

Análise Qualitativa da Ressonância Paramagnética Eletrônica

PAULO MURILO CASTRO DE OLIVEIRA

Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica, C.P. 38071 Rio de Janeiro, RJ

Recebido em 25 de maio de 1979

Qualitative features of the Electron Paramagnetic Resonance phenomena (EPR) are described, for didactical purposes.

É feito um estudo qualitativo do fenômeno de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), para fins didáticos.

1. INTRODUÇÃO

O fenômeno de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) tem tido uma vasta gama de aplicações, em particular na Física do Estado Sólido Experimental. Apesar de ser um fenômeno de natureza quântica, sua compreensão não depende de vastos conhecimentos da Teoria Quântica, mas apenas de pequenas informações tais como a existência de duas projeções possíveis para o spin de um elétron, o conceito de vida média relacionado com probabilidade de transição, etc.

Por outro lado, a compreensão do fenômeno de RPE é muito valiosa como subsídio para a compreensão das manifestações quânticas da matéria.

Na seção 2 é apresentado um estudo teórico de RPE, enquanto na seção 3 é mostrado um arcabouço das técnicas experimentais de uso corrente.

Os argumentos clássicos a respeito do movimento de um momento magnético $\vec{\mu}$ (na seção 2) são justificados porque se pretende apenas a-

valiar sua contribuição para a média $\langle \vec{\mu} \rangle$, relacionada com a magnetização \mathcal{M} .

2. TEORIA

Consideremos, inicialmente, uma amostra de N elétrons livres que interagem fracamente uns com os outros, em equilíbrio térmico à temperatura T . As duas componentes possíveis para o spin de cada elétron - segundo um eixo arbitrário - correspondem à mesma energia, portanto há metade dos elétrons com projeção $m_s = +1/2$ e outra metade com $m_s = -1/2$.

Se aplicarmos um campo magnético estático B_0 na direção Z , será acrescentado à Hamiltoniana livre um termo $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$.

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (1)$$

$$\vec{\mu} = -\gamma \vec{S} \quad (2)$$

$$\gamma = g \frac{e}{2m} > 0 \quad (3)$$

O vetor $\vec{\mu}$ é o momento magnético do elétron que pode ter, assim como o spin \vec{S} , duas projeções segundo o eixo Z . A energia dos elétrons com $m_s = +1/2$ é aumentada, enquanto a dos elétrons com $m_s = -1/2$ é diminuída pela aplicação do campo, como ilustra a figura 1.

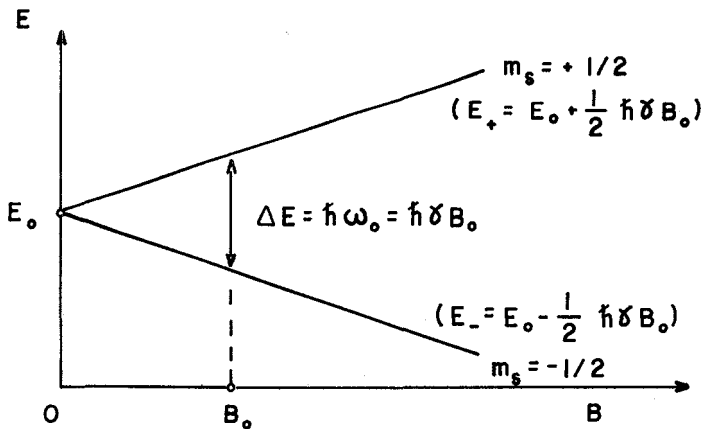


Fig. 1.

O desdobramento em dois níveis dá origem à magnetização da amostra, como será visto adiante, porque a população do nível de menor energia passa a ser maior do que a do outro nível (eram iguais sem o campo).

A equação de movimento de cada spin é obtida através do torque exercido pelo campo magnético:

$$\vec{\mu} \times \vec{B} = \frac{d\vec{\phi}}{dt} \quad (4)$$

Usando a equação (2), temos:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = -\gamma \vec{\mu} \times \vec{B} = N_0 \quad (5)$$

Pela equação (5) podemos notar que $\vec{\mu}$ será um vetor de módulo constante - porque é perpendicular à sua própria derivada - e que sua projeção segundo o eixo Z é também constante - porque a derivada também é perpendicular a \vec{B} . Concluímos, então, que $\vec{\mu}$ processiona em torno do campo \vec{B} aplicado.

A figura 2 mostra o movimento de um spin no nível de mais alta energia, e a figura 3, o de outro spin no nível mais baixo. Em qualquer

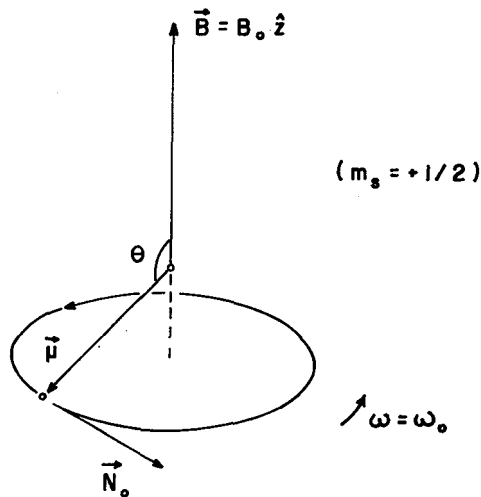


Fig.2

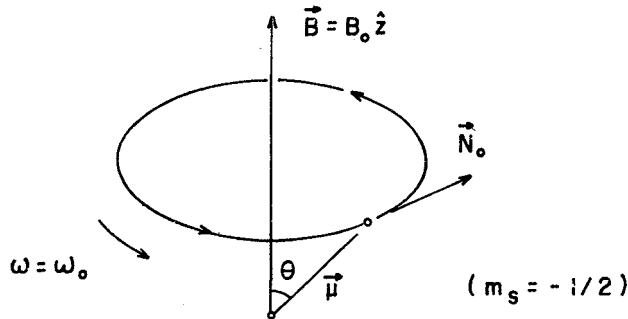


Fig. 3

dos dois casos, a ponta do vetor descreve um movimento circular de raio $r = \mu \sin \theta$ e velocidade $v = \gamma \mu B_0 \sin \theta$. A velocidade angular será:

$$\omega = \frac{v}{r} = \gamma B_0 = \omega_0 \quad (6)$$

Este valor $\omega_0 = \gamma B_0$ é conhecido como frequência de precessão de Larmor, e corresponde à diferença $\Delta E = \hbar \omega_0$ entre os dois níveis energéticos.

