

IVAN DOS SANTOS OLIVEIRA JÚNIOR

RELAXAÇÃO MAGNÉTICA NUCLEAR E
ORIGENS DOS SINAIS DE RMN NO $GdAl_2$

TRABALHO APRESENTADO PARA A OBTENÇÃO
DO GRAU DE MESTRE AO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

RIO DE JANEIRO, DEZEMBRO DE 1988

...Vai onde a aurora mora
E acorda um lindo dia
Colhe a mais bela flor
Que alguém já viu nascer
E não se esqueça de trazer
Força e magia
O sonho, a fantasia
E a alegria
De viver...

Toquinho

À Ela, que com o tempo
Transformou - se em uma parte de mim
& que agora traz,
Dentro de Si,
Uma parte de nós...

Algumas Palavras de Reconhecimento

Após dois anos e meio, aproximadamente, desde que ingressei neste Centro para obter o grau de Mestre em Física, estou entregando à comunidade este despretencioso trabalho. Porém, ainda que singelo, ele não pertence somente a mim. Ele é o resultado do esforço conjunto de vários indivíduos que no seu dia-a-dia trabalharam continuamente para garantir o seu bom termo. De fato, como poderia eu fazer as minhas medidas sem o hélio e o nitrogênio, líquidos fornecidos pelo Henrique e o Ivanildo do laboratório de criogenia ? Quanto esforço a mais seria necessário sem o auxílio do Geraldo, do Marcelo, do Marcos, do Márcio e do Gustavo da Divisão de Informática do Centro ? Do mesmo modo, sem a colaboração do Alexandre, do César, do Ismar e do Sr. Alfredo, que tantas vezes resolveram problemas corriqueiros (e não corriqueiros) em nosso laboratório, estaríamos em dificuldades. À Miriam, secretária dos alunos, ao Mestre Haroldo, À Vanda, secretária do DMF, profissionais eficientíssimos que também compõem a infraestrutura sem a qual não poderíamos fazer nada. O convívio amigo com o Nilton, com o Armando, com o Luis e todos os outros alunos da pós-graduação, alguns cujo entusiasmo e competência representam uma fonte de estímulo permanente para o nosso trabalho. Àqueles professores desta casa que possuem uma consciência sincera de estarem contribuindo para a formação dos alunos que aqui ingressam : à todas estas pessoas devo este trabalho. Ao A.P.G., Doutor, meu orientador, ao Dr. Said Rabbani,

com quem tanto tenho aprendido, e, finalmente, ao Dr. Leonel Menezes, Teórico, quem me apontou o caminho da Física Experimental. Obrigado.

I. S. Oliveira

05.11.88

RESUMO

O composto intermetálico $GdAl_2$ possui a estrutura cúbica de Laves C15 e é um ferromagneto simples abaixo de 176 K. A direção de fácil magnetização neste composto é tal que os íons do Al estão distribuídos em dois sítios magneticamente não equivalentes. Como consequência, os campos hiperfinos sentidos pelos núcleos do Al são diferentes nestes dois sítios.

Usamos a técnica de RMN para estudar a origem dos sinais do ^{27}Al (se paredes ou domínios) provenientes destes dois sítios e também a relaxação magnética nuclear. O mesmo estudo foi feito no sítio do gadolínio (isótopo 157).

Medimos da dependência da amplitude do eco de spins em função da intensidade do campo de rf e confirmamos a idéia de que os sinais provenientes dos dois sítios do Al possuem composições diferentes de paredes e domínios.

Nossas medidas da dependência dos tempos de relaxação T_1 e T_2 com a amplitude do campo de rf revelaram que estes tempos são sempre menores quando medidos na primeira linha do espectro de RMN do Al. Esta diferença pode ser em parte atribuída aos diferentes valores de campos hiperfinos dos dois sítios e, em parte, à participação das paredes de Bloch na relaxação na primeira linha. Estes resultados serão publicados na revista *Journal de Physique* (1988). Avaliamos a magnitude da contribuição de paredes e contribuição Korringa para T_1 no primeiro sítio do Al. Nossos resultados são então comparados com o previsto por Weger (1962).

A B S T R A C T

The intermetallic compound $GdAl_2$ crystallizes in the cubic Laves phase C15. It is a simple ferromagnet below 176 K. The easy direction of magnetization in this compound is such that the Al ions are distributed among two magnetically inequivalent sites. As a consequence, two different hyperfine fields arise at these two sites.

We have used the pulsed NMR technique to study the origin of the signals (domains and/or domain walls) from these two sites and the nuclear magnetic relaxation. The same study was carried out at the Gd site (with the 157 isotope).

The spin-echo amplitude dependence with the rf field intensity has confirmed the idea that the two lines of the NMR Al spectrum have different proportions of domain and domain walls contributions.

Relaxation times measurements as a function of the rf power show that these times are always larger on the second Al line than on the first one. These differences may be attributed in part to the difference between the hyperfine fields at these two sites and in part to the domain walls contribution to the relaxation at the first Al line. We have evaluated the domain walls contribution and the Korringa contribution to the spin-lattice relaxation time on the first Al line. Our results are then compared with those expected by the Weger model (1962).

I N D I C E

DEDICATÓRIA.....	i
ALGUMAS PALAVRAS DE RECONHECIMENTO.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
INDICE.....	v

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1. I) <i>Introdução.....</i>	1
1. II) <i>Interação Zeeman e Níveis de Energia.....</i>	2
1. III) <i>Representação Semiclássica de Spins - Equações de Bloch - Sistema de Coordenadas Girantes.....</i>	10

CAPÍTULO 2 - FERROMAGNETISMO E R M N

2. I) <i>Introdução.....</i>	18
2. II) <i>Características de um Ferromagneto e Algumas Consequências Para a RMN</i>	
2. III. a) <i>Introdução.....</i>	23
2. III. b) <i>Ondas de Spin.....</i>	24
2. III. c) <i>Energia de Anisotropia.....</i>	26
2. III. d) <i>Estrutura de Paredes e Domínios nos Ferromagnetos.....</i>	28
2. III. e) <i>Fator de Amplificação e Seleção das Regiões de Excitação em um Ferromagneto.....</i>	30
2. III. f) <i>Interação Quadrupolar Elétrica.....</i>	34
2. IV) <i>Metais Terras-Raras - O Gadolínio e o $GdAl_2$.....</i>	39

CAPÍTULO 3 - RELAXAÇÃO MAGNÉTICA NUCLEAR

3. I) <i>Introdução.....</i>	46
3. II) <i>Campos Magnéticos Aleatórios, Função de Correlação e Densidade Espectral.....</i>	48
3. III) <i>Mecanismos de Interação Spin-Spin.....</i>	52

CAPÍTULO 4 - CONSIDERAÇÕES EXPERIMENTAIS

4. I) Técnicas de Medidas.....	55
4. II) Amostras.....	59
4. III) Equipamento	
4. III. a) Espectrômetro.....	61
4. III. b) Criostato de Banho.....	62
4. III. c) Criostato de Fluxo.....	64
4. III. d) Aquisição e Processamento de Dados.....	65

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E CONCLUSÕES

5. I) Espectroscopia	
5. I. a) Sítio do Al.....	67
5. I. b) Sítio do Gd.....	70
5. II) Dependência da Magnetização Transversal com a Amplitude do Campo de Radiofrequência	
5. II. a) Sítio do Al.....	71
5. II. b) Sítio do Gd.....	75
5. III) Tempos de Relaxação em Função da Potência do Campo de Radiofrequência.....	78
5. IV) Taxas de Relaxação em Função da Temperatura no Sítio do Al.....	79
5. V) Discussão e Conclusões.....	84
 Referências Bibliográficas.....	 94

C A P Í T U L O - 1

INTRODUÇÃO

1. I. Introdução

Os primeiros trabalhos que especularam sobre a possibilidade de se observar e medir o magnetismo nuclear datam de 1936⁽¹⁾. Porém, somente na década de 40 pôde-se efetivamente realizar a experiência em que se observou o sinal proveniente dos prótons da água e da parafina por F. Bloch⁽²⁾ e por E. M. Purcell⁽³⁾, independentemente. Ambos autores foram agraciados com o Prêmio Nobel pelos seus trabalhos, inaugurando-se assim uma nova técnica de investigação hoje conhecida como *Ressonância Magnética Nuclear* ou abreviadamente, *RMN*.

A RMN é atualmente considerada uma das principais técnicas de pesquisa das propriedades magnéticas da matéria, tendo sido publicados milhares de trabalhos científicos desde a sua descoberta até os dias de hoje. Talvez, sua mais espetacular aplicação tecnológica tenha surgido na década de 70 quando foi descoberta a possibilidade de se construir uma imagem do interior de um objeto observando-se a intensidade do sinal de RMN proveniente dos núcleos atômicos daquela região.

Na pesquisa em Física do Estado Sólido, a técnica também encontrou aceitação imediata. No caso de sólidos metálicos magnéticos, através desta técnica, podemos observar diretamente os níveis de energia Zeeman dos núcleos atômicos inseridos em um campo magnético que é definido basicamente pelas distribuições eletrônicas do sólido em questão. Obtemos assim um quadro destas distribuições que estão associadas às propriedades macroscópicas dos metais, fundamentais, por exemplo, para a metalurgia.

Neste trabalho aplicamos a técnica de RMN à investigação da origem dos sinais (se paredes ou domínios) provenientes dos

núcleos do alumínio 27 e do gadolínio 157 no composto $GdAl_2$. Estudamos também a relaxação magnética nuclear nos dois sítios do Al e no sítio do Gd. As medidas de relaxação fornecem um quadro dinâmico das interações que ocorrem entre os núcleos atômicos, através de sua carga e seu spin, com a sua vizinhança, a rede cristalina, que desempenha o papel de reservatório térmico e fonte geradora dos campos magnéticos e elétricos observados no sítio nuclear.

1.11. Interação Zeeman e Níveis de Energia - Interação Quadrupolar

A interação entre o momento magnético de uma partícula de spin \vec{J} com um campo magnético \vec{H} , é descrita pelo hamiltoniano

$$H = - A_0 \vec{J} \cdot \vec{H} \quad 1.1$$

onde A_0 é uma constante. No caso de um spin nuclear, escrevemos \vec{I} em lugar de \vec{J} , e $A_0 = \gamma_n \hbar$, onde γ_n é o fator giromagnético nuclear.

Se considerarmos que o campo magnético possui a direção z, a equação 1.1 torna-se:

$$H = -\gamma_n \hbar H_0 I_z \quad 1.2$$

que pode ser imediatamente diagonalizado fornecendo as seguintes

autoenergias:

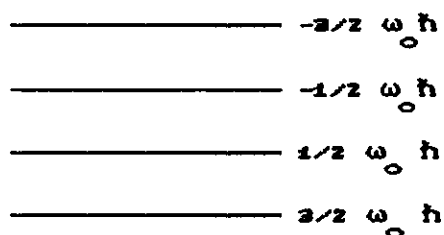
$$E_m = -\gamma_n H_0 \hbar m \quad 1.3$$

onde $m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$ define os autoestados do operador I_z . O produto $\gamma_n H_0$ possui dimensão de frequência. É costume colocar $\gamma_n H_0 = \omega_0$.

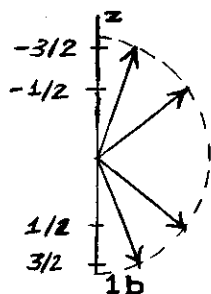
Este sistema absorverá energia de uma onda eletromagnética (ou fóton, na linguagem da Mecânica Quântica) se ela possuir a frequência dada por:

$$\omega_0 = \Delta E_m / \hbar \quad 1.4$$

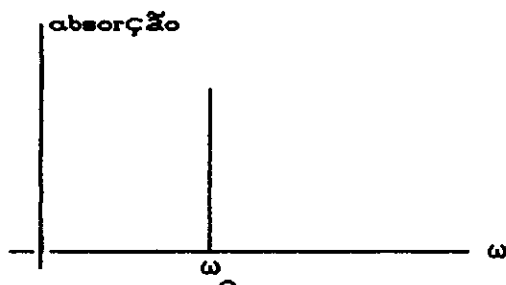
A figura 1a mostra como seriam os níveis de energia para o caso em que $I = 3/2$. As figuras 1b e 1c mostram as orientações espaciais possíveis dos spins nucleares para este caso e o "espectro de absorção", respectivamente.



1a



1b



1c

Figura 1 - Níveis de energia nucleares, orientação dos spins e espectro de absorção, a, b e c, respectivamente, para o caso em que $I = 3/2$

A figura 1c, que pode ser representada pela função $\delta(\omega - \omega_0)$, indica que os níveis de energia do sistema são perfeitamente definidos. Contudo, tal espectro é proibido pelo princípio de incerteza de Heisenberg. De fato, os níveis de energia do sistema devem ter uma largura finita, o que corresponde à permanência do núcleo em um estado excitado por um tempo finito. Esta é a chamada *largura natural de linha*. A figura 1c seria então, melhor representada por uma função do tipo lorentziana com uma largura dada por $\Delta\omega \cong \Delta E/\hbar$, como mostra a figura 2.

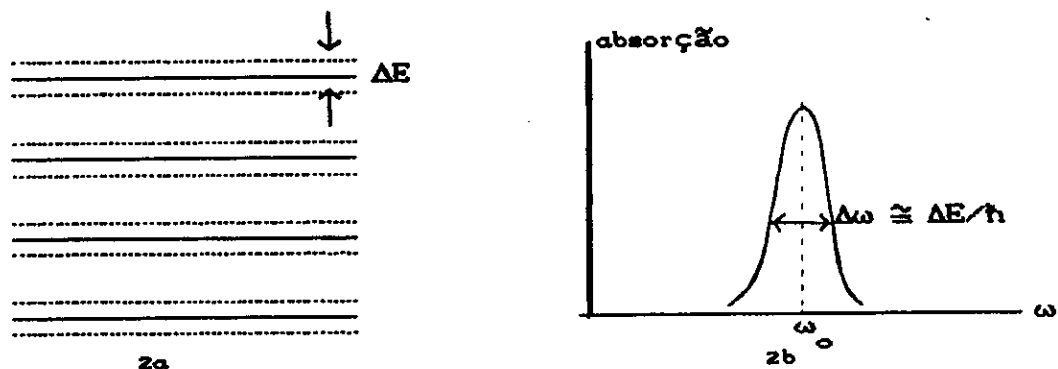


Figura 2 - Níveis de energia e espectro de absorção mostrando a largura natural de linha decorrente do princípio de incerteza de Heisenberg.

Outros fatores podem contribuir para o alargamento da linha de ressonância como, por exemplo, a distribuição de campos locais, inhomogeneidade do campo magnético aplicado, etc. O estudo da largura de linha fornece importantes informações sobre o sistema de spins nucleares.

Em sólidos, o núcleo que estamos estudando faz parte de um íon que está imerso em um arranjo regular de cargas, o cristal. Esta distribuição de cargas iônicas, e também a distribuição eletrônica do próprio íon podem dar origem à interações de natureza elétrica que são detectáveis em uma experiência de RMN. Estas interações são do tipo quadrupolar elétricas.

Como será visto mais detalhadamente na seção 2.III.f, a interação do momento de quadrupolo elétrico nuclear com o gradiente de campo elétrico (gce) local originado pela distribuição de cargas elétricas da rede e do seu próprio íon é dada por:

$$H_a = \frac{e Q V_{zz}}{4I(2I-1)} \left[\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right] [m^2 - I(I+1)] \quad 1.5$$

onde I é o spin nuclear, e a carga do elétron, V_{zz} a componente z do tensor gradiente de campo elétrico e θ o ângulo entre o eixo z do gce e o campo magnético local.

Quando esta interação está presente, ela deve ser adicionada ao hamiltoniano dado pela expressão 1.2. Na maioria dos casos, ela é considerada somente uma perturbação sobre a interação magnética de modo que, em primeira ordem, somente seus termos diagonais contribuem para a energia Zeeman.* Os níveis de energia da figura 2a são então deformados por esta interação, mudando a aparência do espectro, como é mostrado na figura 3.

* Existem casos em que a interação quadrupolar elétrica se torna mais importante do que a interação magnética. A ressonância observada neste caso é chamada RQN (Ressonância Quadrupolar Nuclear)

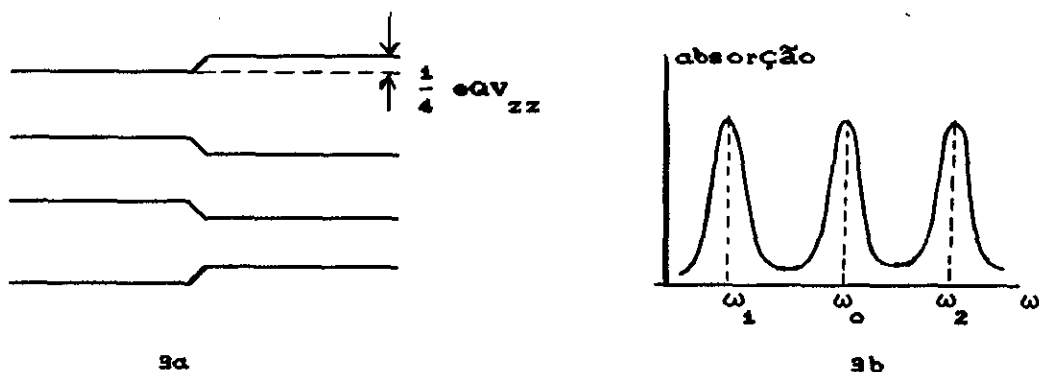


Fig. 3 - (a) Modificação nos níveis de energia Zeeman pela interação quadrupolar elétrica e, (b) correspondente modificação no espectro de absorção.

Às vezes, a interação quadrupolar elétrica não é diretamente observada no espectro de RMN. Porém, ela produz um efeito dinâmico na evolução temporal do sistema de spins que pode ser detectado em alguns casos com grande resolução. O composto $GdAl_2$ apresenta ambos os aspectos desta interação, como será mostrado no capítulo de resultados.

O problema da relaxação magnética nuclear pode ser introduzido através de um cálculo simples da Mecânica Quântica. Suponha que o sistema seja descrito pelo hamiltoniano H_0 (por exemplo, aquele da equação 1.2). A evolução temporal do sistema é determinada conhecendo-se a função de onda do sistema, $\Psi(t)$, obtida mediante a resolução da equação de Schrödinger:

$$H_0 \Psi(t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} \quad 1.6$$

Normalmente, $\Psi(t)$ é expandida na base formada pelas autofunções de H_0 . Se H_0 independe de t , a solução de 1.6 pode ser escrita como:

$$\Psi(t) = e^{-iH_0(t - t_0)/\hbar} \Psi(t_0) \quad 1.7$$

onde t_0 é o instante inicial que pode ser tomado como zero. O valor esperado do hamiltoniano H_0 fornece a energia do sistema no instante t em que se faz a medida:

$$\langle H_0 \rangle(t) = E(t) = \int \Psi^*(0) e^{-iH_0 t/\hbar} H_0 e^{iH_0 t/\hbar} \Psi(0) dt \quad 1.8$$

Como H_0 comuta com qualquer uma de suas funções, esta expressão fornece:

$$E(t) = E(0) \quad 1.9$$

Esta equação diz que, nestas condições, a energia do sistema não evolui com o tempo. Isto quer dizer que se inicialmente o sistema se encontra em um dos autoestados excitados de H_0 , aí permanecerá indefinidamente, ou seja, ele não relaxará. Ora, sabemos da experiência que se o sistema está inicialmente em um destes

autoestados, após um certo tempo ele decairá para níveis de energias mais baixas. A solução para esta aparente inconsistência está no fato de que H_0 não representa todas as interações do sistema. Na verdade, outras interações estão presentes que, na maioria das vezes, podem ser tratadas como perturbações sobre H_0 . O estudo da relaxação, através das dependências de seus tempos característicos (no caso da RMN, T_1 e T_2) com a frequência de excitação, potência do campo de excitação, temperatura, etc., fornece importantes informações sobre os mecanismos de interação subjacentes.

As medidas de relaxação magnética nuclear evidenciam processos de trocas de energia entre núcleos e rede. Através de elétrons, fótons, magnons, fônons, etc, se estabelece o equilíbrio termodinâmico entre o sistema (o conjunto de núcleos) e sua vizinhança. A interação entre os núcleos leva a um equilíbrio termodinâmico "interno" do sistema antes que o mesmo tenha atingido a temperatura da rede. É costume se referir a este processo como relaxação transversal, sendo seu tempo característico representado por T_2 , enquanto que o tempo característico para que o sistema entre em equilíbrio com a rede é designado por T_1 . Maiores detalhes sobre relaxação serão dados no capítulo 3.

1.111. *Representação Semiclássica de Spins - Equações de Bloch - Sistema de Coordenadas Girante.*

Às vezes é mais útil se pensar nos spins nucleares como sendo representados por vetores clássicos. Como se sabe, um momento magnético $\vec{\mu} = \gamma_n \hbar \vec{I}$, sujeito a um campo magnético \vec{H} , sofre a ação de um torque, ou conjugado, dado por:

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H}_0 \quad 1.10$$

e possui uma energia igual a:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 \quad 1.11$$

De acordo com a definição de produto vetorial, o torque é um vetor normal ao plano definido pelos vetores $\vec{\mu}$ e \vec{H} . Como consequência, $\vec{\mu}$ precessionará em torno da direção do campo \vec{H} (fig.4).

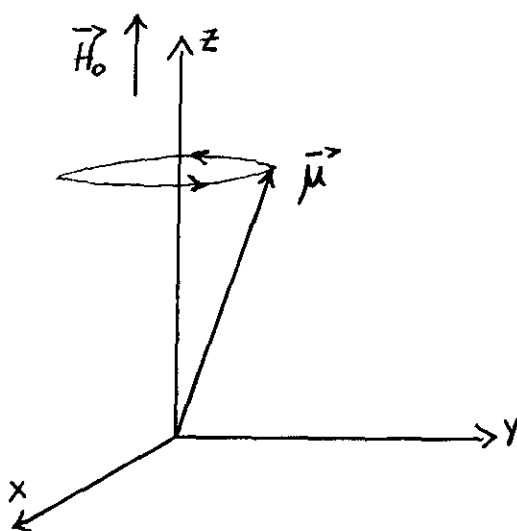


Fig. 4 - Precessão do momento magnético $\vec{\mu}$ em torno da direção de um campo aplicado \vec{H} .

O momento magnético $\vec{\mu}$ satisfaz a seguinte equação de movimento:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \gamma_n \vec{H} \quad 1.11$$

Vemos então que a frequência com que o momento magnético precessiona em torno da direção do campo magnético neste modelo clássico, é a mesma que define os desdobramentos dos níveis quânticos de energia, ou seja, $\omega_o = \gamma_n H$. Ela é chamada *frequência de Larmor* e está na faixa dos MHz no caso da RMN (faixa de radiofrequência). Neste caso, em um segundo, o spin gira cerca de um milhão de vezes em torno do campo!

O que nos interessa em uma experiência de RMN não são os momentos magnéticos propriamente ditos, mas a magnetização (que é uma grandeza macroscópica), definida como o momento magnético por unidade de volume. A magnetização satisfaz a mesma equação de movimento dada em 1.11:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma_n \vec{H} \quad 1.12$$

onde, $\vec{M} = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\sum_i \vec{\mu}_i}{\Delta v}$; Δv = volume infinitesimal.

O torque máximo que o campo exerce sobre a magnetização ocorre para $\theta = \pi/2$ ($|\dot{\vec{r}}| = |\dot{\vec{M}}| |\dot{\vec{H}}| \sin\theta$). Nesta situação, a taxa de variação da magnetização também será máxima (eq. 1.12): se $\dot{\vec{H}}$ tem a direção z, a magnetização precessionará em torno do campo, inteiramente contida no plano xy. Nesta situação, se uma espira condutora for colocada com seu eixo sobre o eixo y, o fluxo magnético através de sua área será máximo e, conseqüentemente, também a força eletromotriz induzida.

É importante notar que a equação 1.12 só leva em consideração a interação da magnetização com o campo magnético H_0 , estático na direção z, por exemplo. Ela não inclui os efeitos de relaxação que são observados experimentalmente. Portanto, aquelas equações devem ser modificadas. F. Bloch,⁽²⁾ em 1952 encontrou os termos de correção. Ele escreveu:

$$\frac{dM_z}{dt} = \dot{\vec{M}} \times \gamma_n \dot{\vec{H}}_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad 1.13.a$$

$$\frac{dM_x}{dt} = \dot{\vec{M}} \times \gamma_n \dot{\vec{H}}_x - \frac{M_x}{T_2} \quad 1.13.b$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \dot{\vec{M}} \times \gamma_n \dot{\vec{H}}_y - \frac{M_y}{T_2} \quad 1.13.c$$

Este conjunto de equações diferenciais acopladas descreve a evolução temporal (dinâmica) do sistema de spins, incluindo os efeitos de relaxação. Estas equações são conhecidas como *Equações de Bloch*. T_1 e T_2 são os já mencionados tempos de relaxação longitudinal e transversal, respectivamente, e M_0 a magnetização de equilíbrio na direção z (direção do campo estático).

O movimento da magnetização, descrito pelas equações de Bloch, pode ser compreendido da seguinte maneira: imagine que inicialmente o sistema se encontra fora do equilíbrio (por exemplo, após a aplicação de uma perturbação externa). Nesta situação, a magnetização \vec{M} possui componentes x , y e z . Retirando-se a perturbação, o sistema evolui livremente de modo que as componentes x e y da magnetização decrescem segundo uma lei exponencial, enquanto que a magnetização na direção z recupera-se também exponencialmente. É possível mostrar, a partir de considerações microscópicas, que a lei exponencial prevista pelas equações de Bloch é uma boa aproximação na grande parte dos casos.^(19,20,21) Para uma discussão detalhada das equações de Bloch e suas soluções no regime estacionário, veja Abragam,⁽⁴⁾ cap 2.

No caso de RMN em materiais ferromagnéticos, o desvio da lei exponencial pode ser indicativo de que existe uma distribuição de tempos de relaxação na região da amostra que está sendo excitada.

