

TESES

RELAXAÇÃO SPIN-RÉDE DOS
CÉNTROS F NOS HALOGENETOS ALCALINOS
TEORIA E MEDIDAS ATÉ 50K GAUSS

TÉSE DE DOUTORADO

por

Horacio Carlos Panepucci

em

15 de abril de 1971

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

AV. WENCESLAU BRAZ, 71

RIO DE JANEIRO

BRASIL

RELAXAÇÃO SPIN-REDE DOS CENTROS F⁺ NOS HALOGENETOS ALCALINOS
TEORIA E MEDIDAS ATÉ 50 K GAUSS

TESE DE DOUTORADO

defendida por

HORACIO CARLOS PANEFUCCI

no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Orientador Jacques A. Danon

em 15 de Abril de 1971

perante a banca integrada pelos senhores professores

Alfredo Marques de Oliveira
Professor Titular do C.B.P.F.

Jacques A. Danon
Professor Titular do C.B.P.F.

Affonso Guidão Gomes
Professor Titular Visitante do C.B.P.F.

Roberto Lobo da Silva Filho
Livre Docente da Escola de Engenharia de São Carlos da U.S.P.

Sergio Costa Ribeiro
Professor Associado do Departamento de Física da P.U.C.

E R R A T A

<u>Página</u>	<u>Linha</u>	<u>Errado</u>	<u>Certo</u>
2	13	ao KCl	no KCl
3	13	dividir	decidir
4	18	seu componente μ_{iZ} orientado	sua componente μ_{iZ} orientada
4	eq.(1)	$N e^{-\mu.H/KT} / e^{\mu H/KT} e^{-\mu.W/KT}$	$N e^{-\mu.H/KT} / e^{\mu.H/KT} e^{-\mu.W/KT}$
5	22	os componentes	as componentes
5	última	começaram	começarão
11	6-7	pela mostra	pe ^{ra} amostra
12	14	As probabilidades	Então, as probabilidades
12	17	aonde	onde
12	18	na troca em	na troca de
12	eq. 25	H_{spin}	H_{int}
20	12	limitada ao caso	limitada no caso
21	24-25	Walter	Waller
25	18	comprida	larga
28	7	ou ressonância	em ressonância
29	26	aonde	onde
35	última	aonde	onde
36	1	longitude	comprimento
88	Ref. 4	J. Hort	J. Mort

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao Consejo Nacional di Investigaciones Cientificas y Técnicas de la Argentina pela bôlsa de estudos que permitiu a realização dêste trabalho.

Aos Professôres C.D. Joffries e L.F. Mollenauer por ter-me cedido as facilidades dos seus laboratórios na Universidade de California e Berkeley, e pelas suas valiosas discussões.

Ao Professor J. Danon pela sua cordial acolhida no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e o seu permanente interêsse no trabalho.

Ao Departamento de Física e Ciência dos Materiais pela sua valiosa colaboração na apresentação dêste trabalho.

À Helena Pimenta pela sua dedicada colaboração na preparação do manuscrito.

Aos senhores Clovis Biscegli e Paulo Beatrice pela realização dos desenhos.

À Maria Lucia Barbosa Vieira pela confecção datilográfica do texto e, aos senhores funcionários da Secção de Publicações da E.E.S.C., pela impressão e encadernação do mesmo.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	1
------------------	---

CAPÍTULO I

CONCEITOS GERAIS

I.1- Relaxação spin-réde'	4
I.1.1- O fenômeno de relaxação	4
I.1.2- Equações de Bloch	6
I.1.3- Descrição microscópica	8
I.2- Elementos da teoria da relaxação	12
I.2.1- Introdução	12
I.2.2- Os diferentes processos	13
I.2.3- Mecanismos de intereção.....	19
I.3- Aspectos experimentais da determinação de T_1 no centro F	22
I.3.1- Sinal de EPR	22
I.3.2- Métodos convencionais de medida de T_1	25
I.3.3- Discussão dos resultados anteriores. Necessidade de um novo método	28
I.3.4- O Dicroísmo Circular Magnético	31
I.3.5- Teoria da medida do DCM	33
I.3.6- Bombeio ótico	36

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1- Aparêlho de detecção	37
II.2- Procedimento experimental	40
II.3- Preparação das amostras	43
II.4- Outros detalhes do aparêlho	46
II.4.1- Criostato	46
II.4.2- Imã Supercondutor	47
II.4.3- O modulador	51

CAPÍTULO III

TEORIA DO PROCESSO DIRETO NOS CENTROS F

III.1- Introdução	54
III.2- O Hamiltoniano de interação spin-rêde	55
III.2.1- Hipóteses iniciais	55
III.2.2- Desenvolvimento de \mathcal{H}_{HFS}	57
III.2.3- O operador \mathcal{H}_{int}	59
III.3- Cálculo de F_{+}	61
III.3.1- As probabilidades de transição	61
III.3.2- Elementos da matriz	63
III.3.3- Cálculo das somatórias	64
III.4- A escolha da função de onda	67
III.4.1- Cálculo de $\sum_i \frac{(\nabla_i \psi ^2)^2}{ \psi ^4}$	

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1- Resultados experimentais	72
IV.2- Comparação com a teoria	79
IV.3- Discussão	81

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

V.1- Contribuições originais	85
V.2- Possibilidades futuras	87

INTRODUÇÃO

O centro F nos halogenetos alcalinos constitui o tipo mais simples de defeito em cristais iônicos e pode-se dizer que representa na física do estado sólido, o mesmo papel que o átomo de hidrogênio na física atômica.

As propriedades óticas e magnéticas do centro F foram, portanto, exaustivamente estudadas e estão atualmente bem compreendidas: em particular os espectros de RPE e ENDOR já foram perfeitamente interpretados. Apesar disto, um aspecto importante do comportamento magnético destes centros, ou seja, o tempo de relaxação spin-réde T_1 permaneceu até agora sem ser esclarecido por completo, seja experimental ou teoricamente.

Realmente, apesar de numerosas tentativas para medir T_1 realizadas por vários autores¹⁻⁴ quase que exclusivamente em KCl, as discrepâncias entre os resultados experimentais deixam o problema experimental aberto. Recentemente, todavia, um trabalho excepcionalmente cuidadoso realizado por Feldman Warren e Castle¹ permitiu determinar o valor que se supõe verdadeiro de T_1 em KCl. Ao mesmo tempo, estes autores assinalam que a causa das dificuldades para medir o tempo de relaxação intrínseco dos centros isolados reside na formação de conglomerados de centros quando se trabalha em concentrações suficientemente grandes para permitir o uso das técnicas convencionais de micro-ondas. Parece, portanto, razoável tratar de substituir o uso destas técnicas convencionais por uma técnica mais apropriada que permita trabalhar com baixas concentrações. Tal técnica é sugerida pelos trabalhos recentes sobre as propriedades magneto-ólicas dos centros F^{4-8} que indicam que é possível seguir a variação temporal da magnetização, medindo

do por exemplo, o dicroísmo circular magnético em lugar da absorção de micro-ondas. Por outro lado, resultados experimentais e teóricos recentes⁹⁻¹⁰ indicam que o efeito de conglomerados sobre a relaxação do centro F diminui para campos magnéticos grandes e o tempo de relaxação tende ao valor intrínseco correspondente a amostras diluídas. Portanto, interessa estudar as medidas a valores grandes de H, o que fica mais simples quando se empregam técnicas magneto-ópticas e não ressonantes.

De um outro ponto de vista, é também importante conhecer a dependência de T_1 com H para determinar o mecanismo de interação responsável pela relaxação de spin. O trabalho de Feldman e Castle¹ indica que ao KCl este mecanismo seria de interação hiperfina do elétron com os núcleos magnéticos dos íons vizinhos ao centro F. É interessante, para corroborar esta hipótese, estender as medidas a centros F em outros halogenetos alcalinos de igual estrutura, tais como KBr e KI.

A relaxação spin-rede do centro F foi estudada teoricamente por Diegen e Zevin¹¹ tratando a interação hiperfina com os núcleos da primeira camada iônica, empregando uma função de onda de tipo molecular para o centro F. Seus resultados dão aproximadamente o valor de T_1 para KCl. Todavia, medidas isoladas feitas em KBr⁵ indicam diferenças de aproximadamente duas ordens de magnitude com o valor de T_1 em KCl, fato impossível de explicar com a teoria referida, já que os íons vizinhos, K^+ , são os mesmos em ambos os casos.

Uma das propostas do presente trabalho é, portanto, elaborar uma teoria capaz de explicar as diferenças entre halogenetos diferentes de um mesmo metal, introduzindo a interação hiperfina com núcleos de camadas sucessivas, utilizando para isso, uma função de onda do tipo de Gourary e Adrian¹², similar à utilizada para explicar os resultados de ENDOR¹³.

Em resumo, os objetivos do presente trabalho são os seguintes:

a) Descrever um novo método para a medida de T_1 baseado na me

didado do dicroísmo circular magnético e utilizá-lo na determinação do tempo de relaxação intrínseco de Centros F em uma série de halogenetos de potássio.

- b) Estudar a dependência de T_1 com H para esclarecer o mecanismo de relaxação.
- c) Elaborar uma teoria mais satisfatória do que a atual para o processo de relaxação spin-réde dos centros F.

Finalmente, é interessante ressaltar que esta investigação está motivada, não somente pelo interesse em compreender melhor as propriedades de um sistema tão importante como é o centro F, mas também por um interesse prático direto no conhecimento do tempo de relaxação T_1 , já que este é o parâmetro mais relevante para dividir a possibilidade de duas importantes aplicações que têm sido propostas para o centro F: a construção de um maser sintonizável e o alinhamento dinâmico de núcleos por bombeio ótico em um sólido¹⁴.

CAPÍTULO I

CONCEITOS GERAIS

I.1 - Relaxação spin-rêde

I.1.1 - O fenômeno de relaxação

Quando uma substância paramagnética se encontra em um campo magnético H apresenta uma magnetização M proporcional a equêla. Tratando-se de uma substância magnéticamente isotrópica, a magnetização é paralela ao campo aplicado e se tem $\vec{M} = \chi \vec{H}$.

Esta magnetização é resultado da orientação dos momentos magnéticos microscópicos μ_1 associados à presença de elétrons não emparelhados. Considere-se uma amostra contendo N tais momentos μ_1 associados a centros com spin $1/2$. Na presença de um campo H_2 estes podem se encontrar em um dos níveis com $m_s = \pm 1/2$. Supondo-se centros localizados e isolados, a estatística de Boltzman dá as populações destes níveis em equilíbrio termodinâmico à temperatura T , isto é, o número de μ_1 com seu componente μ_{1z} orientado paralela ou anti-paralelamente à H_2 .

$$N_{\pm} = \frac{TN e^{\pm \mu_0 H / kT}}{e^{\mu_0 H / kT} + e^{-\mu_0 H / kT}} \quad (1)$$

A magnetização total de equilíbrio será, pois,

$$M_z = \mu_z (N_+ - N_-) = N \mu_z \tanh \frac{\mu_z H}{kT} \quad (2)$$

Como $\mu_z = g\beta \frac{1}{2}$ e, em geral, $\mu_z H \ll kT$, pode-se escrever, tomando $g = 2$,

$$M_z = \frac{N\beta^2}{kT} H \quad (2')$$

Além disso, para uma substância isotrópica,

$$M_x = M_y = 0 \quad (2'')$$

em equilíbrio.

O problema da relaxação paramagnética aparece em conexão com a seguinte experiência: Suponhamos que, por um meio qualquer, se consiga que em um dado instante, a magnetização tome um valor diferente ao dado por (2') e (2''). A partir deste momento, se nenhuma perturbação externa fôr agregada ao sistema, este evoluirá até o equilíbrio de forma que

$$M_z(t) \rightarrow M_{Oz}$$

$$M_x(t) \rightarrow 0$$

$$M_y(t) \rightarrow 0$$

Como a componente M_z paralela a H determina a energia do sistema de spins, o processo que muda o valor desta componente implica num intercâmbio de energia com a rede cristalina. Denomina-se este processo, relaxação spin-rede, e o tempo característico em que ocorre T_1 , tempo de relaxação spin-rede, ou tempo de relaxação longitudinal.

O processo que leva os componentes transversais M_x e M_y a seu valor nulo de equilíbrio não requer mudança na energia de interação com o campo externo e, portanto, é geralmente, mais rápido. Para visualizá-lo no modelo microscópico, notamos que as componentes μ_{xi} , μ_{yi} que originam a componente transversal de M começaram a precessionar por ação do momento apli

cado pelo campo magnético. Estes movimentos de precessão inicialmente em fase irão pouco a pouco perdendo a coerência, por exemplo, devido a diferenças nas frequências de precessão devidas a variações no campo local visto por cada μ_1 . A perda de coerência entre as componentes microscópicas acabará produzindo uma distribuição angular uniforme no plano xy com uma resultante de momento macroscópico nula. Este é o processo chamado de relaxação spin-spin, e seu tempo característico T_2 , tempo de relaxação spin-spin ou tempo de relaxação transversal.

I.1.2 - Equações de Bloch

Em 1946 Felix Bloch¹⁵ propôs um conjunto de equações obtidas com argumentos fenomenológicos, para descrever o comportamento de um sistema de núcleos em um campo magnético externo. Estas mesmas equações podem ser aplicadas ao paramagnetismo eletrônico; tendo em conta a diferença de sinal entre μ_e e μ_N , pode-se escrever¹⁶

$$\begin{aligned} dM_x/dt &= \gamma (H \times M)_x - M_x/T_2 \\ dM_y/dt &= \gamma (H \times M)_y - M_y/T_2 \\ dM_z/dt &= \gamma (H \times M)_z + (M_0 - M_z)/T_1 \end{aligned} \quad (3)$$

onde $\gamma = -\mu/\hbar J$.

Estas equações descrevem o movimento da magnetização num sistema fixo no laboratório, aonde z tem a direção de um campo fixo H_0 . O último termo de (3) representa a variação de M devida aos fenômenos de relaxação descritos anteriormente, enquanto que o primeiro termo corresponde ao movimento do sistema de spins livres em um campo H .

Quando o único campo aplicado é H_0 , a última das equações (3) se reduz a

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (4)$$

que indica que, após uma perturbação, a magnetização longitudinal alcança exponencialmente o valor de equilíbrio M_0 com uma constante de tempo T_1 .

Um dos métodos mais frequentes para estudar as propriedades de um sistema paramagnético consiste em analisar a resposta da magnetização a um campo magnético de radio-freqüência $2H_1 \cos \omega t$ aplicado geralmente no plano perpendicular a um campo estático $H_0 \gg H_1$.

Em tais condições, com $H_1 \parallel x$, por exemplo, a solução estacionária das equações de Bloch dá, com $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$ ¹⁶

$$M_x = \frac{1}{2} x_0 (\gamma H_0 T_2) \frac{T_2 \Delta\omega 2H_1 \cos \omega t + 2H_1 \sin \omega t}{1 + T_2^2 \Delta\omega^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (5)$$

Vê-se que M_x é resultado da superposição de uma componente em fase com outra, em quadratura com H_1 . É comum definir-se uma suscetibilidade complexa

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (6)$$

colocando-se

$$M_x = \text{Re } \chi \cdot 2H_1 e^{i\omega t} \quad (7)$$

A componente em quadratura χ'' determina a potência absorvida pela amostra, já que se tem

$$P = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} H \cdot \frac{dM}{dt} dt = 2\omega \chi'' H_1^2 \quad (8)$$

Quando a freqüência ω do campo de rádio-freqüência tor-

na-se igual à frequência de Larmor $\omega_0 = \gamma H_0$, a potência absorvida passa por um máximo, condição esta chamada de ressonância. É interessante calcular o valor limite de P em ressonância quando $H_1 \rightarrow \infty$.

De 5, 6, 7 e 8 obtém-se

$$\lim_{H_1 \rightarrow \infty} 2 \omega_0 X^2 H_1^2 = \lim_{H_1 \rightarrow \infty} 2 \omega_0 H_1^2 \frac{1/2 X_p \omega_0 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} = \frac{X_0 H_0^2}{T_1} \quad (9)$$

Este resultado nos diz que a máxima potência que a amostra pode absorver do campo de rádio-freqüência está limitada por T_1 , quer dizer, pela velocidade com que o sistema de spins pode ceder sua energia à rede. Esta condição, caracterizada por

$$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \gg 1 \quad (10)$$

é chamada de saturação, e proporciona a base de um método experimental para determinar T_1 .¹⁷

I.1.3 - Descrição microscópica

A maior parte do presente trabalho se ocupa do estudo da relaxação spin-rede em um sistema (centros F), com spin 1/2. Vamos, portanto, nos aprofundar um pouco mais na análise destes processos, começando por uma descrição microscópica utilizando, em lugar de equações de Bloch, o método chamado das "rate equations".

Considere-se uma amostra contendo N centros paramagnéticos com spin 1/2, e seja N_+ a população do estado com $m_s = +1/2$ e energia $E_+ = \gamma \hbar H_0 (+1/2)$, e N_- a do estado $m_s = -1/2$ e $E_- = \gamma \hbar H_0 (-1/2)$.

Chamando-se W_{+-} e W_{-+} as probabilidades de transmissão por unidade de tempo entre os estados $+1/2$ e $-1/2$ devidas à interação com a rede cristalina, pode-se escrever

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W_{-+} - N_+ W_{+-} \quad (11)$$

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

para a velocidade de troca das populações. Quando o sistema se encontra em equilíbrio com a rede, a temperatura T , e chamando $N_+^0 = N_-^0$ os valores correspondentes das populações, tem-se

$$\frac{N_-^0}{N_+^0} = \frac{W_{+-}}{W_{-+}} \quad (12)$$

Mas, por outro lado, de acordo com a estatística, deveria ser

$$\frac{N_-^0}{N_+^0} = e^{(E_+ - E_-)/kT} = e^{\delta/kT} \quad (13)$$

portanto pode-se colocar

$$W = W_{+-} = W_{-+} e^{\delta/kT} \quad (14)$$

Definindo-se

$$n = N_- - N_+$$

e tendo-se em conta que

$$N_- + N_+ = N$$

é possível, usando (14), reescrever as Equações (11) como

$$\frac{dn}{dt} = W \left[1 + e^{-\delta/kT} \right] \left[N \frac{1 - e^{-\delta/kT}}{1 + e^{-\delta/kT}} - n \right] \quad (15)$$

Quando $t \rightarrow \infty$, $dn/dt \rightarrow 0$ e $n \rightarrow n_0$, de forma que (15) pode se escrever

$$\frac{dn}{dt} = (W_{+-} + W_{-+}) (n_0 - n) \quad (16)$$

ou, recordando que $M_Z \propto n$

$$\frac{dM_Z}{dt} = (W_{+-} + W_{-+}) (M_{0Z} - M_Z) \quad (17)$$

Comparando-se (17) com a correspondente equação de Bloch para $H = H_0 || Z$, obtém-se

$$T_1 = [W_{+-} + W_{-+}]^{-1} \quad (18)$$

que nos dá a relação entre o tempo de relaxação macroscópico e as probabilidades dos processos microscópicos que determinam tal relaxação.

A aplicação de um campo de rádio-frequência perpendicular a H_0 dá lugar a transições de tipo dipolar magnético entre os estados $+1/2$ e $-1/2$, com probabilidade igual para a absorção e emissão

$$V_{+-} = V_{-+} = V \quad (19)$$

Nota: A rigor estas não são iguais mais proporcionais a $n(\nu)$ e $n(\nu) + 1$ respectivamente, onde $n(\nu)$ é o número de fótons de frequência ν . Esta diferença corresponde a definição (Einstein) das probabilidades de emissão espontânea e induzida quando se trata de interação com radiação em equilíbrio termodinâmico. Em nosso caso, a radiação é monocromática e provém de um gerador, $n(\nu)$, portanto, não está dado pelo valor estatístico, mas pela potência do gerador e normalmente se tem $n(\nu) \gg 1$ o que justifica a (19) o que equivale a desprezar a probabilidade de emissão espontânea.

