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

RESSONÂNCIA NUCLEAR MAGNÉTICA EM MATERIAIS MAGNÉTICOS DILUÍDOS ALEATORIAMENTE

Claudio José Magon

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para a obtenção do título de Doutor em Ciências (Física Bási ca)

Orientador:

Prof. Dr. FRANCISCO CASTILHO ALCARAZ



DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS SÃO CARLOS - 1985

THE SAN CARLOS - USP

	Claudio José Magon
APRESENTADA AO IN	STITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, D
UNIVERSIDADE DE S	AO PAULO, EM 27 DE dezembro DE 1985.
COMISSÃO JULGADOR	Α.
LUMISSAU JULGADUR	r.
	^ ^
	77 1
	Tradis -
	Dr. Parish Alama - Orientador
	Dr. Francisko Castilho Alcaraz - Orientador
	Dr. Francisko Castilho Alcaraz - Orientador
	Dr. Francisko Castilho Alcaraz - Orientador
	Dr. Francisko Castilho Alcaraz - Orientador Dr. Horacio Sarlos Panepucci
	Dr. Francisko Castilho Alcaraz - Orientador Dr. Horácio Sarlos Panepucci Dr. José Roberto Drugowich de Felicio
	Dr. Francisko Castilho Alcaraz - Orientador Dr. Horácio Sarlos Panepucci Dr. José Roberto Drugowich de Felicio
	Dr. Francis la Castilho Alcaraz - Orientador Dr. Horácio Carlos Panepucci Dr. José Roberto Drugowich de Felicio Man Eylsberg
	Dr. Francisco Castilho Alcaraz - Orientador Dr. Horácio Carlos Panepucci Dr. José Roberto Drugowich de Felicio

Dr. Silvio Roberto Azevedo Salinas

A minha esposa

Fabinha

meu grande amor

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de expressar a minha gratidão aos amigos que me ajudaram no trabalho de pesquisa e na elaboração desta tese. Agradeço especialmente aos Professores Jaccarino e A. R. King, por terem me acolhido junto ao seu Laboratório de Magnetismo, da Universidade da California -Santa Barbara (UCSB). A eles sou grato pela hospitalidade demonstrada e por terem me dado a chance de aprender muitos aspectos da Física de Materiais Isolantes. Para mim foi um enorme prazer trabalhar com o Prof. H. Yasuoka, de quem sempre me lembrarei com profundo respeito e admiração. dos os membros do Grupo de Magnetismo (UCSB), transmito o meu cordial agradecimento. Ao Prof. F. C. Alcaraz, que demonstrou ser aquele Orientador amigo e atencioso, serei sempre agradecido. Aos Profs. S. M. Rezende e J.R.D. de Felício agradeço pelas sugestões e discussões esclarecedoras. Meu reconhecimento sincero ao Prof. H. C. Panepucci pelas palavras amigas de incentivo. Agradeço ao Senhor N. Nighman que habilmente produziu os cristais que foram utilizados neste trabalho e ao V. Massaro pela ajuda indispensável na parte computacional. À Neube e à Cecília pelo trabalho de dati lografia e ao Augusto pelos desenhos. Agradeço também à Cristina, secretária de nosso Grupo, pela sua dedicação e apoio. Agradeço também àqueles que, não por ingratidão, terei esquecido de mencionar. Este trabalho somente pode ser realizado graças ao suporte financeiro do CNPg, UCSB, IFQSC/USP.

RESSONÂNCIA NUCLEAR MAGNÉTICA EM MATERIAIS MAGNÉTI COS DILUIDOS ALEATORIAMENTE

por Claudio José Magon

A dependência com a temperatura dos tempos de relaxação nuclear e da forma da linha de ressonância dos núcleos Fo, nos an tiferromagnetos diluidos Fe_x Zn_{1-x} F₂ e Mn_x Zn_{1-x} F₂, foram estudados na faixa $T_N \leqslant T \leqslant 300 K$. Os tempos de relaxação spin rede (T_1) dos núcleos Fo, os quais não estão acoplados aos spins Fe (ou Mn) através da interação hiperfina transferida, foram medidos e calcu lados teoricamente em função da concentração x. Os resultados teo ricos apresentam uma boa concordância com os dados experimentais para concentrações na faixa 0.1 ≤ x ≤ 0.8. A dependência com temperatura de $1/T_1$ para $T_N < T \le 300$ K foi entendido qualitativamen te em ambos sistemas. Os resultados obtidos para 1/T, em temperaturas próximas de T_N foram utilizados para estudar os "Efeitos de Campo Aleatório" no comportamento crítico do Mn_{.65}Zn_{.35} F₂ com o campo aplicado paralelamente e perperdicularmente ao eixo fácil (C). Encontrou-se neste caso, que a temperatura de transição decresce substancialmente com o aumento da intensidade do somente quando H 0 | C. Os resultados experimentais obtidos estão de acordo com as teorias do Efeito de Campos Aleatórios em anti ferromagnetos anisotrópicos diluidos. A divergência crítica segundo momento da linha de ressonância não homogeneamente alarga da do F₀ foi estudada acima de T_N. Os resultados experimentais con cordam com os cálculos de Heller para o alargamento não homogêneo causado por Efeitos de Campos Aleatórios. Observou-se que a forma

e para $t \le 10^{-2}$ ela mostra uma tendência a se tornar Lorentziana. Abaixo de T_{N} a sua meia largura aumenta, seguindo qualitativamente o aumento da magnetização das sub-redes.

ABSTRACT

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE STUDIES OF RANDOMLY
DILUTED MAGNETIC SYSTEMS

by Claudio José Magon

The temperature dependence of the nuclear relaxation ra tes and line shapes of the Fo resonance in the diluted antiferromagnet $F_{x} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2} = \sum_{n=$ temperature range $T_N \leqslant T \leqslant 300 K$. The high (room) temperature spinlattice relaxation rates $(1/T_1)$ of the F_0 nuclei, which are transfer hiperfine coupled to the Fe (or Mn) spins, have been measured and calculated as a function of the concentration x. agreement with experiment is found for the theoretical results, which have been obtained in the range $0.1\leqslant$ X \leqslant 0.8. The temperatu re dependence of $1/T_1$ for $T_N \le T \le 300K$ was qualitatively understood for both systems. The $1/T_1$ data near $T_{\rm N}$ was used to study "Random Field Effects" on the critical behavior of Mn .65 Zn .35 F2 , for fields applied parallel and perpendicular to the easy (C) axis. It was found that the transition temperature T_N depressed substantially with field only for $H_{\overline{Q}} \parallel C$. The experimental results are in general accord with the theory for Random Field Effects in desorde red, anisotropic antiferromagnets. The critical divergence of the inhomogeneously broadened F NMR was studied in Fe 6 Zn 4 F2 above T_{N} . The experimental results agree with Heller's calculation the NMR line broadening by Random Field Effects. With Holl C line shape changes from Gaussian towards Lorentzian for $t \leq 10^{-2}$ and below T_N its line width increase qualitatively following the increase in the sublattice magnetization.

INDICE

COMISSÃO JULGA	DORA	
DEDICATORIA		
AGRADEC IMENTOS		
RESUMO		
ABSTRACT		
CAPITULO I:	INTRODUÇÃO	I- 1
	FUNDAMENTOS DA TECNICA EXPERIMENTAL	
	1 - Amostras	II- 1
	2 - Criostato	II- 9
	3 - Termometria	11-16
	4 - Deteção da Ressonância Nuclear Magnética	11-28
	a - O metodo de onda contínua	11-28
	b - O método pulsado	11-30
	Medida de T ₂	11-32
	Medida de T	11-35
	Medida da forma da linha	II-36
	5 - Espectrômetros	11-42
	a - Espectrômetro de onda cont <mark>i</mark> nua	11-42
	b - Espectrômetro pulsado	II-44
	6 - Anālise de dados	II-52
	7 - Referências	II-67
CAPITULO III :	RELAXAÇÃO NUCLEAR EM Mn _x Zn _{1-x} F ₂ e Fe _x Zn _{1-x} F ₂	
	1 - Introdução	III- 1
	2 - Aspectos gerais da relaxação do núcleo F	III- 4
	3 - Origens do problema	111-10
	4 - Descrição fenomenológica da relaxação	111-12
	5 - Calculo de T ₁	111-14
	6 - A formula de Moriya	111-19
	7 - O efeito da diluição	111-23
	8 - Função de auto-correlação	111-30
	a - Expansão para tempos curtos	111-32
	b - Expansão em cumulantes	111-37
	9 - Formulas finais	III-47
*	10 - Dependência com a concentração	III-62
	11 - Dependência com a temperatura	III-71
	12 - Comportamento crítico em Mn _{.65} Zn _{.35} F ₂	III-86
	13 - Referências	111-94

CAPITULO IV :	ESTUDO DO ORDENAMENTO MAGNÉTICO ATRAVÉS DA RESSONÂNCIA NUCLEAR	
	1 - Introdução	IV- 1
	2 - Origem do alargamento não homogêneo	IV- 3
	3 - Amostras	IV-16
	4 - Dependência angular	IV-17
	5 - Dependência com a temperatura (T>TN)	IV-25
	6 - Aproximação de campo medio	IV-33
	a - Aproximação de cristal virtual	IV-36
	b - Simulação numérica	IV-39
	7 - Efeitos de Campo Aleatório	IV-46
	8 - Referências	IV-55
CAPITULO V :	CONCLUSÕES	V- 1

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

As técnicas da Ressonância Nuclear Magnética (RNM) tem sido muito aplicadas, nestas últimas décadas $^{(1-6)}$, no estudo das propriedades magnéticas de sólidos isolantes. Em ambos os aspectos, experimental e teórico, a sua utilização tem sido objeto de vários artigos de revisão $^{(7-8)}$ e já forneceu várias informa - ções valiosas a respeito do comportamento do sistema magnético próximo à sua transição de fase. No trabalho a ser apresentado aqui, todo o equipamento e a técnica experimental foi desenvolvida para estudar o comportamento crítico dos materiais antiferromagnéticos Fe_{x} Zn_{1-x} F_{2} e Mn_{x} Zn_{1-x} F_{2} .

Por definição, macroscopicamente um antiferromagneto ideal não apresenta magnetização espontânea mesmo em temperaturas abaixo da temperatura de transição T_N. Isto porque os seus momentos magnéticos em cada sub-rede se alinham em direções opostas e em média possuem amplitudes iguais. Entretanto, se olharmos para um ponto qualquer no interior do material veremos que o campo magnético local, produzido pelos dipolos vizinhos, pode não ser nulo. Com a técnica de Ressonância Nuclear Magnética pode-se medir o campo local atuante nas posições de determinados núcleos e em particular, nos materiais de nosso interesse, os núcleos F¹⁹ tem sido o objeto de estudo. Estes núcleos interagem apenas fracamente com o momento magnético dos íons vizinhos, de maneira que a amplitude e a direção do campo local podem ser medidos sem perturbar o comportamento do sistema de spins eletrônicos.

As rápidas flutuações do sistema de spins eletrônicos, que resultam das interações de troca, dipolar e spin-rede, fazem com que o núcleo sinta um campo que é proporcional à média temporal dos momentos magnéticos individuais de cada spin. Sendo assim

a determinção dos campos locais, a qual pode ser realizada através da técnica RNM, representa uma medida da magnetização local em cada sub-rede. Em geral, informações sobre a média temporal do campo local é obtida a partir da determinação da posição central da linha de ressonância, enquanto que as suas flutuações se revelam no alargamento do espectro. O valor médio e as flutuações dos campos locais variam com o grau de ordenamento dos spins eletrônicos e portanto são dependentes da temperatura e do campo magnético. Para dar um panorama geral podemos dividir os fenômenos observados em tres regiões de interesse:

- a) Abaixo da temperatura de ordenamento, onde as excitações do sistema de spins (ondas de spins) são bem definidas e as larguras de linha e tempos de relaxação observados são preditos pelas teorias de espalhamento de magnons.
- b) Para T≫T onde as aproximações de alta temperatura no espectro dos campos locais são válidas.
- c) Na vizinhança de T onde o comportamento crítico da frequência de ressonância, largura de linha e tempos de relaxação estão relacionados com os expoentes críticos determinados pelas teorias de transição de fase.

Nesta vasta área de pesquisa o nosso trabalho se localiza nos ítens (b) è (c). Uma especial atenção será dada ao fenômeno da relaxação nuclear, associado aos núcleos de flúor que não possuem primeiros vizinhos magnéticos (núcleos F_0). No capítulo 3 será estudada a sua relaxação nuclear spin-rede, como função da concentração de íons magnéticos (0.1 \leq x \leq 0.8) e da temperatura (TN \leq T \leq 300K). Os núcleos F_0 somente se acoplam com os spins eletrônicos através da interação dipolar. Em altas concentrações a maioria destes spins estão acoplados, através da interação de tro ca, com aglomerados infinitos. Portanto, o estudo da RNM do F_0 pode ser útil para se compreender as flutuações dinâmicas de siste-

Tem sido mostrado teoricamente (9-10) que para certos sis temas magnéticos, impurezas aleatoriamete distribuidas podem gerar campos locais aleatórios, que são conjugados ao parâmetro de ordem e que portanto mudam drasticamente o comportamento crítico do sistema. A teoria prediz que em um antiferromagneto anisotrópi co diluido, o campo aleatório gerado por um campo uniforme H₀, aplicado paralelamente ao eixo (C) fácil, causará próximo a T_N uma mudança para um comportamento crítico que é característico de um sistema com dimensionalidade inferior. Além disto, se uma transição de fase ocorrer ela será em uma temperatura que é inferior àquela que se esperaria para um sistema sem campos aleatórios e sujeito ao mesmo campo externo. Experimentalmente, medidas de birrefrigência linear (11) e de espalhamento de neutrons (12) tem sido uti lizadas como teste das previsões teóricas. O nosso trabalho é primeiro a mostrar estes efeitos utilizando-se do fenômeno da rela xação nuclear.

No capítulo 4 o mlargamento não homogêneo da linha de ressonância do F_0 em F_{2} . E_{2} será estudado em detalhes. Muito acima de E_{1} a meia largura da linha apresenta um comportamento do tipo Curie-Weiss. Quando o campo magnético é aplicado paralelamente ao eixo E_{1} 0 o segundo momento da curva de ressonância aumenta abruptamente na região E_{1} 0 onde E_{2} 1 onde E_{3} 1. A ausência desta divergência, quando o campo é aplicado perpendicularmente ao eixo fácil, é contrastante com os resultados anteriores E_{1} 1 obtidos em E_{2} 1. Nossos experimentos puderam ser bem interpretados tendo como base as previsões teóricas de Heller E_{3} 1 sobre o alarga mento não homogêneo da linha, provocado pelos efeitos do campo ale atório.

Abaixo da temperatura crítica, a meia largura da linha de ressonância aumenta, seguindo qualitativamente o mesmo comporta mento da magnetização espontânea das sub-redes. Entretanto, os re-

sultados experimentais nesta faixa são ainda um tanto obscuros e não foi possível, até o momento, estimar o valor do expoente crítico $\boldsymbol{\beta}$. No Capítulo 5 apresentaremos algumas sugestões para dar continuidade a estes estudos preliminares realizados em T<T $_{\rm N}$.

REFERÊNCIAS

- 1 N.J. Poulis, G.E.G. Hardeman; Physica 18 201 (1952).
- 2 R.G. Shulman, V. Jaccarino, Phys.Rev. <u>108</u> 1219 (1956); <u>107</u> 1196 (1957).
- 3 V. Jaccarino, L.R. Walker, J. Phys. Radium 20 341 (1959).
- 4 P. Heller, G.B. Benedek, Phys. Rev. Lett. 8 428 (1962).
- 5 P. Heller, Phys. Rev. 146 403 (1966).
- 6 A.M. Gotlieb, P.Heller, Phys.Rev. B 3 3615 (1971).
- 7 V. Jaccarino; "Nuclear Resonance in Antiferromagnets" in "Magnetism", vol.IIA, ed. G.T. Rado, H. Suhl, Academic Press, N.Y., 1965.
- 8 P. Heller, in Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", course LIX, Italy (1973).
- 9 S. Fishman, A. Aharony, J. Phys. C 12 L729 (1979).
- 10 J.L. Cardy, Phys.Rev. B 29 505 (1984).
- 11 D.P. Belanger, A.R. King, V. Jaccarino, J.L. Cardy, Phys.Rev. B 28 2522 (1983).
- 12 R.J. Birgeneau, R.A. Cowley, G. Shirane, H. Yoshizawa, D.P. Belanger, A.R. King, V. Jaccarino, Phys.Rev. B <u>27</u> 6747 (1983).
- 13 R.A. Dunlap, A.M. Gotlieb, J.Phys. 14 L1067 (1981).
- 14 P. Heller (1981), não publicado. Citação feita pela ref. 13

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS DA TÉCNICA EXPERIMENTAL

1 - AMOSTRAS

Os cristais antiferromagnéticos Fe F₂, MnF₂ e ZnF₂ são isoestruturais, com parâmetros de rede e temperaturas de Néel aproximadamente iguais ($T_N = 67.3$ K em MnF₂ e 78.2K em FeF₂). Todos estes compostos se apresentam em uma estrutura tetragonal de corpo centrado, como mostrado na Figura 1. O grupo espacial a que pertencem é o $D_{hh}^{1h} - P_{hh}/mnm$ e cada ion metálico, cercado por um octaedro distorcido de ions F̄, possue uma simetria pontual D_{2h} . Valores precisos dos parâmetros de rede foram determinados por difração de raios X e estão mostrados na Tabela 1. As posições dos flúors são especificadas pelo parâmetro U, sendo que os qua tro flúors de cada célula unitária estão localizados em $^{\pm}$ (U,U,O) e $^{\pm}$ (1/2+U, 1/2-U,1/2).

Em baixas temperaturas os materiais MnF₂ e
FeF₂ se ordenam em duas subredes, nas quais os momentos mag
néticos dos ions metálicos estão alinhados antiparalelamente, como mostrado na Figura 1 através das setas. Este ordenamento é causado por uma forte interação de troca isotrópi
ca entre spins pertencentes a sub-redes opostas e mediada pe
los ions F. A estrutura desta interação de troca é tal

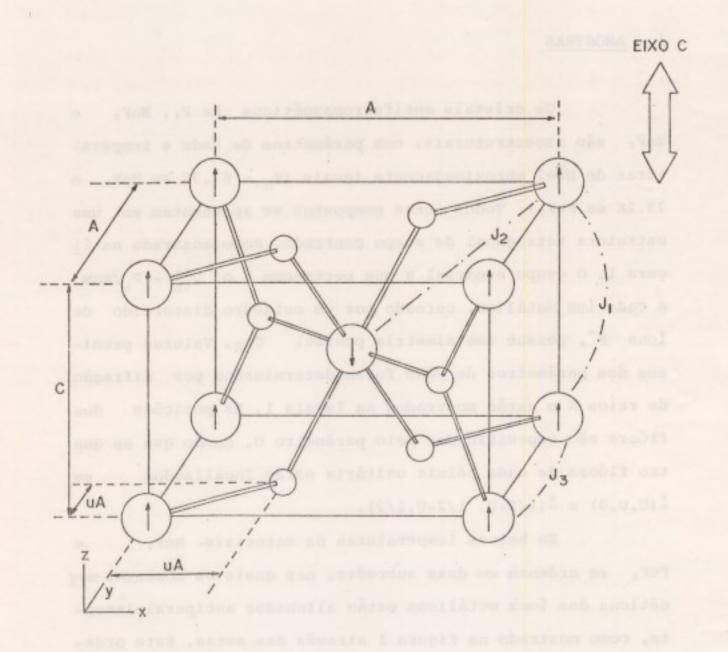


Figura 1 - Estrutura tetragonal de corpo centrado de todos os materiais estudados neste trabalho. Na fase antiferromagnetica os spins se ordenam de acordo com a indicação das setas. J₁, J₂ e J₃ são respectivamente as interações de troca entre primeiros, segundos e terceiros vizinhos. As esferas menores representam os átomos de Flúor.

que faz a interação ao longo das direções X,Y e Z (Figura 1) muito mais fraca do que aquela entre spins no centro e nos vértices do tetraedro. Spins pertencentes a uma mesma sub-rede se acoplam através das interações J_1 (ao longo do eixo Z) e J_3 (ao longo dos eixos X e Y respectivamente), que em geral são pequenas comparadas com a interação J_2 , entre spins pertencentes a sub-redes opostas. Convém salientar que o acoplamento resultante J_1 é ferromagnético, enquanto que J_2 e J_3 são antiferromagnéticos (ver a T_2 bela 1). Pode-se observar também que nesta particular estrutura cristalina o acoplamento de troca mais intenso (J_2) é entre segundos vizinhos mais próximos. As interações J_1 e J_3 (respectivamente entre primeiros e terceiros vizinhos) podem em geral serem desprezadas no cálculo da maioria das propriedades magnéticas do sólido.

Nestes cristais a interação de troca é isotrópica e consequentemente, na ausência de um campo magnético a plicado, não haveria uma direção preferencial favorecendo o alinhamento dos spins. Devido à existência de interações anisotrópicas adicionais se verifica que o ordenamento magnético se faz ao longo do eixo Z (eixo C), que é também de nominado de eixo fácil. Tanto em FeF2 como em MnF2 este campo de anisotropia é uniaxial e originado fundamentalmente pela interação eletrostática cristalina e pela interação dipolar magnética entre os fons metálicos (11). O que diferencia estes dois cristais, principalmente no que diz

Tabela 1 : Parâmetros relevantes dos materiais em estudo.

ne x, x e z d	FeF ₂	MnF ₂	ZnF ₂
A (Å)	4.70 (1)	4.87 (1)	4.70 (1)
C (Å)	3.31 (1)	3.31 (1)	3.13 (1)
u	.300 (1)	.305 (1)	.303 (1)
J ₁ (K)	-0.069 (2)	-0.65 (3)	. b (2 m)
Z 1	2	2	ndo en-abo
J ₂ (K)	5.24 (2) 8	3,53 (3) 8	o antingai
J ₃ (K)	0.28 (2)	0.093 (3)	dinostry Lipse
z ₃	4	4	
K (K)	9.29 (2)	0.27 (4)	11.95 (5)
S	2	5/2	0
T _N (K)	78.2	67.3	no sos em

¹⁾ W. H. Baur, Acta Cryst. 11 488 (1985)

²⁾ M. T. Hutchings, B. D. Rainford, H. J. Guggenheim, J. Phys. C 3 307 (1970)

³⁾ O. Nikotin, P. A. Lingard, O. W. Dietrich, J. Phys. C 2 1168 (1969)

⁴⁾ J. Barak, V. Jaccarino, S. M. Rezende, J. Magn. Magn. Mat. 9 323 (1978)

⁵⁾ K. C. Johnson, A. J. Sievers, Phys. Rev. <u>B10</u> 1027 (1974)

respeito às suas propriedades magnéticas é que o campo de anisotropia é mais intenso em FeF $_2$ do que em MnF $_2$. Es ta diferença é importante na determinação da temperatura de Néel, T_N , e na interpretação da forma do pico do calor específico próximo à T_N , tanto nos materiais puros como nos di luídos $^{(12)}$.

Nos antiferromagnetos cujos ions magnéticos estão em um estado S e ocupam uma posição de baixa tria na rede cristalina, a energia associada ao campo de anisotropia pode ser comparável com a energia de troca. Este é o caso do FeF2, onde os efeitos do acoplamento spin-órbita e da simetria ortorrômbica do sítio Fe2+ favorecem o ordenamento dos spins ao longo do eixo Z. O ion Fe2+ tem uma configuração 3d6 e um estado fundamental D. Em um campo cristalino cúbico a degenerescência orbital deste estado é reduzida, resultando em um tripleto no estado de mais baixa energia. Na simetria ortorrômbica D2h toda a degenerescência orbital é removida deixando com mais baixa energia um singleto, que é 5 vezes degenerado em spin. A de generescência deste estado é levantada pelo acoplamento spin-órbita e pela interação spin-spin. Este problema foi i nicialmente discutido por Thinkhan (13) em 1956. Em geral o comportamento do quintupleto do estado fundamental pode ser muito bem descrito por um spin efetivo, S = 2, obedecendo ao Hamiltoniano:

$$H = \frac{1}{2} J_2 \Sigma_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j - K \Sigma_{iz} (S_{iz})^2$$
 (1)

O primeiro termo desta equação leva em conta somente a interação de troca dominante entre vizinhos próximos, enquanto que o segundo representa a anisotropia uniaxial (singleion).

A particularidade de que em FeF, a interação de troca é dominantemente entre sub-redes e a constante de ani sotropia é relativamente grande, o torna um sistema ideal para o estudo do comportamento do modelo de Ising antiferro magnético (bcc, S = 2) em três dimensões. Assim como em FeF2, MnF2 apresenta próximo à TN um comportamento assintótico característico de um sistema Ising. Entretanto, a região crítica onde tal comportamento é verificado é menor de vido ao fato da anisotropia em MnF2 (de origem puramente dipolar) ser pequena comparada com a do FeF2. A razão disto é que os fons M2+ em MnF2 estão em um estado S e portanto os efeitos causados pelo acoplamento spin-óbita não existem. Neste caso, o Mn+ pode ser descrito pelo Hamilto niano

$$H = \frac{1}{2} J_2 \sum_{i j} \vec{S}_i \vec{S}_j - K \sum_{i j} S_i^z S_j^z$$
(2)

com S = 5/2. A anisotropia é aqui descrita por termos bilineares das componentes Z de spins vizinhos. Nos materiais diluidos uma fração (1-X)dos ions magnéticos são substituídos aleatoriamente por Zn. Tendo em vista a grande semelhança entre as redes cristalinas des tes materiais, o acoplamento de troca entre qualquer par de ions Mn(ou Fe) no sistema diluido, deverá ser aproximada - mente o mesmo que em MnF2 (ou FeF2) puro. Entretanto, o caráter da constante K, depende da origem física da aniso tropia. Em particular se a anisotropia é gerada pelo campo cristalino, a constante K será independente da concentração. Por outro lado, se a anisotropia é gerada por interações magnéticas dipolares a constante K será dependente da vizinhança do sítio em questão.

O núcleo F¹⁹ (spin nuclear I = 1/2) pode ser estudado através das técnicas convencionais da RNM. Nos materiais antiferromagnéticos diluidos (Mn, Fe)_x Zn_{1-x}F₂ são observadas várias características interessantes, que estão associadas à localização do fluor na rede cristalina e com o caráter aleatório da vizinhança do núcleo. Como se observa na Figura 1, cada fluor possue 3 sítios primeiros vizinhos que, a uma dada concentração, podem ser ocupados por 0,1,2 ou 3 íons Mn(ou Fe). O estado configuracional destes 3 sítios define o caráter básico do comportamento magnético do núcleo. Em princípio, identifica-se experimentalmente 4 linhas de ressonância que correspondem a fluors com 3,2,1 ou nenhum primeiro vizinho magnético. Estes fluors são res-

pectivamente denominados de F_3 , F_2 , F_1 e F_0 , onde o Índice denota o número de primeiros vizinhos magneticamente ativos. Como veremos no capítulo seguinte, os núcleos F_0 , sujeitos apenas aos campos dipolares de Íons mais distantes, são facilmente observados pelas técnicas pulsadas de RNM. As ressonâncias restantes, associadas aos flúors F_1 , F_2 e F_3 , sofrem um alargamento mais severo, o que impossibilita a sua deteção através de tais técnicas.

ram produzidas por Neil Nighman, no laboratório de preparação de materiais da Universidade da California (UCSB). Elas são crescidas em cadinhos pirolizados, de aproximadamente
1 cm de diâmetro, sob uma atmosfera de HF, usando um proces
so de solidificação estacionária através do método de Bridgemann-Stockbarger modificado. Sementes previamente orienta
das por difração de Raios-X foram utilizadas para o crescimento. Os mono-cristais puros foram crescidos com uma velocidade de 2.5 mm/hora, enquanto que somente metade desta velocidade é empregada para a produção de mono-cristais dilui dos.

Todos os cristais diluidos apresentam gradientes na concentração de ions magnéticos da ordem de 1%/cm. Estes gradientes são estimados utilizando a técnica da variação da birrefringência linear através de faces paralelas polidas, que são cortadas perpendicularmente ao eixo de crescimento do cristal (12). Como será discutido no decorrer deste trabalho

estes pequenos gradientes geram uma limitação importante no estudo das propriedades críticas dos cristais diluidos. Um esforço muito grande tem sido empregado na produção de bons cristais, onde a diluição ocorra uniformemente. Finalmente, as amostras orientadas por difração de raios X, com uma pre cisão melhor que 1%,5ão cortadas com uma serra de diamantes nas dimensões e formas desejadas. O maior gradiente de con centração ocorre, em geral, na direção do eixo de crescimen to do cristal. Para minimizar as consequências deste efeito, normalmente cortamos a amostra de tal maneira que as maiores dimensões sejam perpendiculares ao eixo de cresci mento. As amostras são em geral lapidadas com o formato de paralelepípedos, tipicamente com dimensões 2mm x 5mm x 5mm. Em certos experimentos, onde é importante o conhecimento do campo de demagnetização no interior da amostra, utilizamos esferas com 3 mm de diâmetro.

2 - CRIOSTATO

O criostato que utilizamos nos experimentos que serão descritos neste trabalho foi feito pela "Janis Research Company". O seu modelo é 8DT e é equipado com uma cauda do tipo "super varitemp". A Figura 2 mostra um esquema simplificado deste equipamento, salientando os reservato rios de hélio e nitrogênio líquido, assim como o posicionamento de sua cauda entre as peças polares do magneto resis-

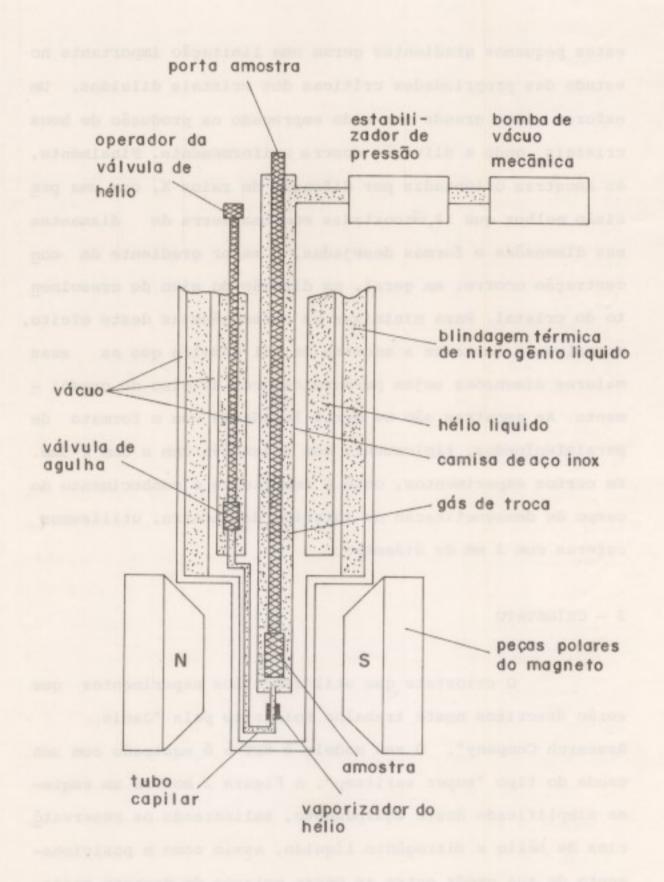


Figura 2 - Esquema simplificado do criostato.

tivo (Varian, 15", 0-25 kGAUSS). Na parte interna do criostato existe uma camisa de aço inox onde, imerso no gás de troca, é colocada a amostra, na parte inferior do porta amostra. Através de uma válvula de agulha, que pode ser operada externamente ao criostato, permite-se que um pequeno fluxo de hélio circule através de um tubo capilar, entre o reservatório de hélio líquido e o espaço ocupado pelo porta amostra. Uma resistência elétrica, em contato com o tubo capilar permite vaporizar o hélio líquido antes que ele penetre na camisa de aço inox. Este gás frio (gás de troca), que é bombeado a uma pressão constante, retira calor do porta amostra numa taxa que é dependente da pressão e da abertura da válvula de agulha.

A parte inferior do porta amostra está esquematizada na Figura 3. Ela consiste basicamente de um bloco de cobre onde estão embutidos os 3 elementos mais fundamentais: amostra, termômetro e aquecedor. O termômetro, que será descrito na próxima secção, é montado no interior do bloco de cobre e posto em contato indireto com a amostra através de um bastão de safira. Uma pasta de cobre, denominada"cry-con grease" e fabricada pela "Air Products and Chemicals Inc." foi utilizada como contato térmico entre o termômetro, bastão de safira e o bloco de cobre. Os terminais elétricos do termômetro são enrolados no bloco de cobre e colados com verniz GE 7031 para assegurar um bom contato térmico e equalização de sua temperatura. A temperatura do bloco de co

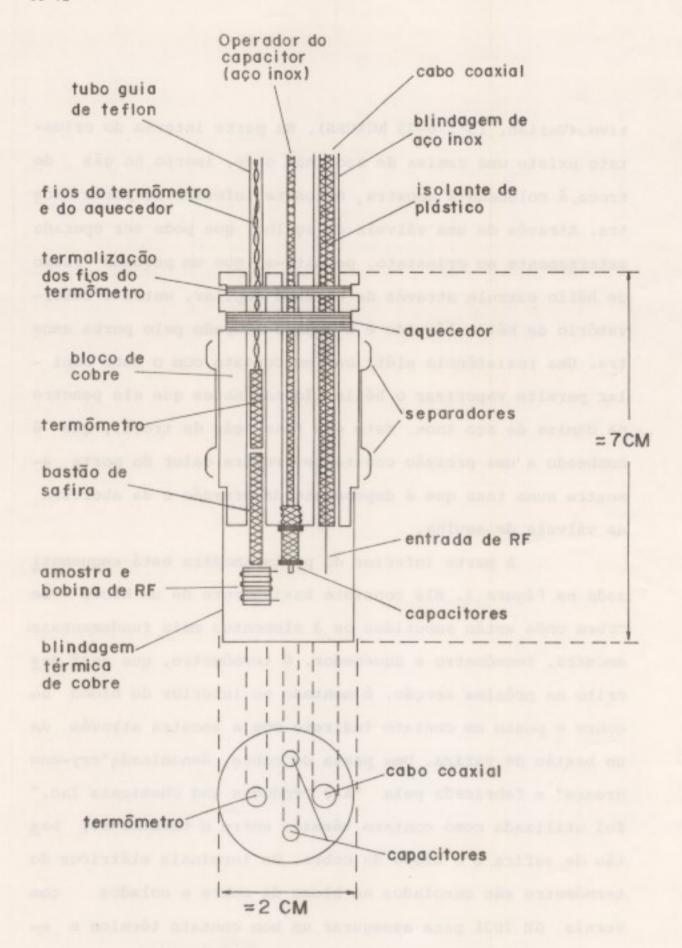
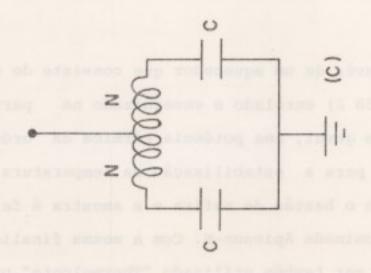
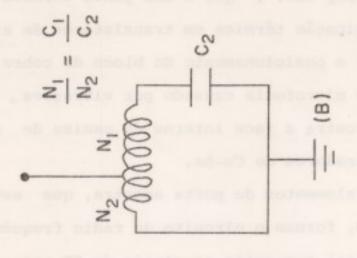


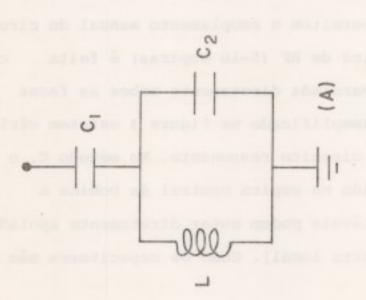
Figura 3 - Esquema simplificado do porta amostra.

bre é controlada através de um aquecedor que consiste de um fio de constantan (~50 \ \mathbb{R}) enrolado e envernizado na parte superior do bloco. Em geral, uma potência térmica da ordem de 20 mW é requerida para a estabilização da temperatura. O contato térmico entre o bastão de safira e a amostra é feito com uma graxa denominada Apiezon-N. Com a mesma finalida de e eficiência pode ser também utilizado "Thermalcote", produzido pela "Thermalloy Inc.", que é uma junta térmica co mumente usada na dissipação térmica em transistores de alta potência. Para manter o posicionamento do bloco de cobre e minimizar o efeito de microfonia causado por vibrações, o bloco é pressionado contra a face interna da camisa de aço inox por meio de separadores de Cu-Be.

Os outros elementos do porta amostra, que estão mostrados na Figura 3, formam o circuito de radio frequên - cia (RF). O cabo coaxial transmite os sinais de RF para o interior do porta amostra. Doiscapacitores variáveis miniaturizados, não magnéticos, fabricados pela "Johanson Manufactuing Corporation", permitem o acoplamento manual do circuito ressonante. A bobina de RF (5-10 espiras) é feita com fio de cobre fino e enrolada diretamente sobre as faces da amostra. Como está exemplificado na Figura 4 existem várias maneiras de montar o circuito ressonante. No método C, o si nal de RF é introduzido na espira central da bobina e os dois capacitores variáveis podem estar diretamente apoiados no bloco de cobre (terra local). Como os capacitores não ne







neste utilizados os de circuitos ressonantes exempl F. 8 5 gura

cessitam estar eletricamente isolados do bloco este circuito é de fácil implementação, porém possue a desvantagem de que para a sua sintonia é necessário o ajuste simultâneo das duas capacitâncias. Quando o espaço disponível no porta amostra é muito limitado o método (B) pode ser uma alternati va. Dada a sua simplicidade e a possibilidade de sintonização os circuitos B e C foram bastante utilizados nas medidas da RNM por onda contínua, onde o acoplamento e sintonia do circuito ressonante são fatores críticos na sensibilidade da medida. O circuito (A) é o mais tradicionalmente usado, embora tenha a desvantagem de que o capacitor C1 cessite estar isolado eletricamente do bloco de cobre. En tretanto, quando se usa as técnicas pulsadas de deteção da ressonância magnética a sensibilidade é suficientemente alta e não é necessário um perfeito acoplamento do circuito ressonante. Neste caso, como ocorreu na maioria dos nossos experimentos, nos utilizamos o circuito (A) com capacitores fixos. Os valores de suas capacitâncias são determinados em piricamente de tal maneira que o circuito ressonante esteja razoavelmente bem acoplado na temperatura ambiente e em um banho de nitrogênio líquido. Para isto é necessário escolher capacitores cuja dependência com a temperatura seja bastante pequena. Para este propósito bons capacitores são os do tipo NPO, na faixa de 1-50 pF.

3 - TERMOMETRIA

O termômetro utilizado no nosso sistema é uma resistência comercial de carbono-vidro, modelo CGR-1-1000, fabricado pela "Lake Shore Cryotronics Inc.". Este termôme - tro foi escolhido pela sua excelente sensibilidade em uma grande faixa de temperaturas (1.5 a 300K) e relativa insensibilidade a campos magnéticos (1). O valor de sua resistência cresce manotonicamente com o decréscimo da temperatura e vale cerca de 10Ω em 300K e 1500Ω em 4K.

Para medir precisamente o deslocamento da temperatura de Neel com a intensidade do campo magnético aplicado (ver capítulo 3), foi necessário calibrar o termómetro em função do campo. Este trabalho foi feito por David Peter Belanger (12) no laboratório de magnetismo de Santa Barbara (UCSB) e o resultado por ele obtido está mostrado na figura 5. A medida foi realizada controlando a temperatura com um capacitor cerâmico, modelo 500R25B104JC4, fabricado pela "Johanson Dielectrics", montado no bloco de cobre próximo ao termômetro de carbono-vidro. A insensibilidade do capacitor a campos magnéticos foi verificada com ele imerso em nitrogênio líquido e aplicando um campo de 25K Gauss.

O pequeno deslocamento aparente da temperatura registrada pelo termômetro de carbono-vidro, na faixa de 20 a 100K, não excede 30 mK quando o campo é variado entre 0 a 20 kGauss.

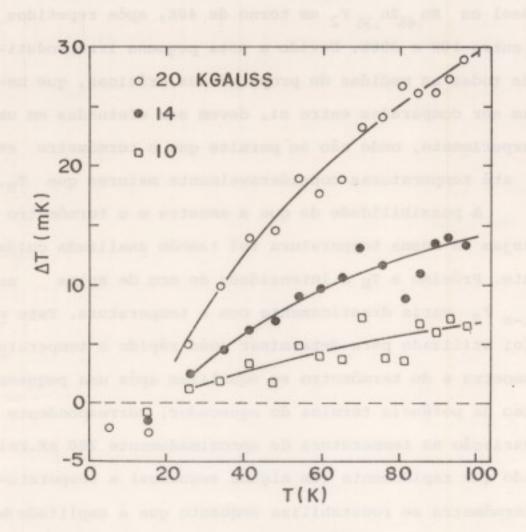


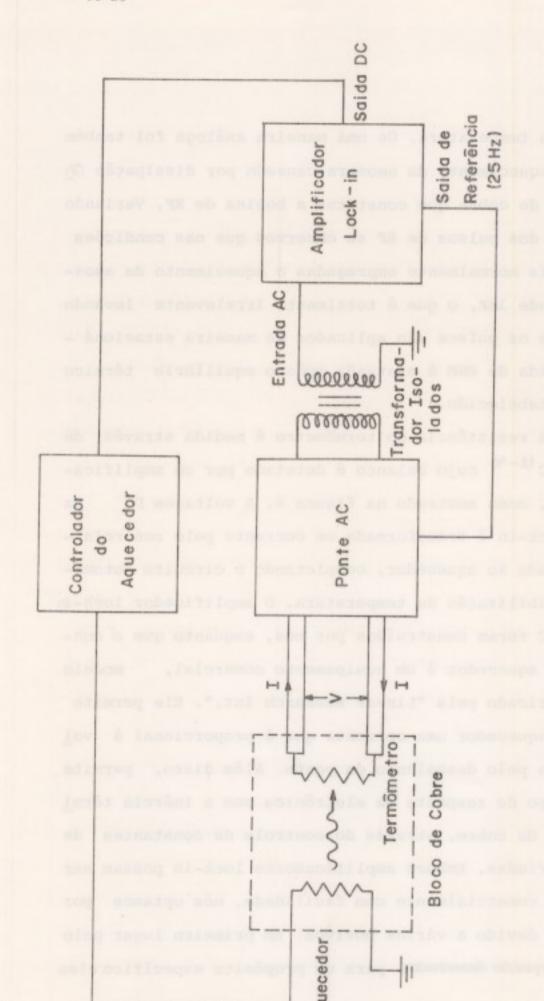
Figura 5 - Desvio aparente da temperatura do termômetro de carbonovidro como função da intensidade do campo magnético aplicado (medidas realizadas por David Peter Belanger (12))

A reprodutibilidade do termômetro durante ciclos térmicos $^{(2)}$ foi determinada e é no máximo 35 mK. Ela foi es timada através da medida da reprodutibilidade da temperatura de Neel em $^{\rm Mn}.65^{\rm Zn}.35$ $^{\rm F}2$ em torno de 40K, após repetidos ciclos entre 10K e 300K. Devido a esta pequena irreprodutibilidade todas as medidas de propriedades críticas, que necessitam ser comparadas entre si, devem ser efetuadas em um único experimento, onde não se permite que o termômetro se aqueça até temperaturas consideravelmente maiores que $^{\rm T}N.$

A possibilidade de que a amostra e o termômetro não estejam na mesma temperatura foi também analisada cuida dosamente. Próximo a TN a intensidade do eco de spins Mn_x Zn_{1-x} F_2 varia drasticamente com a temperatura. Este efeito foi utilizado para determinar quão rápido a temperatu ra da amostra e do termometro se equalizam após uma pequena alteração na potência térmica do aquecedor, correspondente a uma variação na temperatura de aproximadamente 200 mK. Foi observado que rapidamente (em alguns segundos) a temperatura do termômetro se reestabiliza enquanto que a amplitude do eco atinge seu valor estacionário cerca de alguns segundos mais tarde. Isto indica que o contato térmico entre termôme tro e amostra é relativamente bom, porém requer que um intervalo de tempo mínimo seja deixado entre sucessivas medidas efetuadas em diferentes temperaturas. Isto não é grave devido ao fato do tempo necessário para o processamento de dados ser em geral bem maior do que o requerido para a esta

bilização da temperatura. De uma maneira análoga foi também estudado o aquecimento da amostra causado por dissipação Ohmica no fio de cobre que constitue a bobina de RF. Variando a repetição dos pulsos de RF se observou que nas condições experimentais normalmente empregadas o aquecimento da amostra não excede 3mK, o que é totalmente irrelevante levando em conta que os pulsos são aplicados de maneira estacionária e a medida da RNM é efetuada após o equilíbrio térmico ter sido estabelecido.

