle} P(|i\rangle) \sum_{|f\rangle} \hbar^{-2} \langle i | \mathcal{H}_{\text{int}} | f \rangle \langle f | \mathcal{H}_{\text{int}} | i \rangle \delta(E_i - E_f) \quad (\text{III.1.16})$$

onde $|i\rangle = |1/2, M_1, M_2, \dots, M_m, n_1, \dots, n_{\vec{k}_j}\rangle \quad (\text{III.1.17})$

representa cada um dos estados iniciais possíveis com $M_s = +1/2$ e, $|f\rangle$ representa cada um dos estados finais acessíveis a partir de $|i\rangle$, e $P(|i\rangle)$ é a probabilidade de que o sistema se encontre inicialmente no estado $|i\rangle$.

Temos ainda que cada termo nas somatórias representa a probabilidade de transição entre um determinado par de estados e, cada um corresponde a um processo independente do ponto de vista probabilístico.

Antes de efetuarmos os cálculos de P_{+-} , faremos algumas observações a seu respeito.

i) Como $\mathcal{H}_{\text{int}}$ é linear em I_m , $a_{\vec{k}j}$ e $a_{\vec{k}j}^\dagger$, os únicos elementos de matriz não nulos em (III.1.16) serão entre estados que difiram por apenas um número de ocupação de fonons de um só modo, e no valor de M_I de um só núcleo.

ii) A condição de conservação de energia $\delta(E_i - E_f)$ nos diz que apenas os processos de criação de fonons são compatíveis com as transições de $M_s = +1/2$ para $M_s = -1/2$ do centro. Assim, apenas os termos de $\mathcal{H}_{\text{int}}$ em $a_{\vec{k}j}^\dagger$ contribuirão para P_{+-} .

iii) Considerando-se que os estados $|i\rangle$ e $|f\rangle$ diferem em números de fonons no modo Kj e no valor de M_I do m -ésimo núcleo, apenas o termo em $\vec{I}_m a_{\vec{k}j}^+$ de $\mathcal{H}_{int}$ dará contribuição não nula para o elemento de matriz.

Assim, podemos escrever

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_{m, \vec{k}, j} \mathcal{H}(m, \vec{k}, j) \quad (III.1.18)$$

com

$$\mathcal{H}(m, \vec{k}, j) = \alpha_m \vec{S} \cdot \vec{I}_m i a_{\vec{k}j}^+ t_{\vec{k}}(\vec{k} \cdot \vec{r}_{em}) \sum_i (\hat{e}_{\vec{k}j} \cdot \hat{e}_i) \nabla_i |\psi|^2 \quad (III.1.19)$$

Temos que o operador de spins $\vec{S} \cdot \vec{I}_m$ pode ser escrito em termos dos operadores de levantamento e abaixamento de momentos angulares. Assim,

$$\vec{S} \cdot \vec{I}_m = S_z I_z + \frac{1}{2} (S_+ I_- + S_- I_+) \quad (III.1.20)$$

onde podemos notar que sua parte diagonal, $S_z I_z$ não contribui para P_{+-} , dado que este não causa transições entre os estados de spin. Desta forma não há troca de energia com a rede, fazendo com que o elemento de matriz de $a_{\vec{k}j}^+$ seja nulo.

A parte não diagonal pode conectar apenas o estado inicial $|1/2, M_m\rangle$ ao estado final $|-1/2, M_m+1\rangle$, onde, para facilitar a notação, escrevemos apenas os estados de spin. Então,

$$\sum_{|f\rangle} \hbar^{-2} |\langle f | \mathcal{H}_{int} | i \rangle|^2 \sigma(E_i - E_f) = \sum_{m, \vec{k}, j} \hbar^{-2} \times \quad (III.1.21)$$

$$\times |\langle -1/2, M_m+1, n_{\vec{k}j}+1 | \mathcal{H}(m, \vec{k}, j) | 1/2, M_m, n_{\vec{k}j} \rangle|^2$$

onde podemos interpretar cada termo da soma como a probabilidade $P_{+-}(m, K, j)$ de um processo independente.

Então,

$$P_{+-} = \sum_{|i\rangle} P(|i\rangle) \sum_{m, \vec{K}, \vec{j}} P_{+-}(m, \vec{K}, \vec{j}) \quad (\text{III.1.22})$$

Para efetuar o cálculo de $P_{+-}(m, K, j)$, separaremos o elemento de matriz nas partes de spins e fonons.

Para os spins, sabemos que

$$S_+ |1/2\rangle = 0, \quad S_- |1/2\rangle = |-1/2\rangle \quad e$$

$$I_+ |M_m\rangle = \sqrt{(I_m + M_m + 1)(I_m - M_m)} |M_m + 1\rangle$$

Então,

$$|\langle 1/2, M_m + 1 | \alpha_m \vec{S} \cdot \vec{I}_m | 1/2, M_m \rangle|^2 = \frac{1}{4} \alpha_m^2 (I_m + M_m + 1)(I_m - M_m) \quad (\text{III.1.23})$$

Para os fonons, sabemos que

$$a_{\vec{k}\vec{j}}^+ |n_{\vec{k}\vec{j}}\rangle = (n_{\vec{k}\vec{j}} + 1) |n_{\vec{k}\vec{j}} + 1\rangle$$

Então,

$$|\langle n_{\vec{k}\vec{j}} + 1 | \alpha_{\vec{k}\vec{j}}^+ f_{\vec{k}}(\vec{k} \cdot \vec{r}_{em}) \sum_i (\hat{e}_{\vec{k}\vec{j}} \cdot \hat{e}_i) \nabla_i |\Psi|^2 | n_{\vec{k}\vec{j}} \rangle|^2 = \frac{\hbar}{4\pi M v_{\vec{k}\vec{j}}} \times \\ \times (n_{\vec{k}\vec{j}} + 1) (\vec{k} \cdot \vec{r}_{em})^2 \sum_{i, i'} (\hat{e}_{\vec{k}\vec{j}} \cdot \hat{e}_i) (\hat{e}_{\vec{k}\vec{j}} \cdot \hat{e}_{i'}) \nabla_i |\Psi|^2 \nabla_{i'} |\Psi|^2 \quad (\text{III.1.24})$$

E $P_{+-}(m, K, j)$ é o produto entre (III.1.23) e (III.1.24).

Para calcularmos P_{+-} devemos então somar sobre m , $\vec{K}$ e j . Para a soma em $\vec{K}$, consideraremos o modelo de Debye e, os únicos valores de $\vec{K}$ que satisfazem a condição de conservação de energia são aqueles para os quais

$$|\vec{K}| = \frac{2\pi\nu}{v} = \frac{g\mu_B H_0}{\hbar v} \quad (\text{III.1.25})$$

onde v é a velocidade do som que suporemos constante.

A soma sobre $\vec{K}, j$ se reduz então à soma sobre todos os modos e polarizações de fonons de frequência $\nu = \frac{g\mu_B H_0}{\hbar}$.

O número de tais modos é:

$$N(\nu) = 3 \gamma(\nu) \quad (\text{III.1.26})$$

onde

$$\gamma(\nu) = 4\pi V \frac{\nu^2}{v^3} \quad (\text{III.1.27})$$

é a densidade de modos, o fator 3 aparece devido as três polarizações possíveis, V é o volume do cristal.

Agora substituiremos a soma por $N(\nu)$ vezes a média de seus termos sobre todas as direções de propagação e polarização, sendo que os fatores que dependem destas direções são $(\vec{K} \cdot \vec{r}_{\ell m})$ e $(\hat{e}_{\vec{K}j} \cdot \hat{\ell}_i)$. Os valores médios destes fatores são:

$$\langle (\vec{K} \cdot \vec{r}_{\ell m})^2 \rangle_{\text{médio}} = \frac{1}{3} (K r_{\ell m})^2 \quad (\text{III.1.28})$$

$$\langle (\hat{e}_{\vec{K}j} \cdot \hat{\ell}_i)(\hat{e}_{\vec{K}j'} \cdot \hat{\ell}_{i'}) \rangle_{\text{médio}} = \frac{1}{3} \delta_{ii'} \quad (\text{III.1.29})$$

Para a parte de spin temos:

$$\langle 1/4(I_m + M_m + 1)(I_m - M_m) \rangle_{\text{médio}} = \frac{1}{6} I_m(I_m + 1) \quad (\text{III.1.30})$$

onde atribuímos igual probabilidade $\frac{1}{2I_m + 1}$ para a ocorrência de todos os valores de M_m .

Substituindo (III.1.28) e (III.1.29) em (III.1.24) e multiplicando por $N(v)$ obteremos

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{R}, \vec{J}} |\langle \text{fonons} \rangle|^2 &= \frac{\hbar V v \vec{K} \vec{J}}{3M v^3} (n_{\vec{K}, \vec{J}}(v) + 1) (K r_{em})^2 \sum_i (\nabla_i |\Psi|^2)^2 = \\ &= \frac{(2\pi)^2}{3} \frac{\hbar}{e} \frac{v^3}{v^5} |n(v) + 1| r_{em}^2 \sum_i (\nabla_i |\Psi|^2)^2 \end{aligned} \quad (\text{III.1.31})$$

onde $\frac{1}{\rho} = \frac{V}{M}$; $K = \frac{2\pi v}{v}$ e $n(v)$ é o número médio de ocupação de fons de frequência v .

Para a soma sobre os estados iniciais, tomaremos a média estatística sobre o conjunto, que suporemos em equilíbrio na temperatura T . Para tanto, apenas substituiremos $n(v)$ por seu valor de equilíbrio

$$\bar{n}(v) = \frac{1}{e^{h\nu/KT} - 1} \quad (\text{III.1.32})$$

Portanto

$$P_{+-} = \sum_m \frac{(2\pi)^2}{18\hbar e} \frac{v^3}{v^5} (\bar{n}(v) + 1) \alpha_m^2 I_m(I_m + 1) r_{em}^2 \sum_i (\nabla_i |\Psi|^2)^2 \quad (\text{III.1.33})$$

Para a soma sobre os núcleos, podemos considerar que todos os núcleos de uma camada s contribuem igualmente para P_{+-} . O que faremos então é somar sobre cada camada s e, multiplicar pelo número de núcleos de cada camada N_s .

Cada camada dará então uma contribuição

$$P_{+-}(s) = \frac{4\pi^3}{9} \frac{h\nu^3}{\rho v_s^3} (\bar{n}(\nu) + 1) N_s v_s^2 I_s (I_s + 1) r_{fs}^2 \sum_i \frac{(\nabla_i |\psi|^2)^2}{|\psi|^4} \quad (\text{III.1.34})$$

Aqui usamos a expressão (III.1.3) para expressar α_s em função das frequências experimentais ν_s obtidas por ressonância dupla (ENDOR)⁽⁶⁾, ou seja, fizemos $A_s = h\nu_s$, o que nos dá

$$\alpha_s = \frac{h\nu_s}{|\psi|^2} \quad (\text{III.1.35})$$

Reescreveremos a equação (III.1.34) como

$$P_{+-}(s) = K_s (\bar{n}(\nu) + 1) \quad (\text{III.1.36})$$

Para o cálculo de $P_{+-}(s)$, podemos observar que

i) O elemento de matriz de $\alpha \cdot \vec{S} \cdot \vec{I}$ é o mesmo que aquele dado em (III.1.23):

ii) Para os fonons, apenas o termo em $a_{\vec{k}j}$ dará contribuição não nula para o elemento de matriz de $\mathcal{H}_{\text{int}}$.

Temos

$$a_{\vec{k}j} |n_{\vec{k}j}\rangle = n_{\vec{k}j} |n_{\vec{k}j} - 1\rangle$$

Neste caso,

$$P_{+-}(s) = K_s \bar{n}(\nu) \quad (\text{III.1.37})$$

Cálculo de $\nabla |\psi|^2$

Antes de calcular este gradiente, escolheremos a função

de onda do centro F adequada.

A função de onda mais adequada para o cálculo da interação hiperfina⁽⁵⁾⁽³⁰⁾ e para a relaxação spin-rede⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾, é aquela construída pela ortogonalização da função do centro F, ϕ_F , com todos os orbitais α dos íons vizinhos, $\phi_{m\alpha}$, ou seja,

$$\Psi = \frac{1}{N} \sum_{m,\alpha} [\phi_F - \langle \phi_F | \phi_{m\alpha} \rangle \phi_{m\alpha}] \quad (\text{III.1.38})$$

onde N é um fator de normalização e

$$\phi_F(r) = A \left(\frac{a}{\eta r} \right) e^{-\eta r/a} \quad (\text{III.1.39})$$

é a função do tipo III de Gourary e Adrian⁽⁵⁾⁽³⁰⁾ onde a é a menor distância interiônica, A um fator de normalização e η um parâmetro variacional, cujo valor está na Tabela II.2.1.

Na equação (III.1.38), $\phi_{m\alpha}$ representa um orbital α do íon m da rede e, que, no nosso caso tomaremos apenas os de simetria esféricos, 3S, 4S, etc..

Os produtos escalares que aparecem na equação (III.1.38) podem ser aproximados por

$$\langle \phi_F | \phi_{m\alpha} \rangle = \phi_F(r_{em}) \int \phi_{mns} d\tau = \phi_F(r_{em}) B_{mns}$$

onde $\phi_F(r_{em})$ é o valor da função de onda do centro F calculada no núcleo m, e B_{mns} é independente de sua posição.

Esta aproximação é válida, considerando-se que ϕ_F varia suavemente e pode ser considerada constante no volume ao redor do núcleo m, onde ϕ_{mns} tem valor significativo.

Neste caso,

$$\Psi(r_{em}) = \frac{1}{N} \sum_{m,ns} \phi_f(r_{em}) [1 - B_{mns} \phi_{mns}(r_{em})]$$

de onde concluímos que

$$|\Psi(r_{em})|^2 = \frac{1}{N^2} |1 - \sum_{m,ns} B_{mns} \phi_{mns}(r_{em})|^2 |\phi_f(r_{em})|^2$$

Então podemos escrever que

$$|\Psi(r_{em})|^2 = A_m |\phi_f(r_{em})|^2 \quad (\text{III.1.40})$$

A constante A_m que depende da estrutura eletrônica do íon m é chamada de fator de amplificação.

Agora estamos aptos para calcular o valor de $\sum_i (\nabla_i |\psi|^2)^2$, onde devemos notar de antemão que o valor de ψ na posição do núcleo m depende apenas de sua distância r_{em} , e não da posição dos outros núcleos, daí, na equação (III.1.38), podemos ignorar a superposição entre os orbitais de diferentes íons. Então,

$$\sum_i (\nabla_i |\Psi|^2)^2 = \left(\frac{d}{dr_{em}} |\Psi|^2 \right)^2 \quad (\text{III.1.41})$$

Usando-se a expressão (III.1.40), obtemos

$$\frac{d}{dr_{em}} |\Psi(r_{em})|^2 = A_m \frac{d}{dr_{em}} |\phi_f(r_{em})|^2 \quad (\text{III.1.42})$$

Com o auxílio de (III.1.40), (III.1.41) e (III.1.42), obtemos:

$$\sum_i \frac{(\nabla_i |\psi|^2)^2}{|\psi|^4} = \left[\frac{1}{K_m |\phi_F(r_{em})|^2} K_m \frac{d}{dr_{em}} |\phi_F(r_{em})|^2 \right]^2 =$$

$$\left[\frac{1}{|\phi_F(r_{em})|^2} \frac{d}{dr_{em}} |\phi_F(r_{em})|^2 \right]^2 = \left[\frac{d}{dr_{em}} \ln |\phi_F(r_{em})|^2 \right]^2 \quad (\text{III.1.43})$$

Substituindo-se ϕ_F pela expressão dada em (III.1.39), obtemos:

$$\sum_i \frac{(\nabla_i |\psi|^2)^2}{|\psi|^4} = 4 \left[\frac{1}{r_{em}} + \frac{\eta}{a} \right]^2 \quad (\text{III.1.44})$$

Conclusão para T_1^{-1}

Temos que $(T_1^{-1})_s = P_{+-}(s) + P_{-+}(s)$, onde, pelas expressões dadas em (III.1.36) e (III.1.37) obtemos

$$(T_1^{-1})_s = K_s (2\bar{n}(\nu) + 1) = K_s \coth(h\nu/2KT) \quad (\text{III.1.45})$$

onde foi utilizada a expressão $\bar{n} = \frac{1}{e^{h\nu/KT} - 1}$.

Identificando-se K_s na equação (III.1.34) vem

$$K_s = \frac{4\pi^3}{9} \frac{h\nu^3}{e\nu^5} N_s \nu_s^2 I_s(I_s+1) r_{es}^2 \sum_i \frac{(\nabla_i |\psi|^2)^2}{|\psi|^4}$$

onde, pela equação (III.1.44) obtemos

$$K_s = \frac{16\pi^3}{9} \frac{h\nu^3}{e\nu^5} N_s \nu_s^2 I_s(I_s+1) r_{es}^2 \left(\frac{1}{r_{es}} + \frac{\eta}{a} \right)^2 \quad (\text{III.1.46})$$

Finalmente podemos escrever que

$$(T_1^{-1})_s = \frac{16\pi^3}{9} \frac{h\nu^3}{e\nu^5} \coth(h\nu/2KT) N_s \nu_s^2 I_s(I_s+1) r_{es}^2 \times$$

$$\times \left(\frac{1}{r_{es}} + \frac{\eta}{a} \right)^2 \quad (\text{III.1.47})$$

onde todos os parâmetros podem ser obtidos.

b) Processo Raman em Primeira Ordem de Perturbações

A equação (III.1.6) nos dá o desenvolvimento de $\mathcal{H}_{hfs}$ até segunda ordem nos deslocamentos relativos entre o centro F e o íon m. Sabemos também que $\mathcal{H}_{int} = \mathcal{H}_{hfs} - \mathcal{H}_{hfs}^0$, o qual podemos escrever

$$\mathcal{H}_{int} = \mathcal{H}_{int}^{(1)} + \mathcal{H}_{int}^{(2)} \quad (\text{III.1.48})$$

onde já vimos que $\mathcal{H}_{int}^{(1)}$ é responsável pela relaxação spin-rede pelo processo direto.

