

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

MEDIDAS DE TEMPOS
DE RELAXAÇÃO SPIN-REDE EM
CRISTAIS MISTOS DE HALOGENETOS
ALCALINOS

Alberto Tannús



mc

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

Orientador: Prof.Dr. Renê Ayres Carvalho

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
São Carlos, 1983

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

ALBERTO TANNUS

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 15 DE março DE 1983.

COMISSÃO JULGADORA:

René Ayres Caryalho

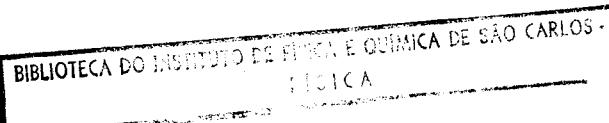
Dr. René Ayres Caryalho - Orientador

Luiz Nunes de Oliveira

Dr. Luiz Nunes de Oliveira



Dr. Gaston Eduardo Barberis



Dedico este trabalho à minha família, pela
tolerância nas infindraveis ausências...
.

AGRADECIMENTOS

Agradecço, primeiramente, ao meu Amigo e Orientador, Prof. Dr. René Ayres Carvalho, pela constante e efetiva orientação dedicada durante todo o tempo de realização deste trabalho.

Aos Professores Drs. Horacio Carlos Panepucci, Maria Cristina Terrile, e demais componentes do grupo de Ressonância Magnética e Magneto-Ótica, pela calorosa acolhida e pelo ótimo ambiente de trabalho que me proporcionaram.

Ao Prof. Dr. Almir Massambani, pela orientação durante o curso de graduação.

Ao Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira, pelas valiosas discussões, e pelo constante estímulo durante os cursos de Pós-graduação.

A todos os colegas e funcionários do Instituto de Física e Química de São Carlos, pelo apoio a mim dispensado. Em particular, a Odir Canevarollo, pelos desenhos.

Ao Instituto de Física e Química de São Carlos - USP, à FAPESP e ao CNPq, pela facilitação dos meios que permitiram a efetivação deste trabalho.

E, finalmente, a todas as pessoas com quem interagi durante os últimos três anos, e que de alguma forma tenham contribuído para tornar melhor este trabalho.

INDICE

Dedicatoria	2
Agradecimentos	3
Abstract	4
Resumo	5
Introdução	6

CAPITULO I CENTROS 'F' EM HALOGENETOS ALCALINOS

I.1 Propriedades óticas e magnéticas dos centros 'F'	12
I.2 Fundamentos de relaxação spin-rede	16
I.2.1 Introdução	16
I.2.2 Relaxação spin-rede em sistemas de dois níveis	17
I.2.3 O Hamiltoniano do sistema	20
I.2.4 Os diferentes mecanismos de relaxação	22
I.3 Os diferentes processos de relaxação	25
I.3.1 Processos de dois fonons	26
I.3.2 Processos a um fonon	28
I.4 O Dicroismo Circular Magnético	30
I.5 Bombeio ótico	34

CAPITULO II PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

II.1 O espectrômetro de DCM	40
II.2 Os espectros de DCM	43
II.3 Medidas de T1	44
II.3.1 Medida de tempos de relaxação curtos	45
II.4 Processamento digital dos resultados	48
II.4.1 Introdução	49
II.4.2 Comunicação digital	49
II.4.3 O programa de análise dos resultados	52
II.5 Obtenção dos centros 'F'	55
II.5.1 Obtenção, coloração e preparo das amostras	56
II.5.2 Procedimento	57
II.5.3 Controle da densidade de centros	59
II.6 Outros detalhes do espectrômetro	61
II.6.1 Controle de baixas temperaturas	61
II.6.2 O suporte porta-amostras	63

CAPITULO III TEORIA DE RELAXAÇÃO PARA CRISTAIS MISTOS

III.1 Introdução	64
III.2 Considerações preliminares	64
III.2.1 Considerações sobre a dependência de T1 com X	65
III.3 Processo direto nos centros 'F' em cristais mistos	68
III.3.1 Cálculo de $\nabla V \Psi$	70

CAPITULO IV APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

IV.1 Introdução	77
IV.2 Dependência de T1 com H e X: experimental	78
IV.3 Dependência de T1 com X: teoria	81

IV.4	Confronto entre dados experimentais e teoria proposta	83
IV.5	Discussão e conclusões	84
IV.6	Propostas para futuros trabalhos	86

APENDICE I MEDIDA DO DICROISMO CIRCULAR MAGNETICO

APENDICE II METODO NUMERICO

II.0.1	Critério de ajuste	95
--------	------------------------------	----

REFERENCIAS

APENDICE IV LISTAGEM COMPACTA DO PROGRAMA FIT

Abstract

Using magneto-optic techniques we have studied the ground state spin-lattice relaxation times (T_1) of 'F' centers in mixed Alkali Halide crystals (KCl-KBr).

We describe a computer assisted system to optically measure short relaxation times (~1mS). The technique is based on the measurement of the Magnetic Circular Dicroism (MCD) presented by F centers.

We obtained the T_1 magnetic field dependence at 2 K (up to 65 kGauss), as well as the MCD spectra for different relative concentration at the mixed matrices.

The theory developed by Panerucci and Mollenauer for F centers spin-lattice relaxation in pure matrices was modified to explain the behavior of T_1 in mixed crystals.

The Direct Process results ($T \approx 2.0$ K) compared against that theory shows that the main relaxation mechanism, up to 25 kGauss, continues to be phonon modulation of the hiperfine interaction between F electrons and surrounding nuclei.

Resumo

Neste trabalho, utilizando técnicas magneto-óticas, estudamos tempos de relaxação spin-rede (T_1) do estado fundamental de centros 'F' em cristais mistos de halogenetos alcalinos (KCl-KBr).

Descrevemos um sistema semi-automático para medidas óticas de T_1 , capaz de medir tempos de relaxação curtos (~ms), baseado na medida do Dicroismo Circular magnético (DCM) que apresentam aqueles sais quando portadores de centros paramagnéticos.

Obtivemos a dependência de T_1 com o campo magnético H (até 65 KGauss), bem como os espectros de DCM para diferentes concentrações nas matrizes mistas.

Uma teoria desenvolvida por Panepucci e Mollenauer (1) para matrizes puras, foi adaptada para explicar a relaxação spin-rede nos cristais mistos.

Os resultados obtidos para o processo direto ($T^{2,0}$ K), confrontados com aquela teoria, mostram que o mecanismo de relaxação dominante até 25 KGauss continua sendo a modulação por fonons da interação hiperfina entre o elétron 'F' e os nucleos vizinhos.

Introdução

Os centros 'F', pela sua simplicidade, têm sido objeto de estudo bem sucedido de um número grande de pesquisadores.

Os estudos das propriedades óticas e magnéticas dos centros 'F', mostraram ser este um sistema ideal para a produção do alinhamento dinâmico de nucleos utilizando-se bombeio ótico (1).

Outra importante aplicação, já relatada para os centros 'F' e que se tornou possível graças ao conhecimento detalhado dos mecanismos de interação do spin eletrônico com a rede cristalina, e, particularmente, das probabilidades de transição entre subníveis do estado fundamental deste centro, foi a construção de Masers sintonizáveis a campo magnético, e amplificadores de microondas bombeados óticamente.

Uma grandeza extensivamente estudada nos últimos anos, nos centros 'F', foi o tempo de relaxação spin-rede do estado fundamental, T_1 .

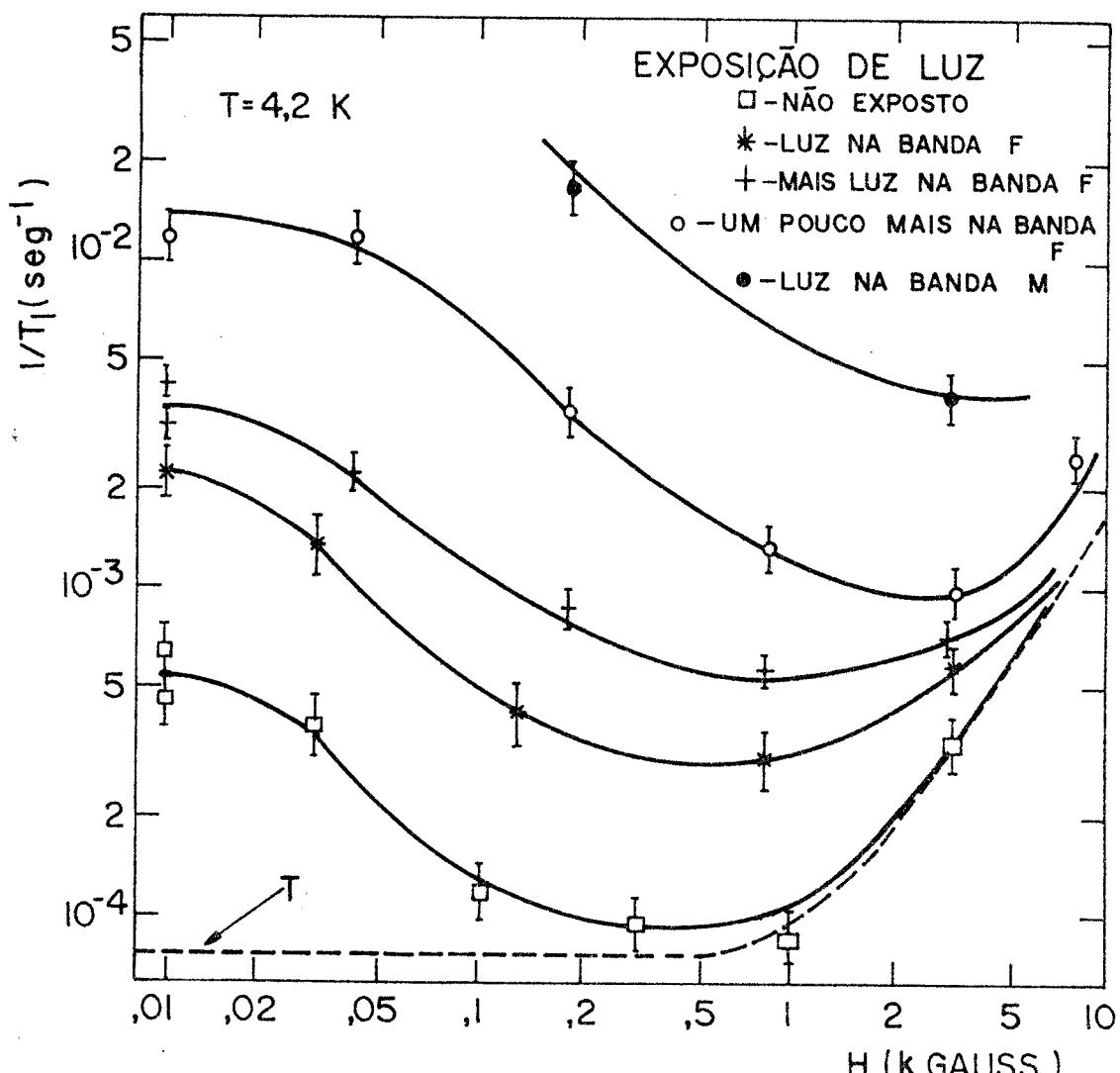
A dependência de T_1 com o campo magnético, H , e com a temperatura, T , foi obtida para vários halogenetos alcalinos com estrutura do NaCl (fcc) (1)(2)(3) e do CsCl (bcc) (4), utilizando-se técnicas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e magneto-óticas. Em todos os casos, a dependência de T_1 com H mostrou ser a modulação por fonons da interação hiperfina entre o elétron 'F' e os nucleos dos íons vizinhos o mecanismo

dominante da relaxação, para o processo direto ($T \approx 2$ K) e campos magnéticos menores que 25 kGauss.

Como é sabido, os métodos para determinação da dependência de T_1 com H que envolvam técnicas de RPE tornam-se tanto mais difíceis de serem utilizadas quanto mais altos sejam os campos magnéticos envolvidos. Nos casos em que T_1 é curto - por exemplo, em KCl, T_1 medido acima de 10 kGauss e à temperatura de 4 K, é da ordem de milisegundos - certas técnicas tornam-se difíceis, sendo impossíveis, de serem aplicadas (por exemplo, as técnicas de RPE em que se mudam de campos magnéticos durante a medida de T_1).

A fig. 4, obtida do trabalho de Warren, Feldman and Castle (5), mostra a dependência de T_1 com o campo magnético, e a concentração de centros 'F' em KCl, para o processo direto. Para altas concentrações de centros ($\sim 10^{18}$ centros/cm³), fica evidente a dificuldade em se obter a dependência de T_1 com H que se espera para centros isolados e para campos magnéticos menores que 10 kGauss. Há nela, porém, a indicação de que a dependência de T_1 com H para campos altos (acima de 10 kGauss) passe a ser independente da concentração de centros (curva tracejada), fato este que está de acordo com os resultados do tratamento teórico para T_1 , obtido por Glinchuck et al. (6).

As hipóteses e conclusões destes autores foram confirmadas pelos resultados experimentais do trabalho de Panepucci and Mollenauer, que estenderam a medida de T_1 a altos campos e baixas concentrações de centros (menores que 10^{16} centros/cm³), para as matrizes de KBr (1) e KI (7). Estes autores mostraram que o mecanismo de interação com a rede



— Fig. 4 — T_1 VS. H , PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CENTROS (OBTIDOS SOB DIFERENTES EXPOSIÇÕES À LUZ).

cristalina para o processo direto, dominante até 25 kGauss, e' a modulação por fonons do acoplamento hiperfino - considerando principalmente o termo de contato isotrópico - entre o eletron 'F' e os nucleos vizinhos, obtendo deste modo uma dependência de T_1 com H e T da forma

$$T_1^{-1} = AH^3 \cotanh\left(\frac{s\mu_B h}{2KT}\right) \quad . \quad (i)$$

Abaixo de 5 kGauss passa a ser efetiva a relaxação via interacção entre centros 'F' e os agrupamentos de centros vizinhos (5).

Acima de 25 KGauss, os mecanismos dominantes de interação que induzem a relaxação são a modulação do campo cristalino pelas vibrações da rede, proposto por Kronig e Van Vleck (8)(9), que leva a uma dependência de T_1 com H do tipo

$$T_1^{-1} = BH^5 \cotanh\left(-\frac{g\mu_B H}{2KT}\right) , \quad (ii)$$

e, mais eficazmente, a modulação do termo Zeeman $S_{\text{vs},H}$ do hamiltoniano de spin, no estado fundamental, proposto por Terrile (10). C. Terrile mostrou a ação de um mecanismo mais eficiente - ou seja, a modulação por vibrações da rede do fator s do estado fundamental do centro 'F' - leva a mesma dependência de T_1 com H descrita em (1). Daqui para diante, chamaremos de mecanismo de Kronig-Van Vleck, aos mecanismos de relaxação dominantes em altos campos.

No capítulo I, descrevemos os fundamentos em que são baseados o desenvolvimento teórico sobre a relaxação spin-rede de centros 'F' em cristais mistos, e a técnica experimental utilizados neste trabalho para a medida de T_1 .

Especificamente, estudamos relaxação spin-rede para centros 'F' no sistema



Utilizamos para esse fim um espectrômetro construído com o intuito de medir óticamente valores de T_1 que variem de várias ordens de magnitude (de alguns milisegundos até vários minutos).

O método experimental é baseado na medida do Dicroismo Circular magnético, DCM, que apresenta grandes vantagens sobre os métodos ressonantes - como por exemplo, sua alta sensibilidade. A necessidade de se conhecer o comportamento intrínseco dos centros 'F' implica na utilização de amostras de baixas densidades de centros, e a consequente inadequação de técnicas de RPE (2) (alguns espectrômetros necessitam concentrações da ordem de 10^{18} centros/cm³, para uma relação sinal/ruido aceitável). A técnica magneto-ótica permite medidas de T1 para concentrações mais baixas que aquelas utilizadas em RPE (menores que 10^{15} centros/cm³).

Mas é em outro aspecto que a técnica magneto-ótica se apresenta extremamente poderosa: é de ser completamente desvinculada de campos magnéticos ressonantes, o que permite o conhecimento da dependência de T1 com H, necessário para o entendimento dos mecanismos de interação entre centros 'F' e a rede cristalina nos cristais mistos.

A parte experimental está detalhadamente descrita no capítulo II, onde alguns resultados experimentais são mostrados.

Em resumo, este trabalho teve como principais objetivos:

1) A construção de um espectrômetro automatizado, para medida de tempos de relaxação curtos (da ordem de 5 ms), e sua utilização na medida de T1 em cristais mistos de halogenetos alcalinos.

2) Obtenção da dependência de T₁ com o campo magnético e concentração, X, de um halogênio, Br, na matriz mista de KCl-KBr, para a confrontação com a teoria desenvolvida para cristais mistos.

3) Adaptação da teoria desenvolvida por Panepucci e Mollenauer e confronto da mesma com os resultados experimentais por nós obtidos, para a confirmação dos mecanismos de interação entre os centros 'F' e a rede cristalina.

A adaptação para cristais mistos, da teoria desenvolvida em (1) por Panepucci e Mollenauer, para centros 'F' em matrizes puras, é apresentada no capítulo III. O capítulo IV está reservado para a apresentação e discussão dos resultados, no final do qual estão propostas as pesquisas que esperamos complementarem este trabalho.

Com isso, esperamos ter contribuído para o melhor entendimento dos mecanismos de relaxação spin-rede dos centros 'F' em cristais mistos.

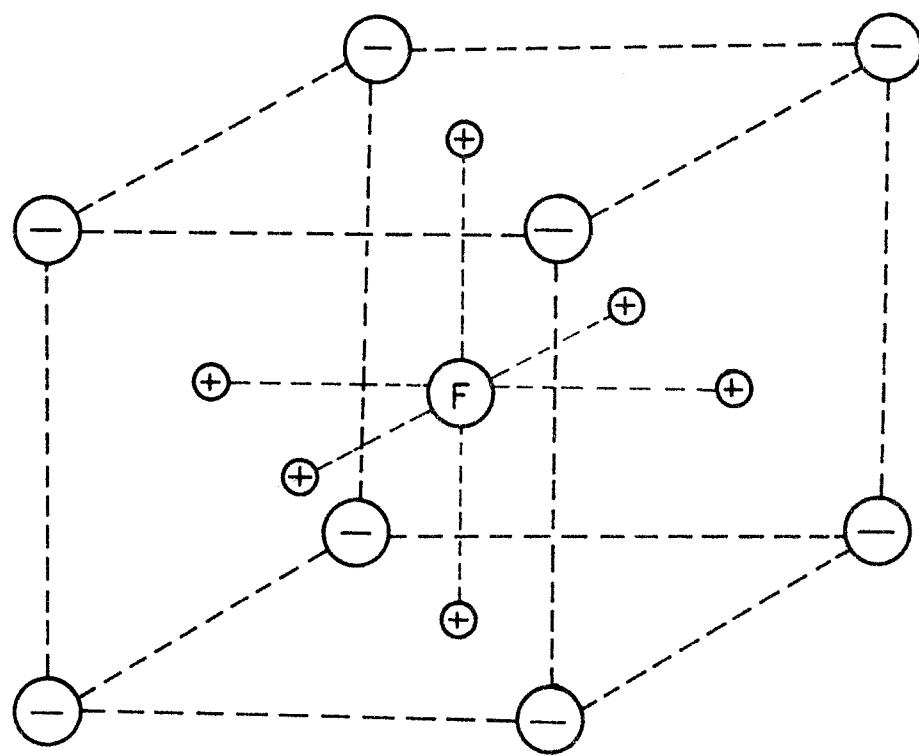
CAPITULO I CENTROS 'F' EM HALOGENETOS ALCALINOS

I.1 Propriedades óticas e magnéticas dos centros 'F'

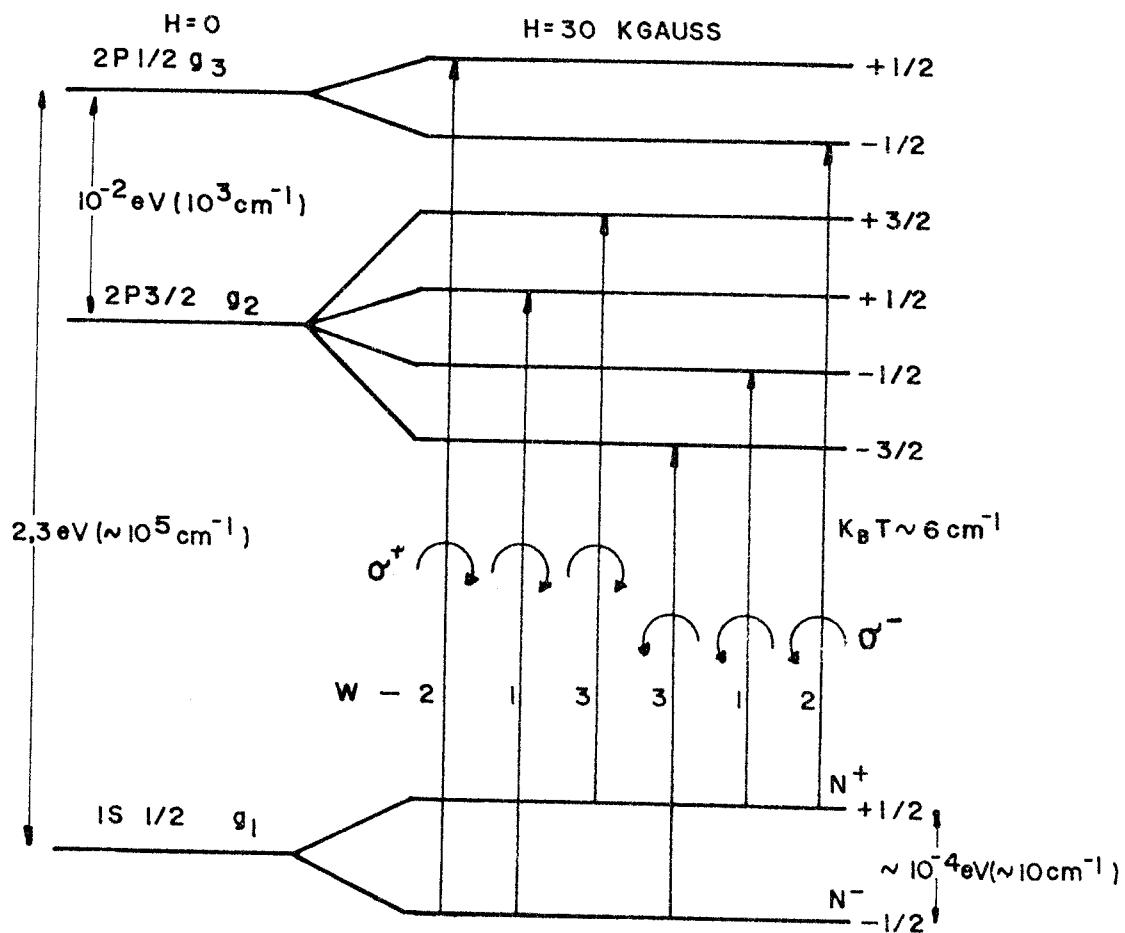
Chamam-se centros de cor as impurezas ou defeitos caracterizados por apresentarem uma absorção ótica em uma região de frequências para a qual a matriz cristalina pura é normalmente transparente. Desses defeitos, o mais simples é, talvez, o centro 'F'. O modelo atualmente aceito para esse centro, proposto por De Boer em 1937 (11), consiste em um eletron ligado a um potencial com simetria Oh, produzido pela rede cristalina nas vizinhanças da vacância de um íon negativo (fig. 1).

Esse modelo foi confirmado pelas propriedades óticas e magnéticas desses centros (12).

Nos halogenetos alcalinos, os centros 'F' apresentam uma absorção ótica intensa, alargada pelas vibrações da rede, geralmente na região do espectro visível, atribuída a uma transição eletrônica (dipolar elétrica) entre o estado fundamental, tipo s, e um grupo de estados excitados, tipo P.



- Fig. I - a MODELO ACEITO PARA CENTRO "F"



b - DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA
PARA O CENTRO 'F'

A figura 2 mostra um diagrama de níveis de energia, e as possíveis transições para luz circularmente polarizada. Estão assinaladas as probabilidades associadas a cada transição.

O estado fundamental é um dublêto de Kramers, o qual, na presença de um campo magnético, se abre em dois subníveis de spin +1/2 e -1/2. São portanto centros paramagnéticos diluídos em matrizes diamagnéticas. A função de onda associada a esse estado, do tipo s, caracterizada pelo valor de s próximo daquele para o eletron livre ($s \approx 1,998$ para centros 'F' em KCl) estende-se por várias camadas de vizinhos do centro. Os espectros de ressonância dupla eletrônica e nuclear (ENDOR), mostram que há interação hiperfina entre o eletron 'F' e nucleos de ions vizinhos até a 8^a esfera de coordenação (13). Sabe-se atualmente que o mecanismo de interação com a rede cristalina mais eficaz para a relaxação spin-rede a temperaturas de He líquido, baixas concentrações de centros e a campos magnéticos entre 5 e 25 Kauss é a interação hiperfina modulada pelas vibrações da rede cristalina (2)(1)(14).

A largura da banda de absorção ótica dos centros 'F', homogeneamente alargada, em matrizes não mistas, se explica (15) como consequência da influência das vibrações da rede nas transições óticas nos centros (fig. 3). A posição do máximo de absorção, depende do parâmetro de rede, a , conforme a lei de Mollwo-Ivey (11)

$$h\nu_{\max}^s = \text{cte.}, \quad (1.1)$$

com s^2 para cristais puros com a estrutura do NaCl.

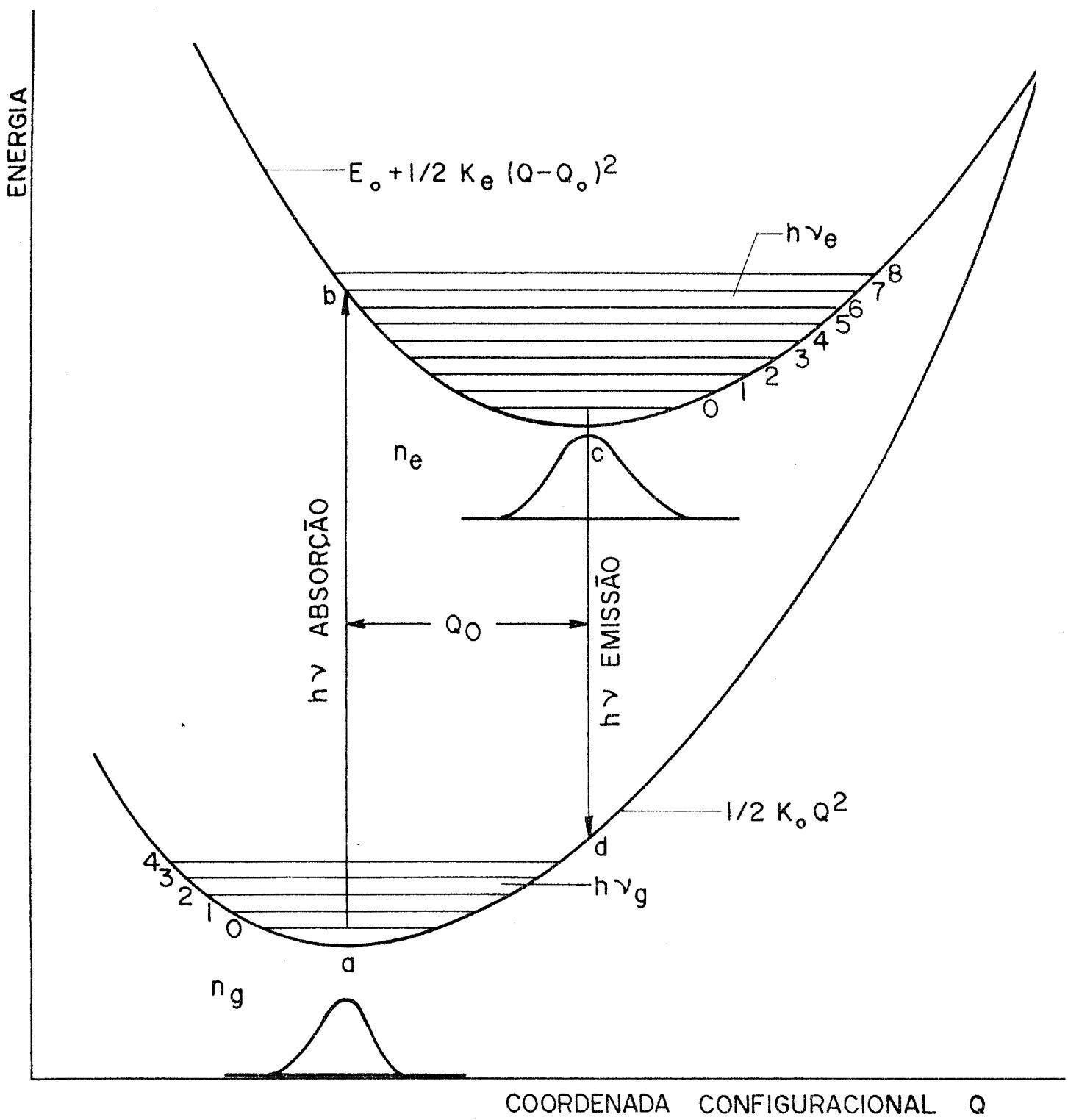
Essa expressão adquire uma forma interessante nos cristais mistos, (16) onde s assume o valor 2.46, próximo daquele reportado para centros 'F' em matrizes cúbicas bcc (17).

