

ANTONIO CARLOS BARATA

RESONANCIA E RELAXAÇÃO
NUCLEAR NO GdCO_2

TRABALHO APRESENTADO PARA OBTENÇÃO
DO GRAU ACADÊMICO DE DOUTOR AO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

RIO DE JANEIRO, ABRIL DE 1988

Ao

Geraldo (in memoriam)

e

à

Apparecida,

Pai

e

Mãe

AGRADECIMENTOS

Quero, aqui, agradecer a diversas pessoas e entidades de cuja colaboração dependeu a realização deste trabalho:

- ao Dr. Alberto Passos Guimarães pela orientação aberta e amigável e pelas muitas discussões, principalmente por aquelas em que ganhei, perdendo;
- ao Mestre Nilton e ao Ivan, pela convivência no dia a dia do laboratório;
- aos Mestres Armando e Heitor, pela amigável laboratorial vizinhança, e pelas muitas discussões;
- ao Mestre Vanoni, pelas análises de Raio X nas amostras;
- ao Geraldo e ao Arthur, da divisão de Informática do CBPF, pelas inestimáveis discussões e colaborações no aperfeiçoamento do espectrômetro;
- ao Engenheiro Alexandre e aos técnicos da Oficina Mecânica do CBPF pela competente realização de diversos projetos mecânicos;
- ao Henrique e ao Ivanildo, pelo competente suprimento de nitrogênio e hélio líquidos;
- A Helena e ao Nelson, Químicos, pelo auxílio na preparação das amostras;
- aos colegas do Departamento de Física e Química do UFES, pelo apoio e incentivo;
- ao Dr. Sérgio Gama, da UNICAMP, pela análise metalográfica das amostras;
- ao Dr. Spero Morato, do IPEN, pela análise espectroscópica das amostras;
- à UFES - Universidade Federal do Espírito Santo -, pela permissão de afastamento;
- à CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior -, pela concessão de bolsa na primeira fase do PICD;
- ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico -, pela concessão de bolsa na segunda fase do PICD.

RESUMO

Foi realizado um estudo dos espectros de ressonância magnética nuclear e da relaxação do ^{59}Co no composto intermetálico GdCo_2 , de 4,2 K até 330 K, usando a técnica do ecode spin. Esse composto é ferrimagnético, ordenando-se abaixo de 405 K. Na região de baixas temperaturas, até cerca de 200 K, o espectro de ressonância se compõe de apenas uma linha, o que é consistente com uma direção [100] de fácil magnetização. A 4,2 K, a frequência de ressonância é $(61,6 \pm 0,1)$ MHz. Acima de 240 K o espectro é constituído de duas linhas resolvidas, com razão de população próxima a 1/3, o que indica uma direção de magnetização [111], a qual se mantém até 330 K.

Observou-se, neste trabalho, em todo o intervalo de temperatura estudado, um decaimento oscilatório do eco primário, devido à interação quadrupolar dos núcleos ^{59}Co . A frequência da oscilação, a 4,2 K, é (672 ± 3) kHz. Na região de altas temperaturas a interação quadrupolar é observada apenas no pico satélite. A frequência da interação quadrupolar medida decresce com a temperatura de uma forma aproximadamente linear.

O tempo de memória de fase (T_M) e o de decaimento do eco estimulado (T_N) foram medidos em função da temperatura e de outros parâmetros relevantes, como frequência de excitação e campo magnético aplicado. Os valores de T_M situam-se entre alguns μs a 330 K, e centenas de μs a 4,2 K. Os valores de T_N são maiores que os de T_M por um fator entre dois e dez. As dependências térmicas das taxas de relaxação (T_M^{-1} e T_N^{-1}) apresentam anomalias, constituídas, ambas, por máximos pronunciados nas temperaturas de 20 K e 40 K. Esses máximos são interpretados, de acordo com os modelos propostos por Herzog e Hahn (1956) e por Mims (1968), em termos dos efeitos da relaxação spin-rede de impurezas com momento magnético. Segundo esses modelos, quando o tempo de relaxação das impurezas é da ordem do tempo de relaxação (T_2 ou T_1) dos núcleos ressonantes, estes sentem um campo local flutuante com tempo de correlação capaz de provocar defasagens importantes entre eles. Isto resulta num decaimento mais rápido do eco primário ou do eco estimulado. Conclui-se, deste estudo, que as impurezas responsáveis pelos máximos referidos devem ser outras terras raras, presentes nas amostras em concentrações da ordem de 500 ppm.

ABSTRACT

A study of the ^{59}Co nuclear magnetic resonance and relaxation was made on the intermetallic compound GdCo_2 , from 4,2 K to 330 K, using the spin echo technique. This compound is ferrimagnetic, being magnetically ordered below 405 K. Up to about 200 K the NMR spectrum shows a single line, which is consistent with a [100] easy direction of magnetisation. The resonance frequency at 4,2 K is $(61,6 \pm 0,1)$ MHz. Above 240 K the spectrum is formed of two resolved lines, with population ratio of about 1/3, indicating a [111] direction of magnetisation, which is maintained up to 330 K.

An oscillatory behaviour of the primary echo was observed in the whole range of temperatures studied. This is due to the electric quadrupole interaction of the ^{59}Co nuclei; its frequency, at 4,2 K, was found to be (672 ± 3) kHz. In the high temperature range the quadrupole interaction was observed only at the satellite line. The experimental quadrupole frequency decreases with temperature in a roughly linear form.

The phase memory time (T_M) and the stimulated echo decay time (T_N) were studied as a function of temperature and other relevant parameters, as the excitation frequency and applied magnetic field. The T_M values varied from a few μs at 330 K to hundreds of μs at 4,2 K. The T_N values are larger than those of T_M by a factor between two and ten. An anomaly was observed in the temperature dependence of the relaxation rates (T_M^{-1} and T_N^{-1}). This anomaly consists of pronounced maxima for both rates at 20 K and 40 K; it is interpreted in accordance with the models proposed by Herzog and Hahn (1956) and Mims (1968) in terms of the effects of spin-lattice relaxation of magnetic impurities. According to these models, when the impurities relaxation time is of the order of the relaxation time (T_2 or T_1) of the resonant nuclei, a loss of phase is induced, due to the fluctuating local field at the sites of these nuclei. The result is a faster decay of the primary or of the stimulated echoes. It is concluded, from this study, that the impurities responsible for the relaxation rate maxima are other rare earths, present in the samples in a concentration of the order of 500 ppm.

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

FIGURAS

	pag.
Fig.(I-1) a) Estrutura cristalina C-15. b) Sub-rede do metal de transição.	06
Fig.(I-2) Diagrama de fase do sistema Gd-Co.	10
Fig.(I-3) Representação esquemática do comportamento da magnetização (M) e do campo hiperfino (H_{hf}) sob a influência do campo de anisotropia (H_a) e do campo aplicado (H_1).	11
Fig.(I-4) Comparação esquemática das contribuições dos domínios e das paredes ao sinal de RMN.	16
Fig.(I-5) Representação esquemática das interações spin-rede e spin-spin (indiretas) referidas no texto: a) processo direto (ondas de spins); b) processo indireto Suhl-Nakamura; c) processo direto de espalhamento de elétrons de condução; d) processo indireto Ruderman-Kitell; e) processo de Weger; f) acoplamento indireto entre spins não co-ressonantes pelas ondas de spins; g) acoplamento indireto entre spins não co-ressonantes pelos elétrons de condução.	20
Fig.(II-1) Níveis de energia para o núcleon não emparelhado do ^{59}Co e subníveis num campo H (ordens de grandeza).	27
Fig.(II-2) Precessão de um momento magnético μ num campo H .	33
Fig.(II-3) DLI - Decaimento Livre da Indução (efeito do 1º pulso) e formação do Eco de Spin (efeito de ambos os pulsos).	56
Fig.(II-4) Efeito da aplicação de um pulso de $\pi/2$ seguido da aplicação de um pulso de π após um tempo τ .	57
Fig.(II-5) Localização dos ecos de spins formados na sequência de três pulsos ($\pi/2, \pi/2, \pi/2$).	64
Fig.(III-1) Comportamentos das funções (III-27) e (III-28) com $x = r \tau$.	88

Fig. (IV-1) Microfotografias de superfície do $GdCo_2$: a) como polido, aumento de 180 vezes; b) com ataque químico, aumento de 180 vezes; c) com ataque químico, aumento de 920 vezes.	92
Fig. (IV-2) Criostato para medida em banho de $N_2 - L$.	96
Fig. (IV-3) a) Esquema de montagem para medidas com criostato de fluxo; b) dimensões das bobinas e porta-amostras.	99
Fig. (IV-4) Esquema de medição dos sinais.	101
Fig. (V-1) Espectros típicos de ressonância do ^{59}Co no $GdCo_2$ na região de baixas temperaturas. a) 4,2 K; b) 29,0 K; c) 77,3 K.	133
Fig. (V-2) Espectros típicos de ressonância do ^{59}Co no $GdCo_2$ numa região intermediária de temperatura. a) 210K; b) 260 K; c) 270 K.	134
Fig. (V-3) Espectros típicos de ressonância do ^{59}Co o $GdCo_2$ na região próxima à temperatura ambiente. a) 290K; b) 310 K.	135
Fig. (V-4) a) frequência de ressonância do ^{59}Co no $GdCo_2$ em função da temperatura. b) comportamento da frequência de ressonância e da magnetização com a temperatura.	136
Fig. (V-5) Razão entre as intensidades integradas da linha satélite e da linha principal em função da temperatura. RMN do ^{59}Co no $GdCo_2$.	137
Fig. (V-6) Frequência central do espectro (ν) em função do campo aplicado. RMN do ^{59}Co no $GdCo_2$. 77,3 K.	137
Fig. (V-7) Decaimento oscilatório do eco primário do ^{59}Co no $GdCo_2$ na região de baixas temperaturas. a) 4,2 K; b) 14,0 K.	138
Fig. (V-8) Decaimento oscilatório do eco primário numa região intermediária de temperatura. RMN do ^{59}Co no $GdCo_2$. a) 50 K; b) 100 K.	139
Fig. (V-9) Decaimento do eco primário do ^{59}Co no $GdCo_2$ em função da separação entre os pulsos. 297 K. a) no pico principal; b) no pico satélite.	140

Fig.(V-10) Decaimento oscilatório do eco primário do ^{59}Co no GdCo_2 a 170 K. a) no centro do espectro: 59,5 MHz; b) frequência superior a ν_0 : 61,2 MHz.	141
Fig.(V-11) Dependência da frequência de interação quadrupolar (ν_Q) com a frequência de excitação (ν) para a linha de ressonância do ^{59}Co no GdCo_2 . a) 4,2 K; b) 170 K.	142
Fig.(V-12) Frequência quadrupolar elétrica (ν_Q) normalizada em função da temperatura. Resultados obtidos da RMN do ^{59}Co no GdCo_2 .	143
Fig.(V-13) Altura do eco primário do ^{59}Co no GdCo_2 em função da separação (τ) entre os pulsos.	144
Fig.(V-14) Decaimento do eco estimulado do ^{59}Co no GdCo_2 com a separação entre o 2º e o 3º pulsos (T'); 4,2 K; 61,6 MHz; $\tau = 5 \mu\text{s}$. a) altura do eco contra T' ; b) altura do eco contra $T'^{1/2}$.	145
Fig.(V-15) Comportamento dos tempos de relaxação do ^{59}Co no GdCo_2 com o campo aplicado. a) T_M , 4,2 K; b) T_M , 77,3 K; c) T_N , 4,2 K.	146
Fig.(V-16) Tempo de relaxação transversal do ^{59}Co no GdCo_2 versus frequência de excitação a 4,2 K.	147
Fig.(V-17) Tempo de relaxação transversal do ^{59}Co no GdCo_2 versus frequência de excitação. a) 20,0 K; b) 77,3 K.	148
Fig.(V-18) Tempo de relaxação transversal do ^{59}Co no GdCo_2 em função da temperatura. Calculado para τ entre 16 μs e 36 μs . a) T_M versus T; b) T_M^{-1} versus T.	149
Fig.(V-19) Tempo de decaimento do eco estimulado do ^{59}Co no GdCo_2 em função da temperatura. Calculado para T' entre 51 μs e 96 μs ; $\tau = 6 \mu\text{s}$. a) T_N versus T; b) T_N^{-1} versus T.	150
Fig.(V-20) Tempo de relaxação transversal do ^{59}Co no GdCo_2 em função da temperatura, com campo aplicado de 8 kG. a) T_M versus T; b) T_M^{-1} versus T.	151

Fig.(V-21) Simulação da Eq.(V-4) para o tempo de relaxação transversal do ^{59}Co no GdCo_2 em função da temperatura para $n\alpha = n\beta = 6$. τ entre 18 μs e 40 μs .	152
Fig.(V-22) Simulação da Eq.(V-4) para o tempo de relaxação transversal do ^{59}Co no GdCo_2 em função da temperatura para $n\alpha = n\beta = 7$. τ entre 18 μs e 40 μs .	153
Fig.(V-23) Simulação da Eq.(V-8) para o tempo de relaxação transversal do ^{59}Co no GdCo_2 em função da temperatura. τ entre 18 μs e 40 μs . a) $n\alpha = n\beta = 6$; b) $n\alpha = n\beta = 7$.	154
Fig.(V-24) Simulação da Eq.(V-10) para o tempo de decaimento do eco estimulado do ^{59}Co no GdCo_2 em função da temperatura. T' entre 15 μs e 65 μs ; $\tau = 6 \mu\text{s}$. a) $n\alpha = n\beta = 6$; b) $n\alpha = n\beta = 7$.	155

TABELAS

Tab.(I-1) Compostos RT_2 e parâmetros de rede.	5
Tab.(IV-1) Concentrações das amostras de GdCo_x e parâmetros de rede (a_0).	90
Tab.(V-1) Parâmetros do sistema GdCo_2 segundo diversos autores.	114
Tab.(VI-1) Parâmetros de relaxação nuclear do ^{59}Co nos sistemas GdCo_2 , Co metálico e YCo_2 .	178

TAXAS DE RELAXAÇÃO OU DE DECAIMENTO USADAS NO TEXTO.

- T_2^{*-1} Taxa de decaimento do DLI (Decaimento Livre da Indução) oriunda de uma distribuição inomogênea de campo magnético.
- $T_2''^{-1}$ Taxa de relaxação spin-spin. É uma das contribuições ao decaimento da magnetização transversal. Origina-se da contribuição da interação dipolar e das interações indiretas entre os spins ressonantes.
- T_{ss}^{-1} Idêntica a $T_2''^{-1}$.
- $T_2'^{-1}$ Taxa de relaxação adiabática. É uma das contribuições ao decaimento da magnetização transversal. Inclui a contribuição $T_2''^{-1}$ e a contribuição adiabática da rede ao decaimento da magnetização transversal.
- T_2^{-1} Taxa de relaxação transversal. É a taxa de relaxação associada a um decaimento exponencial da magnetização transversal. Inclui a contribuição $T_2'^{-1}$ e a contribuição não adiabática da rede.
- T_M^{-1} Inverso do Tempo de Memória de Fase. É uma constante de decaimento da magnetização transversal. Definição ope-

racional: constante de decaimento da exponencial que melhor se ajusta aos dados experimentais referentes ao decaimento do eco primário (num dado intervalo do decaimento). Inclui a contribuição T_2^{-1} e a contribuição da interação entre os spins ressonantes e um conjunto de impurezas magnéticas, tomado, este, como um sistema à parte da rede (e em interação com ela).

T_1^{-1} Taxa de relaxação spin-rede ou taxa de relaxação longitudinal. É a taxa de relaxação associada a um decaimento exponencial da magnetização longitudinal. Está associada à troca de energia entre o sistema de spins ressonantes e a rede.

T_N^{-1} Taxa de decaimento do eco estimulado. Definição operacional: constante de decaimento da exponencial que melhor se ajusta aos dados experimentais referentes ao decaimento do eco estimulado (num dado intervalo do decaimento). Inclui a contribuição T_1^{-1} e, sob certas condições, uma contribuição adiabática de um conjunto de impurezas paramagnéticas.

R Taxa de relaxação spin-rede de um conjunto de impurezas paramagnéticas contidas na amostra.

S U M Á R I O

	pag.
DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
LISTA DE FIGURAS E TABELAS	v
TAXAS DE RELAXAÇÃO E DE DECAIMENTO USADAS NO TEXTO	ix
SUMÁRIO	xi
I - SISTEMAS MAGNÉTICOS E RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	1
1. Compostos Intermetálicos de Terras Raras e Metais de Transição	1
2. Fases Laves e o Sistema R-Co	4
2.1 Estrutura Cristalina	4
2.2 Estrutura Magnética	7
3. O Sistema Gd-Co	9
4. RMN em Metais Magnéticos	12
II - RESSONÂNCIA E RELAXAÇÃO	21
1. Introdução	21
2. O Spin Nuclear	22
3. Níveis de Energia	25
4. Comportamento de um Spin I num Campo Magnético	28
5. Paramagnetismo Nuclear	39
6. Excitação Coerente de Spins	43
7. Relaxação Spin-Rede e Relaxação Spin-Spin	48
8. Ressonância Magnética Nuclear Pulsada	50
9. Relaxação Longitudinal e Transversal	57
10. Interações Eletrostáticas	65

III - MEMÓRIA DE FASE E DIFUSÃO ESPECTRAL	70
1. Memória de Fase	70
2. Difusão Espectral	85
IV - EXPERIMENTAL (TÉCNICA)	89
1. Preparação de Amostras	89
2. Espectrômetro	93
3. Criostatos	95
4. Controle e Medição de Temperatura	97
5. Metodologia das Medidas	100
V - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	108
1. Interações Magnéticas	108
2. Interação Quadrupolar	114
3. Relaxação	118
VI - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	156
1. Campo Hiperfino	156
2. Relaxação	166
2.1 Comportamento Anômalo de T_M e T_N	166
2.2 Relaxação Longitudinal	171
2.3 Relaxação Transversal	173
3. Resumo das Conclusões	180
4. Sugestões para Novos Trabalhos	182
APÊNDICE A - Detecção da Ressonância Magnética em Amostras Polidomínio.	184
APÊNDICE B - Resultado de Análise Espectroscópica Realizada pelo IPEN.	185
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	186

"...Muitos destes homens tiveram em comum apenas algumas coisas: eram honestos e fizeram efetivamente as observações que registraram, publicando os resultados do seu trabalho numa forma que permitia a outros duplicar a experiência ou observação."

Curso de Física de Berkeley - Volume 1 - Mecânica

I - SISTEMAS MAGNÉTICOS E RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

I - 1. Compostos Intermetálicos de Terras Raras e Metais 3d

Na Tabela Periódica os elementos de números atômicos 57 a 71, do La até o Lu, são conhecidos como Lantanídeos. Junto com o ítrio e o Escândio eles formam o importante grupo das Terras Raras (T.R.). Estas se tornaram, nas três últimas décadas, importante objeto de pesquisas por seu potencial de emprego tecnológico, principalmente por suas propriedades magnéticas, decisivas na formação de novos materiais.

A fusão conjunta de dois metais A e B pode levar à formação, quando da cristalização, de: a) duas fases distintas, A e B; b) uma solução sólida; c) um composto intermetálico ou d) mistura dos casos anteriores. No caso "b" teremos uma liga metálica, que se caracteriza por uma ocupação mais ou menos aleatória dos átomos A e B na rede e por um intervalo de composição mais ou menos largo. Suas propriedades físicas, normalmente, variam suavemente entre os extremos de composição, que podem ser os metais puros.

Os compostos intermetálicos, por seu lado, possuem composição estequiométrica e estrutura cristalina bem definidas, essa estrutura se mantém apenas numa faixa estreita em torno da estequiometria. São estáveis ou meta-estáveis e suas propriedades físicas, em princípio, não são imediatamente de-

correntes das propriedades físicas dos metais puros isolados. Dois elementos A e B podem formar diversos intermetálicos $A_m B_n$ (m, n inteiros). Cada intermetálico é um material diferente, com estrutura e propriedades particulares. Muito embora isso, o conhecimento das propriedades dos metais puros A e B e de um composto da série $A_m B_n$ é importante na previsão das propriedades de um novo composto $A_{m'} B_{n'}$.

O mais provável é que uma amostra sólida seja constituída pela mistura de diversas fases intermetálicas e soluções sólidas numa certa proporção. Dependendo dos cuidados de preparação e dos tratamentos térmicos efetuados, pode-se conseguir a predominância de uma fase numa proporção de praticamente 100%.

A RMN, como técnica microscópica, usando como sondas os núcleos, é insensível, normalmente, à presença de fases estranhas na amostra estudada.

As T.R. formam intermetálicos com a maioria dos metais pertencentes aos diferentes grupos da Tabela Periódica. Dentre esses intermetálicos os que mais têm sido estudados, por suas propriedades magnéticas, são os formados com os metais de transição 3d (Mn, Fe, Co, Ni). É praticamente apenas nesses intermetálicos que os parceiros da T.R. apresentam momentos magnéticos.

Este sub-grupo de intermetálicos forma um vasta área de pesquisa. Primeiro, pelo grande número de compostos $R_m T_n$ (R=terra rara, T=metal de transição 3d) que pode ser formado. Segundo, pela grande variedade de comportamento magnético desses compostos.

As interessantes propriedades desses intermetálicos têm sua origem e variedade devidas, por um lado, ao grande momento magnético e forte anisotropia magnetocristalina comuns nas T.R. e, por outro, à forte interação de acoplamento magnético dos momentos 3d do elemento T.

Geralmente, por seus comportamentos químicos e raios atômicos semelhantes, as T.R. podem ser substituídas uma pela outra (em qualquer proporção) num composto $R_m T_n$. O mesmo acontece com o metal T. Os pseudos-binários $(R_{1-x} R'_x)_m (T_{1-y} T'_y)_n$ resultantes terão a mesma estrutura do binário e os elementos R,R' e T,T' estarão, em geral, aleatoriamente distribuídos nas respectivas sub-redes.

A preparação de um intermetálico $R_m T_n$ ou de um pseudo-binário pode visar a otimização de uma ou mais propriedades específicas para alguma aplicação ou a obtenção de uma substância de cujo comportamento se extrairão elementos para a confirmação ou refutação de algum modelo ou de alguma consideração teóricos.

Num intermetálico o momento magnético da T.R., por ter origem numa camada f interna, bastante blindada por diversas camadas eletrônicas, pode ser associado, normalmente, ao momento do íon livre, bem conhecido por medidas espectroscópicas ou magnéticas. Assim, esse momento servirá de base para a determinação dos momentos de outros elementos do composto.

I - 2. Fases Laves e o Sistema R - Co

I - 2.1 Estrutura Cristalina

O estudo de sistemas simples como os metais puros e suas ligas e compostos binários é de extrema importância não tanto pelo seu potencial de uso prático ou tecnológico direto mas, antes, pelo fato de sua mesma simplicidade relativa permitir, normalmente, um conhecimento mais profundo das interações que os elementos desenvolvem e mantêm entre si, com a possibilidade de desenvolvimento de modelos teóricos mais ou menos gerais.

Servem esses sistemas mais simples, assim, como base para o desenvolvimento de sistemas mais complexos (ternários, quaternários, ligas diluídas etc) "ad hoc" desenvolvidos para satisfazer uma ou mais propriedades desejadas referentes ao campo coercitivo, magnetização de saturação, temperatura de ordenamento, facilidade de usinagem, preço etc.

Identificadas há cinco décadas (Friauf (1927)[1]) as fases Laves têm seu nome ligado aos trabalhos de F.Laves e colaboradores [2]. Compreendem três tipos de estruturas com composição AB_2 : C-14 ($MgZn_2$), C-15 ($MgCu_2$) e C-36 ($MgNi_2$). As estruturas C-14 e C-36 são hexagonais e a estrutura C-15 é cúbica.

Possuindo uma das mais simples estruturas dentre os intermetálicos R-3d, as fases Laves RT_2 cúbicas tipo C-15 es-

tão, por isso mesmo, entre as mais estudadas, em que pese seu menor potencial tecnológico em comparação com os compostos RT_5 , por exemplo.

Dos 46 compostos RT_2 compilados por Buschow (1977)[3] 42 pertencem à estrutura C-15 e apenas quatro (R=Nd,Er,TM,Lu; T=Mn) à estrutura C-14. É notável nesses compostos C-15 o pequeno intervalo de variação dos parâmetros de rede, o que pode ser visto na Tab.(I-1), juntamente com o nº de compostos formados.

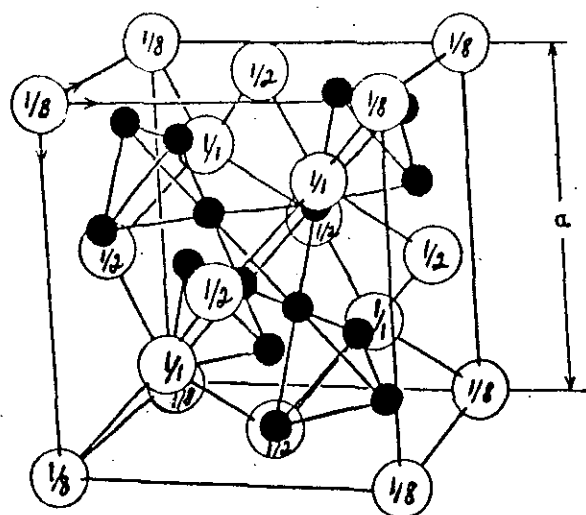
Composto	nº	a_0 (Å)	Δa_0 (Å)
RNi_2	14	7,2	$\pm 0,15$
RCo_2	13	7,2	$\pm 0,1$
RFe_2	10	7,3	$\pm 0,1$
RMn_2	05	7,6	$\pm 0,1$

Tab.(I-1) - Compostos RT_2 e parâmetros de rede. Buschow [3].

Essa identidade de estrutura de formação e grande semelhança dos parâmetros de rede, refletindo profundas semelhanças nos raios atômicos e comportamentos químicos dos elementos constituintes, é que explica a facilidade de formação de uma infinidade de pseudo-binários pela substituição tanto da T.R. quanto do metal 3d. São características, aliás, da maioria dos compostos intermetálicos $R_m T_n$ ($R_3 T$, $R_4 T_3$, RT_3 , $R_2 T_7$, $R_5 T_{19}$,

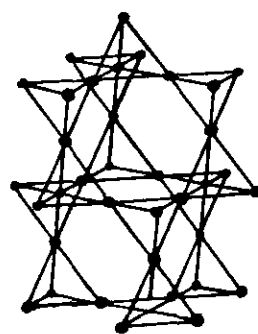
RT_5, R_2T_{17}) esse isomorfismo e essa isoparametria cristalinos.

A estrutura C-15 compreende duas sub-redes interpene-
trantes, correspondentes a cada um dos elementos. A sub-rede T
corresponde a tetraedros regulares ligados pelos vértices, nos
quais se posicionam os átomos T (Fig.(I-1b)). A sub-rede R cor-
responde à estrutura cúbica tipo diamante, com célula unitária
da ordem de 7,2 Å de lado. A estrutura do composto pode ser
vista na Fig.(I-1a). Há 24 átomos por célula unitária e cada
átomo R possui 12 vizinhos T mais próximos a uma distância
 $(11^{1/2}/8)a_0$ e 4 vizinhos R a $(3^{1/2}/4)a_0$. Cada átomo T
possui 6 vizinhos T mais próximos, a uma distância correspon-
dente à aresta do tetraedro [$(2^{1/2}/4)a_0$], e seis vizinhos R
a uma distância $(11^{1/2}/8)a_0$.



átomos R átomos T

(a)



(b)

Fig.(I-1) a) Estrutura cristalina C-15.(McCausland e Mackenzie [4]); b) Sub-rede do metal de transição.(Guimarães [5]).

I - 2.2 Estrutura Magnética

A importância do estudo dos compostos RT_2 reside também na simplicidade de sua estrutura magnética. Embora binários, esses sistemas apresentam acoplamentos normalmente ferro ou antiferromagnéticos, muito mais simples que os observados, em geral, nos lantanídeos puros. Diferentemente de grande parte destes, aqueles apresentam somente uma estrutura magnética em todo o intervalo em que são ordenados. Os compostos RNi_2 são ferromagnéticos; nos compostos RCo_2 e RFe_2 os acoplamentos R-M são ferromagnéticos quando R é uma T.R. leve e antiferromagnéticos quando R é uma T.R. pesada.

A direção cristalina de magnetização coincide geralmente com um eixo de alta densidade. A existência de uma direção de fácil magnetização nesses compostos está ligada à interação do íon (geralmente trivalente) R com o campo cristalino. A anisotropia ligada à sub-rede T deve ser pequena em vista dos valores da anisotropia nos metais de transição.

Numa fase C-15 RT_2 todos os sítios T são cristalograficamente equivalentes. Dependendo da direção de fácil magnetização, os sítios T podem, porém, ser ou não ser equivalentes magneticamente.

No arranjo tetraedral da sub-rede T na estrutura C-15 cada vértice tem um eixo de simetria local de rotação-3-reflexão que passa pelo centro da face oposta e coincide com uma das direções $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$. Se a direção de fácil magnetização é $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$

os ângulos Θ entre essa direção e o eixo de simetria de cada sítio são todos iguais a $\arccos(3^{1/2}/3) = 54,74^\circ$. Assim, os campos locais dipolares serão os mesmos nos quatro sítios T. Ex.: PrCo_2 , DyCo_2 a 4,2 K (Hirosawa e Nakamura (1982) [6]), HoFe_2 , DyFe_2 (Bowden et al.(1968) [7]).

Para a direção de magnetização $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ haverá dois pares não equivalentes de sítios. Para um dos pares o ângulo Θ será igual a $\arccos[(2/3)^{1/2}] = 35,26^\circ$ e para o outro par $\Theta = 90^\circ$. Nesse caso os campos efetivos em cada par de sítios serão geralmente diferentes, resultando em duas linhas distintas de ressonância, com intensidades relativas iguais. Ex.: NdCo_2 , HoCo_2 a 4,2 K (Hirosawa e Nakamura (1982) [6]), LuFe_2 (Guimarães (1971) [5]).

Finalmente, para a direção de fácil magnetização $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ haverá um sítio distinguível dos outros três, justamente o sítio cujo eixo de simetria ternária coincide com a direção $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ da magnetização do domínio correspondente. Para esse sítio $\Theta = 0$. Para os outros três sítios $\Theta = \arccos(1/3) = 70,53^\circ$. Teremos, então, um campo local dipolar diferente nesses dois conjuntos de sítios, populados segundo a razão 1/3. Isso corresponderá a um espectro composto de duas linhas de ressonância, com essa mesma razão de intensidades. Ex.: SmCo_2 , TbCo_2 , ErCo_2 , TmCo_2 (Hirosawa e Nakamura (1982) [6]), ZrFe_2 , TmFe_2 (Wertheim et al.(1964) [8]), YFe_2 (Guimarães e Bunbury (1973) [9]).

I - 3 O Sistema Gd - Co

O diagrama de fase para o sistema R-Co comporta um grande número de compostos binários $R_m Co_n$ com estruturas bem definidas. Para o sistema Gd-Co o diagrama de fase na parte mais rica em Co pode ser visto na Fig.(I-2) (Buschow (1977) [3]). Por esse diagrama se vê que a fusão conjunta de dois terços de Co e um terço de Gd pode levar à formação de uma mistura de diversas fases, dependendo das condições de esfriamento e tratamento térmico.

Da mistura fundida, a primeira fase intermetálica a solidificar será o $Gd_2 Co_{17}$. Numa solidificação lenta este composto irá reagindo com a mistura fundida, pobre em Co, para formar outros compostos mais à esquerda. Próximo a $\sim 1100^\circ C$ a difusão é ainda razoável para formar a fase $GdCo_2$. Como se trata de uma fase estável a baixas temperaturas o esfriamento a partir dessa temperatura pode ser lento ou rápido. Um bom tratamento térmico deve ser feito, assim, em temperaturas próximas ao ponto de fusão ($1115^\circ C$) do composto, isto é, entre $900^\circ C$ e $1100^\circ C$. Um tratamento térmico em temperaturas acima de $1115^\circ C$ será desastroso, pois a amostra conterá $GdCo_3$ e uma mistura rica em Gd.

Os compostos $Gd_m Co_n$ apresentam alguns comportamentos magnéticos que convém notar. Assim como acontece, mais geralmente, nos compostos magnéticos R-Co, o acoplamento entre os momentos Co é ferromagnético, o mesmo acontecendo para os mo-

mentos Gd. Por outro lado o acoplamento entre os momentos Co e Gd é sempre antiparalelo (Kirchmayr (1978) [10]). O momento magnético do Co é nulo para $n/m \leq 1/3$ e cresce com o aumento da concentração de Co, apresentando-se praticamente saturado ($\sim 1,7 \mu_B$) para $n/m \geq 3$. Como termo de comparação, os compostos $Y_m Co_n$ são ordenados apenas para $n/m > 2$. Isso indica que, no $GdCo_2$, o momento do Co ($\sim 1,0 \mu_B$) é induzido pelo momento de spin do Gd ($\sim 7 \mu_B$).

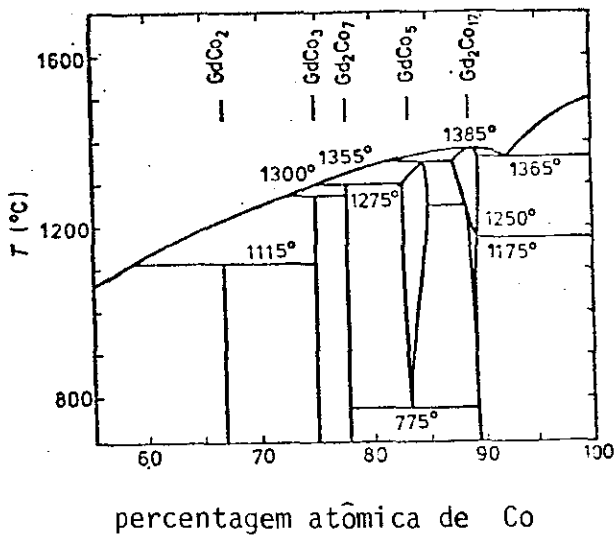


Fig.(I-2) - Diagrama de fase do sistema Gd-Co.(Buschow [3]).

Acompanhando o alto valor de T_C para o Cobalto metálico, as temperaturas de ordenamento nos compostos $R_m Co_n$ situam-se entre as mais altas dentre os intermetálicos $R_m T_n$. T_C é máximo, geralmente, quando a T.R. é o Gadolínio. Essa temperatura de ordenamento é tanto maior quanto maior a concentração de Co, o que concorda com o comportamento geral para os compostos

$R_m Ni_n$. Os compostos $R_m Fe_n$, porém, apresentam um comportamento inverso, isto é, T_C aumenta com a diminuição da concentração de Fe, sendo máximo para o $GdFe_2$, cujo valor ($800^\circ K$) deve ser comparado com o valor para o $GdCo_2$ ($408^\circ K$). O papel da T.R. na determinação de T_C tende a ficar menos importante nos compostos ricos em Co (RCo_5 e R_2Co_{17}) onde a temperatura de ordem ($\sim 1000^\circ K$ e $\sim 1200^\circ K$, respectivamente) é pouco dependente do elemento R.

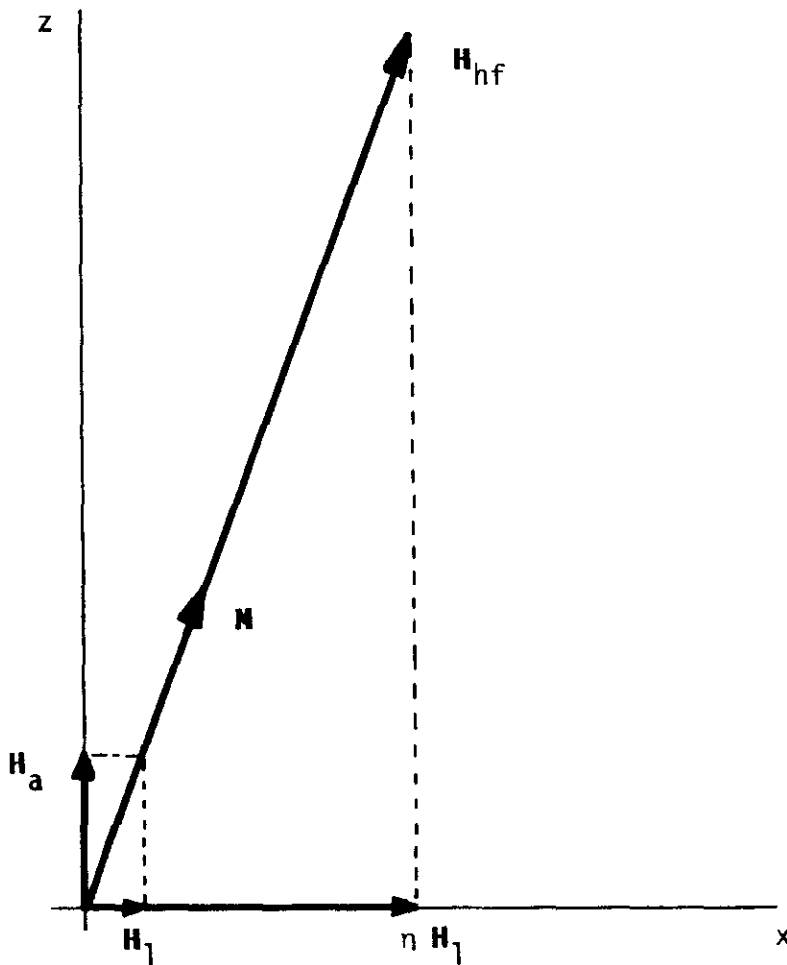


Fig.(I-3) Representação esquemática do comportamento da magnetização (M) e do campo hiperfino (H_{hf}) sob a influência do campo de anisotropia (H_a) e do campo de RF aplicado (H_1).

I - 4 RMN em Metais Magnéticos

Em amostras ferromagnéticas a RMN é feita, normalmente, na ausência de campo externo aplicado. Isto porque, nesses materiais, os núcleos estudados sentem, mesmo na ausência de campo aplicado, um campo magnético cuja origem está nos momentos orbitais e de spin de suas respectivas camadas eletrônicas e na contribuição da distribuição dos momentos eletrônicos ordenados.

Para os elementos de transição 3d do grupo do Fe o campo hiperfino é estabelecido no sítio nuclear principalmente pela interação de contato de Fermi. As camadas s internas são polarizadas pela interação de troca com os elétrons 3d e, como a densidade dos spins s é não nula no sítio nuclear, esse mecanismo estabelece uma forte interação hiperfina entre o campo efetivo que representa essa interação e o momento dipolar magnético nuclear. O valor do campo hiperfino nesses elementos atinge, normalmente, $10^5 - 10^6$ Gauss. Ex.: Fe metálico (339 kG), Co metálico (216 kG), Ni metálico (75 kG) (Shaham et al. (1980) [11]).

Nas T.R. a principal contribuição ao campo hiperfino, mais importante normalmente que o campo de polarização de caroço, vem dos campos dos momentos orbitais dos elétrons 4f (o que se deve à proximidade dessa camada do núcleo). Os campos hiperfinos nas T.R. chegam a atingir $10^6 - 10^7$ G. Exemplos: Tb (~3140 kG), Dy (~5700 kG), Ho (~7400 kG), Er (~7640 kG)

(Eagles (1975) [12], McCausland e Mackenzie (1981) [4]).

Nos metais e nos compostos intermetálicos uma outra contribuição ao campo de contato de Fermi advém da polarização dos elétrons de condução s pelos momentos localizados. Essa contribuição é normalmente negativa.

Outra peculiaridade da RMN em sistemas magneticamente ordenados está ligada ao fato de que, nesses sistemas, o campo de excitação que os núcleos sentem, a que chamaremos H_2 , tem uma amplitude muito maior que a do campo de RF aplicado (H_1). Isso é devido à variação do campo hiperfino estabelecida pelos movimentos dos momentos eletrônicos sob a influência do campo de excitação H_1 (ver Cap. (II-6)).

Nos domínios magnéticos a magnetização eletrônica $M = \chi_e H_a$ responde com uma suscetibilidade estática χ_e ($\chi_e = M_z/H_0$) ao campo de RF pois, normalmente, $\omega_0 \ll \omega_e$, onde ω_e é a frequência de RPE na amostra. A amplitude do campo transversal de excitação (H_2) efetivamente sentido pelos núcleos será dada, então, por (ver Fig. (I-3)):

$$H_2 = \eta H_1 \pm H_1 = (\eta \pm 1) H_1 \sim \eta H_1$$

onde ηH_1 é a componente transversal do campo hiperfino ($H_{hf} = -A_0 M$) estabelecida por H_1 e η é uma constante conhecida como fator de aumento. Os sinais + e - referem-se ao campo hiperfino positivo ou negativo, respectivamente, em relação à magnetização. Da Fig. (I-3) tem-se:

$$\eta \sim H_{hf}/H_a = -A_0 M/H_a = -A_0 \chi_e$$

sendo H_a o campo de anisotropia e A_o a constante de interação hiperfina. Como $H_{hf} \sim 10^5 - 10^6$ G e $H_a \sim 10^3 - 10^4$ G, tem-se, então, que: $\eta \sim 10 - 10^3$.

Haverá, de fato, uma distribuição de fatores de aumento de acordo com o ângulo entre a direção do campo H_1 aplicado e a direção do campo de anisotropia (H_a) em cada domínio da amostra. Lembrando que a potência de absorção é proporcional ao quadrado da amplitude do campo de excitação efetivamente sentido pelos núcleos ($H_2 \sim \eta H_1$), vê-se, assim, que o sinal é enormemente amplificado ($\sim 10^2 - 10^6$) em relação ao sinal que se obtém numa amostra paramagnética.

Nessa derivação supomos que a suscetibilidade eletrônica χ_e é uniforme em toda a amostra. Se a suscetibilidade é não uniforme o fator de aumento será localmente maior ou menor de acordo com a suscetibilidade local nas diversas regiões da amostra. Numa amostra usual (polidomínio) a magnetização, sob um campo aplicado, se estabelece principalmente pela movimentação das paredes de Bloch sob a ação do campo. A região das paredes se constitui, portanto, numa região de alta suscetibilidade pois, aí, o deslocamento angular dos momentos, sob a ação do campo externo, deve ser muito maior que o dos momentos situados no interior dos domínios.

McCausland e Mackenzie (1981) [4] calculam o fator de aumento para núcleos situados nas regiões centrais das paredes como sendo:

$$\eta_p \sim (V/V_p) A_o \chi_{ea}$$

onda V é o volume da amostra e V_p é o volume ocupado pelas paredes; χ_{ea} é a suscetibilidade magnética da amostra polidomínio, geralmente diferente da suscetibilidade de um monodomínio. Nessa equação o fator V/V_p compensa em excesso, em termos da intensidade do sinal, o fato de que apenas uma parcela V_p/V participa desse tipo de excitação. Haverá, aqui também, uma distribuição de fatores de aumento de acordo com a localização dos núcleos, tanto ao longo da superfície da parede como numa direção normal a ela. Esses problemas são tratados convenientemente em diversos trabalhos: Boutron (1963) [13], Turov e Petrov (1972) [14], McCausland e Mackenzie (1981) [4].

Um grande cuidado, contudo, deve ser tomado na aplicação desses resultados nos casos concretos. Embora os fatores de aumento para núcleos situados nas paredes sejam normalmente muito maiores que os fatores correspondentes a núcleos nos domínios, as contribuições para o sinal de indução desses dois conjuntos de núcleos não mantêm sempre a mesma proporção, a não ser para H_1 muito pequeno. A razão é que o sinal observado é devido às médias das contribuições dos núcleos situados nos domínios e nas paredes. Cada uma dessas médias é uma função do campo efetivo H_2 e é ponderada pelos números de núcleos em cada região. Por outro lado, cada uma dessas contribuições tende a saturar de maneira diferente em função de H_1 .

O comportamento do sinal de indução com a amplitude do campo de excitação (H_1), para uma amostra polidomínio, está esquematizado na Fig.(I-4). Para campos de excitação fracos a maior parte do sinal provém de núcleos situados nas paredes. Para campos mais intensos de excitação, a contribuição dos domínios tende a ser mais importante devido ao muito maior número de núcleos ressonantes em comparação com o das paredes. Para campos mais altos ainda, deixa de haver uma relação simples entre as distintas contribuições (Zinn (1974)[16a]).

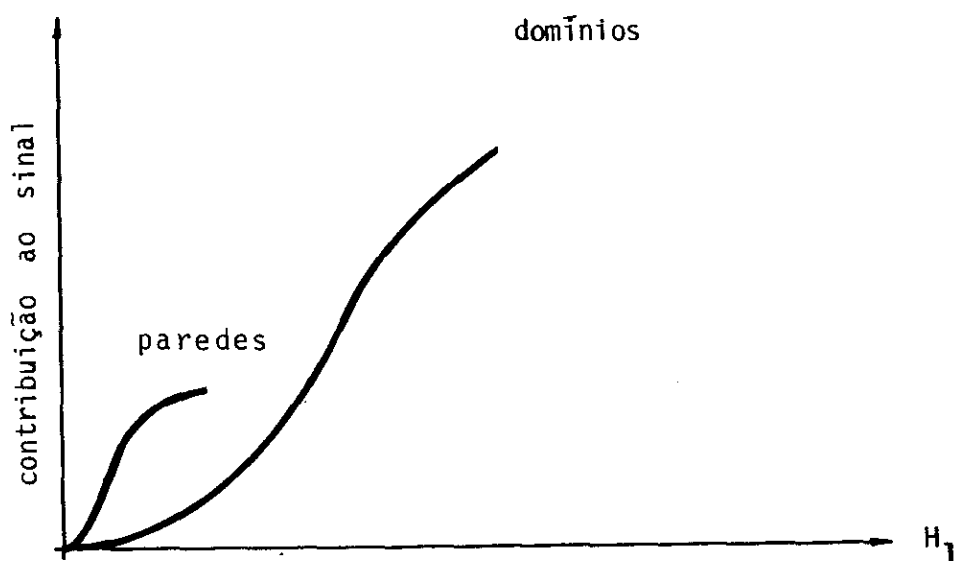


Fig. (I-4) Comparação esquemática das contribuições dos domínios e das paredes ao sinal de RMN.

Uma outra questão interessante ligada à excitação de RMN em materiais ordenados, refere-se à possibilidade de detecção da ressonância nuclear numa amostra polidomínio. A primeira impressão é que os sinais oriundos de domínios antiparalelos se cancelariam mutuamente. Damos, no Apêndice A, uma descrição sucinta do problema, onde se vê que não é isso que acontece.

Não é somente no referente ao campo hiperfino e à excitação nuclear que os materiais magnéticos apresentam um comportamento distinto. O comportamento dinâmico nuclear, representado aqui pelos tempos de relaxação spin-spin e spin-rede (ver Cap.(II-7)), é também afetado pela presença de um ordenamento magnético. Nesses materiais existem modos de oscilação coerentes e não uniformes dos momentos magnéticos localizados, chamados ondas de spins. Estas oferecem um meio através do qual os spins nucleares podem trocar energia com a rede ou entre si. Uma transição nuclear pode provocar uma oscilação do momento do íon correspondente, que se propagará, pela interação de troca, por outros momentos, como uma onda de spins. Esta pode ser absorvida pela rede ou por outro spin nuclear co-ressonante, o que se constituiria, então, num processo de relaxação spin-rede ou spin-spin, respectivamente.

Diversos mecanismos foram propostos para a relaxação nuclear através das ondas de spins. No processo dito 'direto' (Fig.(I-5a)) uma transição Zeeman nuclear é acompanhada da criação ou destruição de uma onda de spins. Esses mecanismos de relaxação spin-rede são normalmente importantes em materiais

magnéticos isolantes, desde que não muito anisotrópicos. Se a anisotropia da amostra é muito grande, como nas T.R. (McCausland e Mackenzie (1981) [4]), o espectro de frequências das ondas de spins estará muito acima da frequência da RMN.

Esses mesmos mecanismos de relaxação spin-rede podem acoplar, indiretamente, dois ou mais momentos nucleares e levar, assim, à troca de energia (e/ou fase) entre eles. Um momento nuclear 1 cria uma onda de spins que é absorvida mais adiante por outro spin 2. Esse mecanismo, conhecido como Suhl-Nakamura (SN), está esquematizado na Fig.(I-5b). Como não necessita da pré-existência de uma onda de spins, ele será independente da temperatura.

Nos metais magnéticos a presença dos elétrons de condução dá origem a novos processos de relaxação nuclear. Um primeiro processo importante de relaxação spin-rede envolvendo os elétrons s de condução, e presente em todos os metais, é dado pela interação de contato de Fermi entre estes e os momentos nucleares. Este processo (Fig.(I-5c)), proposto por Korringa (1950) [17], depende da densidade de elétrons s no nível de Fermi, o que resulta numa dependência linear da taxa de relaxação com a temperatura.

A interação entre os elétrons de condução e os momentos magnéticos nucleares é responsável, também, pelo acoplamento de troca indireto entre os spins nucleares. Este processo (Fig.(I-5d)) é conhecido como Ruderman-Kittel (RK) (Ruderman e Kittel (1954) [18]) e é o principal mecanismo de

relaxação spin-spin nos metais normais. Como a rede não tem sua energia mudada, esse processo é independente da temperatura.

Nos metais magnéticos, um processo misto de relaxação spin-rede, com a participação dos elétrons de condução e das ondas de spins, proposto por Weger (1962) [19], pode ser bastante eficaz. Este envolve a interação de troca entre os elétrons de condução e os momentos localizados e a interação hiperfina entre esses e os núcleos (Fig.(I-5e)). As ondas de spins funcionam, aqui, para os núcleos, como um mecanismo de socialização não uniforme dos efeitos da interação entre os elétrons de condução e os momentos localizados. A mudança de energia da rede, compensando a transição nuclear, leva a uma dependência linear da taxa de relaxação com a temperatura, como no processo Korríngá.

Mencionaremos dois outros mecanismos de acoplamento spin-spin, entre spins não co-ressonantes, que se constituem em variações dos mecanismos SN e RK e que podem existir quando a linha é inhomogeneamente alargada. Aqui, uma interação 'flip-flop' entre dois spins não co-ressonantes, portanto não conservativa, torna-se permitida por uma mudança correspondente de energia da rede, através do sistema de elétrons de condução (Fig.(I-5f)) ou do sistema de ondas de spins (Fig.(I-5g)).