A equação (16) deve então ser escrita

$$\frac{dn}{dt} = T_1^{-1}(n_0 - n) - 2nV \quad (20)$$

que nos permite obter a diferença de populações no estado estacionário ($dn/dt=0$)

$$n_{\text{est}} = n_0 \left[1 + 2T_1V \right]^{-1} \quad (21)$$

Esta equação descreve o fenômeno de saturação, e dela pode-se obter a máxima potência que pode ser absorvida pela mostra em ressonância. Tendo-se em conta que

$$\begin{aligned} P &= n_{\text{est}} \cdot V \cdot \hbar\omega_0 \\ &= n_0 V \left[1 + 2T_1V \right]^{-1} \hbar\omega_0 \end{aligned} \quad (22)$$

obtem-se

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

e como

$$X_0 = \frac{n_0 \hbar\omega_0}{2H_0} \quad (23)$$

temos como resultado

$$P_{\text{max}} = \frac{X_0 H_0^2}{T_1}$$

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

I-2 - Elementos da teoria da relaxação¹⁸

I.2.1 - Introdução

Havendo encontrado a relação entre o tempo de relaxação e as probabilidades dos processos elementares que a determinam, convém agora, examinar mais de perto estas probabilidades.

Para um conjunto de spins interagindo com as vibrações térmicas de uma rede cristalina podemos escrever o hamiltoniano na forma

$$H_0 = H_{\text{spin}} + H_{\text{rede}} + H_{\text{int}} \quad (24)$$

Se escrevemos as funções de onda do sistema de ordem zero como o produto das auto funções de H_{spin} e H_{rede} na forma

$$\psi = \psi_{\text{spin}} \cdot \psi_{\text{rede}}$$

As probabilidades que determinam a relaxação da componente M_z do spin são, em primeira ordem de perturbações.

$$W \propto \sum_{i,f} P_i |\langle \psi_{\text{spin}}^f \psi_{\text{rede}}^f | H_{\text{spin}} | \psi_{\text{spin}}^i \psi_{\text{rede}}^i \rangle|^2 \quad (25)$$

aonde a somatória é sobre todos os estados iniciais e finais possíveis que implicam na troca em $m_s^i \rightarrow m_s^f \neq m_s^i$, e P_i é a probabilidade do sistema se encontrar no estado i .

Cada um dos termos na somatória representa a probabilidade de de um processo elementar deste tipo. Além disso, tratando-se de um sistema fechado, spins + rede, a Eq. (25) contém implicitamente a condição de equilíbrio de energia, de modo que

$$\Delta E_{\text{spin}} + \Delta E_{\text{rede}} = 0 \quad (26)$$

É conveniente classificar os processos de relaxação de a cõrdo com a forma em que êste equilíbrio de energia é mantido, e classificar os mecanismos de relaxação segundo a natureza de W_{int} .

I.2.2 - Os diferentes processos

A energia do sistema de spins está essencialmente determinada pela interação com o campo magnético H de modo que, na Eq. (26),

$$\Delta E_{spin} = \pm g\beta H \quad (\Delta m_s = \pm 1) \quad (27)$$

O estado de vibração da rêde é descrito¹⁹ em têrmos do número de fonons $n(\nu_{kj})$, ou quantas de excitação de cada modo normal de vibração de frequência ν , vetor de onda k e polarização j, cuja energia é $h\nu$.

A Eq. (26) permite então, interpretar êstes processos elementares de relaxação como o salto da componente z de um spin, acompanhado da criação ou destruição de fonons, de maneira que

$$\Delta E_{rêde} = \sum \Delta n(\nu) h\nu = \pm g\beta H \quad (28)$$

De acõrdo com isto são identificados normalmente três t₁ pos de processos.

a) Processo Direto: corresponde à absorção ou emissão de um fonon ressonante de frequência $\nu = g\beta H$. Na Figura 1, está representado esquemáticamente um dêstes processos elementares no qual um spin passa do estado $+1/2$ a $-1/2$, e é emitido um fonon de vetor de onda k e polarização j.

Como veremos mais adiante, a probabilidade de emissão (absorção) de um fonon de frequência ν no modo (kj) é proporcional a ν e a $n(\nu_{kj})+1$, (ou $n(\nu_{kj})$), quer dizer, ao núme-

PROCESSO DIRETO

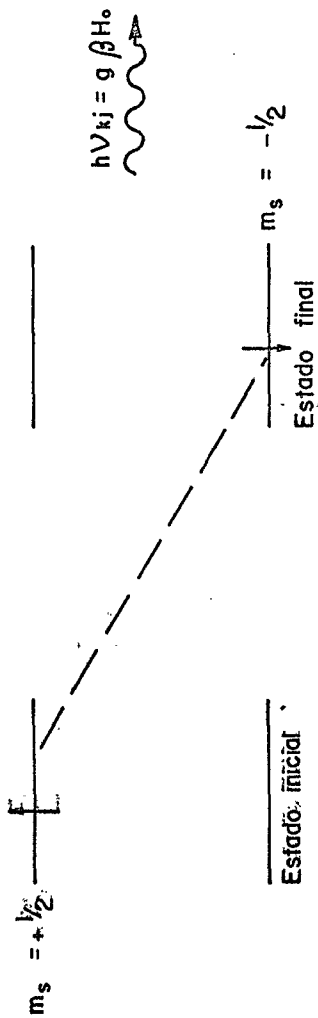


Fig. 3

ro de fonons nesse modo no estado final, cujo valor de equi-
líbrio termodinâmico está dado por

$$n(\nu_{kj}) = (e^{h\nu/kT} - 1)^{-1} \quad (29)$$

ou seja que, para $kT/h\nu \gg 1$, tem-se aproximadamente

$$n(\nu_{kj}) \sim kT/h\nu \sim n(\nu_{kj}) + 1 \quad (30)$$

Como, de outro lado, todos os modos de frequência $\nu = g\beta H$ contribuem com igual probabilidade para a soma em Eq. (25), a probabilidade total de transição de spin por absorção ou emissão de um fonon de frequência ν em qualquer dos modos será, além disso, proporcional ao número de modos desta frequência por unidade de intervalo de frequência que, admitindo o modelo de Debye, é

$$\rho(\nu) \propto \nu^2 \quad (31)$$

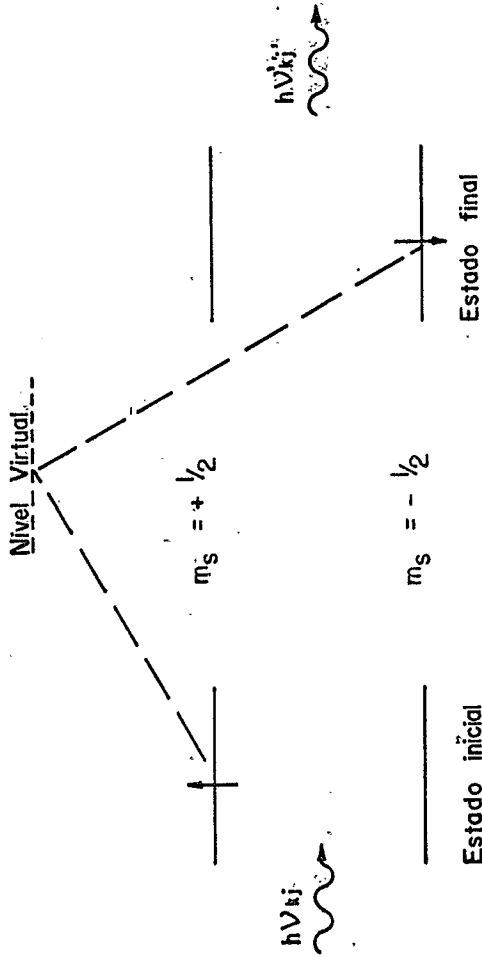
É possível, portanto, prever-se para o processo direto, uma dependência do tipo

$$T_1^{-1} = A T^2 \quad (32)$$

O fator A dependerá da parte de spin do elemento de matriz na Eq. (25) e como veremos, pode depender, ou não, de H_{com} forme e caso, mas é independente da temperatura.

- b) Processo Raman: A figura 2 representa esquematicamente o processo chamado Raman, equivalente ao espalhamento inelástico de fonons pelos centros paramagnéticos. O equilíbrio de energia é obtido, como indica a figura, pela destruição de um fonon ν_{kj} e a criação de outro, $\nu'_{k'j'}$, de maneira que

PROCESO RAMAN



$$h\nu_{kj} - h\nu'_{kj} = g\beta H_0$$

Fig. 2

$$h\nu - h\nu' = \pm g\beta H \quad (33)$$

Vê-se, da Eq. (33), que, neste tipo de processo, o número de fonons que pode participar não está limitado à estreita faixa de fonons ressonantes, mas sim, que todos os fonons de energia $h\nu \gg g\beta H$ podem participar, e como $g\beta H$ é normalmente pequeno, quase todos os fonons presentes no espectro de Debye à temperatura T são eficazes.

O cálculo da probabilidade para este processo inclui uma integração sobre o espectro de frequência do fonon inicial e isto conduz, para temperaturas $T \ll \theta_D$ a uma dependência básica de T_1 com a temperatura dada por⁽²⁰⁾

$$T_1^{-1} \propto T^7 \quad (34)$$

independente do campo magnético.

A comparação entre (32) e (34) mostra que o processo Raman domina o processo direto para todas as temperaturas, exceto as mais baixas, quando a probabilidade de ocupação (29) para os estados de alta energia (que dão a maior contribuição ao processo Raman), é menor.

- e) Processo Orbach: Este processo, proposto em 1961 por R. Orbach²¹, se aplica a centros que possuem um estado excitado de energia suficientemente baixa, E_0 , de maneira que $E_0 < k \theta_D$. Neste caso, é possível o duplo processo ressonante ilustrado na figura 3. O centro paramagnético passa ao estado excitado por absorção de um fonon de energia E_0 , e decai então ao estado de spin, oposto ao nível fundamental por emissão de um fonon de energia ligeiramente diferente. Este processo leva a uma dependência exponencial do tempo

$$T_1^{-1} \propto e^{-E_0/kT} \quad (35)$$

PROCESSO ORBACH

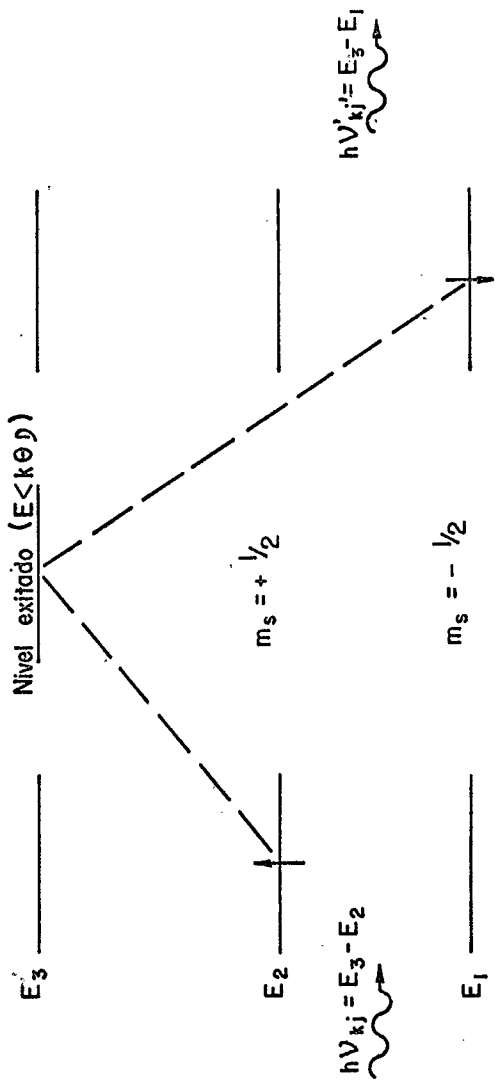


Fig. 3

e foi identificado no caso de algumas terras raras.

I.2.3 - Mecanismos de Interação

Passamos agora a analisar a natureza da interação que acopla as vibrações da rede com o sistema de spins.

As vibrações da rede cristalina implicam num deslocamento dos íons ao redor de suas posições de equilíbrio, e se manifestam sobre o sistema de spins, através daqueles termos no Hamiltoniano, que dependem das coordenadas.

O Hamiltoniano \mathcal{H}_{et} do sistema eletrônico é da forma:

$$\mathcal{H}_{et} = \mathcal{H}_0 + e V(r) + \lambda L.S + \beta H \cdot (L+2S) + \sum_m \left\{ A_m I_m \cdot S \right. \\ \left. + \frac{B_m}{r_m^3} \left| 3 \frac{(I_m \cdot r_m)(S \cdot r_m)}{r_m^2} - (I_m \cdot S) \right| \right\} \quad (36) \\ + \sum_j \left\{ \frac{C_j}{r_j^3} \left| 3 \frac{(s_j \cdot r_j)(s \cdot r_j)}{r_j^2} - (s_j \cdot s) \right| \right\}$$

O primeiro termo representa aquelas interações que não dependem das coordenadas de íons vizinhos, tais como o efeito de um potencial central e a interação coulombiana entre elétrons. Dos restantes, o segundo e os dois últimos termos são afetados pelas vibrações do cristal. Estes são, respectivamente:

- a) A interação com o campo elétrico cristalino.
- b) A interação hiperfina com os momentos magnéticos nucleares.
- c) A interação dipolar com outros centros paramagnéticos.

Estes três termos, ao serem modulados pela vibrações do cristal, produzem interações dependentes do tempo, que dão ori

gem a três mecanismos de relaxação essencialmente distintos. Vamos considerá-los separadamente com relação ao caso dos centros-F.

a) Relaxação via modulação do campo cristalino. Este mecanismo, considerado inicialmente, por Krönig²² e Van Vleck²³, consiste essencialmente uma interação entre um campo elétrico flutuante é o sistema de spins.

Existem duas consequências importantes, devidas à natureza desta interação, que devemos ressaltar.

Em primeiro lugar, notamos que o campo cristalino somente pode interagir com o spin eletrônico por meio da interação spin-órbita, e portanto, sua eficácia está limitada ao caso de estados com momento angular orbital nulo. Tal é o caso do estado fundamental do centro-F, que consiste, praticamente, de um elétron s para o qual a contribuição orbital ao momento angular é muito pequena, como demonstra o valor do fator giro-magnético, muito próximo daquele do elétron livre.

Em segundo lugar, tratando-se de uma perturbação de natureza elétrica, o campo cristalino não pode ter elementos de matriz entre os dois estados do duplete fundamental, em sistemas como o centro-F, que constituem um número ímpar de elétrons. Isto é resultado do teorema de Kramers²⁴, e estes sistemas são chamados de Kramers. Esta restrição, que impediria a relaxação no campo cristalino em sistemas Kramers, é removida pela aplicação de um campo magnético.

Com efeito, a presença de um campo H produz a mistura de estados excitados no duplete fundamental, através do termo $\beta H \cdot (L + 2S)$ no Hamiltoniano. Esta mistura modifica a natureza do duplete fundamental permitindo que o campo cristalino tenha elementos de matriz entre suas componentes. Realmente, os elementos de matriz serão neste caso, proporcionais a H, e isto agrega um fator H^2 à dependência da probabilidade de transição com H (equações 32, 34 e 35), resultando numa dependência da forma $T_1^{-1} \propto H^4$.

Esta última característica permite decidir por meio da va

riação de T_1 com H quando a relaxação se produz por meio deste mecanismo, no caso de sistemas Kramers como o centro-F.

b) Relaxação via modulação da interação hiperfina. A parte correspondente a esta interação em (36) consta de dois termos. O primeiro, da forma $A_m I_m \cdot S$, chamado de contacto, aonde $A_m = 8\pi/3 \mu_e \mu_n |\psi(r_m)|^2$, é isotrópico, e depende do quadrado do módulo da função de onda eletrônica na posição do núcleo m. As vibrações da rede modulam esta densidade eletrônica, dando lugar a uma perturbação de natureza essencialmente magnética. O segundo termo representa a interação dipolar entre elétron e núcleo, e a dependência temporal deste ocorre através da distância r_m entre elétron e núcleo.

Este mecanismo de relaxação poderá ser efetivo nos casos em que o elétron, associado a um centro paramagnético, interatua com vários núcleos vizinhos. Este é o caso dos centros-F que apresentam interação hiperfina com os núcleos de várias camadas, tal como demonstram as experiências de dupla ressonância (ENDOR).^{13,25,26}

Tratando-se de uma interação magnética, este mecanismo deve apresentar uma dependência do tipo (32), ou seja, $T_1^{-1} \propto H^2$ para o processo direto, ao contrário do mecanismo a), que da ria $T_1^{-1} \propto H^4$.

c) Relaxação via modulação da interação dipolo-dipolo. Este mecanismo foi historicamente o primeiro a ser sugerido por Walter²⁷, para explicar a relaxação paramagnética. Baseia-se na modulação da separação entre os centros paramagnéticos r_j no último termo de (36). A efetividade deste mecanismo depende, portanto, da concentração, e é pequena para amostras magneticamente diluídas. Entretanto, com altas concentrações, outros efeitos devidos à formação de conglomerados e relaxação através de pares de centros começam a obscurecer a relaxação devidas aos centros isolados.^{9,10}

Se bem que a dependência de T_1 com H seja similar àquela para o mecanismo b), a presença da relaxação via dipolo-dipolo

pode distinguir-se por sua dependência com a concentração.

I.3 - Aspectos experimentais da determinação de T_1 , no centro-F

Propomo-nos, agora, a discutir alguns aspectos experimentais da determinação de T_1 nos centros F.

I.3.1 = Sinal de EPR

Como a maioria dos métodos convencionais se baseiam na detecção do sinal de ressonância paramagnética, convém começar analisando a natureza deste sinal; com este propósito, damos a seguir, uma breve descrição do modelo aceito para o centro F^{23} e da natureza de seu estado fundamental.

Considera-se uma rede cúbica simples do tipo do KCl. Cada íon negativo (halogênio) está rodeado por 6 íons positivos (alcalino) e vice-versa, de modo que a simetria ao redor de cada íon é cúbica. Suponha-se que um destes íons negativos é removido do cristal. No lugar assim deixado vago existirá agora um potencial devido às cargas de todos os íons restantes. Este potencial $V(r)$ pode considerar-se formado principalmente por uma parte $V_0(r)$ esféricamente simétrica com relação ao centro da vacância mais uma parte de simetria cúbica $V_c(r)$. O termo $V_0(r)$, geralmente chamado potencial de Madelung, equivale ao potencial de uma suposta carga positiva localizada no lugar deixado vago pelo íon negativo, é possível, portanto, que um elétron seja capturado por este potencial, formando um estado localizado ao redor da vacância de halogênio. Este sistema ilustrado na figura 4, é denominado centro F e constitui o tipo mais simples e mais bem compreendido de defeito em cristais iônicos.

Formalmente, portanto, o problema da determinação dos auto-estados e níveis de energia correspondentes para o centro F, é igual ao problema de um átomo de hidrogênio sujeito a um potencial perturbador da simetria cúbica. Podemos, portanto, concluir que o estado fundamental do centro F será um estado $(1s)^2 S_{1/2}$, ou seja, um estado com spin $S=1/2$ e momento angular orbital $L=0$.