A magnetização da amostra é definida como a soma de todos os momentos magnéticos:

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i = N \langle \vec{\mu} \rangle \quad (7)$$

Uma vez aplicado o campo magnético na direção Z , todos os spins irão precessionar com a frequência de Larmor, *porém com fases aleatoriamente distribuídas*. Desta forma, a componente horizontal de $\langle \vec{\mu} \rangle$ é nula, e a magnetização terá a mesma direção do campo aplicado. Como o nível mais populado é aquele em que a componente Z de $\vec{\mu}$ tem o mesmo sentido de \vec{B} (figura 3), este nível contribui mais fortemente para a média $\langle \vec{\mu} \rangle$. Assim, a magnetização tem o mesmo sentido que o campo aplicado \vec{B} .

Denominemos n_+ e n_- as populações dos níveis de mais alta e mais baixa energia, respectivamente, e n_+^0 e n_-^0 seus valores no equilíbrio térmico. Se a temperatura for alta o suficiente para podermos usar a estatística clássica, na prática, maior que 10^3 K, temos:

$$\frac{n_+^0}{n_-^0} = e^{-\Delta E/\kappa T} \quad (8)$$

Antes porêm de atingir o equilíbrio térmico, as populações n_+ e n_- variam no tempo segundo as equações (9) e (10):

$$\frac{dn_+}{dt} = \omega_{\uparrow}^0 n_- - \omega_{\downarrow}^0 n_+ \quad (9)$$

$$\frac{dn_-}{dt} = \omega_{\downarrow}^0 n_+ - \omega_{\uparrow}^0 n_- \quad (10)$$

Os valores ω_{\uparrow}^0 e ω_{\downarrow}^0 são as probabilidades de transição. Em cada equação, a primeira parcela representa a taxa de chegada de eletrons ao nível correspondente, e a segunda, a taxa de saída do mesmo.

No equilíbrio térmico, n_+ e n_- se estabilizam nos valores n_+^0 e n_-^0 , respectivamente, e as derivadas em (9) e (10) se anulam. Usando (8), temos:

$$\frac{n_+^0}{n_-^0} = \frac{\omega_{\uparrow}^0}{\omega_{\downarrow}^0} = e^{-\Delta E/\kappa T} \quad (11)$$

A magnetização será proporcional à diferença de populações:

$$M \propto n = n_- - n_+ \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= 2 \omega_{\downarrow}^0 n_+ - 2 \omega_{\uparrow}^0 n_- = 2 \omega_{\downarrow}^0 \{n_+ - n_- e^{-\Delta E/\kappa T}\} = \\ &= 2 \omega_{\downarrow}^0 \{ (1 - e^{-\Delta E/\kappa T}) n_- - n \} \end{aligned} \quad (13)$$

No equilíbrio, a diferença n se estabiliza num certo valor e a derivada em (13) se anula:

$$n^0 = (1 - e^{-\Delta E/\kappa T}) n_-^0 \approx \frac{\Delta E}{\kappa T} n_-^0 \approx \frac{\Delta E}{\kappa T} \frac{N}{2} = N \frac{\hbar \gamma}{2 \kappa T} B_0 \quad (14)$$

As aproximações em (14) são válidas quando $\Delta E \ll \kappa T$, e portanto $n^0 \ll N$. Na prática observa-se que a diferença n^0 entre as populações é realmente muito menor do que o número total N de spins, por-

que as magnetizações observadas são muitíssimo menores do que o valor máximo que se poderia obter se todos os spins se alinhassem com o campo. A equação (14) mostra ainda que a magnetização será proporcional ao inverso da temperatura (lei de Curie).

Como $n_{\pm} \approx n_{\pm}^0 \approx N/2$, podemos substituir (na equação (13)) n_{\pm} por n_{\pm}^0 , e usar a primeira igualdade de (14):

$$\frac{dn}{dt} \approx 2 \omega_{\downarrow}^0 \{ (1 - e^{-\Delta E/kT}) n_{\pm}^0 - n \} = 2 \omega_{\downarrow}^0 (n_{\pm}^0 - n) = \frac{n_{\pm}^0 - n}{T_1} \quad (15)$$

$$T_1 = \frac{1}{2 \omega_{\downarrow}^0} \quad (16)$$

O tempo T_1 definido pela equação (16) é o tempo de relaxação térmica do sistema, uma medida da demora observada na resposta do sistema à aplicação de um campo magnético.

A equação (15) pode ser escrita para a magnetização, se nos lembrarmos de (12):

$$\frac{dM}{dt} = \frac{M_0 - M}{T_1} \quad (17)$$

A magnetização vale:

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

$$M_x = M_y = 0 \quad (18)$$

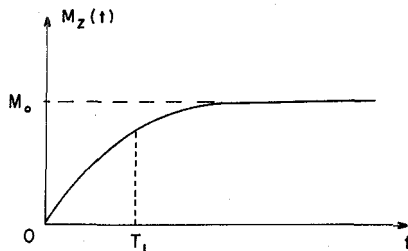


Fig.4

O valor final M_0 da magnetização é proporcional ao campo aplicado B_0 , através de uma constante denominada suscetibilidade magnética.

$$M_0 = \chi_0 B_0 \quad (19)$$

A suscetibilidade magnética χ_0 é inversamente proporcional à temperatura, segundo (14).