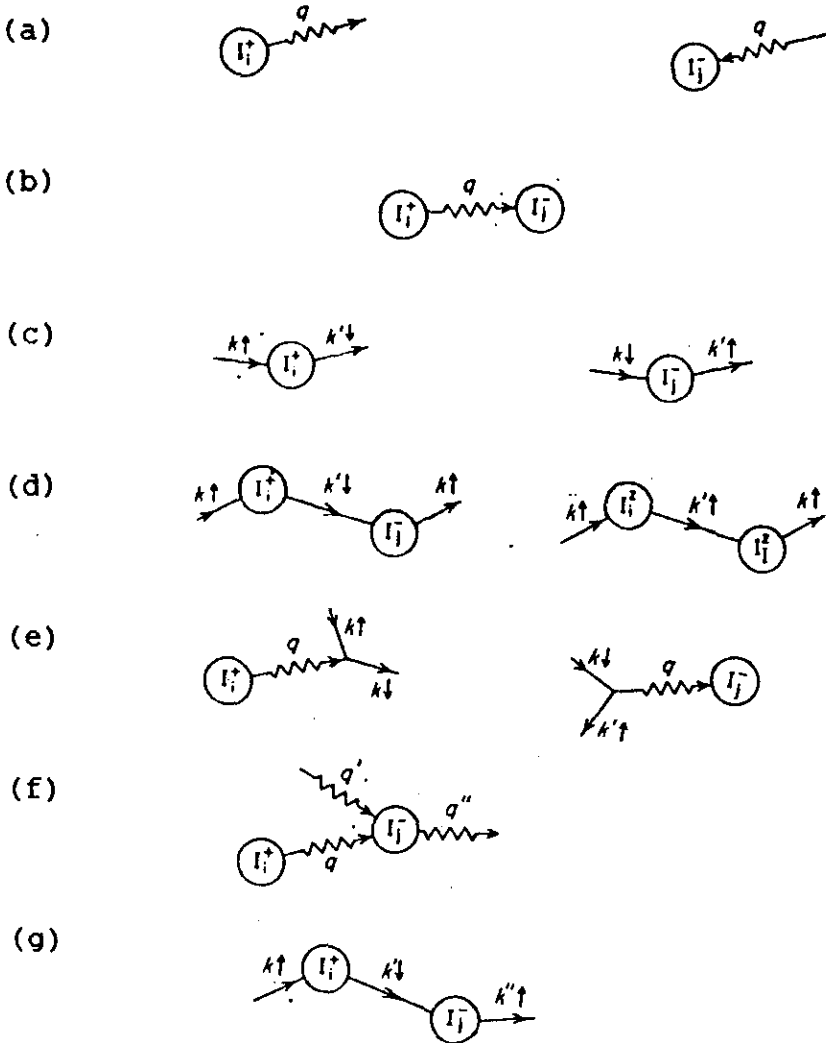


Fig.(I-5) Representação esquemática das interações spin-rede e spin-spin (indiretas) referidas no texto. q denota vetores de onda de ondas de spins; $k \uparrow$ e $k \downarrow$ denotam vetores de onda de elétrons de condução em estados distintos. a) processo direto (ondas de spins); b) processo indireto Suhl-Nakamura; c) processo direto de espalhamento de elétrons de condução; d) processo indireto Ruderman-Kittel; e) processo de Weger; f) acoplamento indireto entre spins não co-ressonantes pelas ondas de spins; g) acoplamento indireto entre spins não co-ressonantes pelos elétrons de condução. (McCausland e Mackenzie (1981) [4]).

Os tempos mudavam,

no devagar depressa dos tempos.

Guimarães Rosa

II - RESSONANCIA E RELAXAÇÃO

II - 1. Introdução.

Estaremos aqui tratando de sistemas físicos que, numa dada situação, isto é, sob a ação de campos magnéticos externos com os quais podem interagir, possuem uma determinada frequência natural de oscilação. Tais sistemas, por hipótese, conterão um número muito grande de partículas com momentos magnéticos e fraca interação entre si, o que significa tratar-se de sistemas paramagnéticos. Além disso, com fraca interação com outros sistemas, o que significa dizer que a frequência natural de oscilação do sistema é igual a frequência natural de oscilação de suas partículas constituintes. Isto se deve ao fato de que os parâmetros inerciais e os parâmetros restaurativos do sistema são multiplicados pelo mesmo fator N , o número de partículas do sistema.

Queremos descrever o comportamento de uma partícula que possui um momento angular J (o parâmetro inercial) e um momento magnético dipolar μ (parâmetro restaurativo de interação).

O comportamento dinâmico da partícula, quando colocada numa região de campo magnético uniforme H , é afetado de maneira inversa por essas duas quantidades. Assim, em termos da descrição desse comportamento, um único parâmetro caracteriza a

partícula: a constante de proporcionalidade entre seu momento magnético e seu momento angular total:

$$\mu = \gamma J \quad (\text{II-1})$$

Este escalar γ , que pode ser positivo ou negativo, é chamado razão magnetomecânica (ou razão giromagnética) da partícula.

Como estamos interessados na ressonância dos núcleos, somente nos interessam aqueles que possuem um momento angular total J não nulo e, associado a ele, um momento magnético dipolar μ .

II - 2. O Spin Nuclear.

Os núcleos dos átomos são constituídos de neutrons e prótons, chamados núcleons quando uma distinção não se faz necessária. Essas partículas possuem massas de repouso bastante próximas e o mesmo número quântico para o momento angular de spin: $s = 1/2$, isto é, são férmions. Eletricamente elas se distinguem pelo fato de o próton possuir carga e ('-e' é a carga do elétron) e o neutron possuir carga nula. Magneticamente, também, elas se distinguem pelo valor de seu momento magnético devido ao spin: $+2,79 \mu_N$ para o próton e $-1,91 \mu_N$ para o neutron.

Segundo o Modelo de Camadas (Born (1971) [20]), ao se constituir o núcleo, existe, dentro de cada categoria de núcleons, uma interação de emparelhamento JJ que acopla os momentos angulares totais J dos núcleons. Essa interação se dá de maneira bastante simples: os prótons se acoplam em pares e de modo a resultar um momento angular total nulo para a dupla. O mesmo vale para os neutrons.

Portanto, núcleos com número de prótons Z par e número de neutrons A - Z (onde A é o número de massa do núcleo) também par, possuem momento angular total J nulo, isto é, seu número de spin I é zero.

Se Z é ímpar e A - Z é par, o momento angular total do núcleo será dado pelo momento angular do último próton não emparelhado; se Z é par e A - Z é ímpar, o momento angular do núcleo será dado pelo momento angular do último neutron não emparelhado.

O momento angular total do núcleo é chamado de momento angular de spin (ou intrínseco) do núcleo e designado $\hbar I$, onde I é o operador momento angular. O spin do núcleo, seu número de spin, será dado pelo número quântico da sub-camada ou sub-nível a que pertence o último próton ou neutron não emparelhado e o designaremos I. Teremos, portanto:

$$\hbar I^2 Y = \hbar I(I+1) Y$$

(II-2)

Finalmente, se Z e $A - Z$ são ímpares, somente podemos prever que o spin nuclear será um inteiro, dentro de um limite inferior e um superior, seu valor sendo dependente dos números quânticos de momento angular das sub-camadas a que pertence o último próton e o último neutron não emparelhados. Deve-se ressaltar que o spin nuclear assim determinado refere-se ao núcleo no estado fundamental.

Quanto ao valor do momento magnético dos núcleos, o modelo de camadas falha devido principalmente à suposição de que o momento magnético do núcleo seria devido somente ao(s) núcleon(s) não emparelhado(s). Parece claro que um núcleon não emparelhado, movendo-se no potencial do núcleo, vai provocar distorções nesse potencial em que se movem todos os núcleons. Essa hipótese, funcionando como adendo ao Modelo de Camadas, consubstancia o que vem a se chamar Modelo Coletivo. Este permite explicar os momentos magnéticos dipolares observados em termos das distorções ("protuberâncias") provocadas no caroço do núcleo pelo núcleon não emparelhado e que acompanham seus movimentos.

II - 3. Níveis de Energia.

Consideremos um núcleo com número de massa ímpar. Haverá, assim, um núcleon não emparelhado que poderá ser um próton ou um neutron. No estado de mais baixa energia acessível ao núcleon não emparelhado, obedecido o princípio de exclusão, o núcleo terá um spin I que estará relacionado ao operador momento angular pela Eq. (II-2). O momento magnético associado ao núcleo será:

$$\mu = \gamma \hbar I \quad (\text{II-3})$$

As auto-funções dos níveis acessíveis ao núcleon no potencial efetivo $V(r)$ do caroço do núcleo, formado por todos os outros núcleons emparelhados, serão escritas como $\Phi_{n,l,I}(m_I)$, com um grau de degenerescência em m_I igual a $(2I+1)$. No estado fundamental os índices n , l e I referem-se ao mais baixo nível acessível ao núcleon não emparelhado, obedecido o princípio de exclusão.

Quando o núcleo é colocado numa região de campo magnético uniforme $H = H_0 z$, a hamiltoniana total do sistema terá um termo a mais (\mathcal{K}_m) para representar a interação do momento magnético dipolar nuclear com o campo, cuja forma será:

$$\mathcal{K}_m = -\mu \cdot H = -\gamma \hbar I \cdot H_0 z = -\gamma \hbar H_0 I_z \quad (\text{II-4})$$

Esta parte da hamiltoniana produzirá, como consequência, o levantamento da degenerescência de cada nível em $(2I + 1)$ níveis distintos m_I ($m_I = I, I-1, \dots, -I+1, -I$).

As auto-funções se escreverão, agora, como: $\Phi_n \propto |m_I\rangle$ onde os m_I traduzem a quantização espacial, no campo H , do momento angular do núcleon não emparelhado e dão, por assim dizer, numa representação vetorial, sua projeção no eixo z .

As transições que envolvem a orientação espacial do spin nuclear, que se dão entre os subníveis m_I ($m_I \rightarrow m_I \pm \Delta m_I$; $\Delta m_I = \pm 1, 0$), processam-se em energias da ordem de $10^{-9} - 10^{-6}$ eV, em campos razoáveis de se obterem em laboratórios (até 10^5 Gauss).

Essas energias são muitas ordens de grandeza inferiores às energias de transição entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado do núcleo, as quais são essencialmente as mesmas, quer na presença, quer na ausência do campo aplicado. A Fig.(II-1) dá, graficamente, as ordens de grandeza referentes às diferentes transições.

A Ressonância Magnética Nuclear estuda as transições entre os subníveis m_I do núcleo na presença de um campo no sítio nuclear, que pode ser um campo aplicado externamente, ou um campo originado do magnetismo eletrônico.

Portanto, para a RMN as auto-funções podem ser indexadas meramente com o índice m_I , ou simplesmente m , se conhecermos o spin nuclear I .

Assim, os auto-valores referentes à hamiltoniana (II-4) serão dadas por:

$$E_m = - \gamma \hbar H_0 m \quad (II-05)$$

onde $m = I, I-1, \dots, -I$.

Doravante passaremos a tratar o núcleo como uma entidade global que possui um spin e um momento magnético definidos, isto é, cujo fator magneto-mecânico γ é constante. Estudamos apenas as transições entre os subníveis Zeeman referentes à interação do momento magnético do núcleo com o campo magnético, isto é, estamos interessados na hamiltoniana (II-4).

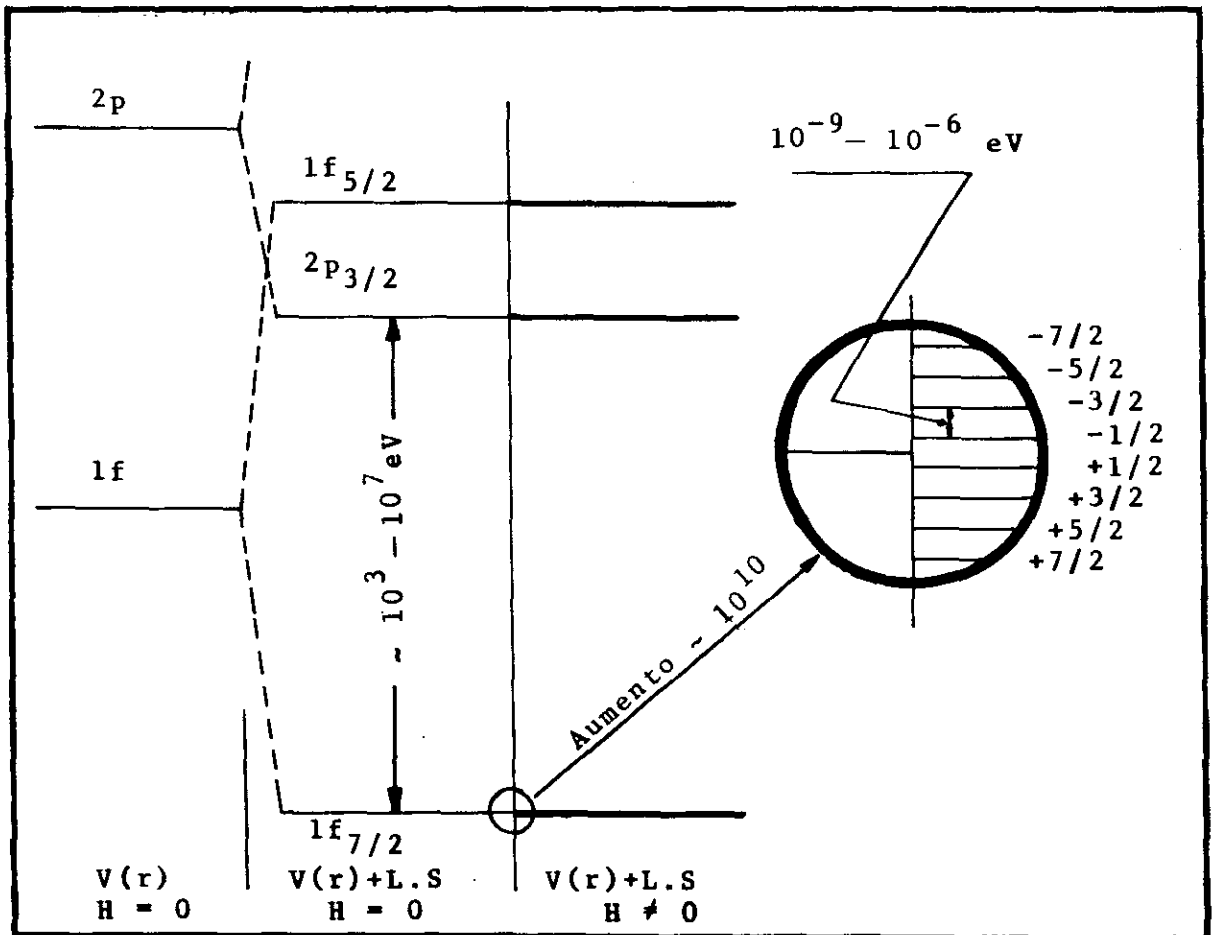


Fig. (II-1) Níveis de energia para o Núcleon não emparelhado do ^{59}Co e subníveis num campo H (ordens de grandeza).

II - 4. Comportamento de um Spin Nuclear I num Campo Magnético.

A hamiltoniana que governa a interação de um núcleo com spin I e momento magnético μ num campo $H = H_0 z$ é dada por (II-4):

$$\mathcal{H} = - \gamma \hbar H_0 I_z \quad (\text{II-04})$$

Está claro que \mathcal{H} comuta com I_z , o que significa que podemos fazer medidas simultâneas de \mathcal{H} e I_z e conhecer, simultaneamente, seus auto-valores.

Como \mathcal{H} não é função explícita do tempo as auto-funções de energia do núcleo podem ser facilmente obtidas da equação de Schrodinger independente do tempo.

$$\mathcal{H} \phi_{I,m}(\xi) = - \gamma \hbar H_0 I_z \phi_{I,m}(\xi) = - \gamma \hbar H_0 m \phi_{I,m}(\xi) \quad (\text{II-06})$$

onde ξ representa as coordenadas de spin (geralmente Θ e φ em coordenadas esféricas)⁽¹⁾, m ($m = -I, -I+1, \dots, I$) são os auto-valores da componente z de I (I_z) e $\phi_{I,m}$ são as auto-funções correspondentes que representam os estados estacionários da partícula e são dados pelos harmônicos esféricos $Y_{I,m}(\Theta, \varphi)$.

⁽¹⁾ Como supusemos o campo homogêneo, ϕ não depende de r, isto é, as coordenadas de posição são irrelevantes.

Comentemos esses resultados em termos dos auto-valores da componente z do operador momento angular. Na realidade os valores $\{ m \}$ representam as possíveis projeções z do momento angular. Cada valor m representa essa projeção quando o núcleo está no auto-estado Y_m do operador I_z , isto é, após operacionalizada uma medição de I_z no sistema. Genericamente, antes de efetuada uma medida, a projeção no eixo z do momento angular poderia ter qualquer valor real entre $+ [I(I+1)]^{1/2}$ e $- [I(I+1)]^{1/2}$, onde $I(I+1)$ é o auto-valor de I^2 .

Poderíamos ter escolhido fazer medidas referentes ao observável 'componente x do momento angular', representado pelo seu operador associado I_x . Isso é tão possível quanto medir a componente z (I_z) ou y (I_y), já que são operadores hermiteanos. Após feita uma medida de I_x o sistema estará num auto-estado desse operador. Como I_x não comuta com \mathcal{K} (ou I_z) esse auto-estado de I_x não será auto-estado simultâneo de \mathcal{K} (ou I_z). Daí, a projeção de I no eixo z não pode ser, nesse caso, um dos auto-valores m de I_z .

O sistema, porém, deve satisfazer à equação de Schrodinger dependente do tempo. No estado caracterizado por I, m , a função de onda será $Y_{I,m}(\xi, t)$ e:

$$\mathcal{K} \psi_{I,m}(\xi, t) = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{I,m}(\xi, t) \quad (\text{II-07})$$

Fazendo a separação de variáveis:

$$\Psi_{I,m}(\xi,t) = \phi_{i,m}(\xi) A(t) \quad (\text{II-08})$$

onde A é função apenas do tempo. A Eq. (II-07) é facilmente resolvida e teremos:

$$\Psi_{I,m}(\xi,t) = \phi_{I,m}(\xi) e^{iH_0 \gamma m t} = \phi_{I,m}(\xi) e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \quad (\text{II-09})$$

Esta é a função de onda que caracteriza o auto-estado cujo auto-valor de energia é $E_m = -\gamma \hbar H_0 m$.

O sistema estará, genericamente, num estado representado por uma função de onda que pode ser expandida como:

$$\Psi(\xi,t) = \sum_{m=-I}^I c_m \phi_{I,m}(\xi) e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \quad (\text{II-10})$$

onde os c_m são constantes complexas:

Obtida a função de onda podemos determinar⁽²⁾ o valor esperado de qualquer observável O através de:

$$\langle O(t) \rangle = \int \Psi(t)^* O \Psi(t) dt \quad (\text{II-11})$$

(2) Para a determinação dessas expressões veja-se, com mais detalhes, o tratamento de Slichter (1980) [16], Cap.2.2.

Assim:

$$\langle \mu_x(t) \rangle = \sum_{m,m'} \gamma \hbar c_m^* c_m (m' | I_x | m) e^{\frac{i}{\hbar} (E_{m'} - E_m) t} \quad (\text{II-12})$$

onde:

$$(m' | I_x | m) = \int \Phi_{I,m'}^* I_x \Phi_{I,m} d\tau \quad (\text{II-13})$$

são os elementos de matriz do operador I_z (independentes do tempo). Vemos que o valor esperado será, em geral, dependente do tempo e essa dependência expressar-se-á através de um certo número de termos harmônicos com frequências dadas por:

$$\omega = (E_{m'} - E_m) / \hbar \quad (\text{II-14})$$

Para transições dipolares magnéticas os elementos de matriz $(m' | I_x | m)$ se anulam identicamente a menos que $m' = m \pm 1$. Portanto:

$$\omega_{m',m} = \omega_0 = (E_{m'} - E_m) / \hbar \quad (\text{II-15})$$

Vemos, assim, que o valor esperado de μ_x depende harmonicamente do tempo através de um termo cuja frequência é dada por $\omega_0 = \gamma H_0$. Devemos lembrar que essa é a frequência de precessão clássica de uma partícula com razão giromagnética γ num campo H_0 .

Como exemplo, o cálculo de $\langle \mu(t) \rangle$ para $I = 1/2$, levado a efeito por Slichter (1980) [16], mostra que:

$$\langle \mu_x(t) \rangle = \gamma \hbar \operatorname{Re} \{ (c_{1/2}^* c_{-1/2} \exp(-i \omega_0 t)) \} \quad (\text{II-16})$$

sendo " Re " entendido como "parte real de". Escrevendo as constantes complexas c em termos de outras constantes a e b (reais positivas), α e β (reais) como:

$$c_{+1/2} = a \exp(i\alpha) \quad e \quad c_{-1/2} = b \exp(i\beta) \quad (\text{II-17})$$

teremos, normalizada a função de onda (II-10):

$$\langle \mu_x(t) \rangle = \gamma \hbar a b \cos(\alpha - \beta + \omega_0 t) \quad (\text{II-18})$$

Outros resultados similares seriam:

$$\langle \mu_y(t) \rangle = - \gamma \hbar a b \sin(\alpha - \beta + \omega_0 t) \quad (\text{II-19})$$

$$\langle \mu_z(t) \rangle = \gamma \hbar (a^2 + b^2)/2 \quad (\text{II-20})$$

Acresce que a normalização da função de onda dá:

$$a^2 - b^2 = 1 \quad (\text{II-21})$$

Vemos, através das Eq.(II-18,19,20), que os valores esperados de μ_x e μ_y oscilam harmonicamente com a frequência clássica de Larmor, mantendo o valor esperado da projeção de μ , no eixo z , constante. Podemos, pois, descrever o comportamento



do momento magnético nuclear como um vetor girando em torno do eixo z com uma projeção constante nesse eixo, isto é, uma precessão com um ângulo θ constante. O ângulo θ é determinado pelo valor de a ou b , relacionados pela Eq. (II-21), isto é, $\cos \theta = a^2 - b^2$. O valor inicial do ângulo de fase ϕ é dado por $\alpha - \beta$.

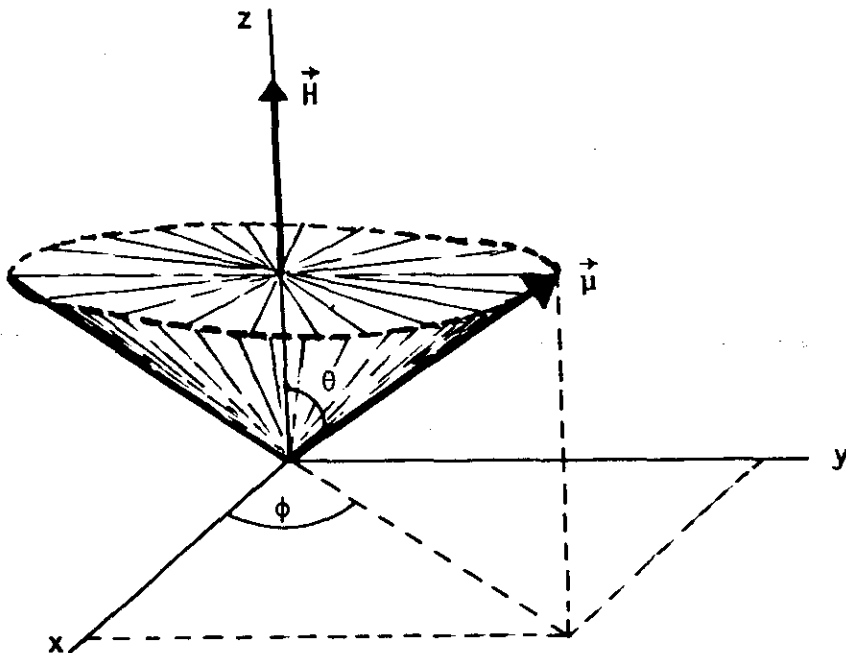


Fig. (II-2) Precessão de um momento magnético μ num campo H .

Poderíamos escolher medir quaisquer das componentes do momento angular⁽³⁾. Qualquer medida de I_z resulta $a = 1$ ou $b = 1$, o que significaria o momento 'paralelo' ou 'antiparalelo' ao campo, respectivamente, como são normalmente referi-

(3) Como $\mu = \gamma \hbar I$, as Eq. (II-18--20) podem ser reescritas para $\langle I_x(t) \rangle$ etc, eliminando $\gamma \hbar$ do lado direito das equações.

dos esses estados. Neste caso não poderíamos conhecer a fase $\alpha - \beta$, pois I_x e I_y não comutam com I_z . Diversamente, poderíamos medir a componente x de I e daí obteríamos a fase inicial (para $t = 0$); neste caso não poderíamos conhecer a componente z , isto é, desconheceríamos a energia do sistema.

Analisemos com mais vagar os resultados conceituais contidos nas Eq. (II-18--21). A primeira vista pode parecer estranho que o valor esperado de algum observável seja função do tempo. Devemos lembrar porém que, aqui, trata-se de um observável que não comuta com a hamiltoniana.

Suponha-se que medimos I_x . Os resultados poderão ser seus auto-valores: $+1/2$ ou $-1/2$ e o sistema, imediatamente após a medição, será descrito por uma das correspondentes auto-funções de I_x , que designaremos $\Phi_{x+1/2}$ e $\Phi_{x-1/2}$, respectivamente. Se numa primeira medição ($I_x \Phi = +1/2 \Phi_{x+1/2}$) obtivemos o auto-valor $+1/2$, por exemplo, uma segunda medição imediatamente após a primeira fornecerá o mesmo resultado ($I_x \Phi_{x+1/2} = +1/2 \Phi_{x+1/2}$). Porém, como é a hamiltoniana que governa a evolução do sistema, e como $[I_x, \mathcal{H}] \neq 0$, então a função de onda que descreve o sistema ($\Psi(t)$) desviar-se-á, com o tempo, da auto-função $\Phi_{x+1/2}$. Ocorre uma mistura das auto-funções $\Phi_{x+1/2}$ e $\Phi_{x-1/2}$. O desvio que a função de onda apresenta em relação à auto-função inicial (após a medição) não é aleatório, mas depende do tempo de uma forma precisa, através de um termo " $\cos \omega_0 t$ ". Portanto, após um tempo $t = \pi/\omega_0$ o sistema será descrito pela auto-função $\Phi_{x-1/2}$, isto é:

$$I_x Y(\pi/\omega_0) = -1/2 Y(\pi/\omega_0) = -1/2 \Phi_{x-1/2} \quad (\text{II-22})$$

e após um tempo $t=2\pi/\omega_0$ o sistema voltará ao estado $\Phi_{x+1/2}$:

$$I_x Y(2\pi/\omega_0) = 1/2 \Phi_{x+1/2} \quad (\text{II-23})$$

Nessa evolução harmônica, cuja frequência é $\nu_0 = \omega_0/2\pi$, o sistema passou também pelos auto-estados de I_y .

Quanto ao valor esperado do observável I_z , era de se esperar que fosse constante desde que seu operador (I_z) comuta com a hamiltoniana. Assim, devido a essa comutatividade entre I_z e \mathcal{H} , se numa primeira medida encontramos o auto-valor $+1/2$, p. ex., em qualquer outra medida encontraremos esse mesmo auto-valor, independente do tempo transcorrido entre uma e outra medida (desde que o sistema seja isolado).

Em termos das Eq. (II-18--21), a probabilidade de encontrar $a = 1$ é igual a probabilidade de encontrar $b = 1$ numa medida de I_z para um sistema isolado. Isto significa o seguinte: preparamos o sistema colocando-o em contato com um reservatório de calor; desligamos o contato com o reservatório; aplicamos o campo H_0 na região onde existe o núcleo estudado, de cujo momento desconhecemos a orientação. Fazemos uma medida de I_z , quando encontramos $a = 1$ ou $b = 1$. Repetimos todo o processo N vezes. O número de vezes em que encontramos $a = 1$ (N_a) deverá ser igual ao número de vezes em que encon-

tramos $b = 1$ (N_b), ou melhor:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_a}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_b}{N} = \frac{1}{2} \quad (\text{II-24})$$

ou, usando o índice i para a i -ésima medida, poderíamos expressar esses resultados por:

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (a_i^2 - b_i^2) = \overline{a^2} - \overline{b^2} = P_{+1/2} - P_{-1/2} = 0 \quad (\text{II-25})$$

onde

$$\overline{a^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a_i^2 = P_{+1/2} \quad (\text{II-26a})$$

e

$$\overline{b^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N b_i^2 = P_{-1/2} \quad (\text{II-26b})$$

definem as probabilidades de, numa medida qualquer, obtermos o resultado $a = 1$ (spin 'paralelo'), ou $b = 1$ (spin 'antiparalelo'), respectivamente.

Uma magnetização se estabelece, e somente se estabelece, quando o núcleo pode trocar energia com um reservatório de calor. A medição agora deve ser feita preparando-se o sistema como anteriormente. Somente que, antes de cada medida, o sistema deve interagir com o reservatório por um tempo suficientemente longo. Após um grande número de medidas, deveremos ter:

$$\frac{N_a}{N} = \frac{e^{\frac{\gamma \hbar H_0}{kT}}}{e^{\frac{\gamma \hbar H_0}{kT}} + e^{-\frac{\gamma \hbar H_0}{kT}}} \quad e \quad \frac{N_b}{N} = \frac{e^{-\frac{\gamma \hbar H_0}{kT}}}{e^{\frac{\gamma \hbar H_0}{kT}} + e^{-\frac{\gamma \hbar H_0}{kT}}} \quad (\text{II-27})$$

onde T é a temperatura do reservatório de calor. Esse resultado é equivalente a:

$$P_+ - P_- = \frac{N_a - N_b}{N} = \frac{e^{\frac{\gamma \hbar H_0}{kT}} - e^{-\frac{\gamma \hbar H_0}{kT}}}{e^{\frac{\gamma \hbar H_0}{kT}} + e^{-\frac{\gamma \hbar H_0}{kT}}} = \operatorname{tgh}\left(\frac{\gamma \hbar H_0}{kT}\right) \quad (\text{II-28})$$

Para $kT \gg \gamma \hbar H_0$ podemos aproximar a equação acima para:

$$\overline{a^2} - \overline{b^2} = P_+ - P_- \approx \frac{\gamma \hbar H_0}{kT} \quad (\text{II-29})$$

Chegamos, assim, ao conceito de ordenamento num sistema que envolve apenas uma partícula com momento. A média considerada refere-se a N medidas num só sistema preparado N vezes. Chegaríamos aos mesmos resultados (e isso é assunto para a próxima seção) tomando a média sobre um sistema constituído de N partículas, preparado uma única vez. Isso será válido obedecidas as hipóteses:

- i) as partículas não interagem entre si, e
- ii) o número de partículas (N) é grande (*).

Poderíamos escolher agora medir I_x (ou I_y) para um spin isolado e para um spin em contato com um reservatório de calor à temperatura T . Procederíamos, como anteriormente:

(*) Numa amostra típica para trabalhos em RMN usamos algo como um grama de amostra, o que corresponde a N da ordem de 10^{24} núcleos.

a) Para um spin isolado, colocamos o sistema em contato com o reservatório ; desligamos o contato; aplicamos o campo $H_0 z$; medimos I_x (ou I_y). Repetimos o processo N vezes. Os possíveis valores de cada uma das N medições serão os autovalores de I_x : $+1/2$ ou $-1/2$. Para N grande, o número de vezes em que encontramos o auto-valor $+1/2$ deve ser igual ao número de vezes em que encontramos o auto-valor $-1/2$.

b) Para o caso de um spin em contato térmico com um reservatório à temperatura T , devemos colocar o sistema em contato com um reservatório (qualquer); desligamos o contato; aplicamos o campo $H_0 z$; ligamos o sistema ao reservatório à temperatura T ; medimos I_x (ou I_y). Repetimos o procedimento N vezes. Novamente o número de vezes em que encontramos o auto-valor $+1/2$ deve ser igual ao número de vezes em que encontramos o auto-valor $-1/2$, independentemente da temperatura T do reservatório. Obteríamos os mesmos resultados se fizéssemos uma única medição num sistema constituído por N partículas não interagentes entre si.

Isto significa que não há um alinhamento preferencial nas direções x ou y , tanto para um spin isolado quanto para um spin em contato com um reservatório de calor.

II - 5. Paramagnetismo Nuclear

Queremos conhecer o comportamento de um conjunto muito grande de spins nucleares ($\sim 10^{24}$) quando submetido a um campo uniforme $H = H_0 z$. Estaremos interessados apenas no paramagnetismo nuclear, desde que o ferromagnetismo nuclear é, por diversos motivos (Abragam (1961) [21] - cap.VI), inexistente, e o diamagnetismo é perfeitamente desprezível, se existente.

Dada a direção do campo, isto é, estabelecido um eixo para a quantização espacial dos spins nucleares, sabemos já que as diferenças de energia entre os níveis Zeeman adjacentes são suficientemente pequenas, correspondendo, em unidades de frequência, a $10^6 - 10^9$ Hz, o que corresponde à região das frequências de rádio. A energias assim pequenas podemos, para qualquer finalidade prática, desprezar as transições espontâneas entre os sub-níveis (Abragam (1961) [21] - cap.VIII ; Bloemberger, Purcell e Pound (1948) [22]).

Para que haja magnetização devemos postular a existência de um sistema, a que chamaremos genericamente de rede, que:

- i) seja capaz de trocar energia com o sistema de spins:
- ii) tenha capacidade de receber a energia resultante do abaixamento de energia do sistema de spins associado à magnetização.

Num corpo real a rede é composta pelo conjunto de modos, independentes ou coletivos, vibracionais, translacionais, rotacionais dos átomos, íons, moléculas, defeitos, elétrons etc, pertencentes ou associados ao corpo cujos núcleos, em sua

totalidade ou em parte, estão sendo estudados.

A rede, possuindo um amplo espectro de (genericamente) vibrações, possuirá sempre, em maior ou menor proporção, componentes nas frequências correspondentes às transições entre os estados Zeeman dos núcleos. São essas componentes as principais responsáveis pelo estabelecimento de uma magnetização, através da troca de energia com o sistema de spins. As componentes de frequências muito altas ou muito baixas são menos eficazes para essa troca de energia.

Convém deixar claro que o que caracteriza essa troca de energia entre a rede e o sistema de spins é o fato de ela ser não coerente, isto é, a interação se dá entre a rede e cada spin em particular, com intensidades e fases diferentes para cada spin. A caoticidade dessa interação é que possibilita o aparecimento de uma magnetização.

Consideremos o problema de descrever um conjunto de muitos spins não interagentes entre si, num campo magnético estático e homogêneo $H_0 z$. Tomaremos como exemplo, por simplicidade, $I = 1/2$ e consideraremos que, antes da aplicação do campo, o sistema ficou em equilíbrio com um reservatório de calor. Os auto-estados de I_z correspondentes aos auto-valores $+1/2$ e $-1/2$ serão: Φ_1 e Φ_2 . De acordo com a Eq.(II-10), usando a representação de Schrodinger (base dependente de t), cada spin, que indexaremos com i , será descrito por uma função de onda:

$$\Psi_i = c_1^i \Phi_1 + c_2^i \Phi_2 \quad (\text{II-30})$$

com $|c_1^{\downarrow}|^2 + |c_2^{\downarrow}|^2 = 1$ (II-31)

Uma eventual magnetização no eixo z será dada por:

$$M_z/\gamma\hbar = \sum_i \langle I_z \rangle_i = \sum_i (Y_i | I_z | Y_i) = 1/2 \sum_i (|c_1^{\downarrow}|^2 - |c_2^{\downarrow}|^2) \quad (II-32)$$

No plano (x, y) teremos M_+ e M_- em termos dos operadores I_+ e I_- definidos como:

$$I_+ = I_x + iI_y \quad \text{e} \quad I_- = I_x - iI_y \quad (II-33)$$

Assim:

$$M_+/\gamma\hbar = \sum_i \langle I_+ \rangle_i = \sum_i (Y_i | I_+ | Y_i) = \sum_i c_1^{\downarrow*} c_2^{\downarrow} \quad (II-34)$$

$$M_-/\gamma\hbar = \sum_i \langle I_- \rangle_i = \sum_i (Y_i | I_- | Y_i) = \sum_i c_1^{\downarrow} c_2^{\downarrow*} \quad (II-35)$$

Das Eq. (II-34 e 35) decorre que c_1^{\downarrow} e c_2^{\downarrow} não podem ser os mesmos para todos os spins ou teríamos uma magnetização no plano (x, y) , o que é contrário à experiência. Isto significa que os spins não podem ser todos descritos por uma mesma função de onda. Assim, pode-se escrever⁽⁵⁾:

 (5) Na realidade o que temos aqui é uma soma de cossenos e senos com fases diferentes (de acordo com as Eq. (II-18 e 19)):

$$(1/N) \sum_i \gamma \hbar a b \cos(\alpha_i - \beta_i + \omega_0 t) = 0$$

$$c_1^* c_2 = (1/N) \sum_i c_1^{i*} c_2^i = 0 \quad (\text{II-36})$$

Esta equação deve valer independentemente de o sistema ser isolado ou estar em contato com um reservatório térmico.

Analisemos, agora, a magnetização longitudinal (Eq. (II-32)). Podemos definir:

$$P_+ = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |c_1^i|^2 = \overline{|c_1|^2} \quad (\text{II-37})$$

$$P_- = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |c_2^i|^2 = \overline{|c_2|^2} \quad (\text{II-38})$$

As quantidades P_+ e P_- são normalmente referidas como populações relativas dos estados Φ_1 e Φ_2 , respectivamente. Se o sistema de spins é isolado, devemos ter:

$$\frac{M_z}{\gamma \hbar} = \frac{N}{2} (\overline{|c_1|^2} - \overline{|c_2|^2}) = \frac{N}{2} (P_+ - P_-) = 0 \quad (\text{II-39})$$

Isto é, as populações relativas dos níveis são idênticas.

Se, porém, colocamos o sistema de spins em contato com um reservatório de calor, isto é, com a rede à temperatura T , os níveis não mais terão a mesma população relativa; estarão agora populados de acordo com a distribuição de Boltzmann e:

$$\overline{|c_1|^2} - \overline{|c_2|^2} = P_+ - P_- = \frac{e^{\frac{\gamma \hbar H_0}{kT}} - e^{-\frac{\gamma \hbar H_0}{kT}}}{e^{\frac{\gamma \hbar H_0}{kT}} + e^{-\frac{\gamma \hbar H_0}{kT}}} = \text{tgh} \left(\frac{\gamma \hbar H_0}{kT} \right)$$

Portanto:

$$M_z = \frac{\gamma \hbar N}{2} (|c_1|^2 - |c_2|^2) = \frac{\gamma \hbar}{2} (N_+ - N_-) = \frac{\gamma \hbar N}{2} \operatorname{tgh}\left(\frac{\gamma \hbar H_0}{k T}\right) \quad (\text{II-40})$$

Para $\gamma \hbar H_0 \ll k T$:

$$M_z = N \gamma^2 \hbar^2 H_0 / 2 k T \quad (\text{II-41})$$

Nessas condições temos estabelecida a lei de Curie para um sistema paramagnético:

$$M_z = \chi_0 H_0 = M_0 \quad (\text{II-42})$$

com $\chi_0 = (N/2) \gamma^2 \hbar^2 / kT \quad (\text{II-43})$

sendo a suscetibilidade estática nuclear.

II - 6. Excitação Coerente de Spins

Consideremos um núcleo num campo $H_0 z$. Ele será descrito por uma função de onda como na Eq.(II-30). Chamamos excitação desse núcleo a quaisquer mudanças nos coeficientes c_1^t e c_2^t da sua função de onda, provocadas por alguma causa externa ao núcleo.

Se temos um conjunto de spins nucleares podemos excitá-lo de diversas maneiras. Podemos excitar cada spin individualmente com um campo de excitação aleatório e diferente, em cada momento, para cada spin. Isto é o que acontece quando colocamos o sistema de spins em contato com um reservatório de calor. Podemos, porém, excitar o sistema de spins de uma maneira completamente coerente aplicando um campo H_1 ($|H_1| \ll H_0$) girante, com velocidade angular ω , no plano $x y$:

$$H_1(t) = H_1 (\hat{i} \cos \omega t + \hat{j} \sin \omega t) \quad (\text{II-44})$$

Suponha-se que, estabelecida a magnetização M_0 , de acordo com a seção anterior, desligamos o contato térmico do sistema de spins com a rede. Teremos $M_z(0) = M_0$. Nesse instante aplicamos um campo girante, no plano $x y$, de frequência ω igual à frequência de precessão nuclear $\omega_0 = \gamma H_0$.

Os coeficientes $c_1^{\pm}(t)$ e $c_2^{\pm}(t)$ irão variar pela ação do campo; porém podem ser obtidos como função de $c_1^{\pm}(0)$ e $c_2^{\pm}(0)$. Pode-se demonstrar (Abragam [21]) que:

$$\overline{c_1^+(t) c_2^-(t)} = \frac{1}{2} \{ |c_1(0)|^2 - |c_2(0)|^2 \} \sin(\omega_1 t) \exp(i\omega_0 t) \quad (\text{II-45})$$

$$\overline{(c_1^+(t))^2 - (c_2^-(t))^2} = \{ |c_1(0)|^2 - |c_2(0)|^2 \} \cos(\omega_1 t) \quad (\text{II-46})$$

ou, escrevendo explicitamente as magnetizações transversal (M_+) e longitudinal (M_z), pelas Eq. (II-34) e (II-32):

$$M_+(t) = M_0 \text{ sen}(\omega_1 t) \exp(i\omega_0 t) \quad (\text{II-47})$$

$$M_z(t) = M_0 \cos \omega_1 t \quad (\text{II-48})$$

onde: $\omega_1 = \gamma H_1$ (II-49)

Isto é, o resultado da aplicação do campo $H_1(t)$ é fazer a magnetização girar num plano perpendicular à direção instantânea de H_1 e que contém o eixo z . No instante t a magnetização que, em $t = 0$ era $M_z = M_0 z$, girou de um ângulo $\omega_1 t$ ao redor de H_1 e de um ângulo $\omega_0 t$ ($\omega_0 t \gg \omega_1 t$) ao redor do eixo z . A esse processo coerente de excitação damos o nome de ressonância ou excitação ressonante.

Vemos então que uma descrição correta do fenômeno de ressonância exige o conhecimento da dependência temporal dos produtos cruzados $\{c_1 * c_2\}(t)$ (genericamente, $\{c_m * c_{m'}\}(t)$, para l qualquer), isto é, da magnetização no plano $x y$, além do conhecimento das populações relativas $P_m = |c_m|^2$, isto é, de $M_z(t)$. O tratamento desse fenômeno em termos de probabilidades de transições entre os diversos níveis, não pode dar conta do aparecimento de uma magnetização transversal (M_+) e é, portanto, incompleto.

A descrição dos resultados (II-47) e (II-48) torna-se muito mais simples se o problema é analisado de um sistema de referência girante ($x', y', z' = z$) que gira com a mesma velocidade angular ($\omega = \omega_0 = \gamma H_0$) do campo $H_1(t)$ ao redor do

eixo z. Nesse sistema girante H_1 é fixo e podemos escolher x' na direção de H_1 . Os resultados (II-47) e (II-48) mostram que M , sob a ação de H_1 , gira ao redor de eixo x' , no plano $y'z$, com uma velocidade angular $\omega_1 = \gamma H_1$.

Podemos, pois, escolhendo convenientemente o valor de H_1 e o tempo t_p durante o qual aplicamos o campo de RF, fazer com que a magnetização gire de um ângulo

$$\Theta = \gamma H_1 t_p \quad (\text{II-50})$$

previamente escolhido. Dizemos que temos um pulso de " Θ " radianos quando sua duração, dados γ e H_1 , é tal que a magnetização gira desse ângulo em torno de x' . Os pulsos mais usados na RMN pulsada são os de $\pi/2$ e π radianos.

Os resultados das Eq. (II-45 e 46) podem ser condensados definindo-se o operador P , representado por uma matriz chamada matriz densidade, cujos elementos serão:

$$P_{mm'} = (m | P | m') = c_m^* c_{m'} \quad (\text{II-51})$$

A matriz $(P)_{mm'}$ contém todas as informações necessárias à descrição de um conjunto de sistemas (spins) idênticos.

Conhecida P podemos conhecer o valor esperado de qualquer observável A do sistema por:

$$\langle A \rangle = \text{tr} \{ P A \} \quad (\text{II-52})$$

A evolução temporal de ρ é dada pela equação:

$$d\rho/dt = - (i/\hbar) [\mathcal{H} , \rho] \quad (\text{II-53})$$

onde \mathcal{H} é a hamiltoniana para um sistema (spin) individual. Num sistema real, devido à inhomogeneidade do campo H_0 , nem todos os spins estarão submetidos aos mesmos campos. As frequências de Larmor dos spins do 'ensemble' têm uma distribuição cuja largura é tanto maior quanto maior a inhomogeneidade do campo. Devemos, então, dividir o conjunto de spins em sub-conjuntos pequenos o suficiente para que cada um deles possa ser descrito (bem) por uma única hamiltoniana e, claro, suficientemente grandes para que continuemos a usar os métodos estatísticos e possamos definir uma matriz densidade $(\rho_j)_{mm}$, para cada um dos sub-conjuntos j de spins. Assim:

$$d\rho_j/dt = - (i/\hbar) [\mathcal{H}_j , \rho_j] \quad (\text{II-54})$$

Para acompanhar o comportamento do sistema global teríamos que definir uma matriz densidade média para o sistema, $\bar{\rho}$.

Cada um dos sub-conjuntos j constitui o que chamamos de isócrona. Também chamamos aos spins pertencentes a uma mesma isócrona de spins isocromáticos. Este conceito será útil ao tratarmos dos processos de relaxação para isolarmos as causas inhomogêneas de alargamento de linha.

II - 7. Relaxação Spin-rede e Relaxação Spin-Spin

Esta seção, acompanhando a anterior, poderia ter o título: "Excitação Incoerente de Spins". É através de processos incoerentes de troca de energia com o sistema de spins que a rede faz com que a magnetização nuclear, retirada de seu valor de equilíbrio termodinâmico, retorne sempre a esse valor. As diferentes maneiras pelas quais a rede e o sistema de spins trocam energia, chamamos processos de relaxação spin-rede. São muitas as formas de troca de energia: a rigor, qualquer modo da rede que possa causar flutuações transversais de campo no sítio do núcleo, ou que possa ser excitado por movimentos dos spins nucleares pode constituir-se num processo de relaxação.⁽⁶⁾ Cada um desses processos, dada a amostra e um determinado estado termodinâmico, possui sua própria taxa de relaxação. A taxa de relaxação, que chamaremos T_1^{-1} , será, portanto, a soma de diferentes taxas:

$$T_1^{-1} = \sum_i (T_1^{-1})_i \quad (\text{II-55})$$

⁽⁶⁾ Interações da rede com momentos de multipolos mais elevados do núcleo (elétricos ou magnéticos) também podem constituir-se em processos de relaxação. P.ex.: flutuações do gradiente de campo elétrico em sua interação com o momento quadrupolar elétrico do núcleo ($I \geq 1$).

Frequentemente, porém, dado o estado termodinâmico, um dos i processos será dominante e a taxa de relaxação T_1^{-1} será característica desse i -ésimo processo. Ou, em outras palavras, esse i -ésimo processo determinará a taxa de relaxação.

Além de trocar energia com a rede os spins interagem entre si também, o que é de se esperar pois constituem sistemas que precessionam à mesma frequência ou em frequências próximas, dependendo da largura de linha ($10^{-1} - 10^{-4}$ G). Essa interação, que se dá sem mudança da energia total do sistema de spins no campo H_0 , tende a zerar os termos não diagonais da matriz densidade, tornando nula a magnetização no plano x y . Esse processo se dá a uma taxa T_{ss}^{-1} , diferente da taxa T_1^{-1} correspondente à relaxação spin-rede, e caracteriza o processo de relaxação spin-spin. T_{ss} será para nós o tempo de relaxação spin-spin.

A interação entre os spins magnéticos nucleares pode se dar diretamente através da interação dipolar:

$$\frac{1}{2} \sum_j \sum_k \frac{\vec{\mu}_j \cdot \vec{\mu}_k}{r_{jk}^3} - \frac{3 (\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{jk}) (\vec{\mu}_k \cdot \vec{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \quad (\text{II-56})$$

ou indiretamente (Slichter(1980) [16] - cap. 4-8) pela polarização dos eletrons de condução, nos metais, ou pela mediação estabelecida pelas ondas de spins (Beyer (1969) [23], Moriya (1964) [24], Turov e Petrov (1972 [14]), nas fases magnéticas.

II - 8. Ressonância Nuclear Magnética Pulsada

Os primeiros trabalhos (Purcell (1946) [25], Bloch (1946) [26], Bloch, Hansen e Packard (1946) [27], Pound (1947) [28], Bloemberger, Purcell e Pound (1948) [22]) em ressonância nuclear (e eletrônica) foram levados a efeito com a técnica de onda contínua, onde um estado de excitação estacionário do conjunto de spins é obtido pelo balanceamento das excitações forçadas induzidas pelo campo de rádio-frequência (ou microondas) e as transições aleatórias produzidas pela interação spin-rede. É uma técnica espectroscópica bastante usada, apesar de mais trabalhosa. Para medidas de tempos de relaxação, porém, baseadas na 'competição entre a absorção ressonante e a interação spin-rede' [16], a própria presença do campo de excitação pode mascarar a verdadeira grandeza de T_1 . Em materiais magnéticos, p.ex., os momentos eletrônicos respondem ao campo de RF com uma susceptibilidade igual à susceptibilidade estática.

As flutuações de campo magnético provocadas nos sítios dos núcleos por esses momentos, justamente em frequências próximas de suas frequências de Larmor, serão muito grandes, aumentando, assim, artificialmente, a largura de linha, isto é, reduzindo os tempos de relaxação. Acresce a isso a influência direta das inomogeneidades do campo de RF na largura de linha.

Seria desejável, portanto, poder estudar o comportamento dos spins nucleares sem a presença do campo de excitação. Foi sugerida inicialmente por Bloch (1946) [26] e relatado pos-

teriormente por Hahn (1950) [29], uma maneira de fazê-lo que consiste em excitar o conjunto de spins nucleares com um pulso intenso de RF, de curta duração (em comparação com os tempos de relaxação característicos da amostra), e monitorar a maneira pela qual a magnetização, retirada de sua posição de equilíbrio, retorna a essa posição, livre da influência do campo de RF. O decaimento assim obtido é o que se chama de Decaimento Livre da Indução (DLI).

Nesse mesmo ano de 1950 Hahn publica outro trabalho (Hahn (1950) [30]) onde já não um, mas dois ou mais pulsos são usados para 'limpar' as informações dadas pelo DLI nuclear de processos 'desinteressantes' de alargamento de linha. Nasce daí a técnica de pulsos, ou RMN-Pulsada, mais tarde enriquecida com muitas e engenhosas sequências de pulsos (Carr e Purcell (1954) [31], Meiboom e Gill (1958) [32], Stacey, Vaughan e Elleman (1971) [33]), técnicas de excitação e detecção coerente ou em fase, uso da transformada de Fourier, que hoje permitem seja ela empregada na produção de imagens (Tomografia por RMN) com elevado grau de resolução.

