

Vitor Luiz Bastos de Jesus

Estudo de Compostos Intermetálicos
da Série Gd-Ni por
Ressonância Magnética Nuclear

Tese de Mestrado

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Rio de Janeiro, junho de 1996

Dedico este singelo trabalho
à minha querida mãe
Vitória Bastos de Jesus,
e ao meu adorável avô
José de França Bastos (em memória).

Agradecimentos

Quero primeiramente agradecer ao meu orientador e professor Alberto Passos Guimarães pelos seus ensinamentos, sugestões, críticas, orientação, e a sua constante preocupação de formar um futuro pesquisador competente e responsável. Obtive uma nova visão do mundo através de várias discussões, que não se limitaram somente a física, e de uma saudável convivência diária com meu amigo e co-orientador Ivan dos Santos Oliveira, que muito estimo e considero. Sua paciência em me atender a todo instante, mesmo estando muito ocupado, e sua sabedoria em compreender as minhas angústias mostrando-me sempre que o problema não era tão assustador quanto parecia ser, me encorajaram a continuar o trabalho. Agradeço a professora Vitória Maria Barthem pelo incentivo e atenção.

Quero também agradecer aos meus amigos do Laboratório: Christiana V. B. Tribuzy, Francisco F. Ponce, Roberto S. Sarthour, Gustavo M. Cunha e ao professor Lúcio Ianarella pelo adorável convívio e estímulos, sem os quais seria muito difícil concluir o curso.

Agradeço aos professores Romeu A. Pereira (CBPF), Manoel Rothier e Hélio Salim (UFRJ), pela obtenção dos espectros de raio X das amostras. Ao professor Ximenes por suas importantes discussões dos conceitos físicos envolvidos em nosso trabalho.

Nenhuma medida seria possível sem a ajuda e cooperação do pessoal da criogenia: Henrique e Ivanildo. Não posso deixar de agradecer a professora Maria pelas valiosas aulas de inglês, ao auxílio do pessoal do CAT, a competência do engenheiro Alexandre Mello, as dicas de LATEX gentilmente cedidas pelas meninas Valéria e Socorro, ao pronto atendimento das secretárias Míriam e Vanda, ao Almério, ao Vicente (vidreiro), ao pessoal da Biblioteca, as químicas Helena e Andréia e a tantos outros funcionários deste centro de pesquisas que me auxiliaram nesse trabalho.

Agradecimentos especiais aos mestres do CBPF que ajudaram na minha formação profissional, ao professor Manfred Forker por sua atenção dispensada a mim, nas discussões de meus resultados e, ao professor K. Nishimura, pertencente a universidade de Toyama - Japão, por fornecer o monocristal de GdNi.

Aos amigos: Helayel, Tião (Sebastião Dias), Ladário, Cabeça (Isaías), Armando, Luiz

Sampaio, Daniel, Claudio, Márcia, Flávio, Hélio, Cristine, Alf (Carlos Eduardo), Alexandre, Elcio, Alan, Álvaro, Ana, Magda, Marcos Flores, prof. Jorge Ribeiro, Adriana, Pedro, Júlio, Raul, Marcony, Ozemar, Mônica e Sandra. Ao Manoel's bar: Ronaldo, Tião, Ismael, Dadá, André e Rodrigo.

Meus agradecimentos a minha mãe que, mesmo sem saber exatamente o que eu estava fazendo, colaborou e incentivou muito para que este trabalho se realizasse.

Acredito que teria que escrever muito mais do que algumas páginas para agradecer a todos que colaboraram para a elaboração deste singelo trabalho.

Finalizando, quero agradecer ao apoio financeiro da CAPES, sem o qual esse trabalho não seria realizado.

*“...Quem me dera,
ao menos uma vez,
provar que quem tem mais
do que precisa ter
quase sempre se convence
que não tem o bastante
e fala demais por não
ter nada a dizer...”*

(Legião Urbana: Índios)

Resumo

A técnica de RMN pulsada foi aplicada com o objetivo de estudar as propriedades magnéticas a baixas temperaturas dos seguintes compostos intermetálicos da série Gd-Ni: Gd_2Ni_{17} , $GdNi_5$, $GdNi_3$, $GdNi_2$ e $GdNi$, usando os núcleos de ^{155}Gd e ^{157}Gd como sondas. Esses compostos possuem diferentes estruturas cristalinas e se ordenam ferri- ou ferromagneticamente. Nestes compostos, a interação magnética hiperfina é comparável à interação quadrupolar elétrica, o que invalida um tratamento perturbativo na análise dos resultados. Os espectros de RMN foram comparados com espectros simulados, obtidos a partir da diagonalização numérica da hamiltoniana hiperfina completa. Os espectros foram analisados levando-se em consideração as seguintes contribuições a B_{hf} : campo devido ao momento magnético localizado 4f do Gd, campo de auto-polarização e os campos hiperfinos transferidos das sub-redes do Gd e do Ni. As diferenças nos valores de B_{hf} nos dois sítios do Gd em Gd_2Ni_{17} e $GdNi_3$, as quais são da ordem de 18 T e 6 T, respectivamente, podem ser justificadas, de maneira semi-quantitativa, através do modelo RKKY. Observamos uma forte interação quadrupolar nos sítios do Gd em $GdNi_5$, Gd_2Ni_{17} e, em um dos sítios do composto $GdNi_3$; todos possuem valores de V_{zz} superiores a $7,0 \times 10^{21} V/m^2$. Encontramos no sítio do Gd em $GdNi_2$ V_{zz} igual a $1,90 \times 10^{21} V/m^2$, um valor bem acima daquele que poderia ser esperado para um núcleo de íon no estado S num sítio de alta simetria. Os resultados no composto $GdNi$ são consistentes com a direção de fácil magnetização apontando ao longo do eixo **b** do cristal. Não foi observado sinal de RMN do ^{61}Ni ; esse resultado deve-se à baixa abundância isotópica (1,3%). Esta tese apresenta as primeiras medidas de RMN nos compostos Gd-Ni.

Abstract

The technique of pulsed NMR was applied to study the magnetic properties at low temperature of the following intermetallic compounds of the Gd-Ni series: $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$, GdNi_5 , GdNi_3 , GdNi_2 and GdNi , using ^{155}Gd and ^{157}Gd as nuclear probes. These compounds have different crystalline structures and order either ferri- or ferromagnetically. We have found that in these compounds, the magnetic hyperfine interaction is comparable to the electric quadrupole interaction, and this fact does not allow a perturbative approach in the analysis of the spectral data. The NMR spectra were compared with simulated ones, obtained by numeric diagonalization of the complete hyperfine hamiltonian. The experimental data were analyzed by considering the following contributions to B_{hf} : the field due to the Gd 4f localized magnetic moments, the self-polarization field, and the transferred hyperfine fields from the Gd and Ni sub-lattices. The differences in B_{hf} at the two Gd sites in $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$ and GdNi_3 , which are of the order of 18 T and 6 T, respectively, can be understood, in a semi quantitative way, through the RKKY model. We have observed strong quadrupolar interactions at the Gd sites in GdNi_5 , $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$ and in one of the sites of the compound GdNi_3 ; all of them have V_{zz} values superior to $7.0 \times 10^{21} \text{V}/\text{m}^2$. We have measured at the Gd site in GdNi_2 a value of V_{zz} of $1.90 \times 10^{21} \text{V}/\text{m}^2$, well above what should be expected at the nucleus of an S-state ion in a high symmetry site. The results in the GdNi compound are consistent with the easy direction of magnetization pointing along the b-axis of the crystal. The ^{61}Ni NMR signal was not observed; this result is due to the small isotopic abundance (1.3%). This thesis presents the first measurements of NMR in Gd-Ni compounds.