É interessante descrever o movimento da magnetização do ponto de vista de um sistema de coordenadas que gira com uma velocidade angular ω (não necessariamente igual à frequência de Larmor), como mostra a figura 5.

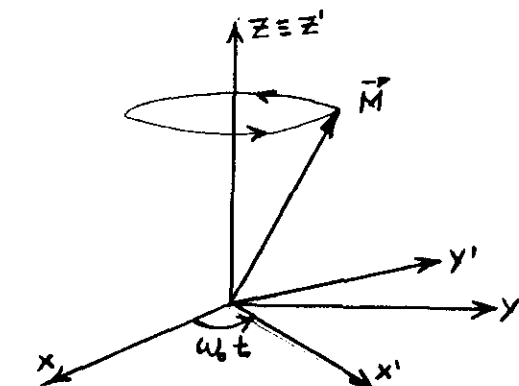


Fig. 5 - Magnetização girando em torno da direção do campo magnético e o movimento relativo dos sistemas de referência.

Usando-se as equações de transformação :

$$\hat{i}'(t) = \hat{i} \cos \omega t + \hat{j} \sin \omega t$$

$$\hat{j}'(t) = -\hat{i} \sin \omega t + \hat{j} \cos \omega t$$

$$\hat{k}'(t) = \hat{k}$$

chega-se à seguinte equação para a evolução temporal de \hat{M} vista do sistema girante*:

$$\frac{\delta \hat{M}}{\delta t} = \hat{M} \times \Delta \omega \hat{k} \quad \text{I.14}$$

onde $\Delta \omega = \omega - \omega_0$. Aplicando-se um campo de radiofrequência na direção \hat{i} , obtemos,**

$$\frac{\delta \hat{M}}{\delta t} = \hat{M} \times \left[\Delta \omega \hat{k} + \omega_1 \hat{i} \right] \quad \text{I.15}$$

onde ω_1 é a frequência do campo de rf. Assim, no sistema de coordenadas girante, a magnetização sente a ação de um campo efetivo igual a

* Usaremos o símbolo $\delta/\delta t$ para nos referir à derivada temporal tomada no sistema girante.

** Passaremos a nos referir aos vetores do sistema girante sem a linha a fim de simplificar a notação.

$$\vec{H}_{\text{ef}} = \frac{\Delta\omega \vec{k} + \omega_1 \vec{i}}{\gamma_n}$$

I.16

em torno do qual ela precessiona (fig.6). Note que fora da ressonância, ($\Delta\omega \neq 0$), os máximos de M_x e M_y ocorrerão para $\Omega(t) = k\pi$, onde k é inteiro, e os mínimos em $\Omega(t) = 2k\pi$. Na ressonância, (situação em que estamos no centro da linha), $\Delta\omega = 0$, e M_{xy} terá um máximo para $\theta = \pi/2$.

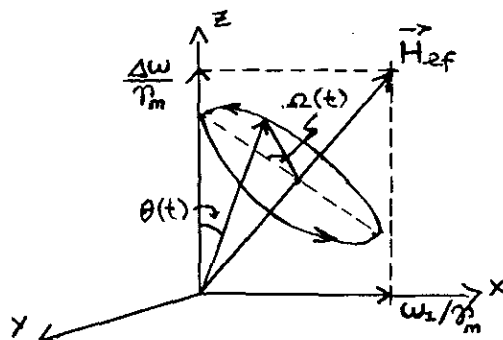


Fig. 6 - Precessão da magnetização em torno do campo efetivo visto do sistema de coordenadas girante.

Um fato interessante que pode ser visto ao se introduzir o referencial girante, está associado à forma do sinal. Quando o sistema de referência girante possui a frequência de Larmor, um observador vê a magnetização no plano xy simplesmente decrescer como consequência da relaxação. A forma com que ela decresce é definida por uma função $f(t)$ que contém o tempo de relaxação transversal T_2 (fig.7a). Contudo, quando o sistema de coordenadas girante possui uma frequência ω diferente da frequência de Larmor, a magnetização precessionará com uma frequência igual a $\omega - \omega_0$ em relação à este sistema de coordenadas, completando alguns

ciclos antes de desaparecer completamente no plano xy por efeito da relaxação. Como consequência, aparecerá um batimento no sinal captado (figura 7).

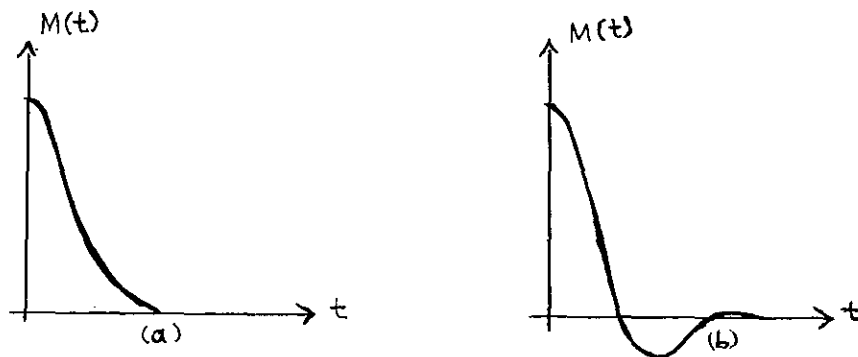


Fig. 7 - Evolução da magnetização nuclear transversal vista de um sistema de referência com $\omega = \omega_0$ (a), e $\omega \neq \omega_0$ (b).

No caso da RMN em ferromagnetos, algumas peculiaridades aparecem. Por exemplo, o campo de rf é amplificado em virtude da componente oscilante do campo hiperfino que a ele se superpõe. A intensidade da amplificação depende da posição do íon. Em um domínio ferromagnético (veja seção 2.III.5) ela é aproximadamente constante, enquanto que dentro de uma parede de Bloch ela pode variar muito, dependendo da anisotropia do material. Esta distribuição de campos de rf permite-nos, de certa forma, distinguir as regiões da amostra que estamos excitando (paredes ou domínios). Outra peculiaridade é a participação do movimento das paredes na relaxação, que pode dar origem a uma lei não exponencial para o decaimento,⁽⁵⁾ como supõem as equações de Bloch. Estas e outras características dos ferromagnetos serão discutidas no próximo capítulo.

C A P Í T U L O - 2

F E R R O M A G N E T I S M O Y R M N

2.1. Introdução

Os materiais magnéticos caracterizam-se pelo ordenamento espontâneo de seus spins atômicos abaixo de uma certa temperatura T_c , chamada *temperatura crítica*, característica do material com que lidamos. No caso dos ferromagnetos, o alinhamento é tal que, no seu estado fundamental, todos os spins apontam na mesma direção resultando em uma forte magnetização \vec{M} . Podemos considerar que tal alinhamento é causado por um campo magnético \vec{H}_m , chamado *campo molecular*, *campo de troca* ou ainda *campo de Weiss*, em homenagem a P. Weiss que foi quem primeiro imaginou tal campo para explicar o ferromagnetismo.

O campo molecular é postulado como sendo proporcional à magnetização do espécimen,

$$\vec{H}_m = \lambda_m \vec{M} \quad 2.1$$

onde λ_m é a chamada *constante de campo molecular*.

O campo H_m pode ser da ordem de 1000 Teslas^{*}. Ele pode ser

* Para dar uma idéia da ordem de grandeza do campo de troca, os campos usuais nos laboratórios são da ordem de 10 Teslas.

estimado comparando-se a energia magnética com a energia térmica no limite da temperatura crítica.

A teoria de Weiss conseguiu explicar vários aspectos do ferromagnetismo. Contudo, ela não resolveu o problema da origem do campo molecular. Para isto, tivemos que esperar pelo desenvolvimento da Mecânica Quântica.

Em última análise, podemos dizer que a origem do ferromagnetismo está ligada à indistinguibilidade dos elétrons atômicos. Este fato é expresso pelo *Princípio de exclusão de Pauli*, que diz que a função de onda total de um sistema de férmions tem que ser antissimétrica.

Quem primeiro percebeu que o ferromagnetismo estava ligado à interação coulombiana e ao princípio de exclusão foi Heisenberg. Ele escreveu o hamiltoniano efetivo da interação entre dois íons \hat{S}_1 e \hat{S}_2 como o produto escalar $J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$, onde J é chamada *integral de troca*. Para compreender de maneira qualitativa o hamiltoniano de Heisenberg, considere a molécula do hidrogênio, H_2 . Sejam $\Psi_1(\vec{R}_1)$ e $\Psi_2(\vec{R}_2)$ as funções de onda que descrevem os dois elétrons nos átomos 1 e 2 (Figura 7).

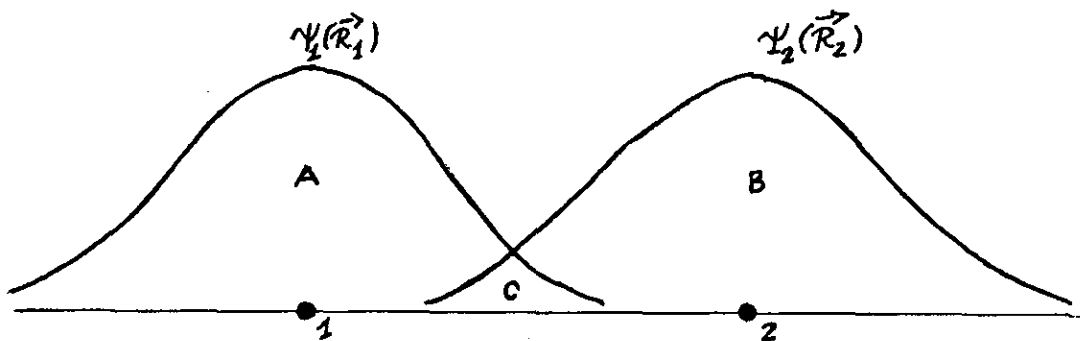


Figura 8 - Esquema das funções de onda em uma molécula de hidrogênio

Como podemos ver da figura 7, existe uma região A em que o elétron de coordenada \vec{R}_1 é descrito pela função Ψ_1 . Do mesmo modo, na região B o elétron de coordenada \vec{R}_2 é descrito por Ψ_2 . Porém, na região C, tanto o elétron de coordenada \vec{R}_1 pode ser descrito por Ψ_2 quanto o de coordenada \vec{R}_2 pode ser descrito por Ψ_1 . A energia associada a esta troca de coordenadas das funções de onda eletrônicas é chamada *energia de troca* e é representada pela letra J. A origem da energia de troca é inteiramente quântica, não existindo qualquer análogo clássico. É óbvio que se não houver superposição das funções de onda (região C da figura 7) J será igual a zero. Para que esta superposição exista, a parte espacial da função de onda total deve ser simétrica. Conseqüentemente, a sua parte de spins tem que ser antissimétrica. Do mesmo modo, se a parte espacial for antissimétrica, a parte de spins tem que ser simétrica. O estado simétrico de spins é chamado *estado triplete*, enquanto que o antissimétrico é chamado *estado singlete* (veja figura 8). Está claro então que a energia do sistema dependerá da orientação relativa dos spins. Daí a forma do hamiltoniano de Heisenberg. Para um sistema de N spins, ele é escrito como:

$$-2J \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad 2.2$$

Este modelo tem o modelo de Weiss como caso particular e funciona razoavelmente bem para materiais cujo magnetismo é localizado.

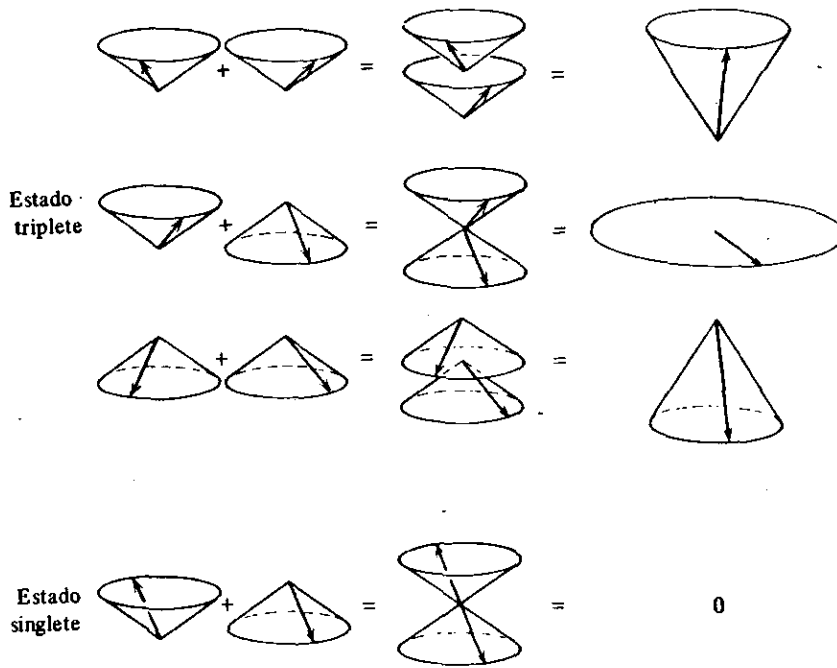


Figura 9 - Estados triplete e singleto de spins

Existem outras formas de interação de troca além da que foi explicada acima (chamada *troca direta*). Uma ocorre via elétrons de condução (*troca indireta*) e outra ocorre via íons não magnéticos que se encontram entre dois íons magnéticos vizinhos (*super troca*). A figura 9 esquematiza os três casos.

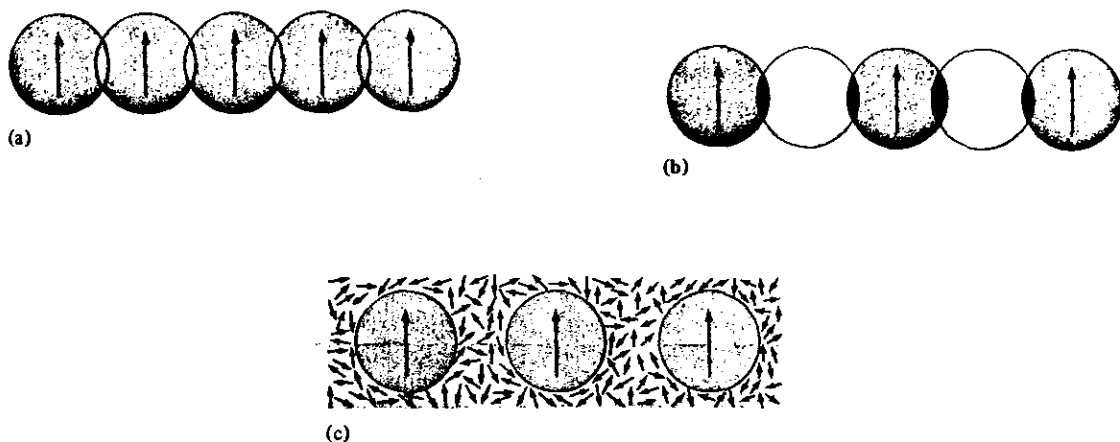


Figura 10 - Mecanismos de troca que dão origem ao ferromagnetismo: (a) troca direta; (b) supertroca e (c) troca indireta.

Os materiais ferromagnéticos possuem diversas peculiaridades que podem ser estudadas através da técnica de RMN, tais como: a forte interação entre o momento magnético nuclear e o campo magnético, a existência de ondas de spin provenientes das oscilações harmônicas dos spins atômicos em regime de baixa temperatura, a estrutura de paredes e domínios, etc. Neste capítulo, faremos uma explanação das características relevantes dos ferromagnetos para a RMN, uma rápida descrição das terras raras e por fim uma descrição do $GdAl_2$ e os estudos por RMN feitos neste composto até 1988 a fim de posicionarmos o nosso trabalho neste contexto.

2.11. Características de um Ferromagneto e algumas consequências para a RMN

2.11.a) Introdução

A forte magnetização atômica que resulta da minimização da energia eletrostática, como foi descrito na seção anterior, dá origem a um intenso campo magnético (dezenas de teslas nas terras raras) que interage com os momentos magnéticos nucleares. Esta interação (chamada *interação hiperfina*) é a principal responsável pelo desdobramento dos níveis de energias nucleares. Ela pode ser escrita como:

$$H_{HF} = A_0 \vec{J} \cdot \vec{I} \quad 2.3$$

onde \vec{J} é o spin total atômico, \vec{I} o spin total nuclear e A_0 é a constante de acoplamento hiperfino.

O acoplamento hiperfino produz efeitos estáticos e dinâmicos que podem ser detectados com grande precisão em um experimento de RMN. Do ponto de vista estático, ele é o responsável pelo aparecimento da linha de ressonância nos ferromagnetos na banda dos MHz. A frequência de ressonância,

$$\omega_0 = \gamma_n H_0$$

torna-se,

$$\omega_n = \gamma_n \left| H_0 \mp A_0 \langle \vec{M} \rangle \right| \quad 2.4$$

onde $\langle M \rangle$ é o valor médio da magnetização atômica, associada ao campo hiperfino no sítio nuclear e H_0 é o campo externo. Como o termo do campo hiperfino é muito maior do que H_0 , a observação da ressonância nos ferromagnetos dispensa a aplicação de campos externos. Estes podem ser utilizados com o intuito de determinarmos o sinal do campo hiperfino, eliminarmos efeitos devido às paredes de Bloch (veja seção 2.II.d), etc.

Os efeitos dinâmicos do acoplamento hiperfino estão associados ao fator de aumento (veja seção II.5) e à relaxação. O campo hiperfino possui componentes oscilantes no sítio nuclear que reforçam o campo de radiofrequência aplicado externamente para excitar a amostra. Como resultado o núcleo sente um campo de rf amplificado. Como se verá mais tarde, o fator de amplificação depende da posição do íon dentro da amostra. Além disso, é através do campo hiperfino que os núcleos "sentem" as trocas de magnons. (veja seção 2.II.b), estabelecendo um importante mecanismo de relaxação transversal nos ferromagnetos, conhecido como acoplamento Suhl-Nakamura⁽²⁴⁾.

2.II.b) Ondas de Spin

Outro fenômeno característico dos ferromagnetos sensível às experiências de RMN são as ondas de spin. Em seu estado fundamental, um ferromagneto possui uma configuração de spins como a que está representada na figura 10.

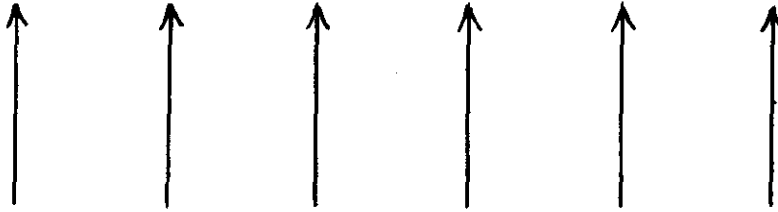


Fig 11 - Configuração de spins em um ferromagneto no estado fundamental

Seja ϕ_0 a função de onda que descreve este estado. Se na posição \vec{l} a direção de um spin é alterada, o novo estado pode ser representado por:

$$\phi_l = S_l^+ \phi_0 \quad 2.5$$

onde S_l^+ é o operador que produz o novo estado. Se existem N spins, este novo estado é N vezes degenerado, e a função de onda total será uma combinação linear sobre todos os estados. O resultado final é:

$$\phi = \sum_{l=1}^N C_0 e^{i \vec{k} \cdot \vec{l}} S_l^+ \phi_0 \quad 2.6$$

Vemos então que a nova função possui a forma de uma onda que se propaga por todo o meio magnético. Esta é chamada *onda de spin* e está representada na figura 11.

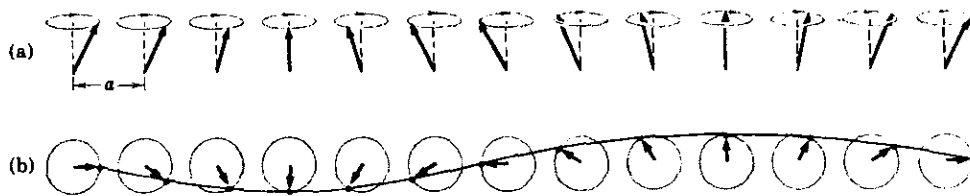


Fig. 12 - Ondas de spin

As ondas de spin constituem um meio pelo qual os núcleos podem trocar energia entre si e com a rede levando o sistema ao equilíbrio térmico.

O quantum associado a uma onda de spin é chamado *magnon* e a energia de uma onda que tenha N magnons com frequência ω_k é dada simplesmente por $N\hbar\omega_k$. Quando se considera a criação de magnons em estados diferentes, o problema se complica se quisermos levar em consideração efeitos de interferência entre as ondas. A interferência pode criar novos modos de oscilação, originando magnons com energia mais baixa. Geralmente, em uma primeira aproximação, não se consideram esses efeitos.

2.11.c) Energia de Anisotropia

É um fato experimental conhecido que a magnetização de um cristal ferromagnético tem uma direção preferida, conhecida como direção de fácil magnetização. Isto pode ser visto mediante a aplicação de campos magnéticos ao longo das diversas direções do cristal, como mostra a figura 13. Este fenômeno é conhecido como *anisotropia magnetocristalina*. A energia necessária para se

saturar o cristal, mediante a aplicação de um campo magnético em uma direção diferente daquela de fácil magnetização, é chamada *energia de anisotropia*.

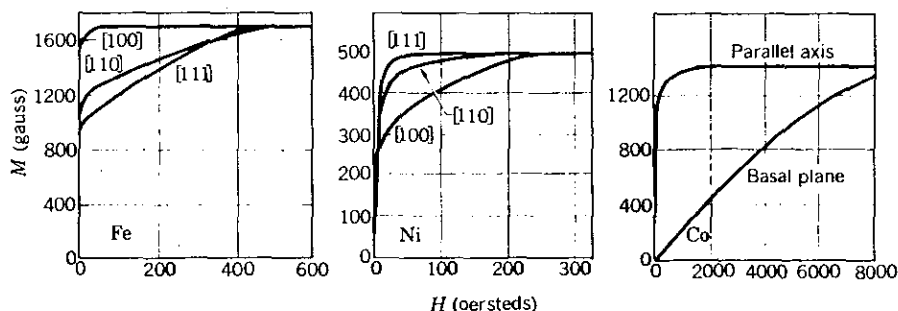


Fig 19 - Determinação da direção de fácil magnetização do Fe, Ni e Co.

A anisotropia magnetocristalina em materiais ordenados, pode ter diversas origens: interação dipolar entre os ions, interação spin-órbita, interação dos elétrons de valência com a rede cristalina, energia de troca, etc. A anisotropia do material está relacionada à espessura das paredes de Bloch (veja próxima seção). Para um dado valor da energia de troca, quanto mais anisotrópico o material, mais estreitas são suas paredes de Bloch. Sinais de RMN de núcleos que se encontram dentro das paredes podem, em princípio, ser distinguidos daqueles que se encontram dentro de um domínio, mediante o controle da amplitude do campo de rf, como será visto adiante.

2.11.d) Estrutura de Paredes e domínios nos Ferromagnetos

Na seção anterior dissemos que um cristal ferromagnético satura sua magnetização mais facilmente se o campo aplicado tiver a direção do eixo de fácil magnetização (fig.7). Esta experiência também nos põe a seguinte questão: Por que o ferromagneto não permanece saturado mesmo sem nenhum campo aplicado? A resposta está na tendência do sistema se arranjar de modo que sua energia livre seja a mínima possível. Nos ferromagnetos, essa tendência estabelece uma estrutura de paredes e domínios. Um domínio é uma região do ferromagneto que possui uma mesma direção de magnetização. Uma parede é uma região intermediária entre dois domínios com direções de magnetização diferentes. Dentro de um domínio a magnetização está saturada, porém, de um domínio para outro essa direção muda de modo que a magnetização total pode se cancelar parcialmente ou completamente (fig.14).

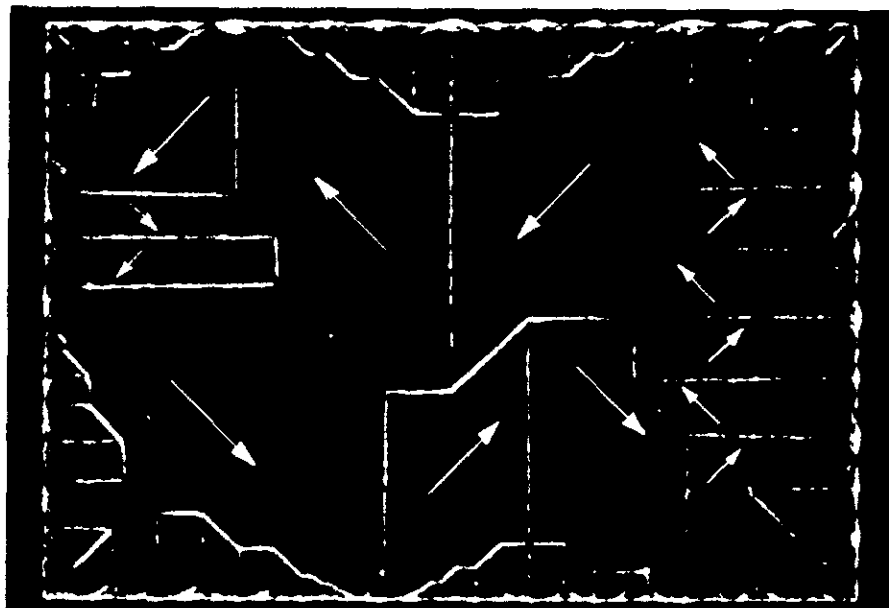


Fig 14 - Estrutura de paredes e domínios em um ferromagneto.

Do que foi dito, compreende-se porque a magnetização não está saturada quando olhamos para a amostra como um todo. O efeito da aplicação de um forte campo magnético é inicialmente aumentar o volume dos domínios que possuem direção de magnetização paralela à do campo aplicado em detrimento do volume daqueles domínios que possuem direção oposta.

2.11.e) Fator de Amplificação e Seleção das Regiões de Excitação em um Ferromagneto.

