

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

MECANISMOS DE RELAXAÇÃO SPIN
NUCLEAR-RÊDE EM $\text{CaF}_2:\text{U}^{3+}$

JOSÉ RENATO JURKEVICZ DELBÊN

Dissertação apresentada ao Instituto
de Física e Química de São Carlos, pa
ra a obtenção do Título de Mestre em
Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Horácio Carlos
Panepucci



DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

São Carlos - 1983

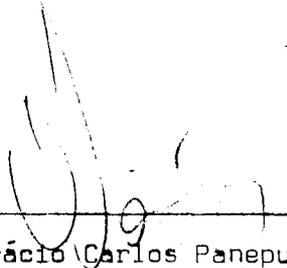
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____

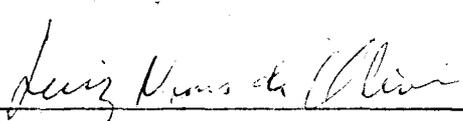
José Renato J. Delben

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 20 DE outubro DE 1983.

COMISSÃO JULGADORA:



Dr. Horácio Carlos Panepucci - Orientador



Dr. Luiz Nunes de Oliveira



Dr. Alberto Passos Guimarães

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

À Angela, minha esposa.

ÍNDICE

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Introdução.....	1
CAPÍTULO I - TEORIA	
1.1. Teoria Geral de NMR.....	3
1.1.1. Absorção de Energia de Relaxa - ção Spin Nuclear-Rede.....	4
1.1.2. Equação do Movimento e Efeito de um Campo Magnético Alternado	
1.1.3. Efeitos de Pulsos de RF.....	12
1.1.4. Relaxação Longitudinal e Relaxa ção Transversal.....	13
1.2. Mecanismos de Relaxação a Baixas Tem - peraturas.....	14
1.2.1. Relaxação Direta.....	15
1.2.2. Difusão de Spin.....	17
1.2.3. Barreira de Difusão.....	18
1.2.4. T_1 , Tempo de Relaxação Spin Nu - clear-Rêde.....	19
1.2.5. Regime de Difusão Rápida.....	21
1.3. Mecanismos de Relaxação em Fluoretos a Altas Temperaturas.....	22
CAPÍTULO II - EQUIPAMENTO	
2.1. Equipamento de NMR Pulsado.....	28
2.1.1. Geração dos Pulsos de RF.....	30
2.1.2. Recepção, Registro e Averager do sinal.....	31
2.2. Equipamentos de Baixas Temperaturas...	32
2.3. Equipamentos de Altas Temperaturas....	36

CAPÍTULO III - EXPERIÊNCIA E RESULTADOS

3.1. A Amostra.....	40
3.2. Posicionamento da Amostra.....	43
3.3. Método de Medidas.....	43
3.4. Resultados.....	45

CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

4.1. Região de Baixa Temperaturas.....	47
4.1.1. Cálculo da Barreira de Difusão e de C.....	47
4.1.2. Estimativa do Comportamento de T_1 e τ_e	48
4.2. Região de Alta Temperatura.....	50
4.3. Conclusões.....	51

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52
---------------------------------	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Níveis Zeeman de núcleos de spin 1/2 sob influência de um campo \vec{H}	4
Figura 2 - Níveis de energia para um sistema de spin 1/2 e um par de níveis da rede com a mesma diferença de energia. Os estados (1) e (2) possuem mesma energia.....	6
Figura 3 - O cone e a figura traçada pelo vetor $\langle \vec{\mu} \rangle$ ao precessionar em torno do eixo z'.....	9
Figura 4 - Sistemas de coordenadas fixas (x',y',z') e rotantes (x,y,z).....	9
Figura 5 - Campo \vec{H}'_x e suas componentes rotantes \vec{H}_R e \vec{H}_1 no sistema de coordenadas fixas (do Laboratório).....	10
Figura 6 - (a)-Campo magnético efetivo no sistema rotante - (b)-Movimento do momento magnético rotante em presença de \vec{H}_{ef}	11
Figura 7 - Precessão de \vec{M} em torno de \vec{H}_{ef} no plano yz na condição de ressonância.....	12
Figura 8 - Níveis de energias do estado de menor energia do íon paramagnético no campo cristalino.....	22
Figura 9 - Curvas teóricas de T_1 , T_2 e T_{1r} , em altas temperaturas com ocorrência de difusão iônica.....	26
Figura 10 - Diagrama de blocos de um equipamento de NMR.....	28
Figura 11 - Espectrômetro de RMN.....	29
Figura 12 - Diagrama de um gerador de pulsos de RF.....	31
Figura 13 - Linha de transferência de N_2	33
Figura 14 - Sistema de baixas temperaturas.....	34
Figura 15 - Cabeçote de baixas temperaturas.....	35
Figura 16 - Esquema do sistema de aquecimento e controle de temperatura da amostra.....	37

Figura 17 - Sistema de aquecimento da amostra.....	38
Figura 18 - Estrutura de um cristal de $\text{CaF}_2:\text{U}^{3+}$, onde a é o parâmetro de rede.....	40
Figura 19 - Sistema de suporte da amostra e goniômetro.....	41
Figura 20 - Hastes de sustentação da amostra: a) para baixas temperaturas; b) para altas temperaturas.....	42
Figura 21 - Orientação da amostra com o eixo 110 perpendicular ao campo \vec{H}_0	43
Figura 22 - a) sequência SMPR indicando o processo de medida da amplitude do FID em $t=T_M$; b) curva da amplitude do FID em T_M versus ω que nos fornece T_1 ...	44
Figura 23 - Pulso $\pi/2$ seguido do FID. Pode-se identificar $t=0$ como o instante do início do registro, $t_m \sim T_2$ e t_f como o instante do término do registro.	45
Figura 24 - Curvas de T_1 e T_2 obtidas experimentalmente. A curva superior se refere a T_1 e a curva inferior se refere a T_2	46
Figura 25 - Origem do duplete fundamental do U^{3+} no CaF_2	49

RESUMO

Neste trabalho descreve-se a construção de dois equipamentos controladores da temperatura da amostra, que operam entre 77 K e 300 K e entre 300 K e 700 K.

Apresenta-se os resultados de medidas de T_1 e T_2 , no intervalo de 77 K e 700 K, realizadas com o campo estático H_0 paralelo à direção $|111|$ e uma radiofrequência de 24 MHz.

Discute-se os comportamentos de T_1 e T_2 neste intervalo de temperaturas e os possíveis mecanismos de relaxação, spin nuclear-rede e spin eletrônico de impureza-rede, atuantes.

ABSTRACT

In this work we describe the construction of two sample temperature controlator equipments that operate between 77 K and 300 K and between 300 K and 700 K.

We show the results of T_1 and T_2 measurements over the temperature range of 77 K to 700 K with the static field H_0 parallel to $[111]$ direction and 24 MHz.

We discuss the T_1 and T_2 behaviour in this range temperature and the possible relaxation mechanisms of spin nuclear and spin electronic of impurity to lattice that are present.

INTRODUÇÃO

Os fluoretos dopados com impurezas paramagnéticas foram extensivamente estudados no que diz respeito aos mecanismos de relaxação responsáveis pelos tempos característicos dos processos de relaxação (1-10). Para tanto, estudou-se tanto os comportamentos dos tempos de relaxação T_1 , T_2 e T_{1r} em relação à temperatura quanto à anisotropia destes tempos característicos em relação à orientação da amostra dentro do campo magnético.

Em 1949 Bloembergen¹ mostrou que a relaxação de spins nucleares em cristais isolantes com baixa dopagem com impurezas paramagnéticas, resulta da interação dipolar spin eletrônico-núcleo.

O mecanismo envolve:

1) A relaxação direta dos núcleos vizinhos da impureza, através desta, para a rede. Isto produz um sumidouro da magnetização numa região em volta da impureza.

2) A difusão da magnetização do resto do cristal até a vizinhança da impureza via interação dipolar entre spins nucleares.

Acima de determinadas temperaturas para fluoretos, inicia-se um processo de difusão iônica (16-20). Este processo consiste de uma grande mobilidade de íons $^{19}\text{F}^-$ intersticiais já que possuem substancial probabilidade de saltar entre sítios intersticiais.

A variação da posição de um íon magnético, $^{19}\text{F}^-$, gera um campo magnético local variável, o qual, pela sua interação com os outros núcleos, provoca suas relaxações.

Apresentamos, neste trabalho, nos capítulos:

I - um resumo da teoria sobre NMR pulsado, relaxação via difusão de spins e impurezas paramagnéticas;

II - uma descrição de um equipamento do NMR pulsado e seu funcionamento e dos equipamentos de resfriamento e aquecimento da amostra, com os quais pode-se medir T_1 , T_2 , T_{1r} , no intervalo de 77-700 K;

III - uma descrição da experiência e os resultados obtidos;

IV - a discussão dos resultados com as consequentes conclusões.

CAPÍTULO I

TEORIA

1.1. Teoria Geral de NMR Pulsado

Tivéssemos uma amostra macroscópica contendo N núcleos com idênticos momentos magnéticos em presença de um campo estático \vec{H}_0 e em contato térmico com um reservatório de calor, que denominaremos rede, com energia muito maior que a energia Zeeman, então esses momentos magnéticos tenderiam a se alinhar com o campo estático de forma que na situação de equilíbrio termodinâmico existiria uma magnetização líquida, $\vec{M}_0 = X_0 \vec{H}_0$, onde X_0 é a susceptibilidade magnética estática.

Seria possível então mudarmos este estado de equilíbrio incidindo sobre a amostra uma onda de rádio frequência, RF, adequada para provocar transições entre níveis Zeeman.

Pode-se, com a técnica de NMR pulsado, utilizar pulsos de RF e sequências deles para mudar direção e magnitude de magnetização da amostra e observar o retorno à condição de equilíbrio anterior, relaxação, após a cessação destes, ou seja, através de técnicas de NMR pulsado pode-se observar sinais que traduzem transientes de magnetização da amostra (processo de relaxação). Pelo fato de podermos obter da linha espectroscópica este sinal (transiente e vice-versa), por serem ambos os sinais transformadas de Fourier um do outro, podemos realizar espectroscopia de NMR através de técnicas de NMR pulsado.

Seria interessante detalharmos estes conceitos um pouco mais, já que são tão importantes.

1.1.1. Absorção de Energia e Relaxação Spin Nuclear-Rede

Tivéssemos ressonância em nossa amostra e estaria ocorrendo troca de energia de duas maneiras, uma pela interação entre foton de RF e o spin do núcleo magnético e outra pela interação deste com a rede¹². Suporemos por simplicidade que os núcleos possuem spin 1/2 (fig.1).

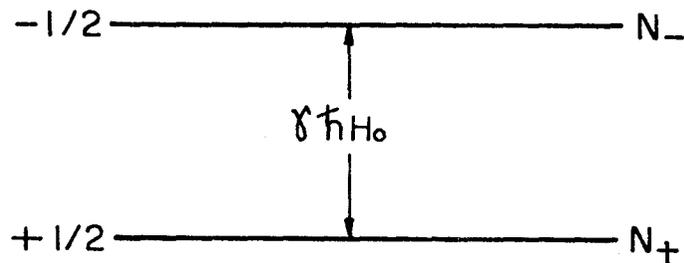


Fig.1 - Níveis Zeeman de núcleos de spin 1/2 sob influência de um campo \vec{H} .

Dos N núcleos teríamos N_- núcleos no estado $m=-1/2$ e N_+ núcleos no estado $m=+1/2$ e a aplicação de um campo alternado induziria transições entre níveis, com $W(+ \rightarrow -)$ sendo a probabilidade de transições de $m=+1/2$ para $m=-1/2$ e $W(- \rightarrow +)$ a probabilidade de transição inversa. Podemos escrever então para N_+ que

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W(- \rightarrow +) - N_+ W(+ \rightarrow -) \quad (1.1)$$

A probabilidade por segundo de uma interação $V(t)$ induzir uma transição de $|a\rangle$ para $|b\rangle$ é

$$P_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{h} |\langle b|V|a\rangle|^2 \delta(E_a - E_b - h\omega) \quad (1.2)$$

com $\langle b|V|a\rangle = \langle a|V|b\rangle$

de modo que $W(- \rightarrow +) = W(+ \rightarrow -)$ e

$$\frac{dN_+}{dt} = W (N_- - N_+) \quad (1.3)$$

Usando as equações $N = N_+ + N_-$ e $n = N_+ - N_-$ obtemos

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn \quad (1.4)$$

cuja solução é

$$n = n(0) e^{-2Wt} \quad (1.5)$$

A razão de absorção de energia pode ser escrita como

$$\frac{dE}{dt} = N_{+w} Wh - N_{-w} Wh = h \omega n W \quad (1.6)$$

Das últimas três equações podemos ver que (1.1) se as populações forem iguais, $N_- = N_+$, não haverá absorção líquida de energia, e conseqüentemente, não haverá ressonância. Mesmo para $n(0)$ diferente de zero, esta diferença de população tende a desaparecer, e (1.2) na ausência de RF, a diferença de população é constante e portanto mesmo em presença de campo magnético externo a amostra não se magnetizaria ou desmagnetizaria. Felizmente o sistema de spin está em contato térmico com a rede e ocorrerá um processo de relaxação.

Uma transição entre estados Zeeman nuclear via interação com a rede, requer que existam dois níveis de energia na rede com diferença de energia igual à energia Zeeman (fig.2).

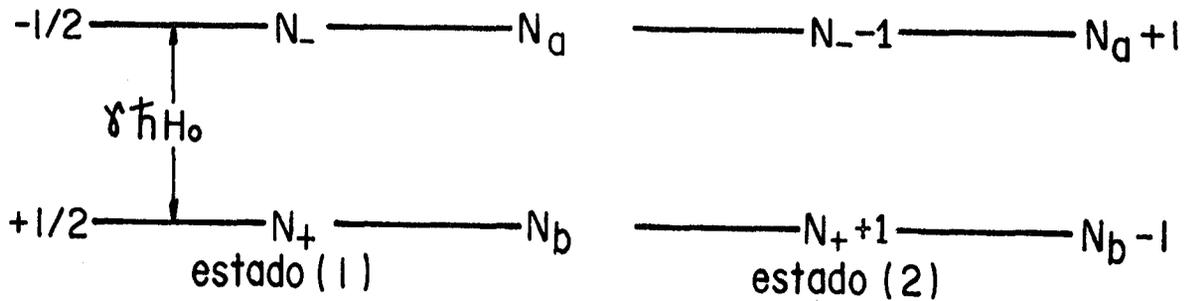


Fig.2. Níveis de energia para um sistema de spins $1/2$ e um par de níveis da rede com a mesma diferença de energia. Os estados (1) e (2) possuem mesma energia.