Índice

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Introdução | 1 |
| 1.1 | Dados Cristalográficos dos Compostos Gd-Ni | 2 |
| 1.2 | Propriedades Magnéticas dos Compostos Gd-Ni | 6 |
| 1.3 | Parâmetros Nucleares dos Isótopos $^{155,157}\text{Gd}$ e ^{61}Ni | 8 |
| 1.4 | Objetivo da Tese | 8 |
| 2 | Interações Hiperfinas | 11 |
| 2.1 | Introdução | 11 |
| 2.2 | Contribuições ao Campo Magnético Hiperfino | 12 |
| 2.2.1 | Contribuição Orbital | 12 |
| 2.2.2 | Contribuição do Spin Eletrônico | 13 |
| 2.3 | Campo Hiperfino em Metais | 15 |
| 2.3.1 | Contribuição Intraiônica | 16 |
| 2.3.2 | Contribuição Extraiônica | 16 |
| 2.4 | Interação Quadrupolar Elétrica | 18 |
| 2.5 | Interações Magnética e Elétrica Combinadas | 21 |
| 2.5.1 | Tratamento Perturbativo | 21 |
| 2.5.2 | Tratamento Não Perturbativo | 22 |
| 3 | Ressonância Magnética Nuclear Pulsada - Descrição Experimental | 28 |
| 3.1 | A Técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) Pulsada | 28 |
| 3.1.1 | Introdução | 28 |
| 3.1.2 | O movimento dos spins nucleares | 29 |
| 3.1.3 | O Referencial Girante | 31 |
| 3.1.4 | Equações de Bloch | 33 |
| 3.1.5 | Ecos de Spin | 34 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.2 | O Espectrômetro de RMN | 36 |
| 3.2.1 | Transmissor | 37 |
| 3.2.2 | Receptor | 39 |
| 3.2.3 | Duplexador e Ponta de Prova | 41 |
| 3.3 | Preparação e Caracterização das Amostras | 42 |
| 3.4 | Aquisição e Tratamento de Dados | 43 |
| 4 | Resultados e Discussão | 46 |
| 4.1 | Introdução | 46 |
| 4.2 | Resultados Experimentais | 48 |
| 4.2.1 | GdNi ₂ | 49 |
| 4.2.2 | Gd ₂ Ni ₁₇ | 54 |
| 4.2.3 | GdNi ₅ | 59 |
| 4.2.4 | GdNi ₃ | 62 |
| 4.2.5 | GdNi | 66 |
| 4.3 | Discussão | 69 |
| 5 | Conclusões | 79 |
| A | Programa RMN.FOR | 84 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Diagrama de fase dos compostos Gd-Ni [1]. | 2 |
| 1.2 | Estrutura cristalina do composto Gd_2Ni_{17} . A estrutura é hexagonal do tipo TH_2Ni_{17} e o grupo espacial é $P6_3/mmc$ | 3 |
| 1.3 | (a) Estrutura cristalina do composto $GdNi_5$. (b) Projeção desta estrutura no plano $z=0$. A estrutura é hexagonal do tipo $CaCu_5$ e o grupo espacial é $P6/mmm$ | 4 |
| 1.4 | Estrutura cristalina do composto $GdNi_3$. A estrutura é romboédrica (trigonal) do tipo $NbBe_3$ e o grupo espacial é $R\bar{3}m$ | 5 |
| 1.5 | Estrutura cristalina do composto $GdNi_2$. A estrutura é cúbica do tipo $MgCu_2$ e o grupo espacial é $Fd\bar{3}m$ | 6 |
| 1.6 | Estrutura cristalina do composto $GdNi$. A estrutura é ortorrômbica do tipo CrB e o grupo espacial é $Cmcm$ | 7 |
| 2.1 | (a) Efeito da interação quadrupolar tratada como perturbação em primeira ordem, para $I = 3/2$. O deslocamento de todos os níveis de energia para $I = 3/2$ tem a mesma magnitude ($\Delta Q = e^2qQ(3\cos^2\theta - 1)/8$). (b) Espectro de RMN correspondente aos níveis de energia mostrados em (a). A linha central não é afetada pelo acoplamento quadrupolar em primeira ordem. | 22 |
| 2.2 | Espectro de RMN gerado para um núcleo hipotético, com $I = 3/2$, $Q = 1,5 \times 10^{-28} m^2$ e $\gamma = 10 MHz/T$, submetido a um $B_{hf} = 100 T$, com $\theta = 15^\circ$ (ângulo formado entre \vec{B}_{hf} e a direção de V_{zz}), $\eta = \phi = 0$ e $V_{zz} = 0,1 \times 10^{20} V/m^2$, para o caso em que $E_Q/E_{mag} \ll 1$ | 23 |
| 2.3 | Espectro de RMN gerado para um núcleo hipotético, com $I = 3/2$, $Q = 1,5 \times 10^{-28} m^2$ e $\gamma = 10 MHz/T$, submetido a um $B_{hf} = 100 T$, com $\theta = 15^\circ$ (ângulo formado entre \vec{B}_{hf} e a direção do V_{zz}), $\eta = \phi = 0$ e $V_{zz} = 10 \times 10^{20} V/m^2$, para o caso em que $E_Q/E_{mag} \approx 1$ | 24 |

| | | |
|------|--|----|
| 2.4 | Espectro de RMN gerado para um núcleo hipotético, com $I = 3/2$, $Q = 1,5 \times 10^{-28} m^2$ e $\gamma = 10 \text{ MHz/T}$, submetido a um $B_{hf} = 100 \text{ T}$, com $\theta = 15^\circ$ (ângulo formado entre \vec{B}_{hf} e a direção do V_{zz}), $\eta = \phi = 0$ e $V_{zz} = 1000 \times 10^{20} \text{ V/m}^2$, para o caso em que $E_Q/E_{mag} \gg 1$ | 25 |
| 3.1 | Níveis de energia do hamiltoniano $\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, para $I=5/2$ | 30 |
| 3.2 | Momento magnético nuclear $\vec{\mu}$ precessionando em torno de um campo magnético estático \vec{B}_0 | 30 |
| 3.3 | Momento magnético nuclear $\vec{\mu}$ precessionando em torno do campo magnético efetivo $\vec{B}_e = B_1 \hat{i} + (B_0 + \omega_z/\gamma) \hat{k}$ | 33 |
| 3.4 | Formação do eco de spin através de uma sequência de pulsos $\pi/2-\pi$, vista no referencial girante. (a) Em $t=0^-$ a magnetização nuclear, \vec{M}_0 , está em equilíbrio térmico ao longo da direção z . (b) Mostra a magnetização imediatamente após o pulso $\pi/2$. Em (c) um elemento de magnetização, $\delta\vec{M}$, precessiona com um ângulo θ , devido à inhomogeneidade do campo magnético estático. (d) mostra o efeito de um pulso π sobre $\delta\vec{M}$. Em (e) todos os elementos de magnetização são refocalizados ao longo da direção y | 35 |
| 3.5 | A figura mostra uma sequência de pulsos $\pi/2$ e π , separados por um tempo τ . O decaimento da indução livre aparece logo após a aplicação do pulso $\pi/2$, e o eco de spin surge no instante de tempo 2τ , devido à aplicação do pulso π | 36 |
| 3.6 | Diagrama de blocos do espectrômetro de RMN. | 37 |
| 3.7 | Diagrama do modulador. | 38 |
| 3.8 | Diagrama do receptor. | 39 |
| 3.9 | O circuito do amplificador de áudio. | 40 |
| 3.10 | Diagrama do duplexador. | 41 |
| 3.11 | Gráfico mostrando a resposta de uma bobina. | 42 |
| 4.1 | Variação das frequências de RMN versus V_{zz} , com $\eta=\theta=0$ (quando $\theta = 0$ as frequências de RMN independem do parâmetro ϕ), para um nuclídeo hipotético com $I=3/2$, $Q = 1,5 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ e $\gamma=10 \text{ MHz/T}$, submetido a um campo magnético $B=20 \text{ T}$ | 47 |
| 4.2 | Variação das frequências de RMN versus V_{zz} , com $\eta=0,05$, $\theta=15^\circ$ e $\phi=0$, para um nuclídeo hipotético com $I=3/2$, $Q=1,5 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ e $\gamma=10 \text{ MHz/T}$, submetido a um campo magnético $B=20 \text{ T}$ | 49 |

| | |
|--|----|
| 4.13 Somatório descrito pelo modelo RKKY calculado para os dois sítios do Gd em GdNi ₃ . A soma foi obtida considerando-se somente a sub-rede do Gd sobre uma esfera de 40 Å de raio. | 75 |
| 4.14 Variação do campo magnético hiperfino em função da razão entre o número de átomos de Gd e de Ni em cada composto. | 76 |