Há um estreitamento da banda com a diminuição da temperatura, de tal forma a manter-se constante a área sob a mesma, a qual depende da densidade de centros 'F', N . Esta se relaciona com a densidade ótica, D.O., pela fórmula de Smakula

$$Nf = 1,29 \times 10^{17} \alpha_{\max}^2 W n / (n^2 + 2)^2 \quad (1.2)$$

$$\text{com } \alpha_{\max} = 2,303 D.O./l \quad (1.3)$$

onde f é a "força de oscilador", n é o índice de refração, W é a meia-largura da banda de absorção em energia (eV), α_{\max} é o coeficiente de absorção no ponto máximo e l é a espessura da amostra em cm.



- Fig. 3 - CICLO DE TRANSIÇÕES.

Como veremos mais adiante, essas propriedades dos centros 'F' serão utilizadas no controle da densidade de centros no cristal, por método que será descrito oportunamente.

I.2 Fundamentos de relaxação spin-rede

I.2.1 Introdução

Ressonância magnética é um fenômeno que ocorre em sistemas que possuem momentos magnéticos e momentum angular. O termo ressonância, susere sintonia com uma frequência natural do sistema magnético, neste caso a frequência de precessão siroscópica dos momentos magnéticos na presença de um campo magnético estático, externo (18). A técnica em que se usam campos magnéticos oscilantes no estudo de ressonância paramagnética de sistemas cujo paramagnetismo tem origem eletrônica (centros 'F', impurezas paramagnéticas, etc.,), é chamada de Ressonância Paramagnética Eletrônica, RPE, e Ressonância Magnética Nuclear, RMN, quando a origem do paramagnetismo é nuclear (spins nucleares). As frequências dos campos oscilantes que dão origem às referidas transições situam-se nas resiões de microondas (GHz) e de rádio frequência (MHz).

O estudo das transições nucleares, utilizando-se espectroscopia de RPE, é chamado de ressonância dupla eletrônica e nuclear (para a qual adotamos a abreviação da expressão em inglês Electronic-Nuclear Double Resonance, ENDOR).

Por outro lado, existem transições induzidas por vibrações da rede cristalina, que no seu conjunto constituem o fenômeno de relaxação entre o sistema de paramagnetos e a rede, a relaxação spin-rede, desde que estejam envolvidos apenas os momentos magnéticos intrínsecos eletrônicos ou nucleares.

Existem, além dasquelas referidas anteriormente, técnicas magneto-óticas - como no caso da técnica utilizada no presente trabalho - para a observação do comportamento da magnetização resultante da orientação dos momentos magnéticos elementares, fenômeno que, em princípio, constitui a base das técnicas experimentais anteriores.

I.2.2 Relaxação spin-rede em sistemas de dois níveis

O sistema de paramagnetos enfocado neste estudo, de natureza eletrônica, é constituído de defeitos pontuais em halogenetos alcalinos (centros 'F'), sua configuração eletrônica tem um número ímpar de elétrons, possuindo portanto um momento magnético de spin resultante $1/2$, o que lhe confere as características de paramageto. A desenergescência de spin do estado fundamental desse centro (que é um duplêto de Kramers), é levantada com a aplicação de um campo magnético estatico H_0 ,

suposto na direção +z .

Chamaremos de $| i \rangle$ e $| j \rangle$ os dois subníveis Zeeman de spin, com $m_s = +1/2$ e $-1/2$, com populações N_j e N_i , respectivamente. w_{ij} e w_{ji} são as probabilidades de transição por unidade de tempo, induzida entre aqueles subníveis por interação com campos oscilantes externos (microondas). Nos processos de relaxação, as transições induzidas pela rede cristalina serão residas pelas probabilidades por unidade de tempo W_{ij} e W_{ji} . Assim, para a população instantânea de cada um dos subníveis teremos as relações

$$\frac{dN_i}{dt} = - N_i (w_{ij} + W_{ij}) + N_j (w_{ji} + W_{ji}) \quad (1.4a)$$

e

$$\frac{dN_j}{dt} = + N_j (w_{ij} + W_{ij}) - N_i (w_{ji} + W_{ji}) \quad (1.4b)$$

Essas são as equações que descrevem a evolução temporal do sistema de spins (as "rate equations").

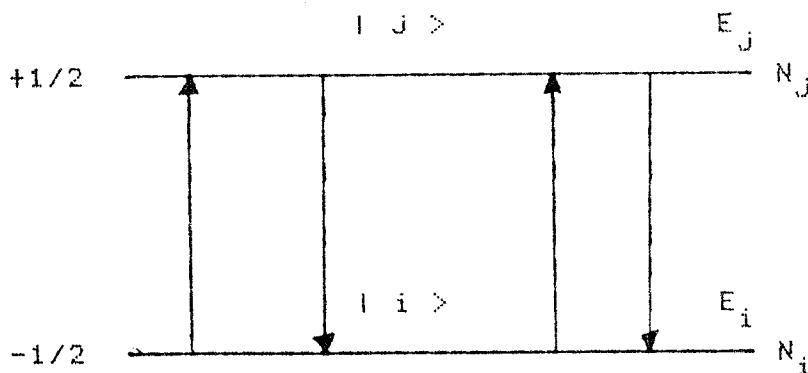


Fig - 5 - Probabilidades de transição no estado fundamental dos centros F.

Levando-se em conta que $N_i + N_j = N$, o número total de centros, veremos que apenas uma das equações será suficiente para aquela descrição. As populações N_i e N_j são regidas pela estatística de Boltzmann, e se relacionam na forma

$$\frac{N_j^0}{N_i^0} = e^{-(E_j - E_i) / KT}, \quad (1.5)$$

quando o sistema está em equilíbrio térmico, com populações N_i^0 e N_j^0 . Se este equilíbrio é obtido na ausência de radiação externa, teremos, de $w_{ij} = w_{ji} = 0$, e de $dN_i/dt = dN_j/dt = 0$, a condição

$$\frac{w_{ij}}{w_{ji}} = e^{-(E_j - E_i) / KT}, \quad (1.6)$$

para as probabilidades de transição induzida pelas vibrações da rede. Essa relação permite-nos descrever de maneira mais simples a dinâmica das populações dos subníveis, em termos da diferença de população $n = N_i - N_j$, que fica

$$\frac{dn}{dt} = (w_{ij} + w_{ji}) (n^0 - n), \quad (1.7)$$

onde $n^0 = N_i^0 - N_j^0$ é a diferença de população no equilíbrio térmico.

A solução da equação anterior é da forma

$$n = n^0 e^{(-(w_{ij} + w_{ji}) t)}, \quad (1.8)$$

Observa-se então que, se o sistema for abandonado numa condição inicial para a qual $n \neq n^0$, e na ausência de radiação externa, evoluira' exponencialmente para a condição $n = n^0$ com um tempo característico de relaxação

$$\tau_1 = (w_{ji} + w_{ij})^{-1}, \quad (1.9)$$

que é o tempo de relaxação spin-rede.

I.2.3 O Hamiltoniano do sistema

O hamiltoniano total do sistema aqui estudado é da forma

$$\begin{aligned} H = & -\frac{P^2}{2m} + e \oint (\vec{r}) + \vec{H} \cdot (\vec{L} + 2\vec{s}) + \vec{L} \cdot \vec{s} + \\ & + \sum_k A_k \vec{I}_k \cdot \vec{s} + \sum_k \frac{B_k}{r_k^3} \left[3 \frac{(\vec{I}_k, \vec{r}_k)(\vec{s}, \vec{r}_k)}{r_k^2} - \vec{I}_k \cdot \vec{s} \right] + \\ & + \sum_1 \frac{C_1}{r_1^3} \left[3 \frac{(\vec{s}_1, \vec{r}_1)(\vec{s}, \vec{r}_1)}{r_1^2} - \vec{s}_1 \cdot \vec{s} \right], \end{aligned} \quad (1.10)$$

e pode ser colocado na forma

$$H = H_s + H_r + H_{int}, \quad (1.11)$$

O hamiltoniano de interação, H_{int} , representa a interação que acopla a rede cristalina (H_r) com a parte do hamiltoniano que contém as coordenadas de spin (H_s). H_{int} , além das coordenadas de spin, contém as coordenadas dos íons da rede, e, portanto, acopla o sistema de spins com a mesma, fornecendo assim um mecanismo para a relaxação, quando assistido por fonons. Desta forma, H_{int} terá uma parte dependente do tempo

$$H_{int}(t) = H_{int}^0 - H_{int}^0 \quad , \quad (1.12)$$

que é a parte responsável pela relaxação (H_{int}^0 representa a interação com a rede em repouso), e que induz transições entre os autoestados de $H_s + H_r$. Esses estados são escritos da forma

$$|e\rangle = |M_s, M_{Im}, n(kj)\rangle \quad , \quad (1.13)$$

onde M_s e M_{Im} são os números quanticos que identificam os estados de spin de eletrons e nucleos, e $n(kj)$ identifica o estado vibracional da rede, como o número de fonons com vetor de onda k e polarização j .

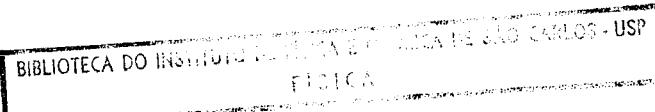
Antes de se proceder o cálculo das probabilidades de transição (média termica) entre os estados

$$|i\rangle = |-1/2, M_{Im}, n(kj)\rangle \quad (1.14a)$$

e

$$|j\rangle = |+1/2, M_{Im+1}, n(kj)+1\rangle \quad , \quad (1.14b)$$

utilizando-se teoria de perturbação, o termo do hamiltoniano $H_{int}(t)$ é expandido em série de Taylor nos deslocamentos dos íons a partir de suas posições de equilíbrio, dando



$$H_{int}(t) = H'_{int}(t) + H''_{int}(t) + \dots + \quad (1.15)$$

Pode-se representar os deslocamentos dos íons a partir de suas posições de equilíbrio da rede por uma combinação linear dos operadores de criação e destruição de fonons.

O termo $H'_{int}(t)$ é linear nos referidos deslocamentos, e consequentemente linear nos operadores de criação e destruição de fonons, dando lugar, em primeira ordem de perturbação, a transições que envolvem a participação de apenas um fônon (processo direto).

$H''_{int}(t)$, em primeira ordem de perturbação, e $H'_{int}(t) + H''_{int}(t) + \dots$ em segunda ordem, e ordens superiores, dão origem a transições com participação de dois ou mais fônonos, que não serão tratadas neste trabalho.

I.2.4 Os diferentes mecanismos de relaxação

A relaxação spin-rede pode ocorrer através de diferentes mecanismos, identificados pela dependência de T_1 com o campo magnético e com a temperatura. Vamos agora quais são estes mecanismos.

As vibrações da rede modulam todos os termos do hamiltoniano 1.10 que dependam, de qualquer forma, das coordenadas de spin dos íons e dos centros, na rede cristalina. Dividimos então, em duas partes, o hamiltoniano do sistema: a

primeira é aquela que agrupa os termos de H que não dependem da posição dos íons e dos centros; a outra é a que contém os termos que possivelmente dariam lugar à relaxação spin-rede. Destes, podemos enumerar três parcelas responsáveis individualmente por cada um dos seguintes mecanismos de relaxação:

a) Interacção dipolar.

A modulação por fonons da interacção dipolar entre centros dá lugar a campos magnéticos locais oscilantes, que induzem transições entre os subníveis de spin do estado fundamental dos centros 'F' e e' dada por

$$H_{ee'} = \sum_I \frac{C_I}{r_I^3} \left[3 \frac{(\vec{s}_I \cdot \vec{r}_I)(\vec{s} \cdot \vec{r}_I)}{r_I^2} - \vec{s}_I \cdot \vec{s} \right], \quad (1.16)$$

Este mecanismo é aqui mencionado apenas pelo fato de ter sido historicamente o primeiro a ser proposto para explicar a relaxação nos centros 'F', pois sua eficácia se limita a sistemas com alta densidade de centros.

b) Campo cristalino.

O campo cristalino estatico $\hat{\phi}(r)$, tem elementos de matriz nulos para um par de Kramers, como o estado fundamental do centro 'F'. Contudo, a aplicação de um campo magnético produz misturas de estados excitados (com $I > 0$) no estado fundamental, permitindo que a modulação do campo cristalino

induz transições entre os subníveis do mesmo. Se Δ é a diferença de energia entre estado fundamental e estados excitados, a mescla de funções de onda produzirá mudanças nos níveis de energia da ordem de $\mu_B H / \Delta$ (8)(9).

De outra forma, mais eficaz que a mistura de estados excitados (10), é a mistura de estados ocupados (com $l > 0$) dos íons vizinhos na função de onda do estado fundamental do centro 'F'. Esta mistura, permite que um mecanismo mais eficiente que o descrito acima, isto é, a modulação do campo cristalino induza transições entre os subníveis do estado fundamental, através da modulação das interações Zeeman e spin-orbita $\vec{H} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) + \vec{L} \cdot \vec{S}$ (ou equivalentemente, através da modulação do fator s do hamiltoniano equivalente).

c) Interação hiperfina.

A modulação da interação hiperfina,

$$H_{\text{mhf}} = \sum_k A_k \vec{I}_k \cdot \vec{S} + \sum_k \frac{B_k}{r_k^3} \left[3 \frac{(\vec{I}_k \cdot \vec{r}_k)(\vec{S} \cdot \vec{r}_k)}{r_k^2} - \vec{I}_k \cdot \vec{S} \right] \quad (1.17)$$

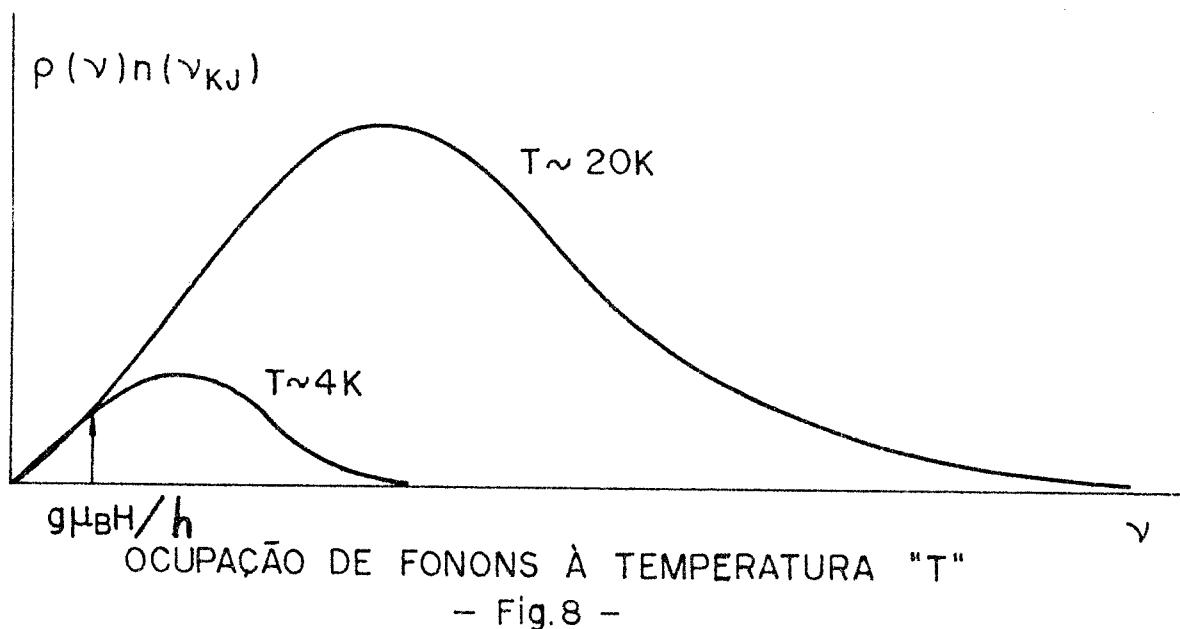
também dá lugar a uma interação magnética - como na interação dipolar - entre elétron 'F' e nucleos vizinhos do centro.

Por se tratar do mecanismo de relaxação mais importante nas respostas de temperatura e de campo magnético investigadas para o centro 'F', trataremos com mais detalhes esse mecanismo nas próximas seções.

I.3 Os diferentes processos de relaxação

Na figura 9 estão resumidos os possíveis processos de relaxação, ou seja, as maneiras pelas quais o sistema de spins troca energia com a rede cristalina.

Todos os mecanismos de relaxação mencionados anteriormente envolvem as vibrações da rede. Identificam-se os diferentes processos pela maneira com que são manejados os modos normais de vibração da rede, ou seja, pelo número, polarização e frequência dos fonons envolvidos.

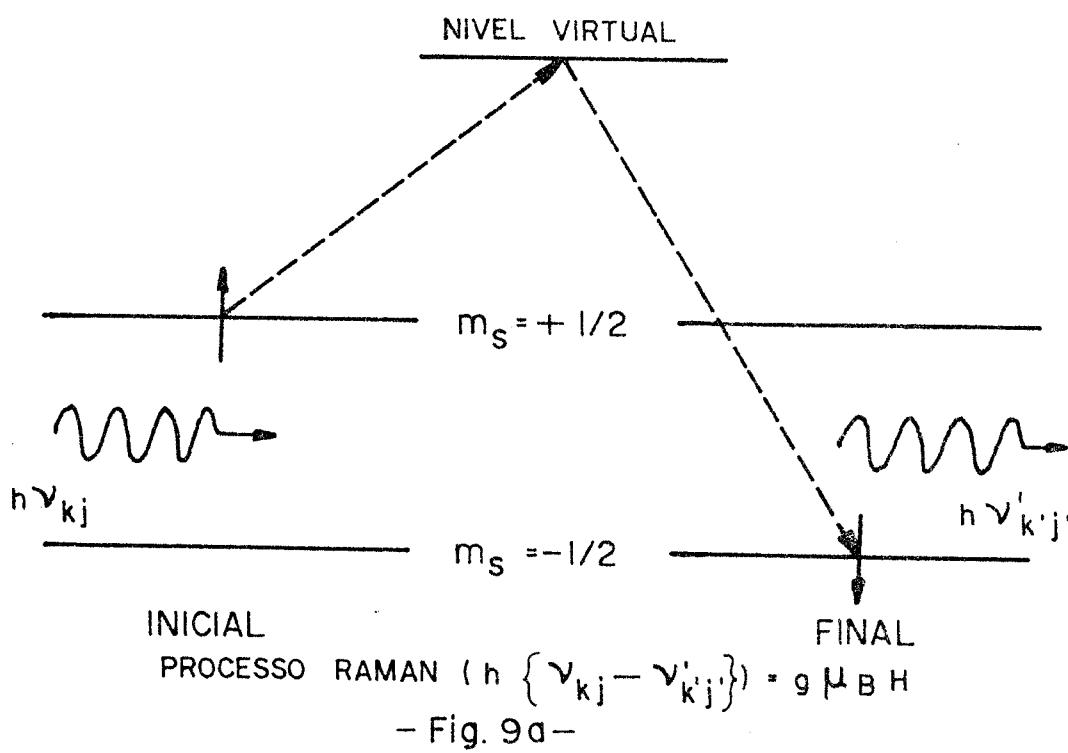


I.3.1 Processos de dois fonons

a) Processos Raman.

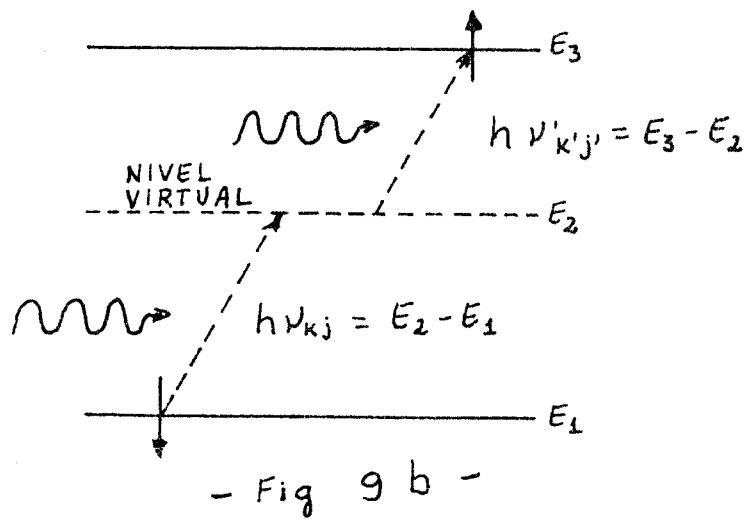
A figura 9-a esquematiza o processo onde ocorre a absorção de um fonon de energia $\hbar\omega$ e a emissão de outro com energia $\hbar\omega' = \hbar\omega +/-(E_j - E_i)$.

Estes processos dão uma forte dependência com a temperatura ($1/T_1 \propto T^7, T^9$) (10), e são independentes do campo magnético. Sua ocorrência em temperaturas abaixo de 5 K está limitada pelas pequenas densidades de fonons com frequências adequadas ao processo ($\omega > (E_j - E_i)/\hbar$).



b) Processos ressonantes de dois fonons.

Novamente, a densidade de fonons a baixas temperaturas constitui o fator limitante da ocorrência da relaxação por esse processo (fig 9-b), que consiste na absorção ou emissão simultânea de dois fonons que obedecem a relação $\hbar(\omega + \omega') = \pm (E_j - E_i)$



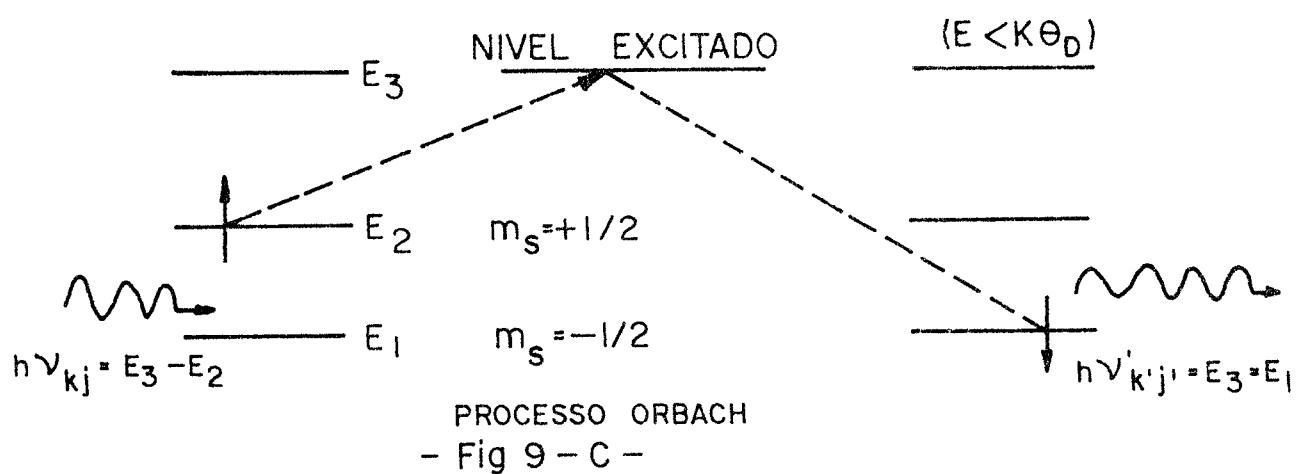
RESSONÂNCIA DE DOIS FONONS

c) Processos Orbach.

A relaxação por esse processo somente é possível quando existe, além dos níveis $|ij\rangle$ e $|lj\rangle$, um terceiro nível, $|o\rangle$, com energia E_o , e que tenha $E_o - E_i < K T_D$, onde T_D é a temperatura de Debye.

Este processo prevê uma dependência exponencial de T_1 com a temperatura, do tipo

$$T_1 = \text{Cte.} [e^{(E_i - E_j)/K T} - 1] \quad (1.18)$$



I.3.2 Processos a um fonon

a) Processo direto

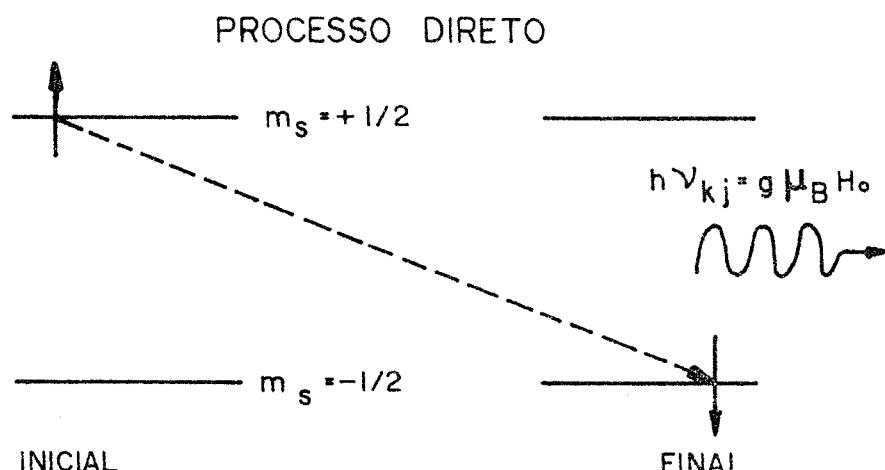
Neste caso, a relaxação se efetiva com a participação de apenas um fonon ressonante (fig. 9-d), de acordo com a relação

$$\hbar\omega = \pm (E_j - E_i) = \pm g\mu_B H , \quad (1.19)$$

este processo introduz uma dependência com o campo magnético e temperatura da forma

$$T_{\text{mhf}}^{-1} = A H^3 \cotanh \left(\frac{g\mu_B H}{2KT} \right) , \quad (1.20)$$

para o mecanismo de relaxação via modulação do acoplamento hiperfino. Para a relaxação via modulação do campo cristalino



- Fig. 9 d -

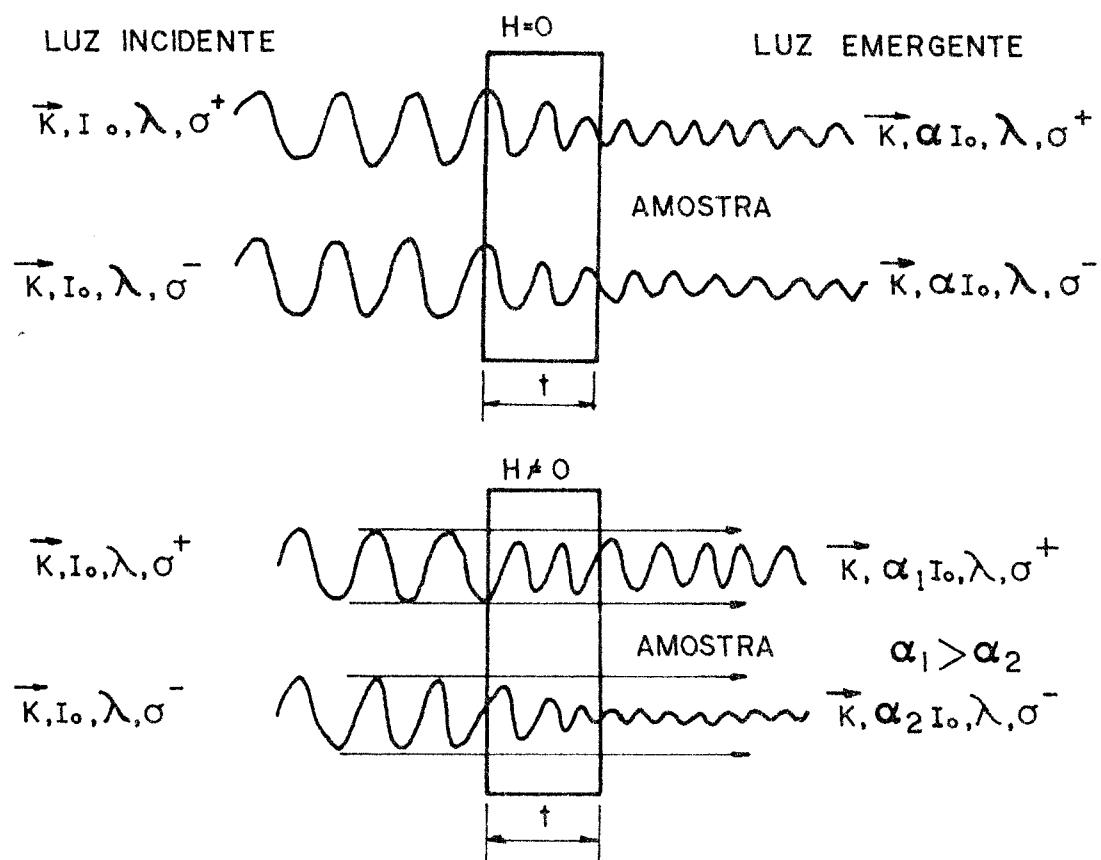
(mcc), a mescla de estados com $l > 0$ no estado fundamental acrescenta uma dependência com H^2 para T_1 , que resulta em

$$T_{\text{mcc}}^{-1} = R \cdot H^5 \cotanh \left(-\frac{s \mu_B H}{2kT} \right). \quad (1.21)$$

O grau de ocupação de fonons em baixas temperaturas, faz com que a ocorrência da relaxação pelo processo direto seja dominante que, ou comparável à ocorrência da mesma por outros processos (Raman, etc.).

I.4 O Dicroismo Circular Magnético

Dicroismo circular é a propriedade que apresentam certas substâncias de absorver de maneira diferente a luz polarizada circularmente a esquerda, σ^- , ou a direita, σ^+ . Pode ser uma característica natural ou pode aparecer quando a substância está sujeita a um campo magnético H_0 , onde o efeito é chamado Dicroismo Circular magnético (DCM) (Fig. 6).