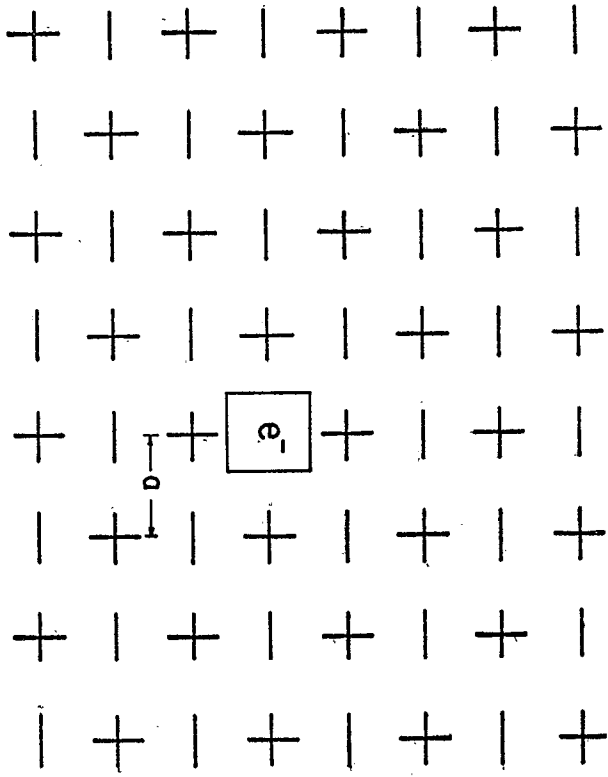


Fig. 4.

O hamiltoniano de spin apropriado para descrever o estado fundamental do centro F em presença de um campo magnético pode, portanto, ser escrito na forma

$$\mathcal{H} = g\beta \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (37)$$

onde g pode ser considerado isotrópico de acordo com a simetria do centro e seu valor próximo ao valor de spin livre g_0 .

De acordo com (37) espera-se que o espectro de ressonância paramagnética consista de uma única linha correspondente à transição $M_S = 1/2 \rightarrow M_S = -1/2$.

Os resultados experimentais mostram, entretanto, que existe interação hiperfina entre o elétron e os núcleos dos íons vizinhos. Esta interação dá origem a uma linha muito larga devida à estrutura hiperfina não resolvida, isto é, a uma linha inhomogeneamente alargada. Esta estrutura que é resolvida em experiências de dupla ressonância é interpretada admitindo que a função de onda

interação isotrópica com os núcleos das duas primeiras camadas. Os níveis de energia são dados neste caso para, por exemplo, KCl, por:

$$E(M_S, m_{I_J}) = g\beta H M_S + a_K M_S \sum m_{I_K} + a_{Cl} M_S \sum m_{I_{Cl}} \quad (39)$$

onde a_K e a_{Cl} são as constantes de interação para K e Cl e as somatórias são sobre os núcleos de K e Cl nas 1ª e 2ª camadas; para a primeira camada tem-se

$$\sum m_{I_K} = 2N I_K + 1 = 2 \times 6 \times 3/2 + 1 = 19 \text{ níveis.}$$

Como as transições permitidas são $\Delta m_S = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$, isto resulta em 19 linhas. Adicionando-se a interação com os 12 núcleos Cl da segunda camada, cada linha se dividirá em

$$2 \times 12 \times 3/2 + 1 = 37$$

A intensidade de cada linha é proporcional ao peso estatístico do valor correspondente de $\sum m_I$ o qual é dado aproximadamente por uma distribuição gaussiana.

Outros desdobramentos resultam da consideração de outras camadas e da parte anisotrópica do HFS. O resultado desta superposição é uma linha comprida de forma gaussiana, como se mostra esquematicamente na figura 5.

I.3.2 - Métodos convencionais de medida de T_1

A maioria dos métodos utilizados correntemente para a determinação de T_1 se baseiam na absorção ressonante de microondas e aproveitam o fenômeno de saturação descrito nas equações (9) e (21). Damos, a seguir, uma descrição breve daqueles que foram empregados no caso dos centros F.

O método empregado nas primeiras medidas de T_1 ³⁰ é o chamado de saturação contínua. Essencialmente consiste em medir

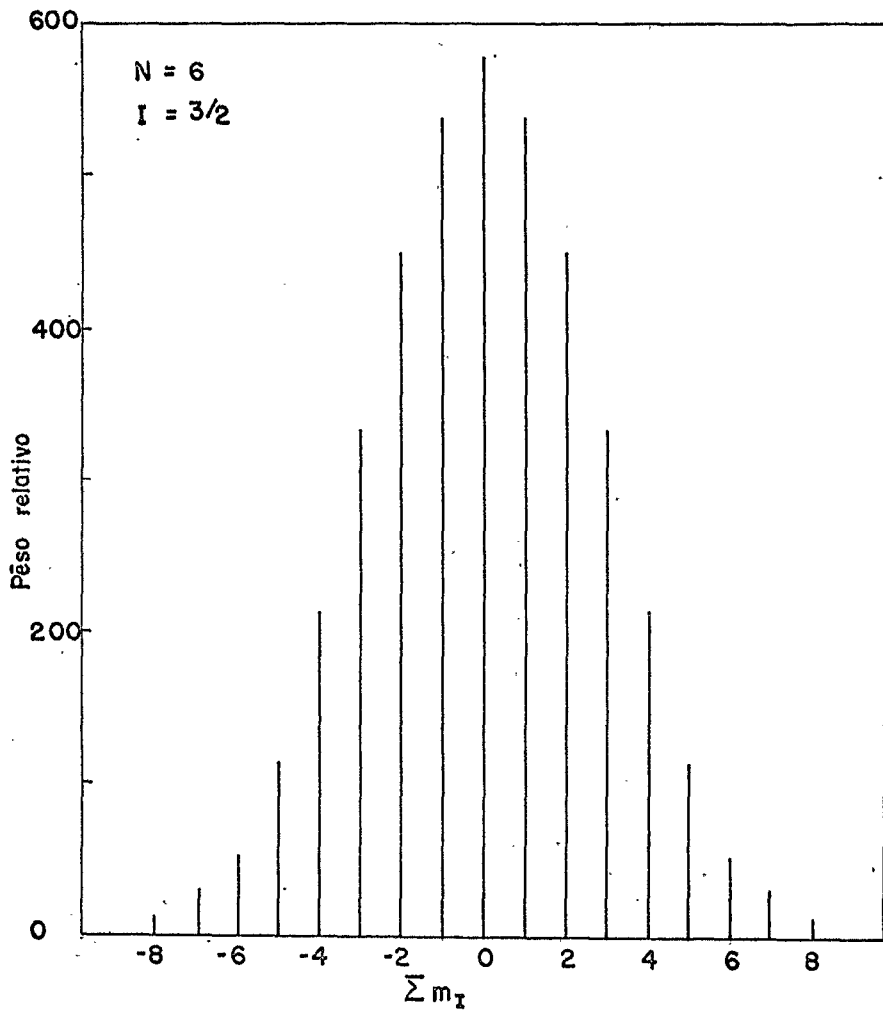


Fig. 5

a potência absorvida pela amostra como função da potência de micro-onda aplicada, isto é, de H_1^2 , e aplicar a equação (9) - para determinar o valor do produto $T_1 T_2$. Para linhas de absorção homogêneas é possível determinar o valor de T_2 a partir da largura da linha¹⁶ e, em consequência, o valor de T_1 pode ser obtido. No caso dos centros F, como vimos, a linha é inhomogênea e, portanto, é necessário introduzir hipóteses adicionais sobre o valor de T_2 . Esta é uma das maiores limitações para a aplicação do método de saturação contínua nos centros F.

Um segundo método que permitiria, em princípio, a determinação separada de T_1 e T_2 aproveita a natureza inhomogênea da linha. Com efeito, sendo esta o resultado da absorção de diferentes grupos de centros (ou pacotes de spin) com diferentes frequências de ressonância, é possível saturar apenas alguns destes por um pulso de rádio-frequência aplicado quando o campo H_0 tem o valor correspondente à ressonância destes centros. Se a linha é observada imediatamente, como os centros saturados não estão em condições de absorver tanta potência como os restantes, observa-se uma depressão ao redor do valor H_0 . Esta técnica chamada de "cavar um buraco" na ressonância permite determinar T_2 a partir da forma do buraco, e T_1 observando como este desaparece com o tempo à medida que os centros saturados recuperam suas populações de equilíbrio.

O principal inconveniente deste método, que foi empregado sem grande sucesso nos centros F,² reside no fato de que o tempo de recuperação do buraco mediria o tempo de relaxação spin-rêde, somente se outros mecanismos que permitem retirar energia dos centros saturados sem ceder essa energia à rêde, fossem muito lentos. Tais mecanismos correspondem ao processo chamado de difusão de spin pelo qual a energia passa de uns a outros centros redistribuindo suas populações sem modificar a magnetização total, isto é, sem passagem de energia do sistema de spins para a rêde. Pode se ver, por exemplo, que se o tempo de difusão T_d é muito menor que T_1 , o buraco desaparece com uma constante de tempo $\tau = T_d$ e, em geral, ter-se-á

$$1/\tau = 1/T_1 + 1/T_d$$

O método que foi empregado com mais sucesso para a medi-
da de T_1 nos centros $F^{1,3}$ foi o de saturação e recuperação ou
de inversão e recuperação. Essencialmente, êste método consis-
te em separar as populações de seus valores de equilíbrio ter-
modinâmico, por exemplo, por meio de um pulso de rádio-frequên-
cia ou ressonância, observando logo o processo de recuperação
de equilíbrio empregando um nível de radiofrequência muito
mais baixo para detectar o sinal de absorção de EPR.

Esta técnica é comumente empregada para a determinação de
 T_1 , e permite realizar medidas em função do campo magnético sô-
bre um intervalo relativamente amplo, com a condição de que o
valor de T_1 seja suficientemente grande nêste intervalo. Uma
experiência dêste tipo consiste em saturar o sistema no campo
ressonante H_0 , mudar rapidamente (em um tempo muito menor que
 T_1) o campo para outro valor H e deixar o sistema recuperar-se
durante um tempo t depois do qual se volta a H_0 e se mede a in-
tensidade do sinal. Repetindo o processo com diferentes tem-
pos t é possível determinar $T_1(H)$.

Vê-se claramente que êste tipo de medidas é praticável
sòmente quando $T_1(H)$ é, pelo menos, da ordem de vários segun-
dos.

I.3.3 - Discussão dos resultados anteriores. Necessidade de um novo método

Como se menciona no início dêste trabalho, os objeti-
vos experimentais incluem fundamentalmente a determinação cui-
dadosa da dependência de T_1 com H e a medida do tempo de rela-
xação intrínseco dos centros F isolados.

A breve discussão feita acima, dos métodos convencionais
de micro-ondas mostrará sua limitação quanto ao primeiro objeti-
vo; com efeito, apesar de terem sido feitas medidas dêste ti-
po até 10 KG em KCl ,¹ que apresenta tempos de relaxação excep-
cionalmente longos, a repetição destas seria, praticamente, im-
possível em outros halogenetos alcalinos cujos tempos de rela-

xação são muito mais curtos.

O segundo tipo de limitação é aquele referente à medida de T_1 dos centros isolados. Com efeito, por causa da largura da linha de absorção de EPR nos centros F (50 Gauss em KCl até 220 gauss em KI), um trabalho com sensibilidade razoável em EPR requer concentrações, pelo menos, da ordem de 10^{18} centros/cc. Acontece, todavia, que em tais concentrações começa a haver formação de conglomerados de centros F, os quais podem ter mecanismos de relaxação muito mais eficazes que os centros isolados e proporcionar uma via rápida de relaxação para aqueles dos quais receberam energia: por um processo combinado de difusão de spin e relaxação cruzada, como foi mostrado recentemente em um trabalho experimental por Warren Feldman e Castle⁹.

É importante mencionar que tanto o trabalho mencionado como a análise teórica da relaxação dos centros agregados¹⁰, mostra que seu mecanismo de relaxação perde eficácia para campos magnéticos crescentes e, portanto, se fôsse possível realizar medidas de T_1 em campos muito altos seu comportamento seria correspondente ao dos centros isolados e independente da concentração das amostras.

O resultado das dificuldades experimentais apontadas pode-se encontrar na Tabela I que apresenta os valores obtidos por diversos autores para T_1 em KCl em campos $H_0 \sim 3000$ gauss. Note-se que todas as medidas correspondem a região de temperaturas abaixo de 4°K aonde o processo direto domina e portanto T_1 é proporcional a T^{-1} . Como se pode ver, estes resultados apresentam discrepâncias de até quase três ordens de magnitude.

Da discussão precedente, fica clara a vantagem de dispor de um método de detecção da magnetização que, ao contrário das técnicas de EPR, possua as seguintes características:

- a) não seja ressonante e, portanto, permita medidas em campos magnéticos de qualquer intensidade;
- b) possua suficiente sensibilidade para poder trabalhar com

TABELA I - VALORES DE T_1 EM KCl

Medido por	T_1 (seg)	Concentração	Temperatura (°K)
Marlham and Noble (S)	65	4×10^{15}	4
	20	2×10^{17}	4
Noble (1964S)	29-5	2×10^{17}	4
Ohlsen and Holcomb (S)	600	5×10^{16}	2
	250	2×10^{17}	2
	50	10^{18}	2
Holton and Blum(S)	216	5×10^{16}	1,3
	72	2×10^{17}	1,3
	3	10^{18}	1,3
McAvoy et al.(S)	1,350	1×10^{16}	2.1

concentrações de centros F da ordem de 10^{16} ou menores.

I.3.4 - O dicroísmo circular magnético

Experiências recentes sobre rotação de Faraday⁴ e dicroísmo circular^{5,6} dos centros F sugerem a possibilidade de usar uma destas propriedades como método de medida da magnetização que reúne as características mencionadas. No presente trabalho, utilizou-se o dicroísmo circular magnético como medida da polarização eletrônica.

Por dicroísmo circular magnético (MCD) se entende a diferença em absorção entre luz circularmente polarizada à direita ou esquerda (σ^+ e σ^-) que se propaga na direção do campo magnético aplicado. Para compreender a origem desta diferença, convém referir-se à figura 6. Nesta figura estão representados os níveis de energia do centro F, em presença de um campo H, como resultam do modelo hidrogenóide esboçado no começo do capítulo. Note-se que a ordem dos níveis $2P_{1/2}$ e $2P_{3/2}$ está invertida correspondendo a uma constante de acoplamento spin-órbita negativa.^{4,31}

Na figura estão também indicadas as probabilidades relativas e as polarizações correspondentes das transições observadas na direção de H que compõem a banda F. Estas podem ser obtidas por cálculo direto dos elementos de matriz correspondentes do operador de momento dipolar elétrico³²

$$\langle JM | x + iy | 1/2, \pm 1/2 \rangle$$

ou de uma tabela de coeficientes de Wigner ($1/2 \text{ l. mm}' | JM$).

A análise da figura mostra duas possíveis origens do DCM. Em primeiro lugar, as ligeiras diferenças nas frequências das transições com polarizações opostas que ocorrem entre os diferentes níveis Zeeman, dão lugar a um tipo de dicroísmo que depende do campo magnético mas é independente das populações e, portanto, da temperatura.

Esta é a chamada componente diamagnética do dicroísmo cir

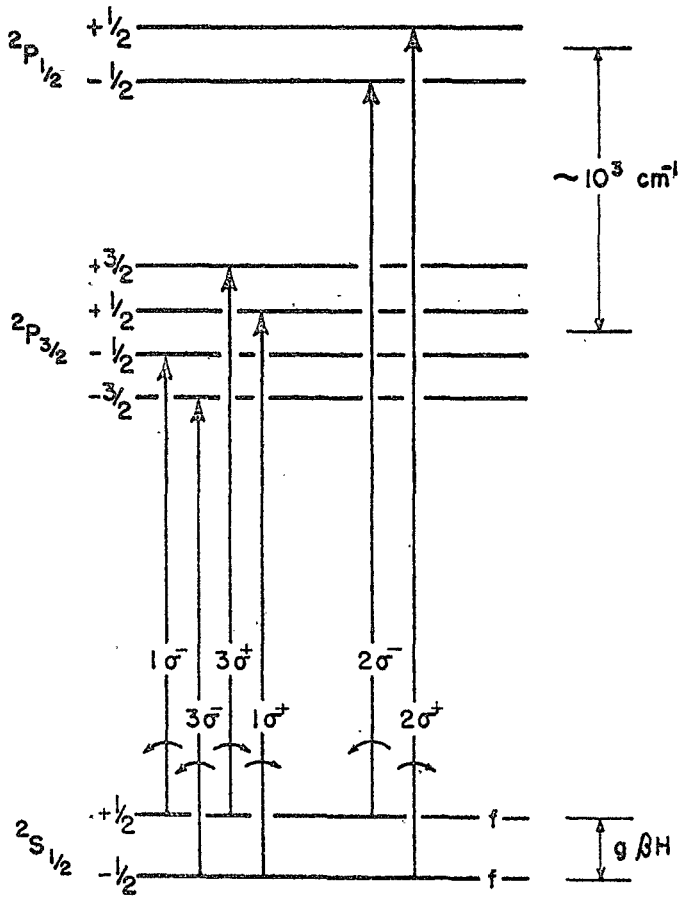


Fig. 6

cular e é particularmente pequena no caso dos centros F devido à grande superposição entre as diferentes transições que é causada pela largura da linha.

Um outro tipo de contribuição aparece devido a diferenças entre as populações n^+ e n^- no estado fundamental. Como pode se ver da figura, um excesso de população no nível $|-1/2\rangle$ resulta em uma absorção preferente de luz σ^- na primeira metade da banda, (transições ${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$) e de luz σ^+ na região de energia maior (${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$). Esta contribuição ao DCM, chamada paramagnética, é proporcional à diferença de populações entre os níveis $+1/2$ e $-1/2$, isto é, à magnetização e portanto, depende do valor de $g\beta H/kT$. É importante notar que a observação deste efeito depende essencialmente da existência de um acoplamento spin-órbita capaz de produzir um desdobramento sensível do estado excitado, com relação à largura da linha, que reduza a superposição entre os dois grupos de transições.

Com efeito, tanto o dicroísmo circular quanto a rotação de Faraday são proporcionais a este desdobramento Δ_{S_0} e precisamente medidas desta natureza são as que permitiram pôr em evidência a estrutura, normalmente não resolvida, da banda F.^{4,8}

É interessante observar que o sinal e a magnitude da interação spin-órbita resultam diretamente deste tipo de medidas - os valores encontrados, inesperadamente grandes e negativos foram explicados teoricamente³¹ e devem-se à contribuição dos íons negativos da segunda camada, que aparece como resultado da grande extensão da função de onda do elétron F no estado excitado.

1.3.5 - Teoria da medida do DCM

O equipamento experimental construído para o presente trabalho, que se descreve no capítulo seguinte, permite, modulando a polarização da luz incidente, medir um sinal de dicroísmo circular definido como

$$s = \frac{2(I^+ - I^-)}{I^+ + I^-} = \frac{\Delta I}{I \text{ dc}} \quad (40)$$

onde I^+ e I^- são as intensidades transmitidas de luz σ^+ e σ^- respectivamente e são dadas por

$$I_{\pm}^{\pm} = I_0^{\pm} \exp[-\ell \gamma(\sigma^{\pm})] \quad (41)$$

onde ℓ é a espessura do cristal e $\gamma(\sigma^{\pm})$, o coeficiente correspondente de absorção por unidade de longitude.