A teoria da mecânica quântica prediz que a probabilidade de transição do estado (1) para o estado (2) seja igual à probabilidade da transição inversa

$$W_{(1) \rightarrow (2)} = W_{(2) \rightarrow (1)} \quad (1.7)$$

então no equilíbrio térmico o número de transições por segundo do estado (1) para o estado (2)

$$n\varphi/s = N_+ N_a W_{(1) \rightarrow (2)} \quad (1.8)$$

e o número de transições inversas

$$n\varphi/s = N_- N_b W_{(2) \rightarrow (1)} \quad (1.9)$$

deverão ser iguais, $N_+ N_a W_{(1) \rightarrow (2)} = N_- N_b W_{(2) \rightarrow (1)}$, e portanto

$$\frac{N_-}{N_+} = \frac{N_a}{N_b} \quad (1.10)$$

Como $N_a \propto \exp(-E_a/KT)$ e $N_b \propto \exp(-E_b/KT)$ temos

$$\frac{N_-}{N_+} = \exp \frac{-(E_a - E_b)}{kT} = \exp (\gamma h H_0 / kT) \quad (1.11)$$

ou seja, no equilíbrio térmico os níveis nucleares têm a mesma população relativa, que os níveis da rede.

A taxa de variação temporal da população do nível nuclear de menor energia é

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W_{(-) \rightarrow (+)} - N_+ W_{(+) \rightarrow (-)} \quad (1.12)$$

que no equilíbrio térmico nos fornece, junto com a equação (1.11)

$$\frac{N_-}{N_+} = \frac{W_{(+) \rightarrow (-)}}{W_{(-) \rightarrow (+)}} = \exp (\gamma h H_0 / kT) \quad (1.13)$$

ou seja, $W_{(-) \rightarrow (+)} \neq W_{(+) \rightarrow (-)}$. Utilizando este fato e as equações $N = N_+ + N_-$ e $n = N_+ - N_-$ podemos escrever

$$\frac{dn}{dt} = N (W_{(-) \rightarrow (+)} - W_{(+) \rightarrow (-)}) - n (W_{(-) \rightarrow (+)} + W_{(+) \rightarrow (-)}) \quad (1.14)$$

ou

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (1.15)$$

onde

$$n_0 = N \frac{W_{(-) \rightarrow (+)} - W_{(+) \rightarrow (-)}}{W_{(-) \rightarrow (+)} + W_{(+) \rightarrow (-)}} \quad \text{e} \quad \frac{1}{T_1} = W_{(-) \rightarrow (+)} + W_{(+) \rightarrow (-)} \quad (1.16)$$

e representam, n_0 a diferença de população no equilíbrio térmico e T_1 , tempo de relaxação spin nuclear-rede, o tempo característico de aproximação do equilíbrio.

A solução de (1.15) para uma amostra inicialmente desmagnetizada é

$$n = n_0 (1 - e^{-t/T_1}) \quad (1.17)$$

Se partirmos então de uma situação em que uma amostra em presença de um campo $\vec{H} = H \hat{k}$ possua $M_z = 0$ a recuperação da magnetização será

$$M_z = M_0 (1 - e^{-t/T_1}) \quad (1.18)$$

já que $M_z \propto n$.

O efeito conjunto de RF e a relaxação térmica nos fornece

$$\frac{dn}{dt} = -2\omega n + \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (1.19)$$

1.1.2. Equação do Movimento e Efeito de um Campo Magnético Alternado

É notório que

$$\frac{d \langle \vec{F} \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\mathcal{H}, \vec{F}] \rangle$$

onde \vec{F} é algum operador sem dependência explícita do tempo e \mathcal{H} a hamiltoniana do sistema considerado. Disto, das relações de comutação das componentes angulares do momento magnético de um núcleo e de $H = -\gamma \hbar H_0 I_z$, pode-se provar que

$$\frac{d \langle \vec{\mu} \rangle}{dt} = \langle \vec{\mu} \rangle \times \gamma \vec{H} \quad (1.20)$$

sendo \vec{H} um campo magnético não necessariamente constante no tempo.

Isto indica claramente que o valor esperado do momento

magnético obedece à equação clássica do movimento, ou seja, precessiona em torno da direção do campo \vec{H}_0 em uma frequência denominada de Larmor (Fig.3).

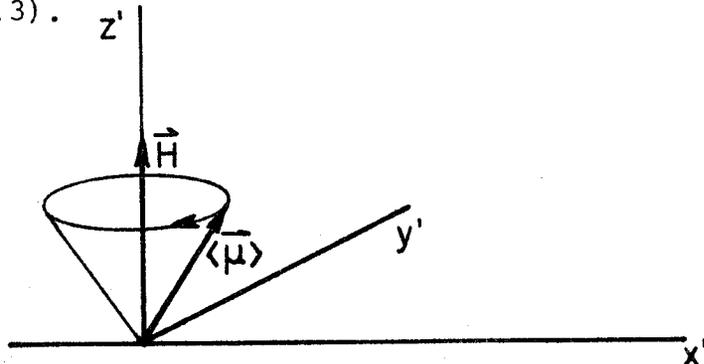


Fig.3. O cone e a figura traçada pelo vetor $\langle \vec{\mu} \rangle$ ao precessionar em torno do eixo z' .

Teremos nossa visão do fenômeno enriquecida pela introdução de um sistema de coordenadas rotante (x, y, z) cujo eixo z é coincidente com o eixo z' do sistema de coordenadas do laboratório, e gira em torno desse mesmo eixo z' , com uma velocidade angular $\vec{\Omega}$.

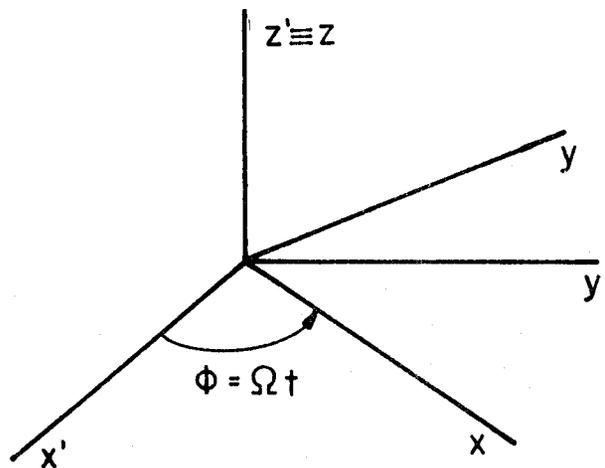


Fig.4. Sistemas de coordenadas fixas (x', y', z') e rotantes (x, y, z) .

Neste sistema de coordenadas rotante a equação do movimento será

$$\frac{\delta \langle \vec{\mu} \rangle}{\delta t} = \langle \vec{\mu} \rangle \times (\gamma \vec{H}_0 + \vec{\Omega}) \quad (1.21)$$

onde $\delta \langle \vec{\mu} \rangle / \delta t$ é a taxa de variação de $\langle \vec{\mu} \rangle$ no sistema rotante.

Se nosso sistema de coordenadas rotante possuir a mesma velocidade angular que $\langle \vec{\mu} \rangle$ então $\delta \langle \vec{\mu} \rangle / \delta t = 0$, ou seja, $\langle \vec{\mu} \rangle$ é constante. Nesse caso obteríamos

$$\vec{\Omega} = -\gamma H_0 \hat{k} \quad (1.22)$$

sendo a frequência de Larmor $\omega_0 = \gamma H_0$.

Para analisarmos o efeito de um campo magnético alternado, $H_x(t) = H_x \cos(\omega t)$, podemos decompô-lo em duas componentes rotantes, uma com velocidade angular ω e outra com $-\omega$

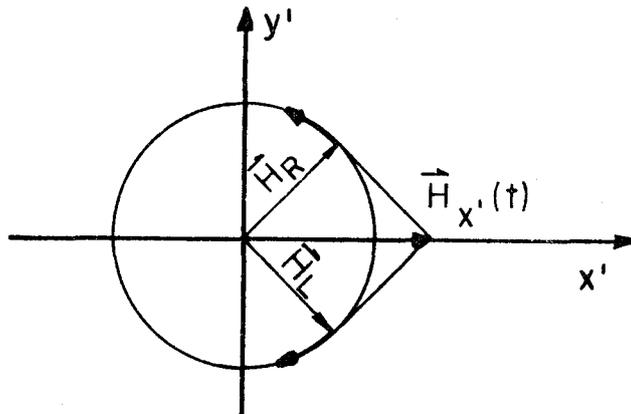


Fig.5. Campo H'_x e suas componentes rotantes H_R e H_L no sistema de coordenadas fixas (do Laboratório).

Podemos representar qualquer uma das componentes, contanto que ω possa assumir os valores $\pm\omega$, por

$$\vec{H}_1(t) = H_1 [\hat{i} \cos \omega_2 t - \hat{j} \sin \omega_2 t] \quad (1.23)$$

Perto da ressonância apenas a componente que gira no mesmo sentido que a precessão do momento magnético possui efeito relevante, a outra pode ter seus efeitos desprezados.

A equação de movimento no sistema de coordenadas do laboratório, levando em conta apenas a componente eficaz é

$$\frac{d\langle \vec{\mu} \rangle}{dt} = \langle \vec{\mu} \rangle \times \gamma [\vec{H}_0 + \vec{H}_1(t)] \quad (1.24)$$

Podemos escolher um sistema de coordenadas rotante em torno do eixo z' de forma que a componente $H_1(t)$ seja estática e ao longo do eixo x , de forma que neste sistema

$$\frac{d \langle \vec{\mu} \rangle}{dt} = \langle \vec{\mu} \rangle \times [(\omega_z + \gamma H_0) \hat{k} + \gamma H_1 \hat{i}] \quad (1.25)$$

Perto da ressonância $\omega_z + \gamma H_0 = 0$, o que implica em $\omega_z = -\omega_0$, tal que

$$\frac{d \langle \vec{\mu} \rangle}{dt} = \langle \vec{\mu} \rangle \times \gamma [(H_0 - \omega/\gamma) \hat{k} + H_1 \hat{i}] = \langle \vec{\mu} \rangle \times \gamma \vec{H}_{ef} \quad (1.26)$$

ou seja, no sistema rotante o momento magnético age como se experimentasse um campo magnético estático H_{ef} e precessiona em torno dele com a frequência angular γH_{ef} (fig.6).

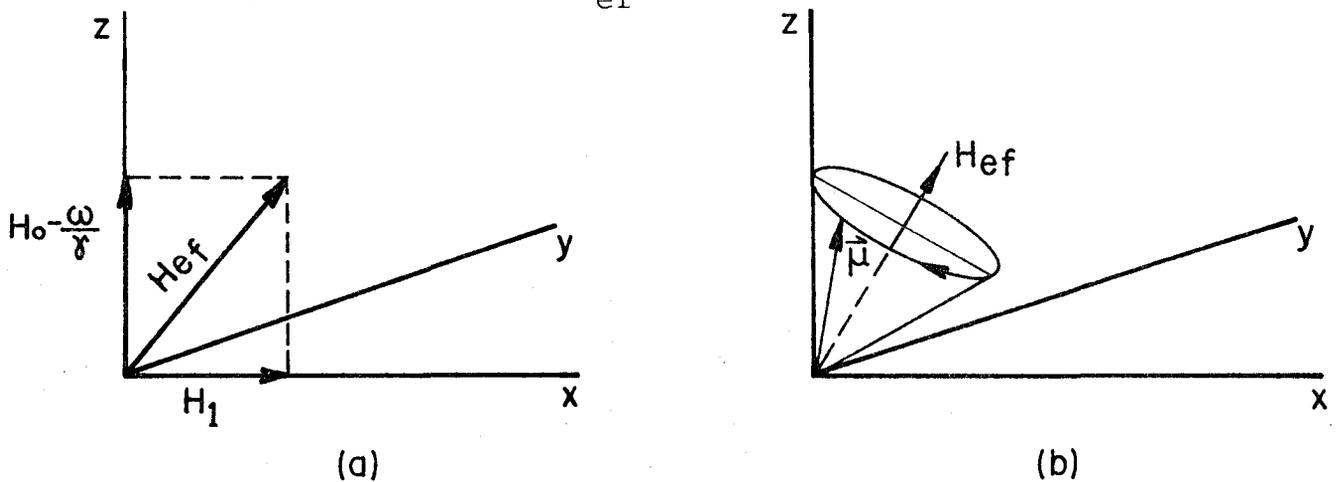


Fig.6. (a) - Campo magnético efetivo no sistema rotante
(b) - Movimento do momento magnético rotante em presença de H_{ef} .

Em presença de campo magnético local, soma do campo estático, H_0 , e de outro gerado pelos spins, o momento magnético do spin i será μ_i , e a magnetização total da amostra será

$$\langle \vec{\mu}_{total} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \vec{\mu}_i \rangle \quad (1.27)$$

sendo verdade que $d\langle\vec{\mu}\rangle/dt = \langle\vec{\mu}\rangle \times \gamma\vec{H}$, então

$$\frac{d\langle\vec{\mu}_{total}\rangle}{dt} = \sum_{i=1}^N \langle\vec{\mu}_i\rangle \times \gamma \vec{H} \quad (1.28)$$

ou

$$\frac{d\langle\vec{\mu}_{total}\rangle}{dt} = \langle\vec{\mu}_{total}\rangle \times \gamma\vec{H} \quad (1.29)$$

o que equivale dizer que a magnetização total da amostra também obedece à equação clássica do movimento e precessiona em torno do campo magnético estático com frequência γH_0 .

1.1.3. Efeitos de Pulsos RF

Já dissemos que a magnetização total da amostra, devido ao alinhamento de seus spins nucleares a favor do campo magnético, comporta-se segundo as leis clássicas do movimento da mesma forma que o valor esperado do momento magnético de um de seus núcleos. Dessa forma, vejamos o que acontece com a magnetização que no instante $t=0$ esteja alinhada com o campo, $\vec{M}_0 = M_0 \hat{k}$, no sistema rotante quando neste instante aplicamos uma RF sobre ela¹³. Supondo a condição de ressonância e \vec{H}_{ef} estático na direção x (fig.7) a magnetização irá precessionar em torno de \vec{H}_{ef} no plano yz com a frequência de Larmor $\gamma\vec{H}_{ef}$.

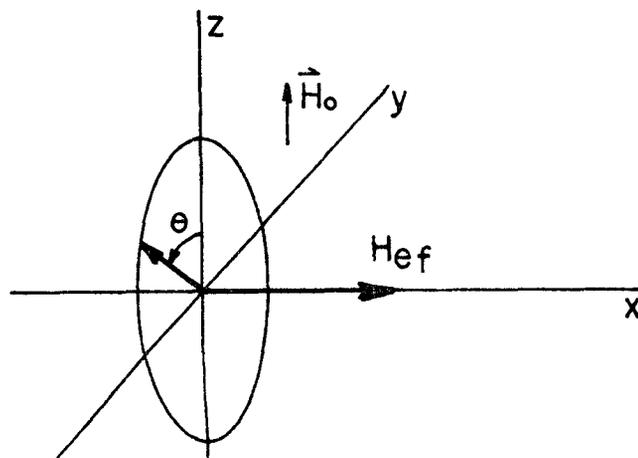


Fig.7. Precessão de \vec{M} em torno de \vec{H}_{ef} no plano yz na condição de ressonância.