- Fig. 6 - DCM (ILUSTRAÇÃO)

No sistema aqui enfocado (centros 'F'), três contribuições podem dar lugar a tal dicroismo, a saber:

- a) a diferença de população nos subníveis do estado fundamental (paramagnética);
- b) o desdobramento das componentes Zeeman da banda 'F' ($\approx \mu_B H$), devido à interação spin-orbita;
- c) diferenças nas probabilidades de transição, induzidas por H.

Essas duas últimas causas dão origem a um dicroismo de natureza diamagnética, independente da temperatura. A temperaturas de He líquido elas são desprezíveis frente à primeira, unicamente da qual nos ocuparemos.

A seguir é feita uma descrição microscópica do fenômeno.

A intensidade de um feixe de luz monocromática de frequência ω , emergindo na direção +z de um material de espessura l , pode ser escrita como

$$I = I_0 e^{(-2\omega k l/c)}, \quad (1.22)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, k é a parte imaginária do índice de refração complexo $n = n - ik$ e c é a velocidade da luz.

Define-se o dicroismo circular magnético como

$$S = 2 \frac{(I^+ - I^-)}{(I^+ + I^-)}, \quad (1.23)$$

onde $I^{+/-}$, as intensidades transmitidas pela amostra, referem-se às polarizações $\sigma^{+/-}$.

Nesse trabalho, estamos interessados no comportamento intrínseco dos centros, razão pela qual todas as amostras utilizadas contêm baixas concentrações dos mesmos ($\sim 10^{15}$ centros/cm³). Levando-se em conta que as expressuras usuais não ultrapassam alguns milímetros, podemos usar a aproximação de baixa densidade ótica ($w, k, l/c \ll 1$). Portanto, escrever-se

$$S \approx 2 I w/c A k , \quad (1.24)$$

com $Ak = k^- - k^+$, onde novamente os sinais $+/-$ referem-se às polarizações $\sigma^{+/-}$.

Os coeficientes $k^{+/-}(a \rightarrow b)$, para uma transição entre $|a\rangle$ e $|b\rangle$ ($|b\rangle$ é um dos subníveis do estado excitado) veja diagrama de níveis de energia, na fig. 2) podem ser calculados pelas expressões

$$k^{+/-}(a \rightarrow b) = A(N_a - N_b) W^{+/-}(a \rightarrow b) , \quad (1.25)$$

onde A é uma constante e N_a e N_b são as populações fracionárias dos estados a e b respectivamente, $W^{+/-}(a \rightarrow b)$ são as probabilidades de transição devidas à interação do centro 'F' com a radiação eletromagnética, de polarizações $\sigma^{+/-}$, dadas por

$$W^+(a \rightarrow b) \approx | \langle a | m^+ | b \rangle |^2 = P^+(a \rightarrow b) , \quad (1.26a)$$

e

$$W^-(a \rightarrow b) \approx | \langle a | m^- | b \rangle |^2 = P^-(a \rightarrow b) , \quad (1.26b)$$

onde $m = \sum_k e \vec{r}^k$ é o operador dipolo elétrico e
 $m^{+-} = m_x^{+-} + i m_y^{+-}$,

(1.27)

A baixas temperaturas, somente o nível fundamental ($|a\rangle$) está populado ($N_b = 0$).

Este, tratando-se de centros 'F', é um duplôto de Kramers, o qual, na presença de um campo magnético se desdobra nos subníveis conjugados $|i\rangle$ e $|j\rangle$, distribuindo a população de centros (N_i e N_j) proporcionalmente ao fator de Boltzmann. Se existe uma transição ligando $|i\rangle$ a um estado excitado $|b\rangle$, existirá também uma transição, com igual probabilidade de ocorrência, ligando $|j\rangle$ ao conjugado de $|b\rangle$. Assim, pode-se mostrar que (10)

$$k \approx [P^-(j \rightarrow b) - P^-(i \rightarrow b)] (N_i - N_j), \quad (1.28)$$

A polarização eletrônica do estado fundamental é dada por

$$P_e = (N_i - N_j) / (N_i + N_j), \quad (1.29)$$

Concluimos então, que

$$S = Cte. \times [P^-(j \rightarrow b) - P^-(i \rightarrow b)] P_e, \quad (1.30)$$

ou seja, que o dicroísmo circular magnético é uma medida da polarização eletrônica do estado fundamental.

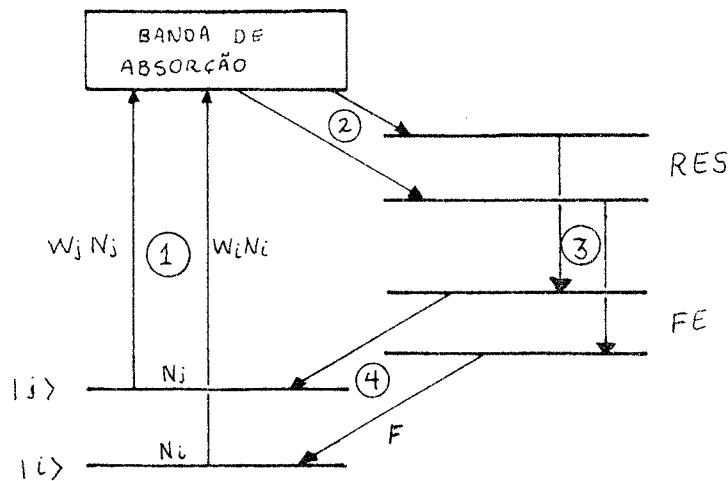
Discussões mais detalhadas sobre a origem do DCM, podem ser vistas na ref. (19).

I.5 Bombeio ótico

A polarização eletrônica pode ser afastada do seu valor de equilíbrio termodinâmico, P_e^0 , por bombeio ótico (20)(21)(22), por exemplo, atingindo uma nova condição de equilíbrio que envolve agora a interação com a luz de bombeio. Terminado o bombeio, o sistema estará livre da radiação externa, interagindo apenas com a rede cristalina, e P_e retornará ao seu valor de equilíbrio inicial com um tempo característico T_1 , o tempo de relaxação spin-rede. Desse modo, pode-se medir T_1 simplesmente observando-se a recuperação (evolução temporal) do DCM. Este é o método utilizado nas medidas de T_1 em nossas amostras.

Vamos agora analisar como se processa o afastamento de P_e do seu valor de equilíbrio térmico.

O mecanismo de bombeio tem como base o dicroísmo circular magnético dos centros 'F', associado a perda parcial de memória de spin, num ciclo que consiste em transição ótica entre estado fundamental e banda de absorção (fig. 7 - a), relaxação não radiativa para o estado excitado relaxado (RES, Relaxed Excited State), transição luminescente para o estado fundamental não relaxado, e finalmente relaxação não radiativa para o estado fundamental.



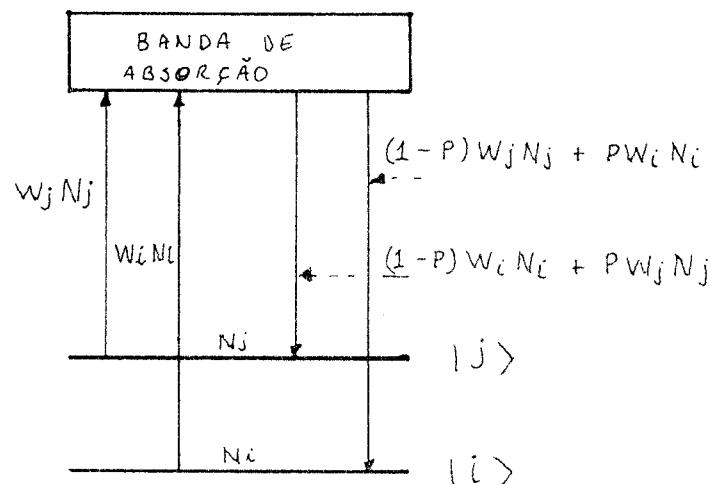
- Fig 7a -

Diagrama de transições num ciclo de bombeio ótico

A perda de memória de spin é em parte consequência dos estados eletrônicos não serem subníveis Zeeman puros, mas misturas dos mesmos. Devido a uma forte interação spin-orbita no estado excitado, a mistura de subníveis é ai mais efetiva, e uma parte considerável da perda de memória de spin é introduzida na primeira fase do ciclo de bombeio, a transição $1S \rightarrow 2P$. Outra contribuição para a perda de memória é o acoplamento hiperfino no RES, muito mais eficaz que no estado fundamental – a função de onda associada ao RES é muito mais extendida sobre os íons vizinhos que aquela associada ao estado fundamental (23).

Iniciando-se o ciclo de bombeio, ao se iluminar o sistema com um pulso intenso de luz monocromática, circularmente polarizada, propagando-se paralelamente ao campo magnético H , pode-se remover a polarização estacionária do estado fundamental do seu valor P_e^0 , de equilíbrio térmico.

Com atenção à fig. 7 - b , podemos estudar de maneira simplificada as condições de bombeio, sem levar em conta a estrutura do estado excitado.



- Fig 7-b
PERDA DE MEMORIA DE SPIN

Introduzimos o termo "P" para representar a porcentagem de spins que sofrem uma mudança de orientação da componente z durante um ciclo de bombeio.

Podemos então descrever a dinâmica das populações do estado fundamental com as equações de evolução

$$\frac{dN_j}{dt} = - w_{ji} N_j + w_{ij} N_i - w_j N_j + (1 - P) w_j N_j + P w_i N_i \quad (1.31a)$$

e

$$\frac{dN_i}{dt} = - w_{ij} N_i + w_{ji} N_j - w_i N_i + (1 - P) w_i N_i + P w_j N_j \quad (1.31b)$$

Aqui, em cada equação, as duas primeiras parcelas são identicas às das eq. 1.4. $W_{j,j}$ é o número de elétrons que sofrem transição do subnível $| j \rangle$ a qualquer estado excitado $| b \rangle$; destes, $(1 - \rho)W_{j,j}$ regressam ao estado $| j \rangle$, e $\rho W_{j,j}$ fazem ao subnível $| i \rangle$. De uma maneira análoga, isso acontece aos que transicionam de $| i \rangle$ a qualquer estado excitado $| b \rangle$.

Para efeito de simplificação, escreveremos

$$\begin{aligned} A &= W_{ij} + \rho W_i , \\ B &= W_{ji} + \rho W_j , \\ N &= N_i + N_j = N_i^0 + N_j^0 , \text{ o número total de centros .} \end{aligned} \quad (1.32)$$

A solução das equações (1.31), fornece-nos então

$$P_e = \left| P_e^0 - N \frac{A - B}{A + B} \right| e^{-(A+B)t} + N \frac{A - B}{A + B} , \quad (1.33)$$

Quando é atingida a condição estacionária ($t \rightarrow \infty$ infinito), teremos a condição

$$\frac{P_e}{N} = \frac{A - B}{A + B} = \frac{W_{ij} - W_{ji}}{1/T_1 + 1/T_p} + \frac{\rho(W_i - W_j)}{1/T_1 + 1/T_p} , \quad (1.34)$$

onde introduzimos $1/T_p = \rho(W_i - W_j)$, que é o tempo médio necessário a troca de orientação de spins. Foi também utilizada a relação $1/T_1 = W_{ij} + W_{ji}$.

Tratando-se de um dupleto de Kramers, vale a relação

$$\frac{W_{ij}}{W_{ij} + W_{ji}} = \tanh \frac{g\mu_B H}{2kT} , \quad (1.35)$$

e teremos

$$W_{ij} - W_{ji} = \frac{\tanh(s\mu_B H/2KT)}{T_1} , \quad (1.36)$$

Se não houvesse relaxação spin-rede ($W_{ij} = W_{ji} = 0$), teríamos a condição estacionária

$$P_{es} = N P(W_i - W_j) T_P + \quad (1.37)$$

A partir das expressões 1.34 e 1.37, obteremos finalmente a equação que descreve o comportamento de P_e quando o sistema é submetido a bombeio ótico

$$\frac{P_e}{N} = \frac{P_{es}/N - \tanh(-\frac{s\mu_B H}{2KT}) \frac{T_P}{T_1}}{\frac{T_P}{T_1} + 1} . \quad (1.38)$$

Com referência à equação 1.33, definimos o tempo característico de bombeio

$$1/T_c = A + B = 1/T_1 + 1/T_P , \quad (1.39)$$

Como se pode ver, se T_1 é muito maior que T_P o bombeio será mais efetivo, ficando como T_P o tempo característico para se alcançar a polarização eletrônica estacionária do sistema sujeito à radiação. Se T_1 é muito pequeno comparado a T_P , haverá a necessidade de compensação através de outros parâmetros para a eficácia do bombeio, tais como:

a) A intensidade da radiação incidente, bem como seu estado de polarização (deve ser circular, de maneira que apenas uma das transições W_i ou W_j seja eficaz).

b) A diferença de probabilidade de absorção $W_i - W_j$, e o comprimento de onda da radiação incidente deve ser tal que W_i ou W_j sejam máximas.

c) O valor de ρ . Se a perda de memória de spin é grande, haverá maior eficiência na polarização. Se $\rho = 0$, ou seja, se houver memória total de spin, não pode haver polarização por bombeio ótico.

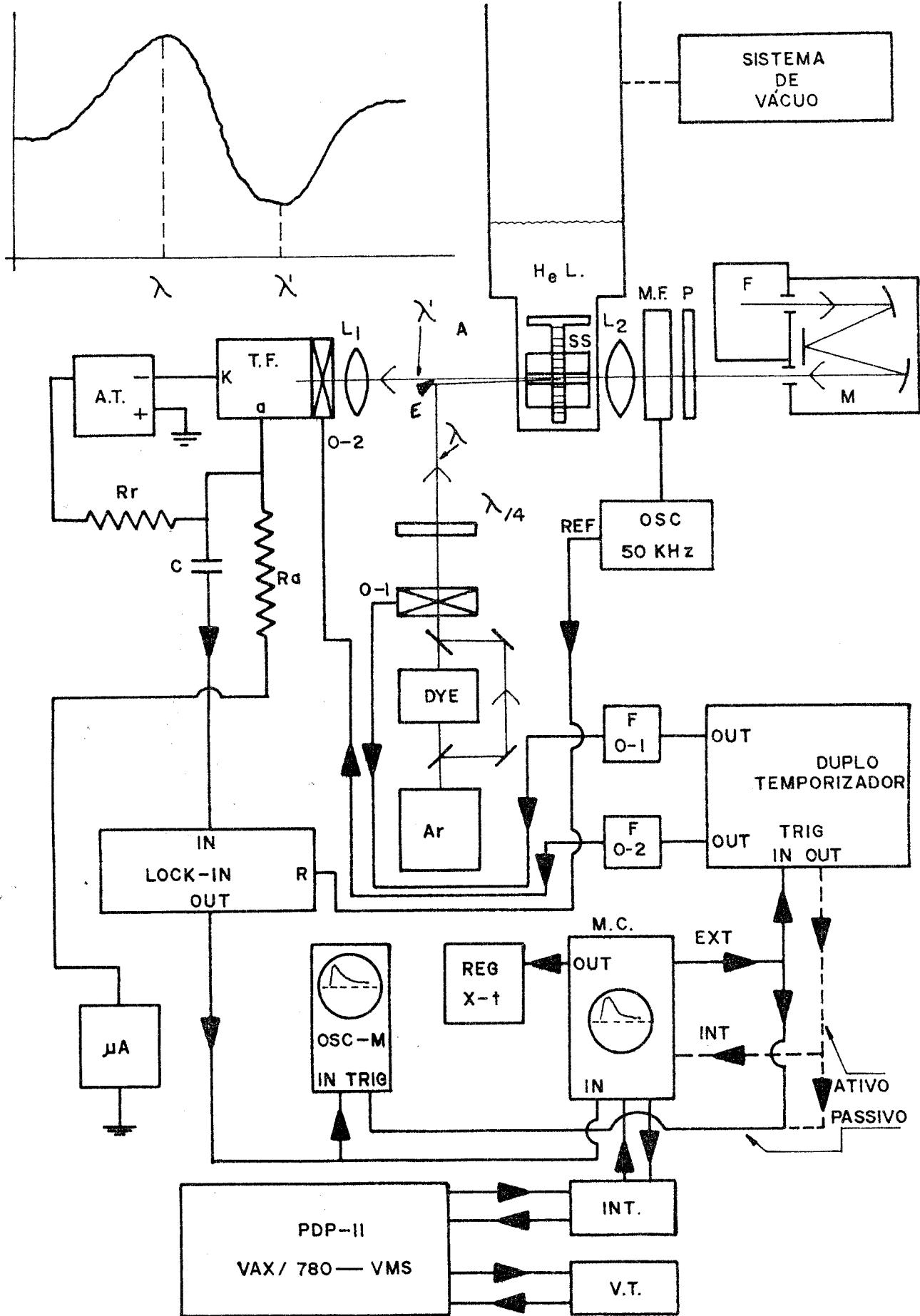
CAPITULO II PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo, descrevemos em detalhes o equipamento utilizado na obtenção dos espectros de DCM e da dependência de Ti com H, T e X. Serão abordados detalhes do suporte digital necessário à análise dos resultados, que será feita no capítulo 4. Alguns resultados experimentais serão aqui apresentados por serem considerados essenciais à preparação final do equipamento.

II.1 O espetrômetro de DCM

O espetrômetro de DCM, já descrito nas referências (1)(10), consiste essencialmente de dois circuitos óticos independentes, λ e λ' , respectivamente comprimentos de onda de bombeio e de medida.

As modificações por nós introduzidas, visam especialmente a automação na parte de detecção e aquisição rápida de dados.

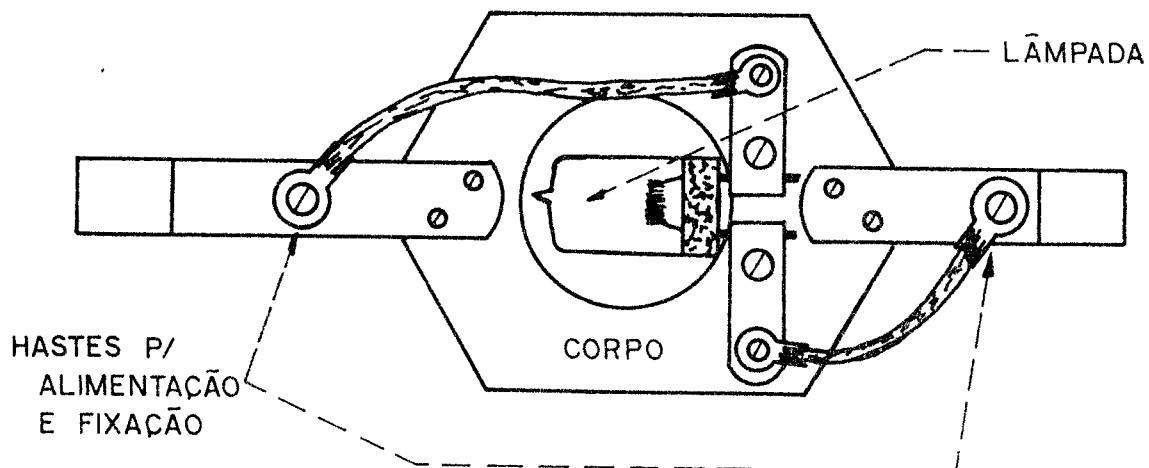


— Fig. 10 — ESPECTROMETRO DE DCM E DE T_1 , VEJA TEXTO PARA O SIGNIFICADO DAS ABREVIACOES.

Esse interesse em rapidez é motivado pela necessidade em ter-se um espectrômetro capaz de medir tempos de relaxação curtos, e que permita uma comunicação eficiente entre o sistema experimental e aquele destinado ao processamento e análise dos resultados experimentais.

A Fig. 10 mostra um esquema do espectrômetro.

Uma fonte de luz ORIEL (F), adaptada para operar com lampadas de tungstênio em atmosfera de halogênio (100 W, 12 V, HALOGEN BELLAPHOT) (fig. 10-a), ilumina um monocromador (M) JARREL-ASH (EBERT, distância focal $f=0.5\text{ m}$), capaz de serer uma varredura contínua de comprimentos de onda entre 2000 Å e 10000 Å.



- Fis. 10a - Detalhes da adaptação da fonte de luz Oriel, para iluminação com lâmpadas de filamento de tungstênio.

O modulador fotoelástico (MF) (MORVUE ELECTRONIC SYSTEMS) é acionado por um oscilador (OSC) de 50 KHz. Um suporte acessível externamente, posiciona uma das dez possíveis amostras no interior de um solenoide supercondutor (IGC), capaz de produzir campos de até 65 KGauss (SS), numa posição em que aquela intercepta o feixe de medida λ , emergente do modulador, permitindo, além disso, ser iluminada pelo feixe de bombeio ótico λ' . O feixe de medida é colimado de forma a ter uma seção transversal de 10 mm de lado, de maneira que todo ele passe através da amostra.

O feixe incidente na amostra, emergente do modulador fotoelástico, tem sua intensidade mantida constante pela estabilização da fonte de alimentação da lâmpada de filamento, e estado de polarização modulado entre σ^+ e σ^- a frequência do oscilador de 50 KHz. Imaginando o comprimento de onda do feixe de medida num valor em que a amostra absorva mais luz σ^+ que σ^- , teremos, no semicírculo em que a polarização for " σ^+ ", uma intensidade emergente da amostra menor que quando no semicírculo em que a polarização for " σ^- ", e portanto um sinal na fotomultiplicadora composto de um sinal AC de 50 KHz superposto a um nível médio DC.

Uma lente (L1) focaliza esse feixe no fotocatodo do fotodetector - uma fotomultiplicadora (TF) S-20 (EMI 9558QB) - para que seja mínimo o efeito de distorção do sinal devido à geometria dos dinodos do fototubo. O nível médio de corrente de anodo é mantido constante através de um elo de realimentação

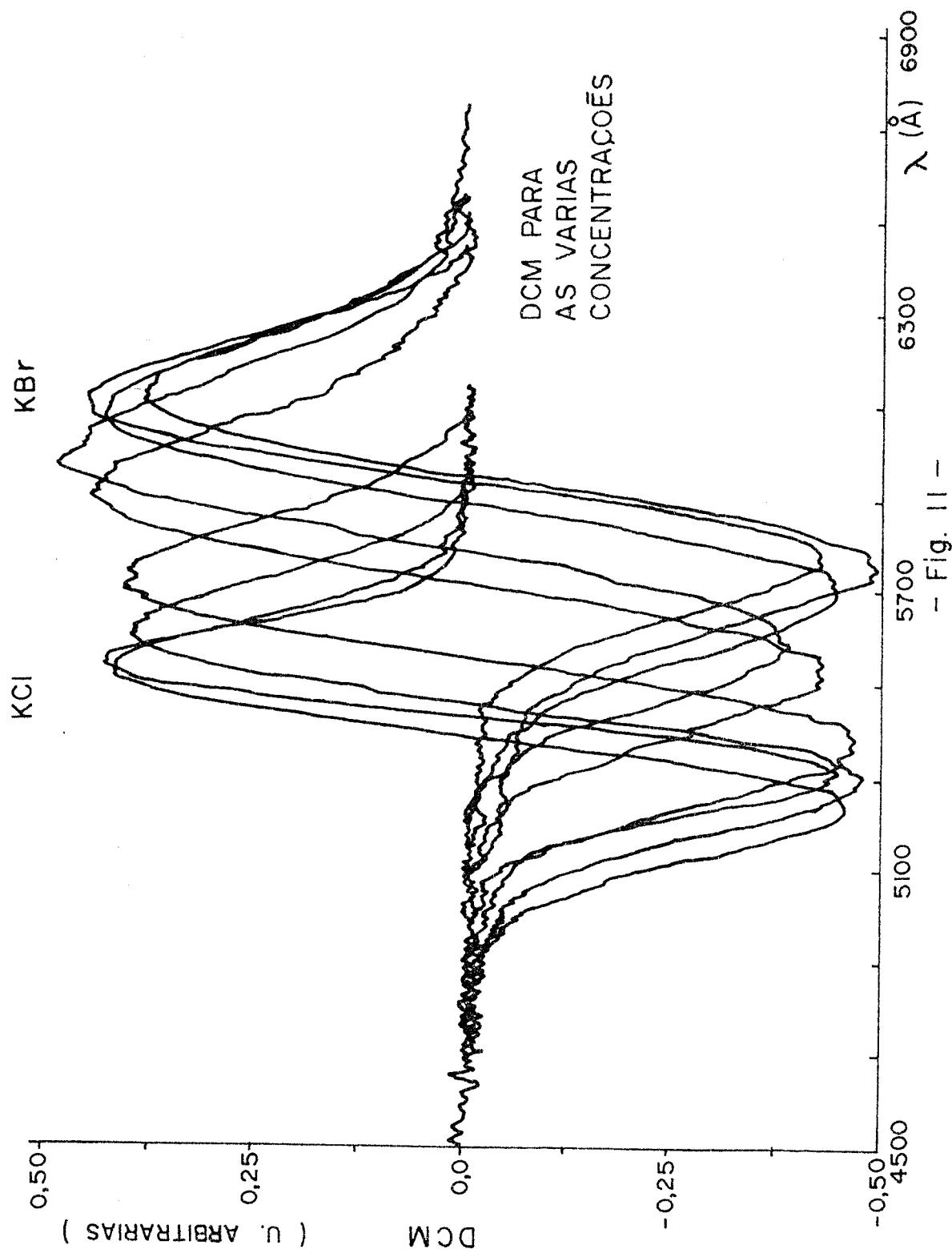
nesativa (Rr) lizando a saída do detector à fonte de alimentação de alta tensão. A finalidade do mesmo é compensar eletronicamente as flutuações de intensidade da fonte de luz, e linearizar a resposta do detector. Essa compensação deve ser suficientemente lenta de modo a não atenuar o sinal de 50 KHz.

Um amplificador sensível à fase, sintonizado naquela frequência por um elo de referência (REF) fornecido pelo oscilador do modulador fotoelástico, analisa a componente AC do sinal resultante, desacoplado pelo capacitor C, e o resultado é sraficado em um registrador Y-t. Variando-se o comprimento de onda no monocromador, obtém-se então o espectro de absorção dicroica da amostra.

Nas medidas da evolução temporal do sinal de DCM (T1), é desativada a estabilização do nível DC do mesmo, para que o circuito estabilizador não introduza componentes indesejáveis no sinal de relaxação, principalmente em medidas de tempos curtos (~10 mS).

II.2 Os espectros de DCM

A finalidade da obtenção dos espectros de DCM é antes de tudo o conhecimento dos máximos de absorção para luz circularmente polarizada σ^+ e σ^- , permitindo deste modo a escolha adequada tanto para os comprimentos de onda do feixe de bombeio quanto para o feixe de medida do DCM. Estes valores tornam-se necessários por dois motivos: em primeiro lugar, se o



comprimento de onda do feixe de medida, na medida de T_1 , for tal que o dicroismo seja máximo, máxima será também a relação sinal/ruido; por outro lado, o comprimento de onda adequado, no feixe de bombeio, torna-o mais eficaz, proporcionando de uma maneira garantida a polarização eletrônica. Os comprimentos de onda λ e λ' são então os correspondentes aos máximos de σ^- e σ^+ , respectivamente (veja fig. 10).

A figura 11 mostra os espectros de DCM para diferentes concentrações, X , das soluções solidas de KCl e KBr.

II.3 Medidas de T_1

A dependência de T_1 com H e T para centros 'F' em halogenetos alcalinosuros foi estudada pelos autores das referências (1)(2)(14). Particularmente, a temperaturas de He líquido, essa dependência é dada pela equação

$$T_1^{-1} = (AH^3 + BH^5) \operatorname{cotanh} \left(\frac{g\mu_B H}{2kT} \right), \quad (2.1)$$

onde A e B são parâmetros dependentes da amostra em questão (1).

Observando-se da equação (2.1) que há uma forte dependência de T_1 com H , deve-se estar preparado para obterem-se tempos de relaxação com diferentes ordens de magnitude. Para tanto, o sistema visto na fig. 10 foi projetado para medidas de T_1 desde alguns milisegundos até vários minutos.

O circuito ótico λ' , na fig. 10, é o circuito de bombeio, utilizado para afastar o sinal de DCM do valor de equilíbrio térmico.

As fontes de bombeio utilizadas foram um laser iônico de Ar (Spectra Physics 166), e um laser de corante (Spectra Physics 375 dye laser). Pode-se bombear diretamente através da linha de 514 nm (~1W) do laser de Ar ou utiliza-lo para excitar o laser de corante, com o qual se obtém bombeio contínuo entre 570 e 640 nm (~0,6W no pico da banda). Um periscópio foi utilizado para permitir que se conserve o alinhamento simultâneo dos dois lasers no circuito de bombeio. O feixe de bombeio é, após o periscópio, parcialmente refletido (4%) por uma lâminula de microscópio na direção de um monocular JARREL ASH (EBERT, distância focal $f=0,25\text{ m}$, não mostrado na figura 10), com o qual se monitora o comprimento de onda de bombeio, quando se utiliza o laser de corante.

II.3.1 Medida de tempos de relaxação curtos

Um dos grandes problemas na medida de tempos de relaxação curtos, está em sincronizar-se o término do bombeio ótico com o início da medida do sinal de decaimento.

Durante o bombeio, luz de alta intensidade, espalhada pela amostra, poderia chesar ao fotocatodo da fotomultiplicadora, causando altos níveis de saturação, ou mesmo danificando-a.