Quando aplicamos um campo de rf a um sistema ferromagnético, tanto a magnetização nuclear quanto a magnetização iônica interagem com ele. Um efeito desta última interação é o aparecimento de uma componente transversal oscilante do campo hiperfino no sítio nuclear. Esta componente se superpõe ao campo aplicado de modo que o efeito final sentido pelo núcleo é um campo de rf amplificado. Os argumentos que levam a este resultado estão esboçados abaixo. Para uma discussão mais detalhada veja McCausland e Mackenzie⁽⁷⁾.

No limite de linearidade, a componente transversal da magnetização iônica é proporcional ao campo de rf aplicado. Assim, se $\vec{B}_1(t)$ é o campo de rf aplicado, o núcleo sente um campo dado por:

$$\vec{B}'_1(t) = \vec{B}_1(t) + \mu_0 \alpha \vec{M}(t) \quad 2.7$$

onde $\vec{M}(t)$ é a componente transversal da magnetização iônica induzida pelo campo aplicado, μ_0 a permeabilidade magnética do vácuo e α uma constante de proporcionalidade. Note que $\mu_0 \alpha \vec{M}(t)$ é a componente oscilante do campo hiperfino induzida pela rf. No limite de linearidade, temos

$$\vec{M}(t) = \chi(\omega) \vec{B}_1(t) \quad 2.8$$

Com isso, obtemos:

$$\dot{B}_1'(t) = (1 + \eta)\dot{B}_1(t) \quad 2.9$$

onde $\eta = \mu\chi(\omega)$ é o fator de aumento. Vemos então que o campo de rf é amplificado por um efeito dinâmico do campo hiperfino.

Pode-se mostrar⁽⁶⁾ que em um domínio η pode ser escrito como :

$$\eta = \frac{Hhf}{H_a} \quad 2.10$$

onde Hhf é o campo hiperfino, H o campo aplicado e H_a o campo de anisotropia. Em um experimento de RMN em um ferromagneto, a amplitude do sinal obtido é proporcional ao quadrado⁽⁷⁾ de η .

A expressão 2.10 vale para o caso em que a susceptibilidade $\chi(\omega)$ é uniforme (como se supõe ser dentro de um domínio). Naturalmente que se isto deixar de ser verdadeiro, a equação acima perderá a validade. É o que acontece quando se trata de núcleos que se encontram dentro das paredes de Bloch. Para compreender o que ocorre, imagine dois domínios adjacentes com magnetizações formando um ângulo de 180° (fig.15).

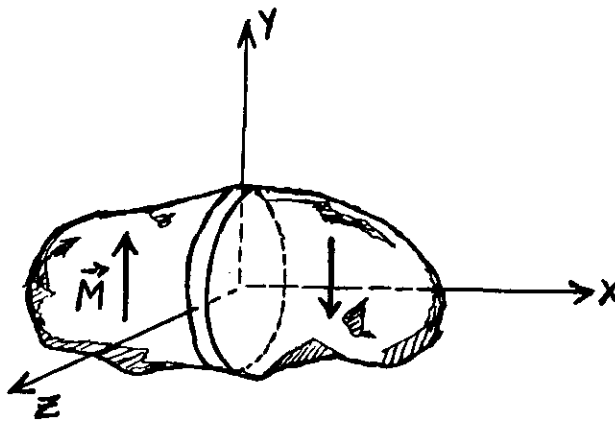


Fig 15 - Dois domínios adjacentes formando um ângulo de 180° entre suas direções de magnetização.

Se aplicarmos um campo $\vec{B}_i(t)$ na direção y , haverá uma distribuição de fatores de amplificação ao longo da parede, a qual acarretará uma distribuição de amplitudes de campos de rf . Pode se mostrar que η_p é proporcional à variação do ângulo que a magnetização dentro da parede faz com a direção de magnetização do domínio⁽⁷⁾

$$\eta_p = \frac{V\alpha\bar{\chi}}{2A} \left(\frac{d\Psi}{dx} \right) \quad 2.11$$

onde V é o volume total do sistema, A é a área da parede, Ψ o referido ângulo e $\bar{\chi}$ é a susceptibilidade eletrônica média. Quanto mais isotrópico for o material, mais suave será a função η ao longo da parede.

Por uma questão de simetria, é óbvio que a função $\eta(x)$, onde x é a coordenada medida a partir do centro da parede, deve ser uma função par. M. B. Stearns⁽⁸⁾ usou a função

$$\eta(x) = \eta_0 \operatorname{sech} x$$



2.12

para explicar a origem do sinal de RMN do Fe em amostras contendo ferro. uma medida da magnetização transversal em função da amplitude do campo de rf fornece informações sobre a região da qual provém o sinal. Além da distribuição de fatores de aumento dentro das paredes, o seu modelo inclui outros parâmetros tais como vibrações das paredes de Bloch como se fossem membranas de um tambor, distribuição de áreas dessas membranas ao longo da amostra e distribuição isotrópica dos campos de rf com relação à magnetização nos grãos do pó.

A forma da função $\eta(x)$ está relacionada com a anisotropia do material: quanto mais anisotrópico for, mais concentrada na região central da parede estará $\eta(x)$.

O fato de haver uma distribuição espacial de η implica que dado um pulso de rf de baixa amplitude, a maior contribuição para o sinal será devida a núcleos que se encontram próximos ao centro das paredes. O valor de η pode ser avaliado a partir da seguinte expressão da amplitude do eco^(p)

$$I \approx \sin(\eta\gamma B_1 \tau_1) \cdot \sin^2\left(\frac{\eta\gamma B_1 \tau_2}{2}\right)$$

Se $\tau_1 = \tau_2$, esta expressão possui um máximo em $\eta\gamma B_1 \tau = 2\pi/3$. Vemos então, que em uma experiência de amplitude do eco em função do campo de rf, o campo B_1 necessário para se alcançar o sinal máximo será menor se os núcleos excitados estiverem dentro das paredes de

Bloch. Este método foi usado no presente trabalho para determinar a origem dos sinais nas duas linhas do alumínio e na linha do gadolínio em $GdAl_2$.

2. III. f) Interação Quadrupolar Elétrica

Algumas vezes a energia de um núcleo não depende somente da orientação de seu momento magnético com relação à direção do campo magnético que ele está sentindo (seja hiperfino e/ou aplicado). De fato, medidas revelaram que, em alguns casos, a energia do núcleo possui uma componente de natureza elétrica. Isto provém do fato de que estes núcleos não possuem uma distribuição esférica de cargas, o que acarreta uma energia orientacional, como mostra a figura 16.

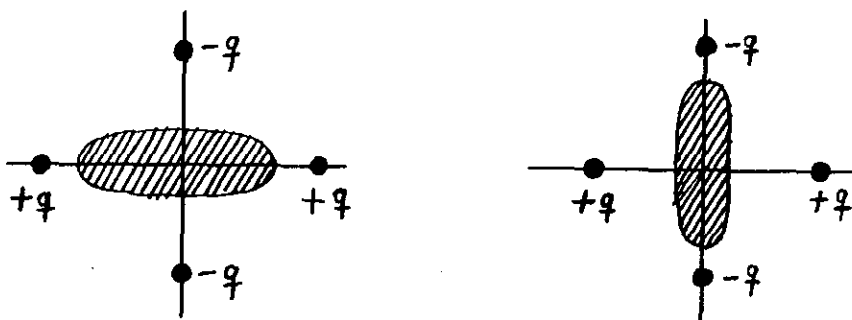


Fig. 16 - Dependência da energia eletrostática nuclear com a orientação da distribuição de cargas nucleares

O fato de a distribuição de cargas nucleares não ser esféricamente simétrica está relacionado à forma do potencial

nuclear, responsável pela interação forte que depende dos spins dos núcleons. Naturalmente que sendo a energia de interação quadrupolar elétrica dependente da orientação dos núcleos com relação às cargas da rede, ela deve se relacionar ao spin nuclear. Portanto, o hamiltoniano desta interação deve conter os operadores de spin. Por exemplo, vemos que na figura 18 se o spin for igual a $1/2$, as duas orientações possíveis ($\pm 1/2$) terão a mesma energia quadrupolar. No caso em que I é semi-inteiro e maior que $1/2$, somente as transições $\pm 1/2 \rightarrow \mp 1/2$ ficarão inalteradas.

O hamiltoniano quadrupolar (eq. 1.5) é obtido pelo procedimento usual escrevendo-se a energia clássica da interação e depois substituindo-se as variáveis clássicas pelos correspondentes operadores quânticos. O termo quadrupolar para a energia clássica é:

$$E_{\alpha} = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \quad 2.13$$

onde $V_{\alpha\beta} \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}}$ é o tensor gradiente de campo elétrico (gce), e $Q_{\alpha\beta} \equiv \int (3x_{\alpha} x_{\beta} - \delta_{\alpha\beta} r^2) \rho \, dr$ é o tensor momento de quadrupolo elétrico.

O operador quântico correspondente é obtido discretizando-se a carga nuclear, ou seja, transformando a integral de $Q_{\alpha\beta}$ em uma soma discreta sobre as partículas nucleares carregadas, os prótons:

$$Q_{\alpha\beta}^{op} = e \sum_{\text{prótons}} (3x_{\alpha k} x_{\beta k} - \delta_{\alpha\beta} r_k^2) \quad 2.14$$

onde $x_{\alpha k}$ é a coordenada do k-ésimo próton no núcleo α .

A passagem das variáveis espaciais para as variáveis de spin é feita através do teorema de Wigner-Eckart,⁽¹⁰⁾ que permite escrever:

$$\langle \xi | e \sum (3x_{\alpha k} x_{\beta k} - \delta_{\alpha\beta} r_k^2) | \xi' \rangle = \frac{eQ}{I(2I-1)} \langle \xi | 3 \frac{I_{\alpha} I_{\beta} + I_{\beta} I_{\alpha}}{2} - \delta_{\alpha\beta} I^2 | \xi' \rangle \quad 2.15$$

onde $|\xi\rangle$ designa o estado nuclear. Deste modo, o hamiltoniano quadrupolar torna-se:

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \left[\frac{3}{2} (I_{\alpha} I_{\beta} + I_{\beta} I_{\alpha}) - \delta_{\alpha\beta} I^2 \right] \quad 2.16$$

onde Q é o momento de quadrupolo elétrico nuclear, I_{γ} é a componente γ do spin nuclear I , e é a carga do elétron.

Esta expressão pode ser simplificada se usarmos o sistema principal de eixos coordenados do tensor gce., juntamente com a equação de Laplace:

$$\sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = 0 \quad 2.17$$

A expressão 2.16 torna-se:

$$H_0 = \frac{e^2 Q}{4I(2I+1)} \left[V_{zz} \left(3I_z^2 - I^2 \right) + \left(V_{xx} - V_{yy} \right) \left(I_x^2 - I_y^2 \right) \right] \quad 2.18$$

Vemos desta equação que precisamos apenas conhecer V_{zz} e a diferença $V_{xx} - V_{yy}$ para caracterizar a interação. É costume definir os seguintes parâmetros:

$$e_q = V_{zz} \quad 2.19$$

chamado *gradiente de campo elétrico*, e

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad 2.20$$

chamado *parâmetro de assimetria*.^{*} Este parâmetro mede o grau com que a forma do tensor se afasta de um elipsóide de revolução. Quando $\eta = 0$, o tensor terá aquela forma. Neste caso, encontramos:

$$H_0 = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left(3I_z^2 - I^2 \right) \quad 2.21$$

A direção do eixo maior (eixo de simetria) do gce não necessariamente coincide com a direção do campo magnético. Se esta é z' e a primeira é z , o hamiltoniano total do sistema torna-se:

* Não confundir com o fator de amplificação da seção anterior.

$$H = -\gamma_n \hbar H_0 I_{z'} + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left(3I_{z'}^2 - I^2 \right) \quad 2.22$$

Se θ é o ângulo entre z e z' , temos, desprezando-se efeitos de segunda ordem, os seguintes autoestados de H :

$$E_m = -\gamma \hbar H_0 m + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) \left[3m^2 - I(I+1) \right] \quad 2.23$$

Vemos desta expressão que os níveis de energia $\pm m$ são acrescidos da mesma quantidade. A intensidade J de uma raia associada a uma transição $m \rightarrow m-1$ de um núcleo com spin I que apresenta interação quadrupolar elétrica é proporcional ao fator $|\langle m | I_x | m-1 \rangle|^2$, ou seja ⁽⁴⁾,

$$J_{m \rightarrow m-1} \propto I(I-1) - m(m-1) \quad 2.24$$

Uma questão bastante discutida no caso de metais é aquela associada às origens do gce. Por exemplo, às vezes observa-se um gce não nulo em um sítio de simetria cúbica em um íon estado-S. Um dos motivos para o aparecimento de tal gce pode ser simplesmente devido à quebra da simetria pela magnetostricção ⁽⁴⁾. No caso dos ferromagnetos à base de terras-raras, as contribuições mais importantes são em geral provenientes da camada 4f.

Outro efeito interessante da interação quadrupolar elétrica aparece quando ela não é suficientemente resolvida para ser diretamente detectada no espectro de RMN. Quando isto ocorre, ela

produz um efeito de oscilação na amplitude da magnetização transversal⁽⁴²⁾. A frequência da oscilação é dada por:

$$\nu = \frac{3e^2 qQ(3\cos^2\theta - 1)}{4I(2I - 1)} \quad 2.25$$

No $GdAl_2$, ambos os aspectos da interação quadrupolar estão presentes, como será visto no capítulo 5.

2. IV) Metais Terras Raras, O Gadolínio e o $GdAl_2$

O conhecimento da série dos elementos terras raras se iniciou com a descoberta do ítrio em 1794 por J. Gadolin. Muito tempo se passou para que se fossem descobertas as propriedades magnéticas desses elementos. O ferromagnetismo no gadolínio, por exemplo, só foi descoberto em 1935.

As terras raras se destacam na tabela periódica devido a semelhança de suas propriedades químicas. A série se inicia com o lantânio (La), de número atômico 57 e vai até o lutécio (Lu), de número atômico 71. A estrutura eletrônica de uma terra rara pode ser descrita pela fórmula geral:



onde Xe é o símbolo químico do xenônio. O parêntesis no nível 5d significa que este elétron pode passar para a camada 4f.

A série das terras raras pode ser obtida a partir do La, para o qual $n = 0$, pelo acréscimo sucessivo de elétrons na camada 4f obtendo-se assim o Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e o Lu. Cada elemento difere de apenas um elétron com relação ao seu vizinho. Este é um dos fatores que confere as semelhanças químicas entre elas.

As propriedades magnéticas das terras-raras são definidas pela camada 4f. Elas podem apresentar tanto o ferromagnetismo quanto antiferromagnetismo, ou outras formas mais complicadas de ordenamento. O aumento do número de elétrons na camada 4f é acompanhada de uma diminuição no raio médio aumentando assim a energia eletrostática. Isto dificulta a interação de troca direta principalmente nas terras raras pesadas, tornando-se a interação de troca indireta (veja seção 2.1) a principal via de formação do estado ferromagnético (interação RKKY). Existem excelentes textos sobre os terras raras e suas propriedades magnéticas, óticas, mecânicas, térmicas, etc. Sugerimos Legvold⁽¹³⁾ e Taylor⁽¹⁴⁾.

O gadolínio ocupa, na série dos lantanídeos, uma posição que justamente separa as chamadas terras raras leves das pesadas. Ele possui dois isótopos, o ^{155}Gd e o ^{157}Gd com abundâncias naturais 14,86 e 15,64 percentuais. Tem $n = 7$ e portanto possui momento angular orbital total da camada 4f nulo, sendo um íon estado-S. Esta peculiaridade do Gd faz com que o campo hiperfino sentido pelo núcleo devido aos elétrons da camada 4f diminua consideravelmente, baixando assim sua frequência de RMN. O gadolínio possui $I = 3/2$ e portanto existem 3 transições possíveis entre seus níveis hiperfinos. Os fatores giromagnéticos dos dois isótopos são,

$$\gamma_n(^{155}\text{Gd}) \cong 1,21 \text{ MHz T}^{-1}$$

$$\gamma_n(^{157}\text{Gd}) \cong 1,59 \text{ MHz T}^{-1}$$

De uma maneira geral, as terras raras formam compostos do tipo RY_2 , onde Y pode ser um elemento tal como Al, Zn Ag, etc., que possuem camadas internas completas, ou pode ser um metal de transição que possui camadas 3d, 4d ou 5d incompletas. No nosso caso, $\text{R} = \text{Gd}$ e $\text{Y} = \text{Al}$.

O GdAl_2 tem sido objeto de vários estudos em RMN. Trata-se de um composto intermetálico com estrutura de Laves C15 e temperatura crítica da ordem de $176 \text{ K}^{(48)}$. Ele possui direção de fácil magnetização $\langle 111 \rangle$. Bowden et al. afirmam que esta é a direção de fácil magnetização dentro de um domínio e, que no centro de uma parede esta direção é $\langle 110 \rangle$ (figura 17).

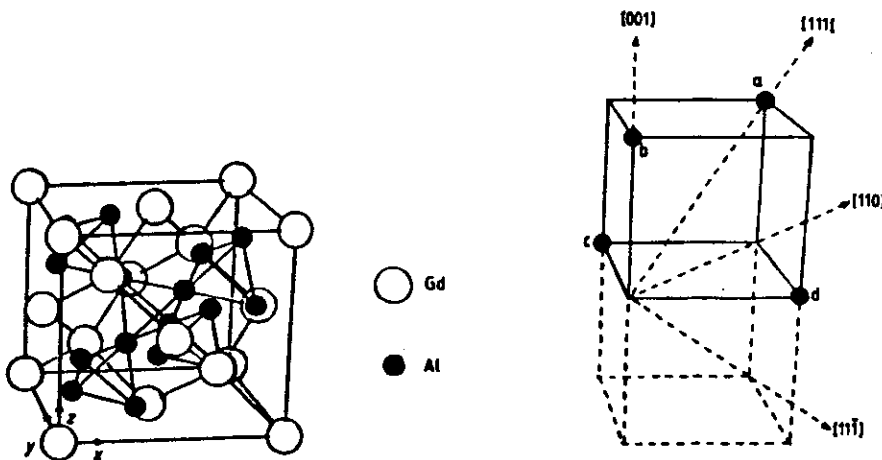


Fig 17 - Estrutura cristalina do GdAl_2 mostrando as direções de fácil magnetização.

A espectroscopia de RMN no sítio do Al em $GdAl_2$ tem sido estudada por diversos autores^(18,19,21,22). Seu espectro é composto por duas linhas de ressonância : uma em torno de 49 MHz e a outra em torno de 61 MHz, correspondendo aos dois sítios magneticamente não equivalentes do cristal (veja figura 17). Durante algum tempo acreditou-se que as linhas de ressonância eram provenientes de núcleos no interior dos domínios ferromagnéticos. Em 1983, Bowden et al.⁽¹⁵⁾ sugeriram que os sinais eram provenientes de todas as regiões da amostra, sendo a primeira linha composta principalmente de núcleos de dentro das paredes, enquanto que a segunda era composta principalmente de núcleos dos domínios. Para isto eles se basearam nos baixos valores encontrados para a anisotropia por Burd e Lee⁽²⁰⁾. Dumelow et al.⁽¹⁶⁾, estudando as oscilações quadrupolares nos dois sítios do alumínio confirmaram os resultados de Bowden e co-autores.

Quanto à espectroscopia no sítio do gadolínio, Dormann et al.⁽¹¹⁾ mostraram que a resolução dos desdobramentos quadrupolares do espectro é função da qualidade da amostra. De fato, foram estes autores que conseguiram a melhor resolução nos espectros de RMN dos isótopos 155 e 157 do Gd. Eles estudaram a origem do gradiente de campo elétrico (gce) no sítio do Gd. Trata-se de um problema que não é de compreensão imediata, uma vez que o gadolínio é um íon que não possui momento angular orbital e ocupa um sítio de simetria cúbica.

Quanto a relaxação magnética nuclear, não existem tantos

resultados quanto os de espectroscopia neste composto. Em 1973 Kaplan et al.⁽²²⁾ fizeram algumas medidas de T_1 e T_2 no sítio do Al em um estudo das variações da direção de fácil magnetização e da anisotropia na série RAl_2 . Estas medidas de relaxação foram feitas para identificar o sítio do Al, já que até então não havia referências sobre sua frequência de ressonância nos compostos em que R não fosse o gadolínio.

Como vemos, a maioria dos trabalhos de RMN no sítio do Al em $GdAl_2$, estão ligados à espectroscopia e às oscilações quadrupolares que aparecem neste sítio.^(15,18,20)

Em 1952, Weger⁽¹⁵⁾ estudou a relaxação spin-rede no Fe, Ni e Co. Neste trabalho, o autor sugere que o movimento das paredes devido à energia térmica do sistema contribui para a relaxação. Ele se baseou na não-exponencialidade do decaimento para concluir que o seu sinal era devido aos núcleos dos íons que compunham as paredes de Bloch. Mais tarde, em 1967, M. B. Stearns⁽²⁷⁾ sugeriu que dentro de uma parede não havia um único tempo de relaxação, mas sim uma função $T_1(x)$, onde x é a coordenada do íon dentro da parede. Ela usou $T_1(x) = T_{10} \cosh^2(x)$ para explicar suas medidas de relaxação.

Estes trabalhos deixam claro que ao estudarmos a relaxação em um ferromagneto é importante conhecermos a região do grão que estamos excitando. De fato, a participação das paredes na relaxação implica que aí os tempos de relaxação devem diferir daqueles relativos aos domínios: torna-se então fundamental a identificação destas regiões para a interpretação dos resultados. Neste trabalho, procuramos através da dependência da magnetização transversal com a amplitude do campo de rf, mostrar que as duas

linhas do Al possuem composições diferentes de paredes e domínios. Através destas medidas identificamos também a origem do sinal do ^{157}Gd . A partir daí fizemos um estudo da dependência dos tempos de relaxação T_1 e T_2 com a potência dos pulsos de rf e tentamos associar as diferenças observadas nestes tempos medidos nos dois sitios do Al à participação das paredes na relaxação. Avaliamos então a ordem de grandeza desta contribuição para T_1 , na primeira linha, prevista pela fórmula de Weger⁽¹⁵⁾.

C A P Í T U L O - 3

R E S E R V A S D E D I R E I T O S D E A U T O R I A D E L A S O B R A S I L U S T R A D A S

3.1) Introdução

Como foi visto no capítulo anterior as medidas de RMN estão baseadas na possibilidade de excitarmos os níveis de energias nucleares resultantes da interação do spin nuclear com o campo magnético presente naquele sítio. A excitação só será possível se a energia do fóton incidente for igual à diferença de energia entre os dois níveis vizinhos (o que é equivalente à exigência de que ω seja igual à frequência de Larmor, discutida no capítulo 1). Naturalmente que ao irradiarmos a amostra, estaremos induzindo transições entre todos os pares de níveis compatíveis com a energia da radiação. É claro também que estas transições ocorrem nos dois sentidos, ou seja, a radiação tanto pode induzir uma absorção quanto uma emissão estimulada. No nosso caso, o fato de observarmos uma absorção é uma consequência puramente estatística. Para exemplificar, sejam os dois níveis mostrados na figura 18:

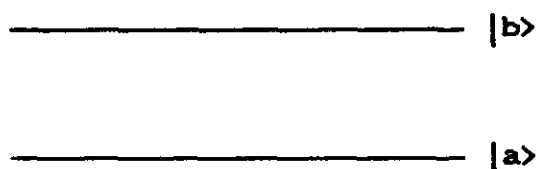


Figura 18 - Sistema com dois níveis de energia

A probabilidade de que um núcleo faça uma transição de $|a\rangle$ para $|b\rangle$ é exatamente a mesma de que ele o faça ao contrário. Porém, a uma dada temperatura de equilíbrio T , a probabilidade de que o nível inferior esteja mais populado é maior do que aquela relativa ao nível superior. Sendo a probabilidade total o produto destas duas, o que observamos como saldo ao irradiarmos a amostra é uma

absorção.

No caso da RMN, a faixa de frequência da radiação é MHz (milhões de ciclos por segundo), ou faixa de radiofrequência, ou simplesmente, rf. Na prática, o campo de rf é obtido aplicando-se um potencial oscilante em uma bobina na frequência desejada. É óbvio que o núcleo "desconhece" a fonte do campo do qual absorve a energia para fazer a transição. Logo, qualquer radiação que esteja nesta faixa será sentida pelo núcleo e o fará mudar sua energia magnética. Este fato é de importância fundamental para a compreensão do fenômeno da relaxação.

O problema da relaxação foi introduzido no capítulo 1 através do cálculo do valor médio da energia do sistema. Dissemos que para observarmos a relaxação era necessário que houvesse perturbações "externas" que não estavam sendo consideradas no hamiltoniano. As oscilações térmicas dos sólidos são precisamente as principais fontes de tais perturbações. O espectro de frequências das vibrações térmicas dos momentos magnéticos da rede englobam o espectro de frequências de Larmor do sistema, levando o sistema a relaxar. Esta é a origem da chamada *relaxação spin-rede* nos sólidos magnéticos.

As oscilações térmicas da rede englobam tanto oscilações dos spins dos íons e núcleos quanto as oscilações dos spins dos elétrons de condução. Nos ferromagnetos, as vibrações das paredes de Bloch também contribuem para a relaxação.⁽⁵⁾

Do que foi exposto, podemos afirmar que termodinamicamente o nosso sistema pode ser classificado como não-adiabático. Além disto, ele não é um sistema ideal, uma vez que suas partículas (os núcleos) podem interagir entre si. Em geral, estas interações

podem ocorrer via processos diretos e indiretos (veja seção 3.III). São estas trocas de energia que mantêm o sistema (conjunto de núcleos atômicos) em equilíbrio termodinâmico. Se de alguma maneira o excitarmos, ele voltará ao equilíbrio em um tempo que, no caso dos sólidos, é cerca de 1000 vezes menor do que o tempo de termalização com a rede. São estes tempos a que chamamos T_1 , ou tempo de relaxação spin-rede ou ainda tempo de relaxação longitudinal e T_2 , ou tempo de relaxação spin-spin ou tempo de relaxação transversal. Em metais ferromagnéticos, T_1 é tipicamente da ordem de milissegundos, enquanto T_2 é da ordem de microssegundos.