Lista de Tabelas

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Parâmetros cristalográficos dos compostos Gd-Ni. * Somente nos referimos aos sítios cristalográficos da terra rara. | 3 |
| 1.2 | Parâmetros magnéticos dos compostos Gd-Ni. | 7 |
| 1.3 | Parâmetros nucleares dos isótopos $^{155,157}\text{Gd}$ e ^{61}Ni . * [9]; ** [10]; *** [11]. | 8 |
| 4.1 | Valores experimentais das posições e larguras das linhas de RMN obtidas a $T=4,2$ K no GdNi_2 | 52 |
| 4.2 | Parâmetros hiperfinos calculados, a partir do espectro de RMN, para o sítio do Gd em GdNi_2 | 52 |
| 4.3 | Posições das linhas de RMN calculadas para o sítio do Gd em GdNi_2 , utilizando os parâmetros fornecidos pela tabela 4.2. | 53 |
| 4.4 | Parâmetro hiperfino obtido por espectroscopia Mössbauer no ^{155}Gd em GdNi_2 | 53 |
| 4.5 | Valores experimentais das posições e larguras das linhas de RMN obtidas a $T=4,2$ K no $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$ | 55 |
| 4.6 | Parâmetros hiperfinos calculados, a partir dos espectros de RMN, para o sítio do Gd em $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$ (supomos $\theta = 0$ nos sítios I e II). | 57 |
| 4.7 | Posições das linhas de RMN calculadas para os sítios do Gd em $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$, utilizando os parâmetros fornecidos pela tabela 4.6. | 57 |
| 4.8 | Valores experimentais das posições e larguras de linha das estruturas que aparecem no espectro de RMN no $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$, obtido a $4,2$ K. | 58 |
| 4.9 | Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer no ^{155}Gd em $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$ | 59 |
| 4.10 | Valores experimentais das posições e larguras das linhas de RMN no GdNi_5 , obtidos a $4,2$ K. | 61 |
| 4.11 | Parâmetros hiperfinos calculados, a partir dos espectros de RMN, para o sítio do Gd em GdNi_5 (supomos $\theta = 0$). | 61 |
| 4.12 | Posições das linhas de RMN calculadas para o sítio do Gd em GdNi_5 , utilizando os parâmetros fornecidos pela tabela 4.11. | 61 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.13 | Valores experimentais das posições e larguras de linha das estruturas que aparecem no espectro de RMN no GdNi_5 , obtido a 4,2 K. | 61 |
| 4.14 | Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer no ^{155}Gd em GdNi_5 | 62 |
| 4.15 | Valores experimentais das posições e larguras das linhas de RMN obtidas a $T=1,5$ K no GdNi_3 | 64 |
| 4.16 | Parâmetros hiperfinos calculados, a partir do espectro de RMN, para os sítios do Gd em GdNi_3 (supomos $\theta = 0$ no sítio II). | 64 |
| 4.17 | Posições das linhas de RMN calculadas para os sítios do Gd em GdNi_3 , utilizando os parâmetros fornecidos pela tabela 4.16. | 65 |
| 4.18 | Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer no ^{155}Gd em GdNi_3 | 65 |
| 4.19 | Valores experimentais das posições e larguras das linhas de RMN obtidas a $T=4,2$ K no GdNi | 67 |
| 4.20 | Parâmetros hiperfinos calculados, a partir do espectro de RMN, para o sítio do Gd em GdNi | 68 |
| 4.21 | Posições das linhas de RMN calculadas para os sítios do Gd em GdNi , utilizando os parâmetros fornecidos pela tabela 4.20. | 68 |
| 4.22 | Contribuições do campo hiperfino nos sítios do Gd (em Tesla) nos compostos intermetálicos Gd-Ni, supondo que os campos hiperfinos medidos nesta tese têm sinal negativo. | 70 |
| 4.23 | Valores de campo hiperfino e da componente principal do gradiente de campo elétrico (V_{zz}) para cada sítio de Gd, em cada composto estudado nesta tese. Para cada sítio mostramos o número de vizinhos de Gd e Ni, com suas respectivas distâncias. | 71 |

Capítulo 1

Introdução

O estudo das propriedades de sistemas metálicos contendo terras raras tem crescido substancialmente nas últimas décadas. Muitos desses estudos se direcionaram para a investigação das propriedades magnéticas desses sistemas. Atualmente um grande número de técnicas experimentais são utilizadas com este propósito. Como exemplo, podemos citar a espectroscopia de raio X, difração de neutrons, medidas de magnetização, calor específico, correlação angular, espectroscopia Mössbauer, e várias formas de ressonância magnética, incluindo a ressonância magnética nuclear (RMN). Todos os esforços empregados no estudo destes compostos são recompensados, não apenas por uma melhor compreensão dos mecanismos básicos na física envolvida, mas também pelo desenvolvimento de materiais tecnicamente úteis.

Em particular, o interesse no estudo dos sistemas intermetálicos de terras raras e metais de transição aumentou muito nesses últimos anos após a descoberta de que alguns desses compostos apresentam propriedades excelentes para a fabricação de ímãs permanentes. Como exemplo temos os compostos RCo_5 , onde R é uma terra rara.

Na série Gd-Ni formam-se os compostos $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$, GdNi_5 , GdNi_4 , Gd_2Ni_7 , GdNi_3 , GdNi_2 , GdNi , Gd_3Ni_2 e Gd_3Ni . A figura 1.1 mostra o diagrama de fase da série [1]. Nesta tese estudamos cinco compostos da série Gd-Ni: $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$, GdNi_5 , GdNi_3 , GdNi_2 e GdNi . Estes compostos foram estudados através da técnica de RMN pulsada, que utiliza o núcleo como sonda. O espectro de RMN obtido fornece informações sobre os campos magnético e eletrostático atuando no sítio em questão.

Neste capítulo faremos uma breve introdução às propriedades cristalográficas e magnéticas desses compostos, relevantes à interpretação dos espectros de RMN obtidos. No capítulo 2 apresentamos brevemente as diversas contribuições ao campo hiperfino e à

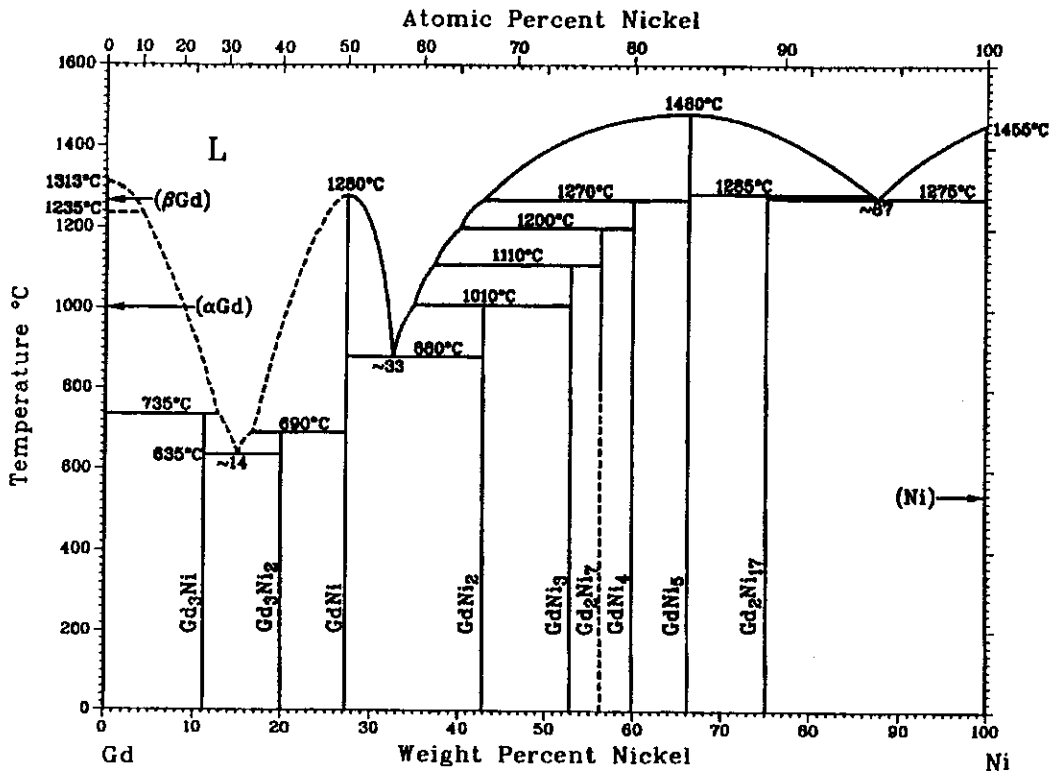


Figura 1.1: Diagrama de fase dos compostos Gd-Ni [1].

interação quadrupolar elétrica. O capítulo 3 descreve a técnica de RMN pulsada e outros aspectos experimentais. Os resultados do trabalho e a sua discussão são apresentados no capítulo 4. As conclusões seguem no capítulo 5.

1.1 Dados Cristalográficos dos Compostos Gd-Ni

Abaixo resumimos as propriedades cristalográficas dos compostos Gd-Ni estudados nesta tese. A tabela 1.1 mostra os principais parâmetros cristalográficos desses compostos.