Passemos a considerar agora um novo campo magnético \vec{B}_1 , aplicado à amostra perpendicularmente ao campo estático \vec{B}_0 , e girando com velocidade angular regulada para ser igual à frequência de Larmor ω_0 . Este campo pode ser obtido através da incidência de uma radiação eletromagnética circularmente polarizada e se propagando na direção Z. O campo magnético total será dado pela equação (20):

$$\vec{B} = B_1 \cos \omega_0 t \hat{x} + B_1 \sin \omega_0 t \hat{y} + B_0 \hat{z} \quad (20)$$

Na figura 5 tomamos dois spins particulares: um girando instantaneamente em fase com \vec{B}_1 , e outro $\vec{\mu}'$ diametralmente oposto a $\vec{\mu}$. Além do "torque" $\vec{N}_0 = -\gamma \vec{\mu} \times \vec{B}_0$, temos um acréscimo $\vec{N}_1 = -\gamma \vec{\mu} \times \vec{B}_1$ atuando sobre $\vec{\mu}$ (ou $\vec{\mu}'$). A figura deixa claro que o "torque" total $\vec{N}_0 + \vec{N}_1$ é menor do que \vec{N}_0 no caso do spin $\vec{\mu}$ que tem, portanto, velocidade angular menor do que ω_0 , naquele instante. O spin $\vec{\mu}$ se atrasa em relação a \vec{B}_1 . No caso da spin $\vec{\mu}'$ ocorre o contrário, e este se adianta diminuindo sua defasagem em relação a \vec{B}_1 . A inclusão do campo \vec{B}_1 girando com velocidade de ω_0 fornece uma referência de fase para a precessão dos spins. Como consequência, a componente horizontal da magnetização deixa de ser nula, como veremos a seguir, na figura 6.

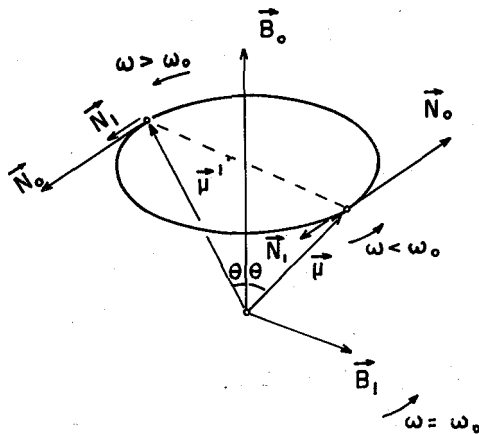


Fig.5

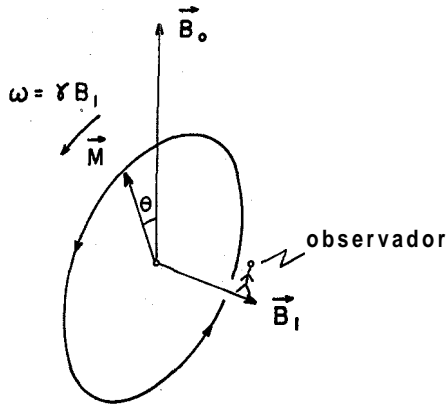


Fig.6

Para um observador que se coloque em cima do vetor \vec{B}_1 (girando com ele), a magnetização passará a se mover em torno de \vec{B}_1 com velocidade angular $\omega = \gamma B_1$, como mostra a mesma figura.

Para um observador externo parado no laboratório, o movimento de \vec{M} é a superposição do movimento da figura 6 com o giro em torno de \vec{B}_0 com velocidade angular ω_0 , que resulta na trajetória da figura 7. É uma espiral sobre a superfície da esfera do raio M_0 . Como em geral temos $B_1 \ll B_0$, o passo da espiral é bem pequeno e o vetor varre toda a superfície da esfera. A espiral começa no ponto $+M_0$ do eixo \hat{z} e desce até o ponto $-M_0$ do mesmo eixo. Desta posição o vetor \vec{M} começa o movimento de retorno segundo uma nova espiral, desta vez ascendente, até o ponto de partida $+M_0$ do eixo z , e então o movimento se repete, e assim periodicamente.

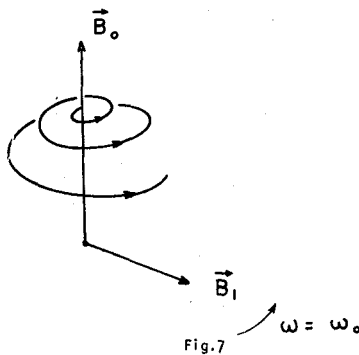
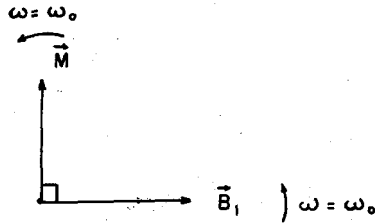


Fig.7

fase ascendente
vista de cima



liberação de
energia

Fig.8

Na fase descendente, a energia magnética do sistema está aumentando juntamente com o ângulo θ da figura 6, como se deduz das equações (1) e (7). Nesta fase, a componente horizontal de \vec{M} gira atrasada em relação a \vec{B}_1 , como mostra a figura 8. O campo magnético \vec{B}_1 está fornecendo energia ao sistema.

Na fase ascendente, a energia absorvida é devolvida ao campo, e a componente horizontal de \vec{M} gira adiantada em relação a \vec{B}_1 , como mostra a figura 9.

A análise precedente se baseou na variação de \vec{M} dada pela equação (5) que se transforma em (21) através da definição (7).

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times \vec{B} \quad (21)$$

A equação de movimento (21), para o campo dado em (20), dá origem ao movimento espiralado de M , e ao vai-e-vem da energia descri-

fase descendente
vista de cima

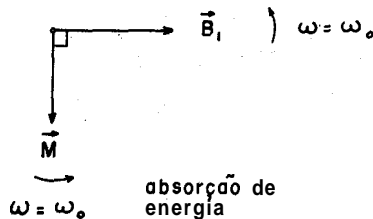


Fig.9

tos previamente. Esta equação não está completa porque estão faltando termos de relaxação como o da equação (17). Estes termos estão relacionados com *outro* tipo de absorção de energia: a relaxação da rede. A energia é absorvida do campo \vec{B}_1 e encaminhada à rede através da criação de fonons. Esta energia *não volta* ao campo magnético. Com efeito, se introduzirmos algum tipo de "atrito" no movimento descendente da figura 7, este deixa de ser espiralado e se estabiliza num círculo em torno de \vec{B}_0 .

Na figura 10, o "torque" $\vec{N}_1 = -\gamma \vec{M} \times \vec{B}_1$, responsável pelo movimento descendente, é consumido pelo "atrito". Sobra apenas o "torque" $\vec{N}_0 = -\gamma \vec{M} \times \vec{B}_0$ que dá origem ao movimento de precessão de M em torno de B , mantendo o valor de θ constante. A energia magnética da amostra não se modifica, mas a energia fornecida pelo campo \vec{B}_1 é consumida pelo "atrito".