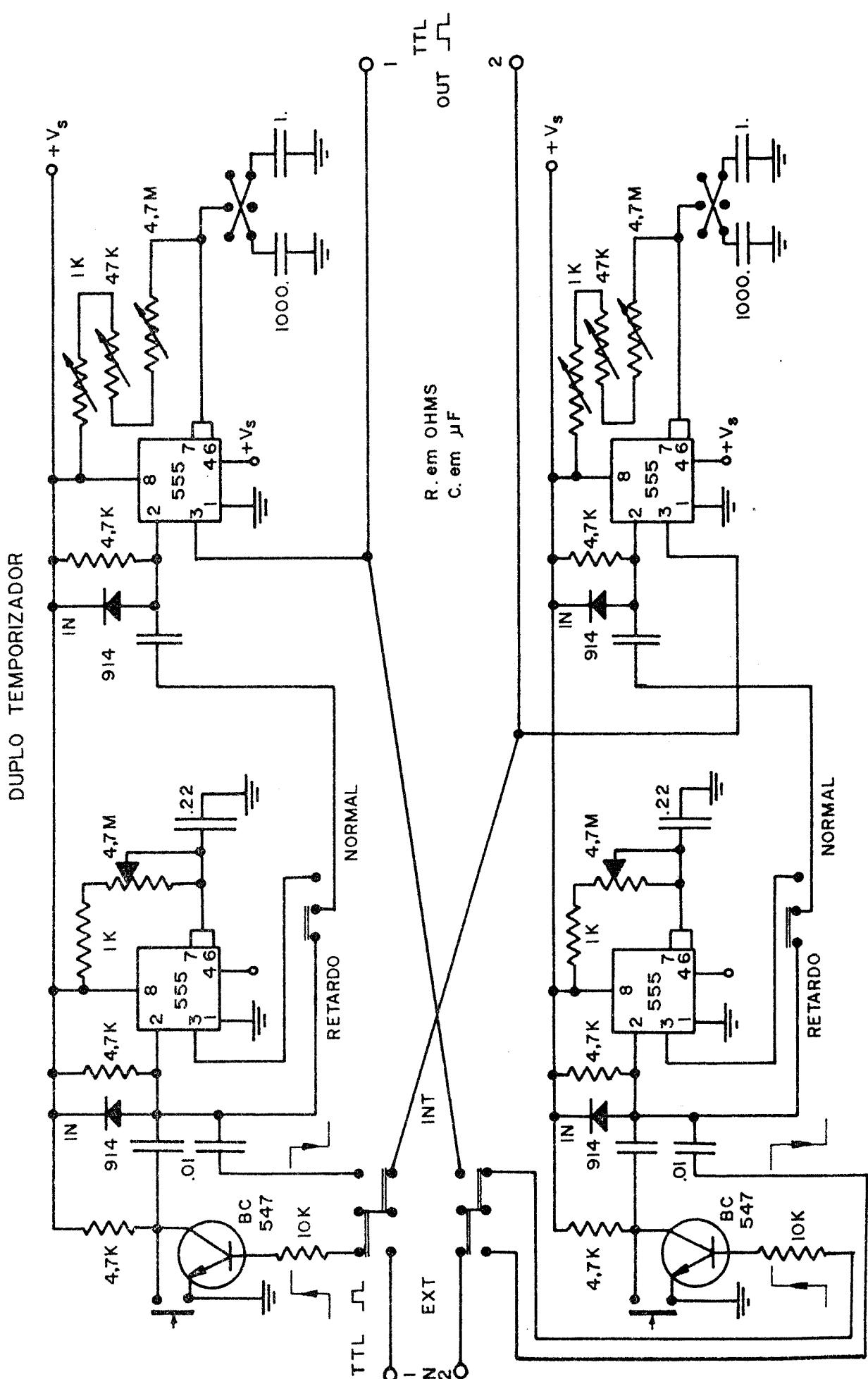
Findo o ciclo de bombeio, haverá um tempo morto até que o sistema eletrônico se recupere daquela saturação, causando a perda de informação do inicio do decaimento do sinal.

Esses problemas foram solucionados com a montagem de um sistema de dois obturadores eletromecânicos (01 e 02), funcionando em oposição de fase. Estes obturadores são disparados por um duplo temporizador, constituído de multivibradores monoestáveis, capaz de gerar pulsos temporizados, sincronizando adequadamente bombeio e medida, para que o fotocatodo nunca fique exposto durante o bombeio ótico (fig 14).

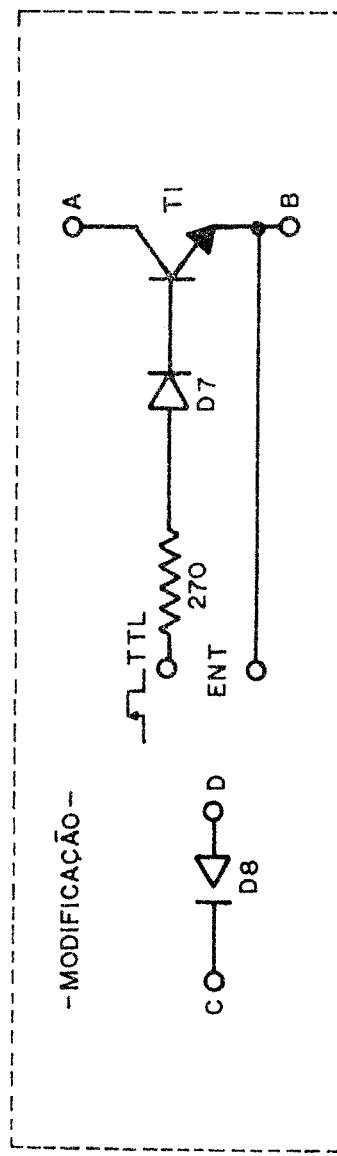
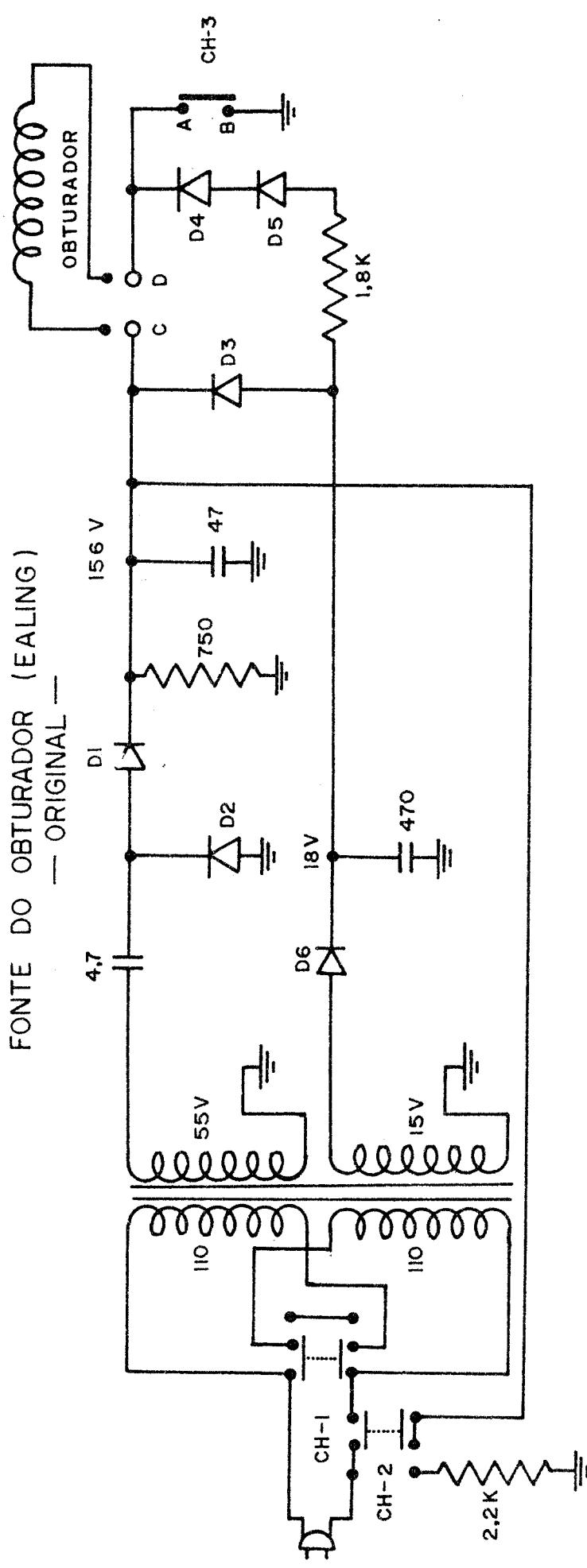
As fontes originais que supriam de alimentação os obturadores, (F-01 e F-02) eram disparadas mecanicamente por uma chave de contato manual. Modificações foram feitas para que pudessem ser disparadas eletronicamente por pulsos TTL, gerados pelo duplo temporizador construído. Esquemas e detalhes de construção deste temporizador são mostrados na fig. 12 .

Esquemas das fontes originais e modificações feitas são mostradas na fig. 13 .

Existem várias configurações para as quais o sistema pode operar automaticamente, seja comandado pelo multicanal, seja pelo temporizador. Um esquema das possíveis montagens para medida de T_1 está indicado na fig. 10 . Com essas condições pode-se, em princípio, medirem-se automaticamente tempos de



— Fig. 12 —



- Fig. 3 -

relaxação com duração desde cinco milisegundos até uma hora e vinte minutos (manualmente, não existe limite superior de tempo).

A fig. 14, mostra um diagrama de tempos onde se podem ver as condições instantâneas das várias linhas de controle do espectrômetro durante um ciclo de medida. São mostrados os sinais analógicos, como o correspondente ao sinal de DCM, etc..

Os símbolos que acompanham cada linha, são descritos a seguir:

MAN:

Pulso gerado pelo acionamento manual do sistema, para inicialização do ciclo de medida.

01T,02T:

Pulsos de retardo, separando temporalmente o fim de 010 (020) do começo de 020 (010).

010,020:

Pulsos gerados pelo temporizador, que acionam eletricamente as fontes dos obturadores.

01M,02M:

Condição mecânica de cada obturador; o nível inferior significa obturador fechado, e o nível superior significa obturador aberto. As condições intermediárias são também mostradas

TRG:

Pulso de disparo do multicanal, gerado na descida de 02T, indicando o inicio da medida.

INP:

Sinal de DCM na entrada do multicanal.

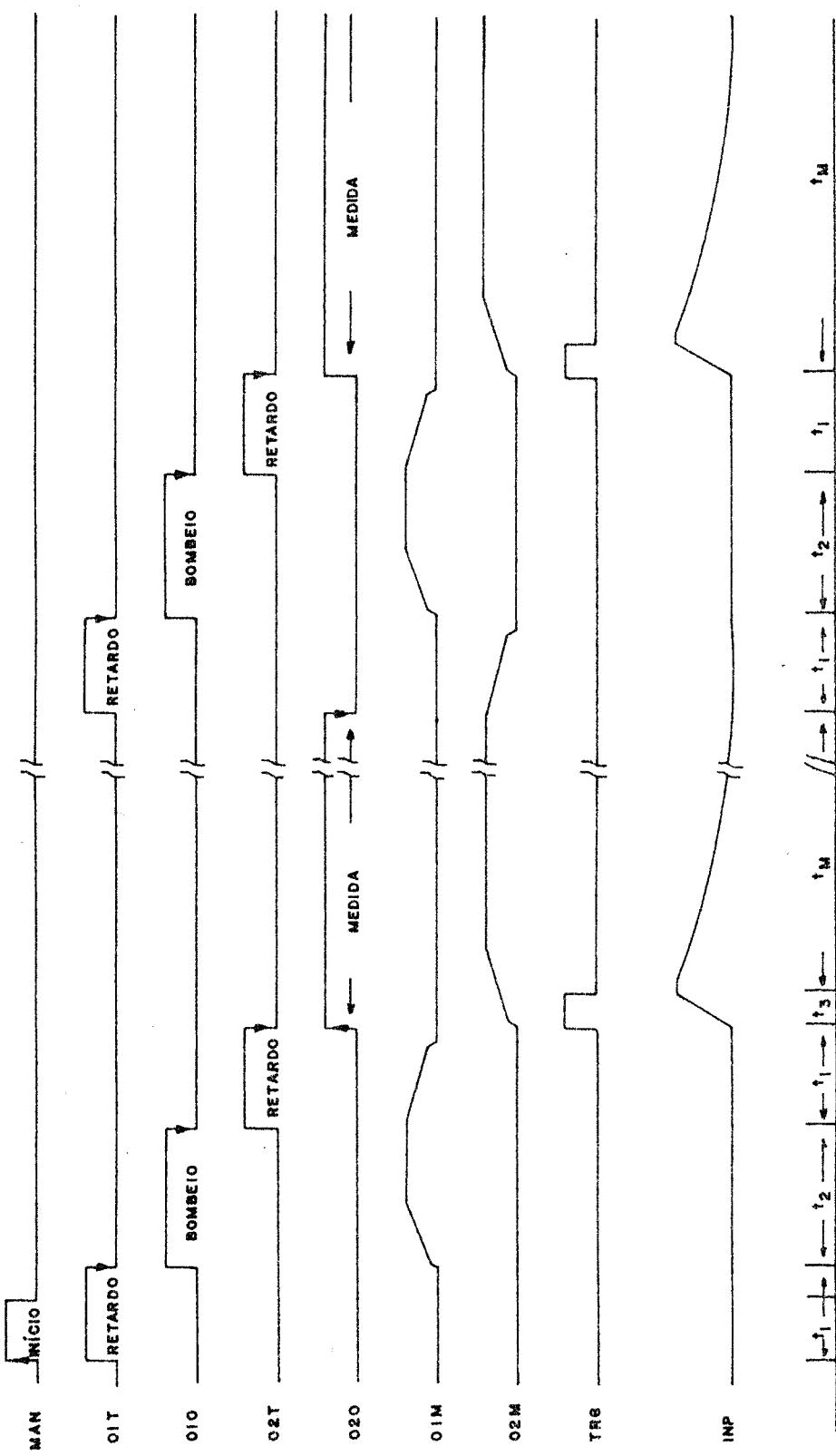
Para tempos longos, o proprio Lock-in filtra o ruído que acompanha o decaimento do sinal de DCM, podendo ser registrado e processado durante a medida. Já com tempos curtos, o valor da constante de tempo do Lock-in não poderá ser grande (no máximo 3% do tempo da medida) e tornar-se necessária a utilização do processo de promediação de medidas repetitivas, feito por um multicanal (MC) (PAR signal averager 4203), com registro e processamento do resultado.

Com esse sistema, consegue-se um aumento de até 60 dB na relação sinal-ruído, como será discutido na seção em que descrevemos o equipamento. Todas as medidas são monitoradas com o auxílio de um osciloscópio (OSC-M) Tektronix, modelo 7313.

Cabe assinalar que o fator limitante nas medidas de T1 é o tempo de resposta eletromecânica dos obturadores.

II.4 Processamento digital dos resultados

DIAGRAMA DE TEMPOS PARA UM CICLO DE MEDIDA.



- Fig. 14 - SÍMBOLOS : VEJA TEXTO.

II.4.1 Introdução

Obtivemos dez amostras de solução solida de KCl-KBr, com diferentes valores de X , e nos propusemos fazer medidas de T_1 para um número apreciável de valores de H .

Se medirmos T_1 , por exemplo, para vinte valores diferentes de H , teríamos que manusear duzentas exponenciais de decaimento. Esse número torna atraente o processamento por computadores. O único problema consiste em converter-se dados analógicos (amplitude do sinal de DCM Vs tempo) em digitais, e transferi-los a sistemas acessíveis ao computador, para processamento. Isso é conseguido com a interface (INT) (fig. 10) existente entre o analisador multicanal e outros sistemas digitais. Os dados são gravados em fita ou disco magnético, através de um computador PDP-11, sob RSX-11, ou um VAX/780, sob VMS, de onde serão lidos e processados por um programa criado em linguagem Fortran-IV-Plus para esse fim. Ambos os sistemas estão operantes nessa instituição.

II.4.2 Comunicação digital

Em cada ciclo de medida, em que se utiliza o analisador multicanal, são feitas 2048 amostras em uma exponencial de decaimento.

A curva ficará então armazenada na memoria do aparelho, de 2048 registros de 28 bits. A promediacão é feita em cada registro a medida que uma nova conversão analógico-digital é feita (novo ciclo de medida), segundo o algoritmo

$$A_k = A_{k-1} + (I_k - A_{k-1}) / 2^J , \quad (2.2)$$

onde A_k é a media após k amostragens, I_k é a k -esima

amostragem e J é um inteiro positivo que varia de 0 a 19, conforme o número de varreduras proposto.

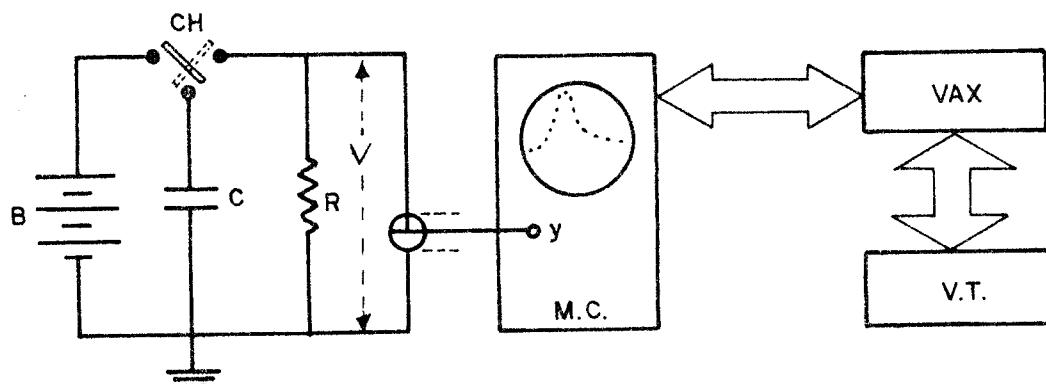
Este recurso é para obter-se a media ponderada sem o conhecimento previo da soma após todas as amostragens.

No termo do último ciclo de medida, tem-se armazenada na memoria do aparelho a curva digitalizada com a relação sinal/ruido aumentada, pronta para ser submetida às outras etapas do processamento.

O Promediador multicanal PAR, dispõe de uma interface RS232, para comunicação em série com outros sistemas (terminal, controlador inteligente, etc.), operando opcionalmente em elo de corrente de 20 mA (current loop, CL). Essa interface permite o acesso e a transferência do conteúdo da memoria do multicanal (2048 registros de 28 bits) para memoria de unidades de armazenamento (disco, fita), além de permitir informações e nível de interpretação de comandos das condições do aparelho (status), e outros dados, como sensibilidade dos amplificadores de entrada, velocidade de varredura, etc.. A interface é comandada por um periférico do microprocessador 9900, o circuito

9902, da Texas inst.. Atraves de um programa de controle de comunicacão (driver), o sistema VAX pode atender ao multicanal como o faz a um terminal, permitindo intercambio de dados e de instruções. Duas linhas de CL e uma RS232 foram instaladas entre o laboratório e o sistema VAX, sendo uma delas para um terminal de video, de onde se comanda o sistema de coleta de dados.

Para se testar uma transferencia de dados, foi simulado um experimento, no qual se observa a d.d.p. serada atraves de uma resistencia pela corrente de descarga de um condensador, conforme o circuito abaixo.



- Fig. 15 - Montagem utilizada no teste do espetrômetro

A resistencia R e a capacidade C foram medidas em pontes de precisão. Após a transferencia, foi utilizado um programa em linguagem Fortran (a ser discutido) para o ajuste dos parâmetros A, T₁ e B, na função

$$Y(t) = A e^{-\frac{t}{T_1}} + B \quad , \quad (2.2a)$$

A constante de tempo, T_1 , associada a curva obtida, foi comparada com o valor RC obtido, revelando a acuidade do sistema para medidas dessa natureza (veja p/ exemplo a fig. 16).

III.4.3 O programa de análise dos resultados

De posse dos dados digitalizados, referentes à exponencial de decaimento, no sistema VAX, um programa gerado em linguagem FORTRAN continua o processamento.

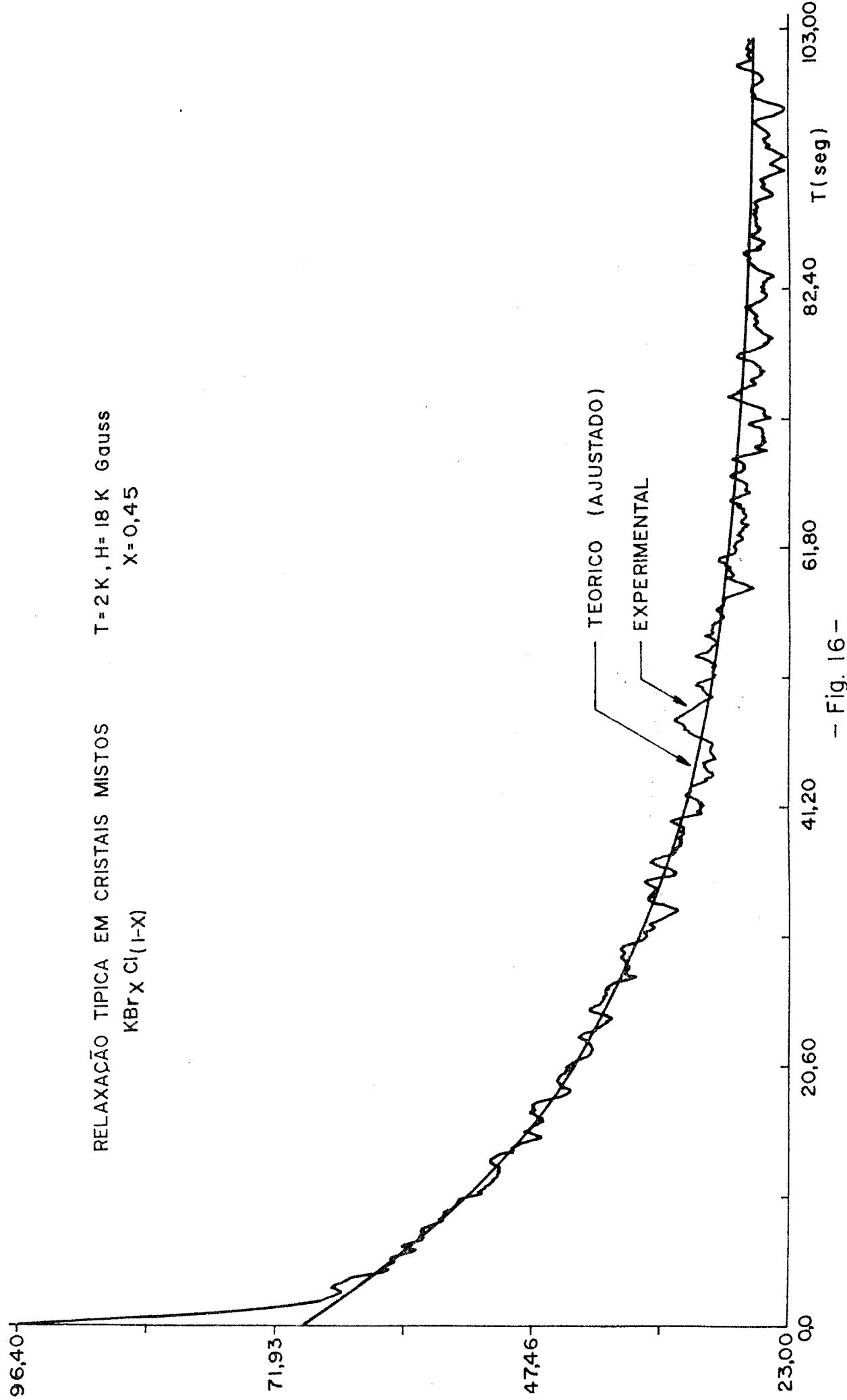
O programa (denominado FIT) foi desenvolvido para operar interativamente, fornecendo farta documentação durante o processamento. A finalidade básica é encontrar-se a constante de tempo que melhor se ajuste às exponenciais de decaimento obtidas experimentalmente, fornecendo além disso os parâmetros necessários à interpretação da dependência de T_1 com X , H e T . O critério de ajuste dos parâmetros é baseado no princípio dos mínimos quadrados. A vantagem deste sobre outros programas que utilizam métodos alternativos é a sua velocidade, somada à pouca necessidade de memória dinâmica, o que o torna compatível com sistemas pequenos, ou mesmo sistemas de alta capacidade de processamento que não utilizem o chamado intercâmbio de memória virtual (Virtual Address Extension, VAX).

Os dados transferidos ao arquivo (disco, fita, etc.), para cada valor de X e H, são:

- conteúdo dos 2048 registros do multicanal (sinal de decaimento digitalizado),
- valores de parâmetros, tais como temperatura, campo magnético, concentração, etc., ,
- caracteres alfanumericos do multicanal, tais como sensibilidade, velocidade de conversão analógico-digital, modo de operação, etc., ,

O programa que processa esses dados consiste em:

- processamento inicial:
 - a) leitura adequada dos dados,
 - b) seleção do alcance do ajuste,
 - c) proposição de valores iniciais aos parâmetros que se pretende ajustar (veja método numérico na próxima seção),
 - d) ajuste da curva teórica (CT) aos pontos experimentais (CE), com determinação de T_1 .
 - e) gravação de T_1 , H, X, T e outros dados inerentes à medida em questão, para processamento final.
 - f) desenho na tela do terminal de vídeo (VT) da curva ajustada e dos parâmetros para monitoração do ajuste.



- Fig. 16 -

g) impressão de todos os dados relacionados à medida, para arquivo.

h) leitura de novos dados, repetindo-se as passagens anteriores, até que se esgotem os arquivos, quando então é chamado o processamento final.

- Processamento final:

a) desenho na tela de VT de T_1 vs. H e de T_1 vs. X , e respectivo ajuste da curva teórica, T_1 vs. H , com determinação dos parâmetros A e B da equação (2.1),

e, finalizando,

b) impressão de T_1 vs. H e de T_1 vs. X , mais dados inerentes para interpretação.

O método numérico em que é baseado o programa de ajuste de parâmetros está descrito no apêndice II.

O programa desenvolvido se mostra de extrema utilidade para o que se propõe, como ilustra a fig. 16, anexa. A mesma mostra o resultado do ajuste de uma exponencial para uma relaxação observada experimentalmente. O apêndice III, traz uma documentação compacta do programa, já que o mesmo tem adquirido popularidade pela sua versatilidade.

II.5 Obtenção dos centros 'F'

Os centros 'F' podem ser gerados de várias maneiras: irradiação com raios X, raios gama; bombardeio com eletrons, protons, partículas alfa; coloração aditiva, etc..

Irradiando-se um cristal puro com fotons de energia apenas suficiente para arrancar um eletron da banda de valência, forma-se um par eletron-buraco. A energia mínima para criá-lo não é suficiente para dissociá-lo, e ele se movimenta pelo cristal até que seus componentes sejam capturados por defeitos no cristal. A baixas temperaturas a taxa de criação de centros cresce linearmente (11), enquanto que a temperatura ambiente ela atinge rapidamente a condição de saturação, mesmo em baixa intensidade de radiação. Se se irradia então com fotons mais energéticos (25 eV), aparece um segundo estadio de coloração devido à criação de novas vacâncias durante a irradiação. Com esse método são criados centros de eletrons e buracos, enquanto que com coloração aditiva - que consiste em aquecer-se o cristal na presença de vapor de metal alcalino - são criados apenas centros de eletrons. Este último método envolve dificuldades na obtenção e controle de baixas concentrações de centros, necessárias quando se quer observar o comportamento intrínseco dos mesmos, como é o nosso caso. Os centros 'F', quer sejam produzidos por irradiação, quer seja por outros métodos, apresentam-nos, porém, um inconveniente: quando iluminados à temperatura ambiente, há uma tendência de se formarem aglomerados de centros (M_F_3 , etc.). Esses novos centros interagem com a luz de maneira diferente da maneira com que

interagem os centros 'F'. Podem ter, além disso, um acoplamento com centros isolados mais eficientes que o destes com a rede cristalina. Deve-se tomar cuidado quando se deseja observar o comportamento de centros isolados, em impedir-se que se formem aqueles aglomerados.

III.5.1 Obtensão, coloração e preparo das amostras

As amostras utilizadas nas medidas do RCM e de Ti foram obtidas de cristais crescidos pelo processo CZOCHRALSKI, a partir de sais de KCl e KBr com pureza pro-análise, MERCK.

As proporções em que as partes entram na solução solida são determinadas pelo peso molecular equivalente de cada uma. Dessa maneira, quando se misturam dois sais do mesmo metal alcalino e de diferentes halogênios, o valor da concentração X associada à amostra equivale à concentração de um dos dois halogênios na mesma. Procuramos conseguir valores de concentrações próximos dos múltiplos inteiros de 1/9, de maneira a sempre obtermos séries de dez concentrações diferentes, incluindo os cristais puros nos extremos das séries.

Cabe assinalar que o valor da concentração no "meltins" é ligeiramente diferente do valor no cristal crescido, que deve variar em torno de 2% desse valor (16). A série KCl-KBr foi escolhida pelo fato de se poder obter monocristais em qualquer proporção dos componentes da solução solida (26).

As amostras foram coloridas por irradiação, usando-se um tubo de raios-X com anodo de tungstênio, operando em 90KV e 10mA.