- Gd_2Ni_{17}

O composto Gd_2Ni_{17} apresenta a estrutura cristalina do Th_2Ni_{17} , possui simetria hexagonal e grupo espacial $P6_3/mmc$. Os parâmetros de rede são: $a = b = 8,18 \text{ \AA}$ e $c = 8,47 \text{ \AA}$ ($\gamma = 120^\circ$) [4]. A figura 1.2 mostra a estrutura cristalina do composto. Como será visto no capítulo 4, a existência de dois sítios cristalográficos de Gd implica em diferentes campos magnéticos hiperfinos atuando sobre estes sítios e, conseqüentemente, o aparecimento de várias linhas no espectro de RMN, tornando-o mais complexo.

- $GdNi_5$

Tabela 1.1: Parâmetros cristalográficos dos compostos Gd-Ni. * Somente nos referimos aos sítios cristalográficos da terra rara.

| Composto | Tipo de estrutura | Grupo espacial | Simetria | Sítios * | Parâmetros de rede (Å) | | | Ref. |
|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------|------------|------------------------|--------|-------|--------|
| | | | | | a | b | c | |
| Gd ₂ Ni ₁₇ | Th ₂ Ni ₁₇ | <i>P6₃/mmc</i> | hexagonal | 2(b); 2(d) | 8,18 | 8,18 | 8,47 | [4, 2] |
| GdNi ₅ | CaCu ₅ | <i>P6/mmm</i> | hexagonal | 1(a) | 4,90 | 4,90 | 3,97 | [4, 2] |
| GdNi ₃ | NbBe ₃ | <i>R$\bar{3}m$</i> | romboédrica | 3(a); 6(c) | 4,99 | 4,99 | 24,54 | [4, 5] |
| GdNi ₂ | MgCu ₂ | <i>Fd$\bar{3}m$</i> | cúbica | 8(a) | 7,27 | 7,27 | 7,27 | [4, 2] |
| GdNi | CrB | <i>Cmcm</i> | ortorrômbica | 4(c) | 3,764 | 10,329 | 4,242 | [4, 6] |

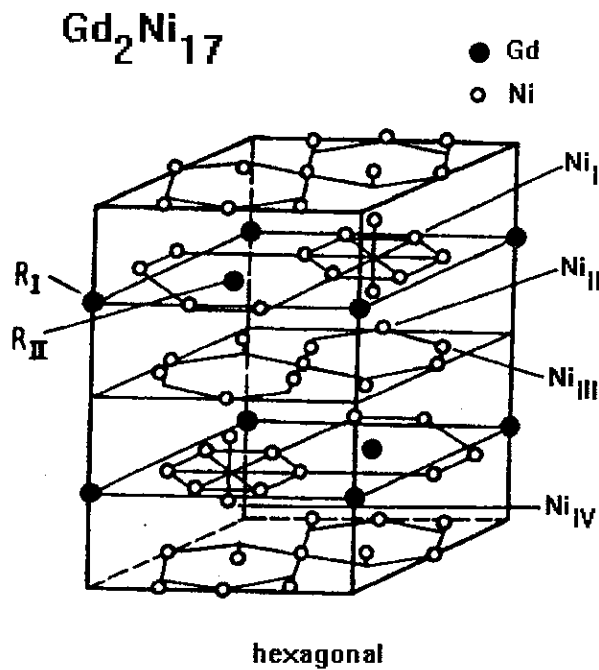


Figura 1.2: Estrutura cristalina do composto Gd₂Ni₁₇. A estrutura é hexagonal do tipo Th₂Ni₁₇ e o grupo espacial é *P6₃/mmc*.

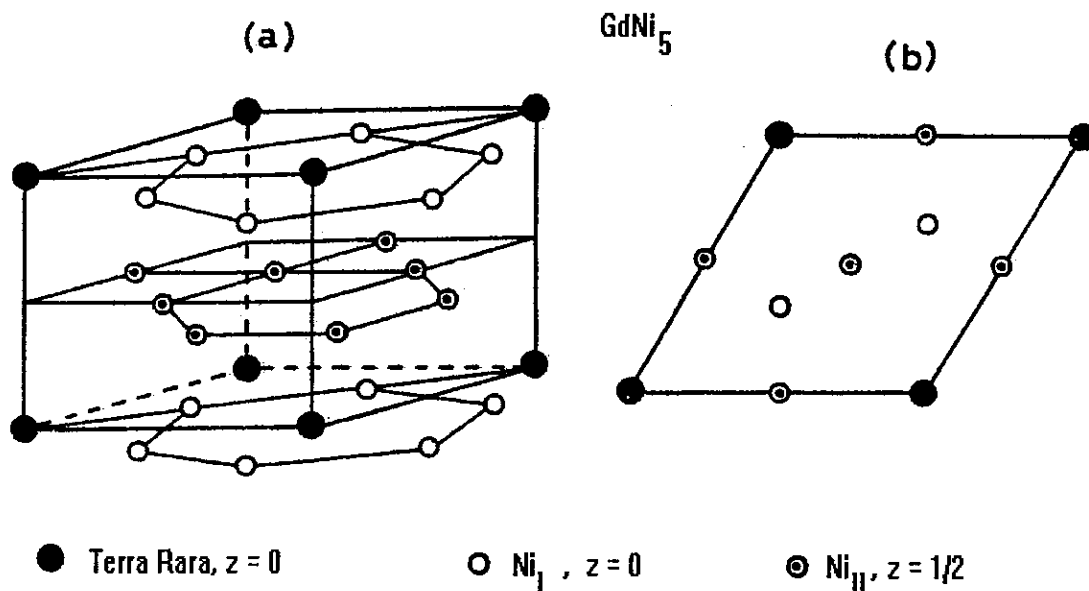


Figura 1.3: (a) Estrutura cristalina do composto $GdNi_5$. (b) Projeção desta estrutura no plano $z=0$. A estrutura é hexagonal do tipo $CaCu_5$ e o grupo espacial é $P6/mmm$.

O composto $GdNi_5$ apresenta a estrutura cristalina do $CaCu_5$, possui simetria hexagonal e grupo espacial $P6/mmm$. A estrutura cristalina é mostrada figura 1.3. Os parâmetros de rede são: $a = b = 4,90 \text{ \AA}$ e $c = 3,97 \text{ \AA}$ ($\gamma = 120^\circ$) [4].

- $GdNi_3$

O composto $GdNi_3$ apresenta a estrutura cristalina do $NbBe_3$, possui simetria romboédrica (trigonal) e grupo espacial $R\bar{3}m$. A rede cristalina pode ser descrita em termos de eixos romboédricos ou eixos hexagonais. Utilizando os eixos hexagonais, os parâmetros de rede são: $a = b = 4,99 \text{ \AA}$ e $c = 24,54 \text{ \AA}$ ($\gamma = 120^\circ$) [4]. A figura 1.4 mostra a estrutura cristalina do composto. Da figura 1.4 podemos observar a existência de dois sítios cristalográficos de Gd, e as observações feitas anteriormente para o composto Gd_2Ni_{17} são válidas também para este composto.

- $GdNi_2$

O composto $GdNi_2$ apresenta a estrutura cristalina do $MgCu_2$, possui simetria cúbica e grupo espacial $Fd\bar{3}m$. A figura 1.5 mostra a estrutura cristalina. Os parâmetros de rede são: $a = b = c = 7,27 \text{ \AA}$ [4].

- $GdNi$

O composto $GdNi$ apresenta a estrutura cristalina do CrB , possui simetria ortorrômbica e grupo espacial $Cmcm$. Os parâmetros de rede são: $a = 3,764(1)$, $b = 10,329(2) \text{ \AA}$

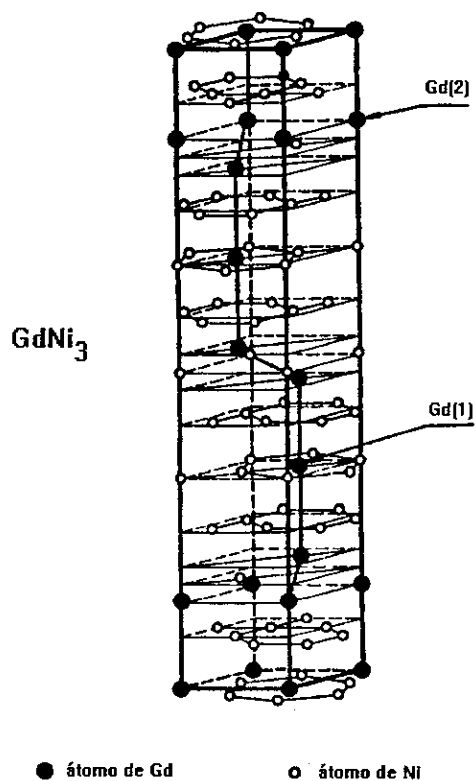


Figura 1.4: Estrutura cristalina do composto $GdNi_3$. A estrutura é romboédrica (trigonal) do tipo $NbBe_3$ e o grupo espacial é $R\bar{3}m$.