Consideremos uma amostra com N núcleos com spin $I=1/2$ e momento $\mu = \gamma \hbar I$, sobre a qual aplicamos um campo $H=H_0 z$: cada spin precessionará ao redor do eixo z com uma frequência $\omega_0 = \gamma H_0$. Se o campo aplicado não é, por qualquer motivo, completamente homogêneo, como acontece numa experiência real, haverá uma distribuição de frequências de precessão pois cada spin sentirá um campo diferente. Essa distribuição de fre-

quências de precessão pode ser representada por uma função $g(\omega)$, que deve ser normalizada:

$$\int g(\omega) d\omega = 1 \quad (\text{II-59})$$

A forma dessa função de distribuição depende do problema particular tratado. A origem dessa distribuição pode ser devida às inhomogeneidades do campo aplicado; num cristal real ela é devida principalmente aos defeitos cristalinos, à presença de momentos paramagnéticos localizados etc. Uma função de distribuição assim estacionária é válida somente numa aproximação de rede rígida. Nesse caso teríamos que a composição de cada isócrona seria independente do tempo e:

$$dM_z = M_0 g(\omega) d\omega \quad (\text{II-60})$$

Aplicamos a essa amostra um campo de radiação $H_1(t)$ no plano $x y$ com frequência ω_0 . O movimento da magnetização será dado pelas Eq.(II-47-50). Se o pulso é aplicado durante um tempo t_p , e supondo $\omega_1 = \gamma H_1 \gg \omega_L$, onde ω_L é a largura da distribuição $g(\omega)$, teremos, após a retirada do pulso ($t > t_p$):

$$M_z(t) = M_0 \cos(\omega_1 t_p) \quad (\text{II-61})$$

e

$$M_+(t) = M_0 \sin(\omega_1 t_p) \int_0^{\infty} g(\omega) \exp(i\omega t) d\omega$$

$$M_+(t) = M_0 \sin(\omega_1 t_p) \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega_0 + \Delta\omega) \exp(i\omega_0 t) \exp(i\Delta\omega t) d(\Delta\omega)$$

$$M_+(t) = M_0 \text{sen}(\omega_1 t_p) \exp(i\omega_0 t) \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega_0 + \Delta\omega) \exp(i\Delta\omega t) d(\Delta\omega) \quad (\text{II-62})$$

onde ω_0 é a frequência de Larmor central. Desde que fizemos $\omega_1 \gg \gamma_L$ (consideramos aqui H_1 uniforme) esta equação é válida pois excitamos todas as frequências da distribuição, isto é, a condição de ressonância é mais ou menos satisfeita para todas as isócronas. Se escolhermos t_p como o tempo correspondente a um pulso de 90° , teremos que a magnetização longitudinal M_z se anulará e:

$$M_+(t) = M_0 \exp(i\omega_0 t) G(t) \quad (\text{II-63})$$

onde

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega_0 + \Delta\omega) \exp(i\Delta\omega t) d(\Delta\omega) \quad (\text{II-64})$$

é a transformada de Fourier da função de forma $g(\omega_0 + \Delta\omega)$. Vemos, assim, que o comportamento da magnetização transversal será uma precessão em torno do eixo z com uma frequência de Larmor média ω_0 e uma amplitude que depende do tempo através de $G(t)$.

Por exemplo, para uma distribuição quadrada centrada em ω_0 , com largura 2δ e altura $(2\delta)^{-1}$, teríamos:

$$M_+(t) = M_0 \exp(i\omega_0 t) \frac{\text{sen}(\delta t)}{\delta t} \quad (\text{II-65})$$

Se a distribuição é uma lorentziana:

$$g(\omega_0 + \Delta\omega) = \frac{1}{\pi T_2^*} \frac{1}{(T_2^*)^2 + (\Delta\omega)^2} = \frac{1}{\pi} \frac{T_2^*}{1 + (\Delta\omega)^2 (T_2^*)^2} \quad (\text{II-66})$$

então $|M_+(t)|$ decresce como uma simples exponencial com uma taxa $(T_2^*)^{-1}$:

$$M_+(t) = M_0 \exp(-t/T_2^*) \exp(i\omega_0 t) \quad (\text{II-67})$$

$(T_2^*)^{-1}$ corresponderá à largura total g_L da distribuição e é chamada, aqui, largura inhomogênea de linha (para uma rede rígida), desde que temos considerado um sistema de núcleos sem interação (mútua ou com a rede).

O desaparecimento da componente transversal ocorre devido às defasagens entre as isócronas da distribuição, o que se dá num tempo característico T_2^* . Porém, esse é um processo perfeitamente reversível desde que cada núcleo (ou cada isócrona) possui um comportamento coerente ou, em outras palavras, tem um movimento com um tempo de correlação infinito.

Podemos estudar mais facilmente esse comportamento considerando o que acontece num sistema de coordenadas $x', y', z' = z$ que gira com a frequência de Larmor central, ω_0 . Neste sistema, decorrido o tempo τ após um primeiro pulso de 90° (duração t_p) no plano $x'y'$, os spins pertencentes á isócrona central, que precessiona a uma frequência ω_0 , estarão com uma fase $3\pi/2 + \pi$ (em relação ao eixo x') (Fig. (II-4)). Os spins pertencentes a uma isócrona que precessiona a uma frequência de Larmor $\omega = \omega_0 + \Delta\omega$ adquirem uma diferença de fase $\Delta\omega \tau$ em relação aos primeiros.

No instante τ aplicamos um segundo pulso, de 180° (com duração $2t_p$), na direção x' . Um determinado spin, precessionando à frequência $\omega = \omega_0 + \Delta\omega$, estará, nesse instante, com uma fase de $3\pi/2 + \alpha + \Delta\omega \tau$ (em relação ao eixo x'). Ao fim do pulso de 180° ele estará com uma fase⁽⁷⁾ de $-(3\pi/2 + \alpha + \Delta\omega \tau)$. Assim, se o campo inhomogêneo é estático, o spin continuará precessionando (em torno do campo efetivo ΔH , no referencial girante) como antes do 2º pulso e adicionará, após um novo intervalo τ , $\Delta\omega \tau$ à sua fase.

Portanto, no tempo $t = 2\tau + 2t_p$, os spins estarão alinhados na direção $-(3\pi/2 + \alpha)$ em relação ao eixo x' , no plano $x'y'$, tendo a magnetização $M_+(t)$ retomado seu valor inicial em $t = t_p$ (ver Fig. (II-3)). A partir desse momento a magnetização transversal decairá novamente, devido às defasagens entre as isócronas, obedecendo a Eq. (II-67).

Esse realinhamento dos spins acarreta um sinal induzido que se conhece como Eco de Spin. O comportamento temporal da magnetização transversal, cujo valor é proporcional ao parâmetro que medimos experimentalmente, está esquematizado na Fig. (II-3).

(7) Durante um pulso de 180° os spins não mudam suas fases relativas como se poderia pensar numa análise apressada, supondo que a nova fase tivesse mais um termo do tipo $\Delta\omega t_p$.

Deve-se notar que nesse tratamento a altura do eco de spins é independente de τ , distância entre os pulsos. Isso é devido a termos considerado um sistema de spins independentes, onde $T_{ss}^{-1} = 0$ e $T_1^{-1} = 0$. T_2^* não representa, portanto, um processo genuíno de relaxação termodinâmica, que se caracteriza por sua secularidade.

Adiantemos já que, o que medimos numa experiência, é a força eletromotriz (fem) induzida numa bobina pelo movimento da magnetização transversal (dado pelo termo $\exp(i\omega t)$) em seu interior. Pela lei de Faraday essa fem será proporcional ao valor instantâneo de $M_+(t)$. Essa fem induzida é o que comumente chamamos SINAL em RMN-pulsada.

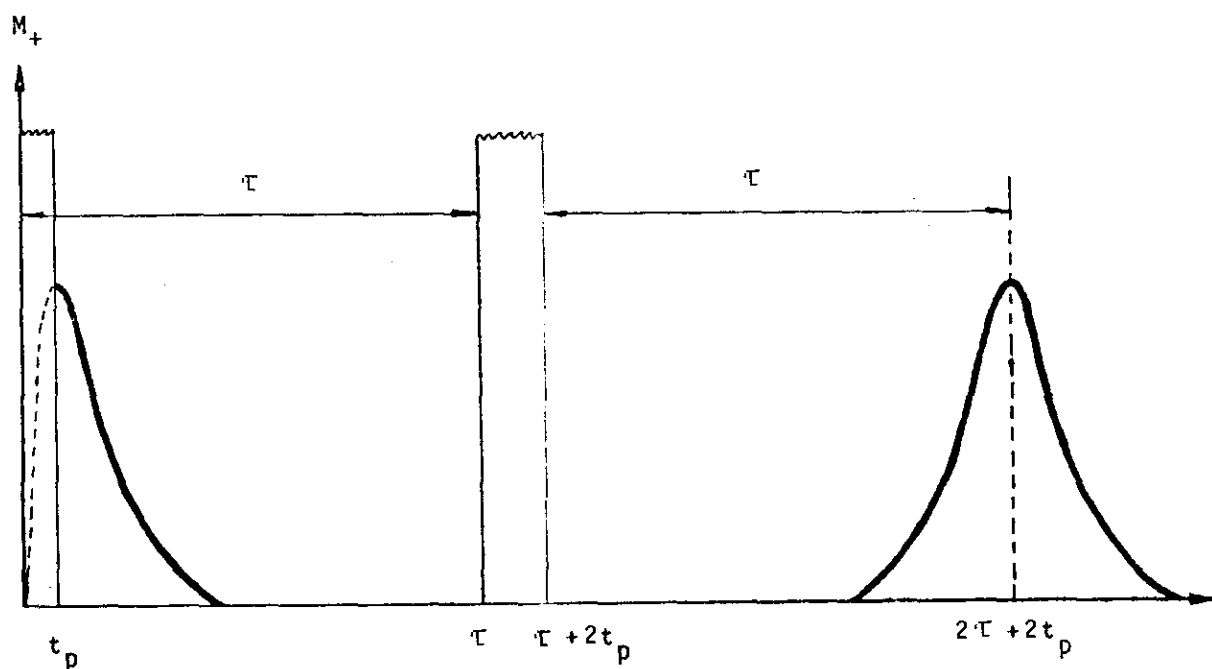


Fig.(II-3) DLI - Decaimento Livre da Indução (efeito do 1º pulso) e formação do Eco de Spin (efeito de ambos os pulsos).

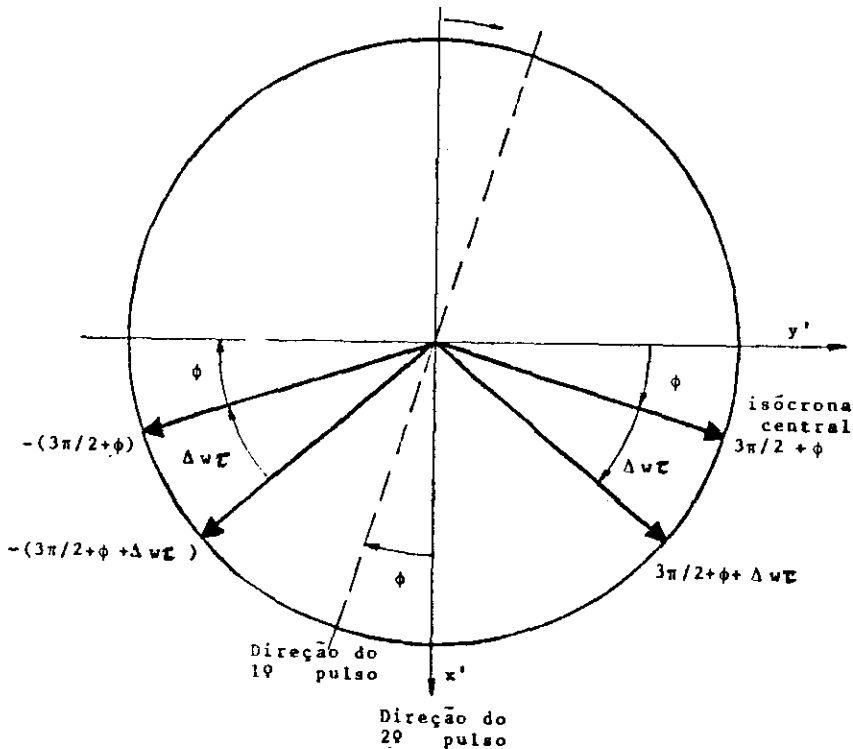


Fig.(II-4) Efeito da aplicação de um pulso de $\pi/2$ seguido da aplicação de um pulso de π após um tempo τ .

II - 9. Relaxação Longitudinal e Transversal

Numa amostra real os spins trocam energia entre si e com a rede. Levando em conta esses processos, o esquema traçado na seção anterior se modifica substancialmente. Tal esquema pode, não obstante, ser pensado como uma aproximação bastante boa para um sistema altamente diluído de núcleos ressonantes e a temperaturas próximas de 0 K.

Suponhamos agora que a interação entre os spins não é desprezível. Cada spin sentirá o efeito de um campo dipolar devido à interação dada por (II-56). Após um 90° pulso os spins pertencentes a uma isócrona estão alinhados, p.ex., na direção y' no sistema girante. Devido à interação com seus vi-

zinhos (que podem ou não pertencer ao mesmo pacote) cada spin sentirá um campo dipolar flutuante e adquirirá, durante o tempo τ , uma diferença de fase (positiva ou negativa) em relação ao seu deslocamento angular uniforme no campo estático. O segundo pulso apenas inverte as fases dos spins (em relação ao eixo x' , p.ex. (Fig.(II-4))). No próximo intervalo ($\tau + t_p$) o processo de defasamento continua e, no tempo $t=2(\tau+t_p)$, quando as isócronas novamente se alinham, os spins pertencentes a cada isócrona não estarão mais alinhados entre si, como em t_p . Assim, a magnetização $dM_+(\omega, t)$ de cada isócrona será menor que seu valor inicial em t_p ($dM_+(\omega, t_p) = m_0 g(\omega) d\omega$) e será menor também a magnetização transversal total.

A altura do eco será, pois, dependente do intervalo entre os pulsos. Podemos, então, medir a altura do sinal em função de τ e determinar sua lei de decaimento. Se supomos uma lei de decaimento exponencial podemos definir um tempo de relaxação para esse processo homogêneo de decaimento da magnetização transversal. No caso da interação dipolar considerada, esse é o tempo de relaxação spin-spin (T_{ss}), considerado na seção (II-7). Designá-lo-emos T_2'' unicamente para manter uma convenção razoavelmente estabelecida (Bloemberger et al. (1948) [22], Hahn (1950) [30], Grivet (1955) [34]). Como, acima, esse foi o único processo considerado eficaz, T_2'' será igual ao tempo total de relaxação transversal de origem homogênea (T_2). Assim, o decaimento livre da indução (DLI) dar-se-á, agora, a uma taxa:

$$(T_2^*)^{-1} + (T_2'')^{-1} = (\gamma/2\pi) \Delta H + T_2^{-1} \quad (\text{II-68})$$

onde ΔH é uma medida da inomogeneidade do campo estático.

Por outro lado, o decaimento do eco em função do intervalo entre os pulsos, $E(2\tau)$, será dado por⁽⁸⁾:

$$E(2\tau) = E_0 \exp(-2\tau/T_2) \quad (\text{II-69})$$

onde, nesse caso:

$$T_2^{-1} = T_2''^{-1} \quad (\text{II-70})$$

A grande vantagem da RMN pulsada está, como se vê, na possibilidade de se medirem os tempos de relaxação de origem homogênea, relativamente longos, mesmo na presença de um decaimento rápido da magnetização transversal provocado por uma distribuição inomogênea de campo.

Consideremos agora os spins em interação com outros momentos eletrônicos ou nucleares não co-ressonantes. O tempo de relaxação resultante dessa interação e da interação com os spins co-ressonantes (caracterizada por T_2'') será designado T_2' . Com isto, a Eq.(II-70) será reescrita com T_2' no lugar de T_2'' .

⁽⁸⁾ Na realidade teríamos que escrever a Eq.(II-69) como:
 $E(2\tau+t_p) = E_0 \exp[-2(\tau+t_p)/T_2'']$. Normalmente, porém, $t_p \ll \tau$.

O quadro ainda não está completo. Consideremos novamente o que acontece imediatamente após o primeiro pulso. A magnetização longitudinal é nula. Na presença de interação spin-rede as flutuações transversais do campo local provocadas pela rede, se a densidade espectral correspondente a frequências próximas a ω_0 é não desprezível, induzem mudanças na componente z dos momentos ressonantes. Essas mudanças tendem a recompor a magnetização longitudinal de equilíbrio (M_{oz}) a uma taxa T_1^{-1} (taxa de relaxação spin-rede). Por outro lado, essas mesmas mudanças, reduzindo o tempo de vida médio dos spins num estado contribuem, também, para o alargamento de linha.

Assim, a taxa de relaxação transversal total (T_2^{-1}) terá uma contribuição não adiabática devida à interação spin-rede. Essa contribuição é dada (Slichter (1980) [16], Abragam (1961) [21]) por $(2T_1)^{-1}$.

A taxa de relaxação transversal (ou total) será escrita, então, como a soma de uma contribuição adiabática e uma contribuição não adiabática:

$$T_2^{-1} = (T_2')^{-1} + (2T_1)^{-1} \quad (\text{II-71})$$

O primeiro termo em (II-71) é normalmente chamado **alargamento secular** e o segundo termo chamado **alargamento não secular de linha**. Podemos entender de uma maneira mais imediata a influência do processo de relaxação longitudinal na taxa de

relaxação transversal, considerando que uma certa fração dos spins relaxa para a rede antes do tempo 2τ , não contribuindo, portanto, para a formação do eco (o que aconteceria se não houvesse a interação spin-rede, isto é, se $T_1^{-1} = 0$). Portanto a Eq. (II-69) pode ser reescrita como:

$$E(2\tau) = E_0 \exp(-2\tau/T_2) = E_0 \exp[-2\tau(T_2^{-1} + T_1^{-1}/2)] \quad (\text{II-72})$$

Nos casos em que há difusão, o decaimento será caracterizado por um tempo que chamaremos tempo de memória de fase (T_M) (ver Cap. III).

A magnetização longitudinal recupera seu valor de equilíbrio como:

$$M_z(t) = M_0 [1 - \exp(-t/T_1)] \quad (\text{II-73})$$

Considerando os efeitos, no "ensemble" nuclear, do campo aplicado $H_0 z$, do campo coerente de excitação (RF) $H_1(t)$ e dos processos de relaxação, Bloch (1946) [26] propôs um conjunto de equações diferenciais fenomenológicas, que levam hoje seu nome, para descrever o comportamento geral da magnetização sob esses efeitos combinados:

$$\frac{du}{dt} + \Delta\omega v = - \frac{u}{T_2} \quad (\text{II-74a})$$

$$\frac{dv}{dt} - \Delta\omega u + \omega_1 M_z = - \frac{v}{T_2} \quad (\text{II-74b})$$

$$\frac{dM_z}{dt} - \omega_1 v = - \left(\frac{M_z - M_0}{T_1} \right) \quad (\text{II-74c})$$

onde u e v são as componentes da magnetização paralela e normal, respectivamente, ao campo de RF $H_1(t)$ aplicado no plano $x' y'$; $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$, sendo ω a frequência angular de $H_1(t)$ e ω_0 a frequência central da distribuição $g(\omega)$; e $\omega_1 = \gamma H_1$.

Com base nas Eq.(II-74) Hahn (1950) [30] desenvolveu sua teoria sobre Ecos de Spins. Nesse trabalho, fundamental no campo da RMN-pulsada, são previstos a formação de um eco primário "oito-esférico" após a aplicação de dois pulsos de 90° com duração $t_p = 2/\pi\omega_1$, e o decaimento do sinal com o intervalo entre os pulsos.

As Eq.(II-74) devem ser pensadas como valendo para cada isócrona $\Delta\omega$, cuja largura intrínseca de linha é T_2^{-1} . O efeito da distribuição inomogênea de campo é considerado somando-se as contribuições individuais de cada isócrona, isto é, integrando sobre toda a distribuição. Assim, o sinal de indução deverá ser escrito como:

$$V(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\Delta\omega) v(\Delta\omega, t) d(\Delta\omega) \quad (\text{II-75})$$

onde $V(t)$ é proporcional à tensão induzida na bobina de excitação, que serve também como receptora, e $v(\Delta\omega, t)$ é a componente da magnetização correspondente à isócrona ω na direção y' ; se escolhermos x' na direção de H_1 do 1º pulso.

Usando uma distribuição gaussiana para $g(\Delta\omega)$, com largura $g_L = (T_2^*)^{-1} [2 \ln(2)]^{1/2}$, Hahn obtém para a ampli-

tude do sinal de indução para $t > \tau \gg t_p$:

$$V(t) \sim M_0 \sin(\omega_1 t_p) \left\{ \sin^2\left(\frac{\omega_1 t_p}{2}\right) \exp\left(\frac{(t - 2\tau)^2}{2 T_2^{*2}}\right) - \cos^2\left(\frac{\omega_1 t_p}{2}\right) \exp\left(\frac{-t^2}{2 T_2^{*2}}\right) \right\} \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \quad (\text{II-76})$$

A expressão entre chaves em (II-76) está relacionada à forma do eco. A amplitude do sinal de indução será máxima para $t = 2\tau$ ($\tau \gg T_2^*$):

$$V(2\tau) \sim \sin(\omega_1 t_p) \left\{ \sin^2\left(\frac{\omega_1 t_p}{2}\right) - \cos^2\left(\frac{\omega_1 t_p}{2}\right) \right\} \exp\left(\frac{-2\tau}{T_2}\right) \quad (\text{II-77})$$

Essa expressão dá a dependência do eco de spins com a separação τ entre os pulsos.

Se aplicamos um terceiro pulso, idêntico aos dois primeiros, num tempo $T' > 2\tau$, outros ecos ocorrerão nos tempos $T' + \tau$, $2T' - 2\tau$, $2T' - \tau$ e $2T'$ (ver Fig.(II-5)). Os dois últimos ecos são ecos primários correspondentes aos pulsos B e C e aos pulsos A e C. O eco em $2T' - 2\tau$ corresponde ao realinhamento, pelo pulso C, dos spins que, alinhados no instante 2τ , são responsáveis pelo primeiro eco espontâneo. É conhecido por isso como eco imagem. O eco em $T' + \tau$ é formado com a interveniência dos três pulsos: A, B e C. É conhecido como eco estimulado e seu decaimento está relacionado, normalmente, à taxa de relaxação longitudinal ou spin-rede (T_1^{-1}). A amplitude do sinal de indução para $T' > 2\tau$, se desconsideramos os termos de difusão, é dada (Hahn (1950) [30]) por:

$$V(t) \sim (M_0/2) \text{sen}^3(\omega_1 t_p) \exp\{-(T' - \tau)(T_1^{-1} - T_2^{-1}) - t/T_2 +$$

$$- [t - (T' + \tau)]^2 / [2(T_2^*)^2]\} + OT$$

onde o 1º termo refere-se ao eco estimulado em $T' + \tau$ e OT representa outros termos relativos aos demais ecos já referidos. Daí:

$$V(T' + \tau) \sim \frac{M_0}{2} \text{sen}^3(\omega_1 t_p) \exp\left(\frac{\tau}{T_1} - \frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{T'}{T_1}\right) \quad (\text{II-78})$$

Assim, a medida de T_1 pode ser dada pelo gráfico do logaritmo da máxima amplitude do eco estimulado "versus" T' .

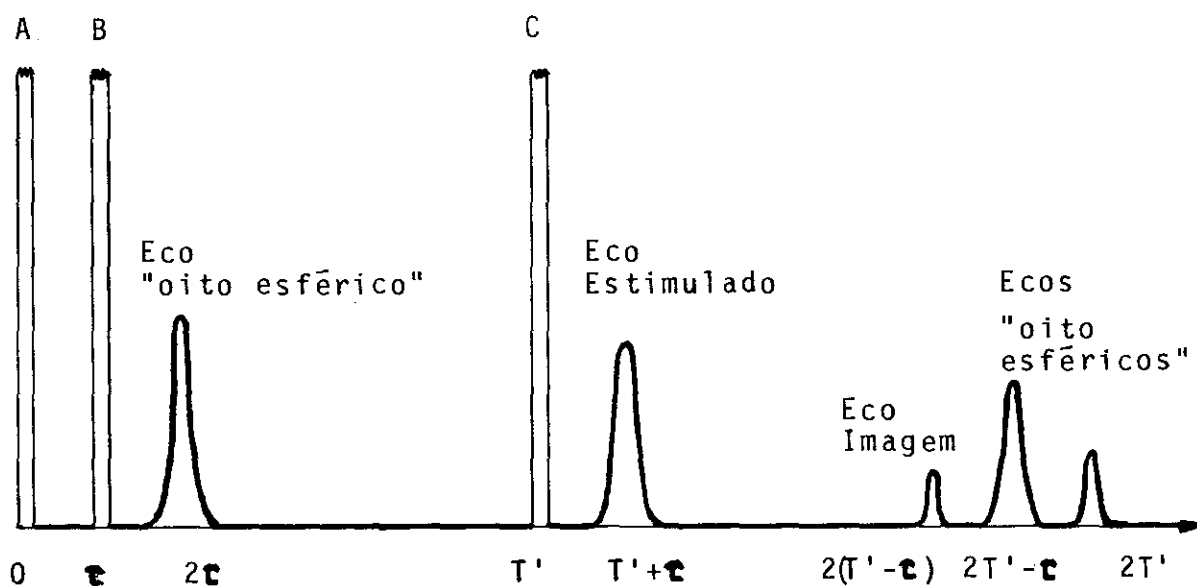


Fig.(II-5) Localização dos ecos de spins formados na sequência de três pulsos ($\pi/2, \pi/2, \pi/2$).

II - 10. Interações Elétricas

Além da interação hiperfina magnética descrita nas seções anteriores o núcleo do ^{59}Co no GdCo_2 participa também de uma interação elétrica, através de seu momento de quadrupolo elétrico (Q), com o tensor Gradiente de Campo Elétrico (GCE). O efeito da interação quadrupolar na RMN de um composto é o de separar a linha de ressonância nuclear em $2I$ linhas distintas com distanciamento proporcional à energia da interação (Turov e Petrov (1972) [14], Slichter (1980) [16], Abragam (1961) [21]). Se, porém, a energia da interação quadrupolar é muito menor que, ou da ordem da largura de linha, as $2I$ linhas que compõem o espectro se apresentam não resolvidas. Neste caso os pulsos de RF induzirão - ao mesmo tempo - as múltiplas transições $m \rightarrow m-1$ e a interferência entre transições adjacentes resultará num batimento cuja manifestação experimental é uma modulação da curva de decaimento do eco primário (Fig. (V-9-10-11 e 13)), sendo a frequência da modulação proporcional à intensidade da interação quadrupolar (Abe, Yasuoka e Hirai (1966) [35]).

A Hamiltoniana de interação magnética e elétrica para um núcleo com spin $I > 1/2$, momento magnético μ e momento quadrupolar Q , sob a ação conjunta de um campo magnético H_0 e de um GCE $V_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} Q \frac{\partial^2 V}{\partial \alpha \partial \beta}$, onde $V = V(x, y, z)$ é o potencial elétrico e $\alpha, \beta = x, y, z$, é escrita como (Slichter (1980) [16], Cap.9):

$$\chi_{me} = - \gamma \hbar H_0 I_z + \frac{e Q \hbar}{6 I (2I-1)} \sum_{\alpha\beta} v_{\alpha\beta} \left\{ \frac{3}{2} (I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} I^2 \right\} \quad (\text{II-79})$$

onde supomos que o campo magnético tem direção z e onde e é a carga do próton. $\delta_{\alpha\beta}$ é a função delta de Kronecker.

A Eq.(II-79) aplica-se para qualquer orientação do tensor ($v_{\alpha\beta}$). Esta equação pode ser simplificada se escolhermos para especificar ($v_{\alpha\beta}$) um outro conjunto de eixos (X,Y,Z), em princípio diferente de (x,y,z), chamados eixos principais, em que ($v_{\alpha\beta}$) = $v_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = X,Y,Z$). Usando também a equação de Laplace, que obriga a ser nulo o traço do tensor, (II-79) fica:

(II-80)

$$\chi_{me} = - \gamma \hbar H_0 I_z + \frac{e Q \hbar}{4 I (2I-1)} \{ v_{ZZ} (3I_z^2 - I^2) + (v_{XX} - v_{YY}) (I_x^2 - I_y^2) \}$$

Devemos lembrar que em (II-80) está implícita a necessidade de mais três parâmetros necessários à especificação da orientação do sistema de coordenadas (X,Y,Z) em relação ao sistema (x,y,z). Normalmente as componentes principais v_{XX} , v_{YY} , v_{ZZ} são redefinidas em termos dos parâmetros:

$$eq = v_{ZZ} \quad (\text{II-81})$$

$$\eta = (v_{XX} - v_{YY}) / v_{ZZ} \quad (\text{II-82})$$

onde q, tendo dimensão de (cm^{-3}), é chamado de gradiente de campo e η , adimensional, é chamado parâmetro de assimetria.

Assim, (II-80) pode ser reescrita:

$$\mathcal{H}_{me} = -\gamma \hbar H_0 I_z + \frac{e^2 q Q \hbar}{4I(2I-1)} \{3 I_z^2 - I^2 + \eta (I_x^2 - I_y^2)\} \quad (\text{II-83})$$

Há duas ordens de considerações quanto à aplicação da hamiltoniana (II-83) ao nosso sistema particular. Primeiramente, como a intensidade da parte magnética da interação é muito maior que a intensidade da parte elétrica, o eixo de representação escolhido deve ser coincidente com a direção de H_0 (ou da magnetização). Em segundo lugar, como os sítios dos núcleos de Co têm simetria de rotação de ordem 3, a parte cristalina do GCE deve ter um eixo de simetria paralelo ao eixo de rotação-3.

Por simplicidade podemos supor que o tensor tem simetria cilíndrica e, portanto, $\eta = 0$. Os níveis de energia correspondentes à hamiltoniana (II-83) serão dados por (Slichter (1980) [16], Degani e Kaplan (1972) [36]):

$$E_m = -\gamma \hbar H_0 m + \frac{e^2 q Q \hbar}{4I(2I-1)} \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{2} (3 m^2 - I(I+1)) \quad (\text{II-84})$$

onde θ é o ângulo entre o eixo principal Z do tensor e a direção de H_0 (ou a direção da magnetização).

As frequências de transição entre níveis adjacentes m e $m - 1$ serão:

$$\Delta \nu_m = \frac{E_m - E_{m-1}}{2 \pi \hbar} = \frac{\gamma H_0}{2 \pi} (2m - 1) \frac{3 e^2 q Q}{8 \pi I(2I-1)} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (\text{II-85})$$

O batimento resultante, quando dois pares $m \rightarrow m-1$ de transições são induzidos simultaneamente pelos pulsos de RF, resulta numa modulação do decaimento cuja frequência fundamental é dada por:

$$\frac{1}{2} (\Delta v_m - \Delta v_{m-1}) = \frac{3 e^2 q Q}{8 \pi I (2I-1)} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (\text{II-86})$$

Na realidade esta é a frequência de batimento no tempo real da experiência (2τ). A frequência da interação quadrupolar, quando tomada em função da separação entre os pulsos (τ), será o dobro desse valor:

$$v_Q = \frac{3 e^2 q Q}{4 \pi I (2I-1)} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (\text{II-87})$$

Este valor é idêntico ao obtido analiticamente por Abe, Yasuoka e Hirai (1966) [35] com um tratamento em termos da evolução da matriz densidade do sistema de spins sob a ação dos pulsos de excitação, e computado numericamente por Sobral, da Silva e Guimarães (1986) [37].

Se diversos pares de transições são induzidos simultaneamente pelo pulsos de RF, a modulação resultante no decaimento pode constituir-se num espectro com diversas frequências. Nessas condições Abe, Yasuoka e Hirai [35] chegam à seguinte equação para o decaimento do eco primário:

$$E(2\tau) = \exp(-2\tau/T_2) \sum_{n=0}^{2I-1} C_n \cos(2\pi v_Q n \tau + \delta_n) \quad (\text{II-88})$$

onde I é o spin nuclear, T_2 é o tempo de relaxação transversal e C_n e δ_n são constantes.

Uma distribuição de GCE pelos sítios nucleares levará a uma atenuação, caracterizada por um tempo T_Q , das amplitudes das oscilações em função do intervalo τ entre os pulsos, a qual será tanto maior quanto maior for a largura dessa distribuição. Nesse caso o decaimento será dado por (Bunke e Bromer (1983) [38]):

$$E(2\tau) = \exp(-2\tau/T_2) \left\{ C_0 + \exp(-2\tau/T_Q) \sum_{n=1}^{2I-1} C_n \cos(2\pi \nu_Q n\tau + \delta_n) \right\} \quad (\text{II-89})$$

No GdCo_2 a simetria da sub-rede dos íons cobalto conduz, para a direção de fácil magnetização $\langle 111 \rangle$, à existência de dois sítios magneticamente não equivalentes, a e b, com relação de população 1:3 (Cap.(I-2.2)). Para o sítio a o eixo principal Z do tensor gradiente de campo elétrico é paralelo à direção $\langle 111 \rangle$ da magnetização, isto é, $\Theta = 0$; para os sítios b o ângulo Θ é $\arccos(1/3) \sim 70^\circ 32'$. com isso a contribuição cristalina à interação quadrupolar nos sítios 'a' deverá ser o triplo da contribuição correspondente nos sítios 'b'.

Para a direção $\langle 100 \rangle$ todos os sítios são equivalentes e o ângulo Θ entre o tensor GCE e a direção de magnetização é $\Theta = \arccos(3^{1/2}/3) \sim 54,7^\circ$, com o que a contribuição cristalina à interação quadrupolar anula-se identicamente, a menos que distorções da rede venham a quebrar as simetrias envolvidas.

'...com un horizonte abierto
que siempre esta mas alla
y esa fuerza pa' buscarlo
com teson y voluntad!...'

A. Yupanque

CAPÍTULO III - MEMÓRIA DE FASE E DIFUSÃO ESPECTRAL

III - 1. Memória de Fase

Nas seções anteriores tratamos dos processos de relaxação que, como vimos, se caracterizam pela troca de energia e fase entre os spins nucleares ou pela troca de energia entre esses e a rede. Esses processos tendem a alterar as componentes da magnetização macroscópica de não equilíbrio estabelecidas pela excitação coerente da RF e levá-las a seus valores de equilíbrio. Isto corresponde, do ponto de vista experimental, ao decaimento dos ecos (ou sinais) mostrados nas Fig.(V-1 e 2). Outros processos podem, porém, levar ao decaimento dos ecos. Um exemplo trivial é a auto-difusão dos spins (ou das moléculas a que pertencem) no interior da amostra quando em um campo aplicado estático e inhomogêneo, tratado por Hahn já em 1950 [30]. Trataremos aqui de um processo similar em que os núcleos não se difundem, porém os campos locais flutuam.

Numa amostra sólida, onde os processos de difusão física são desprezíveis (a baixas temperaturas), pode haver uma diminuição do Tempo de Memória de Fase (T_M) se algum processo interveniente induz flutuações no campo local nos sítios dos núcleos, desde que o tempo característico dessas flutuações seja da ordem de grandeza do tempo total de relaxação (T_2).

Definimos T_M como o tempo correspondente ao inverso da constante de decaimento da exponencial que melhor se ajusta

aos dados experimentais. No caso, esses dados são a altura do eco primário (dois pulsos) e o tempo transcorrido até sua medida desde o primeiro pulso. Como o decaimento é, em geral, não exponencial, caracterizá-lo por um único parâmetro (T_M) é uma aproximação (Mims (1968) [39]) que é útil, não obstante, como uma medida aproximada do decaimento.

Analisemos primeiramente o que acontece com o decaimento do eco primário devido a uma espécie de spins (a que chamaremos 'A'). Sendo H_1 intenso, o 1º pulso estabelece uma coerência inicial no movimento precessional dos spins. Essa coerência inicial é perturbada pelos processos T_2 de relaxação (Eq. (VI-1)), com a conseqüente atenuação do sinal.

Suponhamos, agora, que a amostra contém outro conjunto de spins, não ressonantes, a que chamaremos 'B', com os quais os spins A podem interagir através das componentes seculares de seus momentos, $\mu_z(A)$ e $\mu_z(B)$, interação essa que será dada por:

$$\sum_{ij} C_{ij} \mu_{zi}(A) \mu_{zj}(B) \quad (\text{III-1})$$

Como as frequências de ressonância dos spins A e B são muito diferentes, os termos não diagonais ($\mu_{\pm}(A) \mu_{\pm}(B)$) da interação podem ser desprezados. São desprezados também os termos $\mu_{\pm}(A) \mu_z(B)$ pois supõe-se que os tempos de correlação das flutuações de B sejam muito maiores que o período de Larmor dos spins A. O campo local nos sítios A terá, portanto, uma contribuição devida à presença dos spins B. As alterações na configuração dos spins B vizinhos serão sentidas pelos núcleos

A através da interação descrita por (III-1). Portanto, se os spins B têm sua configuração alterada devido à relaxação spin-rede ($T_1(B)$) ou devido à interação mútua entre eles ($T_{ss}(B)$), essa alteração será sentida pelos spins A como uma flutuação da componente z de seu campo local, o que contribuirá, por conseguinte, ao aumento da taxa de relaxação dos spins A. Esse aumento só será razoável se $T_1(B)$ e/ou $T_{ss}(B)$ forem da ordem de $T_2(A)$.

Façamos uma rápida digressão com o fito de melhor caracterizar o tempo de memória de fase que definimos acima. Queremos distinguir T_M e T_2 da seguinte maneira, a qual se justifica pelo fato de, em muitos trabalhos pioneiros, as flutuações do campo local nos sítios A terem sido tratadas como devidas principalmente a impurezas (magnéticas): T_2 é o tempo de relaxação transversal dos spins ressonantes A na amostra "pura", isto é, na ausência dos spins B. T_M é o tempo de relaxação transversal dos spins ressonantes A quando os spins B estão presentes na amostra. Os spins B podem estar presentes na amostra devido a uma dopagem intencional controlada, ou serem impurezas mais ou menos inevitáveis devidas às fusões e tratamentos da amostra ou, ainda, serem parte integrante da amostra como um de seus constituintes.

Imaginemos, por simplicidade, que $T_{ss}(B) \gg T_1(B)$ (por exemplo, para alta diluição dos spins B). Assim $T_2(B)$ é controlado por $T_1(B)$, que será também responsável por flutuações importantes do campo local nos sítios A.

É claro que $T_1(B)$ depende da temperatura; suporemos apenas que essa dependência é mais forte que a dependência de $T_2(A)$. Assim, teremos três situações distintas:

a) Uma primeira situação, em baixas temperaturas, onde $T_1(B) \gg T_2(A)$. Nesse caso os spins B aparecem, para os spins A, como virtualmente estáticos, contribuindo apenas para a largura inhomogênea de linha: $(T_2^*(A))^{-1}$. Nesse caso T_M e T_2 são numericamente iguais.

b) Numa região intermediária, quando $T_1(B) \sim T_2(A)$, as flutuações do campo local nos sítios A devidas à relaxação dos spins B são eficazes para incrementar as defasagens dos spins A (durante o tempo de medida), contribuindo para uma maior atenuação do eco. Nessa região, portanto, T_M é menor que T_2 .

c) Finalmente, quando $T_1(B)$ é menor que $T_2(A)$, o efeito das flutuações dos campos nos sítios A associadas à espécie B diminui até que, quando $T_1(B) \ll T_2(A)$, as flutuações nos sítios A são tão rápidas que sua média se anula para tempos da ordem de grandeza dos tempos de medida (τ). A diminuição do efeito sobre $T_M(A)$ torna-o mais e mais longo até que atinja novamente o valor de $T_2(A)$. Nesse ponto, $T_2(A)$, por sua vez, pode começar novamente a diminuir se for governado por $T_1(A)$, quando os spins A, relaxando para a rede, fazem o papel dos spins B.

Outra consequência das flutuações muito rápidas é a diminuição da largura inhomogênea de linha, comparada com seu valor em baixas temperaturas, similarmente ao que acontece quando do estreitamento devido à mobilidade ("motional

narrowing") em líquidos, fenômeno primeiro relatado por Bloemberger, Purcell e Pound (1948) [22].

O efeito de dipolos flutuantes no tempo de relaxação de uma espécie ressonante é reportado já em 1947 por Bloch, Hansen e Packard [27] e considerado também nos trabalhos de Bloemberger et al. (1948) [22] e Pines e Slichter (1955) [40]. Herzog e Hahn (1956) [41] tratam o problema do ponto de vista da RMN, escopo em que os spins ressonantes são essencialmente concentrados, aplicando a estatística diretamente⁽²⁾ às flutuações da frequência a qual é, em suma, o parâmetro físico diretamente afetado pelas flutuações ΔH do campo local. O mesmo problema, aplicado principalmente na Ressonância Paramagnética, para baixas concentrações de spins, foi tratado posteriormente por Klauder e Anderson (1962) [42], Mims (1968) [39], Hu e Hartmann (1974) [43], Hu e Walker (1978) [44].

Em todos esses trabalhos o comportamento qualitativo obtido dos sistemas é essencialmente o descrito anteriormente. Os diferentes tratamentos levam a diferentes formas de eco e posicionamento do máximo de indução (Klauder e Anderson (1962) [42]) ou a diferentes leis de decaimento, tanto para a sequência com dois como com três pulsos.

(2) Hahn (1950) [30] trata o problema da auto-difusão de spins num campo inhomogêneo usando uma função de distribuição de fase $P(\Delta H, t)$.

Diferentes leis de decaimento são obtidas a partir das diversas hipóteses relativas à natureza da interação entre os spins A e B, com suas específicas leis de interação (p.ex.: r_{AB}^{-3} , r_{AB}^{-5} etc), à distribuição dos spins B (distribuição aleatória na rede, com ou sem formação de aglomerados), à forma característica de relaxação dos momentos μ_B (reversão abrupta ou mudança quase contínua em pequenos passos) e também ao grau de concentração dos spins A e B.

Daremos aqui um breve resumo do tratamento de Herzog e Hahn (1956) [41] para a determinação do decaimento do eco primário devido à presença de momentos paramagnéticos flutuantes. O tratamento é bastante geral para explicar o efeito das flutuações de campo local de outras origens.

Consideremos novamente o conceito de isócronas ("pacote de spins") já referido no Cap.II. Este conceito somente tem sentido quando o alargamento inhomogêneo de linha, $(T_2^*)^{-1}$, é dominante sobre o alargamento homogêneo, $(T_2')^{-1}$. Como consequência da dominância da parte inhomogênea temos que os pacotes de spins podem, grosso modo, ser tratados como dinamicamente independentes (Portis (1953) [45]) pois a comunicação entre spins de diferentes pacotes, isto é, a parte não diagonal da interação spin-spin, é muito pequena.

Devido à interação com os (N) spins B haverá, para o conjunto dos (n) spins ressonantes A, uma distribuição de probabilidades de campos locais dipolares H_d que suporemos Gaussiana. Esta distribuição, em termos dos desvios das fre-

quências de ressonância, será:

$$P(\delta_o) = (\delta_A^2 4\pi)^{-1/2} \exp \{-\delta_o^2 / (2\delta_A^2)\} \quad (\text{III-2})$$

onde
$$\delta_o = \gamma_A H_d = \omega_o - \omega \quad (\text{III-3})$$

e δ_A , o desvio médio quadrático da distribuição, é:

$$\delta_A = \gamma_A \langle H_d^2 \rangle^{1/2} \quad (\text{III-4})$$

Suporemos a densidade de probabilidades $P(\delta_o)$ normalizada: $\int_{-\infty}^{\infty} P(\delta_o) d\delta_o = 1$, e invariante no tempo (ver discussão de Klauder e Anderson (1962) [42]).

Cada spin A_i interage com os spins B (normalmente são importantes apenas os vizinhos próximos) através da hamiltoniana de interação dipolar (Eq.(II-56), sem o primeiro somatório). O desvio de frequência resultante nesse i-ésimo spin é causado pela componente z do campo dipolar resultante em seu sítio:

$$\delta_i(t) = \gamma_A (H_d)_z = \omega_{oi} - \omega \quad (\text{III-5})$$

sendo ω_o a frequência instantânea de precessão e ω a frequência de Larmor central da distribuição. Esse desvio pode ser escrito como:

$$\delta_i(t) = \gamma_A \gamma_B \hbar \sum_j m_{Bj}(t) G_{ij} \quad (\text{III-6})$$

com $G_{ij} = [1 - 3 \cos^2(\Theta_{AiBj})] / r_{AiBj}^3$ (III-7)

onde Θ_{AiBj} é o ângulo entre r_{AiBj} e z , e os m_{Bj} são números quânticos magnéticos dos estados ocupados pelos spins B.

Consideremos os spins A pertencentes ao intervalo entre δ e $\delta + \Delta\delta$. A relação (III-6) para cada um desses spins será escrita como:

$$\delta_k = \gamma_A \gamma_B \hbar \left\{ \sum_{\rho=1}^P G_{\rho} \left(\sum_{s=1}^{S_{\rho}} m_{B_{\rho,s}} \right)_k \right\} \quad (III-8)$$

onde G_{ρ} foi fatorado para cada um dos P grupos que possuem o mesmo fator geométrico ($P \leq n$).

A relação (III-8) expressa já o fato de que diversos spins B (S_{ρ} spins) possuem o mesmo fator geométrico G_{ρ} em relação ao spin k. O número de spins no intervalo $\Delta\delta$ é $S_{\delta} = n P(\delta) \Delta\delta$. Somando os desvios para todos os S_{δ} spins teríamos:

$$\sum_{k=1}^{S_{\delta}} \delta_k = \gamma_A \sum_{\rho=1}^P G_{\rho} M_{\delta\rho} \quad (III-9)$$

onde

$$M_{\delta\rho} = \gamma_B \hbar \sum_{k=1}^{S_{\delta}} \left(\sum_{s=1}^{S_{\rho}} m_{B_{\rho,s}} \right)_k \quad (III-10)$$

O valor médio dos desvios ($\bar{\delta}$) para os S_{δ} spins A será:

$$\bar{\delta} = \left(\sum_{k=1}^{S_{\delta}} \delta_k \right) / S_{\delta} = \left(\gamma_A \sum_{\rho=1}^P G_{\rho} M_{\delta\rho} \right) / S_{\delta} \quad (III-11)$$

$M_{\delta\rho}$ pode ser visto como o momento magnético do subconjunto composto de $(s_\rho \cdot S_\delta)$ spins B que, contribuindo para o campo local de spins A que precessionam à frequência δ , apresentam também o fator geométrico G_ρ em relação a esses spins.

Parece razoável supor que os campos de perturbação responsáveis pela relaxação dos spins B são equivalentes para todos os spins B. Se, além disso, o conjunto dos spins B não é magnetizado, todos os momentos $M_{\delta\rho}$ decairão com a mesma taxa R, de acordo com:

$$M_{\delta\rho}(t) = M_{\delta\rho}(0) \exp(-R t) \quad (\text{III-12})$$

sendo R a taxa total de relaxação dos spins B, englobando as taxas de relaxação spin-rede e spin-spin. Uma delas pode ser dominante e teríamos, então, uma amostra dita T_1 ou T_2 .

Comparando (III-12) com (III-11) vemos que a evolução temporal de $\bar{\delta}$ dar-se-á de acordo com:

$$\bar{\delta}(t) = \delta_0 \exp(-R t) \quad (\text{III-13})$$

onde se usou: $\bar{\delta}(0) = \bar{\delta}_0 \cong \delta_0$

A dinâmica desse processo de difusão espectral será controlada por uma função (caroço de difusão) $P(\delta, t; \delta_0) > 0$ que representa a probabilidade, por intervalo $d\delta$, de que o

desvio de frequência (de um núcleo A) seja δ no tempo t se ele tiver sido δ_0 no tempo $t=0$. Para um processo "Markoffiano" (Reif (1965) [46]):

$$(P(\delta, t; \delta_0, t_0) = P(\delta, t-t_0; \delta_0) \equiv P(\delta, t; \delta_0)),$$

o carvão de difusão será dado por:

$$P(\delta, t; \delta_0) = \left\{ \frac{\delta_A^2}{2\pi} (1 - e^{-2Rt}) \right\}^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{(\delta - \delta_0 e^{-Rt})^2}{2\delta_A^2 (1 - e^{-2Rt})} \right\} \quad (\text{III-14})$$

Queremos determinar agora a influência de $P(\delta, t; \delta_0)$, isto é, das flutuações dos momentos B, no DLI dos spins A, após um pulso de 90° com duração t_p ($\delta \cdot t_p \ll 1$). Nessas condições a coerência precessional inicial dos spins A é mantida no instante $t = t_p$ e todas as componentes F_0 do momento total M_0 ($|F_0| = P(\delta_0) M_0$) estarão também em fase nesse instante. F_0 é o elemento de magnetização correspondente aos spins que têm uma frequência δ_0 no instante $t = t_p$.

Desejamos conhecer o sinal de indução T em função do tempo t decorrido após a aplicação do pulso. Dividiremos o tempo t em um número grande K de pequenos intervalos de tempo, Δt , com $\Delta t \ll R^{-1}$ e $K \Delta t = t$.

Após o 1º intervalo Δt uma proporção $P(\delta_1, \Delta t; \delta_0)$ dos spins A, que em $t = 0$ contribuíam para o momento $|F_0| = P(\delta_0) M_0$, estará contribuindo para o momento $|F_1| = P(\delta_1) M_0 \alpha$ que precessiona na frequência δ_1 . A quantidade α está relacionada à fase dos momentos parciais e é sempre < 1 . É claro que F_1 , por exemplo, é formado pelas

migrações (em frequência) de spins provenientes de todos os momentos F_0 com frequências δ_0 , cada um contribuindo com seu peso específico, $P(\delta_0)$, e com um fator de fase dado por $\exp(i\delta_0 \Delta t)$. Assim, F_1 será escrito como:

$$F_1 = i M_0 \int_{-\infty}^{\infty} P(\delta_0) P(\delta_1, \Delta t; \delta_0) \exp(i \delta_0 \Delta t) d\delta_0 \quad (\text{III-15})$$

Com $P(\delta_1, \Delta t; \delta_0)$ dado por (III-14), teremos:

$$F_1 = i M_0 P(\delta_1) \exp[-\alpha (\Delta t)^2 / 4 + i \delta_1 \xi \Delta t] \quad (\text{III-16})$$

onde $\alpha = 2 \alpha_A^2 (1 - \xi^2)$ e $\xi = \exp(-R \Delta t)$.