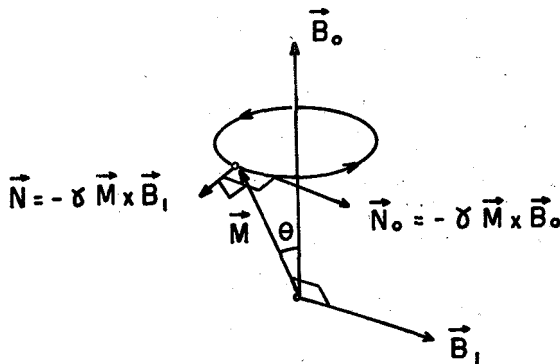


Fig. 10

Acrescentando termos do tipo (17) à equação (21), obtemos as equações de Bloch (22).

$$\begin{aligned}
 \frac{dM_z}{dt} &= -\gamma (\vec{M} \times \vec{B})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \\
 \frac{dM_x}{dt} &= -\gamma (\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \\
 \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma (\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2}
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

Tomamos a precaução de retirar M_0 das componentes horizontais e também de introduzir um novo parâmetro T_2 diferente de T_1 , em princípio, para as mesmas componentes. A interpretação deste parâmetro T_2 será estudada mais tarde, mas por hora podemos compreender que *não* se trata de um tempo de relaxação, relacionado com alguma probabilidade de transição, como era o caso de T_1 na equação (16). *Não* há nenhuma outra probabilidade de transição na nossa análise que pudesse se relacionar com T_2 .

Generalizaremos também o campo girante \vec{B} , permitindo que sua frequência seja diferente de ω_0 , com na equação (23).

$$\vec{B} = B_1 \cos \omega t \hat{x} + B_1 \sin \omega t \hat{y} + B_0 \hat{z} \quad (23)$$

Segundo a nossa análise qualitativa, espera-se como solução das equações de Bloch (22) para o campo (23), um vetor magnetização cuja componente vertical se estabilize num valor menor do que M_0 , e cuja componente horizontal acompanhe o giro de \vec{B}_1 com um certo atraso em relação a este último. Caso a frequência de \vec{B}_1 seja igual a ω_0 , este atraso deve ser de 90° , como já analisamos.

Para facilitar a resolução das equações (22), é conveniente introduzir as combinações (24) das componentes horizontais de \vec{M} .

$$\begin{aligned} M_+ &= M_x + i M_y \\ M_- &= M_x - i M_y \end{aligned} \quad (24)$$

Combinando as duas últimas equações de Bloch, temos:

$$\frac{dM_+}{dt} = -\gamma \{ (\vec{M} \times \vec{B})_x + i (\vec{M} \times \vec{B})_y \} - \frac{M_+}{T_2} \quad (25)$$

Manipulando as componentes do produto vetorial e usando a equação (6), temos:

$$\frac{dM_+}{dt} + \left(\frac{1}{T_2} - i\omega_0 \right) M_+ = -i\gamma M_z B_1 e^{i\omega t} \quad (26)$$

A solução de (26) é do tipo $M_+ = n e^{i\omega t}$, logo $\frac{dM_+}{dt} = i\omega M_+$. Resolvendo:

$$M_+ = -i \frac{\gamma M_z T_2}{1 + i(\omega - \omega_0)T_2} B_1 e^{i\omega t} \quad (27)$$

Costuma-se definir a suscetibilidade magnética transversal como a razão entre M_+ e $B_1 e^{i\omega t}$.

$$\begin{aligned} \chi_1 &= -i \frac{\gamma M_z T_2}{1 + i(\omega - \omega_0)T_2} \\ \operatorname{Re} \chi_1 &= \frac{\gamma M_z T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \\ \operatorname{Im} \chi_1 &= -\frac{\gamma M_z T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \end{aligned} \quad (28)$$

O fato de a parte imaginária de χ_1 ser obrigatoriamente negativa indica que o vetor \vec{M} gira com atraso em relação a \vec{B}_1 , como esperávamos. O fato de a parte real de χ_1 se anular para $\omega = \omega_0$ indica que este atraso é de 90° , neste caso, como também esperávamos.

O módulo da componente horizontal do vetor \vec{M} é:

$$M_1 = |M_+| = \frac{\gamma M_z T_2}{\{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2\}^{1/2}} B_1 \quad (29)$$

O valor de χ_1 pode ser escrito na forma:

$$\begin{aligned} \chi_1 &= \frac{M_1}{B_1} e^{-i\psi} \\ 0 &< \psi < \pi \\ \operatorname{tg} \psi &= \frac{1}{T_2(\omega_0 - \omega)} \end{aligned} \quad (30)$$

Os valores de M_+ , M_x e M_y :

$$M_+ = M_1 e^{i(\omega t - \psi)}$$

$$M_x = M_1 \cos(\omega t - \psi) \quad (31)$$

$$M_y = M_1 \sin(\omega t - \psi)$$

A figura 11 mostra a magnetização da amostra (vista de cima) em resposta ao campo de uma onda eletromagnética de frequência menor do que ω_0 , circularmente polarizada. A figura 12 é equivalente, para uma onda de frequência maior do que ω_0 .

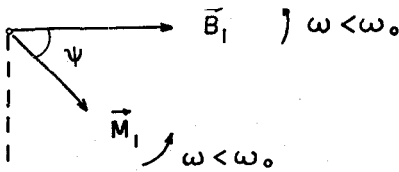


Fig. 11

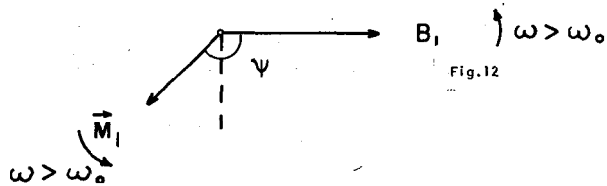


Fig. 12

Para a resolução da primeira equação de Bloch (22), note-se que a componente vertical do produto vetorial vale $M_1 B_1 \sin \psi$. O valor de $\sin \psi$ pode ser obtido das equações (30):

$$\sin \psi = \frac{1}{\{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2\}^{1/2}} \quad (32)$$

A primeira equação de Bloch fica:

$$\begin{aligned} \frac{dM_z}{dt} + \alpha M_z &= \frac{M_0}{T_1} \\ \alpha &= \frac{1}{T_1} + \frac{\gamma^2 T_2 B_1^2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \end{aligned} \quad (33)$$