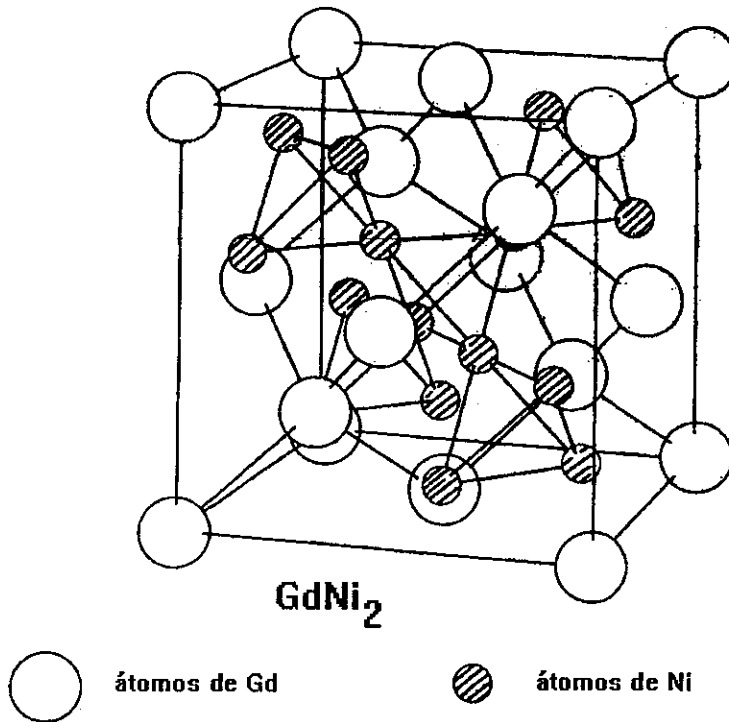


Figura 1.5: Estrutura cristalina do composto GdNi₂. A estrutura é cúbica do tipo MgCu₂ e o grupo espacial é *Fd3m*.

e $c = 4,242(1) \text{ \AA}$ [6]. A estrutura cristalina é mostrada na figura 1.6.

1.2 Propriedades Magnéticas dos Compostos Gd-Ni

As principais propriedades magnéticas dos compostos Gd-Ni são mostradas na tabela 1.2. O momento magnético atribuído aos átomos de Ni é a diferença entre o momento magnético por unidade de fórmula e o momento devido aos átomos de Gd, suposto idêntico ao momento magnético do íon livre ^{3+}Gd ($7 \mu_B$) [8]. Os momentos magnéticos atômicos do Gd e do Ni se alinham antiparalelamente, caracterizando a ordem ferrimagnética nesses compostos. No caso dos compostos que possuem o momento magnético do Ni nulo a ordem é ferromagnética.

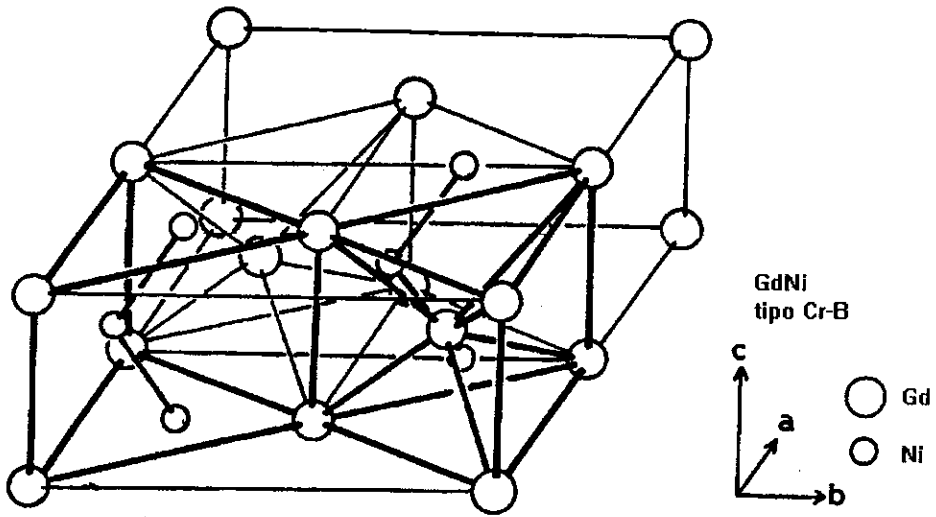


Figura 1.6: Estrutura cristalina do composto GdNi. A estrutura é ortorrômbica do tipo CrB e o grupo espacial é $Cmcm$.

Tabela 1.2: Parâmetros magnéticos dos compostos Gd-Ni.

| Composto | $\mu_s(\text{Gd})$ (μ_B) | $\mu_s(\text{Ni})$ (μ_B) | T_c (K) | Ordem magnética | Ref. |
|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------|--------------------|--------|
| $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$ | 7 | 0,30 | 187 - 205 | Ferri | [2, 7] |
| GdNi_5 | 7 | — | 27 - 33 | Ferro | [2, 8] |
| GdNi_3 | 7 | 0,16 | 115 - 116 | Ferri | [2, 7] |
| GdNi_2 | 7 | — | 77 - 85 | Ferro | [2, 8] |
| GdNi | 7 | — | 71 - 73 | Ferro | [2, 8] |

Tabela 1.3: Parâmetros nucleares dos isótopos $^{155,157}\text{Gd}$ e ^{61}Ni . * [9]; ** [10]; *** [11].

| Isótopo | Spin nuclear | $\gamma/2\pi$ (MHz/T)* | μ (μ_N)** | Abundância natural isotópica (%) | Momento de quadrupolo nuclear (10^{-28}m^2)* |
|-------------------|--------------|------------------------|---------------------|----------------------------------|---|
| ^{61}Ni | 3/2 | 3,799 | 0,75002(4) | 1,19 | 0,16 |
| ^{155}Gd | 3/2 | 1,307 | -0,2591(5) | 14,73 | 1,59 |
| ^{157}Gd | 3/2 | 1,713 | -0,3398(7) | 15,68 | 1,69 |

1.3 Parâmetros Nucleares dos Isótopos $^{155,157}\text{Gd}$ e ^{61}Ni

Na tabela 1.3 apresentamos os parâmetros nucleares relevantes à RMN dos isótopos $^{155,157}\text{Gd}$ e ^{61}Ni , que são utilizados como sondas em nossas medidas nos compostos da série Gd-Ni estudados nesta tese.

1.4 Objetivo da Tese

Nesta tese, a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) pulsada foi aplicada com o objetivo de estudar as propriedades magnéticas dos compostos descritos acima, utilizando os isótopos ^{155}Gd e ^{157}Gd como sondas nucleares.

Os espectros de RMN são comparados com os espectros simulados, que são obtidos à partir de uma variação sistemática nos parâmetros hiperfinos e posterior diagonalização da hamiltoniana hiperfina total. Nesta análise são obtidos valores para o campo magnético hiperfino (B_{hf}), a componente principal do gradiente de campo elétrico (V_{zz}), o parâmetro de assimetria (η), o ângulo formado entre a direção do campo magnético hiperfino e do eixo principal do gradiente de campo elétrico (θ) e para o ângulo formado entre o eixo x e a projeção do campo magnético hiperfino no plano xy (ϕ). A partir dos parâmetros obtidos tentamos analisar sistematicamente as propriedades magnéticas nesses compostos.

Não conseguimos observar o sinal de RMN do ^{61}Ni . Algumas das possíveis razões são: baixa abundância isotópica do ^{61}Ni , relaxação muito rápida e frequência de ressonância fora da faixa explorada.

Os resultados apresentados neste trabalho representam a primeira sistemática de RMN em compostos Gd-Ni.

Capítulo 2

Interações Hiperfinas

2.1 Introdução

As interações entre o núcleo e os elétrons têm origem eletrostática e magnética. A interação eletrostática está associada principalmente ao momento de monopolo elétrico nuclear (carga nuclear - interação coulombiana), que não trataremos nesta tese, e ao momento de quadrupolo elétrico nuclear. A interação magnética está associada basicamente ao momento magnético dipolar nuclear. Com exceção da interação coulombiana, as interações entre o núcleo e os elétrons são chamadas de interações hiperfinas. Em materiais magnéticos, em geral, a interação de origem magnética é maior que a interação eletrostática.