Definindo as populações fracionárias dos níveis $+1/2$ e $-1/2$ do estado fundamental como

$$f^{\pm} = \frac{n^{\pm}}{n^+ + n^-}$$

e chamando $a(\sigma^{\pm}, +)$ a probabilidade de transição para luz σ^{\pm} a partir do estado $+1/2$, e $a(\sigma^{\pm}, -)$ as correspondentes para o estado $-1/2$, obtém-se

$$\gamma(\sigma^+) = f^+ a(\sigma^+, +) + f^- a(\sigma^+, -) \quad (42)$$

$$\gamma(\sigma^-) = f^+ a(\sigma^-, +) + f^- a(\sigma^-, -)$$

ou bem, tendo em conta que

$$\begin{aligned} a(\sigma^+, +) &= a(\sigma^-, -) = a^+ \\ a(\sigma^+, -) &= a(\sigma^-, +) = a^- \end{aligned} \quad (43)$$

as (42) podem ser escritas

$$\gamma(\sigma^+) = f^+ a^+ + f^- a^- \quad (44)$$

$$\gamma(\sigma^-) = f^+ a^- + f^- a^+$$

Disto resulta

$$\gamma(\sigma^-) - \gamma(\sigma^+) = (f^+ - f^-)(a^- - a^+) \quad (45)$$

e

$$\begin{aligned} \gamma(\sigma^-) + \gamma(\sigma^+) &= (f^+ + f^-)(a^+ + a^-) \quad (46) \\ &= a^+ + a^- = 2\gamma_0 \end{aligned}$$

onde γ_0 é o coeficiente de absorção em campo nulo.

Usando as (44) na expressão de S e expandindo as exponenciais na aproximação de baixa densidade ótica resulta

$$S \approx (\gamma^- - \gamma^+)l$$

ou introduzindo (45) e (46) podemos escrever

$$S(\lambda) = 2\gamma_0 l \left[\frac{a^- - a^+}{a^- + a^+} \right] P_e \quad (47)$$

onde $P_e = f^+ - f^-$, é a polarização eletrônica do estado fundamental.

No dispositivo experimental empregado $I_{dc} = 1/2(I^+ + I^-)$ é mantida automaticamente constante, de modo que mesmo para densidades óticas não muito baixas pode-se sempre colocar

$$S(\lambda) = KP_e \quad (48)$$

onde K é uma constante independente de H e dependente princ

palmente da longitude de onda λ , espessura do cristal e contração de centros F. K sòmente depende de T na medida em que as bandas de absorção são alargadas e deslocadas à altas temperaturas.

I.3.6 - Bombeio ótico

Na equação (47), a quantidade $\Gamma \equiv \frac{\bar{a}^- + a^+}{\bar{a}^- + a^+}$, que chama remos coeficiente de dicroísmo circular magnético, é função de λ . Das probabilidades de transição relativas mostradas na figura (6) pode-se ver que se a interação spin-órbita produz um desdobramento quase completo da banda em seus componentes $P_{3/2}$ e $P_{1/2}$, $\Gamma(\lambda)$ pode ser da ordem da unidade, portanto, é de se esperar uma relação sinal-ruído muito maior para os halogenetos mais pesados, os quais apresentam os maiores desdobramentos.

Um valor grande de $\Gamma(\lambda)$, é também essencial para produzir uma polarização eletrônica apreciável do estado fundamental por bombeio ótico. Por bombeio ótico entende-se a aplicação de luz polarizada, σ^+ ou σ^- , de grande intensidade e longitude de onda adequada, capaz de induzir seletivamente um número maior de transições partindo de um dos estados $+1/2$ ou $-1/2$, criando assim, equilíbrio estacionário diferente do equilíbrio termodinâmico. Resolvendo as correspondentes "rate equations", pode mostrar-se que a polarização eletrônica do estado fundamental, P_e , tende assintoticamente ao valor Γ para intensidades luminosas de bombeio muito grandes.^{5,33}

Este método de bombeio ótico foi um dos empregados neste trabalho para produzir desvios apreciáveis da magnetização com o fim de estudar o processo subsequente de termalização e medir T_1 .

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1 - Aparêlho de detecção

A figura (7) mostra o diagrama de bloco da aparelhagem usada nas experiências. Para a maioria das experiências descritas mais adiante, o campo magnético foi fornecido pelo pequeno solenóide supercondutor mostrado na figura; para campos de menos que 700 gauss o ímã supercondutor foi substituído por um par de bobinas de Helmholtz externas ao criostato. As amostras, tipicamente de uns 5 x 5 mm e 1 mm de espessura, foram centradas no solenóide, de onde podiam interceptar o feixe monitor de luz propagando-se paralelo a H_0 . Tanto a amostra como o ímã se encontravam imersos no mesmo banho de He líquido. Para evitar ruído devido à interferência produzida pelas borbulhas de gás, o He foi bombeado sempre até uma temperatura inferior à do ponto λ correspondente à sua transição para a fase superfluida. A temperatura escolhida para as experiências foi aquela determinada pela máxima capacidade da bomba empregada, neste caso 1.6°K.

O raio de luz monitor era obtido de um monocromador Jarrel Ash de 1.5 m de longitude ótica, alimentado por uma lâmpada de Xenon. Na saída do monocromador a luz era polarizada linearmente por um prisma do tipo de Glenn-Thompson. A polarização do raio era logo alternada entre σ^+ e σ^- por uma lâmina de quarto de onda formada por uma placa de sílica fundida à qual se aplicava uma tensão dinâmica à sua frequência de ressonância de 16.7 KHz, por meio de transdutores de cerâmica piezoelétricos. A deformação assim introduzida, consistente de uma compressão e alongamento periódicos em uma direção que forma-

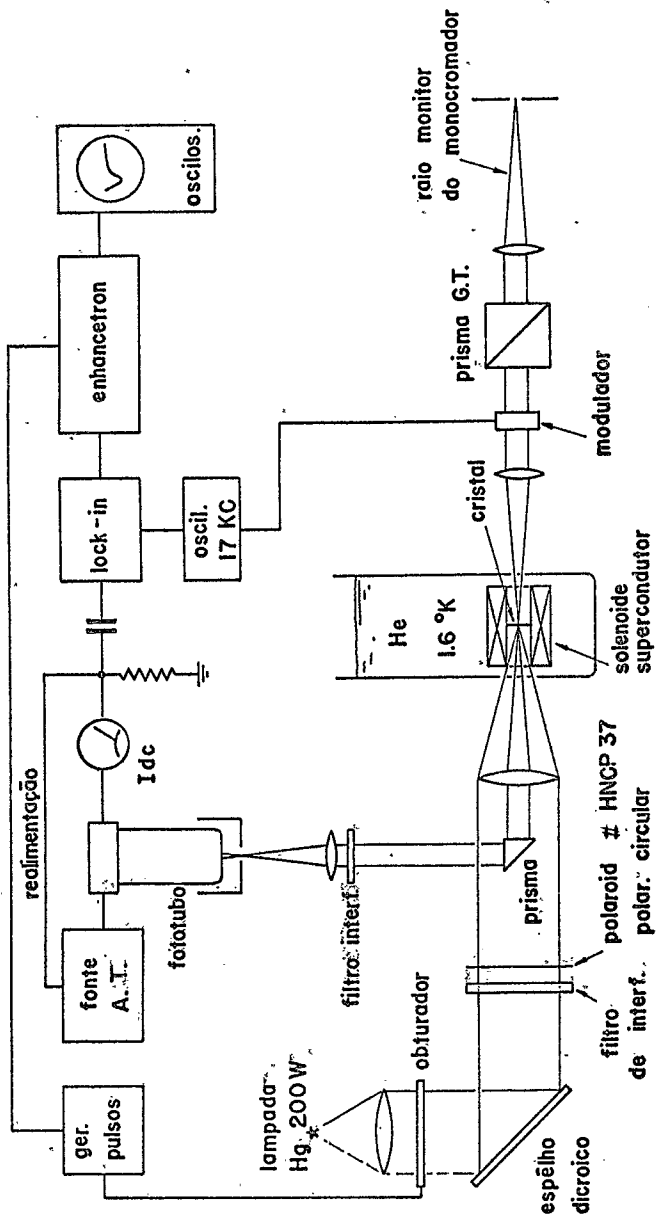


Fig. 7

va um ângulo de 45 graus com o plano de polarização da luz incidente, era capaz de produzir um atraso ou adiantamento de fase de mais de $\pi/2$, resultando em luz circularmente polarizada à esquerda e à direita, alternadamente.

Depois de atravessar a amostra, o raio de luz era detectado por um tubo fotomultiplicador.

A existência de uma absorção preferente de uma das polarizações produz uma corrente na fotomultiplicadora que varia ao redor de um valor médio I_{dc} em forma sinorônica com a modulação do raio. Este sinal alternado, depois de uma detecção sensível a fase em um amplificador "Lock-in", constitui o sinal de DCM.

Para permitir a medida de sinais muito pequenos de dicroísmo, foi necessário eliminar cuidadosamente todo tipo de dicroísmo espúreo no caminho ótico do raio monitor. Em primeiro lugar, todos os elementos óticos entre o modulador e a amostra deveriam ser tais que não produzissem rotação ótica. Neste sentido, as janelas do criostato foram construídas com um desenho especial livre de tensões (34), como descreveremos mais adiante. Além disso, todos os elementos óticos após a amostra eram tais que nenhuma polarização linear era favorecida sobre qualquer outra. Dêste modo foi necessário, por exemplo, usar um prisma reto de reflexão total para desviar o raio monitor de 90°.

Com as precauções mencionadas foi possível reduzir o sinal residual, isto é, aquela obtido sem amostra ou então com $H_0=0$, a um nível não detectável, o qual, dada a sensibilidade do sistema de detecção representava uma modulação da intensidade de luz transmitida, de menos que 1 parte em 10^5 , com um tempo de integração de 1 segundo, isto é, foi possível medir sinais de DCM da ordem de 10^{-5} .

Para facilitar a medida de pequenas mudanças em um sinal de dicroísmo grande, foi preciso estabilizar I_{dc} contra fontes de ruído de baixa frequência, tais como as flutuações da lâmpada de Xenon. Esta estabilização foi obtida por meio de um laço de realimentação que controlava a fonte de alta tensão da

fotomultiplicadora de forma a compensar automaticamente as flutuações de I_{dc} . A constante de tempo deste sistema, suficientemente grande para não afetar o sinal de dicroísmo de 16.7 KHz, permitiu introduzir uma grande redução das componentes de ruído cujas frequências foram menores que alguns centos de ciclos por segundo.

II-2 - Procedimento Experimental

Para determinar as longitudes de onda ótimas, tanto do raio monitor, como de bombeio, o sinal de dicroísmo circular $S(\lambda)$ foi registrado para cada amostra como função de λ . Para isto o filtro na parte anterior da fotomultiplicadora era removido e a longitude de onda varrida linearmente mediante o dispositivo de "scanning" do próprio monocromador. A figura 8 mostra um resultado típico deste tipo de medida para KI. As longitudes de onda correspondentes aos máximos valores de $|S(\lambda)|$ foram escolhidas nas medidas de T_1 de forma a obter a melhor relação de sinal ou ruído na medida do dicroísmo e a máxima eficácia no bombeio ótico. O raio monitor consistia de uma faixa estreita de longitude de onda selecionada com o monocromador em torno de λ_m (fig. 8).

Para medir tempos de relaxação sín-rêde foi necessário afastar a polarização P_e de seu valor de equilíbrio térmico. Isto foi conseguido bombeando óticamente as amostras com luz circularmente polarizada proveniente de uma lâmpada de arco de Hg de 200 watts. Um espelho dicroico e um filtro de interferência limitavam a luz de bombeio a uma estreita banda ao redor de $\lambda_p = 6.300 \text{ \AA}$ para KI, ou então $\lambda'_p = 5.800 \text{ \AA}$ para KBr (fig. 8). Para evitar a incidência direta da luz de bombeio no fototubo empregou-se um filtro de interferência centrado em λ_m com uma banda passante de $\sim 6 \text{ \AA}$ que completava a separação dos dois raios.

Como uma alternativa ao bombeio ótico, foi também possível obter um valor inicial elevado de $|P_e|$, levando o campo H_0 a um valor de várias dezenas de kilogauss e regressando logo dentro de uma fração de segundo ao valor no qual se deseja

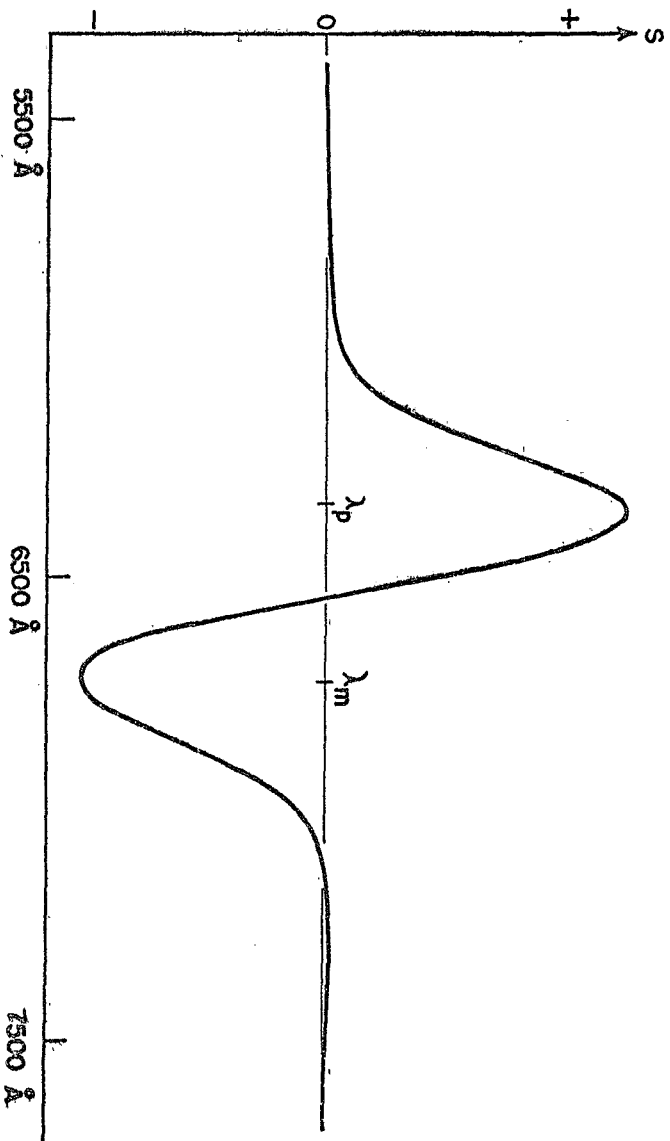


FIG. 8

va medir; este método foi usado somente para campos baixos aonde T_1 era muito grande. Para a medida de tempos de relaxação longos ($T_1 \approx 5$ seg), a saída do lock-in era registrada diretamente em um registrador gráfico.

Um exemplo típico dos dados obtidos desta forma é mostrada na figura 9, na qual pode-se apreciar a ótima relação de sinal a ruído obtida. Para tempos de relaxação mais curtos, utilizou-se um Enhancetron Nuclear Data Modelo 1024, para obter a média de resultado de muitos sinais consecutivos com o objeto de melhorar a relação sinal-ruído. Deve-se notar que, para medidas que envolvem a determinação de um tempo próprio do sistema físico analisado, tal como o tempo de relaxação T_1 , a resposta do sistema eletrônico deve manter-se suficientemente rápida, daí a impossibilidade de usar uma longa constante de tempo para melhorar a relação sinal-ruído. Nêstes casos, o processo foi automatizado por meio de um obturador mecânico atuado por um solenóide que se colocava em frente à lâmpada de bombeio.

Um gerador de pulsos HP. 214-A acionava o solenóide e sincronizava ao mesmo tempo o scanning do analisador multicanal (Enhancetron); finalmente, o conteúdo da memória deste era apresentado em um osciloscópio e fotografado.

II.3 - Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas a partir de cristais Harslaw por dois métodos diferentes: coloração ácida e coloração eletrolítica. No primeiro caso as amostras eram colocadas junto com uma pequena quantidade de potássio metálico, dentro de um tubo de aço inoxidável e este, depois de evacuado, foi levado a um forno a uma temperatura de 600°C por espaço de alguns minutos; o aparelho utilizado de mostra na figura 10 e é semelhante ao descrito por Van Doorn.³⁵

No segundo método³⁶ os cristais eram colocados entre um eletrodo em ponta de tungstênio e um eletrodo plano de grafite, como mostra a figura 11. O conjunto era colocado em um tu

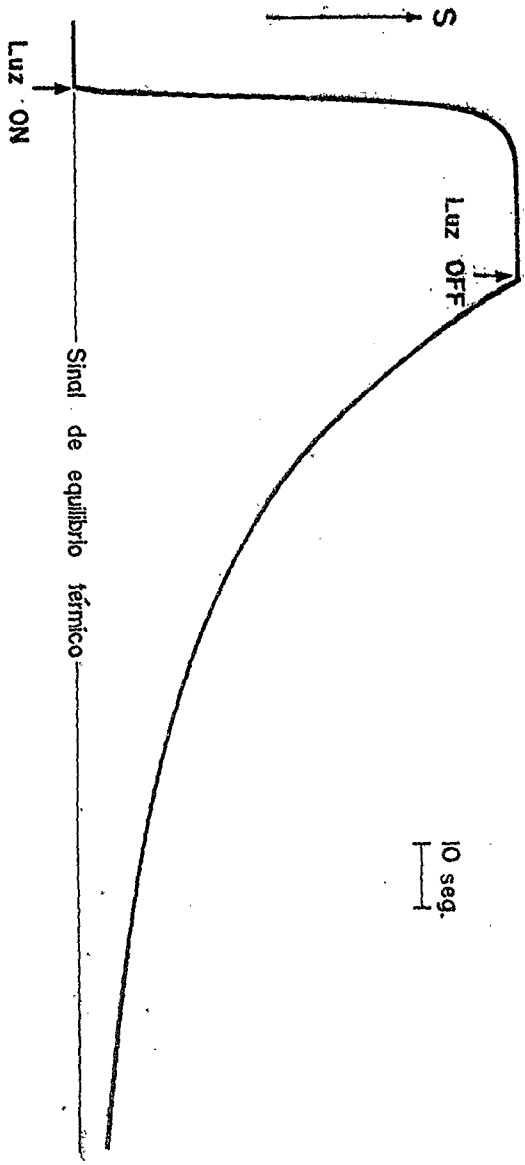


Fig. 9

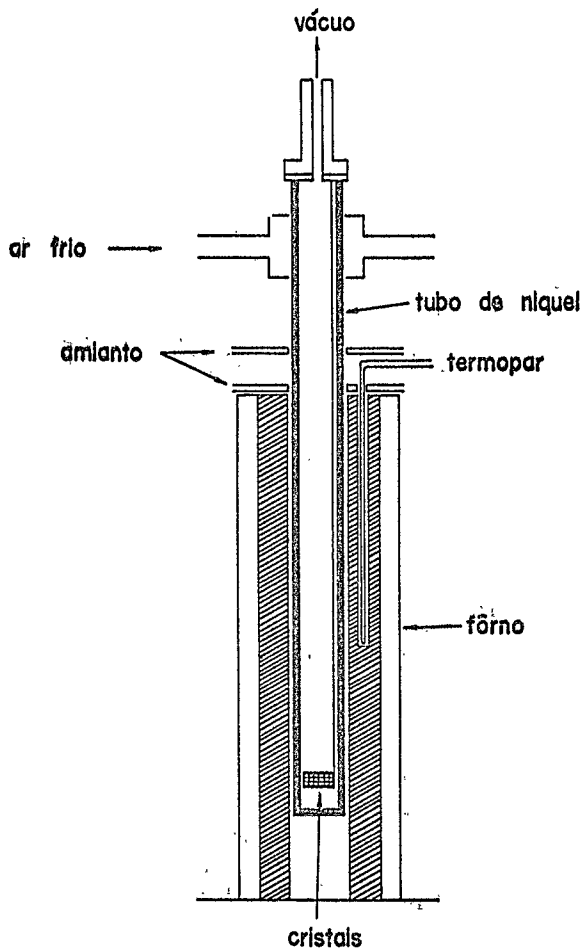


Fig. 10

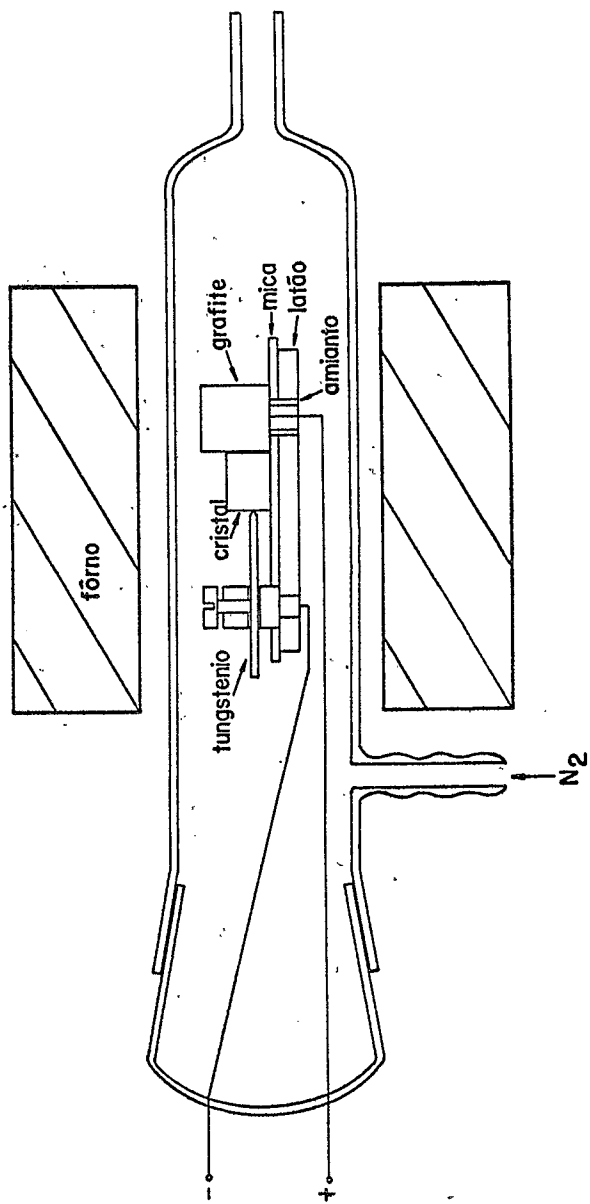


Fig. 11

bo de pirex dentro de um forno a 500°C . Para evitar o efeito do oxigênio e vapor de água, o processo era realizado em uma atmosfera de N_2 . Uma diferença de potencial de alguns centos de volts era mantida entre os eletrodos até que a corrente que circulava pelo cristal alcançava alguns miliamperes.