O primeiro termo na exponencial em (III-16) dá conta da atenuação resultante em cada momento F_0 durante o tempo Δt ($F_1 < F_0$ para $\delta_1 = \delta_0$) e o segundo termo expressa a fase de F_1 no instante $t = \Delta t$.

No próximo intervalo ($\Delta t \rightarrow 2 \Delta t$) o argumento pode ser repetido com os spins pertencentes, em $t = \Delta t$, aos momentos F_1 , os quais, no instante $t = 2 \Delta t$, irão formar outros momentos F_2 . Os K-ésimos momentos serão:

$$F_K = \int_{-\infty}^{\infty} F_{K-1} P(\delta_K, \Delta t; \delta_{K-1}) \exp(i \delta_{K-1} \Delta t) d\delta_{K-1} \quad (\text{III-17})$$

Usando, além dos termos já definidos, a aproximação:

$\xi \approx 1 - R \Delta t$, após as sucessivas integrações teremos:

$$F_K = \frac{i M_0}{\delta_A (2\pi)^{1/2}} \exp\left\{-\frac{\delta_K^2}{2 \delta_A^2} + i\left(\frac{\delta_K}{R}\right)(1 - e^{-R t})\right\} +$$

$$-\frac{\delta_A}{2 R^2} (1 + 2 R t - (2 - e^{-R t})^2) \quad \text{(III-18)}$$

O sinal de indução observado será proporcional à soma de todos os momentos F_K precessionando às frequências δ_K :

$$T(t) \simeq \int_{-\infty}^{\infty} F_K d\delta_K = M_0 \exp\left\{-\left(\frac{\delta_K}{R}\right)^2 (e^{-R t} + R t - 1)\right\} \quad \text{(III-19)}$$

Esta equação representa o DLI associado apenas à difusão espectral. A existência de uma distribuição inhomogênea de frequências, $g(\omega)$, seria consignada com um termo a mais no decaimento (T_2^{*-1}). A Eq. (III-19) pode ser entendida, alternativamente, ou como o DLI de uma linha alargada apenas homogeneamente, ou como o DLI correspondente a uma excitação em que uma distribuição estreita de spins A (numa linha inhomogeneamente alargada) é afetada pelo campo H_1 .

No instante $t = \tau$ aplicamos um 2θ pulso com duração $2 t_p$ (180°) cujo efeito, como descrito na seção (II-8), é rodar as magnetizações parciais F_K em torno de H_1 . Suponhamos H_1 aplicado na direção de x' (eixo real) no sistema girante. Se, no instante τ , temos $F_K = u_{AK} + i v_{AK}$, após o pulso, em $t = \tau + 2 t_p$, teremos que F_K foi transformado em $F_K^* = u_{AK} - i v_{AK}$. Dividimos o tempo posterior ao 2θ pulso em $L - K$ intervalos, como anteriormente. Através de sucessivas integrações do tipo da Eq. (III-17), desde o intervalo $K + 1$ até L , começando com:

$$F_{K+1} = \int_{-\infty}^{\infty} F_K^* P(\delta_{K+1}, \Delta t; \delta_K) \exp(i \delta_K \Delta t) d\delta_K$$

obtemos que o sinal de indução após o 2º pulso será:

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} F_L d\delta_L = M_0 \exp\left\{-\left(\frac{\delta_A}{R}\right)^2 (R\tau - 1 + e^{-R\tau} + R(t-\tau) e^{-2R\tau})\right\} \quad (\text{III-20})$$

A formação do eco dar-se-á em $t = 2\tau$. Assim, o decaimento do eco de indução em função da separação τ entre os pulsos será dado por:

$$E(2\tau) = M_0 \exp\left\{-\left(\frac{\delta_A}{R}\right)^2 (R\tau - 1 + (1 + R\tau) e^{-2R\tau})\right\} \quad (\text{III-21})$$

A equação acima dá o decaimento do eco primário formado pela excitação dos spins ressonantes A na presença dos momentos flutuantes B. A taxa de decaimento correspondente será maior na medida em que outros processos relevantes coexistam na amostra em dada situação.

O mesmo tipo de problema é tratado por Mims (1968) [39], que descreve o comportamento dos spins ressonantes A em termos da evolução de sua matriz densidade em função da separação entre os pulsos de excitação. Na matriz densidade os spins B só aparecem através do seu efeito no conjunto de spins ressonantes, que é o de mudar as frequências de precessão dos spins A de uma quantidade $\Delta\omega(t, \mu_j, r_j, \Theta_j)$, onde μ_j é a componente de magnetização paralela ao campo Zeeman, r_j é o vetor que liga o spin A considerado e o j-ésimo spin B e

Θ_j é o ângulo entre r_j e o campo Zeeman.

No contexto de sistemas diluídos em que Mims trabalha os sítios A não serão equivalentes quanto à vizinhança de spins B. Nesse sentido serão necessários dois processos para obtenção da média do comportamento dos spins A em presença dos defasamentos $\Delta\omega$: uma primeira média sobre o comportamento temporal dos spins; e uma segunda média sobre a distribuição espacial dos spins nas diferentes vizinhanças perturbadoras.

Com esse tratamento Mims chega à seguinte⁽³⁾ equação para o decaimento do eco devido à presença de uma concentração N de spins B:

$$E(2\tau) = E_0 \exp \left\{ -1,605 \frac{\Delta\omega_{1/2}}{R} \left(R\tau - (1 - e^{-R\tau}) - 0,5 (1 - e^{-R\tau})^2 \right)^{1/2} \right\} \quad (\text{III-22})$$

onde

$$\Delta\omega_{1/2} = (4\pi^2/9 \cdot 3^{1/2}) \gamma_A \mu_B N = 2,53 \gamma_A \mu_B N \quad (\text{III-23})$$

é a meia largura da distribuição

$$I(\Delta\omega) = \Delta\omega_{1/2} / \pi [(\Delta\omega)^2 + (\Delta\omega_{1/2})^2] \quad (\text{III-24})$$

que corresponde ao alargamento dipolar provocado pela distribuição estática e aleatória dos spins B na rede.

⁽³⁾ O fator 1,605 é o correto. Mims usa o valor 1,88.

As diferenças entre os resultados de Mims (III-22) e de Herzog e Hahn (III-21) são devidas principalmente aos contextos de baixa e alta concentração de spins, respectivamente, em cada um dos trabalhos. Particularmente, a raiz quadrada no expoente da Eq. (III-22) advém do processo de obtenção da média espacial.

Não obstante, o comportamento qualitativo das duas funções é semelhante. Considerem-se os expoentes de (III-21) e de (III-22). Eles são, respectivamente:

$$B_1 = \left(\frac{\delta_A}{R} \right)^2 \{ R\tau - 1 + (1 + R\tau) e^{-2R\tau} \} \quad (\text{III-25})$$

e

$$B_2 = \frac{1,605 \Delta\omega_{1/2}}{R} \{ R\tau - (1 - e^{-R\tau}) - 0,5 (1 - e^{-R\tau})^2 \}^{1/2} \quad (\text{III-26})$$

Os comportamentos de

$$y_1 = B_1 (\delta_A \tau)^{-2} = \{ x - 1 + (1 + x) e^{-2x} \} x^{-2} \quad (\text{III-27})$$

e

$$y_2 = B_2 (1,605 \Delta\omega_{1/2} \tau)^{-1} = \{ x - (1 - e^{-x}) - 0,5 (1 - e^{-x})^2 \}^{1/2} x^{-1} \quad (\text{III-28})$$

em função de $x = R \tau$ são mostrados na Fig. (III-1). O mínimo em T_M ocorre para $R \tau \simeq 1,35$ no tratamento de Herzog e Hahn e para $R \tau \simeq 1,8$ no de Mims.

III - 2. Difusão Espectral

As flutuações de campo local nos sítios A , devidas à relaxação dos spins B , serão responsáveis também pelo incremento da atenuação do eco estimulado (ver seção (II-9)) na sequência de três pulsos. O efeito agora deve ser analisado em termos da difusão espectral de que os spins do conjunto A se vêem afetados.

Na formação do eco estimulado, após um tempo τ decorrido desde o primeiro pulso, o movimento altamente correlacionado das isócronas resulta numa distribuição^(*):

$$M_{y'}(\Delta\omega) \propto \cos(\Delta\omega \tau) \quad (\text{III-29})$$

onde $\Delta\omega$ é a diferença entre a frequência de excitação e a frequência de Larmor para um dado pacote de spins. O segundo pulso, no instante τ , transfere essas informações para o eixo z:

$$M_z(\Delta\omega, \tau) \propto \cos(\Delta\omega \tau) \quad (\text{III-30})$$

Essas informações persistem pelo tempo que os processos de relaxação spin-rede permitirem.

No instante T' o 3º pulso retorna as magnetizações descritas em (III-30) para o eixo y' e o eco estimulado será

^(*) Supomos H_1 na direção x' durante o 1º pulso.

o resultado da refocalização dessas magnetizações como uma interferência espacial⁽⁵⁾ construtiva das isócronas, ocorrendo no instante $T' + \tau$.

Como durante o (longo) intervalo de tempo T' as informações de fase serão completamente embaralhadas, vê-se que são irrelevantes, para a altura do eco estimulado, as defasagens devidas às flutuações longitudinais de campo ocorridas no intervalo $\tau \rightarrow T'$. As mudanças ocorridas nas frequências de precessão de cada spin do "ensemble" devidas a essas flutuações terão, porém, como consequência, a atenuação do eco estimulado pois na interferência construtiva os spins estarão distribuídos num ângulo sólido maior.

Assim, a atenuação do eco estimulado será devida a dois fatores: à interação spin-rede, que tende a levar a magnetização longitudinal M_z ao seu valor de equilíbrio M_0 (isto é, às flutuações transversais de campo ricas em componentes na frequência de Larmor dos spins) e à difusão espectral devida às flutuações longitudinais ricas em componentes com frequências da ordem de $(T')^{-1}$. Note-se que, diferentemente do primeiro, o segundo processo é adiabático.

De modo geral, a função de decaimento do eco estimulado envolverá também um fator correspondente aos processos de perda de memória de fase que ocorrem durante os tempos τ entre o 1º e o 2º pulsos e após o 3º pulso.

⁽⁵⁾ Num certo ângulo sólido com eixo de simetria y' .

Essa função poderá ser escrita como $D(\tau, T') = D_+(\tau) \cdot D_{T'}(\tau, T')$ desde que algumas condições sejam satisfeitas, como discutido por Engelsberg e Borges (1984) [47]. Essas condições seriam: a) troca interna de energia entre os spins A desprezível no tempo τ ; b) frequências individuais de precessão que mudam pouco no mesmo intervalo de tempo.

Nessas condições, e supondo ainda a inexistência de interação spin-rede, o termo de decaimento do eco estimulado será dado pela transformada de Fourier do caroço de difusão que representa a ação da difusão espectral provocada no conjunto de spins A pelos spins B:

$$D_{T'}(\tau, T') = \int_{-\infty}^{\infty} P(\omega', T') \cos(\omega' \tau) d\omega' \quad (\text{III-31})$$

O caroço de difusão $P(\omega, T'; \omega_0)$, para a descrição das flutuações de campo nos sítios A como variáveis quase contínuas (modelo de Gauss-Markoff), é determinado por Mims como:

$$P(\omega', T') = \frac{\Delta\omega_{1/2} (1 - e^{-2RT'})^{1/2}}{\omega'^2 - \Delta\omega_{1/2}^2 (1 - e^{-2RT'})} \quad (\text{III-32})$$

onde $\omega' = \omega - \omega_0$ é o deslocamento em frequência dos spins A provocado pelos momentos B. $P(\omega', T')$ dá a distribuição, no instante T' , dos valores ω' para aqueles spins que pertenciam ao pacote de spins com $\omega = \omega_0$ no instante $T' = 0$.

O decaimento do eco estimulado será dado, então, por:

$$D_{T'}(\tau, T') = D_0 \exp\left\{-\frac{\Delta\omega}{2} \tau (1 - e^{-2RT'})^{1/2}\right\} \quad (\text{III-33})$$

Este resultado é válido para $R\tau$ da ordem de, ou menor que 1. Para $R\tau \gg 1$ não se pode falar em difusão espectral pois cada spin A fica submetido a todos os valores possíveis de campo dipolar no intervalo entre o 1º e o 2º pulsos. Como consequência o modelo de pacotes de spins ficaria sem sentido se considerado em tempos maiores que τ . Nessas condições $D_{T'}(\tau, T')$ será independente de T' , a menos que outros processos de relaxação (spin-rede) estejam presentes.

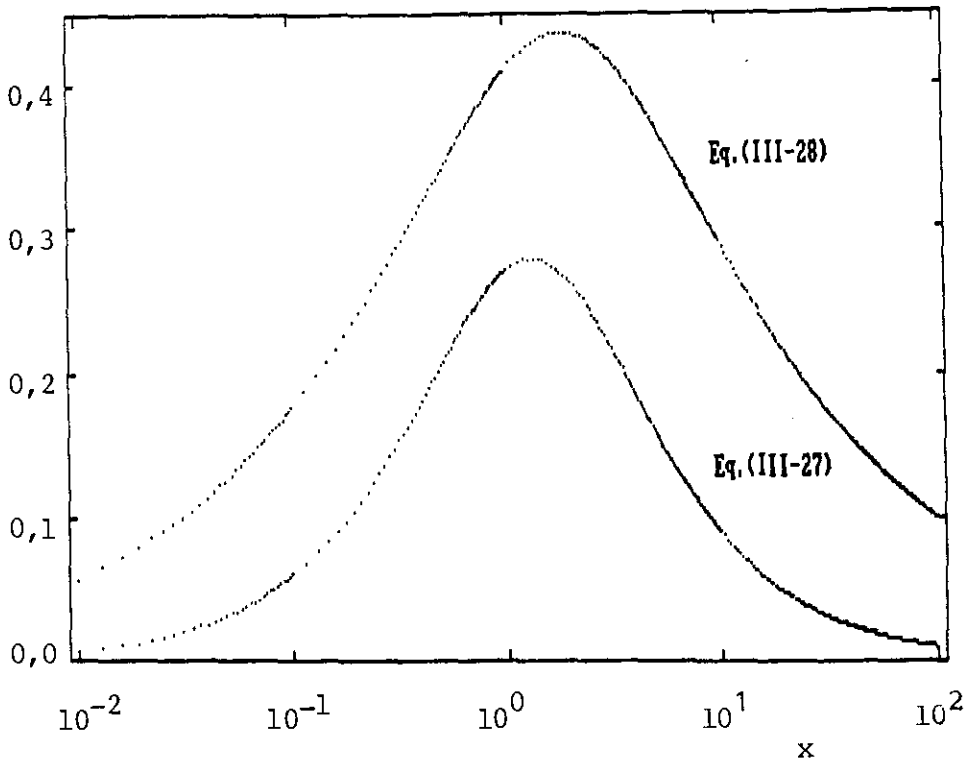


Fig.(III-1) Comportamentos das funções (III-27) e (III-28) com $x = R \tau$.

CAPÍTULO IV - EXPERIMENTAL (TÉCNICA)

IV - 1. Preparação de Amostras

As amostras de $GdCo_2$ foram preparadas em forno de arco voltaico em atmosfera inerte de argônio puro (99,999%) com pressão levemente superior à pressão atmosférica. Antes da fusão o forno era submetido a um processo repetido de evacuação e lavagem com o próprio gás argônio. Os metais "Gd" e "Co" foram fornecidos por Rare Earth Products e Johnson Matthey Chemical Limited, respectivamente.

Os elementos do composto foram pesados nas proporções molares correspondentes a cada uma das composições nominais desejadas e assim fundidos. Para garantir uma melhor homogeneização dos compostos os botões metálicos resultantes eram refundidos duas vezes. A perda de peso nesse processo, segundo Ross e Crangle (1964) [48], é da ordem de 0,5%. A seguir as amostras foram recozidas por cem horas, a 900 °C, em tubo evacuado de quartzo, e resfriadas em nitrogênio líquido.

Cada amostra era então transformada em pó em recipiente (almofariz) de ágata contendo acetona suficiente para cobri-la. Uma parte do pó era separada para análise de Raio-X e outra parte, da ordem de um grama, envolvida em óleo de silicone e selada com araldite em porta-amostra de lucite com dimensões convenientes (5 mm de diâmetro e 30 mm de comprimento) para as medidas de RMN.

No total foram confeccionadas oito amostras de $GdCo_x$ com as concentrações nominais de Co dadas na Tab.(IV-1). Os espectros de R-X obtidos mostraram a presença apenas de linhas correspondentes à estrutura das fases Laves cúbicas do tipo $MgCu_2$, com exceção da amostra $x = 1,962$, que foi ignorada.

x	a_o (Å)	Δa_o (Å)
1,954	7,258	0,007
1,962	-	-
1,970	7,261	0,006
1,978	7,266	0,009
1,986	7,263	0,006
1,994	7,252	0,005
2,000	7,252	0,005
2,008	7,251	0,005

Tab.(IV-1) - Concentrações das amostras de $GdCo_x$ e parâmetros de rede (a_o).

Na Tab.(IV-1) " a_o " é o valor médio dos parâmetros de rede obtidos para os diferentes planos cristalográficos. Quando nenhuma distinção se fizer necessária referir-nos-emos a essas amostras, indistintamente, como $GdCo_2$.

Os parâmetros de rede listados na Tab.(IV-1) podem ser comparados com os valores dados por outros pesquisadores para o composto estequiométrico $GdCo_2$:

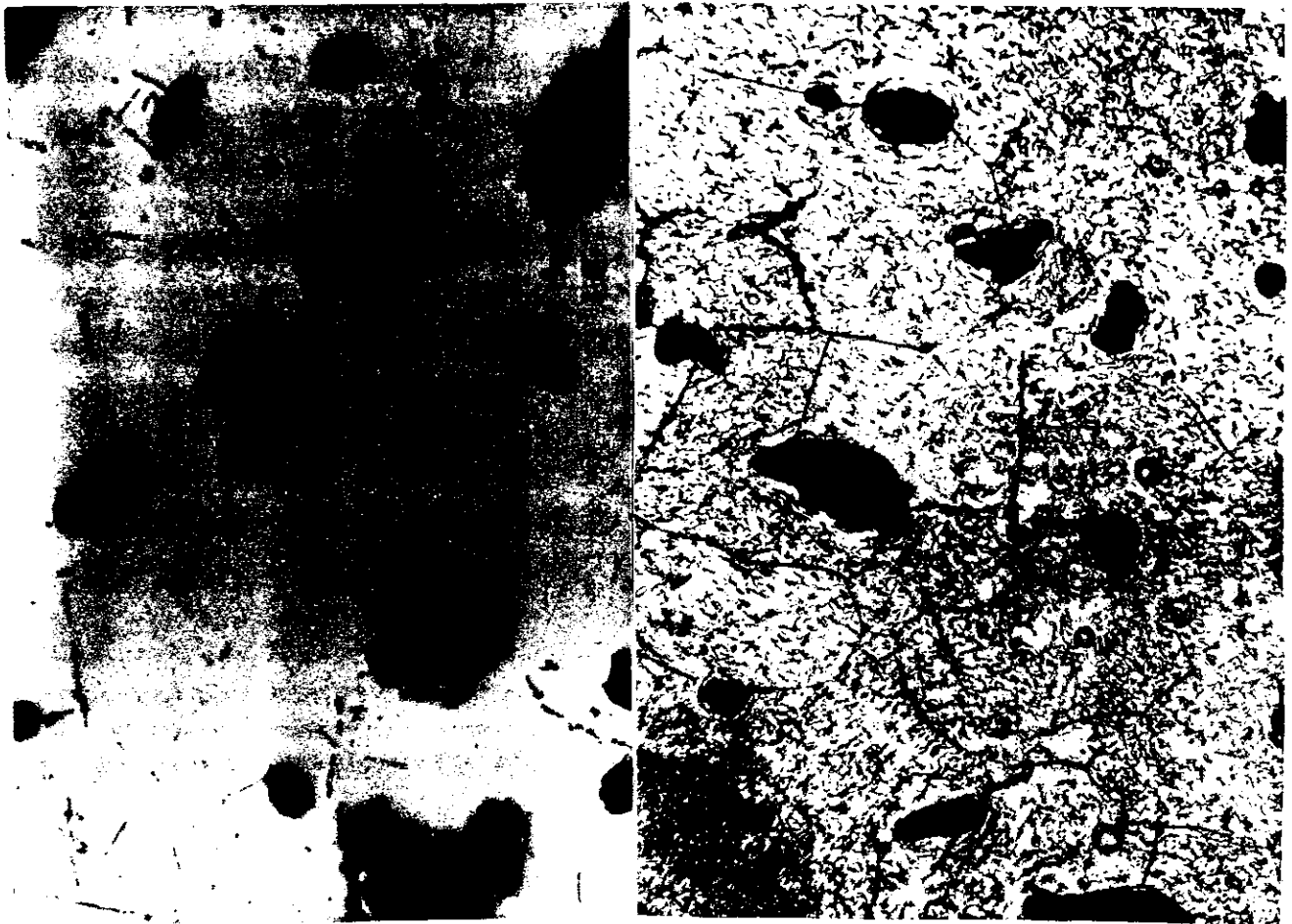
$$a_o = 7,257 \text{ \AA} \pm 0,002 \text{ \AA} \quad \text{Ross e Crangle (1964) [48]}$$

$$a_o = 7,225 \text{ \AA} \pm 0,005 \text{ \AA} \quad \text{Wernick e Geller (1960) [49]}$$

$$a_o = 7,240 \text{ \AA} \quad \text{Huq (1982) [50]}$$

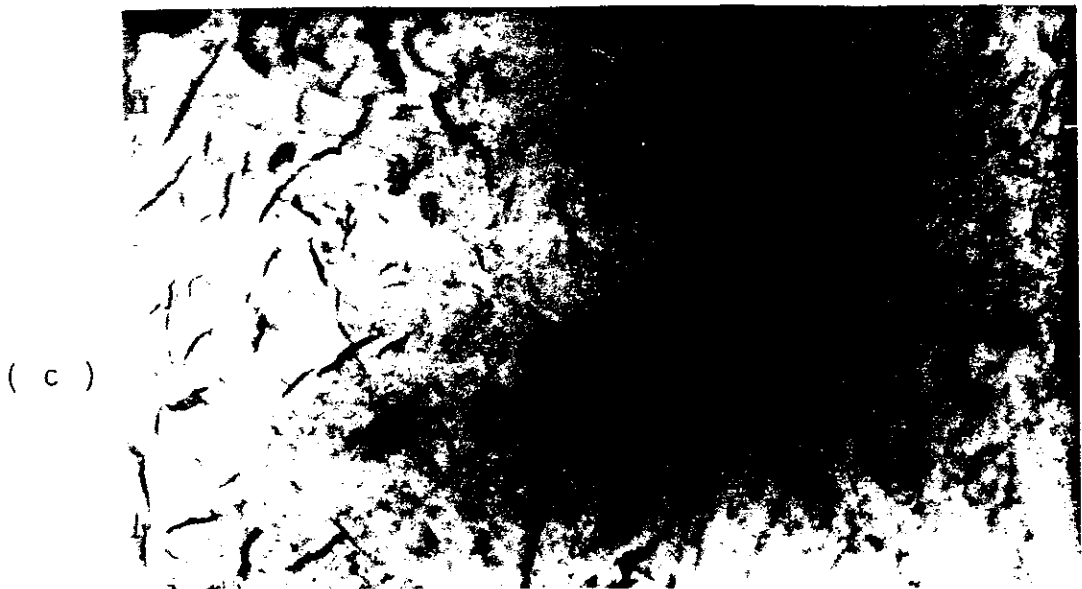
Análise metalográfica levada a efeito em uma das amostras ($x=1,978$) revelou a presença de incrustações mais ou menos esféricas na matriz. Essas incrustações, vistas nas figuras (IV-1a) e (IV-1b) principalmente, podem, afinal, constituir-se em segregações da mesma fase da matriz envoltas em precipitados não completamente homogeneizados da amostra. As partes escuras das fotografias ("crateras") referem-se a esses precipitados provavelmente desligados do corpo da matriz durante os processos de corte ou polimento. Outra possibilidade, sugerida pela sua forma mais ou menos arredondada e pela sua localização preferencial nos limites dos grãos (Fig.(IV-1b)), é que essas partes escuras tenham sua origem em gases (Ar) presos durante o resfriamento. As estrias escuras na foto (IV-1c) foram provocadas pelo forte ataque químico a que as superfícies polidas foram submetidas, consistindo de uma solução de H_2O destilada (100 ml), HCl concentrado (5 ml) e $FeCl_3$ (10 g). O ataque foi eletrolítico, com catodo de inox, 6 volts e duração de 5 segundos. Esses resultados indicam a necessidade de mais algumas refusões para a completa homogeneização do composto.

Não fizemos um estudo metalográfico completo das amostras. Reconhecemos porém, a vista desses resultados, que se deva proceder a uma melhor caracterização metalográfica dos sistemas em estudos futuros.



(a)

(b)



(c)

Fig.(IV-1) Microfotografias do $GdCo_2$. a) como polido, aumento de 180 vezes; b) com ataque químico, aumento de 180 vezes; c) com ataque químico, aumento de 920 vezes.

IV - 2. Espectrômetro

As medidas de RMN foram feitas num espectrômetro comercial Bruker - SXP. Uma descrição sucinta desse equipamento é dada por Alves (1986) [51]. As bobinas usadas para excitação-recepção foram confeccionadas de fio de cobre esmaltado (nº 20 a 30) com o número de espiras conveniente para uma boa sintonia nos diferentes intervalos de frequência usados. Para a ressonância do ^{59}Co no GdCo_2 (35 a 70 MHz) o número de espiras ficou entre 5 e 9 (com indutâncias da ordem de 1 μH). Para frequências baixas (3 a 20 MHz), na procura da ressonância dos núcleos ^{155}Gd e ^{157}Gd , ou nas medidas da ressonância do ^{59}Co no composto magnético supercondutor Y_9Co_7 , o número de espiras deve ser maior, de 20 a 35 espiras (com indutâncias da ordem de 10 μH). Aqui já é conveniente uma deposição de prata (o que foi feito eletroliticamente) na superfície do fio para aumentar o fator de qualidade da bobina. Por outro lado, confeccionadas com fios mais finos, tais bobinas exigem um reforço de sua pouca rigidez mecânica, o que pode ser conseguido com cola araldite (em camada única ou em filetes longitudinais).

Muitas vezes mostrou-se de maior conveniência alterar o intervalo de trabalho (sintonia) de uma mesma bobina com o uso de capacitores adicionais em série e em paralelo. Para baixas frequências usamos muitas vezes as interessantes propriedades de transmissão de potência de linhas com $1/2$ comprimento

de onda da RF. Apesar de exigir constantes alterações de comprimento numa varredura ampla de frequência (devido à largura da curva de resposta do cabo ser da ordem de 10% da frequência central), isso ainda é mais conveniente que a troca de bobinas ou capacitores do circuito ressonante, mormente quando imerso em hélio líquido (He-L).

Na Fig. (IV-3b) damos as dimensões aproximadas das bobinas e dos porta-amostras normalmente usados. Pela comparação da região ocupada pela amostra em relação às dimensões das bobinas, vê-se que o campo de RF (H_1) aplicado é razoavelmente homogêneo nessa região. Muito embora essa homogeneidade, o campo efetivo de excitação (H_2) sentido pelos núcleos terá uma distribuição relativamente larga devido aos diferentes fatores de aumento (η) para núcleos situados nos domínios e nas paredes (ver Cap. (I-4)).

Originalmente o Espectrômetro Bruker permite um intervalo mínimo de 1 μ s entre os pulsos, e o mesmo valor para a variação desse intervalo. Quando, no decorrer dos trabalhos, algumas medidas passaram a indicar, em certas condições, uma estrutura no decaimento do eco com períodos da ordem de 2 μ s, surgiu a necessidade de reduzir os passos na variação da distância entre os pulsos. Assim, a variação mínima foi reduzida para 0,1 μ s, o que permitiu um estudo mais apurado das oscilações no decaimento do eco devidas à interação quadrupolar.

Quando da necessidade de redução da potência de saída, isso foi feito com atenuadores de 5, 10 ou 15 vezes, de 50 Ω ,

diretamente na saída do espectrômetro. Tentamos fazer a atenuação dos pulsos antes do estágio de amplificação, o que não se mostrou satisfatório dada a dependência mútua que originava entre as fases e amplitudes dos diversos pulsos.

IV - 3. Criostatos

Usamos para nossas medidas quatro tipos básicos de criostatos, todos eles continuamente aperfeiçoados ao longo do trabalho.

Para medidas em banho de He-L usamos um criostato de vidro com paredes duplas imerso em banho de nitrogênio líquido (N_2 -L). A bobina, imersa no banho de He-L e blindada com um cilindro de latão, fica a aproximadamente 1 m da boca do criostato e é excitada através de um cabo BNC com blindagem de inox. O circuito ressonante consiste da própria bobina de excitação e recepção e de um capacitor cilíndrico em paralelo, variável externamente. Outros capacitores fixos podem ser usados junto à bobina para alterar a frequência de ressonância do circuito.

Para medidas em banho de N_2 -L construímos uma terminação extremamente simples e versátil, consistindo de um tubo de 20 cm de inox de paredes finas, atravessado por um cabo BNC que é ligado a um conector BNC em L, o qual é soldado ao tubo. Na outra extremidade o condutor é ligado à bobina e esta aterrada ao tubo. Uma blindagem de latão envolve a bobina e serve

também como suporte rosqueável para os porta-amostras . (Ver Fig.(IV-2)).

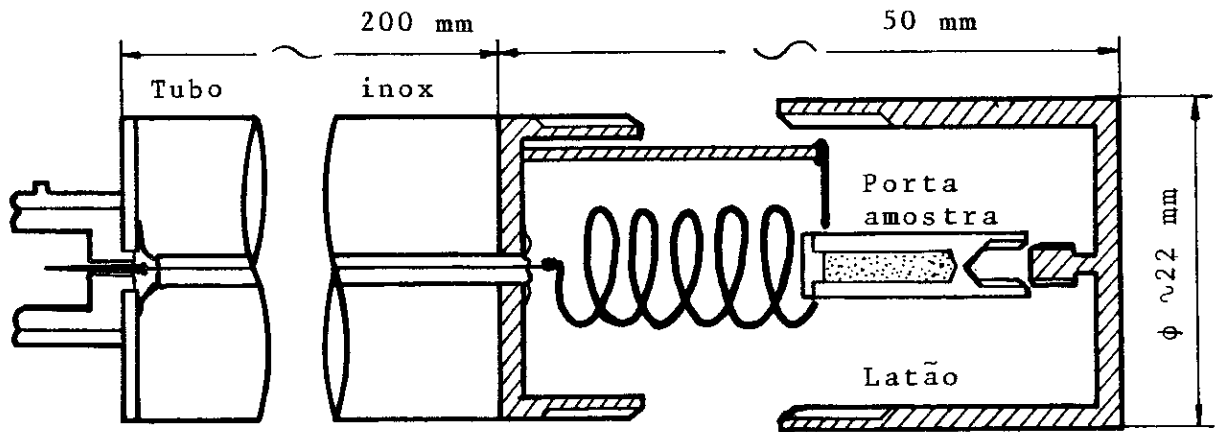


Fig.(IV-2) - Criostato para medida em banho de N_2 -L.

As medidas em temperatura variável, até 200 K, foram feitas com um criostato de fluxo Heli-Tran da Air Products, com linha de transferência flexível e pré-resfriada com o aproveitamento do refluxo de parte do gás frio. A câmara de amostra foi confeccionada de lucite, com opção para recuperação do gás (no caso do hélio) e blindada com chapa de alumínio.

Para temperaturas entre 100 K e 330 K usamos normalmente o mesmo criostato, somente que com linha comum (rígida) de transferência de He-L a ele adaptada e com fluxo de nitrogênio resfriado. O gás N_2 era proveniente de um "dewar" de He-L com mal isolamento térmico (o que permite uma taxa de evaporação razoável) e resfriado numa serpentina de cobre mergulhada em N_2 -L. Após passar pela serpentina o gás entra na linha de transferência e vai daí até a amostra, no criostato. A importância dessa montagem reside no fato de que a diferença entre a

temperatura desejada e a temperatura do fluxo é menor no caso do uso do N_2 resfriado que no caso de uso de hélio. Isso permite que se trabalhe com fluxo maior, o que exige menor potência do controlador de temperatura, aumentando a estabilidade térmica e reduzindo a diferença entre a temperatura real da amostra e aquela do sensor. Outra vantagem é a oportunidade que proporciona de se poder trabalhar a qualquer momento, nessa região de temperatura, independentemente das vicissitudes associadas ao uso de He-L (produção, vazamentos, contaminação, horários etc).

A ligação das bobinas à ponte de RF do espectrômetro foi feita normalmente com cabos e conectores BNC. Para tanto a saída da ponte foi transformada para BNC, o que permite uma maior facilidade de operação e versatilidade na disposição espacial das montagens.

Quando o capacitor usado para a sintonia e ajuste de impedância era o capacitor variável do circuito ressonante do criostato, usamos uma saída alternativa antes do capacitor variável (0 - 100 pF) da ponte.

IV - 4. Controle e Medição de Temperatura

O controle de temperatura no criostato de fluxo foi feito com sensor de termo-par Ni-Au(Fe - 0,006%) e um controlador diferencial-integral com referência à temperatura ambiente, compensada automaticamente, e aquecedor de 20 Ω .

Para fluxos baixos há a necessidade de correção da leitura devido ao fato de a amostra estar situada cerca de 4 cm após o terminal do termopar. Essa correção é tão mais importante quanto maior a temperatura de trabalho, pois aí os fluxos necessários para níveis razoáveis de potência do aquecedor devem ser mais baixos. Por isso temos optado pela variação, descrita anteriormente, de uso de fluxo de N_2 resfriado.

A estabilidade da temperatura está diretamente ligada à estabilidade do fluxo de gás. Para isso é necessário que se mantenha o "Dewar" de He-L a uma pressão também estável. Isso foi conseguido com o esquema mostrado na Fig.(IV-3a) com o uso de um cilindro de hélio comprimido e um controlador de fluxo. Os níveis de pressão usados variam de 3 a 6 libras/pol., dependendo da temperatura desejada.

O controle do fluxo pela amostra e pelo retorno através da camisa refrigerada é feito, além de pela pressão no "Dewar", por uma válvula agulha na saída da linha de transferência e pela regulagem das impedâncias de saída na passagem pelos fluxímetros, antes da recuperação

A precisão nas medidas de temperatura é da ordem de 1 K para temperaturas entre 8 K e 100 K. Também nesse intervalo a sensibilidade do controlador e a estabilidade conseguida são, ambas, de 0,1 K. Abaixo de 8 K a estabilidade, em função dos altos fluxos exigidos, é menor. Para temperaturas altas, embora a estabilidade seja boa (0,1 K), os baixos fluxos exigidos levam a uma correção da temperatura nominal, por uma fórmu-

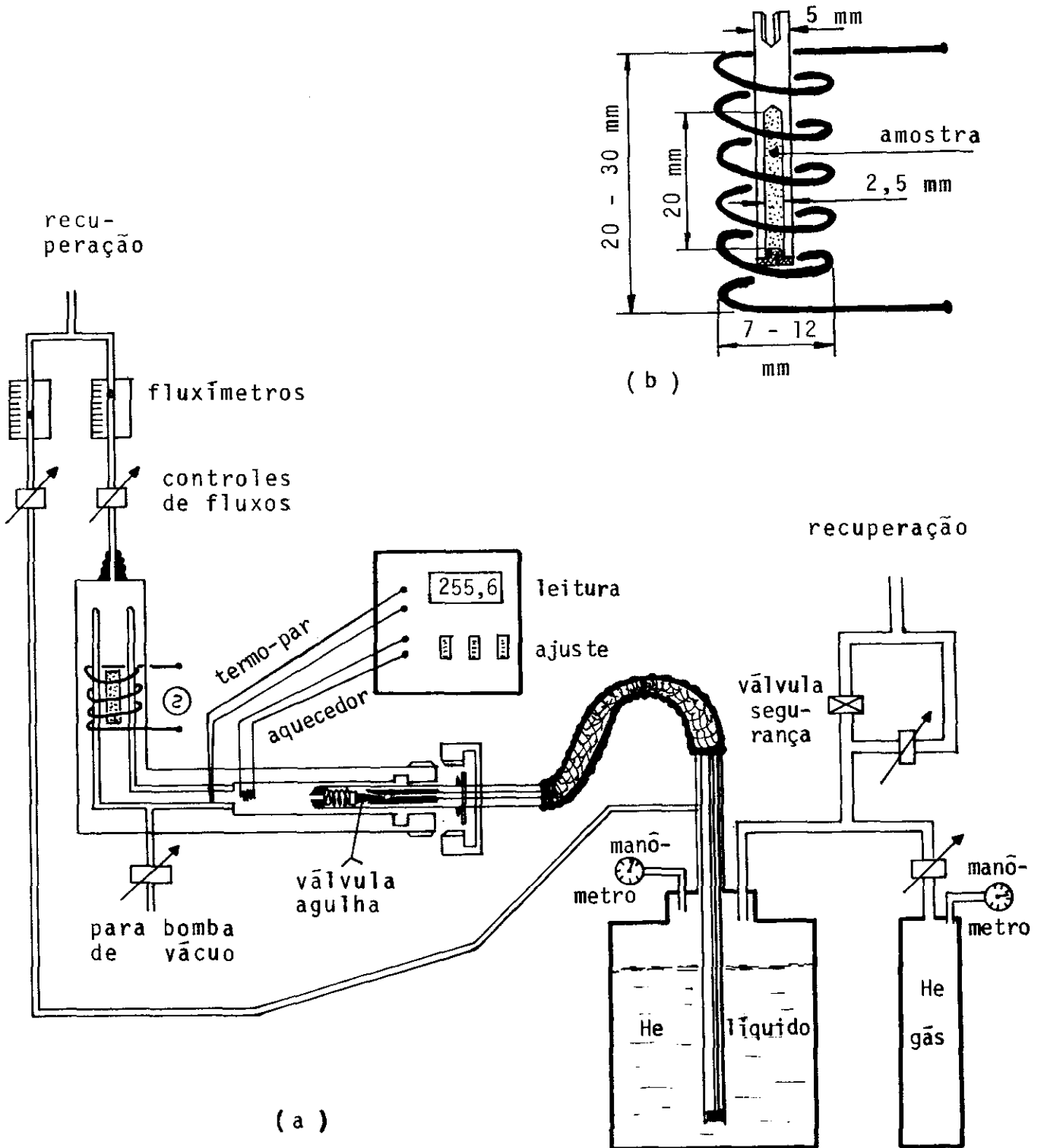


Fig. (IV-3) (a) Esquema de montagem para medidas com criostato de fluxo ; (b) dimensões das bobinas e porta-amostras.

la dada pelo fabricante (que foi por nós testada), que pode chegar a 5 K, o que pode comprometer a precisão referida acima.

IV - 5. Metodologia de Medidas

No início do nosso trabalho experimental o levantamento dos espectros e as medidas de relaxação eram feitos com o registro da forma completa de cada eco em registrador x-t. A seguir as alturas dos ecos eram locadas em função da frequência ou da separação entre os pulsos, conforme o caso. É um processo moroso e cansativo. Uma medida muito demorada envolve diversos problemas. Dentre esses, o mais importante seriam as variações das condições ambientais (umidade, temperatura) e as prováveis decorrentes instabilidades nos componentes eletrônicos do espectrômetro, o que pode influenciar as medidas.

Posteriormente, o Laboratório de Informática do CBPF desenvolveu, a nosso pedido, um sistema de aquisição de dados automatizado baseado num processador 8080. A tensão do sinal é amostrada e retida num "box-car" e um ADC faz a conversão analógico-digital, cujo valor ("a", na Fig.(IV-4)) é guardado na memória.

Para evitar o problema, muito sensível, de ajuste da linha de base (o "box-car" lê uma voltagem DC), o 1º pulso é invertido (π rd) e feita nova leitura. Esta segunda leitura ("b", na Fig.(IV-4)) é subtraída do valor da primeira e o re-

sultado, proporcional à altura do eco, armazenado no lugar da primeira leitura. Esse processo pode ser repetido cumulativamente um número pré-determinado de vezes, diminuindo a relação sinal/ruído (R/S) até um nível considerado satisfatório pelo operador. Além do número de amostragens o operador escolhe também o tempo de aquisição por amostragem. A altura do sinal a ser medido deve ser inferior a 2 V, pois esse é o limite de linearidade do ADC.

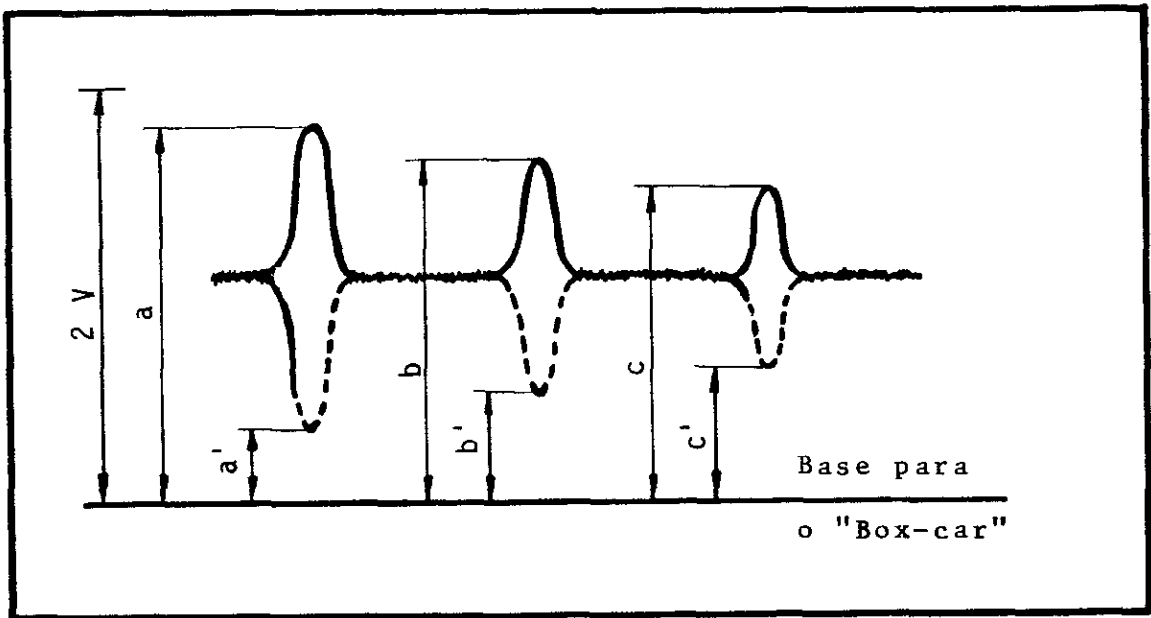


Fig. (IV-4) - Esquema de medição dos sinais.

Para levantamento dos espectros de ressonância o intervalo entre o 1º e o 2º pulsos (τ) é mantido fixo e variada a frequência da RF. Para cada nova frequência é feita nova sintonia no circuito ressonante. O intervalo τ utilizado inicialmente no levantamento dos espectros variou entre 5 μ s para temperaturas próximas à ambiente e 15 μ s para baixas tempera-

turas. Posteriormente passamos a usar intervalos maiores, tendo em conta a presença das oscilações no decaimento do eco em função de τ .

Normalmente, as larguras (t_p) dos pulsos estavam entre $0,5 \mu\text{s}$ e $1 \mu\text{s}$, sendo $0,5 \mu\text{s}$ a menor duração permitida pelo espectrômetro. Devido principalmente ao grande fator de aumento proporcionado pelas paredes dos domínios magnéticos, o valor $t_p = 0,5 \mu\text{s}$ corresponde a um pulso onde, normalmente, $\Theta > \pi/2$, mesmo no mínimo nível de potência. Para se conseguirem pulsos de $\pi/2$ ou π , o nível de RF deve ser atenuado, como já descrito.

Os primeiros espectros, medidos quando não dispúnhamos de atenuadores, foram feitos usando-se a mesma duração de $0,5 \mu\text{s}$ para ambos os pulsos. Para os espectros medidos com níveis mais baixos de potência os tempos t_p foram escolhidos de modo a se obter a sequência $\pi/2, \pi$. Não se notaram diferenças, entre os espectros, que mostrassem dependência nesse aspecto da excitação.

As medidas do tempo de relaxação transversal ou total (T_M) foram feitas usando uma sequência única de dois pulsos ($\pi/2, \pi$) em cada ciclo, com tempo de repetição entre 1 ms e 100 ms , sempre da ordem de dez vezes maior que os tempos de relaxação na situação específica de medida.

Estabilizada a temperatura, escolhidos a frequência de RF, o nível de potência, larguras dos pulsos etc, o microprocessador permite-nos decidir sobre quantos pontos (N) queremos

medir no decaimento do eco em função da separação (τ) entre os pulsos, em que intervalo de τ queremos medir (τ_{\min} e $\Delta\tau$, o que não é trivial pois o decaimento as mais das vezes é não exponencial), qual o tempo de aquisição por canal (t_c) e o número de vezes que cada canal será amostrado (n).

A aquisição em cada canal é feita como descrito anteriormente para separação fixa de τ . Feita a medida de um ponto o valor obtido é alocado num canal de memória e a separação entre os pulsos, τ , é aumentada do valor $\Delta\tau$; é feita nova medida, cujo resultado é alocado no canal seguinte, e assim sucessivamente até o N-ésimo canal. A seguir o primeiro pulso é invertido e feita nova leitura em cada um dos canais, cujos valores são subtraídos dos valores anteriores contidos nos canais respectivos e em cada canal é alocado o resultado da subtração correspondente. Este processo constitui um varrido, que será repetido n vezes. A inversão de fase é feita no 1º pulso pois assim se eliminam as influências, para τ pequeno, das ondulações que sistematicamente acompanham o 2º pulso.

O tempo total de aquisição será, então, da ordem de $2 N t_c n$. As ordens de grandeza dos parâmetros de aquisição são as seguintes:

N	~	32	a	256
n	~	1	a	20
τ_{\min}	~	1 μ s	a	100 μ s
$\Delta\tau$	~	0,1 μ s	a	100 μ s
t_c	~	5ms	a	200ms

A fixação desses parâmetros para uma medida de T_M dependerá sempre da ordem de grandeza da taxa de decaimento a ser medida. O tempo total de aquisição para uma medida de T_M , no nosso sistema, esteve normalmente entre 5 segundos e 100 segundos. A 4,2 K poderíamos escolher, razoavelmente: $N = 64$, $\tau_{\min} = 10 \mu s$, $\Delta\tau = 10 \mu s$, $t_c = 50 ms$ e $n = 8$.

Para as medidas da interação quadrupolar pelo acompanhamento das oscilações resultantes no decaimento do eco em função de τ , cujos efeitos são facilmente visíveis até τ da ordem de $40 \mu s$, os parâmetros usados foram, normalmente: $N = 256$, $\tau_{\min} = 1 \mu s$, $\Delta\tau = 0,1 \mu s$, $t_c = 100 ms$ e $n = 4$.

As medidas do tempo de decaimento do eco estimulado T_N (T_1 , na ausência de qualquer processo de difusão) pela sequência dos três pulsos ($\pi/2, \pi/2, \pi/2$) foram feitas mantendo fixo o intervalo entre o 1º e o 2º pulsos ($\tau \sim 5 - 10 \mu s$) e variando o intervalo entre o 2º e o 3º pulsos (T') em intervalos ($\Delta T'$) escolhidos de acordo com a ordem de grandeza do tempo de decaimento a ser medido. Os procedimentos para a aquisição são os mesmos descritos para o caso de T_M , somente que a inversão de fase é feita no 2º pulso.

O comando do microprocessador é feito através de um teclado de teletipo que também imprime os resultados em folha e perfura-os em fita de papel. Antes disso, porém, os resultados são mostrados analogicamente na tela de um osciloscópio para uma primeira inspeção. No Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC) os resultados são lidos e armazenados em dis-

co para os tratamentos necessários.

A obtenção dos tempos de decaimento, tanto do eco primário como do eco estimulado, a partir dos dados experimentais, foi feita ajustando-se esses dados a um decaimento simplesmente exponencial. Há, aqui, uma questão metodológica que convém ressaltar. A suposição de uma função exponencial de decaimento para ajuste dos dados se impõe principalmente por resultar num parâmetro singelo de decaimento, além de pela própria elegância da suposição. As alternativas seriam recorrer a uma função diferente para o decaimento, normalmente um expoente não unitário para τ (mais um parâmetro de ajuste), ou a uma distribuição de tempos de decaimento.

Condiderando todo o intervalo de temperatura e campo aplicado pesquisados o decaimento do eco primário apresentou um comportamento que pode ser descrito por uma função do tipo:

$$E(2\tau) = E_0 \exp\{-C_1 (2\tau)^x\} \quad (\text{IV-1})$$

com $0,8 \leq x \leq 1,0$, onde E é a altura do eco e C_1 é constante.

O comportamento do eco estimulado obedecia a uma função do mesmo tipo:

$$D(T') = D_0 \exp\{-C_2 (T')^y\} \quad (\text{IV-2})$$

com $0,4 \leq y \leq 0,5$, onde D é a altura do eco estimulado e C_2 é constante.

É importante notar, nesse sentido, que os resultados apresentados no Cap.V de T_M (ou T_N) em função da temperatura referem-se a medições efetuadas durante uma mesma varredura de temperatura. Medidas efetuadas em dias ou oportunidades diferentes apresentam valores que podem ser numericamente diferentes, embora mantendo o mesmo comportamento.

O ajuste a uma exponencial, de dados que não obedecem necessariamente a uma lei exponencial, torna, por seu turno, arbitrária a determinação da constante de decaimento que irá depender, então, do intervalo de τ em que é feito o ajuste. Isso, aliado ao fato de que as medidas dos decaimentos envolvem dependências de outros fatores experimentais como nível de potência, ajustes de impedâncias, posicionamento da amostra no interior da bobina etc, cujo controle nem sempre é possível, desejável ou conveniente, impõe a necessidade de decisão sobre a maneira de medir e proceder ao ajuste.

Optamos, após muitas tentativas, por efetuar as medidas dos decaimentos, quando em função de um parâmetro físico como temperatura, campo etc, num mesmo intervalo de τ (ou T'), independentemente de, e não obstante, os diferentes valores dos tempos de decaimento característicos a serem medidos durante toda a variação do parâmetro considerado.