A resistência do termômetro é medida através de uma ponte AC (3-4) cujo balanço é detetado por um amplificador lock-in, como mostrado na Figura 6. A voltagem DC saida do lock-in é transformada em corrente pelo controla dor e aplicada ao aquecedor, completando o circuito automático de estabilização da temperatura. O amplificador lock-in e a ponte AC foram construídos por nós, enquanto que o controlador do aquecedor é um equipamento comercial, LR-130, fabricado pela "Linear Research Inc.". Ele permite aplicar no aquecedor uma corrente que é proporcional à vol tagem criada pelo desbalanço da ponte. Além disto, permite casar o tempo de resposta da eletrônica com a inércia térmi ca do bloco de cobre, através do controle de constantes de tempo apropriadas. Embora amplificadores lock-in possam ser conseguidos comercialmente com facilidade, nós optamos por construí-lo devido a vários motivos. Em primeiro lugar pelo seu custo: quando desenhados para um propósito específico eles



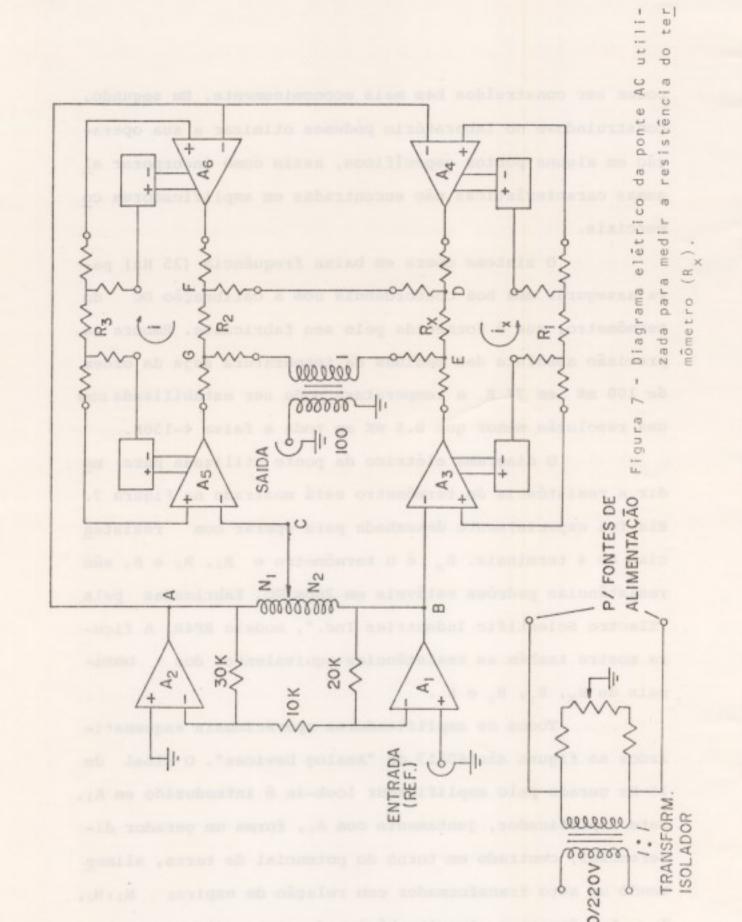
Esquema do circuito elétrico utilizado da temperatura.

podem ser construídos bem mais economicamente. Em segundo, construindo-o no laboratório podemos otimizar a sua operação em alguns pontos específicos, assim como incorporar algumas características não encontradas em amplificadores comerciais.

O sistema opera em baixa frequência (25 Hz) para assegurar uma boa concordância com a calibração DC do
termômetro, que é fornecida pelo seu fabricante. Embora a
precisão absoluta das medidas da temperatura seja da ordem
de 100 mK em 77 K a temperatura pode ser estabilizada com
uma resolução menor que 0.5 mK em toda a faixa 4-150K.

O diagrama elétrico da ponte utilizada para medir a resistência do termômetro está mostrado na Figura 7. Ela foi especialmente desenhada para operar comesistências de 4 terminais. R_X é o termômetro e R₁, R₂ e R₃ são resistências padrões estáveis em 2ppm/°C, fabricadas pela "Electro Scientific Industries Inc.", modelo RF4R. A figura mostra também as resistências equivalentes dos terminais de R_X, R₁, R₂ e R₃.

Todos os amplificadores operacionais esquematizados na figura são AD517 da "Analog Devices". O sinal de
25 Hz gerado pelo amplificador lock-in é introduzido em A_1 .
Este amplificador, juntamente com A_2 , forma um gerador diferencial, centrado em torno do potencial de terra, alimen
tando um auto transformador com relação de espiras $N_1:N_2$. $A_3 - A_6$ formam o circuito básico da ponte. Eles possuem



fontes de alimentações individuais (-15V, 0, +15V) cujos se cundários estão eletricamente isolados do potencial de terra. Fontes com boa isolação eletrostática entre os enrola - mentos do primário e secundário, tais como as miniaturiza - das produzidas pela "Analoc Devices", são necessárias nesta aplicação. O sinal de 60Hz que é observado após o primeiro estágio do amplificador lock-in pode ser minimizado desacoplando a entrada de 110V e ajustando o potencial de terra lo cal por meio de um potenciômetro, como está mostrado na Figura 7.

O potencial no ponto c, assinalado no circuito, de pende da relação de espiras do auto-transformador. Em geral:

$$V_C - V_A = \frac{N_1}{N_1 + N_2} (V_B - V_A) = n V_O$$
 (3)

onde $n = N_1/(N_1+N_2)$ é o fator de divisão de voltagem do auto transformador e $V_0 = (V_B-V_A)$ é a voltagem total. A determinação correta de n é o fator decisivo na precisão da medida da resistência do termômetro. Nós utilizamos aqui o auto-transformador comercial Dekatran, modelo DT 72A, fa bricado pela "Electro Scientific Industries Inc.", onde o valor de n é calibrado entre 0-1 com 7 casas decimais. Uma das vantagens da técnica AC é que estes transformadores são estáveis e lineares em 0.5 ppm e nunca requerem recalibração. Além disto eles são muito mais econômicos do que os equivalentes divisores de tensão resistivos que são utiliza

dos na técnica DC.

Por outro lado, considerando a alta impedância da entrada dos amplificadores operacionais a corrente no termô metro:

$$\frac{i}{x} = \frac{V_0}{R_1}$$

é independente de n. Isto é importante para evitar super a quecimento do termômetro, o que causaria uma leitura errô - nea da temperatura. A corrente na resistência de referência R₂ será

$$i = n \frac{V_O}{R_3}$$
 (5)

sendo que o fator n pode ser variado quase continuamente entre 0-1 o balanço da ponte pode ser conseguido quando

$$V_D - V_E = V_F - V_G \tag{6}$$

isto é arragolabor, permand la presentation de la company de la company

$$R_{x} = n \frac{R_1 R_2}{R_3} \tag{7}$$

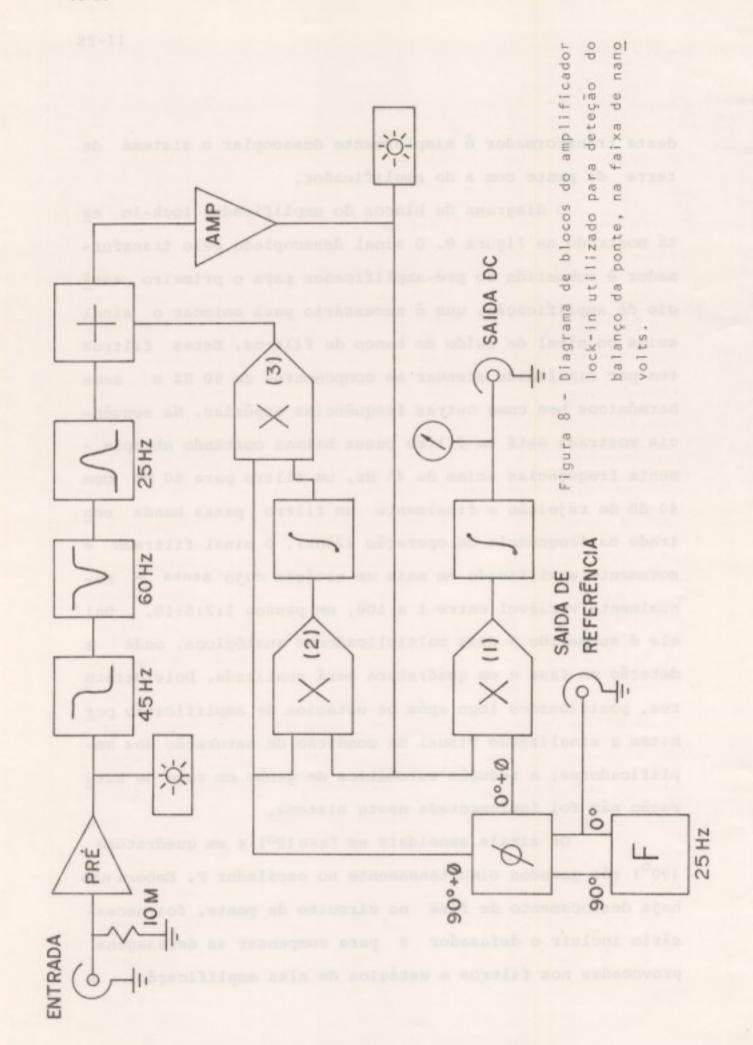
A condição de balanço é observada no ramo E-G.

Quando a equação (7) é válida, a corrente que flui através
do transformador desacoplador da saída é nula . A função

deste transformador é simplesmente desacoplar o sistema de terra da ponte com a do amplificador.

O diagrama de blocos do amplificador lock-in tá mostrado na Figura 8. O sinal desacoplado pelo transformador é submetido ao pré-amplificador para o primeiro está gio de amplificação, que é necessário para colocar o sinal acima do nível de ruído do banco de filtros. Estes filtros tem por finalidade atenuar as componentes de 60 HZ e seus harmônicos bem como outras frequências espúrias. Na sequência mostrada está um filtro passa baixas cortando abrupta mente frequências acima de 45 Hz, um filtro para 60 Hz com 40 dB de rejeição e finalmente um filtro passa banda cen trado na frequência de operação (25Hz). O sinal filtrado é novamente amplificado em mais um estágio cujo GANho é nualmente variável entre 1 a 100, em passos 1:2:5:10. Dai ele é submetido a dois multiplicadores analógicos, onde deteção em fase e em quadratura será realizada. Dois deteto res, posicionados logo após os estágios de amplificação per mitem a sinalização visual da condição de saturação dos amplificadores; a redução automática de ganho em caso de satu ração não foi implementada neste sistema.

Os sinais senoidais em fase (0°) e em quadratura (90°) são gerados simultaneamente no oscilador F. Embora não haja deslocamento de fase no circuito da ponte, foi necessário incluir o defasador ¢ para compensar as defasagens provocadas nos filtros e estágios de alta amplificação. A



referência em fase é misturada no multiplicador 1 com o si nal de entrada. O sinal DC resultante, após a retificação feita pelo integrador, é enviada ao controlador do aquece - dor.

Em geral o sinal proveniente da ponte possue tam

bém uma componente em quadratura que não é nula quando a pon

te está balanceada. A amplitude desta componente é aproxima

damente independente de n, e também deve ser detetada para

assegurar ao usuário que este sinal não está influenciando

a determinação do balanço. Além disto, a presença desta com

ponente satura os amplificadores pelo fato de ser necessá
rio um ganho relativamente alto para detetar a componente

em fase, que é nula quando a ponte está balanceada.

A deteção simultânea da componente em quadratura é realizada no multiplicador 2. O multiplizador 3 recompõe um sinal senoidal, em contra fase ao sinal de quadratura, e é somado ao sinal de entrada. Desde que o ganho e a constante de tempo desta realimentação sejam adequados, a componente em quadratura será automaticamente cancelada. Este esque ma deve ser implementado cuidadosamente. Se a compensação do sinal em quadratura não é feita com a fase correta ele se adiciona à componente em fase criando um balanço errôneo da ponte. No nosso caso o sistema funcionou muito bem, permitindo que o amplificador assim construido pudesse detetar sinais na faixa de nano volts, com uma excelente relação si nal/ruído.

4 - DETEÇÃO DA RESSONÂNCIA NUCLEAR MAGNÉTICA

Nesta secção pretendemos descrever as principais técnicas que utilizamos para a deteção experimental do fen<u>o</u> meno da relaxação nuclear. Este assunto já foi abordado com bastante completeza em vários livros textos tradicionais (Ref. 5-6, por exemplo). Nossa intenção é portanto apresentar somente a idéia básica dos métodos salientando, quando necessário, aspectos específicos de nosso interesse.

A - O Método de Onda Continua

Com a técnica da ressonância nuclear magnética por onda contínua (RNM-CW) é possível medir a posição e a forma do espectro de absorção de determinados tipos de núcleos presentes no material em análise. Em particular, os núcleos dos átomos de flúor em MnF2 podem ser observados com esta técnica. Considerando que os núcleos destes átomos sentem a presença dos íons magnéticos Mn², através de cam pos dipolares, as propriedades termodinâmicas do sistema magnético, formado pelos íons metálicos, podem ser estuda das através da RNM-CW. De uma forma geral, pode-se obter in formações sobre a média temporal das propriedades do sistema como também detetar as suas flutuações em torno da média. Informações sobre a média temporal são obtidas pelo posicio namento do centro da linha de ressonância, enquanto que as

flutuações se revelam pelo alargamento da linha.

Numa aplicação experimental típica desta técnica, a amostra é colocada em um circuito ressonante (ver a secção 2), operando em uma dada frequência ω e submetida a um campo magnético uniforme com intensidade $H_{\rm O}$. Este campo é aplicado perpendicularmente ao campo magnético da rádio frequência. A intensidade do campo uniforme é então $v_{\rm A}$ riada linearmente através da condição de ressonância ($\omega=\gamma H_{\rm O}$) e é medida a potência absorvida pela amostra em função de $H_{\rm O}$. Na maioria dos casos ω está na faixa de MHz (rádio frequências) e $H_{\rm O}$ entre 0-30 kGauss. Na prática, uma melhor relação sinal/ruído pode ser obtida utilizando uma de teção AC do sinal. Neste caso, uma pequena modulação senoidal, na faixa de audio-frequências é superposta à variação linear de $H_{\rm O}$, e a deteção é feita com amplificador lock-in. Com esta técnica mede-se a derivada da curva de absorção.

Neste tipo de aplicação, a técnica da RNM-CW é utilizada para estudar o sistema de spins nucleares em uma situação próxima daquela de equilíbrio termodinâmico. Isto ocorre porque em geral a intensidade do campo magnético da rádio-frequência é suficientemente baixa, de tal maneira que a energia absorvida pela amostra é facilmente transmitida aos outros graus de liberdade internos do cristal.

B - O Método Pulsado

As técnicas de ressonância nuclear magnética pul sada (RNM-P) consistem em uma primeira fase, na preparação do sistema de spins em uma configuração de não equilíbrio termodinâmico. Em seguida, permite-se que o sistema relaxe termicamente e a sua magnetização nuclear M(t), é então ob servada em função do tempo. Em contraste com a RNM-CW, esta técnica não está limitada pela não homogeneidade do campo magnético e possui a vantagem de que os tempos de relaxação longitudinal e transversal (T1 e T2 respectivamente) podem ser medidas diretamente. Na prática, o procedimento experimental envolve a aplicação de uma sequência preparatória de pulsos de RF, para colocar os spins nucleares em uma configuração inicial. Após decorrido um tempo t uma segun da sequência de pulsos é aplicada. O decaimento da indução livre (FID) ou o eco de spins ("spin echo"), pode então ser detetado. Variando continuamente o valor de t e repetindo o procedimento acima, a evolução temporal M(t) é adequada mente registrada.

Vamos supor inicialmente que a sequência de pul sos preparatórios consiste em um único pulso de RF, de am plitude H_1 e duração \overline{C} . Se antes da aplicação do pulso preparatório o sistema de spins estava em equilíbrio, a sua magnetização $\vec{M}(0)$ era paralela ao campo aplicado. Este exem plo está esquematizado na figura 9, onde os eixos x', y' e

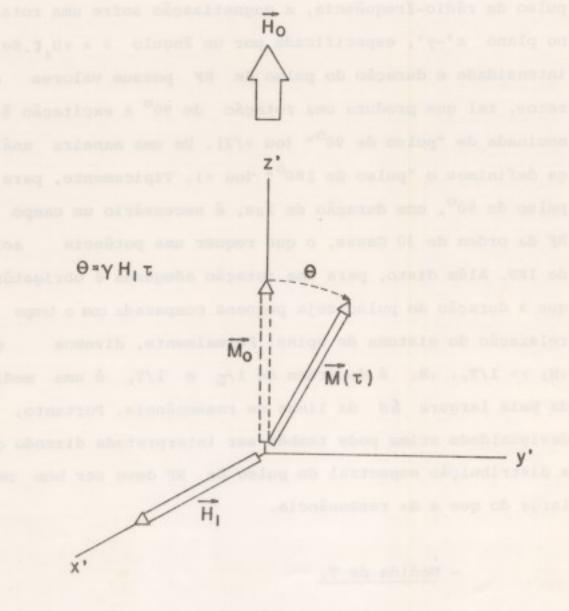


Figura 9 - Rotação da magnetização no plano z'-y' por um ângulo ⊖ = Y H₁ T, resultante da aplicação de um pulso de RF

z' representam um sistema de coordenadas girante, no qual x' coincide com a direção de H1 e z' com H0. Devido ao pulso de rádio-frequência, a magnetização sofre uma rotação no plano z'-y', especificada por um ângulo θ = γH, τ.Se a intensidade e duração do pulso de RF possue valores cor retos, tal que produza uma rotação de 90° a excitação é de nominada de "pulso de 90° " (ou $\pi/2$). De uma maneira análoga definimos o "pulso de 180° " (ou π). Tipicamente, para um pulso de 90°, com duração de 2µs, é necessário um campo de RF da ordem de 30 Gauss, o que requer uma potência acima de lKW. Além disto, para uma rotação adequada é obrigatório que a duração do pulso seja pequena comparada com o tempo de relaxação do sistema de spins. Formalmente, dizemos $\gamma H_1 >> 1/T_2$. γH_1 é da ordem de $1/T_2$ e $1/T_2$ é uma medida da meia largura &H da linha de ressonância. Portanto, a desigualdade acima pode também ser interpretada dizendo que, a distribuição espectral do pulso de RF deve ser bem mais larga do que a da ressonância.

- Medida de T_2

Em um experimento típico de eco de spins o pulso preparatório é de 90°. Após decorrido um certo tempo T é aplicado um segundo pulso, cuja duração é o dobro daquela do primeiro pulso (Ver figura 10). Imediatamente após a aplicação do primeiro pulso a magnetização é posicionada no

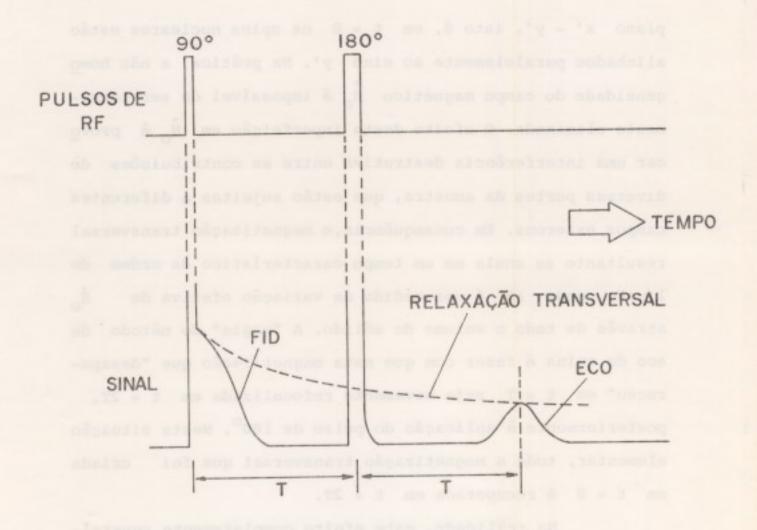


Figura 10 - Uma típica sequência de eco de spins.

plano x' - y', isto é, em t = 0 os spins nucleares estão alinhados paralelamente ao eixo y'. Na prática, a não homo geneidade do campo magnético \hat{H}_0 é impossível de ser totalmente eliminada. O efeito desta imperfeição em \hat{H}_0 é provocar uma interferência destrutiva entre as contribuições de diversas partes da amostra, que estão sujeitas a diferentes campos externos. Em consequência, a magnetização transversal resultante se anula em um tempo característico da ordem de $1/\gamma\Delta H$, onde ΔH é uma medida da variação efetiva de \hat{H}_0 através de todo o volume do sólido. A "magia" do método de eco de spins é fazer com que esta magnetização que "desapareceu" em t = T seja novamente refocalizada em t = 2T, posteriormente à aplicação do pulso de 180° . Nesta situação elementar, toda a magnetização transversal que foi criada em t = 0 é recuperada em t = 2T.

Na realidade, este efeito completamente reversível está ligado à hipótese de que os spins nucleares são in dependentes. Numa situação real, os spins sentem a influência de campos magnéticos que variam com o tempo, resultan tes de acoplamentos com seus vizinhos e com o spin eletrônico de ions próximos. Na maioria dos casos estes campos locais variam com o tempo de uma forma quase aleatória, e o seu efeito é fazer com que os spins sofram em média uma precessão adicional âquela provocada pelo campo externo. Após transcorrido algum tempo os spins encontram-se espalhados no plano X', Y' e conclui-se que devido a este efeito

a magnetização transversal deve decrescer com o tempo. Entretanto, pode ser provado, em condições razoavelmente ge rais (5), que contrário do efeito provocado pela não homogeneidade de \hat{H}_{0} , estes campos locais causam um decaimento ir reversível da magnetização transversal, caracterizado por uma constante de tempo T_{2} . Com um argumento qualitativo, não rigoroso, podemos entender este fenômeno assumido que a reversão da magnetização pelo pulso de 180°, produz também uma reversão simultânea dos campos locais, impedindo a refocalização dos spins.

Se o decaimento da magnetização transversal for exponencial, a amplitude do eco em t=2T deve ser proporcional e $Exp(-2T/T_2)$. Fica então evidente que este método fornece uma medida direta do tempo de relaxação transversal.

- Medida de Tı

Por outro lado, como a bobina de RF é sensível somente à componente transversal da magnetização, o tempo de relaxação longitudinal T₁ não pode ser medido através des ta técnica. Entretanto, a versatilidade da RNM-P permite que isto seja executado através de um método ligeiramente mo dificado. A amplitude do eco decresce com o aumento da sepa ração dos pulsos de 90° e 180°. Todavia, ela é também pro porcional à intensidade da magnetização longitudinal inicial (em t=0). Portanto uma seguância proportionia de la constante de la constante

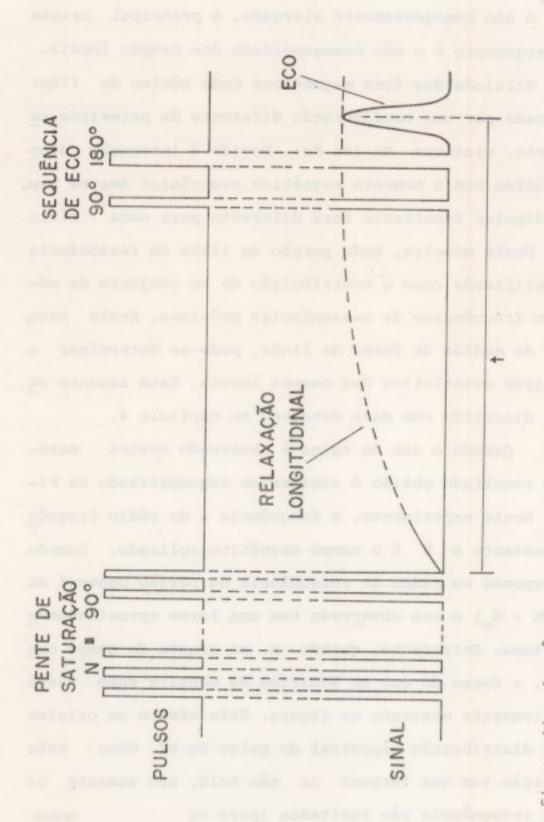
sos de RF pode ser utilizada para estabelecer uma magnetização longitudinal de não equilíbrio e a sequência de eco de spins, aplicada em um tempo t posterior, permite medir o valor de $M_Z(t)$. Na prática, é utilizado um pente de saturação $^{(6)}$, que consiste em uma série de pulsos de 90° (cerca de 4 a 16 pulsos) que inicializam a componente M_Z em zero. O espaçamento T_C entre os pulsos deve satisfazer a condição $T_Z^* < T_C << T_1$, onde $1/T_Z^* = 1/T_2 + \gamma \Delta H$. Esta condição restringe a aplicabilidade desta técnica a sólidos, onde T_Z^* é em geral bem menor do que T_1 .

A sequência utilizada para medir T_1 está mostrada na figura 11. A separação entre o par de pulsos $90^{\circ}-180^{\circ}$ é mantida fixa e a sequência completa é repetida periódicamente para diferentes valores de t. Medindo-se a intensidade do eco em cada aplicação da sequência, a evolução tempo ral $M_z(t)$ pode ser determinada diretamente.

A relaxação da magnetização provocada tanto por T1, como por T2, está relacionada com as funções de auto-correlação do campo local nos spins nucleares. Portanto, o conhecimento de T1 e de T2, como função da temperatura e campo magnético permite inferir sobre o comportamento dinâmico do acoplamento spin-spin e spin-rede (ver capítulo 3).

- Medida da forma da Linha

Em $Mn_x Zn_{1-x} F_2$ e $Fe_x Zn_{1-x} F_2$ alinha de res-



sonância é não homogeneamente alargada. A principal origem deste alargamento é a não homogeneidade dos campos locais. Devido à diluição dos fons magnéticos cada núcleo de flúor está cercado por uma configuração diferente de primeiros, se gundos, etc, vizinhos Mn (ou Fe). Devido à interação dipo lar do núcleo com o momento magnético eletrônico destes fons, o campo dipolar resultante será diferente para cada sítio nuclear. Desta maneira, cada porção da linha de ressonância está identificada como a contribuição de um conjunto de núcleos com frequências de ressonâncias próximas. Neste caso, a partir da medida da forma da linha, pode-se determinar a distribuição estatística dos campos locais. Este assunto se rá discutido com mais detalhes no capítulo 4.

Quando o eco de spins é observado nestes materiais, o resultado obtido é similar ao esquematizado na Figura 12. Neste experimento, a frequência a da rádio frequência é constante e H é o campo magnético aplicado. Quando H corresponde ao campo de ressonância da porção central da linha (H = H_o) o eco observado tem uma forma aproximadamente Gaussiana. Entretanto, quando H se afasta do campo central H_o, a forma do eco se modifica da maneira como está esquematicamente mostrada na figura. Este efeito se origina devido à distribuição espectral do pulso de RF. Como esta distribuição tem uma largura Aω não nula, não somente os spins em ressonância são excitados (para os quais

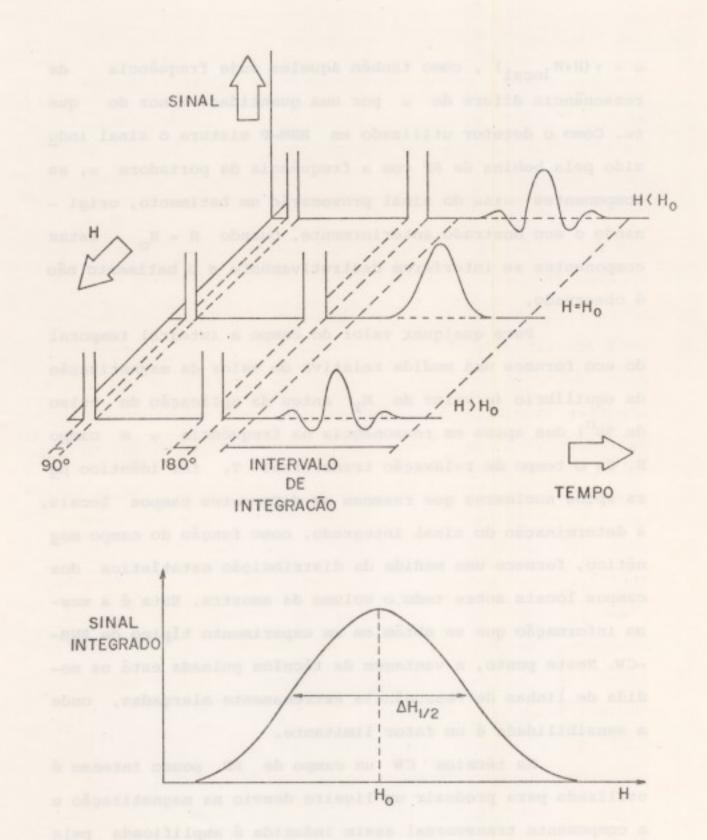


Figura 12 - Técnica de eco de spins utilizada para observar a linha de ressonância.

 $\omega = \gamma \, (H + H_{\, local})$, como também aqueles cuja frequência de ressonância difere de ω por uma quantidade menor do que $\Delta \omega$. Como o detetor utilizado em RNM-P mistura o sinal induzido pela bobina de RF com a frequência da portadora ω , as componentes $\omega \pm \Delta \omega$ do sinal provocarão um batimento, originando o eco mostrado anteriormente. Quando $H = H_{0}$ estas componentes se interferem destrutivamente e o batimento não é observado.

Para qualquer valor do campo a integral temporal do eco fornece uma medida relativa do valor da magnetização de equilíbrio (o valor de M_Z antes da aplicação do pulso de 90°) dos spins em ressonância na frequência w e campo H. Se o tempo de relaxação transversal T₂ for idêntico para spins nucleares que ressoam em diferentes campos locais, a determinação do sinal integrado, como função do campo magnético, fornece uma medida da distribuição estatística dos campos locais sobre todo o volume da amostra. Esta é a mesma informação que se obtém em um experimento típico de RNM—CW. Neste ponto, a vantagem da técnica pulsada está na medida de linhas de ressonância extremamente alargadas, onde a sensibilidade é um fator limitante.

Na técnica CW um campo de RF pouco intenso é utilizado para produzir um ligeiro desvio na magnetização e a componente transversal assim induzida é amplificada pela técnica AC mencionada na secção anterior. Como o aumento ex cessivo da intensidade do campo de RF produz a saturação do

sistema de spins e consequentemente uma redução do sinal, a sensibilidade da técnica CW está determinada pela amplitude do campo magnético de modulação $\rm H_m$. Entretanto, este campo alternado induz correntes no criostato e no porta amostra e através da força de Lorentz produz vibrações com a frequência da modulação. A amplitude destas vibrações é proporcional tanto a $\rm H$ como a $\rm H_m$ e em geral contribui para deteriorar o sinal observado. Tipicamente se observa que a sua linha de base aumenta com o aumento de $\rm H$ e que a diferença em amplitude entre o ponto inicial e o final da varre dura aumenta com o acréscimo de $\rm H_m$.

A técnica pulsada não apresenta estes problemas. Em primeiro lugar, considerando que toda a magnetização de equilíbrio é transferida para o plano transversal, a amplitude do sinal induzido na bobina de RF é muito maior do que o correspondente em CW. Em segundo lugar, não há neces sidade de introduzir modulação de campo. Neste aspecto, a medida da forma da linha de ressonância pela técnica pulsada oferece grandes vantagens. Por outro lado, as suas desvantagens não residem no aspecto experimental, mas sim nas eventuais dificuldades de interpretação dos resultados por ela obtidos.

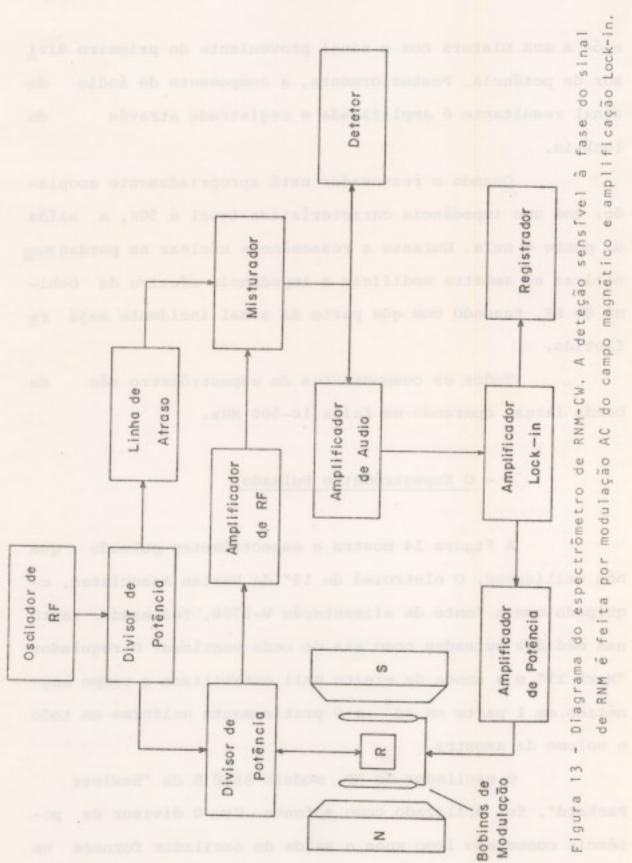
5 - ESPECTROMETROS

Esta secção contém uma descrição dos espectrômetros utilizados nos nossos experimentos. O sistema RNM-CW foi pouco utilizado por nós e será brevemente discutido. En tretanto, o espectrômetro pulsado, controlado por microcomputador, foi especialmente adaptado para os nossos experimentos. Ele permitiu a realização das medidas de T_1 , T_2 e da forma da linha de ressonância, em função da temperatura, na faixa de 1 - 90 MH $_Z$, utilizando as técnicas pulsadas des critas na secção anterior.

A - Espectrometro de Onda Contínua

O sistema CW está esquematizado na Figura 13. A deteção sensível à fase, do sinal induzido no ressonador(R), é realizada através da modulação AC do campo magnético. O canal de referência do amplificador lock-in produz o sinal de áudio, que após uma amplificação adequada alimenta o par de bobinas de Helmholtz montadas nas peças polares do eletroimã.

O divisor de RF fornece à linha de atraso metade da potência gerada pelo oscilador e o restante é enviado ao segundo divisor. Este último atua como uma ponte, onde é comparado a impedância do ressonador com uma carga interna de 50Ω. O sinal da RNM é amplificado e a deteção é feita



após a sua mistura com o sinal proveniente do primeiro divisor de potência. Posteriormente, a componente de áudio do sinal resultante é amplificada e registrada através do lock-in.

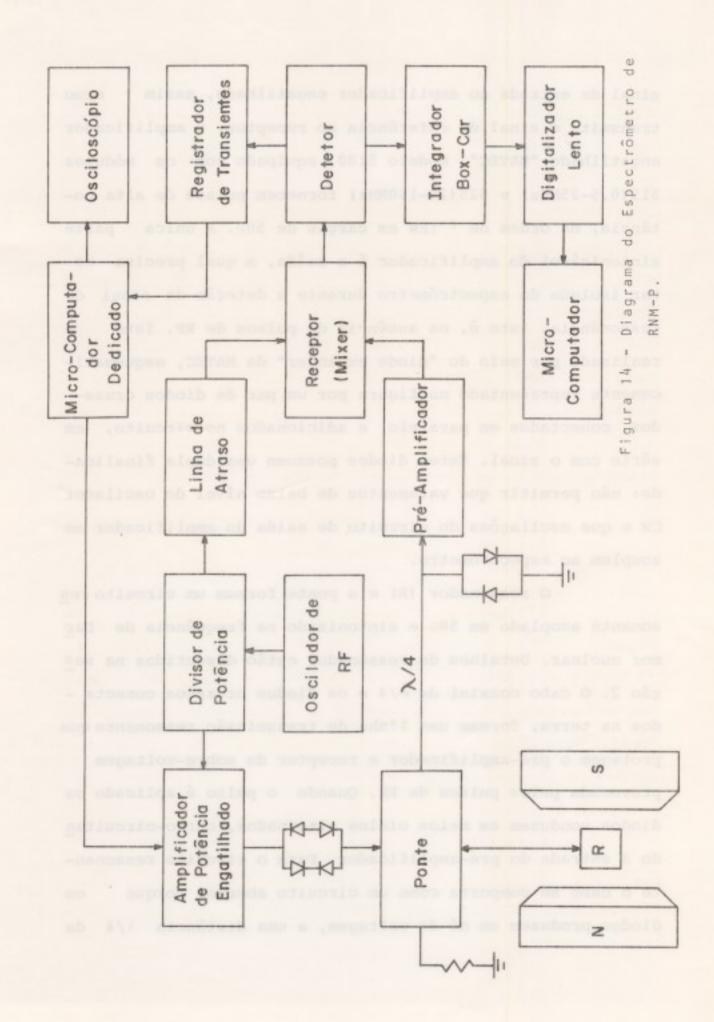
Quando o ressonador está apropriadamente acoplado, com uma impedância característica igual à 50%, a saída da ponte é nula. Durante a ressonância nuclear as perdas mag néticas na amostra modificam a impedância efetiva da bobina de RF, fazendo com que parte do sinal incidente seja re fletido.

Todos os compoenentes do espectrômetro são de banda larga, operando na faixa 10-500 MHz.

B - O Espectrômetro Pulsado

A Figura 14 mostra o espectrómetro pulsado que nós utilizamos. O eletroimã de 15" da Varian Associates, equipado com a fonte de alimentação V-2700, foi usado tanto nas medidas pulsadas como nas de onda contínua. O regulador "Mark II" e a sonda de efeito Hall estabilizam o campo magnético em 1 parte em 10⁵ e é praticamente uniforme em todo o volume da amostra.

O oscilador de RF, modelo 8640 B da "Hewlett Packard", foi utilizado como a fonte CW. O divisor de potência conectado logo após a saída do oscilador fornece um



sinal de entrada ao amplificador engatilhado, assim como transmite o sinal de referência ao receptor. O amplificador engatilhado "MATEC", modelo 5100, equipado com os módulos 515(0.5-25MHz) e 525(25-150MHz) fornecem pulsos de alta potência, da ordem de ~ 1KW em cargas de 500. A única parte sintonizável do amplificador é a saída, a qual precisa estar isolada do espectrômetro durante a deteção do sinal de ressonância, isto é, na ausência de pulsos de RF. Isto é realizado por meio do "diode expander" da MATEC, esquematicamente representado na figura por um par de diodos cruzados, conectados em paralelo e adicionados no circuito, em série com o sinal. Estes diodos possuem uma dupla finalidade: não permitir que vazamentos de baixo nível do oscilador CW e que oscilações do circuito de saída do amplificador se acoplem ao espectrômetro.

O ressonador (R) e a ponte formam um circuito ressonante acoplado em 50Ω e sintonizado na frequência de Lar mor nuclear. Detalhes do ressonador estão discutidos na secção 2. O cabo coaxial de λ/4 e os diodos cruzados conecta dos na terra, formam uma linha de transmissão ressonante que protegem o pré-amplificador e receptor da sobre-voltagem provocada pelos pulsos de RF. Quando o pulso é aplicado os diodos conduzem em meios ciclos alternados, curto-circuitam do a entrada do pré-amplificador. Para o circuito ressonante o cabo se comporta como um circuito aberto, porque os diodos produzem um nó de voltagem, a uma distância λ/4 da

entrada.

O pré-amplificador modelo 254 e o receptor 625, ambos da"MATEC", fazem a deteção do sinal de RF e fornecem até 120 dB de ganho, na faixa de 2 a 200 MH. Uma significante melhora na relação sinal a ruído foi obtida trocando o detetor interno do receptor por um misturador balanceado duplo da "RELCOM", modelo Ml. O receptor é equipado com um filtro passa baixa, cuja frequência de corte é continuamen te variável entre 50 kHz e 5 MHz. Se o sinal for digitalizado, a filtragem é um aspecto essencial da medida. Durante todo o experimento as saídas do amplificador de potên cia e do receptor são observadas em osciloscópios separa dos. Este procedimento permite uma rápida identificação de falhas do espectrômetro e evita a obtenção de medidas errôneas.

Para medir T₁ e T₂, o registrador de transientes, Biomation 1010, é utilizado para digitalizar e armaze nar o eco de spins. Este sistema permite a conversão de sinais até 10 MHz e tem capacidade de armazenamento de 128 palavras, com 10 bits de resolução. Durante as sucessivas aplicações da sequência de eco, os dados digitalizados são transferidos ao microcomputador dedicado. Este dispositivo foi construido por J.A. Gurley (7) e permite controlar o experimento, através das seguintes funções básicas:

l - Gerar todas as sequências de pulsos para en gatilhar o amplificador de RF. Estas sequências são progra

madas pelo usuário através de um teclado, de acordo com o experimento a ser realizado.