Os tempos de relaxação podem ser medidos com grande precisão em um experimento de RMN. Suas dependências com variações dos parâmetros externos como temperatura, largura dos pulsos, amplitude do campo de rf, frequência de ressonância, etc., fornecem informações sobre a interação do sistema com sua vizinhança.

3.11) Campos Magnéticos Aleatórios, Função de Correlação e Densidade Espectral

É bastante intuitiva a idéia de que as oscilações térmicas da rede devem ser completamente aleatórias. Portanto, os campos magnéticos que surgem em função destas oscilações serão funções aleatórias do tempo. Para que estas oscilações sejam eficazes na relaxação, seu espectro de frequências deve conter as frequências

de Larmor do sistema. Este fato é expresso em termos da chamada *densidade espectral*, $J_{mk}(\omega)$, que fornece a probabilidade W_{km} de um núcleo fazer uma transição para o estado $|m\rangle$, estando inicialmente no estado $|k\rangle$. A expressão correta é ⁽¹⁰⁾

$$W_{km} = \frac{J_{mk}}{h^2} \quad 3.1$$

A função $J_{mk}(\omega)$ está associada à probabilidade de que a frequência $\omega = m - k$ esteja presente no espectro de vibrações da rede. Pode-se mostrar que a área sob a curva $J_{mk}(\omega)$ é constante ⁽¹⁰⁾. Isto quer dizer que se o espectro de frequências de J_{mk} é estreito, a probabilidade de uma transição entre níveis em que $m + k$ aumentará.

A transformada de Fourier de $J_{mk}(\omega)$ é a chamada *função de correlação*, $G_{mk}(\tau)$ ^{*}:

$$G_{mk}(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} J_{mk}(\omega) e^{i\omega\tau} d\omega \quad 3.2$$

* Formalmente, a função de correlação relativa aos instantes t_1 e t_2 de uma função $f(y)$, onde y é uma variável aleatória é definida como:

$$G(t_1, t_2) = \int \int p(y_1, t_1; y_2, t_2) f(y_1) f(y_2) dy_1 dy_2$$

onde $p(y_1, t_1; y_2, t_2)$ é a probabilidade de y assumir o valor y_1 em t_1 e y_2 em t_2 .

As funções que não dependem de t_1 e t_2 mas só da diferença $\tau = t_1 - t_2$ são chamadas *funções aleatórias estacionárias*.

A meia-largura de G_{mk} está associada à probabilidade de transição, uma vez que ela relaciona-se com a forma de J_{mk} (veja figura 10).

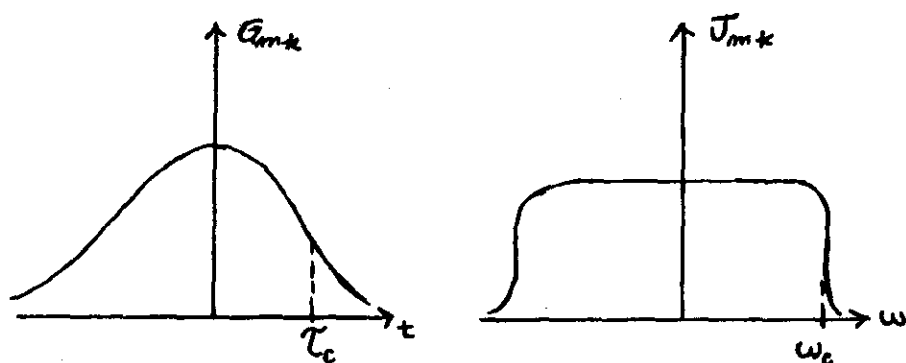


Figura 10 - Formas típicas para G_{mk} e J_{mk}

O tempo característico τ_c é chamado tempo de correlação. Vemos que se o tempo de correlação é grande, o espectro de vibrações da rede é estreito, e a probabilidade de transição concentra-se em torno da origem.

Os tempos de relaxação T_1 e T_2 são calculados em termos da densidade espectral, e a maior dificuldade consiste justamente em se conhecer a forma analítica de G_{mk} em cada caso.

F. Bloch, R. K. Wangsness e A. G. Redfield desenvolveram durante os anos 50 um formalismo mais ou menos complexo para calcular os tempos de relaxação.^(25,26,27) A teoria foi desenvolvida a partir de uma equação diferencial para o elemento de matriz densidade ρ_{mn} encontrada por Redfield. A síntese do trabalho está no livro de C. P. Slichter⁽¹⁰⁾ e aqui somente apresentaremos alguns resultados.

No caso em que a função de correlação da componente q do campo magnético aleatório H_q é escrita como

$$\overline{H_q(t)H_q(t+\tau)} = H_q^2 e^{-|\tau|/\tau_c} \quad 3.3$$

obtém-se:

$$\frac{1}{T_1} = \gamma_n^2 (H_x^2 + H_y^2) \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \quad 3.4$$

$$\frac{1}{T_2} = \gamma_n^2 (H_z^2 \tau_c + H_y^2 \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}) \quad 3.5$$

Talvez o fato mais curioso a ser notado neste resultado, é que somente as componentes transversais do campo aleatório contribuem para a relaxação spin-rede. A razão é que somente estas componentes são capazes de induzir transições entre os níveis de energia. O fenômeno é semelhante às transições induzidas pelo campo de rf aplicado em uma direção perpendicular à direção de magnetização dos núcleos. A diferença é que neste caso o campo não é aleatório. Já no caso da relaxação spin-spin, o termo proporcional a H_z^2 está associado ao estreitamento da linha devido ao movimento dos núcleos. Se o movimento é rápido, τ_c é curto e a linha estreitará. O segundo termo que aparece na expressão de T_2 está associado à largura natural de linha ou ao princípio de Heisenberg (veja capítulo 1).

A interação com elétrons de condução também pode levar o sistema a relaxar. Este mecanismo, conhecido como *processo Korringa* leva a uma dependência linear de T_1 com o inverso da temperatura. A expressão é ⁽¹⁰⁾:

$$T_1 \left(\frac{\Delta H}{H} \right)^2 = \frac{\hbar}{4\pi kT} \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \left\{ \frac{\chi_e^2 \rho_e(E_f)}{\chi_n^2 \rho_n(E_f)} \right\} \quad 3.6$$

onde H é o campo aplicado e ΔH é o campo devido à polarização dos elétrons de condução por H (deslocamento de Knight).

Excitações elementares das oscilações dos spins iônicos (magnons) também constituem um mecanismo de relaxação nos ferromagnetos. Este mecanismo se dá via o acoplamento hiperfino. Quando o núcleo faz uma transição, esta interação faz com que seja emitido um magnon (que eventualmente pode ser reabsorvido por outro núcleo). Elétrons de condução e magnons podem interagir e dar origem a um outro processo de relaxação conhecido como *mecanismo de Weger*⁽⁵⁾ (veja também McCausland e Mackenzie⁽⁷⁾).

3.111) Mecanismos de Interação Spin-Spin

Os dois termos que aparecem na expressão 3.5 não representam as únicas contribuições para T_2 . Além daqueles, existem outros mecanismos de interação entre os spins que levam à termalização interna do sistema. Os dois mais importantes são a interação *Ruderman-Kittel*⁽²⁸⁾ e a interação *Suhl-Nakamura*⁽²⁹⁾. Ambos são processos indiretos de interação, o primeiro se dando via elétrons de condução e o segundo via magnons. Os hamiltonianos que representam estas interações possuem a sua forma matemática bastante semelhantes. São eles:

$$H_{RK} = U_{RK}(R_{12})\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 \quad 3.7$$

$$H_{SN} = U_{SN}(R_{12})I_1^+ I_2^- \quad 3.8$$

onde $I^\pm = I_x \pm iI_y$, e R_{12} é a distância relativa entre os dois núcleos.

Note que a interação Suhl-Nakamura (SN) depende das orientações dos spins com relação à direção de quantização, enquanto que a interação Ruderman-Kittel (RK) só depende da orientação relativa dos spins. São as oscilações das componentes transversais dos campos devido aos spins nucleares que atuam sobre os spins iônicos levam à criação de magnons. Os dois processos conservam a energia (lembre que a relaxação transversal não envolve variações na energia magnética do sistema, uma vez que o processo ocorre em uma direção que é perpendicular à direção do campo estático). Isto quer dizer simplesmente que a energia transportada pelos elétrons ou pelos magnons é reabsorvida por outro núcleo, ou seja, não há saída de energia do sistema. Este é o motivo que torna estes processos de relaxação independentes da temperatura.⁽⁷⁾

C A P Í T U L O - 4

CONSIDERAÇÕES EXPERIMENTAIS

4.1) Técnicas de Medidas

Em todas as nossas medidas usamos a técnica do eco de spin. Esta é uma técnica bem conhecida e não houve, com o nosso trabalho, nenhuma inovação com relação a ela, de modo que seremos breve em sua descrição.

A técnica do eco de spin foi idealizada por Hahn em 1946⁽²⁶⁾. Ela consiste na aplicação de dois pulsos de rf com durações τ_1 e τ_2 separados por um intervalo de tempo t . Quando a frequência dos pulsos* é igual à frequência de Larmor, o sistema de spins nucleares absorve energia do campo de rf. Hahn imaginou um diagrama de spins para explicar o que acontece (Figura 20).

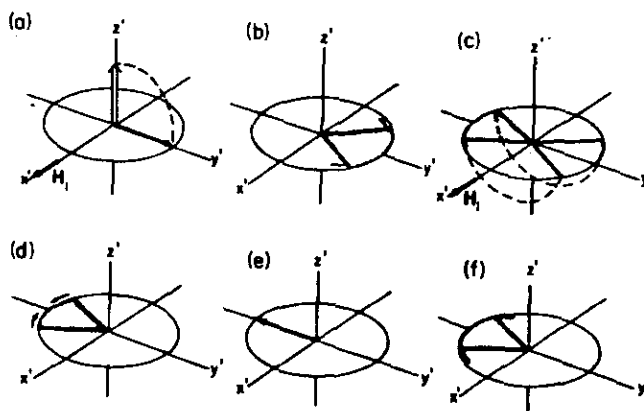


Fig. 20 - Diagrama de spins idealizado por Hahn para explicar a formação do eco.

* Quando falamos em frequência dos pulsos, estamos nos referindo à sua frequência principal. É óbvio que existirão outras componentes de Fourier uma vez que o pulso é finito no tempo.

Em (20.a) a magnetização encontra-se sobre o eixo z' . Neste instante (definido como $t_0 = 0$), o pulso 1, com duração τ_1 é aplicado na direção x' causando um torque na magnetização em torno desta direção. A duração e amplitude do pulso são tais que o ângulo de giro é $\pi/2$ radianos. Uma vez no plano $x'y'$ os spins começam a se defasar em virtude dos mecanismos de relaxação spin-spin* (Figura 20b). É precisamente por este fato que T_2 também é chamado tempo de perda de memória de fase.

Passado um tempo $t + \tau_1$, outro pulso é aplicado na direção x' , agora de modo a girar todo o sistema de um ângulo de π radianos (Figura 20c). Neste processo, as direções das velocidades angulares dos spins são invertidas, o que acarreta uma refocalização do sistema após um intervalo de tempo $2t + \tau_1 + \tau_2 \approx 2t$ (Figuras 20d e 20e). Este é o instante da formação do eco de spins. Após este instante o sistema volta a se defasar e o sinal cai a zero. É interessante lembrar que todo este processo foi descrito no sistema de referência girante. No sistema do laboratório deve-se incluir a precessão dos spins em torno da direção do campo estático. Para se ter uma idéia, o tempo total de todo o processo, no caso de metais, é da ordem de $100 \mu s$. Durante este intervalo de tempo, os spins dos núcleos do ^{27}Al no $GdAl_2$ (segunda linha) darão cerca de 3000 voltas em torno da direção do

* É importante lembrar que simultaneamente a este processo, os mecanismos de relaxação spin-rede também estão atuando, de modo que a magnetização vertical vai se recuperando. Este fato é explorado nas medidas de τ_1 .

campo estático. O tempo de repetição da experiência completa é da ordem de 10 ms. A figura 21 mostra esquematicamente o que ocorre na escala temporal.

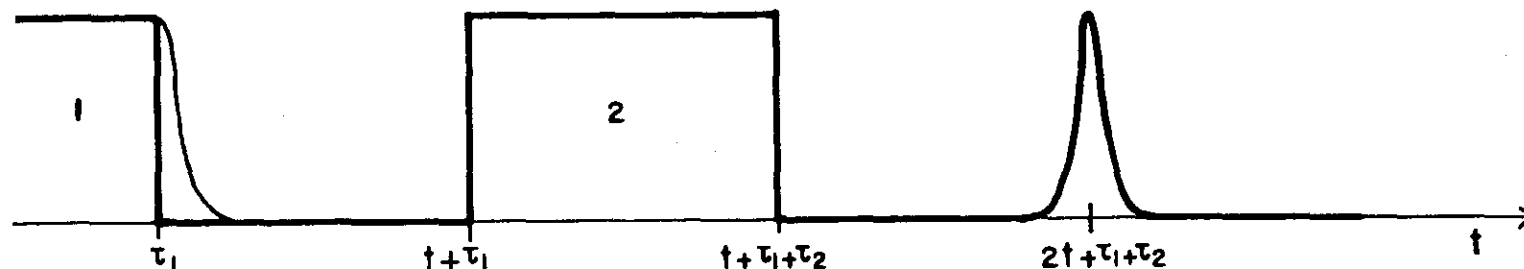


Figura 21-Formação do eco de spins após a aplicação dos pulsos de rf.

Esta figura também mostra o *Decaimento da Indução Livre (DIL)* que aparece logo após o pulso 1. Ele corresponde à defasagem dos spins no plano x'y' por efeito da relaxação.

As medidas de relaxação envolvem variações na separação temporal entre os pulsos. Note que se fizermos t variar na figura 2, o sinal vai decrescendo em virtude da relaxação transversal (Figura 22).

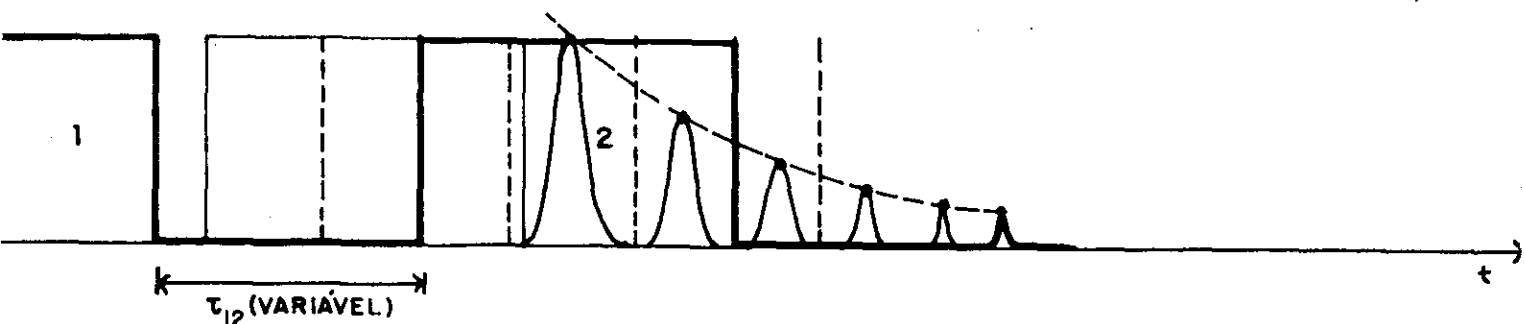


Figura 22 - Decréscimo do eco de spins com a separação dos pulsos

Medindo-se estas alturas em cada ponto, obtemos a função $M_{xy}(t)$, que é ajustada com a curva

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{-2t/T_2}$$

como supõem as equações de Bloch. Deste ajuste obtemos T_2 . A figura 24b é uma medida típica de T_2 , mostrando os pontos experimentais e o ajuste dos mesmos pela função acima (linha contínua).

As medidas de T_1 envolvem a participação de 3 pulsos (Figura 23). A separação temporal t_{23} é mantida fixa, enquanto t_{12} varia.

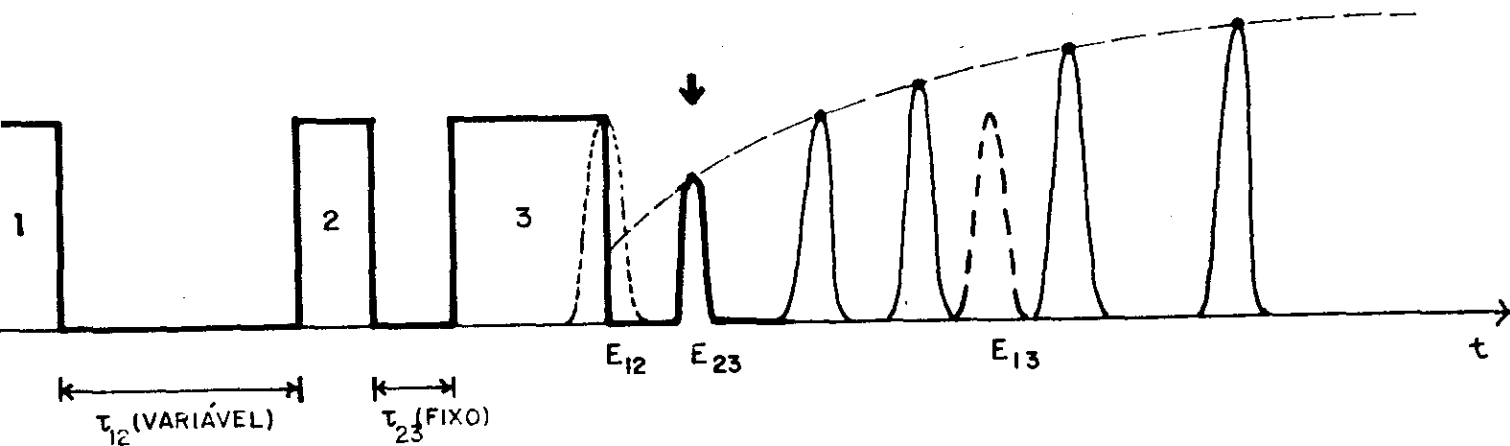


Figura 23 - Esquema para medir T_1

Quando aplicamos 3 pulsos, vários ecos surgem em virtude das possíveis combinações dos pares de pulsos : (1,2) ; (1,3) e (2,3). Além disto, ecos secundários também surgem por causa da participação dos ecos primários como se fossem pulsos (este fenômeno também está presente no caso de termos apenas 2 pulsos).

O eco que nos interessa é aquele formado pelo par (2,3). Sua dependência com t_{12} é dada por:

$$M_2(t) = M_0 (1 - e^{-t/T_1})$$

da qual obtemos T_1 mediante o ajuste dos pontos experimentais. A Figura 24a mostra uma experiência típica de T_1 .

4.11) Amostras

Diversas amostras foram feitas ao longo deste trabalho. Elas foram preparadas a partir das proporções molares dos elementos e fundidas em forno de arco. O gadolínio foi fornecido por *Alpha Products*, com pureza 99,9 % e o Alumínio, fornecido por *Johnson Matthey*, com pureza 99,99 %. As amostras não foram submetidas a tratamento térmico. Com a finalidade de obtermos uma boa resolução nos satélites quadrupolares do ^{157}Gd , fundimos algumas amostras 10 vezes, seguindo a receita de Dormann et al.⁽¹¹⁾. No entanto, em nosso caso, obtivemos a melhor resolução em uma amostra fundida apenas 2 vezes (figura 29). A análise de Raio-X não acusou misturas de fase e forneceu $a_0 = 7,88 \text{ \AA}$ para o parâmetro de rede. Este valor está em bom acordo com a literatura⁽¹⁸⁾.

AMPLITUDE DO ECO (UNIDADES ARBITRÁRIAS)

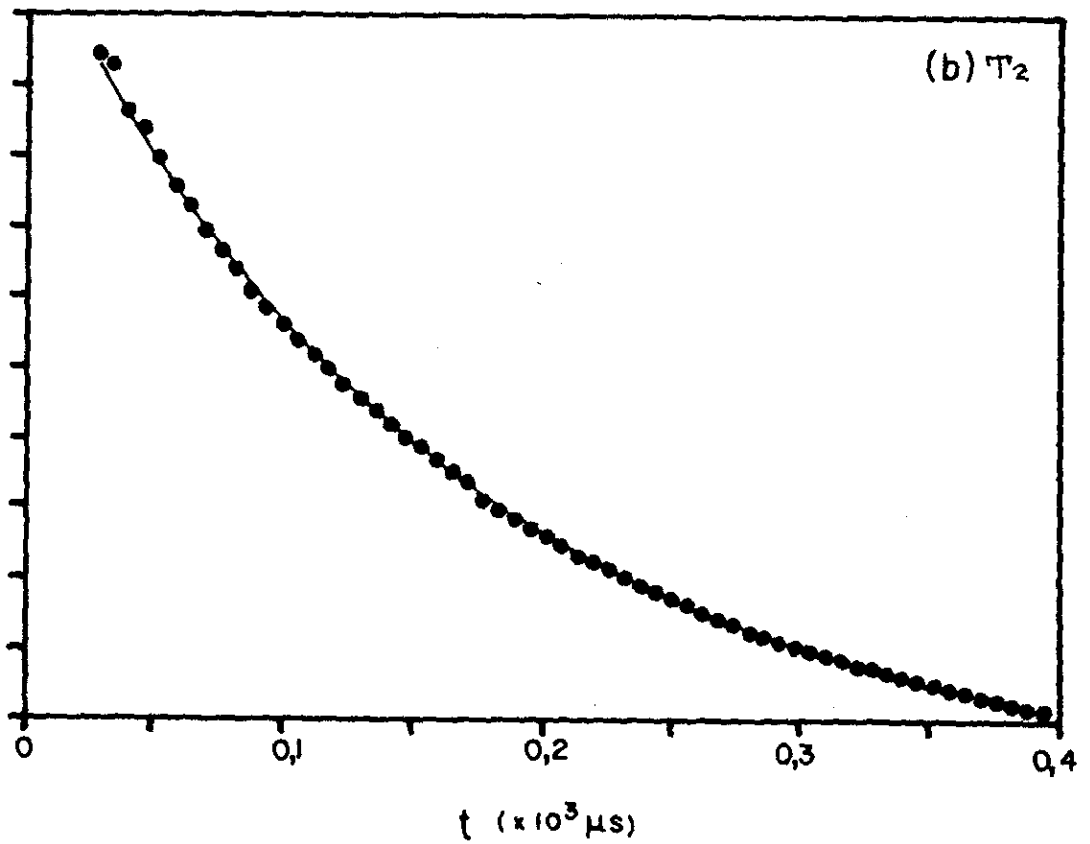
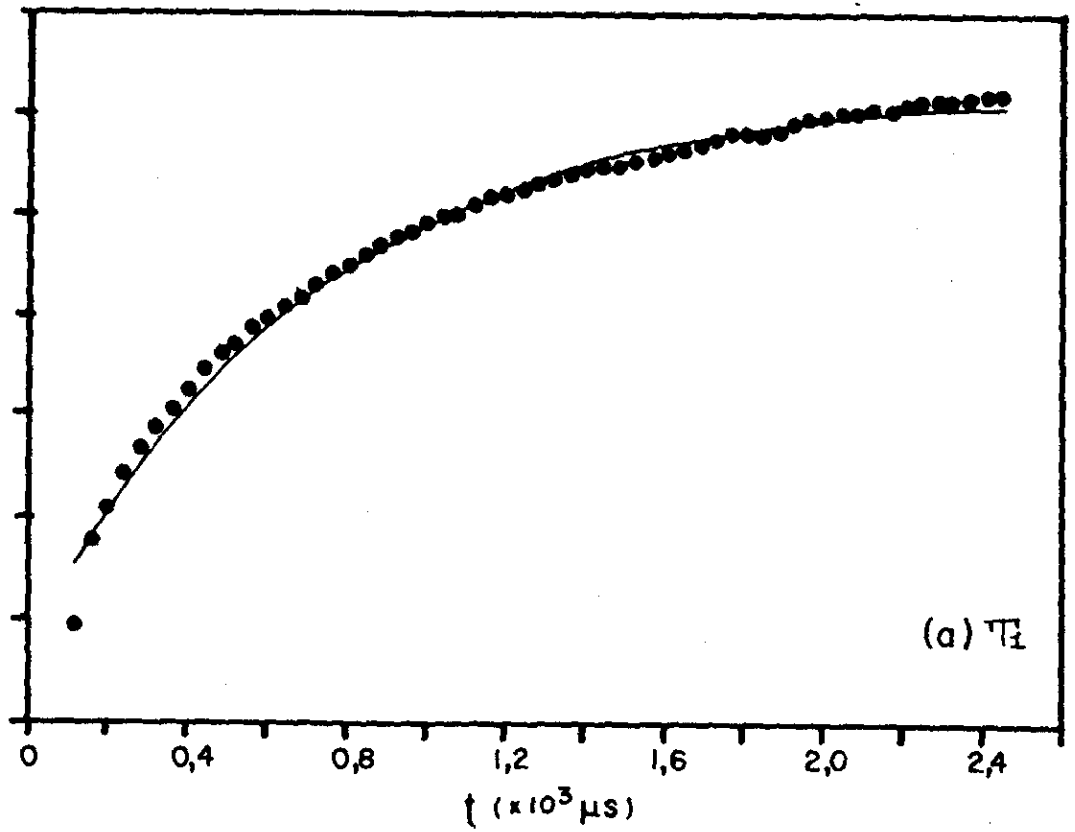


Fig. 24 - Medidas típicas de T_1 e T_2 mostrando os ajustes por exponenciais (Linha contínua)

4. III) Equipamento

4. III. a) Espectrômetro

O espectrômetro em operação no laboratório de RMN do CBPF é uma máquina comercial fabricada pela BRUKER SXP. Como já ficou implícito da primeira seção deste capítulo, trata-se de um espectrômetro pulsado. Abaixo apresentamos o seu diagrama de blocos (Figura 25).