II.5.2 Procedimento

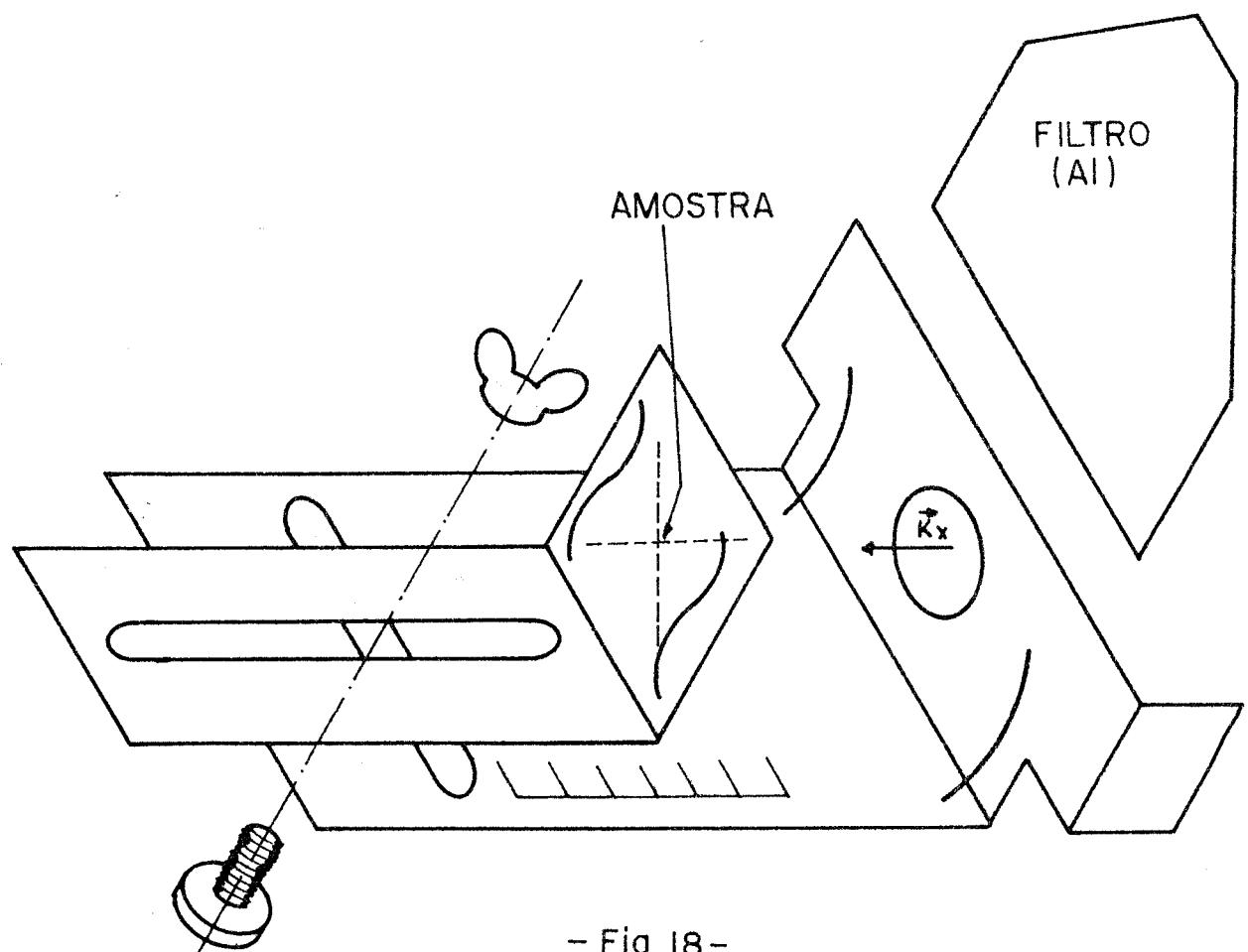
Inicialmente tratamos apenas dos cristais puros, para habilitação com a técnica, e para, confrontando os resultados com aqueles obtidos por outros autores, fazer-se uma análise comparativa do equipamento experimental.

As amostras foram clivadas nas dimensões aproximadas de 12mmX6mmX8mm, de maneira a serem acondicionadas no suporte porta-amostras, que as posiciona dentro das bobinas supercondutoras, interceptando os feixes de bombeio e de medida, nas medidas do DCM e de T1. Os detalhes desse suporte encontram-se na fig. 17.

Nos cristais coloridos com centros 'F', quando expostos à luz visível a temperatura ambiente, criam-se, por um processo fotocrômico, centros esredados (M,F3, etc.). Esses novos centros são por nós indesejáveis, desde que mascaram o comportamento de centros isolados. Para que isso não ocorresse, as amostras foram blindadas à luz durante a irradiação com um involucro de alumínio laminado, e armazenadas na obscuridade completa até que se efetivassem as medidas.

Para que obtivéssemos concentrações de centros 'F' adequadas para as medidas óticas ($\sim 10^{15}$ centros/cm³), cada amostra recebeu dosesens diferentes de radiação, em busca da dosesem adequada a coloração ideal.

Pode-se variar a dosesem de diferentes maneiras, tais como: potência de irradiação, tempo, distância entre a amostra e a janela do tubo de raios-X (o feixe é diversente), posição relativa da amostra no plano de irradiação, etc., . Por facilidade, escolhemos como parâmetro de controle o tempo de irradiação. Para que as outras condições pudessem ser reprodutíveis, foi necessaria a construção de um suporte porta-amostras que pudesse ser adaptado a cabeça do tubo de raios-X. O desenho a seguir mostra como é esse suporte.



- Fig. 18 -

SUPORTE UTILIZADO NA IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS .

II.5.3 Controle da densidade de centros

Variando-se o tempo de irradiação, consegue-se obter diferentes concentrações de centros; é necessário, porém, que se conheça a dependência dessas concentrações com aquele parâmetro.

Uma maneira de se obter o valor da concentração é através de medidas óticas, a qual consiste em levantar-se o espectro de absorção das amostras, para o conhecimento de parâmetros como a meia largura da banda 'F' e o valor do comprimento de onda no máximo da absorção. De posse desses valores, pode-se obter a concentração de centros diretamente da fórmula de Smakula à qual nos referimos no capítulo 1 (eq. 1.2).

Os espectros de absorção para as diferentes amostras foram obtidos a temperatura ambiente, utilizando-se um espectrofotômetro CARY-17. O aparelho registra diretamente o valor da densidade ótica, DO, calculada como

$$DO = \log_{10} \frac{I_0}{I} , \quad (2.3)$$

onde I_0 é uma intensidade luminosa de calibração (no caso, a intensidade incidente na amostra), e I é a intensidade que chega ao detector após a amostra.

No comprimento de onda de máxima absorção,

$$I = I_0 e^{(-\alpha_{\max} / l)} \quad , \quad (2.4)$$

onde α_{\max} é o coeficiente de extinção naquele comprimento de onda e l é a expressura da amostra. Uma mudança de base de logaritmos nos permite obter a relação entre a DO e α_{\max} (eq. 1.2, capítulo 1),

$$\alpha_{\max} = 2,303 \text{ DO/l} \quad .$$

Obtivemos valores de concentrações de centros 'F' considerados satisfatórios ($\sim 10^{15}$ centros/cm³), utilizando em todas as amostras (para diferentes valores de X) as condições de irradiação de 90 KV e 10 mA, ficando a amostra a uma distância de 6 cm da janela do tubo de raios-X. O tempo de irradiação total foi de 40 segundos sendo dividido em duas sessões, uma para cada lado da amostra, para que houvesse uma coloração homogênea da mesma. Um aumento adicional na homogeneidade da coloração foi conseguido utilizando-se um filtro de alumínio de 1,5 mm de expressura. A filtragem atua sobre as componentes de mais baixa energia do espectro de radiação X, permitindo que a coloração seja efetiva apenas para as componentes mais penetrantes, inibindo-se deste modo a criação de uma camada de alta densidade ótica de pouca profundidade, na face do cristal exposta à radiação.

Os resultados dos espectros de absorção obtidos estão mostrados na figura 19. A dependência com a concentração X dos máximos de absorção, bem como da meia largura da banda 'F' em energias são mostrados na mesma.

III.6 Outros detalhes do espetrômetro

III.6.1 Controle de baixas temperaturas

As temperaturas criogenicas necessarias à observação da relaxação spin-rede para o processo direto foram conseguidas com imersão em He líquido, bombeado. Foi utilizado um criostato de acesso ótico lateral, tendo por blindagem térmica duas camisa de vacuo, intercalada por uma camisa de isolação de N₂ líquido (27). O acesso ao suporte de amostras é feito pela parte superior do criostato, através de uma vareta munida de um indicador de posição, maneira pela qual se posiciona adequadamente qualquer das dez amostras colocadas no suporte para interseção dos feixes de medida e de bombeio ótico.

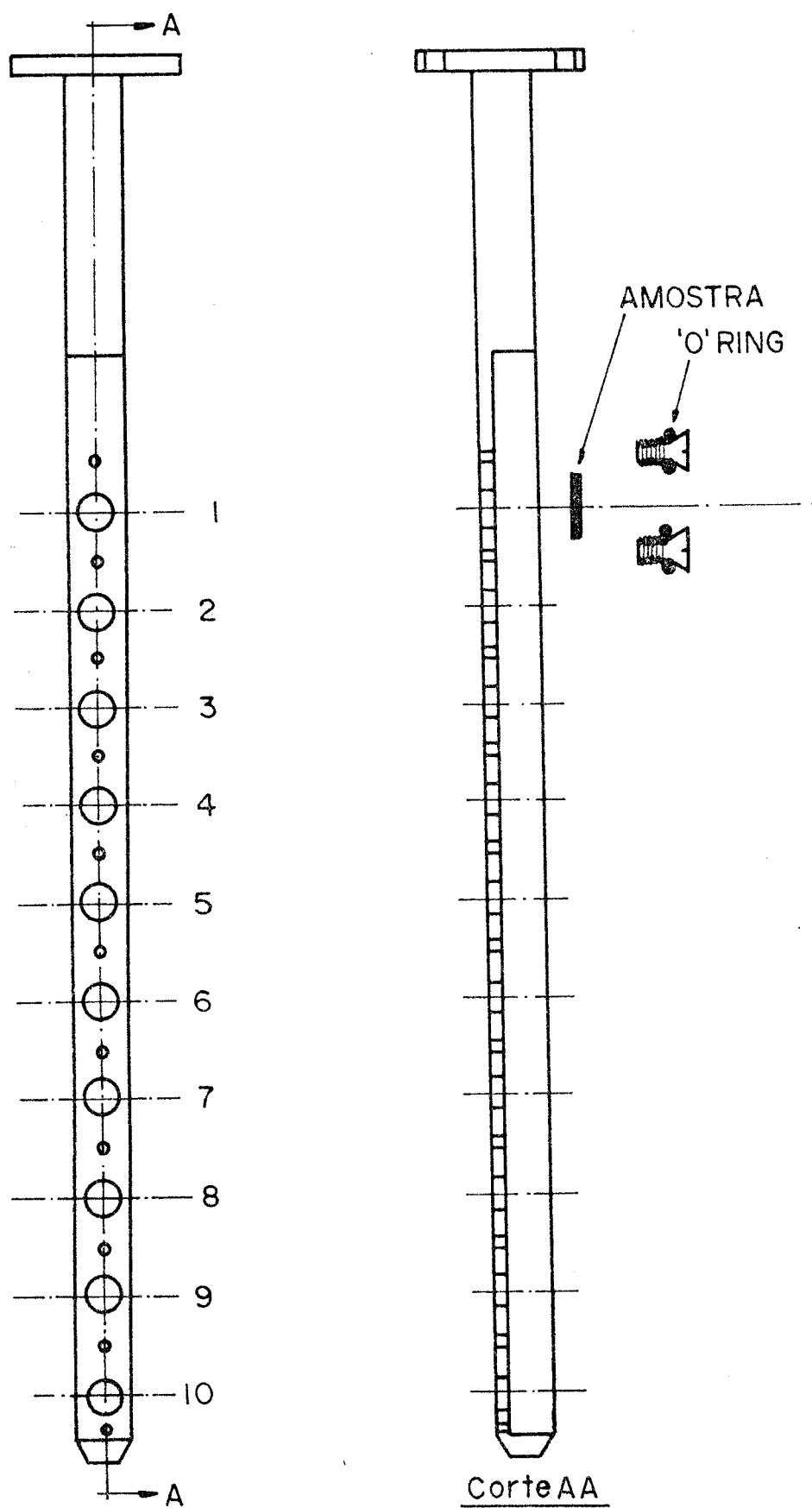
O mesmo banho térmico em que se encontra a amostra é utilizado para a refrigeração do solenoide supercondutor.

Esta é a principal razão pela qual foi necessário o bombeamento do hélio, até abaixo da pressão em que se torna superfluido (ponto λ).

Sem essa condição, a relação sinal/ruido ficaria seriamente comprometida, pois o feixe de medida teria de atravessar aproximadamente 20 cm de hélio borbulhante. As bolhas têm também a propriedade de despolarizar tanto a luz de bombeio, diminuindo sua eficácia, quanto a luz do feixe de medida do DCM, enfraquecendo a relação sinal/ruido.

A estabilização da temperatura do banho foi conseguida pela monitoração da velocidade de bombeio, através do controle do fluxo de gás bombeado. O valor da temperatura foi obtido diretamente da medida da pressão de vapor do banho, com o auxílio de dois barômetros, um de coluna de mercurio (que permite leitura até 1 mm de Hg em escala de 1 mm de precisão) e um Bourdon (abaixo de 2 mm de Hg, com leitura fina, escala de 0,01 mm de Hg de precisão).

As flutuações de temperatura estiveram dentro do intervalo de 1.92 e 2.1 K.



— Fig. 17 — SUPORTE UTILIZADO NO ACONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS DENTRO DO SOLENOIDE SUPERCONDUTOR.

III.6.2 O suporte porta-amostras

O suporte que posiciona as amostras dentro do solenoide é mostrado na fig. 17.

As amostras, clivadas nas dimensões de $10 \times 8 \times 4 \text{ mm}^3$, são acondicionadas nos receptáculos do suporte, e ai fixadas mediante leve pressão exercida pelos parafusos. Um 'O'-ring (de borracha) de 4 mm de diâmetro externo é vestido no parafuso, acolchoando a parte da cabeça do mesmo que tem contato com a amostra. Na parte posterior da amostra, que fica em contato com a superfície do suporte, foi utilizada uma fina película de graxa de vácuo. Esses cuidados evitam, da melhor maneira possível, as pressões exercidas na amostra pelo efeito de contração térmica do suporte, evitando contudo que a mesma seja trazida pelo campo magnético do solenoide.

CAPITULO III TEORIA DE RELAXACAO PARA CRISTAIS MISTOS

III.1 Introdução

Neste capítulo, deduziremos uma expressão análoga à expressão de Panerucci e Mollenauer, que, além da dependência com H e T , envolve uma dependência adicional, com X . As hipóteses em que nos basearemos serão as mesmas consideradas nas seções subsequentes, acrescidas de considerações sobre a influência da presença de halogênios de natureza diferente na segunda camada de vizinhos.

III.2 Considerações Preliminares

O sistema de spins formado pelos centros 'F' é suposto estar em equilíbrio térmico com a rede cristalina, e a este é admitido um contato ideal com um banho térmico.

Apesar de o formalismo para o tratamento das vibrações térmicas da rede (fonons) existir que a mesma tenha simetria de translação, os resultados da aplicação do mesmo na solução de problemas reais em halogenetos alcalinos tem mostrado excelente acordo com a experiência. Como exemplo, a presença de defeitos como centros 'F' não tem mostrado efeito sensível sobre as

propriedades acústicas dos cristais puros, explicadas mediante a utilização do formalismo de fonons.

A extensão deste formalismo a cristais mistos pode parecer simples, mas não o é! Apenas o fato de o termos utilizado e obtido ótima concordância com os resultados experimentais, aliado à extrema complexidade que resultaria do tratamento exato da solução solida, nos convence a admiti-lo neste desenvolvimento. Ademais, os modos de vibração localizados, de alta frequência, existentes em cristais com defeitos pontuais ficam conselados a temperaturas de He líquido, e a relação de dispersão para fonons na região de pequenos valores do vetor de onda k não difere muito daquela obtida para uma rede ideal (28).

III.2.1 Considerações sobre a dependência de T_1 com X

a concentração molar de bromos

Aqui é desenvolvido um modelo teórico simples para a dependência de T_1 com X.

O tempo de relaxação spin-rede, depende essencialmente da modulação por fonons da interação hiperfina entre o eletron 'F' e os nucleos vizinhos, e esta depende particularmente da natureza daqueles nucleos.

Num cristal puro, as camadas de vizinhos próximos ao eletroto 'F' formam invariavelmente uma sequência alternada de íons positivos e negativos, cada camada contendo íons de mesma natureza. Sob essas condições, apenas um tipo de centro 'F' pode existir, como consequência da invariância do centro frente às permutações dos íons numa mesma camada. Já em cristais mistos isso não ocorrerá'.

Consideremos, por exemplo, uma matriz mista de KCl e KBr, com uma concentração molar, X, de bromos. Neste caso, o centro é formado pela captura de um eletroto por uma vacância de um Cl ou um Br na posição normal na rede. O fato de serem diferentes as probabilidades de formação das vacâncias é irrelevante, pois a natureza do centro criado não dependerá da história de formação das mesmas, e sim de suas vizinhanças. Estas sim, identificam os centros criados.

Entende-se que há uma distribuição homogênea dos dois halogênios no cristal; assim, qualquer dos dois íons (Cl ou Br), vê uma vizinhança igualmente aleatória. É razoável considerar-se que a mistura daqueles sais cristaliza-se em uma rede fcc pouco deformada, para qualquer X (em virtude dos raios iônicos dos halogênios envolvidos não serem muito diferentes entre si).

Nessas matrizes, a primeira camada de vizinhos do eletroto 'F' contém seis íons de mesma natureza, enquanto que a segunda camada de íons identifica os diferentes centros criados. Ou seja, o número de íons na mesma é doze, podendo haver centros com doze cloros, outros com onze cloros e um bromo, etc., até centros com doze bromos, perfazendo um total de treze espécies

diferentes de centros (considerando apenas a contribuição das duas primeiras camadas para a relaxação),

Além de outras grandezas físicas, T_1 depende da amplitude da função de onda do elétron 'F' na posição do íon. É evidente que permutações entre íons idênticos não alteram a função de onda do elétron 'F'. No entanto, suporemos que uma permutação entre íons de natureza distinta (Cl e Br), na segunda camada, não modificará sensivelmente aquela função.

Deste modo, uma dada espécie de centro pode conter na segunda camada de vizinhos n bromos e $(12-n)$ cloros, e a probabilidade de sua ocorrência no cristal, W , é dada por

$$W = \frac{12!}{n!(12-n)!} X^n (1-X)^{12-n} \quad (3.1)$$

onde X é a concentração molar de bromos. Esse será então o peso estatístico daquela contribuição daquele centro para o tempo de relaxação T_1 .

Neste ponto poderia ser levantada a hipótese de que algumas dasquelas configurações poderiam ser preferenciais, e suas contribuições para T_1 , dominantes. Os resultados obtidos dos espetros de absorção, tanto dicroica como para luz despolarizada, tais como o alargamento da banda de absorção ('a temperatura ambiente), o distanciamento dos máximos de absorção dicroica ('a temp. de He bombeado), e o deslocamento suave desses máximos em função de X , evidenciam a existência de um número grande de centros distintos contribuindo para a absorção. Por outro lado, a não evidência de 'buracos' no espetro de absorção dicroica, obtido por nós após o bombeio ótico em diferentes pontos da banda 'F', parecem indicar que a mesma se

comporta como se fosse homogeneamente alargada, isso porque os tempos de relaxação medidos foram aproximadamente os mesmos, quando se bombeava em vários pontos da banda dicroica, indicando um bombeio igualmente efetivo para todas as espécies de centros.

III.3 Processo direto nos centros 'F' em cristais mistos

No capítulo I, mostramos que T_1 pode ser relacionado com as probabilidades de transição entre os subníveis do estado fundamental do centro 'F'. O cálculo dessas probabilidades para centros 'F' em cristais puros com estrutura cristalina do NaCl foi feito pelos autores da ref. 1, tendo eles chegado a uma expressão semi-empírica para T_1 vs. H e T (equação 3.3) que concorda perfeitamente com os resultados experimentais por eles obtidos e os obtidos por outros autores (10)(14).

O tratamento que se segue limitar-se-á ao processo de relaxação a um fonon, o processo direto, e ao mecanismo de relaxação devido à modulação do acoplamento hiperfino entre o centro 'F' e íons vizinhos. Desse mecanismo, apenas a modulação do termo de contato isotrópico

$$H_{\text{mhf}} = \sum_m \alpha_m |\Psi(r_m)|^2 \vec{s} \cdot \vec{I}_m , \quad (3.2)$$

será tomada, considerando que representa a parte dominante da interação hiperfina (13).

Utilizando-se a Regra de Ouro de Fermi, no cálculo das probabilidades de transição w_{ij} e w_{ji} , obtém-se (1) uma expressão para a contribuição de uma camada de íons para o tempo de relaxação T_1 , da forma

$$\begin{aligned} T_1^{-1}(s) &= (w_{ij})_s + (w_{ji})_s = \\ &= \frac{\pi h \gamma^3}{9 \rho v^5} \operatorname{Cotanh} \frac{s\mu_B H}{2kT} \sum_{m,s} \gamma_m^2 I_m (I_m + 1) r_s^2 \times \\ &\quad \times \sum_i (\nabla_i + \psi_i)^2 \end{aligned} \quad (3.3)$$

A soma em m é feita sobre os íons que pertencem à esfera de coordenação ' s ', de raio r_m , centrada na vacância.

A frequência γ é aquela do fônon que satisfaz a condição de ressonância, $2\pi s\mu_B H/h$. A dependência com a temperatura é um resultado conhecido para o processo direto. Os termos ρ e v são respectivamente a densidade do cristal e a velocidade do som no mesmo. Sabe-se que ρ tem uma dependência não linear com a concentração de um halogênio na solução solida (29); contudo, para efeito de simplicidade de cálculo, suporemos uma dependência do tipo

$$\rho = \rho_1 + (\rho_2 - \rho_1) X, \quad (3.4)$$

para a densidade, onde os índices se referem aos cristais puros nos extremos da série de concentrações ($X=0$ e $X=1$).

A constante de interação hiperfina, A_k , é expressa em unidades de frequência (na forma das frequências de ENDOR, γ), e $I_m(I_m+1)$ é o valor médio da componente z do spin nuclear. O termo que envolve o gradiente da função de onda eletrônica na posição do íon, resultado da explicitação da dependência temporal do acoplamento hiperfino, será objeto de nossa atenção na próxima seção.

III.3.1 Cálculo de $\nabla \cdot \Psi_i$

Antes de efetuarmos a soma sobre m na expressão 3.3, precisamos fazer o cálculo teórico do fator $\nabla \cdot \Psi_i$, para obtermos uma expressão de T_i que possa ser calculada a partir de parâmetros conhecidos ou obtidos de experimentos.

A função de onda que se presta a este fim, é obtida pela ortogonalização (30) da função do tipo III de Gourary e Adrian (31), $\phi_F(r)$, construída a partir do modelo de cargas pontuais,

$$\phi_F = A \frac{a}{2\pi r} \exp \left(-\frac{2\pi r}{a} \right) \quad (3.5)$$

com todos os orbitais ocupados dos íons vizinhos. Na expressão (3.5), a é o valor médio do "parâmetro de rede", ou a distância média entre dois íons de mesma carga, no cristal misto.

α é um coeficiente de normalização, e η é um parâmetro variacional, que assume valores diferentes para diferentes sais, apesar de não variar muito entre os halogenetos alcalinos de nosso interesse. Admitiremos, tanto para esse parâmetro quanto para α , uma dependência linear com a concentração X .

Os cálculos teóricos feitos utilizando-se $\tilde{\Phi}_F(r)$ não explicam satisfatoriamente os fenômenos físicos que dependem dos efeitos da presença de uma estrutura eletrônica associada aos íons da rede (como no caso de experimentos de ENDOR nos centros 'F' em halogenetos alcalinos, cálculo de s no estado fundamental, etc.).

Neste caso, a expressão para a função de onda utilizada é:

$$\Psi = \frac{1}{N} \left[\tilde{\Phi}_F - \sum_{m \neq 0} \langle \tilde{\Phi}_F | \tilde{\Phi}_{m,0} \rangle \tilde{\Phi}_{m,0} \right], \quad (3.6)$$

onde N é um fator de normalização.

A função $\tilde{\Phi}_F(r)$ extende-se bastante sobre as vizinhanças do centro, e admite-se que varie pouco na região ocupada por cada íon, onde suas próprias funções de onda eletrônicas são significantes. Os coeficientes $\langle \tilde{\Phi}_F | \tilde{\Phi}_{m,0} \rangle$, que são integrais de superposição, se restringirão a $\langle \tilde{\Phi}_F | \tilde{\Phi}_{m,nS} \rangle$, onde $\tilde{\Phi}_{m,nS}$ são nos íons, estados ocupados descritos por funções de onda - do tipo S - que não se anulam na origem local do íon. Isso porque o termo de contato do acoplamento hiperfino carrega a dependência com o valor da densidade eletrônica 'F', $|\Psi|$, na posição do nucleo do íon.

E' interessante observar que, desde que a superposição de funções de onda seja pouco dependente da variação da posição de um ion, numa camada, em relação ao centro da distribuição eletrônica (centro da vacância) no cristal misto, o valor de $|\Psi|$ dependerá essencialmente da natureza do ion, além da distância do ion ao centro da distribuição.

Podemos então escrever

$$\Psi = \frac{1}{N} \times \Phi_F - \sum_{m,nS} \Phi_F(r_{lm}) \int_V \Phi_{m,nS} dv \quad , \quad (3.7)$$

e então

$$|\Psi|^2 = |\Phi_F(r_{lm})|^2 + \frac{1}{N} \sum_{m,nS} \left[C_1 - \int_V \Phi_{m,nS} dv \right]^2 . \quad (3.8)$$

O termo entre colchetes é uma constante que depende apenas da natureza do ion onde se processa a superposição.

Assim, a última parcela da equação 3.3 ficará

$$\sum_i \frac{(\nabla_i |\Psi|^2)^2}{|\Psi|^4} = \left(-\frac{d}{dr} \right)_{r_{lm}}^2 \ln |\Phi_F(r)|^2 \quad , \quad (3.9)$$

Usando-se a expressão 3.5, obtém-se finalmente

$$\sum_i \frac{(\nabla_i |\Psi|^2)^2}{|\Psi|^4} = 4 \left(\frac{1}{r} + \frac{2\pi}{a} \right)^2 \quad . \quad (3.10)$$

Este resultado, substituído na expressão 3.3, resulta em

$$T_1^{\frac{1}{2}}(s) = \frac{4 \pi h \gamma^3}{9 \rho v^5} \operatorname{Cotanh} \frac{s \mu_B H}{2kT} \sum_{m,s} \gamma_{m,s}^2 I_m (I_m + 1) \times \\ \times (1 + \frac{2\pi r_{ls}}{a})^2 , \quad (3.11)$$

Observemos a parcela $2\pi r_{ls}/a$. A variação do "parâmetro de rede" a com X é causada pela variação da distância interionica media. Ora, se num cristal com uma dada concentração de bromos X o "parâmetro de rede" é t vezes o valor do parâmetro de rede em KCl puro, isso será porque a distância interionica media variou igualmente t vezes do seu valor naquele cristal. E então razoável considerar-se que, para a mesma camada de ions, a razão r_{ls}/a seja aproximadamente constante, independente da concentração. Para a primeira camada, tratando-se de uma rede fcc, essa razão será igual a $1/2$, e na segunda igual a $\sqrt{2}/2$.

Resta agora, fazer a soma sobre m , que aparece na expressão anterior.

Como discutimos anteriormente, a contribuição, para T_1 , das diversas camadas de ions vizinhos vai depender de que espécies de ions cada uma contenha, e a cada configuração possível será atribuido o peso estatístico dado pela probabilidade de sua ocorrência na matriz mista (expressão 3.1).

Para a primeira esfera de coordenação ($s=1$), que contém seis ions de metal alcalino, teremos uma contribuição para T_1 da forma

$$T_1^{-1}(1) = A_1 H^3 \cotanh \frac{g\mu_B H}{2KT} , \quad (3.12)$$

com

$$A_1 = \frac{4 \pi (g\mu_B)^3}{9 \rho v^5 h^2} 6 I_1(I_1+1) (\gamma_{1,1})^2 (1 + \eta)^2 , \quad (3.13)$$

onde I_1 é o spin nuclear do metal alcalino em questão. Para a segunda camada ($s=2$), onde somos n ions da primeira espécie de halogênio (Bromo), e $12-n$ ions da segunda espécie (Cloro), teremos, para a contribuição média dessa configuração para T_1 , a expressão

$$T_1^{-1}(2) = A_2 H^3 \cotanh \frac{g\mu_B H}{2KT} , \quad (3.14)$$

com

$$A_2 = \frac{4 (g\mu_B)^3}{9 \rho v^5 h^2} \sum_{n=0}^{12} w I_2(I_2+1) \{ n (\gamma_{2,1})^2 + (12-n) (\gamma_{2,2})^2 \} \times \\ \times (1 + \sqrt{2} \eta)^2 , \quad (3.15)$$

A solução sólida escolhida é fortuita no sentido em que os spins nucleares dos três ions participantes são iguais a $3/2$, simplificando bastante as expressões anteriores.