- 2 Armazenar os dados digitalizados pelo registrador de transientes e executar a média entre sucessivos ci clos de medidas.
- 3 Realizar o ajuste por minimos quadrados dos dados acumulados e determinar todos os parâmetros de inte resse.

Tanto as medidas de T1 como as de T2 utilizam o eco de spins para detetar o estado de magnetização do sis tema de spins nucleares (ver secção anterior). A sequência de T, consiste em um pulso de 90° seguido por um de 180°.Ca da ciclo de medida consiste na aplicação de 25 pares de pul sos, sendo que o intervalo de tempo Tp entre aplicações sucessivas é suficientemente longo para que o sistema spins atinja a sua situação de equilíbrio interno. Usualmen te, a condição $T_R > 5T_1$ foi utilizada. O pulso de 180 $^{\circ}$ ocorre em um tempo t; (i=1,25) após o de 90°. O eco observado em 2t, é digitalizado pelo registrador de transientes e transferido ao microcomputador antes da aplicação do próxi mo par. No microcomputador é digitalmente calculada a inte gral temporal do eco e o resultado é armazenado no canal i. Este procedimento é repetido 25 vezes, nas quais o intervalo ti entre pulsos é estabelecido de acordo com a fórmula:

$$t_i = i \frac{t_{max}}{50}$$
; $i = 1,24$ (8)

$$t_{25} = t_{\text{max}}$$
 (9)

onde o intervalo final t₂₅ = t_{max} é usado para estabelecer a linha de base do sinal. A sequência de 25 pares de pulsos é repetida N vezes e o microcomputador acumula o valor médio do sinal observado em cada um dos i = 1,25 ca nais. Quando a relação sinal a ruido é muito pobre temos u tilizado N ~ 100. Os dados acumulados são apresentados em um osciloscópio, de tal maneira que ao fim de cada ciclo a melhora de relação sinal/ruído, produzida pelo processo de média, possa ser observada visualmente.

Nos experimentos de T₁ o procedimento é similar. Neste caso, o pente de saturação é introduzido antes da aplicação da sequência de eco (ver a secção anterior). A separação entre os pulsos de 90° e 180° é constante e o intervalo de tempo t_i entre o pente de saturação e o eco é variado de acordo com as fórmulas (8-9). Em ambos os ca sos, após terminado os N ciclos o microcomputador executa o ajuste dos dados acumulados, por mínimos quadrados, de acordo com a expressão:

$$M(t) = A e^{-t/T_1},^2 + B$$
 (10)

onde o canal i = 25 é usado como uma estimativa inicial da constante B. Tanto os dados experimentais quanto a curva a

justada são apresentadas simultaneamente no osciloscópio, a fim de que a qualidade do ajuste possa ser apreciada visual mente. É importante que o programa de mínimos quadrados per mita que o canal inicial utilizado para o ajuste possa ser escolhido pelo usuário. Quando o tempo de relaxação é muito curto pode ocorrer que os primeiros dados (i55) são obtidos quando o circuito de deteção está ainda em uma condição de saturação. Neste caso, os primeiros dados vão refletir os efeitos instrumentais mais do que a relaxação M(t). Estes pontos devem então ser excluidos do ajuste. Uma outra aplicação desta característica do programade ajuste é permitir a utilização de um critério para se julgar a validade da equação 10. Se o decaimento M(t) for exponencial o valor dos parametros T1 ou T2, determinados pelo ajuste, são indepen dentes do canal inicial. Quando o decaimento não for exponencial, obtem-se diferentes valores de T1 ou T2, que variam sistematicamente com a escolha do canal inicial.

Para medir a forma da linha de ressonância nós u
tilizamos o método descrito na secção anterior. Neste caso
não foi empregado o sistema de aquisição de dados descritos
nos últimos parágrafos. Optamos por integrar o sinal do eco
de spins analogicamente através do integrador "Box Car" (Par
modelo CW-1). Este método é muito bom para filtrar ruídos de
alta frequência, isto é, componentes do ruído com frequên cias maiores do que o inverso da largura da abertura At do
integrador. Sendo que a separação entre os pulsos de 90° e

180° é constante, o método é relativamente simples. Ele consiste em medir a integral do eco, em função da intensidade do campo magnético H, que é produzido pelo eletroimã. A var redura do campo magnético é feita lentamente, comparada com o tempo de resposta do integrador e a sequência de eco é reaplicada periodicamente em intervalos de tempo (T_R) longos comparado com T_1 . Se RC é a constante de tempo do integrador, o seu tempo de resposta será dado por

$$t_c = \frac{T_R}{\Delta t} RC$$
 (11)

A saída DC do integrador é digitalizada em um voltimetro digital (Hewlett Packard, Modelo HP-3497A) e en viada a um microcomputador (Hewlett Packard, Modelo HP-9836), onde a curva de ressonância é armazenada. Em cada varredura são digitalizados 2000 pontos, e a partir dai são calcula - dos todos os parâmetros de interesse. O microcomputador é facilmente programável na linguagem BASIC 2.0 e em particular, o cálculo dos momentos da linha foi bastante utilizado por nos. Alguns aspectos do cálculo serão ainda discutidos na próxima secção. Para possibilitar que os dados acumulados possam ser realizados posteriormente à data de realização do experimento, o sistema é equipado com uma impressora e leitora de discos magnéticos.

6 - ANÁLISE DE DADOS

Nesta secção, pretendemos discutir algumas carac terísticas dos sistemas Mn_x Zn_{1-x} F₂ e Fe_x Zn_{1-x} F₂, com relação à técnica RNM-P. Em primeiro lugar, o nosso interes se é determinar o caráter do decaimento da magnetização nu clear nestes sistemas, a fim de estabelecer critérios apropriados para a análise de dados. Em segundo lugar discutire mos o método que utilizamos para medir a forma da linha de ressonância, em particular a determinação dos seus primei - ros momentos.

a) A relaxação nuclear nestes compostos será dis cutida em detalhes no próximo capítulo. Veremos que os pro cessos de relaxação spin-rede são governados pela interação dipolar entre o núcleo F, e o momento magnético dos ions metálicos próximos. Entretanto, como o sistema é diluido, es tes fons diferem entre si de acordo com o tipo do seu aco plamento com os ions restantes da rede (8). Em particular, há os ions que estão magneticamente isolados dos restantes aqueles que, por possuirem um número razoavel de vizinhos magnéticos próximos, estão fortemente acoplados com as vibrações de aglomerados magnéticos. A importância relativa destas contribuições depende da natureza das interações de troca entre os ions acoplados, assim como das flutuações do spin do ion isolado. Devido a este motivo, o decaimento da magnetização nuclear, em função do tempo, assume um carácter não exponencial. Como se pode notar nas Figuras 15 e 16, es

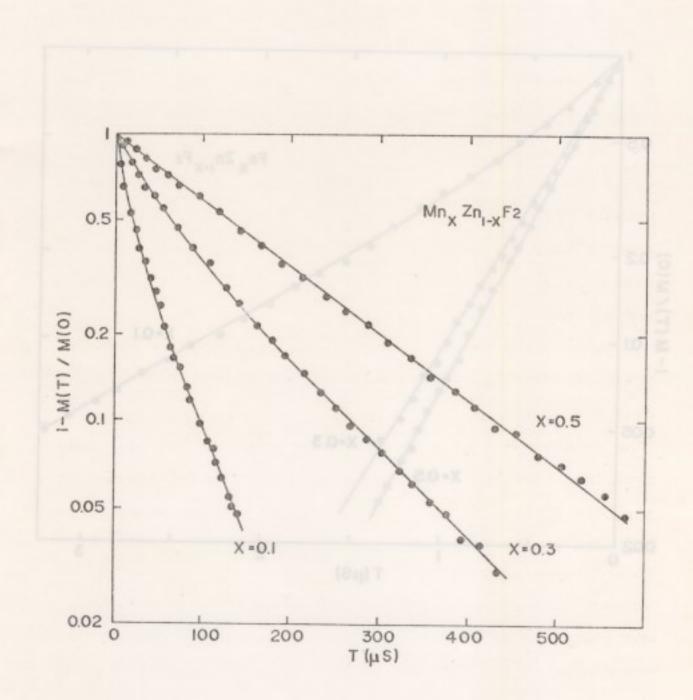


Figura 15 - Decaimento da magnetização nuclear longitudinal M(t) em amostras policristalinas Mn $_{\rm X}$ Zn $_{\rm 1-x}$ F $_{\rm 2}$. O experimento é realizado utilizando a sequência de eco de spins $90^{\rm O}-180^{\rm O}$, precedida por um pente de saturação. Temperatura am

te tipo de comportamento é observado nos sistemas (Mn) e (Fe) quando $x \le 0.3$. Para $x \ge 0.5$ os fons acoplados contribuem dominantemente a T_1 e observa-se nesta região um decaimento puramente exponencial em ambos sistemas. Nota-se também que em Fe_x Zn_{1-x} F_2 a relaxação é quase exponencial para todo x. Este último fato foi interpretado baseando-se na evidência de que neste sistema os fons isolados Fe^+ não contribuem à relaxação nuclear. Este efeito curioso se origina pe la rápida relaxação spin-rede dos fons Fe^+ .

Uma teoria microscópica da relaxação nuclear foi desenvolvida por Thayamballi e Hone (teoria TH) (9), onde o decaimento M(t) foi calculado numericamente. Eles concluiram que o decaimento médio configuracional da magnetização nuclear total pode em geral ser expresso por uma fórmula do tipo:

$$1 - \frac{M(t)}{M(0)} = e^{-(\frac{t}{\zeta})^n}$$
 (12)

A teoria prediz os valores limites n=1 quando $x \to 1$ e n=0.5 quando x << 1. Nossos resultados, para x=0.1, não concordam com esta previsão. Uma compara - ção cuidadosa entre resultados experimentais e a teoria TH foi feita por Yasuoka (10). Embora os seus dados não tenham sido publicados, ele obteve $n \ge 0.7$ para x=0.1, em todas as amostras estudadas. Isto é uma evidência de que a teoria TH é falha. Tendo em vista a falta de um modelo a-

propriado para descrever o decaimento M(t) nós apresenta mos os resultados de T_1 , baseados no ajuste dos dados experimentais, de acordo com uma simples exponencial. Este método é obviamente uma má aproximação para o caso $Mn_x Zn_{1-x} F_2$, $x \le 0.3$, contudo é particularmente correto nas situações restantes. O estudo preciso de amostras com baixas con centrações de ions magnéticos deverá ser efetuado no futuro, quando tivermos um melhor conhecimento da natureza microscópica dos processos de relaxação envolvidos no decaimento de M(t).

b) Por outro lado, o decaimento do eco de spins (T_2) , quando observado com a sequência $90^{\circ}-180^{\circ}$, é exponencial para quaisquer valores de x em ambos sistemas (Mn)ou (Fe). Nos materiais puros (x=1) $T_2=T_1$, enquanto nos diluidos $T_2 < T_1$. O $1/T_2$ nuclear aumenta monotonicamente com o decréscimo de x e é independente da temperatura, acima de T_N . Este problema foi estudado por Yasuoka, Vernon e Jaccanino (8), onde conclui-se que, embora os processos de relaxação spin-rede (T_1) contribuam significantemente, o $1/T_2$ é dominado pela interação dipolo-dipolo entre os núcleos $P^{1.9}$.

Considerando que o primeiro pulso da sequência (de duração \mathcal{T}_1) satisfaz a condição de 90°, o eco em geral se maximiza quando o segundo pulso (de duração \mathcal{T}_2) é de 180°. Mais precisamente, a amplitude do eco é máxima quando $\mathcal{T}_2 = 2(2n+1)\mathcal{T}_1$, com n = 0,1,2,... etc. Todavia observamos que em $\mathrm{Fe_x^2n_{1-x}F_2}$ este critério só é verdadeiro para

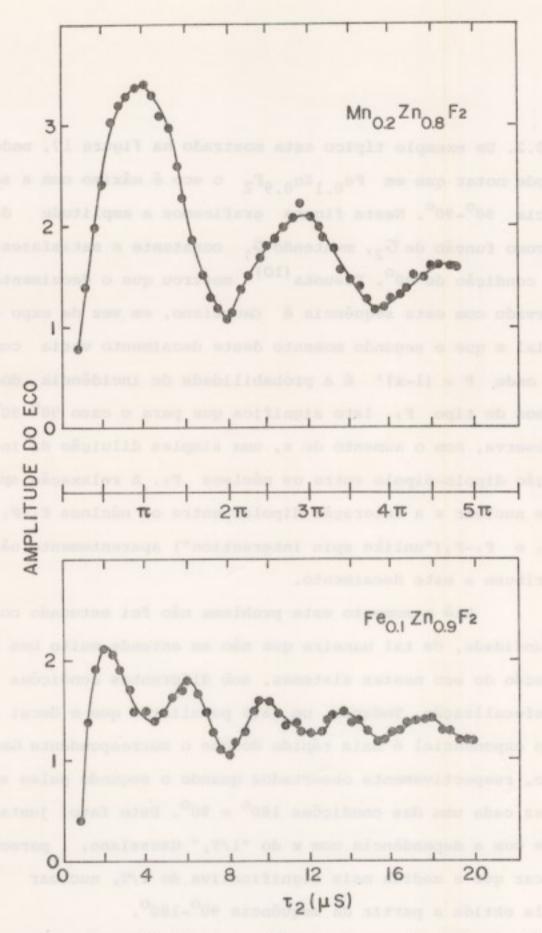


Figura 17 - Dependência da amplitude do eco de spins em função da largura \mathcal{T}_2 do segundo pulso da sequência. A largura do primeiro pulso $\mathcal{T}_1 = 2\mu s$ satisfaz a condição de 90° e é mantida constante. Temperatura ambiente.

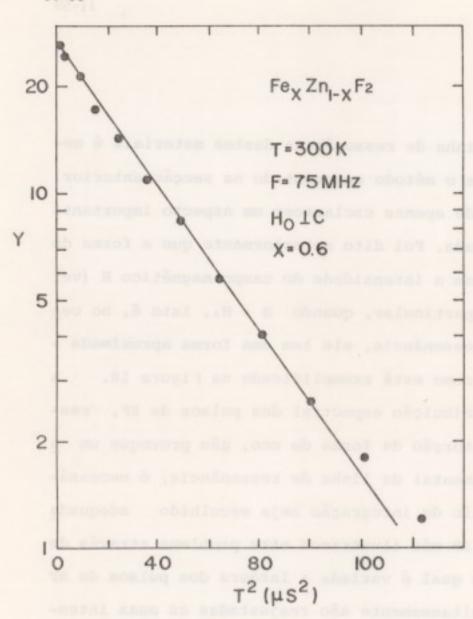
THE THE PROPERTY OF STORA E ORIGINA DE SÃO CARLOS - USP

 $x \ge 0.2$. Um exemplo típico esta mostrado na figura 17, onde se pode notar que em $Fe_{0.1}^{Zn}_{0.9}^{F_2}$ o eco é máximo com a se quência $90^{\circ}-90^{\circ}$. Nesta figura graficamos a amplitude do eco como função de G_2 , mentendo G_1 constante e satisfazendo a condição de 90° . Yasuoka (10) mostrou que o decaimento observado com esta sequência é Gaussiano, em vez de exponencial e que o segundo momento deste decaimento varia com \sqrt{P} , onde $P = (1-x)^3$ é a probabilidade de incidência dos núcleos do tipo F_0 . Isto significa que para o caso $90^{\circ}-90^{\circ}$ se observa, com o aumento de x, uma simples diluição da interação dipolo-dipolo entre os núcleos F_0 . A relaxação spin-rede nuclear e a interação dipolar entre os núcleos F_0-F_1 , F_0-F_2 e F_0-F_3 ("unlike spin interaction") aparentemente não contribuem a este decaimento.

Até o momento este problema não foi estudado com profundidade, de tal maneira que não se entende muito bem a formação do eco nestes sistemas, sob diferentes condições de refocalização. Todavia, um fato peculiar é que o decai — mento exponencial é mais rápido do que o correspondente Gaus siano, respectivamente observados quando o segundo pulso sa ti faz cada uma das condições 180° e 90°. Este fato, juntamente com a dependência com x do "1/T2" Gaussiano, parece indicar que a medida mais significativa do 1/T2 nuclear é aquela obtida a partir da sequência 90°-180°.

c) A linha de ressonância destes materiais é medida de acordo com o método apresentado na secção anterior. Gostariamos aqui de apenas esclarecer um aspecto importante da técnica utilizada. Foi dito anteriormente que a forma do eco se modifica com a intensidade do campo magnético H (ver a Figura 12). Em particular, quando H = Ho, isto é, no cen tro da linha de ressonância, ele tem uma forma aproximada mente Gaussiana, como está exemplificado na Figura 18. fim de que a distribuição espectral dos pulsos de RF, responsável pela distorção da forma do eco, não provoque um a largamento instrumental da linha de ressonância, é necessário que o intervalo de integração seja escolhido adequada mente. Na Figura 19 nós ilustramos este problema através de um experimento no qual é variada a largura dos pulsos de RF (AT e 2AT) e simultaneamente são reajustadas as suas intensidades, de maneira a manter válida a condição 900-1800.Quan do o intervalo de integração é suficientemente longo para cobrir toda a extensão temporal do eco, se observa que meia largura total da linha de ressonância (AH1/2) é independente de AT (e consequentemente também independente, da potência dos pulsos de RF). Esta é a situação correta, qual o experimento deve ser realizado.

Por outro lado, se erroneamente for utilizado um intervalo de integração insuficientemente longo para cobrir toda a extensão do eco, as suas componentes oscilantes não se cancelam, provocando o alargamento da ressonância. A Fi-



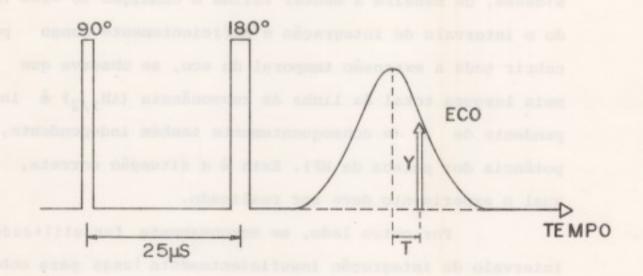


Figura 18 - A forma Gaussiana do eco é verificada para o caso em que H = H_O, isto é, no centro da linha de ressonância.

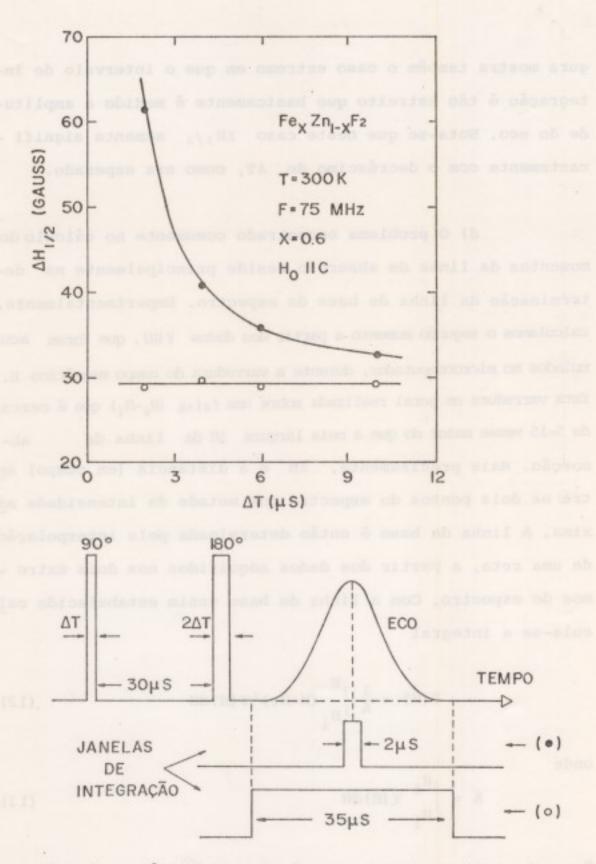


Figura 19 - Dependência da meia largura total da linha de ressonâ<u>n</u>
cia em função da largura dos pulsos de RF. Para cada
valor de ∆T a intensidade dos pulsos é reajustada para
manter a condição 90-180°.

gura mostra também o caso extremo em que o intervalo de integração é tão estreito que basicamente é medido a amplitude do eco. Nota-se que neste caso $\Delta H_{1/2}$ aumenta significantemente com o decréscimo de ΔT , como era esperado.

d) O problema encontrado comumente no cálculo dos momentos da linha de absorção reside principalmente na determinação da linha de base do espectro. Experimentalmente, calculamos o segundo momento a partir dos dados Y(H), que foram acumulados no microcomputador, durante a varredura do campo magnético H. Esta varredura em geral realizada sobre uma faixa (H_f-H_i) que é cerca de 5-15 vezes maior do que a meia largura AH da linha de absorção. Mais precisamente, AH é a distância (em campo) en tre os dois pontos do espectro com metade da intensidade má xima. A linha de base é então determinada pela interpolação de uma reta, a partir dos dados adquiridos nos dois extre mos do espectro. Com a linha de base assim estabelecida cal cula-se a integral

$$I(H) = \frac{1}{A} \int_{H_{\dot{1}}}^{H} (H-H_0)^2 Y(H) dH$$
 (12)

onde

$$A = \int_{H_{1}}^{H_{f}} Y(H) dH$$
 (13)

 $H_0 = \frac{1}{A} \int_{H_{i}}^{H_{f}} H Y(H) dH$

e

100.0 = 8

Este processo de integração elimina automaticamente todo o ruído de alta frequência presente no espectro, mas é altamente sensível às flutuações da linha de base, que ocorrem em tempos comparáveis ao tempo de varredura. Como o integrando de (12) é proporcional a (H-H0)2, ruídos de bai xa frequência ocorrendo nos extremos do espectro, contribui rão significantemente para I(H). Devido a este motivo, o re sultado do cálculo numérico deve ser cuidadosamente analisa do pelo experimentador em cada uma das medidas. Isto é feito a partir da apresentação da função calculada I(H) no ter minal de vídeo do microcomputador. A fim de ilustrar este ponto, mostramos na Figura (20) o gráfico que se esperaria visualizar se y(H) fosse uma Gaussiana ou uma Lorentziana. Em ambos os casos tomamos por simplicidade Ho = 0 e AH=1. Vejamos primeiro o comportamento de I(H) para a linha Gaus siana. Se a linha de base é corretamente escolhida o gráfi co mostra que nos limites H << - AH e H >> AH a função rapidamente converge para os limites 0 e o2 respectivamen te. Neste caso, o2 é o valor correto do segundo momento da linha Gaussiana. Entretanto, se a linha de base foi estimada com erro, I(H) não converge. Na figura exemplificamos duas situações em que o erro na determinação da linha base corresponde a -0.1% da intensidade de máxima da linha de ressonância. Embora este erro seja relativamente pequeno se verífica que as variações em I(H) no final da varredura atingem cerca de 50% do valor de o2. Em vista disto, o jul

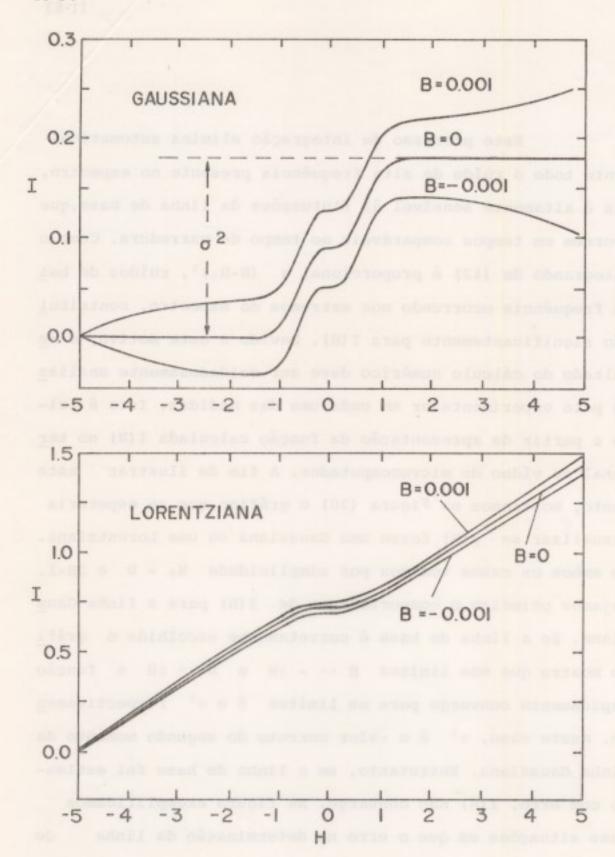


Figura 20 - Gráfico de I(H) para uma linha Gaussiana $Y(H) = \exp\left(-\left(2H/\Delta H\right)^2 \ln 2\right) + B , e para uma linha Lorentziana Y(H) = 1/(1 + <math>\left(2H/\Delta H\right)^2$) + B. Em ambos os casos $\Delta H = 1$

gamento do experimentador, frente ao resultado obtido deve ser muito cuidadoso.

Se a linha de absorção é Lorentziana a situação é mais complicada. I(H) diverge, independentemente da esco lha da linha de base. Contudo em muitos casos, a teoria prevê valores finitos de o² para linhas de absorção que são Lorentzianas dentro do intervalo de medida. Acontece, neste caso, que nos extremos da varredura, onde y(H) é pequeno para ser medido com precisão, a curva de absorção de ve decair mais rapidamente do que a Lorentziana. Em geral a análise dos resultados experimentais dependerá do modelo físico adotado em cada situação particular.

A Figura 21 mostra alguns resultados experimentais típicos. Como será discutido com detalhes no Capítulo 4, a linha de ressonância nos materiais estudados é aproximadamente Gaussiana, tanto acima como abaixo da temperatura de transição. Entretanto, a forma da linha se modifica quando T \approx T_N, onde uma parte do sinal aparentemente se move para os extremos do espectro. Neste caso, a forma Gaussiana não é apropriada para descrever o espectro observado mas contudo o valor de σ^2 permanece finito. Este ponto foi analisado cuidadosamente, a fim de nos certificarmos que a função I(ω) converge em toda a faixa de temperatura estudada.

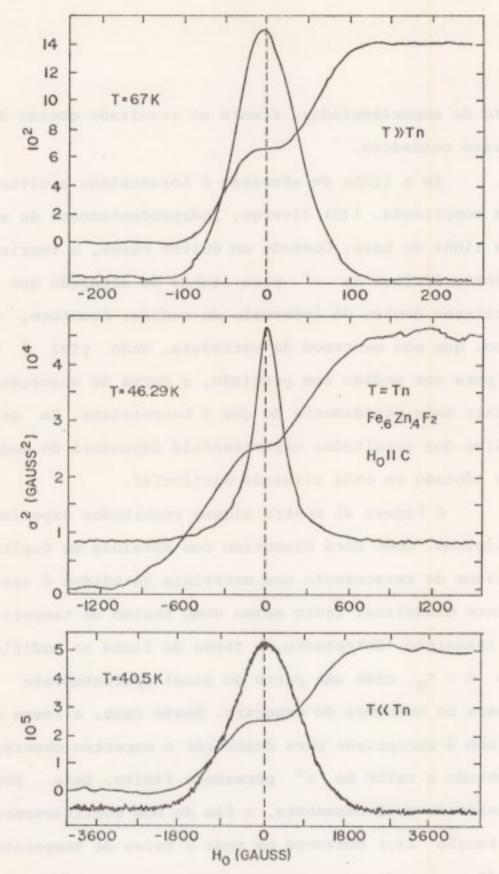


Figura 21 - Alguns resultados experimentais típicos, mostrando o pico de ressonância e o resultado do cálculo numérico de σ^2 através da expressão (12). Em T \approx T_n a linha tende a possuir uma forma Lorentziana.

REFERÊNCIAS

- 1 H.H. Sample, L.G.Rubin; ISA/76 conference
- 2 L.M. Pesley; Rev.Sci. Instrum. 50 1626(1979)
- 3 C.G.M. Kirby; Instrum. Soc. of America, 4 1511(1977)
- 4 L. Crovini, C.G.M. Kirby; Rev.Sci. Instrum. 41, 493 (1970).
- 5 A.Abragam, "The principles of Nuclear Magnetism", Ox ford University Press, Oxford, England (1961).
- 6 E.Fukushima, S.B.W. Roeder, "Experimental Pulse NMR - ANUTS and bolts Aproach", Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, USA (1981).
- 7 J.A. Gurley; "NMR experiment controller", thesis of Master In Scientific Instrumentation, University of California, UCSB (1980).
- 8 H. Yasuoka, S.P. Vernon. V. Jaccarino, J. Appl. Phys. 53 2707 (1982).
- 9 P. Thayamballi, D. Hone; Phys. Rev. B 21 1766 (1980).
- 10 H. Vasuoka; "Experimental work At UCSB", Report of activities, University of California, UCSB, NOV (1981).
- 11 J.W. Stout, L.M. Matarrese; Rev. Modern Phys. 25 338 (1953).

- 12 D.P. Belanger; "Linear Pirefringence Studies of Magnetic critical phenomena", PhD Thesis, Univer sity of California, UCSB (1981).
- 13 M. Tinkham; Proc. Royal Soc. (London) A236,535(1956).

. 107.043

5 - A.Abracian, "The orindista of Huchest Bannetise", Cg.

ford University Press, Outpet, Realand (1961).

- Distriction of the second of

Fided veleate are land, "discount willed her butter-

(1881) AND, as Phonomenous , was need to be a see

to stands . "milesines semulament - mer .value .A.L - s

Value of the Selection of Selection of Selection of Selection

of Calegorata, Desp (1980).

A - F. Vancoles, S. P. Vancouet, V. Jancouet, J. Jord. J. Phys. 51

Committee of the commit

. (ORE) awr. if a . war away spect of . alledayart . g - a

to Several Addition of Some Engineering and anney if a fit

are are assessment and assessment as a second as a

11 - J.W. Strot, L.W. Materresay New, Modern Phys. 25 138

CAPÍTULO III

RELAXAÇÃO NUCLEAR EM Mn_x Zn_{1-x} F₂ e Fe_x Zn_{1-x} F₂

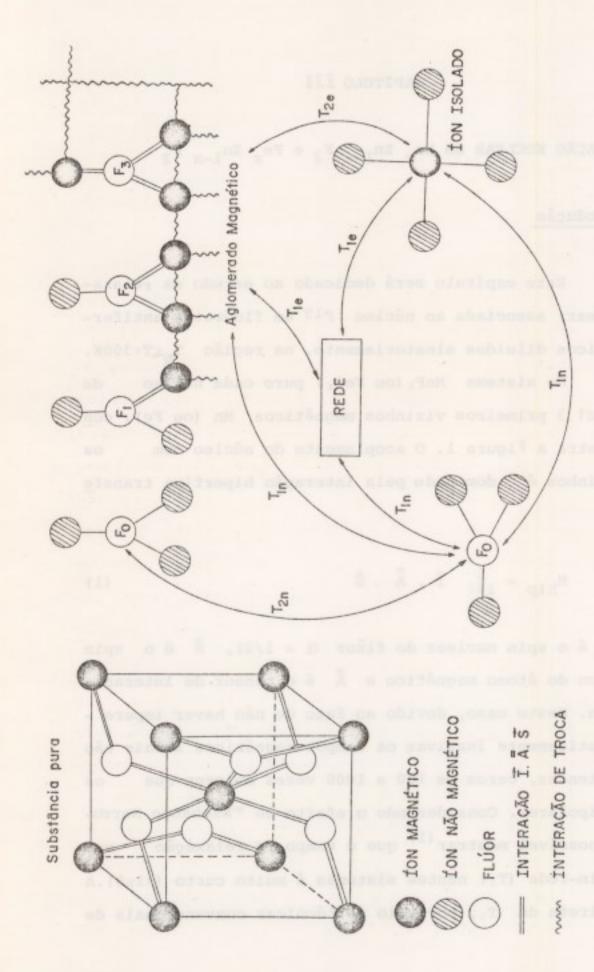
1 - Introdução

Este capítulo será dedicado ao estudo da relaxação nuclear, associada ao núcleo F^{19} em fluoretos antiferromagnéticos diluidos aleatoriamente, na região $T_{\rm N} \lesssim T < 300 {\rm K}$.

No sistema MnF₂ (ou FeF₂) puro cada núcleo de F¹⁹ possui 3 primeiros vizinhos magnéticos Mn (ou Fe), con forme mostra a Figura 1. O acoplamento do núcleo com os ions vizinhos é dominado pela interação hiperfina transferida:

$$H_{\text{hip}} = \frac{3}{12} \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S}$$
 (1)

onde $\vec{1}$ é o spin nuclear do flúor (I = 1/2), \vec{S} é o spin eletrônico do átomo magnético e \vec{A} é o tensor de interação hiperfina. Neste caso, devido ao fato de não haver impure - zas magneticamente inativas os campos magnéticos locais são muito intensos, cerca de 100 a 1000 vezes maiores que os campos dipolares. Considerando o efeito de "Exchange Narrowing" é possível mostrar (1) que o tempo de relaxação nuclear spin-rede (T1) nestes sistemas é muito curto ($<1\mu S$). A medida direta de T1, por meio de técnicas convencionais de



significado dos diferentes tipos de átomos de Fluor está explicado no capítulo II. T_{In} (T_{Ie}) representam processos de relaxação spin rede nuclear (eletrônico) e T_{2n} (T_{2e}) a relaxação spin spin nuclear (eletrônica). Figura 1 - Diagrama esquemático mostrando os principais processos de relaxação nuclear em (Mn Zn) F₂ e (Fe Zn) F₂.

ressonância pulsada, é impossível de ser realizada por ser da ordem do tempo morto do equipamento de medida. Somente com medidas indiretas, feitas através do estudo da linha de ressonância (2,3), é possível se obter uma estimativa razoável de T₁ nos materiais puros.

Nos cristais magneticamente diluidos em estudo, uma fração (1-x) dos íons Mn (ou Fe) é substituida por íons não magnéticos Zn. Aqui desempenha um papel bastante importante os núcleos que não possuem primeiros vizinhos magnéticos (núcleos Fo). Tais núcleos somente interagem com fons mais distantes através da interação dipolar, que é pequena quando comparada com a interação hiperfina a qual estão sujeitos os núcleos com 1, 2 ou 3 vizinhos magnéticos. Consequentemente, o tempo de relaxação spin-rede dos núcleos Fo pode ser suficientemente longo para ser observado através das técnicas de transiente. Por outro lado, a relaxação dos outros núcleos, caracterizada por um de caimento mais rápido, não pode ser observada experimental — mente por ocorrer durante o tempo morto do receptor.

A relaxação do núcleo F_O, pelo fato de ser passível de medida direta, é uma ferramenta poderosa na determinação da dinâmica dos spins eletrônicos. Neste capítulo
restringir-nos-emos a este tema, sendo que uma especial atenção será dada à dependência de T₁ com a concentração de
ions magnéticos e temperatura. Na fase paramagnética, os re
sultados experimentais serão comparados com uma teoria ba-

seada em aproximações de altas temperaturas do espectro de campos locais. Nós veremos também, que na região crítica o $1/T_1$, correspondente à ressonância F_0 , apresenta uma divergência em $T = T_N$. O estudo deste comportamento demonstra claramente a existência de efeitos de campo aleatório (4) nos antiferromagnetos diluidos.

2 - Aspectos Gerais da Relaxação Spin-Rede do Núcleo Fo

O valor médio do campo dipolar local, acrescido do campo externo, determina a frequência de Larmor dos $n\underline{u}$ cleos F_o . As flutuações deste campo local causam a relaxação nuclear.

Os mecanismos de modulação da interação dipolar se originam pelas flutuações térmicas dos spins eletrônicos, assim como pelas vibrações da rede, as quais causam mudanças nas coordenadas dos fons magnéticos relativos ao núcleo.

São vários os efeitos que podem produzir as flutuações térmicas dos íons magnéticos. Para que se possa ter uma visão realista nós devemos não somente considerar todas as interações relevantes, assim como compreender o efeito da diluição sobre a dinâmica dos spins eletrônicos. Cada íon, Mn(ou Fe), está sujeito a um campo local que é o resultante das interações de troca e dipolar com os íons vizinhos. Em princípio, como cada íon está cercado por uma configuração particular de primeiros, segundos, terceiros etc vizinhos, nós percebemos que o campo local poderá ter valo-

res distintos em cada sítio da rede. Portanto, as proprieda des magnéticas de um ion dependerão fortemente do seu posicionamento na rede cristalina.

Este problema parece ser, em princípio, extremamente complicado. Uma solução numérica, levando em conta to das as configurações possíveis, poderia ser conseguida utilizando métodos computacionais (5,6). Com relação a este par ticular enfoque do problema nos não pretendemos nos envol ver. Apresentaremos sugestões a futuros trabalhos e nos restringiremos a buscar uma solução analítica através da discussão de um modelo físico idealizado.

As interações Zeeman, dipolar e de troca entre os Ions magnéticos podem ser representados pelo Hamiltoniano:

onde as somas atuam somente sobre os sítios ocupados por fons magnéticos. As interações de troca isotrópicas se estendem sobre $Z_1 = 2$ primeiros vizinhos, $Z_2 = 8$ segundos vizinhos e $Z_3 = 4$ terceiros vizinhos. $\overset{\rightarrow}{\boldsymbol{r}}_{ij}$ é o vetor que conecta os sítios i e j e γ_e é o fator giromagnético. Os valores das constantes de troca, assim como os espaçamentos interatômicos em MnF₂ e FeF₂ estão dados na Tabela 1 do

capitulo II.

Agora faremos referência à Figura 1, na qual os principais processos de relaxação nuclear estão esquematiza dos. Nesta figura distinguimos apenas dois tipos de fons magnéticos. Em primeiro lugar aquelas que pertencem a aglomerados magnéticos e em segundo os "fons isolados". Estes últimos são os que possuem como segundos vizinhos somente fons Zn, com os quais não pode interagir magneticamente. A sua dinâmica é governada pela interação dipolar com fons mais distantes, interação de troca com primeiros ou terceiros vizinhos e pela relaxação spin-rede eletrônica.

Quando um número grande de íons estão acoplados entre si através da interação de troca dominante (J₂) eles constituem o que nós chamamos de aglomerados magnéticos. Ca da membro do aglomerado será denominado por "ion acopla do". Evidentemente, cada um destes íons estarão influenciados pelas propriedades magnéticas globais do aglomerado, que atua como um sistema de muitos corpos interagindo fortemente entre si. Cada íon estará individualmente caracterizado de acordo com o número de ligações ativas que o conectam ao aglomerado. Um dado íon em particular, que é membro do aglomerado simplemente porque possue uma ligação ativa pode ser classificado como fracamente acoplado, enquanto que outro íon cujos primeiros vizinhos são todos membros do aglomerado, estará fortemente acoplado. Além disto, os aglomerados diferente entre si tente en tamanho camo em forma Opinais al ligação entre entre si tente en tamanho camo em forma opinais.

mente abaixo do limite de percolação existirá uma distribui ção muito grande de diferentes configurações que certamente terão um comportamento magnético diferente daquele do aglomerado infinito.

Como vemos, o caso real é bastante complicado.Pa ra que seja possível sair deste impasse vamos procurar, de início, um modelo simplificado que permitirá levar em conta as contribuições mais importantes para a relaxação nuclear. Especialmente em altas concentrações a maioria dos spins per tencem a aglomerados magnéticos. Sendo assim, não está muito longe da realidade, supor que a dinâmica de qualquer spin, que participe da relaxação nuclear, esteja determinada pelo comportamento do aglomerado. Acima da temperatura de Neel (T > TN) o efeito da interação de troca entre os ions é produzir uma rápida reorientação dos spins eletrônicos. O espectro de Fourier destas flutuações está determinado pela interação de troca. Nós veremos mais adiante, em um cálculo mais detalhado, que omitindo-se as vibrações da rede, e em temperaturas tais que T >> TN, esta distribuição tem forma Gaussiana, centrada em frequência nula, cujo segundo momento é dado por

$$\langle \omega^2 \rangle = \omega_e^2 \quad \alpha \quad Z_i \quad J_2^2$$
 (2)

onde J_2 é a constante de troca e Z_1 é o número de ligações que conectam o spin particular i ao aglomerado (número de vizinhos magnéticos do íon i). Se os íons magnéticos estão aleatoriamente distribuidos, o efeito médio produzido por ω_e pode ser calculado através da substituição de Zi pelo seu valor médio

$$\overline{Z}_{i} = Z_{2} \times$$
 (2)

onde Z_2 é o número de coordenação do material puro e \times é a concentração de íons magnéticos. Portanto:

$$\omega_{2}^{2}(X) \quad \alpha \quad Z_{2} \quad J_{2}^{2} \quad X$$
 (3)

Nosso objetivo agora é estimar qual a contribuição destes íons para a relaxação spin-rede do núcleo F_o.Nos
so cálculo, embora grosseiro, terá a vantagem de nos fornecer subsidios para uma primeira análise dos resultados expe
rimentais que serão mencionados. Apesar de que um cálculo
mais preciso e detalhado destas idéias será realizado mais
adiante vale a pena, neste ponto, que nós adiantemos ao lei
tor algumas das conclusões. Nós veremos que o tempo de rela
xação nuclear T₁ é determinado pelas flutuações transversais do campo dipolar que atua sobre o núcleo. Sua densidade espectral na frequência Zeeman nuclear ω_o << ω_e, determina 1/T₁. Como resultado do cálculo nós obtemos:

$$\frac{1}{T_1} = \overline{n} \frac{D^2}{\omega_e(x)} \quad \alpha \quad x^{1/2} \tag{4}$$

onde π α x é o número médio de segundos vizinhos magnéticos com os quais o núcleo de flúor tem interação dipolar. D
é um número apropriado, característico da interação dipolar
eletron-núcleo.

Nós concluimos, de acordo com esta teoria simpli ficada, que 1/T, deve diminuir com a concentração. Convém salientar que esta conclusão é válida apenas em altas centrações, onde o número de fons isolados é muito pequeno. Isto porque, na dedução de (4) supusemos que todos os ions fazem parte de aglomerados magnéticos e que as suas contri buições à T, independem das características geométricas do aglomerado. Veremos adiante que os resultados experimentais obtidos em baixas concentrações não suportam esta idéia. De vido ao fato dos spins isolados estarem sujeitos a intera ções relativamente fracas, comparadas com a de troca entre segundos vizinhos, o seu espectro de campos locais se esten de até frequências bem menores que wa. Um maior peso espectral é portanto esperado nas baixas frequências que são requeridas para a relaxação do núcleo. Devido à sua distribuição espectral os ions isolados, mesmo sendo pouco numero sos, podem dominar a relaxação nuclear em concentrações inferiores a 50%.

Na próxima secção pretendemos fazer um breve his tórico dos estudos mais importantes realizados sobre este tema. Através de uma discussão sobre os principais resultados teóricos e experimentais pretendemos definir quais as nossas motivações para a realização deste trabalho.