Nos dois métodos, os cristais eram rapidamente esfriados acabado o processo, à temperatura ambiente ou menor, e mantidos na escuridão até sua utilização.

Apesar das propriedades das amostras em campos altos parecerem ser independentes do método de preparação, os tempos de relaxação mais longos em campos baixos foram encontrados com as amostras preparadas eletroliticamente. Como, de outro lado, a concentração das amostras era mais facilmente controlada com este processo, a maioria das amostras foram preparadas desta maneira.

A concentração de centros F resultante foi determinada por medidas de absorção ótica por meio da fórmula de Smakula, e em nenhum caso excedeu de 10^{16} centros/ cm^3 .

II.4 - Outros detalhes do aparelho

II.4.1 - Oriostato

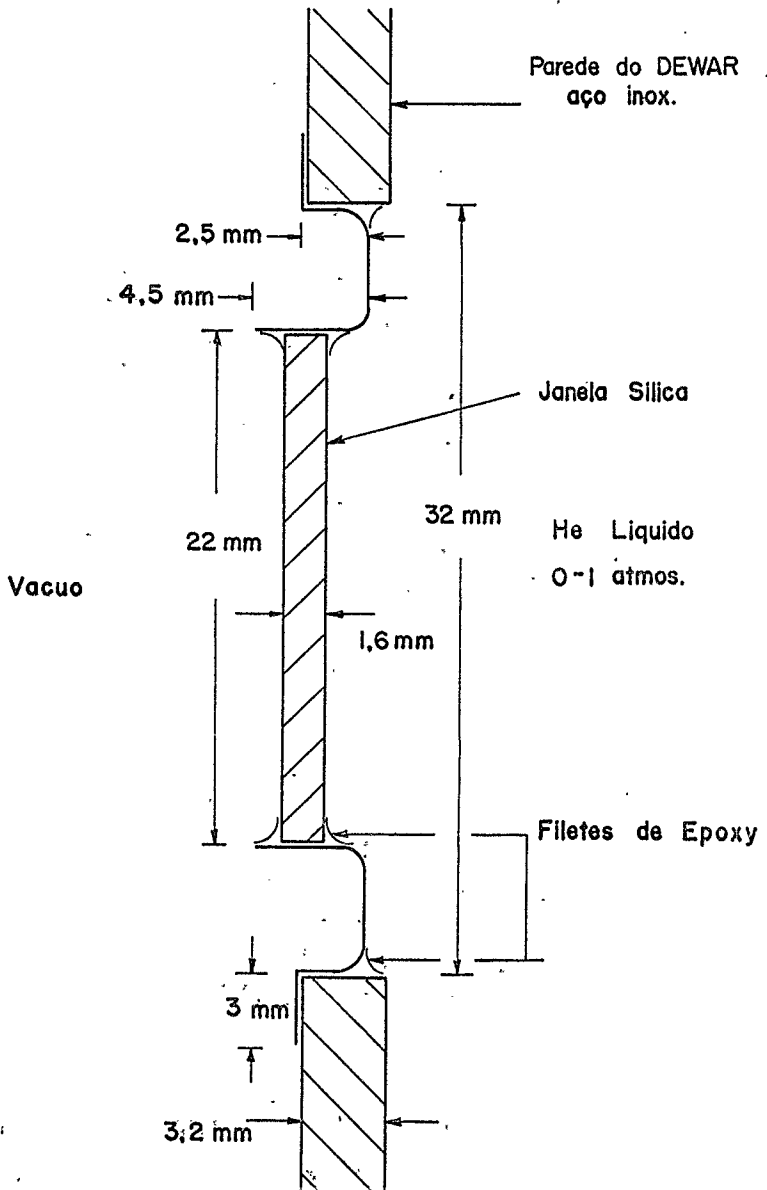
O oriostato utilizado nas experiências foi do tipo convencional com recipiente único e blindagem térmica para radiação resfriada por condução a temperatura de N_2 líquido. O detalhe mais importante consistia no extremo desenhado com ja nelas para acesso ótico; como já foi mencionado, era preciso evitar qualquer tipo de tensão no quartzo empregado nestas ja nelas para fazer com que ficassem óticamente inativas; por ou tro lado, elas deveriam ser capazes de selar perfeitamente o hélio líquido na fase superfluida e suportar a ciclagem entre temperatura ambiente e de He líquido. O principal problema apresentado resulta da grande diferença nos coeficientes de dilatação da sílica fundida e o metal do oriostato (aço inoxidável). A solução dada, que foi altamente satisfatória, consistiu em montar os discos de sílica por meio de uma resina epo-

xy em uns anéis de cobre de paredes delgadas da forma indicada na figura 12, os quais por sua vez, eram colados ao corpo do criostato com a mesma resina. Desta maneira, as tensões resultantes da mudança relativa de dimensões ao mudar a temperatura eram absorvidos pela deformação elástica do anel. Os detalhes desta construção se encontram publicados na literatura³⁴, os mais importantes se mostram nas figuras 13 e 14, que indicam os passos mais importantes da manufatura e montagem. O cimento utilizado, formado por 10 partes em peso de Epon Shell 828 e 1 parte de agente endurecedor Shell D, oferece ótimas características de resistência mecânica e vedação de vácuo a temperaturas criogênicas, quando é submetido a um ciclo de endurecimento de 2 horas a 60°C e meia hora a 150°C.

II.4.2 - Ímã Supercondutor

O solenóide supercondutor utilizado nas medidas entre 0.7 e 50 KG foi construído com arame Nb-Ti recoberto de cobre e sem isolamento. Um tratamento químico da superfície foi utilizado para formar uma capa de óxido isoladora. O único outro isolador utilizado foi uma camada porosa de tela de fibra de vidro entre as camadas de enrolamento. A bobina foi enrolada em um carretel de cobre de aproximadamente 40 mm de longitude por 30 mm de diâmetro externo tendo um agulheiro central de 9 mm de diâmetro. Apesar de seu pequeno tamanho, o ímã podia produzir campos de até 55 KG com uma corrente de 70 amperes, performance esta correspondente àquela dada pelo fabricante para amostras curtas de arame. Um simples intercambiador de calor nos condutores de alimentação dentro do criostato permitiu manter a velocidade total de evaporação de He com a máxima corrente, em um valor equivalente a uma dissipação de 300 mW.

O ímã foi calibrado através de efeito Zeeman da linha R_1 do rubi diluído. O esquema de níveis do rubi é bem conhecido pela análise de Sugano e Tanabe³⁷, e os valores dos fatores g se conhecem com precisão de experiências de ressonância para o estado fundamental e o excitado^{38,39}. A amostra de rubi de



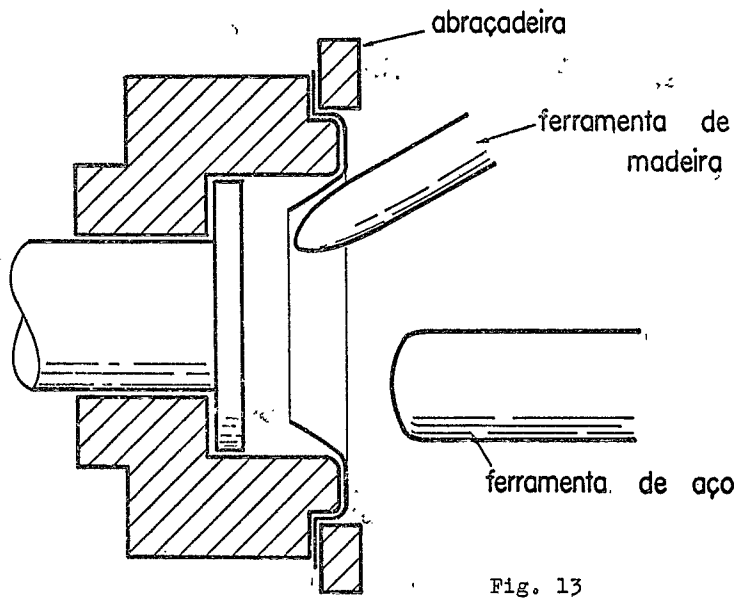
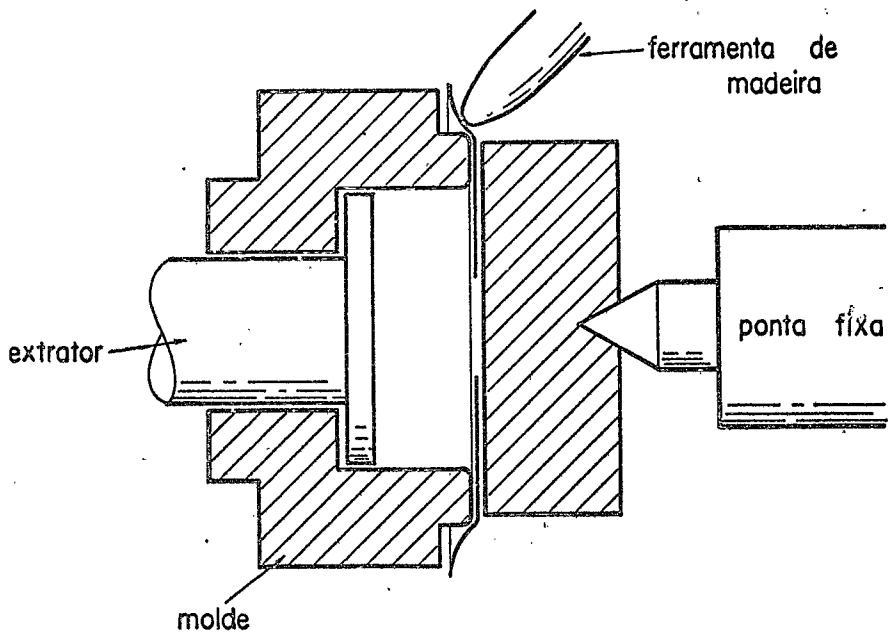


Fig. 13

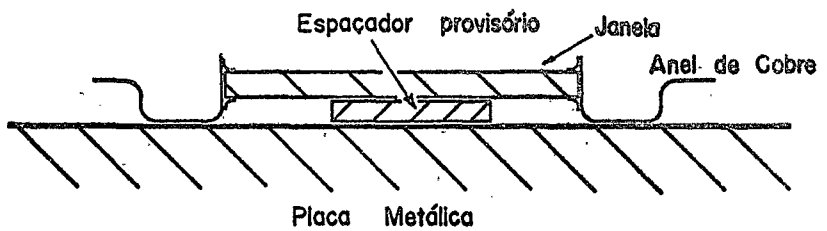


Fig. 14

1/4 mm de espessura na direção do eixo C foi montada com eixo Le eixo cuidadosamente paralelo a H_0 . A fluorescência da linha R_1 foi analisada por meio do modulador e do monocromador da figura antes de detetada. Deste modo, foi possível resolver os desdobramentos Zeeman (entre as componentes σ^+ e σ^-) em campos magnéticos baixos os quais não se poderiam resolver no espectro direto. Com campos próximos a 50 KG, os desdobramentos produzidos eram mais de uma ordem de magnitude maior que a largura das componentes individuais.

A corrente no ímã foi medida em termos da queda de voltagem através de uma resistência de manganina e lida em um voltímetro digital. Deste modo foi possível comprovar linearidade entre a corrente e H_0 para todos os campos até o máximo. Um ponto de calibração foi usado para ajustar o sistema de forma a obter com o voltímetro uma leitura direta em gauss.

Outros detalhes sobre a construção de solenóide se acham publicadas na literatura⁴⁰.

II.4.3 - Modulador

O dispositivo empregado para modular a polarização de luz entre σ^- e σ^+ consistia essencialmente de uma placa de faces paralelas de sílica fundida de aproximadamente 2 x 2 polegadas de lado e 1/2 polegada de espessura, rigidamente unida por duas de suas bordas opostas a um par de barras de aço. Um par de elementos piezoelétricos montados igualmente entre as barras de ambos os lados da placa, completavam o dispositivo, tal como se mostra na figura 15. Os elementos piezoelétricos eram formados por uma série de discos transdutores de cerâmica piezoelétrica cujas faces constituíam os eletrodos, ligados em paralelo a um oscilador HP, capaz de prover 5 watts de potência de áudio-frequência. O sistema era operado em sua frequência de ressonância (16.7 KC). Em todos os casos as uniões entre as diferentes peças foram feitas utilizando uma resina tipo Araldite.

O princípio de funcionamento deste modulador que está descrito com detalhes na literatura⁴¹ é essencialmente simples. A

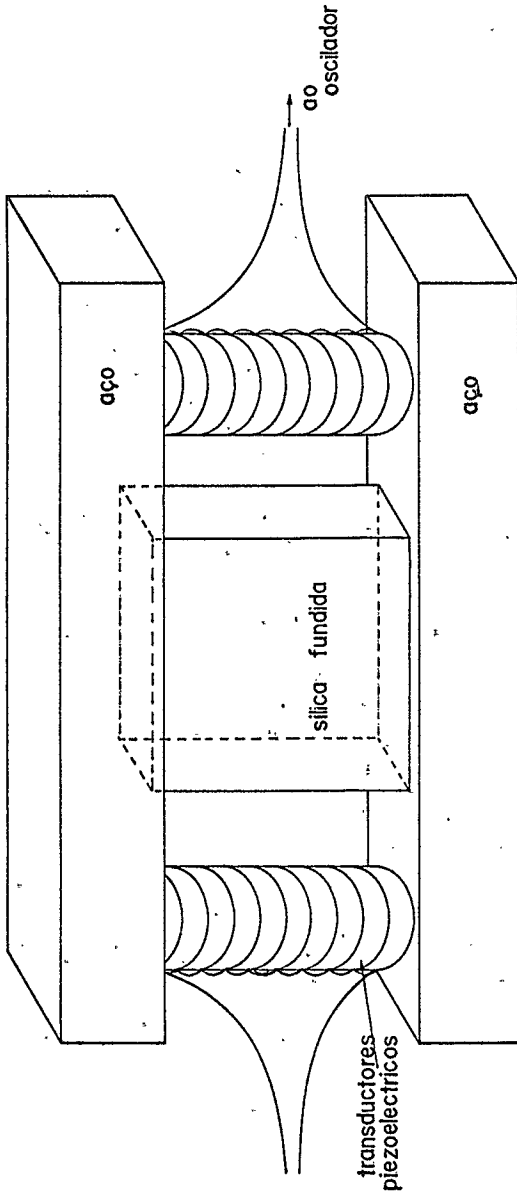


Fig. 15

silica fundida é um material isotrópico e portanto, óticamente inativo. A aplicação de uma tensão uniaxial cria uma anisotropia que resulta em um índice de refração diferente para luz polarizada paralela ou perpendicular à tensão aplicada. A diferença resultante em velocidade de propagação determina uma diferença de fase entre as duas componentes da luz incidente (polarizada a 45° com relação à deformação). Quando esta diferença era ajustada para ser $\pm \pi/2$ nos pontos de máxima amplitude, a luz convergente variava continuamente de polarização entre circular direita (σ^+) e circular esquerda (σ^-) durante cada ciclo da modulação,

A tensão na ausência de excitação era anulada por meio de uma polarização contínua de modo que a defasagem fosse nula em ausência de sinal, e a deformação fosse compressão em um semi ciclo e alongamento no outro. Finalmente, ajustando a amplitude de modulação era possível obter a máxima defasagem desejada em $\pm \pi/2$.

CAPÍTULO III

TEORIA DO PROCESSO DIRETO NOS CENTROS F

III.1 - Introdução

Na presente parte teórica desenvolve-se uma teoria do tempo de relaxação spin-rede para o processo direto nos centros F. Esta teoria se baseia no mecanismo de modulação da interação hiperfina, e como se verá, permite explicar satisfatoriamente, os resultados experimentais do presente trabalho em KBr, KI e KCl, assim como os dados de outros autores para KCl. O resultado é válido para todos os halogenetos alcalinos com estrutura de NaCl e pode ser facilmente estendido a outras estruturas.

Como se menciona na discussão dos diferentes processos de relaxação, feita na primeira parte, o valor de T_1 na região de temperatura investigada no presente trabalho (1.6°K), vem determinado pelo processo chamado direto, ou a um fonon. Com efeito, o processo Raman, ou a dois fonons, implica na participação de um par de fonons de frequências tais que sua diferença corresponde à energia de ressonância; sua efetividade, por tanto, reside em sua habilidade para utilizar fonons de frequências relativamente altas, que a temperaturas não muito baixas, representam a grande maioria dos fonons existentes no cristal. A temperaturas baixas, todavia, os números de ocupação para os estados de vibração de alta frequência são muito pequenos e a probabilidade do processo Raman decresce em consequência, muito rapidamente, com a temperatura ($T_1^{-1} \propto T^7$), como foi observado para KCl abaixo de 20°K e se torna praticamente inoperante abaixo da temperatura de He líquido¹. Em consequência,

os resultados obtidos aqui serão interpretados em termos do processo direto e, a seguir, somente serão considerados processos que implicam em criação ou destruição de um único fonon.