Admitindo como condição inicial $M = 0$ para $t = 0$, a solução é

$$M_z = \frac{M_0}{\alpha T_1} (1 - e^{-\alpha t}) \quad (34)$$

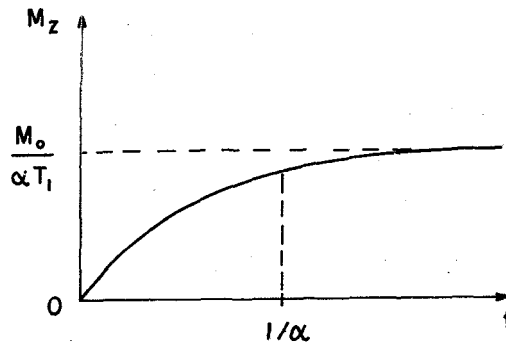


Fig.13

Se compararmos a figura 13 com a figura 4, notamos que o valor final da componente vertical da magnetização diminuiu, porque $\alpha T_1 > 1$, como esperávamos, e também que a relaxação se faz mais rapidamente.

Podemos voltar à equação (29) e reescreve-la usando (32):

$$M_1 = \gamma M_z T_2 B_1 \text{ sen } \psi \quad (35)$$

Como o valor de $\text{sen } \psi$ em (32) é efetivamente nulo quando $|\omega - \omega_0| \gg 1/T_2$, a componente horizontal de \vec{M} só aparece se a frequência da onda for próxima da de Larmor ω_0 . O parâmetro $A\omega = 1/T_2$ é uma medida da largura da faixa de frequências em que efetivamente ocorre o fenômeno de ressonância. Em princípio, o valor de T_2 deveria ser infinito, e a ressonância só ocorreria para frequência ω exatamente igual a ω_0 . Na prática isto não ocorre porque a componente estática do campo "responsável pelo valor de ω_0 " não é apenas a parcela B_0 externa, mas há flutuações devidas aos campos internos da amostra. Numa rede rígida,

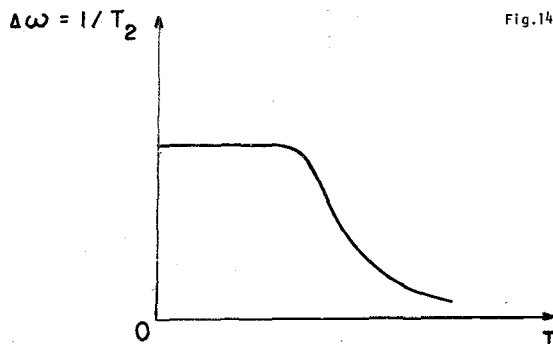


Fig.14

alguns spins se localizam em regiões em que a componente estática do campo é maior do que B_0 : estes entrarão em ressonância com uma onda eletromagnética de frequência maior do que ω_0 . Para outros, a componente estática é menor do que B_0 : a frequência de ressonância é menor do que ω_0 . Na prática, as redes não são rígidas e a diferença ΔB entre o campo estático e B_0 num dado sitio do material flutua no tempo. Admitamos que tal flutuação se dê, em média, a intervalos de tempo τ . Caso τ seja muito maior do que $\gamma \Delta B$ os spins permanecem com seus campos estáticos, cada um no seu sitio, o tempo suficiente para haver defasagem considerável entre aqueles de maiores frequências ($\omega > \omega_0$) e os mais lentos ($\omega < \omega_0$). Se aumentarmos a temperatura da amostra gradativamente de forma a diminuir o valor de τ , atingiremos uma situação em que $\tau < \gamma \Delta B$. Neste caso, os spins que entram em ressonância nos dois extremos da faixa de frequências não conseguem mais se defasar uns dos outros, uma vez que o campo estático flutua antes disto. Como consequência, a largura da faixa de ressonância diminui consideravelmente a partir de uma dada temperatura, nos moldes da figura 14.

O parâmetro T_2 pode ser interpretado então como um tempo de defasagem entre os vários spins, já que a frequência de giro não é a mesma para todos.

Para o cálculo da potência absorvida, voltaremos ao conceito de suscetibilidade magnética transversal (28). Os vetores que temos tratado com o uso da letra B são, na verdade, campos magnéticos livres, e deveríamos, a rigor, ter usado a letra H para designá-los. A absorção de energia está ligada com a impedância Z do sistema - mais precisamente com a parte real de Z que é a "resistência".

$$Z = R + i\omega L \quad (36)$$

A inclusão do campo girante \vec{B}_1 modifica o fluxo de campo magnético, e consequentemente a indutância L do sistema. Lembrando que $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$, notamos que L fica multiplicada por um fator $1 + 4\pi\chi_1$. A parte real de χ_1 modificará a parte imaginária de Z , enquanto a parte imaginária de χ_1 modificará a parte real de Z , ou seja, modificará a "resistência" R dando origem à absorção. Como a parte imaginária de χ_1 é negativa, a "resistência" aumentará.

$$\Delta R = \omega L \{4\pi \{-Im\chi_1\}\} = 4\pi\omega L \frac{\gamma M_z^T T_2}{1+(\omega-\omega_0)^2 T_2^2} \quad (37)$$

A equação (37), deduzida de (36) e (28), dá o acréscimo da "resistência" do sistema. A potência absorvida por "efeito de Joule" vale:

$$P = \Delta R i^2 = 8\pi\omega \left\{\frac{1}{2} L i^2\right\} \frac{\gamma M_z^T T_2}{1+(\omega-\omega_0)^2 T_2^2} \quad (38)$$

O termo entre chaves na equação (38) é a energia armazenada no campo e deve ser substituído por $\frac{1}{8\pi} \int B_1^2$ porque a "corrente" i é apenas um artifício de cálculo.

$$P = \omega f B_1^2 \frac{\gamma M_z^T T_2}{1+(\omega-\omega_0)^2 T_2^2} = \frac{\gamma \omega M_z^T T_2}{1+(\omega-\omega_0)^2 T_2^2} B_1^2 V \quad (39)$$

O valor V de (39) é o volume onde há o campo B , considerado com módulo uniforme. A potência absorvida por unidade de volume na amostra será finalmente:

$$P = \frac{\gamma \omega M_z^T T_2}{1+(\omega-\omega_0)^2 T_2^2} B_1^2 \quad (40)$$

A curva da figura 15 é uma Lorentziana centrada em ω_0 . A largura da linha a meia altura é $1/T_2$. Toda a análise que foi feita é válida em termos quânticos, embora tenhamos usado alguns argumentos clássicos em relação ao vetor \vec{M} que é proporcional ao valor médio de $\vec{\mu}$.