As interações hiperfinas (\mathcal{H}_{hf}) são muito menores que a interação de troca (\mathcal{H}_{troca}) e a interação do momento magnético iônico com o campo cristalino (\mathcal{H}_{cc}). As duas últimas, no caso das terras raras, são menores que a interação spin-órbita (\mathcal{H}_{so}). Esta relação pode ser escrita como

$$\mathcal{H}_{so} \gg \mathcal{H}_{troca} + \mathcal{H}_{cc} \gg \mathcal{H}_{hf} \quad (2.1)$$

Um núcleo de momento angular total I tem um momento de dipolo magnético (μ_I) associado dado por

$$\vec{\mu}_I = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2.2)$$

onde γ é o seu fator giromagnético.

Os momentos magnéticos nucleares são muito menores que os momentos magnéticos iônicos (da ordem de 1800 vezes). Por esta razão o magnetismo nuclear na matéria produz efeitos muito menores que o magnetismo iônico.

A seguir apresentaremos uma breve discussão sobre as principais contribuições ao campo magnético hiperfino.

2.2 Contribuições ao Campo Magnético Hiperfino

A interação hiperfina magnética dipolar surge dos spins eletrônicos e do momento magnético orbital dos elétrons interagindo com o momento magnético dipolar do núcleo. Esta pode ser escrita como a interação do momento magnético dipolar nuclear com o campo magnético produzido pelos elétrons, chamado de campo hiperfino, \vec{B}_{hf} : [1]

$$\mathcal{H}_{hf} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_{hf} \quad (2.3)$$

As diferentes contribuições ao campo hiperfino são devidas ao momento angular orbital dos elétrons, à distribuição dos spins dos elétrons ao redor do núcleo e à densidade de spins de elétrons s na região do núcleo.

2.2.1 Contribuição Orbital

Esta contribuição advém do movimento orbital dos elétrons em torno do núcleo.

Considerando o momento magnético nuclear ($\vec{\mu}_I$) como sendo pontual, o potencial vetor $\vec{A}(\vec{r})$ associado a esse momento será dado por: [1]

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\mu_0 \vec{\mu}_I \times \vec{r}}{4\pi |\vec{r}|^3} \quad (2.4)$$

A energia de interação do potencial vetor $\vec{A}(\vec{r})$ com uma densidade de corrente eletrônica $\vec{J}_e(\vec{r})$ é dada por

$$E = - \int \vec{A}(\vec{r}) \cdot \vec{J}_e(\vec{r}) dv \quad (2.5)$$

Substituindo a equação 2.4 na equação 2.5 obtemos

$$E = -\frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{(\vec{r} \times \vec{J}_e) \cdot \vec{\mu}_I}{|\vec{r}|^3} dv \quad (2.6)$$

onde utilizamos a permutação cíclica do produto misto

$$\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) = \vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a}) \quad (2.7)$$

Usando $\vec{J}_e dv = \vec{v} dq$, onde \vec{v} é a velocidade dos elétrons e dq é o elemento de carga, a equação 2.6 torna-se

$$E = -\frac{\mu_0}{4\pi} \vec{\mu}_I \cdot \int \frac{\vec{r} \times \vec{v}}{|\vec{r}|^3} dq \quad (2.8)$$

Sendo o momento angular de cada elétron dado por $m(\vec{r} \times \vec{v}) = \hbar \vec{l}$ e utilizando

$$\int |\vec{r}|^{-3} dq = -e \langle r_l^{-3} \rangle \quad (2.9)$$

onde usamos o fato de que $dq = -e|\Psi(\vec{r})|^2 d\vec{r}$ e $\langle r_l^{-3} \rangle$ é o valor esperado do inverso do raio cúbico médio de cada elétron com momento angular orbital \vec{l} , obtemos

$$E = +\frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \sum_i \vec{\mu}_I \cdot \vec{l}_i \langle r_l^{-3} \rangle_i \quad (2.10)$$

onde $\mu_B = e\hbar/2m$ é chamado de magneton de Bohr.

A equação 2.10 pode ser escrita na forma

$$E = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_{orb} \quad (2.11)$$

e então obtemos

$$\vec{B}_{orb} = -\frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \sum_i \vec{l}_i \langle r_l^{-3} \rangle_i \quad (2.12)$$

que é a contribuição orbital ao campo hiperfino.

Para um átomo com vários elétrons que possuem o valor esperado do inverso do raio cúbico médio iguais a $\langle r_l^{-3} \rangle$, a equação 2.12 torna-se

$$\vec{B}_{orb} = -\frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \langle r_l^{-3} \rangle \vec{L} \quad (2.13)$$

onde $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ é o momento angular orbital total.

Sendo $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ podemos projetar \vec{L} na direção de \vec{J} e escrever a equação 2.13 como [6]

$$\vec{B}_{orb} = -\frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \langle r_l^{-3} \rangle \frac{(\vec{L} \cdot \vec{J})}{J(J+1)} \vec{J} \quad (2.14)$$

onde

$$\vec{L} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2} [J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)] \quad (2.15)$$

O campo B_{orb} é da ordem de algumas centenas de Tesla em íons livres de terra rara.

No caso de íons que possuem metade da camada magnética completa, $L = 0$, como é o caso do ^{3+}Gd , a contribuição orbital ao campo hiperfino é nula.

2.2.2 Contribuição do Spin Eletrônico

A densidade eletrônica de spin “up” (\uparrow) devido ao elétron i no ponto \vec{r} é $\rho_i^\uparrow(\vec{r})$. Esta é dada pela densidade de probabilidade de encontrar o elétron i com spin \uparrow no ponto \vec{r} , que é $|\Psi(\vec{r}, \uparrow)|^2$:

$$\rho_i^\uparrow(\vec{r}) = |\Psi_i(\vec{r}, \uparrow)|^2 \quad (2.16)$$

A diferença na densidade eletrônica ($\rho_i^\uparrow(\vec{r}) - \rho_i^\downarrow(\vec{r})$) em um dado ponto \vec{r} do espaço equivale a uma magnetização local que pode ser escrita como [1]

$$\vec{M}(\vec{r}) = -\gamma_e \hbar \sum_i \vec{s}_i (\rho_i^\uparrow(\vec{r}) - \rho_i^\downarrow(\vec{r})) \quad (2.17)$$

onde γ_e é o fator giromagnético eletrônico e \vec{s}_i é o momento angular de spin do elétron i .

A energia por unidade de volume da interação da magnetização $\vec{M}(\vec{r})$ no ponto \vec{r} com o momento de dipolo magnético nuclear localizado na origem é dada por

$$\varepsilon_s = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{|\vec{r}|^5} \vec{\mu}_I \cdot [3(\vec{r} \cdot \vec{M})\vec{r} - r^2 \vec{M}] \quad (2.18)$$

sendo válida somente para $r \neq 0$.

Substituindo a equação 2.17 na equação 2.18 e integrando sobre todo o volume do átomo, obtemos a energia E , que pode ser colocada na forma

$$E = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_s \quad (2.19)$$

e desta maneira conseguimos

$$B_s = -\frac{\mu_0}{4\pi} \gamma \hbar \sum_i \int [3(\vec{s}_i \cdot \hat{r})\hat{r} - \vec{s}_i] \frac{(\rho_i^\uparrow(\vec{r}) - \rho_i^\downarrow(\vec{r}))}{r^3} dv \quad (2.20)$$

onde \hat{r} é o vetor unitário na direção \vec{r} .

Utilizando o teorema de Wigner-Eckart através do método dos operadores equivalentes podemos reescrever a equação 2.20 como [6]:

$$B_s = -\frac{\mu_0}{4\pi} \gamma \hbar \langle r_s^{-3} \rangle \xi \left\{ L(L+1)\vec{S} - \frac{3}{2} [\vec{L}(\vec{L} \cdot \vec{S}) + (\vec{L} \cdot \vec{S})\vec{L}] \right\} \quad (2.21)$$

onde $\langle r_s^{-3} \rangle$ é o valor esperado do inverso do raio cúbico médio de cada elétron i ,

$$\xi = \frac{2l+1-4S}{S(2l-1)(2l+3)(2L-1)} \quad (2.22)$$

e l é o momento angular orbital do elétron na camada em que está se executando a soma.

Projetando \vec{L} e \vec{S} sobre \vec{J} , a equação 2.21 se torna

$$B_s = -\frac{\mu_0}{4\pi} \gamma \hbar \langle r_s^{-3} \rangle \frac{\xi}{J(J+1)} [L(L+1)(\vec{S} \cdot \vec{J}) - 3(\vec{L} \cdot \vec{J})(\vec{L} \cdot \vec{S})] \vec{J} \quad (2.23)$$

onde

$$\vec{S} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2} [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)] \quad (2.24)$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (2.25)$$

A equação 2.23 mostra o campo magnético dipolar devido ao momento de spin dos elétrons. Este campo é da ordem de algumas dezenas de Tesla. Para o Gd^{3+} temos $L = 0$ e, conseqüentemente, esta contribuição é nula.