Quanto aos níveis de potência usados neste trabalho, pode-se fazer uma estimativa, a partir de relações dadas por Fukushima e Roeder (1981) [63], como sendo:

$$P = H_1^2 R V / 18 \pi L \quad (IV-3)$$

onde P é a potência durante o pulso (em Watts), " H_1 " é a amplitude do campo de excitação (em Gauss), e R , V e L são, respectivamente, a resistência (em Ohm), o volume (em cm^3) e a indutância (em Henrys) da bobina.

Fizemos diversos estudos de ressonância de prótons para determinar os valores dos campos de excitação usados. No menor nível de ganho do espectrômetro, sem atenuação externa, obtiveram-se, por exemplo, os seguintes valores para um pulso de $\pi/2$:

$H_{\text{ext}} = 3,00 \text{ kG}$; $\nu_0 = 12,786 \text{ MHz}$ e $t_p = 20 \text{ } \mu\text{s}$, resultando em

$\gamma = 4,26 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}\text{G}^{-1}$. O valor de H_1 é determinado, então, co-

mo: $H_1 = \Theta / \gamma t_p \sim 18 \text{ G}$.

Usando a Eq. (IV-3) e os valores: $R \sim 10^{-4} \text{ } \Omega$,

$V \sim 2 \text{ cm}^3$ e $L \sim 10 \text{ } \mu\text{H}$ obtem-se: $P \sim 10^2 \text{ W}$.

Essa é a potência empregada durante a aplicação do pulso, nas condições supostas: ganho mínimo e sem atenuação externa. A potência integrada, isto é, a potência média durante um ciclo da experiência é da ordem de $10^3 - 10^6$ vezes menor, dependendo da taxa de repetição usada ($\leq 10^3 \text{ s}^{-1}$).

C A P Í T U L O V - R E S U L T A D O S E X P E R I M E N T A I S E D I S C U S S Ã O

"Nos acontecimentos, sim, é que há Destino:
Nos homens, não - espuma de um segundo...
Se Colombo morresse em pequenino,
O Neves descobria o Novo Mundo. "

Mário Quintana

V - 1. Interações Magnéticas

O comportamento magnético do $GdCo_2$ tem sido estudado com as mais variadas técnicas, inclusive com o recurso experimental dos pseudo-binários substitucionais, diluídos ou não. Atzmony e Dublon (1976) [52] estudaram o efeito Mossbauer do ^{57}Fe no $(Gd(Co_{1-x}^{57}Fe_x)_2)$, enquanto Arif et al. (1977) [53] estudaram o efeito Mossbauer do ^{155}Gd no $(Gd_xY_{1-x})Co_2$. Estudos de magnetização foram feitos por Lemaire e Schweizer (1966) [54], Ross e Crangle (1963) [48], Burzo (1973) [55] e (1974) [56] e Huq (1982) [50]. A Ressonância Magnética Nuclear foi usada por Yoshie (1977) [57], Rubinstein et al. (1981) [58], Hirosawa e Nakamura (1982) [6], Brown et al. (1971) [59], Cannon et al. (1976) [60], Hirosawa et al. (1979) [61].

Neste Capítulo apresentamos diversos resultados por nós obtidos com a Ressonância Magnética do ^{59}Co no $GdCo_2$. Nesta seção estão descritas as medidas referentes ao campo hiperfino no composto, largura de linha, direção de magnetização etc, em função, principalmente, da temperatura. Nas seções se-

guintes apresentam-se os resultados de interação quadrupolar e de tempos de relaxação dos núcleos ^{59}Co , também em função da temperatura.

No presente trabalho o espectro de ressonância do ^{59}Co foi medido em diversas temperaturas entre 4,2 K e 330 K, com um espectrômetro Bruker SXP, como descrito no Cap.(IV). A identificação dos núcleos ressonantes (^{59}Co) pode ser feita pelo comportamento da linha com um campo magnético aplicado externamente (Fig.(V-6)).

A baixas temperaturas o espectro é razoavelmente simétrico e parece compor-se de apenas uma linha centrada em 61,6 MHz, o que corresponde a um campo efetivo nos sítios nucleares de 61,1 kOe, utilizando-se a razão $\gamma/2\pi = 1,008 \text{ MHz/KG}$ (Lederer e Shirley (1978) [62]).

Este comportamento se mantém, a menos da diminuição da frequência central, até aproximadamente 200 K. Com o aumento da temperatura o espectro torna-se claramente assimétrico com seu baricentro deslocando-se para a banda de altas frequências. Este comportamento culmina com um espectro composto de duas linhas resolvidas a partir de 280 K. Alguns espectros característicos desses distintos intervalos de temperatura podem ser vistos nas figuras (V-1) a (V-3). Em linhas gerais esse mesmo tipo de comportamento foi observado por Cannon et al.(1976) [60].

Os espectros nas figuras estão apresentados como obtidos, normalizados, sem a correção do sinal de indução pela sen-

sibilidade, que é uma função quadrática da frequência (Slichter (1980) [16], Hahn (1950) [30], Fukushima e Roeder (1981) [63]).

A largura de linha do espectro (largura total a meia altura) varia de 2,3 MHz a 4,2 K até 1,5 MHz à temperatura ambiente, considerada, aqui, a largura da linha principal. Estes valores estão de acordo com o obtido por Cannon et al. (1976) [60] em ambos os extremos de temperatura. Não obstante, verificamos que, em boa parte, esta largura de linha tem origem experimental. Uma linha experimental mais estreita pode ser conseguida com o uso de uma janela de medição (do "box-car") larga, da ordem de 10 vezes a largura média do eco. A largura de linha do espectro assim obtido reduziu-se a 0,6 MHz, a qual deve ser comparada com os 2,3 MHz dos espectros na Fig.(V-1).

Na Fig.(V-4a) damos a dependência das frequências centrais da linha principal e da linha satélite (a de maior frequência) em função da temperatura. Na Fig.(V-4b) podem-se comparar as variações das frequências centrais das linhas com a variação da magnetização espontânea (Lemaire e Schweizer (1966) [54], Burzo (1974) [56] no $GdCo_2$).

A baixas temperaturas o espectro simples é condizente com uma direção de fácil magnetização $[100]$. Na região de altas temperaturas, em que as duas linhas são resolvidas experimentalmente, a relação de intensidades entre o pico satélite e o pico principal ($\sim 0,4$) indica que a magnetização está na direção $[111]$, cuja relação ideal de intensidades é $1/3$.

Na Fig. (V-5) damos a razão de intensidades entre as duas linhas em função da temperatura, onde a intensidade de cada linha foi construída computando-se as áreas correspondentes sob o espectro. O comportamento observado da razão entre as intensidades das linhas é fundamentalmente diferente do obtido por Cannon et al. (1976) [60]. Enquanto estes observam uma descontinuidade na razão de intensidades por volta de 300 K, os nossos dados indicam, nessa região de temperatura, uma razão próxima a 0,4, constante (entre 260 K e 330 K) dentro dos desvios experimentais, da ordem de 0,1.

Em um campo aplicado de até 5 kGauss a frequência de ressonância permanece praticamente a mesma, embora a altura do eco seja decrescente com o campo. Como T_M aumenta com o campo (Fig. (V-15)) deve-se concluir que é, de fato, a redução do fator de aumento médio do campo de excitação (η), devida à varredura das paredes de Bloch pelo campo externo, a responsável pela diminuição do sinal. Para campos acima de 5 kGauss a frequência de ressonância aumenta com o campo, tendendo a atingir um regime de dependência linear acima de 11 kGauss, com uma declividade próxima de 1 MHz/kG ($\gamma/2\pi = 1,008$ MHz/kG). Na Fig. (V-6) apresentamos a frequência de ressonância central em função do campo aplicado para 77,3 K, até o campo máximo disponível no laboratório (14 kGauss). O comportamento mostrado na Fig. (V-6) é semelhante ao obtido por Hirosawa e Nakamura (1982) [6]. Enquanto esses autores usaram pó solto (selado em gás hélio), no presente trabalho o pó estava imerso em óleo de

silicone, o que impede a rotação das partículas sob a ação do campo externo. Daí a menor dependência inicial com o campo externo por nós obtida.

Outro efeito esperado do campo aplicado é o aumento da largura de linha. Em um campo de 5 kGauss a largura de linha é de 2,5 MHz, enquanto em um campo de 13 kGauss é de aproximadamente 8 MHz. Apesar de não ter sido feito um estudo sistemático, esses dados indicam que o efeito do campo aplicado, até ~ 5 kGauss, é o de varrer as paredes no sentido de aumentar os domínios preponderantes, alinhados com o campo. Para campos maiores o efeito é o de rodar a magnetização dos domínios e forçar seu alinhamento com o campo, o que deve ser feito contra o campo de anisotropia, resultando num grande alargamento de linha. A varredura das paredes de Bloch pelo campo aplicado torna-se evidente, também, pelo fato de o máximo no sinal de indução, a partir de 5,5 kG, ser obtido para larguras maiores dos pulsos de excitação. Até um campo aplicado de 5,5 kG o sinal é máximo para $\tau_1 = \tau_2 = 0,5 \mu\text{s}$. Para 13 kG o sinal máximo é obtido para $\tau_1 = 0,85 \mu\text{s}$ e $\tau_2 = 1,4 \mu\text{s}$. Esse fato é reflexo da diminuição do fator de aumento médio com o campo aplicado (ver seção (I-4)).

Na Fig. (V-6) o fato de ser atingido o regime de dependência linear indica uma condição de saturação em que a maioria dos momentos observados pertencem a domínios já alinhados com o campo externo. Daí, podemos estabelecer como limite mínimo para o campo de anisotropia no GdCo_2 o valor " 11 kG ", que deve ser

comparado com o valor " $\sim 20\text{kG}$ " obtido por Huq (1982) [50] para o campo de anisotropia no GdCo_2 , em medidas com um magnetômetro de torção. Para o DyCo_2 e para o HoCo_2 , p. ex., o regime de dependência linear não é atingido, mesmo em 4,2 K, em campos tão altos como 50 kG (Hirosawa e Nakamura (1982) [6]). A declividade positiva da curva, por outro lado, mostra que o campo efetivo nos núcleos ^{59}Co é paralelo à magnetização, isto é, têm a direção contrária à magnetização da sub-rede do Cobalto.

Na Tab.(V-1) fazemos um apanhado de resultados de campo hiperfino, temperatura de transição e parâmetros de rede obtidos em diversos trabalhos. Dada a sensibilidade da RMN as diferenças entre os valores de ν_0 devem ser imputadas a diferenças de composição e/ou aos diferentes tratamentos térmicos das amostras. No intervalo de composição em que trabalhamos (Cap.(IV-1)) não conseguimos detectar comportamentos sistematicamente distintos em nossas amostras quanto ao valor do campo hiperfino ou à largura de linha. Talvez um estudo mais cuidadoso, com o artifício do uso da janela larga, como descrito mais acima, ou com um tratamento das formas dos ecos, e com novo recosimento das amostras após a moagem, possa obter novas informações nesse contexto.

Técnica	H_{ef} (kOe)	ν_o (MHz)	T_N (K)	a_o (Å)	Ref.
	(4,2 K)	(4,2 K)		(300 K)	
RMN	61,0	61,5	-	-	[6]
	-	-	-	7,257	[48]
	-	-	-	7,255	[49]
	-	-	-	7,240	[50]
	-	-	395	7,258	[55]
RMN	60,5	61,0	404	-	[57]
RMN	60,8	61,3	-	-	[58]
RMN	60,6	61,1	-	-	[59]
RMN	61,0	61,5	-	-	[60]
RMN	59,9	60,4	-	-	[61]
RMN	61,0	61,5	-	-	[64]
RMN	61,1	61,6	-	7,258	E.T.

Tab.(V-1) Parâmetros do sistema $GdCo_2$ segundo diversos autores. Usamos o fator giromagnético do ^{59}Co como: $\gamma/2\pi = 1,008$ MHz/kOe (Lederer e Shirley (1978) [62]).

V - 2. Interação Quadrupolar

O comportamento oscilatório do decaimento do eco primário, ligado à interação do momento quadrupolar do núcleo com o GCE no sítio nuclear (Cap.II-10), tem sido estudado em diversos sistemas, magnéticos ou não. Para as fases Laves cúbicas RM_2 de T.R. muitos núcleos do metal M apresentam interação quadrupolar: Hirosawa e Nakamura (1982) [6], Degani e Kaplan (1972) [36], Barnes e Lecandr (1967) [65], Matukhin et al. (1980) [66].

O decaimento do eco primário para o ^{59}Co no $GdCo_2$ apresenta um comportamento oscilatório amortecido em todo o intervalo de temperatura estudado (Barata e Guimarães (1985) [67]). A baixas temperaturas a intensidade pico-a-pico das os-

cilações, extrapolada para $\tau=0$, é aproximadamente 22% da altura do eco no centro do espectro (Fig.(V-7)). Numa região intermediária de temperatura (40 - 120 K) essas oscilações são menos evidentes, no centro do espectro (Fig.(V-8)), devido a um decréscimo em sua amplitude aliado ao aumento de T_2^{-1} . Na região de altas temperaturas, quando o espectro é claramente resolvido em duas linhas, apenas a linha satélite apresenta oscilações, como se vê na Fig.(V-9). Aqui, a intensidade pico-a-pico das oscilações, extrapolada para $\tau=0$, é aproximadamente 75% da altura do eco, indicando que a maioria dos núcleos ressonantes, no pico satélite, participa da interação quadrupolar.

Em toda a região abaixo de ~ 200 K, em que o espectro constitui-se de apenas uma linha centrada em 61,6 MHz, a amplitude das oscilações é máxima quando a excitação é feita em frequências um pouco acima ($\sim 0,8$ MHz) do pico do espectro. Como exemplo, na Fig.(V-10) apresentamos dois espectros de decaimento do eco primário a 170 K, obtidos sob condições idênticas de medida, nas frequências 59,5 MHz e 61,2 MHz, sendo 59,5 MHz a frequência central nessa temperatura. Observe-se que as amplitudes das oscilações são muito maiores para a frequência de excitação acima da frequência central do espectro.

Na Fig.(V-11) apresentamos a dependência de ν_Q com a frequência de excitação, a 4,2 K e a 170 K. Em ambas temperaturas o comportamento de ν_Q é decrescente com a frequência de excitação para $\nu \geq \nu_0$. Este comportamento foi observado

também em diversas outras temperaturas. A 170 K as medições para $\nu < \nu_0$ são complicadas pelo fato de as amplitudes das oscilações tornarem-se muito pequenas quando nos afastamos da frequência ν_0 do pico. A 4,2 K os resultados indicam que ν_Q atinge um máximo por volta de 60 MHz, diminuindo levemente para frequências menores. Um estudo mais detalhado deve ser feito para se determinar o exato comportamento de ν_Q com a frequência, para $\nu < \nu_0$.

Deve ser comentado, aqui, que na Fig.(V-11) os pontos locados para $T = 4,2$ K referem-se a seis diferentes conjuntos de medidas, realizadas em quatro amostras distintas e sob diferentes condições de excitação.

O cálculo da frequência da interação quadrupolar (ν_Q) foi feito de acordo com os parâmetros dados na Eq.(II-89), através da determinação do período da oscilação no gráfico da altura do eco primário em função da separação (τ) entre os pulsos. O valor do período decorria do ajuste a uma função linear, dos dados: máxima amplitude da oscilação e separação entre os pulsos. Algumas séries de valores foram obtidas do ajuste direto dos dados segundo a Eq.(II-89), sem a presença do termo relativo à distribuição de Gradiente de Campo Elétrico.

A frequência quadrupolar (ν_Q) apresenta um comportamento aproximadamente linear com a temperatura, como pode ser visto na Fig.(V-12). Os resultados apresentados referem-se ao centro do espectro e seus valores variam de (672 ± 3) kHz a 4,2 K, até (432 ± 10) kHz a 312 K. Em altas temperaturas as

medidas foram feitas no pico satélite. Alguns resultados, na região intermediária de temperatura, foram extrapolados para o centro do espectro a partir das medidas do comportamento de ν_Q com a frequência de excitação. Foi assim feito, dadas as dificuldades de medição de ν_Q , em certas temperaturas, para frequências próximas ao pico de ressonância.

Em baixa temperatura o valor de ν_Q (672 ± 3 kHz) é o maior já observado (Barata e Guimarães (1985) [67]) com a RMN do ^{59}Co entre os compostos RCO_2 . Os valores reportados por Hirosawa e Nakamura (1982) [6] variam de 260 kHz para o TmCo_2 , a 420 kHz para o HoCo_2 e NdCo_2 .

As oscilações no decaimento do eco primário no GdCo_2 não foram reportadas no trabalho de Hirosawa e Nakamura (1982) [6], que englobou uma série de compostos RCO_2 . No nosso trabalho, para o estudo da interação quadrupolar, como descrito no Cap.IV, a separação entre os pulsos era variada em intervalos de tempo de 0,1 μs , valor cinco vezes menor que o usado no trabalho acima referido. Em vista dos altos valores de ν_Q no GdCo_2 , isto pode explicar o porquê de esses pesquisadores não terem observado tais oscilações.

Conquanto as amplitudes das oscilações dependam das condições de excitação (larguras dos pulsos, potência, bobina), encontramos que a frequência quadrupolar independe dessas condições. Para campos baixos (até 5 kG) a frequência quadrupolar independe também do campo aplicado.

V - 3. RELAXAÇÃO

No início do nosso trabalho chamou-nos a atenção, no sistema $GdCo_2$, o fato de que, com o abaixamento da temperatura, a altura do eco, na sequência dos dois pulsos, apresentava um mínimo por volta de 40 K. Posteriormente verificamos tratar-se de fenômeno já relatado por Brown, Issa e Taylor (1971) [59]. Como seus pontos experimentais são razoavelmente esparsos, de 10 K em 10 K, e são também, após corrigidos em T_2 , razoavelmente bem ajustados em baixas e altas temperaturas por uma função com dependência em T^{-1} , os autores são levados a concluir que a anomalia estaria, não no mínimo observado em 40 K, mas no máximo aparente situado por volta de 80 K.

O valor do sinal de indução é um parâmetro não muito indicado para o estudo da RMN de um composto pois depende de diversos fatores cujas medidas independentes são, normalmente, trabalhosas ou difíceis. Fundamentalmente, o sinal de indução, para um dado valor de τ , depende da taxa de relaxação na situação medida. A extrapolação para $\tau=0$ torna-se problemática e pode levar a erros importantes quando, como relatado na seção (IV-5), o decaimento é não exponencial. Nesse sentido, para o estudo do comportamento termodinâmico dos momentos nucleares num composto, precisam ser conhecidos os parâmetros que caracterizam as formas das funções de decaimento das magnetizações longitudinal e transversal. Nos casos de um decaimento exponencial (ou aproximadamente exponencial) esses parâmetros seriam

os tempos de relaxação longitudinal e transversal.

Em nosso trabalho medimos esses tempos de relaxação em função da temperatura e, em situações específicas, em função de outros parâmetros relevantes como frequência de excitação ou campo aplicado e buscamos explicações para seus comportamentos.

Preparamos diversas amostras com composições levemente diferentes, como descrito em (IV-1), pois supúnhamos plausível que o comportamento de T_2 com a temperatura estivesse de alguma maneira relacionado a pequenos desvios estequiométricos do composto. Esta hipótese baseava-se em resultados de Hrebik e Coles (1971) [68] referentes à resistividade do UCo_x em função da composição. A resistividade residual é mínima para $x = 1,978$ indicando, para essa concentração, uma menor densidade de defeitos. Também Ikeda (1977) [69], com medidas de magnetização e Raio-X em diversas amostras de YCo_2 , chega à conclusão de que apenas a amostra com $\sim 1\%$ a menos de Co ($x = 1,98$) em relação à composição estequiométrica (66,7% at.Co) apresenta-se homogeneamente com a estrutura cúbica $MgCu_2$; as amostras com outras composições apresentam contaminação pela fase ferromagnética YCo_3 . Possivelmente, essas diferenças de composição teriam levado à controvérsia sobre o fato de o YCo_2 ser ou não ser ferromagnético.

Na Fig.(V-13) apresentamos dados típicos de decaimento do eco com a separação entre os pulsos, obtidos em medidas realizadas sob diferentes condições. A curva cheia traçada é a exponencial ajustada para cada caso. É de se notar que o ajuste é

bom ou muito bom na maioria dos casos.

Para T_N , isto é, para a constante de decaimento do eco estimulado na sequência dos três pulsos, o ajuste a uma função exponencial apresenta-se normalmente pobre, como relatado na seção (IV-5), o que pode ser visto na Fig.(V-14).

A não exponencialidade do decaimento do eco com a separação entre os pulsos pode ser entendida se considerarmos que o sinal observado advém da contribuição de dois conjuntos distintos de núcleos: os situados nas paredes ou próximo a elas e os situados no interior dos domínios. Os núcleos situados nas paredes dos domínios magnéticos relaxam mais rapidamente que os situados no interior dos domínios. Isto se deve a que os momentos iônicos situados nas paredes, acompanhando os movimentos translacionais e vibracionais destas, rodam de um ângulo muito maior que os momentos situados no interior dos domínios. As flutuações de campo local sentidas por aqueles núcleos serão, dessa maneira, mais intensas. Assim, os tempos de relaxação medidos em intervalos onde $\tau \ll T_M$ caracterizam principalmente núcleos situados nas proximidades das paredes e, quando medidos em intervalos onde $\tau \gg T_M$, caracterizam a relaxação dos núcleos situados no interior dos domínios.

Nas temperaturas próximas aos mínimos em T_M o decaimento afasta-se ainda mais de uma função exponencial e se processa com $\alpha \sim 0,8$, de acordo com a Eq.(IV-1). Como exemplo, comparem-se, na Fig.(V-13), as curvas correspondentes a $T = 22,0$ K e $T = 4,2$ K. Nas regiões de temperaturas próximas aos mínimos

existe um processo que incrementa as defasagens entre os núcleos ressonantes. Este processo, do qual falaremos novamente adiante e que foi tratado no Cap.III, conduz a um decaimento não exponencial para o eco primário, conforme a Eq.(III-21). A figura 2 da referência [41] apresenta formas de decaimento do eco em diversas situações correspondentes a diferentes valores da taxa de relaxação (R) das impurezas paramagnéticas. No nosso caso evitamos uma discussão explícita das formas de decaimento do eco pois outros processos importantes de relaxação intervêm, além do descrito pela Eq.(III-21).

Os tempos de relaxação apresentam dependências mais ou menos acentuadas com a intensidade do campo magnético aplicado. De acordo com as discussões em (I-4) e (IV-5), a expulsão das paredes de Bloch, resultante da aplicação do campo, faz com que observemos, nessa situação, preferencialmente os núcleos situados no interior dos domínios, cujos tempos de relaxação são maiores. Além disso, o campo tende a aumentar a largura inhomogênea de linha e diluir os spins ressonantes num intervalo maior de frequência. Isso reduz a densidade de spins em cada isócrona e contribui para a redução da taxa de relaxação spin-spin. Na Fig.(V-15) podemos ver as dependências dos tempos de relaxação com o campo aplicado a 4,2 K e a 77,3 K. Para o tempo de relaxação transversal esta dependência é devida à contribuição adiabática a T_2 (pois a contribuição não adiabática da rede a T_2 deve ser independente da densidade de spins isocromáticos), ou à expulsão das paredes de Bloch. A 4,2 K

(Fig.(V-15a)) a dependência de T_2 com o campo é mais acentuada que a 77 K (Fig.(V-15b)), o que é devido, provavelmente, ao primeiro fator.

O tempo de relaxação longitudinal, por seu lado, possui uma fraca dependência com o campo aplicado (ou nenhuma dependência), como suposto, o que pode ser visto na Fig.(V-15c).

As medidas efetuadas em função do campo magnético aplicado são de difícil interpretação devido a serem pouco reprodutivas. Isto porque um campo aplicado (acima de 5 kG) introduz mudanças importantes no sistema. Há um deslocamento do pico do espectro para altas frequências, conforme a Fig.(V-6), e uma maior largura de linha que, em 13 kG, chega a 8,0 MHz. Esse drástico aumento da largura de linha deve-se ao fato de a amostra estar envolta em óleo, solidificado a essa temperatura. Assim, para um campo pequeno, a competição entre este e o campo de anisotropia, aliada à falta de mobilidade dos grãos, faz com que os domínios dominantes cresçam em direções nem sempre exatamente coincidentes com o campo aplicado. Por outro lado, a varredura das paredes de Bloch altera profundamente o valor do fator de aumento médio do sinal. Acresce que todos esses fatos, atuando concomitantemente, exigem ainda contínuos ajustes dos parâmetros de excitação, sintonia e amplificação do sinal.

Em sistemas magnéticos a variação do tempo de relaxação transversal com a frequência de excitação está intimamente relacionada à variação da concentração de spins co-ressonantes

ao longo da distribuição inhomogênea de linha associada a centros microscópicos. Essa variação da densidade afeta T_2 através do tempo de relaxação spin-spin (T_2'') pela inibição da interação spin-spin (dipolar ou Suhl-Nakamura). Dentro de uma mesma linha de ressonância, inhomogeneamente alargada, a interação spin-rede é a mesma para cada um dos spins, independentemente de sua localização na composição espectral. Assim, o tempo de relaxação spin-rede deve ser independente da frequência de excitação, o que foi observado, no nosso sistema, num intervalo de aproximadamente cinco larguras de linha.

No nosso sistema a dependência do tempo de relaxação transversal com a frequência de excitação é bastante acentuada, a 4,2 K, como pode ser visto nas Fig. (V-16). Isto indica que a contribuição da interação spin-spin (T_2'') à relaxação transversal é dominante sobre a contribuição spin-rede nessa temperatura. Essa dependência, ainda mais acentuada, é observada também na ressonância do ^{165}Ho no $\text{Ho}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}$ à mesma temperatura (McCausland e Mackenzie (1980) [4]).

A 20,0 K e a 77,3 K o tempo de relaxação transversal é praticamente independente da frequência de excitação (Fig. (V-17)), indicando que outras contribuições (ver Cap. III), diferentes da interação spin-spin, tornam-se mais importantes para essas temperaturas. As descontinuidades nos valores de T_2 nas partes centrais dos espectros decorrem do procedimento de medida empregado.

As dependências dos tempos de relaxação com a temperatura podem ser vistas nas figuras (V-18), (V-19) e (V-20), consideradas a seguir. Todas as medidas foram feitas no centro do espectro. Deve-se notar também que, de acordo com a Fig.(V-4), abaixo de ~ 80 K a frequência central é praticamente invariável: $\nu_0 = 61,6$ MHz.

O tempo de memória de fase (T_M) para o decaimento do eco primário apresenta normalmente, em sistemas metálicos, uma diminuição monotônica com a temperatura, como acontece, p.ex., para o YCo_2 (Yoshimura et al.(1983) [70]). No nosso trabalho observamos um comportamento anômalo no $GdCo_2$, o qual se caracteriza pela existência de dois mínimos por volta de 20,0 K e 40,0 K. O mínimo em 20,0 K é bastante pronunciado e estreito e não pode ser visto no trabalho de Brown, Issa e Taylor [59]. Ele corresponde à interveniência de um processo de decaimento cuja taxa é da ordem de duas vezes o valor da taxa que seria obtida da interpolação dos valores em altas e baixas temperaturas. Já o mínimo em 40,0 K é mais largo e menos pronunciado e há uma correspondência qualitativa entre os nossos dados e os de Brown, Issa e Taylor. O comportamento de T_M com a temperatura não mostrou dependências significativas com desvios da estequiometria do composto no intervalo de composição estudado, o que se evidenciou de medidas efetuadas em diversas amostras de $GdCo_x$ ($x = 1,954, 1,978, 1,986, 2,000$ e $2,008$).

Os resultados acima descritos caracterizam um comportamento mais complexo que o obtido por Brown et al.(1971) [59].

O comportamento observado de T_M com a temperatura independe do intervalo τ usado para o cálculo das constantes de decaimento. A existência dos mínimos em T_M não está ligada à existência das paredes de Bloch no composto ou de peculiaridades de sua dinâmica, o que fica evidente da observação da Fig.(V-20) onde a aplicação de um campo magnético de 8,0 kG (suficiente para varrer grande parte das paredes) não altera a dependência de T_M com a temperatura, embora os valores desta grandeza tenham se elevado por um fator próximo a 1,8 em relação às medidas a campo zero. O valor 8,0 kG é o máximo que podemos usar no laboratório para medidas em temperatura variável.

O tempo de decaimento do eco estimulado apresenta um comportamento térmico com as mesmas características daquele do tempo de memória de fase. Há dois mínimos situados nas mesmas temperaturas, apenas com alturas relativas diferentes do caso anterior. Esses dados aparecem na Fig.(V-19). O comportamento de T_N independe do intervalo de T' onde são feitas as medidas.

Tentamos explicar o comportamento anômalo de T_M e T_N no composto em termos das perdas de memória de fase e da difusão espectral, respectivamente, induzidas nos núcleos ^{59}Co ressonantes pela presença de momentos paramagnéticos dissolvidos na amostra, de acordo com os modelos tratados no Cap.III e sugeridos no trabalho de Guimarães e Helman (1985) [71]. Segundo esses modelos, as flutuações de campo local nos sítios dos núcleos ressonantes (A), devidas à

relaxação dos spins pertencentes a um segundo conjunto de momentos não ressonantes (B) levam, sob certas condições termodinâmicas, a um aumento das taxas de relaxação de A normalmente encontradas na amostra e, portanto, a um mínimo nas curvas desses tempos de relaxação em função da temperatura. No nosso sistema, a existência de dois mínimos na dependência dos tempos de relaxação com T exige a suposição da presença de dois conjuntos (α e β) diferentes de "impurezas", com diferentes taxas de relaxação.

Primeiramente consideremos os resultados derivados do tratamento de Herzog e Hahn (1956) [41] (Cap.III). Ao longo de todo o intervalo de temperatura atuam diversos processos responsáveis pela atenuação do eco, com pesos diferentes em cada situação termodinâmica. O decaimento do eco primário, na presença de todos esses processos, será escrito como:

$$E(2\tau) = E_0 \exp \left\{ -\frac{2\tau}{T_2''} - 2aT\tau - \delta_{A\alpha}^2 \tau^2 y_1(R_\alpha \tau) - \delta_{A\beta}^2 \tau^2 y_1(R_\beta \tau) \right\} \quad (V-1)$$

com $y_1(x)$ dado pela Eq. (III-27):

$$y_1(x) = x^{-2} \{ x^{-1} + (1+x) e^{-2x} \}$$

Na Eq.(V-1) os índices α e β referem-se aos diferentes conjuntos de dipolos flutuantes; o primeiro termo ($-2\tau/T_2''$) na exponencial descreve os processos de relaxação transversal independentes da temperatura, como a interação Suhl-Nakamura (Suhl (1958) [72], Nakamura (1958) [73]); o segundo termo ($-2aT\tau$), onde T é a temperatura absoluta, des-

creve a contribuição dos elétrons de condução num processo tipo Korringa (Korringa (1950) [17]) onde se inclui a contribuição não adiabática à relaxação transversal; o terceiro e o quarto termos (ver Eq. (III-21)) descrevem os processos tratados no Cap. III de incremento da taxa de decaimento do eco por impurezas paramagnéticas. δ_A é o desvio quadrático médio da distribuição de frequências dos spins A (no caso, os núcleos ^{59}Co ressonantes) oriunda da presença de N_α e N_β momentos μ_α e μ_β por unidade de volume. Essas grandezas estão relacionadas como:

$$\delta_A = 2,53 \gamma_A \mu_B N_B \quad (\text{V-2})$$

com $B = \alpha, \beta$.

O tempo de memória de fase, conforme definido no início do Cap. III, e supostamente avaliado no intervalo $\tau_1 - \tau_2$ do decaimento, é dado por:

$$-T_M^{-1} = [\ln E(2\tau_2) - \ln E(2\tau_1)] / (2\tau_2 - 2\tau_1) \quad (\text{V-3})$$

De (V-1) isto resulta em:

$$\begin{aligned} T_M^{-1} = T_2^{-1} + aT + \frac{\delta_{A\alpha}^2}{2R_\alpha^2(\tau_2 - \tau_1)} \{ R_\alpha(\tau_2 - \tau_1) + (1 + R_\alpha\tau_2) e^{-2R_\alpha\tau_2} + \\ - (1 + R_\alpha\tau_1) e^{-2R_\alpha\tau_1} \} + \frac{\delta_{A\beta}^2}{2R_\beta^2(\tau_2 - \tau_1)} \{ R_\beta(\tau_2 - \tau_1) + (1 + R_\beta\tau_2) e^{-2R_\beta\tau_2} + \\ - (1 + R_\beta\tau_1) e^{-2R_\beta\tau_1} \} \end{aligned} \quad (\text{V-4})$$

A Eq. (V-4) dá, portanto, o tempo de memória de fase em função da temperatura na presença de todos os processos acima descritos.

As taxas de relaxação dos dipolos flutuantes dependem da temperatura; esta dependência será suposta com uma potência inteira de T . Assim:

$$R_{\alpha} = K_{\alpha} T^{\alpha} \quad (V-5)$$

$$R_{\beta} = K_{\beta} T^{\beta} \quad (V-6)$$

Os parâmetros T_2'' , a , $\delta_{A\alpha}$ e $\delta_{A\beta}$ são parâmetros estimados dos dados experimentais. O parâmetro T_2'' dá o valor de T_M para 0 K ; o parâmetro a determina o comportamento de T_M a altas temperaturas; $\delta_{A\alpha}$ e $\delta_{A\beta}$ relacionam-se às alturas dos picos de relaxação e K_{α} , n_{α} , K_{β} e n_{β} são parâmetros interrelacionados dois a dois e devem reproduzir as formas e as localizações dos picos.

Fizemos diversas simulações, em diversos intervalos $\tau_1 - \tau_2$, escolhendo n_{α} e n_{β} convenientemente entre 3 e 7 e sendo K_{α} e K_{β} determinados por essa escolha. Embora as simulações para n_{α} menor que n_{β} melhor se ajustassem aos dados experimentais, torna-se problemático justificar diferentes dependências térmicas das taxas de relaxação das impurezas, o que envolveria, possivelmente, a suposição de mecanismos diferenciados de relaxação para os dois tipos de dipolos. Os resultados dessas simulações, para $n_{\alpha} = n_{\beta} = 6$ e 7 , junto com os dados experimentais correspondentes, podem ser vistos nas

Fig. (V-21) e (V-22). As simulações reproduzem corretamente as principais características dos resultados experimentais. Deve-se notar que a dispersão dos dados experimentais é maior em altas temperaturas, o que decorre da diminuição do sinal com a temperatura. Outros parâmetros usados nas simulações estão relacionados abaixo e foram usados em todas as curvas.

$$\begin{aligned}T_2^{-1} &= 6,5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \\a &= 0,23 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \\s_A^2 \alpha &= 3,5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-2} \\s_A^2 \beta &= 1,75 \cdot 10^9 \text{ s}^{-2}\end{aligned}$$

Os resultados indicam que a dependência da taxa de relaxação das impurezas (R) com a temperatura, para $n \sim 6 - 7$, é a mais razoável para explicar o comportamento experimental. Tal dependência térmica é compatível com um processo Raman (Kittel (1966) [15]) para a relaxação desses dipolos.

Dados os valores de $s_A \alpha$ e $s_A \beta$ acima, determinamos, através da Eq. (V-2), os produtos " $\mu \cdot N$ ", cujas magnitudes são características dos sistemas de dipolos α e β :

$$\mu \alpha \cdot N \alpha = 3,7 \text{ G} \quad (\text{V-7a})$$

$$\mu \beta \cdot N \beta = 2,6 \text{ G} \quad (\text{V-7b})$$

Com esses valores pode-se dizer, como exemplo, que dois sistemas de impurezas com momentos da ordem do magneton de Bohr deveriam estar presentes no composto, com concentrações da ordem de $4 \cdot 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$, para provocar os efeitos obser-

vados no comportamento de T_M com a temperatura. Isto representa uma diluição da ordem de 0,5% at. em relação à concentração de átomos no $GdCo_2$, que é de $6,3 \cdot 10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$, sendo $4,2 \cdot 10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$ para o Co e $2,1 \cdot 10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$ para o Gd.

O tratamento dado por Mims (1968) [39] em termos de spins diluídos (Cap.III) dá como resultado a atenuação do eco de acordo com a Eq.(III-22). Com o uso dessa equação, um desenvolvimento semelhante ao anterior leva ao seguinte resultado para o tempo de memória de fase:

$$T_M^{-1} = T_2''^{-1} + aT + \frac{1,6 (\Delta\omega_{1/2})_\alpha}{(\tau_2 - \tau_1)} \{y_3(R_\alpha, \tau_2) - y_3(R_\alpha, \tau_1)\} + \frac{1,6 (\Delta\omega_{1/2})_\beta}{(\tau_2 - \tau_1)} \{y_3(R_\beta, \tau_2) - y_3(R_\beta, \tau_1)\} \quad (V-8)$$

com

$$y_3(R, \tau) = (2R)^{-1} \{R\tau - (1 - e^{-R\tau}) - 0,5(1 - e^{-R\tau})^2\}^{1/2}$$

As simulações dessa equação para $n_\alpha = n_\beta = 6$ e 7 , com os parâmetros dados abaixo, podem ser vistas na Fig.(V-23).

$$T_2''^{-1} = 6,5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$$

$$a = 0,23 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$(\Delta\omega_{1/2})_\alpha = 0,75 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$$

$$(\Delta\omega_{1/2})_\beta = 0,39 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Os valores } \mu_\alpha \cdot N_\alpha = 4,6 \text{ G e } \mu_\beta \cdot N_\beta = 2,4 \text{ G}$$

daí derivados são comparáveis aos valores obtidos em (V-7), o que é reflexo da similitude entre os dois tratamentos.

O comportamento de T_N , isto é, do tempo de decaimento do eco estimulado com a temperatura, mostrado na Fig.(V-19), pode ser descrito em termos da difusão espectral, cuja teoria foi também descrita no Cap.III, a qual afeta as magnitudes dos movimentos precessionais dos núcleos ^{59}Co durante o tempo T' entre o 2º e o 3º pulsos e que atua concomitantemente com os processos de relaxação spin-rede através dos elétrons de condução. Na presença de tais mecanismos o decaimento do eco estimulado será dado por (Mims (1968) [39]; ver Cap.III):

$$D(\tau, T') = D_0 \exp\left\{ a T T' - (\Delta\omega_{1/2})_{\alpha} \tau (1 - e^{-2R_{\alpha} T'})^{1/2} + (\Delta\omega_{1/2})_{\beta} \tau (1 - e^{-2R_{\beta} T'})^{1/2} \right\} \quad (V-9)$$

A constante de decaimento do eco estimulado, calculada entre os instantes T'_1 e T'_2 , resulta ser:

$$T_N^{-1} = a T + \frac{(\Delta\omega_{1/2})_{\alpha} \tau}{T'_2 - T'_1} \left\{ (1 - e^{-2R_{\alpha} T'_2})^{1/2} - (1 - e^{-2R_{\alpha} T'_1})^{1/2} \right\} + \frac{(\Delta\omega_{1/2})_{\beta} \tau}{T'_2 - T'_1} \left\{ (1 - e^{-2R_{\beta} T'_2})^{1/2} - (1 - e^{-2R_{\beta} T'_1})^{1/2} \right\} \quad (V-10)$$

O primeiro termo descreve o comportamento Korrinça e os dois últimos termos descrevem os efeitos dos dois sistemas de dipolos, α e β .

Na Fig.(V-24) podem-se ver as simulações da Eq.(V-10) para as dependências de R com T^6 e com T^7 (isto é, $n_{\alpha} = n_{\beta} = 6, 7$), efetuadas no intervalo $T'_1 = 15 \mu\text{s}$ e $T'_2 = 65 \mu\text{s}$, com $\tau = 6 \mu\text{s}$. Estão mostrados também os dados ex-

perimentais correspondentes a esse intervalo. Os outros parâmetros usados são:

$$\begin{aligned} a &= 0,16 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ (\Delta\omega_{1/2})_{\alpha} &= 0,4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \\ (\Delta\omega_{1/2})_{\beta} &= 0,3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Ao efetuar estas simulações tivemos de usar, para os parâmetros $(\Delta\omega_{1/2})_{\alpha}$ e $(\Delta\omega_{1/2})_{\beta}$, valores da ordem de 7 vezes maiores que os usados no caso anterior, embora tivéssemos o cuidado de manter aproximadamente a mesma razão entre eles.

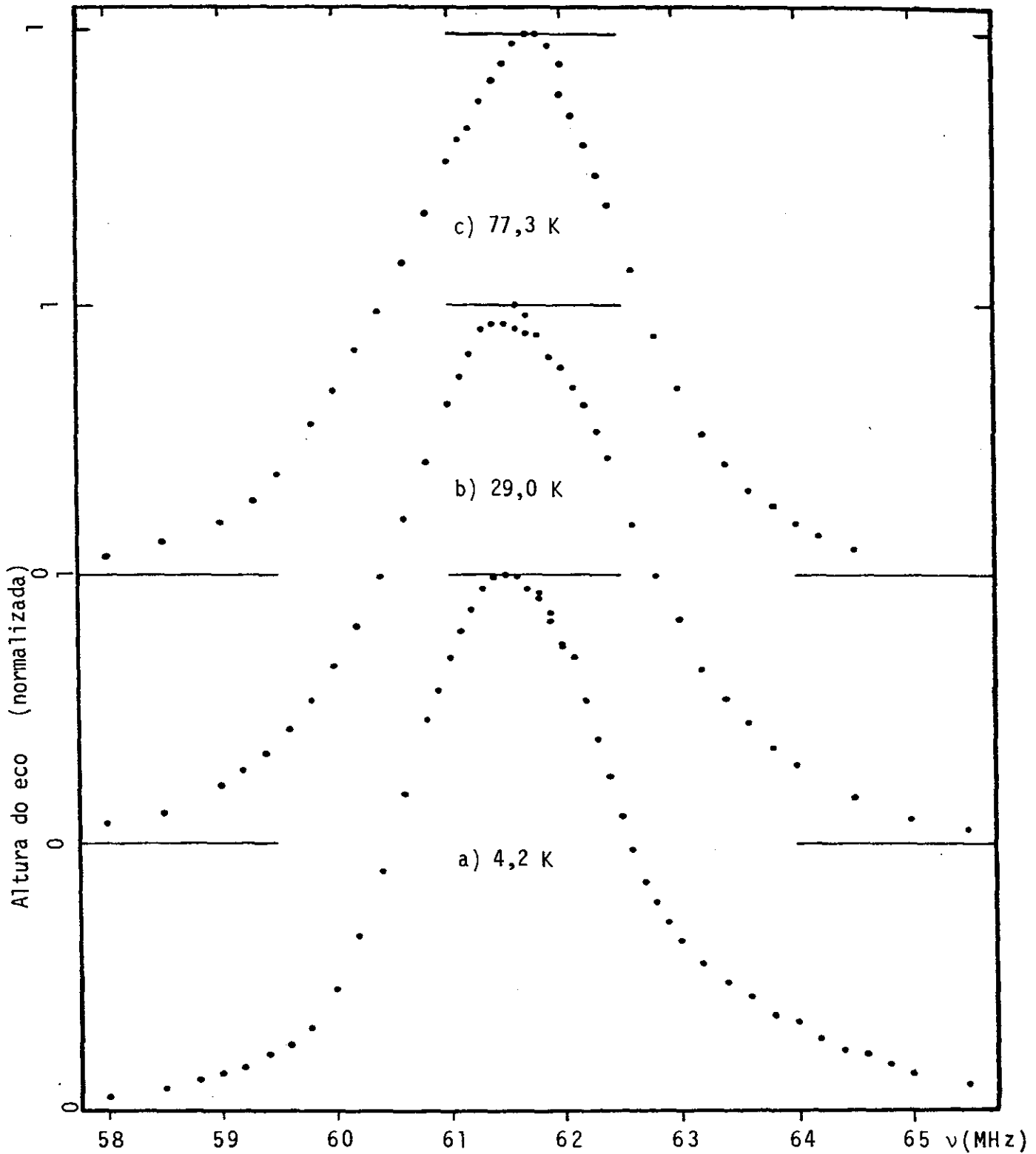


Fig.(V-1) Espectros típicos de ressonância do ^{59}Co no GdCo_2 na região de baixas temperaturas. a) 4,2 K; b) 29,0 K; c) 77,3 K.

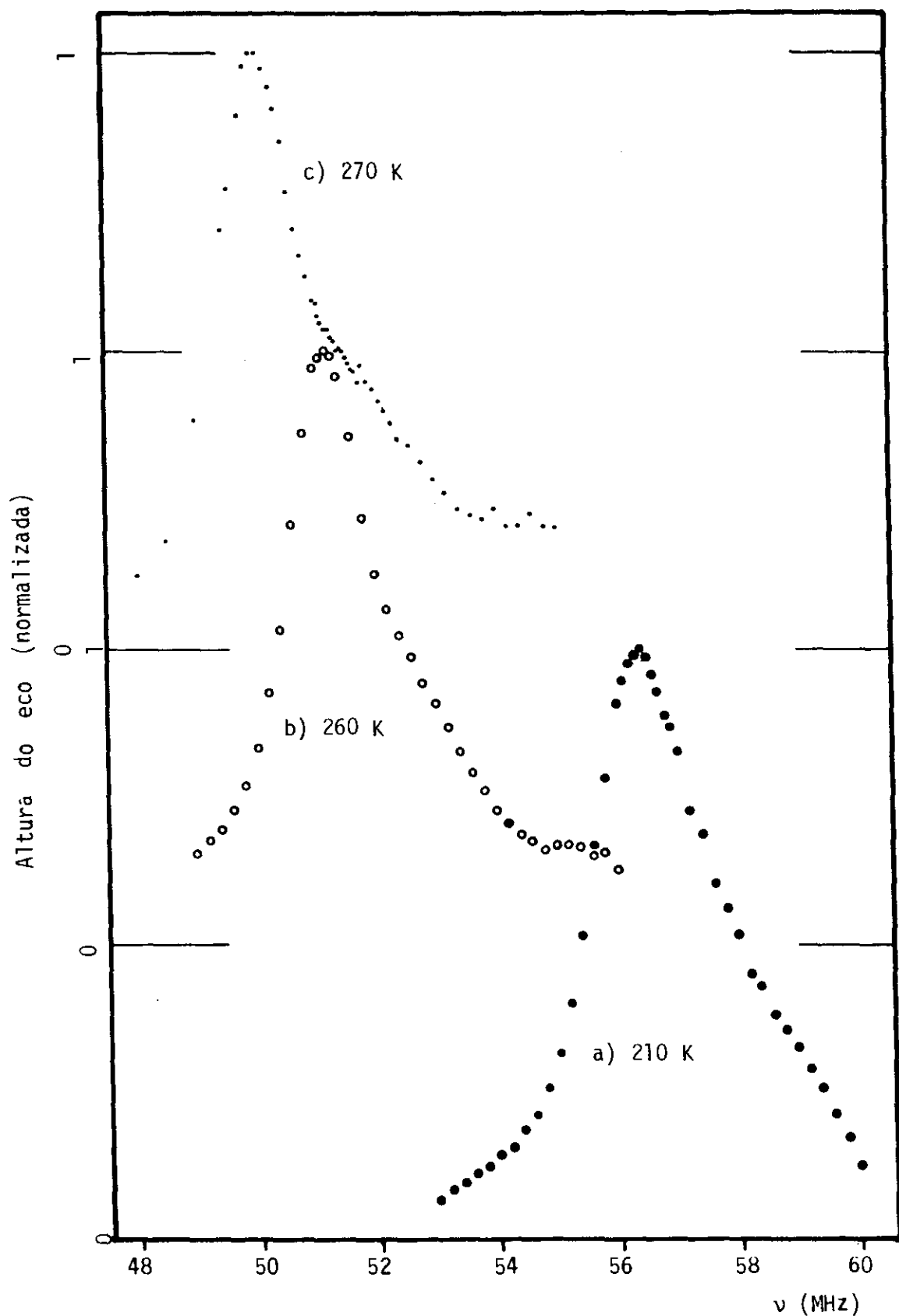


Fig.(V-2) Espectros típicos de ressonância do ^{59}Co no GdCo_2 numa região intermediária de temperatura. a) 210 K; b) 260 K; c) 270 K.

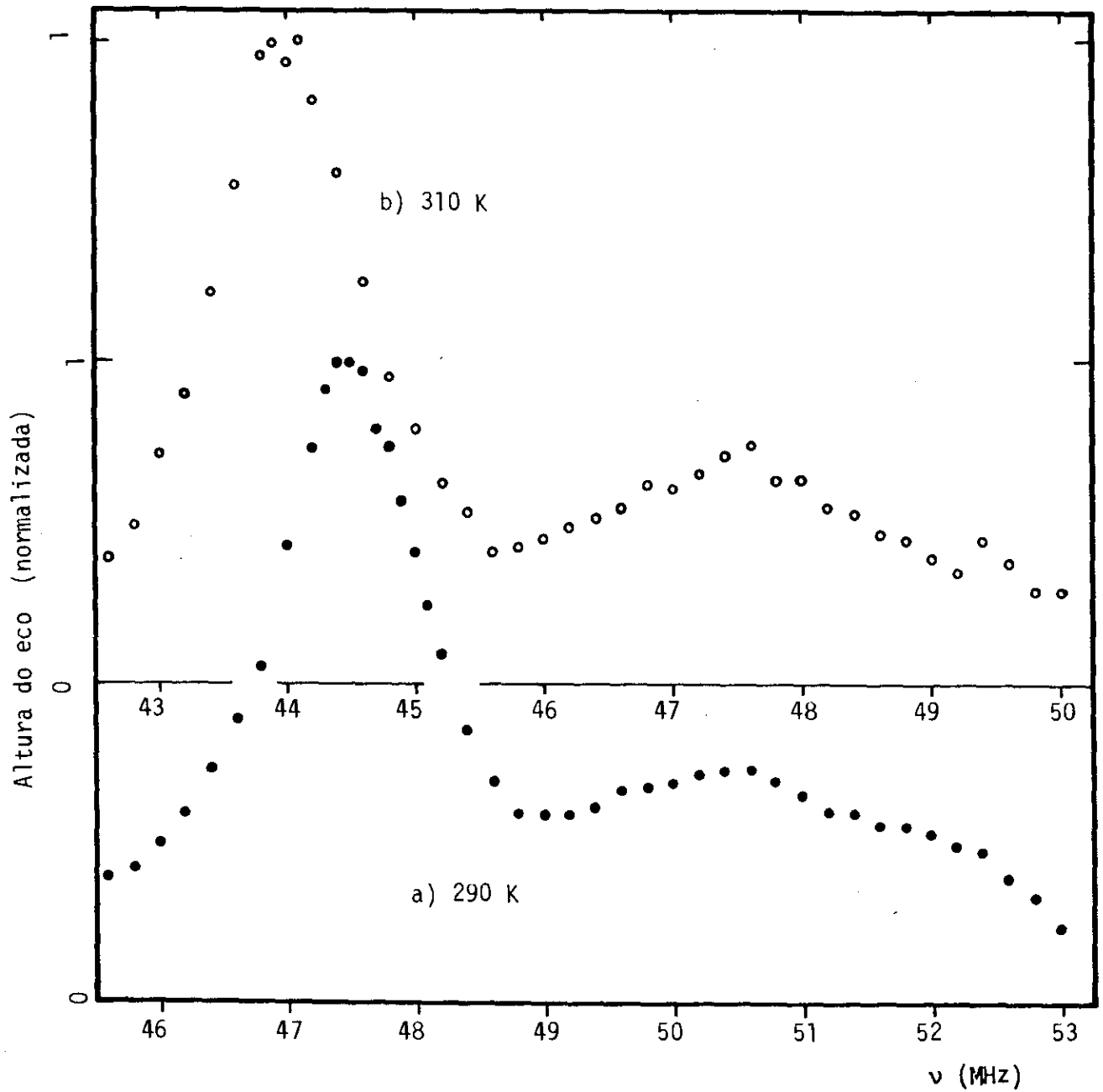


Fig.(V-3) Espectros típicos de ressonância do ^{59}Co no GdCo_2 na região próxima à temperatura ambiente. a) 290 K; b) 310 K.