De outro lado, a dependência de T_1 com H obtida experimentalmente neste trabalho prova, de acordo com a discussão dada na primeira parte, que para campos habituais, i.e. 20 Kc, o mecanismo de relaxação via modulação da interação hiperfina é decididamente, o mais eficaz; portanto, a teoria estará baseada na consideração deste mecanismo. De acordo com isto, o hamiltoniano total do sistema pode ser escrito na forma

$$H_0 = H_0^S + H_0^R + H_{int} \quad (49)$$

onde H_0^S e H_0^R descrevem os sistemas de spins elétrons + núcleos) e da rede separadamente, e H_{int} representa a perturbação resultante exclusivamente da interação H_{hf} entre elétron e núcleos, como consequência da vibração dos íons.

H_{int} será responsável pelas transições entre os auto-estados de $H_0^S + H_0^R$, descritos em termos de números quânticos, M_S e M_{I_m} que identificam o estado do sistema elétron-núcleos e os $n_{\vec{k},j}$ que especificam o estado vibracional da rede em termos do número de fonons de vetor de onda \vec{k} e polarização \vec{j} presentes no cristal, quer dizer, o grau de excitação daquele particular modo normal de vibração da rede.

III.2 - O Hamiltoniano de interação spin-rede

III.2.1 - Hipóteses iniciais

Para obter a expressão de H_{int} começaremos por expandir H_{hf} em função dos deslocamentos relativos entre elétron e núcleo ao redor das posições de equilíbrio. Para isto, definiremos as coordenadas como indicá a figura e faremos as seguintes hipóteses iniciais:

1) que os deslocamentos locais dos íons ao redor do centro F podem ser descritos em termos das vibrações normais da

mesma forma que para um local normal da rede;

2) que o centro de simetria da vacância se mova em forma idêntica à dos íons em sítios normais;

3) que a função de onda eletrônica "segue adiabaticamente" os movimentos do centro da vacância.

1) e 2) são naturalmente hipóteses de trabalho que implicam que os modos normais de vibração não são afetados pela existência do centro F. Sua adoção está apenas justificada em vista de outras aproximações que deverão ser introduzidas depois. 3) significa que o mínimo do potencial devido aos íons da rede se move como o faria um íon ligado no mínimo e que a densidade eletrônica no centro F relaxa depois de uma mudança qualquer no potencial, com um tempo muito curto em relação ao período das oscilações típicas envolvidas no problema. Finalmente, notamos que o hamiltoniano de interação hiperfina contém uma parte isotrópica proveniente da interação de contacto, e uma parte anisotrópica que resulta da interação dipolo-dipolo entre elétron e núcleo. Estas duas contribuições estão caracterizadas, respectivamente, pelos parâmetros a_m e b_m do hamiltoniano de spin correspondente, eq. 38. Medidas de ressonância dupla (ENDOR) mostram que a contribuição anisotrópica representa apenas uns 10% da interação hiperfina total, isto é, $a_m/b_m \sim 10$ para os centros F;¹³ que segue e escreveremos o hamiltoniano de interação hiperfina na forma

$$\mathcal{H}_{\text{HFS}} = \sum_m \frac{8\pi}{3} g_e \beta g_I \beta_n |\psi(r_m)|^2 \vec{S} \cdot \vec{I}_m \quad (50)$$

ou

$$\mathcal{H}_{\text{HFS}} = \sum_m a_m |\psi(r_m)|^2 \vec{S} \cdot \vec{I}_m \quad (51)$$

onde a soma se estende sobre todos os núcleos e

$$a_m |\psi(r_m^0)|^2 = a_m \quad (52)$$

é o parâmetro do hamiltoniano de spin que foi introduzido na secção (II.3.1), cujo valor é conhecido das experiências de ENDOR e é o mesmo para todos os núcleos de uma mesma camada.

$|\psi(r_m^0)|^2$ é o valor da densidade eletrônica $|\psi(r_m)|^2$ no núcleo m, quando este ocupa a posição de equilíbrio.

III.2.2 - Desenvolvimento de ψ_{HFS}^0

Para o centro F, $|\psi(r_m)|^2$ é função da distância

$$\vec{r}_m = \vec{r}_e - \vec{r}_m \quad (53)$$

entre o centro da vacância e o núcleo m. Tendo em conta os deslocamentos devidos às vibrações destes pode-se escrever (figura 16)

$$\begin{aligned} \vec{r}_e &= \vec{r}_e^0 + \vec{u}_e(t) \\ \vec{r}_m &= \vec{r}_m^0 + \vec{u}_m(t) \\ \vec{r}_{\ell m} &= \vec{r}_{\ell m}^0 + (\vec{u}_e - \vec{u}_m) \end{aligned} \quad (54)$$

aonde zero indica a posição de equilíbrio e \vec{u}_e e \vec{u}_m são os deslocamentos do centro da vacância e o núcleo m respectivamente. Colocando-se

$$\vec{u}_{\ell m} = \vec{u}_e - \vec{u}_m \quad (55)$$

$|\psi(r_{\ell m})|^2$ pode se desenvolver na forma

$$|\psi(r_{\ell m})|^2 = |\psi(r_{\ell m}^0)|^2 + \vec{\nabla}|\psi(r_{\ell m}^0)|^2 \cdot \vec{u}_{\ell m}(t) + \dots \quad (56)$$

Nêste desenvolvimento os têrmos lineares em $\vec{u}_{\ell m}$ conduzem

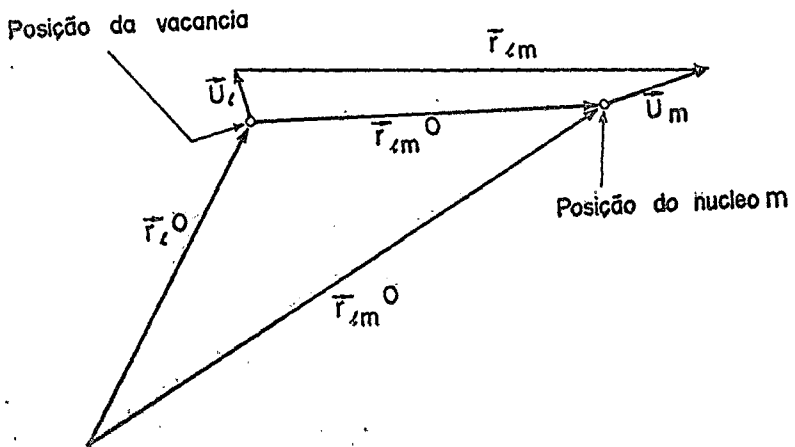


Fig. 16

a processos nos quais um único fonon é criado ou destruído, e são portanto, os únicos que nos interessam. As potências superiores de $\vec{u}_{\ell m}$ dão lugar também em cálculo de primeira ordem de perturbações, a processos mais complicados a dois fonons (i. e. Raman), ou mais.

Introduzindo-se a expressão (56) em (51), obteremos a expressão para \mathcal{H}_{int} que constitui a parte dependente de tempo da interação hiperfina cujos elementos de matriz irão dar as probabilidades de transição procurados.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{int}(t) &= \mathcal{H}_{HFS} - \mathcal{H}_{HFS}^0 \\ &= \sum_{\vec{m}} \alpha_{\vec{m}} \vec{S} \cdot \vec{I}_{\vec{m}} \nabla |\psi(r_{\ell m})|^2 \cdot \vec{u}_{\ell m}(t) \end{aligned} \quad (57)$$

III.2.3 - O operador

O operador⁵⁷ contém uma parte que atua sobre as coordenadas de spin e outra representada por $\vec{u}_{\ell m}$ que afeta a parte da função de onda correspondente à rede e descreve, portanto uma interação entre ambos sistemas (spin-rede). Com efeito, os deslocamentos \vec{u}_{ℓ} e $\vec{u}_{\vec{m}}$ podem ser desenvolvidos em termos das coordenadas normais de vibração da rede e expressados em função dos operadores de criação e aniquilação de fonons²⁰. - Tem-se

$$\vec{u}_{\ell} = \sum_{\vec{k}, j} \hat{e}_{\vec{k}j} f_{\vec{k}} (a_{\vec{k}j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\ell}} + a_{\vec{k}j}^{\dagger} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\ell}}) \quad (58)$$

e análogamente

$$\vec{u}_{\vec{m}} = \sum_{\vec{k}, j} \hat{e}_{\vec{k}j} f_{\vec{k}} (a_{\vec{k}j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\vec{m}}} + a_{\vec{k}j}^{\dagger} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\vec{m}}}) \quad (59)$$

Utilizando estas expressões em (55) obteremos para $\vec{u}_{\ell m}$

$$\vec{u}_{\ell m} = \sum_{kj} \hat{e}_{kj} f_k \left[a_{kj} (e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\ell}} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_m}) + a_{kj}^{\dagger} (e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\ell}} - e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_m}) \right] \quad (60)$$

Nestas expressões \hat{e}_{kj} é um vetor unitário que dá a polarização do fonon de vetor de onda \vec{k} ; a_{kj} e a_{kj}^{\dagger} são os operadores de destruição e criação de fonons de vetor de onda \vec{k} e polarização j . f_k é o fator de normalização associado nêstes operadores definido por

$$|f_k|^2 = \frac{\hbar}{4\pi M v_{kj}} \quad (61)$$

A expressão (60) pode ser simplificada tendo em conta que para os processos que estamos estudando sòmente nos interessam os fonons com número de onda $|k| \sim 1 \text{ cm}^{-1}$, isto é, vibrações acústicas de longitude de onda igual a muitos parâmetros da rede; de outro lado r será da ordem da mínima distância interiônica, isto é, $\sim 10^{-8} \text{ cm}$; é portanto razoável utilizar a aproximação

$$\vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1 \quad (62)$$

para expandir as exponenciais em (60) com a qual resulta:

$$\vec{u}_{\ell m} = \sum_{kj} \hat{e}_{kj} f_k i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\ell m} (a_{kj} - a_{kj}^{\dagger}) \quad (63)$$

aonde usamos (54) para introduzir $r_{\ell m}$.

Substituindo (63) em (57), obtemos o hamiltoniano de interação

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_m \alpha_m \vec{S}_m \cdot \vec{I}_m \sum_{k_j} \sum_i (\hat{e}_{kj} \cdot \hat{\rho}_i) (\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{km}) f_{k_j} i (a_{kj} - a_{kj}^+) \nabla_i |\psi|^2 \quad (64)$$

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

III.3 - Cálculo de P_{+-}

III.3.1 - As probabilidades de transição

Tratando-se de um sistema magneticamente diluído no qual não há interação mútua direta entre os spins podemos determinar a probabilidade de que um dêies sofra uma transição por efeito da perturbação (64), passando por exemplo, do estado inicial $M_S = +1/2$ ao estado final $M_S = -1/2$ com o conseqüente aumento na energia térmica da rede.

Em primeira ordem de perturbações em \mathcal{H}_{int} , a probabilidade de deste processo por unidade de tempo P_{+-} é dada por

$$P_{+-} = \sum_{|i\rangle} P(|i\rangle) \sum_{|f\rangle} \kappa^{-2} \langle i | \mathcal{H}_{int}^+ | f \rangle \langle f | \mathcal{H}_{int} | i \rangle \delta(E_i - E_f) \quad (65)$$

onde

$$|i\rangle = |1/2, M_1, M_2, \dots, M_m, n_1, n_2, \dots, n_{k_j}\rangle \quad (66)$$

representa cada um dos possíveis estados iniciais com $M_S = +1/2$. $P(|i\rangle)$ 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 em (65) é sobre todos os estados finais acessíveis a partir de um determinado estado inicial e representa a probabilidade de que o sistema passe de um dado estado tal como (66) a um qualquer dos estados $M_S = -1/2$.

Finalmente, cada um dos termos nas somatórias representa a probabilidade de transição entre um determinado par de esta

dos. Este resultado característico da teoria de perturbações, em primeira ordem, implica que tais transições correspondem a processos mutuamente independentes, do ponto de vista probabilístico.

Antes de proceder ao cálculo de P_{+-} convém notar que

1) Sendo \mathcal{H}_{int} linear em I_m , a_{kj} e a_{kj}^\dagger , os únicos elementos de matriz não nulos em (65) serão entre estados que diferiram apenas por 1 no número de ocupação de fonons de um só modo, e no valor M_T de um só núcleo.

2) A condição de conservação de energia dada por $\delta(E_i - E_f)$ faz com que somente os processos de criação de fonons sejam compatíveis com as transições $+1/2 \rightarrow -1/2$ do spin, e portanto, só contribuem para P_{+-} os termos de \mathcal{H}_{int} em a_{kj}^\dagger .

3) Para cada termo na soma sobre $|f\rangle$ em (65) somente contribui um termo de \mathcal{H}_{int} e vice-versa; isto é, se os estados $|i\rangle$ e $|f\rangle$ diferem em número de fonons no modo kj e no valor M_T do m -ésimo núcleo, somente o termo em $I_m a_{kj}^\dagger$ dará contribuição não nula ao elemento de matriz. Portanto, esereven-

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_{m,k,j} \mathcal{H}(m,k,j) \quad (67)$$

com

$$\mathcal{H}(m,k,j) = \alpha_m \vec{S}_m \cdot \vec{I}_m + a_{kj}^\dagger f_k (\vec{k} \cdot \vec{e}_m) \sum_{\vec{l}} (\hat{e}_{kj} \cdot \hat{e}_l) \nabla_l |\psi\rangle^2 \quad (68)$$

e notando que a parte não diagonal do operador

$$\vec{S}_m \cdot \vec{I}_m = S_z I_z + 1/2 (S_+ I_- + S_- I_+) \quad (69)$$

podé unicamente conectar o estado inicial $|1/2 M_m\rangle$ ao estado final $|1/2 M_m + 1\rangle$, pode-se escrever

$$\sum_{|f\rangle} \hbar^{-2} \langle i | \mathcal{H}_{int}^{\dagger} | f \rangle \langle f | \mathcal{H}_{int} | i \rangle \delta(E_f - E_i) = \quad (70)$$

$$= \sum_m \sum_{k_j} \sum_{k_j} \hbar^{-2} | \langle -1/2, M_m+1, n_{k_j}+1 | \mathcal{H}(m, k, j) | 1/2, M_m, n_{k_j} \rangle |^2$$

Cada um dos termos em (70) pode agora interpretar-se como a probabilidade $P_{+-}(mkj)$ de um processo independente que consiste no "flip" simultâneo e oposto do elétron e o m-ésimo núcleo, acompanhado pela criação de um fonon de vetor de propagação \vec{k} e polarização j . A (65) pode agora ser escrita

$$P_{+-} = \sum_{|i\rangle} P(|i\rangle) \sum_{m,k,j} P_{+-}(mkj) \quad (71)$$

III.3.2 - Elementos de matriz

Para o cálculo de $P_{+-}(mkj)$ começamos por separar o elemento de matriz nas partes de spin e de fonons.

Temos, para a parte de spin,

$$| \langle -1/2, M_m+1 | \alpha_m \bar{S}_m \cdot \bar{I}_m | 1/2, M_m \rangle |^2 = 1/4 \alpha_m^2 (I_m + M_m + 1)(I_m - M_m) \quad (72)$$

onde aplicamos (69) e a definição dos operadores S_{\pm} e I_{\pm} .

Para a parte de fonons

$$\begin{aligned} | \langle n_{k_j}+1 | i a_{k_j}^{\dagger} f_k (\vec{k} \cdot \vec{r}_{\ell m}) \sum_{\mathbf{i}} (\hat{e}_{k_j} \cdot \hat{e}_{\mathbf{i}}) \nabla_{\mathbf{i}} | \psi \rangle |^2 | n_{k_j} \rangle |^2 &= \\ = \frac{\hbar}{4\pi M v_{k_j}} (n_{k_j}+1) (\vec{k} \cdot \vec{r}_{\ell m})^2 \left[\sum_{\mathbf{i}} (\hat{e}_{k_j} \cdot \hat{e}_{\mathbf{i}}) \nabla_{\mathbf{i}} | \psi \rangle \right]^2 & \quad (73) \end{aligned}$$

onde usamos (61) e a expressão para os elementos de matriz do operador de criação de fonons

$$\langle n_{kj}+1 | a_{kj}^\dagger | n_{kj} \rangle = (n_{kj}+1) \quad (74)$$

III.3.3 - Cálculo de somatórias

Obtida $P_{+-}(mkj)$ do produto de (72) e (73) o passo seguinte é efetuar a somatória sobre m , \vec{k} e j . Para calcular a soma sobre \vec{k} , notamos que os únicos valores de \vec{k} que dão $\delta(E_i - E_f) \neq 0$ são aqueles para os quais

$$|\vec{k}| = \frac{v}{v} = \frac{g \beta H_0}{h\nu} \quad (75)$$

onde v é a velocidade do som que suporemos constantes, apesar de, na realidade, ela depender um pouco da direção de propagação e polarização.

A soma sobre \vec{k}_j se reduz então à soma sobre todas as direções ou modos de propagação e polarização de fonons de frequência ν dada por (75).

O número de tais modos é dado por

$$N(\nu) = 3\gamma(\nu) \quad (76)$$

onde

$$\gamma(\nu) = 4\pi V \frac{v^2}{v^3} \quad (77)$$

é a densidade de modos de fonons e o fator 3 resulta das possíveis polarizações. É possível então substituir a soma por $N(\nu)$ vezes a média de seus termos sobre todas as direções de propagação e polarização. Os fatores que dependem destas direções são os produtos escalares $(\vec{k} \cdot \vec{r}_{\ell m})$ e $(\hat{e}_{kj} \cdot \hat{e}_i)$. Obtém-se

$$\langle (\vec{k} \cdot \vec{r}_{\ell m})^2 \rangle_{\text{med}} = (kr_{\ell m})^2 \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} \cos^2 \theta d\Omega = 1/3 (kr_{\ell m})^2 \quad (78)$$

e para os produtos que aparecem do desenvolvimento do quadrado da soma sobre i , obtém-se analogamente

$$\langle (\hat{a}_{kj} \cdot \hat{l}_i) (\hat{a}_{kj} \cdot \hat{l}_i) \rangle_{\text{med}} = 1/3 \delta_{ii} \quad (79)$$

Introduzindo as médias (78) e (79) na (73) e multiplicando por $N(\nu)$, resulta

$$\sum_{kj} \sum_j |\langle \text{fonons} \rangle|^2 = \frac{h}{3} \frac{1}{\rho} \frac{V^3}{V} |n(\nu)+1| r_{im}^2 \sum_j (V_j |\psi|^2)^2 \quad (80)$$

onde se põs $\frac{1}{\rho} = \frac{V}{M}$ e $k = \frac{\nu}{V}$. $n(\nu)$ é o número médio de ocupação de fonons de frequência ν que definimos como

$$n(\nu) = \frac{1}{3\gamma(\nu)} \sum_{kj} n_{kj} \quad (81)$$

Antes de proceder à somatória sôbre os diferentes núcleos m convém alterar a ordem da soma em (65) e calcular a probabilidade de relaxação devida a um núcleo, $P_{+m}(m)$ avaliando a soma sôbre os estados iniciais. Esta soma corresponde à média estatística sôbre o conjunto, que suporemos em equilíbrio à temperatura T . Para calculá-la basta substituir $n(\nu)$ por seu valor de equilíbrio.

$$\bar{n}_\nu = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad (82)$$

e calcular

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} \frac{I_m + M_m + 1}{(I_m + M_m + 1)(I_m - M_m)} &= \frac{1}{4} \sum_{I_m}^{I_m} \frac{(I_m + M_m + 1)(I_m - M_m)}{2I_m + 1} = \\ &= 1/6 I_m (I_m + 1) \end{aligned} \quad (83)$$

Note-se que sendo a energia de interação hiperfina muito menor que kT atribuímos igual probabilidade $\frac{1}{2I_m+1}$ a todos os valores M_m .