Reparamos que o ângulo θ percorrido pelo vetor \vec{M} é $H_{ef} \cdot t$ onde t é o tempo decorrido desde o instante da aplicação da RF. Fica claro então que se interrompermos a RF no instante que quisermos podemos colocar \vec{M} em qualquer orientação sobre o plano yz no sistema rotante.

São pulsos de grande importância em NMR os denominados pulsos $\pi/2$ e π . O primeiro é que perdura por um tempo suficiente para girar a magnetização de 90° , ou seja, colocá-la no plano xy perpendicular ao campo H_0 , e o segundo é duas vezes mais longo de modo a inverter a magnetização da amostra. Nos referiremos apenas aos pulsos $\pi/2$.

1.1.4. Relaxação Longitudinal e Relaxação Transversal

Tendo sido girada a magnetização desde a direção do campo magnético até uma direção transversal a esta por um pulso $\pi/2$ alcançamos uma situação em que $M_z=0$. Vimos anteriormente que se deixarmos o sistema doravante por si só ocorrerá a recuperação da magnetização na direção do eixo z , segundo $M_z=M_0(1-\exp(-t/T_1))$ com o tempo característico T_1 , tempo de relaxação spin nuclear-rede.

Vamos supor que T_1 seja extremamente longo de modo que possamos observar outros fenômenos mais rápidos sem levar em conta a relação longitudinal (ou spin nuclear-rede). Após o pulso $\pi/2$ a magnetização transversal será $M_T=M_0$, nesta situação todos os spins precessionam em torno da direção do campo H_0 em fase, de forma a resultar em $M_T>0$. Porém as velocidades angulares com que fazem são diferentes ocasionando fatalmente o defasamento entre os spins e o decréscimo de M_T , ou, um processo de relaxação transversal com tempo característico T_2^* .

O defasamento dos spins nucleares ocorre pela inhomogeneidade do campo H_0 que acarreta diferentes frequências de Larmor para spins em diferentes sítios e pela interação dipolar entre spins nu-

cleares.

Podemos dizer que a razão de decaimento da magnetização, $1/T_2^*$, consiste de:

a)- um termo relacionado à razão de recuperação da magnetização ao longo do eixo z;

b)- um termo relacionado à inhomogeneidade de um campo magnético estático, $\gamma\Delta H_0$, como já vimos, e

c)- um termo relacionado à razão de decaimento transversal de magnetização devido a interações dipolares entre spins, $1/T_2$, onde T_2 é o tempo de relaxação spin-spin.

A resultante da contribuição destes mecanismos é:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2} + \gamma\Delta H_0 \quad (1.30)$$

Em geral, para sólidos, existe forte interação dipolar entre spins ocorrendo ausência de movimento iônico acentuado. Dessa forma, $T_2 \ll T_1$, e o mecanismo dominante será a interação dipolar e $T_2^* \approx T_2$, contanto que ΔH_0 seja pequeno. Equipamentos de NMR, em geral, possuem campos razoavelmente homogêneos, de forma que se aliarmos este fato ao tamanho reduzido das amostras utilizadas, pode-se desconsiderar a contribuição de ΔH_0 para a relaxação transversal.

É óbvio que a relaxação transversal e a longitudinal ocorrem simultaneamente de forma que o decréscimo no sinal oriundo da amostra FID (Free Induction Decay) é resultado da contribuição de ambos os processos.

Se $T_2^* \ll T_1$ então pode-se medir T_2^* diretamente do FID.

1.2. Mecanismos de Relaxação e Baixas Temperaturas

A relaxação em cristais isolantes, segundo Bloembergen¹, ocorre devido à presença de impurezas paramagnéticas e à difusão de

spins. O spin eletrônico da impureza, sofre transições aleatórias devido à sua interação com fonons de rede, isto gera um campo magnético variável no tempo que decai com $1/r^3$ à medida que se distancia da impureza. Como é pela interação com este campo que os spins relaxam para a rede, vê-se que apenas os núcleos próximos à impureza possuem probabilidade apreciável de relaxar. Ao mesmo tempo, através de trocas mútuas entre dois spins, ocorre difusão da magnetização de regiões com maior densidade de magnetização para regiões de menor densidade, de forma que quando os núcleos próximos da impureza relaxam um gradiente de densidade de magnetização é gerado e a difusão de spins tendendo a homogeneizar a magnetização da amostra leva as regiões distantes da impureza a relaxarem.

Este modelo pode ser escrito como

$$\left. \frac{\delta M(\vec{r}, t)}{\delta t} \right|_{\text{total}} = \left. \frac{\delta M(\vec{r}, t)}{\delta t} \right|_p + \left. \frac{\delta M(\vec{r}, t)}{\delta t} \right|_d \quad (1.31)$$

onde $M(r, t)$ é a densidade de magnetização e as três taxas de variação temporal na equação descrevem a variação da magnetização total, pelo processo direto e por difusão de spins respectivamente.

1.2.1. Relaxação Direta

É denominada relaxação direta, aquela relaxação dos núcleos próximos da impureza para a rede por influência desta mesma impureza.

Dos termos da hamiltoniana de acoplamento entre spins eletrônicos e nuclear Bloembergen tomou aquele que envolve uma menor energia para um transição de um spin nuclear que é

$$-3/2 \sin\theta \cos\theta e^{-i\phi} S_z I_z \quad (1.32)$$

onde θ e ϕ definem a orientação do vetor R_{Si} em relação ao campo magnético. Uma transição de spin nuclear não é acompanhada de uma transição de spin eletrônico. A probabilidade de que ocorre uma transição de spin nuclear pelo processo descrito por este operador, é maior que a probabilidade de transição pelos processos descritos pelos outros termos da hamiltoniana. O resultado dos seus cálculos para $(T_1^j)^{-1}$ é

$$\frac{1}{T_1^j} = 2 W_j = \frac{9}{2} \gamma_n^2 r_j^{-6} \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j J_z(\nu_0) \quad (1.33)$$

onde $\nu_0 = \gamma_n H_0 / 2\pi$ é a frequência de Larmor nuclear, r_j é a distância entre o íon paramagnético e o spin nuclear, θ_j é o ângulo entre o vetor r_j e o campo $\vec{H}_0 = H_0 \hat{k}$ e $J_z(\nu_0)$ é a intensidade do espectro de Fourier de componente z de $\langle \vec{\mu} \rangle$ com frequência $\nu = \nu_0$.

Supondo que a função correlação do valor esperado de S_z é exponencial, teremos

$$J_z(\nu_0) = \frac{1}{3\pi} \gamma_P^2 h^2 S(S+1) \tau_e (1 + \tau_e^2 \nu_0^2)^{-1} \quad (1.34)$$

e

$$\frac{1}{T_1^j} = \frac{3}{2\pi} \gamma_P^2 \gamma_n^2 h^2 S(S+1) r_j^{-6} \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \frac{\tau_e}{1 + (\tau_e \nu_0)^2} \quad (1.35)$$

onde S é o spin eletrônico, γ_P e γ_n são os fatores giromagnéticos eletrônico e nuclear e τ_e é o tempo de correlação da componente z do valor esperado de S . Fica evidente que a impureza apresenta um máximo de eficiência em relaxar os núcleos próximos quando $1/\tau_e = \nu_0$. É usual desprezar-se a dependência angular e escrever

$$T_1^{-1} = \frac{\bar{C}}{r^6}$$

Como já vimos anteriormente, podemos supor uma recuperação exponencial da magnetização de modo que

$$\left. \frac{\delta M(\vec{r}, t)}{\delta t} \right|_P = \frac{M_0 - M(\vec{r}, t)}{T_1^j} = -\frac{\bar{C}}{r^6} m(\vec{r}, t) \quad (1.36)$$

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

1.2.2. Difusão de Spin

Consideremos o cristal como um sistema de spins nucleares idênticos colocados dentro de um campo magnético H_0 e admitamos que os níveis de energia dos spins sejam bem definidos. Sendo os spins iguais $1/2$ se tivermos uma região mais magnetizada que o resto do cristal, significará que a diferença de população nesta região é maior e, estando numa situação de menor energia, terá uma temperatura de spin menor. É claro que por algum processo, já que existe contato térmico entre as partes do cristal, haverá uma tendência à homogeneização da temperatura de spin, e portanto, da magnetização. Este fenômeno se dará por difusão de spins que se torna possível pelo "flip" mútuo de spins, ou seja, transições simultâneas de dois spins em sentidos opostos que não altera a população dos níveis do cristal.

Este processo obedece a equação de difusão (1.1)

$$\frac{\delta p}{\delta t} = D \nabla^2 p \quad (1.37)$$

onde $p = P_+ - P_-$ é a diferença de população entre os dois níveis de spin $1/2$ e D é o coeficiente de difusão que em ordem de magnitude para um

crystal cúbico com parâmetro de rede "a" é dado por

$$D = Wa = a^2/50T_2 \text{ cm}^2/\text{seg} \quad (1.38)$$

Como $M(r,t) \propto p$ então

$$\frac{\delta M(r,t)}{\delta t} \Big|_d = D \nabla_m^2 (\vec{r}, t) \quad (1.39)$$

1.2.3. Barreira de Difusão

Os núcleos vizinhos à impureza são submetidos a diferentes campos magnéticos, dependendo da sua distância até o íon paramagnético, gerados pelo momento magnético dipolar da impureza. Se os níveis Zeeman de todos os núcleos fossem iguais e bem definidos, qualquer gradiente de campo magnético impediria transições mútuas de spins. Mas, devido à largura de linha de NMR, o desaparecimento da difusão de spins não é brusco, mas sim gradual.

Por simplicidade, supomos sabermos b como sendo o raio, distância do núcleo à impureza, cuja região interior à esfera gerada por ele está isenta de difusão iônica e nas outras regiões o coeficiente de difusão é constante, D . O raio desta barreira pode ser estimado, igualando a variação do campo magnético dipolar de impureza, num parâmetro de rede, com a largura de linha dos spins nucleares. Considerando o campo dipolar produzido pelo íon paramagnético e pelos spins nucleares como $H_p = \langle \mu_p \rangle / r^3$ e $H_n = \mu_n / r^3$ respectivamente teremos

$$a \left(\frac{\delta H_p}{\delta r} \right)_{r=b} = H_n \quad b = \left(\frac{3 \langle \mu_p \rangle}{\mu_n} \right)^{1/4} \cdot a \quad (1.40)$$

Substituindo o valor de $\langle \mu_p \rangle$ (5) na equação (1.40) obtemos

$$b = \left(\frac{3g \mu_o S}{\mu_n} \right)^{1/4} \left((B_S^2(x) + \frac{\delta B_S(x)}{\delta x} \frac{2}{\pi} \arctg \frac{2\pi\tau_e}{T_2})^{1/8} \right) \cdot a \quad (1.41)$$

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

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{cotgh} \left(\frac{2S+1}{2S} x \right) - \frac{1}{2S} \operatorname{cotgh} \frac{x}{2S}$$

onde $x = gS\mu_o H/KT$, g e S são fatores giromagnéticos e spin eletrônico do íon paramagnético respectivamente, μ_o é o magnéton de Bohr e τ_e é o tempo de correlação da componente z do spin da impureza. Para $S=1/2$ a equação (1.41) pode ser escrita como

$$b = \left(\frac{3g \mu_o}{2\mu_n} \right)^{1/4} \cdot \left(\operatorname{tgh}^2 x + \frac{2}{\cosh x} \arctg \frac{2\tau_e}{T_2} \right)^{1/8} \cdot a \quad (1.42)$$

É interessante notarmos que para $\tau_e \ll T_2$

$$b = \left(\frac{3g \mu_o}{2\mu_n} \operatorname{tgh} x \right)^{1/4} \cdot a \quad (1.43)$$

e se x for muito pequeno

$$b = \left(\frac{3g \mu_o}{2\mu_n} x \right)^{1/4} \cdot a \quad (1.44)$$

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

1.2.4. T_1 Tempo de Relaxação Spin Nuclear-Rede

Substituindo as equações (1.36) e (1.39) na equação (1.31)

Bloembergen obteve

$$\frac{\delta m(\vec{r}, t)}{\delta t} = D \nabla^2 m(\vec{r}, t) - \frac{\bar{C}}{r^6} m(\vec{r}, t) \quad (1.45)$$

Obteve-se a solução desta equação e conseqüentemente T_1

(5) adotando-se certas simplificações que são:

a) a concentração de íons paramagnéticos é pequena e todo núcleo dentro de uma esfera de raio $R = (3/4\pi N_p)^{1/3}$ cujo centro é uma impureza é influenciado por apenas ela. N_p é a densidade de centros paramagnéticos;

b) o estado é estacionário, $\delta m / \delta t = 0$;

c) a magnetização por unidade de volume, m , é $m = M_1$, para $r = R$;

d) não há difusão de magnetização para dentro da chamada barreira de difusão de raio b , $\delta m / \delta t |_{r=b} = 0$.

Desta forma, a solução da equação (1.45) é

$$m(\vec{r}) = M(\vec{r}) - M_0 = r^{1/2} | C_1 J_{1/4} (i\beta^2/r^2) + C_2 J_{-1/4} (i\beta^2/2r^2) | \quad (1.46)$$

onde $\beta = (\bar{C}/d)^{1/4}$.

Obtém-se, levando em conta essas aproximações, e por conseqüência $\beta \ll R$, que

$$T_1 = \frac{3}{8 \pi N_p D \beta} \frac{I_{-3/4}(\delta)}{I_{+3/4}(\delta)} \quad (1.47)$$

onde $\delta = \beta^2 / 2b^2$.

Pode-se distinguir dois casos limites:

a) $\delta \ll 1$, Difusão Rápida (2 e 5)

Neste limite

$$T_1^{-1} = (4/3) \pi N_p \bar{C}/b^3 \quad (1.48)$$

é o tempo de difusão de um spin entre os limites superior e inferior da esfera de influência do íon e menor que o tempo de relaxação dos spins mais próximos da impureza, e portanto, T_1 é determinado basicamente pela relaxação direta dos íons próximos à impureza.

b) $\delta \gg 1$, Relaxação Limitada pela Difusão (4 e 5)

Agora $T_1^{-1} = (8/3) \pi N_p \bar{C}^{-1/4} D^{3/4}$ e os núcleos próximos ao íon paramagnético relaxam em um tempo menor que o necessário para ocorrer difusão dos spins entre os limites inferior e superior da esfera de influência do íon.

1.2.5. Regime de Difusão Rápida

Neste modelo de Bloembergen para a relaxação notamos que a dependência de T_1 em relação à temperatura é dada essencialmente pela dependência de τ_e e b , em relação à temperatura.

Vimos que na situação de difusão rápida $T_1^{-1} = (4/3) \pi N_p \bar{C}/b^3$, ou seja,

$$T_1^{-1} \propto \frac{\tau_e}{1 + \tau_e^2 \nu_0^2} \quad (1.49)$$

É interessante, e será justificado posteriormente, analisarmos a situação em que $\nu_0 \tau_e \ll 1$, o que resulta em $T_1 \propto \tau_e$.

Como o tempo de correlação da impureza τ_e é relacionado ao tempo de relaxação spin eletrônico-rede por (5)

$$2 \pi \tau_e = T_{1e} \quad (1.50)$$

temos que $T_1 \propto T_{1e}$.