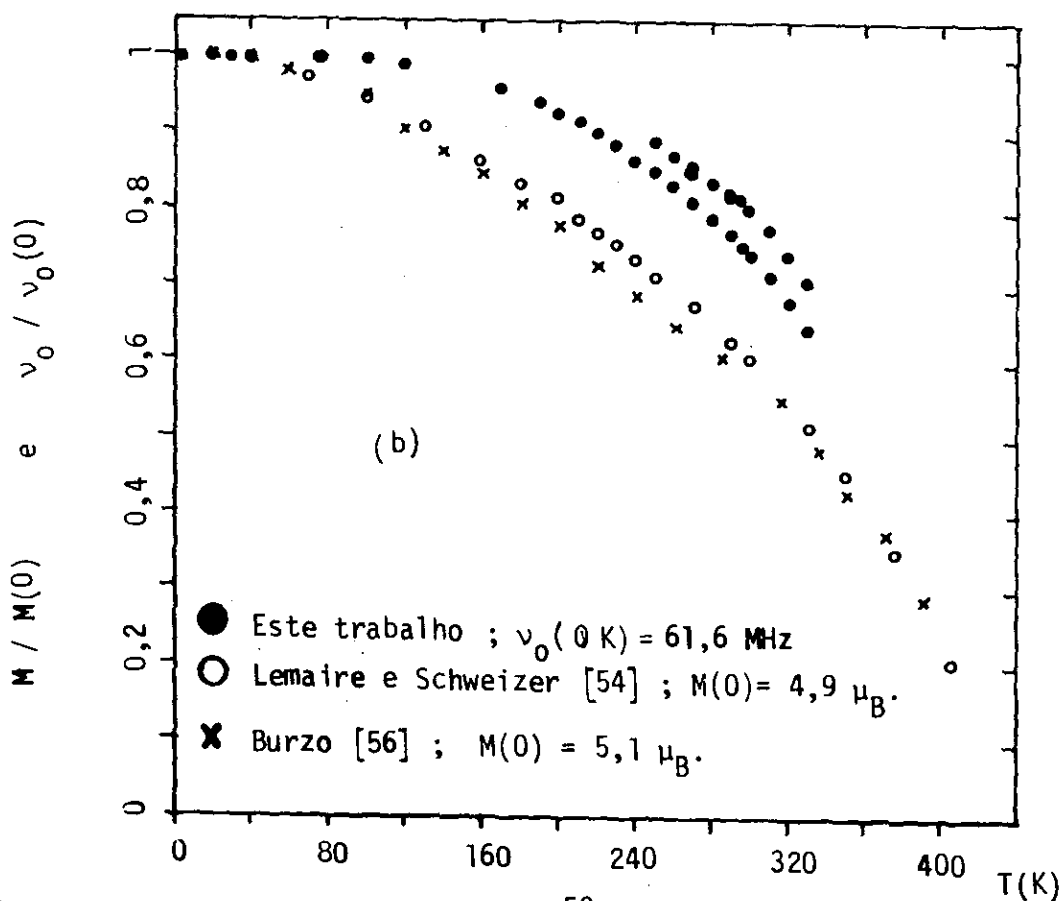
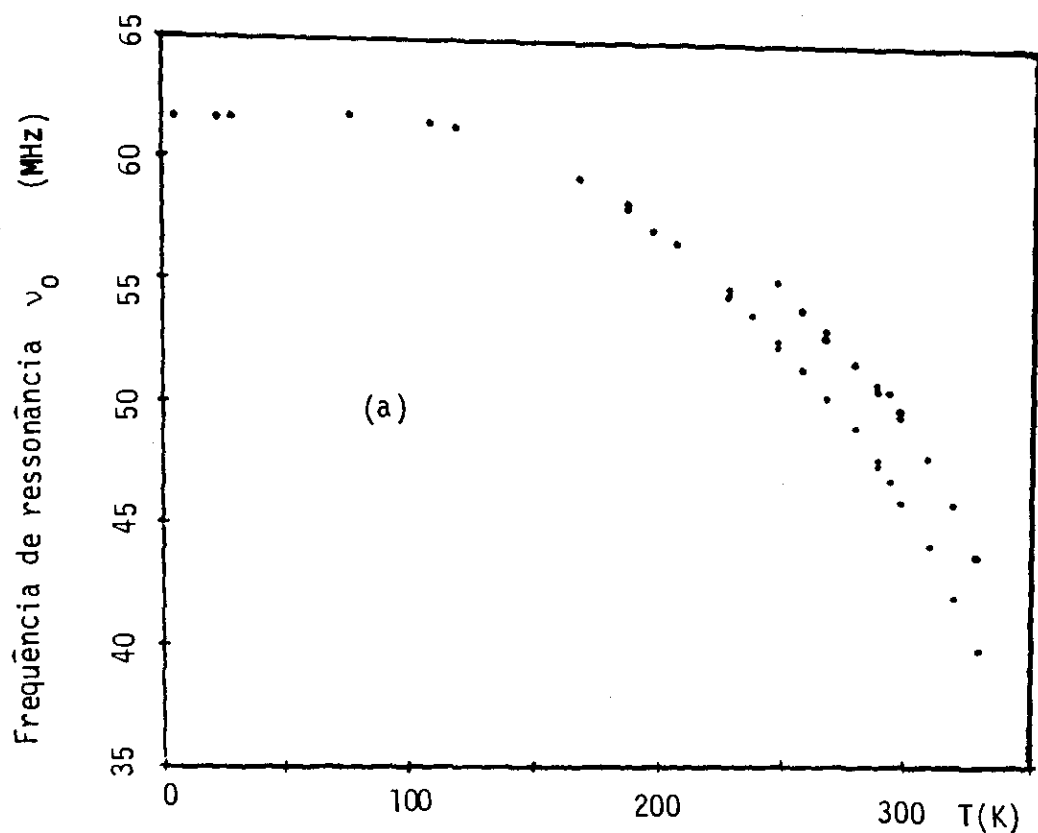


Fig.(V-4) a) Frequência de ressonância do ^{59}Co no GdCo_2 em função da temperatura; b) comportamento da frequência de ressonância e da magnetização com a temperatura.

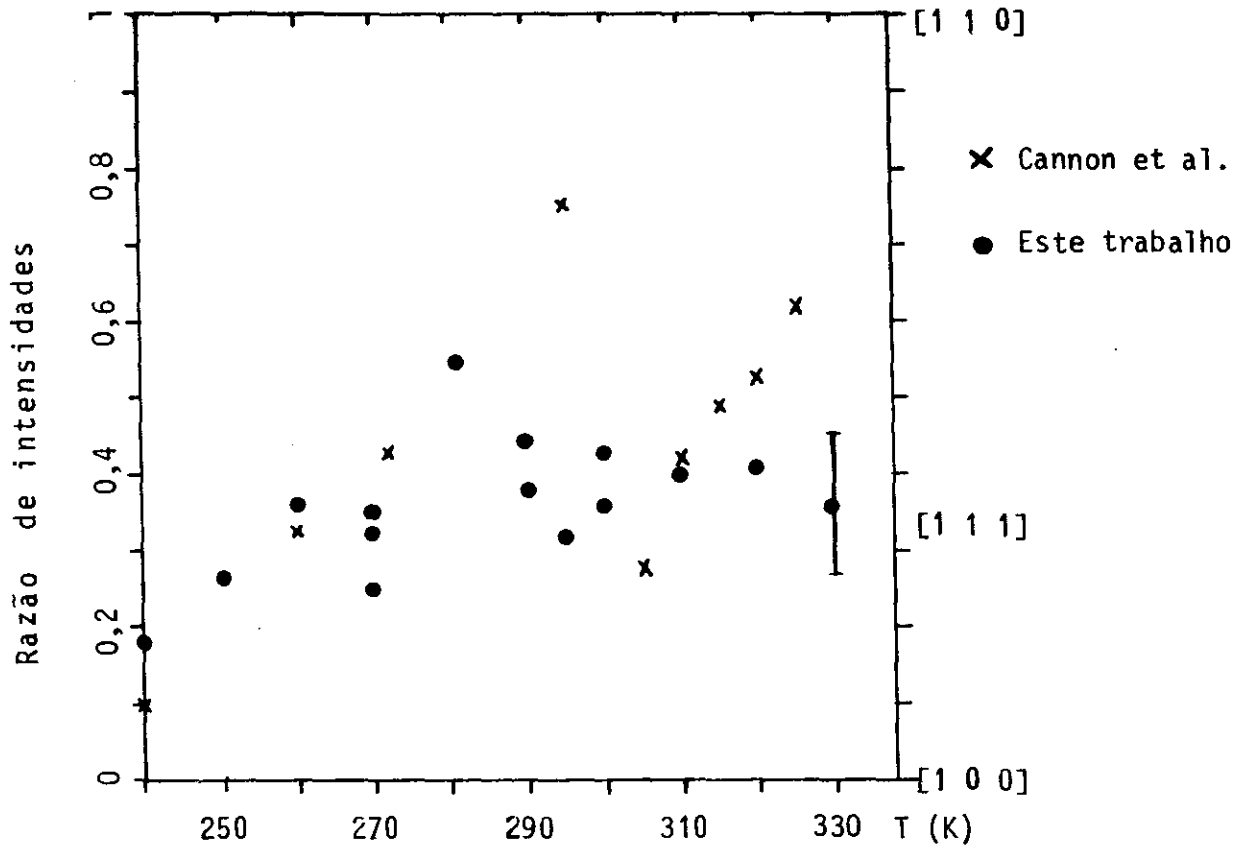


Fig.(V-5) Razão entre as intensidades integradas das linha satélite e da linha principal em função da temperatura. x Cannon et al. [60]; • E.T. RMN do ^{59}Co no GdCo_2 .

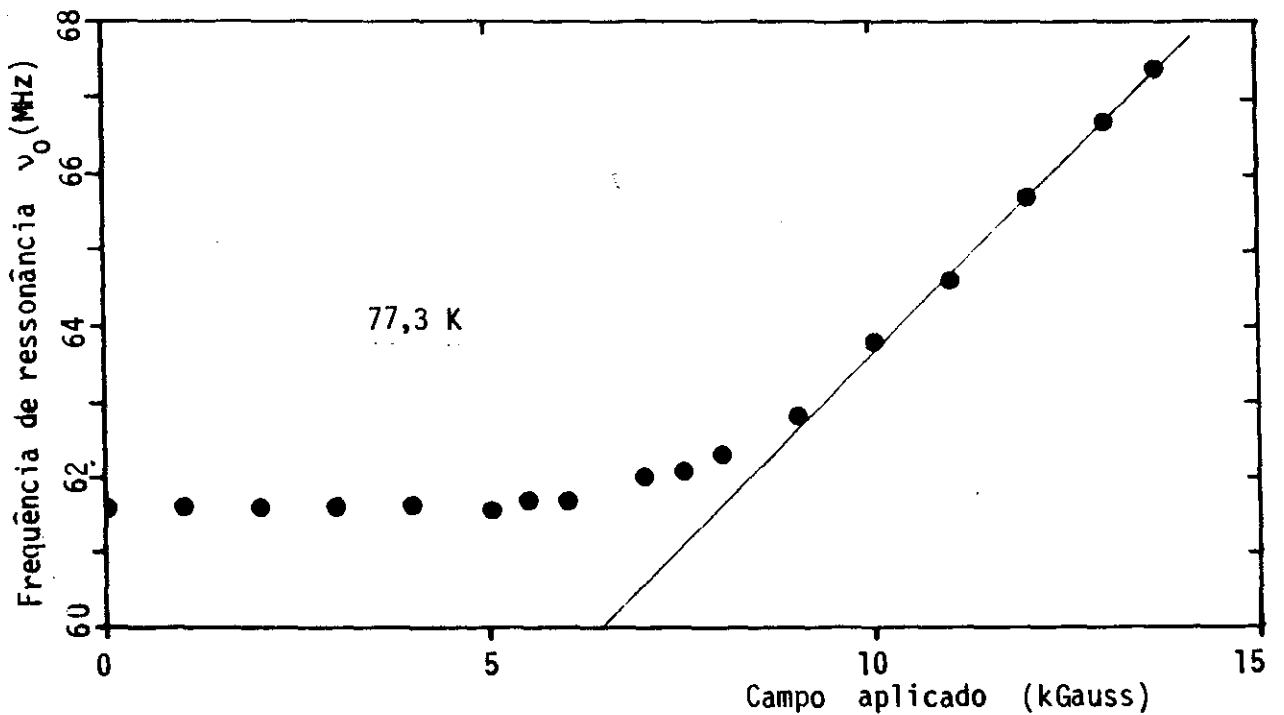


Fig.(V-6) Frequência central do espectro (ν_0) em função do campo aplicado. RMN do ^{59}Co no GdCo_2 .

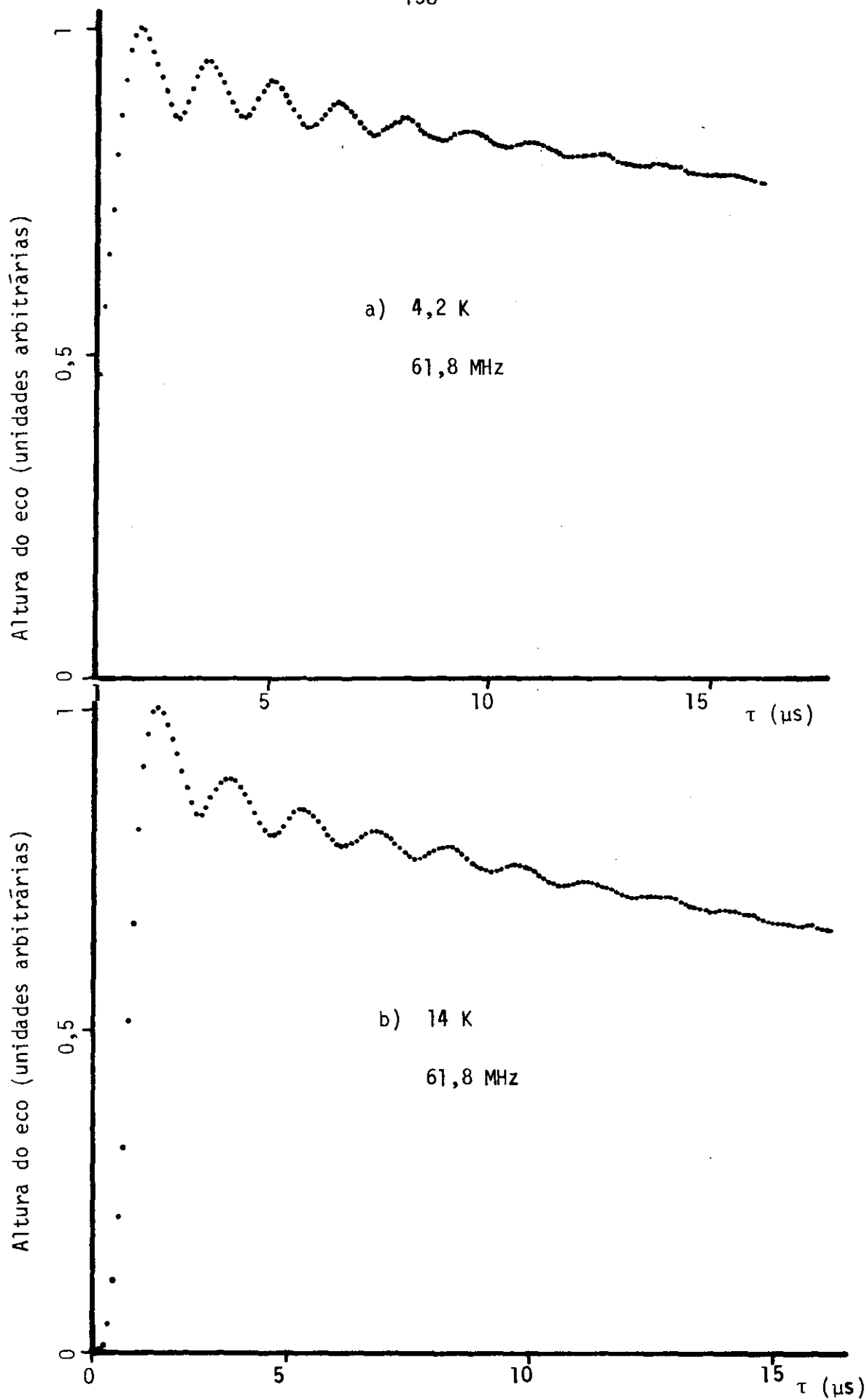


Fig.(V-7) Decaimento oscilatório do eco primário do ^{59}Co no GdCo_2 na região de baixas temperaturas. a) 4,2 K; b) 14,0 K.

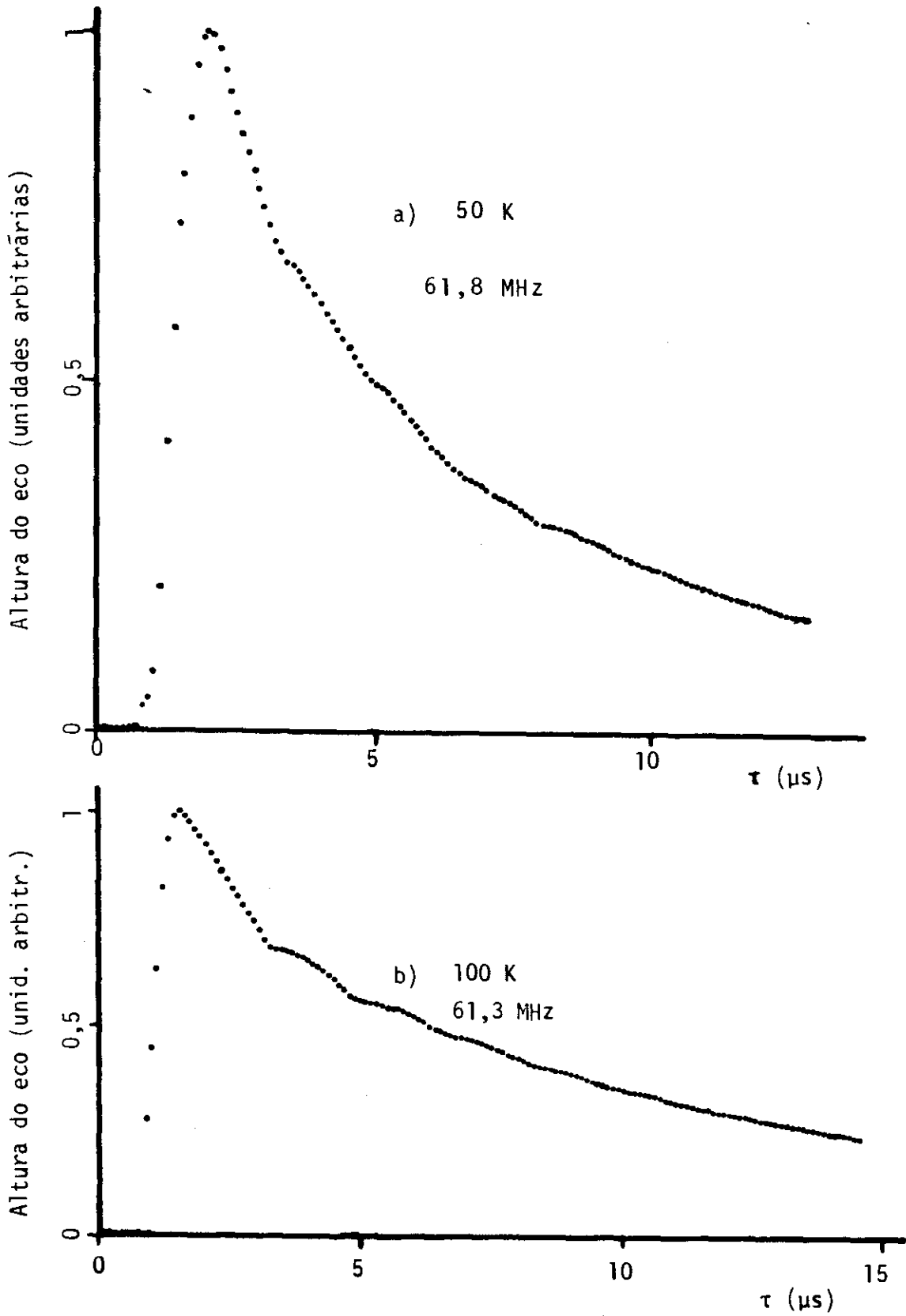


Fig.(V-8) Decaimento oscilatório do eco primário numa região intermediária de temperatura. RMN do ^{59}Co no GdCo_2 . a) 50 K; b) 100 K.

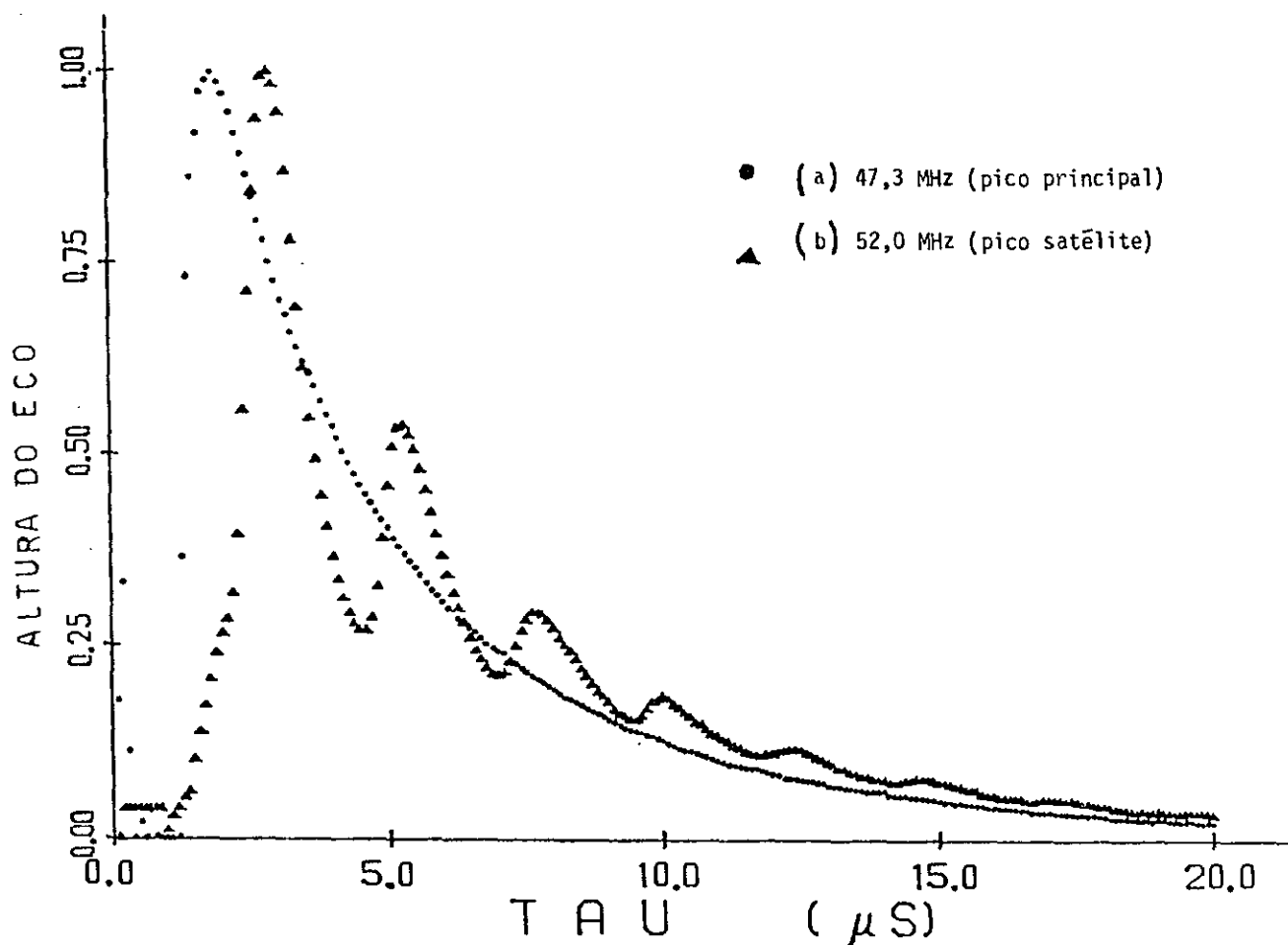


Fig.(V-9) Decaimento do eco primário do ^{59}Co no GdCo_2 em função da separação entre os pulsos. 297 K.
a) No pico principal; b) No pico satélite.

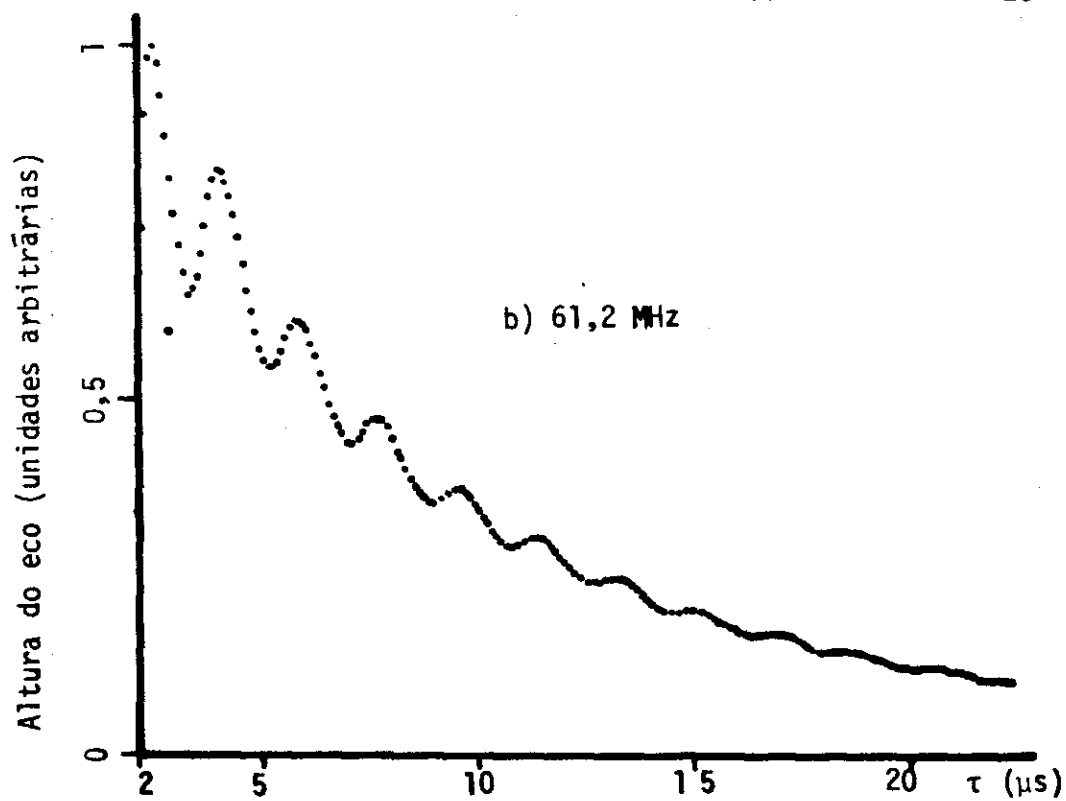
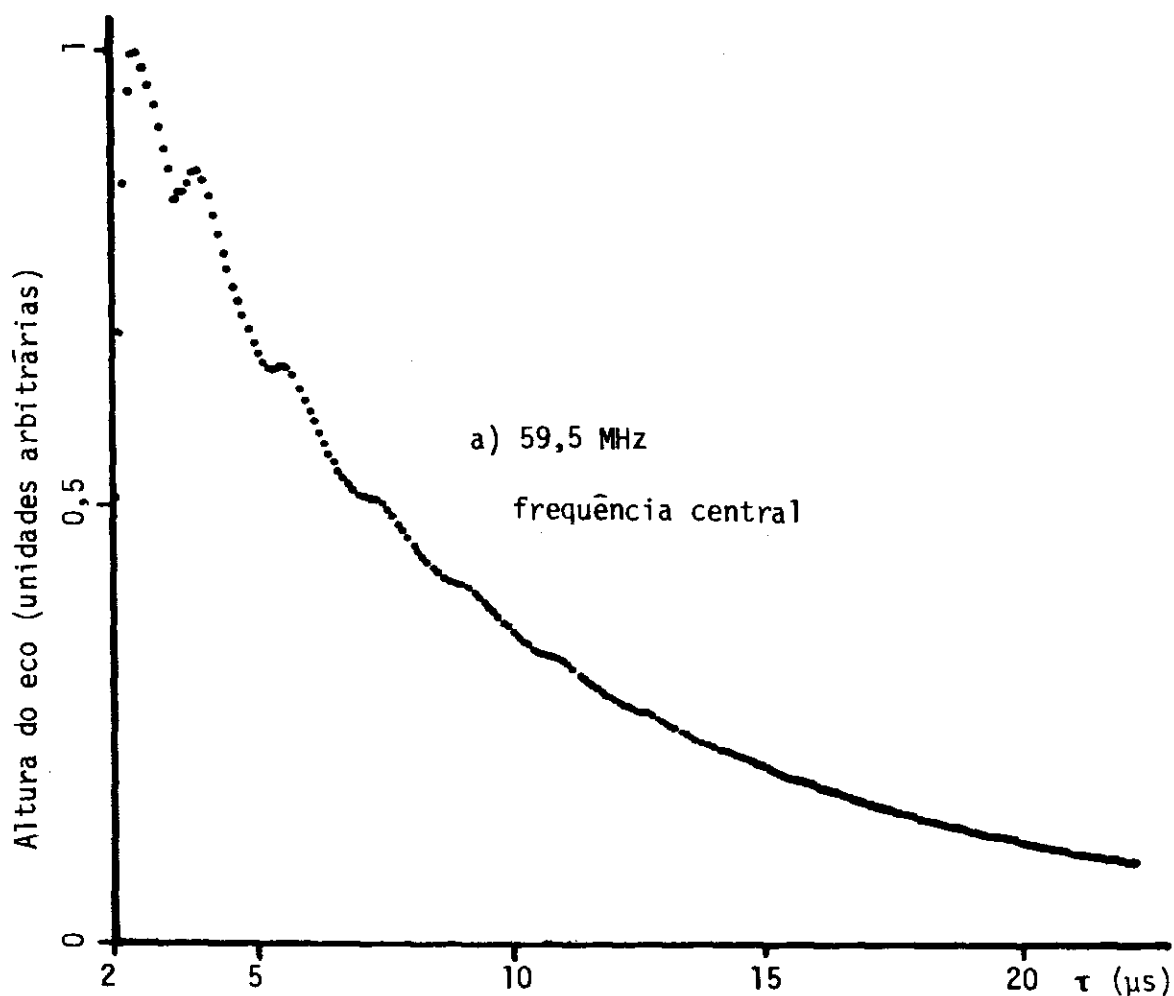


Fig. (V-10) Decaimento oscilatório do eco primário do ^{59}Co no GdCo_2 a 170 K.
a) no centro do espectro : 59,5 MHz; b) frequência superior a ν_0 : 61,2 MHz.

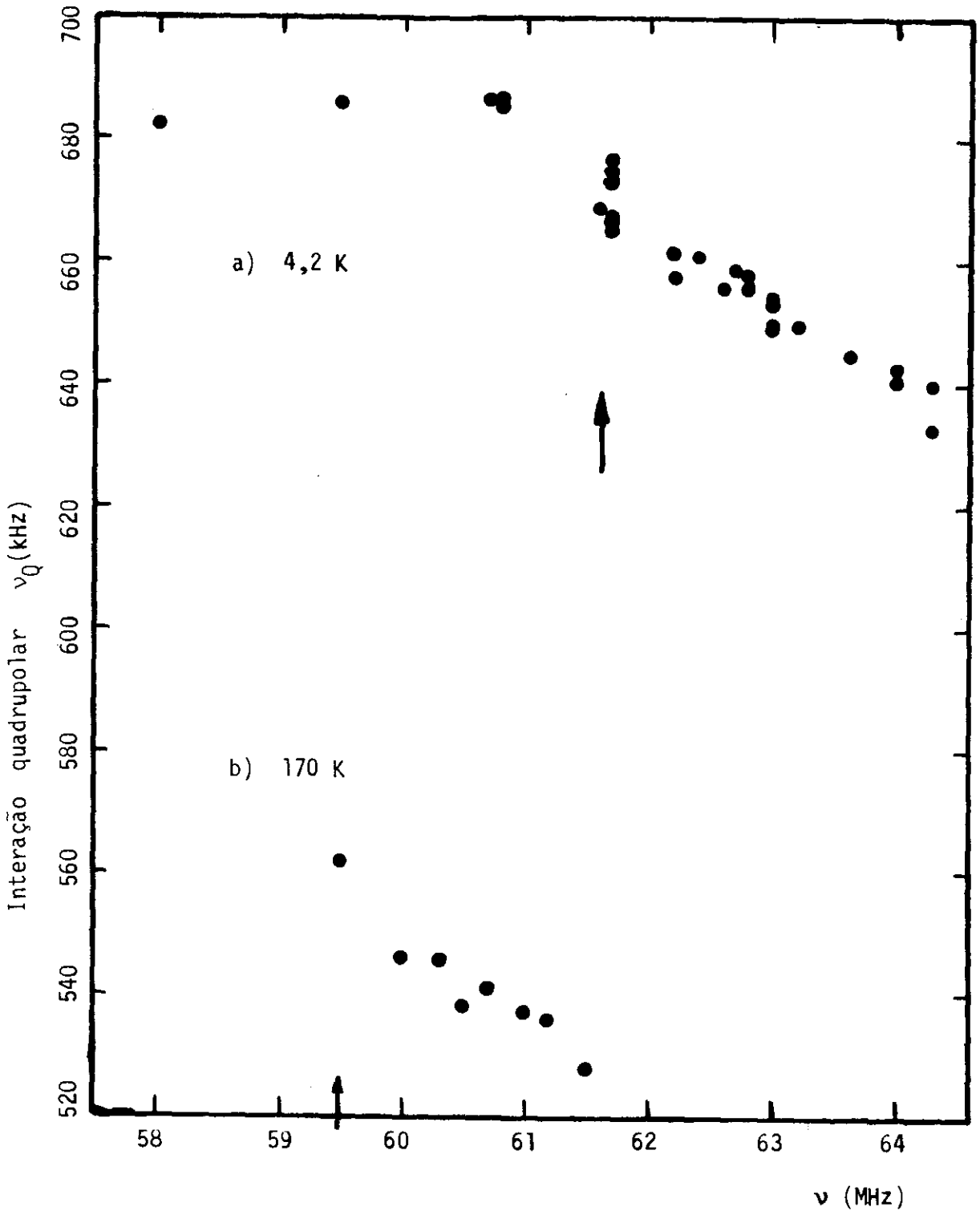


Fig.(V-11) Dependência da frequência de interação quadrupolar (ν_Q) com a frequência de excitação (ν) para a linha de ressonância do ^{59}Co no GdCo_2 . a) 4,2 K; b) 170 K. As setas indicam o centro do espectro.

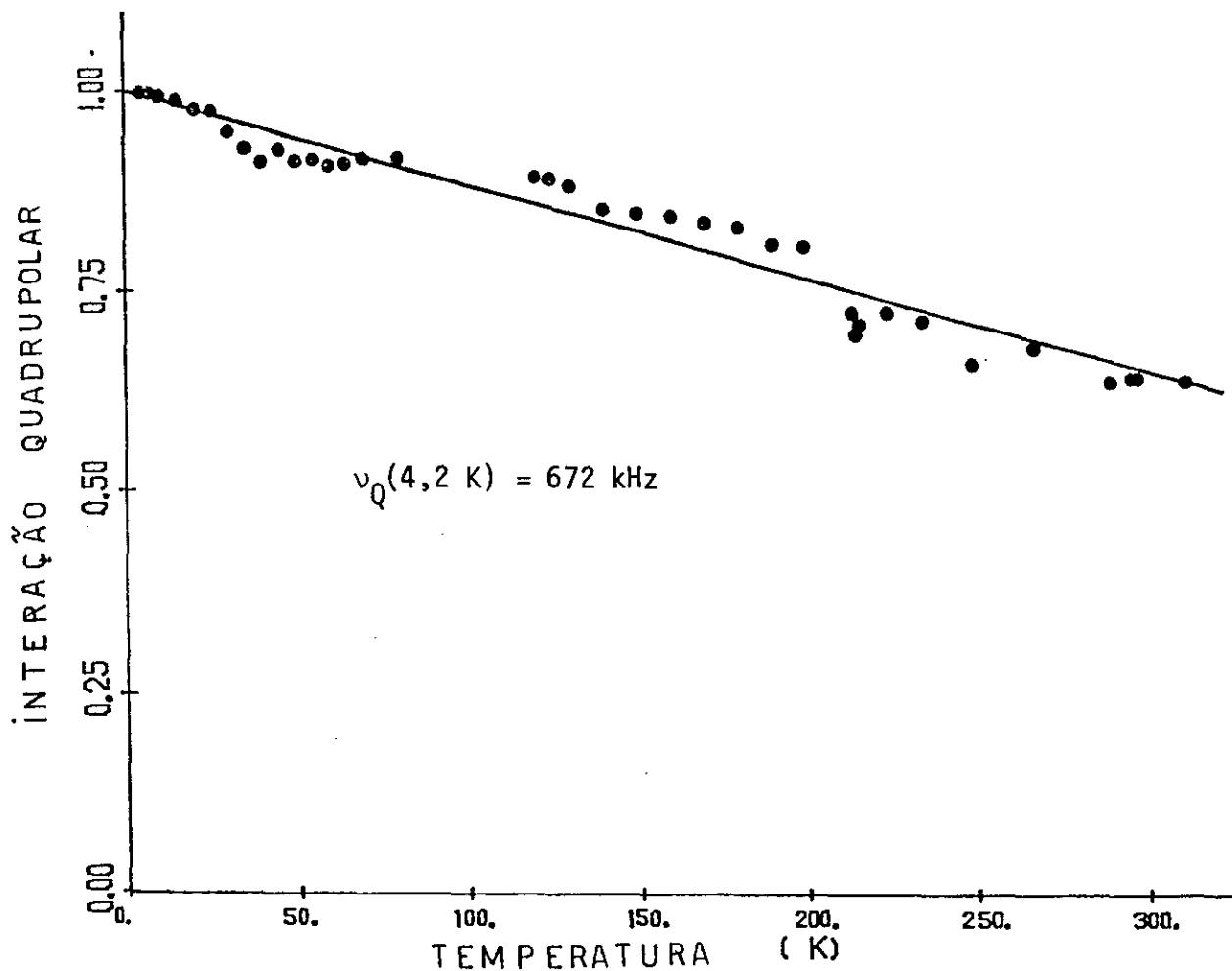


Fig.(V-12) Frequência quadrupolar elétrica (v_Q) normalizada em função de temperatura. Resultados obtidos da RMN do ^{59}Co no GdCo_2 .

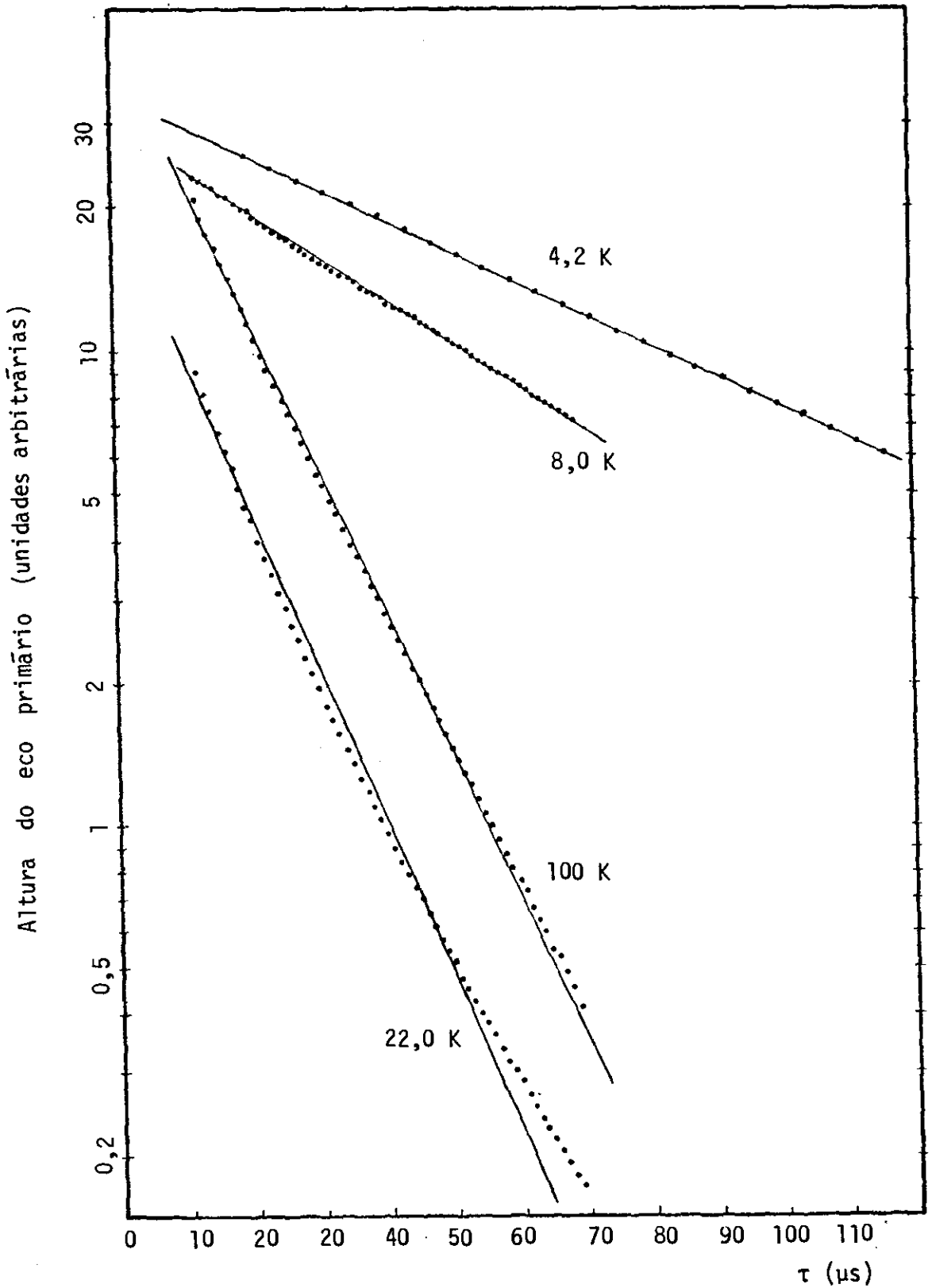


Fig.(V-13) Altura do eco primário do ^{59}Co no GdCo_2 em função da separação (τ) entre os pulsos. A reta traçada refere-se à exponencial ajustada.

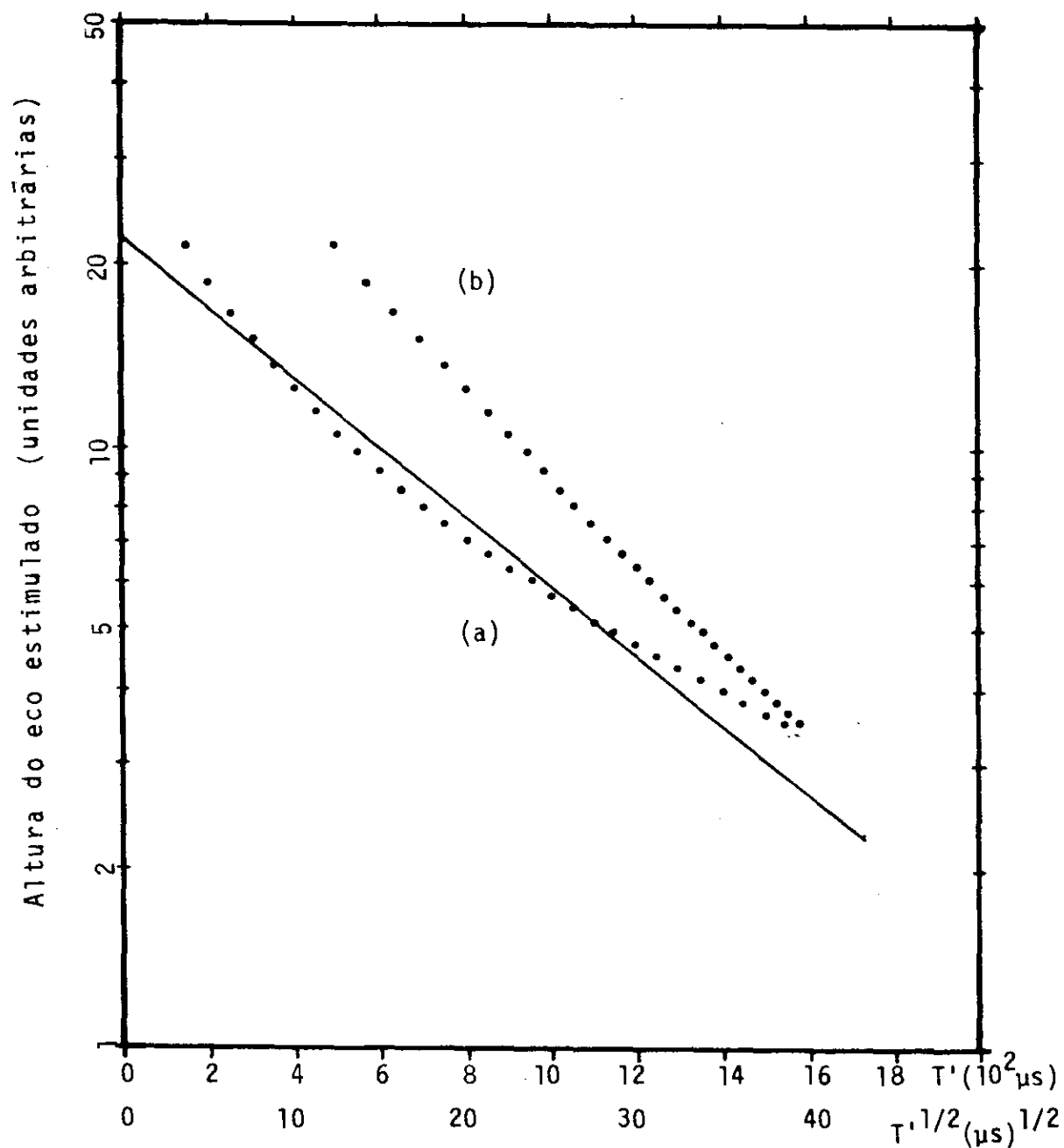


Fig.(V-14) Decaimento do eco estimulado do ^{59}Co no GdCo_2 com a separação entre o segundo e o terceiro pulsos (T'); 4,2 K; 61,6 MHz; $t' = 5 \mu s$.
a) altura do eco contra T' ; b) altura do eco contra $T'^{1/2}$.

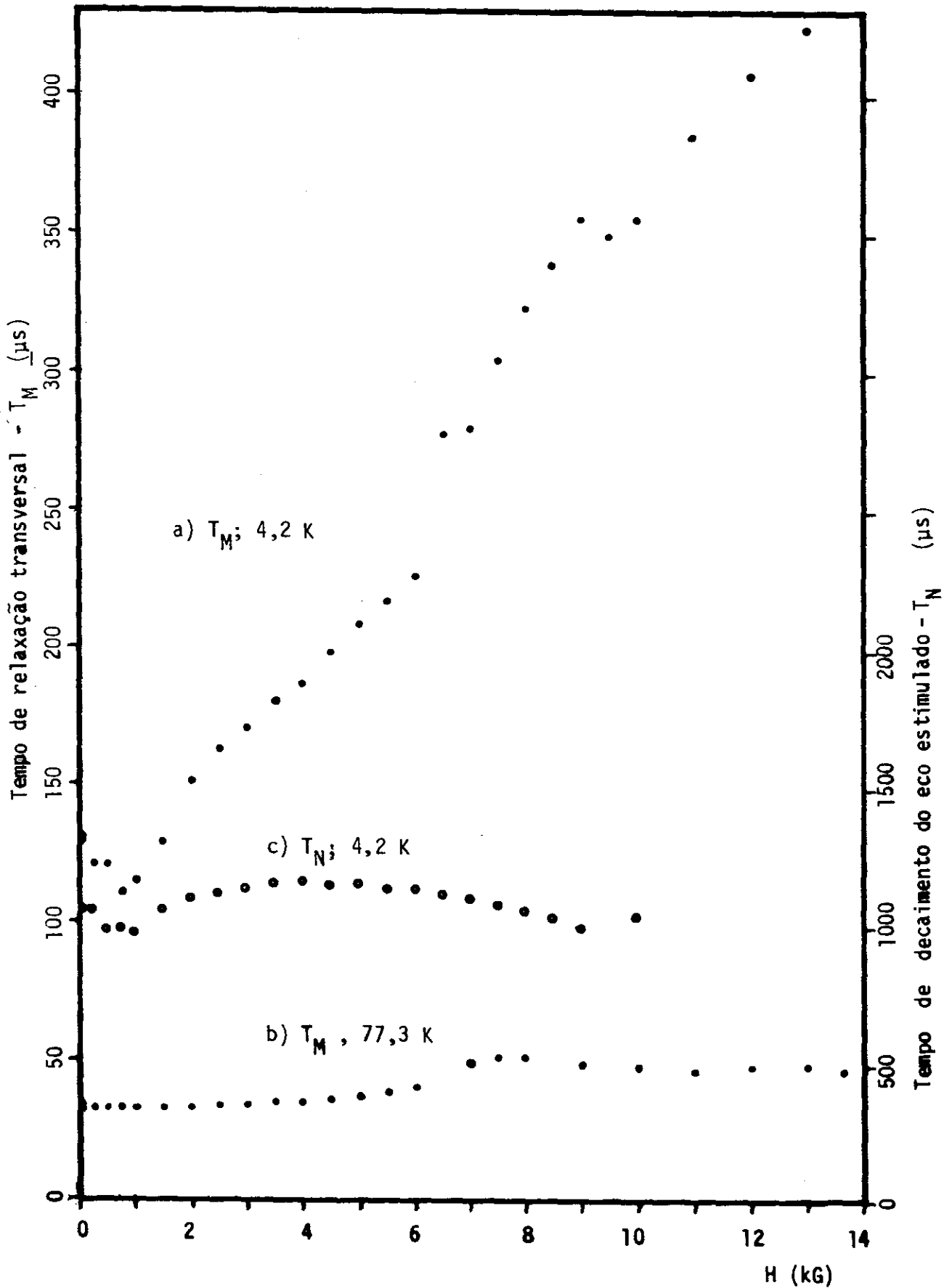


Fig.(V-15) Comportamento dos tempos de relaxação do ^{59}Co no GdCo_2 com o campo aplicado. a) T_M , 4,2 K; b) T_M , 77,3 K; c) T_N , 4,2 K.