Já $\mathcal{H}_{int}^{(2)}$ é responsável pelo processo Raman e é dado por

$$\mathcal{H}_{int}^{(2)} = \frac{1}{2} (\vec{\mu}_{em} \cdot \vec{\nabla})^2 \mathcal{H}_{hfs}$$

ou seja,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{int}^{(2)} = & \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, j, i} \sum_{\vec{k}', j', i'} (-1) f_{\vec{k}}(\vec{k} \cdot \vec{r}_{em}) (\hat{e}_{\vec{k}j} \cdot \hat{e}_i) f_{\vec{k}'}(\vec{k}' \cdot \vec{r}_{em}) (\hat{e}_{\vec{k}'j'} \cdot \hat{e}_{i'}) \times \\ & \times (a_{\vec{k}j} a_{\vec{k}'j'} + a_{\vec{k}j}^{\dagger} a_{\vec{k}'j'}^{\dagger} - a_{\vec{k}j}^{\dagger} a_{\vec{k}'j'} - a_{\vec{k}j} a_{\vec{k}'j'}^{\dagger}) \nabla_i \nabla_{i'} \mathcal{H}_{hfs} \end{aligned}$$

o que nos leva a

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{int}^{(2)} = & \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, j, i} \sum_{\vec{k}', j', i'} (-1) G_m(\vec{k}, j, i) G_m(\vec{k}', j', i') (a_{\vec{k}j} a_{\vec{k}'j'} + \\ & + a_{\vec{k}j}^{\dagger} a_{\vec{k}'j'}^{\dagger} - a_{\vec{k}j}^{\dagger} a_{\vec{k}'j'} - a_{\vec{k}j} a_{\vec{k}'j'}^{\dagger}) \nabla_i \nabla_{i'} \mathcal{H}_{hfs} \quad (\text{III.1.49}) \end{aligned}$$

onde $G_m(\vec{k}, j, i)$ é dado em (III.1.15).

Probabilidades de Transição

A expressão de P_{+-} que é ponto de partida para os nossos cálculos está dada em (III.1.16), onde, agora devemos tomar

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \mathcal{H}_{\text{int}}^{(2)}$$

Considerando que as transições correspondem a processos independentes, calcularemos o quadrado do módulo dos elementos de matriz em P_{+-} para cada um destes processos, ou seja,

$$\begin{aligned} |\langle f | \mathcal{H}_{\text{int}}^{(2)} | i \rangle|^2 &= \frac{1}{4} \sum_{i, i''} \sum_{i', i'''} G_m(\vec{k}, j, i) G_m(\vec{k}', j', i') G_m(\vec{k}, j, i'') \times \\ &\times G_m(\vec{k}', j', i''') \left[|\langle n_{\vec{k}j} - 1, n_{\vec{k}'j'} + 1 | a_{\vec{k}j} a_{\vec{k}'j'}^+ | n_{\vec{k}j}, n_{\vec{k}'j'} \rangle|^2 + \right. \\ &+ \left. |\langle n_{\vec{k}j} + 1, n_{\vec{k}'j'} - 1 | a_{\vec{k}j}^+ a_{\vec{k}'j'} | n_{\vec{k}j}, n_{\vec{k}'j'} \rangle|^2 \right] \times \\ &\times \langle 1/2, \alpha | \nabla_i \nabla_{i''} \mathcal{H}_{\text{hfs}} | -1/2, \alpha' \rangle \langle -1/2, \alpha' | \nabla_{i'} \nabla_{i'''} \mathcal{H}_{\text{hfs}} | 1/2, \alpha \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.1.50})$$

onde chamamos os números quânticos de spins nucleares, $M_1, M_2, \dots, M_m$ de α e, como o processo Raman corresponde à criação de um fonon e a destruição de outro fonon diferente, utilizamos apenas os termos $a_{\vec{k}j} a_{\vec{k}'j'}^+$ e $a_{\vec{k}j}^+ a_{\vec{k}'j'}$.

Para os fonons temos

$$|\langle n_{\vec{k}j} - 1, n_{\vec{k}'j'} + 1 | a_{\vec{k}j} a_{\vec{k}'j'}^+ | n_{\vec{k}j}, n_{\vec{k}'j'} \rangle|^2 = n_{\vec{k}j} (n_{\vec{k}'j'} + 1) \quad (\text{III.1.51})$$

e

$$|\langle n_{\vec{k}j}+1, n_{\vec{k}'j'}-1 | a_{\vec{k}j}^{\dagger} a_{\vec{k}'j'} | n_{\vec{k}j}, n_{\vec{k}'j'} \rangle|^2 = n_{\vec{k}'j'}(n_{\vec{k}j}+1) \quad (\text{III.1.52})$$

A diferença entre as energias dos fonons emitido e absorvido deve ser igual a energia ΔE da transição do centro, ou seja,

$$\left. \begin{aligned} h\nu_{\vec{k}'j'} &= h\nu_{\vec{k}j} + \Delta E && \text{quando o fonon criado é } (\vec{k}', j') \\ h\nu_{\vec{k}j} &= h\nu_{\vec{k}'j'} + \Delta E && \text{quando o fonon criado é } (\vec{k}, j) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.1.53})$$

Neste processo podem participar todos os fonons do espectro, dado que a única condição sobre eles é que satisfaçam a conservação de energia dada em (III.1.53).

A soma em $|f\rangle$ na equação (III.1.16) se estende sobre todos os vetores de onda possíveis e índices de polarização de ambos os fonons que participam da transição, ou seja, podemos escrever

$$\sum_{|f\rangle} \rightarrow \sum_{\vec{k}j} \sum_{\vec{k}'j'} \quad (\text{III.1.54})$$

Considerando-se o espectro de fonons como contínuo, substituiremos as somatórias de (III.1.54) por uma integral dupla dos valores médios dos elementos de matriz sobre as direções de propagação e polarizações, multiplicadas pelo número de fonons com energia entre $\nu_{\vec{k}j}$ e $\nu_{\vec{k}j} + d\nu_{\vec{k}j}$ e entre $\nu_{\vec{k}'j'}$ e $\nu_{\vec{k}'j'} + d\nu_{\vec{k}'j'}$, ou seja,

$$\sum_{\vec{k}j} \sum_{\vec{k}'j'} \rightarrow \iint N(\nu_{\vec{k}j}) N(\nu_{\vec{k}'j'}) \langle \rangle_{\text{médio}} \delta(E_i - E_f) d\nu_{\vec{k}j} d\nu_{\vec{k}'j'} \quad (\text{III.1.55})$$

onde $N(\nu)$ é dado pela equação (III.1.26).

Para facilitar a notação, chamaremos a partir de agora,

$$\nu_{Kj} = \nu \quad \text{e} \quad \nu_{K'j'} = \nu'$$

Devido a condição de conservação de energia $\delta(E_i - E_f)$ dada pelas equações (III.1.53), a integral dupla de (III.1.55) se transforma numa integral simples com $\nu' = \nu \pm \Delta E/h$.

Supondo-se que todas as direções de propagação e polarizações são igualmente prováveis, podemos ter

$$\begin{aligned} & \langle G_m(\vec{R}, j, i) G_m(\vec{R}', j', i') G_m(\vec{R}, j, i'') G_m(\vec{R}', j', i''') \rangle_{\text{médio}} = \\ & = f_R^2 f_{R'}^2 K^2 K'^2 \gamma_{em}^4 \frac{1}{92} \delta_{ii''} \delta_{i'i'''} \end{aligned} \quad (\text{III.1.56})$$

Com f_K dado em (III.1.9).

Então

$$\begin{aligned} P_{+-} = & \sum_{ii'} P(ii') \frac{1}{(9\hbar)^2} \int_0^{\nu_D} N(\nu) N(\nu') K^2 K'^2 \gamma_{em}^4 \left(\frac{\hbar}{4\pi M} \right)^2 \frac{1}{\nu \nu'} \times \\ & \times [n(n+1) + n'(n'+1)] \sum_{i, i'} |\langle -1/2, \alpha' | \nabla_i \nabla_{i'} \mathcal{H}_{hts} | 1/2, \alpha \rangle|^2 d\nu \end{aligned} \quad (\text{III.1.57})$$

onde tomamos o limite de integração ν_D (frequência de Debye) devido ao fato de considerarmos que temos $\Delta E \ll h\nu$.

Para o cálculo de P_{-+} , basta tomarmos a energia de transição ΔE com o sinal contrário em (III.1.53). Neste caso teremos:

$$P_{-+} = P_{+-}$$

Para a soma sobre os estados iniciais, tomaremos a média estatística sobre o conjunto, que supomos estar em equilíbrio na temperatura T . Para tanto, substituiremos os valores de n e n' por seus valores de equilíbrio dados em (III.1.32).

Considerando-se que ΔE é pequeno, ou seja, fazendo-se $\nu \approx \nu'$, a expressão de T_1^{-1} para a interação com o núcleo m é dada por

$$T_1^{-1}(m) = \frac{8\pi^4}{9} \frac{1}{\rho^2 \nu_{10}} \left[r_{em}^4 \sum_{i,i'} |\langle -1/2, \alpha' | \nabla_i \nabla_{i'} \mathcal{H}_{hfs} | 1/2, \alpha \rangle|^2 \right]_{\text{médio}} \times \quad (III.1.58)$$

$$\times \int_0^{\nu_D} \nu^6 \frac{e^{h\nu/KT}}{(e^{h\nu/KT} - 1)^2} d\nu$$

Fazendo-se a mudança de variável $x = \frac{h\nu}{KT}$, a integral acima fica

$$\int_0^{\nu_D} \nu^6 \frac{e^{h\nu/KT}}{(e^{h\nu/KT} - 1)^2} d\nu = \left(\frac{KT}{h} \right)^7 J_6(T, \theta_D) \quad (III.1.59)$$

onde $\theta_D = \frac{h\nu_D}{K}$ é a temperatura de Debye e, as integrais J_n são

$$J_n = \int_0^{\theta_D} x^n \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (III.1.60)$$

Cálculo de $|\nabla_i \nabla_{i'} \mathcal{H}_{hfs}|^2$

Aqui, $\mathcal{H}_{hfs} = \sum_m \alpha_m \vec{I}_m \cdot \vec{S} |\psi(r_{\ell m})|^2$ como no caso anterior. Desta forma, os elementos de matriz do operador de spin continuam os mesmos e, o valor médio estatístico pode ser calculado por

$$\begin{aligned} & \langle | \langle -1/2, M_m - 1 | \nabla_i \nabla_{i'} \mathcal{H}_{hfs} | 1/2, M_m \rangle |^2 \rangle_{\text{médio}} = \\ & = \frac{\alpha_m^2}{6} I_m(I_m+1) \sum_{i, i'} (\nabla_i \nabla_{i'} |\psi(r_{em})|^2)^2 \end{aligned} \quad (\text{III.1.61})$$

Empregando-se a mesma função de onda dada em (III.1.38) obteremos:

$$\begin{aligned} \sum_{i, i'} (\nabla_i \nabla_{i'} |\psi(r_{em})|^2)^2 &= \left(\frac{d^2}{dr_{em}^2} |\psi(r_{em})|^2 \right)^2 + \\ &+ \frac{2}{r_{em}^2} \left(\frac{d}{dr_{em}} |\psi(r_{em})|^2 \right)^2 \end{aligned} \quad (\text{III.1.62})$$

Tomando a função de onda dada em (III.1.40) com ϕ_F dada em (III.1.39), teremos

$$\sum_{i, i'} \frac{(\nabla_i \nabla_{i'} |\psi(r_{em})|^2)^2}{|\psi(r_{em})|^4} = 4 \left(\frac{2\eta^2}{a^2} + \frac{4\eta}{ar_{em}} + \frac{3}{r_{em}^2} \right)^2 + \frac{2}{r_{em}^2} \left(\frac{1}{r_{em}} + \frac{\eta}{a} \right)^2 \quad (\text{III.1.63})$$

Aqui também faremos o cálculo de T_1^{-1} para cada camada S de núcleos equivalentes e, multiplicaremos pelo número de núcleos de cada camada.

Substituindo-se (III.1.63) em (III.1.61) e a última em (III.1.58) vem

$$\begin{aligned} (T_1^{-1}) &= \frac{16\pi^4 N_s h^2 v_s^2}{e^2 v^{10}} I_s(I_s+1) r_{es}^4 \left[\left(\frac{2\eta^2}{a^2} + \frac{4\eta}{ar_{es}} + \frac{3}{r_{es}^2} \right)^2 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2r_{es}^2} \left(\frac{1}{r_{es}} + \frac{\eta}{a} \right)^2 \right] \left(\frac{KT}{h} \right)^7 J_6(T, \theta_D) \end{aligned} \quad (\text{III.1.64})$$

Devemos observar que, se as temperaturas envolvidas forem muito menores que θ_D , podemos aproximar

$$J_n = n! \quad (\text{III.1.65})$$

Caso as temperaturas envolvidas não sejam muito menores que θ_D , a aproximação acima não é mais válida.

No entanto, posso supor que o modelo de Debye ainda é válido. Isto significa dizer que os fonons envolvidos estão longe da 1ª zona de Brillouin. Neste caso posso dizer que $h\nu \ll kT$, e desenvolver as exponenciais que aparecem em J_n até 1ª ordem apenas.

Então,

$$J_n = \int_0^{x_D} x^{n-2} dx = \frac{1}{n-1} x_D^{n-1} \quad (\text{III.1.66})$$

Assim, podemos escrever

$$(T_1^{-1})_s = K_s \theta_D^5 \left(\frac{k}{h}\right)^7 T^2 \quad (\text{III.1.67})$$

$$\text{com } K_s = \frac{16\pi^4 N_s h^2 v_s^2}{27 e^2 v^{10}} I_s (I_s + 1) r_{es}^4 \left[\left(\frac{2h^2}{a^2} + \frac{4h}{a r_{es}} + \frac{3}{r_{es}^2} \right)^2 + \frac{1}{2 r_{es}^2} \left(\frac{1}{r_{es}} + \frac{h}{a} \right)^2 \right] \quad (\text{III.1.68})$$

A dependência de T_1^{-1} com a temperatura pode então ser analisada em três fases:

i) Temperaturas muito baixas ($T < 4,2 \text{ } ^\circ\text{K}$)

O processo de relaxação envolvido é o processo direto.

Neste caso,

$$(T_1^{-1}) = A_s T \quad (\text{III.1.69})$$

ii) Temperaturas intermediárias ($4,2 \text{ } ^\circ\text{K} < T \ll \theta_D$)

O processo envolvido é o processo Raman, e $J_6 = 6!$. Neste caso,

$$(T_1^{-1})_S = B_S T^7 \quad (\text{III.1.70})$$

iii) Temperaturas altas ($20^\circ \text{K} < T \approx \theta_D$)

$$(T_1^{-1})_S = C_S T^2 \quad (\text{III.1.71})$$

III.2. RELAXAÇÃO CRUZADA

Na Seção I.3 descrevemos de uma forma qualitativa como pode se dar a relaxação cruzada.

A nossa intenção agora é propor um modelo simples de relaxação cruzada, que nos permite obter uma expressão que dê a evolução da magnetização do sistema no tempo.

O modelo que trataremos aqui supõe a existência de duas linhas de ressonância alargadas de modo que haja uma superposição entre elas.

O sistema que tratamos experimentalmente neste trabalho fornece uma única linha inhomogeneamente alargada, ou seja, uma linha composta por pacotes de spins e, a experiência consiste em saturar apenas uma pequena região da linha e, observar a recuperação desta região com o tempo.

Esta recuperação pode se dar pela relaxação spin-rede, como vimos na seção anterior, e pela relaxação cruzada entre pacotes que se superponham.

O modelo que estamos propondo poderá ser aplicado a este caso, se supuzermos que, a cada instante, apenas um spin pertencente ao pacote que sofreu a saturação, trocará energia com apenas outro spin pertencente a um outro pacote vizinho. Neste caso, a

cada instante, o sistema se comportará como se existissem apenas duas linhas de ressonância.

O Hamiltoniano de Interação

O hamiltoniano de interação que trataremos aqui descreve a interação dipolar entre os centros paramagnéticos, e é dado pela equação (I.3.3).

Aqui suporemos que a interação de exchange é muito menor que a interação dipolar. Neste caso,

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = A + B + C + D + E + F \quad (\text{III.2.1})$$

onde

$$A = \sum_{j>i} g_i g_j \mu_B^2 r_{ij}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) S_{zi} S_{zj} \quad (\text{III.2.1a})$$

$$B = \sum_{j>i} -\frac{1}{4} g_i g_j \mu_B^2 r_{ij}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) \quad (\text{III.2.1b})$$

$$C = \sum_{j>i} -\frac{3}{2} g_i g_j \mu_B^2 r_{ij}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) e^{-i\phi_{ij}} (S_i^+ S_{zj} + S_{zi} S_j^+) \quad (\text{III.2.1c})$$

$$D = \sum_{j>i} -\frac{3}{2} g_i g_j \mu_B^2 r_{ij}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) e^{i\phi_{ij}} (S_i^- S_{zj} + S_{zi} S_j^-) \quad (\text{III.2.1d})$$

$$E = \sum_{j>i} \frac{3}{4} g_i g_j \mu_B^2 r_{ij}^{-3} \sin^2 \theta_{ij} e^{-2i\phi_{ij}} S_i^+ S_j^+ \quad (\text{III.2.1e})$$

$$F = \sum_{j>i} \frac{3}{4} g_i g_j \mu_B^2 r_{ij}^{-3} \sin^2 \theta_{ij} e^{2i\phi_{ij}} S_i^- S_j^- \quad (\text{III.2.1f})$$

onde θ_{ij} e ϕ_{ij} são os ângulos polares do raio vetor $\vec{r}_{ij}$, que conecta

os íons i e j , com respeito ao eixo z .

Processo a um Spin

Para facilitar a interpretação dos processos onde participam mais de um spin, trataremos inicialmente de um modelo mais simples, o qual supõe que o sistema é composto por dubletos e Kramers idênticos.

Isto significa dizer que o sistema fornece uma linha de ressonância homogeneamente alargada, ou seja, a largura da linha é dada apenas pela relaxação transversal e pela interação dipolar entre spins idênticos, como explicaremos a seguir.

Se um campo magnético externo $\vec{H}_0$ for aplicado na direção z , cada dubleto se desdobrará em dois estados separados pela energia

$$h\nu_{12} = g\mu_B H_0 \quad (\text{III.2.2})$$

que é a energia Zeeman de cada spin, a qual chamaremos E_z .

Para podermos tratar $\mathcal{H}_{\text{int}}$ como uma perturbação, deveremos supor que esta energia é muito maior que aquela devida a cada novo desdobramento provocado pela interação dipolar com cada outro íon, a qual chamaremos E_{int} .