Reescrevendo a expressão 3.15, teremos

$$A_2 = \frac{5\pi}{3} \frac{(s\mu_B)^3}{\rho \sqrt{5} h^2} (1+\sqrt{2}) n \sum_{n=0}^{12} w(n) \left[(\gamma_{2,1})^2 - (\gamma_{2,2})^2 \right] + \\ + 12(\gamma_{2,2})^2 \dots \quad (3.16)$$

Lembrando a propriedade da média de n , na distribuição binomial (expressão 3.1),

$$\sum_{n=0}^{12} w(n) = 12x \dots \quad (3.17)$$

teremos

$$A_2 = \frac{20\pi}{3} \frac{(s\mu_B)^3}{\rho \sqrt{5} h^2} (1+\sqrt{2}) n x \left[(\gamma_{2,1})^2 - (\gamma_{2,2})^2 \right] + (\gamma_{2,2})^2 \dots \quad (3.18)$$

e a expressão final para T_1^{-1} será

$$T_1^{-1} = (A_1 + A_2) H^3 \operatorname{cotanh} \frac{s\mu_B H}{2kT} \dots \quad (3.19)$$

Essa expressão será utilizada para o cálculo dos valores teóricos de T_1 , os quais, comparados com os valores obtidos experimentalmente, verificarão a validade da teoria, dando ideia dos mecanismos de interação do centro 'F' com a rede cristalina nas matrizes mistas. Esse estudo será feito no capítulo 4.

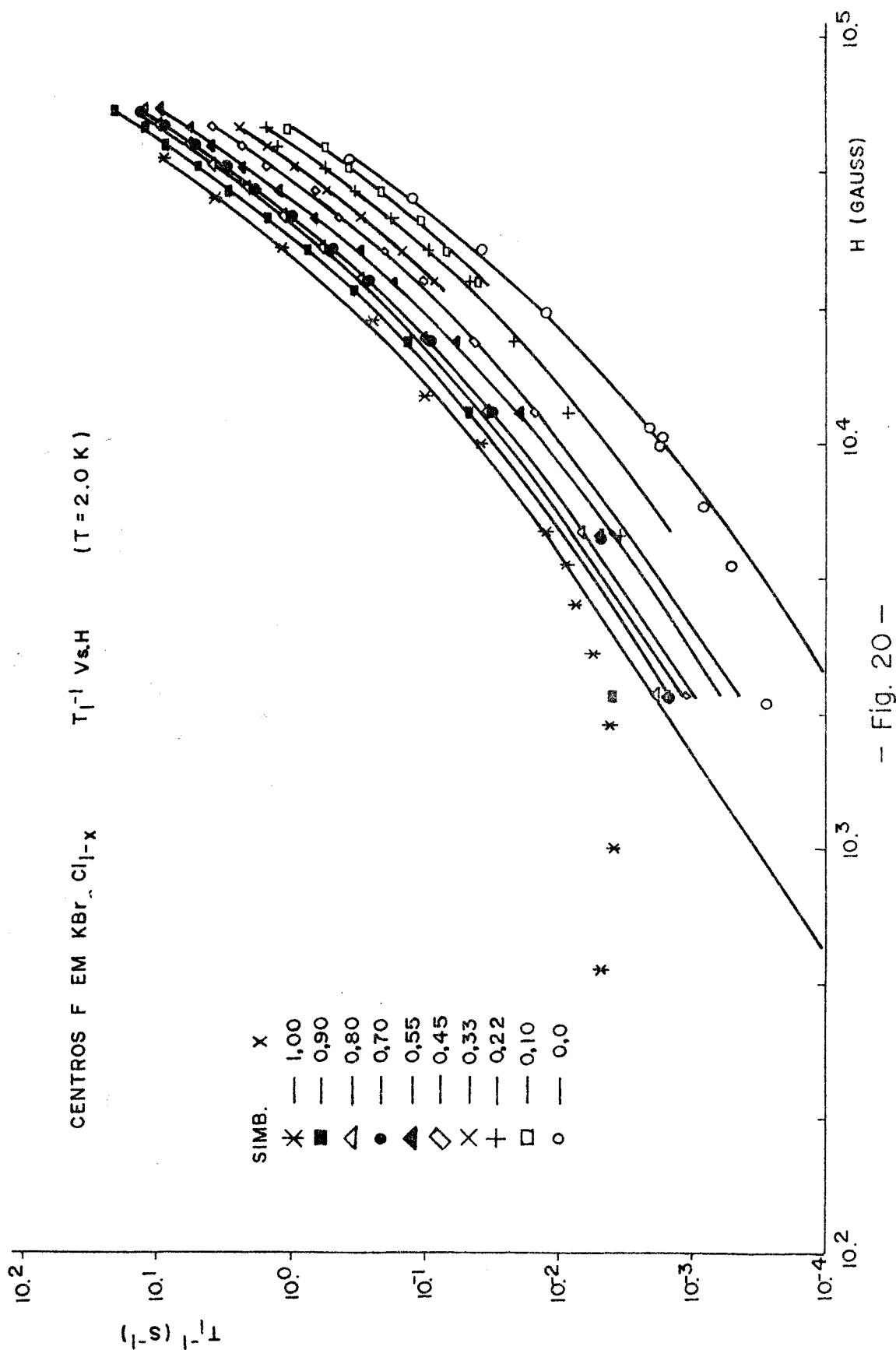
CAPITULO IV
APRESENTACAO DOS RESULTADOS E CONCLUSOES

IV.1 Introduçao

Este capitulo é dedicado a apresentação e discussão dos resultados obtidos neste trabalho. Discute-se aqui a dependência de Ti com o campo magnético e com a concentração molar X de Bromos nas matrizes mistas



quando são comparados os valores obtidos da teoria desenvolvida no capitulo 3 para cristais mistos, com dados experimentais conseguidos mediante a utilização do espectrômetro descrito no capitulo 2.



IV.2 Dependência de T1 com H e X: experimental

A figura 20, mostra os valores de T1 versus H, para diferentes valores de X.

A maioria das medidas foi feita a temperatura de 2,0 K. Os valores de T1 que eventualmente eram medidos em outra temperatura, dentro de um intervalo não maior que alguns decimos de K, foram ajustados a aquele valor por proporcionalidade.

Isso é possível desde que se possa considerar $1/T_1$ proporcional a T para baixas temperaturas ($T < 4K$), quando, então vale o processo direto (10).

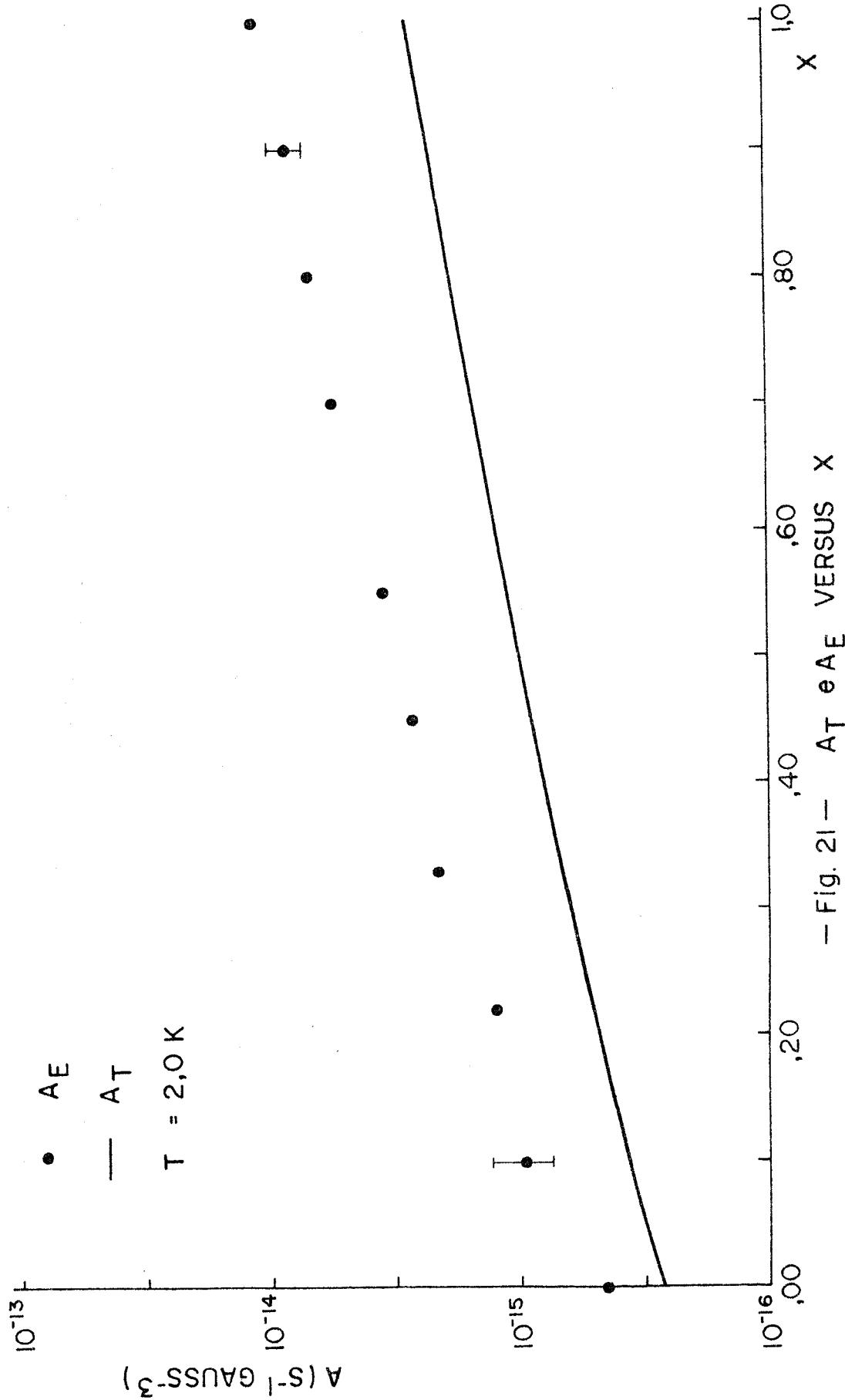
As medidas foram feitas em campos magnéticos dentro do intervalo de 2 a 65 kGauss.

As concentrações de centros foram mantidas entre 10^{13} e 10^{15} centros/cm³, desde que se propõe observar o comportamento intrínseco dos centros. Com base nisso, foi feito, entre 5 e 65 kGauss, o ajuste da função

$$T_1^{-1} = (AH^3 + BH^5) \cotanh \frac{g\mu_B H}{2kT} \quad (4.2)$$

aos pontos experimentais relativos a cada valor de X.

Os parâmetros A e B, relacionados respectivamente ao mecanismo de relaxação via modulação da interação hiperfina, e ao mecanismo de Kronig-Van Vleck, foram obtidos utilizando-se o mesmo programa discutido no capítulo 2, que foi utilizado na obtenção de T1 das curvas de relaxação.



A figura 21 mostra a dependência de A com X para a temperatura de 2,0 K.

Os valores extremos ($X=0$ e $X=1$) mostram boa concordância com os valores obtidos pelos autores das referências (1) e (7).

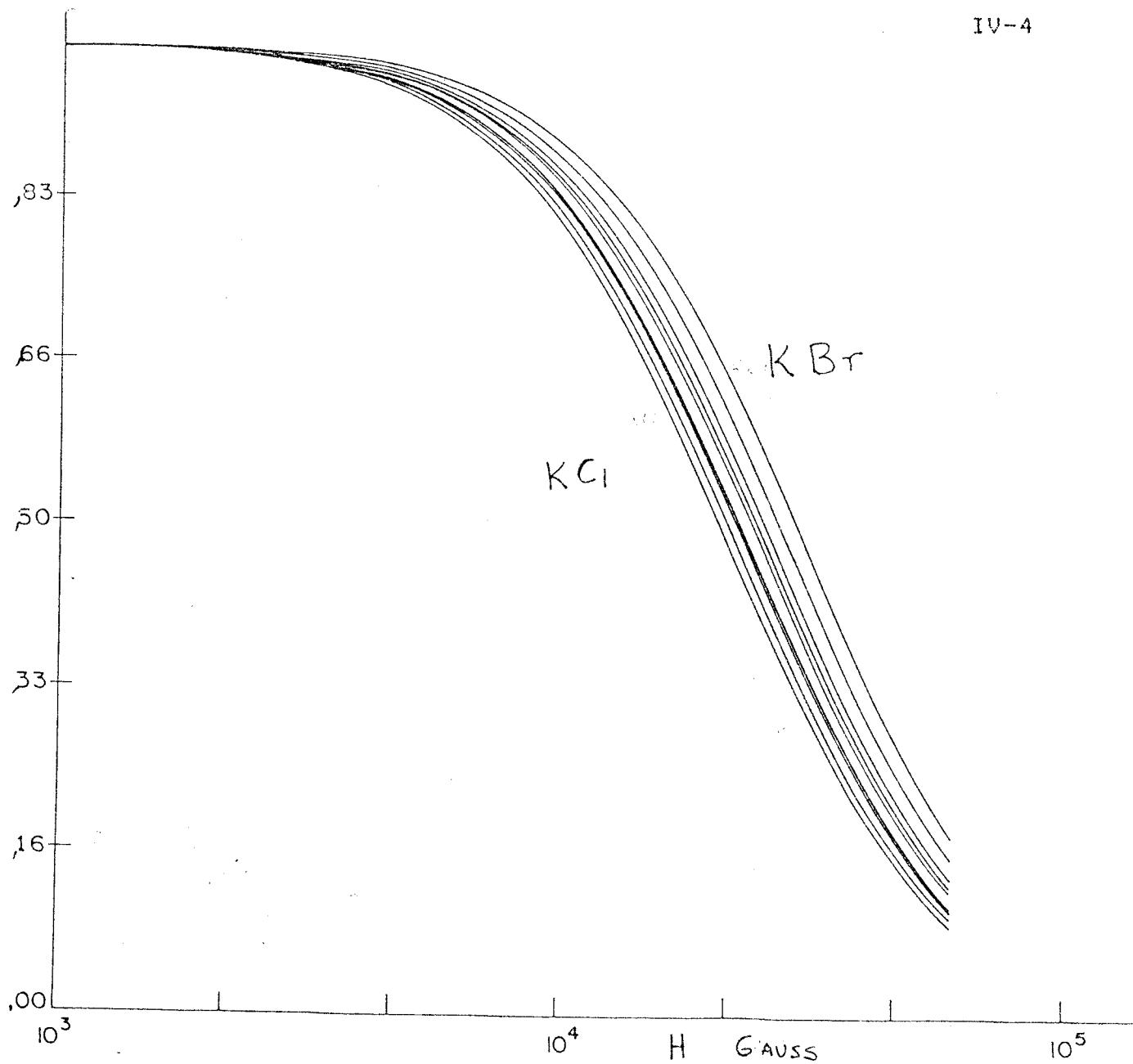
Estes dados, permitem-nos fazer uma análise quantitativa da predominância de um ou outro mecanismo de relaxação para um dado campo magnético e temperatura.

Se considerarmos a curva, obtida através do ajuste na região de campos altos, razoável para explicar o comportamento em baixo campos, a fração

$$f(H) = \frac{T_1^{-1}_{\text{mhf}}}{T_1^{-1}} = \frac{A}{A + B H^2} \quad , \quad (4,3)$$

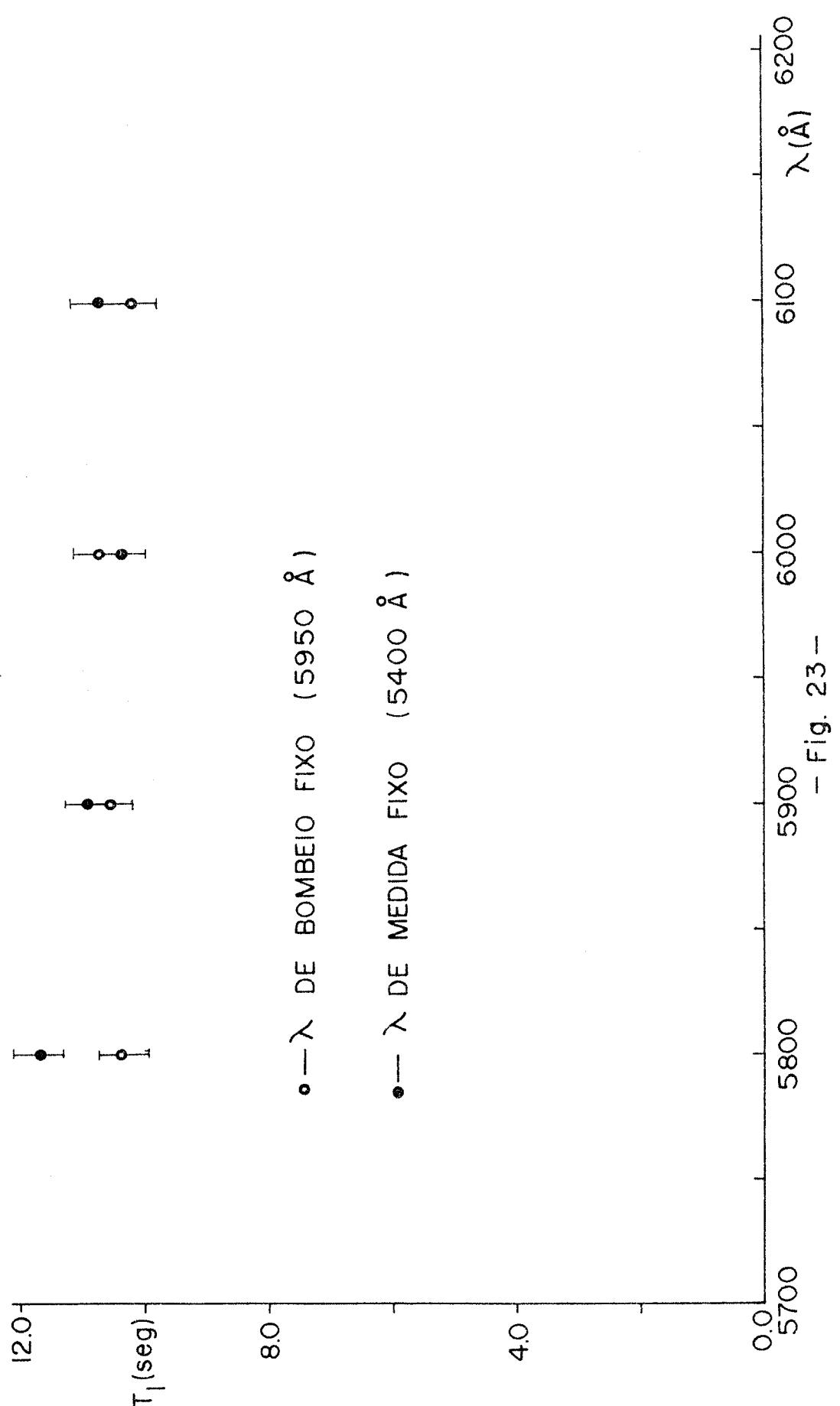
onde $T_1^{-1}_{\text{mhf}}$ é a parcela devida apenas ao mecanismo hiperfino, dão-nos-a a porcentagem da contribuição do mesmo para a relaxação. A função $f(H)$ está representada na fig. 22 para todos os valores de X.

Pode-se notar da mesma figura que, para todas as concentrações X, a contribuição do mecanismo hiperfino é dominante abaixo de 25 kGauss, resultado que concorda com os obtidos em sais puros, por outros pesquisadores (1)(14)(10).



- Fig. 22 - Função $f(H)$, plotada entre 1 e 65 kGauss. Perto de 60% da contribuição para T_1 do mecanismo hiperfino é observada em 25 kGauss para todas as concentrações.

Os resultados obtidos da tentativa de se "cavar buracos" na banda de absorção dicroica podem ser vistos na fig. 23, pelo pequeno desvio do valor de T_1 no centro da banda, comparado a aqueles dos extremos. Conclui-se que não há variação sensível do tempo de relaxação em função dos comprimentos de onda de bombeio e de medida.



- Fig. 23 -

Essas medidas foram feitas em duas etapas:

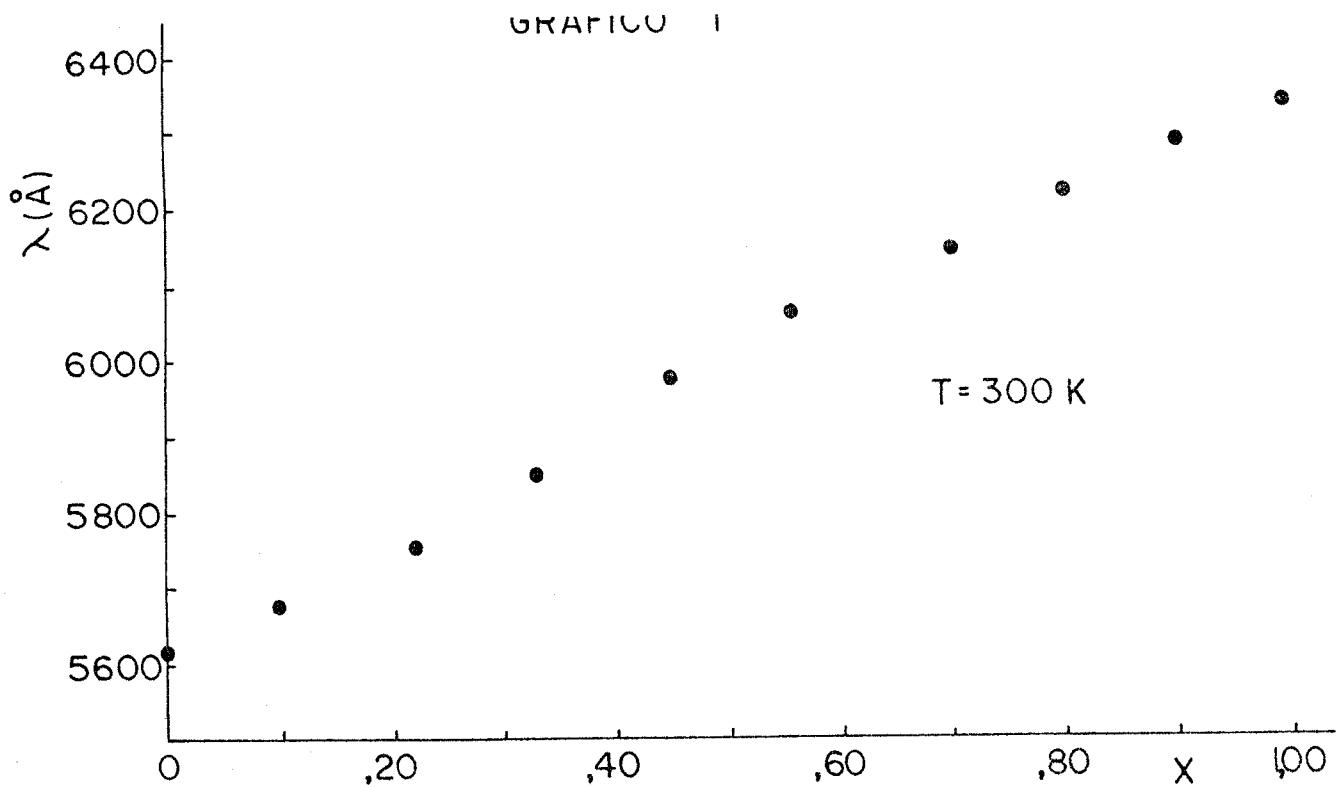
Em primeiro lugar, fixou-se o bombeio num dos máximos de absorção dicroica, e variou-se o comprimento de onda do feixe de medida, medindo-se T_1 .

Depois, a medida manteve-se num dos máximos do DCM e variou-se o comprimento de onda de bombeio.

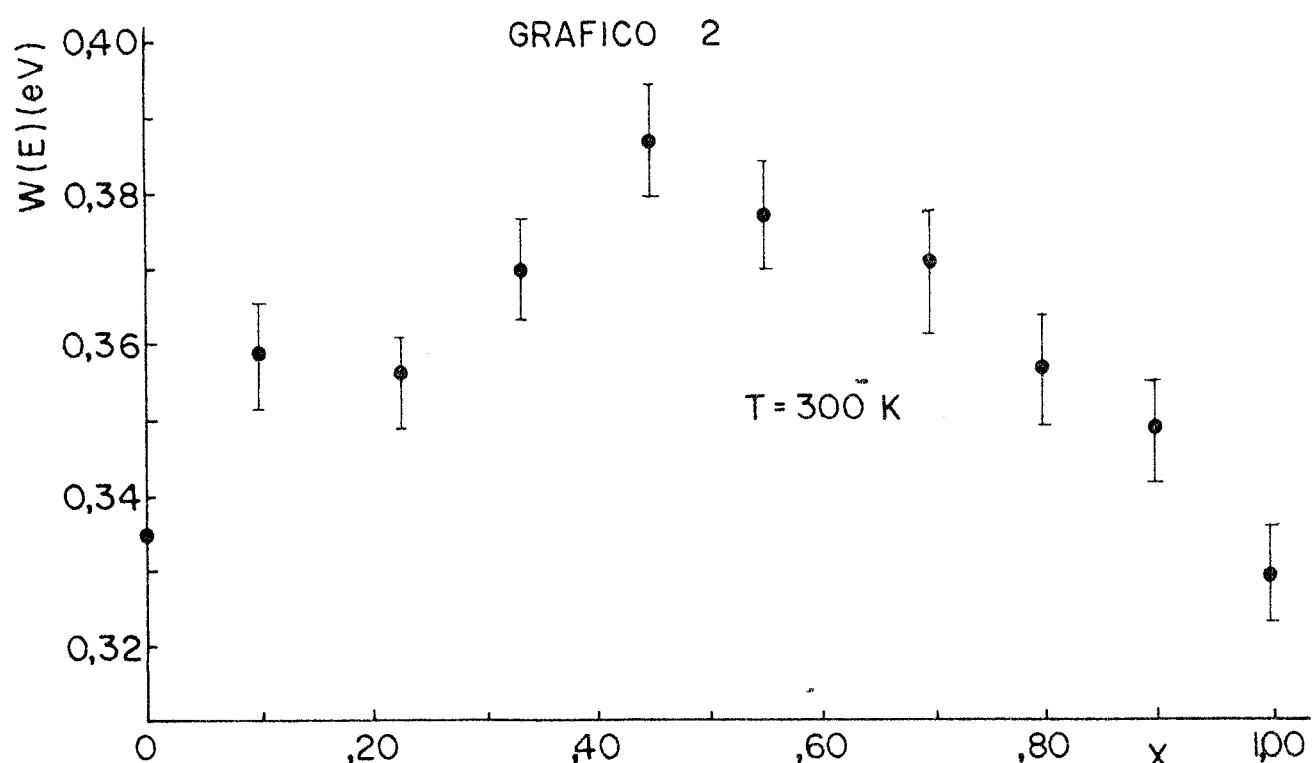
Em uma experiência, obtivemos o espectro de DCM logo após o bombeio num dos picos de absorção. O campo magnético foi mantido suficientemente baixo para que o tempo de obtenção do espectro ficasse irrelevante frente ao valor de T_1 . Se houvesse possibilidade de se "cavar buraco" na banda, essa seria a maneira de observá-lo. No entanto, a comparação da forma do espectro após o bombeio com aquelle obtido sem bombeio, não revelou nada de especial. A curva de absorção dicroica após o bombeio pode ser obtida da anterior pela simples multiplicação por uma constante, sem nenhuma deformação constatada.

IV.3 Dependência de T_1 com X : teoria

No capítulo 3, chegamos a uma expressão semi-empírica que relaciona com X - além de outros parâmetros obtiveis de experimentos distintos - o coeficiente A da expressão 4.2, que é



— Fig. 19 a — MAXIMOS DE ABSORÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (CENTROS "F" EM $\text{KBr}_X \text{Cl}_{1-X}$).



— Fig. 19 b — MEIA-LARGURA EM ENERGIA DAS BANDAS "F" EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO X (CENTROS "F" EM $\text{KBr}_X \text{Cl}_{1-X}$).

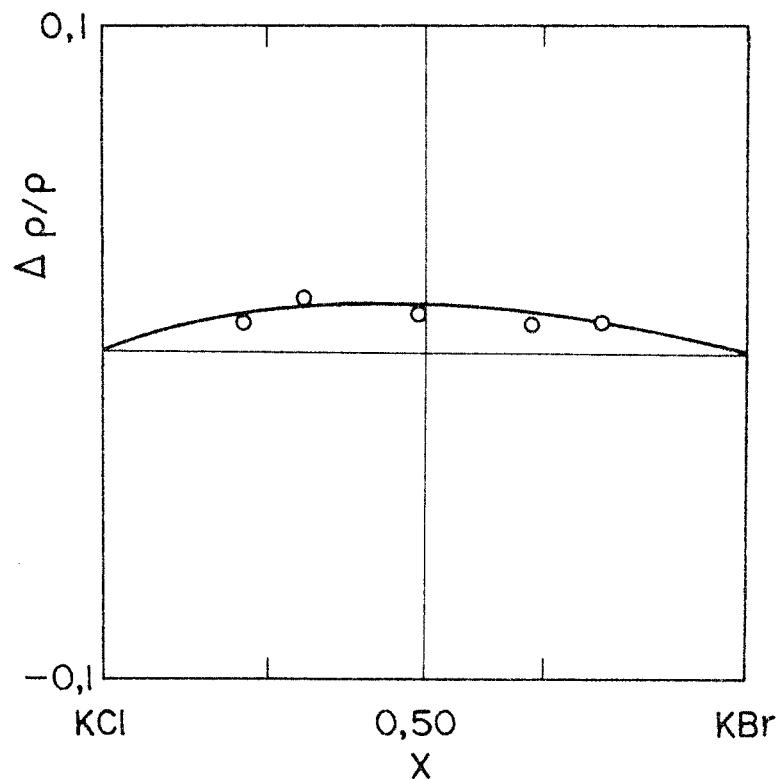
$$A = \frac{10\pi (g\mu_B)^3}{\rho v^5 h^2} \left[\gamma_1^2 (1 + n)^2 + 2 \left\{ \gamma_{2,1}^2 - \gamma_{2,2}^2 \right\} (1 + n\sqrt{2})^2 \right] , \quad (4.4)$$

Por desconhecermos a dependência de s , n , e γ_1 com a concentração X , e somado ao fato de esses parâmetros variarem pouco de um sal para outro, utilizaremos para o cálculo de A o valor médio dos mesmos, obtidos a partir de seus valores para os sais puros (13)(31)(32).