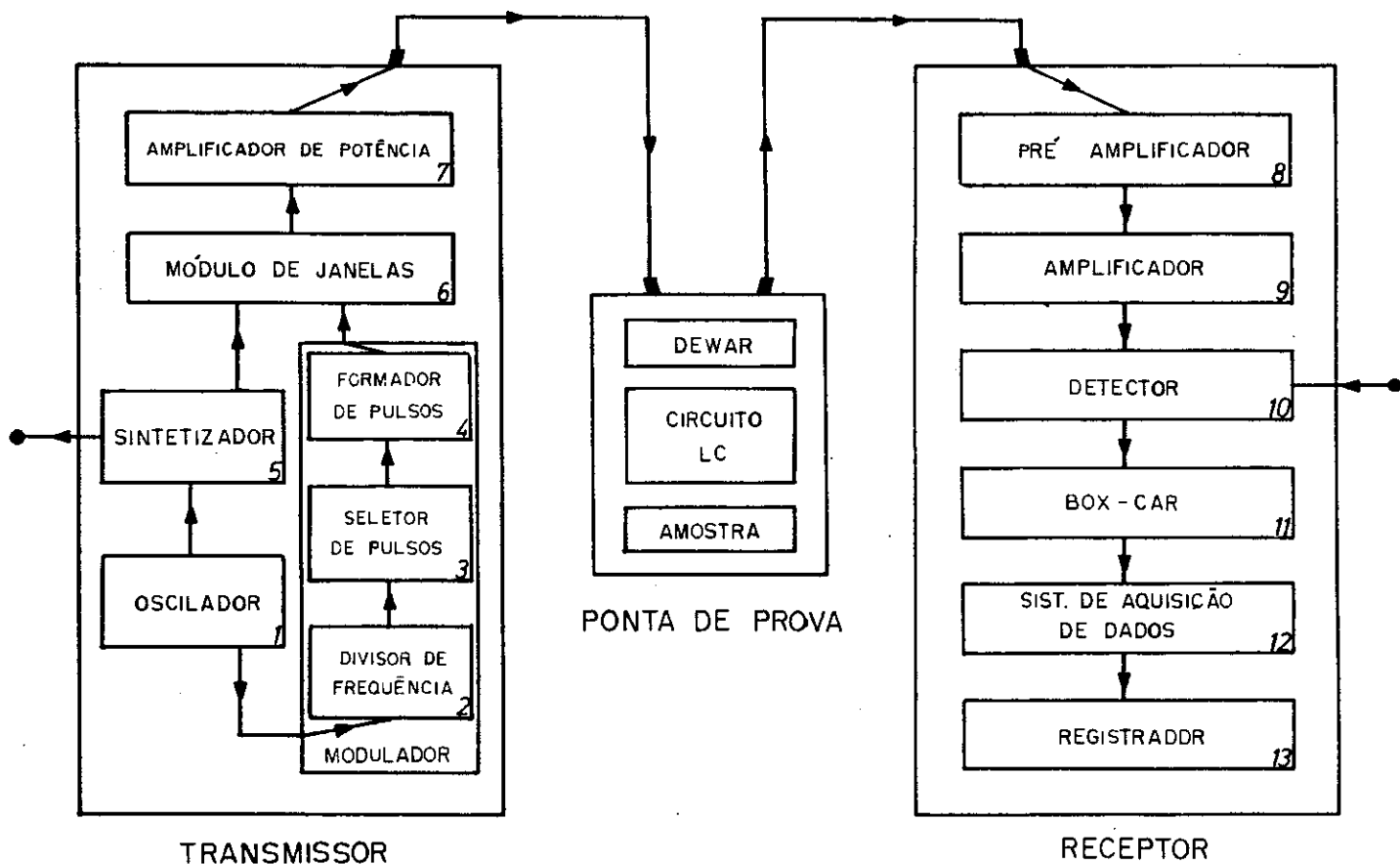


Figura 25 - Diagrama de blocos de espectrômetro de RMN (Nilton Alves, Tese de Mestrado - UFF, 1986)

Sua faixa de frequência é de 5 a 99 MHz. A máquina tem sido modificada, no sentido de se automatizar as experiências, pela Divisão de Informática do CBPF em trabalho conjunto com o

laboratório de RMN deste Centro.

4. III. b) Criostato de Banho

As medidas à temperaturas fixas de 4,2 K e 77 K, hélio e nitrogênio líquidos, respectivamente, foram realizadas mergulhando-se a amostra (inserida na bobina que produz o campo de rf) diretamente na "garrafa" de hélio líquido (no caso de medidas a 4,2 K) ou em um "copo" de nitrogênio líquido (no caso de medidas a 77 K). Como a maioria das medidas à temperaturas fixas foram feitas a 4,2 K, só falaremos deste equipamento. Ele consiste em um cabo coaxial, semi-rígido e de baixa condutividade térmica, que conduz o pulso de rf até a bobina que envolve a amostra (Figura 26). Todo o conjunto é mergulhado no hélio líquido. As bobinas foram confeccionadas com fios de cobre esmaltados. No caso das medidas do espectro do Al (que possui uma banda larga de frequências), uma bobina também de banda larga foi confeccionada. Ela é feita a partir de uma bobina comum que é "pintada" com tinta condutora até que se obtenha uma impedância da ordem de 50 Ω , que é a mesma do resto do sistema. Isto torna a bobina um guia de ondas alargando assim a sua faixa de frequência.⁽³⁹⁾ As medidas no sítio do Gd dispensaram tais bobinas uma vez que seu espectro é relativamente estreito.

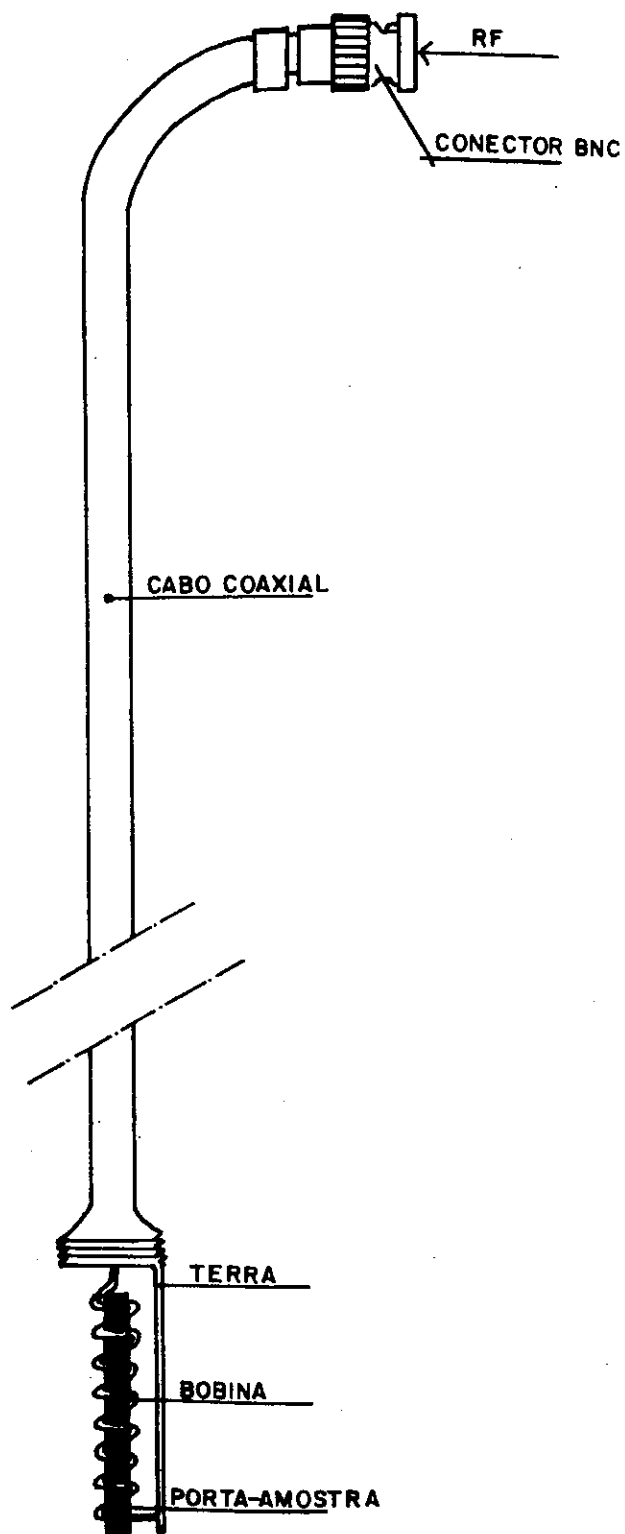


Fig. 26 - Criostato de banho para medidas a 4,2 K.

4. III. c) Criostato de Fluxo

Para medidas com temperaturas variáveis, utilizamos um criostato de fluxo de hélio. O sistema está mostrado na figura 27. Neste caso, a bobina que produz o campo de rf deve ter um diâmetro maior do que aquela do caso anterior, dificultando as medidas no sítio do Gd em virtude do baixo fator de preenchimento que isto acarreta.

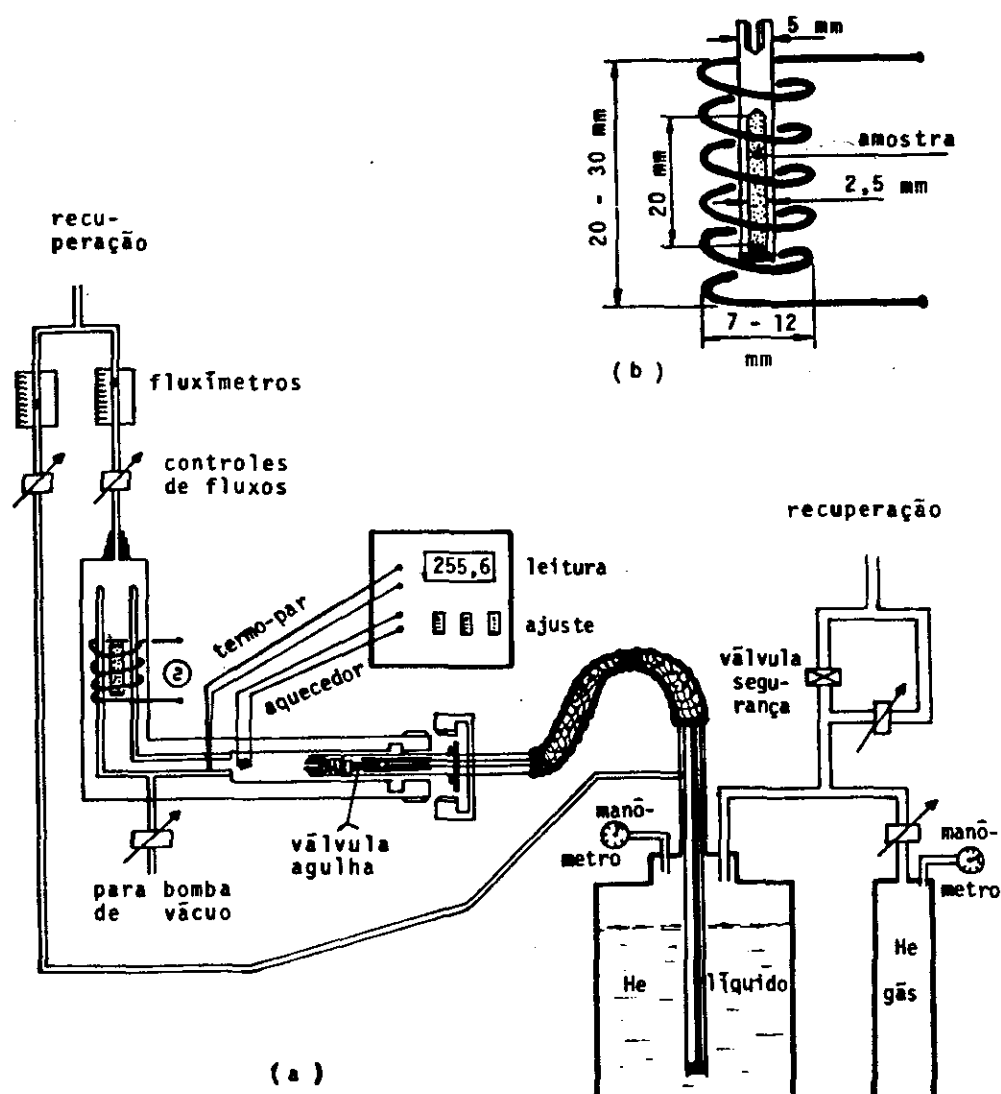


Figura 27 - Criostato de fluxo
(A. C. Barata, Tese de Doutorado - CBPF, 1988)

4. III. d) Aquisição e Processamento de Dados

Uma outra modificação do espectrômetro feita pela DIVI-CBPF foi a implantação de um sistema de aquisição de dados que possibilitou a semi-automatização das medidas. Ele consiste de um microcomputador dedicado de arquitetura 8080, inserido no espectrômetro de RMN e em comunicação com outro microcomputador (o Macunaíma-II) de arquitetura Z-80A. Ambos foram inteiramente confeccionados na DIVI-CBPF. O primeiro faz a aquisição de dados propriamente dita, comanda a separação dos pulsos de rf, realiza operações que eliminam ruídos, etc. O Macunaíma-II é utilizado para rodar os programas que determinam os parâmetros das medidas. Ele também possui capacidade de cálculo se quisermos, por exemplo, fazer algum ajuste de dados. Contudo, os tratamentos de dados são em geral feitos em um PCXT. Um programa de comunicação entre o Mac-II e o PCXT foi desenvolvido afim de se fazer a transferência automática dos dados. Para maiores detalhes técnicos sobre o Mac-II veja referência [25].

C A P Í T U L O - 5

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

RESULTADOS

5.1) Espectroscopia

5.1.a) Sítio do Al

A figura 28a mostra o espectro de RMN do ^{27}Al em GdAl_2 obtido a $T = 4,2$ K. O espectro é composto por duas linhas de ressonância que ocorrem em torno de 49 MHz e 61 MHz. À 77 K as posições das linhas estão em torno de 41 MHz e 51 MHz (fig. 30a). Estas duas linhas correspondem aos dois sítios magneticamente não equivalentes do Al neste composto (veja fig. 17). A intensidade destas linhas depende da amplitude do campo de rf que está sendo aplicado. Um estudo desta dependência mostra que as duas linhas possuem composições diferentes de paredes e domínios (veja seção II).

Apenas para caracterizar o composto, mencionaremos que o sítio do alumínio apresenta interação quadrupolar elétrica não resolvida nos espectros de amostras policristalinas. Esta interação, neste caso, se manifesta através de oscilações na amplitude do eco, medida em função da separação entre os pulsos de rf.⁽¹²⁾ Em nosso caso, estas oscilações podem ser detectadas com grande resolução, como pode ser visto na figura 28b. Dumelow et al.⁽¹⁸⁾ e Bowden et al.⁽¹⁵⁾, fizeram um estudo detalhado destas oscilações e da interação quadrupolar no sítio do Al.

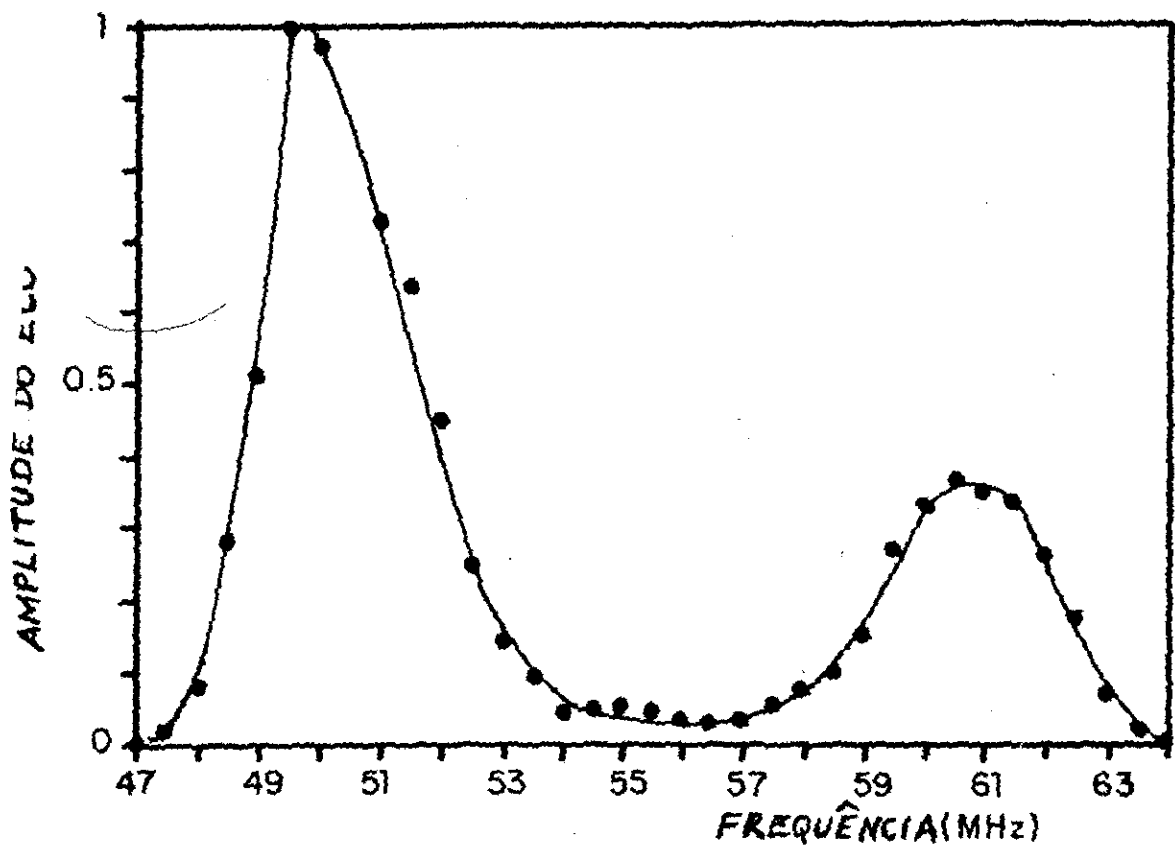


Figura 28 a
 Espectro de RMN do ^{27}Al em GdAl_2 a 4,2 K

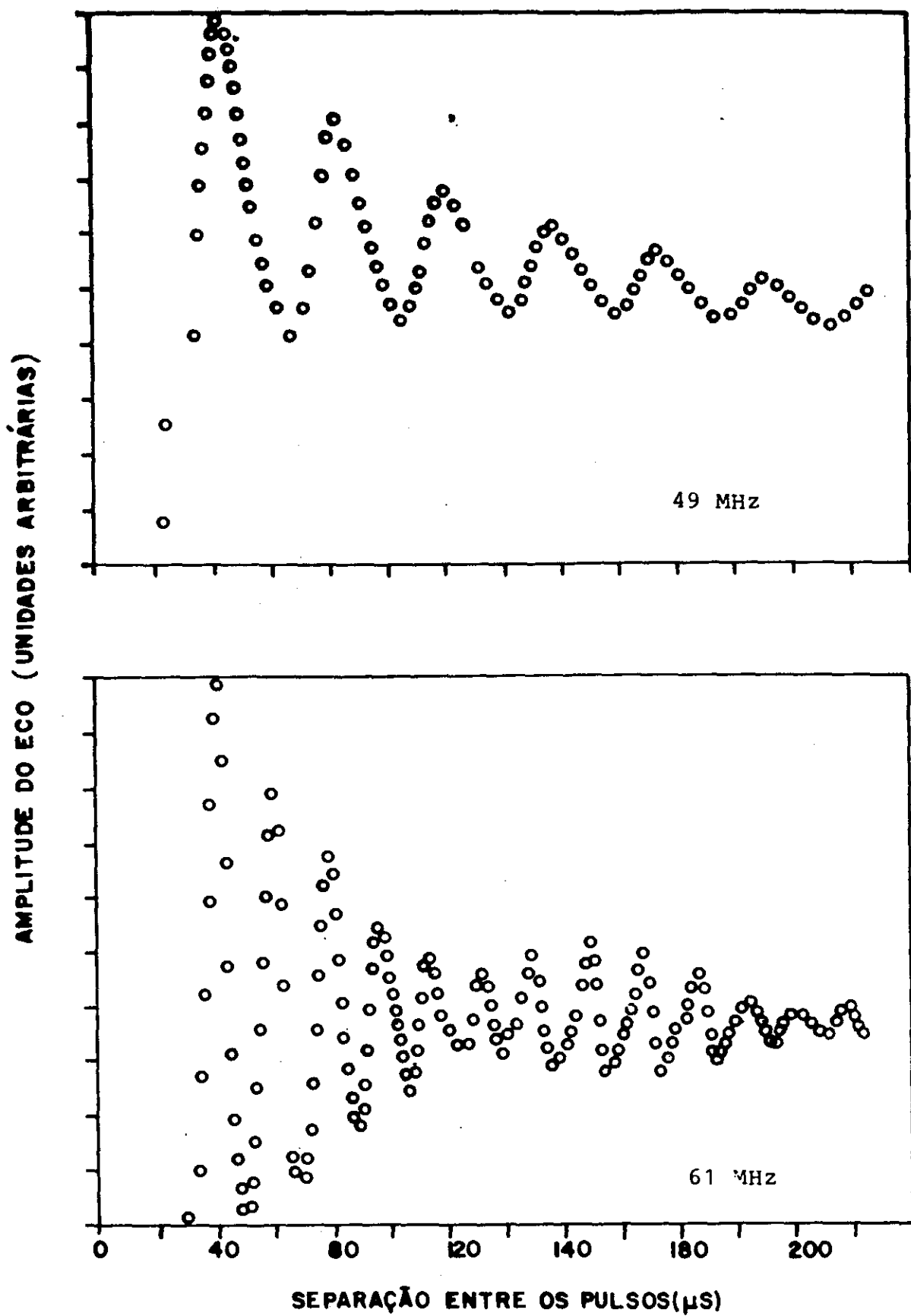


Figura 28 b
 Oscilações quadrupolares nos dois sítios do ^{27}Al em GdAl_2

5.I.b) Sítio do Gd

A figura 29 mostra o espectro do ^{157}Gd no GdAl_2 obtido a 4,2 K para diversos níveis de potência do campo de rf. Estes valores de potência foram obtidos a partir da leitura das amplitudes dos pulsos no osciloscópio. As características gerais do espectro são: uma linha central em torno de 27 MHz e duas linhas satélites ocorrendo em torno de 26,3 MHz e 27,8 MHz. Estes satélites são devidos à interação quadrupolar elétrica existente no sítio do Gd neste composto. A figura 30b mostra o mesmo espectro obtido a 77 K. Neste caso, temos a linha central em torno de 21,7 MHz e os dois satélites quadrupolares a $\approx 21,2$ MHz e $\approx 22,2$ MHz. Notamos que a aparência geral do espectro muda com a temperatura. A meia largura da linha central é da ordem de 0,3 MHz. O desdobramento quadrupolar, $2\Delta\nu_Q$, passa de $\approx 1,5$ MHz a 4,2 K para $\approx 1,0$ MHz a 77 K e os satélites tornam-se assimétricos. Embora as medidas a esta última temperatura sejam dificultadas pelo decréscimo da amplitude do sinal, outros espectros foram obtidos e estas características gerais parecem se manter.

As linhas contínuas da figura 29 representam um ajuste de três curvas gaussianas, o qual forneceu os seguintes valores:

POTÊNCIA (W)	POSIÇÃO (MHz)	MEIA LARGURA (MHz)
20	26,27	0,71
	27,03	0,24
	27,81	0,71
35	26,29	0,71
	27,02	0,25
	27,75	0,68
50	26,23	0,74
	27,05	0,23
	27,79	0,75

Notamos que a forma do espectro a 4,2 K praticamente não muda com a potência do campo de rf. Apenas os satélites quadrupolares parecem se deformar. Não podemos afirmar, contudo, se estas mudanças são significativas.

5.II) Dependência da Magnetização Transversal com a Amplitude do Campo de RF.