A figura (III.2.1) mostra um esquema de níveis desta situação. Em outras palavras, devemos ter $E_z \gg E_{\text{int}}$.

O problema consiste em determinar a razão na qual a energia Zeeman e a energia dipolar tendem para um equilíbrio mútuo.

Figura (III.2.1): Esquema de níveis de um dubleto de Kramers, considerado o campo H_0 e a interação dipolar com outros dubletos.

Considerando-se que a energia total do sistema descrito pelo hamiltoniano (I.3.1) se conserva, o problema pode ser colocado na seguinte forma:

Qual a probabilidade para que, um quantum de energia $h\nu_{12}$ seja absorvido pelo sistema, mudando assim sua energia Zeeman, e haja um rearranjo da rede dipolar de modo que a energia total (dipolar mais Zeeman) se conserve.

Suponhamos que o sistema consiste de $N = N^+ + N^-$ spins, onde N^+ e N^- são as populações dos estados com $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$ respectivamente. Seja um micro-estado deste sistema com uma energia total $E = E_0 + E_d$ onde E_0 é a energia Zeeman e E_d é a energia dipolar.

Suponhamos agora que o sistema absorva um quantum de

energia $h\nu_{12}$, de modo que o spin i sofra uma transição, a qual pode ser provocada pelo termo C de $\mathcal{H}_{\text{int}}$.

Neste caso as populações se modificam da seguinte forma:

$$\begin{aligned} N^{+'} &= N^{+} + 1 \\ \text{e} \quad N^{-'} &= N^{-} - 1 \end{aligned} \quad (\text{III.2.3})$$

Isto significa que houve uma variação na magnetização total do sistema.

Para que a energia total se conserve, devemos supor que ocorrem outras transições que não modifiquem a energia Zeeman, mas que provoquem uma variação na energia dipolar. Estas transições podem ser provocadas pelo termo B de $\mathcal{H}_{\text{int}}$.

Veremos agora como isto pode ocorrer. Sem a interação dipolar, cada spin é independente, e suas energias tem autovalores E_z^{+} e E_z^{-} . Os autovalores de $\mathcal{H}_0$ são então simplesmente somas de autovalores individuais de cada spin, então

$$E_0 = N^{+}E_z^{+} + N^{-}E_z^{-} \quad (\text{III.2.4})$$

No entanto, a interação dipolar é tal que, em primeira ordem, os elementos de matriz diagonais e semidiagonais de $\mathcal{H}_{\text{int}}$ (A e B), provocam um corrimento na energia de cada spin da ordem de E_d de seus valores não perturbados E_0 .

Este corrimento de energia será diferente para cada spin, pois cada um está sob a ação de um campo local diferente. Além disso, o corrimento na energia de um spin individual não depende apenas de sua vizinhança, mas também do estado Zeeman onde ele se encontra, desde que os elementos diagonais de $\mathcal{H}_{\text{int}}$ não são todos

iguais. Assim, as energias de todas as partículas pertencentes a um dado estado Zeeman estarão distribuídas em torno da energia Zeeman daquele estado.

A figura (III.2.2) mostra uma distribuição de estados em torno das energias E_z^+ e E_z^- .

Figura (III.2.2): Estados Zeeman alargados devido a interação dipolar.

Nós estamos interessados em transições entre estados tais como A e B. Estas transições são não radiativas, desde que satisfazem a condição

$$E_A^{\text{total}} = E_B^{\text{total}} \quad (\text{III.2.5})$$

onde

$$E^{\text{total}} = E_0 + E_d$$

Uma maneira de calcular a probabilidade de tal transição

é usar a teoria de perturbações calculando-se os elementos de matriz de $\mathcal{H}_{\text{int}}$ entre as autofunções de $\mathcal{H}_0$.

Tomos que $\mathcal{H}_{\text{int}}$ é um operador a duas partículas. Então, para que a teoria de perturbações dê conta de todas as transições necessárias para mudar a energia Zeeman do spin i e rearranjar a rede dipolar, deveremos considerar a aplicação repetida de $\mathcal{H}_{\text{int}}$, tomando produtos do tipo

$$\dots (S_{zk} S_{zl}) (S_m^+ S_n^-) \dots (S_i^+ S_{zj}) \dots (S_{zp} S_{zq}) (S_r^+ S_s^-) \dots$$

Como o número de partículas é muito grande, este cálculo se torna impossível de ser realizado.

O que se propõe então, é um método misto de teoria de perturbações e o método dos momentos. Para tanto, trunca-se $\mathcal{H}_{\text{int}}$ de maneira adequada, similar àquela proposta por Van-Vleck⁽³¹⁾, e aplica-se teoria de perturbações de primeira ordem aos termos de $\mathcal{H}_{\text{int}}$ que podem mudar a energia Zeeman do sistema, os quais são, no nosso caso, os termos C, D, E e F.

No momento nos ateremos apenas nos termos C e D, e mais adiante veremos a razão disto.

O efeito repetido dos termos A e B é absorvido pela função forma de linha $g(\nu)$, a qual dá a densidade de estados em torno de cada estado de $\mathcal{H}_0$, ou seja, o número de estados com energia $h\nu$ dentro do intervalo $d\nu$ é dado por $g(\nu)d\nu$.

Em outras palavras, consideraremos agora que

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_0 + A + B \quad (\text{III.2.6})$$

onde A e B provocam os corrimentos de energia que darão uma distribuição de estados em torno dos estados de $\mathcal{H}_0$.

Desta forma, continuamos calculando os elementos de matriz dos termos C e D entre as autofunções de $\mathcal{H}_0$, e a contribuição de A e B é fornecida pela função forma de linha.

Então, a probabilidade para que a energia Zeeman $h\nu_{12}$ de um spin seja convertida em energia dipolar é

$$\omega_{co} = \frac{1}{N} \sum_{|i\rangle} P(|i\rangle) \sum_{|f\rangle} \hbar^{-2} \langle i | C^\dagger + D^\dagger | f \rangle \langle f | C + D | i \rangle g(\nu=0) \quad (\text{III.2.7})$$

onde

$$|i\rangle = |m_1 \cdots m_i \cdots m_j \cdots m_n\rangle \quad (\text{III.2.8})$$

representa um dos estados iniciais possíveis, $|f\rangle$ representa cada um dos estados finais compatíveis com os estados iniciais, $P(|i\rangle)$ é a probabilidade de que o sistema se encontre inicialmente em um particular estado inicial e, a primeira soma é sobre todos estes. A segunda soma é sobre todos os estados finais acessíveis a partir de qualquer um dos estados iniciais.

Finalmente, cada termo nas somatórias em (III.2.7) representa a probabilidade de transição entre um determinado par de estados.

Definimos o tempo de relaxação cruzada T_{21} por

$$\frac{1}{T_{21}} = \omega_{co}$$

mas

$$|\langle f | C | i \rangle|^2 = |\langle f | D | i \rangle|^2$$

Assim,

$$\omega_c = \frac{1}{2T_{21}} = \frac{1}{N} \sum_{|i\rangle} P(|i\rangle) \sum_{|f\rangle} \hbar^{-2} |\langle f|C|i\rangle|^2 g(\nu=0) \quad (\text{III.2.9})$$

A função densidade de estados $g(\nu)$ é assumida para ser uma gaussiana com segundo momento dado por

$$\hbar^2 \langle \Delta \nu^2 \rangle = - \frac{\text{Tr} \left\{ \left[(A+B) \sum_{j=1} S_i^\dagger S_{zj} - \sum_{j=1} S_i^\dagger S_{zj} (A+B) \right]^2 \right\}}{\text{Tr} \left\{ \left[\sum_{j=1} S_i^\dagger S_{zj} \right]^2 \right\}} \quad (\text{III.3.10})$$

Deste modo,

$$g(\nu) = (2\pi \langle \Delta \nu^2 \rangle)^{-1/2} \exp \left[- \frac{(\hbar \nu - g \mu_B H_0)^2}{2 \hbar^2 \langle \Delta \nu^2 \rangle} \right] \quad (\text{III.2.11})$$

O fato de aparecer $g(\nu=0)$ na expressão (III.2.9) reflete a conservação de energia no processo, dado que estamos calculando a probabilidade de uma transição não radiativa, ou seja, sem variação na energia do sistema.

Para cada estado inicial, existe apenas um estado final acessível. Assim, podemos reescrever a expressão (III.2.7), somando-se apenas sobre os estados iniciais, levando em conta a probabilidade $P(|i\rangle)$.

Assumiremos aqui que todos estados iniciais são igualmente prováveis, e que cada um tem um peso estatístico $(2S+1)^{-1}$, onde S é o spin de cada partícula.

Desta forma, a soma sobre $|i\rangle$ nos dá a média estatística sobre todo o conjunto de spins.

Partindo-se do estado inicial dado em (III.2.8), o único

estado final compatível é

$$|f\rangle = |m \dots m_{i+1} \dots m_j \dots m_n\rangle \quad , \quad (\text{III.2.12})$$

Devemos calcular agora o elemento de matriz $\langle f | S_i^+ S_{zj} | i \rangle$.

Temos

$$\langle m_i, m_j | S_i^+ S_{zj} | m_i+1, m_j \rangle = m_j^2 (S^2 + S - m_i^2 - m_i)$$

Efetuada-se a soma em $|i\rangle$ considerando que $P(|i\rangle) = (2S+1)^{-1}$, obtemos:

$$\langle m_j^2 (S^2 + S - m_i^2 - m_i) \rangle_{\text{médio}} = \sum_{m_j=-S}^S \frac{m_j^2}{2S+1} \sum_{m_i=-S}^S \frac{S^2 + S - m_i^2 - m_i}{2S+1}$$

Então

$$\langle m_j^2 (S^2 + S - m_i^2 - m_i) \rangle_{\text{médio}} = \frac{2}{9} S^2 (S+1)^2 \quad (\text{III.2.13})$$

Substituindo em (III.2.9),

$$\omega_c = \frac{1}{2} N^{-1} \hbar^{-2} g^4 \mu_B^4 S^2 (S+1)^2 \sum_{j>i} \bar{r}_{ij}^{-6} \sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} g(v=0)$$

Considerando-se que todos os íons estão similarmente localizados, podemos efetuar a soma em i , substituindo-a por $N/2$. Assim,

$$\omega_c = \frac{1}{4} \hbar^{-2} (2\pi \langle \Delta v^2 \rangle)^{-1/2} g^4 \mu_B^4 S^2 (S+1)^2 \sum_j \bar{r}_{ij}^{-6} \sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} \times \\ \times \exp \left[-\frac{g^2 \mu_B^2 H_0^2}{2 \hbar^2 \langle \Delta v^2 \rangle} \right] \quad (\text{III.2.14})$$

onde foi introduzida a expressão (III.2.11) para $g(v)$, calculada

em $\nu = 0$.

Podemos notar pela expressão acima que o tempo de relaxação cruzada T_{21} aumenta rapidamente quando a diferença de energia Zeeman entre os estados de cada partícula se torna grande comparada com a energia da interação spin-spin. Esta é a razão pela qual desprezamos os processos com $\Delta m = \pm 2$ provenientes dos termos E e F. Estes provocam transições que modificam a energia Zeeman duas vezes mais que as dos processos com $\Delta m = \pm 1$ dados por C e D. Assim, aqueles termos contribuem para a probabilidade de transição com um termo na exponencial que é quatro vezes maior que aquele que aparece na expressão (III.2.14).

Porém, quando a energia Zeeman tende a zero, ou seja, quando $H_0 \rightarrow 0$, não podemos mais desprezar tais termos, pois neste caso devemos levar em conta as transições com $\Delta m = \pm 2$, pois agora a diferença de energia Zeeman pode ser da ordem da energia dipolar do sistema.

Em outras palavras, quando H_0 é da ordem do campo dipolar, devemos calcular o segundo momento de $g(\nu)$ e o elemento de matriz da expressão (III.2.7), considerando todos os termos de $\mathcal{H}_{int}$.

Neste caso, T_{21} é menor que T_1 , o que significa que o sistema de spins alcança uma situação de equilíbrio interno antes de alcançar o equilíbrio com a rede.

No caso oposto, quando H_0 é muito maior que o campo dipolar, teremos T_{21} maior que T_1 , o que significa que as partes Zeeman e dipolar entram em equilíbrio com a rede separadamente.

Processos de Ordem Superior

Nestes processos estão envolvidas transições de mais de um spin. Algumas situações onde isto pode ocorrer são

i) Sistema de spins idênticos onde cada um possui três ou mais níveis de energia Zeeman

ii) Sistema onde existem mais de uma espécie de spin.

Alguns exemplos simples destas situações são mostrados na figura (III.2.3).

Figura (III.2.3): Algumas situações onde transições duplas quase conservam a energia Zeeman do sistema.

As figuras (a) e (b) mostram que os íons isolados tem três níveis de energia, sendo que:

No caso (a), dois deles tem espaçamentos em energia quase iguais. Um exemplo desta situação é o Ni^{++} num campo cristalino axial com um pequeno campo magnético aplicado⁽¹⁵⁾.

No caso (b) um dos níveis está aproximadamente no meio dos outros dois. É o caso do Ni^{++} num campo magnético intermediário⁽¹⁵⁾.

No caso (c) temos um sistema com spins $S = 3/2$, onde aparecem dois pares de níveis com espaçamentos quase iguais. É o caso do Cr^{+++} num campo cristalino axial, com um pequeno campo magnético aplicado na direção do eixo de simetria⁽¹⁵⁾.

No caso (d) temos um sistema que contém duas espécies de spins com $S = 1/2$, sendo que os fatores giromagnéticos das duas espécies são aproximadamente iguais, e o campo magnético aplicado é relativamente pequeno⁽¹⁵⁾.

Notemos que, para os quatro casos, os processos de relaxação cruzada, onde a energia Zeeman é aproximadamente conservada, devem envolver a transição simultânea de dois spins. Desta forma, a diferença de energia $h(\nu_\beta - \nu_\alpha)$ pode ser contrabalanceada pela energia dipolar. Analisaremos aqui apenas o caso (d).

Análise do Caso (d)

Consideremos um sistema constituído de duas espécies de spins $S = 1/2$, e com fatores giromagnéticos g_α e g_β ligeiramente diferentes, ou seja

$$|g_\alpha - g_\beta| \ll g_\alpha \quad (\text{III.2.15})$$

Seja $N = N_\alpha + N_\beta$ o número total de partículas do sistema, sendo N_α e N_β os números de partículas que compõe cada espécie.

Chamemos de $\hat{S}$ e $\hat{I}$ os operadores de spins das espécies α

e β respectivamente.

O hamiltoniano de interação pode ser o mesmo dado em (III.2.1), sendo que aqui devemos separar as interações entre spins da mesma espécie e as interações entre spins de espécies diferentes.

Baseado na suposição (III.2.15), desprezaremos os termos C, D, E e F de $\mathcal{H}_{\text{int}}$. Como o termo A não altera a energia Zeeman do sistema, não faremos tal separação.

O termo B fica

$$B = B_{\alpha} + B_{\beta} + B_{\alpha\beta} \quad (\text{III.2.16})$$

onde

$$B_{\alpha} = \sum_{j>i}^{N_{\alpha}} -\frac{1}{4} g_{\alpha}^2 \mu_B^2 r_{ij}^{-3} (1-3\cos^2\theta_{ij}) (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) \quad (\text{III.2.16a})$$

$$B_{\beta} = \sum_{j>i}^{N_{\beta}} -\frac{1}{4} g_{\beta}^2 \mu_B^2 r_{ij}^{-3} (1-3\cos^2\theta_{ij}) (I_i^+ I_j^- + I_i^- I_j^+) \quad (\text{III.2.16b})$$

$$B_{\alpha\beta} = \sum_i^{N_{\alpha}} \sum_j^{N_{\beta}} -\frac{1}{4} g_{\alpha} g_{\beta} \mu_B^2 r_{ij}^{-3} (1-3\cos^2\theta_{ij}) (S_i^+ I_j^- + S_i^- I_j^+) \quad (\text{III.2.16c})$$

Podemos ver que os termos B_{α} e B_{β} são responsáveis por transições onde a energia Zeeman é conservada, mas que podem modificar a energia dipolar do sistema. Já o termo $B_{\alpha\beta}$ é responsável por transições que provocam um pequeno desbalanceamento na energia Zeeman. Neste caso, aplicaremos a teoria de perturbações de primeira ordem sobre o termo $B_{\alpha\beta}$ e, o efeito dos termos A, B_{α} e B_{β} é absorvido pela função densidade de estados $f_{\alpha\beta}(\nu)$.

Consideremos então o hamiltoniano

$$\mathcal{H}'_0 = \mathcal{H}_0 + A + B_\alpha + B_\beta \quad (\text{III.2.17})$$

Rigorosamente deveríamos calcular os elementos de matriz de $B_{\alpha\beta}$ entre as autofunções de $\mathcal{H}'_0$. No entanto, os termos A , B_α e B_β apenas provocam corrimentos nas energias de cada estado.

Assim podemos continuar calculando os elementos de matriz de $B_{\alpha\beta}$ entre as autofunções de $\mathcal{H}_0$, e atribuir os efeitos de A , B_α e B_β à forma de linha.

Assim, a probabilidade por unidade de tempo para o processo no qual o spin i do tipo α aumenta sua energia Zeeman de $h\nu_\alpha$, o spin j do tipo β diminui de $h\nu_\beta$ e, a diferença $h(\nu_\alpha - \nu_\beta)$ é suprida por um rearranjo da rede dipolar é,

$$\omega_{ij} = \sum_{|i\rangle} P(|i\rangle) \sum_{|f\rangle} \hbar^{-2} |\langle f | \mathcal{H}_{ij} | i \rangle|^2 f_{\alpha\beta}(\nu=0) \quad (\text{III.2.18})$$

onde $\mathcal{H}_{ij}$ é um dos elementos da soma em i e j dada em (III.2.16c).

A parte de $\mathcal{H}_{ij}$ que envolve as coordenadas de spin é da forma $S_i^+ I_j^-$.