Existem diversos processos de relaxação do spin eletrônico da impureza paramagnética que nos levam a diferentes comportamen

tos de T_1 em relação à temperatura. Aquele que nos parece mais interessante é o processo Orbach já que o fato de a temperatura de Debye do CaF_2 ser elevado satisfaz a condição para a ocorrência deste processo. A temperatura de Debye do fluoreto do cálcio é 510K.

Vamos supor, então que os níveis de energia do estado de menor energia do íon paramagnético no campo cristalino seja como no diagrama abaixo.

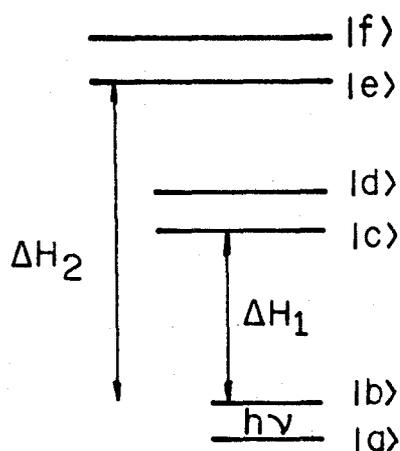


Fig.8. Níveis de energias do estado de menor energia do íon paramagnético no campo cristalino.

dessa forma, em casos onde Δl (ergs) for menor que θk , onde θ = temperatura de Debye, a relaxação entre $|a\rangle$ e $|b\rangle$ pode ocorrer pelo processo de dois estágios preconizados por Finn, Orbach e Wolf¹⁰.

O tempo de relaxação spin eletrônico-rede neste caso é

$$T_{1e}^{-1} = B e^{-(\Delta l/KT)} \quad (1.51)$$

Vemos então que se for esse o processo de relaxação dominante, teremos $T_1^{-1} \propto \exp(\Delta l/KT)$ e podemos então pelo comportamento de T_1 com a temperatura na região em que $\omega_0 \tau_e \ll 1$, estimar Δl .

1.3. Mecanismos de Relaxação em Fluoretos e Altas Temperaturas

O modelo de Bloembergen, Pound e Purcel (BPP) reconhece o

efeito do movimento iônico na largura da linha de NMR e nas razões de relaxação. Os núcleos, em presença de um campo externo estático, H_0 , sofrem influência ainda de um campo local através de um acoplamento entre spins ou com o momento de quadrupolo. Se um íon move-se, esse campo interno altera-se, e como resultado, os núcleos experimentam flutuações do campo magnético e/ou interações quadrupolares pelo movimento iônico. Esse campo magnético, flutuante no tempo, causa transições de spins, resultando em relaxação spin nuclear-rede.

Para núcleos com spin $1/2$, não existe interação quadrupolar. e neste caso somente interações magnéticas contribuem para a relaxação. Em materiais onde a concentração de impurezas paramagnéticas é baixa, as interações dipolo-dipolo dominam.

Em determinados materiais, denominados condutores superiônicos (16 a 20), a condutividade elétrica assume valores da ordem daquelas apresentadas por sais fundidos. Isto ocorre a temperaturas muito menores que a temperatura de fusão do material. Este fenômeno se apresenta também em CaF_2 .

À medida que a temperatura se eleva, íons ($^{19}F^-$) que estavam em posições fixas da rede, passam a ocupar posições intersticiais. Os íons que permanecem em suas posições da rede possuem pouca mobilidade ao passo que íons intersticiais podem saltar entre posições intersticiais com relativa frequência. Através destes saltos ocorre difusão iônica permitindo uma condutividade elétrica elevada.

Para que um íon salte de uma posição intersticial à outra, é necessário vencer uma barreira de energia E_a , energia de ativação, e a razão de salto é usualmente dada pela relação de Arrhenius,

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_0} e^{-E_a/KT} \quad (1.52)$$

onde τ_0^{-1} = "attemp frequency".

Quando interações quadrupolares não existem, ou podem ser desprezadas, as equações para T_1, T_2 e T_{1r} são (18 e 19).

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \gamma_n^4 h^2 I(I+1) |J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0)| \quad (1.53)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{8} \gamma_n^4 h^2 I(I+1) |J^{(0)}(0) + 10 J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0)| \quad (1.54)$$

$$\frac{1}{T_{1r}} = \frac{3}{8} \gamma_n^4 h^2 I(I+1) |J^{(0)}(2\omega_1) + 10 J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0)| \quad (1.55)$$

onde γ é a razão giromagnética nuclear, I o spin nuclear, $\omega_0 = \gamma H_0$ a frequência de Larmor de precessão em torno de H_0 , $\omega_1 = \gamma H_1$ a frequência de precessão em torno do campo de rádio frequência H_1 , e finalmente, $J^Q(\omega)$ é a transformada de Fourier da função correlação tempo-tempo da parte da interação dipolo-dipolo causando uma mudança Q no número quântico de spin. As partes da hamiltoniana de interação dipolar que possuem esta propriedade são

$$F_{ij}^{(0)}(t) = r_{ij}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) \quad (1.56)$$

$$F_{ij}^{(1)}(t) = r_{ij}^{-3} \sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} \exp(i\phi_{ij}) \quad (1.57)$$

$$F_{ij}^{(2)}(t) = r_{ij}^{-3} \sin^2 \theta_{ij} \exp(i\phi_{ij}) \quad (1.58)$$

onde r_{ij} , θ_{ij} e ϕ_{ij} são as coordenadas esféricas do vetor, ligando o spin i ao j . A dependência temporal das funções $F_{ij}^Q(t)$ resulta da mudança das posições dos spins i e j .

O cálculo de J^Q pelo método BPP é simples e apresenta muitas características de modelos mais detalhados. Este modelo assume que a função correlação tempo-tempo decai com $\exp(-t/\tau_c)$. Isto resulta

$$J^{(Q)}(\omega) \sim \langle \Delta\omega^2 \rangle \frac{\tau_e}{1+(\omega\tau_e)^2} \quad (1.59)$$

e

$$J^{(0)} : J^{(1)} : J^{(2)} = 6:1:4 \quad (1.60)$$

onde

$$\frac{1}{T_1} = C \left| \frac{\tau_e}{1+(\omega_0\tau_e)^2} + \frac{4\tau_e}{1+(2\omega_0\tau_e)^2} \right| \quad (1.61)$$

$$\frac{1}{T_2} = C \left| \frac{3}{2}\tau_e + \frac{5}{2} \frac{\tau_e}{1+(\omega_0\tau_e)^2} + \frac{\tau_e}{1+(2\omega_0\tau_e)^2} \right| \quad (1.62)$$

$$\frac{1}{T_{1r}} = C \left| \frac{3}{2} \frac{\tau_e}{1+(2\omega_1\tau_e)^2} + \frac{5}{2} \frac{\tau_e}{1+(\omega_0\tau_e)^2} + \frac{\tau_e}{1-(2\omega_0\tau_e)^2} \right| \quad (1.62)$$

onde $C=2/3\langle\Delta\omega^2\rangle \sim h^2\gamma^4 I(I+1)a^6$, com a = separação entre vizinhos mais próximos. O tempo de correlação τ_c é usualmente identificado com o tempo entre saltos dos íons, τ .

Utilizando a equação (1.52) as expressões (1.61) e (1.62) resultam para $\omega_0\tau_c \ll 1$, ou altas temperaturas, em

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = 10C\tau_0 e^{E_a/KT} \quad (1.64)$$

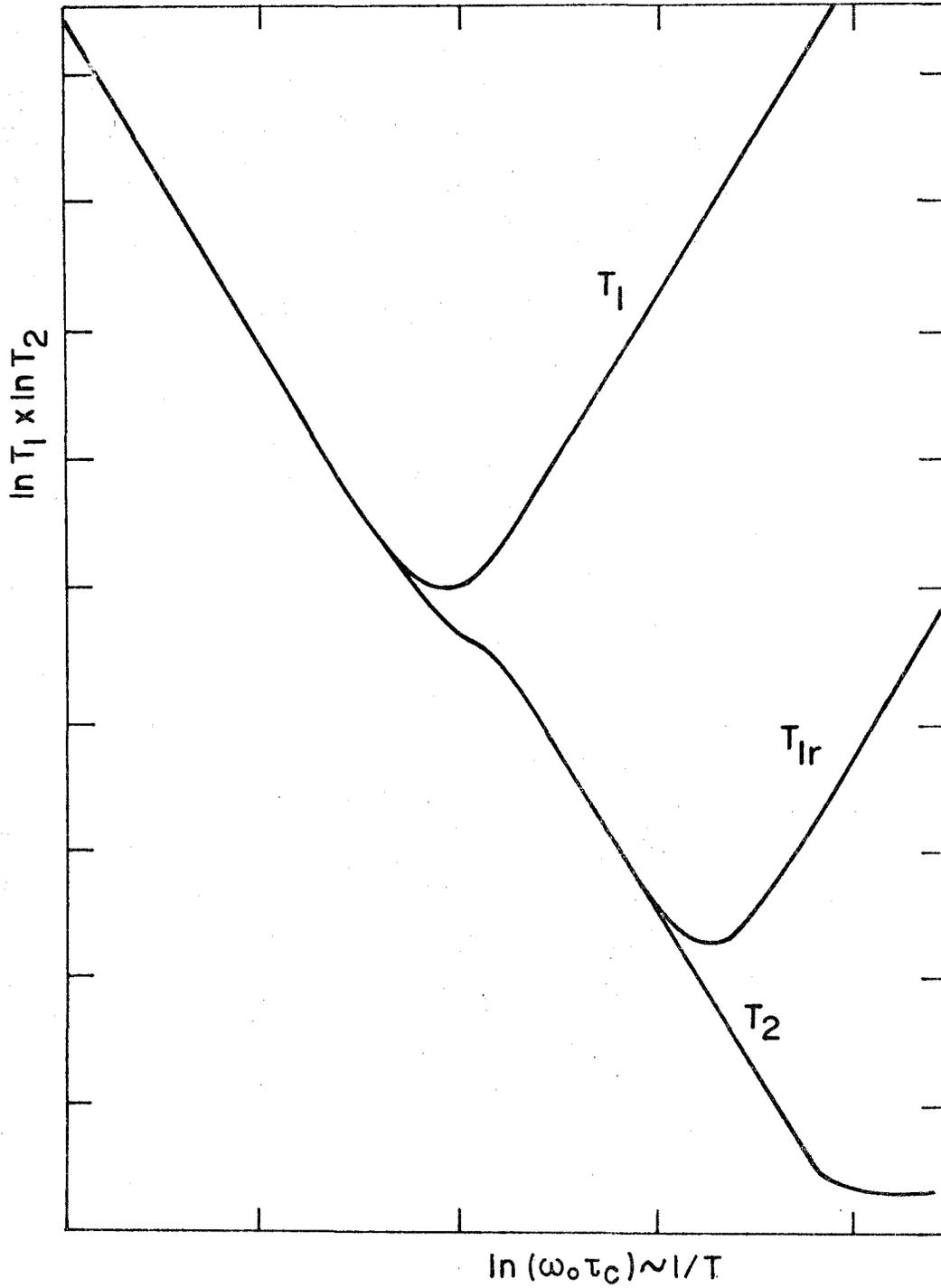


Fig.9. Curvas teóricas de T_1 , T_2 e T_{1r} , em altas temperaturas com ocorrência de difusão iônica.

e para baixas temperaturas, ou $\omega_0 \tau_c \gg 1$, em

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4C}{\omega_0^2 \tau_0} e^{-E_a/KT} \quad (1.65)$$

$$\frac{1}{T_2} = 3C\tau_0 e^{E_a/KT} \quad (1.66)$$

O comportamento de T_1^{-1} e T_2^{-1} pode ser visualizado na figura 9 podendo ser visto um máximo em T_1^{-1} em $\omega_0 \tau_c \sim 1$.

Torna-se possível, então, extrair do gráfico de T_1 e T_2 versus temperatura, a energia de ativação E_a e o tempo de correlação τ_c e com esses dados calcular-se τ_0 pela equação (1.52)

CAPÍTULO II
EQUIPAMENTOS

2.1. Equipamentos de NMR Pulsado

Um equipamento de NMR consiste de:

- a) um gerador de RF, contínua ou pulsada,
- b) um circuito ressonante contendo a amostra, e
- c) um receptor de RF, figura 10.

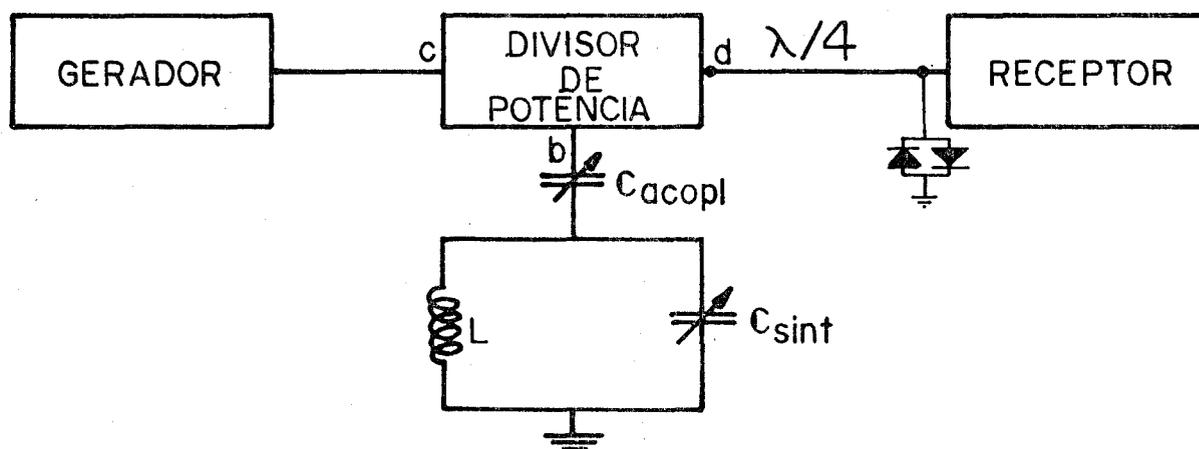


Fig.10. Diagrama de blocos de um equipamento de NMR

O circuito ressonante é conectado ao gerador e ao receptor, por um divisor de potência.

A RF emitida pelo gerador entra na porta C do divisor de potência e é desviada para a porta B. Se a saída B estiver acoplada ao circuito ressonante, a RF que sai da porta B, é totalmente absorvida pelo circuito ressonante. Neste caso as portas C e D estão isoladas. Se o circuito ressonante estiver desacoplado, parte da RF será refletida entrando pela porta B e saindo metade pela porta C e metade pela porta D.

Acoplar o circuito ressonante à porta B, é tornar a sua impedância igual a 50Ω , para uma dada frequência da ressonância. Isto se fez, ajustando-se os capacitores C_{acopl} e C_{sint} .