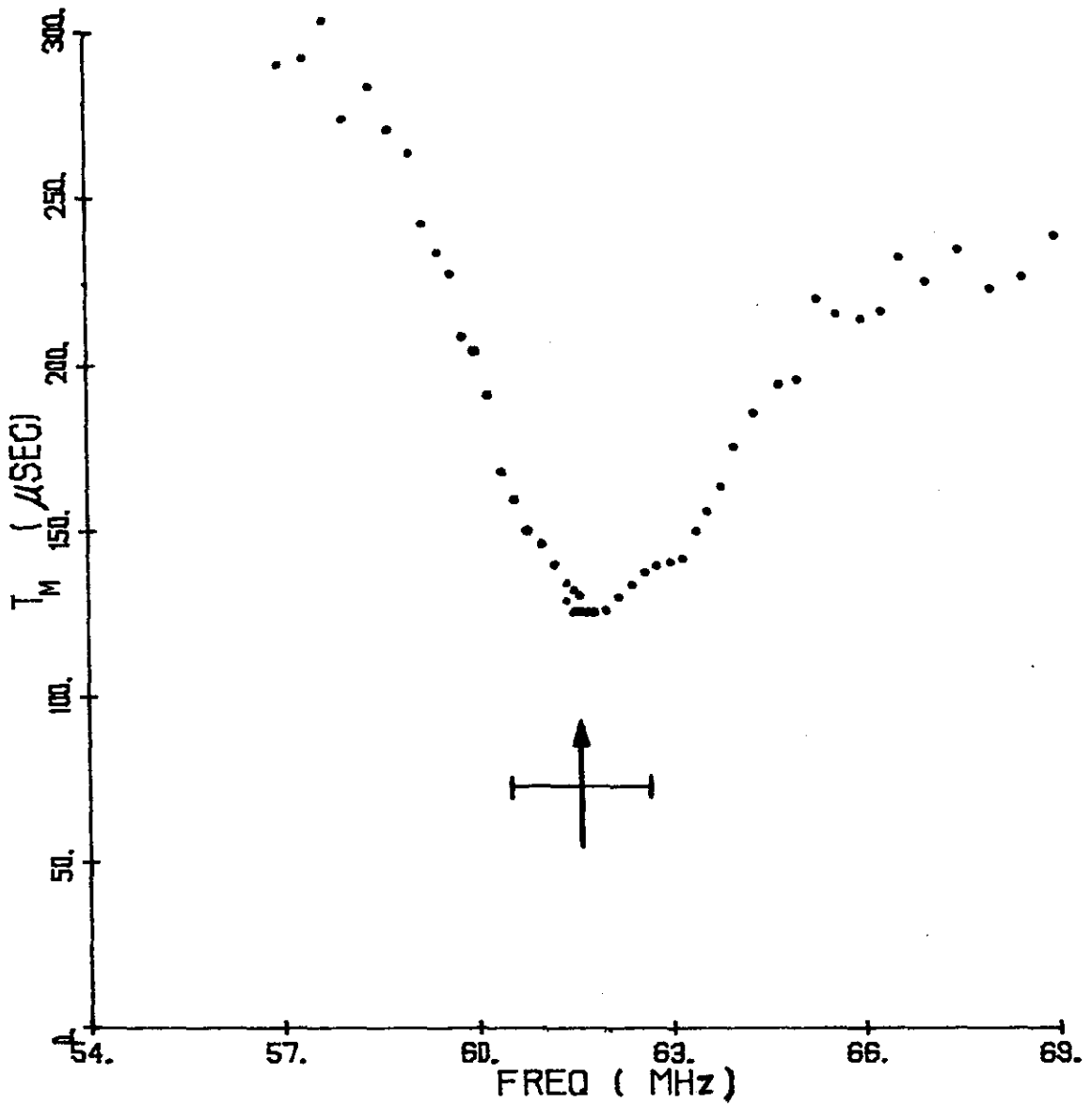


Fig.(V-16) Tempo de relaxação transversal do ^{59}Co no GdCo_2 *versus* frequência de excitação a 4,2 K. A seta indica o centro do espectro e a barra horizontal indica a largura de linha.

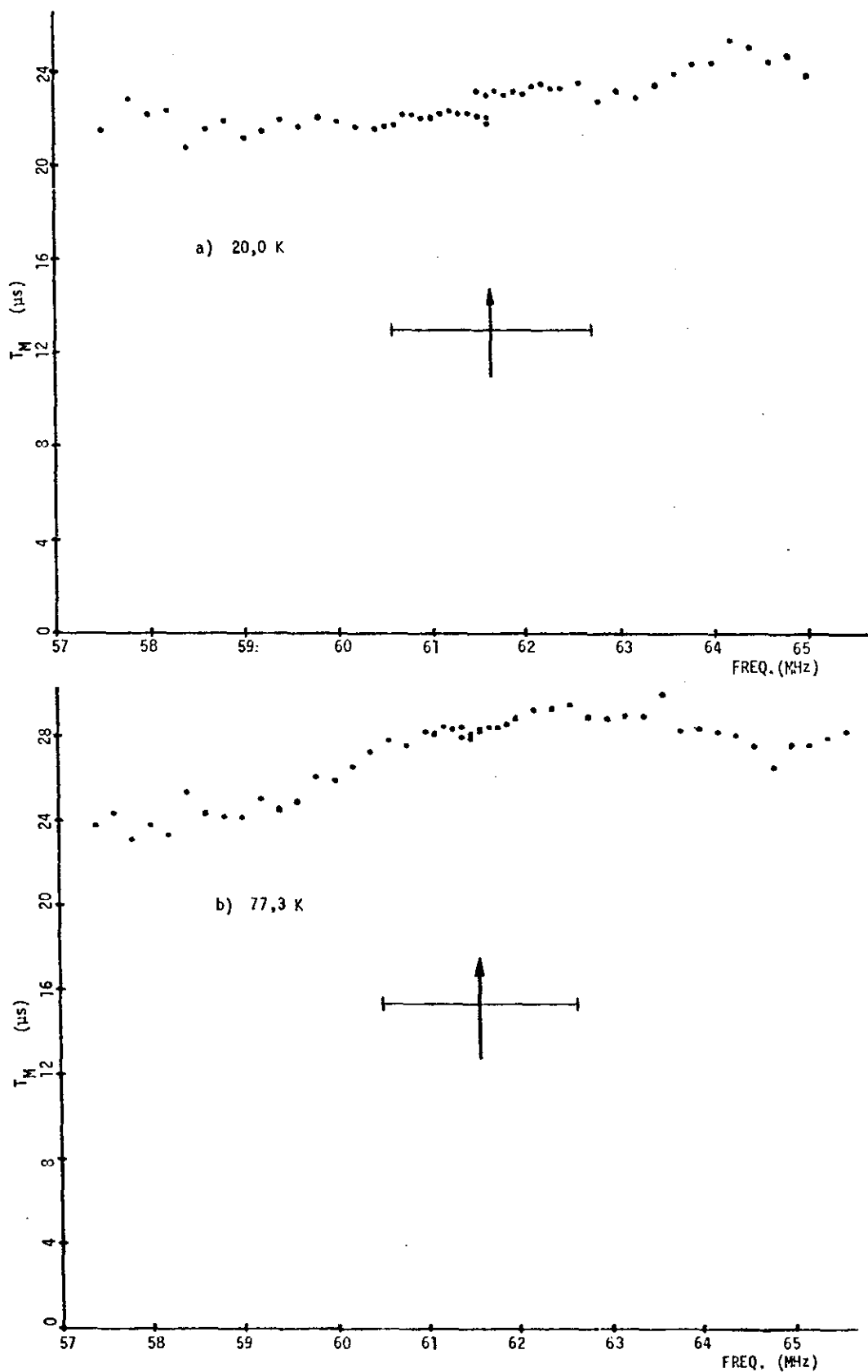


Fig.(V-17) Tempo de relaxação transversal do ^{59}Co no GdCo_2 versus frequência de excitação. a) 20,0 K; b) 77,3 K. As setas indicam o centro do espectro e as barras horizontais indicam a largura de linha.

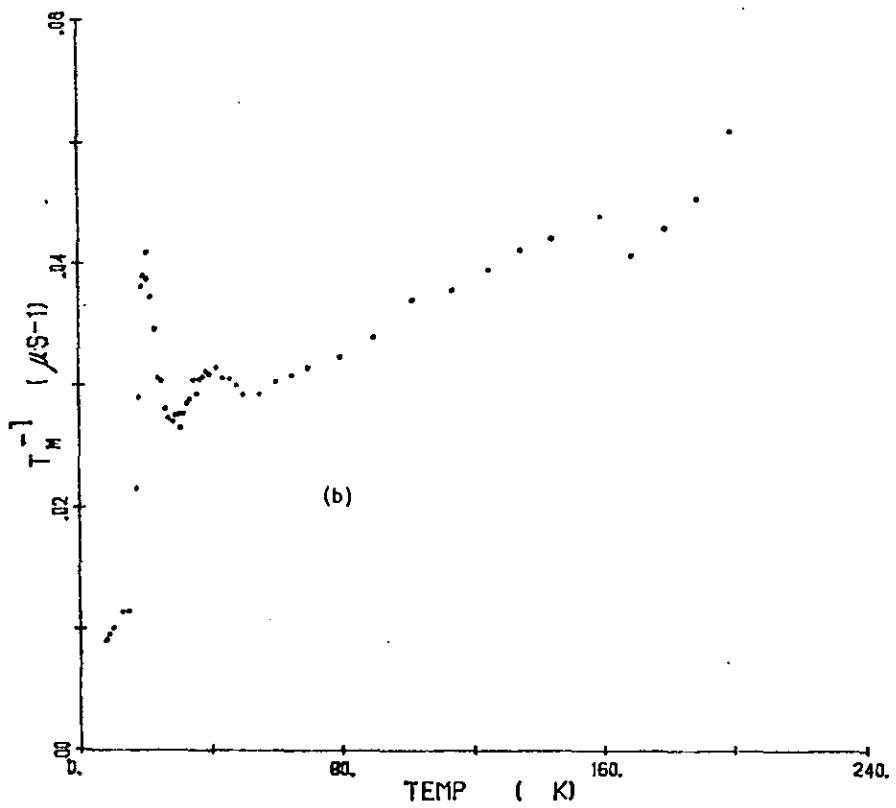
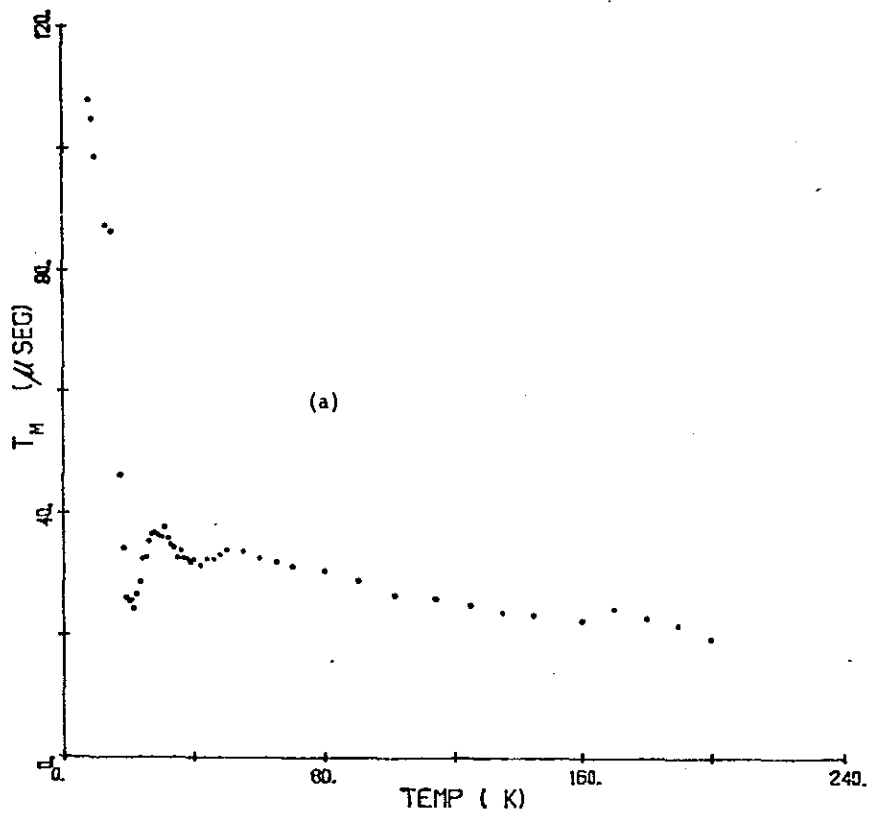


Fig.(V-18) Tempo de relaxação transversal do ^{59}Co no GdCo_2 em função da temperatura. Calculado para τ entre $16 \mu\text{s}$ e $36 \mu\text{s}$. a) T_M versus T ; b) T_M^{-1} versus T .

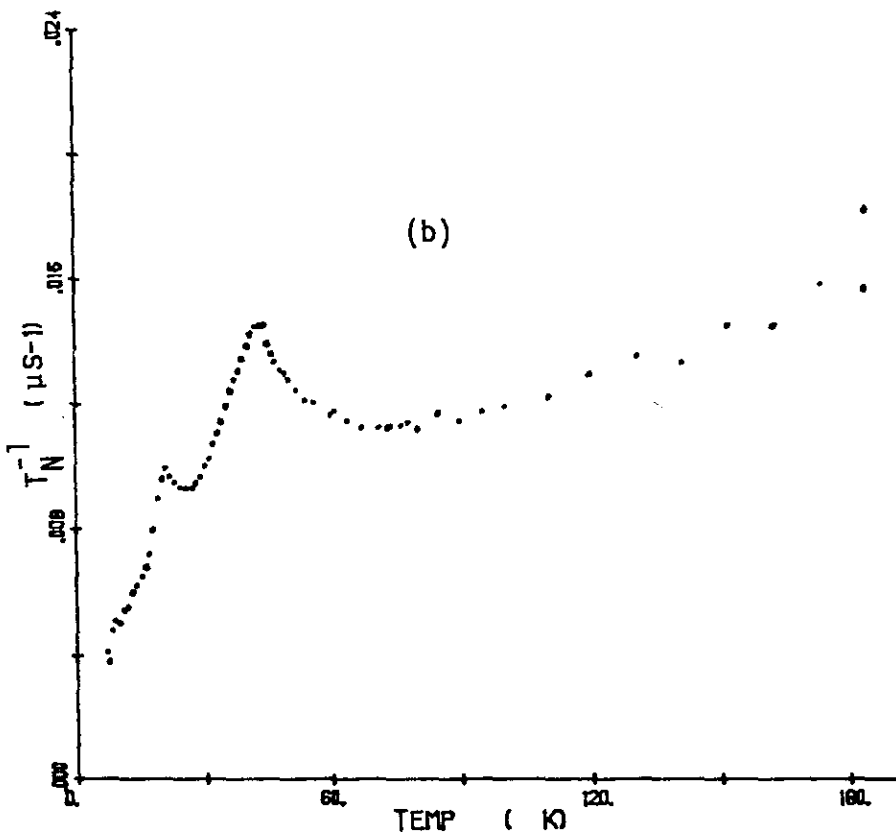
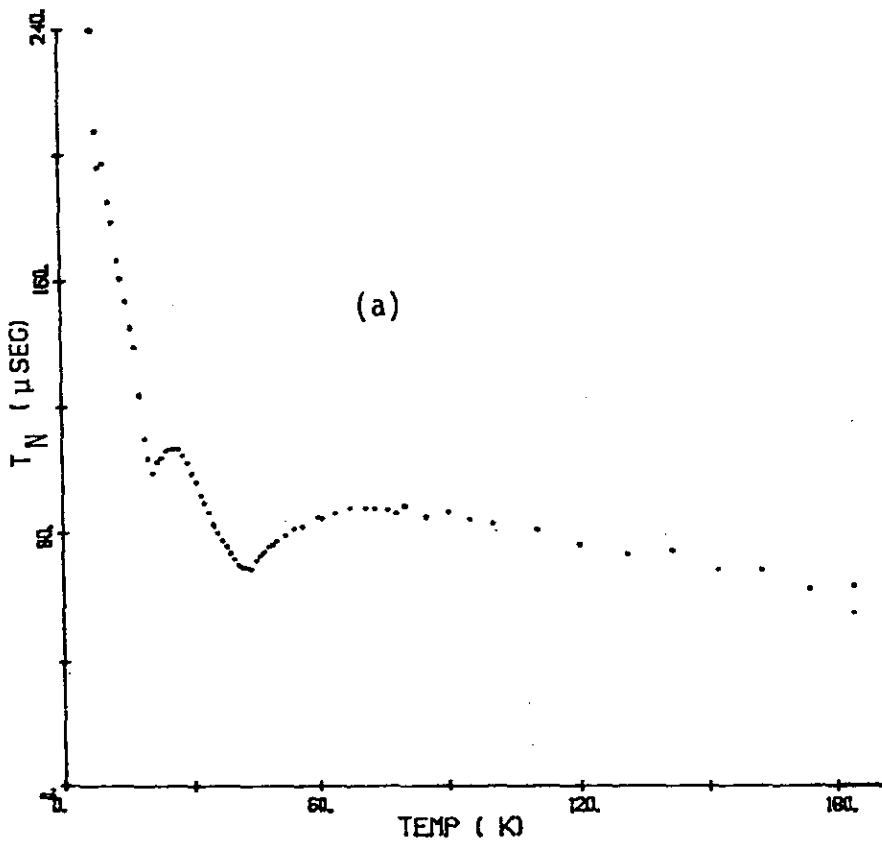


Fig.(V-19) Tempo de decaimento do eco estimulado do ^{59}Co no GdCo_2 em função da temperatura. Calculado para T' entre $51 \mu\text{s}$ e $96 \mu\text{s}$; $\Delta T = 6 \mu\text{s}$. a) T_N versus T ; b) T_N^{-1} versus T .

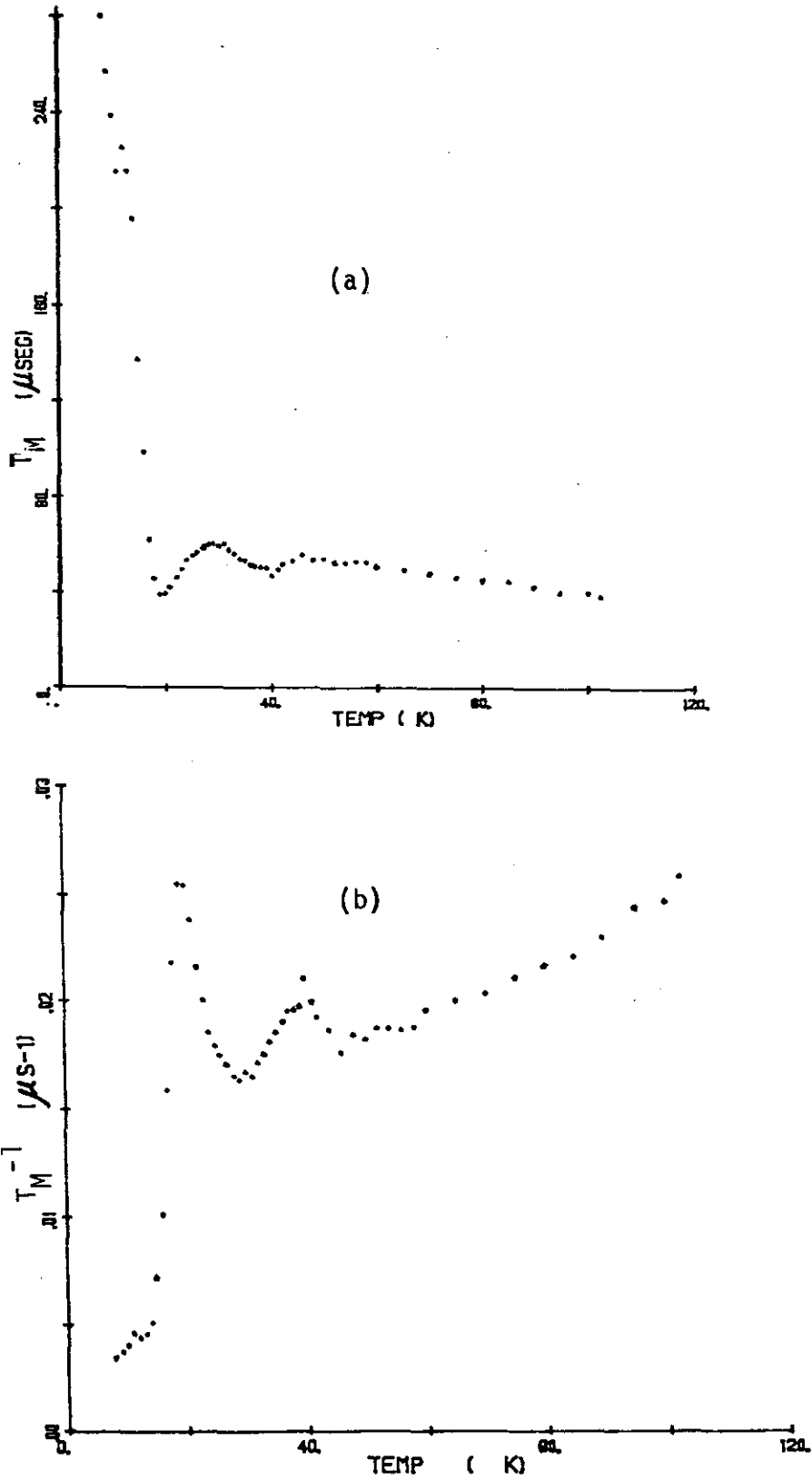


Fig.(V-20) Tempo de relaxação transversal do ^{59}Co no GdCo_2 em função da temperatura, com campo aplicado de 8 kG. a) T_M versus T; b) T_M^{-1} versus T.

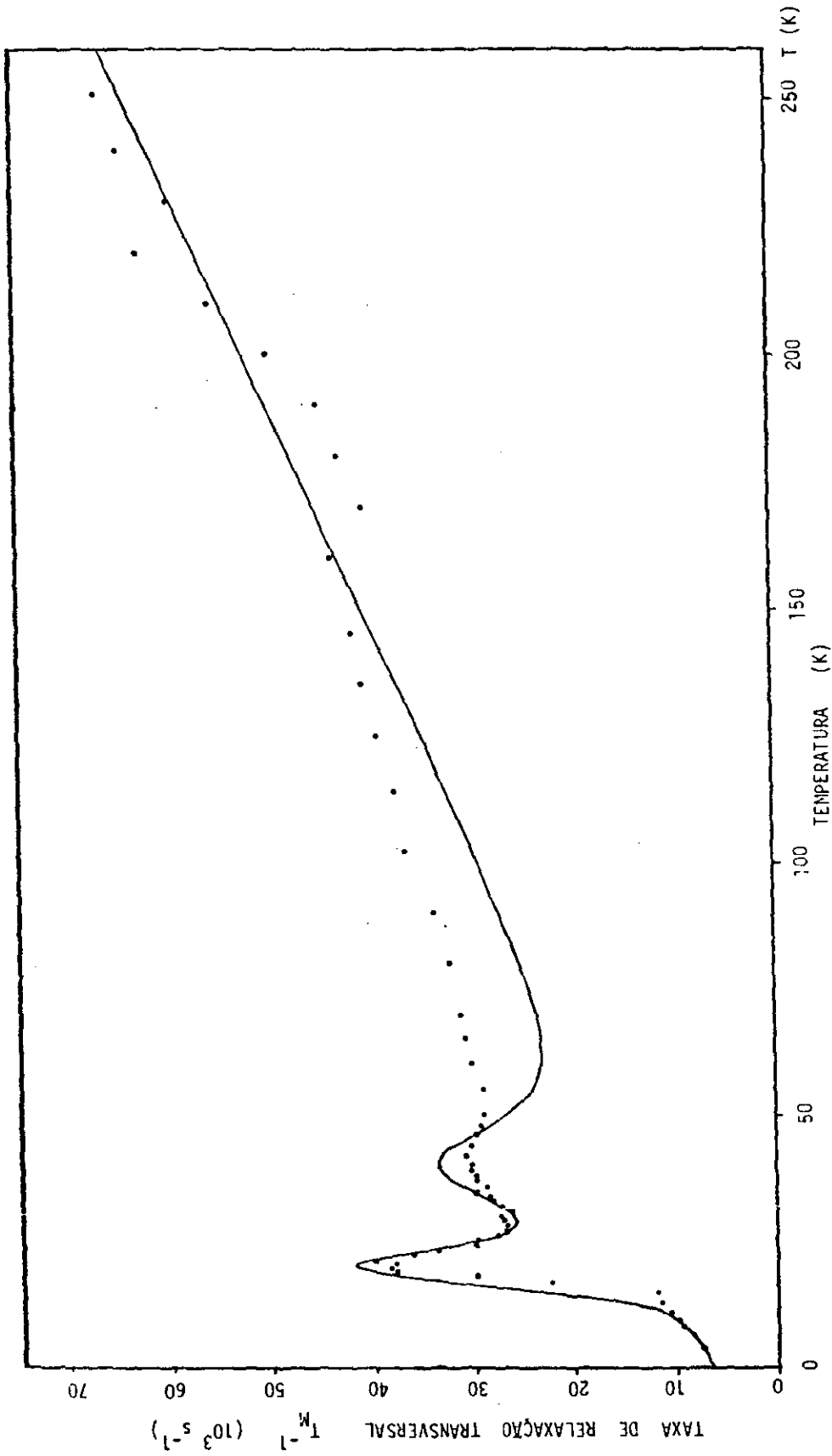


Fig.V-21) Simulação da Eq.(V-4) para o tempo de relaxação transversal do ^{59}Co no GdCo_2 em função da temperatura para $n_\alpha = n_\beta = 6 \cdot \tau$ entre $18 \mu\text{s}$ e $40 \mu\text{s}$. Os pontos são os dados experimentais correspondentes.

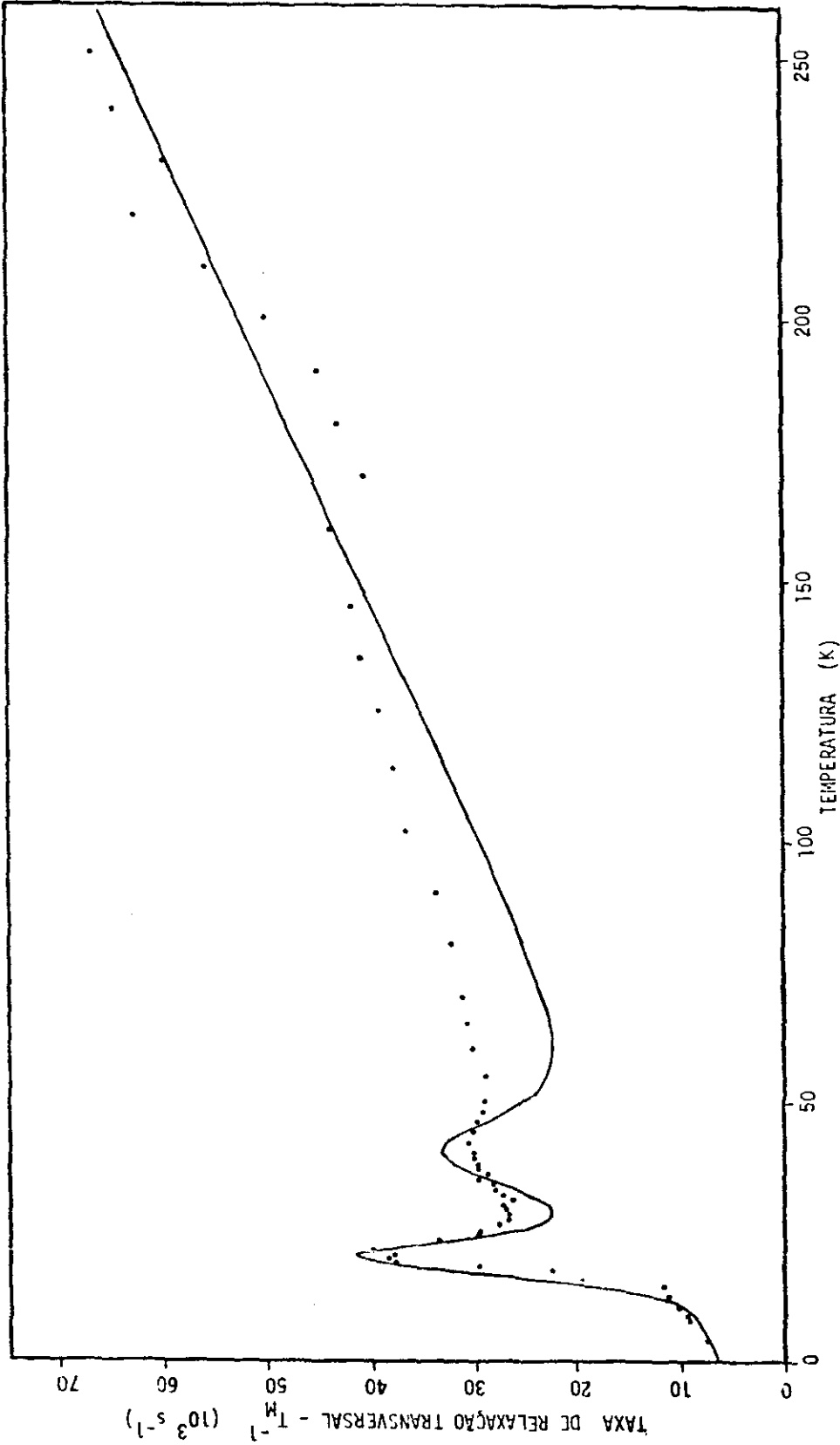


Fig. (V-22) Simulação da Eq. (V-4) para o tempo de relaxação transversal do ^{59}Co no GdCo_2 em função da temperatura para $n_\alpha = n_\beta = 7$. τ entre 18 μs e 40 μs . Os pontos são os dados experimentais correspondentes.

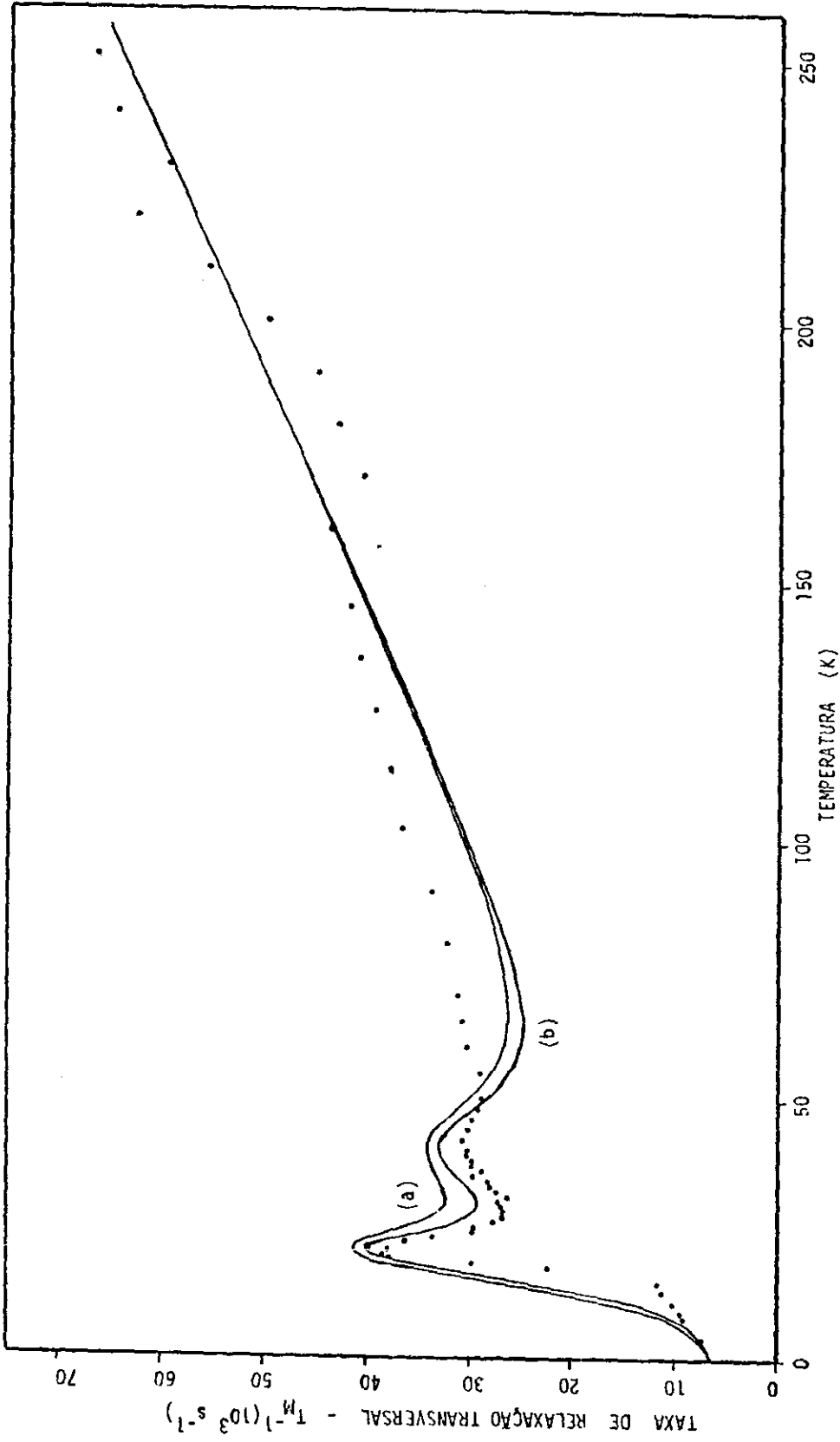


Fig. (V-23) Simulação da Eq. (V-8) para o tempo de relaxação transversal do ^{59}Co no GdCo_2 em função da temperatura. τ entre 18 μs e 40 μs . a) $n_\alpha = n_\beta = 6$; b) $n_\alpha = n_\beta = 7$. Os pontos são os dados experimentais correspondentes.

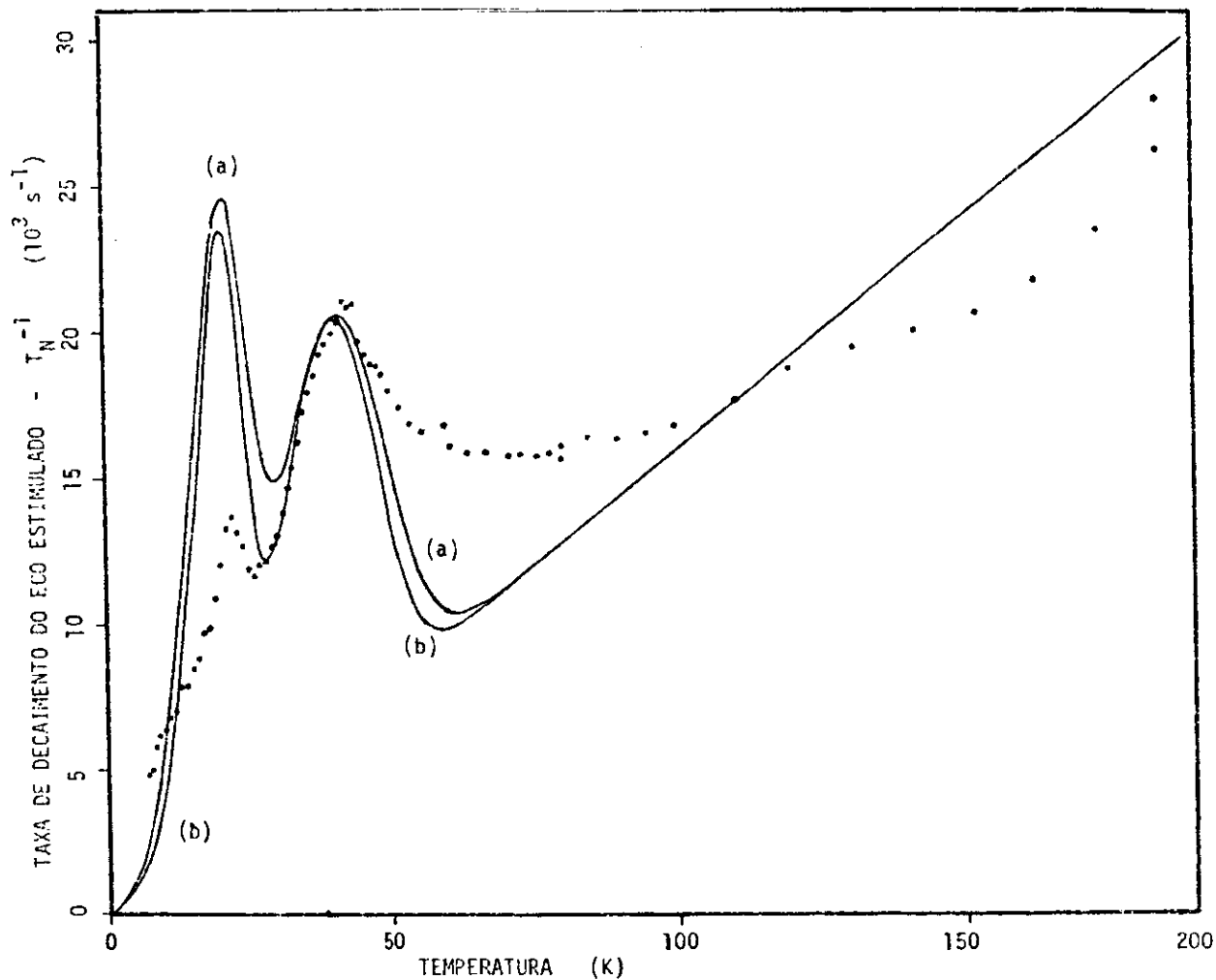


Fig.(V-24) Simulação da Eq.(V-10) para o tempo de decaimento do eco estimulado do ^{59}Co no GdCo_2 em função da temperatura. T' entre $15 \mu\text{s}$ e $65 \mu\text{s}$; $\tau = 6 \mu\text{s}$. a) $n_\alpha = n_\beta = 6$;
b) $n_\alpha = n_\beta = 7$. Os pontos são os dados experimentais correspondentes.

Como morreu o verdadeiro gato:

-- "Daí o gato saiu do gato, pai, e só ficou o corpo do gato."

Pedro Bloch

CAPÍTULO VI - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

VI - 1. Campo Hiperfino e Magnetização

O campo efetivo (H_{ef}) nos sítios dos núcleos ^{59}Co no GdCo_2 , obtido no presente trabalho, é de $-61,1$ kOe a $4,2$ K, o sinal negativo significando que o campo tem a direção contrária à magnetização da sub-rede do Co. Uma comparação entre este valor e os obtidos em diversos outros trabalhos encontra-se na Tab. (V-1).

As principais contribuições ao campo efetivo devem-se ao campo hiperfino ($H_{hf}(\text{Co})$) estabelecido no sítio do ^{59}Co pelos momentos magnéticos induzidos $3d$ do íon Co^+ pai e dos vizinhos (μ_{Co}) e ao campo hiperfino transferido ($H_t(\text{Gd})$) pelos momentos polarizados $4f$ dos íons vizinhos Gd^{3+} (μ_{Gd}), através da polarização de spin dos elétrons de condução. O campo efetivo, incluindo-se outras contribuições, pode ser escrito como:

$$H_{ef} = H_{hf}(\text{Co}) + H_t(\text{Gd}) + H_L + H_d + H_D \quad (\text{VI-1})$$

Os dois primeiros termos correspondem, respectivamente, às contribuições hiperfinas descritas acima devidas aos momentos μ_{Co} e μ_{Gd} . $H_{hf}(\text{Co})$ para o GdCo_2 é determinado por Hirose e Nakamura (1982) [6], num estudo de uma série RCO_2 , como sendo $-106,2$ kOe. Ele é escrito como:

$$H_{hf}(\text{Co}) = \alpha \mu_{\text{spin}} + \beta \mu_{\text{orb}}$$

sendo $\alpha = -130 \text{ kOe}/\mu_B$ e $\beta = 650 \text{ kOe}/\mu_B$. α é obtido dos comportamentos térmicos do deslocamento de Knight e da susceptibilidade no paramagnético YCo_2 (Hirosawa et al.(1979) [61] e Yoshimura et al.(1983) [70]). β é tomado como sendo igual ao valor correspondente para o átomo de Co.

O campo transferido pelos momentos μ_{Gd} é estimado pelos mesmos autores, a partir das estruturas espectrais de RMN, compostas de diversos satélites, observadas nos compostos $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_2$, como +49 kOe.

O terceiro termo é o campo de Lorentz ($H_L = (4\pi/3)M$), onde M é a magnetização de saturação por unidade de volume ($M = 8(2\mu_{\text{Co}} - \mu_{\text{Gd}})/a_o^3$). Seu valor para o GdCo_2 é -4 kOe.

O quarto termo em (VI-1) é a contribuição dipolar devida aos momentos μ_{Co} e μ_{Gd} distribuídos nos sítios cristalinos. Para a direção de magnetização [1 0 0] esta contribuição é identicamente nula.

O último termo, H_D , é o campo de demagnetização, que pode ser desprezado em medidas a campo nulo.

Acima de 200 K os espectros (Fig.(V-3)), que em baixas temperaturas apresentam apenas uma linha simétrica, indicam a presença de dois sítios com campos diferentes e com razão de população próxima a 1/3 (Fig.(V-5)). Deste fato pode-se concluir que ocorre uma mudança na direção de magnetização no composto por volta de 200 K. De acordo com a Fig.(V-2) e a Fig.(V-5) este processo de mudança de direção não se dá brusca-

mente de um eixo principal a outro (como acontece, p. ex., com o HoCo_2 em 14 K (Gignoux et al. (1975) [74])) mas se estende até por volta de 240 K, o que pode ser explicado pela relativamente pequena diferença da energia magnetocristalina entre as diversas direções no GdCo_2 (ibidem). Acima de 240 K a relação de população entre os dois sítios (1:3) indica claramente a direção [1 1 1] como a direção de magnetização, e o pico de maior frequência como correspondendo ao sítio 0° . As direções dos campos dipolares calculados pela soma sobre os sítios cristalinos por Bowden et al. (1968) [7] são consistentes, nesse particular, com o desenvolvimento observado de uma linha satélite menos populada na região de altas frequências.

O comportamento da magnetização do composto não é afetado pela mudança na direção da magnetização como se pode observar do seu comportamento com a temperatura (Fig. (V-4)). Não obstante os resultados de Ross e Crangle (1964) [48] indicarem uma curva de magnetização contra temperatura que se processa em dois estágios, com ponto de descontinuidade por volta de 230 K, outros pesquisadores encontram uma curva num único estágio (Lemaire e Schweizer (1966) [54], Burzo (1974) [56]). Mais recentemente Gratz (1985) [75] também obtém um comportamento num único estágio para amostra pura de GdCo_2 e para amostra com 1% de excesso de Gd. Uma anomalia na curva de magnetização desenvolve-se entre 220 K - 230 K para um excesso de Gd de 5%. Este intervalo envolve a temperatura de Curie para o Gd_4Co_3 . Portanto, os resultados de magnetização em dois estágios devem ser

atribuídos à falta de homogeneização das amostras, com o desenvolvimento da fase Gd_4Co_3 .

Em geral, nos compostos RM_2 , onde M é um metal 3d, espera-se que a anisotropia magnetocristalina seja devida principalmente à interação do momento 4f da T.R. com o campo cristalino (Bowden et al. (1968) [7]). No $GdCo_2$, entretanto, sendo o íon Gd^{3+} um estado S, com momento orbital nulo, sua contribuição ao estabelecimento da direção de magnetização é muito menor que em outros compostos RCO_2 onde a T.R. possui momento angular orbital. Assim, a direção de magnetização no $GdCo_2$ deve se estabelecer devido à contribuição das três interações básicas no composto (Co-Co, Co-Gd e Gd-Gd). A importância do Co na determinação da anisotropia do composto pode ser evidenciada da comparação com o $GdFe_2$, cuja anisotropia é muito pequena (Bowden et al. (1968) [7], Mizoguchi et al. (1979) [76]). As interações Co-Gd e Gd-Gd devem ter uma contribuição, visto serem as constantes de anisotropia do $GdCo_2$ maiores⁽¹⁾ que as correspondentes ao Co metálico (Gignoux et al. (1975) [73], Huq (1982) [50]). Sendo o momento do Co induzido pela interação Gd-Co, poder-se-ia esperar sua contribuição à anisotropia do composto decrescendo com a temperatura. Com isso se estabeleceria uma competição entre as contribuições das sub-redes respectivas resultando na observada mudança na direção de magnetização.

⁽¹⁾ $K_1 \sim 10^6$ erg cm^{-3} . Quanto a K_2 , Huq encontra valores surpreendentemente altos: da ordem de 10^9 erg cm^{-3} .

A direção de magnetização mantém-se paralela à direção [1 1 1] até a máxima temperatura medida (330 K). Os resultados conflitantes quanto ao comportamento da intensidade relativa dos picos de ressonância (Fig.(V-5)), obtidos por Cannon et al.(1976) [60], sugerindo uma nova mudança na direção de magnetização por volta de 300 K, podem ser devidos ao comportamento oscilatório do decaimento do eco primário com a separação entre os pulsos (Eq.(II-88) e Fig.(V-7--10)). Na Eq.(II-88) o fator de fase (δ) do decaimento oscilatório depende das condições de excitação (potência, sintonias) e torna, portanto, muito difícil a reprodução (normalmente as medidas são feitas com circuitos de banda estreita) de um espectro, mormente se este é construído com τ pequeno ($\leq 20 \mu s$). A discrepância poderia ser atribuída, também, a diferenças na contaminação, por impurezas de outras T.R., do Gd usado em cada amostra. Essa contaminação se revelou em fator determinante no estabelecimento da direção de magnetização no $GdFe_2$ (Mizoguchi et al.(1979) [76]).

O campo hiperfino no sítio do ^{59}Co tem o comportamento com a temperatura de acordo com o mostrado na Fig.(V-4). Da comparação com o comportamento térmico da magnetização total do composto pode-se concluir que a magnetização da sub-rede do Gd apresenta uma dependência com a temperatura mais acentuada que a da sub-rede do Co. Esta constatação baseia-se no fato de o momento μ_{Gd} contribuir fortemente para a magnetização do composto, mas com menos de 1/3 para o campo efetivo no sítio do ^{59}Co (Hirosawa e Nakamura (1982)[6]). Isto indica que a inte-

ração Gd-Co, responsável pela indução do momento do Co é, de certa maneira, saturada a baixas temperaturas, conclusão também obtida do estudo do campo hiperfino no composto $(Gd_{1-x}Y_x)Co_2$ por Taylor e Christopher (1969) [77] (variação de 2% em H_{ef} entre $x = 0$ e $x = 0,6$) e por Yoshie (1977) [57] (27% entre $x = 0$ e $x = 0,5$). Este comportamento da magnetização da sub-rede do Co estaria de acordo, também, com a anotada contribuição (Kirchmayr e Poldy (1978) [10]) do Co à elevação da temperatura de ordenamento nos compostos RCo_2 , com relação à temperatura de ordenamento nas T.R. puras.

Quanto à interação quadrupolar do ^{59}Co no $GdCo_2$, ela estende-se, como vimos no Capítulo V, por todo o intervalo de temperatura estudado. Se supomos, com Hirosawa e Nakamura (1982) [6], que a contribuição da rede é dominante, isso coloca duas questões:

1) Abaixo de 200 K, onde o composto se magnetiza na direção [1 0 0] formando, portanto, um ângulo de $54,7^\circ$ com a direção esperada do eixo principal do tensor GCE, esta interação deveria anular-se identicamente, por força do fator angular da Eq. (II-87), nos quatro sítios equivalentes. Longe de anular-se, a frequência quadrupolar (ν_Q) é maior, a 4,2 K, p.ex., que as correspondentes à região de temperatura acima de 200 K. É maior, inclusive, que a frequência quadrupolar nos outros compostos RCo_2 , como já relatado.

2) Na região acima de 200 K, com a direção de magnetização sendo paralela à direção [1 1 1], apenas os sinais correspondentes

ao pico satélite ($\theta = 0^\circ$) apresentam oscilação, sendo a frequência $\nu_Q = 432$ kHz a 312 K. De acordo com a Eq. (II-87) era de se esperar, portanto, uma frequência de aproximadamente 144 kHz (um terço daquele valor) para os sítios $70,5^\circ$ correspondentes ao pico principal. Oscilações com frequências dessa ordem seriam facilmente observadas.

Hirosawa e Nakamura (1982) [6] encontram situação inversa nos compostos $TbCo_2$, $ErCo_2$ e $TmCo_2$ com direção de magnetização [1 1 1] a 4,2 K. Aqui as oscilações (330 kHz, 400 kHz e 260 kHz, respectivamente) são observadas apenas nos sítios $70,5^\circ$. A ausência de oscilação no sítio 0° , onde ν_Q deveria ser três vezes maior, é imputada por esses autores à dificuldade de excitação, pelos pulsos de RF, de todas as transições na presença de tão grande separação quadrupolar dos níveis nucleares. Dados os valores de ν_Q acima, essa explicação para a não observação de oscilações no sítio 0° não parece proceder. Seguramente não procede pelo menos para o $TbCo_2$ e para o $TmCo_2$. Seria conveniente, portanto, rever a possibilidade de medição da interação quadrupolar nesses sítios, assim como a possibilidade de existência dessa interação nos compostos $PrCo_2$ e $DyCo_2$, que se magnetizam na direção [1 0 0].