Os elétrons que têm densidade não nula na origem (região do núcleo), como os elétrons s , produzem uma magnetização no núcleo $\vec{M}_s(0)$, que interage com o momento magnético nuclear $\vec{\mu}_I$, chamada de interação de contato de Fermi. O campo magnético devido a $\vec{M}(0)$ é dado por: [1]

$$\vec{B}_c = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \vec{M}_s(0) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \gamma \hbar \rho(0) \vec{s} \quad (2.26)$$

onde $\rho(0)$ é a diferença entre as densidades eletrônicas com spin \uparrow e spin \downarrow no núcleo e \vec{s} é o spin do elétron.

Esta contribuição pode ser oriunda tanto dos elétrons das camadas s incompletas do próprio íon como dos elétrons de condução (no caso de metais). Uma outra contribuição pode surgir devido às camadas incompletas não s através da modificação na distribuição radial das camadas completas, produzindo uma densidade de spin descompensada na região do núcleo. A diferença entre as densidades eletrônicas será

$$\rho(0)^{tot} = \sum_n (|\Psi_{ns}(0, \uparrow)|^2 - |\Psi_{ns}(0, \downarrow)|^2) \quad (2.27)$$

onde a soma é feita sobre cada camada, completa e incompleta. Substituindo a equação 2.27 na equação 2.26 obtemos

$$\vec{B}_{pc} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \gamma \hbar \rho(0)^{tot} \vec{s} \quad (2.28)$$

Esta contribuição ao campo hiperfino é chamada de campo de polarização do caroço (\vec{B}_{pc}). No Gd^{3+} este termo é a contribuição mais importante, já que $B_{orb} = B_s = 0$, sendo igual a -34.0 T [6]. A contribuição devido aos elétrons de condução será comentada na seção (2.3.2).

2.3 Campo Hiperfino em Metais

Em metais, os elétrons de condução modificam as contribuições descritas na seção anterior e acrescentam novos termos ao campo hiperfino. O núcleo não só interage com os elétrons do íon pai, como também com os campos elétricos e magnéticos oriundos dos íons vizinhos e dos elétrons de condução. As interações hiperfinas em metais podem ser separadas em duas partes: interações intraiônicas e interações extraiônicas [1]. Abaixo faremos uma breve descrição da contribuição ao campo hiperfino de cada uma dessas partes.

2.3.1 Contribuição Intraiônica

No íon livre o campo hiperfino total é a soma dos termos orbital, dipolar (devido aos spins eletrônicos) e polarização do caroço, é representada na equação abaixo

$$\vec{B}_{ion} = \vec{B}_{orb} + \vec{B}_s + \vec{B}_{pc} \quad (2.29)$$

A equação 2.29 pode ser escrita na forma [3]

$$\vec{B}_{ion} = - \left(\frac{2\pi A}{\gamma} \right) \langle \vec{J} \rangle \quad (2.30)$$

onde A é chamado de constante de interação hiperfina e $\langle \vec{J} \rangle = \langle E0 | \vec{J} | E0 \rangle$ é o valor esperado do operador momento angular total ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$), sendo $|E0\rangle$ o autoestado fundamental da hamiltoniana eletrônica ($\mathcal{H}_{el}(\vec{J}) = \mathcal{H}_{troca} + \mathcal{H}_{cc}$).

Bleaney [6] expressa B_{pc} como

$$B_{pc} = -(g - 1) \langle \vec{J} \rangle \quad (2.31)$$

onde o campo é dado em $10^2 T$ e g é dado por [1]

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.32)$$

chamado de fator de Landé. Para Gd^{3+} a relação 2.31 fornece $B_{pc} = -35 T$, que está de acordo com o valor observado no íon livre ($-34 T$) [6].

Devido ao fato de o íon estar imerso em um meio metálico, a interação intraiônica é modificada e a contribuição ao campo hiperfino é dada por

$$\vec{B}' = - \left(\frac{2\pi A'}{\gamma} \right) \langle \vec{J} \rangle \quad (2.33)$$

onde a nova constante de interação hiperfina A' engloba as modificações devido ao meio.

2.3.2 Contribuição Extraiônica

O campo magnético extraiônico (\vec{B}'') que atua sobre um núcleo em um meio metálico pode ser escrito como:

$$\vec{B}'' = \vec{B}_{ext} + \vec{B}_{ec} + \vec{B}_{dip} \quad (2.34)$$

onde \vec{B}_{ext} é o campo magnético aplicado, \vec{B}_{ec} é o campo devido aos elétrons de condução e \vec{B}_{dip} é o campo devido aos momentos magnéticos dipolares existentes na amostra [1]. A seguir faremos uma breve discussão sobre os campos \vec{B}_{ec} e \vec{B}_{dip} .

O Campo devido aos Elétrons de Condução

Os elétrons s de condução interagem com o momento magnético nuclear $\vec{\mu}_I$ através da interação de contato de Fermi (vide seção 2.2.2). A contribuição ao campo magnético hiperfino pode ser dividida em dois termos: um devido à polarização dos elétrons de condução pelo momento magnético do íon pai (\vec{B}_{ap}) e o outro está associado à polarização dos elétrons de condução devido aos momentos magnéticos dos íons vizinhos (\vec{B}_{transf}). O primeiro termo é chamado de campo de auto polarização e o segundo é chamado de campo transferido. Podemos representar o campo devido aos elétrons de condução como [1]

$$\vec{B}_{ec} = \vec{B}_{ap} + \vec{B}_{transf} \quad (2.35)$$

O campo de auto polarização é, em geral, nas terras raras trivalentes, da ordem de algumas dezenas de Tesla enquanto o campo transferido é da ordem de alguns Teslas.

O campo transferido pode se escrito como

$$\vec{B}_{transf} = \sum_i f(\vec{R}_i) \langle \sigma_i \rangle \quad (2.36)$$

onde $\langle \sigma_i \rangle$ é a média da projeção do spin \vec{s}_i na direção do momento angular total do íon \vec{J}_i e $f(\vec{R}_i)$ é uma função espacial dependente da estrutura cristalina do composto. A soma é feita sobre todos os momentos magnéticos atômicos vizinhos localizados nos sítios \vec{R}_i . A função $f(\vec{R}_i)$ pode apresentar um caráter oscilante e sua amplitude decai com o aumento da distância dos vizinhos considerados [5].

O Campo Dipolar

O campo dipolar (\vec{B}_{dip}) tem origem nos momentos magnéticos dipolares existentes na amostra. Pode-se escrever este campo como [1]:

$$\vec{B}_{dip} = \sum_i \frac{\mu_I}{4\pi r_i^5} \left[(3 \langle \vec{\mu}_i \rangle \cdot \vec{r}_i) \vec{r}_i - r_i^2 \langle \vec{\mu}_i \rangle \right] \quad (2.37)$$

onde a soma é realizada sobre cada momento magnético de dipolo existente na amostra, excluindo o momento magnético do íon pai. Este termo é da ordem de alguns décimos de Tesla.

Resumindo, o campo hiperfino em um núcleo de terra rara imerso em um meio metálico pode ser escrito como

$$B_{hf} = B_{4f} + B_{ap} + B_{transf} \quad (2.38)$$

onde consideramos todos os campos colineares. B_{4f} é a notação comumente usada para a contribuição intraintrônica (B') quando tratamos de terras raras. Para o íon Gd^{3+} ($L = 0$) a constante $A'J$, medida em saís de Gd, vale 42,17 MHz para o ^{155}Gd e 55,33 MHz para o ^{157}Gd [3].

2.4 Interação Quadrupolar Elétrica

Nesta seção consideramos os efeitos da interação do potencial elétrico em uma distribuição de carga nuclear. Os núcleos atômicos localizados em um sólido interagem com as cargas elétricas do próprio átomo, com elétrons de átomos vizinhos e com os elétrons de condução.

A discussão será iniciada através de uma visão clássica da densidade de carga nuclear ρ . A descrição quântica aparece quando substituímos a densidade ρ clássica pelo operador ρ^{op} [2].

A energia de interação clássica de uma distribuição de carga de densidade ρ com um potencial V de origem externa é

$$E = \int \rho(\vec{r})V(\vec{r})dv \quad (2.39)$$

onde a integração é feita sobre todo o volume ocupado pela distribuição de cargas.