Partindo-se de um estado inicial

$$|i\rangle = |m_\alpha \cdots m_{\alpha i} \quad m_{\alpha N_\alpha} \quad m_{\beta 1} \cdots m_{\beta j} \cdots m_{\beta N_\beta}\rangle,$$

existe apenas um estado final acessível

$$|f\rangle = |m_\alpha \cdots m_{\alpha i+1} \cdots m_{\alpha N_\alpha} \quad m_{\beta 1} \cdots m_{\beta j-1} \cdots m_{\beta N_\beta}\rangle$$

Podemos então reescrever a (III.2.18) como

$$\omega_{ij} = \frac{1}{16} g_{\alpha}^2 g_{\beta}^2 \mu_B^4 r_{ij}^{-6} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2 \sum_{|i\rangle} P(|i\rangle) \hbar^{-2} \times \\ \times |\langle m_{\alpha i} + 1, m_{\beta j} - 1 | S_i^+ I_j^- | m_{\alpha i}, m_{\beta j} \rangle|^2 f_{\alpha\beta}(\nu=0)$$

Então,

$$\omega_{ij} = \frac{1}{16} g_{\alpha}^2 g_{\beta}^2 \mu_B^4 r_{ij}^{-6} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2 \sum_{|i\rangle} P(|i\rangle) \hbar^{-2} \times \\ \times (S_{\alpha} + m_{\alpha i} + 1)(S_{\alpha} - m_{\alpha i})(S_{\beta} - m_{\beta j} + 1)(S_{\beta} + m_{\beta j}) f_{\alpha\beta}(\nu=0)$$

Sendo $S_{\alpha} = S_{\beta} = S$, e efetuando-se a soma sobre $|i\rangle$, obtemos

$$\omega_{ij} = \frac{1}{24} g_{\alpha}^2 g_{\beta}^2 \mu_B^4 r_{ij}^{-6} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2 \hbar^{-2} S^2 (S+1)^2 f_{\alpha\beta}(\nu=0) \quad (\text{III.2.19})$$

A função forma de linha $f_{\alpha\beta}(\nu)$ ainda é interpretada como a função densidade de estados em torno dos níveis Zeeman, e pode ser calculada de dois modos:

O modo mais exato é dado pelo método dos momentos.

Kiel⁽³²⁾ calculou o segundo e estimou o quarto momento para este processo.

O cálculo de momentos superiores ao segundo se torna excessivamente complicado, de forma que é comum aproximar a função forma de linha por uma gaussiana, calculando-se apenas o segundo momento⁽³²⁾⁽³³⁾⁽³⁴⁾. Portanto este método ainda é aproximado, e pode causar erros nas caudas da função.

O segundo momento de $f_{\alpha\beta}(\nu)$ é dado por

$$h^2 \langle \Delta \nu^2 \rangle = - \frac{\text{Tr} \{ [\mathcal{H}'_0, B_{\alpha\beta}]^2 \}}{\text{Tr} \{ B_{\alpha\beta} \}^2} \quad (\text{III.2.20})$$

onde $\mathcal{H}'_0$ e $B_{\alpha\beta}$ já foram definidos anteriormente.

O outro método de se calcular $f_{\alpha\beta}(\nu)$ só dá bons resultados se a concentração de centros paramagnéticos for alta⁽³²⁾.

Calcula-se $f_{\alpha\beta}(\nu)$ a partir das linhas de ressonância de cada espécie, $f_\alpha(\nu)$ e $f_\beta(\nu)$, com máximos em $\nu = \nu_\alpha$ e $\nu = \nu_\beta$ respectivamente.

Temos que o número de estados tais que, um spin do tipo α tenha uma energia total $h\nu'$ dentro do intervalo $h d\nu'$, e um spin do tipo β tenha uma energia $h\nu''$ dentro do intervalo $h d\nu''$ é dado por

$$f_\alpha(\nu') d\nu' f_\beta(\nu'') d\nu'' \quad (\text{III.2.21})$$

onde

$$h\nu'' = E''_{\text{total}} = E''_0 + E d'' \quad (\text{III.2.22})$$

$$\text{e } h\nu' = E'_{\text{total}} = E'_0 + E d'$$

Tomando a diferença $h\nu = h\nu'' - h\nu'$, podemos escrever $\nu'' = \nu + \nu'$.

Se quisermos saber o número total de estados entre os quais podem haver transições duplas, de modo que a diferença na energia total seja $h\nu$, devemos integrar a expressão (III.2.21) considerando-se o vínculo na energia dado por $\delta[\nu'' - (\nu + \nu')]$.

$$\text{Assim,} \quad f_{\alpha\beta}(\nu) = \iint f_\alpha(\nu') f_\beta(\nu'') \delta[\nu'' - (\nu + \nu')] d\nu' d\nu'' \quad (\text{III.2.23})$$

Como estamos interessados em transições que não alteram a energia total, devemos ter $\nu = 0$.

$$f_{\alpha\beta}(\nu=0) = \iint f_{\alpha}(\nu') f_{\beta}(\nu'') \delta(\nu'' - \nu') d\nu' d\nu'' \quad (\text{III.2.24})$$

As funções $f_{\alpha}(\nu)$ e $f_{\beta}(\nu)$ são consideradas gaussianas, com segundos momentos calculados como na referência (31), ou seja, substituindo-se $B_{\alpha\beta}$ por S_x na expressão (III.2.20).

Neste caso,

$$f_{\alpha}(\nu) = (2\pi \langle \Delta \nu_{\alpha}^2 \rangle)^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{(\hbar \nu - g_{\alpha} \mu_B H_0)^2}{2 \hbar^2 \langle \Delta \nu_{\alpha}^2 \rangle} \right\}$$

e

(III.2.25)

$$f_{\beta}(\nu) = (2\pi \langle \Delta \nu_{\beta}^2 \rangle)^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{(\hbar \nu - g_{\beta} \mu_B H_0)^2}{2 \hbar^2 \langle \Delta \nu_{\beta}^2 \rangle} \right\}$$

Efetuada-se a integral em (III.2.24), obtém-se

$$f_{\alpha\beta}(\nu=0) = \left[2\pi (\langle \Delta \nu_{\alpha}^2 \rangle + \langle \Delta \nu_{\beta}^2 \rangle) \right]^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{(\nu_{\alpha} - \nu_{\beta})^2}{2 [\langle \Delta \nu_{\alpha}^2 \rangle + \langle \Delta \nu_{\beta}^2 \rangle]} \right\}$$

(III.2.26)

Substituindo-se a expressão acima em (III.2.19), vem:

$$\omega_{ij} = \frac{1}{24} g_{\alpha}^2 g_{\beta}^2 \mu_B^4 r_{ij}^{-6} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2 \hbar^{-2} S^2 (S+1)^2 \times \\ \times \left[2\pi (\langle \Delta \nu_{\alpha}^2 \rangle + \langle \Delta \nu_{\beta}^2 \rangle) \right]^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{(\nu_{\alpha} - \nu_{\beta})^2}{2 [\langle \Delta \nu_{\alpha}^2 \rangle + \langle \Delta \nu_{\beta}^2 \rangle]} \right\}$$

(III.2.27)

Cálculos mais rigorosos para as funções forma de linha, para qualquer destes processos abordados aqui, podem ser encontrados

na referência (35).

Definimos aqui o tempo de relaxação cruzada T_{21} pela relação⁽¹⁵⁾

$$\frac{1}{T_{21}^{\alpha}} = \sum_{j=1}^{N_{\beta}} \omega_{ij} P_j^{\beta}$$

ou

(III.2.28)

$$\frac{1}{T_{21}^{\beta}} = \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \omega_{ij} P_i^{\alpha}$$

onde P_j^{β} é a probabilidade para que o spin j do tipo β se encontre no estado de maior energia para uma transição, e analogamente para P_i^{α} .

Para o caso em que $S_{\alpha} = S_{\beta} = 1/2$, podemos ter $P_i^{\alpha} = P_j^{\beta}$. Assim, se $N_{\alpha} = N_{\beta}$, os tempos T_{21}^{α} e T_{21}^{β} serão iguais.

"Rate Equations"

As "rate equations" dadas na Seção (I.2) devem agora ser modificadas de modo a levar em conta a relaxação cruzada.

Abordaremos explicitamente aqui, apenas o caso (d).

Caso (d)

Aqui consideraremos o caso de dois dubletos de Kramers com fatores giromagnéticos ligeiramente diferentes, g_{α} e g_{β} .

Se um campo magnético é aplicado a este sistema, os dubletos da espécie α se desdobrarão em dois níveis de energia separados por $\Delta E_{\alpha} = h\nu_{\alpha}$ e, os do tipo β se desdobrarão em dois níveis

separados por $\Delta E_\beta = h\nu_\beta$, como mostrados na figura (III.2.3d), a qual reproduziremos aqui.

Figura (III.2.3d)

Supondo que a diferença de energias $h(\nu_\beta - \nu_\alpha)$ seja da ordem da energia devida a interação dipolar entre as espécies, a relaxação cruzada pode ocorrer.

A suposição que $|\nu_\beta - \nu_\alpha| \ll \nu_\alpha$ nos garante que a relaxação cruzada só ocorre através do processo que envolve uma transição de um spin do tipo α , simultaneamente com uma transição contrária de um spin do tipo β .

Sejam n_α^- e n_α^+ as populações dos níveis 1 e 2 e, n_β^- e n_β^+ as populações dos níveis 3 e 4 respectivamente. Estes níveis estão mostrados na figura (III.2.3d).

Devemos ter

$$N_\alpha = n_\alpha^+ + n_\alpha^- \quad (\text{III.2.29a})$$

$$\text{e} \quad N_\beta = n_\beta^+ + n_\beta^- \quad (\text{III.2.29b})$$

os números totais de spins dos tipos α e β .

Definimos por

$$\Delta n_{\alpha} = n_{\alpha}^{+} - n_{\alpha}^{-} \quad (\text{III.2.29c})$$

$$\text{e} \quad \Delta n_{\beta} = n_{\beta}^{+} - n_{\beta}^{-} \quad (\text{III.2.29d})$$

as diferenças entre as populações.

O sistema de spins alcança uma situação de equilíbrio interno adiabaticamente numa temperatura T_{ad} .

As populações nesta temperatura são

$$n_{\alpha ad}^{+}; \quad n_{\alpha ad}^{-}; \quad n_{\beta ad}^{+}; \quad n_{\beta ad}^{-}$$

A probabilidade de ocorrer a transição dupla envolvendo o i° spin do tipo α e o j° spin do tipo β é ω_{ij} .

Porém, quando ocorre a transição do i° spin do tipo α , pode ocorrer a transição oposta de qualquer spin do tipo β . Neste caso, a probabilidade do processo fica

$$\frac{1}{N_{\beta}} \sum_{j=1}^{N_{\beta}} \omega_{ij}$$

Neste processo, as variações das populações em relação ao tempo, devem satisfazer as seguintes condições:

$$\frac{dn_{\alpha}^{-}}{dt} = - \frac{dn_{\beta}^{+}}{dt} \quad (\text{III.2.30a})$$

$$\frac{dn_{\alpha}^{+}}{dt} = - \frac{dn_{\beta}^{-}}{dt} \quad (\text{III.2.30b})$$

$$\frac{d\Delta n_{\alpha}}{dt} = - \frac{dN_{\beta}}{dt} \quad (\text{III.2.30c})$$

Para tanto devemos ter

$$\frac{dn_{\bar{\alpha}}}{dt} = \frac{1}{N_{\beta}} \sum_j \omega_{ij} \left[(n_{\bar{\alpha}} n_{\bar{\beta}} - n_{\bar{\alpha}} n_{\beta}^+) - (n_{\alpha}^+ n_{\bar{\beta}} - n_{\bar{\alpha}} n_{\beta}^+)_{ad} \right] \quad (\text{III.2.31a})$$

$$\frac{dn_{\alpha}^+}{dt} = \frac{1}{N_{\beta}} \sum_j \omega_{ij} \left[(n_{\bar{\alpha}} n_{\beta}^+ - n_{\alpha}^+ n_{\bar{\beta}}) - (n_{\bar{\alpha}} n_{\beta}^+ - n_{\alpha}^+ n_{\bar{\beta}})_{ad} \right] \quad (\text{III.2.31b})$$

$$\frac{dn_{\bar{\beta}}}{dt} = \frac{1}{N_{\beta}} \sum_j \omega_{ij} \left[(n_{\bar{\alpha}} n_{\beta}^+ - n_{\alpha}^+ n_{\bar{\beta}}) - (n_{\bar{\alpha}} n_{\beta}^+ - n_{\alpha}^+ n_{\bar{\beta}})_{ad} \right] \quad (\text{III.2.31c})$$

$$\frac{dn_{\beta}^+}{dt} = \frac{1}{N_{\beta}} \sum_j \omega_{ij} \left[(n_{\alpha}^+ n_{\bar{\beta}} - n_{\bar{\alpha}} n_{\beta}^+) - (n_{\alpha}^+ n_{\bar{\beta}} - n_{\bar{\alpha}} n_{\beta}^+)_{ad} \right] \quad (\text{III.2.31d})$$

Usando as expressões dadas em (III.2.29), obtemos

$$\left(\frac{d}{dt} \Delta n_{\alpha} \right)_{Rc} = \frac{1}{T_{21}^{\beta}} \left[\Delta n_{\beta} - \frac{N_{\beta}}{2} \frac{h\nu_{\beta}}{kT_{ad}} \right] - \frac{1}{T_{21}^{\alpha}} \left[\Delta n_{\alpha} - \frac{N_{\alpha}}{2} \frac{h\nu_{\alpha}}{kT_{ad}} \right] \quad (\text{III.2.32})$$

Introduzindo agora as variações das populações devidas à aplicação de microonda com frequência ω_{α} e, devidas à relaxação spin-rede, obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \Delta n_{\alpha} = & -2W_{\alpha} \Delta n_{\alpha} - \frac{1}{T_1^{\alpha}} \left(\Delta n_{\alpha} - \frac{N_{\alpha}}{2} \frac{h\nu_{\alpha}}{kT_1} \right) - \\ & - \frac{1}{T_{21}^{\alpha}} \left(\Delta n_{\alpha} - \frac{N_{\alpha}}{2} \frac{h\nu_{\alpha}}{kT_{ad}} \right) + \frac{1}{T_{21}^{\beta}} \left(\Delta n_{\beta} - \frac{N_{\beta}}{2} \frac{h\nu_{\beta}}{kT_{ad}} \right) \end{aligned} \quad (\text{III.2.33a})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \Delta n_{\beta} = & -\frac{1}{T_1^{\beta}} \left(\Delta n_{\beta} - \frac{N_{\beta}}{2} \frac{h\nu_{\beta}}{kT_1} \right) + \frac{1}{T_{21}^{\alpha}} \left(\Delta n_{\alpha} - \frac{N_{\alpha}}{2} \frac{h\nu_{\alpha}}{kT_{ad}} \right) - \\ & - \frac{1}{T_{21}^{\beta}} \left(\Delta n_{\beta} - \frac{N_{\beta}}{2} \frac{h\nu_{\beta}}{kT_{ad}} \right) \end{aligned} \quad (\text{III.2.33b})$$

onde T_{21}^{α} e T_{21}^{β} estão definidos em (III.2.28), em que assumimos que

$$P_i^{\beta} = P_i^{\alpha} = 1/2 \quad e \quad \frac{1}{T_1^{\alpha}} = \frac{N_{\beta}}{N_1} \frac{1}{T_1^{\beta}}$$

Podemos reescrever as expressões (III.2.33):

$$\frac{d}{dt} \Delta n_{\alpha} = -\frac{1}{\tau_{\alpha}} \Delta n_{\alpha} + \frac{1}{T_{21}^{\beta}} \Delta n_{\beta} + A \quad (\text{III.2.34a})$$

$$\frac{d}{dt} \Delta n_{\beta} = -\frac{1}{\tau_{\beta}} \Delta n_{\beta} + \frac{1}{T_{21}^{\alpha}} \Delta n_{\alpha} + B \quad (\text{III.2.34b})$$

onde estamos considerando apenas os processos de relaxação cruzada e.

$$\frac{1}{\tau_{\alpha}} = \frac{1}{T_1^{\alpha}} + \frac{1}{T_{21}^{\alpha}}$$

$$\frac{1}{\tau_{\beta}} = \frac{1}{T_1^{\beta}} + \frac{1}{T_{21}^{\beta}}$$

$$A = \frac{N_{\alpha}}{2} \frac{h\nu_{\alpha}}{KT_e} \frac{1}{T_1^{\alpha}} + \frac{N_{\alpha}}{2} \frac{h\nu_{\alpha}}{KT_{ad}} \frac{1}{T_{21}^{\alpha}} - \frac{N_{\beta}}{2} \frac{h\nu_{\beta}}{KT_{ad}} \frac{1}{T_{21}^{\beta}}$$

$$B = \frac{N_{\beta}}{2} \frac{h\nu_{\beta}}{KT_e} \frac{1}{T_1^{\beta}} + \frac{N_{\beta}}{2} \frac{h\nu_{\beta}}{KT_{ad}} \frac{1}{T_{21}^{\beta}} - \frac{N_{\alpha}}{2} \frac{h\nu_{\alpha}}{KT_{ad}} \frac{1}{T_{21}^{\alpha}}$$

Podemos obter então

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2} \Delta n_{\alpha} + \left(\frac{1}{\tau_{\alpha}} + \frac{1}{\tau_{\beta}} \right) \frac{d}{dt} \Delta n_{\alpha} + \left(\frac{1}{\tau_{\alpha}\tau_{\beta}} - \frac{1}{T_{21}^{\alpha}T_{21}^{\beta}} \right) \Delta n_{\alpha} = \\ = \frac{1}{\tau_{\beta}} A + \frac{1}{T_{21}^{\beta}} B \end{aligned} \quad (\text{III.2.35})$$

Agora faremos as seguintes suposições:

$$T_1^{\alpha} = T_1^{\beta} = T_1 \quad \text{e} \quad T_{21}^{\alpha} = T_{21}^{\beta} = T_{21},$$

o que fornece

$$\tau_{\alpha} = \tau_{\beta} = \tau_0$$

Neste caso

$$\frac{d^2}{dt^2} \Delta n_{\alpha} + \frac{2}{\tau_0} \frac{d}{dt} \Delta n_{\alpha} + \left(\frac{1}{\tau_0^2} - \frac{1}{T_{21}^2} \right) \Delta n_{\alpha} = \frac{1}{\tau_0} A + \frac{1}{T_{21}} B \quad (\text{III.2.36})$$

A solução da parte homogênea desta equação é

$$\Delta n_{\alpha}(t) = C e^{-t/T_1} + D e^{-t/\tau} \quad (\text{III.2.37})$$

onde

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{T_1} + \frac{2}{T_{21}}$$

A solução particular de (III.2.36) é independente do tempo, e chamaremos aqui de Δn_{α}^0 , que é a magnetização de equilíbrio, ou seja, a magnetização após um tempo muito longo.

$$\Delta n_{\alpha}(t) = C e^{-t/T_1} + D e^{-t/\tau} + \Delta n_{\alpha}^0 \quad (\text{III.2.38})$$

Para $t = 0$, temos que $\Delta n_{\alpha}(0)$ deve ser zero.