5.II.a) Sítio do Al

A figura 31a mostra a dependência da amplitude do eco de spins, medida nos dois sítios do Al, em função da intensidade do campo de rf, B_1 , em Gauss. Esta figura é fundamental para a interpretação dos resultados deste trabalho. Dela vemos que a primeira linha do alumínio satura para uma potência menor do que a que é necessária para saturar a segunda linha. Da relação,

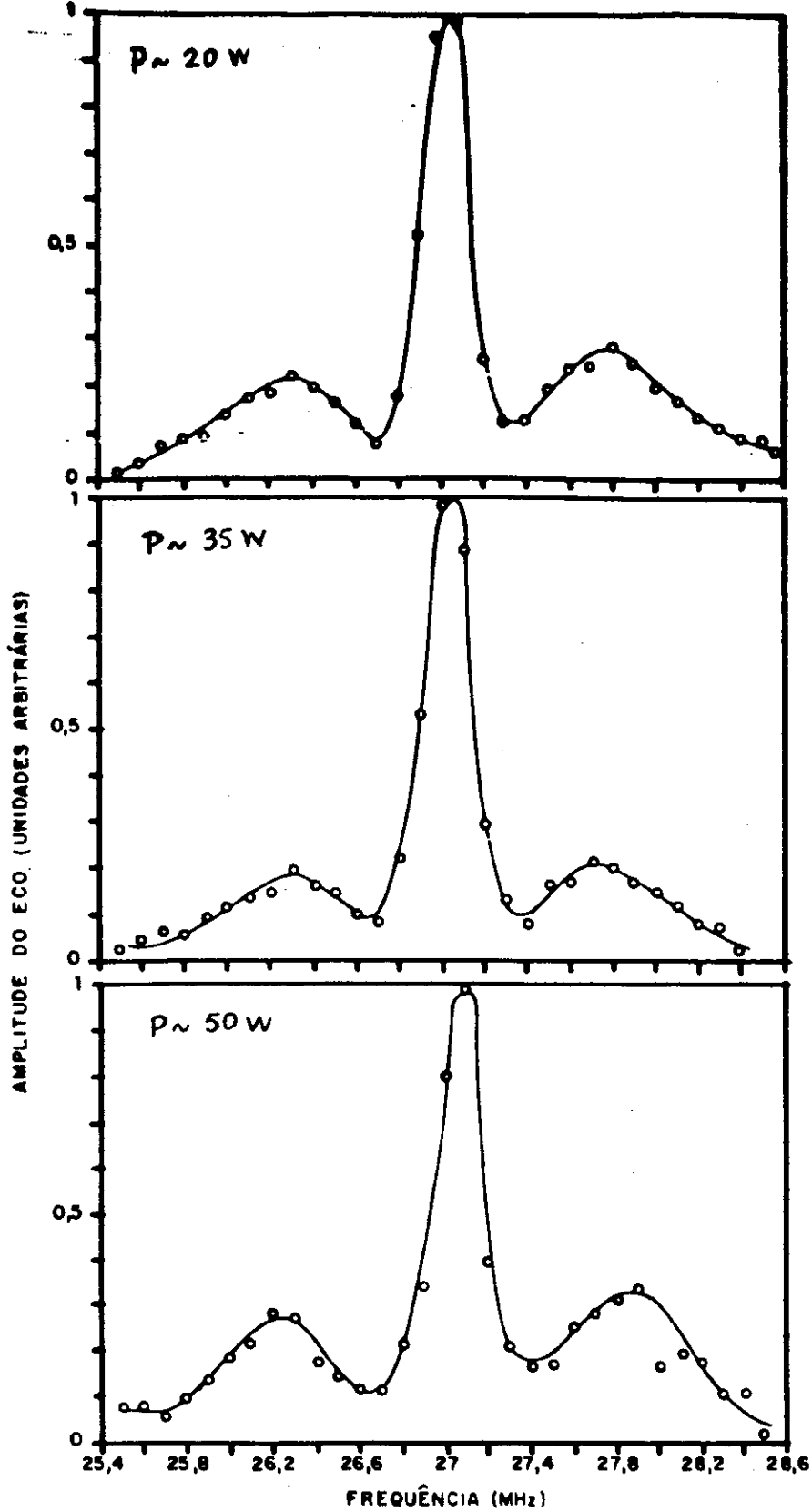


Figura 29

Espectros do ^{157}Gd em GdAl_2 a $4,2\text{ K}$ para diversos níveis de potência do campo de radio-freqüência.

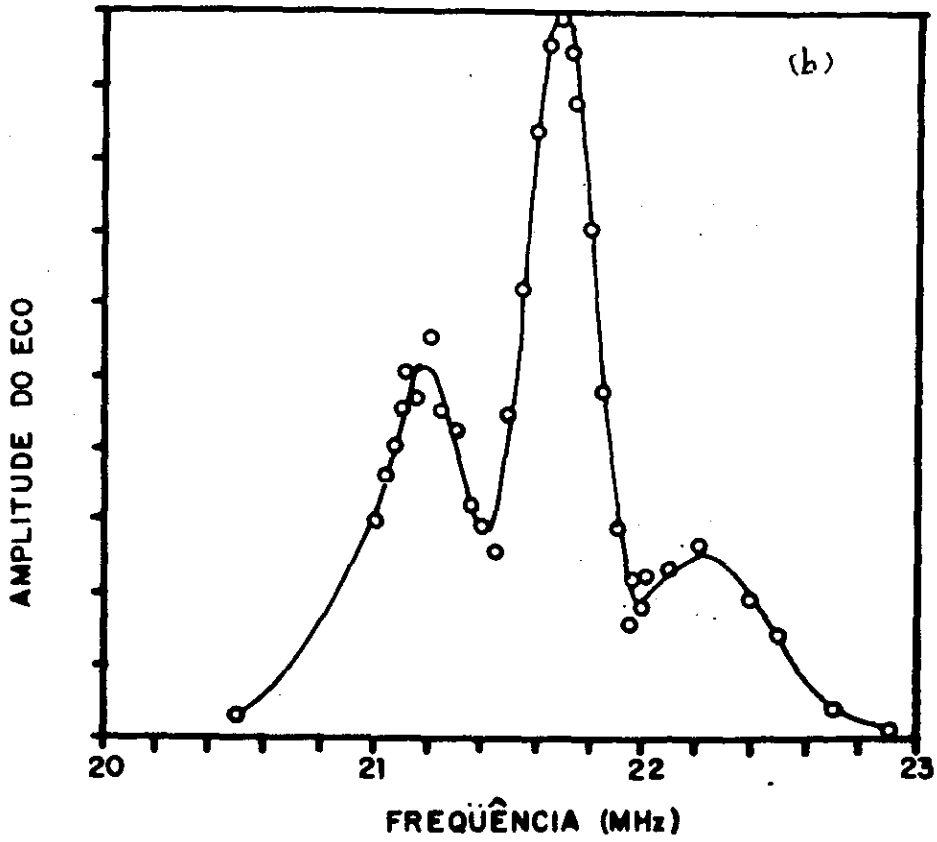
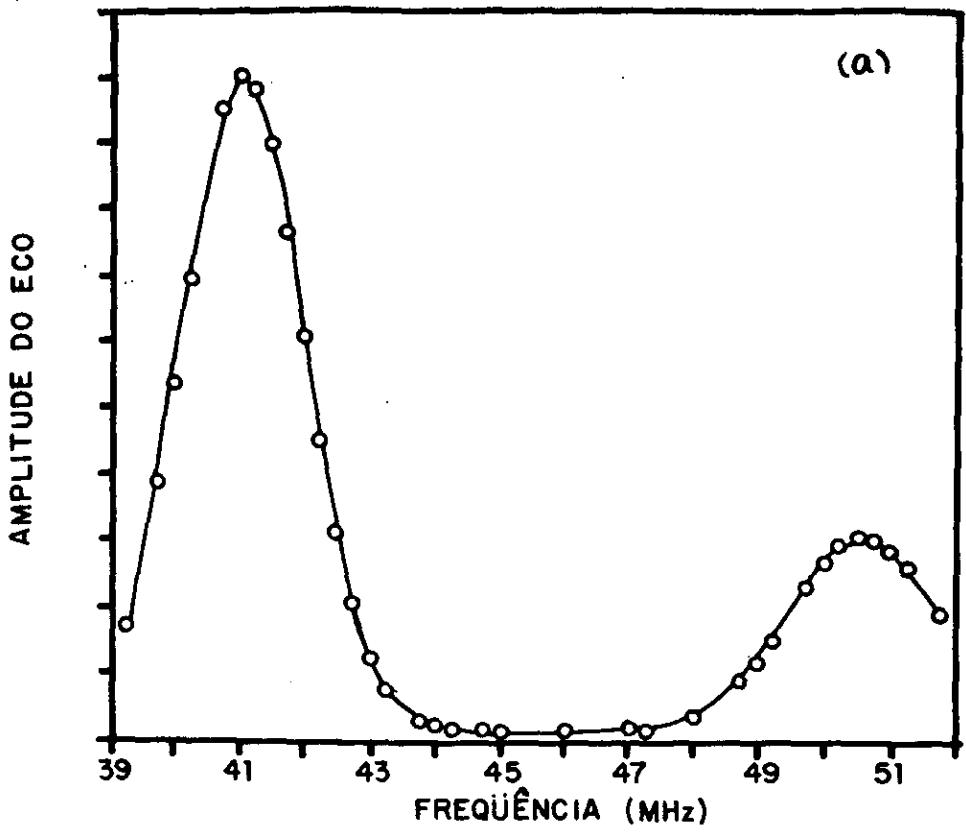


Figura 30
 Espectros do ^{27}Al (30.a) e do ^{157}Gd (30.b) a 77K

$$\eta\gamma B_1 \tau = 2\pi/3$$

que é o valor do ângulo em que o eco é máximo (veja seção 2.III.e), vemos que B_1 menor implica em η maior de modo a se manter o mesmo ângulo. Esta figura então sugere que a primeira linha do alumínio é proveniente *principalmente* de núcleos que se encontram nas paredes de Bloch, enquanto que a segunda linha é *predominantemente* devida a núcleos dos domínios. Frizamos as palavras *principalmente* e *predominantemente* devido ao fato de haver uma mistura de contribuições para estas duas linhas, como é sugerido pelas medidas de relaxação em função da potência do campo de rf (veja seção 5.III). Usando $B_1 \approx 4$ Gauss, encontramos $\eta \approx 830$, em boa concordância com Bowden et al.⁽¹⁴⁾ que encontraram $\eta \approx 800$.

Como foi mencionado na seção 2.III.e, o valor de η está relacionado à anisotropia do material. Quanto maior a anisotropia, mais estreitas serão as paredes de Bloch, e, segundo a equação 2.24, maior será η no centro da parede. A figura 32 consiste na mesma experiência anterior feita para diversos valores de temperatura (incluindo a curva para $T = 4,2$ K), medidas na primeira linha do Al. Notamos que o campo de rf necessário para que o eco atinja seu valor máximo a uma dada temperatura, $B_1(\text{máx})$, aumenta com a temperatura, correspondendo a um decréscimo de η . Esta variação de η deve estar em parte relacionada ao alargamento das paredes, ou seja, o sistema se torna mais isotrópico com o aumento da temperatura. Contudo, a variação da largura da parede não deve seguir diretamente a variação de η uma vez que esta última depende também do campo hiperfino que é uma função de T . Em nosso caso, a variação do campo hiperfino é pequena nesta faixa de

temperatura (veja figura 35).

Burd e Lee⁽²⁸⁾ mediram as constantes de anisotropia do $GdAl_2$ e encontraram que $-K_1$ aumenta na faixa de 0 a 50 K, enquanto $-K_2$ permanece aproximadamente constante nesta faixa. Um aumento da constante de anisotropia pode corresponder, segundo o modelo simplificado que usamos para avaliar a largura da parede (pag. 88), a um estreitamento das paredes de Bloch, de modo que teríamos um aumento de η nesta faixa de temperatura.

5.II.b) Sítio do Gd

A figura 31 b mostra a dependência da amplitude do eco em função do campo de rf medida no sítio do Gd. A experiência foi feita para três valores de τ : 0,5 μs , 1,0 μs e 2,0 μs . Notamos como a posição do máximo se desloca para a esquerda quando o valor de τ é aumentado. Isto pode ser facilmente compreendido através da expressão $\gamma\eta B_1\tau = 2\pi/3$ que é o valor do ângulo de giro associado ao máximo valor do eco. Vemos que se τ dobra, B_1 deve se reduzir à metade a fim de manter o ângulo constante. Desta figura avaliamos $\eta(Gd) \approx 1600$.

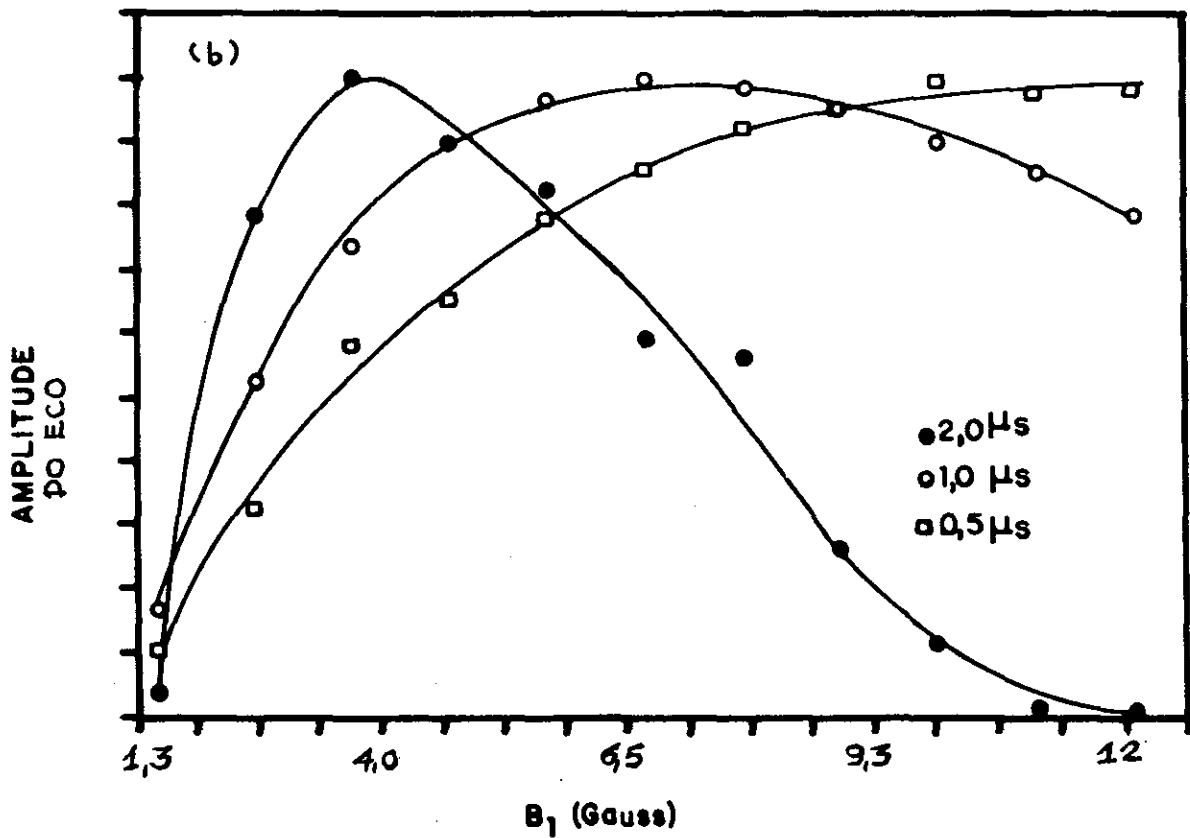
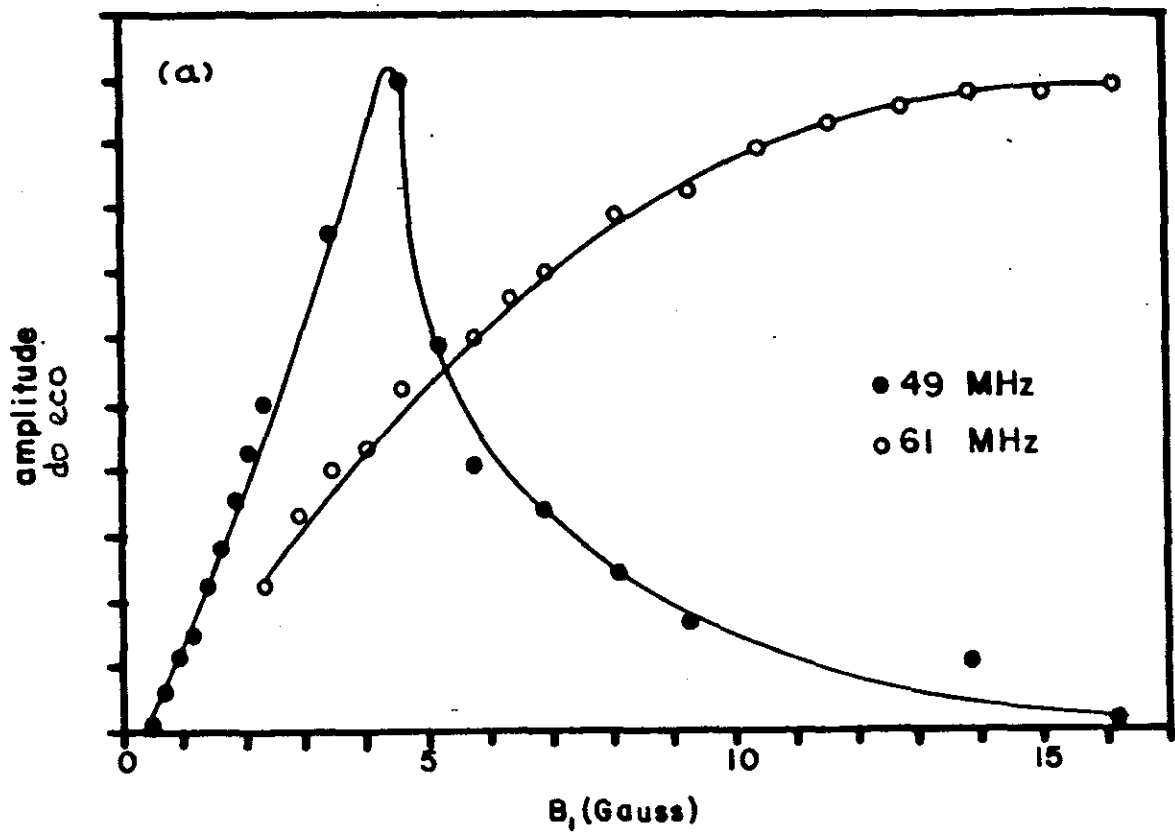


Figura 31

Dependência da amplitude do eco de spins com a intensidade do campo de rf medida nos dois sítios do Al e no sítio do Gd à 4,2 K.

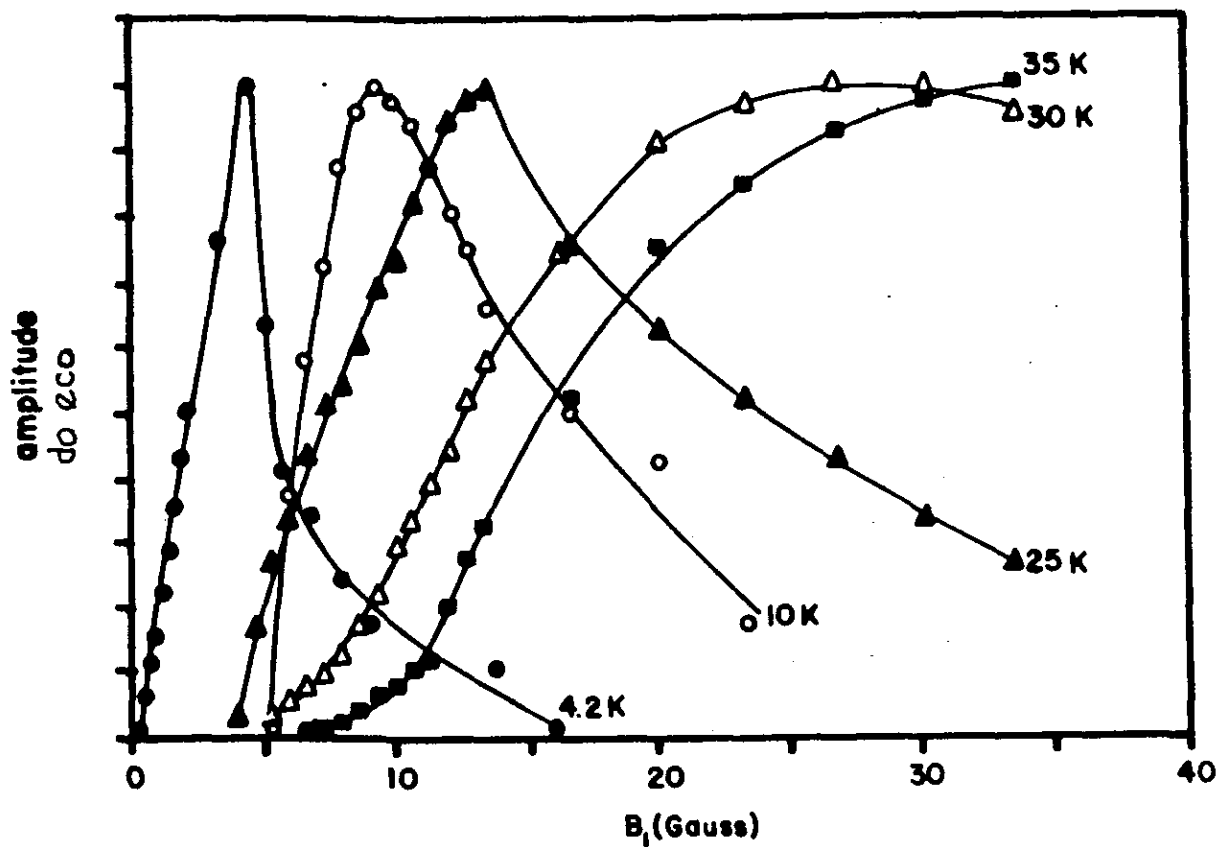


Figura 32

Amplitude do eco de spins versus intensidade do campo de rf medida na primeira linha do Al para diversos valores de temperatura.

5.111) Tempos de Relaxação em Função da Potência do Campo de RF

A figura 33 mostra a dependência do tempo de relaxação spin-rede, T_1 , em função da potência do campo de rf, medidos em ambos os sítios do Al (33a e 33b) e no sítio do ^{157}Gd (33c). Como podemos observar, T_1 tende a um valor de saturação, que foi obtido ajustando-se os pontos experimentais com uma função do tipo

$$T_1(p) = T_0(1 - e^{-p/p_0}) + T_0'$$

Os valores encontrados neste ajuste foram os seguintes:

ω (MHz)	T_1^{sat} (ms)
27,0	$\approx 7,5$
49,5	$\approx 1,1$
61,5	$\approx 3,9$

Talvez a característica mais importante destas curvas é o fato de o tempo de relaxação no primeiro sítio do Al ser sempre menor do que no segundo sítio. Notamos também o fato destas curvas não serem simplesmente retas paralelas ao eixo horizontal. Isto pode ser interpretado em termos da distribuição de tempos de relaxação e das misturas de contribuições de paredes e domínios em

ambas as linhas.

As medidas de T_2 em função da potência (mostradas na figura 34) revelam o mesmo comportamento. O ajuste dos pontos experimentais forneceu os seguintes valores para T_2^{sat} :

ω (MHz)	T_2^{sat} (ms)
27,0	$\approx 1,50$
49,5	$\approx 0,19$
60,5	$\approx 0,52$

5. IV) Taxas de Relaxação em Função da Temperatura no Sítio do Al.

A figura 36a mostra a dependência da taxa de relaxação longitudinal, T_1^{-1} em função da temperatura medida nos dois sítios do alumínio. Para fazermos estas medidas a dependência da posição da linha central com a temperatura foi levantada em ambos os sítios do Al como mostram as figuras 35a e 35b. As linhas contínuas são ajustes lineares que forneceram $(1,8 \pm 0,3) \times 10^{-5} \mu s^{-1} K^{-1}$ e $(1,2 \pm 0,6) \times 10^{-5} \mu s^{-1} K^{-1}$ para os coeficientes angulares das retas no primeiro e segundo sítio, respectivamente. Observamos também que a taxa de relaxação é sempre maior na primeira linha, como ocorre no caso das medidas em função da potência do campo de rf. As medidas de T_2 em função de T apresentam estas mesmas características gerais (figura 36b).