Para a densidade ρ , a função linear com X foi adotada. Os valores nos extremos de X foram obtidos da referência (33). Apesar de haver um desvio da linearidade, constatado por Smakula e colaboradores (29) (fig. 24), os mesmos constituem apenas 2% dos valores absolutos das densidades, o que torna razoável nossa proposição.

Outra aproximação considerada razoável, frente a todas as outras feitas no desenvolvimento teórico, foi a dependência linear da constante elástica C44 com a concentração X . Essa constante foi utilizada para o cálculo da velocidade do som no cristal, numa aproximação considerada razoável, a partir da expressão

$$v = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$$



- Fig. 24 - Defeito da linearidade da dependência de ρ com X .

De fato, um exame das relações de dispersão para fonons em cristais mistos (28), na região de grandes comprimentos de onda, nos permite utilizar aquela aproximação.

Os valores teóricos obtidos para A são mostrados na figura 21 .

IV.4 Confronto entre dados experimentais e teoria proposta

A tabela 1 mostra os resultados teóricos e

experimentais em confronto, o que também se pode ver na fig. 21, onde os valores teóricos e experimentais de A em função de X são mostrados em gráfico monolito.

X (% Br)	A_E $s^{-1} G^{-3}$ $\times 10^{-16}$	A_T $s^{-1} G^{-3}$ $\times 10^{-16}$	A_T/A_E	B_E $s^{-1} G^{-5}$ $\times 10^{-25}$
0,0	4,52	1,93	0,42	8,10
0,10	9,39	4,30	0,45	9,90
0,22	12,3	7,81	0,63	17,0
0,33	20,8	8,90	0,42	25,0
0,45	26,4	10,1	0,38	39,0
0,55	34,9	12,3	0,35	68,0
0,70	54,6	17,0	0,31	96,0
0,80	67,6	19,9	0,29	100
0,80	83,3	21,1	0,25	147
1,0	111	26,4	0,23	230

- Tabelas 1 - Valores de A_T , A_E , B_E , e A_T/A_E

IV.5 Discussão e conclusões

Examinando-se na Tab. 1 os valores de A_T e A_E ,

notar-se a excelente concordância desses valores dentro de uma ordem de magnitude.

Por outro lado, pode-se considerar que haja um deslocamento de uma constante aditiva entre as curvas da figura 21. Tratando-se de um gráfico monolosarítmico, isso equivale a uma razão aproximadamente constante entre os valores teóricos e experimentais de A, para os vários valores de X.

Levando-se em conta que várias aproximações foram feitas durante o desenvolvimento teórico, consideramos excelentes estes resultados.

Os parâmetros cuja proposição incorreta poderiam levar a um erro grande, são principalmente a velocidade do som no cristal e o cálculo de $\nabla |\Psi|$.

De fato, no cálculo deste último, foi subestimada a superposição entre os orbitais dos íons vizinhos ao centro 'F'. A densidade eletrônica 'F' na posição do íon, pela não inclusão daquele termo, fica independente do deslocamento relativo entre nucleos, levando a uma interação eletron-núcleo menor que a que na realidade existe. Isto explica o fato de termos obtido os valores teóricos de A sempre menores que os experimentais.

Podemos resumir nossas conclusões da seguinte maneira:

- a) O mecanismo de relaxação spin-rede mais eficaz para centros 'F' em cristais mistos de halogenetos alcalinos é a relaxação via modulação por fonons do acoplamento hiperfino. Isso vale para o processo direto, baixas concentrações de centros e campos magnéticos entre 5 e 25 kGauss.

b) O espectrômetro construído atendeu as expectativas de medida de tempos de relaxação curtos.

c) A teoria desenvolvida para cristais mistos é essencialmente correta.

d) A banda 'F' (ótica) nos cristais mistos é homogeneamente alargada pelos fonons da rede. Em vista disto, podemos concluir que não existem configurações especiais dominantes para as vizinhanças dos centros 'F'; além disso, os valores obtidos, tanto para os parâmetros relacionados à banda de absorção ótica (máximo de absorção, meia largura da banda, etc.) são a média das contribuições de um número grande de centros distintos.

IV.6 Propostas para futuros trabalhos

São duas as sugestões que fazemos, a saber:

a) Investigar-se, nos cristais mistos, os mecanismos e processos de relaxação a temperaturas onde não mais domina o processo direto.

b) Estender-se a outros cristais mistos o estudo feito no presente trabalho, principalmente para aqueles em que a mistura é feita na primeira camada de vizinhos do centro 'F'. Neste caso, espera-se uma dependência mais forte de T1 com a concentração X.

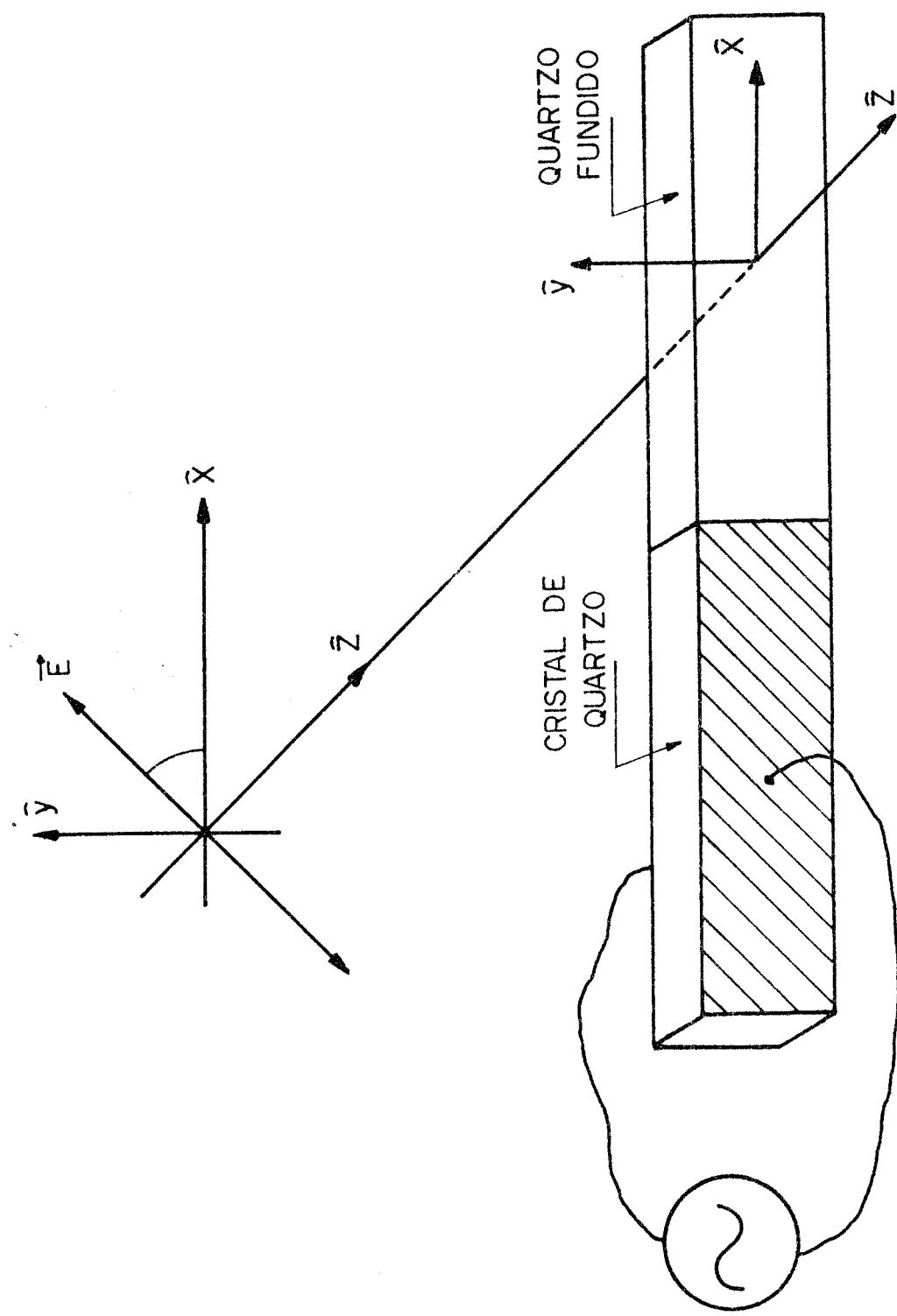
Um candidato excelente para estudos futuros, é o cristal misto de KCl-RbCl, que pode ser crescido em qualquer concentração de cada uma das partes constituintes. Uma vantagem adicional é que a contribuição para a relaxação, nesses sais, dar-se-á quase que unicamente pela interação com a primeira camada de íons, já que é pequeno o momento magnético do único halogênio envolvido, Cl, comparado com os momentos magnéticos dos metais alcalinos K e Rb.

APENDICE I
MEDIDA DO DICROISMO CIRCULAR MAGNÉTICO

Os halogenetos alcalinos com centros de cor paramagnéticos, apresentam absorção seletiva a um dos estados de polarização circular quando iluminados na presença de um campo magnético. O método de medida utiliza essa característica dos centros, e consiste no seguinte:

Um feixe de luz monocromática, colimado, com estado de polarização modulado alternadamente desde circular a direita (σ^+), a circular a esquerda (σ^-), é feito incidir na amostra, com vetor de onda K paralelo ao campo magnético aplicado, H. A intensidade do feixe transmitido pela amostra será então modulada pelo Dicroismo induzido pelo campo magnético.

A figura 25 mostra um modulador do tipo fotoelástico, constituído de um bloco de silica colado a um transdutor piezoeletroico de quartzo. O conjunto é dimensionado para oscilar num modo ressonante axial (direção x), possuindo alto fator de qualidade, Q.



— Fig. 25 — MODULADOR FOTOELASTICO

Quando uma voltagem da forma

$$V = V_0 \cos(\omega_0 t) \quad (\text{A1.1})$$

for aplicada ao transdutor, a tensão elástica induzida no bloco de silício será neste uma birrefringência ótica

$$\delta = A \cos(\omega_0 t) \quad (\text{A1.2})$$

com

$$A = A_0 (V_0, \lambda), \quad (\text{A1.3})$$

O campo elétrico da luz linearmente polarizada que incide na lâmina fotoelástica pode ser escrito como

$$E_i = E_0 e^{i(Kz - \omega t)}, (x + s) / \sqrt{2} \quad (\text{A1.4})$$

Após a mesma, suas componentes E_x e E_y estarão defasadas de

$$\phi(t) = \phi_0 \cos(\omega_0 t), \quad (\text{A1.5})$$

e o campo elétrico resultante será

$$E_e = E_0 e^{i(Kz - \omega t)}, (x + s \cdot e^{i\phi(t)}) / \sqrt{2} \quad (\text{A1.6})$$

o qual, reescrito em termos das bases circulares

$$\Psi^{\pm} = (x \pm i s) e^{i(Kz - \omega t)}, \quad (\text{A1.7})$$

será

$$E_e = A^+(t) \Psi^+ + A^-(t) \Psi^- \quad (\text{A1.8})$$

onde

$$A^{+/-}(t) = E_0 (1 +/- i e^{i \phi(t)}) / \sqrt{2} \quad (A1,9)$$

são as amplitudes das componentes circulares da luz que incidirem na amostra, cujas intensidades são dadas por

$$I_0^{+/-}(t) = E_0^2 (1 +/- \sin(\phi(t)) / 2 \quad (A1,10)$$

Expandidas em séries de Fourier, essas intensidades ficam

$$I_0^{+/-}(t) = I_0 (1 +/- \sum_n a_n \cos(n w_0 t)) \quad (A1,11)$$

com

$$a_n = a_{2s+1}(\phi_0) = (-1)^s 2 J_{2s+1}(\phi_0) \quad (A1,12)$$

onde J_{2s+1} é a função de Bessel de ordem $2s+1$.

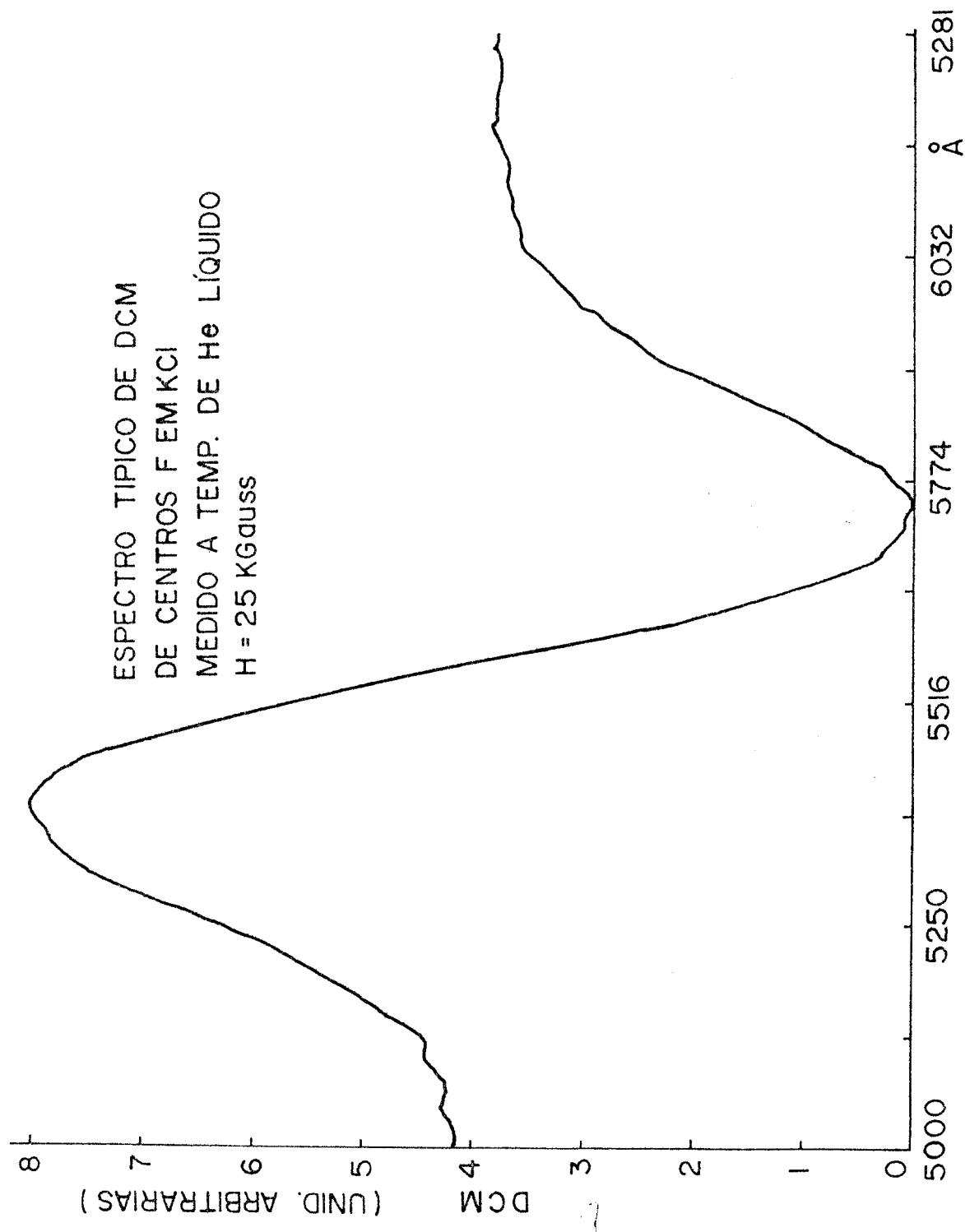
Após a amostra, as intensidades das componentes circulares serão

$$I^{+/-}(t) = I_0^{+/-}(1 + \sum_n a_n \cos(n w_0 t)) \quad (A1,13)$$

com amplitudes $I^+ \neq I^-$.

A intensidade resultante no detector, será

$$I(t) = (I^+ + I^-)/2 + (I^+ - I^-)/2 \sum_n a_n \cos(n w_0 t) \quad (A1,14)$$



-FIG. 26 -

A expressão que descreve a corrente elétrica que aparece no detector será proporcional a $I(t)$.

Com um amplificador sensível à fase (lock-in amplifier) a amplitude da primeira componente de Fourier ($I^+ - I^-$)/2·ai poderá ser medida. A parte constante, $(I^+ + I^-)/2$, do sinal, pode ser igualmente medida por um microamperímetro.

A relação entre as medidas anteriores permite a obtenção do "sinal de DCM"

$$S = 2(I^+ + I^-) / (I^+ - I^-) \quad , \quad (\text{A1.15})$$

Neste caso, como podemos escrever a parte paramagnética do DCM como

$$\text{SP}(\lambda, P_e) = K(\lambda) P_e \quad (\text{A1.16})$$

onde P_e é a polarização eletrônica do estado fundamental, a medida de $\text{SP}(\lambda, P_e)$ será então uma medida da magnetização da amostra.

APENDICE II METODO NUMERICO

Aqui e' desenvolvido o método numérico utilizado no programa necessário à obtenção do parâmetro T_1 , a partir das curvas experimentais.

Supomos inicialmente que a experiência nos forneça um conjunto de K quantidades diferentes, E_k (neste caso, os E_k seriam as ordenadas da curva experimental, digitalizada).

O problema proposto consiste em se encontrar a curva teórica $f(x, P_1, \dots, P_N)$, da variável x e parâmetros P_n , $n=1, \dots, N$ que melhor se ajuste aos pontos experimentais $E_k = E(x_k)$, $k=1, 2, \dots, K$.

Para isto, foi utilizado o método baseado no princípio de mínimos quadrados (24). Este método é aplicável quando cada valor de E_k possa ser relacionado linearmente ao conjunto de parâmetros P_n , com $N < K$. Isso restringe a aplicabilidade do método apenas ao ajuste de polinômios ou funções que sejam lineares nos parâmetros.

Nosso interesse é ajustar parâmetros em funções não lineares nos mesmos, tais como exponenciais dos decaimentos observados.

Portanto, um recurso alternativo foi utilizado, no sentido de linearizar-se qualquer função nos parâmetros que se desejam ajustar.

O mesmo consiste em expandir-se a função teórica, $f(x_k, P_1, \dots, P_N)$, em série de Taylor nos parâmetros,

$$f(x_k, P_1, \dots, P_N) = f(x_k^0, P_1^0, \dots, P_N^0) + \\ + \sum_{n=1}^N \frac{\partial f(x_k, P_1, \dots, P_N)}{\partial P_n} \Delta P_n, \text{ com } P_n = P_n^0 + \Delta P_n, \quad (A2.1)$$

conservando-se apenas a parte linear da expansão nos ΔP_n . Estes constituem as correções a serem feitas nos parâmetros iniciais, P_n^0 , propostos. Obtem-se dessa maneira um conjunto de equações lineares que relacionam as quantidades E_k com as correções ΔP_n .

Fazendo-se

$$f(x_k, P_1, \dots, P_N) = E_k + e_k, \quad (A2.2)$$

onde e_k (a diferença entre o valor medido, $E(x_k)$ e $f(x_k, P_1, \dots, P_N)$) são os erros de que são acometidas as medidas E_k , e que suporemos participarem de uma distribuição simétrica, com valor médio zero (aproximadamente gaussiana).

Utilizando-se notação matricial, podemos escrever:

$$f^0 + A \Delta P = E + e, \quad (A2.3)$$

onde f^0 é um vetor de K componentes

$$f(x_k^0, P_1^0, \dots, P_N^0), \quad (A2.4)$$

A é uma matriz $K \times N$, de elementos de matriz

$$a_{kn} = \frac{d f(x_k, P_1, \dots, P_N)}{d P_n}, \quad (A2.5)$$

P é o vetor das correções, de dimensão N e E e \underline{E} são os vetores das ordenadas dos pontos experimentais e suas correções, respectivamente. Teremos assim um sistema de equações lineares superdeterminado, que, em geral, não possui solução. Procuramos então uma solução que minimize a "função de minimização" R , definida como:

$$R = r^T J^{-1} r, \text{ onde } r \text{ é o resíduo} \quad (A2.6)$$

$$r = E - f^0 - A \cdot \Delta P = D - A \cdot \Delta P, \quad (A2.7)$$

A matriz J^{-1} é a matriz variancia-covariância das ordenadas experimentais, M_E , de elementos de matriz

$$\rho_{ij} \sigma_i \sigma_j, \quad j, i = 1, 2, \dots, N, \quad (A2.8)$$

Os termos ρ_{ij} são dados pelas expressões

$$\rho_{ij} = \frac{-\text{cov}(i, j)}{\sigma_i \sigma_j}, \quad i \text{ diferente de } j \quad (A2.9a)$$

$$\rho_{ii} = 1, \quad i = j, \quad (A2.9b)$$

Desenvolvendo R , obtemos:

$$R = D^T J D - 2 D^T J A \cdot \Delta P + \Delta P^T A^T J A \cdot \Delta P, \quad (A2.10)$$

A condição de extremo é

$$\frac{d R}{d P_n} = 0, \text{ implicando em } \Delta P = (A^T J A)^{-1} A^T J D . \quad (\text{A2.11})$$

$A^T J A$ é positiva e simétrica, podendo ser decomposta (método de Choleski) em dois fatores, LL^T , onde L é uma matriz infratriangular.

Seja

$$C = A^T J A = LL^T ; \quad (\text{A2.12})$$

então

$$C^{-1} = (LL^T)^{-1} = (L^T)^{-1} L^{-1} = (L^{-1})^T L^{-1} , \quad (\text{A2.13})$$

e necessita-se apenas inverter-se L para a solução do problema.

As rotinas para decomposição de Choleski e para a inversão de L foram tomadas da ref. (25).

II.0.1 Critério de ajuste

O alcance de ajuste é a região da curva experimental escolhida para a efetivação do mesmo.

Há duas maneiras de se determinar o alcance do ajuste: uma delas consiste em se ajustar apenas os pontos experimentais relevantes, descartando-se os outros na leitura dos dados (função da subrotina Select, do programa Fit); a outra, mais sofisticada, porém de maior potência, se resumiria em multiplicar-se o vetor de resíduos r por uma função "janela", J , ou seja, multiplicar-se as coordenadas de r dentro do alcance desejado por 1 e as demais por zero. Assim, os erros de que são acometidos os pontos experimentais que estejam fora da "janela", não seriam considerados no critério para convergência.

Dizemos que é potente pois J pode ser qualquer "critério de ajuste", permitindo que se estabeleça uma relação funcional com x 'aquele critério.

J deverá ser na realidade uma matriz de pesos, obtida da inversão da matriz de momentos das entidades observadas, formada pela variância e correlações entre as tais entidades. No presente problema, aquela matriz é diagonal, pois o sistema eletrônico de medida tem uma resposta rápida e suficiente para que não haja influência mutua entre cada uma das conversões analógico-digitais, e o valor de cada elemento diagonal é obtido invertendo-se a relação sinal/ruído instantânea.

Este procedimento é necessário quando haja interesse em conhecer-se a matriz de momentos dos parâmetros, M_p , ou seja, examinar a acuidade do ajuste, bem como correlação entre aqueles parâmetros. A propagação do erro experimental ao cálculo dos parâmetros finais pode ser então facilmente analisada.

A expressão para M_p é obtida após algumas passagens (veja ref. (24), onde é demonstrado um teorema utilizado na obtenção daquela expressão), e é dada por

$$M_p = \frac{r^T J r}{K - N} (A^T J A)^{-1} \quad (A2.14)$$

onde K é o número de equações observacionais e N é o número de parâmetros. Como a expansão em Taylor da função f é truncada, as correções ΔP_n calculadas são de tal modo que os parâmetros

$$P_n = P_n^0 + \Delta P_n, \quad (A2.15)$$

obtidos do primeiro cálculo, não são os valores finais, mas apenas valores melhores que aqueles anteriormente propostos. Neste caso, é necessário que haja um processo iterativo, onde todo o procedimento discutido anteriormente é repetido. A cada iteração são corrigidos os valores dos parâmetros iniciais, sendo a eles atribuídos os valores obtidos na iteração anterior.

Assim, após alguns ciclos de refinamento, como é chamado o processo, obtém-se os parâmetros finais, de melhor ajuste.

Algumas considerações precisam ser feitas quanto a proposição dos parâmetros iniciais, e quanto a utilização do método:

Em primeiro lugar, é imperativo que a função proposta deva ser expandida em série de Taylor em torno do ponto inicial (P_0), dentro do alcance do ajuste. Isso causa uma restrição aos valores dos parâmetros propostos naquele alcance.

Imaginemos agora que dentro daquele alcance, a função de minimização $R(P_i)$, que pode ser representada por um hiperplano no espaço multidimensional dos parâmetros, tenha mínimos locais; por exemplo, num conjunto particular de parâmetros P_i . Se os valores iniciais dos parâmetros propostos são próximos dos do grupo P_i , haverá uma tendência de convergência do refinamento para esse grupo, nunca se alcançando, portanto, o grupo correto, relativo ao mínimo absoluto.

Cuidados devem ser tomados, no sentido de não se deixar enganar por resultados finais sem exame cuidadoso. Vários grupos de parâmetros iniciais devem ser propostos, e acatados apenas os resultados que se repitam, e que, de preferência, tenham sentido físico. Este alerta vale principalmente quando há um número grande de parâmetros, e funções que variem rapidamente com os mesmos. Um outro fato curioso é que se a maioria dos parâmetros iniciais é atribuído o valor exato, tratando-se portanto de um mínimo da função de minimização, as derivadas primeiras em relação aos parâmetros calculados nesse ponto são nulas, levando a uma matriz de equação normal singular, não havendo portanto solução. A escolha dos parâmetros iniciais deve ser cuidadosa, e alguns passos para sua efetivação podem ser estabelecidos.

a) Procurar graficamente, ou através de outros métodos geométricos, os valores próximos dos valores finais.

b) Cuidar para que estes valores caiam dentro de uma resição, onde T seja expandível em série de Taylor.

c) Ajustar inicialmente, num conjunto de várias funções, aquelas que sejam fracamente dependentes dos parâmetros, fixar essas funções e proceder o ajuste das restantes.

d) Ter boa intuição.

Não se pode provar que o método de linearização associado ao método de mínimos quadrados converja sempre, mesmo para um mínimo local de R. Uma maneira de se garantir a convergência consiste em utilizar-se o procedimento de Gauss-Newton, o qual consiste em multiplicar-se cada correção nos parâmetros, a cada iteração, por um "fator de amortecimento" α , ou seja, um escalar que pode variar entre 0 e 1. Neste caso, o procedimento normal dá a direção da correção no espaço dos parâmetros, e a controla o modulo de mesma. Com isso, a função de minimização terá uma dependência adicional, com α , e as indicações anteriores poderemos acrescentar uma última:

e) Minimizar $R(\alpha)$, inicialmente. Isso pode ser conseguido de maneira prática, obtendo valores de R para α igual a 0, $1/2$ e 1 , e ajustando-se uma parábola aos mesmos.

Uma vez conseguido o fator de amortecimento ideal, bem como outras condições iniciais já comentadas, apenas a potência do computador, no que se refere ao tamanho de palavra e número de palavras por registro utilizado no processamento, decidirá se haverá ou não convergência.

REFERENCIAS

1. Panerucci, H. C., and Mollenauer, L. F., Phys. Rev., 128, 589, (1969).
2. Warren, R. W., Feldman, D. W., and Castle Jr, J. G., Phys. Rev., 136, A1347, (1964).
3. Terrile, M. C., Panerucci, H. C., and Carvalho, R. A., Phys. Rev. B, 15, 1110 (1977).
4. Carvalho, R. A., Terrile, M. C., and Panerucci, H. C., Phys. Rev. B, 15, 1116 (1977).
5. Feldman, D. W., Warren, R. W., and Castle Jr, J. G., Phys. Rev. A, 135, 470, (1964).
6. Glinchuck, V. G., Grachez, V. G., and Bersin, M. F., Soviet Phys. Solid State 8, 2678 (1967).
7. Panerucci, H. C., tese de doutoramento, CBPF, (1971).
8. Kronig, R. de L., Physica, 6, 33, (1939).
9. Van Vleck, J. H., J. Chem. Phys., 2, 72, (1939).
10. Terrile, M. C., tese de doutoramento, Instituto de Fisica "Dr. J. A. Balseiro", Universidade Nacional de Cuyo, Argentina, (1976).
11. Markham, J. J., F-Centers in Alkali Halides, Solid State Physics, Supplement 8, Academic Press, N. Y., London, (1966).
12. Schulman, J. H. and Compton, D. W., Color centers in Solids, Pergamon Press, McMillan, N. Y., (1962).
13. Seidel, H., Z. Fur Physik, 165, 218, (1961).
14. Carvalho, R. A., Tese de Doutoramento, IFQSC (1975).
15. Fowler, W. B., Physics of Color Centers, Academic Press, N. Y., London, (1968).
16. Prasad, K. L. N., Tese de PhD, Indian Institute of Technology, (1981).
17. Compton, W. D., and Rabin, Solid State Phys., 16, 121, (1964).
18. Slichter, C. P., Principles of Paramagnetic Resonance, 2nd, Springer-Verlag(Springer Series in Solid State Sciences), N. Y., (1978).