Neste caso,

$$C + D + \Delta n_{\alpha}^0 = 0$$

De onde vem a relação

$$C = -\Delta n_{\alpha}^0 - D$$

Chamando $D = -\alpha \Delta n_{\alpha}^0$ obtemos

$$C = (\alpha - 1) \Delta n_{\alpha}^0$$

Então,

$$\Delta n_{\alpha}(t) = \Delta n_{\alpha}^0 \left[(\alpha - 1 - \alpha e^{-2t/T_{21}}) e^{-t/T_1} + 1 \right] \quad (\text{III.2.39})$$

Como a magnetização é proporcional à diferença de populações podemos escrever

$$M_z(t) = M_z^0 \left[(\alpha - 1 - \alpha e^{-2t/T_{21}}) e^{-t/T_1} + 1 \right] \quad (\text{III.2.40})$$

o que nos dá a evolução da magnetização no tempo.

Discutiremos esta equação posteriormente, quando discutiremos os resultados.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

IV.1. O EQUIPAMENTO

O equipamento utilizado na detecção de tempos de relaxação consiste basicamente de um espectrômetro de RPE de banda x, ou seja, opera em frequências da ordem de 9 GHz, e que pode trabalhar em modo superheterodino de detecção.

Os sinais de RPE das amostras utilizadas se saturam com um nível muito baixo de potência de microonda quando em baixas temperaturas. Neste caso a detecção superheterodina é importante, pois permite-nos trabalhar com níveis de potência de microonda suficientemente baixos para não saturar os sinais. A figura (IV.1.1.) mostra um diagrama de blocos simplificado do equipamento.

Como fonte geradora de microondas é utilizado um Klystron Reflex V265-Varian, que opera no intervalo de frequência de 8,5 a 9,6 GHz, e com potência de saída entre 660 a 800 mW. A potência da microonda que chega à amostra pode ser controlada pelo Atenuador Variável 1, o qual pode atenuar de zero a 90 dB.

A microonda que chega ao T-mágico se divide de modo que

Figura (IV.1.1): Diagrama de blocos do equipamento utilizado para medir tempos de relaxação.

J4 Saida AC do amplificador de frequência intermediária

Test Saida DC do amplificador de frequência intermediária

metade de sua potência vai para a cavidade onde está a amostra, e a outra metade é totalmente absorvida por uma terminação. Supondo que a frequência da microonda é igual à frequência de ressonância da cavidade, temos que esta absorve uma parte da potência da microonda incidente e reflete outra, sendo que a relação entre a potência absorvida e potência refletida depende do acoplamento entre a cavidade e a linha de transmissão⁽⁵⁶⁾.

Para a detecção superheterodina utiliza-se um misturador-preamplificador XBH-7-60-12-50-LEL Varian, que recebe uma microonda proveniente da cavidade e outra proveniente do oscilador local, um Gun Oscillator - PM7813 - Philips. O sinal que sai do misturador é amplificado pelo Amplificador de Frequência Intermediária (AFI) e posteriormente é graficado na forma usual.

Os blocos que estão na parte superior da figura (IV.1.1.) e mais a Chave Moduladora são utilizados para modular por pulsos a microonda que chega a amostra.

A frequência de oscilação do Klystron é controlada automaticamente com o auxílio de um amplificador sensível a fase (Lockin - PAR 120).

Técnica de Medidas

A técnica utilizada neste trabalho é a de saturação do sinal de RPE por pulsos de microondas.

Esta consiste basicamente em manter o campo magnético externo estável sobre a ressonância paramagnética e, aplicar um pulso de microonda de maneira a saturar o sinal de RPE. Após a

aplicação do pulso, a potência da microonda cai para um nível tal que este sinal não se satura. Mantendo-se este nível de potência durante um intervalo de tempo maior que o tempo de relaxação spin-rede, observa-se a recuperação do sinal de absorção em função do tempo.

Para tanto, utiliza-se uma chave moduladora de microondas (8735B - Pin Modulator - HP), que tem a propriedade de atenuá-las quando lhe é aplicada uma tensão negativa. A atenuação é função da tensão aplicada.

Assim, mantém-se uma determinada tensão negativa na chave e, num dado instante, lhe é aplicado um pulso de tensão (cuja duração é escolhida pelo experimentador); tal que, durante este intervalo de tempo, a tensão aplicada à mesma vai a zero. Neste caso, a chave deixa de atenuar, aumentando assim a potência de microonda incidente na amostra. Se a duração e intensidade do pulso de microonda forem adequados, o sinal de absorção se saturará durante a aplicação do mesmo.

Após o término do pulso, a tensão na chave volta a ser negativa, mantendo assim um baixo nível de potência sobre a amostra durante um intervalo de tempo no qual se observa a recuperação do sinal de RPE. Enquanto isto, este é observado na tela de um multicanal (8450B - Memory Display - HP).

Este aparelho possui 1000 canais de memória, nos quais é possível armazenar informações, fazendo-se uma varredura em tempo sobre todos eles.

Desta forma, ao se iniciar uma varredura, um sinal que é

função do tempo é aplicado à entrada do aparelho, aquele é armazenado ponto a ponto em cada canal. Durante o processo de varredura, o sinal em questão pode ser observado na tela de um tubo de raios catódicos, que possui um feixe eletrônico para cada canal.

Outra propriedade deste aparelho é a de fazer médias entre os sinais em varreduras consecutivas. Detalhando melhor, um sinal é armazenado na memória do aparelho durante uma varredura. Em seguida, inicia-se outra, e o multicanal faz a média ponto a ponto entre o sinal já armazenado e aquele que está sendo introduzido durante a última varredura. O número de sinais entre os quais se faz a média pode ser escolhido pelo experimentador, bem como o tempo de cada varredura. A vantagem da utilização desta propriedade reside em melhorar a relação sinal/ruído, pois, normalmente os ruídos que acompanham o sinal tem frequências e fases aleatórias, de modo que a média entre várias varreduras sobre aqueles, tende a zero. A relação sinal/ruído será tanto melhor quanto maior for o número de varreduras.

Sincronizando-se o pulso de microonda com o multicanal, de modo que aquele é aplicado a amostra toda vez que se inicie uma varredura, temos que o processo de médias não anula o sinal de RPE em recuperação, mas filtra os ruídos que o acompanhem.

Após algumas varreduras, o sinal resultante pode ser graficado por registrador X,Y.

Controle Automático de Frequência

A frequência de microonda é controlada automaticamente,

de modo que esta fique sempre igual a frequência de ressonância da cavidade, mesmo quando a última varie devido a passagem pela ressonância paramagnética. Este controle automático é obtido, utilizando-se o sinal de referência do Lockin 2 para modular a voltagem do refletor do Klystron numa frequência de 10 kHz, modulando também assim a frequência da microonda.

A potência da microonda refletida pela cavidade em função da frequência do Klystron tem a forma mostrada na figura (IV.1.2.).

Figura (IV.1.2)

A figura (IV.1.3.) mostra um pequeno intervalo em torno da frequência ν_0 de ressonância da cavidade.

Figura (IV.1.3)

As figuras (IV.1.4.) mostram o sinal da modulação que chega ao detector quando a frequência de microonda é igual a frequência de ressonância da cavidade, e quando está ligeiramente deslocada desta.

Figura (IV.1.4)

Quando a frequência de ressonância da cavidade é igual a frequência da microonda, o sinal detectado não contém nenhuma componente da mesma frequência que a de modulação (10 kHz). Quando a frequência de ressonância da cavidade se afasta da microonda, aparece uma componente de 10 kHz no sinal que chega ao detector, e esta é tanto maior quanto mais a frequência da cavidade se afasta da frequência da microonda, desde que o desvio da frequência ν_0 não seja muito grande.

O sinal que sai do detector é aplicado na entrada do Lockin 2. Deste modo, quando a frequência da cavidade se modifica, a componente AC de 10 kHz do sinal se altera em amplitude, resultando um sinal DC na saída do Lockin, que depende da amplitude da componente AC de 10 kHz. Aquele é adicionado à voltagem do refletor, corrigindo assim a frequência gerada pelo Klystron.

Deste modo, o sinal de RPE observado é sempre o sinal de absorção, sem nenhuma mistura com o sinal de dispersão⁽³⁶⁾.

A Detecção

Um detector superheterodino se baseia no seguinte: o sinal de microonda de frequência ν_0 proveniente da cavidade é misturado com outro sinal de microonda de frequência ν_L , proveniente do oscilador local. Estes sinais chegam ao misturador - preamplificador que faz a soma e a diferença entre as duas frequências ($\nu_L \pm \nu_0$), e que tem uma banda de passagem de 12 MHz em torno de 60 MHz. Evidentemente a soma $\nu_0 + \nu_L$ é muito maior que 60 MHz e portanto não é amplificada. Em nosso sistema, o sinal que sai do misturador tem a frequência intermediária, $\nu_L - \nu_0 = 60$ MHz, e é modulado em amplitude pelo sinal de RPE. Aquele é amplificado pelo AFI, que tem uma banda de passagem de 8 MHz em torno de 60 MHz, e em seguida é demodulado para ser graficado na forma usual. O sinal, após a demodulação, sempre carrega consigo uma componente DC. No entanto, a saída J_4 do AFI fornece apenas a sua componente AC, enquanto que a saída TEST fornece a componente AC sobre a componente DC.

Devido os sinais de absorção produzidos pelas amostras utilizadas terem componentes AC muito pequenas, utilizou-se um amplificador Lockin PAR-HR8, cujo sinal de referência é utilizado para modular o campo magnético em torno da ressonância.

O sinal proveniente da saída J_4 do AFI é aplicado na entrada do Lockin 1, que pode ser ajustado para amplificar apenas o primeiro harmônico da frequência de modulação que estiver em fase

com o sinal de referência. Deste modo, obtemos um sinal na saída do Lockin que é proporcional à primeira derivada do sinal de absorção em relação ao campo magnético⁽³⁷⁾. A grande vantagem deste método de detecção é a diminuição dos ruídos, dado que estes tem fases e frequências aleatórias, não sendo pois amplificados pelo Lockin.

Sistema de Pulsos

Daremos aqui os detalhes mais importantes sobre o aparato utilizado para pulsar a chave moduladora de microondas.

Este consiste basicamente de um gerador de pulsos (PG501-Tektronix), cuja saída está ligada à chave moduladora por intermédio de um circuito, que chamaremos aqui de Ajuste Variável, que tem a função de modificar os níveis de tensão que são produzidos pelo gerador de pulsos. O esquema do Ajuste Variável está mostrado na figura (IV.1.5.)

Figura (IV.1.5): Esquema do Ajuste Variável.

A experiência consiste de aplicar pulsos de microonda sobre a amostra a intervalos regulares de tempo, e observar a recuperação do sinal de RPE após cada pulso, na tela do multicanal. Como veremos mais adiante, o intervalo de tempo entre dois pulsos é determinado pelo multicanal. O sinal observado na tela do mesmo, durante uma varredura, após um dado pulso de microonda, já é a média entre o último sinal e todos os outros observados em varreduras anteriores.

Para que o processo de médias não anule o sinal, é necessário que os pulsos de microonda e o sinal de RPE em recuperação estejam sincronizados com o início de cada varredura do multicanal. Para tanto, o gerador de pulsos deve ser disparado sempre que o multicanal inicie uma varredura.

A sequência de eventos que possibilita tal sincronismo será descrita na Secção IV.2.

Equipamentos Auxiliares

Para se trabalhar em baixas temperaturas, foi utilizado um Dewar 8DT - Janis, no qual a amostra fica imersa em hélio líquido. Pode-se alcançar temperaturas mais baixas, diminuindo a pressão de vapor do hélio líquido com o auxílio de uma bomba de vácuo. Controlando-se a velocidade de bombeio, pode-se controlar a temperatura do sistema, dentro do intervalo de 1,8 K até 4,2 K.

A amostra é colocada numa cavidade ressonante de reflexão, num local onde o campo magnético da microonda é máximo. Esta é uma cavidade de latão com dimensões 21,8x22,8x10,2 mm, recoberta

por uma fina camada de ouro, e que opera no modo TE₁₀₁. O seu fator de qualidade quando imersa em hélio líquido é em torno de 2000.

Para se utilizar esta cavidade, a amostra deve ser fina, e deve ser colada em uma de suas paredes internas, onde o campo elétrico da microonda é nulo, pois a introdução de um dielétrico, numa região da cavidade onde o campo elétrico da microonda não é nulo, prejudica tanto o acoplamento como o fator de qualidade da cavidade.

IV.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os sinais observados na tela do multicanal foram obtidos da saída (recorder output) do Lockin 1. Isto porque as amostras utilizadas davam sinais de absorção muito pouco intensos, tornando assim necessário a sua amplificação. Utilizando-se o multicanal é possível se obter um sinal de absorção razoavelmente limpo de ruídos mesmo sem o auxílio do Lockin.

No entanto, para se obter um resultado correto, é necessário que o equipamento mantenha as mesmas condições durante todo o processo de medida, pois uma pequena variação nas condições pode prejudicar bastante o processo de médias realizadas pelo multicanal. No nosso caso, estas condições dificilmente são mantidas, dado que o tempo gasto numa medida é muito longo (da ordem de uma hora), aumentando assim a possibilidade de ocorrer alguma variação nas condições do equipamento enquanto se realiza a experiência.

Já com o auxílio do Lockin este problema praticamente não

ocorre, pois o número de varreduras do multicanal necessário para se obter uma boa relação sinal/ruído é pequeno, diminuindo assim o tempo necessário para se obter um bom resultado.

Por outro lado, o campo magnético externo não é estabilizado sobre o máximo do sinal de absorção, mas sim sobre o máximo de sua derivada em relação ao campo.

A figura (IV.2.1.) mostra passo a passo a sequência de eventos que possibilitam a aplicação de pulsos de microondas sincronizados com o multicanal. Como os pulsos são aplicados a intervalos de tempo regulares, a figura (IV.2.1.) mostra apenas um período de sequência de pulsos. O período entre dois pulsos é igual ao tempo que o multicanal gasta para fazer uma varredura, mais um intervalo de tempo que o mesmo pode esperar entre o final de uma varredura e o início de outra (post analysis delay). Este tempo de espera pode ser escolhido pelo experimentador, entre zero e dez segundos. A razão desta espera é aumentar ainda mais o período entre dois pulsos, para que o sinal de RPE possa se recuperar totalmente antes de receber o próximo pulso.

Os eventos mostrados na figura (IV.2.1.), os quais são descritos abaixo, ocorrem nos pontos (a), (b), (c), (d), (e) e (f) da figura (IV.1.1.).

O início de toda a sequência é dado pelo multicanal que, ao iniciar uma varredura emite um pulso de 3 μ seg em (a), que é utilizado para disparar um gerador de rampas (RG-501 - Tektronix). Em (b), a rampa é utilizada para disparar o gerador de pulsos. A função do gerador de rampas é a de atrazar o pulso de microonda em relação ao início da varredura do multicanal possibilitando assim

Figura (IV.2.1): Sequência de eventos para se medir os tempos de relaxação.

a observação do sinal de RPE antes de receber o pulso. Este atraso é devido ao fato de que o gerador de pulsos é disparado apenas quando o sinal aplicado na sua entrada (external trigger) tem um nível superior a 1,4 volts. Podemos então escolher este tempo de atraso, controlando-se a amplitude e duração da rampa. A duração dos pulsos pode ser controlada, operando o gerador no modo interno ou externo de duração.

Quando no modo interno, pode-se obter pulsos de durações entre 10 nseg até 100 mseg, pulsos mais longos que 100 mseg podem ser obtidos operando-se o gerador no modo externo. Neste caso, o início do pulso é dado quando a rampa atinge 1.4 volts e o seu final coincide com o término da rampa.

Em (c), é utilizada uma continuação de 50 Ω para acoplar a impedância da chave moduladora de microondas e do Ajuste Variável à saída do gerador de pulsos. Em (d), os níveis de tensão da saída do gerador de pulsos são modificados pelo Ajuste Variável, e chega à chave moduladora em (e), possibilitando assim um controle sobre a potência do pulso de microondas.

Em (f), o sinal amplificado pelo Lockin 1 é introduzido no multicanal. Após um determinado número de varreduras deste, o sinal resultante é graficado por um registrador X,Y.

Nas medidas realizadas com KCN não se utilizou o gerador de rampas, sendo que o gerador de pulsos era disparado diretamente pelo multicanal. Desta forma não nos é possível determinar com precisão a intensidade do sinal do RPE antes de receber o pulso de microonda.

Esta experiência foi realizada desta forma porque na época não nos ocorreu a outra possibilidade.

Já as medidas com KCl foram realizadas com o equipamento completo.

Na figura (IV.2.1.) temos que:

$t=0$: instante no qual o multicanal inicia a primeira varredura e emite um pulso de 3μ seg que é utilizado para disparar o gerador de rampas;

$t=t_P$: instante em que a rampa atinge a tensão suficiente para disparar o pulso;

t : tempo de duração do pulso;

t_R : tempo de duração da rampa;

t_E : tempo de espera do multicanal entre o final de uma varredura e o início da outra;

t_{rec} : tempo de recuperação do sinal de RPE;

t_V : tempo de uma varredura do multicanal;

v_i : nível de tensão mínimo na entrada do gerador de pulsos para que este dispare;

v_R : amplitude da rampa;

v_P : amplitude do pulso que chega à chave moduladora;

p : potência da microonda na qual se observa a recuperação do sinal de RPE;

P : potência da microonda de saturação que chega a amostra durante o pulso.

Com o KCL, realizamos medidas aplicando-se pulsos de curta duração (100 mseg), e aplicando-se pulsos de longa duração (2 a 5 seg). Os gráficos (c) e (c') da figura (IV.2.1.) mostram as durações dos pulsos utilizados nos dois tipos de medidas explicadas acima, ou seja, numa dada experiência ou ocorre (c) ou (c').