Introduzindo estas médias em (80) e (72) e reunindo-as obteremos para $P_{+-}(m)$

$$P_{+-}(m) = \frac{1}{18} \frac{1}{h} \frac{1}{\rho} \frac{\nu^3}{\sqrt{5}} (\bar{n}_\nu + 1) \alpha_m^2 I_m (I_m + 1) r_{\ell m}^2 \sum_{\frac{1}{4}} (\nabla_{\frac{1}{4}} |\psi|^2)^2 \quad (84)$$

Resta somente a soma sobre os núcleos, que pode dividir-se em somas sobre cada camada notando que as quantidades que aparecem na expressão de $P_{+-}(m)$ são as mesmas para todos os N_S núcleos de cada camada S . Cada uma destas somas dará então a contribuição $P_{+-}(S)$ da camada correspondente ao processo de relaxação que podemos avaliar separadamente

$$P_{+-}(S) = \frac{\pi}{9} \frac{h}{\rho} \frac{\nu^3}{\sqrt{5}} (\bar{n}_\nu + 1) N_S \nu_S^2 I_S (I_S + 1) r_{\ell S}^2 \sum \frac{(\nabla_{\frac{1}{4}} |\psi|_S)^2}{|\psi|^4} \quad (85)$$

aonde usamos a (51) para expressar ν_S em função das frequências experimentais ν_S obtidas por ENDOR.¹³

Agora, se escrevemos

$$P_{+-}(S) = K_S (\bar{n}_\nu + 1) \quad (86)$$

obter-se-á

$$P_{-+}(S) = K_S \bar{n}_\nu \quad (87)$$

Recordando o resultado (18) da seção |I.1.3| e usando (82) temos como resultado para a contribuição a T_1^{-1} devida à camada S

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_S = K_S \coth\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) \quad (88)$$

III.4 - Determinação do $\nabla|\psi|^2$

III.4.1 - Escolha da função de onda

Para obter uma expressão de $\left(\frac{1}{\pi^{1/2}}\right)$ que possa ser comparada com as experiências tivemos somente que fazer um cálculo teórico do fator final na expressão (85) que contém $\nabla|\psi|^2$; todos os outros parâmetros em (85) são bem conhecidos. Naturalmente isto requer a escolha de uma função de onda apropriada para o elétron F.

As funções de onda de tipo hidrogenóide que mencionamos na discussão do dicroísmo circular do centro F, obtidas a partir dos modelos contínuos ou de cargas pontuais, são geralmente usadas com êxito para descrever as propriedades óticas dos centros F. Todavia, estas funções não seriam apropriadas para nosso presente propósito.

Com efeito, tais funções não incorporam os efeitos da presença de uma estrutura eletrônica associada aos íons da rede, que sem dúvida afetam a distribuição de elétron F nas proximidades dos núcleos iônicos. Em consequência, aquelas propriedades que dependem fortemente do detalhe da função de onda perto dos núcleos não podem ser descritas razoavelmente com tais funções. Exemplos de tais propriedades que demonstram a asserção anterior são a interação spin-órbita que como vimos é, muitas vezes maior e de sinal oposto à que poderia se esperar com uma função puramente hidrogenóide. A magnitude das constantes de acoplamento hiperfino, relacionada à densidade eletrônica nos núcleos $|\psi|^2$ que desejamos determinar, representa outro exemplo concludente da necessidade de uma função de onda corrigida pela presença das camadas eletrônicas dos íons.

Uma possível função de onda que é satisfatória em princípio, pode ser construída com base em um modelo de macromolécula para o centro F formando um orbital molecular como combinação linear de orbitais atômicos, pelo método conhecido como MO-LCAO. Este tipo de função foi adotado por Diegen e Zevin¹¹ em seu modelo para explicar a relaxação spin-rede do centro F

em KCl. A função de onda por êlela utilizada era da forma

$$\Psi_F = \sum_m A_m \psi_m \quad (89)$$

aonde os ψ_m são os orbitais de valência 4s do potássio e A_m as integrais de superposição correspondentes. No modelo de Diegen e Zevin as vibrações da rede cristalina determinam flutuações nos coeficientes A_m e produziriam relaxação do spin pela interação hiperfina. No trabalho mencionado, Diegen e Zevin restringiram a somatória (89) aos 6 K^+ da primeira camada iônica, todavia, como já mencionamos no começo, as medidas do presente trabalho mostram mais de duas ordens de magnitude de diferença entre os tempos de relaxação em diferentes halógenos de potássio. É claro portanto que a causa desta diferença somente pode estar nos íons da segunda camada e portanto estes devem ser incluídos no cálculo de T_1 .

De outro lado, apesar de limitar-se aos 6 primeiros vizinhos, o cálculo baseado na função (89) é sumamente complicado e é fácil ver que a extensão aos 12 íons da segunda camada envolve dificuldades difíceis de resolver.

Felizmente, o cálculo das constantes de interação hiperfina^{42,43} e do acoplamento spin-órbita³¹ mostram que é possível obter resultados satisfatórios descrevendo o centro F por meio de uma função gerada ortogonalizando pelo método de Löwdin⁴⁴ a função proveniente do modelo de cargas pontuais, a todos aqueles orbitais atômicos ocupados, nos íons de interesse, ou seja escrevendo

$$\psi = \frac{1}{N} \sum_m \sum_{\alpha} \phi_F - \langle \phi_F | \phi_{m\alpha} \rangle \phi_{m\alpha} \quad (90)$$

aonde N é um fator de normalização e

$$\phi_F = A \left(\frac{a}{r} \right) e^{-\eta r/a} \quad (91)$$

é a função tipo III de Gourary e Adrian; aqui a é a menor distância interiônica, A um coeficiente de normalização e η um parâmetro variacional que varia lentamente de um sal para outro, e que está calculado para vários halogenetos alcalinos.¹²

Na (90) $\phi_{m\alpha}$ representa a orbital α (4S, 3S, etc.) de íon m .

As integrais de superposição que aparecem em (90) podem ser aproximadas para as orbitais iônicas tipo ns, que dão contribuição à densidade eletrônica nos núcleos, na forma (45)

$$\langle \phi_F | \phi_{mns} \rangle = \phi_F(r_{\ell m}) \int \phi_{mns} dr = \phi_F(r_{\ell m}) \Gamma_{mns} \quad (92)$$

onde $\phi_F(r_{\ell m})$ é o valor de (91) no núcleo m e Γ é independente da posição deste.

A aproximação (92) resulta do fato de que sendo ϕ_F uma função que varia suavemente pode ser considerada constante no pequeno volume, ao redor do núcleo, em que ϕ_{mns} tem um valor significante.

III.4.2 - Cálculo de $\sum_i (\nabla_i |\psi|^2)^2$

Para calcular $\sum_i (\nabla_i |\psi|^2)^2$ notamos primeiro que o valor de ψ no núcleo m , depende exclusivamente de sua distância $r_{\ell m}$, no centro da vacância, e não da posição dos outros núcleos. Isto resulta da aproximação feita em (90) ao ignorar a superposição entre as orbitais de diferentes íons. Por conseguinte,

$$\sum_i (\nabla_i |\psi|^2)^2 = \left(\frac{\partial |\psi|^2}{\partial r_{\ell m}} \right)^2 \quad (93)$$

Além disso, foi mostrado⁴² que, quando $|\psi(r_{\ell m})|^2$ é calculado a partir de (90), a contribuição mais importante provém dos termos que contêm $|\phi_{mns}|^2$. De acordo com isto escrevemos

$$|\psi(r_{\ell m})|^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{nS} \sum_{nS} |\langle \phi_F(r_{\ell m}) | \phi_{mnS} \rangle|^2 |\phi_{mnS}^{(0)}|^2 \quad (94)$$

onde $|\phi_{mnS}^{(0)}|^2$ é a densidade eletrônica no núcleo m devida ao orbital nS . Usando (92) a (94) pode tornar-se

$$|\psi(r_{\ell m})|^2 = \frac{1}{N^2} |\phi_F(r_{\ell m})|^2 \sum_{nS} \Gamma_{mnS}^2 |\phi_{mnS}^{(0)}|^2 = K_m |\phi_F(r_{\ell m})|^2 \quad (95)$$

já que a soma é uma constante que depende somente do tipo de ion envolvido.

Portanto

$$\frac{d}{dr_{\ell m}} |\psi(r_{\ell m})|^2 = K \frac{d}{dr_{\ell m}} |\phi_F(r_{\ell m})|^2 \quad (96)$$

e de (93), (95) e (96), obtém-se

$$\sum_i \frac{(\nabla_i |\psi|^2)^2}{|\psi|^4} = \left\{ \frac{1}{|\phi_F|^2} \frac{d|\phi_F|^2}{dr_{\ell m}} \right\}^2 = \left(\frac{d}{dr_{\ell m}} \ln |\phi_F|^2 \right)^2 \quad (97)$$

Substituindo ϕ_F pela expressão (91) teremos finalmente

$$\sum_i \frac{(\nabla_i |\psi|^2)^2}{|\psi|^4} = 4 \left(\frac{1}{r_{\ell m}} + \frac{n}{a} \right)^2 \quad (98)$$

Inserindo (98) em (85) e usando (88), obteremos finalmente a expressão completa de $\left(\frac{1}{r_{\ell m}}\right)_S$ que contém unicamente parâmetros conhecidos e permite calcular valores para serem comparados com a experiência

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_S = \frac{4\pi}{9} \frac{h}{\rho} \frac{\nu^3}{v^5} \coth\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) N_S \nu_S^2 I_S (I_S+1) r_{tS}^2 \left(\frac{1}{r_{tS}} + \frac{\eta}{\alpha}\right)^2 \quad (99)$$

CAPÍTULO IV

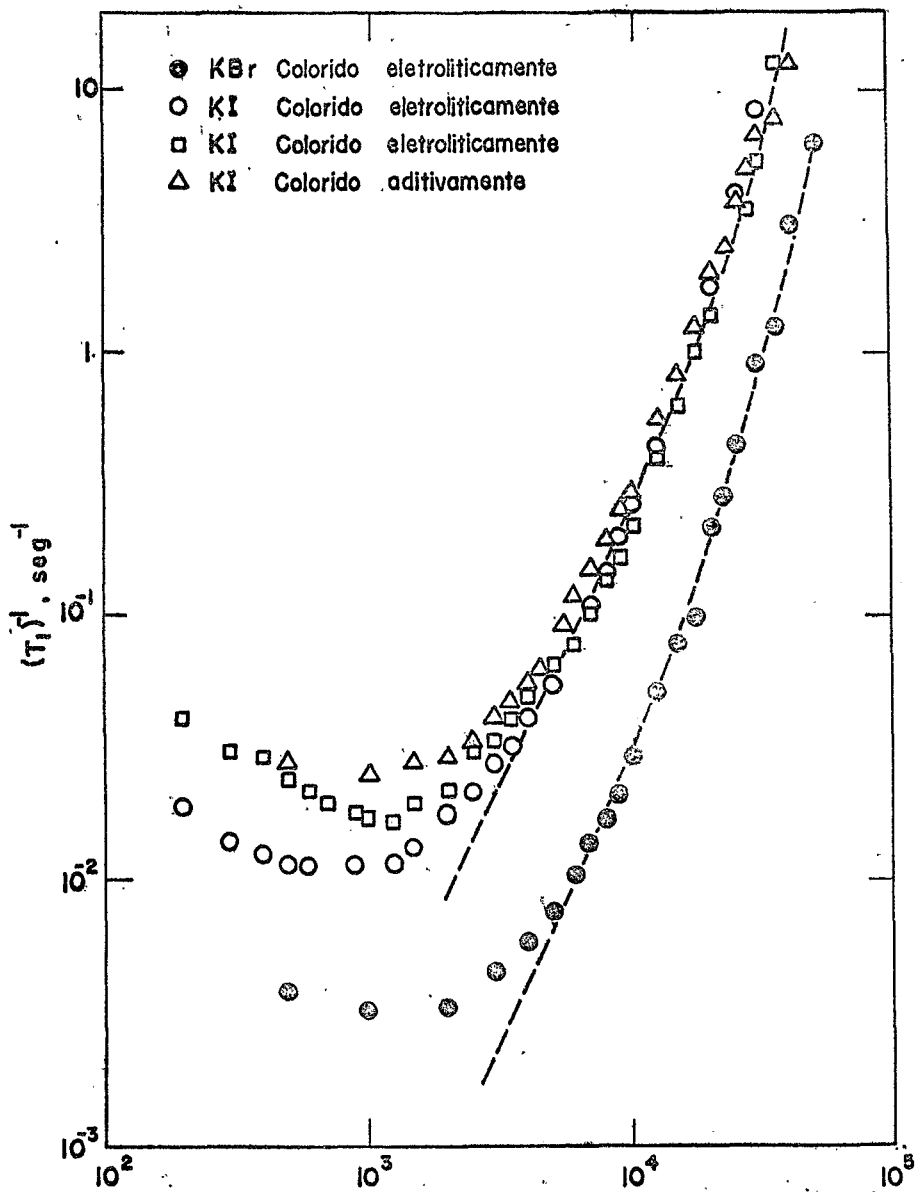
RESULTADOS E DISCUSSÃO

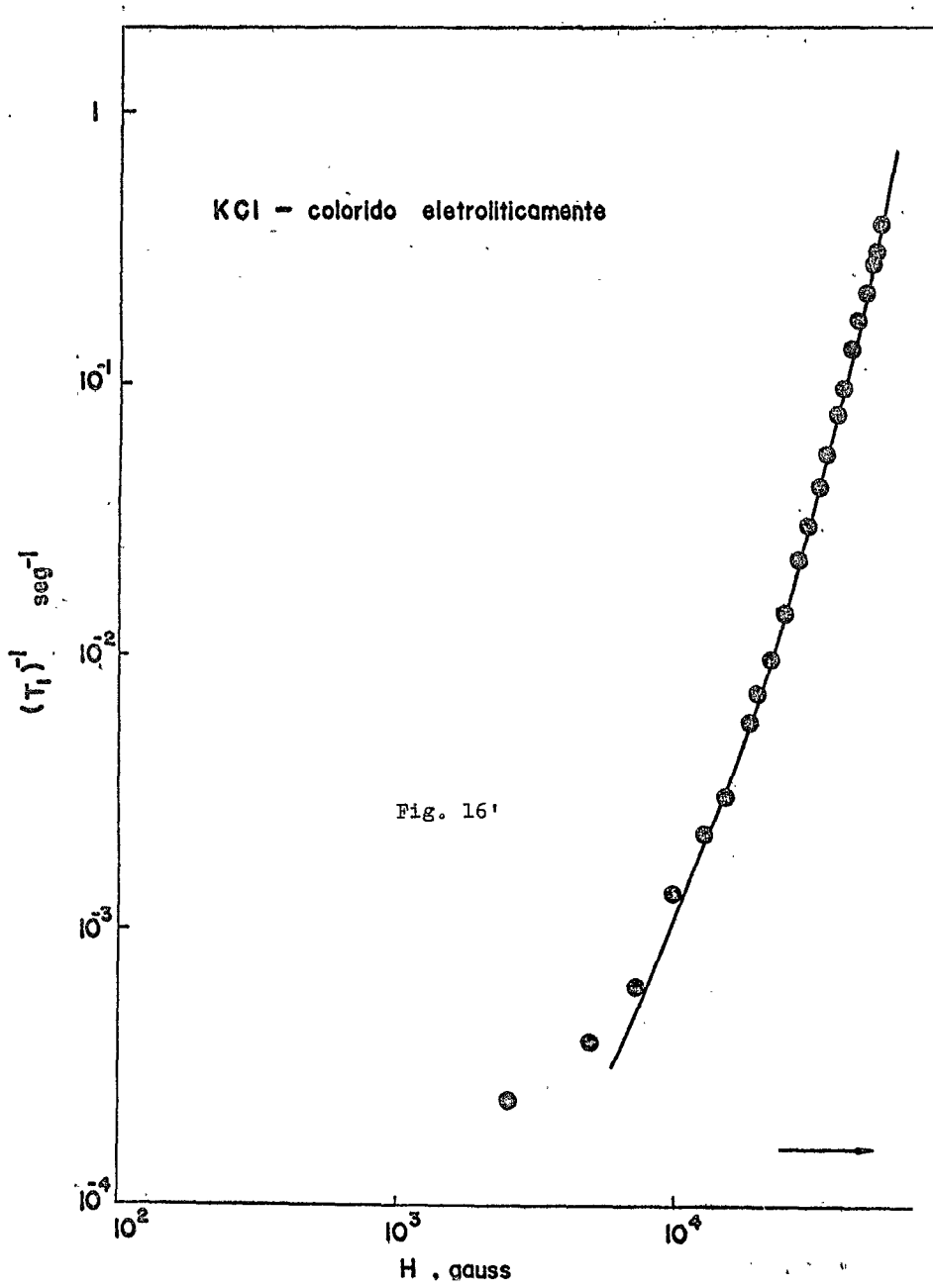
IV-1 - Resultados experimentais

Os principais resultados experimentais estão resumidos na figura (16,16). Nesta estão representados em um gráfico duplo logarítmico os valores de T_1^{-1} obtidos experimentalmente no intervalo 0.1 à 50 Kilogauss, para amostras obtidas por coloração aditiva e eletrolítica, contendo em todos os casos, menos de 10^{16} centro F por cm^3 .

Os pontos experimentais mostram o comportamento esperado de T_1 de acôrdo com a discussão feita no começo dêste trabalho. Com efeito, podem distinguir-se claramente duas regiões:

- I) Região de campo magnético baixo ($H < 5KG$) que apresenta as - características observadas nas referências (9) e (10) da - relaxação via conglomerados de centros ou "comportamento extrínseco"; estas são:
 - a) - Dependência de T_1 com a concentração e tratamento prévio (isto é, história) das amostras.
 - b) - Redução de T_1 com H como resultado da presença de um processo de relaxação que se acelera ao diminuir H .
- II) Região de campo alto ($H > 5KG$) aonde se nota o desaparecimento gradual do comportamento extrínseco I, resultando em estreita convergência dos valores de T_1 para diferentes amostras de KI, até os valores mais altos de H . Esta região corresponde, portanto ao comportamento "intrínseco" dos cen-





tros F isolados.

Como nosso objetivo, no presente trabalho, é estudar a relaxação intrínseca do centro F, a análise dos resultados anteriores se limitará à região II aonde o comportamento é independente das amostras utilizadas e é portanto, reproduzível e suscetível de verificação e aonde, além disso, os resultados podem ser aplicados a pesquisas aonde o conhecimento de T_1 seja essencial.

Nós nos proporemos, portanto, a obter a partir dos resultados experimentais uma expressão empírica para $T_1(H)$ que permita comprovar a validade de nosso resultado teórico (99).

Recordamos que, ao discutir os possíveis mecanismos responsáveis pela relaxação spin-rêde do centro F em amostras diluídas, apontamos como possíveis, a modulação da interação hiperfina e a modulação do campo cristalino, sendo que o primeiro, considerado o mais eficaz, conduziria a uma dependência com M da forma

$$T_1^{-1} = AH^3 \coth\left(\frac{g\beta H}{2kT}\right) \sim \frac{AH^2}{T} \quad (100)$$

O segundo mecanismo, de outro lado, resultaria em uma dependência do tipo

$$T_1^{-1} = BH^5 \coth\left(\frac{g\beta H}{2kT}\right) \sim \frac{B'H^4}{T} \quad (101)$$

Devido à forte dependência de (101) com H, é razoável esperar que o mecanismo de Kronig chegue a ser observado em séries de medidas que alcancem campos magnéticos excepcionalmente altos, como é o caso do presente trabalho. Finalmente, nenhum outro tipo de dependência com H pode ser esperado para os centros F.