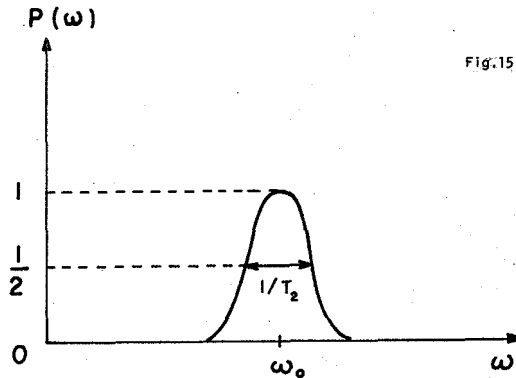


Fig.15

Para um dado spin, trajetórias como o da figura 7 não têm sentido, e a mudança da componente Z se faz de forma discreta. Um spin que esteja no estado de mais baixa energia (figura 3) tem uma probabilidade adicional de passar para o nível de mais alta energia (figura 2), através da absorção de um foton, uma vez ligado o campo \vec{B}_1 . Então a população do nível de mais alta energia aumenta um pouco em relação ao seu valor de equilíbrio na presença exclusiva de B_0 . Assim, a incidência de retornos ao nível fundamental também aumenta e o excesso de energia daí decorrido é repassado à rede de forma irreversível.

Na figura 16, a seguir, v_{\downarrow}^0 e v_{\downarrow}^1 são os números de retornos por unidade de tempo apenas com o campo estático, e com o acréscimo da campo girante, respectivamente. É claro que $v_{\downarrow}^1 > v_{\downarrow}^0$.

$$\begin{array}{cc}
 \frac{n_+^0}{\text{---}} & \frac{n_+^1 (>n_+^0)}{\text{---}} \\
 \\
 \frac{n_-^0}{\text{---}} & \frac{n_-^1 (<n_-^0)}{\text{---}} \\
 \\
 \vec{B} = \vec{B}_0 & \vec{B} = \vec{B}_0 = \vec{B}_1 \\
 \\
 v_{\downarrow}^0 = W_{\downarrow}^0 n_+^0 = \frac{n_+^0}{2T_1} & v_{\downarrow}^1 = W_{\downarrow}^0 n_+^1 = \frac{n_+^1}{2T_1}
 \end{array}$$

Figura 16

Como a diferença de populações $n^1 = n_-^1 - n_+^1$ com o acréscimo do campo girante é menor que $n^0 = n_-^0 - n_+^0$ no caso do campo estático, sozinho, a componente Z da magnetização também diminui, concordando com as análises anteriores.

Finalmente, para reenfatar que o fenômeno da ressonância só ocorre numa faixa de frequências de largura $1/T_2$ em torno de ω_0 , mostramos o gráfico polar da equação (35).

A ponta do vetor \vec{M}_1 se desloca sobre o círculo da figura 17 na medida em que mudamos a frequência ω do campo girante (e consequentemente o ângulo ψ , através de (30) ou (32)). O maior valor para a compo-

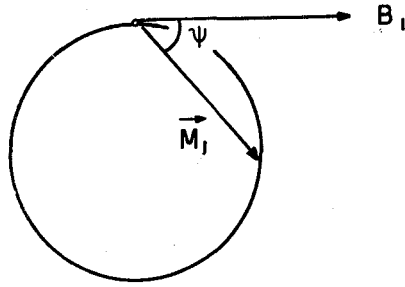


Fig.17

nente horizontal M da magnetização corresponde à máxima absorção e ocorre quando ψ é 90° , ou seja, quando $\omega = \omega_0$.

Se $|\omega - \omega_0| \gg 1/T_2$ o valor de ψ é nulo ou 180° e, em qualquer dos casos, o comprimento de M_1 se anula e não há absorção.

3. EXPERIÊNCIA

É mais fácil mudar o valor do campo estático \vec{B}_0 e, consequentemente a frequência de Larmor ω_0 , do que a frequência da onda ω . É isto que se faz na prática.

Antes de medir a curva de absorção de uma amostra, é necessária a preparação de uma cavidade ressonante na qual será colocada a amostra. Esta cavidade é uma caixa que seleciona e absorve uma dada frequência de uma onda eletromagnética incidente. A grosso modo, observa-se o espectro de reflexão da cavidade (com a amostra dentro, mas o campo magnético estático desligado) e depois liga-se este campo aumentando-o gradativamente. Quando o espectro de reflexão - que na prática é previamente zerado por um mecanismo de controle automático que descreveremos mais tarde - se modificar, isto significa que a amostra está sendo capaz de absorver energia.

A frequência escolhida para a onda eletromagnética incidente varia com o tipo de interação que se deseja medir. Para interação Zeeman eletrônica, a ordem de grandeza típica de AB é 10^{-3} eV, o que corresponde a frequência da ordem de 10^{10} Hz, ou comprimento de onda da ordem de centímetros (micro-onda). Para interações magnéticas hiperfi-

nas, ΔE vale 10^{-4} eV a frequência é da ordem de 10^9 Hz e o comprimento de onda 10 cm. Para interações Zeeman nucleares, ΔE é 10^{-6} eV, frequência $\sim 10^7$ Hz e comprimento de onda ~ 10 m (radiofrequência). Os campos estáticos utilizados são da ordem de 10^4 Gauss.

A onda eletromagnética é gerada num aparelho denominado Klystron e incide na cavidade. Esta reflete a onda incidente mas absorve a parte **que** tiver uma determinada frequência característica, como mostram as figuras 18 e 19. Ainda não é a amostra que está absorvendo, e o campo estático ainda está desligado.

Os espectros das figuras 18 e 19 podem ser obtidos em osciloscópios através de uma árvore de quatro pernas mostrada na figura 20. Esta árvore **não** deixa passar radiação de uma perna para a oposta, dividindo a que vem de uma determinada perna entre as duas adjacentes.