A figura (IV.2.1.) se divide em:

- (a) $t=0$: início da sequência de eventos;
- (b) $t=t_p$: a rampa atinge o nível v_i ;
- (c) $t=t_p$: o pulso é disparado, sendo Δt controlado pelo modo interno de duração dos pulsos (experiência com pulsos de curta duração);
- (c') $t=t_p$: o mesmo que em (c), sendo Δt controlado pelo modo externo de duração dos pulsos (experiência com pulsos de longa duração);
- (d) $t=t_p$: pulso que chega à chave moduladora após deixar o Ajuste Variável;
- (e) níveis de potência que chegam a amostra antes, durante e depois do pulso;
- (f) recuperação do sinal de RPE observado na tela do multicanal.

A atenuação dada pela chave moduladora pode ser controlada no intervalo entre zero e 90 dB, conforme o nível de tensão negativa que lhe é aplicado.

IV.3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de KCN foram preparadas a partir de monocristais puros, crescidos pelo método Czochralski.

A coloração destes cristais foi obtida pelo processo de coloração aditiva. Este método de coloração consiste em colocar as amostras juntamente com uma pequena quantidade de potássio metálico no interior de um tubo de aço inoxidável, em atmosfera de N_2 , e, em seguida aquecer o tubo a uma temperatura próxima do ponto de fusão do cristal. Após algumas horas, as amostras devem ser esfriadas rapidamente, para se evitar a locomoção térmica dos centros F dentro do cristal, evitando assim a formação de pares de centros. A figura (IV.3.1.) mostra alguns detalhes do equipamento de coloração.

As amostras devem ser mantidas na escuridão, para evitar a excitação dos centros para a banda de condução do cristal por radiação ultravioleta.

Os centros F obtidos desta forma não apresentam a estabilidade que se observa em alguns halogenetos alcalinos. Mesmo guardando as amostras em caixas escuras os centros desaparecem após alguns dias. Já em temperaturas de nitrogênio líquido ou mais baixas, eles são bastante estáveis.

Para a realização das nossas experiências, os cristais coloridos eram colocados no criostato, à temperatura de nitrogênio líquido, imediatamente após serem retirados do tubo de coloração.

Foram realizadas várias tentativas de coloração, variando

Figura (IV.3.1): Equipamento para a coloração aditiva.

uma por vez as condições: pressão de N_2 dentro do tubo, temperatura e o tempo de exposição ao vapor de potássio. As condições nas quais obtivemos os melhores resultados foram:

Pressão de N_2 : 2 atm

Temperatura: 550 °C

Tempo: 12 horas.

O resultado obtido com estas condições foi a coloração de uma fina camada do cristal, de menos de 1 mm de profundidade.

Devido as dimensões da cavidade de ressonância utilizada, e a geometria do campo de microonda dentro da mesma, as dimensões das amostras eram aproximadamente 10x5x2 mm. A variação da concentração ao longo da espessura era muito grande, pois, enquanto uma das faces da amostra apresentava uma alta concentração, a outra estava praticamente descolorida.

A espectroscopia óptica acusou uma concentração de 2×10^{18} centros/cm³. No entanto esta era a concentração média da amostra, o que nos leva a crer que a concentração na face mais colorida era bem mais alta. A coloração pela técnica de irradiação do cristal com raios X apresenta uma coloração mais homogênea. No entanto, as medidas de ressonância paramagnética mostram o aparecimento de uma linha de absorção localizada no centro do espectro devido aos centros F. Esta linha não aparece nos espectros obtidos das amostras coloridas aditivamente, o que nos leva a crer que este método de coloração cria algum outro centro além dos centros F⁽⁴⁾.

Alguns detalhes sobre RPE em cristais coloridos por raios X podem ser encontrados na referência (4).

As amostras de KCl utilizadas foram coloridas aditivamente, sendo que a concentração nestas é bastante uniforme ao longo de todo o cristal, e os centros F são bastante estáveis mesmo em temperatura ambiente.

A concentração de centros F nestas amostras, obtidas por espectroscopia óptica era de 10^{18} centros/cm³.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

V.1. APRESENTAÇÃO GERAL DOS RESULTADOS

Na Seção (II.2) foram apresentados alguns espectros de RPE relativos aos centros F em KCN, e também alguns comentários sobre as propriedades deste sistema.

Aqui, apresentaremos e discutiremos apenas os resultados obtidos nas medidas de relaxação. Para realizar tais medidas, utilizamos o equipamento e a técnica apresentados no Capítulo IV.

Nesta seção apenas apresentaremos os resultados, sobre os quais discutiremos mais adiante. Dividiremos os resultados em dois grupos:

- i) Medidas de tempos de relaxação em centros F em KCN;
- ii) Medidas de tempos de relaxação em centros F em KCl.

As medidas relativas ao KCl foram realizadas objetivando a comparação com os resultados do KCN e, com outros trabalhos realizados com aquele cristal.

Ambas as amostras continham aproximadamente a mesma concentração de centros F ($\sim 10^{18}$ centros/cm³).

Figura (V.1.1): Sinal de RPE dos centros F em KCN a $4,2^\circ\text{K}$.

Cronologicamente, realizamos primeiro as medidas com o KCN, onde observamos um comportamento diferente daquele esperado pela relaxação spin-rede de centros F isolados.

Então realizamos as medidas com o KCl, o que possibilitou concluir que aquele comportamento não era exclusivo do KCN, como veremos mais adiante.

A figura (V.1.1) mostra a derivada do espectro de absorção de microonda pelos centros F em KCN, em relação ao campo magnético externo.

O campo magnético no qual realizamos nossas medidas é mantido fixo sobre o máximo da derivada do sinal de absorção, como está indicado pela seta na figura (V.1.1).

A figura (V.1.2a) mostra a recuperação do sinal de RPE em função do tempo, após a aplicação de um pulso de microonda. As condições experimentais estão descritas abaixo.

- Condições experimentais nº 1

Sistema: Centros F em KCN

Temperatura: 4,2 °K

Campo magnético: 3262 Gauss

Duração do pulso: 100 mseg

Atenuação da microonda durante a observação da recuperação: 73 dB

Atenuação da microonda durante o pulso: 33 dB

Frequência da microonda: 9,18 GHz

Constante de tempo do lockin: 10 mseg

Tempo de varredura do multicanal: 20 seg

Tempo de espera: 10 seg.

Figura (V.1.2a): Recuperação da magnetização dos centros F em KCN
à 4,2 °K após o pulso.

Figura (V.1.2b): $Z(t)$ obtida a partir da Figura (V.1.2a).

Observação: As figuras de recuperação obtidas no laboratório contém um pouco de ruídos. As figuras apresentadas aqui foram obtidas tomando uma média entre os ruídos. Esta média foi realizada manualmente.

Para obter a figura (V.1.2b), estimamos o valor de equilíbrio do sinal de absorção, o qual está representado pela linha base na figura (V.1.2a), medimos as distâncias da curva à linha base em vários instantes e, lançamos estes pontos num papel monolog. Neste caso, a figura (V.1.2b) representa a função $\ln Z(t)$ em função do tempo, com

$$Z(t) = \frac{M_0 - M(t)}{M_0} \quad (V.1.1)$$

onde M_0 é a magnetização de equilíbrio e $M(t)$ a magnetização no instante t .

Se o sistema de spins trocasse energia apenas com a rede, obteríamos uma reta no papel monolog, cujo coeficiente angular seria T_1^{-1} , o que caracterizaria um comportamento exponencial para a recuperação da magnetização. No entanto a figura (V.1.2b) mostra que tal não ocorre.

Realizamos também uma medida à 1,8 °K e obtivemos o resultado apresentado nas figuras (V.1.3a) e (V.1.3b), com as seguintes condições

- Condições experimentais nº 2

Temperatura: 1,8 °K

Tempo de varredura do multicanal: 50 seg

Figura (V.1.3a): Recuperação da magnetização dos centros F em KCN
a 1,8 °K após o pulso.

Figura (V.1.3b): $Z(t)$ obtida a partir da Figura (V.1.3a).

As outras condições são as mesmas da experiência anterior.

Para o KCl , utilizamos a mesma técnica de medidas.

Os resultados apresentados nas figuras (V.1.4c) e (V.1.4b) foram obtidos com as seguintes condições:

- Condições experimentais nº 3

Sistema: centros F em KCl

Temperatura: $4,2^{\circ}K$

Campo magnético: 3266 Gauss

Duração do pulso: 100 mseg

Atenuação durante a observação: 71 dB

Atenuação durante o pulso: 24 dB

Frequência da microonda: 9,23 GHz

Constante de tempo do lockin: 10 mseg

Tempo de varredura do multicanal: 20 seg

Aqui também podemos observar que a recuperação não é exponencial.

As amostras utilizadas tinham concentrações de centros F razoavelmente altas. Desta forma, a interação entre centros pode produzir outros tipos de relaxação que concorrem com a relaxação spin-rede, tais como a relaxação cruzada⁽¹⁵⁾⁽³⁵⁾, a difusão espectral da magnetização⁽³⁸⁾ e outros⁽³⁹⁾.

Alguns detalhes sobre a relaxação cruzada estão apresentados na Seção (III.2).

Quanto a difusão espectral, faremos algumas considerações mais adiante e, uma discussão mais detalhada a respeito pode

Figura (V.1.4a): Recuperação da magnetização dos centros F em KCl após um pulso de 100 mseg de duração.

Figura (V.1.4b): $Z(t)$ obtida a partir da Figura (V.1.4a).

ser encontrada na referência (36).

Se os tempos característicos destas relaxações forem menores ou da mesma magnitude de T_1 , o que se observa é uma mistura de relaxação spin-rede com os outros tipos de relaxação. Estas de vem ser as causas do comportamento não exponencial observado.

A seguir discutiremos os resultados obtidos. Primeiramente consideraremos que estão envolvidas a relaxação cruzada e a spin-rede.

V.2. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Consideremos que a magnetização evolua para o equilíbrio segundo a equação que foi obtida na Seção (III.2):

$$M(t) = M_o \left[1 + \alpha e^{-t/T_1} - (1 + \alpha) e^{-t/\tau} \right] \quad (V.2.1)$$

onde

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{T_1} + \frac{2}{T_{21}} \quad (V.2.2)$$

Aqui, T_1 , T_{21} e α são parâmetros desconhecidos, os quais tentaremos obter experimentalmente. Calcularemos estes parâmetros de modo a ajustar a expressão (V.2.1) com as curvas obtidas experimentalmente.

A expressão teórica que tentaremos ajustar é:

$$Z(t) = \frac{M_o - M(t)}{M_o} = e^{-t/T_1} (1 - \alpha + \alpha e^{-t/a}) \quad (V.2.3)$$

onde $a = T_{21}/2$.

Figura (V.2.1): Ilustração do processo de obtenção de T_1 e T_{21} .

A figura (V.2.1) ajudará a ilustrar o procedimento que descreveremos a seguir. Esta figura foi obtida da expressão

$$Z(t) = e^{-t/23,3} (0,6 e^{-t/3,6} + 0,4) \quad (V.2.4)$$

ou seja, fizemos $T_1 = 23,3$ seg; $T_{21} = 7,2$ seg e $\alpha = 0,6$.

Observação: Estes resultados foram obtidos com o auxílio de um computador, ajustando-se pelo método dos mínimos quadrados. a expressão (V.2.3) à curva experimental (V.1.3a).

Da equação (V.2.3) obtemos:

$$\ln Z(t) = -\frac{t}{T_1} + \ln(1 - \alpha + \alpha e^{-t/a}) \quad (V.2.5)$$

Então

$$\frac{d}{dt} \ln Z(t) = -\frac{1}{T_1} - \frac{\alpha e^{-t/a}}{1 - \alpha + \alpha e^{-t/a}} \quad (V.2.6)$$

nos dá a inclinação da reta tangente à curva no papel monolog num instante t .

Para $t = 0$

$$\frac{d}{dt} \ln Z(t=0) = -\frac{1}{T_1} - \frac{\alpha}{a} \quad (V.2.7)$$

Chamo

$$\frac{1}{b} = \frac{1}{T_1} + \frac{\alpha}{a} \quad (V.2.8)$$

Tomemos agora uma reta tangente à curva num ponto $t=t_0 \gg a$.

Chamando Z_1 a ordenada do ponto de intersecção desta reta com o eixo $t = 0$, obtemos a sua equação:

$$\ln Z(t) = \ln Z_1 - \beta t \quad (\text{V.2.9})$$

Então

$$\frac{d}{dt} \ln Z(t=t_0) = -\beta \quad (\text{V.2.10})$$

ou seja

$$\beta = \frac{1}{T_1} + \frac{\alpha}{1+\alpha} e^{-t/a} \quad (\text{V.2.11})$$

Mas, se $t_0 \gg a$, podemos dizer que

$$\beta \approx \frac{1}{T_1} \quad (\text{V.2.12})$$

Isto equivale dizer que para $t \gg a$ o sistema de spins já atingiu um equilíbrio interno e, agora só troca energia com a rede.

No instante $t = t_0$, $\ln Z = \ln Z_1 - t_0/T_1$, a qual substituída na equação (V.2.5) fornece

$$Z_1 = 1 - \alpha + \alpha e^{-t_0/a} \quad (\text{V.2.13})$$

onde utilizamos a aproximação $\ln(1+x) \approx x$ para $x \ll 1$.

Chamando $\frac{\alpha}{a} = A$ podemos reescrever as equações (V.2.8) e (V.2.13):

$$A = \frac{1}{b} - \frac{1}{T_1} \quad (\text{V.2.14})$$

$$Z_1 = 1 - aA(1 - e^{-t_0/a}) \quad (V.2.15)$$

Aqui conhecemos T_1 , b e, portanto A . Neste caso, o único parâmetro desconhecido é a .

Se $t_0 \gg a$ podemos dizer que

$$a \approx \frac{1 - Z_1}{A} \quad (V.2.16)$$

ou seja

$$T_{21} \approx 2 \frac{1 - Z_1}{A} \quad (V.2.17)$$

Analizemos a figura (V.2.1).

O coeficiente angular da reta tangente à curva em $t = 0$ é $-1/b$. Identificamos na figura que $b = 5,2$ seg.

Portanto $1/b = 0,19 \text{ seg}^{-1}$.

A reta que passa por $t_0 = 28$ seg tem coeficiente angular $-1/T_1$.

Pela figura, $T_1 = 23,6$ seg. Então $1/T_1 = 0,04 \text{ seg}^{-1}$. Neste caso, $A = 0,15$ e, Z_1 , que é obtido diretamente da figura vale $0,4$.

Utilizando-se a equação (V.2.17) obtemos $T_{21} = 8,0$ seg. Também obtemos $\alpha = 0,6$.

Os valores de T_1 , T_{21} e α assim obtidos estão bastante próximos daqueles que aparecem na equação (V.2.4), a qual gerou os pontos da figura (V.2.1).

Os valores de T_1 e T_{21} obtidos desta forma, para o KCN

estão apresentados na Tabela (V.2.1), e para o KCl na Tabela (V.2.2).

Tabela (V.2.1) - T_1 e T_{21} experimentais (KCN).

Número	1	1	1	2
T ($^{\circ}$ K)	4,2	4,2	4,2	1,8
T_1 (seg)	9,6	8,0	13,0	23,6
T_{21} (seg)	8,5	3,1	4,4	8,0

Tabela (V.2.2) - T_1 e T_{21} experimentais (KCl).

Número	3	3
T_1 (seg)	9,0	12,4
T_{21} (seg)	3,1	3,5

Os números que aparecem no topo das tabelas indicam as condições experimentais, as quais estão descritas no texto.

Analisaremos primeiramente o caso do KCN. Observando a Tabela (V.2.1) podemos notar que, para as mesmas condições, obtivemos resultados diferentes, principalmente para T_{21} .

Ainda mais, em se tratando de um tipo de relaxação que não envolve a rede, o valor de T_{21} obtido à 1,8 $^{\circ}$ K deve ser o mesmo que aqueles obtidos à 4,2 $^{\circ}$ K.

Estas divergências nos resultados nos permite avaliar o erro experimental.

Apesar do número de medidas ser pequeno, calcularemos um

valor médio para T_{21} e T_1 , e calcularemos um desvio médio deste valor. Neste caso,

$$\overline{T_{21}} = 6,0 \text{ seg} \quad \text{e} \quad \overline{\Delta T_{21}} = 2,3 \text{ seg}$$

$$\overline{T_1} = 10,2 \text{ seg} \quad \text{e} \quad \overline{\Delta T_1} = 1,9 \text{ seg} \quad (4,2^\circ \text{K})$$

Então o erro experimental nas quatro medidas de T_{21} é de 38% e, nas três medidas de T_1 é 19%.

Faremos agora uma breve análise sobre algumas possíveis fontes de erros nas medidas destes tempos.

i) O cálculo de T_{21} envolve o valor de T_1 . O erro cometido na medida de $Z(t)$ aumenta conforme a curva de recuperação se aproxima da linha base, o que provoca um erro na obtenção de T_1 , o qual afeta o cálculo de T_{21} .

ii) Não sabemos com rigor o valor da magnetização de equilíbrio, de modo que a linha base não é bem determinada. Para avaliar quanto isto afeta as medidas, tomamos uma linha base 1 cm acima daquela que forneceu os resultados que aparecem na segunda coluna da Tabela (V.2.1) e, obtivemos $T_{21} = 3,6 \text{ seg}$ e $T_1 = 9,0 \text{ seg}$.

iii) Mesmo após fazer médias, com o multicanal, entre várias varreduras, a relação sinal/ruído nas curvas de recuperação é um pouco pequena. Isto pode introduzir erros na avaliação das curvas apresentadas na Seção (V.1).

iv) Devido o sinal observado ser muito pequeno, trabalhamos no limite de sensibilidade do aparelho, o que pode provocar certas instabilidades no equipamento.

O tempo necessário para se obter três medidas consecutivas

é longo (em torno de 30 minutos) e, durante este tempo observamos variações no ganho do amplificador de frequência intermediária. Estas flutuações provocam variações na amplitude do sinal que chega ao multicanal de forma que as três curvas de recuperação se apresentam ligeiramente diferentes.

Certamente não ocorrem variações na temperatura do cristal, dado que este encontra-se imerso num banho de hélio líquido. Estes fatores, agindo conjuntamente podem causar flutuações observadas na Tabela (V.2.1). Para este trabalho não realizamos nenhum modelo teórico que nos permite prever valores para T_{21} .

Análise sobre T_1 dos centros F em KCN:

Baseado nos modelos apresentados na Seção (III.1), podemos prever os valores para T_1 .