A frequência da interação quadrupolar no $GdCo_2$ é decrescente com a temperatura de uma forma aproximadamente linear, com uma pequena descontinuidade por volta de 200 K, na região da mudança na direção de magnetização (Fig. (V-12)).

Na maioria dos sistemas iônicos e de metais normais não cúbicos, para os quais existem dados disponíveis, a interação hiperfina quadrupolar obedece à "relação $T^{3/2}$ ":

$$eq(T) = eq_0 (1 - B \cdot T^{3/2}) \quad (VI-2)$$

As exceções a esse comportamento constituem-se, precisamente, nos compostos envolvendo os metais de transição e as T.R. (Vianden (1983) [78], Verma e Rao (1983) [79], Christiansen et al. (1976) [80]), o que pode estar ligado ao comportamento dos elétrons das camadas internas incompletas desses íons.

As principais contribuições ao GCE nos sítios nucleares do ^{59}Co no GdCo_2 podem ser devidas à distribuição cristalina das cargas positivas pontuais ($eq_c = eq_{\text{cristalino}}$), à distribuição, mais difusa, da nuvem eletrônica dos elétrons de condução (eq_{el}) e à possível distribuição não esférica das camadas eletrônicas do íon Co^+ pai ($eq_I = eq_{\text{intra.iôn.}}$). As duas primeiras contribuições, a menos de distorções na rede, devem criar um tensor GCE com eixo principal (V_{zz}) na direção [1 1 1]. A terceira contribuição é muito afetada pelo estado de magnetização do composto, devendo criar um tensor GCE com eixo principal na direção da magnetização.

Com tal suposição pode-se escrever:

$$a = a_I (3 \cos^2 \theta_I - 1) / 2 + a_C (3 \cos^2 \theta_C - 1) / 2 \quad (VI-3)$$

onde a é o parâmetro de interação quadrupolar ($\nu_Q = |a|/\pi$),

$a_I = 3e^2q_I Q / 4I(2I-1)$ é a contribuição intra-iônica e

$a_C = 3e^2q_CQ/4I(2I-1)$ é a soma das contribuições cristalina (eq_C) e dos elétrons de condução (eq_{el}); $\Theta_I (= 0^\circ)$ e Θ_C são os ângulos que os eixos principais de cada contribuição fazem com a direção da magnetização.

Assim, segundo esse desenvolvimento, para a direção de magnetização [100], $\Theta_C = 54,7^\circ$. Portanto, abaixo de 200 K a única contribuição efetiva seria a contribuição intra-iônica. Para $T \geq 200$ K, a direção de magnetização sendo [111], tem-se, no pico satélite $\Theta_C = 0^\circ$ e, no pico principal, $\Theta_C = 70,5^\circ$. Supondo significativa a descontinuidade observada em torno de 200 K na curva de $\nu_Q(T)$ (Fig.(V-12)), podemos atribuí-la à mudança na contribuição cristalina devida à rotação na direção de magnetização. Seu valor, da ordem de 60 kHz, seria igual a:

$$\pi^{-1}[a_C(3 \cos^2 54,7^\circ - 1)/2 - a_C(3 \cos^2 0^\circ - 1)/2].$$

Daí resulta $\pi^{-1}|a_C| = 60$ kHz, o que representa pouco mais que dez por cento do módulo da contribuição iônica a essa mesma temperatura ($a_I(200 \text{ K}) = 540$ kHz). O valor de $|a_C|$ assim calculado é da ordem de metade dos valores calculados por Barnes e Lecandr (1967) [65] para as fases paramagnéticas dos compostos RCo_2 , onde "R" é trivalente (Nd, Er, Tm, Lu, Y), e da ordem de 3 vezes maior que os valores encontrados experimentalmente a 300 K (ibidem).

Essas considerações baseiam-se na hipótese de que a rede não se afasta da estrutura cúbica e que as magnetizações não se desviam das direções ideais; está implícita, ainda, a idéia de que a contribuição do termo iônico mantém, na região

de mudança de direção de magnetização e acima dessa região, o mesmo comportamento observado nas temperaturas mais baixas.

O mais provável, porém, é que a forte magnetostricção anisotrópica do $GdCo_2$ a baixas temperaturas (Levitin et al. (1983) [81]), criando uma distorção tetragonal da célula unitária, seja responsável por uma contribuição cristalina à interação quadrupolar nessa região, a qual, como visto, deveria anular-se identicamente nos quatro sítios equivalentes. Da mesma maneira essa distorção poderia explicar o aumento da largura da linha de ressonância, observado a baixas temperaturas.

É complexa a análise da dependência térmica da interação quadrupolar em vista da grande quantidade de contribuições possíveis. Mesmo do parâmetro "a" ($\nu_Q = |a|/\pi$), desconhecemos o sinal. Diversas são as contribuições à dependência térmica de ν_Q : a variação do parâmetro de rede com a temperatura, a variação da magnetostricção volumétrica, o aumento das vibrações cristalinas, a variação da magnetostricção anisotrópica, a variação da magnetização etc. Por outro lado, a caracterização da interação quadrupolar por uma única frequência é uma aproximação nem sempre boa, visto o decaimento oscilatório do eco, numa dada frequência de excitação, compor, efetivamente, um diagrama de interferência complexo, onde estão presentes diversos valores de ν_Q (Dumelow et al. (1987) [82]). Este fato, aliás, explica a maior facilidade de medida na região de frequência de RMN acima do pico do espectro. Aí o decaimento tende a compor-se de apenas um termo de oscilação.

VI - 2. Relaxação

VI-2.1 Comportamento Anômalo de T_M e T_N

No referente à relaxação nuclear no $GdCo_2$, deve-se levar em consideração alguns fatores que tornam o problema menos fácil de ser tratado. Assim, por constituir-se num sistema concentrado de núcleos, tem-se que levar em conta as interações entre eles. Por outro lado, a interação spin-rede no sistema, cuja magnitude é representada por (T_1^{-1}) , é considerável quando comparada com a relaxação transversal. Observe-se que acima de 100 K, $T_1 \sim 2 T_2$. Esses dois processos (spin-spin e spin-rede) contribuem normalmente para a atenuação do eco primário, o que foi explicitamente levado em consideração nas Eq. (V-1) e (V-4). O que ficou implicitamente suposto nessas equações é que esses dois processos contribuiriam para o decaimento do eco com uma expressão simplesmente exponencial. Como essa hipótese não é verificada experimentalmente na maioria dos casos, teria pouca validade qualquer esforço no sentido de um estudo mais aprofundado das formas de decaimento intimamente relacionadas às flutuações de campo estudadas no Cap. (III).

Outro complicador refere-se aos prováveis comportamentos distintos dos núcleos pertencentes aos domínios magnéticos e às paredes entre os domínios. São poucos os conhecimentos referentes a esse particular nos compostos Laves de terras raras. Os estudos existentes (McCausland e Mackenzie (1981) [4]) re-

lacionam-se principalmente às larguras das paredes e sua mobilidade e ao fator de aumento por elas proporcionado.

Neste trabalho sugerimos que o sinal de indução nuclear provém tanto de núcleos situados no interior dos domínios magnéticos como também de núcleos situados nas paredes. Isso deve-se às seguintes evidências: a) amplitude do sinal fortemente decrescente com o campo externo e insensibilidade da frequência de ressonância a campos aplicados até cerca de 5kG; b) forma de decaimento sugerindo dois tempos de relaxação (ou uma distribuição deles); c) T_2 crescente com o campo externo.

A quase total ausência de estudos mais completos de relaxação em outros compostos isoestruturais (ou em amostras distintas do mesmo composto) torna a análise dos resultados muito restrita ao sistema estudado.

Quanto ao comportamento anômalo dos tempos de relaxação pode-se dizer que, em princípio, qualquer transição de fase (estrutural, magnética) poderia induzir mudanças de comportamento nos tempos de relaxação quando estudados em função da temperatura. O efeito, porém, de uma transição de fase nos tempos de relaxação seria, normalmente, uma mudança quantitativa e comportamental e não os picos de relaxação observados, caracteristicamente simétricos, e o comportamento geral que parece ser o mesmo fora das regiões dos picos. Ademais, medidas de diversas quantidades em função da temperatura mostram que não há qualquer mudança de fase na região considerada. Entre essas medidas podem-se citar: constantes de anisotropia, por Huq (1982)

[50]; magnetização, por Ross e Crangle (1964) [48] , Lemaire e Schweizer (1966) [54] e Gratz (1985) [75]; resistividade elétrica por Gratz (1985) [75]; parâmetro de rede, por Gratz (1985) [75] e por Levitin et al.(1982) [81] e magnetostricção, por Levitin et al.(1982) [81].

O tratamento dos dados experimentais segundo a teoria desenvolvida no Cap.III não permite uma caracterização completa dos momentos oscilantes, mas proporciona uma relação entre sua grandeza e seu grau de diluição na rede (Eq.(V-7)), o que pode eliminar alguns candidatos. Uma hipótese, em princípio plausível, seria associar os dipolos flutuantes aos núcleos ^{157}Gd e ^{155}Gd . Ambos são razoavelmente diluídos, com abundâncias naturais próximas a 15%, e possuem momentos cuja razão é aproximadamente igual à razão entre os valores obtidos em (V-7). Porém, os valores $\mu_{157} \cdot N_{157}$ e $\mu_{155} \cdot N_{155}$ são, respectivamente, 0,005 G e 0,0037 G, isto é, da ordem de 10^3 vezes menores que os obtidos.

Assim, para as concentrações aceitáveis de impurezas em nossas amostras, devemos concluir que apenas impurezas com momentos da ordem do magneton de Bohr poderiam ser responsáveis pelos efeitos observados.

Outra possibilidade seria supor que os dipolos flutuantes estivessem associados a defeitos pontuais constituídos de átomos Co deslocados na rede. Nesse caso deveríamos ter uma pequena concentração de defeitos ($\sim 0,5$ % at.), já que o momento por Co é da ordem do magneton de Bohr. Assim as alturas

dos picos de relaxação dependeriam da densidade de defeitos e, por extensão, da proporção dos componentes em cada amostra. Esta hipótese foi efetivamente testada (Ver Cap. (IV-1) e Cap. (V-3)). Não encontramos, porém, correlação entre os parâmetros 'altura do pico de relaxação' e 'composição (x) das amostras'. Outra dificuldade residiria também em postular dois tipos diferentes desses defeitos para justificar os dois mínimos experimentais, o que nos parece mais problemático.

A hipótese mais plausível, afinal, apresenta-se-nos com a associação dos dipolos flutuantes a impurezas de Terras Raras com grande momento magnético presentes nas amostras. A dependência com a temperatura da relaxação spin-rede das impurezas, como visto em (V-3), indica a necessidade de um acoplamento efetivo destas com a rede e, portanto, um momento angular orbital não nulo para as impurezas. Por outro lado, para os íons pesados de T.R. com momento angular orbital (Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+}), o acoplamento spin-órbita paralelo produz momentos magnéticos da ordem de $10 \mu_B$. Assim, para quaisquer dessas impurezas, e de acordo com os parâmetros obtidos nas Eq. (V-7), níveis de concentração de impurezas da ordem de 0,05 % at. seriam suficientes para explicar o comportamento da relaxação nuclear nas nossas amostras.

Para testar essa conclusão realizamos uma análise espectrográfica de duas das amostras empregadas nas medidas de RMN. Os resultados da análise (dados no Apêndice B) indicam a presença de aproximadamente 500 ppm de Tb e de 175 ppm de Ho.

Esses resultados estão, em ordem de grandeza absoluta e em proporção relativa, em boa concordância com os valores calculados através das relações (V-7a) e (V-7b). Concluimos, portanto, que os máximos observados nas taxas de relaxação em nossas amostras de $GdCo_2$, a 20 K e a 40 K, são devidos, respectivamente, à presença das impurezas de Tb (indexadas com " α ") e de Ho (indexadas com " β ")

Mecanismos de relaxação nuclear ou iônica induzidos por impurezas de terras raras ou metais 3d tem sido estudados em diversos sistemas: no $LaAl_2$ por McHenry et al. (1971) [83], na hematita ($\alpha - Fe_2O_3$) por Zalesski et al. (1984) [84], sendo mesmo normalmente dominantes nos não condutores, p.ex., no $Y_3Fe_5O_{12}$ - relaxação iônica (Clarke et al. (1965) [85], De Gennes e Boutron (1961) [86], Boutron (1963) [13]), e no $CaWO_4$ (Mims (1968) [39]).

Em muitos desses trabalhos, no entanto, o efeito das impurezas nos tempos de relaxação dos spins ressonantes é tratado como um efeito não adiabático, isto é, sua influência se dá, fundamentalmente, no tempo de relaxação spin-rede (T_1) dos spins ressonantes. Esse processo se caracteriza, também, por picos nas taxas de relaxação, semelhantes aos obtidos no presente trabalho. A influência no tempo de decaimento da magnetização transversal se dá, nesse caso, através da contribuição não adiabática da rede (Eq. (II-71)). No presente trabalho, optamos por um tratamento adiabático das anomalias nos comportamentos dos tempos de relaxação, por dois motivos principais:

Primeiro, com medidas de T_1 , efetuadas com a sequência $\pi, \pi/2, \pi$, que mede a recuperação da magnetização longitudinal, não conseguíamos observar as anomalias descritas.

Segundo, não conhecíamos as impurezas eventualmente contidas nas amostras. Assim, a simples suposição da existência de impurezas paramagnéticas nas amostras é muito menos restritiva que a suposição da existência de determinadas impurezas, com formas específicas de acoplamento aos spins ressonantes, como no caso do mecanismo longitudinal de relaxação (Clarke et al. (1965) [85]). Aliás, nas referências anteriormente citadas, a presença de impurezas era resultante de uma dopagem intencional. A confirmação da existência de impurezas de Tb e Ho em nossas amostras, por análise espectrográfica posterior, foi tomada, apenas, como reforço da pertinência da suposição inicial.

VI-2.2 Relaxação Longitudinal.

A dependência geral observada para a taxa de relaxação nuclear longitudinal (T_1^{-1}) com a temperatura, no $GdCo_2$, é aproximadamente a mesma que para o Co metálico ou para o composto paramagnético isoestrutural YCo_2 . Os valores absolutos para o $GdCo_2$ são, porém, uma ordem de grandeza superiores. Na tab. (VI-1) damos alguns parâmetros de relaxação para esses compostos.

No YCo_2 o principal mecanismo de relaxação spin-rede do ^{59}Co está ligado aos momentos de spin dos elétrons de condução (Yoshimura et al. (1983) [70]). No GdCo_2 há dois mecanismos adicionais responsáveis pela maior taxa de relaxação em comparação com o paramagnético forte YCo_2 . Um deles é oriundo das flutuações dos momentos localizados Gd^{3+} através da interação hiperfina transferida pelos elétrons de condução. Este é o principal mecanismo de relaxação do ^{31}P na fase paramagnética do GdP (Myers e Narath (1973) [87]). Outro forte mecanismo de relaxação no GdCo_2 é a troca de energia entre o sistema de spins nucleares e os elétrons de condução, mediada pela criação e aniquilamento de ondas de spins (McCausland e Mackenzie (1981) [4]). Este processo, conhecido como de Weger, e que se dá através da interação hiperfina intra-iônica, por um lado, e por outro através da interação de troca entre os elétrons de condução e os momentos localizados, tem a mesma dependência (T^{-1}) inversa com a temperatura que o processo Korrington envolvendo a interação de contato com os elétrons de condução. Isto porque a absorção de uma onda de spins pelo sistema eletrônico depende também da densidade de spins no nível de Fermi.

De qualquer maneira, a taxa de relaxação spin-rede não é uma característica precisamente reprodutível de um composto; é bastante dependente do grau de pureza dos elementos e da qualidade dos tratamentos efetuados na amostra. Um estudo comparativo, mesmo entre compostos semelhantes, exigiria um controle efetivo e preciso desses parâmetros nos sistemas estudados.

VI-2.3 Relaxação transversal.

É comum em sistemas magnéticos a observação de uma dependência da taxa de relaxação transversal (T_2^{-1}) com a temperatura: Sano et al. (1970) [88] e Berthier e Barak (1975) [89] no Disprósio metálico, Sano e Itoh (1972) [90] no Tértbio metálico, Barak et al. (1973) [91] e Mackenzie (1969) [92] em ligas e compostos de Hólmio, Shahan et al. (1980) [11] em Ni, Co e Fe metálicos, Figiel et al. (1987) [93] no Y_9Co_7 .

No $GdCo_2$, T_2^{-1} é fortemente dependente da temperatura, como se vê nas figuras correspondentes no Cap. (V): Fig. (V-18) e Fig. (V-20). Essa dependência geral, aproximadamente linear em T , deve ser associada, em sua maior parte, com a interação spin-rede. De fato, a comparação dos valores das taxas de decaimento transversal e longitudinal em altas temperaturas ($T \geq 80K$) mostra que é considerável a contribuição da rede ao decaimento transversal pois, para essas temperaturas, $T_2 = T_1/2$. Na realidade, a taxa de relaxação spin-spin ($T_2''^{-1}$) apresenta também uma pequena dependência térmica. Recordando a Eq. (II-71) :

$$(T_2)^{-1} = (T_2')^{-1} + (2T_1)^{-1}$$

e a definição que foi dada a T_2' (T_2' envolve a taxa T_2'' mais a contribuição adiabática da rede) vê-se que a influência da rede na taxa de decaimento transversal se dá também através do termo

T_2' além, evidentemente, do 2º termo, como discutido em (II-9).

A taxa de relaxação transversal pode ser escrita como:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2''} + \gamma^2 \int_{-\infty}^{\infty} f_0(t) dt + \frac{\gamma^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} f_1(t) \cos(\omega_0 t) dt \quad (\text{VI-1})$$

onde $f_1(t)$ e $f_2(t)$ são as funções de correlação para as flutuações das componentes transversais e longitudinais, respectivamente, do campo local provocadas pela rede, e ω_0 a frequência de Larmor dos spins nucleares.

Os dois últimos termos em (VI-1) são as expressões para as contribuições adiabática e não adiabática, respectivamente, da rede a T_2^{-1} . O terceiro termo é, claramente, igual a $(2T_1)^{-1}$. Se os tempos de correlação das flutuações são muito menores que ω_0^{-1} , as flutuações são, efetivamente, isotrópicas para os spins nucleares. Assim,

$$(T_2)^{-1} = (T_2'')^{-1} + (T_1)^{-1} \quad (\text{VI-2})$$

Ainda nessa aproximação teríamos:

$$\frac{d(T_2^{-1})}{dT} = \frac{d(T_2''^{-1})}{dT} + \frac{d(T_1^{-1})}{dT} \quad (\text{VI-3})$$

Dos valores da Tab. (VI-1) obtemos que, para o GdCo_2 :

$$\frac{d(T_2''^{-1})}{dT} = 70 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (\text{VI-4})$$

valor que é praticamente igual ao correspondente para o cobalto metálico (Shaham et al. (1980) [11]).

Antes de comentarmos essa dependência térmica de T_2 precisamos discutir os possíveis mecanismos envolvidos. Os principais mecanismos que podem ser responsáveis pela relaxação spin-spin no ferrimagnético metálico $GdCo_2$ são a interação dipolar nuclear, a interação Suhl-Nakamura (SN) e a interação Ruderman-Kittel (RK) (Ruderman e Kittel (1954) [18]) ou, como no caso temos um alargamento inomogêneo microscópico razoavelmente grande ($\sim 2,3$ MHz), as variações desses últimos mecanismos procedendo ao acoplamento de spins não co-ressonantes. Esses processos estão esquematizados na Fig. (I-5).

A contribuição dipolar ao segundo momento da distribuição dos desvios de frequência, para spins co-ressonantes, pode ser escrita como (Kittel (1966) [15]), Slichter (1980) [16], Abragam (1961) [21]):

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_j \frac{(3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)^2}{r_{ij}^6} \quad (VI-5)$$

onde γ é o fator giro-magnético dos núcleos, I é seu número de spin, r_{ij} é o vetor deslocamento que liga o spin i ao spin j e θ_{ij} é o ângulo entre r_{ij} e a direção de magnetização da amostra (H_{ex} , no caso de uma amostra paramagnética).

Numa fase C-15 com direção de magnetização [100] a somatória em (VI-5), calculada para os sítios centrais numa rede composta de 125 células unitárias (3000 sítios, sendo 2000 cor-

respondentes ao Co), tem o mesmo valor para os quatro sítios:

$$\sum_j (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)^2 r_{ij}^{-6} = 1845 a_0^{-6}$$

sendo a_0 o parâmetro de rede.

Assim, para o ^{59}Co no GdCo_2 , a baixas temperaturas, com direção de magnetização $[1\ 0\ 0]$ e usando:

$$a_0 = 7,258 \text{ \AA}$$

$$I = 7/2$$

$$\gamma = 6,364 \cdot 10^3 \text{ rad s}^{-1} \text{ G}^{-1}$$

temos que a taxa de relaxação dipolar spin-spin será:

$$(T_2^{-1})_{\text{dip}} = \langle \Delta\omega_z \rangle^2 / 2\pi = 2,7 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}.$$

O mesmo cálculo supondo a direção de magnetização $[1\ 1\ 1]$, leva aos seguintes valores de $(T_2^{-1})_{\text{dip}}$ para os dois sítios a e b não equivalentes:

$$(T_2^{-1})_{\text{dip}}(a) = 3,6 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$$

$$(T_2^{-1})_{\text{dip}}(b) = 3,7 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$$

Os cálculos para todas as direções com índices baixos, diferentes da direção $[1\ 0\ 0]$, resultam em dois, três, ou mesmo quatro sítios distintos do ponto de vista da relaxação nuclear de origem dipolar. Os valores de $(T_2^{-1})_{\text{dip}}$ variam entre $1,9 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ e $4,3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, dependendo da direção e do sítio considerado.

Comparando esses valores com o valor experimental dado na Tab.(VI-1) vê-se que a interação dipolar é responsável por praticamente metade da taxa de relaxação spin-spin. Esta é uma

situação bastante diferente da encontrada no cobalto metálico onde a parte dipolar da taxa de relaxação spin-spin é menor que um décimo do valor experimental. Portanto, se no cobalto metálico a interação SN responde quase que totalmente pela relaxação nuclear, (Shahan et al. (1980) [11]), sua importância é bem menor no $GdCo_2$.

Diversos fatores contribuem para a menor efetividade da interação SN no $GdCo_2$: o campo de troca (interação Co-Co) é pequeno, sendo a magnetização da sub-rede do cobalto mantida, a rigor, pela forte interação Gd-Co (Burzo (1973) [55], Bloch et al. (1975) [74], Atzmony e Dublon (1976) [52]); a maior anisotropia do sistema, com $H_a \sim 20$ kOe, comparado com $H_a \sim 7$ kOe (Huq (1982) [50]) para o cobalto metálico (ou 0,35 kOe segundo Shahan et al. (1980) [11]) e também uma maior largura inhomogênea de linha: 2,4 MHz, comparada com 0,8 MHz para o cobalto metálico (Portis e Gossard (1960) [94]).

O outro processo que pode ser responsável, juntamente com a interação dipolar e SN, pela taxa de relaxação observada a 4,2 K é o processo RK.

Os dois mecanismos, SN e RK, são, em primeira aproximação, independentes da temperatura. Ambos dependem da concentração de spins co-ressonantes ao longo da linha, diferentemente da interação dipolar onde apenas a parte 'flip-flop' (que está contida em (VI-5)) é dependente do grau de diluição dos spins co-ressonantes e, portanto, da frequência de excitação. Esta dependência, recordando, é observada experimentalmente a

4,2 K (Fig.(V-16)). Assim os resultados experimentais não podem diferenciar, nesses particulares, os dois processos, SN e RK.

Quanto à parte da relaxação spin-spin dependente da temperatura o esquema SN estendido, onde intervém três mágnons, envolvendo núcleos não co-ressonantes, pode ser aventado. Nesse processo, esquematizado na Fig.(VI-1), a diferença de energia resultante das transições de núcleos em sítios cujos campos são diferentes é absorvida pelo sistema de mágnons e depende, portanto, da existência de um mágnon capaz de receber ou ceder a energia envolvida, daí a dependência com a temperatura.

Todos esses processos são responsáveis pela relaxação transversal a baixas temperaturas; a altas temperaturas (acima de ~ 70 K) o decaimento do eco primário, como vimos anteriormente, passa a ser dominado pela interação spin-rede.

No cálculo da interação dipolar do ^{59}Co poder-se-ia considerar também, a rigor, a contribuição dos momentos dos núcleos ^{155}Gd e ^{157}Gd . Usando para esse caso a aproximação para momentos diluídos (Eq.(III-23)) e desconsiderando a parte 'flip-flop' pela grande dessintonia entre as frequências respectivas de precessão, essa contribuição revela-se desprezível, da ordem de 0,8 % da taxa de relaxação devida à interação dipolar entre os núcleos ^{59}Co .

SISTEMA	GdCo ₂	Co metálico	YCo ₂
d(T ₁ ⁻¹)/dT (*) (s ⁻¹ K ⁻¹)	160	13 - 20	10 - 17
d(T ₂ ⁻¹)/dT (s ⁻¹ K ⁻¹)	230		95
d(T ₂ ⁿ⁻¹)/dT (s ⁻¹ K ⁻¹)	70		75
T ₂ ⁿ⁻¹ (OK) (s ⁻¹)	6500		60000
T ₂ ⁿ⁻¹ dip (Calc) (s ⁻¹)	2700		5700
Referência	E.T.	[95] e [11]	[70]

Tab. (VI-1) Parâmetros de relaxação nuclear do ⁵⁹Co nos sistemas GdCo₂, Co metálico e YCo₂. (*) Para o GdCo₂ medido no intervalo 46 μs - 96 μs do decaimento do eco estimulado. Para as outras amostras não há indicação.

VI-3. Resumo das Conclusões

1) Acima de $T \sim 220$ K o GdCo_2 se magnetiza na direção [111]. Não há nova mudança na direção de fácil magnetização do composto na região próxima a 300 K, como sugerido por Cannon et al. (1976) [60].

2) A magnetização da sub-rede do gadolínio apresenta uma dependência com a temperatura mais acentuada que a da sub-rede do cobalto. Isto confirma a conclusão equivalente de outros trabalhos de que o momento induzido do Cobalto (μ_{Co}) é saturado, a baixas temperaturas, nos compostos RCo_2 em que R é uma Terra Rara pesada.

3) Em toda região abaixo de 200 K os núcleos ^{59}Co apresentam interação quadrupolar, cuja intensidade ((672 ± 3) kHz a 4,2 K) é a maior já reportada para os compostos RCo_2 . A análise dos resultados sugere uma contribuição cristalina não nula ao GCE nessa região, o que seria devido à forte magnetostrição anisotrópica a baixas temperaturas.

4) Em altas temperaturas, apenas no sítio satélite os ecos de spin dos núcleos ^{59}Co apresentam interação quadrupolar observável.

5) A dependência da frequência quadrupolar com a temperatura é aproximadamente linear no intervalo estudado, com uma pequena descontinuidade perto de 200 K, atribuída à alteração no valor da contribuição cristalina quando da mudança na direção de magnetização.

6) A taxa de relaxação nuclear longitudinal para o ^{59}Co no GdCo_2 é, em média, da ordem de 10 vezes superior à taxa correspondente para o Co metálico e para o YCo_2 .

7) A taxa de relaxação nuclear experimental spin-spin (T_2^{-1}), a 4,2 K, para o GdCo_2 , é da ordem de 10 vezes menor que a taxa correspondente para o Co metálico. A interação dipolar contribui com cerca de 50% para a taxa de relaxação transversal a 4,2 K.

8) Foram observadas anomalias nas dependências das taxas de relaxação com a temperatura, em 20 K e 40 K, independentes da composição das amostras, dentro dos desvios experimentais e do intervalo de composição estudado. Estas anomalias foram interpretadas em termos das influências de dipolos magnéticos diluídos na rede, segundo os modelos propostos por Mims (1968) [39] e por Herzog e Hahn (1956) [41]. Concluiu-se que os máximos nas taxas de relaxação são devidos à presença, nas amostras, de impurezas de Tb e Ho oriundos, muito provavelmente, do Gd usado. Os valores obtidos para os índices de diluição dessas impurezas estão em acordo com os encontrados na análise espectrográfica das amostras.

VI-4. Sugestões para Novos Trabalhos

-- Um estudo complementar ao aqui realizado seria o do comportamento da largura da distribuição do GCE no GdCo_2 com a temperatura. Esta largura é caracterizada pelo parâmetro T_Q^{-1} , na Eq.(II-89), o qual é obtido do ajuste dessa equação ao decaimento oscilatório do eco primário. Este estudo permite obter informações sobre mudanças na distribuição eletrônica nos íons de Co ou sobre as distorções da célula unitária associadas à magnetostrição anisotrópica do composto.

-- Um estudo mais acurado dos espectros de ressonância em função da temperatura, no GdCo_2 , deve ser feito usando a integral do eco do spin. Como foi relatado nesse trabalho, esse procedimento permite obter linhas de ressonância mais estreitas, o que, aliado ao uso de um circuito de banda larga, como no trabalho de Dumelow et al.(1987) [82], poderia resolver as linhas quadrupolares do espectro. Dessa maneira se poderia estudar o processo de mudança na direção de magnetização do composto, na região 180 K - 250 K.

-- Um aprofundamento do estudo da relaxação no GdCo_2 (e noutros compostos RCo_2) deve ser feito usando metais (principalmente Gd) mais puros e uma dopagem controlada de outras Terras Raras. Seria imprescindível a determinação de T_1 através da sequência: π , T' , $\pi/2$, τ , π . Isto já pode ser mais viável com

os novos processos de aquisição e tratamento dos dados desenvolvidos recentemente em nosso laboratório. Este estudo, em função da temperatura, pode decidir se as anomalias nas taxas de relaxação são decorrentes de uma interação adiabática ou não adiabática entre as impurezas e os núcleos ressonantes. Podem-se determinar, também, os tempos de relaxação das impurezas e as formas de acoplamento entre essas e as sub-redes magnéticas do composto.

-- Torna-se bastante promissor um estudo envolvendo o acompanhamento sistemático das formas dos espectros e das larguras inhomogêneas de linha, em diversos compostos RCo_2 , em função do campo magnético aplicado. Isto, aliado ao estudo do comportamento dos tempos de relaxação com o campo aplicado, dá-nos informações sobre a mobilidade das paredes de Bloch e sobre os processos pelos quais se estabelece a magnetização na amostra. Este estudo só se torna interessante se se podem aplicar campos altos, acima de 15 kG, quando se espera que as paredes tenham sido varridas, em sua maioria, e que o sinal provenha, basicamente, do domínio. Para campos aplicados da ordem de 30 kG já é possível observar, também, se as temperaturas onde ocorrem os picos de relaxação dependem ou não da frequência de ressonância.

APÊNDICE A

Detecção da Ressonância Magnética em amostras polidomínio.

Imagine-se uma amostra magnética composta de dois domínios magnéticos 1 e 2 antiparalelos, com magnetizações nucleares m_1 e m_2 . No instante $t=0$ as magnetizações estarão alinhadas na direção z : $m_1(0) = m_{10} z$ e $m_2(0) = -m_{20} z$; m_{10} e m_{20} positivos. Como os campos hiperfinos nos dois domínios têm sentidos opostos, os núcleos de cada domínio terão sentidos de precessão contrários.

Os comportamentos das magnetizações nucleares nos domínios podem ser analisados em dois sistemas de referência $x', y', z'=z$ e $x'', y'', z''=z$, que giram em sentidos contrários, no eixo z , em relação ao sistema de laboratório x, y, z .

Fazendo os sistemas coincidirem no instante inicial $t = 0$: $i'(0) = i''(0) = i$ e $H_{1x}(0) = H_{1x'}(0) = H_{1x''}(0)$, após um pulso de 90° com duração t_p as magnetizações m_1 e m_2 terão girado de $(3\pi/2 + \omega_0 t_p)$ e $(\pi/2 - \omega_0 t_p)$, respectivamente (ver Fig.(II.4)). Para $t > t_p$, as magnetizações serão dadas, no sistema de laboratório, por:

$$m_1(t) = m_{10} [i \cos(3\pi/2 + \omega_0 t) + j \sin(3\pi/2 + \omega_0 t)]$$

e

$$m_2(t) = m_{20} [i \cos(\pi/2 - \omega_0 t) + j \sin(\pi/2 - \omega_0 t)]$$

A magnetização total será:

$$m(t) = m_1(t) + m_2(t) = (m_{10} + m_{20}) i \sin(\omega_0 t) - (m_{10} - m_{20}) j \cos(\omega_0 t)$$

Para $m_{10} = m_{20} = m_0$:

$$m(t) = 2 m_0 i \sin(\omega_0 t)$$

Embora semelhante ao caso da RMN em um monodomínio, este resultado não é óbvio e resulta, como se pode ver da equação acima, numa magnetização oscilante na direção do eixo da bobina x , diferentemente do caso de um monodomínio onde o mesmo tratamento leva a uma magnetização girante no plano $x y$.

APÊNDICE B

Resultado de análise espectroscópica realizada pelo IPEN.

Elemento	GdCo _{1,978}	GdCo _{2,008}	
Dy	71	43	
Ho	176	175	Resultados em ppm
Tb	520	490	
Y	n.d.	450	
Eu	n.d.	n.d.	n.d. = não detectado
La	n.d.	n.d.	
Nd	n.d.	n.d.	
Pt	n.d.	n.d.	
Sm	n.d.	n.d.	

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Friauf, J. B.
"The Crystal Structure of Magnesium Di-Zincide"
Phys. Rev., 29(1927)34
- 2a Laves, F. e Lohberg, K.
Nachr. Ges. Wissen, Neue Folge, 1(1934)59
- 2b Laves, F. e Witte, H.
Metallwirtschaft, 14(1936)645
- 2c Laves, F. e Witte, H.
Metallwirtschaft, 15(1936)840
- 3 Buschow, K.H.J.
"Intermetallic Compounds of Rare-Earth and 3d Transition Metals"
Rep. Prog. Phys., (1977)1179
- 4 McCausland, M.A.H. e Mackenzie, I.S.
"Nuclear Magnetic Resonance in Rare Earth Metals"
Taylor and Francis LTD., London (1980)
- 5 Guimarães, A.P.
"Hyperfine Interactions in Laves Phases Formed with the Rare Earths"
Tese de Doutorado, University of Manchester (1971)
- 6 Hirose, S. e Nakamura, Y.
"Anomalous Hyperfine Field and Orbital Moment of Cobalt in RCo_2 ; R=Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm"
J. Mag. and Mag. Mat., 25(1982)284
- 7 Bowden, G.J.; Bunbury, D.S.P.; Guimarães, A.P. e Snyder, R.E.
"Mossbauer Studies of the Cubic Laves Iron-Rare-Earth Intermetallic Compounds"
J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.), 1(1968)1376
- 8 Wertheim, G. K.; Jaccarino, V. e Wernick, J. H.
"Anisotropic hfs Interactions in Ferromg. from Mossbauer Effect Studies"
Phys. Rev. A, 135(1964)151
- 9 Guimarães, A. P. e Bunbury, D.S.P.
"Mossbauer studies of $R(FeCo)_2$ Laves phases"
J. Phys. F, Metal Phys. 3(1973)885
- 10 Kirchmayr, H. R. e Poldy, C. A.
"Magnetism in Rare Earth-3d Intermetallics"
J. Mag. Mag. Mat. 8(1978)1

- 11 Shahan, M.; Barak, J.; El-Hanany, V. e Warren Jr., W.W.
"NMR Study of the 3d Ferromagnetic Metals: Critical Region and Paramagnetic Fase"
Phys. Rev. B, 22(1980)5400
- 12 Eagles, D. M.
"Revised Model for 5d Electrons in the Rare Earth Metals"
Z. Physik B 21(1975)69
- 13 Boutron, Françoise Hartmann
"Contribution à l'étude de la résonance nucléaire dans les milieux magnetiques"
These pour le Grade de Docteur - Université de Paris (1963)
- 14 Turov, E.A. e Petrov, M.P.
"Nuclear Magnetic Resonance in Ferro- and Antiferromagnets"
John Wiley and Sons, Inc., New York (1972)
- 15 Kittel, C.
"Introduction to Solid State Physics"
John Wiley and Sons, Inc., New York (1966)
- 16 Slichter, C.P.
"Principles of Magnetic Resonance"
Springer-Verlag, Berlin (1980)
- 17 Korringa, J.
"Nuclear Magnetic Relaxation and Resonance Line Shift in Metals"
Physica XVI, 7(1950)601
- 18 Ruderman, M. A. e Kittel, C.
"Indirect Exchange Coupling of Nuclear Moments by Conduction Electrons"
Phys. Rev., 96(1954)99
- 19 Weger, M.
"Longitudinal Nuclear Magnetic Relaxation in Ferromagnetic Iron, Cobalt and Nickel"
Phys. Rev., 128(1962)1505
- 20 Born, M.
"Física Atómica"
Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1971)
- 21 Abragam, A.
"Les Principes du Magnétisme Nucleaire"
Presses Universitaires de France, Paris (1961)

- 22 Bloembergen, N.; Purcell, E.M. e Pound, R.V.
"Relaxation Effects in Nuclear Resonance Absorption"
Phys. Rev., 73(1948)679
- 23 Beyer, R.T. e Letcher, S.V.
"Physical Ultrasonics"
Academic Press, Inc., New York (1969)
- 24 Moriya, T.
"Nuclear Magnetic Relaxation in Ferromagnetic Transition Metals"
J. Phys. Soc. Japan, 19(1964)681
- 25 Purcell, E.M.; Torrey, H.C. e Pound, R.V.
"Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid"
Phys. Rev. 69(1946)37
- 26 Bloch, F
"Nuclear induction"
Phys. Rev., 70(1946)460
- 27a Bloch, F.; Hansen, W.W. e Packard, M.
"Nuclear induction"
Phys. Rev., 69(1946)127
- 27b Bloch, F.; Hansen, W.W. e Packard, M.
"The Nuclear Induction Experiments"
Phys. Rev., 70(1946)474
- 28 Pound, R.V.
Phys. Rev. 72(1947)527
- 29 Hahn, E.L.
"Nuclear Induction Due to Free Larmor Precession"
Phys. Rev. 77(1950)297
- 30 Hahn, E.L.
"Spin Echoes"
Phys. Rev., 80(1950)580
- 31 Carr, H.Y. e Purcell, E.M.
"Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments"
Phys. Rev. 94(1954)630
- 32 Meiboom, S. e Gill, D.
"Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times"
Rev. Sci. Instrum., 29(1958)688

- 33 Waugh, J.S.; Wang, C.H.; Huber, L.M. e Vold, R.L.
"Multiple-Pulse NMR Experiments"
J. Chem. Phys., 48(1968)662
- 34 Grivet, P.
"La Résonance Paramagnétique Nucléaire"
Centre National de la Recherche Scientifique - Paris (1955)
- 35 Abe, H.; Yasuoka, H. e Hirai, A.
"Spin Echo Modulation Caused by the Quadrupole Interaction
and Multiple Spin Echoes"
J. Phys. Soc. Japan, 21(1966)77
- 36 Degani, J. e Kaplan, N.
"Transferred Magnetically Induced ^{27}Al Quadrupole
Interaction in GdAl_2 "
Phys. Rev.B, 7(1972)2132
- 37 Sobral, R.R.; Silva, X.A. e Guimarães, A.P.
"Spin Echo Amplitude in Pulsed NMR: Effects of Electric
Quadrupole Interactions"
J. Mag. Res., 74 (1987)
- 38 Bunke, J. e Bromer, H.
"NMR Spin Echoes and Quadrupole Effects in Nickel Single
Cristal"
Hyp. Int., 14(1983)89
- 39 Mims, W.B.
"Phase Memory in Electron Spin Echoes, Lattice Relaxation
Effects in CaWO_4 : Er, Ce, Mn"
Phys. Rev., 168(1968)370
- 40 Pines, D. e Slichter, C.P.
"Relaxation Times in Magnetic Resonance"
Phys. Rev., 100(1955)1014
- 41 Herzog, B. e Hahn, E.L.
"Transient Nuclear Induction and Double Nuclear Resonance
Solids"
Phys. Rev., 103(1956)148
- 42 Klauder, J.R. e Anderson, P.W.
"Spectral Diffusion Decay in Spin Resonance Experiments"
Phys. Rev., 125(1962)912
- 43 Hu, P. e Hartmann, S.R.
"Theory of Spectral Diffusion Decay Using an Uncorrelated-
Sudden-Jump Model"
Phys. Rev.B, 9(1974)1

- 44 Hu, P. e Walker, L.R.
"Spectral-Diffusion Decay in Echo Experiments"
Phys. Rev.B, 18(1978)1300
- 45 Portis, A. M.
"Electronic Structure of F Centers: Saturation of the ESR"
Phys. Rev. 91(1953)1071
- 46 Reif, F.
"Statistical and Thermal Physics"
Intern. Student Ed., Kogakusha Co., Ltd., Tokio (1965)
- 47 Engelsberg, M. e Borges, N.M.
"Nuclear Spin Stimulated Echoes in Glasses"
J. Phys. C: Sol. St. Phys., 17(1984)3633
- 48 Ross, J.W. e Crangle, J.
"Magnetization of Cubic Laves Phase Compounds of Rare
Earths with Cobalt"
Phys. Rev.A, 133(1964)509
- 49 Wernick, J.H. e Geller, S.
"
Trans. AIME, 218(1960)806
- 50 Huq, M.
"Magnetic Anisotropy in $GdCo_2$ Compound"
Phys. Stat. Sol.A, 74(1982)667
- 51 Alves Jr. , N.
"Estudo por RMN do ^{59}Co da Interação Hiperfina transferi
da em $Gd(Co,Al)_2$ (0 a 10% de Al)
Tese de Mestrado - Universidade Federal Fluminense, Rio de
Janeiro (1986)
- 52 Atzmony, U. e Dublon, G.
"Spin Rotation en $GdCo_2$ "
Journal de Physique C-6, 37(1976)625
- 53 Arif, S.K.; Ross, J.M. e McCausland, M.A.H.
"Transferred Hyperfine Interactions in Ferrimagnetic RCo_2
Cubic Laves Phase Compounds"
Physica, 86-88 (1977)158
- 54 Lemaire, R. e Schweizer, J.
"Variation du Momente Magnetique du Cobalt dans les Compo
ses $Gd Y_{u-1} Co_2$ "
Phys. Letters, 21(1966)366

- 55 Burzo, E.
"Crystallographic, Magnetic, and E.P.R. Studies of Rare-Earths and Yttrium-Cobalt Laves Phases"
Int. J. Mag. 3(1973)161
- 56 Burzo, E.
"On the Magnetic Behaviour of the RT_2 Rare-Earth Ferrimagnetic Compounds (T = Fe or Co)"
Sol. St. Commun., 14(1974)1295
- 57 Yoshie, H.
"Nuclear Magnetic Resonance Study of ^{59}Co in $Y_{1-x}R_x\text{Co}_5$, $Y_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$ and $Y_x\text{Co}_2$ "
J. Phys. Soc. Japan, 43(1977)862
- 58 Rubinstein, M.; Lubitz, P. e Koon, N.C.
" ^{59}Co NMR Study of NdCo_2 , GdCo_2 and HoCo_2 "
J. Mag. and Mag. Mat., 25(1981)288
- 59 Brown, G.; Issa, M.A.R. e Taylor, K.N.R.
"Anomalous Nuclear Resonance Behavior of ^{59}Co in GdCo_2 "
J. Phys.F, 1S(1971)L10
- 60 Cannon, J.A.; Raj, K.; Budnick, J.K.; Burch, T.J. e Wang, I.
"Temperature Dependent Splitting of the ^{59}Co Hiperfine Field in GdCo_2 "
J. Mag. and Mag. Mat., 3(1976)255
- 61 Hirose, S. Tsuchida, T. e Nakamura, Y.
"NMR Study of Magnetic State of Co in Pseudobinary $(Y_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Co}_2$ System"
J. Phys. Soc. Japan, 47(1979)804
- 62 Lederer, C.M. e Shirley, V.S.
"Table of Isotopes"
John Wiley and Sons, Inc., Seventh Ed., New York (1978)
- 63 Fukushima, E. e Roeder, S.B.W.
"Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach"
Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Massachusetts (1981)
- 64 Tanaka, Y.; Tsushida, T. e Nakamura, Y.
"NMR and Thermal Expansion of the $\text{Gd}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ Compounds"
J. Phys. Soc. Japan, 48(1980)1092
- 65 Barnes, R.G. e Lecandr, R.G.
"Nuclear Quadrupole Couplings of ^{59}Co in Rare Earth-Cobalt Intermetallics"
J. Phys. Soc. Japan, 22(1967)930

- 66 Matukhin, V.L.; Safin, I.A. e Shamrai, V.F.
"Characteristic Features of the Temperature Dependence of the Electric Field Gradients in A-15 Intermetallics"
Sov. Phys. Sol. State, 22(1980)170
- 67 Barata, A.C. e Guimarães, A.P.
"NMR Study of Electric Quadrupole Interactions in $GdCo_2$ "
Physica B, 130(1985)484
- 68 Hrebik, J. e Coles, B.R.
"The Influence of Non-Stoichiometry on the Magnetic Properties of UCo_2 "
Physica B, 86(1977)169
- 69 Ikeda, K.
"Role of Substitutional Iron Atoms Affecting the Paramagnon Scattering in Co_2Y "
J. Less-Common Metals, 52(1977)101
- 70 Yoshimura, K.; Shimizu, T.; Takigawa, M. Yasuoka, H. e Nakamura, Y.
"Nuclear Magnetic Relaxation in Nearly Ferromagnetic YCo_2 "
Technical Report of ISSP of the University of Tokyo, Japan Ser. A (1983) N°1391
- 71 Guimarães, A. P. e Helman, J. S.
"Discussão do Mínimo do Tempo de Relaxação vs Temperatura da RMN em $GdCo_2$."
Ciência e Cultura, 36(1985)7
- 72 Suhl, H.
"Effective Nuclear Spin Interactions in Ferromagnets"
Phys. Rev., 109(1958)606
- 73 Nakamura, T.
"
Progr. Theor. Phys. Japan, 20(1958)542
- 74 Gignoux, D.; Givord, F. e Lemaire, R.
"Magnetic Properties of Single Crystals of $GdCo_2$, $HoNi_2$ and $HoCo_2$."
Phys. Rev. B, 12(1975)3878
- 75 Gratz, E.
"Comunicação privada"
Institut für Experimentalphysik - Technische Universität - Viena (1985)
- 76 Mizoguchi, T.; Tanaka, Y.; Tsuchida, T. e Nakamura, Y.
"Easy Direction of Magnetization in $GdFe_2$ "
Journal de Physique, C2, 40(1979)211

- 77 Taylor, K.N.R. e Christopher, J.T.
"A Spin Echo Study of the ^{59}Co Hyperfine Field in GdCo_2 ." Sol. St. Phys., 2(1969)2237
- 78 Vianden, R.
"Systematics of Electric Field Gradients in Metals" Hyp. Int., 15(1983)189
- 79 Verma, H.C. e Rao, G.N.
"Systematic Study of the Temperature Dependence of Electric Field Gradients at Probe Nuclei in Non-Cubic Metals" Hyp. Int., 15-16(1983)207
- 80 Christiansen, J.; Heubes, P.; Keitel, R.; Klinger, W.; Loeffler W.; Sandner, W. e Witthuhn, W.
"Temperature Dependence of the Electric Field Gradient in Noncubic Metals" Z. Physik B, 24(1976)177
- 81 Levitin, R.Z.; Markosyan, A.S. e Snegirev, V.V.
"Giant Cobalt-Induced Anisotropic Magnetostriction in GdCo_2 " JETP² Lett., 36(1982)445
- 82 Dumelow, T.; Riedi, P.C.; Abelli, J.S. e Prakash, O.
"Quadrupole Interactions at the ^{27}Al Nuclei of GdAl_2 as a Function of Pressure, Temperature, Holmium Substitution and the application of an External Field.
Submetido a J. Phys. F: Metal Phys. em julho de 1987
- 83 McHenry, M.R.; Silbernagel, B.G. e Wernick, J.H.
"Impurity-Induced Nuclear Spin-Lattice Relaxation in Metals: A New Approach" Phys. Rev. Lett. 27(1971)426
- 84 Zalesski, A.V.; Krivenko, V.G.; Lutovinov, V.S.; Khimich, T.A.; Shadonov, V.N., Tompa, K. e Banky, P.
"Effect of Paramagnetic Impurity on Spin-Spin and Spin-Lattice Relaxation of ^{57}Fe Nuclei in Hematite" Sov. Phys. JETP, 59(1984)1099
- 85 Clarke, B.H.; Tweedale, K. e Teale, R.W.
"Rare-Earth Ion Relaxation Time and G Tensor in Rare-Earth-Doped Yttrium Iron Garnet. I. Ytterbium" Phys. Rev. A, 139(1965)1933
- 86 De Gennes, P.G. e Boutron, F.H.
"Sur la Relaxation Nucléaire du Fer 57 dans le Grenat de Fer e d'Yttrium" C.R. Academie des Sciences (1961)2922

- 87 Myers, S.M. e Narath, A.
"Relaxation of the ^{31}P Nuclei in GdP above its Ordering Temperature"
Phys. Rev.B, 7(1973)4776
- 88 Sano, N.; Kobayashi, S. e Itoh, J.
" Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation of ^{63}Dy in Ferromagnetic Dysprosium Metal at Low Temperature"
Sup. of Progr. Theor. Phys. No 46(1970)84
- 89 Berthier, Y. e Barak, J.
"Nuclear Transv. Relaxations in Ferromagnetic Dy Metal"
J. Phys. F, 5(1975)2388
- 90 Sano, N. e Itoh, J.
"Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation of ^{159}Tb in Ferromagnetic Terbium Metal"
J. Phys. Soc. Japan, 32(1972)95
- 91 Barak, J.; Siegelstein, I.; Gabai, A. e Kaplan, N.
"Transverse Nuclear Relaxation in Real Ferromagnets"
Phys. Rev.B, 8(1973)5282
- 92 Mackenzie, I. S.
Thesis - University of Manchester (1969)
- 93 Figiel, H.; Barata, A.C. e Guimarães, A.P.
" ^{59}Co NMR and Nuclear Magnetic Relaxation Study of Y_9Co_7 "
Phys. St. Sol. b, 139(1987)311
- 94 Portis, A.M. e Gossard, A.C.
"Nuclear Resonance in Ferromagnetic Cobalt"
J. Appl. Phys., 31(1960)2055
- 95 Jaccarino, V.; Kaplan, N.; Walstedt, R.E. e Wernick, J.H.
"Field Dependence of Nuclear Relaxation in Ferromagnetic Metals"
Phys. Lett., 23(1966)514