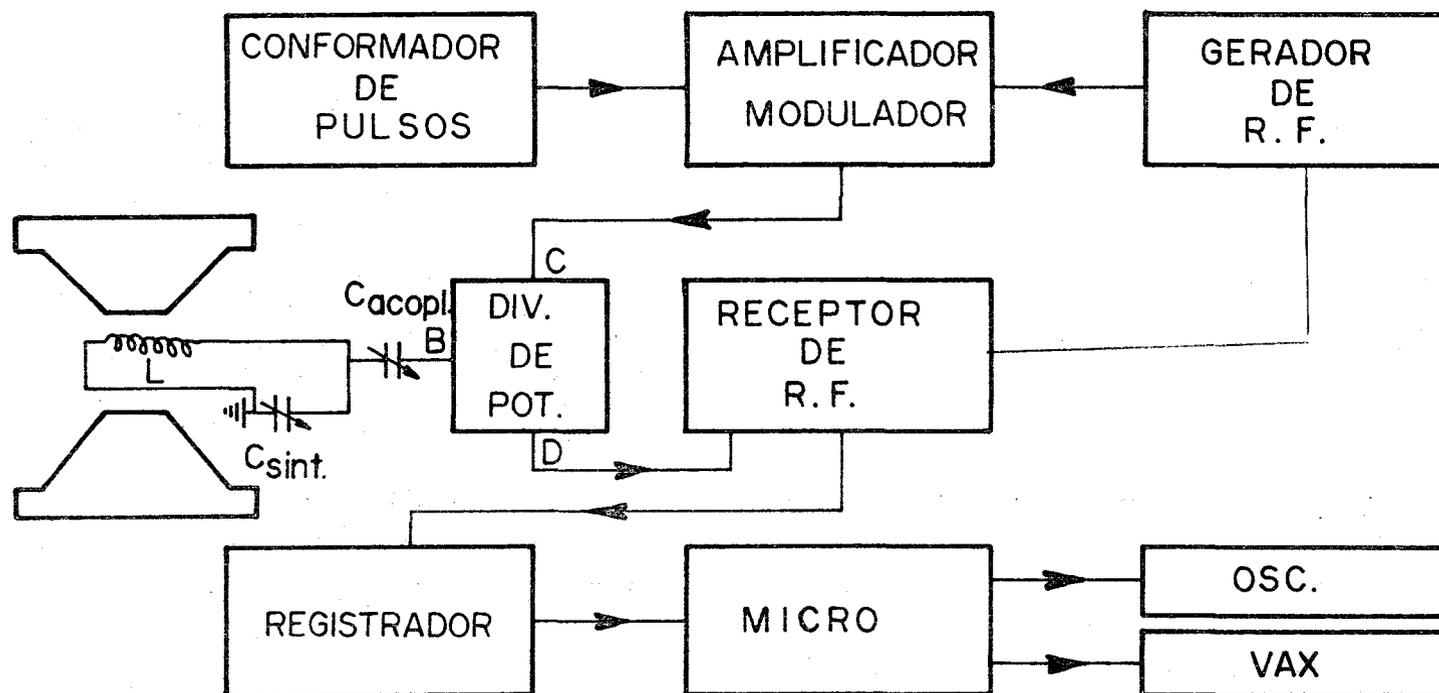


Fig.11. Espectômetro de NMR

Na condição da ressonância a amostra, no interior da bobina, absorve a RF incidente sobre ela, e emite um sinal de RF incidente na mesma frequência. O sinal emitido pela amostra (FID) é captado pelo circuito ressonante e conduzido pela porta B até o receptor, saindo pela porta D.

O receptor de RF demodula e amplifica o sinal de RF que é enviado a um registrador.

Na prática a isolação entre as portas C e D não é total. Em nosso caso, utilizamos um divisor de potência (Anzac Electronics-modelo THV-50) que possui uma isolação acima de 35 db entre as portas C e D, em torno de 24 MHz. O receptor recebe, então, não só o sinal emitido pela amostra, mas também, a RF emitida pelo gerador, atenuada em cerca de 35 db.

No caso de NMR pulsado, os pulsos de RF são muitas ordens de grandeza mais intensos que o sinal gerado pela amostra. Portanto, mesmo atenuados, os pulsos, saturam o receptor. Para evitar, ou diminuir, a saturação do receptor, este é conectado à porta B com um cabo $\lambda/4$, em cuja extremidade está ligado em paralelo, um circuito de diodos cruzados. Um circuito de diodos cruzados consiste de dois diodos anti-paralelos¹³.

Um equipamento de NMR pulsado pode ser visto com mais detalhes na figura 11.

2.1.1. Geração de Pulsos de RF

Num equipamento de NMR pulsado, o bloco do diagrama da figura 10, denominado gerador é constituído por um gerador de RF, um conformador de pulsos e um modulador amplificador, figura 12.

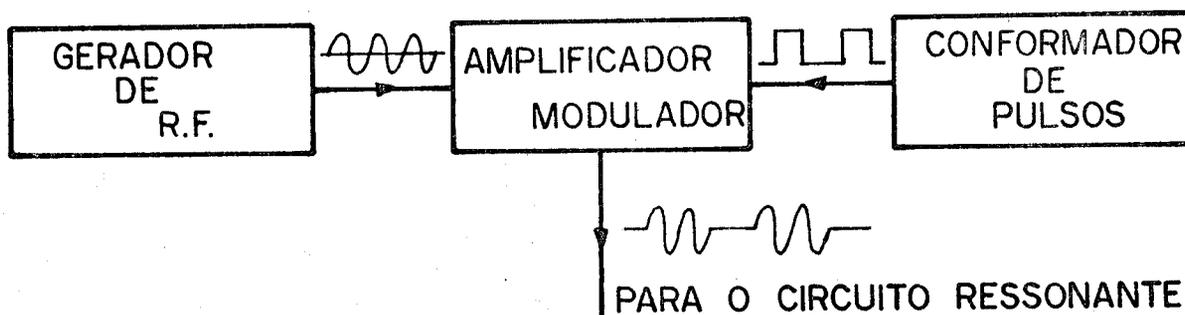


Fig.12. Diagrama de um gerador de pulsos RF.

Os pulsos de RF são gerados modulando uma onda de RF com pulsos retangulares e amplificando-os.

Utilizamos um gerador de RF de alta estabilidade (Hewlett Packard- modelo 86,408), um amplificador engatilhado (Matec- modelo 515A), e um modulador (Matec- modelo 5100).

O conformador de pulsos foi construído em nosso laboratório.

2.1.2. Recepção, Registro e Averager

A recepção do sinal é feita por um receptor sintonizável (Matec - modelo 615).

O sinal depois de demodulado e amplificado entra em um registrador de sinais, eficaz para sinais de muito curta duração (Gould Inc.- modelo 8100).

O "trigger" do registrador de sinais é feito pelo pulso que precede o FID que se registrará. Pode ser ajustado um retardo a partir do instante do "trigger" depois do qual inicia-se o registro do sinal. Isto nos permite eliminar do registro partes que não possuem interesse.

Terminado o registro de um FID, o registrador envia o conteúdo de sua memória para um micro computador. O computador aceita do registrador um número N de FID's e calcula um FID médio. A ra -

zão sinal-ruído é melhorada então, por um fator igual a \sqrt{n} .

Tomada a média de diversos FID's idênticos, o micro envia o arquivo de dados para o computador digital VAX 11/780.

2.2. Equipamento de Baixas Temperaturas

O controle da temperatura da amostra é feito passando um fluxo constante de nitrogênio gasoso pela amostra. Tanto o fluxo como a temperatura do gás são controlados para manter a temperatura escolhida constante.

O sistema de baixa temperatura é constituído por:

a) Um reservatório de N_2 líquido (dewar) e outro de N_2 gasoso (cilindro);

b) Uma linha de transferência de nitrogênio que o conduz do "dewar" até o interior do cachimbo de quartzo e:

c) Um tubo de quartzo em forma de L, com paredes duplas, que contém a amostra em seu interior (cachimbo) figuras 13, 14 e 15.

A extração do N_2 líquido do "dewar" é feita pressurizando-se o "dewar" com gás do cilindro. A pressão no "dewar" é controlada por uma válvula e manômetros na saída do gás do cilindro.

A pressão no interior do "dewar" conduz o N_2 líquido através da linha de transferência. Esta linha de transferência é um tubo de aço inox de parede dupla em forma de L. É feito vácuo entre as paredes duplas como meio de isolamento térmica. Na extremidade da linha que vai ao interior do cachimbo existe uma válvula de agulha que controla o fluxo de gás. A válvula é regulável por uma rosca que fixa a linha dentro do cachimbo (figura 15).

A linha de transferência traz o N_2 desde o "dewar" até o interior do cachimbo e este conduz o gás até a amostra.

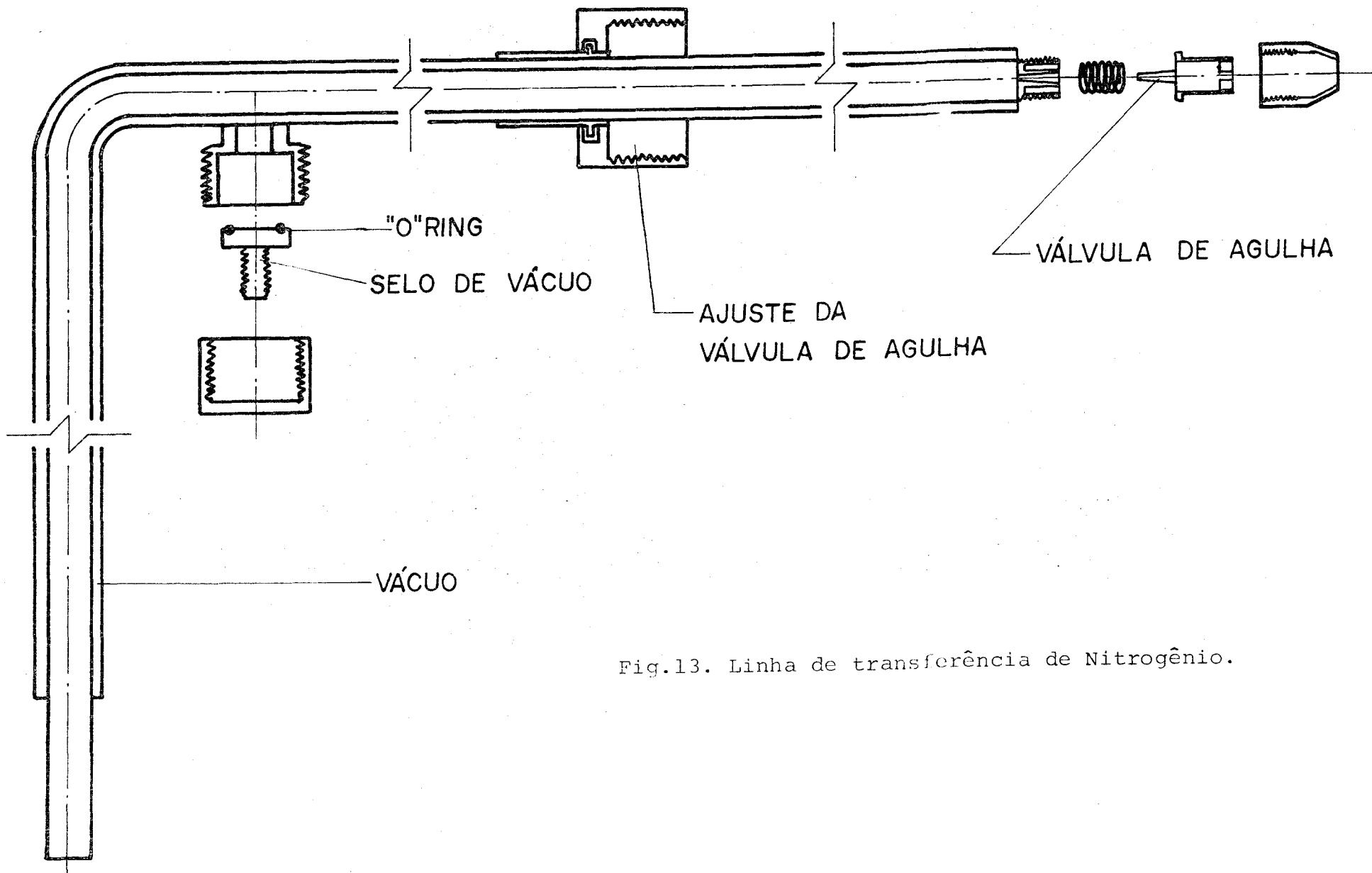


Fig.13. Linha de transferência de Nitrogênio.

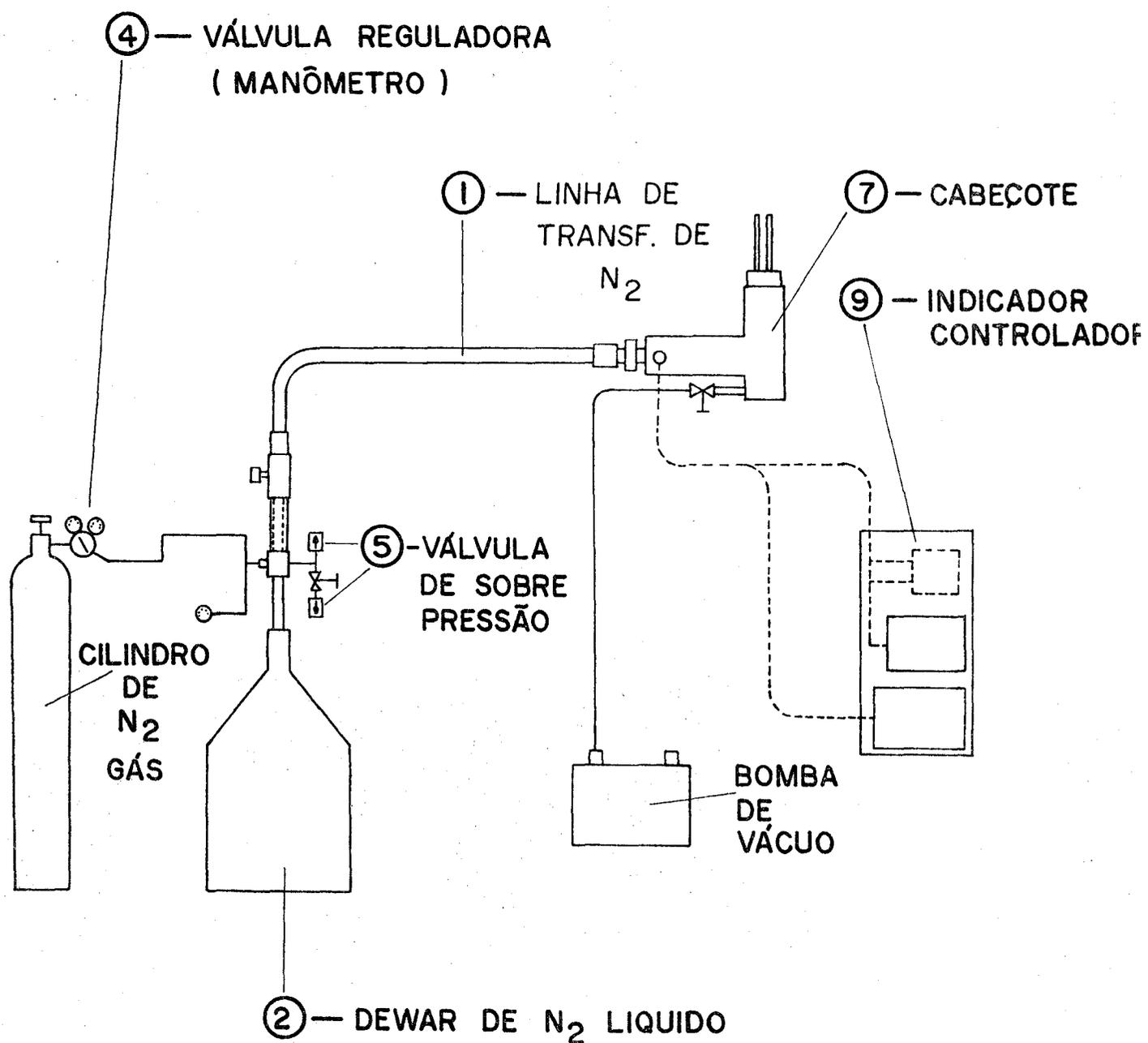


Fig.14. Sistema de baixas temperaturas.