De acordo com isto, é natural tratar-se adaptar nossos resultados experimentais a uma expressão empírica que inclua

(100) e (101), ou seja, da forma

$$\frac{1}{T_1} = (AH^3 + BH^5) \coth\left(\frac{g\beta H}{2kT}\right) \quad (102)$$

Isto foi feito ajustando a (102) aos pontos experimentais na região II por um método de mínimos quadrados utilizando um computador IBM 1620. Os parâmetros A_{exp} e B_{exp} assim determinados estão apresentados na tabela II e as curvas obtidas com estes valores em (101) estão representadas na figura 16.

Em vista da presente discussão e tendo em conta que o ajuste por mínimos quadrados reduz grandemente os erros aleatórios quando o número de dados é grande, enquanto que nenhum erro sistemático significativo pode ser esperado da técnica experimental usada, podemos concluir que as curvas empíricas da figura (16) devem descrever com suficiente precisão o comportamento de centros isolados à baixas temperaturas e é, portanto, razoável usá-las para predizer os valores de T_1 , extrapolando para campos abaixo de 5 KGauss.

As proposições feitas quanto à eficácia relativa dos dois mecanismos de relaxação, podem agora ser postas em forma quantitativa. A parte de T_1^{-1} devida ao mecanismo hiperfino será dada pela fração

$$\frac{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1}}{\frac{1}{T_1}} = \frac{A}{A + BH^2} \quad (103)$$

Esta fração está representada na figura (17) como função de H para KI e KBr. Dela, pode ver-se que o mecanismo hiperfino domina a relaxação spin-rêde abaixo de ~20 KG e é praticamente o único responsável por ela para campos $H < 10$ KG, isto é, na região mais comumente usada para experiências de RPE (bandas X e K).

TABELA II. - A exp e B exp

Cristal	A, sec ⁻¹ gauss ⁻³	B, sec ⁻¹ gauss ⁻⁵
KI	9.71×10^{-14}	10.0×10^{-23}
KBr	1.05×10^{-14}	1.68×10^{-23}
KCl	3.5×10^{-16}	7.2×10^{-24}

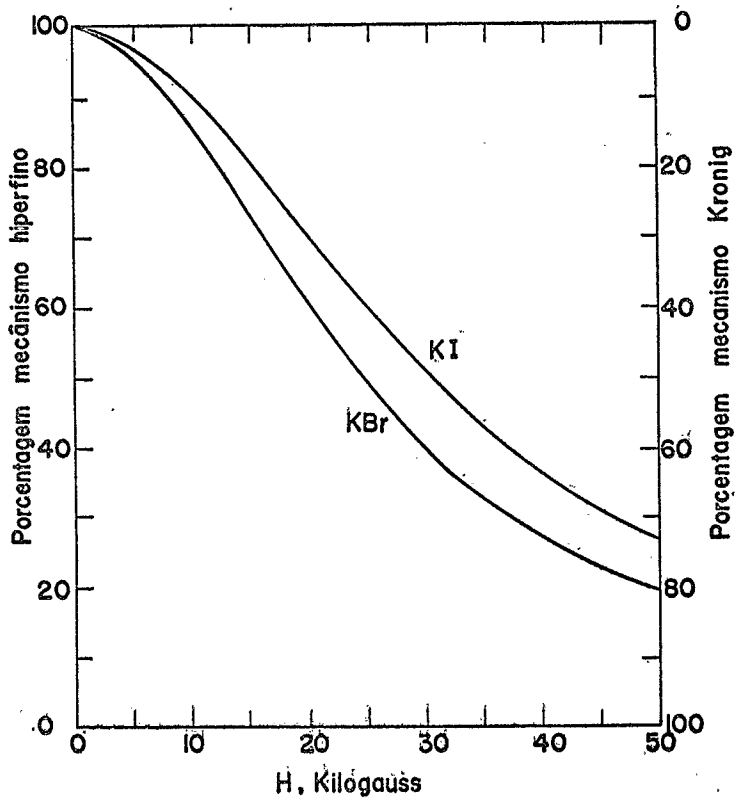


Fig. 17

IV.2 - Comparação com a Teoria

Se na fórmula (99) se substitui a frequência ν em função do campo magnético H por meio da condição de ressonância

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

e se compara a equação resultante para T_1^{-1} com (102), obtém-se a seguinte expressão teórica para o parâmetro A da (102):

$$A = \sum_S A_S \quad (104)$$

com

$$A_S = \frac{4\pi}{9} \frac{e^3 \beta^3}{h^2} \frac{1}{\rho \nu^3} N_S \nu_S^2 I_S (I_S + 1) r_{eS}^2 \left(\frac{1}{r_{eS}} + \frac{\gamma}{a} \right)^2 \quad (105)$$

onde o sub-índice S se refere a uma camada particular.

A tabela III dá os valores teóricos de A_1 e A_2 calculados por meio da fórmula (105).

A não ser as duas primeiras camadas, nenhuma outra produz uma contribuição importante à relaxação conforme resulta do cálculo correspondente. Os valores dos parâmetros mais importantes empregados no cálculo são dados também na tabela III. Para a velocidade do som se adotou o valor

$$\nu = \left(\frac{G_{44}}{\rho} \right)^{1/2} \quad (106)$$

Os valores de γ para KI e KBr representam extrapolações dos valores dados na referência⁴³ para outros halogenetos alcalinos.

As frequências ν_S são aquelas determinadas pelos trabalhos de ENDOR de Seidel¹³.

Outros parâmetros que entram no cálculo são

TABLE III - A_{teor}

	$v^2/10^{25}$	#1	#2	$A_1/10^{-17}$	$A_2/10^{-17}$	$A/10^{-17}$		
Crystal (cm/ssg) ^{1/2}		NH_2	NH_2	seg ⁻¹ gauss ⁻³	seg ⁻¹ gauss ⁻³	seg ⁻¹ gauss ⁻³		
		NH_2				$A_{\text{exp}}/A_{\text{teor}}$		
KI	2.1	2.70	10.4	49.5	17.06	1485	1502	6.5
KBr	4.5	2.54	18.3	42.8	12.45	231	243.5	4.3
KCl	16.9	2.44	21	7.0	5.72	2.2	7.9	3.5

$$N_1 = 6$$

$$N_2 = 12$$

$$r_{\ell 1} = a$$

$$r_{\ell 2} = \sqrt{2}a$$

$$I_1 = 3/2$$

$$I_2 = 3/2 \quad (\text{exceto para KI onde } I_2 = 5/2).$$

A última coluna da tabela III compara a teoria com a experiência. Pode-se ver que, em vista das numerosas aproximações feitas, o acôrdo nos valores absolutos é tão bom quanto poderia ser esperado razoavelmente. Todavia, para julgar a exatidão da teoria, é muito mais significativo o fato de que a razão entre o valor teórico e o experimental é, praticamente, constante quando se vai de KCl a KI. Isto torna-se particularmente expressivo se se nota que os correspondentes valores absolutos de A estão distribuídos em uma faixa que vai de $\sim 10^{-13}$ a $\sim 3 \cdot 10^{-16}$, quer dizer, de aproximadamente 300 a 1. Realmente, em vista da grande semelhança entre os centros F nos diferentes cristais considerados, é provável que os valores absolutos calculados apresentem um erro devido a um fator multiplicativo, comum a todos eles, resultante principalmente das aproximações feitas no cálculo de $V|\psi|^2$. Portanto, a constância do valor $A_{\text{exp}}/A_{\text{teor}}$ reflete o fato de que os valores experimentais variam proporcionalmente com relação aos fatores tais como v_S^2 , v^5 , I_S , etc, que aparecem na Eq. (105).

IV,3 - Discussão

Em vista do acôrdo apontado, estamos convencidos que a teoria apresentada em nosso trabalho é essencialmente correta. O fato de que os tempos de relaxação calculados aqui sejam algo maiores que os medidos poderia ser atribuído à aproximação feita na função de onda ψ_p ao desprezar a superposição das ór

bitais de diferentes íons entre si: a inclusão dos termos correspondentes faria depender a densidade eletrônica $|\psi|^2$ em um dado núcleo, dos deslocamentos mútuos de todos os outros, aumentando deste modo, o acoplamento entre as vibrações da rede e o sistema de spins. Este argumento poderia explicar os tempos de relaxação demasiado curtos obtidos na ref. (11), por Diegen e Zeyin para KCl, aonde os autores sobre-estimam esta dependência mútua usando uma função de tipo orbital molecular para o centro F. É interessante notar também com relação à teoria de Diegen e Zeyin, que ela pode dar conta aproximado valor de T_1 em KCl, já que como se vê da tabela III, a contribuição dominante neste sal provém do efeito da primeira camada iônica. Para KBr e KI, pelo contrário, a principal contribuição é devida à segunda camada, principalmente, por causado valor elevado do momento magnético nuclear dos isótopos Br^{80} e Br^{81} e do I^{127} .

É interessante tentar uma estimativa teórica de T_1 para o mecanismo de modulação do campo cristalino para decidir se este é capaz de contribuir significativamente ao processo de relaxação em campos altos, tal como parece resultar da experiência. Infelizmente, não existe ainda um tratamento teórico adequado do mecanismo de Krönig para o processo direto nos centros F. Todavia, em seu trabalho original²² Krönig tratou um problema similar na maioria dos aspectos, exceto pela natureza detalhada das funções de onda. Portanto, o resultado de Krönig, além de dar exatamente a dependência de T_1 com o campo magnético, deveria indicar também, ao menos aproximadamente, a dependência apropriada de T_1 com o desdobramento spin-órbita δ do primeiro estado excitado e a energia Δ deste com relação ao estado fundamental. A expressão de Krönig, depois de introduzir nela os parâmetros apropriados ao centro F, deveria assim mesmo servir para obter uma estimativa da ordem de magnitude da contribuição deste mecanismo ao tempo de relaxação.

Em uma maneira ligeiramente modificada, a expressão de Krönig é

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{4} \frac{1}{\pi^2 h^4} \left(\frac{e^4}{\rho a^2} \right) \left(\frac{E\beta}{v} \right)^5 \left(\frac{g}{\Delta} \right)^2 \frac{1}{\Delta^2} H^5 \coth \frac{g\beta H}{2kT} \quad (107)$$

onde a é a constante da rede e e a carga eletrônica.

A tabela IV dá os valores dos parâmetros B calculados a partir da equação (107) para KBr e KCl e os compara aos valores determinados experimentalmente da tabela II.

Novamente, vemos que a relação entre os valores medidos e calculados é sensivelmente constante e que, além do acordo grosseiro em ordem de magnitude dos valores absolutos parece aceitável que a relaxação em campos altos seja devida ao mecanismo de Krönig, como sugere a dependência experimental encontrada $T_1^{-1} \propto H^5 \coth \left(\frac{g\beta H}{2kT} \right)$, naquela região.

TABELA IV - B_{teor}

Crystal	s/Δ	Δ , cm^{-1}	B_{teor}	$B_{\text{teor.}}/B_{\text{Exp.}}$
KI	15.8×10^{-2}	15,300	24×10^{-22}	24.0
KBr	9.1×10^{-3}	16,800	4.1×10^{-22}	24.4
KCl	4.7×10^{-2}	20,600	3.6×10^{-23}	50.0

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

V.1 - Contribuições originais

Dentre os resultados do presente trabalho, parte dos quais já estão publicados⁴⁶ podemos destacar as seguintes contribuições originais nêle contidas:

V.1.1 - Um novo método experimental é introduzido para a medida do tempo de relaxação spin-réde baseado na medida do DCM que apresenta as seguintes vantagens:

- a) Não emprega a condição de ressonância magnética, sendo, portanto, ideal para medidas de T_1 vs. H.
- b) Não requer o uso de micro-ondas.
- c) Utiliza um método de detecção ótico tendo, portanto, muito maior sensibilidade que os métodos de micro-ondas, o que permite usá-lo em amostras bem diluídas.
- d) Permite medir T_1 em regiões pequenas de uma amostra extensa, o que dá a possibilidade de estudar a variação daquêle em função da posição para uma amostra não homogênea. Isto é particularmente interessante para medidas diretas de tempos de difusão de spin que estão sendo planejadas presentemente.
- e) T_1 é determinado diretamente pelo tempo de recuperação do sinal de DCM de forma que a medida é autosuficiente e não requer o conhecimento de qualquer outros parâmetros (tais como T_2 ou tempos de difusão).

f) Permite facilmente medir o tempo de relaxação a partir de uma magnetização inicial maior ou menor que a de equilíbrio, permitindo assim detectar a presença de fenômenos do tipo "phonon bottleneck". (As experiências feitas neste trabalho mostram que as amostras utilizadas não apresentavam este fenômeno).

V.1.2 - A partir das medidas feitas em KCl, KBr e KI obtivemos expressões empíricas para o tempo de relaxação dos centros F isolados nestes três halógenetos alcalinos, como função do campo magnético até 50 KG. Isto foi possível devido à técnica utilizada que elimina todos os efeitos de concentração e tratamento das amostras e permite obter resultados reprodutíveis. Desta maneira, dando solução definitiva ao problema da determinação empírica de T_1 nestes sistemas, eliminando-se as ambigüidades resultantes dos resultados discrepantes de medidas anteriores.

V.1.3 - Da dependência observada de T_1 com H foi possível identificar os mecanismos de relaxação competitivos, - confirmando-se os mecanismos de modulação da interação hiperfina em campos baixos e descobrindo-se a existência de relaxação via modulação do campo cristalino, em campos muito altos.

V.1.4 - Apresentamos uma nova teoria do processo direto de relaxação por via de interação hiperfina que:

- a) permite explicar as diferenças nos tempos de relaxação dos diversos halógenetos de potássio;
- b) dá uma expressão para o cálculo de T_1 a partir de parâmetros conhecidos que podem ser aplicados a todos os halogenetos com estrutura de NaCl;
- c) pode ser extensiva facilmente a outros halogenetos com outras estruturas cúbicas.

V.1.5 - Apresentamos um cálculo aproximado de T_1 para o mecanismo de Krönig-Van Vleck, que mostra a plausibilidade

de dos resultados experimentais obtidos na região de campo alto.

V.2 - Possibilidades futuras

Entre as possibilidades abertas com o presente trabalho, podem ser mencionadas:

V.2.1 - Estudo dos processos Raman por medidas em função da temperatura na extensão 4.2 a 20°K. A teoria correspondente pode ser desenvolvida sem dificuldades nas mesmas linhas daquela apresentada aqui, para o processo direto.

V.2.2 - Aplicação da técnica experimental ao estudo do tempo de relaxação em centros de mais baixa simetria, particularmente centros F_A e, em especial, o centro F_A -Li aonde modos localizados de vibração podem introduzir mudanças interessantes na dependência com H e T.

V.2.3 - Aplicação da técnica à detecção de ressonâncias magnéticas e medida de T_1 em outros centros.

V.2.4 - Estudo de processos de difusão de spin por medidas localizadas de magnetização em amostras extensas.

Outras possibilidades contemplam a aplicação das técnicas de bombeio ótico à polarização dinâmica de núcleos, e construção de masers.

Finalmente, entre os produtos recentes da técnica descrita, pode ser mencionada a determinação do fator giromagnético no estado excitado.

REFERÊNCIAS

- 1- D.W. Feldman, R.W. Warren, J.G. Castle, Phys.Rev. 135, A470 (1964)
- 2- G.A. Noble and J.J. Markham, Bull. Am. Phys. Soc. 5, 419 - (1960)
- 3- W.D. Ohlsen, D.F. Holcomb, Phys. Rev. 126, 1953 (1962)
- 4- J. Hort, F. Lüty, and F.C. Brown, Phys. Rev. 137, A566 (1965)
- 5- N.V. Karlov, J. Margerie, and Y. Merle-d'Aubigné, Jour de Phys. 24, 717 (1963)
- 6- R. Romestain and J. Margerie, Compt. Rend. 258, 2525 (1964)
- 7- J. Margerie and R. Romestain, Compt. Rend. 258, 4490 (1964)
- 8- J. Ganeyte and Y. Merle-d'Aubigné, Compt. Rend. 258, 6393 (1964)
- 9- R.W. Warren, D.W. Feldman, and J.G. Castle, Phys. Rev. 136 A1347 (1964)
- 10- J.D. Glinchuk, V.G. Grachéz, and M.F. Dergin, Soviet Phys. Solid State 8, 2678 (1967)
- 11- M.F. Deigen and V. Ya. Zevin, Sov. Phys. J. E. T. P. 12 (1961)
- 12- B.S. Gourary and F.J. Adrian, Phys. Rev. 105, 1180 (1957)
- 13- H. Siedel, Z. Physik 165, 218 (1961)
- 14- C.D. Jeffries, Phys. Rev. Letters 19, 1221 (1967)
- 15- F. Bloch, Phys. Rev. 70, 460 (1946)
- 16- G.E. Pake, Paramagnetic Resonance, Benjamin, N.Y. (1962)
- 17- Bloembergen, Purcell and Pound, Phys. Rev. 73, 679 (1948)
- 18- Manenkov and Orbach, Spin-Lattice Relaxation in Ionic Solids, Harper and Row, (1966)
- 19- R.E. Peierls, Quantum Theory of Solids, Oxford, (1955)
- 20- A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford, (1961)
- 21- R. Orbach, Proc. Roy. Soc., A264, 458 (1961)
- 22- R. de L. Kronig, Physica, 6, 33, (1939)
- 23- J.H. Van Vleck, J. Chem. Phys., 7, 72 (1939)
- 24- A.S. Davydov, Quantum Mechanics, pag. 434, Pergamon Press, (1965)
- 25- G. Feher, Phys. Rev., 105, 1122 (1957)
- 26- W.T. Doyle, Phys. Rev., 126, 1421 (1962)

- 27- I. Waller, Z. Physik, 79, 370 (1932)
- 28- Schulman and Compton, Color Centers in Solids, Pergamon, (1962)
- 29- Markham, F Centers in Alkali Halides, Supplement 8, Solid State Physics, Academic Press, (1966)
- 30- A.M. Portis, Phys.Rev., 91, 1071 (1953)
- 31- D.Y. Smith, Phys.Rev., 137, A574 (1965)
- 32- Schiff, Quantum Mechanics, McGraw-Hill (1955) p.292
- 33- L.F. Mollenauer, S.Pan. and S.Ynguesson, Phys.Rev.Letters, 23, 683 (1969)
- 34- Mollenaur, Grandt, Grant and Panepucci, Rev. Sc. Instr.
- 35- C.Z. van Doorn, Rev. Sc.Instr., 32, 755 (1961)
- 36- G. Heiland, Z. Physik, 127, 144 (1950)
- 37- S.Sugano and Y.Tanabe, J.Phys.Soc.Japan, 13, 880 (1958)
- 38- J.E. Geusic, Phys.Rev. 102, 1252 (1956)
- 39- S.Geschwind, R.J. Collins and A.L.Schawlow, Phys.Rev. Letters 3, 545 (1959)
- 40- R.E. Hintz, Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 13, Plenum Press, (1968)
- 41- Mollenauer, Downie, Engstrom, Grant, Applied Optics (1968)
- 42- W.E. Blumberg and T.E. Das, Phys.Rev. 110, 647 (1958)
- 43- B.S. Gourary and F.J. Adrian, Solid State Physics, Vol. 10, 127 (1960)
- 44- Per-Olov Löwdin, J.Chem.Phys. 18, 365 (1950)
- 45- B.S. Gourary and F.J. Adrian, Solid State Physics, Vol.10, 246 (1960)
- 46- H.Panepucci and L.F. Mollenauer, Phys Rev. 178, 589 (1969)