A Tabela (V.2.3) fornece os dados sobre o KCN necessários para efetuar os cálculos de T_1 . Os dados apresentados nas 1^a e 3^a linhas da tabela pressupõe que o cristal é cúbico. Já as 2^a e 4^a linhas supomos que a rede é ortorrômbica.

Os valores de T_1 previstos teoricamente estão apresentados na Tabela (V.2.4). Esta tabela compõe-se de:

Coluna nº 1: Processo direto - rede cúbica

Coluna nº 2: Processo direto - rede ortorrômbica

Coluna nº 3: Processo direto + processo Raman - rede cúbica

Coluna nº 4: Processo direto + processo Raman - rede ortorrômbica

Coluna nº 5: Processo direto - rede cúbica

TABELA (V.2-3)

nº	T (°K)	ν (G Hz)	V (10^5 cm/seg)	ρ (g/cm ³)	a (Å)	η	N _S	r _{ℓS} (Å)	ν_S (MHz)
1	4,2	9,12	1,0	1,58	3,26	2,40	6	3,26	17,06
2	4,2	9,12	1,0	1,58	3,07	2,40	N ₁ = 2 N ₁ = 4	r _{ℓ1} = 3,07 r _{ℓ2} = 3,27	ν_1 = 20,00 ν_2 = 16,50
3	1,8	9,12	1,0	1,58	3,26	2,40	6	3,26	17,06
4	1,8	9,12	1,0	1,58	3,07	2,40	N ₁ = 2 N ₁ = 4	r _{ℓ1} = 3,07 r _{ℓ2} = 3,27	ν_1 = 20,00 ν_2 = 16,50

Dados sobre o KCN

TABELA (V.2-4)

nº	1	2	3	4	5	6
T (°K)	4,2	4,2	4,2	4,2	1,8	1,8
T ₁ (teórico) (seg)	39,2	34,0	38,2	33,0	91,6	79,4
T ₁ (exp) (seg)	10,2	,0,2	10,2	10,2	23,6	23,6

Valores de T₁ teóricos e experimentais

Coluna nº 6: Processo direto - rede ortorrômbica

O valor experimental de T_1 à 4,2 °K apresentado na tabela é a média dos valores da Tabela (V.2.1).

Podemos notar que os resultados previstos teoricamente são maiores que aqueles obtidos experimentalmente por um fator aproximadamente 4. A principal razão disto é que o nosso modelo pressupõe que a relaxação spin-rede se dá através da interação de centros isolados com a rede; suposição que só é válida se a concentração de centros for baixa.

Numerosas tentativas de medir T_1 de centros F em halogenetos alcalinos já foram realizadas⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾, e sempre houveram discrepâncias não apenas entre os resultados experimentais e teóricos, mas também entre os resultados experimentais obtidos por diversos autores.

No entanto, Feldman et al⁽³⁹⁾ apontam uma possível causa das dificuldades de se medir o tempo de relaxação intrínseco aos centros isolados. Esta está basicamente na formação de conglomerados de centros quando se trabalha em concentrações suficientemente grandes para permitir o uso de técnicas ressonantes.

Considerando-se a interação hiperfina e o processo direto, espera-se que T_1^{-1} seja proporcional à H^2 . No entanto, o que Feldman⁽³⁹⁾ observou foi que, para campos superiores a 5 KGauss, o comportamento de T_1 coincide com aquele previsto pela teoria. Mas em campos mais baixos, os valores de T_1^{-1} se desviam daqueles esperados, de uma maneira tal que os tempos medidos são menores que os previstos. Isto porque em campos altos, a energia Zeeman dos

centros isolados pode ser grande o suficiente para que as perturbações devidas às interações entre centros se tornem desprezíveis.

Num trabalho posterior⁽⁴²⁾, os mesmos autores realizaram medidas de T_1 para os centros F em KCl em diversas concentrações e, diversas condições de exposição à luz.

Observaram que, quanto maior a concentração, menores são os tempos observados. Mais ainda, o desvio do comportamento intrínseco aparece em campos cada vez mais elevados.

Incidência de luz sobre a banda F mostrou que T_1 depende do tempo de exposição de maneira similar à dependência com a concentração.

Feldman et al⁽⁴²⁾ propuseram então a existência de um outro centro, o qual chamaremos de centro X, para o qual o centro F pode entregar energia Zeeman de diversas maneiras e, cujo tempo de relaxação spin-rede, τ_x , é menor que aquele do centro F isolado.

Algumas maneiras pelas quais os centros F podem entregar energia Zeeman aos centros X são⁽⁴²⁾:

- i) Difusão espacial da energia Zeeman;
- ii) Relaxação cruzada;
- iii) Difusão espectral da energia Zeeman.

Se o tempo característico de alguma destas formas de troca de energia for menor que T_1 do centro F, o que se observa é basicamente o tempo de relaxação τ_x , ou uma combinação deste com T_1 , da forma $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_x} + \frac{1}{T_1}$.

Evidentemente, os tempos envolvidos dependem da "história" da amostra (concentração, temperatura, luz, método de colora-

ção, etc...).

Glinchuk et al⁽⁴³⁾ propuseram um modelo para o centro X. Este consiste em admitir a existência de pares de centros, cujas distâncias entre os centros de um mesmo par são pequenas o suficiente para haver uma interação de exchange apreciável.

O mecanismo de interação pelo qual se dá a relaxação spin-rede é a modulação da interação hiperfina. Neste caso, o hamiltoniano deste sistema é

$$\mathcal{H} = g\mu_B H(S_{1z} + S_{2z}) - g_N\mu_N H(I_{1z} + I_{2z}) + J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + A(\vec{S}_1 \cdot \vec{I}_1 + \vec{S}_2 \cdot \vec{I}_2) \quad (\text{V.2.18})$$

onde o primeiro e o segundo termos descrevem as interações Zeeman eletrônica e nuclear respectivamente, o terceiro termo descreve a interação de exchange entre os centros de um par e, o quarto termo descreve a interação hiperfina.

Observação: No caso de centros F em KCl, podemos escrever a parte da interação hiperfina da seguinte forma

$$\mathcal{H}_{hfs} = \sum_m A_m (\vec{S}_1 \cdot \vec{I}_{1m} + \vec{S}_2 \cdot \vec{I}_{2m}) \quad (\text{V.2.19})$$

onde a soma é sobre todos os núcleos

Expandindo (V.2.18) numa série em termos dos deslocamentos relativos dos núcleos e eletrôn obtemos

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V \quad (\text{V.2.20})$$

onde $\mathcal{H}_0$ contém as interações Zeeman mais as interações de exchange e hiperfina consideradas nas posições de equilíbrio dos centros e núcleos e, V é a expansão

$$V = V_1 + V_2 + \dots \quad (V.2.21)$$

onde V_1 , o termo de primeira ordem nos deslocamentos é responsável pelo processo direto e, V_2 , o termo de segunda ordem, é responsável pelo processo Raman.

A Figura (V.2.2) mostra a dependência do tempo de relaxação spin-rede esperado pela teoria, τ ⁽⁴³⁾, juntamente com os pontos experimentais obtidos na referência (42), para várias concentrações de centros F, à 4,2 °K.

As curvas teóricas foram obtidas admitindo a existência da relaxação spin-rede do centro F isolado simultaneamente com a do centro X.

Figura (V.2.2) ⁽⁴³⁾: Dependência do tempo de relaxação previsto pela referência (43) com o campo magnético, à 4,2 °K, para várias concentrações de centros F. Os pontos experimentais são aqueles da referência (42).

A referência (43) prevê que τ tem a mesma dependência com a temperatura que T_1 do centro F isolado, o que pode ser verificado também na referência (39).

No nosso caso, podemos supor a existência de conglomerados de centros F e, também verificamos, para duas temperaturas, que a dependência com esta é aquela prevista pelo processo direto.

Com os resultados da Tabela (V.2.2), para 4,2 °K e 1,8°K obtemos:

$$\frac{T_1 (1,8 \text{ } ^\circ\text{K})}{T_1 (4,2 \text{ } ^\circ\text{K})} = \frac{23,6}{10,2} = 2,3 \quad \text{e} \quad \frac{4,2 \text{ } ^\circ\text{K}}{1,8 \text{ } ^\circ\text{K}} = 2,3 \quad (\text{V.2.22})$$

Altas Temperaturas

Medidas de T_1 de centros F em KCN pela técnica de saturação por onda contínua foram realizadas por Farach et al⁽²²⁾ em temperaturas acima de 77 °K.

Esta técnica fornece uma medida indireta de T_1 , o que torna necessário a realização de certas hipóteses de trabalho. Neste caso, supos-se que a linha de absorção dos centros F é homogeneamente alargada.

Esta hipótese prevê um tempo de relaxação maior que o tempo real⁽²²⁾. Portanto, os resultados apresentados estipulam um teto máximo para T_1 . Estes resultados são:

$$T = 300 \text{ } ^\circ\text{K} - T_1 < 7,2 \times 10^{-6} \text{ seg}$$

$$T = 90 \text{ } ^\circ\text{K} - T_1 < 5,8 \times 10^{-6} \text{ seg}$$

$$T = 77 \text{ } ^\circ\text{K} - T_1 < 4,1 \times 10^{-3} \text{ seg}$$

Calcularemos agora os valores de T_1 para estas temperaturas, utilizando a equação (III.1.67), a qual supõe o processo Raman e, que a aproximação de Debye para os fonons é válida.

Assim obtemos

$$T = 300 \text{ }^\circ\text{K} - T_1 = 2,8 \cdot 10^{-7} \text{ seg}$$

$$T = 90 \text{ }^\circ\text{K} - T_1 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ seg}$$

$$T = 77 \text{ }^\circ\text{K} - T_1 = 4,9 \cdot 10^{-5} \text{ seg}$$

onde, para 300 $^\circ\text{K}$ supusemos a rede cúbica e, para 77 $^\circ\text{K}$ e 90 $^\circ\text{K}$ supusemos a rede ortorrômbica, ou seja, utilizamos a equação (III.1.71) fazendo

$$T_1^{-1} = (C_1 + C_2) T^2 \quad (\text{V.2.23})$$

onde C_1 corresponde à interação com os dois potássios mais próximos e, C_2 aos quatro mais distantes.

Nestas temperaturas vimos que os tempos de relaxação spin-rede dos centros F isolados previstos pelo nosso modelo, são bem menores que os tetos estipulados pela experiência.

Usando a equação (III.1.71) para centros F em KCl obtemos

$$T_1^{-1} = 5,1 \times 10^{-2} T^2 \quad (\text{V.2.24a})$$

A referência (11) fornece o valor experimental da constante de proporcionalidade entre T_1^{-1} e T^2 para os centros F em KCl . Dai obtemos:

$$T_1^{-1}(\text{exp}) = 5,2 \times 10^{-1} T^2 \quad (\text{V.2.24b})$$

Fizemos $\theta_D = 230 \text{ }^\circ\text{K}^{(44)}$ nas equações (V.2.23) e (V.2.24). Este

resultado também é coerente com os apresentados na referência (39).

Supondo válida a aproximação de Debye esperamos que o nosso modelo seja mais correto em 77 °K que em 300 °K.

Para 77 °K obtemos para o caso do KCl:

$$T_1(\text{teórico}) = 3,3 \times 10^{-3} \text{ seg}$$

$$T_1(\text{exp}) = 3,2 \times 10^{-4} \text{ seg}$$

Ou seja, para os centros F em KCl, o nosso modelo erra por um fator 10 no sentido a dar tempos maiores que os experimentais. No entanto, o resultado obtido por Farach⁽²²⁾ à 77 °K estipula um teto 100 vezes maior que o valor dado teoricamente.

Supondo que, também para os centros F em KCN o nosso modelo erra por um fator da ordem de 10, no mesmo sentido que para o KCl, podemos dizer que o valor provável para T_1 esteja em torno de 5×10^{-4} seg.

Para $T = 90^\circ$ o nosso modelo prevê um valor para T_1 mais próximo daquele para $T = 77^\circ \text{K}$. No entanto o teto estipulado por Farach⁽²²⁾ está mais próximo daquele obtido para $T = 300^\circ \text{K}$. Podemos supor que este comportamento é devido a medida de T_1 ter sido realizada numa temperatura pouco acima da temperatura da segunda transição de fase do KCN. Provavelmente se dão grandes mudanças nas constantes elásticas do cristal quando a temperatura se aproxima de 83 °K.

Faremos agora uma breve análise sobre os parâmetros que afetam mais criticamente o cálculo de T_1 .

Para o processo direto temos

$$T_1^{-1} \propto v^{-5} \quad (\text{V.2.25})$$

e para o processo Raman temos

$$T_1^{-1} \propto \theta_D^5 v^{-10} \quad (\text{V.2.26})$$

Os dois parâmetros mais críticos são a temperatura de Debye e a velocidade do som no cristal.

As informações que temos a respeito destes dois parâmetros não são muito precisas.

A temperatura de Debye é avaliada a partir de um modelo teórico proposto por Suga et al⁽¹⁸⁾, o qual envolve uma série de suposições. Baseados no trabalho de Suga⁽¹⁸⁾, assumimos que $\theta_D = 220^\circ\text{K}$, o que parece um resultado razoável comparado com a temperatura de Debye do KCl.

Para avaliarmos a velocidade do som em temperaturas abaixo de 83°K , partimos dos resultados experimentais obtidos por Rehwald et al⁽²⁹⁾, os quais mencionamos na Seção (III.3).

Rehwald⁽²⁹⁾ apresenta valores experimentais para C_{11} e C_{44} , o que nos permite calcular as velocidades transversal e longitudinal na direção $[100]$ do cristal em temperaturas entre 50°K e 100°K .

Sabemos que neste intervalo de temperatura o cristal de KCN já se encontra na fase ortorrômbica e, mais ainda, já não é um monocristal, ~~e sim um sólido composto~~ de seis domínios monocristalinos ortorrômbicos. Desta forma é difícil determinar uma direção cristalográfica no cristal como um todo.

Aparentemente Rehwald⁽²⁹⁾ supôs que o cristal ainda tem

estrutura monocristalina.

Acreditamos que o erro cometido na avaliação da velocidade do som é maior que aquele cometido em θ_D .

Um erro por um fator 2 em v provoca um desvio em T_1 de um fator 32 para o processo direto e, de um fator 1024 para o processo Raman.

Em todo caso utilizamos os resultados obtidos por Rehwald⁽²⁹⁾ para o cálculo de v .

A velocidade que utilizamos foi calculada por

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_\ell} + \frac{1}{v_t} \quad (\text{V.2,27})$$

com

$$v_\ell = \sqrt{C_{11}/\rho} \quad \text{e} \quad v_t = \sqrt{C_{44}/\rho}$$

onde ρ é a densidade do cristal.

Assim obtivemos:

$$T = 4,2 \text{ } ^\circ\text{K} - v = 1,0 \times 10^5 \text{ cm/seg}$$

$$T = 77 \text{ } ^\circ\text{K} - v = 1,0 \times 10^5 \text{ cm/seg}$$

$$T = 90 \text{ } ^\circ\text{K} - v = 9,5 \times 10^4 \text{ cm/seg}$$

$$T = 300 \text{ } ^\circ\text{K} - v = 7,7 \times 10^4 \text{ cm/seg}$$

Na Seção (III.1) dissemos que o fato do cristal não ser cúbico não alteraria significativamente o cálculo de T_1 . Entretanto fizemos os cálculos para T_1 para o processo direto e para o processo Raman a 77 °K, considerando a rede ortorrômbica. O erro cometido quando se considera a rede cúbica está em torno de 10% no

sentido de aumentar os tempos de relaxação.

Podemos dizer que este erro é pequeno comparado com o erro cometido devido a velocidade do som, e com o erro devido a hipótese de que os centros F se encontram isolados.

Notamos também que a contribuição do processo Raman à 4,2 °K contribui muito pouco para o valor de T_1 teórico, como era de se esperar.

Sumário dos Resultados Teóricos

Dependência de T_1^{-1} com a temperatura:

- Baixas temperaturas - $v = 1,0 \times 10^5$ cm/seg.

Processo direto - rede cúbica: $T_1^{-1} = 6,06 \times 10^{-3} T$

Processo direto - rede ortorrômbica: $T_1^{-1} = 7,0 \times 10^{-3} T$

Processo Raman - rede cúbica: $T_1^{-1} = 3,19 \times 10^{-8} T^7$

Processo Raman - rede ortorrômbica: $T_1^{-1} = 3,86 \times 10^{-8} T^7$.

- Altas temperaturas

Processo Raman

T perto de 77 °K - $T_1^{-1} = 2,83 T^2$ - $v = 1,0 \times 10^5$ cm/seg

T perto de 90 °K - $T_1^{-1} = 7,0 T^2$ - $v = 9,5 \times 10^4$ cm/seg

T perto de 300 °K - $T_1^{-1} = 57,3 T^2$ - $v = 7,7 \times 10^4$ cm/seg.

Análise dos Resultados para o KCl

A análise feita sobre T_1 para centros F em KCN em baixas temperaturas é válida também para o KCl. Inclusive as referências ali citadas sobre o comportamento extrínseco dos centros F se

referem a estes centros em KCl. Também no KCl observamos um comportamento não exponencial para a recuperação da magnetização em função do tempo.

A Tabela (V.2.2) apresenta os valores de T_1 e T_{21} obtidos pelo procedimento já descrito anteriormente para duas medidas sob as mesmas condições experimentais.

Duas medidas não são suficientes para calcularmos o erro experimental cometido. No entanto podemos supor que o erro é de pelo menos 4 segundos para T_1 e 0,4 segundos para T_{21} .

Esperando que o comportamento não exponencial fosse causado pela relaxação cruzada ou pela difusão espectral, realizamos experiências com pulsos mais longos com o objetivo de saturar a linha toda.

A menos da duração do pulso, as condições experimentais foram as mesmas anteriores.

Os resultados obtidos para pulsos de 2 seg e de 5 seg estão apresentados na Tabela (V.2.5).

Tabela (V.2.5): T_{21} e T_1 experimentais com pulsos longos.

Pulso	2 seg	2 seg	5 seg	5 seg	5 seg
T_1 (seg)	11,2	12,6	20,8	17,3	20,9
T_{21} (seg)	4,0	2,5	6,1	5,9	6,5

Observação: para os pulsos de 5 segundos, o tempo de varredura do multicanal é de 50 seg.

Figura (V.2.3a): Recuperação da magnetização dos centros F em KCl , após um pulso de 5 seg de duração.