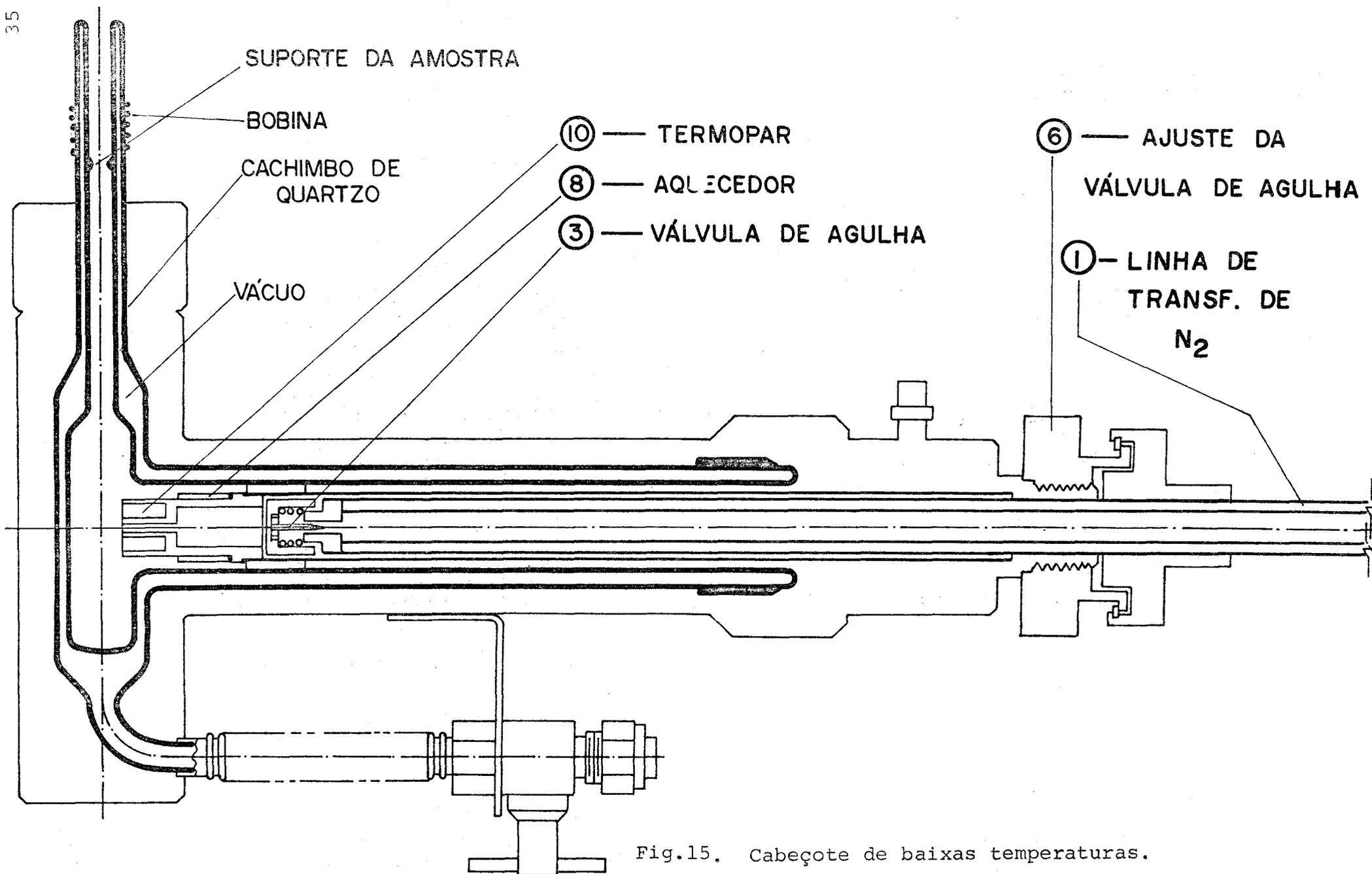


Fig.15. Cabeçote de baixas temperaturas.

Para controlar a temperatura do gás existe logo após a válvula de agulha, um aquecedor por resistência elétrica e em seguida, um termopar. Um indicador de temperatura (modelo APD-E, Air Products and Chemicals Inc.) compara a temperatura lida pelo termopar com a temperatura registrada no aparelho e que se deseja. Por esta comparação o aparelho dissipa maior ou menor potência na resistência. A precisão na temperatura indicada é de 0,1K.

Construímos a linha de transferência de nitrogênio líquido em aço inox, fig. 13. Este material e a geometria em L da linha proporcionam grande resistência as tensões provocadas pelo abaixamento da temperatura. A isolação térmica entre as duas paredes da linha provoca uma grande diferença de temperatura entre as paredes interna e externa da linha quando esta conduz N_2 líquido, e portanto uma maior contração do tubo interno. Quando isto acontece, se a geometria da linha for um L os tubos internos se deformam e são pequenas as tensões nas soldas, ao passo que se a linha for reta as soldas sofrem toda a tensão gerada pela diferença de temperatura e se quebram desfazendo o vácuo entre as paredes da linha.

2.3. Equipamentos de Alta Temperatura

Para a região de altas temperaturas fêz-se passar pela amostra um fluxo de N_2 controlado apenas pela válvula no cilindro de gás. Este gás era aquecido por uma resistência de Niquel-cromo de 30Ω , alimentada por um varivolt com tensões de 0 (zero) a 220 volts, colocada cerca de 5cm distante da amostra (logo na entrada do cabeçote).

A amostra e a resistência faziam no interior de um tubo de vidro pirex e o conjunto era suportado por um cabeçote como pode ser visto nas figuras 16 e 17.

Com este equipamento conseguimos elevar a temperatura da

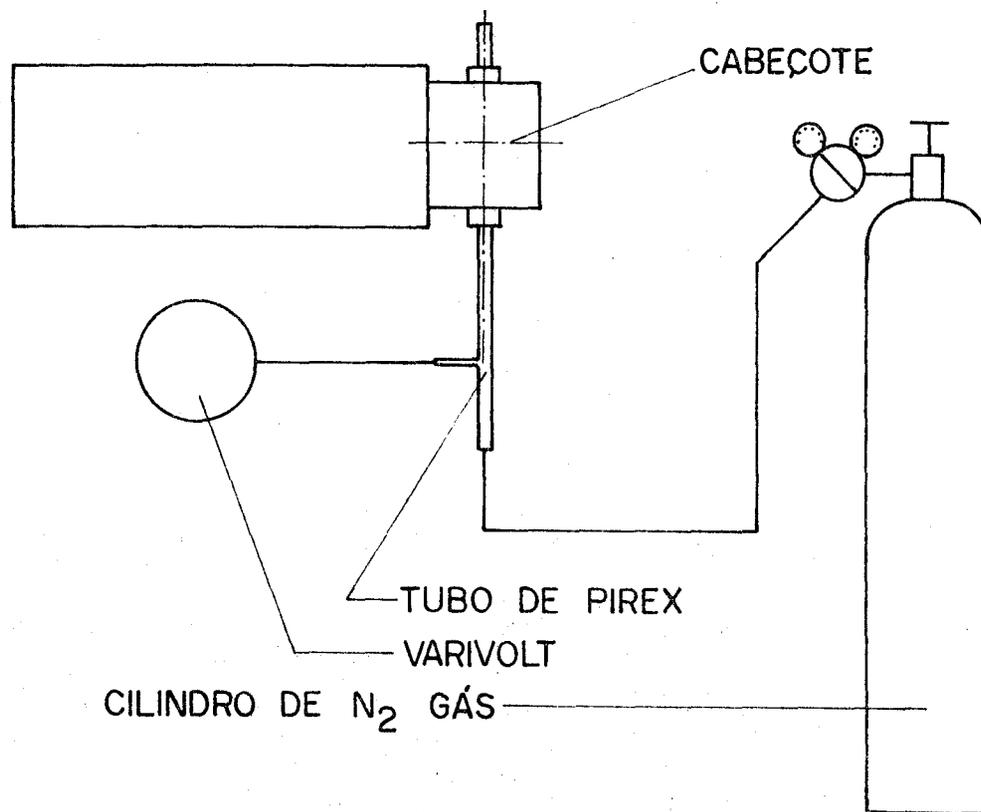


Fig.16. Esquema do sistema de aquecimento e controle de temperatura da amostra.

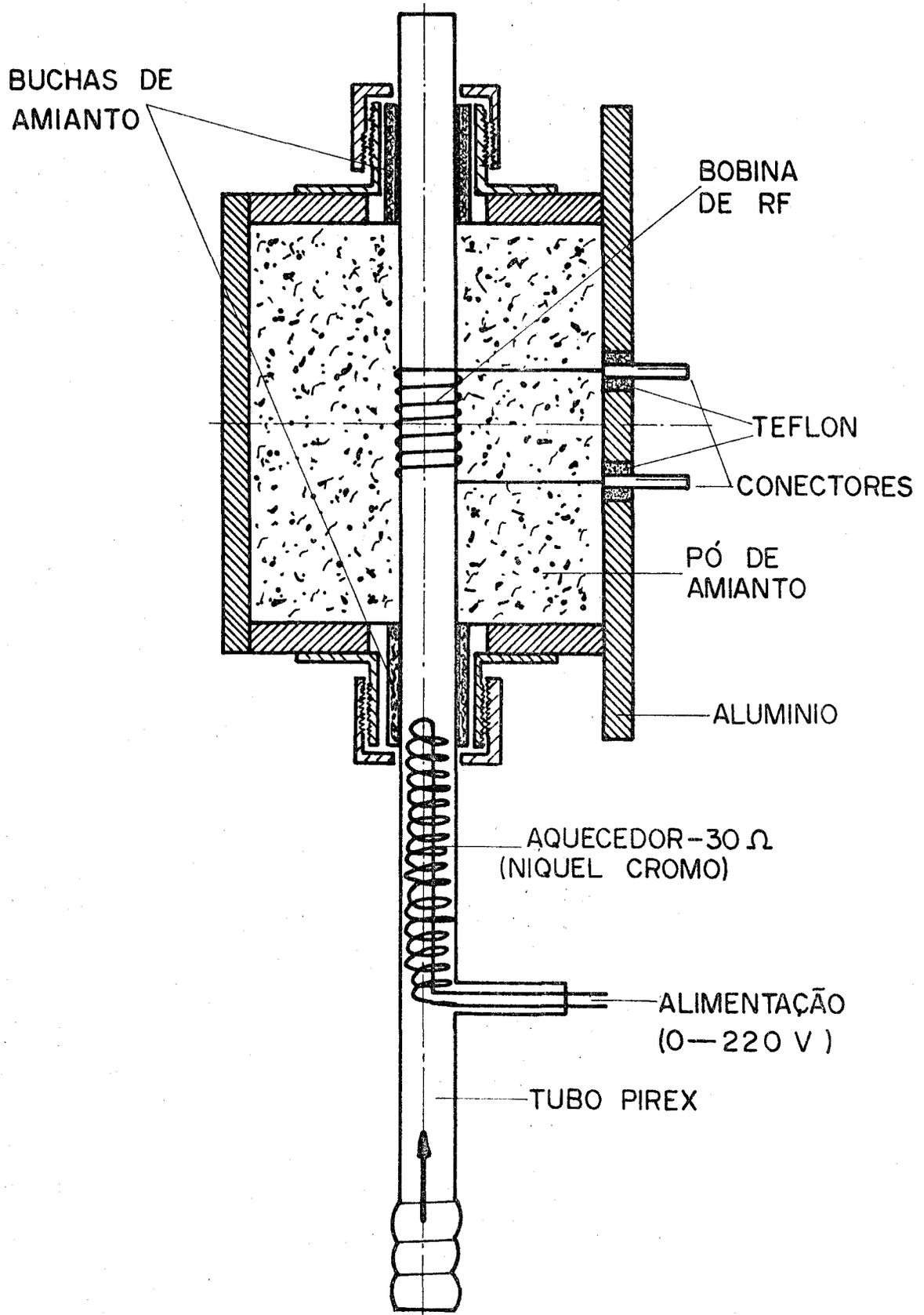


Fig.17. Sistema de aquecimento da amostra.

amostra até o máximo de 700 K.

CAPÍTULO III
EXPERIÊNCIAS E RESULTADOS

3.1. Amostra

Fêz-se as medidas em um monocristal de $\text{CaF}_2:\text{U}^{3+}$ adquirido de Harshaw Ch. Co.. A concentração nominal fornecida pelo fabricante é de 0,5 % de urânio.

É sabido sobre este cristal que possui apenas U^{3+} com simetria tetragonal. Isto porque utilizamos o mesmo cristal que Said R. Rabbani utilizou em suas medidas, em seu trabalho de mestrado¹⁵.

Nos cristais de CaF_2 dopados com terras raras, o íon trivalente de terras raras substitui o íon divalente de Ca^{2+} e, para que a simetria seja tetragonal, a compensação de carga ocorre pela incorporação intersticial no centro de um dos cubos adjacentes do centro paramagnético de um íon F^- .