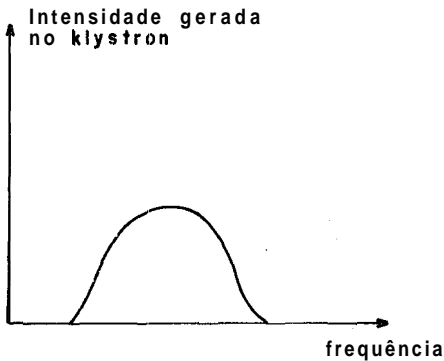


Fig.18

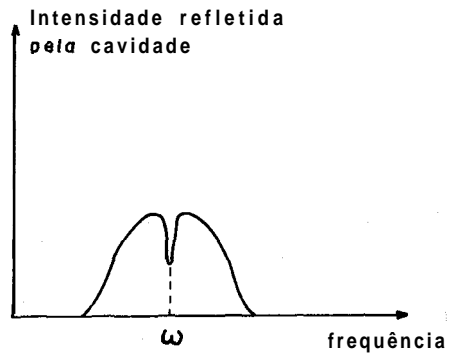


Fig.19

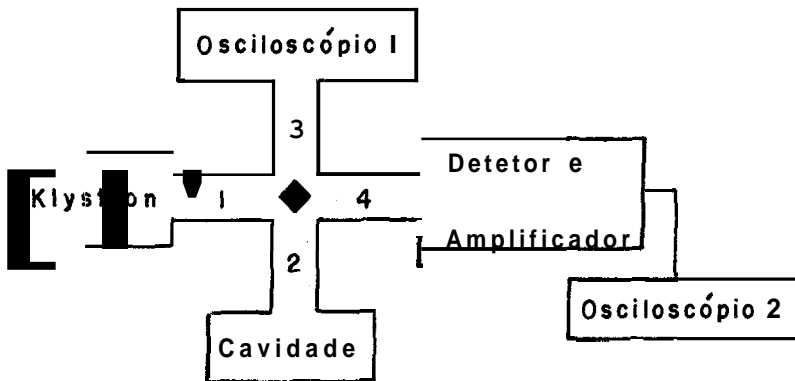


Fig.20

No osciloscópio 1 recebe-se diretamente a figura 18, através do caminho 1-3. No osciloscópio 2 recebe-se a figura 19, através do caminho 1-2-CAVIDADE-2-4DETECTOR AMPLIFICADOR. Ao passar pela cavidade, a onda perde parcialmente sua componente de frequência ω caracterizada pela cavidade. A primeira providência consiste em fazer com que esta perda passe a ser total, ajustando a frisa (abertura por onde penetra a onda) da cavidade. Depois de tomada tal providência diz-se que a cavidade está casada. O que se observa no osciloscópio 2 é a figura 21.

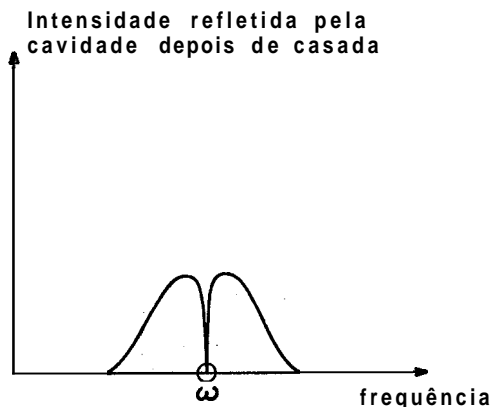


Fig.21

A frequência ω selecionada pela cavidade é na verdade uma faixa tão estreita quanto melhor for a qualidade da cavidade, característica que é medida por um fator Q adimensional.

$$Q = \omega \frac{\text{energia armazenada}}{\text{potência dissipada}} \quad (41)$$

Se a frequência da onda gerada no Klystron puder ser mantida igual a ω , o detetor não receberá impulsos e o que se observará no osciloscópio 2 será simplesmente nada, ou seja, uma reta horizontal. Isto é possível através de um mecanismo automático de realimentação. Introdz-se uma voltagem de modulação no Klystron, de frequência fixa 10 KHz (muito menor do que ω) e fase conhecida. Desta forma a frequência emitida pelo Klystron oscila com frequência 10 KHz em torno de um valor médio que se pretende igualar a ω . Se este valor médio já for o próprio ω , a resposta da cavidade terá frequência de 20 KHz, como mostra a fi-

gura 22 onde o pico de absorção da cavidade é a ampliação do pequeno círculo da figura anterior, visto ao contrário

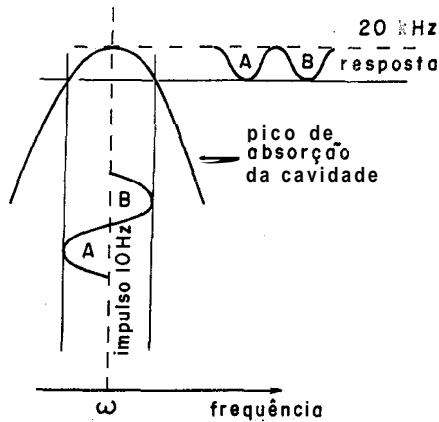


Fig.22

Se o valor em torno do, qual está oscilando (com 10 KHz) a frequência emitida pelo Klystron for um pouco menor do que ω a resposta da cavidade é mostrada na figura 23. Se for um pouco maior do que ω , a resposta é mostrada na figura 24.

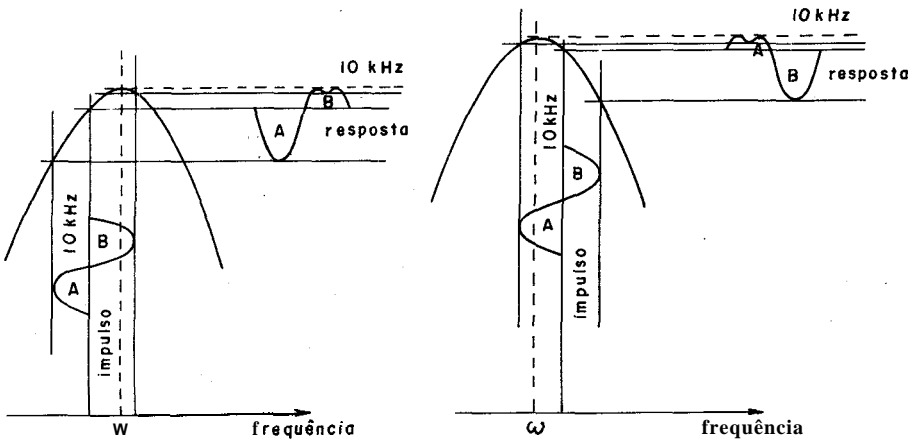


Fig.24

Fig.23

3 mecanismo automático de controle de frequência do Klystron troca o sinal da resposta enquanto a oscilação do impulso estiver na fase A das figuras, e mantém o mesmo sinal da resposta quando o impulso está em B. O resultado é que no caso da figura 22 obtemos uma voltagem-