Figura (V.2.3b): $Z(t)$ obtida a partir da Figura (V.2.3a).

Apresentaremos aqui apenas a figura de recuperação da magnetização e a curva no papel monolog do resultado relativo à última coluna da Tabela (V.2.5). Estas são as figuras (V.2.3a) e (V.2.3b) respectivamente. Podemos ver que desta forma não conseguimos saturar a linha toda.

Se isto ocorresse, deveríamos observar apenas a relaxação spin-rede, dado que o sistema de spins já estaria em equilíbrio interno após o pulso. Neste caso a curva no papel monolog seria uma exponencial. Podemos interpretar este resultado baseado no fato que quanto maior a diferença de energia Zeeman entre dois pacotes de spins, menor é a probabilidade de ocorrer a relaxação cruzada entre eles.

Assim, mesmo que se sature uma região da linha de absorção por um tempo longo, haverá sempre parte da linha que não estará saturada. Isto porque o tempo de relaxação spin-rede de uma região da linha, cuja energia Zeeman está distante de onde se aplicou o pulso, pode ser menor que o tempo de relaxação cruzada entre estas duas regiões. A figura (V.2.4) ilustra esta situação.

Figura (V.2.4): T_{21} entre regiões A e B pode ser maior que T_1 da região B.

Suponhamos que um pulso de microonda de longa duração é aplicado na região A da linha da figura (V.2.4). O tempo de relaxação spin-rede da região B pode ser menor que o tempo de relaxação cruzada entre as regiões A e B.

Neste caso, mesmo que a região A entregue energia para a região B, a última entrega energia para a rede numa razão maior e, portanto nunca se saturará.

Quando realizamos as experiências com pulsos de 5 segundos, aumentamos o tempo de varredura do multicanal. Desta forma, o intervalo de tempo entre um pulso e outro e, o tempo em que se observa a recuperação da magnetização são maiores que aqueles das experiências anteriores. Observamos um aumento sensível em T_1 para este tempo de varredura.

Isto nos leva a crer que o tempo de observação da recuperação, nos casos em que o tempo de varredura do multicanal é menor, não é suficientemente grande para que o sistema de spins atinja o equilíbrio com a rede. Neste caso, os valores de T_1 e T_{21} mais confiáveis são aqueles apresentados nas 3^a, 4^a e 5^a colunas da Tabela (V.2.5).

Para estas calculamos um valor médio e um desvio médio deste valor:

$$\overline{T_1} = 19,7 \text{ seg} \quad \text{e} \quad \overline{\Delta T_1} = 1,6 \text{ seg} \quad (\text{V.2.28a})$$

$$\overline{T_{21}} = 6,2 \text{ seg} \quad \text{e} \quad \overline{\Delta T_{21}} = 0,2 \text{ seg} \quad (\text{V.2.28b})$$

O desvio médio $\overline{\Delta T_1}$ é da ordem de 8% do valor médio $\overline{T_1}$ e, $\overline{\Delta T_{21}}$ é da ordem de 3%.

Fazendo, para o KCl

$$\eta = 2,44^{(30)} ; \quad r_{\ell_1} = a = 3,14 \times 10^{-8} \text{ cm}^{(10)} ;$$

$$I_s = 3/2 ; \quad \nu_s = 21 \times 10^6 \text{ Hz}^{(10)} ; \quad N_s = 6 ;$$

$$\nu = 9,13 \times 10^9 \text{ Hz} ; \quad \nu^5 = 16,9 \times 10^{25} \text{ cm/seg}^{(10)} ;$$

$$\rho = 2,08 \text{ g/cm}^3,$$

e aplicando estes dados na equação (III.1.47) obtemos

$$T_1^{-1} (\text{teor.}) = 4,4 \times 10^{-4} \text{ T}$$

que nos fornece para $T = 4,2^\circ \text{K}$

$$T_1 = 540,1 \text{ seg}$$

Como era de se esperar, este resultado é maior que aquele obtido para os centros F em KCN, dado que a velocidade de propagação do som no KCl é maior que no KCN. Na equação (III.1.69) identificamos então que

$$A(\text{teor.}) = 4,4 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$$

Dos resultados experimentais obtemos

$$A(\text{exp}) = 1,2 \times 10^{-2} \text{ seg}^{-1}$$

Aqui também observamos que a teoria prevê tempos de relaxação spin-rede maiores que os obtidos experimentalmente.

Por ser a linha de absorção de microonda pelos centros F em KCl e, em KCN em baixas temperaturas, inhomogeneamente alargada, é de se esperar que um pulso de microonda com uma dada frequên

cia, aplicado sobre uma região da linha, satura apenas esta região. A este fenômeno chama-se "cavar um buraco" na linha.

É de se esperar que T_{21} seja o tempo que o "buraco" gasta para recuperar-se, ou seja, o tempo necessário para que o sistema de spins apenas alcance um equilíbrio termodinâmica interno.

Noble⁽⁴⁵⁾ observou experimentalmente a recuperação de um "buraco" cavado no centro da linha de ressonância dos centros F em KCl, com uma concentração de $4,8 \cdot 10^{17}$ centros/cm³, à 4,2 °K.

O tempo observado para a recuperação do "buraco" é de 6,2 segundos, o qual coincide com o valor obtido por nós, o qual está apresentado na equação (V.2.28b).

Uma outra maneira pela qual um "buraco" numa linha inhomogeneamente alargada pode se recuperar é pela difusão da magnetização através do espectro de ressonância. O mecanismo pelo qual ocorre a difusão é a interação dipolar entre centros. A maneira pela qual se dá a difusão é similar à da relaxação cruzada.

Consideremos uma linha inhomogeneamente alargada, onde apenas uma região da mesma está saturada, ou seja, uma linha com um "buraco".

Mims et al⁽³⁸⁾ propuseram uma forma lorentziana para o "buraco", ou seja,

$$\frac{M}{M_0} = 1 - \frac{\omega_i^2}{\omega_i^2 + \delta^2} \quad (\text{V.2.29})$$

Podemos supor que a saturação do buraco se deu devida a um pulso de microonda, cuja amplitude do campo magnético é dada por $H_1 = \omega_1 / \gamma$ onde $\gamma = g\beta / \hbar$.

M_0 é a magnetização de equilíbrio e M é a magnetização, durante o pulso, observada numa frequência $\omega = \omega_0 + \delta$ onde ω_0 é o centro da linha.

Aqui consideramos que a frequência da microonda é ω_0 .

Após o término do pulso, a magnetização evoluirá no tempo da seguinte forma

$$\frac{M(t)}{M_0} = \int_{-\infty}^{\infty} K(t, \delta - \delta') \left(1 - \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + \delta^2} \right) d\delta \quad (V.2.30)$$

onde $K(t, \delta - \delta')$ é o "kernel" da magnetização e, representa a magnetização no instante t , numa frequência afastada δ do centro da linha ω_0 , a qual resulta da difusão de uma magnetização unitária partindo de uma frequência afastada δ' de ω_0 em $t = 0$. Mims⁽³⁸⁾ assumiu uma forma Lorentziana para $K(t, \delta - \delta')$:

$$K(t, \delta - \delta') = \frac{mt/\pi}{(mt)^2 + (\delta - \delta')^2} \quad (V.2.31)$$

onde m é um parâmetro de difusão.

A equação (V.2.30) representa então a superposição de $K(t, \delta - \delta')$ para todas as frequências, sendo que para cada frequência δ , a magnetização tem um peso dado por $1 - [\omega_1^2 / (\omega_1^2 + \delta^2)]^{-1}$.

Se a experiência consiste em aplicar um pulso em $\delta' = 0$ e, observar a magnetização também em $\delta' = 0$, a solução de (V.2.30) fica

$$\frac{M(t)}{M_0} = 1 - \frac{1}{1 + t/\tau} \quad (V.2.32)$$

onde $\tau = \omega_1/m$.

Desta forma a equação (V.2.32) fornece que, a recuperação de um "buraco" cavado no centro da linha se dá hiperbolicamente. Quando $t = \tau$, a magnetização alcança a metade da magnetização de equilíbrio. Chamaremos τ o tempo característico para esta relaxação.

$$\text{Fazendo } Z(t) = \frac{M_0 - M(t)}{M_0}, \text{ vemos que}$$

$$f(t) = \frac{1}{Z(t)} - 1 = t/\tau.$$

Neste caso, o gráfico $f(t)xt$ em papel linear é uma reta com coeficiente angular $1/\tau$.

Supondo que os nossos resultados experimentais são superposições de efeitos de difusão e relaxação spin-rede, mas com $T_1 > \tau$, o que esperamos obter é:

i) Para $t \ll T_1$, predomina o efeito da difusão. Neste caso a curva $f_{\text{exp}}(t)xt$ deve ser uma reta cujo coeficiente angular depende de τ e T_1 .

ii) Para $t > \tau$ a curva $f_{\text{exp}}(t)xt$ deve se afastar da reta, pois aí a relaxação spin-rede começa a predominar.

iii) Para $t \gg \tau$, predomina a relaxação spin-rede. Então a curva $f_{\text{exp}}(t)xt$ deve ser uma exponencial do tipo e^{-t/T_1} .

Então para calcularmos os parâmetros τ e T_1 usaremos o mesmo procedimento utilizado para determinar os parâmetros envolvidos na relaxação cruzada.

As figuras (V.2.5) e (V.2.6) mostram as curvas $f(t)xt$ para os seguintes casos:

Figura (V.2.5): $f(t)$ vs t obtida experimentalmente para os centros F em KCN a $1,8^{\circ}\text{K}$.

Figura (V.2.6): $f(t)$ obtida experimentalmente para os centros F em KCl , com pulso de 5 seg de duração.

figura (V.2.5): centros F em KCN a $1,8^{\circ}\text{K}$

figura (V.2.6): centros F em KCl, pulso de 5 seg.

Levando em conta também a relaxação spin-rede, podemos escrever⁽³⁶⁾

$$Z(t) = \frac{M_0 - M(t)}{M_0} = e^{-t/T_1} \left(1 - \alpha + \alpha \frac{1}{1 + t/\tau} \right) \quad (\text{V.2.33})$$

Então

$$\frac{d}{dt} \ln Z(t=0) = -\frac{1}{T_1} - \frac{\alpha}{\tau} \quad (\text{V.2.34})$$

Chamo

$$\frac{1}{b} = \frac{1}{T_1} + \frac{\alpha}{\tau} \quad (\text{V.2.35})$$

Para $t = t_0 \gg \tau$

$$\frac{d}{dt} \ln Z(t=t_0) \simeq -\frac{1}{T_1} \quad (\text{V.2.36})$$

nos dá a inclinação da reta tangente a curva no papel monolog em $t = t_0$. Portanto, identificamos T_1 diretamente no gráfico monolog.

Para calcular τ , tomaremos a função

$$f(t) = e^{t/T_1} \left(1 - \alpha + \frac{\alpha}{1 + t/\tau} \right)^{-1} - 1 \quad (\text{V.2.37})$$

A inclinação de uma reta tangente à curva $f(t)$ no papel linear, no instante $t = 0$ é dada por

$$\frac{d}{dt} f(t=t_0) = \frac{1}{T_1} + \frac{\alpha}{\tau} = \frac{1}{b} \quad (\text{V.2.38})$$

como dissemos na observação (i), calcularemos $\alpha/\tau = A$ pela equação (V.2.38).

Tomando $f(t)$ num instante $t = t_0$ no gráfico de $f(t)xt$, podemos calcular α .

$$f(t_0) = e^{t_0/\tau} \left(1 - \alpha + \frac{\alpha}{1 + \alpha t/A} \right) \quad (V.2.39)$$

Conhecendo , podemos obter

$$\tau = \frac{\alpha}{A} \quad (V.2.40)$$

Os resultados experimentais obtidos desta forma estão apresentados nas Tabelas (V.2.6) para o KCN e (V.2.7) para o KCl.

Aqui também não elaboramos nenhum modelo teórico que nos permita prever os valores de τ .

Tabela (V.2.6): Valores de τ para o KCN.

T (°K)	4,2	4,2	4,2	1,8
τ (seg)	2,0	3,4	1,8	4,7

Como o processo de difusão deve independer da temperatura, suporemos, que todos os valores da Tabela (V.2.6) são flutuações em torno de um valor médio.

O valor médio $\bar{\tau}$ e o desvio médio $\overline{\Delta\tau}$ são

$$\bar{\tau} = 3,0 \text{ seg} \quad \text{e} \quad \overline{\Delta\tau} = 1,1 \text{ seg}$$

o que nos dá um desvio de 36% devido ao erro experimental.

Tabela (V.2.7): Valores de τ para o KCl.

duração do pulso	100 mseg	100 mseg	2 seg	2 seg	5 seg	5 seg	5 seg
τ (seg)	1,4	1,0	1,7	2,0	2,3	3,3	2,7

Aparentemente os valores de τ aumentam sistematicamente com a duração do pulso. No entanto, por termos poucos resultados experimentais e, devido o erro experimental ser razoavelmente grande, não podemos afirmar isto com convicção absoluta.

Devido a esta suspeita, apresentaremos o valor médio relativo apenas às três últimas colunas da Tabela (V.2.7):

$$\bar{\tau} = 2,8 \text{ seg} \quad \text{e} \quad \overline{\Delta\tau} = 0,4 \text{ seg}$$

ou seja, o desvio médio é de 13%.

PROPOSIÇÃO PARA NOVOS TRABALHOS

1) Realização de medidas de ressonância dupla (ENDOR) que possibilitem determinar com maior precisão os parâmetros envolvidos na interação hiperfina isotrópica e anisotrópica com, pelo menos até os segundos vizinhos do centro F, em várias temperaturas.

2) Medidas de tempos de relaxação spin-rede pela técnica de magneto-óptica, utilizando, para tanto um sistema para pressionar as amostras, de modo a obter monocristais ortorrômnicos após a transição de fase cristalina.

3) Medidas das constantes elásticas em baixas temperaturas.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Physics of Color Centers - W.B. Fowler - Academic Press (1968).
- (2) Color Centers in Solids - H. Schulman and W.D. Compton - Pergamon Press - New York (1962).
- (3) H. Panepucci e outros - Solid State Comm., 16, 1147 (1975).
- (4) L.C. Scavarda - Tese de Doutorado apresentada em 1976 - Departamento de Física - PUC, RJ.
- (5) B.S. Gourary and F.J. Adrian - Solid State Phys., 10 - Academic Press (1960).
- (6) H. Seidel - Z. für Physik, 165, 218 (1961).
- (7) A.M. Portis - Phys. Rev., 91, 1071 (1953).
- (8) G.E. Pake - Paramagnetic Resonance - W.A. Benjamin, Inc., New York (1962).
- (9) Charles P. Slichter - Principles of Magnetic Resonance - Harper and Row, New York (1963).
- (10) H. Panepucci - Tese de Doutorado apresentada em 1971 - CBPF.
- (11) Maria Cristina Terrile - Tese de Doutorado apresentada em 1976 - Instituto de Física, Universidad Nacional de Cuyo (Argentina).
- (12) A. Abragan and B. Bleaney - Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions - Clarendon Press, Oxford (1970).
- (13) Menenkov and Orbach - Spin Lattice Relaxation in Ionic Solids. Harper and Row (1966).
- (14) I. Waller, Z. für Physik, 79, 370 (1932).
- (15) N. Bloembergen e outros - Phys. Rev., 114, 445 (1959).
- (16) P.S. Pershan - Phys. Rev., 117, 109 (1960).
- (17) J.C. Castro - Tese de Mestrado apresentada em 1977 no Instituto de Física e Química de São Carlos - USP.
- (18) Hiroshi Suga e outros - Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1115 (1965).

- (19) J.M. Rowe e outros - J.Chem.Phys., 58, 2039 (1973).
- (20) J.M. Rowe e outros - J.Chem.Phys., 62, 4551 (1975).
- (21) L.C. Scavarda e S. Costa Ribeiro - J.Phys.C., 8, L527, (1975).
- (22) Horácio A. Farach e outros - Il Nuovo Cimento, 39, 123 (1977).
- (23) H.J. Verwell e J.M. Bijvoet - Z.Krist., 100-201 (1938).
- (24) A. Cimino e outros - Proc.Royal Soc., A-252, 445 (1959).
- (25) J.C. Castro e outros - Phys. Stat. Sol., 77, 865 (1976).
- (26) W. Dultz - Solid State Comm., 15, 595 (1974).
- (27) J.M. Rowe e outros - International Conference on Lattice Vibrational Modes - San Juan, Puerto Rico (1975).
- (28) S. Hausühl - Solid. State Comm., 13, 147 (1973).
- (29) W. Rehwald e outros - Phys. Stat. Sol., 42, 669 (1977).
- (30) B.S. Gourary and F.J. Adrian - Phys.Rev., 105, 1180 (1957).
- (31) J.H. Van Vleck - Phys.Rev., 74, 1168 (1948).
- (32) A. Kiel - Phys.Rev., 120, 137 (1960).
- (33) U.K. Kopvillem - Fiz.Tverd.Tela, 2, 1829 (1960). (Tradução para o inglês: Soviet Phys. Solid. State, 2, 1653 (1960)).
- (34) M. Hiromo - J.Phys.Soc. Japan, 16, 766 (1961).
- (35) W.J.C. Grant - Phys.Rev., 134, A1554-A1565-A1574 (1964).
- (36) Claudio J. Magon - Tese de Mestrado a ser apresentada em 1979 no Instituto de Física e Química de São Carlos - USP.
- (37) Charles P. Poole - Electron Spin Resonance - Interscience Publishers - John Wiley, New York (1967).
- (38) W.B. Mims e outros - Phys.Rev., 123, 2059 (1961).
- (39) D.W. Feldman, R.W. Warren, J.G. Castle - Phys.Rev., 135, A470, (1964).
- (40) G.A. Noble e J.J. Markhan - Bull.Am.Phys.Soc., 5, 419 (1960).
- (41) W.D. Ohlsen, D.F. Holcomb - Phys.Rev., 126, 1953 (1962).
- (42) D.W. Feldman, R.W. Warren, J.G. Castle - Phys.Rev., 136, A1347 (1964).

- (43) M.D. Glinchuk, V.G. Grachev e M.F. Deijen - Sov. Phys. Solid State, 8, 2678 (1967).
- (44) Theory of Crystal Lattices - Max. Born and Kun Huang - Clarendon Press, Oxford (1968).
- (45) G.A. Noble - Phys.Rev., 118, 1028 (1960).