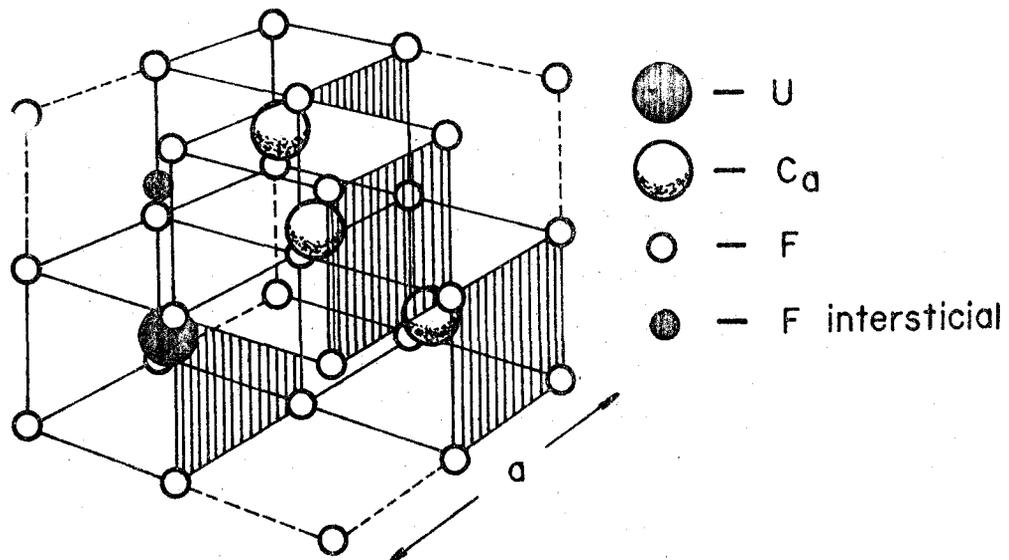


Fig.18. Estrutura de um cristal de $\text{CaF}_2:\text{U}^{3+}$, onde a é o parâmetro de rede.

As dimensões do cristal foram diminuídas para aproximadamente 3x4x8 mm e posteriormente orientado pelo método de reflexão

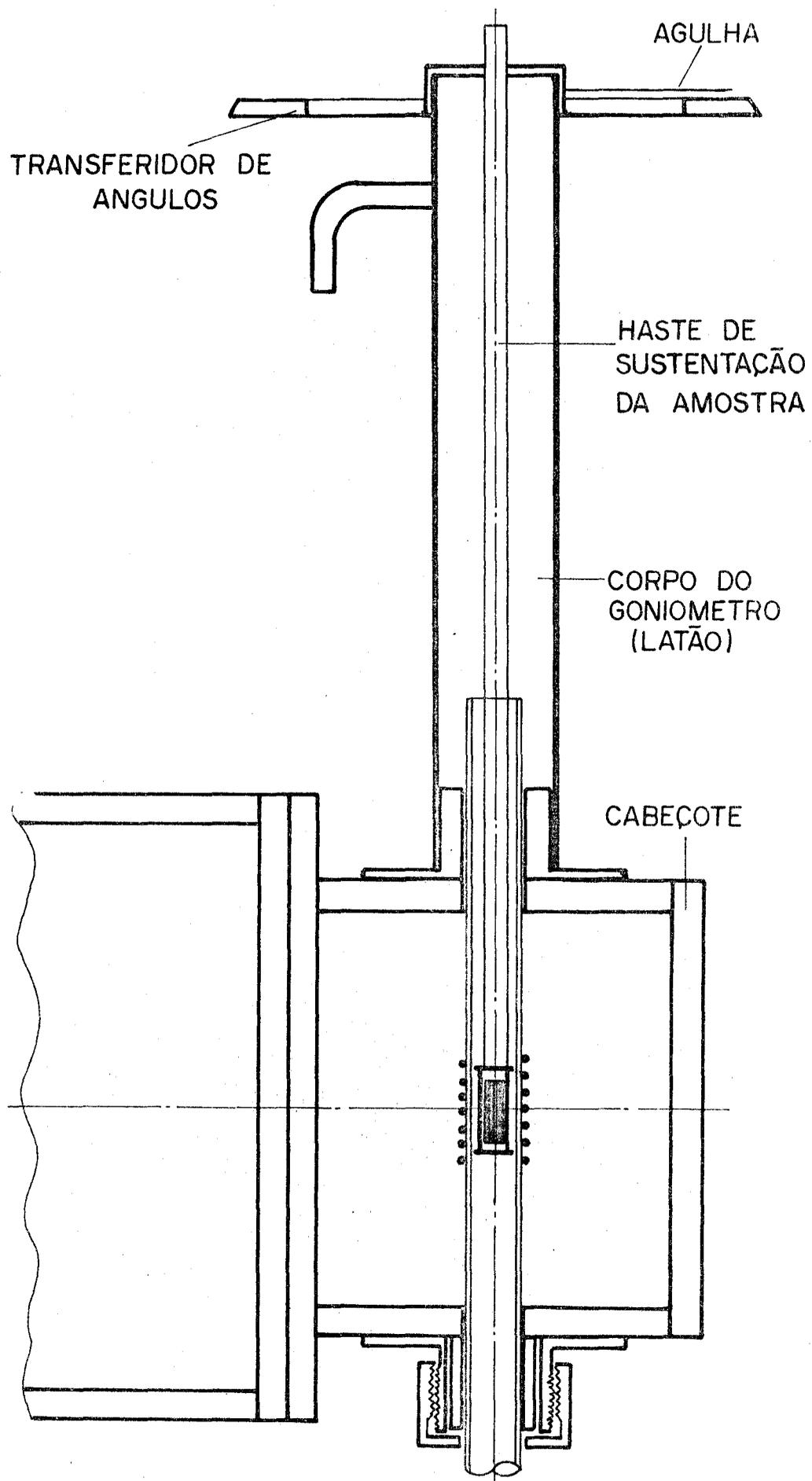


Fig.19. Sistema de suporte da amostra e goniométrico.

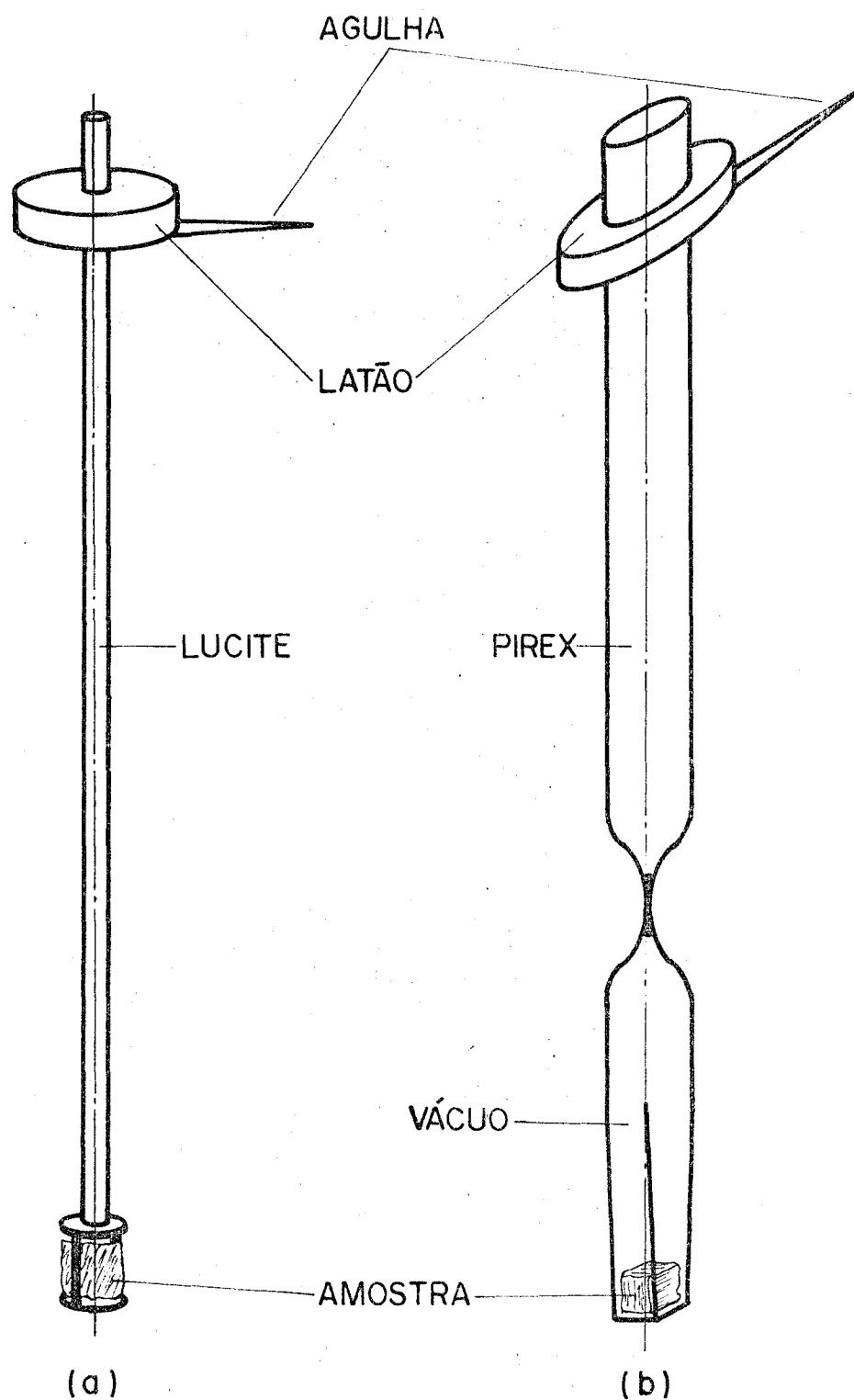


Fig.20. Hastes de sustentação da amostra
a) para baixas temperaturas e
b) para altas temperaturas

de Laue.

3.2. Posicionamento da Amostra

A amostra foi orientada com o eixo $[110]$ vertical e suportada de maneira que pudesse ser girada em torno desse eixo.

O campo magnético H_0 fica, então, perpendicular à direção $[110]$ e girando a amostra em torno deste eixo, podemos colocar o campo H_0 paralelo às direções $[100]$, $[111]$ ou $[110]$.

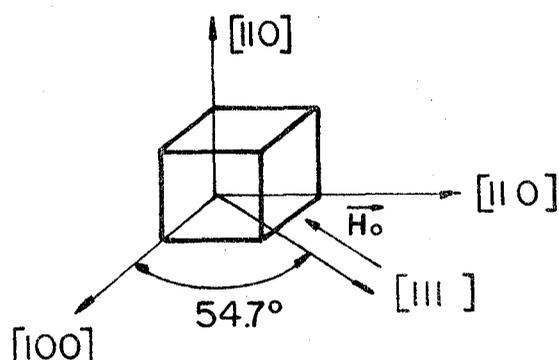


Fig.21. Orientação da amostra com o eixo $[110]$ perpendicular ao campo H_0 .

Os resultados obtidos por Said R. Rabbani^{9,15} revelam um máximo no valor de T_1 com o campo magnético na direção $[111]$. Pode-se orientar a amostra de forma que a direção $[111]$ seja paralela a H_0 pela medida de T_1 em função da orientação do cristal.

A amostra foi suportada por um sistema para temperaturas abaixo de 100°C (373 K) e por um outro, à temperaturas superiores. Os dois sistemas podem ser entendidos pela observação das figuras 19 e 20.

3.3. Método de Medidas

Todas as medidas foram realizadas aplicando-se pulsos de RF de 24 MHz o que implica na aplicação de um campo estático de

5,64 KGaus.

Determinou-se os tempos de relaxação spin nuclear-rede , T_1 , pelo método SMPR, saturação por múltiplos pulsos e recuperação. Este método consiste em aplicar N pulsos (~ 10) $\pi/2$ de modo que, no final da sequência a amostra esteja saturada, e a magnetização da mesma seja zero, espera-se um tempo τ durante o qual ocorre a recuperação da magnetização da amostra e aplica-se um último pulso $\pi/2$ que girando a magnetização de 90° , produzirá como consequência um FID do qual mede-se a amplitude num determinado ponto.

Aplicamos sobre a amostra de 20 a 30 destas sequências com um mesmo tempo τ e obtivemos o mesmo número de FID's idênticos dos quais extraímos um FID médio.

Para cada valor de τ obtém-se um FID de diferente amplitude. Se medimos a amplitude do FID para diversos valores de τ obtemos a curva da recuperação da magnetização. A amplitude é medida sempre no mesmo instante contada a partir do início do pulso monitor, o último pulso de sequência SMPR.

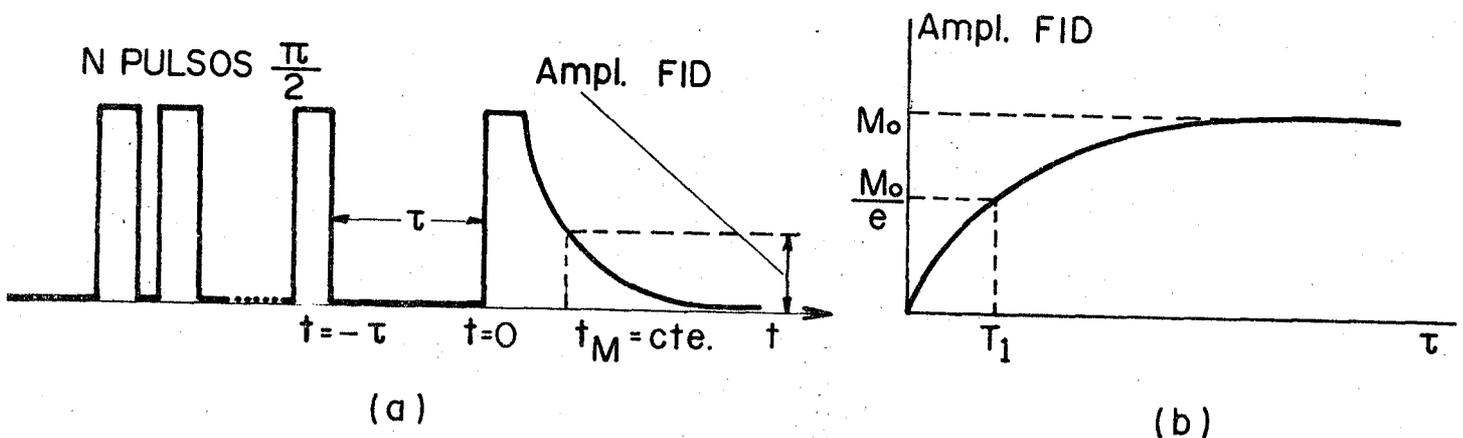


Fig.22 a) sequência de SMPR indicando o processo de medição da amplitude do FID em $t=T_M$,
 b) curva da amplitude do FID em T_M versus τ que nos fornece T_1 .

Determinou-se diversos valores de T_1 dentro do intervalo 77-700K de modo que obtivéssemos o comportamento de T_1 com a temperatura.

Para que a sequência de N pulsos $\pi/2$ saturante, seja efetiva em saturar a amostra deve-se ajustar a duração dos pulsos para determinada potência para que não sejam apreciavelmente diferentes de $\pi/2$ e, ainda, cuidar que a separação entre os pulsos seja de modo que $T_2 \ll \tau \ll T_1$.

A determinação de T_2 diretamente do FID realizou-se medindo o tempo decorrido desde o início do sinal registrado, até o mínimo do FID.