19. Geschwind, S., Electron Paramagnetic Resonance, Plenum Press, 353-425, (1972)
20. Mollenauer, L. F., Pan, S., and Yngvesson, S., Phys. Rev. Letters, 23, 683, (1969).
21. Winnacker, A., and Mollenauer, L. F., Phys. Rev. B, 6, 787, (1972).
22. Baldachinno, G., Tanga, A., and Grassano, U. M., Phys. Rev. B, 20, 4357, (1979).
23. Mollenauer, L. F., and Pan, S., Phys. Rev. B, 6, 772, (1972).
24. Hamilton, W. C., Statistics in Physical Science, Ronald, N.Y., (1964).
25. Castellano, E. E., tese de livre-docência, IFQSC, (1978)
26. Levin, M., and McMurdie, H. F., Phase Diagrams for Ceramists, SUPP, 1, 376, (1969).
27. Conte, R. R., 'Éléments de Criodénie, Masson, (1970).
28. Massay, N. E., Tese de PhD, Vanderbilt University, TE, E.U.A., 86-87, 92-93, (1978).
29. Smakula, A., Maynard, N., and Repucci, A., J. APP. Phys., 33, SUPP, 1, 453, (1962).
30. Lowdin, P. O., J. Chem. Phys., 18, 365, (1950).
31. Gourary, B. S., and Adian, F. J., Solid State Physics, V, 10, 127, (1960).
32. Lewis, J. T., Lehoeske, A., and Briscoe, C. V., Phys. Rev., 161, 877, (1977).
33. CRC-Handbook of Physics and Chemistry, C.R.C., (1982).

APENDICE IV
LISTAGEM COMPACTA DO PROGRAMA FIT
E SUBROTINAS REFERENCIADAS.

```

C BIBLIOTECA DE FUNCOES UTILIZAVEIS NO PROGRAMA FIT
C ESCOLHA A FUNCAO ADERIRADA, E RETIRE O QUALIFICADOR
C DE COMENTARIOS ('C').
C
C **** SUBROUTINE FUN(DERIV,I)
C CALCULA A DERIVADA IESTIMA DA FUNCAO, CON I=1,N1, O VALOR
C DERIV(I) CORRESPONDE AO VALOR DA PROPRIA FUNCAO.
C
C **** EN GERAL, A SUBROUTINA PODE SER ESTRUTURADA COM UM GOTO
C COMPUTADO DA FORMA
C GO TO(1,2,3,...,N1+1), 1
C 1 DERIV=DERIVADA COM RESPEITO AO PARAMETRO 1
C RETURN
C 2 DERIV=DERIVADA COM RESPEITO AO PARAMETRO 2
C RETURN
C
C N1+1 DERIV=VALOR DA FUNCAO
C RETURN
C END
C
C **** NESTE CASO PARTICULAR, A FUNCAO E UM POLINOMIO DE GRAU
C ARBITRARIO DETERMINADO PELO PARAMETRO 'N' EM 'COMMON.FOR'
C
C **** SUBROUTINE FUN(DERIV,I)
C INCLUDE 'COMMON.FOR'
C DERIV=1.0
C IF(I.LE.1) GO TO 2
C IF(I.LE.N1)DERIV=X**I*(I-1)
C IF(I.LT.N1)RETURN
C DERIV=PAR(1)
C DO 10 J=2,N1
C 10 DERIV=DERIV*PAR(J)*X**(J-1)
C RETURN
C END
C
C **** UMA EXPONENCIAL
C SUBROUTINE FUN(DERIV,I,KF)
C INCLUDE 'COMMON.FOR'
C GO TO(100,200,300,400,500)1
C 100 DERIV=EXP(-X*KF)*PAR(2)
C RETURN
C 200 DERIV=(PAR(1)**X(KF))*EXP(-X(KF))/PAR(2))/PAR(3)
C RETURN
C 300 DERIV=PAR(1)*EXP(-X(KF))/PAR(2)
C RETURN
C 400 DERIV=PAR(1)*EXP(-X(KF))/PAR(2)
C RETURN
C 500 DERIV=PAR(1)*EXP(-X(KF))/PAR(2)
C RETURN
C END

```

```

C***** FUNCAO A(1-EXP(t/T))
C
C SUBROUTINE FUN(DERIV,I,KF)
C INCLUDE 'COMMON.FOR'
C GO TO(100,200,300,400)1
C 100 DERIV=1.-EXP(-X(KF))/PAR(2)
C RETURN
C 200 DERIV=(PAR(1)**X(KF))*EXP(-X(KF))/PAR(2)
C RETURN
C 300 DERIV=PAR(1)*(1.-EXP(-X(KF))/PAR(2))
C RETURN
C 400 DERIV=PAR(1)*(1.-EXP(-X(KF))/PAR(2))
C RETURN
C
C **** SUBROUTINA HCD C=5/2;C0= (CRIS)
C
C **** SUBROUTINE FUN(DERIV,I)
C INCLUDE 'COMMON.FOR'
C E1=EXP(-((X-PAR(2))/PAR(3))**2)
C E2=EXP(-((X-PAR(5))/PAR(6))**2)
C E3=EXP(-((X-PAR(3))/PAR(7))**2)
C GOTO(1,2,3,4,5,6,7,8,9,10)1
C 10 DERIV=E1
C RETURN
C 20 DERIV=E2
C RETURN
C 30 DERIV=2.*((X-PAR(2))/PAR(1))**2*PAR(1)*PAR(3)
C RETURN
C 40 DERIV=2.*((X-PAR(5))/PAR(4))**2*PAR(4)*PAR(6)
C RETURN
C 50 DERIV=2.*((X-PAR(3))/PAR(7))**2*PAR(7)*PAR(9)
C RETURN
C 60 DERIV=PAR(1)*((X-PAR(2))**2)*PAR(1)*PAR(5)
C RETURN
C 70 DERIV=PAR(5)*((X-PAR(5))**2)*PAR(2)*PAR(6)
C RETURN
C 80 DERIV=PAR(7)*((X-PAR(3))**2)*PAR(3)*PAR(9)
C RETURN
C 90 DERIV=PAR(1)*((X-PAR(4))**2)*PAR(4)
C RETURN
C
C **** UMA GAUSSIANA
C SUBROUTINE FUN (CALCULA O VALOR DA FUNCAO E SUAS DERIVADAS EM X)
C SUBROUTINE FUN(DERIV,I,KF)
C INCLUDE 'COMMON.FOR'

```

```

C100  DERIV=EXP(-X(KF)/PAR(2))**2)
      RETURN
C200  DERIV=PAR(1)**2*EXP(-X(KF)/PAR(2))**2/(PAR(2)**3)
      RETURN
C300  DERIV=1.
      RETURN
C400  DERIV=PAR(1)*EXP(-X(KF)/PAR(2))**2*PAR(3)
      RETURN
C500  DERIV=PAR(1)*EXP(-X(KF)/PAR(2))**2*PAR(3)
      RETURN
END

C***** SUBROUTINE ATANH(BEH) IC
C
C SUBROUTINE FUN(MERIV,I,KF)
C INCLUDE 'COMMON.FOR'
C DO TO (100,200,300,400,500)
C C100  DERIV=ATAN(PAR(2)*X(KF))
      RETURN
C200  DERIV=PAR(1)*X(KF)/(SINH(PAR(2)*X(KF))),**2
      RETURN
C300  DERIV=1.
      RETURN
C400  DERIV=PAR(1)*ATAN(PAR(2)*X(KF))/PAR(J)
      RETURN
C500  DERIV=PAR(1)*ATAN(PAR(2)*X(KF))/PAR(J)
      RETURN
END

C***** FUNCAO LOG10((A+B*X)**5 + D*X**5)*COTH(BEH/XR**1)
C
C SUBROUTINE FUN(BERIV,I,KF)
C INCLUDE 'COMMON.FOR'
C DO TO (100,200,300,400)
C C100  DERIV=1./((PAR(1)*PAR(2)*X(KF)**2)**0.5)
      RETURN
C200  DERIV=X(KF)**2/((PAR(1)*PAR(2)*X(KF)**2)**0.5)
      RETURN
C300  DERIV=(PAR(1)*X(KF)**3*PAR(2)**3*PAR(3)**5)
      RETURN
C400  DERIV=LOG10(BERIV*ATAN(3.359E-02*X(KF)));
      RETURN
END

C***** FUNCAO A*(1+B*X+C*X**2)/((1+D*X)*(1-E*X)**45)
C
C SUBROUTINE FUN(BERIV,I,KF)
C INCLUDE 'COMMON.FOR'
C XKF=X(KF)/100,
C DEH=(1.+PAR(4)*XKF)*((1.-PAR(5)*XKF)**5)
C DENT=(1.+PAR(4)*XKF)*((1.-PAR(5)*XKF)**5)
C ANOH=(1.+PAR(2)*XKF*PAR(3)*XKF**2)
C ANHT=(1.+PAR(2)*XKF*PAR(3)*XKF**2)
C DO TO (100,200,300,400,500,600,700)
C C100  DERIV=AOH/BEN
      RETURN
C200  DERIV=PAR(1)*XKF/BEN
      RETURN
C300  DERIV=PAR(1)*XKF**2*DEN
      RETURN
C400  DERIV=-PAR(1)*ANOH*XKF/(DEH*(1.+PAR(4)*XKF))
      RETURN
C500  DERIV=5.*PAR(1)*ANOH*XKF/(DEH*(1.+PAR(5)*XKF))
      RETURN
C600  DERIV=PAR(1)*ANOH/BER
      RETURN
C700  DERIV=PAR(1)*ANOH/BER

C***** PROGRAMA PARA CALCULAR PARAMETROS DE AJUSTE DE
C UMA FUNCAO CONNECTADA A UM CONJUNTO DE DADOS.

```

```

***** ALBERTO TANUS
C***** SAO CARLOS, 12 DE MAIO DE 1982
C***** PROGRAMA PRINCIPAL:
C
C      INTEGER*2 ISTAT
C      COMMON/S/AT,ISTAT(16),XINV,ANIV,XDIF,EIDIF
C      INCLUDE 'COMMON.FOR'
C
C      TYPE *,' ESTOU COMEÇANDO... '
C      DO 2601 IDL=1,300000
C      CONTINUE
C      CALL SELECT(ICH)
C*****
C***** ENTRADA DOS PAR. INIC.
C
C      TYPE 100,HI
C      FORMAT(7X,' DE O VALOR APROX. DOS',1A,' PARAMETROS INICIAIS',/)
C      ACCEPT *,(PAR(I),I=1,HI)
C      ACCEPT *,(PAR(I),I=1,HI)
C
C      TYPE 200
C      FORMAT(7X,' NUMERO DE CICLOS E FATOR DE AMORTECIMENTO',/)
C      ACCEPT *,(CYCLE,ED,Q) CYCLE=1
C      IF(CYCLE.EQ.0) CYCLE=1
C      IF(FF.EQ.0.0) FF=1.0
C      DO 300 K=1,HI
C          IF(PAR(K).EQ.0.0) PAR(K)=1.0
C      CONTINUE
C
C      DO 1100 MX=1,NCYCIL
C
C***** CALCULA COMP. DE A(I,J)
C
C      DO 1100 I=1,HI
C          FURNH=0.0
C
C      DO 305 I=1,HI
C          ATY(I)=0.0
C
C      DO 310 I=1,HI
C          ER(I)=0.0
C
C      DO 320 KF=1,LOW,1UP
C          DO 700 L=1,HI
C              CALL FUNDERIV(L,KF)
C              ATK,F,L)=FUNDERIV(L,KF)
C              CONTINUE
C
C      CALL FUNDERIV(HI+1,KF)
C      ATK,H,I+1)=(ATK,F,H,I+1)-FUNDERIV(KF)
C      FURNH=FUNDERIV(HI+1,KF)
C
C      DO 900 I=1,HI
C          ATY(I)=ATY(I)+AK(F,I)*A(KF,I)+A(KF,I+1)
C          DO 900 J=1,1
C              L=I*(J-1)/2
C              ER(I)=ER(I)+AK(F,I)*A(KF,J)
C
C      CONTINUE
C
C      CALL CHOSKI
C
C      CALL INVERT
C
C      CALL INVERS
C
C      CALL RESULT
C
C      CONTINUE
C
C      HI=HI
C      KI=1
C      IF(HI>10) 1102,1102,1104
C      WRITE(6,1101)(PAR(K),K=KI,HI)
C      FORMAT(7X,'PARMETROS AJUSTADOS: ',/,$X,1ND(IX,E12.6),/,)
C      TYPE 1200,(PAR(K),K=KI,HI)
C      FORMAT('0',1ND(IX,E11.5))
C      GO TO 1103
C      TYPE 1105,(PAR(K),K=KI,HI+9)
C      FORMAT(10(1X,E11.5))
C      HI=HI-10
C      KI=KI+10
C      GO TO 1101
C
C      1101
C      IF(HI>10) 1102,1102,1104
C      WRITE(6,1101)(PAR(K),K=KI,HI)
C      FORMAT(7X,'PARMETROS AJUSTADOS: ',/,$X,1ND(IX,E12.6),/,)
C      TYPE 1105,(PAR(K),K=KI,HI)
C      FORMAT(10(1X,E11.5))
C      1102
C      HI=HI-10
C      KI=KI+10
C      GO TO 1101
C
C      1103
C      DO 1133 I=1,HI
C          ER(I)=ER(I)*FURNH
C
C      1133
C      TYPE 1495
C      FORMAT(7X,' MATRIZ VAR-COU ',/)
C      1495
C      WRITE(6,1495)
C      DO 1131 I=1,HI
C          LI=I*(I-1)/2+1
C          LF=LI+I-1
C          WRITE(6,1550)(ER(L,J),J=LI,LF)
C          TYPE 1550,(ER(J),J=LI,LF)
C          FORMAT(10(1X,E5.2))
C
C      1131
C      ***** PROFIL HOMOLOGACAO
C
C      11350
C      TYPE 1400
C      FORMAT(7X,'1',7X,'QUER MONITORAR? [S/N]-->')
C      ACCEPT 11350,IN
C      ACCEP1 1500,IN
C
C      1500
C      FORMATA(1AJ)
C      IF(SN.EQ.'S') GO TO 1300
C      IF(SN.EQ.'H') GO TO 2400
C
C      1300
C      TYPE 1500
C      FORMAT(7X,'DATA S OU N , SENDO EU PESO(1) ')
C      GO TO 1350
C
C

```

```

C***** DISPLAY:
C
1800 TYPE 1900
1900 FORMAT(//,*1,,7X,'QUER PLOT NO V.T.? [S/N]-->')
ACCEPT 1500,SH
IF(SH.EQ.'S') GO TO 2000
IF(SH.EQ.'N') GO TO 2100
TYPE 1900
GO TO 1800
CALL DOUT(LICHT)
2100 TYPE 2110
FORMAT(//,*1,,7X,'SATISFEITO? [S/N]-->')
ACCEPT 1500,SH
IF(SH.EQ.'S') GO TO 2130
IF(SH.EQ.'N') GO TO 2120
TYPE 1900
GO TO 2100
2120 TYPE *,*
ENTAO VOU COMECAR TUDO DE NOVO...
CLOSE(UNIT=1)
GO TO 2300
2130 TYPE 2200
FORMAT(//,*1,,7X,' QUER PLOT NO PAPER? [S/N]-->')
ACCEPT 1500,SH
IF(SH.EQ.'S') GO TO 2300
IF(SH.EQ.'N') GO TO 2400
TYPE 1900
GO TO 2120
2300 TYPE 2310
FORMAT(//,*1,,7X,'A PARTIR DE, E ATE ONDE?[FORNECA N,MJ]')
ACCEPT 1500,SH
IF(H,G,I,CHT) H=I,CHT
CALL FUR(DERTIV,H,MJ)
NO 2315 I=H,H
CALL FUR(DERTIV,H,MJ,I)
TT(I)=DERTIV
WHITE(*,I),TT(I) ! SAVV DATA FOR CALCOMP
DO 2320 I=H,H
WRITE(*,I),TT(I)
CLOSE(UNIT=4,DISPOSE='SAVE')
CALL MIEUE(N,H,X,Y,TT)
2400 TYPE 2500
FORMAT(//,*1,,7X,' POSSO CONTINUAR, ENTAO? [S,N]-->')
ACCEPT 1500,SH
IF(SH.EQ.'S') GO TO 2550
IF(SH.EQ.'N') GO TO 2700
TYPE 1900
GO TO 2400
2550 TYPE *,*
NOVA CIMA...
CLOSE(UNIT=1)
NO 2555 I=1,300000
CONTINUE
DO TO 2650
ENTAO TCHAU, FORAO!
END
C***** ESSAS ROTINAS FAZEM OS DESENHOS NO DISPLAY E NO PAPER
C

```

```

C***** NORMALIZA UM OU DOIS VETORES INTER-RELACIONADOS EM AMPLITUDE
C
      SUBROUTINE NORMALIZA(M,N,X,Y,TF)
      COMMON/STAT/ ISTAT(1:N),X(1:N),Y(1:N),XNIF,YNIF,ETRIF
      DIMENSION X(1:N),Y(1:N),IP(1:N)
      INTEGER*2 ISTAT
      XMAY = X(N)
      YMAY = Y(N)
      XMV = X(1)
      YMV = Y(1)
      ERMV = TP(XMAY)
      TBMV = TP(YMAY)
      DO 100 I = 1:N
      IF (XMV.LE.X(I)) XMV = X(I)
      IF (YMV.GE.Y(I)) YMV = Y(I)
      IF (ERMV.LE.Y(I)) ERMV = Y(I)
      IF (TBMV.GE.X(I)) TBMV = X(I)
      100   CONTINUE
      DO 110 I=NM+1,NM
      IF (XMV.LE.TP(I)) XMV = TP(I)
      IF (YMV.GE.TP(I)) YMV = TP(I)
      110   CONTINUE
      IF (NM.EQ.1) THEN
      XMAY=XMV
      YMAY=YMV
      END IF
      XDIF = XMAY-XMV
      YMAY=YMV
      IF (YMAY.GE.0.0) YMAY=-YMAY
      ARMV=YMAY
      IF (ARMV.LE.TMV) ARMV=TMV
      ETDIF=ARMV-ARMV
      TYPE *,XMV,YMV,ENMV,ENAY,TMV,ARMV,ARAY,ETDIF='
      TYPE *,XMV,YMV,ENMV,ENAY,TMV,ARAY,ARAY,ETDIF
      PAUSE ', TA LEGAL? (PRESS C TO CONTINUE),
      RETURN
      END

C***** RESERVA TITULO NO RESERVO;
C
      SUBROUTINE RESERVE(N,M,X,Y,TT)
      DIMENSION PLOT(1:30),X(1:N),Y(1:N),TT(1:N)
      INTEGER*2 ISTAT
      COMMON/STAT/ ISTAT(1:N),XNIF,YNIF,XNIF,YNIF,ETRIF
      CHARACTER*130 TEV
      DATA F,Q,R,S,B,I'/E,'/','/','/','/','/','/','/','/
      IIS=1
      TYPE *,' RESERVA TITULO NO RESERVO;',
      ACCEPT 215,TEV
      FORMAT(6,130)
      WRITE(6,217) TEV
      FORMAT(130,A130,'/')
      IF ((N-H).GT.150) GO TO 111
      GO TO 123
      TYPE 112,NH-RD

```

```

C      SUBROUTINE CHOSKI
C      INCLUDE 'COMMON.FOR'
C
C      I = 1
C      LR(1) = SWEET(EN(1))
C      DO 10 J=1,1200
C
C      LJJ=1
C      LJJ = I * (I-1)/ 2 + J
C      XH = EN(LJJ)
C      GO TO 900
C
C      K = 1
C      XH = EN(LJJ)
C      LIK = I * (I-1) / 2 + K
C      LJK = J * (J-1) / 2 + K
C      XH = XH - EN(LIK) * EN(LJK)
C
C      K = K + 1
C      IF (K.LT.J) GO TO 900
C      IF (J.EQ.I) GO TO 1100
C      EN(LJJ) = XH / EN(LJJ)
C      J = J + 1
C      LJJ=LJJ+1
C      LJJ=J*(J+1)/2
C
C      GO TO 500
C
C      500   EN(LJJ) = SORT(XH)
C
C      I = I + 1
C      LJL = I * (I+1) / 2
C      IF (I.LE.MI) GO TO 400
C      RETURN
C
C      END
C
C***** SUBROUTINE INVERT
C
C***** SUBROUTINE EN (-1) COM A INVERSA DE L (-1)**-1
C
C      SUBROUTINE INVERT
C      INCLUDE 'COMMON.FOR'
C
C      I = 1
C      EN(1) = 1./EN(1)
C      DO 100 J=1,1100
C
C      K = J
C      XH = 0.
C
C      DO 400 LIK = 1 * (I-1) / 2 + K
C          LJK = K * (K-1) / 2 + J
C          XH = XH + EN(LIK) * EN(LJK)
C          K = K + 1
C          IF (LIK.I) GO TO 500
C          EN(LIJ) = XH/EN(LIJ)
C          J = J + 1
C          IF (J.LT.I) GO TO 500
C          EN(LII) = 1./EN(LII)
C
C      1100  I = I + 1
C          LJL = I * (I+1) / 2
C          IF (LJL.RD) GO TO 400
C
C***** CALCULA OS PARAMETROS FINAIS
C
C***** SUBROUTINE RESULT
C      INCLUDE 'COMMON.FOR'
C      DO 102 I=1,MI
C
C      XH=0.
C      DO 101 J=1,MI
C          IF (J.GT.I) K=I*(J-1)/2+1
C          IF (J.GE.J) K=I*(I-1)/2+1
C          XH=XHEN(K)*ATN(Y(J))
C          Z(J)=XH
C          CONTINUE
C
C      PRINT OUT SHIFTS
C
C      IF ((IUP-ILOW).LE.MI) GOTO 1390
C      FURM=FURM/(IUP-ILOW-MI)
C
C      101   MI=MI+1
C
C      102   IF (MI>10) 1390,1390,1395
C          TYPE 1400,(Z(M),K=MI,MI),FURM
C          FORMAT (M11.5,M11.5),Z(M,MI+5),Z(M,MI+5)
C          GO TO 1396
C          TYPE 1401,(Z(M),K=MI,MI+9)
C          FORMAT I10(1X,E11.5)
C          MI=MI-10
C          KI=KI+10
C
C      1395
C      1396
C      1397
C      1398
C      1399
C      1400
C      1401
C
C***** SUBROUTINE INVERSE
C      INCLUDE 'COMMON.FOR'
C      DO 2 I=1,MI
C      DO 2 J=1,I
C          LJL=I*(I-1)/2+J
C
C      XH=0.
C      DO 1 K=I,MI
C          LEI=K*(K-1)/2+I
C          LEJ=KI+I-J
C          XH=XHEN(LEI)*EN(LEJ)
C          ER(LIJ)=XH/EN(LIJ)
C          CONTINUE
C          RETURN
C
C      1
C      2
C
C***** SUBROUTINE SELECT
C      SELECT 1,2,0
C      SELECTIONS REGIAD RA CURVA A SER AJUSTADA

```

Valdeci Kessar

卷之三

卷之三

卷之三

COMMISSION STATEMENT ON THE SELECT COMMITTEE

ROUTINE SELECT(LIGHT)
COMMON/SYST/ LIST(11), HBLK, RBLK, YBLK, FBLK

```

CALL PLOT55(4,1,0,ISTAT)          ! SET VERTICAL LINE
CALL PLOT55(5,0,1,ISTAT)          ! SET HORIZONTAL LINE
DO 2 I = N,N
  IX = INT((X(I)+(-XH)))/XHIF) *511.0
  IY = INT((Y(I)+(AHW))/XHIF) *229.0
  IF(IX.EQ.,IOLD)GO TO 1
  IOLD=X
  CALL PLOT55(J,IX,IY,ISTAT)      !PLOT GRAF
  3 CONTINUE
  RETURN
  ENTRY CLGRAF
  CALL PLOT55(2,244512,,ISTAT)
END

C***** SUBROUTINE ERMARK
C
C***** SUBPROGRAMA PARA LER AS TECLAS "SHIFT LEFT E RIGHT"
C      NECESSARIO PARA POSICIONAR OS MARCADORES GRAFICOS
C
C***** NA VARIAVEL IPAS E COLOCANDO O NR. DE PASSOS A MOVER
C
C***** VALDECI MASSARO
C      SAD CARLOS, 25/02/82
C
C***** SUBROUTINE RDMARK(IPAS)
C      LOGICAL#1 BUF($)
C      CALL SUBRD(BUF)
C      IF(BUF(1).EQ.'15') THEN
C        IPAS=0
C        RETURN
C      END IF
C      DO 100 J=1,8
C        IF(BUF(J).EQ.'33')GO TO 200
C        IPAS=0
C      100  IF(J.EQ.1)THEN
C          IPAS=1
C        ELSE
C          RECODE(J-1,300,BUF(1),ERR=32) IPAS
C          FORMAT(1,J-1)
C        END IF
C        IF(BUF(J+1).EQ.'10')IPAS=-IPAS
C        RETURN
C        TYPE $,INPUT ERROR ## TRY AGAIN
C        GO TO 31
C      200  END IF
C
C***** SUBROUTINE SRDIN FAZ A LEITURA DOS CARACTERES
C
C***** VASIO TESTPROGRAM
C      See Carlos 4-JUN-1981 J.SLAES
C      This Progra* was written to understand the behavior
C      of a few I/O directives called in 'MAX fortran.
C

```

```

SUBROUTINE SUBRD(BUF)
LOGICAL#1 BUF(8),LOGNM(63)
CHARACTER#63 LOGNM
INTEGER#4 RLB,WLB,SUC,NEVT,SYSS$ASSIGN,SYSS$DOWN,STAT,
1 SETCAR,REACAR
INTEGER#2 CHRM,IOSR(4),PERMCAR(4),TEMPCAR(4)
EQUIVALENCE (LOGNM,LOGNM(1))
PARAMETER (RLB=.3A%,WLB=.20%,SUC=.1%,SETCAR=.23%,%
1 REACAR=.27%,%
DATA ISTART/0/
C      PROGRESS!!!
C      DO 11 J = 1,8
  11   BUF(J) = 0
  IF(ISTART.NE.0)GO TO 7
  ISTART=1
  STAT=SYSS$DOWM('SYSS$INPUT',1,L,LOGNM,,,)
  STAT=SYSS$ASSIGN(LOGNM(1:J),CHAN,,)
  STAT=SYSS$DOWM('LOGNM(1:J),CHAN,,')
  IF(STAT.NE.SUC) STOP 'ERROR ON INPUT'
  STAT=SYSS$DOWM('VAL(CHAN)',VAL(SETCAR),IOSR,,TEMPCAR,,,,)
  IF(STAT.NE.SUC)TYPE $,'REACAR CHARACTERIST. PROBLEMS'
  DO 34 J=1,4
  TEMPCAR(J)=PERMCAR(J)
  34
  STAT=SYSS$DOWM('VAL(CHAN)',VAL(SETCAR),IOSR,,TEMPCAR,,,,)
  IF(STAT.NE.SUC)TYPE $,'PROBLEMS WITH SETMORE'
  CONTINUE
  7
  HBYT = 8
  STAT = SYSS$DOWM('VAL(CHAN)',VAL(RLB),IOSR,,BUF,
  12VAL(HBYT),,,)
  IF(STAT.NE.SUC) STOP 'ERROR ON READ'
  IF(BUF(1).EQ.15) GO TO 1000
  RETURN
  1000
  STAT=SYSS$DOWM('VAL(CHAN)',VAL(SETCAR),IOSR,,TEMPCAR,,,,)
  IF(STAT.NE.SUC)TYPE $,'PROBLEMS WITH SETMORE'
  ISTART=0
  RETURN
C*****
C***** SUBROUTINE FILRNH(UNIT,STRING)
C      THIS SUBROUTINE ASSIGNS A FILENAME TO A LOGICAL UNIT
C      UNIT = LOGICAL UNIT NUMBER TO USE
C      STRING = TEXT STRING TO TYPE WITH THE QUESTION
C      JAN F. W. SLAETS
C
C***** SUBROUTINE FILRNH(UNIT,STRING)
C      ACCEPT 101,FIL
C      CHARACTER#40 FIL
C      UNIT = LOGICAL UNIT NUMBER
C      STRING#32 STRING
C      TYPE 100,STRING
C      100  FORMAT('4FILENAME FOR ',A,' : ')
C
C***** SUBROUTINE FILRN(A)
C      IFNL=INDEX(FIL,',')-1
C      IF(IFNL.LT.1)GO TO 1000
C      CALL ASSIGN(1,UNIT,FIL,IFNL)
C
C***** RETURN
C

```