3 - Origens do Problema

O primeiro experimento sobre a relaxação do nú - cleo F_o foi realizado por Borsa e Jaccarino em 1976 $^{(7)}$. Eles estudaram, na temperatura ambiente, a relaxação spin - -rede do núcleo F_o no antiferromagneto K Mn_{X} $\text{Mg}_{1-\text{X}}$ F_3 . Os resultados experimentais obtidos com várias concentrações, mostraram um significativo aumento em $1/T_1$ para X < 0.5. Este efeito foi atribuido ao aumento, proporcionalã $\text{X}(1-\text{X})^6$, do número de spins Mn isolados, ficando então estabelecida a importância do fon isolado na relaxação do núcleo.

Mais recentemente, Thayamballi e Hone (5) desen - volveram uma teoria microscópica da relaxação nuclear e cal cularam numericamente o decaimento da magnetização nuclear em K(Mn Mg)F, para diversas concentrações.

Em um outro trabalho, D'Ariano e co-autores (8) interpretaram que a componente exponencial do decaimento da
magnetização nuclear em K(Mn Mg)F3 era devido tanto à con
tribuição de ions Mn pertencentes a aglomerados, como tam
bém aos ions isolados. Eles sugeriram que estes últimos ions
influenciavam a relaxação nuclear através de um mecanismo de
difusão de spins.

A dependência com a concentração da relaxação nu clear em amostras policristalinas de Fe_xZn_{1-x}F₂ e Mn_x Zn_{1-x}F₂ foi estudada por Yasuoka, Vernon e Jaccarino⁽⁹⁾. Os resultados obtidos a 300°K e 77°K mostraram acentuadas

à T₁. O desvio no comportamento $1/T_1 \propto \chi^{1/2}$ em (Mn Zn)F₂ mostrou-se proporcional a x(1-x) 8 indicando que nas tempe raturas estudadas os ions Mn isolados dominam a relaxação nuclear em x < 0.4. Entretanto, atribuido a uma rápida relaxação spin-rede do Fe+ em temperaturas elevadas,os spins Fe, isolados não contribuem para a relaxação no (Fe Zn)F2. A 77° K, onde o T_1 eletrônico do Fe é longo, a dependên cia de 1/T, com x é virtualmente idêntica à observada no (Mn Zn)F2. Além disto, foi notada uma adicional redução no 1/T₁ em (Mn Zn)F₂ ä 77^OK. Este efeito foi evidente para X > 0.5, onde a contribuição dominante para a relaxação nu clear é proveniente dos aglomerados magnéticos. Foi sugerido que os efeitos de correlação entre pares de spins, associados ao surgimento da ordem de curto alcance, deveriam ser responsáveis por esta redução no 1/T, nuclear. Com bases semi - quantitativas pode-se explicar razoavelmente bem os resultados obtidos a 300°K, incluindo as diferenças no com portamento dos sistemas Fe e Mn, ficando demonstrada a impor tância do fon isolado na relaxação nuclear e que esta con tribuição não está relacionada ao limite de percolação.

Embora os mecanismos mais importantes que interveem na relaxação do núcleo F_O tenham sido apontados pe los autores citados acima, ainda há vários aspectos funda - mentais do problema a serem esclarecidos. Como exemplo, podemos citar os efeitos de correlação de pares observados em (Mn Zn)F₂ Também a determinação da dependência com a tempe ratura da contribuição do ion isolado em (Fe Zn)F₂ é um

problema interessante. Além disto, é importante estimar o <u>e</u> feito da anisotropia do Fe_{x} Zn_{1-x} F_{2} em $1/T_{1}$, assim co mo determinar o valor da frequência de troca, ω_{e} , nestes materiais, a partir dos nossos resultados experimentais.

4 - Descrição Fenomenológica da Relaxação Spin-Rede

Consideremos um conjunto de spins nucleares

I = 1/2, colocados na presença de um campo magnético unifor

me e independente do tempo.

Se o número de spins nos níveis Zeeman $M_{\rm I}$ = +1/2 e $M_{\rm I}$ = -1/2 valem respectivamente N^+ e N^- , a magnetiza- ção resultante será

$$M_Z = \frac{1}{2} \gamma_N + N \frac{N^- - N^+}{V}$$
(6)

onde V é o volume da amostra e o número total de spins $N = N^+ + N^-$ é conservado.

Mudanças nas populações dos níveis de energia podem ocorrer devido ao acoplamento dos spins com campos magnéticos dependentes do tempo. Supondo que a dependência temporal das populações N⁺ e N⁻ podem ser descritos pedas equações fenomenológicas

$$\frac{dN^{+}}{dt} = P^{-+}N^{-} - P^{+-}N^{+}$$
 (7a)

$$\frac{dN^{-}}{dt} = P^{+-}N^{+} - P^{-+}N^{-} \tag{7b}$$

vemos que a equação de movimento da magnetização será então dada por:

$$\frac{dM_{Z}}{dt} = -\frac{M_{Z} - M_{Z}^{O}}{T_{1}}$$
(8)

Na equação (7) introduzimos as probabilidades por unidade de tempo $P^{+-}(P^{-+})$ que o campo oscilante induza as transições entre os níveis Zeeman nucleares $+1/2 \rightarrow -1/2$ $(-1/2 \rightarrow +1/2)$. De acordo com esta notação a magnetização de equilíbrio M_Z^O e o tempo de relaxação spin-rede T_1 esta-rão determinados pelas equações:

$$M_{Z}^{O} = \frac{1}{2} \gamma_{n} \hbar \frac{N}{V} \frac{P^{-+} - P^{+-}}{P^{-+} + P^{+-}}$$
 (9a)

$$\frac{1}{T_1} = P^{+-} + P^{-+}$$
 (9b)

Existem vários mecanismos que podem contribuir para as probabilidades de transição. Como exemplo, consideremos o problema abordado na secção 2 em que o spin nuclear do átomo (não magnético) de fluor se acopla a spins eletrônicos através da interação dipolar. As flutuações térmicas do sistema eletrônico consiste no mecanismo de modulação do campo dipolar sentido pelos núcleos. Estas flutuações podem então provocar transições entre os níveis nucleares origi -

(EOL)

nando o processo de relaxação spin-rede.

O decaimento da componente z da magnetização nu clear pode ser, em geral, expressa por uma "função de rela-xação" ϕ_Z (t). Considerando que M_Z relaxa para um valor de equilíbrio não nulo, M_Z^O , nós temos:

$$\phi_{Z}(t) = \frac{M_{Z}^{O} - M_{Z}(t)}{M_{Z}^{O}}$$
 (10a)

Para o caso em estudo, no qual consideramos um sistema de N spins idênticos, não interagentes, $\phi_Z(t)$ é determinada pela solução da equação (8), que nos leva a um decaimento exponencial com um tempo característico T_1 , ou se ja:

$$\phi_{\rm Z}(t) \sim e^{-t/T_1}$$
 (10b)

A determinação de T₁ se resume então no cálc<u>u</u> lo das probabilidades de transição. Baseando-nos em um mod<u>e</u> lo microscópico do sistema de spins pretendemos agora determinar T₁ através de um método perturbativo.

5 - Cálculo de T

Suponhamos que o nosso sistema nuclear consiste em um único spin I = 1/2. Nós formularemos o problema considerando o Hamiltoniano

$$H = H_n + H_e + H'$$
 (11)

H_n e H_e são os Hamiltonianos independentes do tempo do núcleo e do sistema de spins eletrônicos, com auto funções (m> e (m> respectivamente. A interação H', considerada como uma perturbação, representa o acoplamento elétrons-núcleo e contém operadores de spin nuclear e eletrônico. Em geral, podemos expandir H' como

$$H' = -\gamma_n + \vec{i} \cdot \vec{h}$$

$$= -\gamma_n f \left[I_z h_z + \frac{1}{2} (I^+ h^- + I^- h^+) \right]$$
 (12)

onde h, contem apenas operadores de spin eletrônico e corresponde ao campo local atuando sobre o núcleo.

Suponhamos que em t=0 (tempo em que a perturbação foi "ligada") o sistema se encontrava no auto-estado lm,n> de (H_n+H_e) . Perguntamos, qual é a probabilidade de encontrá-lo em um outro auto-estado |m',n'>, em um instante t posterior $(m' \neq m)$.

O vetor de onda do sistema eletron-núcleo satisfaz à equação de Schroedinger

$$i \uparrow \frac{\partial \psi}{\partial t} = (H_n + H_e + H') \psi \tag{13}$$

Por conveniência vamos remover o Hamiltoniano

não perturbado de (13) através da transformação (esquema de interação):

$$\overline{\psi} = e^{i(H_n + H_e)t/\hbar} \psi$$
 (14)

onde $\overline{\psi}$ satisfaz à equação

$$i \, \hat{T} \, \frac{\partial \overline{\psi}}{\partial t} = \overline{H}^{\, r} \, \overline{\psi}$$
 (15)

com

$$\overline{H'} = e^{i(H_n + H_e) t/\hbar} H' e^{-i(H_n + H_e) t/\hbar}$$
 (16)

Uma solução da equação (15), até primeira or - dem em H' é dada por

$$\overline{\psi}(t) = \left[1 - \frac{i}{\overline{h}} \int_{0}^{t} \overline{H'}(t') dt'\right] \overline{\psi}(0) \qquad (17)$$

Lembrando que $\overline{\psi}(0) = |m,n\rangle$, a probabilidade de encontrar o sistema no estado $|m',n'\rangle$ no instante t se rá

$$W(t)_{m,n\to m',n'} = |\langle m',n'|\psi(t)\rangle|^2 = |\langle m',n'|\overline{\psi}(t)\rangle|^2$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' < m, n | \bar{H}'(t') | m'n' > < m, n' | \bar{H}'(t'') | m, n >$$

Na presença de um campo magnético externo $\rm H_0^{\ 2}$, independente do tempo, o Hamiltoniano nuclear será dominado pela interação Zeeman. Quantizando o spin na direção do campo aplicado nós temos:

$$H_{n} = -\gamma_{n} \, \text{fi} \, H_{o} I_{z} \tag{19}$$

Para um spin I = 1/2 o número quântico m pode assumir apenas dois valores. Isto é m = $\pm 1/2$. Denominan do $E_{1/2}$ e $E_{-1/2}$ as energias dos estados m = 1/2 e m = -1/2, respectivamente, a correspondente frequência de Larmor será dada por

$$\omega_0 = \frac{1}{K} \left(E_{-1/2} - E_{1/2} \right) = \frac{H_0}{\gamma}$$
 (20)

com estas considerações é fácil mostrar que (18) resulta em:

(21)

onde, para qualquer operador Q nós usamos a definição

$$\tilde{Q}(t) = e^{iH_e t/h} -iH_e t/h$$
(22)

De acordo com a equação (10), para calcular 1/T,

é necessário obter a média termodinâmica das probabilidades de transição entre os níveis nucleares, por unidade de tem po. Para obter tais médias multiplicamos a equação (21) pe lo peso estatístico do estado eletrônico inicial e somamos sobre todos os possíveis estados iniciais e finais. A sequir dividimos por t e fazemos o limite t $\rightarrow \infty$.

$$P_{-1/2}^{+} \rightarrow 71/2 = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{t} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_{n}/kT} W_{-1/2,n}^{+}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_{n}/kT}}$$
(23)

o que resulta em

$$P_{\stackrel{+}{\longrightarrow}/2 \rightarrow \overline{+}1/2} = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{t} \frac{\gamma_n^2}{4} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' e^{\frac{1}{t} \lim_{t \to \infty} (t' - t'')} \langle \tilde{h}_{\overrightarrow{+}}(t') \tilde{h}_{\overrightarrow{-}}(t'') \rangle$$
(24)

onde, com o símbolo < > denotamos a média termodinâmica ou mais precisamente, para um operador qualquer Q nós de finimos

$$\langle Q \rangle = \frac{\sum_{n}^{\infty} \langle n | e^{-H_e/kT} | n \rangle}{\sum_{n}^{\infty} \langle n | e^{-H_e/kT} | n \rangle} = \frac{T_R (e^{-H_e/kT})}{T_R (e^{-H_e/kT})}$$
(25)

Um caso particular muito importante que consideraremos é o de perturbações aleatórias estacionárias. Neste caso a função de auto-correlação possue a peculiaridade de ser invariante sob uma mudança na origem dos tempos, isto é

$$\langle \vec{h}_{+}(t') \vec{h}_{-}^{+}(t'') \rangle = \langle \vec{h}_{+}(t'-t'') \vec{h}_{-}^{+}(0) \rangle$$
 (26)

consequentemente, após uma simples mudança de variáveis,da da pela relação T = t' - t", é fácil verificar que

$$P_{\frac{+}{-}1/2,\overline{+}1/2} = \frac{\gamma_n^2}{4} \int_0^\infty d\tau \ e^{\frac{-1}{+}i\omega_0\tau} \langle \tilde{h}_{\tau}^{-}(\tau)\tilde{h}_{\tau}^{+}(0) \rangle$$
 (27)

A partir desta equação e utilizando a (9b) che gamos finalmente a uma expressão para 1/T1, ou seja

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2}{2} \int_0^\infty d\tau \left[e^{-i\omega_0 \tau} < \tilde{h}^-(\tau) \tilde{h}^+(0) > + e^{-i\omega_0 \tau} < \tilde{h}^+(\tau) \tilde{h}^-(0) > \right]$$

(28)

Caso $\langle \vec{h_+}(\tau) \vec{h_-}(0) \rangle$ decaia a zero muito rapidamente, enquanto sen $(\omega_0 t)$ é ainda desprezível, podemos aproximar esta última equação por

$$\frac{1}{T_1} = \gamma_n^2 \int_0^{\infty} d\tau \cos \omega_0 \tau < \{\tilde{h}^+(\tau)\tilde{h}^-(0)\} >$$
 (29)

O símbolo () denota o produto simetrizado dos operadores. Mais precisamente, para qualquer par de operadores A e B, definimos

$$\{A B\} = \frac{1}{2} (AB + BA)$$
 (30)

6 - A Fórmula de Moriya

na secção anterior para o caso particular do núcleo de fluor que possue primeiros vizinhos não magnéticos (núcleo F_o). Estes núcleos interagem com os spins Mn ou Fe somen te através de forças dipolares. A dinâmica do sistema eletrônico aparece formalmente na equação (29), na função de correlação das componentes transversais do campo local. A dependência temporal dos operadores $\tilde{h}^{\frac{1}{2}}(\tau)$ é governada pelo Hamiltoniano H_e , que descreve as interações entre os spins.

O cálculo de T₁ neste sistema foi primeiramen te realizado por Moriya ⁽¹⁰⁾. O nosso propósito nesta secção é dar um breve resumo de sua teoria, destacando os pon tos mais importantes na determinação de T₁ na fase paramagnética.

O campo local definido na equação (12), origina do pela interação dipolar elétron-núcleo pode ser escrito como

$$\vec{h} = -\gamma_e \vec{h} \sum_{i=1}^{M} \frac{1}{r_i^3} \left[\vec{s}_i - 3 (\vec{s}_i \cdot \hat{r}_i) \hat{r}_i \right]$$
 (31)

onde ri é o versor posição do spin i relativo ao núcleo e M é o número total de spins eletrônicos.

Vamos agora denotar por α,β e γ os cossenos diretores do campo externo \vec{H}_{0} com relação a um sistema de coordenadas X, Y, Z arbitrariamente escolhido. Analoga - mente, definimos α_{i} , β_{i} e γ_{i} como os cossenos diretores

do versor posição \hat{r}_i , em relação ao mesmo sistema de coordenadas usado para α , β e γ .

A partir da expressão (31) podemos explicitar as componentes transversais h^{\pm} introduzidas em (12). A seguir, com o auxílio da fórmula geral (29) determinamos $1/T_1$:

$$\frac{1}{T_{1}} = \frac{1}{2} \left(\gamma_{e} \gamma_{n} \tilde{h} \right)^{2} i^{\frac{N}{2}} \frac{1}{r_{1}^{6}} \int_{-\infty}^{\infty} dt \cos_{0} t,$$

$$\cdot \left[F_{i} < \{ \tilde{S}_{i}^{Z}(t) \tilde{S}_{i}^{Z}(0) \} > + \frac{1}{2} F_{i}^{*} < \{ \tilde{S}_{i}^{+}(t) \tilde{S}_{i}^{-}(0) \} > \right] \tag{32}$$

com (10)

$$F_{i} = (1-6\gamma_{i}^{2}) (1-\gamma^{2}) + 9\gamma_{i}^{2} [1-(\alpha_{i}^{2}\alpha^{2}+\beta_{i}^{2}\beta^{2}+\gamma_{i}^{2}\gamma^{2})]$$

$$+ 6(1-3\gamma_{i}^{2}) (\alpha_{i}\alpha\gamma_{i}\gamma + \beta_{i}\beta\gamma_{i}\gamma) - 18\gamma_{i}^{2}\alpha_{i}\alpha\beta_{i}\beta \qquad (33a)$$

$$F_{\bf i}' = 1 + \gamma^2 + 9(1 - \gamma_{\bf i}^2) \left[1 - (\alpha_{\bf i} \alpha + \beta_{\bf i} \beta + \beta_{\bf i} + \gamma_{\bf i} \gamma)^2 \right]$$

$$-6[1-\gamma_{\dot{1}}^{2}-(\alpha_{\dot{1}}\alpha+\beta_{\dot{1}}\beta)^{2}-\alpha_{\dot{1}}\alpha\gamma_{\dot{1}}\gamma-\beta_{\dot{1}}\beta\gamma_{\dot{1}}\gamma] \tag{33b}$$

$$F_{i} + F_{i}^{*} = 5 - 3(\alpha_{i}\alpha + \beta_{i}\beta + \gamma_{i}\gamma)^{2}$$
 (33c)

Na dedução de (32) foram desprezadas as correla ções temporais entre pares de spins, isto é, termos do tipo $\langle S_i(t)S_j(0) \rangle$ com $i \neq j$. Em experimentos realizados com amostras policristalinas mede-se o valor médio de $1/T_1$ sobre todas as orientações possíveis dos eixos X, Y e Z, relativas à direção do campo externo. Neste caso, a média angular dos coeficientes F_1 e F_1^1 sobre todos os valores possíves de a, β e γ resulta em

$$\langle F_i \rangle_{H_0} = \frac{2}{3} + 2\gamma_i^2$$
 (34a)

$$\langle F_{i}^{!} \rangle_{H_{0}} = \frac{10}{3} - 2\gamma_{i}^{2}$$
 (34b)

de onde conclui-se que, para uma amostra policristalina

$$\frac{1}{T_{1}} = \frac{1}{2} (\gamma_{e} \gamma_{n} \tilde{h})^{2} \sum_{i=1}^{M} \left\{ \frac{1}{r_{i}^{6}} \int_{-\infty}^{\infty} dt \cos \omega_{0} t \right\}.$$

$$\cdot \left[(\frac{2}{3} + 2\gamma_{i}^{2}) < \{\tilde{S}_{i}^{Z}(t) \tilde{S}_{i}^{Z}(0)\} > + \frac{1}{2} (\frac{10}{3} - 2\gamma_{i}^{2}) < \{\tilde{S}_{i}^{+}(t) \tilde{S}_{i}^{-}(0)\} > \right] \}$$

Mais ainda, se as funções de correlações forem isotrópicas, isto é

$$\langle \tilde{S}_{i}^{X}(t) \tilde{S}_{i}^{X}(0) \rangle = \langle \tilde{S}_{i}^{Y}(t) \tilde{S}_{i}^{Y}(0) \rangle = \langle \tilde{S}_{i}^{Z}(t) \tilde{S}_{i}^{Z}(0) \rangle$$
 (36)

o tempo de relaxação será determinado por uma expressão ain da mais simples

$$\frac{1}{T_{i}} = 2 \left(\gamma_{e} \gamma_{n} \tilde{h} \right)^{2} \sum_{i=1}^{M} \frac{1}{r_{i}^{6}} \int_{-\infty}^{\infty} dt \cos \omega_{0} t \langle \tilde{S}_{i}^{z}(t) \tilde{S}_{i}^{z}(0) \rangle$$
 (37)

7 - O Efeito da Diluição

Conforme vimos na seccão anterior, a expressão (32) fornece a contribuição, até primeira ordem em pertur bação, de um dado núcleo para a relaxação nuclear. Vimos tam bém anteriormente, na secção 4, que núcleos idênticos con tribuem iqualmente para a relaxação resultando em um decai mento da magnetização que node ser descrito através de uma função de relaxação exponencial. Como cada núcleo, situado em uma posição \vec{r}_n , relaxa exponencialmente em um tempo ca racterístico T_{1n} a função relaxação ϕ (t) resultante é cal culada somando-se as contribuições ϕ_n (t) individuais de ca da núcleo n, ou seja

$$\phi(t) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} \phi_n(t) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} e^{-t/T_{1n}}$$
(38)

onde N é o número total de núcleos do tipo F₀. Desta forma
o decaimento de ϕ (t) não será governado por uma simples
exponencial, mas sim por uma soma delas. Mais explicitamen
te

$$\phi(t) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} \begin{bmatrix} M & -\epsilon_{i}R_{in}t \\ \pi & e^{-\epsilon_{i}R_{in}t} \end{bmatrix}$$
(39)

onde, a fim de introduzirmos a produtória sobre os M pon tos da rede, definimos $\varepsilon_{\dot{1}}$ = 1 caso o sítio i estiver ocupa

do por um îon magnético e ε_i = 0 caso contrário.

A constante R_{in}, calculada a partir de (32), dã a contribuição do fon i para a relaxação do núcleo n.

$$R_{in} = \frac{1}{2} (\gamma_e \gamma_n h)^2 \frac{1}{r_{in}^6} \left[F_{in} G_i^2(\omega_0) + F_{in}'(G_i^2(\omega_0) + G_i^2(\omega_0)) \right]$$
(40)

onde \overrightarrow{r}_{in} é o vetor posição que liga o núcleo n ao spin i e $G_i^\mu(\omega_0)$ é a amplitude da densidade espectral da componente μ do spin eletrônico i na frequência de Larmor nuclear.

$$G_{\underline{i}}^{\mu}(\omega_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \cos \omega_0 t \langle \widetilde{S}_{\underline{i}}^{\mu}(t) \widetilde{S}_{\underline{i}}^{\mu}(0) \rangle dt$$
 (41)

A dependência temporal do operador $s_i^\mu(t)$ é, de acordo com (22), ditada pelo Hamiltoniano H_e , que descreve todas as interações a que o spin i está sujeito. Além da interação Zeeman com o campo externo, este ion se acopla com os seus vizinhos, via interações de troca e dipolar. Como resultado, a dependência temporal da função de auto-correlação de um dado spin i será influenciada pela particular configuração de vizinhos que circundam este spin em consideração. A uma dada concentração x de fons magnéticos uma específica configuração, a qual denotamos pelo índice k, tem uma certa probabilidade $P_k(x)$ de ocorrer. Isto em outras palavras quer dizer que existe na amos

tra uma fração não nula $P_k(x)$ de spins eletrônicos com idênticas vizinhanças, do tipo k. Portanto todos estes fons, cada um identificado por um Índice i diferente, terão uma mesma densidade espectral $G_k^\mu(w_0)$. Salientamos que agora o Índice k não mais específica um spin em particular, mas sim o "tipo" de vizinhança que é comum a todos eles.

Esta argumentação nos sugere uma mudança na no tação que foi utilizada ao escrever as equações (29-41). Entretanto, a seguinte dúvida pode surgir de imediato: sen do que, em uma amostra macroscópica, diluida aleatoriamen te, o número total de configurações possíveis é virtual mente da mesma ordem que o número de lons magnéticos, qual a vantagem em se efetuar uma troca de índices, como sugeri do? A resposta a esta pergunta não é trivial. Todavia, co mo não estamos buscando uma solução exata do problema, mas sim uma aproximação realista podemos argumentar o te. As interações de troca, envolvidas na determinação da dinâmica de um dado spin i, devido a sua própria caracte rística intrínsica, não atingem além de segundos ou tercei ros vizinhos. As interações dipolares contudo, podem ter um alcance maior e portanto, configurações que quanto a ocupação de sítios mais distantes ao ion central podem contribuir diferentemente. Veremos na seccão seguin te, que o efeito da interação dipolar sobre a densidade espectral $G_{i}^{\mu}(\omega_{0})$ aparece formalmente no cálculo de somas

do tipo \mathbf{r}' $\frac{\mathbf{D}_{ij}^{2}}{\mathbf{r}_{ij}^{6}}$, onde \mathbf{r}_{ij} é a distância que separa fon central i ao vizinho j e Dij é um número apropriado, característico da interação. (A soma restrita I' é ser calculada sómente sobre os sítios ocupados com impure zas magnéticas). Como a influência dos sítios vizinhos de cresce com a sexta potência da distância, vemos que a con tribuição dos ions mais distantes será desprezivel na de terminação da densidade espectral do fon central. A rigor veremos que não é necessário ir além de terceiros vizinhos para a classificação de "configurações distintas", o queremos dizer, mais precisamente, que a função de auto-cor relação de um spin i é aproximadamente independente da ma neira na qual os seus quartos, quintos, etc vizinhos este jam arranjados. Isto não quer dizer que tais vizinhos não serão levados em consideração; pelo contrário, suas con tribuições serão levadas em conta, porém de maneira apro ximada. Com relação à soma dipolar, mencionada anteriormen te, podemos separá-la em uma soma sobre os primeiros, segun dos e terceiros vizinhos e em uma outra sobre os sítios restantes. Esta última parcela pode ser calculada aproxima damente considerando que a soma sobre sítics magnéticos pode ser reescrita como x I Dij/rij, onde esta nova so ma é efetuada sobre todos os sítios. Em suma, a uma dada concentração x, nossa aproximação consiste em dizer que so mente o valor médio da contribuição dos vizinhos distantes

será computada no cálculo de $G_{i}^{\mu}(\omega_{0})$.

De acordo com esta discussão, as configurações a serem consideradas no cálculo das funções de correlação são apenas aquelas que diferem entre sí na disposição dos primeiros, segundos e terceiros vizinhos. Como o número de tais vizinhos é reduzido (um total de 14 em MnF2 e PeF2)fi ca justificada a mudanca de notação que foi sugerida ini cialmente. Entretanto, um total de 214 configurações é ain da um número demasiadamente grande para um cálculo analíti co. Nos veremos na secção 9, que todas estas configurações podem ser condensadas em quatro grupos distintos. Cada um destes grupos representa a contribuição média de um conjun to de configurações, que influenciam a relaxação do spin central através de processos idênticos. Deste ponto de vis ta é extremamente vantajoso denotar a densidade espectral de um dado sítio da rede na forma $G_k^\mu(\omega_0)$, onde $k=1\ldots L$ é o indice que classifica o sitio de acordo com o "tipo" de vizinhança que ele possui. A dinâmica do ion será então es pecificada pelo indice k.

Pretendemos agora, reescrever a função de rela xação (39) de uma maneira mais apropriada. O truque é, ao invês de fazer a soma sobre núcleos, nos considerarmos um núcleo apenas, fixo na origem do sistema de coordenadas e somar sobre todas as 2^M configurações dos M sítios vizinhos. A invariância translacional da rede cristalina autoriza este procedimento. A probabilidade de uma configura

cão, possuindo q posições ocupadas por ions magnéticos, ocorrer é $x^q(1-x)^{M-q}$. A contribuição desta configuração a $\phi(t)$ será

$$\phi_{C}(t) = \begin{bmatrix} x^{q} & q & -R_{i}t \\ x^{q} & \pi & e^{-R_{i}t} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} (1-x)^{M-q} & T & 1 \\ x^{q} & \pi & 1 \end{bmatrix}$$
 (42)

nesta equação consideramos que R_i = 0 para sítios ocupa dos por ions não magnéticos. Não é dificil mostrar que

$$\phi(t) = \sum_{C=1}^{2^{M}} \phi_{C}(t) = \frac{M}{\pi} \left[(1-x) + x e^{-R_{i}t} \right]$$
 (43)

Assumindo a hinótese de que existem apenas L tipos diferentes de sítios e que cada tipo ocorre com uma probabilidade P_k , com Σ P_k = x, podemos escrever k=1

$$\phi(t) = \prod_{i=1}^{M} \left[(1-x) + \sum_{k=1}^{L} P_k e^{-R_{ik}t} \right]$$
 (44)

onde o número

representa a contribuição para a relaxação nuclear, resul

tante de um ion cuja dinâmica é do tipo k, ocupando a posicão i da rede cristalina.

Como veremos adiante, os resultados experimentais serão apresentados como valores de 1/T1, característicos de decaimentos exponenciais puros. Na realidade, o que se mede experimentalmente é a derivada inicial do 10 garítmo do decaimento da magnetização. Um pequeno tempo morto, da ordem de 1-10 useg é perdido na recuperação do receptor, logo após a aplicação dos pulsos de radio- frequência. Com esta definição experimental para 1/T1 encontramos que:

$$\frac{1}{T_1} = \left[-\frac{d}{dt} \ln \phi(t) \right]_{t=0}^{\infty} = \sum_{i=1}^{M} \sum_{k=1}^{L} P_k R_{ik}$$
 (46)

de onde finalmente obtemos

$$\frac{1}{T_{i}} = \frac{1}{2} \left(y_{e} y_{n}^{*} h \right)^{2} \left(\sum_{i=1}^{M} \frac{F_{i}}{r_{i}^{c}} \right) \left(\sum_{k=1}^{L} P_{k} G_{k}^{2} (\omega_{0}) \right) \\
+ \frac{1}{2} \left(y_{e} y_{n}^{*} h \right)^{2} \left(\sum_{i=1}^{M} \frac{F_{i}^{'}}{r_{i}^{c}} \right) \left(\sum_{k=1}^{L} P_{k} \cdot \frac{[G_{k}^{x} (\omega_{0}) + G_{k}^{y} (\omega_{0})]}{2} \right) \\
+ \frac{1}{2} \left(y_{e} y_{n}^{*} h \right)^{2} \left(\sum_{i=1}^{M} \frac{F_{i}^{'}}{r_{i}^{c}} \right) \left(\sum_{k=1}^{L} P_{k} \cdot \frac{[G_{k}^{x} (\omega_{0}) + G_{k}^{y} (\omega_{0})]}{2} \right)$$

8 - Função de Auto Correlação

Nas seccões anteriores vimos que o tempo de rela xação spin-rede nuclear T_i é determinado em termos das fun cões de correlação temporal do tipo

$$g_{i}^{\mu}(t) = \langle \widetilde{S}_{i}^{\mu}(t) \widetilde{S}_{i}^{\mu}(0) \rangle = \langle e^{iH_{e}t/\hbar} S_{i}^{\mu} e^{-iH_{e}t/\hbar} S_{i}^{\mu} \rangle$$
 (48)

onde $\mu = x,y,z$ são as componentes cartesianas e o índice i denota o spin em consideração.

Para um operador Q qualquer o símbolo <Q> significa a média térmica de Q. O método originalmente desenvolvido por Van Vleck (11) é frequentemente usado no cálculo de <Q>. O método é aplicável a sistemas em equilíbrio termo dinâmico e consiste basicamente na expansão da matriz den sidade em série de potências no parâmetro $\beta(\beta = 1/kT)$. Em geral o valor médio de Ω é definido por

$$\langle Q \rangle = \frac{T_R(\rho Q)}{T_R(\rho)}$$
(49)

No equilíbrio termodinâmico a matriz densidade vale

$$\rho = e^{-\beta H_e} = 1 - \beta H_e + \frac{1}{2} \beta^2 H_e^2 + \dots$$
 (50)

de onde obtemos

a notação utilizada < >0 significa, por exemplo

$$< H_e^n Q >_0 = \frac{T_R(H_e^n Q)}{T_R(1)}$$
 (52)

uma expressão final, até a ordem desejada, pode ser obtida a partir de (51).

Os experimentos que inicialmente desejamos comparar com a nossa teoria foram realizados na temperatura ambiente, muito acima da temperatura de Néel. Neste caso é ainda possível obter bons resultados teóricos considerando apenas o primeiro termo da série (51). Com esta hipótese, conhecida como "aproximação de altas temperaturas" nós que remos dizer que

$$\langle Q \rangle \simeq \frac{T_{R}(Q)}{T_{R}(I)}$$
 (53)

a fim de simplificar a notação usaremos, ao longo desta secção o sinal de iqualdade, embora saibamos que ele é vá lido somente em temperaturas tais que T >> T_N. Mesmo neste limite é em geral muito difícil de calcular as funções de correlação exatamente; entretanto existem métodos que per mitem a realização de aproximações apropriadas.

Em um primeiro método, seguindo o procedimento tradicional ⁽¹⁰⁾, podemos aproximar a função de auto-correlação, em qualquer instante t,por uma extrapolação exponencial do seu comportamento próximo at = 0. No segundo método, seguimos um procedimento perturbativo ⁽¹²⁾. Neste caso nos consideramos a interação do ion central i com os restantes como perturbação. Em ambos os casos é necessário conhecer apenas a transformada de Fourier de g(t) na frequência de correlação, características das interações de troca e dipolar são várias ordens de grandeza maiores que w₀. Sendo assim, é requerido somente a transformada de Fourier de g(t) na frequência nula.

a) Expansão para Tempos Curtos

Expandindo e em série de potências em tobtemos até segunda ordem:

$$\langle \tilde{S}_{i}^{\mu}(t) \tilde{S}_{i}^{\mu}(0) \rangle = \langle S_{i}^{\mu} S_{i}^{\mu} \rangle + \frac{it}{\hbar} \langle [H_{e}, S_{i}^{\mu}] S_{i}^{\mu} \rangle +$$

$$+\frac{t^2}{2t^2}\langle [[H_e,S_i^{\mu}],H_e]S_i^{\mu}\rangle$$
 (54)

Cada termo desta série poderia ser calculado em série de potências em β , como descrito anteriormente. Usan do a propriedade cíclica do traco de operadores, obtemos em T >> T_N :

$$g_{i}^{u}(t) = \left\langle S_{i}^{\mu} S_{i}^{\mu} \right\rangle \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\left\langle \left[\mathcal{H}_{e}, S_{i}^{u} \right]^{2} \right\rangle}{t^{2} \left\langle S_{i}^{\mu} S_{i}^{\mu} \right\rangle} t^{2} \right]$$
(55)

os dois termos entre colchetes podem ser considerados como o comportamento assintótico de uma distribuição Gaussia na do tipo:

$$g_{i}^{\mu}(t) = \langle S_{i}^{\mu} S_{i}^{\mu} \rangle e^{-\frac{1}{2} \langle w_{i}^{\mu^{2}} \rangle t^{2}}$$
 (56)

onde:

$$\langle w_i^{\mu 2} \rangle = -\frac{\langle [H_e, S_i^{\mu}]^2 \rangle}{h^2 \langle S_i^{\mu} S_i^{\mu} \rangle}$$
 (57)

em altas temperaturas os spins distribuem-se isotropicame \underline{n} te, isto $\underline{\tilde{e}}$

Para o cálculo final de (57) precisamos supor explicitamente a forma de H_e. Trataremos a seguir dois exemplos, o da interação de troca e o da interação dipolar. É importante salientar que este método não permite uma determinação muito precisa de «w²». Em geral, para t²» 1/«w²» a função de auto-correlação decai mais lentamen te (13) do que o esperado pela forma Gaussiana em (56).0 cál culo de termos de ordem superior, na expansão (54), assim como o conhecimento de um modelo apropriado para descrever os processos de difusão (13), são necessários para caracterizar o comportamento de g(t) em tempos longos.

Exemplo 1: Interação de Troca

Suponhamos que a interação entre os spins possam

ser descrita pelo Hamiltoniano de troca:

$$H_{e} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \\ j \\ k \neq j}} \sum_{\substack{k \neq j}} J_{kj} \dot{s}_{k} \cdot \dot{s}_{i}$$
 (59)

De acordo com (56) e (57) a função de auto - cor relação de um particular spin i será isotrópica. Mais pre cisamente

$$\langle \tilde{S}_{i}^{\mu}(t) \tilde{S}_{i}^{\mu}(0) \rangle = \frac{1}{3} S(S+1) e^{-\frac{1}{2} \omega_{e_{i}}^{2} t^{2}}$$
(60)

onde a frequência de troca ω_{ei} , característica do spin i, \tilde{e}

$$\omega_{\text{ei}}^2 = \frac{2}{3} \frac{S(S+1)}{\mathsf{t}^2} \sum_{j \neq i} J_{ij}^2 \tag{61}$$

A transformada de Fourier de (60) na frequência Zeeman nuclear ω_0 << $\omega_{\rm e}$ resulta em

$$G_{i}^{*}(\omega_{0}) = G_{i}^{Y}(\omega_{0}) = G_{i}^{Z}(\omega_{0}) = \frac{\sqrt{2\pi}}{3} \frac{S(S+1)}{\omega_{ei}}$$
 (62)

Exemplo 2: Interação Dipolar

tre os spins é dipolar, isto é

$$\mathcal{H}_{e} = \frac{1}{2} \gamma_{e}^{2} t_{i}^{2} \sum_{k \neq j} \sum_{k \neq j} \left[\vec{S}_{i} \cdot \vec{S}_{k} - 3 (\vec{S}_{j} \cdot \hat{r}_{jk}) (\vec{S}_{k} \cdot \hat{r}_{jk}) \right] - \frac{1}{r_{ik}^{3}}$$
(63)

Após um cálculo simples, porém cansativo, nos encontramos a partir de (56-57) que

$$\langle \tilde{S}_{i}^{\mu}(t) \, \tilde{S}_{i}^{\mu}(0) \rangle = \frac{1}{3} \, S(S+1) \, e^{-\frac{1}{2} \left(\omega_{di}^{\mu} \right)^{2} t^{2}}$$
, (64)

sendo que, cada componente da frequência dipolar vem dada por uma expressão do tipo

$$(\omega_{di}^{\mu})^{2} = \frac{1}{3} \gamma_{e}^{4} h^{2} S(SH) \sum_{j \neq i} \frac{5 - 3(\gamma_{ij}^{\mu})^{2}}{r_{ij}^{6}}$$
(65)

onde γ_{ij}^{X} , γ_{ij}^{Y} e γ_{ij}^{Z} são respectivamente os cossenos direto res do vetor posição \vec{r}_{ij} , com relação aos eixos x,y e z respectivamente. Eles satisfazem a condição $\Sigma (\gamma_{ij}^{\mu})^2 = 1$.

Entretanto, para uma aplicação destes resultados ao nosso problema particular, a interação Zeeman eletrônica não pode ser desprezada. A sua frequência característica ($\omega_{\rm S}$) é maior do que a frequência dipolar relevante, para campos de ordem de 15 kGauss ($\omega_{\rm S}/\omega_{\rm d}$ \approx 10). Seu

efeito é deslocar o espectro de frequências das componentes transversais de q(t) por uma quantidade iqual a $\omega_{\rm s}$. Desta maneira espera-se obter em ω_0 uma pequena densidade espectral proveniente das flutuações transversais do campo local. Neste caso, somente a componente longitudinal $G_1^Z(\omega_0)$ é relevante para a relaxação. Para uma amostra policitatalina nos obtemos:

$$G_{\mathbf{i}}^{\mathbf{X}}(\omega_{0}) = G_{\mathbf{i}}^{\mathbf{Y}}(\omega_{0}) = 0$$

$$G_{\mathbf{i}}^{\mathbf{Z}}(\omega_{0}) = \frac{\sqrt{2\pi}}{3} \frac{S(S+1)}{\omega_{di}}$$
(66)

onde:

$$\omega_{di}^{2} = \frac{4}{3} \gamma_{e}^{4} t_{h}^{2} S(S+1) \sum_{j \neq i} \frac{1}{\gamma_{ij}^{6}}$$
 (67)

b) Expansão em cumulantes

Utilizaremos nesta secção o metodo originalmente desenvolvido por Kubo e Tomita⁽¹²⁾, aplicado ao cálculo da função de auto-correlação de um particular spin i.