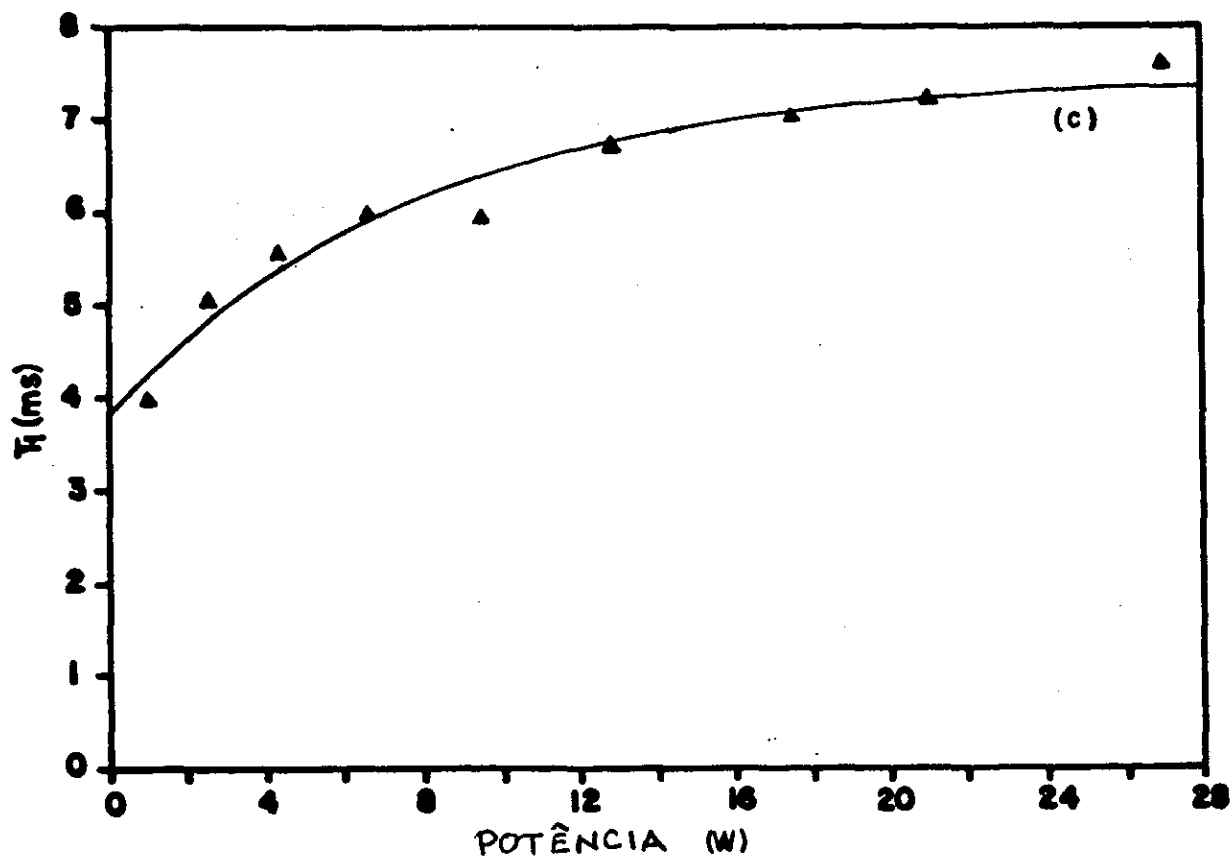
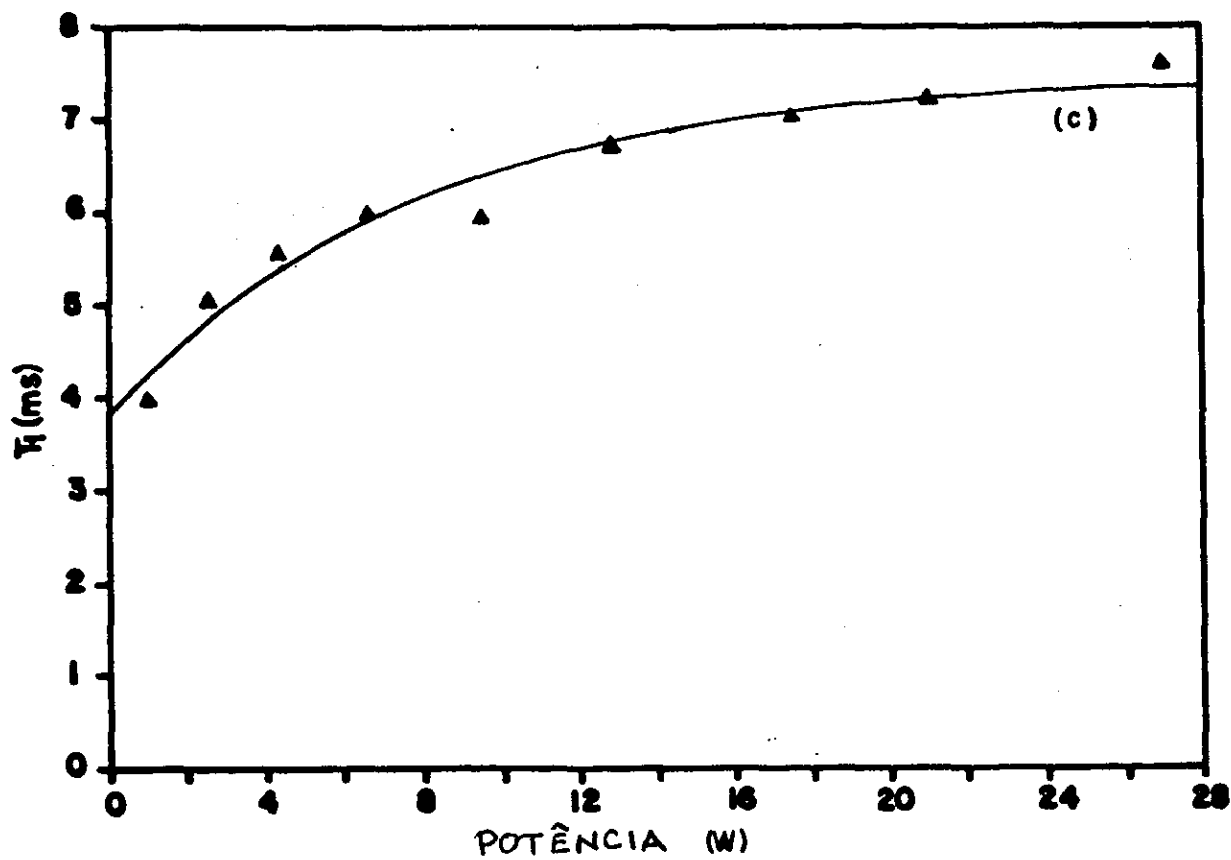
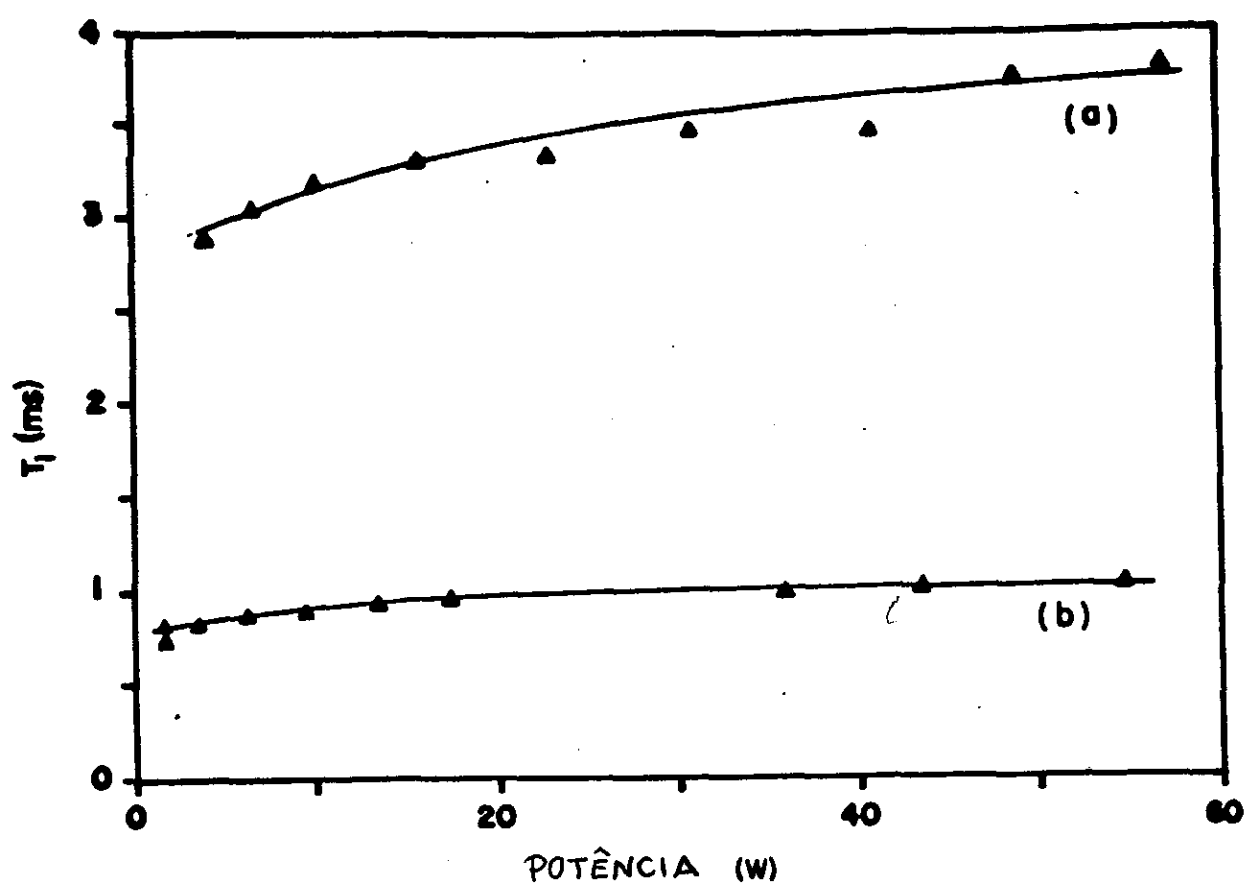


Figura 33

Dependência do tempo de relaxação spin-rede com a potência do campo de rf medido nos dois sítios do Al (33.a e b) e no sítio do Gd (33.c)

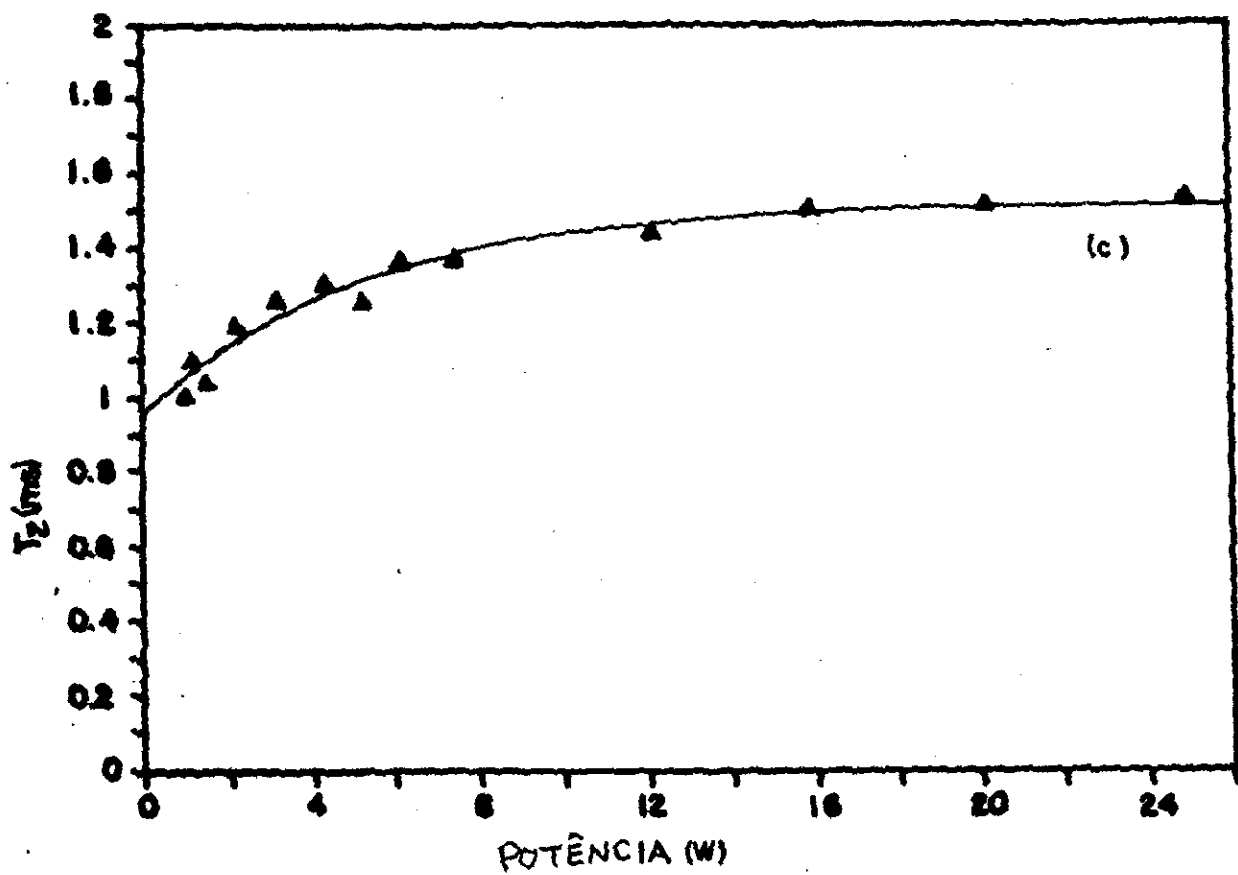
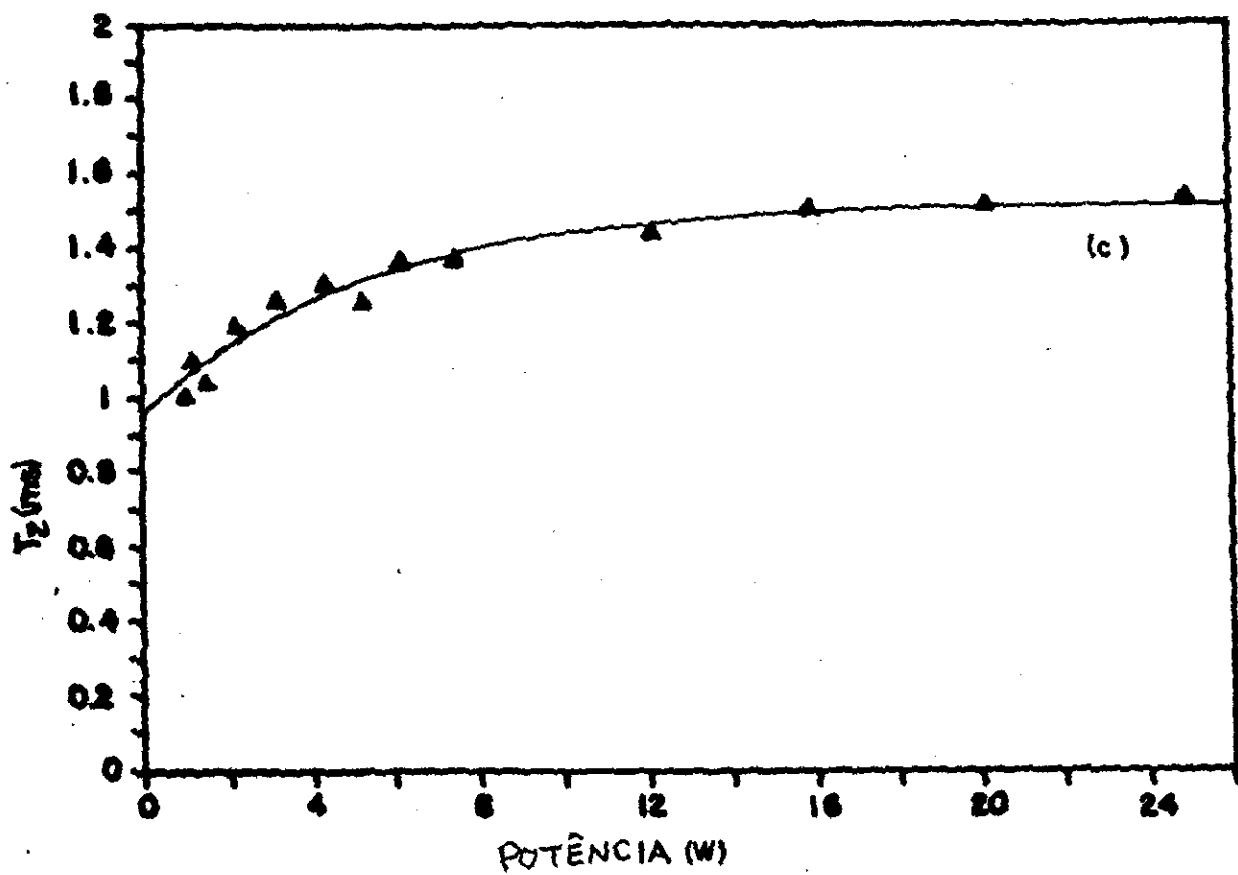
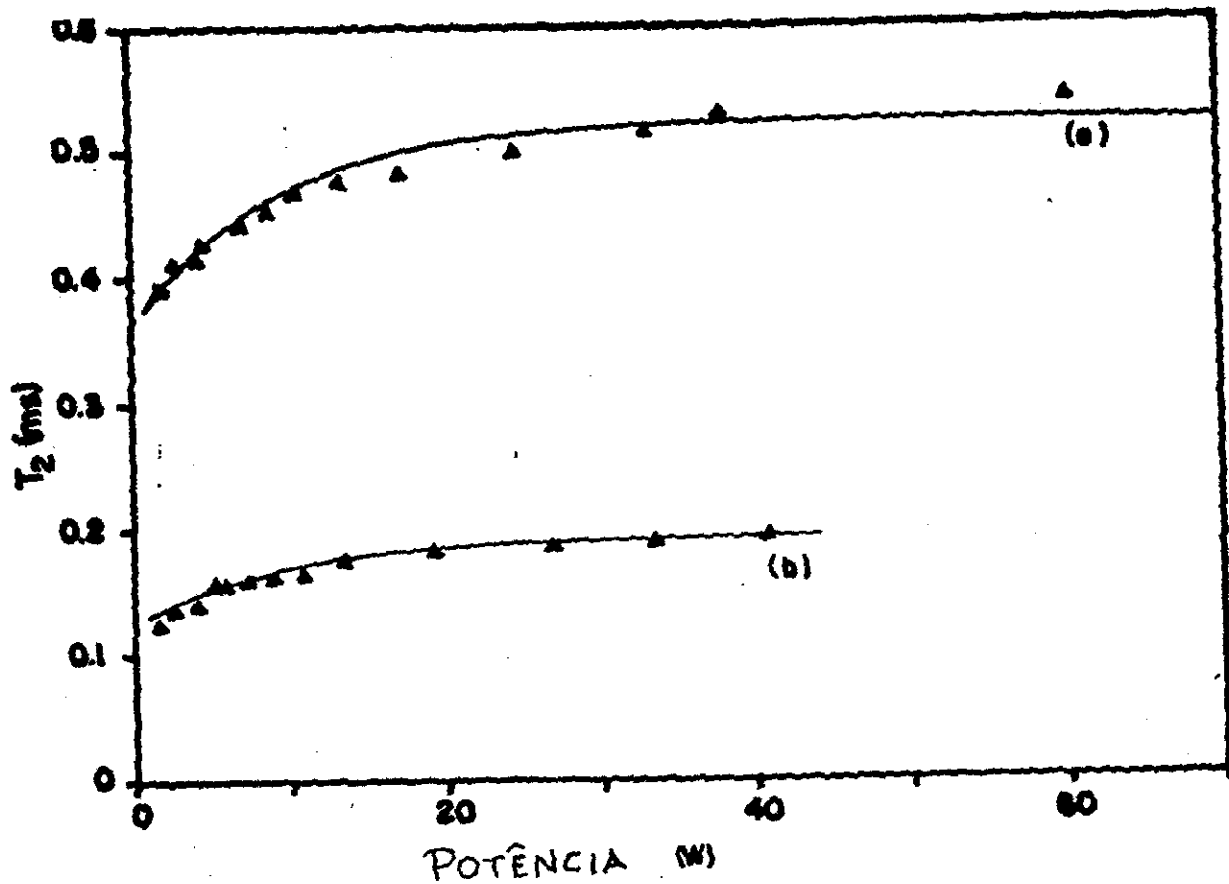


Figura 34

Dependência do tempo de relaxação spin-spin com a potência do campo de rf medido nos dois sítios do Al (34.a e b) e no sítio do Gd (34.c)

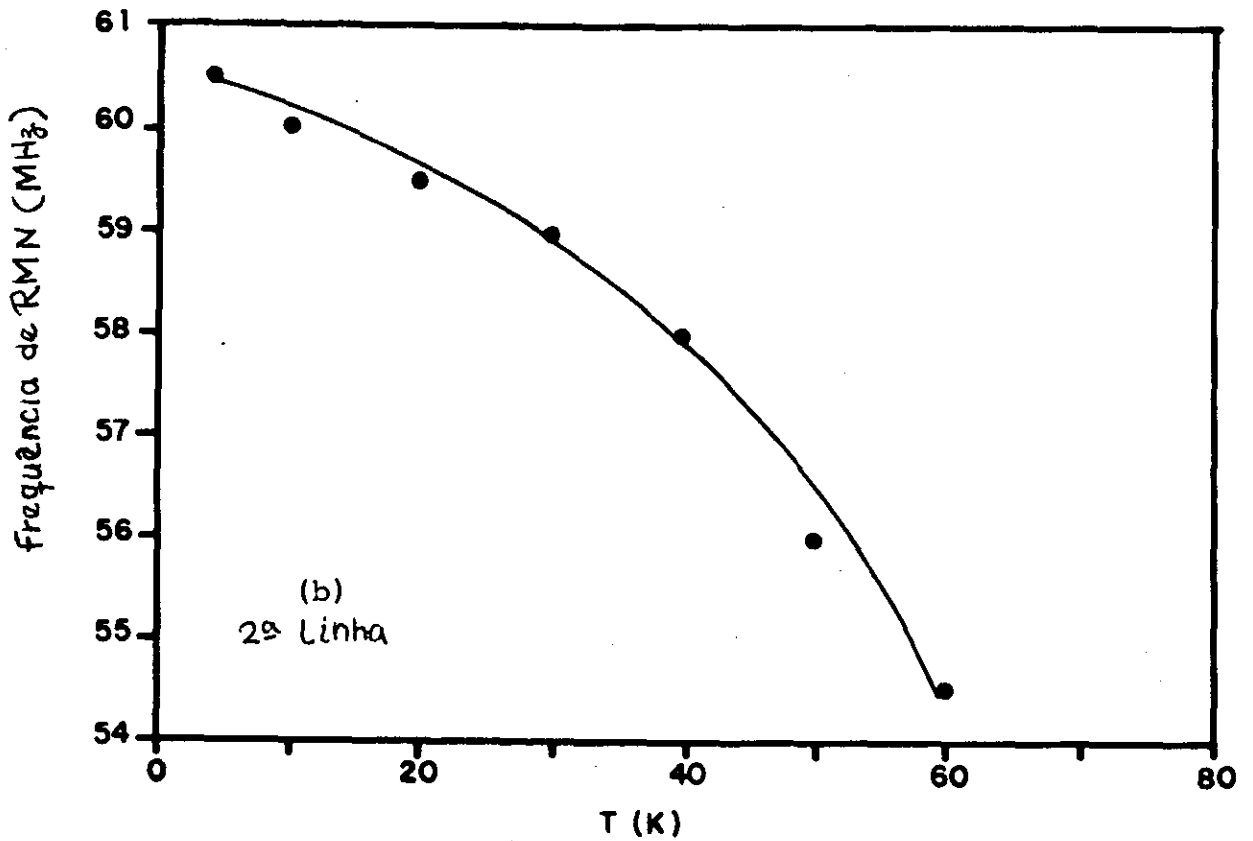
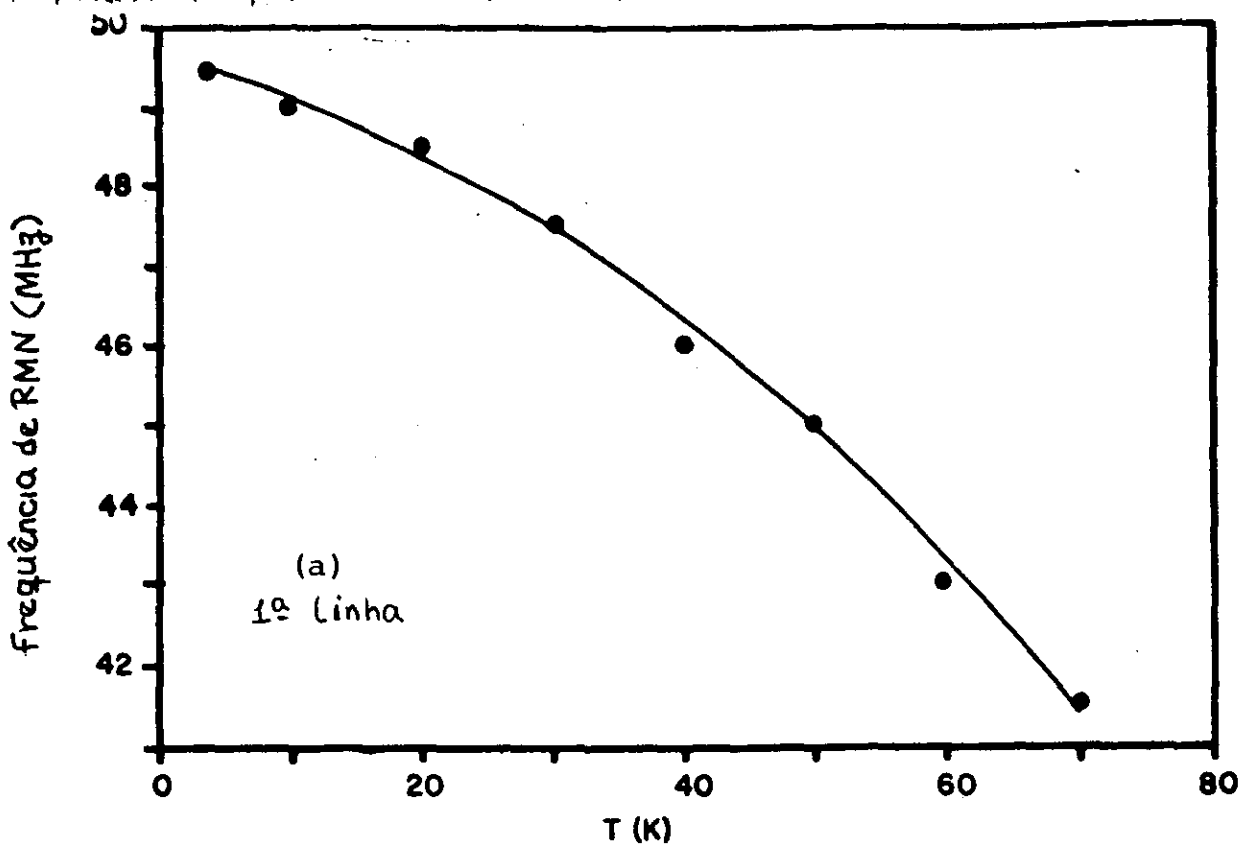


Figura 35

Dependência da frequência de RMN com a temperatura medida nas duas linhas do Al (a: 1ª linha e b: 2ª linha).