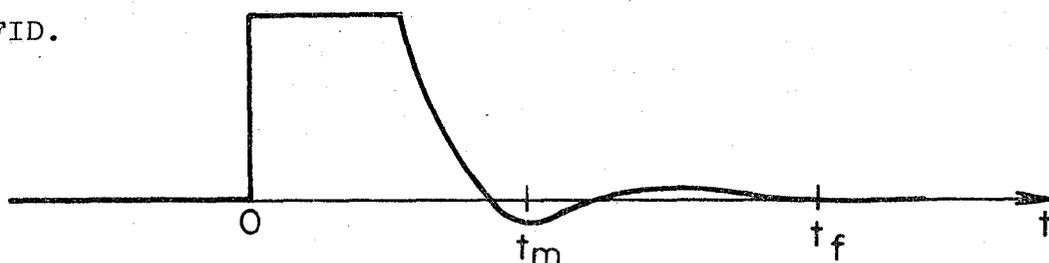


Fig.23. Pulso $\pi/2$ seguido do FID. Pode-se identificar $t=0$ como o instante do início do registro, $t_m \sim T_2$ e t_f como o instante do término do registro.

3.4. Resultados

Na figura 24 podem ser visualizados os comportamentos de T_1 e T_2 em relação à temperatura. Embora T_1 tenha sido medido no intervalo entre 77-700K, T_2 , foi medido apenas de 300-700K.

Em todo intervalo medido T_1 é da ordem de segundos, e apresenta dois comportamentos distintos, um abaixo de 230 K, aproximadamente, onde podemos assegurar que a difusão iônica é desprezível, de modo que a relaxação se dá apenas pela presença da impureza magnética, com ocorrência de difusão de spins, e acima de 230 K, onde percebe-se que a difusão iônica começa a tornar-se relevante.

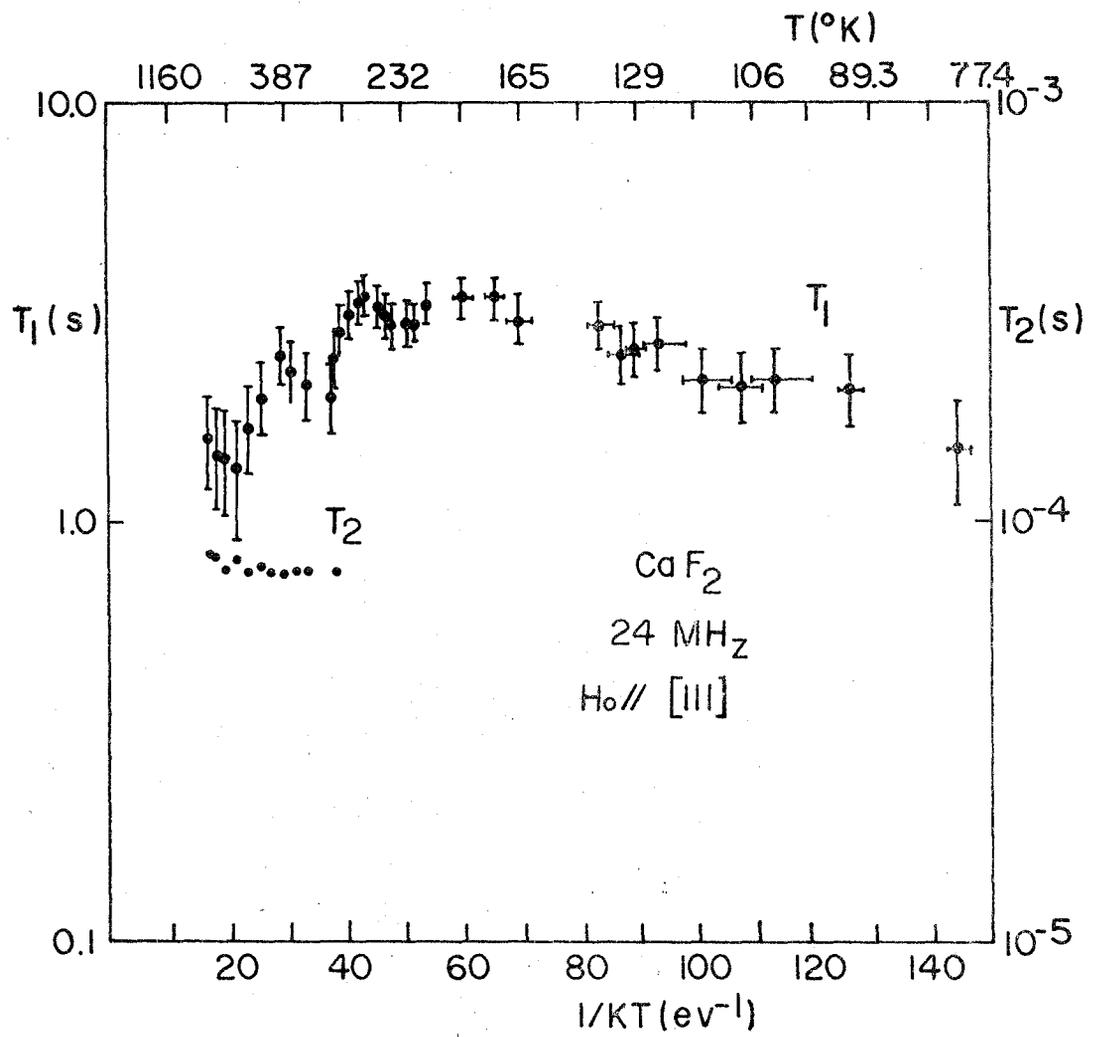


Fig.24. Curvas de T_1 e T_2 obtidas experimentalmente. A curva superior se refere a T_1 e a curva inferior se refere a T_2 .

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Podemos ver pelos resultados experimentais que o intervalo de temperatura no qual foram feitas as medidas não é suficientemente amplo. Seria interessante que o intervalo fosse maior para que conseguíssemos caracterizar melhor o comportamento dos tempos de relaxação T_1 e T_2 como consequência da difusão iônica na região de altas temperaturas e também verificar em que temperatura ocorre o valor mínimo de T_1 a baixas temperaturas, assim como o comportamento de T_1 em torno desta temperatura.

Apesar disto podemos obter algumas informações dos resultados experimentais.

4.1. Região de Baixa Temperatura

Para temperaturas abaixo de 300 K, podemos ver pelo comportamento de T_1 que as relaxações spins nuclear-rede e relaxação transversal, T_1 e T_2^* , dão-se apenas pela ocorrência de difusão do spin e pela presença de impurezas paramagnéticas.

Pelo fato de ser $T_1^{-1} \propto \tau_e / (1 + (\omega_0 \tau_e)^2)$ a ocorrência do mínimo valor de T_1 se dá quando $\omega_0 \tau_e \sim 1$, visto que isto ocorre a uma temperatura menor que 77 K, figura 24, é correto supormos que, no intervalo 77-300K, $\omega_0 \tau_e \ll 1$.

Façamos ainda a suposição que neste intervalo o regime é de difusão rápida.

4.1.1. Cálculo da Barreira de Difusão e de \bar{C}

Vimos anteriormente, nas condições acima descritas, que

$$b = \left(\frac{3g^2 S \mu_O H}{2\mu_n KT} \right)^{1/4} a \quad (4.1)$$

Substituindo $g \approx 2,5$, $\mu_O = 9,3 \cdot 10^{-21}$ erg/G, erg/K e $a = 2,73 \cdot 10^{-8}$ cm na equação encontramos que

$$b = 4,9 a T^{-1/4} = 1,3 \cdot 10^{-7} T^{-1/4} \quad (4.2)$$

Para $T=77$ K e 300 K, encontramos $b = 1,61a$ e $b = 1,14a$, respectivamente.

E \bar{C} , em virtude de uma média angular realizada, pode ser escrito como

$$\bar{C} = \frac{2}{5} (\gamma_p \gamma_n h)^2 S(S+1) \tau_e \quad (4.3)$$

e a substituição do $\gamma_n = 2,51 \cdot 10^4$ (seg. G), $\gamma_p \approx 10^7$ (seg. G), $h \approx 10^{-27}$ erg.S e $S = 1/2$ resulta em

$$\bar{C} = 1,9 \cdot 10^{-32} \tau_e \quad (4.4)$$

4.1.2. Estimativa do Comportamento de T_1 e τ_e

Num cristal de CaF_2 dopado com U^{3+} , uma vez que a configuração do íon U^{3+} é $5f^3$, o seu estado fundamental deve ser $^4I_{9/2}$ (regra de Hund). No campo cristalino o estado fundamental se divide em cinco dupletos do Kramer (figura 25).

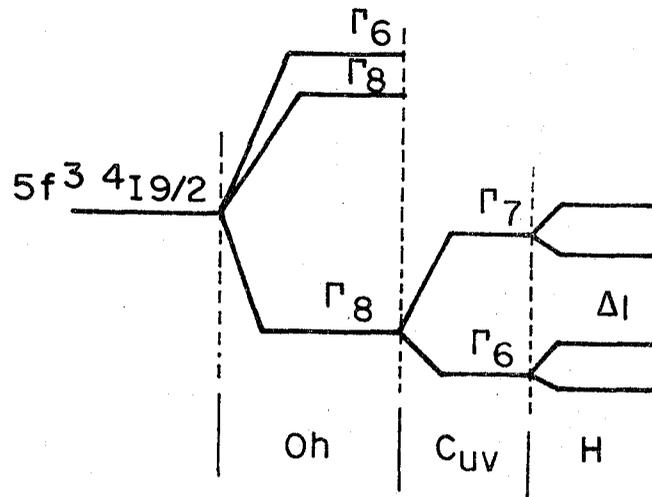


Fig.25. Origem do duplete fundamental do U^{3+} no CaF_2 .

CaF_2 possui uma temperatura de Debye elevada, aproximadamente 510 K, de forma que $k\theta = 4,4 \cdot 10^{-2}$ ev. Se $\Delta l < k\theta$, então pode ocorrer a relaxação de spin eletrônico pelo processo Orbach. O processo Orbach prediz que $T_{1e} = B e^{\Delta l / KT}$, onde T_1 é o tempo de relaxação do spin eletrônico. Como $\tau_e \propto T_{1e}^5$, temos que

$$\tau_e = A e^{\Delta l / KT}$$

A equação para T_1^{-1} no limite de difusão rápida e $\omega_0 \tau_e \ll 1$ se torna

$$T_1^{-1} = 2,84 \cdot 10^8 A e^{\Delta l / KT} T^{3/4} \quad (4.5)$$

O melhor ajuste de uma curva que obedece esta equação feito sobre os valores de T_1 medidos entre 77 e 200 K, fornece $A = 7,0 \cdot 10^{-12}$ s e $\Delta l = 1,75 \cdot 10^{-2}$ ev. Estes parâmetros substituídos nas equações para τ_e e T_1^{-1} fornecem

$$T_1^{-1} = 2 \cdot 10^{-3} e^{202,6/T} T^{3/4} \quad \text{e} \quad \tau_e = 7,0 \cdot 10^{-12} e^{202,6/T} \quad (4.6)$$

Substituindo as expressões já conhecidas para b , \bar{C} , e D em

$$\delta = \beta^2 / 2b^2 \quad (4.7)$$

onde $\beta = (\bar{C}/D)^{1/4}$ e usando o valor $T_2 = 3 \cdot 10^{-5}$ s dos resultados experimentais obtemos

$$\delta = 1,53 \cdot 10^{-2} e^{101,3/T} T^{1/2} \quad (4.8)$$

e

δ	T (K)
0,82	50
0,5	77
0,36	200

Vemos que para temperaturas abaixo de 77 K, o valor de δ cresce rapidamente de forma que não é mais verdade que $\delta \ll 1$. Estes valores não são coerentes com o modelo proposto, $\omega_0 \tau_e \ll 1$ e difusão rápida.

4.2. Região de Alta Temperatura

Trabalhos anteriores (16 a 20) em CaF_2 dopados com terras raras, mostram que em geral o comportamento exponencial de T_1 , devido à relação por difusão iônica ocorre em temperaturas acima de 530 K aproximadamente. Em geral existe um intervalo de temperaturas no qual os mecanismos de relaxação por difusão iônica e por impurezas paramagnéticas contribuem para a relaxação. Neste intervalo nenhum dos mecanismos predomina sobre o outro.

Os valores de T_1 e T_2 sugerem que estamos nessa região de transição e que não alcançamos uma temperatura na qual a relaxação fosse predominantemente devido à difusão iônica.

Dessa forma a razão total de relaxação dos spins nucleares é

$$T_1^{-1} = T_1^{-1} \text{ (dif.iônica)} + T_1^{-1} \text{ (imp.paramag.)}$$

ou

$$T = 2 \times 10^{-3} e^{202,6/T} T^{3/4} + C e^{-E_a/KT}$$

O ajuste de uma curva que se comporta conforme esta equação, aos pontos experimentais acima de 300 K fornece $C \sim 72$ e $E_a \sim 0.3$ eV. Estes resultados só podem ser considerados quanto à ordem de grandeza.

Trabalhos anteriores sobre CaF_2 dopados com terras raras¹⁶,¹⁷ indicam valores para E_a que abrangem desde alguns décimos de eletrovolts até eletronsvolts.

4.3. Conclusões

Na região em que $\omega_0 \tau_e \ll 1$, ou seja, entre 77 e 300 K, supomos que a relaxação do spin eletrônico da impureza ocorresse pelo processo Orbach e estivéssemos no limite de difusão rápida.

Este modelo concorda com os resultados experimentais.

Os valores de δ calculados para a temperatura abaixo de 77 K não são coerentes com as suposições de processo Orbach e difusão rápida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) N.Bloembergen. *Physica*, 15, 386 (1949).
- (2) P.G.Gennes. *J.Physics.Chem.Solids*, 7, 345 (1958).
- (3) W.E.Blumberg. *Phys.Rev.*, 119, 79 (1960).
- (4) G.R.Khutsishvili. *Soviet Phys. JETP*, 15, 909 (1962).
- (5) H.E.Rorschach Jr. *Physica*, 30, 38 (1964).
- (6) I.J.Lowe and D.Tse. *Phys.Rev.* 166, 279 (1968).
- (7) D.Tse and I.J.Lowe. *Phys.Rev.*, 166, 292 (1968).
- (8) R.J.Booth and Bruce Mc Garvey. *Phys.Rev.B*, 21,4, 1627 (1978).
- (9) S.R.Rabbani and H.C.Panepucci. *Phys.Rev.B*, 27,1 (1983).
- (10) P.L.Scott and C.D.Jeffries. *Phys.Rev.*, 127, 1, 32 (1962).
- (11) *The principles of nuclear magnetism*, Abragan, Oxford.
- (12) *Principles of magnetic ressonance*, C.P.Slichter.
- (13) *Experimental pulse NMR*, Fukushima and Roeder, Addison-Wesley.
- (14) Tese de mestrado de Cláudio José Magon- Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, Departamento de Física e Ciência dos Materiais.
- (15) Tese de mestrado de Said R.Rabbani- Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, Departamento de Física e Ciência dos Materiais.
- (16) R.J.Lysiak and P.P.Mahendroo. *The J. of Chemical Physics*, 44, 10, 4025 (1966).
- (17) J.R.Miller and P.P.Mahendroo. *Phys.Rev.* 174, 2, 369 (1968).
- (18) Tese de doutoramento de Arlete Cassanho- IPEN.
- (19) J.B.Boyce and B.A.Huberman. *Phys.Rep.*, 51, 189-265 (1979).
- (20) Tese de Doutoramento de Stephen Paul Vernon . University of California, Santa Barbara (1980).