Como ponto de partida, o Hamiltoniano do nosso problema pode ser escrito como:

$$H_{e} = H_{0} + H_{1} + H^{*}$$
 (68)

ser desprezado no cálculo das médias térmicas (o que é razoável quando o acoplamento H' é fraco):

$$\langle Q \rangle \simeq \frac{\sum_{n,m} \langle n,m| e^{-(H_0 + H_1)/kT} Q | n,m \rangle}{\sum_{n,m} \langle n,m| e^{-(H_0 + H_1)/kT} | n,m \rangle}$$
(72)

A seguir definimos o operador (esquema de intera cões).

$$S_{i}^{\mu}(t) = e^{-i(H_{0}+H_{1})t/\hbar} S_{i}^{\mu}(t) e^{i(H_{0}+H_{1})t/\hbar}$$
(73)

cuja evolução temporal é ditada pela equação de movimento

$$\frac{d}{dt} \hat{S}_{i}^{\mu}(t) = \frac{i}{\hbar} \left[\hat{\mathcal{H}}'(t), \hat{S}_{i}^{\mu}(t) \right]$$
 (74)

com

$$\hat{H}'(t) = e$$
 $i(H_0+H_1)t/\hbar$
 $i(H_0+H_1)t/\hbar$

(75)

tramos a sua solução formal:

$$\hat{S}_{i}^{\mu}(t) = S_{i}^{\mu} + \frac{i}{\hbar} \int_{0}^{t} [\hat{H}'(t), \hat{S}_{i}^{\mu}(t)] dt'$$
 (76)

Esta equação integral pode ser resolvida através de iterações sucessivas. Até segunda ordem em H' nos obtemos

$$\hat{S}_{i}^{\mu}(t) = S_{i}^{\mu} + \frac{i}{\pi} \int_{0}^{t} dt' \left[\hat{H}'(t'), S_{i}^{\mu} \right] - \frac{1}{\pi^{2}} \int_{0}^{t} dt' \int_{0}^{t} dt' \left[\hat{H}'(t'), \left[\hat{H}'(t'), S_{i}^{\mu} \right] \right]$$
(77)

Utilizando as propriedades cíclicas do traço de operadores, a função de correlação transformada será:

+
$$\frac{1}{t^{2}} \int_{0}^{t} dt' \int_{0}^{t'} dt'' \langle [\hat{H}'(t'), S_{i}''] [\hat{H}'(t''), S_{i}''] \rangle$$
 (78)

Podemos de imediato notar que o segundo termo da série é nulo. Lembrando que, para uma perturbação estacionária, o integrando do terceiro termo será uma função apenas de t' - t" nós obtemos, após uma simples mudança de variáveis:

$$\langle \hat{S}_{i}^{\mu}(t) \hat{S}_{i}^{\mu}(0) \rangle = \langle S_{i}^{\mu} S_{i}^{\mu} \rangle$$

$$-\frac{1}{\hbar^{2}} \int_{0}^{t} (t-\bar{\tau}) \langle [\hat{H}'(\bar{\tau}), S_{i}^{\mu}] [S_{i}^{\mu}, H'] \rangle d\bar{\tau} \qquad (79)$$

identificando esta equação como os dois primeiros termos na expansão de uma exponencial nos podemos dizer que até primeira ordem

$$\hat{g}_{i}^{\mu}(t) = \langle \hat{S}_{i}^{\mu}(t) \hat{S}_{i}^{\mu}(0) \rangle = - \int_{0}^{t} (t-\bar{c}) 4_{i}^{\mu}(\bar{c}) d\bar{c}$$
 $\langle S_{i}^{\mu} S_{i}^{\mu} \rangle e^{0}$
(80)

onde $\psi_{i}^{\mu}(t)$ determina a dinâmica da componente μ do spin i. De acordo com (79):

$$\psi_{i}^{"}(t) = \frac{\langle [\hat{H}'(t), S_{i}^{"}][S_{i}^{"}, H'] \rangle}{t^{2} \langle S_{i}^{"} S_{i}^{"} \rangle} = \frac{\langle \hat{H}'(t)[[H'_{i}S_{i}^{"}], S_{i}^{"}] \rangle}{t^{2} \langle S_{i}^{"} S_{i}^{"} \rangle}$$
(81)

Relacionar as funções de correlação transforma das $\hat{q}(t)$ com as originais definidas em (48) é particular mente simples. Lembrando que $\left[H_0,H_1\right]=0$ é fácil verificar que

$$q_{\underline{i}}^{Z}(t) = \hat{q}_{\underline{i}}^{Z}(t)$$
 (82 a)

$$g_{i}^{+}(t) = e^{i\omega} s^{t} \hat{g}_{i}^{+}(t)$$
 (82 b)

$$g_{\underline{i}}(t) = \bar{e}^{i\omega} s^{t} \hat{g}_{\underline{i}}(t)$$
 (82 c)

O resultado central (80) leva a diferentes com portamentos, dependendo do tempo característico do decai mento de $\psi(t)$ e da resultante função de correlação $\hat{q}(t)$. Em um caso estremo, se $\hat{\sigma}(t)$ decai muito mais rapidamente que $\psi(t)$, nos podemos substituir $\psi(t)$ no expoente de (80) pelo seu valor em t=0. Este caso, conhecido como "movimento eletrônico lento", resulta no mesmo decaimento Gaus siano, encontrado anteriormente na equação (56). A saber

$$-\frac{1}{2}\psi_{i}^{\mu}(0)t^{2}$$

$$\hat{q}_{i}(t) = \langle S_{i}^{\mu}S_{i}^{\mu} \rangle e$$
(83)

No extremo oposto, está o caso de "movimento eletrônico rá pido", no qual $\psi(t)$ decai muito mais rapidamente do que a relaxação produzida em $\hat{g}(t)$. Nesta situação,

podemos substituir o limite superior da integral em (80) por ∞ e encontramos um decaimento exponencial do tiro

$$\hat{a}_{i}(t) = \langle S_{i}^{\mu} S_{i}^{\mu} \rangle \quad e^{-|t|} \int_{0}^{\infty} \psi_{i}^{\mu}(t) dt \tag{94}$$

Exemplo: fons Isolados

Pretendemos agora resolver o problema específico do cálculo da função de auto-correlação do ion isolado. De acordo com o que discutimos na secção 2 o Hamiltoniano des tes ions pode ser escrito como

$$H_0 = \gamma_e \pi P_0 S_1^2 \tag{85 a}$$

$$H_{1} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} J_{jk} \vec{s}_{i} \cdot \vec{s}_{k}$$
 (85 b)

$$H' = \sum_{j \neq i} [A_{ij} \dot{\bar{s}}_{i} \cdot \dot{\bar{s}}_{j} + P_{ij} (\dot{\bar{s}}_{i} \cdot \hat{r}_{ij}) (\dot{\bar{s}}_{j} \cdot \hat{r}_{ij})] \quad (85 c)$$

com:

$$A_{ij} = \gamma_e^2 \tilde{h}^2 \frac{1}{r_{ij}^3} + J_{ij}$$
 (86 a)

$$B_{ij} = -3 \gamma_e^2 \hbar^2 \frac{1}{r_{ij}^3}$$
 (86 b)

aqui \hat{r}_{ij} é o versor que conecta o spin central i com o si tio eletrônico j. A soma restrita em (95 c) significa a ex clusão dos segundos vizinhos. Fica implícito que as somas devem ser calculadas somente sobre sitios ocupados por ions magnéticos. A constante J_{ij} em (86 a) corresponde à interação de troca entre primeiros e terceiros vizinhos. Por outro lado a interação em F_1 é dominantemente entre se gundos vizinhos.

É necessário agora calcular $\psi_{i}^{\mu}(t)$ definido em (81). Anós a realização de um cálculo não muito extenso nós recaimos na determinação de funções de correlação de quatro spins do tiro:

$$f(t) = \langle e \qquad S_k^{\alpha} S_i^{\beta} e \qquad S_i^{\gamma} S_i^{\gamma} \rangle$$

$$(87)$$

onde k e j são explicitamente diferentes de i. Considerando que $[H_0, H_1] = 0$ podemos reescrever f(t) da seguinte maneira:

Para concentrações acima do limite de percolação é pouco provável que os spins k e j sejam também isolados. Esperase que S_k e S_j sejam membros de um aglomerado magnético e que portanto sua função de auto-correlação seja determina da pela dinâmica do aglomerado. De acordo com (60)

$$f_1(t) = \frac{1}{3} S(S+1) e^{-\frac{1}{2} \omega_{ej}^2 t^2} \delta_{kj} \delta_{\alpha\delta}$$
 (89)

onde a frequência de troca ω está definida na equação (61).

Desprezando Ho no cálculo de fo(t) nos encontra mos:

$$f(t) \simeq \left[\frac{1}{3} S(S+1)\right]^2 e^{-\frac{1}{2} \omega_{ei}^2 t^2} \delta_{kj} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\beta\gamma}$$
 (90)

e finalmente

$$\psi_{i}^{\mu}(\tau) = \frac{1}{3} \frac{s(s+1)}{h^{2}} \sum_{j \neq i}^{j} e^{-\frac{1}{2}\omega_{ej}^{2}} \tau^{2}$$

$$\cdot \left[\gamma_{e}^{4} h^{4} \frac{5 - 3(\gamma_{ij}^{\mu})^{2}}{\gamma_{ij}^{6}} + 2 J_{ij} - 2\gamma_{e}^{2} h^{2} J_{ij} \frac{1 - 3(\gamma_{ij}^{\mu})^{2}}{\gamma_{ij}^{6}} \right]$$
(91)

o significado dos parâmetros r_{ij} e γ^{μ}_{ij} já foi explicado an teriormente em conjunção com a equação (65). Para uma amos tra policristalina podemos substituir $(\gamma^{\mu}_{ij})^2$ por 1/3 e então:

$$\psi_{i}^{\mu}(\tau) = \sum_{j \neq i}^{j} e^{-\frac{1}{2}\omega_{cj}^{2}\tau^{2}}.$$
 (92)

$$\left[\frac{4}{3}y_e^4 t_1^2 S(S+1) \frac{1}{r_{ij}^6} + \frac{2}{3} \frac{S(S+1)}{t_1^2} J_{ij}^2\right]$$

Desta equação, nos concluimos que o decaimento de $\psi_{\mathbf{i}}^{\mu}(t)$ é ditado pela frequência de troca. Sendo que, a relaxação de um spin isolado é razoavelmente lenta esperamos que $\psi_{\mathbf{i}}^{\mu}(t)$ decaia a zero muito mais rapidamente do que $\hat{g}(t)$. Nesta aproximação é válida a equação (84), o que quer dizer que a relaxação do spin isolado será exponencial

$$\hat{g}_{i}^{\mu}(t) = \frac{1}{3} S(S+1) e^{-\alpha_{i}|t|}$$
 (93)

onde

$$\alpha_{i} = \sum_{i \neq i}^{\prime} \left[\frac{4}{3} y_{e}^{4} h^{2} S'(S+1) \frac{1}{r_{ij}^{2}} + \frac{2}{3} \frac{S(S+1)}{h^{2}} J_{ij}^{2} \right] \frac{\sqrt{2\pi}}{2\omega_{ej}}$$
(94)

Para a relaxação nuclear é requerida a transformada de Fourier g(t) na frequência Zeeman nuclear $\omega_0 << \alpha_1$. Para a componente longitudinal do spin isolado

nos obtemos:

$$G_{\underline{i}}^{Z}(\omega_{0}) = \frac{2}{3} \frac{S(S+1)}{\alpha_{\underline{i}}}$$
 (95)

De acordo com (82) as componentes transversais apresentam um comportamento diferente. A distribuição es pectral das flutuações transversais do spin isolado estão centradas em torno da frequência Zeeman eletrônica $\omega_{\rm S} >> \omega_0$. Como a largura desta distribuição é da ordem de $\alpha_{\rm i}$ e sendo $\alpha_{\rm i} << \omega_{\rm S}$ é de se esperar uma pequena densidade es pectral has baixas frequências requeridas para a relaxação do núcleo. Seguindo este argumento, nos vemos que as flutua ções transversais do spin isolado são irrelevantes para o processo da relaxação nuclear. Nos podemos considerar

$$G_{\underline{i}}^{X}(\omega_{0}) = G_{\underline{i}}^{Y}(\omega_{0}) = 0 \qquad (96)$$

9 - Formulas Finais

A fórmula geral, que exprime T₁ em termos das funcões de auto-correlação dos spins eletrônicos foi deduzida na secção 7. O resultado obtido, aplicado a uma amos tra policristalina, pode ser expresso como:

$$\frac{1}{T_1} = \sum_{i=1}^{M} \sum_{k=1}^{L} P_k R_{ik}$$
 (97)

onde

$$R_{ik} = \frac{1}{2} (r_{\ell} Y_{n} h)^{2}.$$

$$\cdot \left[G_{k}^{2} (\omega_{0}) \frac{\frac{2}{3} + 2r_{i}^{2}}{r_{i}^{6}} + \frac{G_{k}^{x} (\omega_{0}) + G_{k}^{y} (\omega_{0})}{2} \cdot \frac{\frac{10}{3} - 2r_{i}^{2}}{r_{i}^{6}} \right]$$
(98)

o Indice k = 1...L, especifica todos os tipos relevantes de configurações de vizinhos ao sítio i e Pk nos dá a pro babilidade com a qual cada configuração pode ocorrer. Con forme foi discutido na secção 7, não é necessário conside rar todas as possíveis vizinhanças do ion central i, mas sim somente aquelas que diferem entre si pela disposição dos primeiros, segundos e terceiros vizinhos mais próxi mos. Embora o número total de tais configurações (214) se ja um número finito, realizar a soma (97) é neste ainda um trabalho computacionalmente muito difícil.

Nosso objetivo é calcular de uma maneira priada apenas aquelas contribuições que consideramos serem dominantes na faixa de concentrações que estudamos. Sem du vida alguma, acima de x = 0.5, o número de spins acoplados é grande e portanto estes devem dominar a relaxação nu clear . Em concentrações inferiores há um aumento na quanti dade de spins isolados e portanto espera-se que, conforme a concentração diminua, estes se tornem gradativamente mais importantes ao processo da relaxação.

Do ponto de vista prático é mais instrutivo que nós analisemos este problema através do seguinte procedimento. Iniciando com altas concentrações (x=1) nós tentare mos identificar quais as configurações que vão se tornam do mais relevantes, na medida em que x decresce. Uma vez identificadas, o cálculo de suas respectivas contribuições a 1/T₁ é imediato, uma vez que as fórmulas básicas das fum cões de auto-correlação já foram deduzidas na secção 8.

Para x = 1 o número de spins isolados é desprezível. Ouase todos os spins eletrônicos possuen per lo menos l segundo vizinho magnético com o qual ele se acompla através da interação de troca dominante. Isto é equiva lente a dizer que todos os spins são membros de aglomera dos magnéticos de dimensões macroscópicas. O decaimento da função de auto-correlação destes ions é Gaussiano, com um tempo característico da ordem do inverso da frequência de troca. Este problema foi resolvido na secção 8. A frequência característica da interação de troca é aquela dada per la fórmula (61). Nesta fórmula nos vemos que cada spin i, situado em um dado ponto da rede, responde à interação com uma frequência wei, que é característica deste particular sitio i. Se a interação de troca do spin i com qualquer um dos seus ze segundos vizinhos for constante (isto é se

 $J_{ij} = J_2)$, w_{ei} vem dado por:

$$\omega_{\text{ei}}^2 = \frac{2}{3} \frac{S(S+1)}{K^2} J_2^2 \sum_{j=1}^{Z_2} \epsilon_j$$
 (99)

onde € = 1,0 é o parâmetro de ocupação de cada um dos sitios j, secundos vizinhos ao sitio i. Na dedução desta ecuação foi desprezado o pequeno efeito do campo magnético externo comparado com aquele da interação de troca. Pelo mesmo motivo pode ser desprezada a interação dipolar e de troca com os vizinhos restantes.

Para o cálculo da relaxacão nuclear nos encontraremos todas as configurações possíveis de vizinhos relativas à posição i. Como o cálculo exato de T₁ é neste caso impraticável optaremos por calcular a contribuição média dos spins eletrônicos à relaxação nuclear. Isto pode ser obtido através da substituição

$$\sum_{j=1}^{z_2} \epsilon_j \rightarrow z_2 \times \tag{100}$$

o que em outras palavras significa dizer que todos os spins oscilam aproximadamente com a frequência $\omega_e^2(x)=x$ $\omega_{e_2}^2$ onde

$$\omega_{e_2}^2 = \frac{2}{3} \frac{S(S+1)}{K^2} Z_2 J_2^2$$
 (101)

que é característica do comportamento médio dos spins no aglomerado. De acordo com (62) e (98) nos finalmente obtemos:

$$R_{i1} = \frac{2\sqrt{2\pi}}{3} \left(\sqrt[8]{e} \sqrt[8]{h} ti \right)^2 S(S+1) \frac{1}{\sqrt[8]{e}} \frac{\sqrt{2}}{\omega_{e2}}$$
 (102)

Se a concentração for suficientemente alta nos podemos dizer que a condição para que um spin seja membro do aglomerado magnético é que ele possua pelo menos um dos seus segundos vizinhos magnéticos, portanto

$$P_1(x) = x \left[1 - (1 - x)^{2}\right]$$
 (103)

De acordo com a fórmula (97), estas duas últimas equações determinam a contribuição dos lons acoplados na relaxação nuclear. A hinótese fundamental em que este cálculo se baseia é que, se um dado spin eletrônico possuir pelo menos um segundo vizinho magnético então ele será membro de um aglomerado magnético macroscópico. Embora esta hinótese seja razoável para altas concentrações certamente não será abaixo do limite de percolação, onde aglomerados infinitos não existem. Em baixas concentrações (x < 0:1) muitos dos spins que possuem lou mais vizinhos magnéticos constituem aglomerados muito pequenos (pares,

ternas, etc), cujo tratamento teórico deve ser realizado separadamente (5).

A medida em que diminuimos a concentração, a importância dos spins acoplados decresce. Todavia, lons com segundos vizinhos não magnéticos (fons isolados) também podem contribuir para a relaxação nuclear. Antes de discutir mos a influência destes fons no processo da relaxação é importante que chamemos a atenção ao seguinte fato. Tanto em (Mn, Zn)F2 como em (Fe, Zn)F2 a constante de troca entre primeiros (J1) e terceiros (J3) vizinhos, embora sendo peque na quando comparada com J2, não é desprezível frente à interação dipolar. Nós já realizamos o cálculo da função de correlação dos fons isolados na secção 8, como um exemplo do método perturbativo e o resultado final, expresso pelas equações (94-96) evidenciam o efeito de ambas interações (dipolar e de troca) na relaxação deste fon.

Tendo em vista as inúmeras possibilidades configuracionais dos (Z_1+Z_3) primeiros e terceiros vizinhos relativas a um dado sítio i nós tentaremos uma aproximação similar à que efetuamos no caso dos ions acoplados. Ela consiste em tomar o valor médio no cálculo de somas sobre sítios magnéticos. Com relação à equação (94) nós pretende mos, em primeiro lugar, substituir $\omega_{\rm ej}$ por $\omega_{\rm e_2}$ (para j \neq i) e em seguida fazer

$$\sum_{j \neq i}^{r} J_{ij}^{2} \rightarrow x(z_{1}J_{1}^{2} + z_{3}J_{3}^{2})$$
 (104)

onde r, é a distância do sítio j ao ion central e o símbo
lo Σ quer dizer que a soma deve ser tomada sobre to
j>n.n.
dos os sítios (magnéticos ou não), excluindo os que são se
quandos vizinhos ao ion central. Considerando estas duas
aproximações nos chegamos à expressão final:

$$R_{i2} = \frac{2}{3\sqrt{2\pi}} \left(\gamma_e \gamma_n h \right)^2 S(S+1).$$

$$\frac{\frac{2}{3} + 2 \gamma_i^2}{C_i^6} \cdot \frac{\omega_{e_2}}{\omega_{e_1}^2 + \omega_{e_1}^2 + \omega_{e_3}^2} \times x^{-1/2}, \quad (106)$$

onde:

$$\omega_{d_1}^2 = \frac{4}{3} \gamma_e^4 \kappa^2 S(S+1) \sum_{j>n.n.} \frac{1}{r_j^6}$$
 (107 a)

$$\omega_{e_1}^2 = \frac{2}{3} \frac{S(S+1)}{h^2} z_1 J_1^2$$
 (107 b)

$$\omega_{e_3}^2 = \frac{2}{3} \frac{S(S+1)}{\hbar^2} z_3 J_3^2$$
 (107 c)

A condição para que um dado spin seja deste tipo é que seus segundos vizinhos sejam não magnéticos e que pelo menos um dos seus primeiros ou terceiros sítios vizinhos sejam magneticamente ativos. Portanto,

$$P_2 = x \left[(1-x)^{2} (1-(1-x)^{2})^{1+2} \right]$$
 (108)

A equação (106) foi deduzida baseada na hipótese de que todos os spins eletrônicos vizinhos ao ion isolado fazem parte de aglomerados magnéticos. Mais precisamente, esta hipótese foi consolidada na passagem para a equação (89) e fica evidente na equação (106) pela presença da constante $\omega_{\rm e_2}$.

Por outro lado, nem todos os ions isolados pos suem pelo menos um primeiro ou terceiro vizinho. Em baixas concentrações pode existir configurações onde os ions ma gnéticos mais próximos ao spin central estejam situados além da terceira vizinhanca. Neste caso a única interação que promove o acoplamento do spin central com os vizinhos é a dipolar. Sendo que tais configurações são populares so mente em baixas concentrações, não podemos aqui reafirmar que os spins vizinhos obedecem a dinâmica de aglomerados. Existe uma probabilidade não nula de que cada spin isola do esteja acoplado a spins que também estejam isolados. Estes últimos provocarão a relaxação do spin em consideração em

um tempo que é característico da interação dipolar. Em vista disto, a contribuição dos ions que são isolados até ter ceiros vizinhos deve ser cuidadosamente analisada. A probabilidade de encontrar um destes ions é dada por

$$^{10} = x(1-x)^{2}1+2^{2}2+2^{3}$$
 (109)

em $(M_N Z_N)F_2$ e $(Fe Z_N)F_2$ nos sabemos que $z_1+z_2+z_3=14.Nes$ te caso o valor máximo de N ocorre quando $x\approx 0.066$, o que significa que tais fons somente contribuem à relaxação em baixas concentrações.

Se tentarmos uma análise realista nos vemos que um dado spin que é isolado até terceiros vizinhos, pode es tar simultaneamente acoplado (via interação dipolar) tanto com spins isolados como com pequenos aglomerados magnéticos. Entretanto, pretendemos não considerar esta situação intermediária, mas tratar apenas dois casos limites. Em primeiro lugar, os ions isolados que se acoplam somente com pequenos aglomerados e em segundo aqueles que só interagem com ions da mesma espécie, isto é, ions que também estejam isolados. Ouando colocado sobre estas bases o cálculo é relativamente simples. A contribuição dos primeiros à relaxação nuclear vem dada pela equação (106) fazendo-se $\omega_{e_1} = \omega_{e_3} = 0$, isto é:

$$R_{i3} = \frac{2}{3\sqrt{2\pi}} \left(\gamma_e \gamma_n \pi \right)^2 S(SH) \frac{2/3 + 2 \gamma_i^2}{\gamma_i^6} \frac{\omega_{e2}}{\omega_{d2}^2} \times \frac{-1/2}{2}$$
(110)

onde a frequência dipolar $\omega_{\rm d_2}$ vem agora dada por uma es pressão similar ã (107 a), porém com a soma sobre sítios eletrônicos excluindo os primeiros, segundos e terceiros vizinhos ao íon central:

$$\omega_{d_2}^2 = \frac{4}{3} \gamma_e^4 \hbar^2 S(S+1) \Sigma \frac{1}{j > n.n.n.} (111)$$

A contribuição do segundo tipo de fons isola dos, mencionado acima, deve ser calculada separadamente. A única interação existente entre estes fons é a dipolar. A sua função de auto-correlação foi calculada na secção 8, como um exemplo do método de expansão para tempos curtos.

A partir de (98) e utilizando a equação (66), o resultado que obtemos é o seguinte:

$$R_{i_4} = \frac{\sqrt{2\pi}}{6} (\gamma_e \gamma_n \pi)^2 S(S+1) \frac{2/3 + 2\gamma_i^2}{r_i^6} \frac{x^{-1/2}}{\omega_{d_2}}$$
(112)

Neste ponto é necessário estabelecer a importância relativa entre as contribuições (110) e (112), a fim de que pos samos calcular as probabilidades P3 e P4. Em geral podemos escrever

$$P_3 = \alpha W = x(1-x)^{Z_1+Z_2+Z_3} \alpha$$
 (113)

$$P_4 = (1-\alpha)W = x (1-x)^{Z_1+Z_2+Z_3} (1-\alpha)$$
 (114)

onde α é um parâmetro a ser determinado e em princípio é uma função da concentração de fons magnéticos. De início, vamos supor que $\alpha(x)$ é um polinômio na variável x. Lem brando que w é diferente de zero somente para x << 1 e que $\alpha(x = 0) = 0$, nos parece razoável supor que para peque nas concentrações

$$\alpha(x) \cong x$$
 (115)

Reconhecemos que esta aproximação, embora pare ça razoável, merece ainda uma discussão mais detalhada, a ser realizada futuramente.

Tendo em vista que todas as contribuições que consideramos importantes foram calculadas, nos podemos finalmente estimar o valor de $1/T_1$ nas amostras policrista linas diluidas, em altas temperaturas, Utilizando a expressão (97) e reagrupando todos os termos P_k e R_{ik} , com

k = 1,4, obtemos:

$$\frac{1}{T_{1}} = \frac{2}{3} \left(\text{YeY}_{n} \text{th} \right)^{2} \text{S(S+1)} \times^{\frac{1}{2}} .$$

$$\left[\sqrt{2\pi} P_{1}(x) D_{1}^{2} \frac{1}{\omega_{e2}} + \frac{P_{2}(x)}{\sqrt{2\pi}} D_{2}^{2} \frac{\omega_{e2}}{\omega_{d1}^{2} + \omega_{e3}^{2}} + \frac{P_{3}(x)}{\sqrt{2\pi}} D_{2}^{2} \frac{\omega_{e2}}{\omega_{d2}^{2}} + \frac{\sqrt{2\pi}}{4} P_{4}(x) D_{2}^{2} \frac{1}{\omega_{d2}} \right] .$$
(116)

As somas dipolares D₁² e D₂² são efetuadas sobre as coorde nadas de todos os sítios eletrônicos (magnéticos ou não), relativas ao núcleo, excluindo-se os três sítios primeiros vizinhos. Elas são dadas por

$$D_1^2 = \sum_{i=1}^{r} \frac{1}{r_i^6}$$
 (117 a)

$$D_{2}^{2} = \sum_{i}^{\prime} \frac{2/3 + 2\gamma_{i}^{2}}{r_{i}^{6}}$$
 (117 b)

onde γ_i é a projeção do versor \hat{r}_i na direção do eixo Z.

O valor numérico das constantes envolvidas no cálculo de $1/T_1$ em $(MnZn)F_2$ e $(FeZn)F_2$ estão listadas na Tabela 1. Em termos dos parâmetros A,B,C e D a expressão (116) pode ser reescrita como:

[Mn F ₂	Fe F ₂	
D ₁ ²	2.99 10 ⁴⁵	3.49 10 ⁴⁵	см ⁻⁶
D ₂ ²	3.75 10 ⁴⁵	4.32 10 ⁴⁵	см ⁻⁶
$\sum_{i>n,n} 1/r_i^6$	2.54 10 ⁴⁵	2.71 10 ⁴⁵	см ⁻⁶
$\sum_{i>n,n,n} 1/r_i^6$	7.15 10 ⁴⁴	8.14 10 ⁴⁴	CM ⁻⁶
S	5/2	2	o oi sassana
ω_{e1}	2.91 10 11	2.55 10 10	rad/seg
$\omega_{\mathrm{e}2}$	3.16 10 12	3.88 10 12	rad/seg
ω_{e3}	5.88 10 10	1.47 10 11	rad/seg
$\omega_{\mathrm{d}\mathrm{l}}$	5.88 10 ¹⁰	5.37 10 10	rad/seg
ω_{d2}	3.33 10 10	2.94 10 10	rad/seg
Ye	1.8 107	1.86 107	rad/(seg.Gauss)
γ_n	2.52 104	2.52 104	rad/(seg.Gauss)
$O_0(H_0 = 15Kg)$	3.78 10 ⁸	3.78 108	rad/seg
(H _o = 15Kg)	2.70 10 11	2.79 10 11	rad/seg

A	3.17 10 ³	2.20 10.3	seg-1
В	7.10 104	2.60 105	seg-1
С	5.69 10 ⁶	7.56 10 ⁶	seg -1
D.	9.42 104	9.00 104	seg-1

$$\frac{1}{T_1} = A x^{1/2} \left[1 - (1-x)^6 \right] + B x^{1/2} (1-x)^6 \left[1 - (1-x)^6 \right] + \left[C x + D(1-x) \right] x^{1/2} (1-x)^{14}$$
 (118)

A Figura 2 mostra a dependência de $1/T_1$ com a concentração em $^{\rm Mn}$ $^{\rm Zn}$ $^{\rm F}$ 2, calculada a partir desta última expressão. A curva (A) representa a contribuição do fon acoplado, designada pelo primeiro termo de (118). As curvas (B), (C) e (D) constituem as contribuições do fon isolado, dadas respectivamente pelo segundo, terceiro e quarto termo de (118). Em linha cheia está graficado a resultante soma total das quatro contribuições individuais. Nesta figura nos observamos claramente um aumento substancial em $1/T_1$ para x < 0.5, resultante inteiramente da contribuição do fon isolado. Salientamos aqui, que gráficos similares ao da figura 2 poderiam ser obtidos para $^{\rm Fe}$ $^{\rm Zn}$ $^{\rm Fe}$ $^{\rm Zn}$ $^{\rm Fe}$ utilizando as constantes apropriadas fornecidas pela Tabela 1.

Na próxima seccão passaremos a analisar os resultados experimentais e tentaremos determinar a aplicabilidade da teoria que desenvolvemos até aqui.

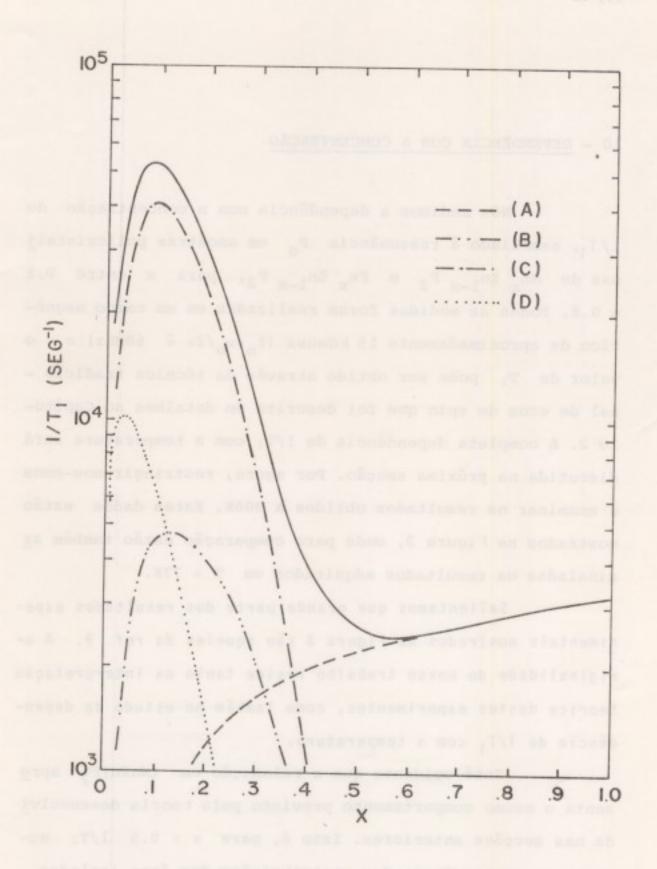


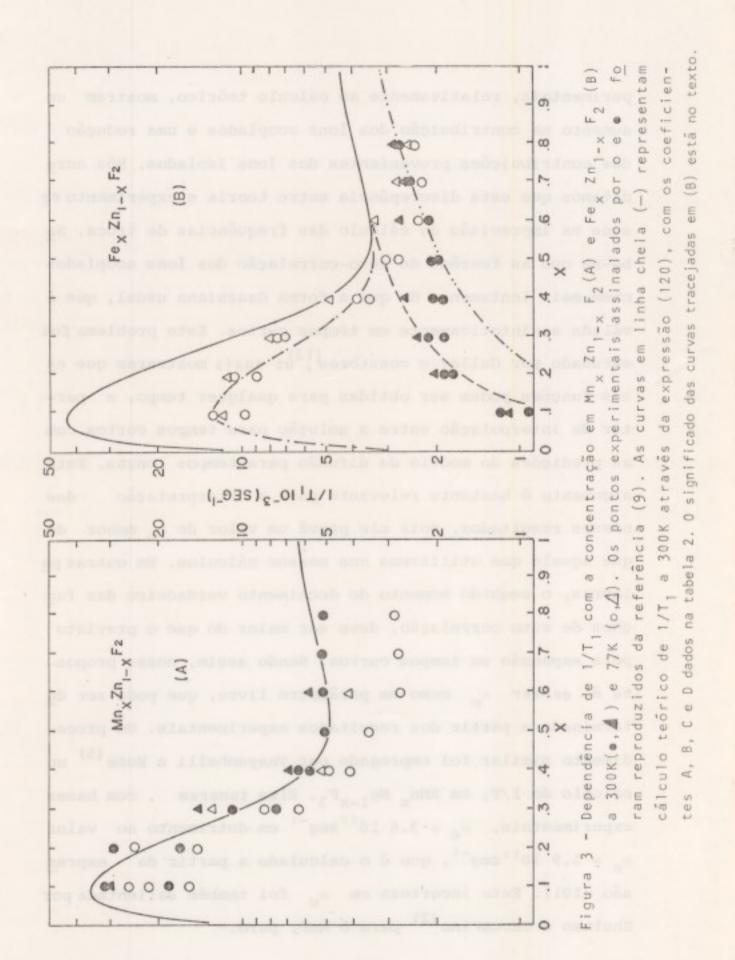
Figura 2 - Inverso do tempo de relaxação spin rede 1/T₁, (em linha cheia) como função da concentração para T≫T_N, associ<u>a</u> do ã ressonância F₀ em Mn_x Zn_{1-x} F₂ policristalino. As curvas tracejadas representam as contribuições individ<u>u</u> ais dos quatro termos da expressão (118). Ver o texto

10 - DEPENDÊNCIA COM A CONCENTRAÇÃO

Nós medimos a dependência com a concentração do $1/T_1$, associado à ressonância F_0 em amostras policristalinas de $Mn_X Zn_{1-X} F_2$ e $Fe_X Zn_{1-X} F_2$, para x entre 0.1 e 0.8. Todas as medidas foram realizadas em um campo magnético de aproximadamente 15 kGauss ($f_0=\omega_0/2\pi$ = 60MHz) e o valor de T_1 pode ser obtido através da técnica tradicional de ecos de spin que foi descrita em detalhes no Capítulo 2. A completa dependência de $1/T_1$ com a temperatura será discutida na próxima secção. Por agora, restringir-nos-emos a examinar os resultados obtidos a 300K. Estes dados estão mostrados na Figura 3, onde para comparação estão também as sinalados os resultados adquiridos em T=77K.

Salientamos que grande parte dos resultados experimentais mostrados na Figura 3 são aqueles da ref. 9. A originalidade do nosso trabalho reside tanto na interpretação teorica destes experimentos, como também no estudo da dependência de 1/T₁ com a temperatura.

Está evidente que a relaxação em (MnZn)F₂ apresenta o mesmo comportamento previsto pela teoria desenvolvida nas secções anteriores. Isto é, para x < 0.5 1/T₁ aumenta em consequência das contribuições dos ions isolados. Entretanto, estes resultados não concordam quantitativamente com o 1/T₁(x) calculado a partir dos parâmetros da Tabela 1, cujo resultado está mostrado na Figura 2. Os dados ex



perimentais, relativamente ao cálculo teórico, mostram um aumento na contribuição dos ions acoplados e uma redução das contribuições provenientes dos íons isolados. Nós acre ditamos que esta discrepância entre teoria e experimento re side na imprecisão do cálculo das frequências de troca. Sa be-se que as funções de auto-correlação dos ions acoplados caem mais lentamente do que a forma Gaussiana usual, que é válida assintoticamente em tempos curtos. Este problema foi estudado por Gulley e coautores, bs quais mostraram que es tas funções podem ser obtidas para qualquer tempo, a partir da interpolação entre a solução para tempos curtos com as predições do modelo de difusão para tempos longos. Este argumento é bastante relevante para a interpretação dos nossos resultados, pois ele prevê um valor de a menor do que aquele que utilizamos nos nossos cálculos. Em outras pa lavras, o segundo momento do decaimento verdadeiro das fun ções de auto correlação, deve ser maior do que o previsto pela expansão em tempos curtos. Sendo assim, nossa proposta é deixar we como um parâmetro livre, que pode ser de terminado a partir dos resultados experimentais. Um procedimento similar foi empregado por Thayamballi e Hone (5) no cálculo do 1/T1 em KMn Mg1-xF3. Eles tomaram , com bases experimentais, $\omega_e = 3.6 \; 10^{12} \, \mathrm{seg}^{-1}$ em detrimento ao valor we = 5.9 1012 seg 1, que é o calculado a partir da expres são (101). Esta incerteza em ω_e foi também salientada por Shulman e Jaccarino (2) para o MnF2 puro.

No nosso caso, constatamos que uma perfeita concordância entre os resultados teóricos e experimentais pode
ser alcançada admitindo que as frequências de troca possuem
metade dos valores indicados na Tabela 1. Estes novos parâmetros estão colocados na Tabela 2, juntamente com as constantes A,B,C e D recalculadas a partir dai. A curva teórica
assim calculada está mostrada na figura 3 (em linha cheia) pa
ra ambos sistemas (Mn) e (Fe). Observamos aqui, que a mesma correção

$$\omega_e \rightarrow \omega_e/2$$
 (119)

foi efetuada nos dois sistemas.

Convém salientar que Yasuoka, Vernon e Jaccanino apresentam valores idênticos aos nossos para a frequência $\omega_{\rm e_2}$. Também, Moriya $^{(10)}$ e Jaccarino $^{(14)}$ encontraram $\omega_{\rm e_2}$ = 1.7 $10^{12} {\rm seg}^{-1}$ e 1.6 $10^{12} {\rm seg}^{-1}$ respectivamente, para o caso Mn F₂ puro, o que concorda razoavelmente bem com os nossos resultados.

Em contraste ao caso (Mn) nos observamos que o $1/T_1$ a 300K em (FeZn)F₂ diminue com a concentração, em discordância com as nossas previsões teóricas. Esta aparente discrepância entre ambos sistemas é o que passaremos a discutir agora.

Nos vimos que em ambos os casos o 1/T1 é causado pelas interações dipolares elétron-núcleo, entre os spins

Tabela 2: Frequências de troca recalculadas a partir dos resultados experimentais. As constantes A, B, C e D determinam o 1/T₁(x) através da equação (118).

	Mn F ₂	Fe F ₂	9. 2.8.A sesses
$\omega_{\rm e1}$	1.45 10 11	1.28 10 10	rad/seg
$\omega_{\rm e2}$	1.58 10 12	1.94 10 12	rad/seg
$\omega_{\rm e3}$	2.94 10 10	7.35 10 10	rad/seg
A	6.33 10 ³	4.41 10 ³	seg-1
В	1.24 10 ⁵	3.87 10 ⁵	seg ⁻¹
C	2.84 106	3.78 10 ⁶	seg-1
D	9.42 104	9.00 104	seg-1

paramagnéticos (Mn ou Fe) e o núcleo F_0 . Para simplificar a análise do problema nos pudemos dividir os spins eletrôni - cos em dois tipos diferentes. Em primeiro lugar, estão aque les que são membros de aglomerados magnéticos e que portanto flutuam com uma frequência característica $\omega_e(x)$. A sua contribuição para a relaxação nuclear deve ser importante somente em altas concentrações $(x \ge 0.5)$. Em segundo lugar nos colocamos os spins isolados que por sua vez devem flutuar com uma frequência $\omega_c(x)$, que é a característica do decaimento de sua função de auto-correlação. Concluimos que estes deveriam dominar a relaxação nuclear em concentrações inferiores a 50%.

A relaxação dos ions isolados pode proceder tanto via acoplamentos dipolares e de troca com os demais ions,

como também através da relaxação direta des tes ions para a rede cristalina (ver Figura 1). No primeiro caso nos obtemos $\omega_{\rm C}({\rm x})=\omega_{\rm d}$, $\Xi_{\rm wd}^2/\omega_{\rm e}$ $\Xi_{\rm 10}^3/{\rm x}({\rm rad/seg})$ no limite T + ω , onde $\omega_{\rm d}$ é a frequência característica da interação dipolar elétron-elétron. Por outro lado, a relaxação spin-rede do ion isolado não foi levada em conta no nos so cálculo. A sua contribuição a $\omega_{\rm c}$, designada por $\omega_{\rm SL}$, PO de não ser desprezível quando comparada com $\omega_{\rm d}$. De fato, como o ion Fê⁺ na configuração 3d⁶ tem o estado fundamen - tal do tipo $^5{\rm D}$ na simetria cristalina do Fe $_{\rm x}$ Zn $_{\rm l-x}$ F $_{\rm 2}$, sa be-se $^{(15)}$ que neste caso $\omega_{\rm SL}$ é grande (isto é,

 $^{\omega}$ SL $^{-\omega}$ e $^{-10^{12}}$ Rad/seg) em altas temperaturas. Portanto, em

torno de 300K $w_{SL} >> w_{d1}$, ocasionando uma rápida relaxação do ion isolado e consequentemente a supressão de sua contribuição para a relaxação nuclear. Os resultados experimentais concordam quantitativamente com esta análise. Na Figura 3 nós mostramos em linha tracejada (----) a contribuição do fon acoplado a $1/T_1$, designada pelo primeiro termo da expressão (118). Nota-se que, embora os pontos experimentais para x > 0.3 apresentem um pequeno desvio com relação à curva teórica, é evidente que a participação do fon isolado está suprimida em T = 300K (mais adiante nesta secção ana lisaremos uma possível causa deste pequeno desvio).

Por outro lado, por causa do caracter S do estado fundamental do íon livre Mn^+ a interpretação dos resultados é grandemente simplificada no caso do $\text{Mn}_{\text{X}} \text{Zn}_{1-\text{X}} \text{F}_2$. Aqui, em qualquer temperatura ω_{d} , $>> \omega_{\text{SL}}$ e portanto ω_{SL} pode ser desprezada no cálculo de ω_{c} . Por este motivo os cálculos teóricos concordam com os resultados experimentais em $(\text{Mn} \text{Zn}) \text{F}_2$.

Retornando ao caso (Fe), nós sabemos que w_{SL} diminue com a temperatura. Portanto, bem abaixo de 300K pode ocorrer que w_{SL} seja comparável com w_{d} , e neste caso o comportamento de $1/T_1$ como função de X em Fe_X $Zn_{1-x}F_2$ para T << 300K deveria se tornar similar ao observado Mn_X Zn_{1-x} F_2 a 300K. Isto é o que na realidade estão mostrando os dados experimentais da Figura 3b para T = 77K. Nesta temperatura, nós podemos facilmente esta

timar o valor de $\omega_{\rm SL}$ se incluirmos o efeito da relaxação spin-rede do ion isolado Fe⁺ na relaxação nuclear. Deixan do para o futuro uma dedução matemática mais rigorosa nós vamos assumir que a partir da equação (116) podemos escrever:

$$\frac{1}{T_4} = \frac{2}{3} \left(y_e y_n t_h^2 S(S+1) \right) \times \frac{V_2}{V_2} \left[\sqrt{2\pi} P_1(x) D_1^2 \frac{1}{\omega_{e2}} + \frac{\sqrt{2\pi}}{4} P_4(x) \frac{D_2^2}{\sqrt{\omega_{d2}^2 + \omega_{SL}^2}} \right]$$

$$+ \frac{P_{2}(x)}{\sqrt{2\pi}} \frac{D_{2}^{2}}{\sqrt{2\pi}} \frac{\omega_{e2}}{\omega_{d1}^{2} + \omega_{e_{1}}^{2} + \omega_{e_{3}}^{2} + \omega_{SL}^{2}} + \frac{P_{3}(x)}{\sqrt{2\pi}} \frac{D_{2}^{2}}{\omega_{d2}^{2} + \omega_{SL}^{2}} \right] (120)$$

onde $\omega_{\rm SL}^2$ foi acrescentado aos denominadores de cada um dos termos originados pela contribuição do fon isolado. O cálculo de $1/T_1$ através desta última equação está representado na figura 3 em linha tracejada (----), utilizando $\omega_{\rm SL}$ (77K) = $8.10^{10}\,{\rm Rad/seg}$.