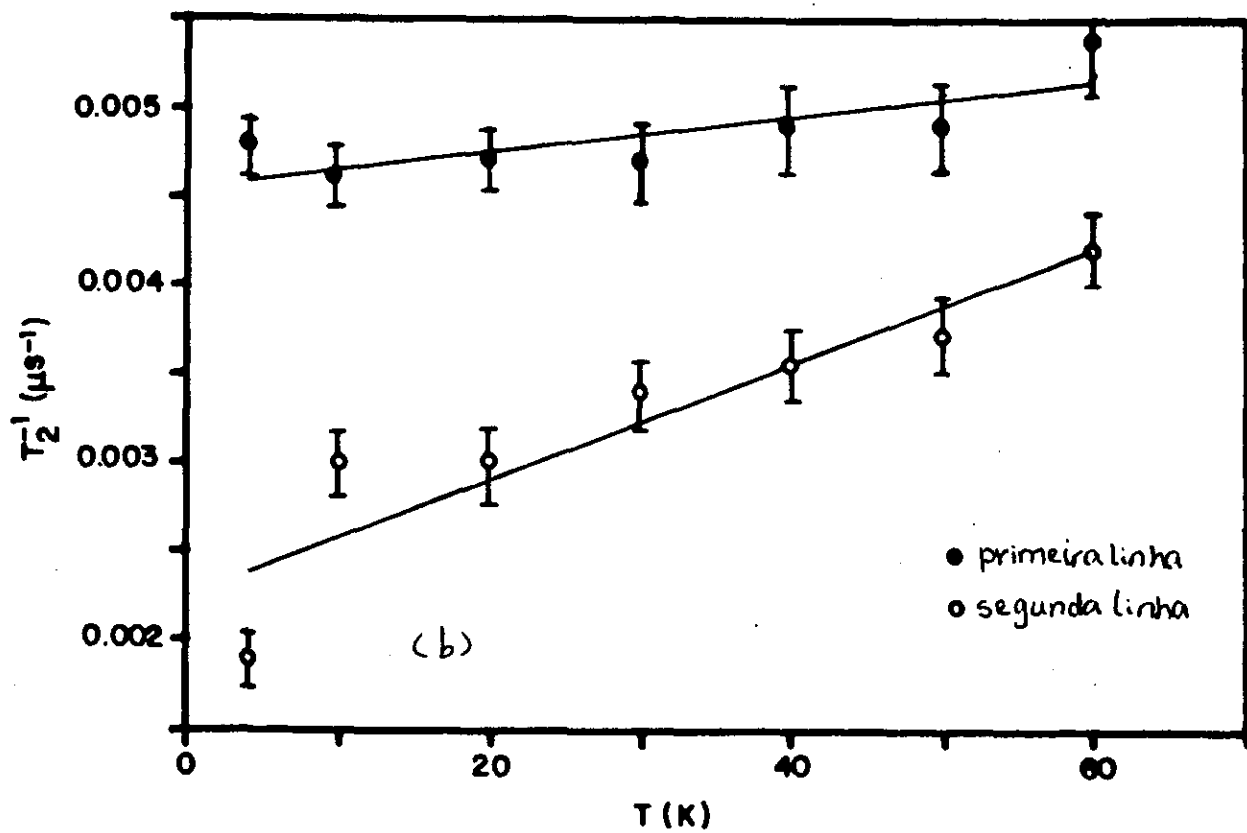
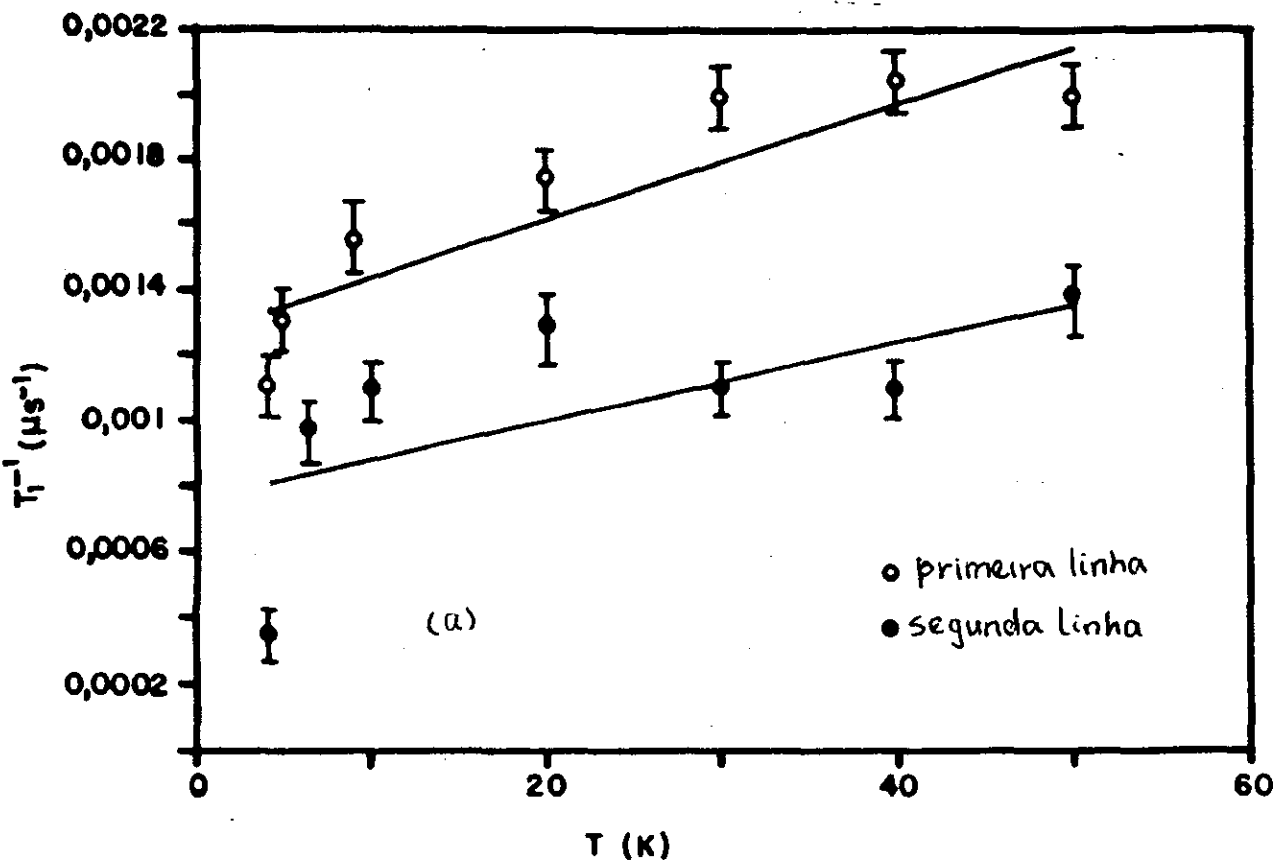


Figura 36

Dependência das taxas de relaxação longitudinal e transversal, $1/T_1$ (a) e $1/T_2$ (b) medida nos dois sítios do Al.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O espectro do ^{27}Al possui, de uma maneira geral, as mesmas características encontradas na literatura. Shamir e Kaplan⁽²⁹⁾ encontraram duas linhas, uma em torno de 49 MHz e a outra em torno de 60 MHz. Este espectro é menos resolvido que o nosso (pag. 68) na região de frequência entre as duas linhas. Miles et al.⁽³⁴⁾ encontraram as linhas em torno de 49 MHz e 61 MHz. Seu espectro apresenta uma meia-largura da ordem de 8 MHz na primeira linha, enquanto que no nosso esta meia-largura é da ordem de apenas 2 MHz. Dumelow e Riedi⁽⁴⁰⁾ encontraram 49,5 MHz e 61 MHz para as posições da primeira e segunda linhas, respectivamente. Estes autores usaram um monocristal de GdAl_2 e puderam observar o desdobramento quadrupolar diretamente no espectro do ^{27}Al , com grande resolução no caso da segunda linha. As posições das duas linhas são as mesmas, tanto no monocristal quanto na amostra policristalina.

O espectro do ^{157}Gd nem sempre apresenta os desdobramentos quadrupolares resolvidos. Dormann et al.⁽⁴¹⁾ mostraram que a resolução destes satélites é função da preparação da amostra. Eles encontraram uma separação entre os dois satélites quadrupolares, $2\Delta\nu_Q$, igual a $1,479 \pm 0,054$ MHz, enquanto que em nosso caso $2\Delta\nu_Q \approx 1,5$. De fato, a resolução dos satélites quadrupolares no espectro do ^{157}Gd , além da análise por Raios-X, foi um critério utilizado para a avaliação da qualidade da amostra.

De acordo com o que foi exposto na seção 2.II.e, podemos, em princípio, selecionar as regiões da amostra que estamos excitando

(paredes ou domínios) mediante o controle da amplitude do campo de rf. Se pudermos caracterizar paredes e domínios através de uma medida do fator de aumento, η , ou seja, se dissermos que η maior refere-se às paredes e η menor aos domínios, então, de acordo com a figura 31 a primeira linha do Al tem sua principal contribuição devida a núcleos que se encontram nas paredes, enquanto que a segunda linha é principalmente devida a núcleos que se encontram nos domínios. Dasquelas figuras avaliamos $\eta(\text{paredes}) \approx 830$ e $\eta(\text{domínios}) \approx 300$. O primeiro valor está em bom acordo com o resultado de Bowden et al.⁽¹⁵⁾ que encontraram $\eta(\text{parede}) \approx 800$. Estes autores também mencionam o fato de que o fator de aumento não difere muito nas paredes e nos domínios deste composto.

O fator de amplificação de rf medido no sítio do Gd é proporcional ao campo hiperfino sentido pelo núcleo. Isto explica em parte o fato deste ion apresentar um fator de aumento maior do que aquele encontrado na primeira linha do Al. Berthier et al.⁽²⁰⁾ mediram o fator de aumento do Dy em função de sua concentração, x , no composto $\text{Dy}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_2$. Eles encontraram que, quando $x \rightarrow 1$, $\eta(\text{Dy}) \approx 10^5$. Supondo que os sinais do Dy e do Gd são provenientes da mesma região, a razão entre os fatores de amplificação nos dois sítios deve ser igual à razão entre os campos hiperfinos (desprezando-se variações na mobilidade das paredes, etc). Do trabalho de Berthier et al.⁽²⁰⁾, estimamos $H_{\text{hf}}(\text{Dy}, x = 0,95) \approx 7500$ kGauss, de modo que $\eta(\text{Gd}) = [H_{\text{hf}}(\text{Gd})/H(\text{Dy})]\eta(\text{Dy}) = (170/7500) \times 100000 \approx 2200$ que é da ordem do valor experimental encontrado em nossas medidas.

Com este modelo, torna-se fácil interpretar as medidas dos tempos de relaxação nos dois sítios do Al. O fato de T_1 e T_2 serem

diferentes está relacionado à participação das paredes nos processos de relaxação. Esta contribuição das paredes para a relaxação foi sugerida por Weger em 1962⁽²⁵⁾ quando este estudou a relaxação spin-rede no Fe, Ni e Co. Segundo ele, a não exponencialidade na forma do decaimento é um indício de que o processo de relaxação ocorre dentro das paredes. Estas idéias são compatíveis com o modelo de M. B. Stearns⁽²⁷⁾ que sugere uma distribuição de tempos de relaxação dentro das paredes para explicar seus resultados. Segundo ela, dentro de uma parede não temos um único tempo de relaxação, mas uma função $T_1(x) = T_{10} \cosh^2(x)$, onde x é a posição do núcleo dentro da parede. Este modelo prevê um decaimento não exponencial, uma vez que o pulso de rf não excita uma fatia infinitesimal da parede. Esta mistura de tempos de relaxação e mais a mistura de contribuições para os sinais de RMN poderiam explicar as variações dos tempos de relaxação com a potência do campo de rf obtidos neste trabalho (figuras 33 e 34).

Este modelo de mistura de tempos de relaxação suscita a seguinte questão: a quais destes tempos correspondem os números obtidos nos ajustes que aparecem em nossas curvas de decaimento (por exemplo, aquelas mostradas na fig. 24) ? De fato, nos ajustes dos pontos experimentais, observamos que em alguns casos somente uma exponencial não se ajustava muito bem às medidas. Contudo, na maioria dos casos o desvio era muito pequeno, de modo que o valor obtido era, se podemos assim dizer, um valor médio dos tempos de relaxação ponderado pelo peso de cada componente. Duas destas curvas, com os respectivos ajustes, estão mostradas no capítulo 4 (fig. 24), onde descrevemos as técnicas

experimentais utilizadas neste trabalho.

Finalmente, as medidas de relaxação em função de T no sítio do Al fornecem taxas de decaimento (T_1^{-1} e T_2^{-1}) sempre maiores no caso da primeira linha. Mais uma vez este fato é atribuído ao movimento das paredes no processo. No ajuste dos pontos experimentais da figura 38, fomos guiados pela idéia de que em um dado sítio do Al a participação de elétrons de condução deve ser importante na relaxação spin-rede. Para testarmos esta hipótese, lembramos que no processo Korringa, a dependência de T_1 com a temperatura é dada (veja eq. 3.6) por:

$$T_1 \left(\frac{\Delta H}{H} \right)^2 = \frac{\hbar}{4\pi kT} \frac{\gamma_e}{\gamma_n^2} \left[\frac{\chi_e^0 \rho_0(E_f)}{\chi_n^0 \rho(E_f)} \right]$$

onde H é o campo externo aplicado e ΔH é o campo devido à polarização dos elétrons de condução pelo campo H. Para uma dada temperatura T, a razão Δ entre os tempos de relaxação nos dois sítios do Al é:

$$\frac{T_1(61\text{MHz})}{T_1(49\text{MHz})} = \Delta = \left[\frac{(CH/\Delta H)_{2^{\circ}\text{linha}}}{(CH/\Delta H)_{1^{\circ}\text{linha}}} \right]^2$$

Podemos, como uma aproximação, identificar o campo que atua sobre o Al, H, como sendo o campo dipolar devido aos íons do Gd, e ΔH o campo devido à polarização dos elétrons de condução pelos mesmos íons. Esta polarização oscila espacialmente e decai com r^{-3} (no caso de um íon isolado), onde r é a distância medida a partir do íon magnético em questão (no caso o Gd^{3+}). Esta é uma

característica da interação RKKY mencionada no capítulo 2. As oscilações criam uma dependência espacial no campo devido a polarização dos elétrons de condução (ΔH).

Escrevemos o campo total que atua em cada um dos sítios do Al como a soma dos dois campos mencionados acima:

$$H_a + \Delta H_a = H_{a(\text{total})}$$

$$H_b + \Delta H_b = H_{b(\text{total})}$$

Nesta expressão, H_a é o campo dipolar no sítio "a" do Al (49 MHz), etc. Este campo pode ser avaliado através da soma usual de campos dipolares, que para o caso de um íon não-magnético pode ser escrita

$$H_{\text{dip.}} = \frac{\mu S}{a_0^3}$$

onde μ é o momento magnético da terra rara ($7\mu_B$ no presente caso), a_0 o parâmetro de rede e $S \approx 31$ para o sítio "a" e -55 para o sítio "b".

Destes valores encontramos $H_a \approx 4$ kGauss e $H_b \approx 7$ kGauss. Usando $H_{a(\text{total})} \approx 49$ kGauss e $H_{b(\text{total})} \approx 61$ kGauss, encontramos $\Delta H_a \approx 45$ kGauss e $\Delta H_b \approx 54$ kGauss, o que leva a $\Delta \approx 2$. Mas, esta razão deve ser igual à razão entre os coeficientes angulares das retas $T_1^{-4}(49\text{MHz}) \times T$ e $T_1^{-4}(61\text{MHz}) \times T$, respectivamente. De nossos ajustes encontramos:

$$\Delta = \frac{(1,8 \pm 0,3) \times 10^{-5}}{(1,2 \pm 0,6) \times 10^{-5}} \approx 1,5 \pm 0,9$$

Embora o erro seja grande em virtude da dispersão nas curvas da

figura 36, se considerarmos, contudo, que o alumínio é um íon não magnético, é razoável pensar que tal processo deve ser relevante na relaxação dos núcleos de ^{27}Al .

De acordo com este modelo, a uma mesma temperatura T , a razão entre os tempos de relaxação nos dois sítios do Al é constante e igual a 2. A tabela abaixo mostra esta razão obtida das medidas de T_1 em função da potência do campo de rf nos dois sítios do Al.

$T_1(61 \text{ MHz})$ (ms)	$T_1(49 \text{ MHz})$ (ms)	$T_1(61 \text{ MHz})/T_1(49 \text{ MHz})$
2,9	0,82	3,5
2,9	0,74	3,9
3,0	0,82	3,7
3,2	0,87	3,7
3,3	0,89	3,7
3,3	0,94	3,5
3,5	0,96	3,6
3,5	1,0	3,5
3,8	1,0	3,8
3,8	1,0	3,8

Vemos então da tabela que a razão mencionada é, de fato, aproximadamente constante. O valor médio desta é $\Delta = 3,7$. Este valor, contudo, difere daquele atribuído simplesmente ao processo Korringa (ou seja, 2). Esta diferença é atribuída à participação das paredes na relaxação da primeira linha. Para avaliarmos esta contribuição escrevemos:

$$\frac{1}{T_1(49)} \approx \frac{1}{T_{1K}(49)} + \frac{1}{T_{1P}(49)}$$

$$\frac{1}{T_1(61)} \approx \frac{1}{T_{1K}(61)}$$

Onde T_{1K} é a contribuição Korringa para a relaxação, e T_{1P} é aquela devido às paredes (note que em 61 MHz este termo não foi incluído). Logo,

$$\frac{T_1(61)}{T_1(49)} \approx \frac{T_{1K}(61)}{T_{1K}(49)} + \frac{T_{1K}(61)}{T_{1P}(49)}$$

O termo do lado esquerdo é o valor médio $\Delta \approx 3,7$. O primeiro termo do lado direito é 2 e para $T_{1K}(61)$ usamos o valor de saturação obtido no ajuste, $\approx 3,9$. Com estes valores encontramos

$$T_{1P}(49) \approx 2,5 \text{ ms}$$

$$T_{1K}(49) \approx 2 \text{ ms}$$

Para avaliarmos a validade deste resultado vamos aplicar a expressão encontrada por Weger⁵. Segundo ele, a taxa de relaxação devido ao movimento térmico das paredes é dada por:

$$\frac{1}{T_{1P}} = \frac{k_B T \tau_c}{\pi d \delta^2 M_s^2 (1/\omega^2 + \tau_c^2)}$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura, τ_c o tempo de correlação, d o diâmetro do grão, δ a largura da parede, M_s a magnetização de saturação e ω a frequência de RMN. É importante lembrar as duas principais simplificações deste modelo: primeiro ele considera os grãos como esferas, todas com o mesmo diâmetro d ; segundo, as paredes são consideradas rígidas, de modo que suas bordas também se deslocam com o movimento térmico.

A largura da parede pode ser avaliada da expressão*:

$$\delta = \pi S \left(\frac{J}{K a} \right)^{1/2}$$

onde a é a distância interiônica, S o spin iônico, J a energia de troca e K a constante de anisotropia. Na aproximação de campo molecular,

$$J = \frac{3 k_B T_c}{2 z S(S+1)}$$

onde z é o número de próximos vizinhos. Colocando $k_B = 1,38 \times 10^{-16}$ erg K^{-1} , $T_c = 176$ K, $z = 4$ e $S = 7/2$, encontramos $J \approx 5,8 \times 10^{-16}$ erg. As constantes de anisotropia do $GdAl_2$ foram medidas por Burd e Lee⁽²⁸⁾ Eles encontraram:

$$K_1 = - 2,8 \times 10^4 \text{ erg cm}^{-3}$$

$$K_2 = - 1,4 \times 10^4 \text{ erg cm}^{-3}$$

Nas fases de Laves (C15), $a = a_0 \sqrt{3}/4$. Com estes valores e $a_0 = 7,9 \times 10^{-8}$ cm, encontramos $\delta \approx 10^{-5}$ cm, onde usamos, para fins de avaliação, o valor médio entre $|K_1|$ e $|K_2|$.

Substituindo $M_0 \approx 10^{20}$ G⁽²⁵⁾ $d \approx 3 \times 10^{-5}$ cm, $\omega = 4,9 \times 10^7$ s⁻¹ e, seguindo Weger, $\tau_c \approx 10^{-9}$ s, encontramos $T_{1\rho} \approx 7$ ms, que é da ordem do valor medido.

* Veja, por exemplo, G. Kittel : "Introduction to Solid State Physics".

É evidente que a aplicação de um campo magnético externo é indispensável em um estudo de contribuições de paredes e domínios para os sinais de RMN e para a relaxação. De fato, durante o desenvolvimento deste trabalho, algumas medidas foram feitas aplicando-se um campo magnético externo. Até um valor de aproximadamente 5 kGauss não observamos qualquer variação na posição das linhas do Al. Tentativas de se medir a dependência dos tempos de relaxação em função do campo aplicado nos dois sítios do Al e no sítio do Gd à 4,2 K, também foram feitas. Os resultados, contudo, não são conclusivos devido à dificuldade da medida por causa da fraca intensidade dos sinais.

Ao longo deste trabalho, surgiram algumas questões, as quais listamos abaixo, que poderiam ser esclarecidas em trabalhos futuros com o $GdAl_2$ e/ou outros compostos da série RAI_2 (R = terra rara):

1) Poderíamos estudar outros compostos do tipo RAI_2 , onde R é uma terra-rara, a fim de observarmos se a separação entre paredes e domínios continuaria sendo possível. Para as terras raras com $L \neq 0$ devemos antecipar paredes muito mais estreitas;

2) As possíveis mudanças observadas no espectro do gadolínio com a potência do campo de rf poderiam ser esclarecidas aplicando-se um campo magnético externo. Ganiel et al.¹⁷ encontraram que a direção do eixo principal do gradiente de campo elétrico nestes compostos muda quando vamos do centro de uma parede para um domínio. Isto acarretaria uma mudança na interação quadrupolar, uma vez que ela depende desta direção, e, portanto nos desdobramentos observados no espectro.

3) A origem do gradiente de campo elétrico no sítio do gadolínio também não está ainda bem compreendida. Segundo Dormann et al.¹¹ existe uma contribuição isotrópica relativística que é a mais importante para o gce. Do ponto de vista teórico o problema é de difícil tratamento, uma vez que teríamos que lidar com a equação de Dirac para um átomo de muitos elétrons. Contudo, experimentalmente, como esta contribuição independe da direção do eixo principal do tensor gce (daí o nome isotrópica), ela talvez possa ser estudada através da aplicação de campos magnéticos externos.

4) Um estudo da dependência dos tempos de relaxação em função de um campo magnético externo, feito nos dois sítios do Al, poderia fornecer mais informações sobre a contribuição das paredes para a relaxação na primeira linha do Al.

Com relação às duas últimas propostas acima, ou seja, medidas que envolvem a aplicação de um campo magnético externo, gostaríamos de atentar para uma das dificuldades que ocorrem neste tipo de medida: trata-se do decréscimo na amplitude do sinal de RMN, principalmente daqueles sinais provenientes das paredes de Bloch, que são "varridas" com a aplicação do campo externo.

5) Outras medidas da dependência da amplitude do eco com B_1 para várias temperaturas, talvez possam esclarecer melhor a questão da dependência da largura das paredes com a temperatura e trazerem informações sobre a dependência das constantes de anisotropia com T.

6) Finalmente, um estudo das variações observadas no espectro do Gd com a temperatura pode trazer mais informações sobre a questão da interação quadrupolar no sítio do Gd.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. G. Gorter, *Physica*, 3 995 (1936)
- [2] F. Bloch, W. W. Hansen e M. Packard, *Phys. Rev.* 56 474 (1946)
- [3] E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound, *Phys. Rev.* 63 37 (1946)
- [4] A. Abragam : " Principles of Nuclear Magnetism. " (Oxford University Press, New York 1985)
- [5] M. Weger, *Phys. Rev.* 128 1505 (1962)
- [6] E. A. Turov e M. P. Petrov : "Nuclear Magnetic Resonance in Ferro and Antiferromagnets" (John Wiley & Sons, INC. New York)
- [7] M. A. H. McCausland e I. S. Mackenzie : "Nuclear Magnetic Resonance in Rare Earth Metals" (Taylor & Francis LTD, 1980)
- [8] M. B. Stearns, *Phys. Rev.* 162 , 496 (1967)
- [9] W. Zinn, *At. Energy Rev.* 12 709 (1974)
- [10] C. P. Slichter "Principles of Magnetic Resonance" (Spinger-Verlag Berlin Heidelberg New York 1980)
- [11] E. Dormann, U. Dressel, H. Kropp e K. H. J. Bushow, *J. Mag. Mat.*, 45 207 (1984)
- [12] H. Abe, H. Yasuoka e A. Hirai, *J. Phys. Soc. Japan* 21 77 (1966)
- [13] S. Legold : "Rare Earth Metals and Alloys" (Ferromagnetic Material, VI - E. P. Wohlfarth)
- [14] K. N. Taylor, *Contemp. Phys.* V11, 5 (1970)
- [15] G. J. Bowden, J. M. Cadogan, W. M. Fairbourn e D. A. Griffin, *J. Phys. F: Met. Phys.* 13 191 (1983)
- [16] I. Lindgren e A. Rosen, *Case Studies in Atomic Physics*, V4, 3 (1974)
- [17] V. Ganiel e S. Shtrikman, *Phys. Rev.* 167 258 (1968)

- [18] T. Dumelow, P. C. Riedi, J. S. Abell e O. Prakash, J. Phys. F: Met. Phys. 18 307 (1988)
- [19] A. G. Redfield: IBM J. Research Develop. 1, 19 (1957)
- [20] R. K. Wangsness e F. Bloch, Phys. Rev. 89 728 (1953)
- [21] F. Bloch, Phys. Rev., 102 104 (1956)
- [23] M. A. Ruderman e C. Kittel, Phys. Rev., 96 99 (1954)
- [24] H. Suhl, Phys. Rev. 109 608 (1958)
- [25] A. Nakamura, Prog. Theor. Phys., 20 542 (1958)
- [26] E. L. Hann, Phys. Rev. 80 580 (1950)
- [25] XXXVI Reunião Anual da SBPC V36, pag. 339 e 404 (1984)
- [26] Y. Berthier e R. A. B. Devine, Phys. Rev., 21 3844 (1980)
- [27] M. B. Stearns, Phys. Rev. 187 648 (1969)
- [28] J. Burd e E. W. Lee, J. Phys. C: Solid State Phys., 10 4581 (1977)
- [29] N. Shamir, N. Kaplan e J. H. Wernick, J. Physique coll. C1 Sup. 2-3 Tome 32 (1971)
- [30] J. Degani e N. Kaplan, Phys. Rev. B 7 2132 (1973)
- [31] P. Miles, M. A. A. Issa, K. N. R. Taylor e G. H. J. Bowden, J. Phys. F: Met. Phys. 7 2421 (1977)
- [32] N. Kaplan, E. Dormann, K. H. J. Buschow e D. Lebenbaun, Phys. Rev. B 7 40 (1973)
- [33] Y. B. Barash e J. Barak, J. Phys. F: Met. Phys. 14 1531 (1984)
- [34] G. D. Webber e P. C. Riedi, J. Phys. E : Sci. Instrum. 14 1159 (1981)
- [35] E. W. Lee e J. F. D. Montenegro, J. Mag. Mag. Mat. 22 282 (1981)