-resposta de média nula. No caso da figura 23, a voltagem-resposta é positiva e pode ser, então reencaminhada ao Klystron para que aumente sua frequência. No caso da figura 24, a voltagem-resposta é negativa e realimenta o Klystron no sentido de diminuir sua frequência. Uma vez ligado este mecanismo automático de controle de frequência do Klystron, e desligada a varredura da tensão que faz variar sua frequência, está fixada no valor ω de ressonância da cavidade. Desta forma, observa-se um pico estreito em torno de ω no osciloscópio 1 da figura 20, e nenhum sinal no osciloscópio 2.

Uma vez fixada a frequência ω , liga-se o campo magnético estático B_0 de forma a fornecer uma frequência de Larmor ω_0 para que os spins da amostra precessionem. Se o valor de B_0 for ajustado para que $\omega_0 = \gamma B_0$ se iguale ao valor fixo ω , a amostra - que até então não havia participado do processo - irá absorver ftons da onda eletromagnética. Esta absorção retira componentes de frequência ω da combinação de Fourier que zerava a parte refletida da onda. Aparece, assim, uma componente refletida de frequência ω , proporcional à parte absorvida na amostra. Este sinal é captado, então, no osciloscópio 2 da figura 20.

Se o valor de B_0 for ajustado para que $\omega_0 = \gamma B_0$ seja um pouco menor do que a frequência fixa ω , estaríamos testando o lado direito da curva de absorção da amostra - figura 15. Os spins que estariam entrando em ressonância com a onda seriam aqueles localizados em sítios onde o campo magnético fosse ligeiramente maior do que B_0 , devido às flutuações do campo magnético interno da amostra.

Se ajustarmos o campo estático de forma que $\omega_0 = \gamma B_0$ seja um pouco maior do que a frequência fixa ω , estaremos testando a metade esquerda da figura 15. Desta vez, os spins atrasados de um certo valor em relação ao giro da média é que estariam absorvendo ftons da onda.

Desta forma, varrendo o campo estático B_0 em torno do valor $\gamma\omega$ fixo, obtemos a curva de absorção da amostra com todas as suas características (altura relativa, largura, etc.).

A medição é feita, na prática, de uma forma mais sofisticada, para anular sinais espúreos que porventura apareçam durante a experiência. Introduce-se uma modulação no campo estático, de frequência 100 KHz

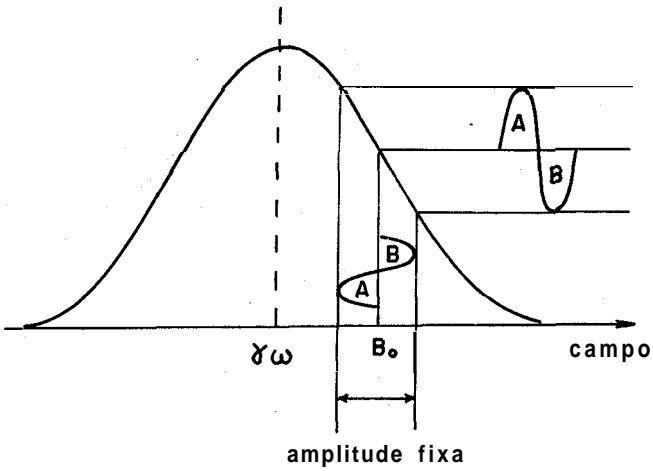


Fig.25

e fase conhecida. Se o valor médio B_0 em torno do qual oscila o campo magnético (com 100 KHz) for menor do que o parâmetro fixo $\gamma\omega$, a resposta do sistema é a desenhada na figura 25. Se aquele valor médio B_0 for maior do que $\gamma\omega$, a resposta é mostrada na figura 26. Nas duas figuras, a curva de absorção da amostra é dada em função do campo magnético aplicado.

Se mantivermos fixa a amplitude de oscilação do campo, a amplitude da resposta será proporcional à derivada da curva de absorção da

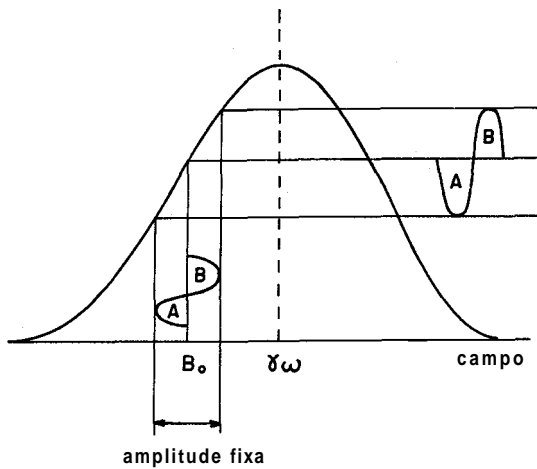


Fig.26

amostra. Um circuito eletrônico automático troca o sinal da resposta durante a fase A, e mantém o mesmo sinal durante a fase B de forma que o sinal medido é positivo na parte ascendente da curva de absorção, e negativo na parte descendente. Um espectro de RPE típico é mostrado na figura 27.

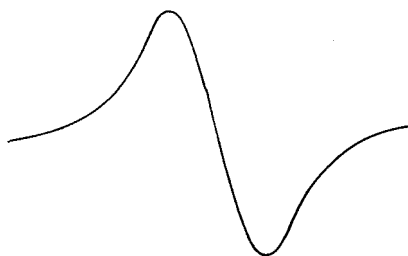


Fig.27

Agradeço aos professores Sérgio Costa Ribeiro pelo incentivo e Jean Pierre von der Weid pelas discussões.

REFERÊNCIAS

1. Charles Kittel - *Introduction to Solid State Physics*, 4th ed. N.York, J. Wiley, 1971.
2. A. Abragan and B. Bleaney - *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Oxford, Claredon Press, 1970.
3. NW. Ashcroft and N.D. Mermin - *Solid State Physics*. N.York, Holt, Rinehart and Winston, 1976.