Vamos agora reexaminar os resultados experimentais obtidos a 300K. A contribuição do ion acoplado (----), calculada a partir da expressão (118), não reproduz os resultados experimentais para $x \ge 0.5$ em Fe $_x$ Zn $_{1-x}$ F $_2$. Es te mesmo efeito não ocorreu no sistema (Mn). Nós acredita mos que a principal razão desta diferença entre o comporta mento dos dois sistemas reside na amplitude dos seus respectivos campos de anisotropia. Este ponto foi discutido em detalhês no Capítulo 2. Vimos que o Hamiltoniano apropriado para descrever a interação do spin eletrônico com o cam

po de anisotropia é do tipo:

$$H_{\tilde{A}} = -K \sum_{i} (S_{i}^{Z})^{2} \qquad (121)$$

A constante de anisotropia K varia desde 9.29K em FeF_2 puro até 11.94K em ZnF_2 . Supondo que esta variação sejal \underline{i} near em X nós temos:

$$K(x) = 11.94 - 2.65x$$
 (Kelvin) (122)

O efeito desta interação no decaimento da função de auto-correlação do ion acoplado pode ser calculado pelo mesmo método que utilizamos para determinar $w_{\rm e}$ na secção 8. A única diferença é que devido ao fato de que $[{\rm H_A}, {\rm S_j^Z}] = 0$ a frequência $w_{\rm A}$, característica do decaimento da componente longitudinal da função de auto-correlação, associada ao campo de anisotropia, será identicamente nula. Por outro lado, como ${\rm H_A}$ não comuta com os componentes transversais de ${\rm \ddot{S}_j}$ nós obtemos a partir da equação (57):

$$(\omega_{A}^{2})_{XY} = \frac{D^{2}(x)}{5\hbar^{2}} (4S^{2} + 4S - 3) \equiv \omega_{A}^{2}$$
 (123a)

$$\left(\omega_{A}^{2}\right)_{Z} = 0 \tag{123b}$$

A partir das equações (97-98) é fácil mostrar que a contribuição do ion acoplado Fe para a relaxação nu

clear vem agora dada por:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{F_e} = \frac{1}{2} \left(\gamma_e \gamma_n h\right)^2 \left[G_z D_z^2 + G_{xy} \left(4D_1^2 - D_2^2\right)\right] P_1(x)$$
 (124)

onde:

$$G_{Z} = \frac{\sqrt{2\pi}}{3} = \frac{S(S+1)}{\omega_{Q}(x)}$$
 (125a)

$$G_{xy} = \frac{\sqrt{2\pi}}{3} \frac{S(S+1)}{\sqrt{\omega_e^2(x) + \omega_A^2(x)}}$$
 (125b)

Para $F_{x}^{2n}_{1-x}$ F_{z}^{2} , onde S=2, nós obtemos a partir de (123a):

$$\omega_{A}(x) = \sqrt{21/5} (1.56-0.34x) 10^{12} (Rad/seg)$$
 (126)

O resultado do cálculo de 1/T₁ pela expressão (124) está graficado na figura 3 em linha tracejada (-----). Pode-se observar que a concordância com os resultados experimentais na região x > 0.5 é excelente. Nós acreditamos que para x < 0.5, a contribuição do ion isolado, embora bastante suprimida pelo efeito de w_{SL} à 300K, é responsá vel pelo adicional aumento observado no 1/T₁ nuclear.

11 - DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA

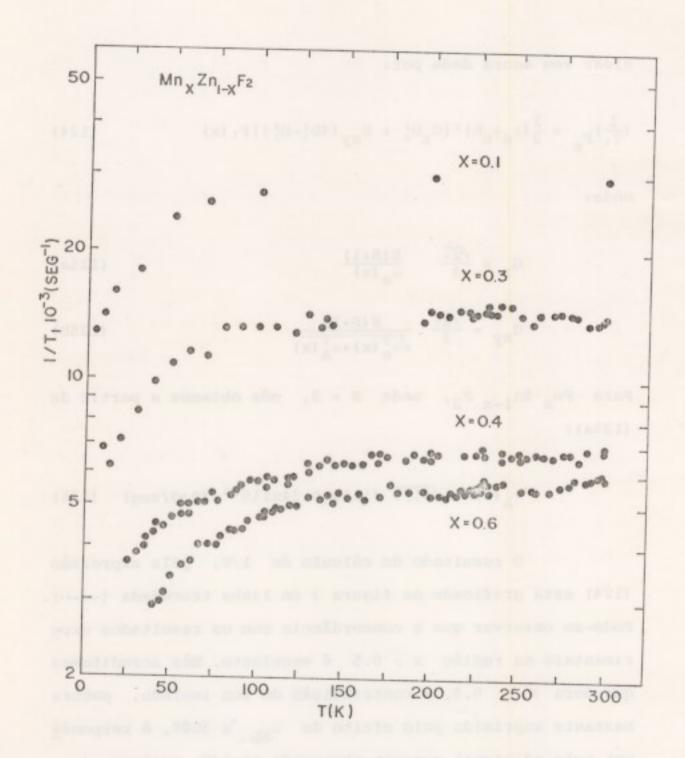


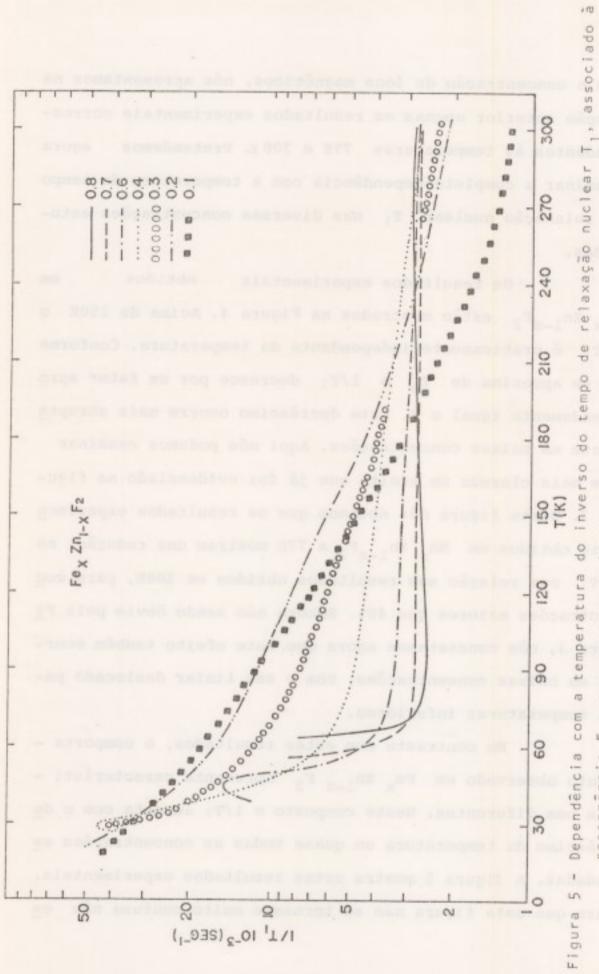
Figura 4 - Dependência com a temperatura do inverso do tempo de relaxação nuclear T_1 , associado à ressonância F_0 , em amos tras policristalinas de $\text{Mn}_{x}\text{Zn}_{1-x}\text{F}_{2}$. Estão indicadas na figura as diferentes concentrações estudadas.

The same of

com a concentração de ions magnéticos, nós apresentamos na secção anterior apenas os resultados experimentais correspondentes às temperaturas 77K e 300 K. Pretendemos agora examinar a completa dependência com a temperatura do tempo de relaxação nuclear T₁ nas diversas concentrações estudadas.

Os resultados experimentais obtidos em $\mathrm{Mn_{X}} \ \mathrm{Zn_{1-X}F_{2}}$ estão mostrados na Figura 4. Acima de 150K o $1/\mathrm{T_{1}}$ é praticamente independente da temperatura. Conforme T se aproxima de $\mathrm{T_{N}}$ o $1/\mathrm{T_{1}}$ decresce por um fator aproximadamente igual a 2. Este decréscimo ocorre mais abrupta mente em baixas concentrações. Aqui nós podemos examinar com mais clareza um efeito que já foi evidenciado na figura 3. Nesta figura nós notamos que os resultados experimentais obtidos em $\mathrm{Mn_{X}} \ \mathrm{Zn_{1-X}F_{2}}$ a 77K mostram uma redução no $1/\mathrm{T_{1}}$ com relação aos resultados obtidos em 300K, para concentrações maiores que 40%. Embora não sendo óbvio pela Figura 3, nós constatamos agora que este efeito também ocorre em baixas concentrações, com o seu limiar deslocado para temperaturas inferiores.

Em contraste com estes resultados, o comporta - mento observado em Fe_x Zn_{1-x} F_2 apresenta característi - cas bem diferentes. Neste composto o $1/T_1$ aumenta com o de créscimo da temperatura em quase todas as concentrações es tudadas. A Figura 5 mostra estes resultados experimentais. Para que esta figura não se tornasse muito confusa não es



curvas diversas concentrações 9 5 E i s mas X. Os diferentes símbolos não assinalam pontos experimentais reais, ressonância F_0 , em amostras policristalinas de Fe $_{\rm x}$ partir dos mesmos. interpoladas a

tão graficados os pontos experimentais verdadeiros mas sim, as melhores curvas interpoladas a partir dos mesmos. Nas Figuras 6a e 6b os pontos experimentais reais, para cada uma das concentrações, estão graficados separadamente.

Até o momento não realizamos ainda uma análise quantitativa rigorosa destes resultados experimentais. Pretendemos, no entanto, fazer uma descrição satifatória dos resultados obtidos nos sistemas (Mn) e (Fe), tanto abaixo como acima do limite de percolação. Utilizaremos alguns argumentos já discutidos em referências citadas anterior mente (5,7,9), mas novas ideias deverão ser introduzidas.

Na discussão que realizamos na secção anterior, nós salientamos que a relaxação nuclear se processa atra - vés de dois mecanismos distintos. Em altas concentrações (x > 0.5) é dominante a relaxação direta do núcleo com os aglomerados magnéticos, enquanto que em baixas concentra - ções esta relaxação é acelerada pela mediação do fon isolado. No primeiro caso o 1/T1 nuclear é determinado pela di nâmica do aglomerado, definida pelos processos resultantes das interações eletrônicas spin-spin. Portanto nós esperamos que

$$\frac{1}{T_{1n}} = \frac{D^2}{\omega_e} \propto D^2 T_{2e}$$
 (Para x > 0.5) (127)

onde T₂e representa o tempo de relaxação spin-spin ele -

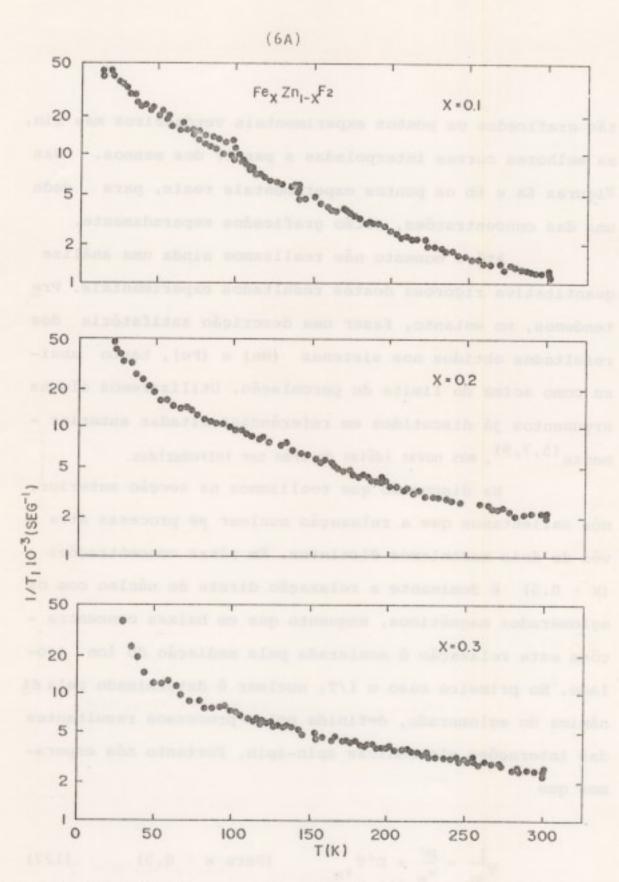
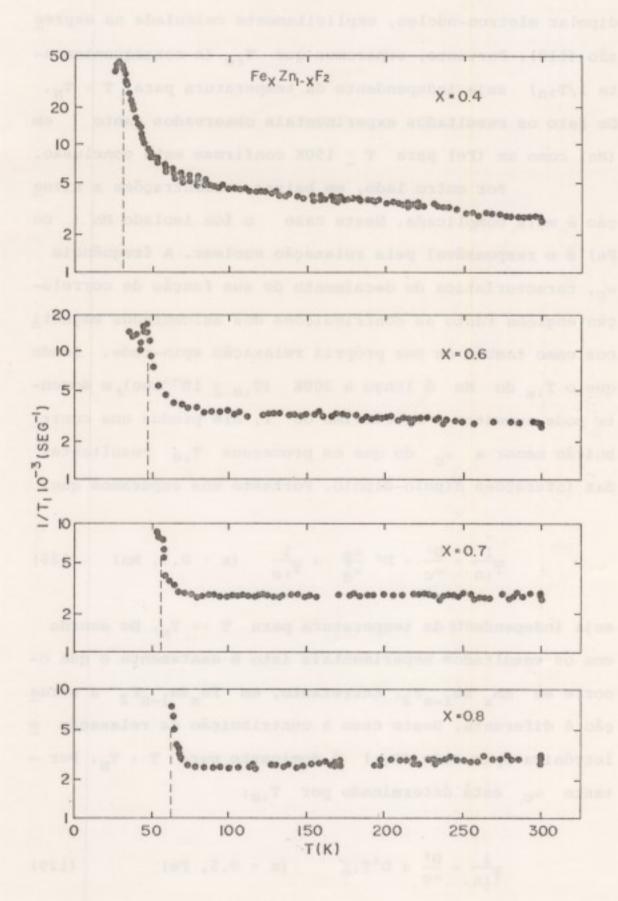


Figura 6 - Resultados experimentais de 1/T₁ vs. T em Fe_xZn_{1-x}F₂ correspondentes às diferentes curvas graficadas na Figura 6 (6A e 6B). As linhas verticais tracejadas na Figura 6B denotam a temperatura de transição T_n des-



dipolar eletron-núcleo, explicitamente calculada na expressão (118). Portanto, esperamos que T_{2e} (e consequentemente $1/T_{1n}$) seja independente da temperatura para $T > T_{N}$. De fato os resultados experimentais observados tanto em (Mn) como em (Fe) para $T \ge 150$ K confirmam esta conclusão.

Por outro lado, em baixas concentrações a situação é mais complicada. Neste caso o fon isolado Mn (ou Fe) é o responsável pela relaxação nuclear. A frequência $\mathbf{w}_{\mathbf{C}}$, característica do decaimento de sua função de correlação engloba tanto as contribuições dos aglomerados magnéticos como também de sua própria relaxação spin-rede. Sendo que o \mathbf{T}_{1e} do Mn é longo a 300K ($\mathbf{T}_{1e} \leq 10^{-5} \mathrm{sec}$), e somente pode aumentar o decréscimo de \mathbf{T}_{1e} ele produz uma contribuição menor a \mathbf{w}_{1e} do que os processos \mathbf{T}_{2e} resultantes das interações dipolo-dipolo. Portanto nós esperamos que:

$$\frac{1}{T_{1n}} = \frac{D^2}{\omega_C} = D^2 \frac{\omega_C}{\omega_d^2} \propto \frac{1}{T_{2C}} \quad (x < 0.5, Mn) \quad (128)$$

seja independente da temperatura para T >> T_N . De acordo com os resultados experimentais isto é exatamente o que ocorre em Mn_x $Zn_{1-x}F_2$. Entretanto, em $Fe_xZn_{1-x}F_2$ a situação é diferente. Neste caso a contribuição da relaxação e letrônica spin-rede (T_{1e}) é dominante para T > T_N . Por tanto ω_C está determinado por T_{1e} :

$$\frac{1}{T_{1P}} = \frac{D^2}{\omega_C} \propto D^2 T_{1e} \qquad (x < 0.5, Fe)$$
 (129)

Sendo que nos esperamos que T_{1e} aumente com o decréscimo da temperatura o mesmo deve ocorrer com relação a $1/T_{1n}$.

Estes argumentos descrevem, semi-quantitativamente todos os resultados experimentais observados na faixa T >> T_N . Quando T se aproxima de T_N , novos argumentos deverão ser colocados afim de explicar o decréscimo em $1/T_{1n}$ observado em $(MnZn)F_2$ como também o seu caráter divergente nas amostras de $(FeZn)F_2$ acima do limite de percolação (Figura 6b).

No cálculo da função de auto-correlação do spin eletrônico acoplado ao agomerado magnético (secção 8), nós partimos de uma expansão de e-He/KT em termos do parâmetro $\beta = \frac{1}{KT}$. Naquela ocasião consideramos apenas os termos de ordem zero e como consequência as funções resulta ram independentes da temperatura. Moriya (10) calculou dois seguintes termos da série em B, cuja dependência com a temperatura está relacionada com o aparecimento da ordem de curto alcance no sistema magnético. Uma simples aplicação das fórmulas de Moriya para o caso do Mnx Zn1-x F2 nos mostrou que a resultante dependência com a temperatura é muito pequena para explicar o decréscimo em 1/T1 que ob servamos. Mesmo considerando momentos de ordens superiores a <w2> (13) na expansão da função de auto-correlação tempos curtos (secção 8), aparentemente não foi possível ex plicar os resultados experimentais. Uma possível dependência mais forte com a temperatura, originada por estes efeitos, pode surgir através das funções de correlação entre pares de spins $^{(16)}$ que foram ignorados na deducação da equação (32). Este efeito deve ser importante em altas concentrações, onde a ocorrência de pares é grande. Uma análise deste problema $^{(16)}$ leva à conclusão de que a contribuição do ion acoplado a $1/T_{1}n$ deve diminuir com o decrés cimo da temperatura, para $T_{N} < T \le 150 \rm K$.

Uma teoria para as funções de correlação na região crítica foi feita por Moriya (17). O conteúdo físico desta teoria pode ser explicado da seguinte maneira. Em al tas temperaturas os spins eletrônicos flutuam independetemente e a correlação entre pares é muito pequena. Na medida em que T se aproxima de T_N começa a existir uma cer ta correlação entre os spins, que tentam levar o sistema a um arranjo antiferromagnético. Falando grosseiramente, arranjo do sistema magnético em qualquer instante de consiste de pequenas ilhas de spins ordenados antiferromag neticamente. A média temporal do valor do spin em qualquer sítio da rede deve ser sempre nula em T > TN. Portanto, estas ilhas devem estar constantemente formando-se e dis solvendo-se. O seu tamanho médio deve ser comparável comprimento de correlação e portanto deve aumentar quando T se aproxima de T_N. Da mesma forma, a vida média destas ilhas deve aumentar quando T → TN. Esta última observação corresponde ao amortecimento critico ("critical slowing

down") das flutuações dos spins, que é uma parte essencial da teoria.

Sob a luz destas idéias vamos voltar a examinar os nossos resultados. Primeiramente consideraremos os obti dos acima da concentração de percolação x . Para isto fazemos referência à Figura 7, onde comparamos esquematica mente as contribuições dos ions isolados e dos acoplados. Quando a temperatura se aproxima de T_N o efeito do amortecimento crítico será o de diminuir a frequência de troca ω efetiva, com relação àquela observada em 300K. De acor do com a equação (128) w deve crescer e portanto a contribuição do ion isolado a 1/T_{ln} deve diminuir quando T \rightarrow T_N. Por outro lado, a contribuição do fon acoplado, re presentada pela equação (127), deve aumentar conforme a temperatura diminue. Em vista disto, espera-se que quando uma certa temperatura T for alcançada, a contribuição do ion isolado se torne comparável com aquela divergente re sultante dos fons acoplados. Então, muito próximo a $T_{
m N}$ nós esperamos que 1/T₁n comece a divergir. A amplitude apa rente desta divergência, deve ser encontrada a partir de um delicado balanço entre a contribuição direta do aglomerado relativa à parcela correspondente ao ion isolado. resultado desta competição será em geral função da con centração x. Para resumir, nós salientamos que os ions iso lados não podem ser responsáveis pela divergência em 1/T_{in}. Portanto, em qualquer concentração, o comportamento críti-

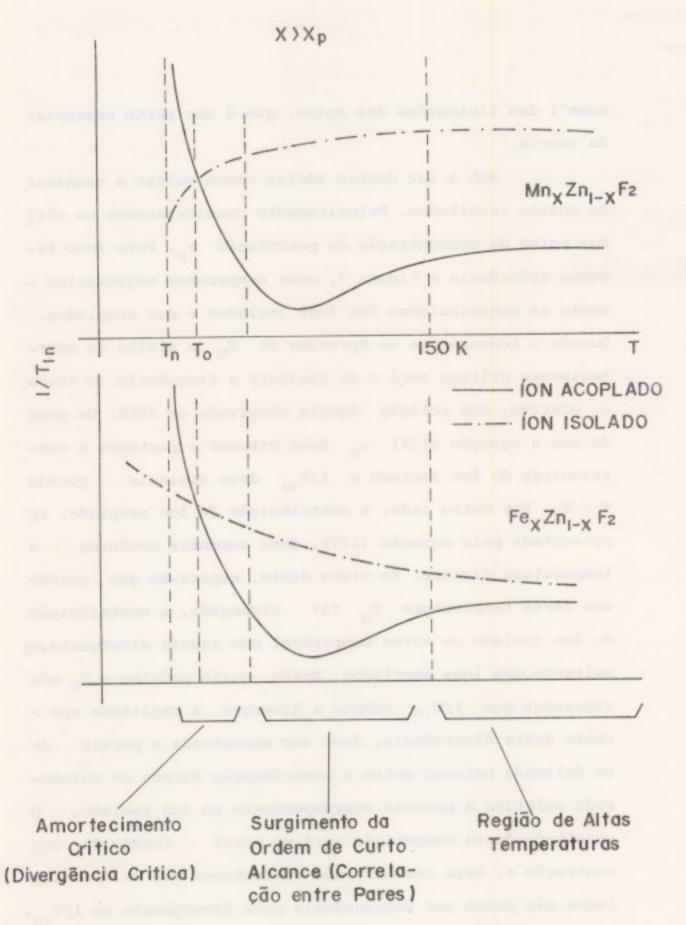


Figura 7 - Comparação esquemática entre as diversas contribuições para a relaxação nuclear.

co será característico das propriedades dos aglomerados mag néticos. Lembramos aqui, que os efeitos de correlação entre pares de spins podem ser importantes para a determinação da contribuição dos íons acoplados na região T >> T_N.

Em Fe $_{\rm X}$ Zn $_{\rm 1-x}$ F $_{\rm 2}$ a contribuição do fon isolado é dominada pela sua relaxação spin-rede. Então, quando T diminue, a partir de 300K, o aumento inicial em $1/{\rm T_{1n}}$ aparece principalmente devido ao aumento em T $_{\rm 1e}$. Nas proximidades de T $_{\rm N}$ a contribuição direta do aglomerado magnético se torna maior do que a parcela correspondente ao fon isolado e a divergência crítica em $1/{\rm T_{1n}}$ é observada. Isto foi confirmado experimentalmente através dos resultados que es tão mostrados na Figura 6b.

Em Mn_x Zn_{1-x} F₂, onde a ausência da relaxação spin-rede eletrônica simplifica a análise do problema, nos não observamos nestas amostras policristalinas a divergên - cia crítica. Nos mostraremos na secção seguinte os resultados de experimentos realizados com amostras monocristalinas onde esta divergência foi observada e estudada em maiores de talhes.

Nas amostras muito diluídas $(x \le x_p)$ o efeito de aglomerados (pares, etc.) deve ter um papel desprezível na relaxação nuclear. Como o T_{1e} do Mn é longo nós espera — mos que, de acordo com a equação (128), o $1/T_{1n}$ seja independente da temperatura. Entretanto, o resultado obtido em Mn. 1 - 2n. 9 - 72 - 2n mostra um decréscimo em $1/T_{1n}$ para baixas

temperaturas. Nós acreditamos que este efeito seja devido à supressão das contribuições provenientes de aglomerados quando KT < 2ZJS, onde Z é o número de spins no aglome rado. O caso Fe é diferente. Em altas temperaturas o T_{1e} do Fe é muito curto. De fato, em qualquer concentração nesta região o T_{1e} será menor do que o T_{2e} resultante das interações dipolo-diplo. Esta é a razão porque em uma mesma concentração de Fe ou Mn nas amostras de (FeZn)F $_2$ e (MnZn)F $_2$ a que terá o menor valor de $1/T_{1n}$ será o (FeZn)F $_2$. Neste caso $\omega_{\rm C}$ está determinado por T_{1e} .

Os resultados obtidos com a amostra Fe.12n.9F2 são interessantes. Aqui chamamos a atenção a um aspecto im portante. Na medida em que a temperatura diminue o T au menta e como consequência 1/T_{ln} também cresce. Para uma temperatura suficientemente baixa nós esperamos que Tie se torne comparável ao T resultante das interações spin-spin. Sendo que os momentos eletrônicos do Mn e do Fe+ são aproximadamente iguais, nós esperamos que isto ocorra numa temperatura tal que 1/T (Mn)-1/T (Fe). Nas nossas amostras com x = .1 isto ocorre em T -40-50K. Abaixo desta temperatura T_{1e} > T_{2e} e mesmo que continue a aumentar ele não poderia contribuir a 1/T in. Entretanto, os resultados experimentais para x = .1 na Figura 6a mostram que 1/Tin é ainda fortemente dependen te da temperatura na região T < 40K! Uma possível res posta a este problema foi sugerida pelo Prof. Vincent Jac

carino. A parte essencial de sua argumentação consiste no seguinte. Para os íons isolados F_{e}^{2+} , na simetria do $(FeZn)F_{2}$ o par de níveis com mais baixa energia, pertencentes ao quintupleto S=2, possue $g_{1}\equiv 0$! Se dois íons têm $g_{1}=0$ eles não podem ter transições simultâneas e então o T_{2e} cresce exponencialmente conforme T diminue. Isto explica porque $\frac{1}{T_{1n}}$ $(Fe)>\frac{1}{T_{1n}}$ (Mn) nesta região (isto é, porque o T_{2e} é dependente de T nesta região). Pictoricamente, Jac carino denominou este efeito de " g_{1} cooling" do T_{2e} . Em uma primeira análise se esperaria que o comportamento de $1/T_{1n}$ em baixas temperaturas fosse anisotrópico. Entretanto, isto não é verdade, sendo que para o caso em que g_{1} é finito e $g_{1}=0$ os spins são quantizados ao longo do eixo Z e não na direção do campo aplicado.

Com isto, acreditamos que quase todos os aspectos essenciais da dependência de $1/T_1$ com a temperatura foram discutidos. Uma análise quantitativa mais rigorosa requer um tratamento teórico dos efeitos de correlações entre pares assim como da contribuição dos aglomerados magnéticos em $T = T_N$. Até o momento isto não foi ainda realizado e esperamos que no futuro possamos atacar este problema com uma maior profundidade.

12 - COMPORTAMENTO CRÍTICO EM Mn.65^{Zn}.35^F2

Nesta secção nós apresentaremos os resultados experimentais observados no mono-cristal $Mn_{.65}Zn_{.35}F_2$. Uma particular atenção será dada à dependência com a temperatura do tempo de relaxação spin-rede T_1 , associado à ressonãn cia F_0 . A dependência com a temperatura do espectro de spin-eco e de T_1 foram obtidas com uma precisão det0.01K, utilizando-se as técnicas experimentais descritas no Capítu 10 2.

O núcleo F_O somente se acopla com os spins ele trônicos através da interação dipolar. Nesta concentração,
em particular, a maioria dos spins eletrônicos pertencem a
aglomerados magnéticos e portanto estão todos acoplados en
tre si através de interação de troca. Neste caso, a resso nância nuclear pode ser ferramenta útil para estudar a di
nâmica das flutuações do sistema magnético. (4)

O tempo de relaxação T_1 deste mono-cristal foi medido como função da temperatura e o resultado obtido está mostrado na Figura 8. O comportamento de $1/T_1$ é neste caso similar ao observado com as amostras policristalinas que foram analisadas na secção anterior. Entretanto, aqui se nota claramente o caráter divergente de $1/T_1$ associado com a transição antiferromagnética em $T = T_N$. Este mesmo efeito foi observado em $Fe_{.8}Zn_{.2}F_2$ por outros autores. O comportamento citado é uma característica das propriedades magnéticas dos aglomerados infinitos, associado ao amortecimento esta dos aglomerados infinitos, associado ao amortecimento.

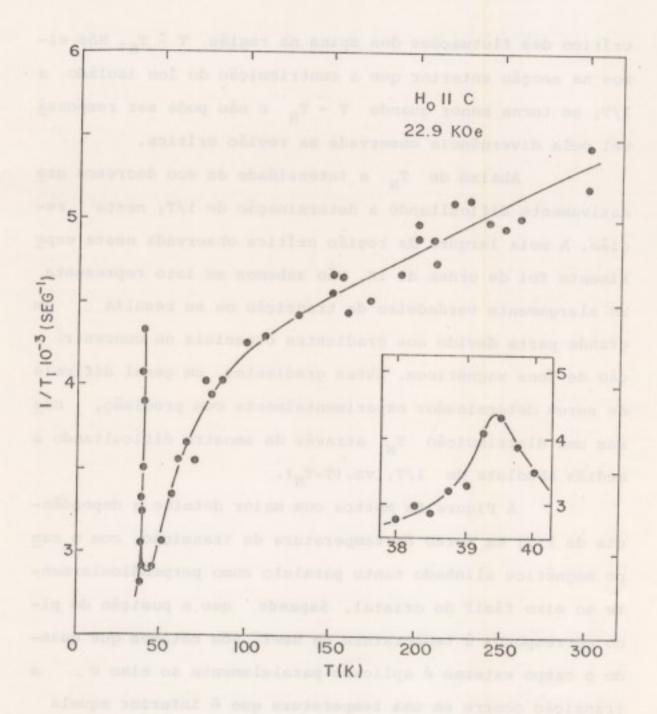


Figura 8 - Inverso do tempo de relaxação spin rede (T_1) como função da temperatura, associado à ressonância F_0 no mono cristal $^{Mn}.65^{Zn}.35^{F_2}.0$ campo magnético externo está a linhado paralelo ao eixo $C(H_0=22.9~{\rm kgauss})$. As curvas interpoladas entre os pontos experimentais não representam um ajuste teórico.

crítico das flutuações dos spins na região T $\stackrel{\cdot}{\cdot}$ T_N . Nós vimos na secção anterior que a contribuição do fon isolado a $1/T_1$ se torna menor quando T $\stackrel{\cdot}{\cdot}$ T_N e não pode ser respons \underline{a} vel pela divergência observada na região crítica.

Abaixo de T_N a intensidade do eco decresce gradativamente dificultando a determinação de $1/T_1$ nesta região. A meia largura da região crítica observada neste experimento foi de ordem de lK. Não sabemos se isto representa um alargamento verdadeiro da transição ou se resulta em grande parte devido aos gradientes espaciais na concentração de ions magnéticos. Estes gradientes, em geral difíceis de serem determinados experimentalmente com precisão, cau sam uma distribuição T_N através da amostra dificultando a medida absoluta de $1/T_1$ vs. $(T-T_N)$.

A Figura 9a mostra com maior detalhe a dependência de 1/T1 em torno da temperatura de transição, com o cam po magnético alinhado tanto paralelo como perpendicularmente ao eixo fácil do cristal. Supondo que a posição do pico corresponda à temperatura de Neel, nós notamos que quando o campo externo é aplicado paralelamente ao eixo ca transição ocorre em uma temperatura que é inferior aquela observada quando o campo está perpendicular a c. O estudo deste efeito, que veremos estar associado à diluição do sistema magnético, será o tema central desta secção. Antes porém, chamamos a atenção à Figura 9b. Ela mostra a dependência em T da amplitude e da meia largura AH do espectro do

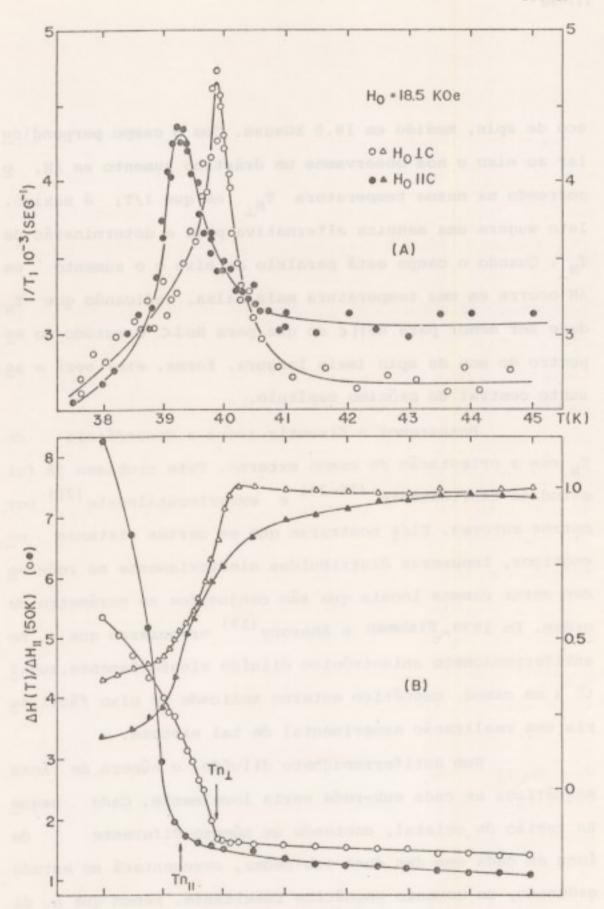


Figura 9 - (A) 1/T₁ vs. T para H₀//C e H₀ C.

(B) Meia largura H(T) do espectro de eco de spin (o•) em função da temperatura, normalizada por ΔH_{II} (50K)= 120 Gauss. Intensidade inte grada do eco no centro de ressonância (ΔA) como função de T, em unidades arbitrárias. H_0 = 18.5 KGauss. As curvas interpoladas atra-

eco de spin, medido em 18.5 kGauss. Com o campo perpendicu lar ao eixo c nós observamos um drástico aumento em ΔH , o correndo na mesma temperatura $T_{N_{\perp}}$ em que $1/T_1$ é maximo. Isto sugere uma maneira alternativa para a determinação de $T_{N_{\perp}}$. Quando o campo está paralelo ao eixo c o aumento em ΔH ocorre em uma temperatura mais baixa, indicando que T_{N} deve ser menor para Ho||c do que para Ho|c 0 estudo do es pectro do eco de spin (meia largura, forma, etc) será o as sunto central do próximo capítulo.

Passaremos a discutir agora a dependência de T_N com a orientação do campo externo. Este problema já foi estudado teoricamente (18-20) e experimentalmente (21) por outros autores. Eles mostraram que em certos sistemas ma gnéticos, impurezas distribuidas aleatoriamente na rede podem cerar campos locais que são conjugados ao parâmetro de ordem. Em 1979, Fishman e Aharony (19) propuzeram que um antiferromagneto anisotrópico diluído aleatoriamente, sujei to a um campo magnético externo aplicado ao eixo fácil, se ria uma realização experimental de tal sistema.

Num antiferromagneto diluído, o número de fons magnéticos em cada sub-rede varia localmente. Cada peque na região do cristal, contendo um número diferente de fons em cada uma das duas sub-redes, apresentará no estado ordenado, um momento magnético resultante. Sendo que a diluição é aleatória surge uma distribuição espacial no valor destes momentos resultantes. Quando um campo magnético

co é aplicado paralelamente ao eixo fácil, haverá uma com petição entre o ordenamento antiferromagnético de longo al cance e a quebra do sistema em domínios, favorecendo o or denamento daqueles momentos resultantes, na direção do campo externo. Neste aspecto, um antiferromagneto aleatório, em um campo uniforme, se comportará da mesma maneira que um ferromagneto, sujeito a um campo magnético externo espacialmente aleatório. Consequentemente, os efeitos observados em antiferromagnetos diluídos são, em essência, os mesmos efeitos de "campos aleatórios" estudados em 1975 por Imry e Ma em um ferromagneto (18).

Fishman e Aharony $^{(19)}$ argumentaram que os campos aleatórios efetivos, caracterizados por um campo reduzido h = $\mu H_0/kT$ onde μ é o momento magnético por fon , produziriam uma mudança drástica no comportamento crítico na região em que

$$|t|^{\phi} < Ah^2$$
 (130)

Nesta equação t é a temperatura reduzida definida por:

$$t = (T-T_N-Bh^2)/T_N$$
 (131)

e A = x(1-x). ¢ é o expoente universal de "crossover" (¢ ≈ 1.25 para 3 dimensões) e Bh é o deslocamento da tempe ratura de transição na ausência de campos aleatórios .Atra

$$\Delta t = bh^2 + (Dh^2)^{1/\phi}$$
 (132)

Para verificar se a anisotropia em T_N que nós observamos em $Mn_{.65}^{Zn}_{.35}^{F_2}$ é verdadeiramente um efeito de campos aleatórios, medimos a dependência de $1/T_1$ com a tem peratura para diferentes valores de campo. Os resultados es tão mostrados na Figura 10a, correspondendo a H_0 = 14.5, 18.5 e 22.9 kGauss respectivamente. O gráfico log-log de $(\Delta t-bh^2)VS$.h deve ser linear, com uma inclinação dada por $2/\phi$. Isto está mostrado na Figura 10b, onde nós obtemos ϕ = 1.38 ± 0.2 que é consistente com a predição de Fishman e Aharony.

A implicação principal do nosso trabalho é que o $1/T_1$ da ressonância F_0 em $Mn_{.65}^{Zn}_{.35}F_2$ exibe um comportamento crítico em T_N e claramente demonstra a existência de efeitos de campos aleatórios. Nós acreditamos que este é o primeiro experimento a mostrar tais efeitos utilizando a técnica da ressonância nuclear.

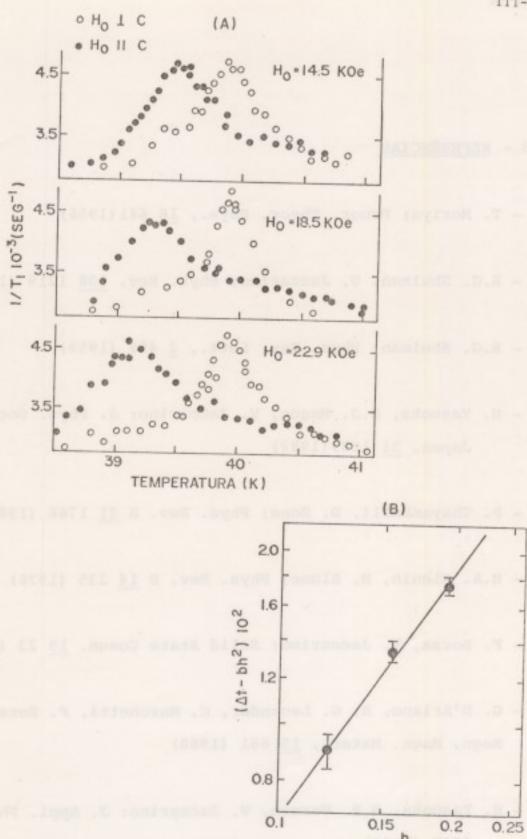


Figura 10 - (A) Dependência de $1/T_1$ com o campo externo para $H_0 = 14.5$, 18.5 e 22.9 KGauss. (B) Grāfico log-log de (Δt - bh^2) vs. h determinado a partir dos picos em $1/T_1$ vs. T para $H_0||C$ e $H_0 \perp C$.

13 - REFERÊNCIAS

- 1 T. Moriya; Progr. Theor. Phys., 16 641 (1956)
- 2 R.G. Shulman, V. Jaccarino; Phys. Rev. 108 1219 (1957)
- 3 R.G. Shulman; Phys. Rev. Lett., 2 459 (1959)
- 4 H. Yasuoka, C.J. Magon, V. Jaccarino; J. Phys. Soc. Japan, 51 1039(1982)
- 5 P. Thayamballi, D. Hone; Phys. Rev. B 21 1766 (1980)
- 6 M.A. Klenin, M. Blume; Phys. Rev. B 14 235 (1976)
- 7 F. Borsa, V. Jaccarino; Solid State Comun. 19 23 (1956)
- 8 G. D'Ariano, R. G. Lecander, C. Marchetti, F. Borsa; J. Magn. Magn. Mater., 15 681 (1980)
- 9 H. Yasuoka, S.P. Vernon, V. Jaccarino; J. Appl. Phys. <u>53</u> 2707 (1982)
- 10 T. Moriya, Progr. Theor. Phys. 16 23(1956)
- 11 J.H.van Vleck, J. Chem. Phys. 5 320 (1937)

- 12 R. Kubo, K. Tomita, J.Phys. Soc. Japan, 9 888 (1954)
- 13 J.E.Gulley, D.Hone, D.J. Scalapino, B.G. Silbernagel,
 Phys. Rev. B <u>1</u> 1020 (1970)
- 14 V. Jaccarino, "Nuclear Magnetic Resonance in Antiferromagnets", in "Magnetism" (ed. G.T. Rado and H. Suhl, Academic Press, N.Y. 1956) vol. IIA, Chapter 5.
- 15 M. Tinkham, Proc. R. Soc. A 236 (1956)
- 16 B.G. Silbernagel, V. Jaccarino, P. Pincus, J.H.Wernick, Phys. Rev. Letters 20 1091 (1968)
- 17 T. Moriya, Progr. Theor. Phys. 28 371 (1962)
- 18 Y. Imry, S.MA; Phys. Rev. Lett, 35 1399 (1975)
- 19 S. Fishman, A. Aharony; J. Phys. C. 12 1729 (1979)
- 20 J.L. Cardy, Phys. Rev. B 29 505 (1984)
- 21 D.P. Belanger, A.R. King, V. Jaccarino, J.L. Cardy,
 Phys. Rev. B <u>28</u> 2522(1983)

CAPÍTULO IV

ESTUDO DO ORDENAMENTO MAGNÉTICO ATRAVÉS DA RESSONÂNCIA NUCLEAR

1 - INTRODUÇÃO.

Neste capítulo apresentaremos medidas da largura de linha de ressonância associada ao núcleo $F_{\rm O}$ em $F{\rm e}_{\rm X}{}^{\rm Z}{}^{\rm N}_{\rm l-x}{}^{\rm F}_{\rm 2}{}^{\rm N}_{\rm N}$ Nossos dados, obtidos tanto na região paramagnética como na antiferromagnética, fornecem informações valiosas sobre vários fenômenos que ocorrem nas proximidades da temperatura crítica $T_{\rm N}{}^{\rm C}$.

A meia largura da ressonância do $F_{\rm O}$, $\Delta H_1/2$, é mui to maior do que o seu valor extrapolado para campo magnético nulo. O correspondente alargamento homogêneo, resultante das interações dipolo-dipolo nuclear, $1/\gamma T_2$, é no máximo da or dem de 2 Gauss e é praticamente independente da temperatu ra $^{(1)}$. O alargamento não homogêneo da linha resulta da não homogeneidade do campo local nos núcleos. Os núcleos $F_{\rm O}$ em particular, somente se acoplam com os seus vizinhos magnéticos através da interação dipolar. Devido à diluição, cada núcleo está cercado por uma configuração diferente de vizinhos $F_{\rm O}^2$ e portanto estão sujeitos a campos locais distintos.

Um efeito bastante pronunciado é observado quando T se aproxima de $T_{\rm N}$, em direção à fase antiferromagnética. A meia largura $\Delta H_1/2$ sofre um drástico aumento, acompanhado de uma distorção da forma da linha. Acima de $T_{\rm N}$ o parâmetro de ordem, isto é, a magnetização das subredes, é nulo e portanto não existe ordem de longo alcance nesta região. Os dados experimentais ai obtidos, mostram que a dependência de $\Delta H_{1/2}$ com a temperatura exibe um comportamento do tipo $C_{\rm U}$ rie-Weiss. Por outro lado, abaixo de $T_{\rm N}$, o aumento em $\Delta H_{1/2}$ segue qualitativamente o aumento da magnetização das subredes, $M_{\rm S}$ (t).

Na fase paramagnética $\rm M_S(t)$ é nulo, mas quando a temperatura se aproxima de $\rm T_N$ o ordenamento de curto al cance começa a desenvolver correlações antiferromagnéticas entre os spins. O comprimento de correlação aumenta quando $\rm T \rightarrow \rm T_N$ e como nas concentrações estudadas a maioria dos spins estão acoplados aos aglomerados, este efeito se evidencia na linha de ressonância. É muito interessante o comportamento de $\rm \Delta H_1/_2$ na situação em que o campo magnético é aplicado paralelamente ao eixo fácil $\rm (2)$.

Todas as medidas foram realizadas com a técnica de spin eco, utilizando um espectrômetro pulsado operando em torno de 80 MHz e campos da ordem de 20 kGauss (ver o capítulo 2 para maiores detalhes). A integral temporal do eco I(T,H) é medida com a frequência fixa, enquanto que o campo magnético é variado através da condição de ressonância. A meia largura, assim como o segundo momento da linha observada são calculados por meio de um micro computador co nectado ao espectrômetro.

2 - ORIGEM DO ALARGAMENTO NÃO HOMOGÊNEO

O campo magnético que atua no núcleo n, situado na posição \vec{r}_n da rede cristalina, devido a um fon magnét<u>i</u> co em \vec{r}_i , tem a forma dipolar usual:

$$\vec{H}_{ni} = 3 \frac{(\vec{\mu}_{i} \cdot \vec{r}_{ni})}{r_{ni}^{5}} \vec{r}_{ni} - \frac{\vec{\mu}_{i}}{r_{ni}^{3}}$$
 (1)

onde $\vec{r}_{ni} = \vec{r}_i - \vec{r}_n$ é o vetor posição do fon relativo ao núcleo e $\vec{\mu}_i$ é o momento magnético do fon, isto é

$$\vec{\mu}_{i} = g \mu_{B} \langle \vec{S}_{i} \rangle \tag{2}$$

Para calcular o campo local no núcleo devemos so mar sobre todos os sítios i=1...M ocupados por fons mag néticos:

$$\vec{H}_{n} = \sum_{i=1}^{M} \epsilon_{i} \vec{H}_{ni}$$
 (3)

Como se trata de núcleos do tipo F_0 , a soma restrita Σ' exclui os tres sitios eletrônicos mais próximos ao núcleo. Denotamos por ε_i = 1 se o sitio i estiver ocupado por um ion magnético e ε_i = 0 caso contrário.

Em termos de \vec{H}_n a condição de ressonância, em uma frequência f, é escrita da seguinte maneira:

$$f = \frac{\gamma_n}{2\pi} |\vec{H} + \vec{H}_n|$$
 (4)

onde $\gamma_{\rm n}/2\pi=4007~{\rm Hz/Gauss}$. Explicitamente colocamos o campo total no núcleo como sendo a soma vetorial do campo aplicado $\vec{\rm H}$ com o campo local. Se a amplitude do campo local é pequena comparada com a do campo externo a equação (4) po de ser aproximada por

$$f = \frac{\gamma_n}{2\pi} (H + H_n + H)$$
 (5)

ou de uma forma alternativa, considerando que a frequência é fixa, a ressonância ocorre quando o campo externo satisfaz

$$\left| \vec{H} \right| = \frac{2\pi}{\gamma_n} f - \vec{H}_n \cdot \hat{H}$$
 (6)

Neste caso, a componente do campo local relevante à ressonância nuclear, é aquela paralela ao campo aplicado

$$h_n = \vec{H}_n \cdot \vec{H}$$
 (7)

ou seja:

$$h_{n} = i = 1 \quad \text{if } i = 1 \quad \text{i$$

Em princípio, os dipolos $\vec{\mu}_1$ podem ser diferentes em cada sítio magnético do cristal. Acima de T_N , espera-se que $\vec{\mu}_1$ seja identicamente nulo na ausência do cam-

po externo. Com a aplicação do campo há o aparecimento de um momento induzido em cada sítio magnético da rede. Caso houvesse interações locais entre os íons, este momento magné tico induzido seria idêntico para todos os sítios. Como na realidade cada ion está acoplado aos seus vizinhos através das interações de troca e de anisotropia, a amplitude de cada momento induzido será uma função tanto do campo aplicado, como também da configuração local de vizinhos ao ion em ques tão. Na fase paramagnética podemos dizer que a amplitude de $\vec{\mu}_i$ é proporcional à intensidade do campo aplicado, mas não necessariamente a sua orientação será a mesma de H. Isto se deve não somente ao campo de anisotropia cristalina, que favorece a orientação dos spins nas direções -Z, como também à anisotropia do fator giromagnético. Através de medidas da ressonância eletrônica do Fê⁺ em ZnF₂, Tinkham⁽³⁾ mediu $g_z = 2.25 \text{ e estimou} (g_x + g_y)/2 = 2.04. \text{ Em geral, o momento}$ magnético será expresso em termos do tensor susceptibilidade local, que é diagonal no sistema de coordenadas coincidente com os eixos cristalinos, isto é

$$\dot{\mu}_{i} = \bar{\chi}_{i} \cdot \dot{H} = (\chi_{i}^{\perp} H_{X}, \chi_{i}^{\perp} H_{y}, \chi_{i}^{"} Hz)$$
 (9)

onde assumimos, por simplicidade, que não há muita diferença nas susceptibilidades nas direções $X \in Y^{(4)}$.

A fim de possibilitar uma primeira análise do problema, vamos admitir a hipótese de que todos os momentos mag

néticos são idênticos. Veremos adiante que esta não é uma má aproximação quando T >> $T_{\rm N}$. Neste caso, o campo local no nú cleo será dado por:

$$h_{n} = H \quad \sum_{i=1}^{M} \epsilon_{i} \left[\chi_{\perp} D_{i}^{+}(r,\theta,\phi) + \chi_{\parallel} D_{i}^{\parallel}(r,\theta,\phi) \right] \quad (10a)$$

onde:

$$D_{i}(r,\theta,\phi) = 3 \frac{(X_{ni}sen\phicos\theta + y_{ni}sen\phisen\theta) (X_{ni}sen\phicos\theta + y_{ni}sen\phisen\theta + Z_{ni}cos\phi)}{r_{ni}}$$

$$-\frac{\operatorname{sen}^{2}\phi}{r_{ni}^{3}} \tag{10b}$$

$$D_{i}(r,\theta,\phi) = 3 \frac{(z_{ni}\cos\phi)(x_{ni}\sin\phi\cos\theta + y_{ni}\sin\phi\sin\theta + z_{ni}\cos\phi)}{r_{ni}}$$

$$-\frac{\cos^2\phi}{r^3}$$
ni
(10c)

Os ângulos \$\phi\$ e \$\theta\$ determinam a orientação do campo externo em coordenadas esféricas. No caso particular em que o campo externo é aplicado ao longo do eixo Z, ou do eixo X, obtemos

$$(h_n)_{H,\perp} = \chi_{H,\perp} H \underset{i=1}{\overset{M}{\sum}} \epsilon_i D_i^{H,\perp}(\gamma)$$
 (11a)

onde

$$D_{i}^{W}(\gamma) = 3 \frac{(z_{ni}/r_{ni})^{2}-1}{r_{ni}^{3}}$$
 (11b)

$$D_{i}^{\perp}(\gamma) = 3 \frac{(x_{ni}/r_{ni})^{2}-1}{r_{ni}^{3}}$$
 (11c)

Sob a hipótese de que todos os sítios magnéticos são idênticos, a medida do campo local atuando sobre o núcleo fornece uma medida direta da susceptibilidade magnética do sólido. Pretendemos determinar como esta informação po de ser obtida através da ressonância nuclear. Supondo a diluição magnética (x) seja feita uniformemente sobre o cristal, a contribuição de cada sítio ao campo local núcleo F_o varia aleatoriamente de um sítio a outro. Se dado sítio i estiver ocupado por um ion Fe, então de a cordo com (lla), ele contribuirá ao campo local no núcleo, caso contrário ele é desprezado. Desta forma, supondo que as probabilidades de ocupação de cada sítio sejam independentes entre si, o Teorema do Limite Central (5) (TLC) se aplica. Sendo assim, não é difícil mostrar que a distribuição resul tante dos campos locais nos núcleos Fo será uma Gaussiana centrada em

$$(H_0)_{H,\perp} = X \times_{H,\perp} H Q_{H,\perp}$$
 (12a)

e com o seu segundo momento dado por

$$(\sigma^2)_{\parallel,\perp} = \times (1-x)\chi^2_{\parallel,\perp} \quad H^2 \quad W_{\parallel,\perp}$$
 (12b)

onde

$$Q_{n,\perp} = \sum_{i=1}^{M} D_i^{n,\perp}(r)$$
 (13a)

$$W_{H,\perp} = \sum_{i=1}^{M} [D_{i}^{H,\perp}(r)]^{2}$$
 (13b)

Consequentemente, a meia largura da distribuição, isto é, a distância em campo entre os dois pontos com meia intensidade será:

$$(\Delta H_{1/2})_{\eta,\perp} = [8\ln 2 \times (1-x)W_{\eta,\perp}]^{1/2} \times_{\eta,\perp} H$$
 (14)

Como esta distribuição dos campos locais é exatamente o resultado do experimento, concluimos que a medida da meia largura da linha de ressonância é suficiente para deter minar a susceptibilidade magnética. Salientamos que após a aplicação do TLC, as somas dipolares (13) são realizadas sobre todos os sítios eletrônicos, magnéticos ou não, com relação a um núcleo posicionado no centro do cristal. Na realidade, como as contribuições de cada sítio são aditivas no cálculo do segundo momento, não é necessário levar a soma (13b) além de algumas camadas próximas ao núcleo. Por outro lado, para o cálculo do centro da distribuição, alguns sítios contribuirão positivamente e outros negativamente, portanto a convergência da soma (13a) é mais lenta.

Na região antiferromagnética os momentos magnéticos não são nulos, mesmo na ausência do campo externo. Admitindo a mesma hipótese anterior, isto é, que todos os dipolos de cada sub-rede são idênticos e desprezando a contribuição do campo externo ao momento magnético de cada sítio, pode - mos dizer que

$$\vec{\mu}_{i} = n_{i} \mu \hat{z} \tag{15}$$

onde o eixo \hat{z} coincide com o do ordenamento magnético e n_i = +1 ou -1 dependendo se o sítio i pertence \hat{a} sub-rede "A" ou \hat{a} sub-rede "B", respectivamente. Analogamente ao caso anterior

$$\begin{array}{ll} h_{n} = \mu \sum\limits_{i=1}^{M} \varepsilon_{i} n_{i} [3] & \frac{(\chi_{ni} sen\phi cos\theta + y_{ni} sen\phi sen\theta + \chi_{ni} cos\phi) \chi_{ni}}{r_{ni}^{5}} = \\ \end{array}$$

$$-\frac{\cos\phi}{r_{\text{ni}}^3}] \tag{16}$$

Esta equação despreza as componentes em quadratura (ver a \underline{e} quação 4) do campo local. Esta aproximação não \hat{e} válida em T << T_N onde a amplitude de tais componentes correspondem a uma fração considerável do campo total no núcleo.

Em particular, se o campo magnético é aplicado nas direções X ou Z, obtemos como resultado do teorema do limite central:

$$(H_0)_{\Pi, \bot} = \times \mu R_{\Pi, \bot}$$
 (17a)

$$(\sigma^2)_{n,\perp} = x(1-x)\mu^2 V_{n,\perp}$$
 (17b)

onde

$$R_{\parallel} = \sum_{i=1}^{M} n_{i} \left[3 \frac{\left(\frac{Z_{ni}}{r_{ni}} \right)^{2} - 1}{r_{ni}^{3}} \right]$$
 (18a)

$$R_{\perp} = \prod_{i=1}^{M} n_{i} \left[\frac{3X_{ni}Z_{ni}}{r_{ni}^{5}} \right]$$
 (18b)

$$V_{\parallel} = \sum_{i=1}^{M} \left[3 \frac{(Z_{ni}/r_{ni})^{2}-1}{r_{ni}^{3}} \right]^{2}$$
 (18c)

$$V_{\perp} = i \frac{M}{z_{1}} \left[3 \frac{X_{ni} Z_{ni}}{r_{ni}^{5}} \right]^{2}$$
 (18d)

mente está mostrado na Tabela 1. Na realidade, a situação é um pouco mais complicada devido ao fato dos núcleos não serem todos equivalentes. Existem dois tipos de núcleos, que de nominaremos do tipo 1 e tipo 2, cujas distribuições de campos locais diferem entre si. Os núcleos do tipo 1 são aque les posicionados em (0.3, 0.3,0) e (0.7, 0.7,0) enquanto que os do tipo 2 em (0.2, 0.8,0.5) e (0.8,0.2,0.5). Quando o campo externo é aplicado nas direções x ou z todas as somas di polares são idênticas para os dois núcleos, exceto a R_N. Es ta soma em particular possue sinal oposto em cada um dos núcleos. Isto pode ser entendido considerando-se que um dado

TABELA 1 : Somas Dipolares.

H Z	FLUOR 1	FLUOR 2
Q (cm ⁻³)	-6.35 10 ²²	-6.35 10 ²²
R (cm ⁻³)	1.37 10 ²²	-1.37 10 ²²
W (cm ⁻⁶)	3.02 10 ⁴⁵	3.02 10 ⁴⁵
V (cm ⁻⁶)	3.02 10 ⁴⁵	3.02 1045

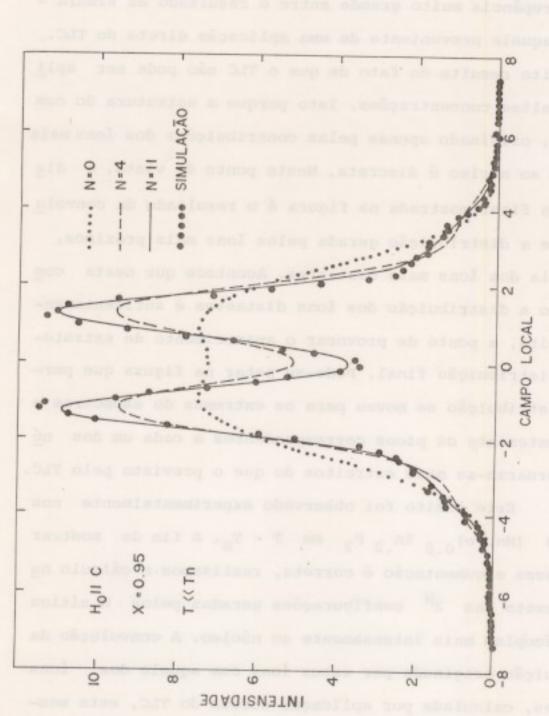
нух	FLUOR 1	FLUOR 2
Q (cm ⁻³)	3.17 10 ²²	3.17 10 ²²
R (cm ⁻³)	0	0
W (cm ⁻⁶)	3.21 1045	3.21 1045
v (cm ⁻⁶)	1.73 10 ⁴⁵	1.73 1045

vizinho ao núcleo do tipo 1 pertence por exemplo à sub-rede A; o correspondente vizinho ao núcleo 2 pertencerá à sub-re de B. Como os dipolos de uma sub-rede possuem sinal oposto ao da outra, o mesmo deve ocorrer com o campo local. Em princípio seria possível observar na região antiferromagnética duas linhas de ressonância, associadas com estes dois tipos de núcleos. A condição para que isto ocorra é que a separação entre elas seja maior do que as suas meia largu-ras. Isto, é quando

$$x > \frac{2V_{H} \ln 2}{R_{H}^{2} + 2V_{H} \ln 2} = 0.96$$
 (19)

Portanto, somente em concentrações muito altas seria possível resolver o espectro de ressonância. Nas concentrações estudadas, 0.4 < x < 0.8 deveria se observar uma única linha.

A fim de averiguar este problema com maiores de talhes nos realizamos uma simulação numérica, para o cálculo da distribuição de campos locais nos núcleos. Para isto nos tomamos uma rede finita (tipicamente 20x20x20) e sortea mos a configuração dos íons. Em seguida calculamos o campo dipolar total nos flúors 1 e 2, posicionados no interior da célula central da amostra. O procedimento é repetido para cerca de 20000 configurações de íons distintos e a partir de todos os campos calculados determina-se a distribuição final. O resultado obtido para x = 0.95 está mostrado na Figura 1. Nesta mosmo figurações de instribuição final.



, na região antiferromagnética. A solução curva Simulação numérica da distribuição dos campos locais nos núcleos (.) obtida através da direta aplicação do TLC está indicada pela (.). Soluções semi-exatas: N = 4(---) e N = 11 (--)

da (...) a curva obtida a partir das equações (17). Nota-se uma discrepância muito grande entre o resultado da simula ção com aquele proveniente de uma aplicação direta do TLC. Este efeito resulta do fato de que o TLC não pode ser apli cado em altas concentrações. Isto porque a estrutura do cam po local, originado apenas pelas contribuições dos fons mais próximos ao núcleo é discreta. Neste ponto de vista, a dis tribuição final mostrada na figura é o resultado da convolu ção entre a distribuição gerada pelos fons mais próximos, com aquela dos ions mais distantes. Acontece que nesta con centração a distribuição dos ions distantes é suficentemente estreita, a ponto de provocar o aparecimento de estruturas na distribuição final. Pode-se notar na figura que parte da distribuição se moveu para os extremos do espectros e consequentemente os picos correspondentes a cada um dos nú cleos tornaram-se mais estreitos do que o previsto pelo TLC.

Este efeito foi observado experimentalmente nos sistemas (Mn,Fe)_{0.8} Zn_{.2} F₂ em T < T_N. A fim de mostrar que a nossa argumentação é correta, realizamos o cálculo nu mérico exato das 2^N configurações geradas pelos N sítios que se acoplam mais intensamente ao núcleo. A convolução da distribuição originada por estes ions com aquela dos ions restantes, calculada por aplicação direta do TLC, esta mostrada na Figura para N = 4,11. Nota-se que o resultado des te cálculo converge gradativamente em direção aos da dos simulados, conforme N aumenta. Isto prova que a separação entre as linhas dos núcleos 1 e 2 começa a se eviden-

ciar em concentrações inferiores âquela estipulada pela equação (19). Para $x \le 0.6$ este efeito não é observado experimentalmente e nem pelas simulações numéricas. Embora não tenhamos resultados experimentais suficientes para estudar este problema com maior profundidade, as simulações mostram que um comportamento análogo (a não validade do TLC) é também observável na região paramagnética, para $x \ge 0.8$.

fr,y) for efetuada atrawia da intermutação da espectro da

rescondenta nuclear, como será descrito na sección sequin

in as map ever asbestittu marol nessere et . northerster e entel

commo o (clamate res kreine a) câpulover en ebicegile su

de dinagnatispéde à homogénee a portante fine contribue na

at agencia and annually average on our son son and annual and

linna obridas nes esteras con relação la tetrafetricas. As

. restrictes on one olutions often enteriores payments

TORON DINGS OF MICHIGAN AND TORON OF THE PARTY OF THE PAR

th fig. in , To - Taxametro, elementary detailer

3 - Amostras

Na maioria dos experimentos descritos no capítu lo anterior as amostras utilizadas eram policristalinas. Neste capítulo todas as amostras estudadas são monocris tais. Elas foram crescidas pelo método descrito no capítu lo 2 e o eixo c foi orientado por difração de raios X, com uma precisão melhor do que 1%. A orientação dos eixos a (x,y) foi efetuada através da interpretação do espectro de ressonância nuclear, como será descrito na secção seguin te. Amostras com 2 tipos de formatos foram utilizadas: es feras e tetraedros. As esferas foram utilizadas para que se pu a importância do efeito do campo de desse estimar demagnetização no alargamento da linha de ressonância. Em um elipsoide de revolução (a esfera por exemplo) o campo de demagnetização é homogêneo e portanto não contribue pa ra o alargamento da linha. Após a realização do experimen to constatamos que não se observa diferenças nas formas de linha obtidas nas esferas com relação às tetraédricas. As amostras estudadas neste capítulo são as seguintes:

- a) Fe_{.58} Zn_{.42} F₂ Esferas, diâmetro aproximado: 3mm. Gradientes na concentração: não foram determinados.
- b) Fe.6 Zn.4 F2 Tetraedro, dimensão: 4×4×6mm,

sendo que a dimensão maior corresponde á direcão do eixo c e é perpendicular aos gradientes de concentração. Gradientes de concentração: maiores do que 0,3% sobre todo o volume (cerca de 150 mK de incerteza na de terminação de T_N).

- c) Fe_{.46} Zn_{.54} F₂ Tetraedo. Os experimentos com esta amostras foram realizados por J.

 Sartorelli (UCSB).
 - d) Fe_{.8} Zn_{.2} F₂, Mn_{.8} Zn_{.2} F₂ Tetraedo. Os resultados experimentais não estão apresentados neste trabalho, apenas citamos o des dobramento observado na linha de ressonância em T < T_N, para H₀N c.

Convém salientar também que, como objetivamos estudar o modelo de Ising com campos aleatórios, temos de dicado maior atenção ao sistema (Fe, Zn) F_2 , que é conhecida mente um sistema Ising (d=3) ideal.

4. Dependência Angular

Fora da região crítica $(T_N + 2K < T < T_N - 4K)$, todas as formas de linha observadas são aproximadamente Gaussianas. Ouando o campo magnético está contido no plano X-Z os flúors 1 e 2 são equivalentes, em T >> T_N . Observa-se aí

uma única linha de ressonância aproximadamente Gaussiana. Entretanto, no plano X-Y o campo local médio é distinto nas posições dos flúors l e 2. Em θ = 45° as duas ressonâncias estão ligeiramente separadas, sendo que aquela com campo local mais intenso possue uma meia largura que é aproximadamente o dobro da outra. Como a separação entre elas não é suficiente para resolver o espectro, a linha resultante é ligeiramente assimétrica. Para facilitar o manuseio de dados, definimos o parâmetro "assimetria" pela relação:

Assimetria =
$$100 \cdot \frac{\Delta H^{-} - \Delta H^{+}}{\Delta H^{-} + \Delta H^{+}}$$
 (20)

onde AH e AH satisfazem AH_{1/2} = AH + AH e correspondem as distâncias entre o campo associado ao pico da linha com aqueles para os quais a linha tem metade de sua intensida de máxima (respectivamente situados em campo baixo e campo alto). Este parâmetro é nulo para uma linha simétrica.

Nesta secção estudamos a dependência da largura da linha com a orientação do campo magnético nestes dois planos particulares. A Figura 2 mostra a dependência de $^{\Delta H}_{1/2}$ no plano X-Z. Ouando ϕ = 0° o campo é paralelo ao eixo c e quando ϕ = ± 90° ele é perpendicular. Com relação aos dados obtidos em T = 300 K notamos que $^{\Delta H}_{1/2}$ possue o mesmo valor nestas duas orientações em particular, porém ag sume um valor mínimo quando ϕ = 55°. O campo local no $n\underline{u}$

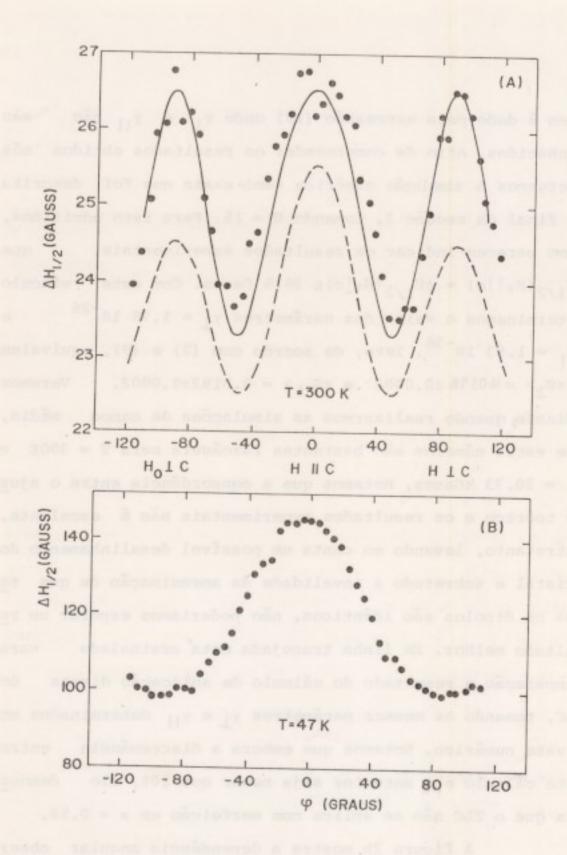


Figura 2 - Variação da largura da linha de ressonância no plano x-z para a amos tra esférica Fe_{.58} Zn_{.42} F₂ . φ é o ângulo entre a direção do campo aplicado e o eixo z. Os pontos experimentais estão denotados pelo símbolo (•). (A) T= 300K, f= 83.08 MHz. A curva em linha cheia é resultado do cálculo semi-exato, utilizando N = 15, X_H=1.93 10⁻²⁶ , X_I= 1.79 10⁻²⁶. A curva tracejada foi calculada por aplicação do TLC, utilizando os mesmos valores para X_He X_I (B) T= 47K

cleo é dado pela expressão (10) onde X1 e X11 não conhecidos. Afim de compreender os resultados obtidos nós efetuaros a simulação numérica semi-exata que foi descrita no final da secção 2, tomando N = 15. Para isto admitimos, como parecem indicar os resultados experimentais, $\Delta H_{1/2}(H_0 \mid |c) = \Delta H_{1/2}(H_0 \mid c) \cong 26.5$ Gauss. Com este vínculo determinamos o valor dos parâmetros x1 = 1.79 10-26 χ_{\parallel} = 1.93 10^{-26} . Isto, de acordo com (2) e (9), equivalem $a < S_{\perp} > = 0.0196 \pm 0.0002$ e $< S_{\parallel} > = 0.0192 \pm 0.0002$. Veremos adiante, quando realizarmos as simulações de campo médio, que estes números são bastantes razoáveis para T = 300K e H₀ = 20.73 kGauss, notamos que a concordância entre o ajus te teórico e os resultados experimentais não é excelente. Entretanto, levando em conta um possível desalinhamento do cristal e sobretudo a invalidade da aproximação de que to dos os dipolos são idênticos, não poderiamos esperar um re sultado melhor. Em linha tracejada está assinalado comparação, o resultado do cálculo de aplicação direta TLC, tomando os mesmos parâmetros XL e XII determinados no ajuste numérico. Notamos que embora a discrepância este cálculo e o anterior seja menor que 10%, ele tra que o TLC não se aplica com perfeição em x = 0.58.

A Figura 2b mostra a dependência angular observada um pouco acima da temperatura crítica. Nesta temperatura a linha de ressonância é bem mais larga do que em 300 K. Em particular, notamos que quando Hollo a linha so

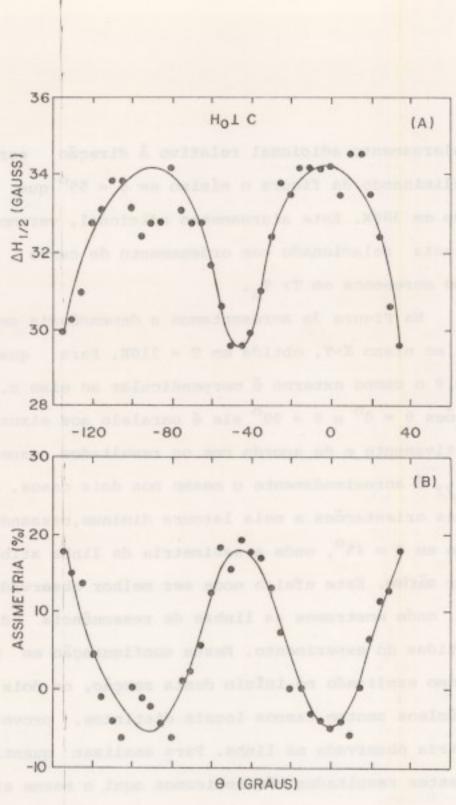


Figura 3 - Variação da largura (A) e a simetria (B) da linha de ressonância no plano x-y em Fe_{.58} Zn_{.42} F₂. T= 210k , f = 81.16 MHz. As curvas em linha cheia não represen tam um ajuste teórico.

fre um alargamento adicional relativo à direção perpendicular, eliminando da figura o mínimo em $\phi = 55^{\circ}$ que era observado em 300K. Este alargamento adicional, veremos a diante, esta relacionado com ordenamento de curto alcan ce que se apresenta em T> Tp.

Na Figura 3a apresentamos a dependência angular de AH1/2 no plano X-Y, obtida em T = 210K. Para qualquer valor de θ o campo externo é perpendicular ao eixo c. Nas orientações $\theta = 0^{\circ}$ e $\theta = 90^{\circ}$ ele é paralelo aos eixos X e y respectivamente e de acordo com os resultados experimen tais $\Delta H_{1/2}$ é aproximadamente o mesmo nos dois casos. Entre estas duas orientações a meia largura diminue, passando por um mínimo em θ = 45°, onde a assimetria da linha atinge o seu valor maximo. Este efeito pode ser melhor observado na Figura 4, onde mostramos as linhas de ressonância direta mente obtidas do experimento. Nesta configuração em parti cular, como explicado no início desta secção, os dois ti pos de núcleos sentem campos locais distintos, provocando a assimetria observada na linha. Para analisar quantitati vamente estes resultados nos aplicamos aqui a mesma simula ção numérica que mencionamos anteriormente. Porém, o resul tado obtido não foi muito satisfatório. A assimetria da li nha pode ser explicada qualitativamente, enquanto que comportamento de AH1/2 resultou distinto do observado expe rimentalmente. Isto pode ser visto claramente na Figura 5, onde o resultado numérico mostra uma linha assimétrica em

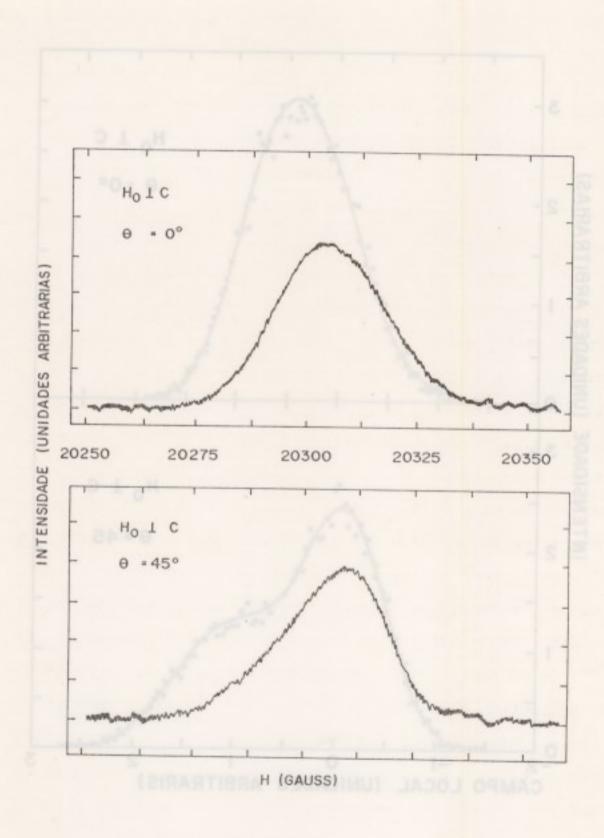


Figura 4 - Linhas de ressonância obtidas experimentalmente em Fe $_{.58}$ Zn $_{.42}$ F $_{2}$, com o campo magnético aplicado perpendicularmente ao eixo C. T = 245K, f = 81.33 MHz.

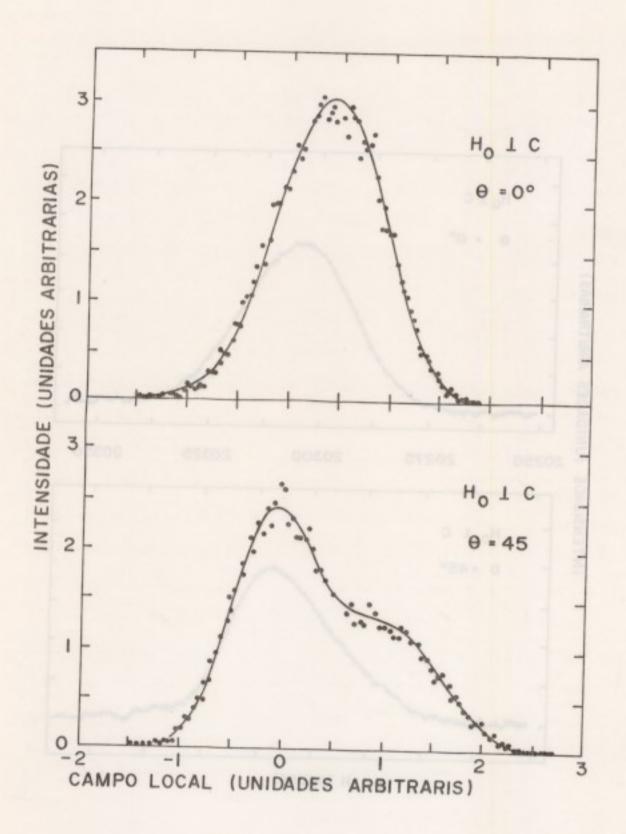


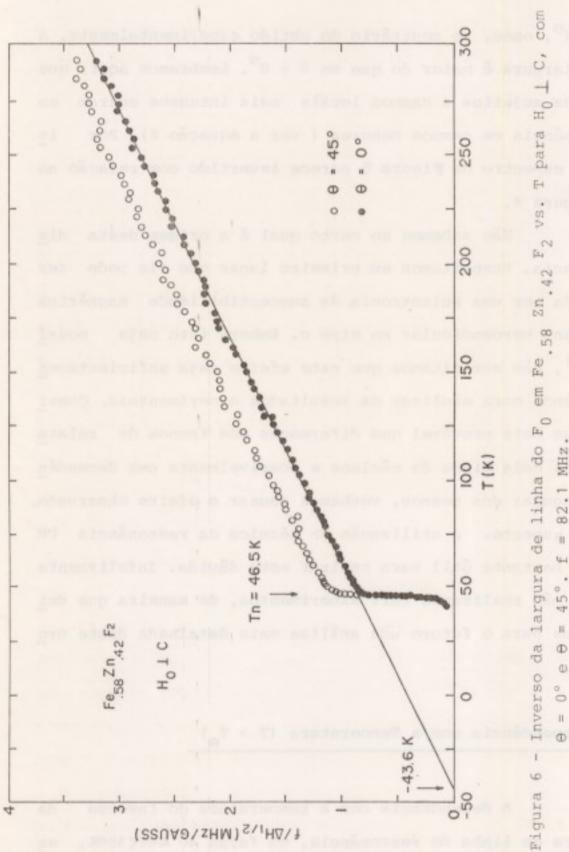
Figura 5 - Simulação numérica (•) da distribuição de campos locais nos núcleos em Fe .58 Zn .42 F2. O cálculo semi-exato, com N = 15, está mostrado em linha choia ()

 $\theta=45^{\circ}$, onde, ao contrário do obtido experimentalmente, a meia largura é maior do que em $\theta=0^{\circ}$. Lembramos aqui, que núcleos sujeitos a campos locais mais intensos entram em ressonância em campos menores (ver a equação 6). Por isso, o espectro da Figura 5 parece invertido com relação ao da Figura 4.

Não sabemos ao certo qual é a origem desta dis crepância. Suspeitamos em primeiro lugar que ela pode ser causada por uma anisotropia da susceptibilidade magnética no plano perpendicular ao eixo c. Embora isto seja possí vel (4), não acreditamos que este efeito seja suficientemen te grande para explicar os resultados experimentais. Consideramos mais provável que diferenças nos tempos de relaxação dos dois tipos de núcleos e possivelmente uma dependência angular dos mesmos, venham a causar o efeito observado. Neste aspecto, a utilização da técnica da ressonância CW seria bastante útil para retirar esta dúvida. Infelizmente ainda não realizamos tais experimentos, de maneira que dei xaremos para o futuro uma análise mais detalhada deste problema.

5 - Dependência com a Temperatura (T > TN)

A dependência com a temperatura do inverso da largura da linha de ressonância, na faixa 40 K<T<300K, es

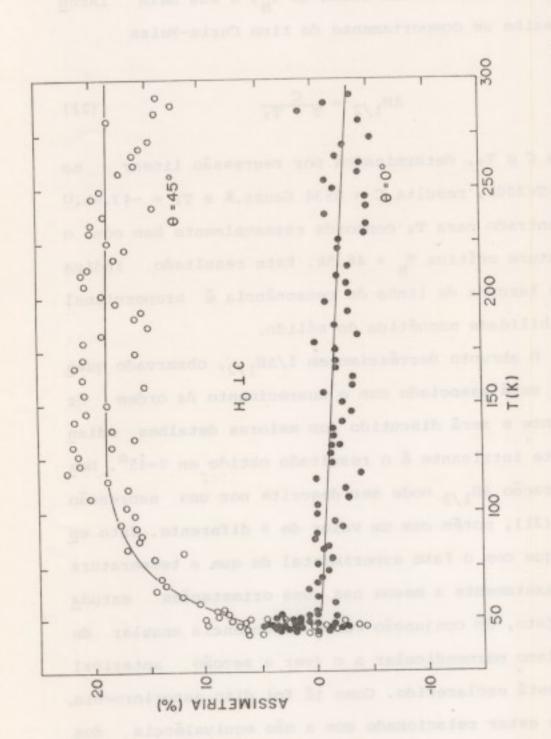


ta mostrada na Figura 6. Com $\rm H_0$ perpendicular ao eixo c e θ = 0, a linha é Gaussiana acima de $\rm T_N$, e sua meia largura $\rm \Delta H_{1/2}$ exibe um comportamento do tipo Curie-Weiss

$$\Delta H_{1/2} = \frac{C}{T + T_0} \tag{21}$$

O valor de C e T_0 , determinados por regressão linear na faixa 50k<T<300k, resulta C = 8534 Gauss.K e T_0 = -43.6k.O valor encontrado para T_0 concorda razoavelmente bem com o da temperatura crítica $T_N \simeq 46.5k$. Este resultado indica que a meia largura da linha de ressonância é proporcional à susceptibilidade magnética do sólido.

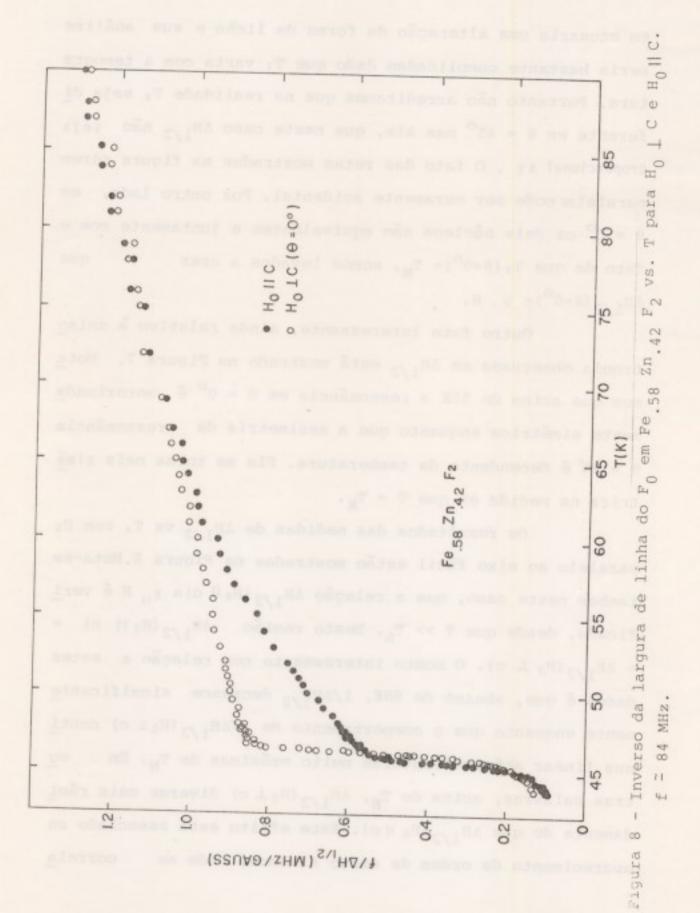
O abrupto decréscimo em 1/ΔH_{1/2}, observado quan do T < T_N, está associado com o aparecimento da ordem de longo alcance e será discutido com maiores detalhes adian te. Bastante intrigante é o resultado obtido em θ=45°. Nes ta configuração ΔH_{1/2} pode ser descrita por uma expressão similar à (21), porém com um valor de θ diferente. Isto en tra em choque com o fato experimental de que a temperatura de Néel é exatamente a mesma nas duas orientações estuda das. Este fato, em conjunção com a dependência angular de ΔH_{1/2} no plano perpendicular a c (ver a secção anterior) ainda não está esclarecido. Como já foi dito anteriormente, acreditamos estar relacionado com a não equivalência dos dois tipos de flüors e uma consequente variação dos tempos de relaxação através do espectro de ressonância. Este efei



Assimetria da linha de ressonância do F $_0$ em Fe.58 $^{\rm Zn}$.42 F $_2$ vs. T para H $_0$ L C, com Θ = 0° e Θ = 45°(f= 82.1 MHz). Estes dados foram obtidos das mesmas cur de ressonância utilizadas no gráfico da Fig. 6. Figura 7

to causaria uma alteração da forma da linha e sua análise seria bastante complicadam dado que T_1 varia com a tempera tura. Portanto não acreditamos que na realidade T_0 seja diferente em θ = 45° mas sim, que neste caso $\Delta H_{1/2}$ não seja proporcional a χ . O fato das retas mostradas na figura serem paralelas pode ser puramente acidental. Por outro lado, em θ = 0° os dois núcleos são equivalentes e juntamente com o fato de que T_0 (θ = 0°) \simeq T_N , somos levados a crer que $\Delta H_{1/2}$ (θ = 0°) α χ . H.

Outro fato interessante, ainda relativo à aniso tropia observada em $\Delta H_{1/2}$ está mostrado na Figura 7. Nota mos que acima de 50K a ressonância em $\theta=0^{\circ}$ é aproximada mente simétrica enquanto que a assimetria da ressonância $\theta=45^{\circ}$ é dependente da temperatura. Ela se torna mais simétrica na medida em que T + T_N.



B (0)

9

STATE OF

ções antiferromagnéticas entre os spins começam a ser um fator importante. Este assunto será discutido com mais de talhes na secção 7.

Para finalizar, mostramos na Figura 9 a dependência do segundo momento σ^2 da linha de ressonância em função do campo magnético, em várias temperaturas. O comportamento linear em σ vs. H é consistente com a nossa conclusão de que $\Delta H_{1/2} \propto \chi$ H.

H (GAUSS)

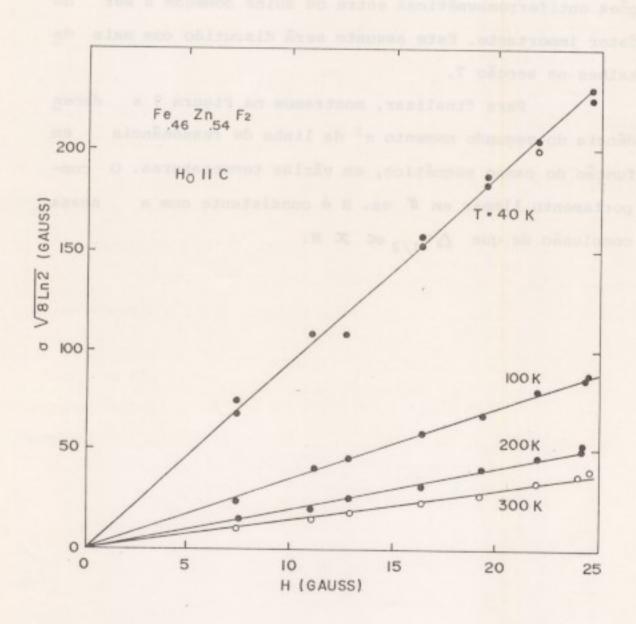


Figura 9 - Dependência da raiz quadrada do segundo momento da linha de ressonância do F_0 com o campo magnético em Fe.46 $^{\rm Zn}$.54 $^{\rm F}_2$, para $^{\rm H}_0$ || C. $^{\rm T}_n$ = 35.3K.

Obs.: $\sigma \sqrt{81n2}$ = $\Delta ^{\rm H}_{1/2}$ para uma linha Gaussiana.

6 - APROXIMAÇÃO DE CAMPO MÉDIO

Após a obtenção da equação de Van der Walls (6) e a introdução da teoria do campo molecular de Weiss (7) para o ferromagnetismo denominou-se por aproximação de campo médio, em geral, as aproximações que desacoplam os infinitos graus de liberdade do sistema, de forma auto-consistente. Em geral, embora tais aproximações sejam falhas na previsão quantitativa da criticalidade dos sistemas físicos, fornecem uma idéia qualitativa satisfatória das transições de fase.

Aplicaremos nesta secção a aproximação de campo médio ao antiferromagneto diluido descrito pela Hamiltonia- na de Heisenberg

$$H = J \sum_{\langle ij \rangle} \epsilon_i \epsilon_j \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - k_c \sum_i \epsilon_i (S_i^2)^2$$

$$-K_{D} \sum_{\langle i,j \rangle} \epsilon_{i} \epsilon_{j} S_{i}^{z} S_{j}^{z} - \mu_{B} \overrightarrow{H} \cdot \sum_{i} \epsilon_{i} \overrightarrow{S_{i}}$$
(22)

O efeito da diluição temperada é descrita pelas variáveis ε_1 localizadas nos sítios da rede e assumem o valor 1 no caso do sítio estar ocupado e zero no caso em que o sítio está de socupado. As somas simples (duplas) que aparecem são sobre todos os sítios (pares de vizinhos próximos) da rede, contados uma única vez. Somente considerou-se a constante J > 0 para vizinhos próximos e K_C e K_d são anisotropias de ori

gem de campo cristalino e de interação dipolar, respectiva mente. Finalmente, o último termo que aparece em (22) $\acute{\rm e}$ a contribuição Zeeman, oriunda do campo externo aplicado $\vec{\rm H}_{\rm O}$

$$H_{z} = -\mu_{B} \stackrel{\Sigma}{i} \stackrel{\overrightarrow{H}}{i}_{O} \cdot \stackrel{=}{g} \cdot \stackrel{\overrightarrow{S}}{S}_{\underline{i}}$$
 (23)

Nos eixos preferenciais do tensor \$\bar{g}\$ o campo \$\bar{H}\$ em (22) vale:

$$\vec{H} = (g_X^{H_0^X}, g_Y^{H_0^Y}, g_Z^{H_0^Z})$$
 (24)

Existem várias maneiras de introduzir-se a aproximação de campo médio. Optamos por uma forma que deixa mais clara as aproximações envolvidas. Para cada sítio da rede escrevemos

$$\vec{S}_{i} = \vec{m}_{i} + \delta \vec{S}_{i} \tag{25a}$$

onde

$$\delta \vec{S}_{i} = \vec{S}_{i} - \vec{m}_{i} \tag{25b}$$

Desta maneira $\delta \hat{S}_i$ é a flutuação do spin i em torno do valor médio \hat{m}_i . Substituindo-se (25) em (22) obtemos a Hamiltoniana de campo médio:

$$H_{CM} = H_{C} - \mu_{B} \stackrel{\Sigma}{=} \epsilon_{i} \stackrel{\overrightarrow{h}_{i}}{=} \overrightarrow{S}_{i}$$
 (26)

onde H_{C} é uma constante (que pode ser incorporada na definição do zero da energia) e \vec{h}_{1} é o campo efetivo, ou campo molecular associado ao sitio:

$$h_i^{x} = g_x H_o^{x} - \frac{J}{\mu_B} \sum_{j \neq i} \epsilon_j m_j^{x}$$
(27a)

$$h_i^Y = 9_Y H_0^Y - \frac{J}{MB} \sum_{i \neq i} \epsilon_j m_j^Y$$
 (27b)

$$h_{i}^{z} = g_{z}H_{0}^{z} - \frac{J-k_{0}}{\mu_{B}}\sum_{j\neq i}\epsilon_{j}m_{j}^{z} + \frac{2k_{c}}{\mu_{B}}\epsilon_{i}m_{i}^{z}$$
 (27c)

Na passagem para a equação (26) foram desprezados os termos quadráticos nas flutuações. A energia livre f será então dada por

Até este ponto as variáveis \vec{m}_i estão livres. O segundo passo na aproximação de campo médio consiste em fi xá-las, de forma que a energia livre seja mínima. Impondo que $\partial F/\partial m_i = 0$, obtemos

$$\overrightarrow{M}_{i} = \frac{\overrightarrow{h}_{i}}{|\overrightarrow{h}_{i}|} S B_{3} \left[S \frac{|\overrightarrow{h}_{i}|}{kT} \mu_{B} \right] = \langle \overrightarrow{S}_{i} \rangle$$
(29a)

onde

$$B_s(x) = \frac{2s+1}{2s} \left(otgh \frac{2s+1}{2s} \times - \frac{1}{2s} coth \frac{1}{2s} \right)$$
 (29b)

é a função de Brillouin para o spin S. Salientamos que \vec{m}_1 é exatamente o valor médio do spin na aproximação de campo médio. Poderíamos inicialmente ter definido $\vec{m}_1 = \langle \vec{S}_1 \rangle$ em (25) e então (29) seria uma equação de consistência.

Ao contrário dos sistemas puros, a solução na a proximação de campo médio é bastante difícil de ser obtida, pois todos os spins continuam acoplados em (29). No procedimento de análise das equações (29) testaremos duas possibilidades: a aproximação de cristal virtual e soluções numéricas das equações.

a) Aproximação de Cristal Virtual

uma possível aproximação é a aproximação de cristal virtual (19) (VCA). Nesta aproximação, ao invés de considerarmos as possíveis interações ao redor de cada sítio, considerarmos que todos os sítios sofrem interações iguais, da da pela média configuracional destas interações. Nesta aproximação

$$\vec{h}^{(a)} = -\frac{xJ_z}{\mu_B} \vec{m}^{(b)} + \frac{xzk_D}{\mu_B} M_z^{(b)} \hat{z} + \frac{2k_c}{\mu_B} M_z^{(a)} \hat{z} + \hat{H}$$
 (30a)

$$\vec{h}^{(b)} = -\frac{xJ_z}{\mu_B} \vec{m}^{(a)} + \frac{xzk_D}{\mu_B} m_z^{(a)} \hat{z} + \frac{2k_c}{\mu_B} m_z^{(b)} \hat{z} + \vec{H}$$
 (30b)

onde os super-escritos (a) e (b) referem-se às duas sub-redes do antiferromagneto. z é o número de coordenação da rede.

Em altas concentrações esta aproximação deve ser razoável para o cálculo de grandezas que dependam apenas dos momentos magnéticos médios e não de sua distribuição, como é o caso da magnetização e de T_N. Contudo, para grandezas que dependam da distribuição espacial, esta aproximação pode perder efeitos importantes.

Supondo que o campo externo \vec{H}_{O} é paralelo ao eixo fácil (7), substituindo-se as equações (30) em (9), com $m^{(b)} = -m^{(a)} = m$, obtemos a solução

$$m_{Z} = \frac{S(S+1)g_{Z}\mu_{B}}{3\kappa (T+T_{o})} H_{o}$$
 (31a)

onde

$$T_{O} = \frac{1}{3} \frac{S(S+1)}{K} [XZ(J-K_{D})-2K_{C}]$$
 (31b)

No caso em que Ho é paralelo à direção X obtemos

$$m_{x} = \frac{S(S+1) \mathcal{G}_{X} \mu_{B}}{3K (T+T_{o})} + \mu_{o}$$
 (32a)

onde

$$T_{O} = \frac{1}{3} S(S+1) \frac{XZJ}{K}$$
 (32b)

Para o caso do $Fe_{x}^{Zn}_{1-x}F_{2}$, onde a anisotropia é de origem primordialmente cristalina, encontramos

$$m_z = \frac{6.257}{T + (83.84x - 37.16)}$$
 : $H_o||z$ (33a)

$$m_{\chi} = \frac{5.673}{T + 83.84 \chi}$$
 : $H_0 || \chi$ (33b)

Em particular para a amostra pura, em que VCA é exata, o valor experimental de T_o é 78.2K, o que parece próximo daquele dado em (33b). Tal concordância é contudo puramente casual, pois vemos que no caso em que o campo é paralelo ao eixo fácil, devido ao termo de anisotropia, a estimativa de campo médio é bastante pobre. Este fato já foi bastante discutido na literatura (8). Repare que este e feito é intrínsico às equações de campo médio e não à apro ximação VCA, já que no caso x = 1 tal aproximação é exata. Notemos também que, quando T = 300K e x = 0.58 obtemos m_Z = 0.0201 e m_X = 0.0163. Estes valores são da mes ma ordem de grandeza que aqueles encontrados para m_X e m_Y na análise que realizamos dos dados experimentais da figura 2.

Podemos ainda, dentro da aproximação VCA, calcular as distribuições de campos locais nos sítios dos flúors do sistema $Fe_{x}^{Zn}_{1-x}F_{2}$. Neste cálculo, sorteamos com probabilidade x, a existência de um momento magnético em cada

sitio Fe⁺ da rede e calculamos a distribuição da componente na direção de H_O dos campos dipolares nas posições dos flúors. Este é exatamente o mesmo cálculo que foi discutido na secção 2 e gráficos da distribuição destes campos estão exibidos nas Figuras 1 e 5. Repare que a estimativa de T_O, através do segundo momento da distribuição dos campos dipolares é a mesma daquela obtida pelos momentos (equações 33), pois na aproximação VCA a distribuição espacial dos momentos foi desprezada.

b) Simulação de Campo Médio

Uma outra forma de atacarmos a equação (29) é através de simulações análogas àquelas desenvolvidas por Soukoulis et al (20) no estudo de vidros de spins e aplicada por Yoshizawa e Belanger (21) no estudo da formação dos domínios à baixas temperaturas nos antiferromagnetos diluídos.

A idéia neste método é tentarmos fazer uma simu lação do sistema de forma que as equações de campo médio se jam satisfeitas exatamente. Nesta simulação sorteamos a configuração dos lons numa rede finita, tipicamente 18x18x 18 com condições de contorno periódicas. Em cada sítio, com uma probabilidade x, colocamos um lon magnético. Para esta configuração temperada é que se resolverá as equações (29).

Os momentos magnéticos iniciais (m (0)) são esco

lhidos aleatoriamente ou não e passamos a iterar as equa - ções (29). Em cada iteração os novos momentos magnéticos as sociados à cada sítio são calculados a partir daqueles obtidos na iteração anterior. Na prática verifica-se que não importa se varremos a rede sequencialmente ou aleatoriamente, consequentemente alguns momentos vizinhos ao sítio que estamos testando serão momentos já atualizados durante a mesma iteração. Dizemos que uma iteração é completada quando todos os momentos são testados. O processo é repetido até que os momentos magnéticos locais não mudem, sendo que em nosso caso o critério de convergência utilizado foi

$$\frac{\sum_{i} (m_{i}^{(n)} - m_{i}^{(n-1)})^{2}}{\sum_{i} (m_{i}^{(n)})^{2}} < 10^{-10}$$
(34)

Em geral, as soluções da equação (29) não são únicas, consequentemente tais simulações podem nos condu - zir a mínimos locais da energia livre ao invés do mínimo ab soluto. Uma maneira de se resolver esta situação é calcu - larmos para as configurações finais obtidas a energia livre dada pela equação (28), de forma que podemos escolher aquela em que a energia livre é mínima. Tal efeito ocorre para T T enquanto que para temperaturas altas as flutuações térmicas (mudança dos momentos na simulação) são suficientemente grandes para que o sistema não se aprisione em mínimos locais e obtemos a solução que é o mínimo glo

bal da energia livre. Em 300k a convergência é bastante răpida, após 7-10 iterações a condição (34) é satisfeita.

Salientamos que, ao contrário da aproximação VCA em que a distribuição de momentos magnéticos era uma delta, agora os momentos magnéticos possuirão uma distribuição com uma certa largura. Na figura 10 mostramos a distribuição de momentos obtida para o caso Fe.58^{Zn}.42^F2. Na figura 11 ve mos claramente que a estrutura observada na distribuição dos momentos está relacionada com as possíveis vizinhanças magnéticas dos íons. Da direita para a esquerda os picos observados na distribuição demomentos correspondem à contribui - ção dos íons com 0,1,2,...8 vizinhos magnéticos.

Uma questão importante que pode ser analisada, den tro da aproximação de campo médio, é acerca da comparação dos valores de $T_{\rm o}$ obtidos a partir da dependência com a temperatura da meia largura da distribuição de campos dipolares , ou pelo valor médio $< m_{\rm i} >$ do spin. Na figura 12 exibimos o valor de $1/< m_{\rm i} >$ em função da temperatura $({\bf o},{\bf o})$, para o sistema ${\rm Fe}_{.58}{\rm Zn}_{.42}{\rm F}_2$, calculado a partir da simulação numérica descrita anteriormente. Os valores de $T_{\rm o}$ estimados por extrapolação linear dos dados fornece $T_{\rm o}({\rm H}//z) = 11.5~{\rm K}$ e $T_{\rm o}({\rm H}//x) = 48.5~{\rm K}$ em concordância com as fórmulas (33) deduzidas de acordo com a aproximação VCA. A mesma figura mostra também a dependência com a temperatura do inverso da meia largura $(\Delta H_{\frac{1}{2}} - \sigma)$ valores $T_{\rm o}$ da distribuição dos campos dipolares nos núcleos $T_{\rm o}$. Surpreendentemente se nota que estes

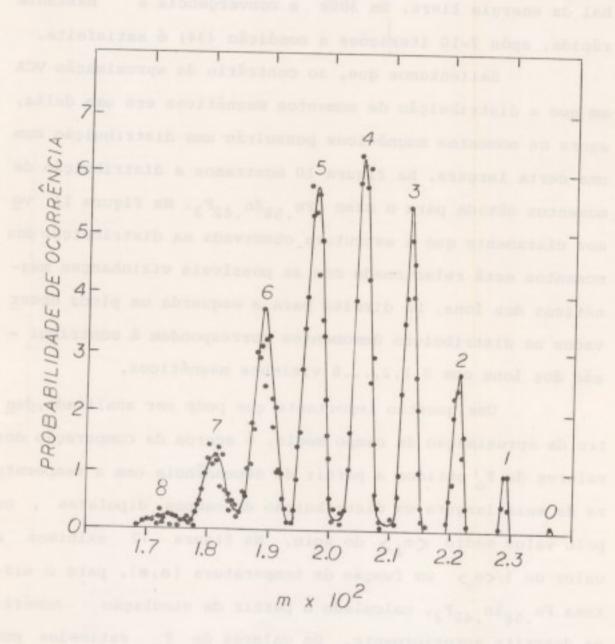


Figura 10 - Simulação de campo médio da distribuição de momentos em T = 300K com o campo aplicado paralelo ao eixo C (H = 20565 Gauss) na amostra Fe_{.58} Zn_{.42} F₂.

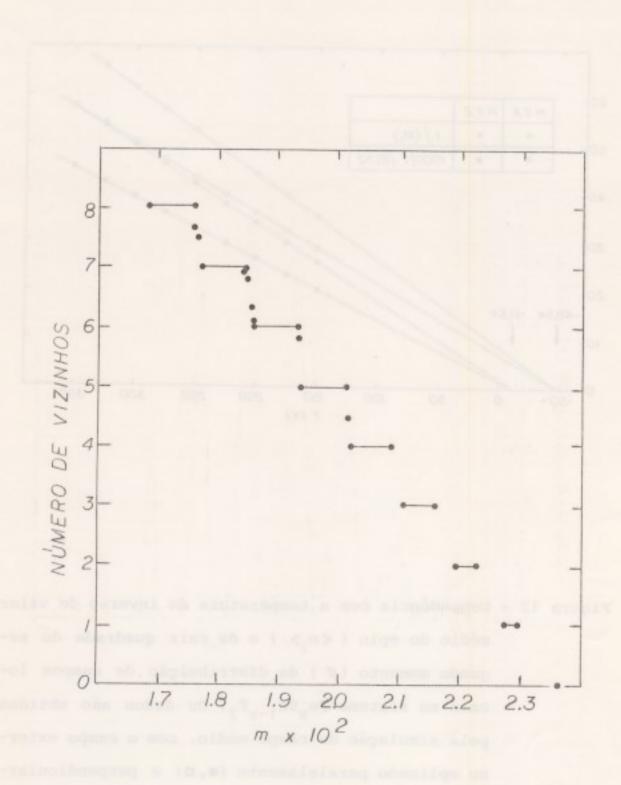


Figura 11 - Identificação dos diversos picos da figura 10 de acordo com o número médio de vizinhos próximos aos sítios,
como função de m.

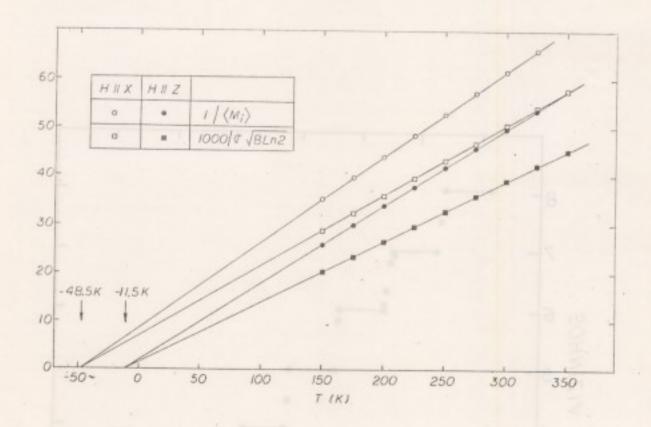


Figura 12 - Dependência com a temperatura do inverso do valor médio do spin (<m_i>) e da raiz quadrada do segundo momento (σ) da distribuição de campos locais no sistema Fe_xZn_{1-x}F₂. Os dados são obtidos pela simulação de campo médio, com o campo externo aplicado paralelamente (•,□) e perpendicularmente (•,□) ao eixo c. x = 0.58, H = 20565 Gauss. Obs.: σ√8Ln2 = ΔH₁ para uma distribuição gaussiana.

últimos dados fornecem exatamente os mesmos valores de T que foram obtidos anteriormente. Isto significa que, dentro da aproximação de campo médio, a distribuição nos valores m; (exemplificada na figura 10), não alteram significantemente o comportamento linear de 1/T(T), como também não invalidam a medida de To a partir do comportamento tico de $\sigma(\mathbf{T})$.

7 - EFEITOS DO CAMPO ALEATÓRIO

Em meados da década passada diversos estudos teóricos foram feitos em sistemas cujo campo conjugado ao parâmetro de ordem era aleatório (9-14). O interesse em tais sistemas provinha do fato de suas propriedades críticas serem drasticamente distintas daquelas dos sistemas comuns. A dimensionalidade crítica superior é 6 (dimensionalidade a partir da qual os expoentes críticos de campo médio são exatos), ao invés de 4. A ordem de longo alcance em tais sistemas deve desaparecer em d < 4 para sistemas com simetria contínua (como por exemplo o modelo de Heisenberg) ao invés de d < 2. Para sistemas cuja simetria seja discreta (como o modelo de Ising) esta dimensionalidade crítica inferior é 2 ao invés de 1.

Experimentalmente tais campos aleatórios podem ser mimicados pelo efeito de impurezas no material (10). Se guindo esta idéia, Fishman e Aharony (15) mostraram que um antiferromagneto com anisotropia uniaxial (tipo Ising), cu jas constantes de troca sejam aleatórias e com um campo ex terno aplicado ao longo do eixo fácil, comportar-se-á como um ferromagneto Ising com campo aleatório. Contudo o que se produz no laboratório são diluição dos sítios e não das li gações.

Mais recentemente Cardy (16) mostrou que o modelo de Ising antiferromagnético aleatório (diluição de sítios) na presença de um campo externo uniforme pode ser mapeado no modelo de Ising ferromagneto com campo magnético aleatório. O campo aleatório h(r) associado ao sítio r está relacionado com a distribuição local dos ions magnéticos por:

$$h(r) = (-) |r| + 1 \underbrace{M}_{\overline{KT}} \xrightarrow{\Sigma} J(r - r') \left(1 - \frac{\varepsilon(r')}{X}\right)$$
 (35)

Onde $\varepsilon(\vec{r})$ é a variável que assume valor 1 se o sítio \vec{r} estiver ocupado e é nula caso contrário; $J(\vec{r}-\vec{r}')$ é a constante de troca entre os sítios \vec{r} e \vec{r}' . O sinal que aparece e videncia o fato do campo aleatório possuir sentidos distintos para cada sub-rede. Devido ao fato de $\langle \varepsilon(r) \rangle = x$ temos que a média $\langle h(r) \rangle = 0$ enquanto que as correlações são dadas por (16)

$$\langle h_{RF}^2 \rangle = \frac{\sum}{r_2^2} \langle h(\vec{r}_1)h(\vec{r}_2) \rangle \propto \frac{1-\kappa}{\kappa} \cdot H^2$$
 (36)

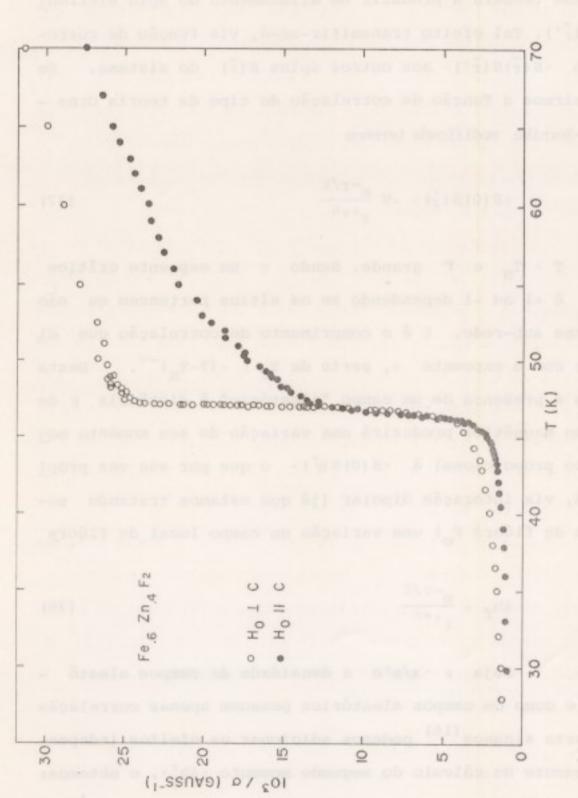
Pelas discussões acima a liga $Fe_{\chi}Zn_{1-\chi}F_{2}$, na presença de um campo magnético externo aplicado na dire - ção do eixo fácil do cristal, devido à sua alta anisotropia cristalina, é uma boa realização experimental do modelo de Ising com campo aleatório. O estudo desta liga na região crítica foi feita por medidas de bi-refringência $^{(17)}$ e os expoentes crítico obtidos são aqueles do modelo de Ising b<u>i</u>

palhamento de neutrons (18), que são compatíveis com a inexistência de ordem de longo alcance para d = 3.

Infelizmente neste trabalho ainda não foi possí vel um completo entendimento da relação das larguras de li nha de ressonância observadas com a magnetização; este é um ponto que pretendemos estudar futuramente, pois permitiria um cálculo do expoente β.

Na Figura 13 mostramos a largura de linha na re gião 30% < T < 70% para o campo externo aplicado na direção paralela e perpendicular ao eixo fácil, respectivamente. Observamos que no caso em que o campo está na direção paralela ao eixo fácil aparece um desvio precoce da de Curie, enquanto que se o campo estiver aplicado na dire ção perpendicular tal desvio não aparece. Tal alargamento não homogêneo de linha foi também observado anteriormente por Dunlap e Gottlieb (23) na liga Mn 86 Zn 14F2, seus resultados mostram que no caso em que o campo está per pendicular o alargamento é maior ainda. Nossos resultados mostram claramente que tal alargamento não homogêneo surge apenas quando o campo está na direção do eixo fácil cristal, e consequentemente temos um modelo de Ising COM campo aleatório.

Explorando o mapeamento anteriormente descrito, Heller $^{(2,22)}$ explicou o alargamento não homogêneo da linha como sendo devido a presença de "campos aleatórios". A presença de um campo (aleatório no espaço) h (\mathring{r}') no ponto \mathring{r}'



segundo momento (G) em função da Inverso da raiz quadrada

da rede tenderá a produzir um alinhamento do spin eletrôni co $S(\vec{r}')$. Tal efeito transmitir-se-á, via função de correlação $\langle S(\vec{r})S(\vec{r}')\rangle$ aos outros spins $S(\vec{r})$ do sistema. Se assumirmos a função de correlação do tipo da teoria Orns - tein-Zernike modificada teremos

$$s = \langle S(0)S(r) \rangle - V \frac{e^{-r/\xi}}{r^{1+\eta}}$$
 (37)

para $T > T_N$ e r grande. Sendo η um expoente crítico e V é +1 ou -1 dependendo se os sitios pertencem ou não à mesma sub-rede. ξ é o comprimento de correlação que diverge com o expoente v, perto de T_C ξ - $(T-T_N)^{-v}$. Desta forma a presença de um campo "aleatório" à distância r de um ion magnético produzirá uma variação do seu momento magnético proporcional à $\langle S(0)S(\vec{r}) \rangle$ o que por sua vez propiciará, via interação dipolar (já que estamos tratando somente de flüors F_O) uma variação no campo local do flüors

$$\delta h_{f} = \frac{e^{-\gamma/\xi}}{\gamma^{1+\eta}} \tag{38}$$

Seja ρ ~x/a²c a densidade de campos aleató - rios e como os campos aleatórios possuem apenas correlação de curto alcance (16) podemos adicionar os efeitos independentemente no cálculo do segundo momento $<\delta h_f^2>$, e obtemos:

$$\langle Sh_{f}^{2} \rangle \sim g \int_{0}^{\infty} 4\pi r^{2} dr \left(\frac{e^{-r/3}}{e^{1+\eta}} \right)^{2}$$
 (39)

Fazendo uma mudança de variável r ~ ¿r' obtemos

$$\langle \delta h_f^2 \rangle \sim \xi^{1-2\eta} \sim t^{-\nu(1-2\eta)}$$
 (40)

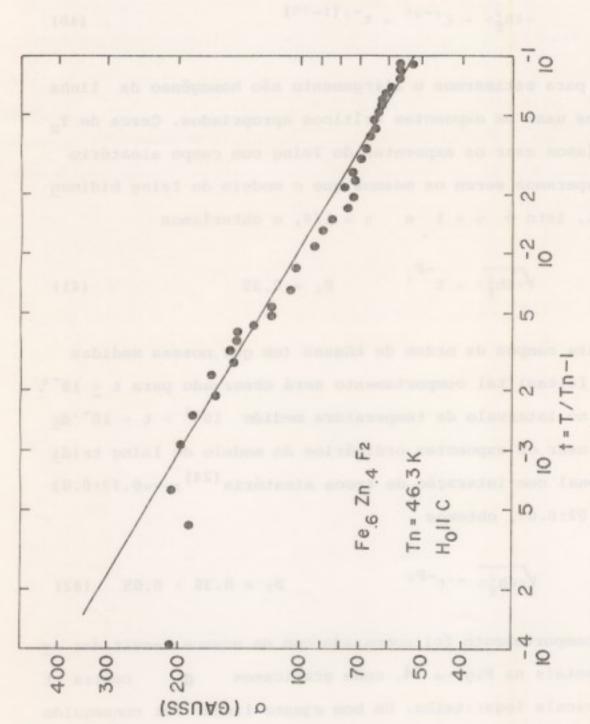
Assim para estimarmos o alargamento não homogêneo da linha devemos usar os expoentes críticos apropriados. Cerca de $T_{\rm N}$ deveríamos usar os expoentes do Ising com campo aleatório que esperamos serem os mesmos que o modelo de Ising bidimensional, isto é ν = 1 e η = 1/4, e obteríamos

$$\sqrt{\langle \delta h_{\tilde{f}}^2 \rangle} \sim t^{-P_1}$$
 $P_1 = 0.25$ (41)

mas para campos da ordem de kGauss (em que nossas medidas foram feitas) tal comportamento será observado para t $\leq 10^{-3}$. Assim no intervalo de temperatura medido 10^{-1} > t > 10^{-3} de vemos usar os expoentes ordinários do modelo de Ising tridimensional com interação de troca aleatória (24); $v=0.73\pm0.03$ e $n=0.02\pm0.07$, obtemos

$$\sqrt{\langle \delta h_f^2 \rangle} = -t^{-P_2}$$
 $P_2 = 0.35 \pm 0.05$ (42)

Este comportamento foi comparado com os nossos resultados experimentais na Figura 14, onde graficamos σ contra to numa escala logarítmica. Um bom ajuste linear foi conseguido para $2.10^{-3} < t < 0.1$ com uma estimativa P = 0.29, em concordância com o previsto em (42). Nós consideramos a concordância entre o experimento e teoria preliminar, porém encorajante.



Dependência da raiz quadrada do segundo momento σ , em função da temperatura reduzida t. A reta σ = 26.6 t $^{-0.29}$ é o melhor ajuste dos dados na região 2.10-3<t <0.1

Figura 14

Para finalizar, salientamos que próximo a T_n são observadas várias mudanças na linha de ressonância. A intensidade normalizada do sinal de RNM decresce abruptamente na vizinhança de T_n , devido a uma diminuição drástica do tempo de relaxação spinspin T_2 . A segunda mudança ocorre na forma da linha. Longe de T_n ela é Gaussiana, mas quando $T \Rightarrow T_n$ ela se torna gradativamente me nos Gaussiana". Uma medida deste efeito pode ser realizada através do parâmetro $R = \sqrt{81n2\sigma}/\Delta H_{1/2}$. Para uma linha Gaussiana R = 1. Como vemos na Figura 15, o parâmetro R se afasta da unidade quando $T \Rightarrow T_n$. O desvio de R está restrito a uma região menor quando $H \parallel C$.

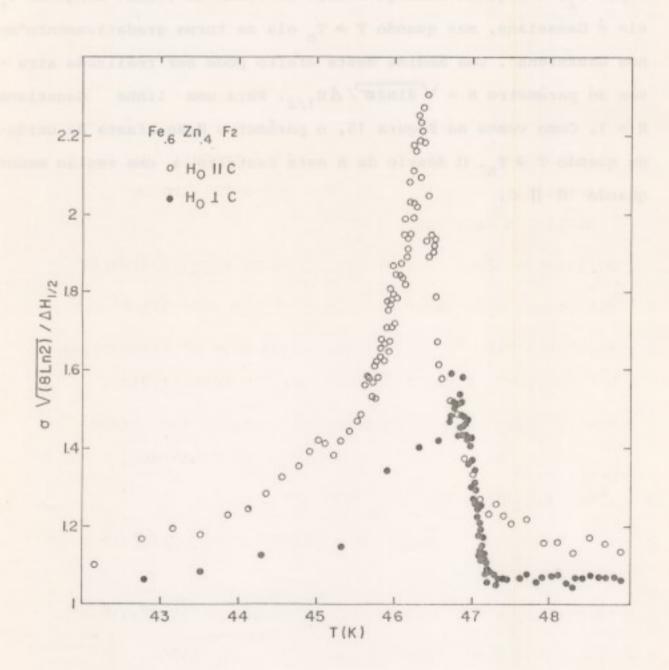


Figura 15 - Dependência de σ/ΔH_{1/2} vs. T.

Referências

- 1 H. Yasuoka, S.P. Vernon, V. Jaccarino, J.Appl. Phys. 53 2707 (1982).
- 2 C.J. Magon, J. Sartorelli, A.R. King, M. Itoh, H. Yasuo ka, P. Heller. "NMR Linewidth in d=3 Random Field Ising Systems: Fe_xZn_{1-x}F₂" (1985-International conference on Magnetism, São Francisco-CA), to be published In J. Appl. Phys.
- 3 M. Tinkham, Proc. Royal Soc. (London) A236 535 (1956).
- 4 J.W. Stout, R.G. Shulman, Phys. Rev. 118 1136 (1960).
- 5 A.I. Khinchin, "Mathematical Foundations of Statistical Mechanics", Dover Publications, New York, (1949).
- 6 van der Walls, J.D., "On the continuity of the liquid and gaseous states", (1873) Tese de doutorado.
- 7 P.Weiss, J.Phys.Radium 6 667(1907).
- 8 D.P. Belanger, Ph.D. Thesis, University of California, UCSB (1981).
- 9 Lacour-Gayet P., Toulouse G., J. Physique 35 425(1974).
- 10 Y.Imry, S.K.MA, Phys.Rev.Lett. 35 1399 (1975).
- 11 G. Grinstein, Phys. Rev. Lett. 37 944 (1976).
- 12 A. Aharony, Y. Imry S.K.Ma, Phys.Rev. Lett. <u>37</u> 1364 (1976).

- 13 A.P. Young, J. Phys. C 10 L257 (1979).
- 14 A. Aharony, Phys. Rev. B 18 3318 (1978).
- 15 S.Fishman, A.Aharony, J.Phys. C 12 L729 (1979).
- 16 J.Cardy, Phys. Rev. B 29 505 (1984).
- 17 D.P.Belanger, A.R. King, V.Jaccarino, J.L. Cardy, Phys. Rev. B 28 2522 (1983).
- 18 R.A.Cowley, H.Yoshizawa, G.Shirane, R.J. Birgeneau, Z. Phys. B Cond. Matt. 58 15 (1984).
- 19 F.G. Brady Moreira, I.P.Fitipaldi, S.M. Rezende, R.A. Tahir-Kheli, B. Zeks, Phys.Stat.Sol.(b) 80 388 (1977).
- 20 C.M. Soukoulis, K.Levin, G.S. Grest, Phys.Rev. B 28 1495 (1983).
- 21 H. Yoshizawa, D.P.Belanger, Phys. Rev. B 30 5220 (1984).
- 22 P.Heller, (1981) não publicado, citação feita pela referência 23.
- 23 R.A. Dunlap, A.M.Gotlieb, J.Phys C 14 L1007 (1981).
- 24 D.P.Belanger, A.R.King, V.Jaccarino, Phys, Rev. B 31 4538 (1985).

CAPÍTULO V

CONCLUSÕOES

Na execução deste trabalho ficou claro que a Ressonância a Nuclear Magnética Pulsada (RNM-P) é uma ferramenta útil para ser utilizada no estudo de materiais magnéticos diluidos. Embora ainda permaneçam algumas incertezas a respeito da origem da forma da linha de ressonância, principalmente nas proximidades da região crítica, acreditamos que os nossos experimentos são uns dos primeiros a demonstrar a existência de efeitos de campos aleatórios em antiferromagnetos diluidos aleatoriamente, através do estudo da relaxação nuclear (1,2).

Do ponto de vista da técnica experimental, obtivemos um grande lucro com a realização deste trabalho. A idealização, cons trução e utilização do sistema de controle da temperatura, com re solução da ordem de 100 μ K, foi excepcional. Embora tal resolução não tenha sido exigida nestes experimentos, onde as transições são arredondadas tanto por efeitos intrínsicos como pelas imperfeições das amostras, o sistema mostrou-se extremamente capaz de ser utilizado em outros problemas, onde a resolução na medida da tempera tura é um aspecto delicado. Por outro lado, a técnica da da forma da linha da ressonância, através do eco de spins, trou ser bastante eficiente para registrar o sinal de ressonância, tanto acima como abaixo da temperatura crítica. Em baixas concentrações de íons magnéticos a meia largura da linha de ressonância chega a ser da ordem de 3 KGauss (3) e é muito difícil de observada através das técnicas de RNM-CW. Tendo em vista que técnica de spin eco fornece, através da forma da linha observada, uma informação da distribuição estática dos campos locais nos sítios nucleares e que esta informação é dependente de propriedades Ainamicae (ieto é

completa da forma da linha é neste caso bastante complicada. O estudo de efeitos dinâmicos na transição de fase não é um assunto já suficientemente bem conhecido na literatura. Neste aspecto o estudo dos tempos de relaxação próximo a T_n , onde $1/T_1$ e em alguns casos também o $1/T_2$, mostram um caráter divergente, pode for necer subsídios importantes. Para estes estudos, os gradientes na concentração mostram ser o principal obstáculo na obtenção de dados experimentais de alta qualidade. Em muitos casos, o arrendondamento da transição é evidente já em temperaturas tais que $t>10^{-3}$ onde $t=1-T/T_n$. Este fato limita o estudo do comportamento crítico associado com a aleatoriedade magnética do cristal.

Em altas temperaturas $(T\gg T_n)$, pudemos estudar experi e teoricamente a dependência de 1/T, dos núcleos Fo, com a concentração de íons magnéticos. Uma excelente concordância entre ambos resultados pode ser obtida através da determinação das contribuições provenientes das diferentes configurações de magnéticos, em Fe_x Zn_{1-x} F₂ e Mn_x Zn_{1-x} F₂. Os núcleos F₀ somente se acoplam aos spins eletrônicos através da interação dipolar. Em altas concentrações, a maioria dos spins estão acoplados aos aglo merados magnéticos e as suas flutuações dinâmicas determinam 1/T nuclear. Em baixas concentrações a contribuição do íon isola do é essencial para descrever os resultados experimentais e esta contribuição pode ser estimada teoricamente, incluindo as diferen ças no comportamento dos sistemas Fe²⁺ e Mn²⁺. A dependência com a temperatura de 1/T, nestes sistemas foi medida e analisada quantitativamente em detalhes. Na explicação dos efeitos observados, o amortecimento crítico das flutuações dos aglomerados, assim como a relaxação spin rede eletrônica do íon isolado Fe2+, tiveram uma importância vital. A partir da dependência de 1/T1 com a temperatura e campo magnético, em torno de Tn, ficou demonstrado (1) T, decresce substancialmente com o aumento do campo, somente no

caso $H_0 \parallel C$. A dependência de $\Delta T_n = T_n^{II} - T_n^{II}$ está de acordo com a teoria que descreve os efeitos de campo aleatório em antiferromagnetos anisotrópicos diluidos.

Abaixo de T_n o aumento em $\sigma(T)$ com o decréscimo da temperatura concorda qualitativamente com o aumento da magnetização espontânea em cada sub-rede. Todavia, os resultados experimen tais nesta faixa estão ainda um tanto obscuros. A complexidade da análise dos dados, gerada principalmente pela forma não Gaussiana da linha em $T \approx T_n$ é um dos fatores principais. A origem deste efeito ainda não é bem conhecida. Em suma, o problema reside em saber como relacionar o segundo momento da linha de ressonância com magnetização média de cada sub-rede. Isto permitirá a determina - ção do expoente crítico β na região de validade do modelo de um sistema Ising com campos aleatórios.

Com relação às possíveis direções que este trabalho tomará no futuro próximo, gostaríamos de salientar que a ênfase deverá ser no entendimento desta última questão: a análise da for ma da linha na região crítica. O enfoque teórico inicial poderia ser dado às simulações de Monte Carlo, para calcular a distribui-

polares locais nos sítios nucleares. Este tratamento numérico pode rá nos apontar quais os principais efeitos que geram o aspecto não Gaussiano da linha de ressonância e indicar caminhos para uma solução analítica aproximada do problema.

Em T≫T_n é necessário ainda a realização de uma compara ção precisa das formas de linha obtidas na técnica RNM-P com aquela de onda contínua. Infelizmente isto não foi realizado neste tra balho e é de suma importância para dar uma maior credibilidade às medidas da forma da linha obtidas através do espectro de spin-eco.

Um cálculo mais preciso de $1/T_1(x)$ em T=300K no sistema Mn_x Zn_{1-x} F_2 pode ser obtida através da determinação das funções de auto-correlação e correlação entre pares de spins a partir da solução numérica de equações semi-clássicas para a dinâmica dos spins no modelo de Heisenberg anisotrópico. Este método foi aplica do por Klenin e Blume $^{(4)}$ no estudo da difusão de spins no comporta mento assintótico das funções de correlação para tempos longos.

Por último, lembramos que o estudo de materiais onde o arranjo magnético é bidimensional, tal como o Rb₂Co_xMg_{1-x}F₄ pode ser muito interessante. Resultados experimentais preliminares que obtivemos (não estão apresentados neste trabalho) são bastantes mo tivantes de tal maneira que levaremos adiante o estudo destes materiais através da Ressonância Nuclear.

REFERÊNCIAS

- 1- H. Yasuoka, C.J. Magon, V. Jaccarino, J. Phys. Soc. (Japan) 51 1039 (1982).
- 2- R.A.Dunlap, A.M.Gotlieb, J.Phys. C 14 L 1007 (1981).
- 3- C.J.Magon, J.Sartorelli, A.R. King, M.Itoh, H.Yasuoka, P.Heller,

 "NMR Linewidth in d=3 Random Field Ising Systems: Fe_x^{Zn}_{1-x}^F₂",

 (1985) International Conference on Magnetism, San Francisco-CA,
 to be published in J.Appl. Phys.