Em nossa descrição $V(\vec{r})$ é o potencial devido aos elétrons e $\rho(\vec{r})$ é a densidade de carga nuclear no ponto \vec{r} . O potencial pode ser expandido em uma série de Taylor em torno da origem.

$$V(\vec{r}) = V(0) + \sum_i x_i \left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_0 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_0 + \dots \quad (2.40)$$

onde a soma é feita sobre as componentes 1, 2 e 3 (que são x, y e z). Somando e subtraindo o termo

$$\frac{1}{6} \sum_i \sum_j r^2 \delta_{ij} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_0 = \sum_i \frac{1}{6} r^2 \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right|_0 \quad (2.41)$$

na equação 2.40 e substituindo na equação 2.39, obtemos

$$E = V(0) \int \rho(\vec{r})dv + \sum_i \left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_0 \int x_i \rho(\vec{r})dv + \frac{1}{6} \sum_i \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right|_0 \int r^2 \rho(\vec{r})dv + \\ + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_0 \int \rho(\vec{r})(3x_i x_j - r^2 \delta_{ij})dv + \dots \quad (2.42)$$

Escolhendo a origem no centro de massa dos núcleos, o primeiro termo de E é a energia eletrostática do núcleo visto como carga pontual, chamado de termo de Coulomb. No

segundo termo, a integral é o termo dipolar elétrico do núcleo. Este se anula, desde que o centro de massa e o centro de cargas do núcleo coincidem. Pode-se provar isto através do fato de que o estado do núcleo tem paridade definida, isto é, $\Psi(r) = \pm\Psi(-r)$ e, então, $|\Psi(r)|^2 = |\Psi(-r)|^2$ [1]. O terceiro termo envolve o Laplaciano de V ($\sum_i \partial^2 V / \partial x_i^2$). Na equação de Poisson, o Laplaciano é relacionado com a densidade de carga eletrônica presente no ponto \vec{r} como

$$\nabla^2 V = -4\pi\rho_e \quad (2.43)$$

A densidade eletrônica no núcleo é zero para elétrons não s . No caso de elétrons s , que têm densidade não nula na região nuclear, a terceira integral torna-se, usando a equação 2.43 e o fato de que a integral de $r^2\rho_e(\vec{r})$ é igual a $+Ze \langle r^2 \rangle$

$$\frac{1}{6} \nabla^2 V \Big|_0 \int r^2 \rho(\vec{r}) dv = \frac{2\pi}{3} Ze^2 |\Psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \quad (2.44)$$

onde $-e|\Psi(0)|^2$ é a densidade eletrônica na origem e $\langle r^2 \rangle$ é o raio quadrático médio nuclear. Este termo dá origem ao deslocamento isomérico, medido em espectroscopia Mössbauer. Este deslocamento em energia é proporcional à diferença entre os raios quadráticos médios nucleares no estado fundamental e no estado excitado e também à diferença na densidade eletrônica no núcleo.

A integral do quarto termo é a componente ij do tensor momento de quadrupolo elétrico do núcleo

$$Q_{ij} = \int \rho(\vec{r})(3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) dv \quad (2.45)$$

Introduzindo a notação V_{ij} para a segunda derivada do potencial e usando o fato de que esta derivada é o gradiente de campo elétrico, temos

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = -\frac{\partial E_j}{\partial x_i} \quad (2.46)$$

Substituindo as equações 2.45 e 2.46 no termo da energia quadrupolar obtemos

$$E = -\frac{1}{6} \sum_i \sum_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} Q_{ij} \quad (2.47)$$

Para obter a expressão da interação quadrupolar elétrica na Mecânica Quântica, é necessário substituir a densidade $\rho(\vec{r})$ pelo operador $\rho^{op}(\vec{r})$:

$$\rho^{op}(\vec{r}) = e \sum_k \delta(\vec{r} - \vec{r}_k) \quad (2.48)$$

onde a soma se estende para todos os Z prótons, de coordenadas \vec{r}_k .

O operador tensor momento de quadrupolo torna-se

$$Q_{ij}^{op} = e \sum_k (3x_{i,k}x_{j,k} - r_k^2 \delta_{ij}) \quad (2.49)$$

e a hamiltoniana da interação quadrupolar resulta:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_i \sum_j V_{ij} Q_{ij}^{op} \quad (2.50)$$

A hamiltoniana acima pode ser descrita de forma mais simples, usando-se o teorema de Wigner-Eckart (Slichter, cap.9 1978), que fornece os elementos de matriz do operador Q_{ij} como função dos operadores do momento angular do núcleo,

$$\langle Im\zeta | Q_{ij}^{op} | Im'\zeta \rangle = C \langle Im | 3/2(I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 | Im' \rangle \quad (2.51)$$

onde C é uma constante e ζ representa outros números quânticos além de I e m .

A hamiltoniana quadrupolar pode ser escrita como

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{i,j} V_{ij} \left[\frac{3}{2}(I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 \right] \quad (2.52)$$

onde Q é chamado de momento de quadrupolo elétrico nuclear, em nosso caso, e definido como

$$eQ = \langle II\zeta | e \sum_k (3x_{i,k}x_{j,k} - r_k^2 \delta_{ij}) | II\zeta \rangle \quad (2.53)$$

Se os eixos x , y e z são coincidentes com os eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico (GCE) V_{ij} , as componentes não diagonais deste tensor são nulas e, usando a equação de Laplace ($\nabla^2 V = 0$) a equação 2.52 pode ser escrita como

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2) \right] \quad (2.54)$$

onde foi introduzida a definição $eq = V_{zz}$ e o parâmetro de assimetria $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$. A escolha dos eixos é feita de forma que as componentes do tensor GCE obedecem à relação

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad (2.55)$$

A quantidade η mede de quanto o tensor GCE desvia da simetria axial.

No caso em que o GCE tem simetria axial, $\eta = 0$, e os autovalores de \mathcal{H}_Q são dados por

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3m^2 - I(I+1) \right] \quad (2.56)$$

A interação quadrupolar elétrica hiperfina em materiais magnéticos é, em geral, uma ordem de grandeza menor que a interação dipolar magnética hiperfina. No entanto, no Gd, em alguns sistemas da série Gd-Ni, essas duas interações podem ser comparáveis, como mostraremos nesta tese.

2.5 Interações Magnética e Elétrica Combinadas

A interação hiperfina total, para um núcleo submetido a interações magnética e eletrostática é dada por:

$$\mathcal{H}_{hf} = \mathcal{H}_{mag} + \mathcal{H}_Q \quad (2.57)$$

Em um sistema de referência em que os eixos coincidem com os eixos principais do tensor do gradiente de campo elétrico, com um campo magnético hiperfino formando ângulos θ e ϕ com os eixos z e x , respectivamente, a hamiltoniana acima pode ser escrita como [1]

$$\mathcal{H}_{hf} = -\gamma\hbar B_{hf} [I_z \cos\theta + (I_x \cos\phi + I_y \sin\phi) \sin\theta] + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)] \quad (2.58)$$

Quando o eixo principal do gradiente de campo elétrico coincide com a direção do campo hiperfino e o GCE tem simetria axial, temos $\eta = \theta = 0$ e \mathcal{H}_{hf} é diagonal. Os autovalores podem ser calculados exatamente e são dados em função do número quântico m :

$$E_m = -\gamma\hbar B_{hf} m + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \quad (2.59)$$

Outros casos podem ser tratados por Teoria de Perturbação ou por cálculo numérico.

2.5.1 Tratamento Perturbativo

Para o caso em que interação magnética (\mathcal{H}_{mag}) é muito maior que a interação quadrupolar elétrica (\mathcal{H}_Q), isto é, $e^2 q Q / \gamma\hbar B_{hf} \ll 1$, podemos encontrar os autovalores analiticamente, utilizando a Teoria de Perturbação em primeira ordem

$$E'_m = E_m + \langle m | \mathcal{H}_Q | m \rangle \quad (2.60)$$

onde $|m\rangle$ são os autovetores da hamiltoniana magnética.

Considere o campo magnético \vec{B}_{hf} ao longo do eixo z' e formando um ângulo θ diferente de zero com o a direção de V_{zz} . Trataremos do caso em que o GCE tem simetria axial ($V_{xx} = V_{yy}$) e, conseqüentemente, $\eta = 0$. Escrevendo o operador I_z em função dos operadores I'_x , I'_y e I'_z obtemos

$$I_z = I'_x \sin\theta + I'_z \cos\theta \quad (2.61)$$

Substituindo a equação 2.61 no segundo termo da equação 2.60 e expressando $I'_{x'} = (I'_+ + I'_-)/2$ e $I'_{y'} = (I'_+ - I'_-)/2i$, temos

$$\langle m | \mathcal{H}_Q | m \rangle = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) [3m^2 - I(I+1)] \quad (2.62)$$

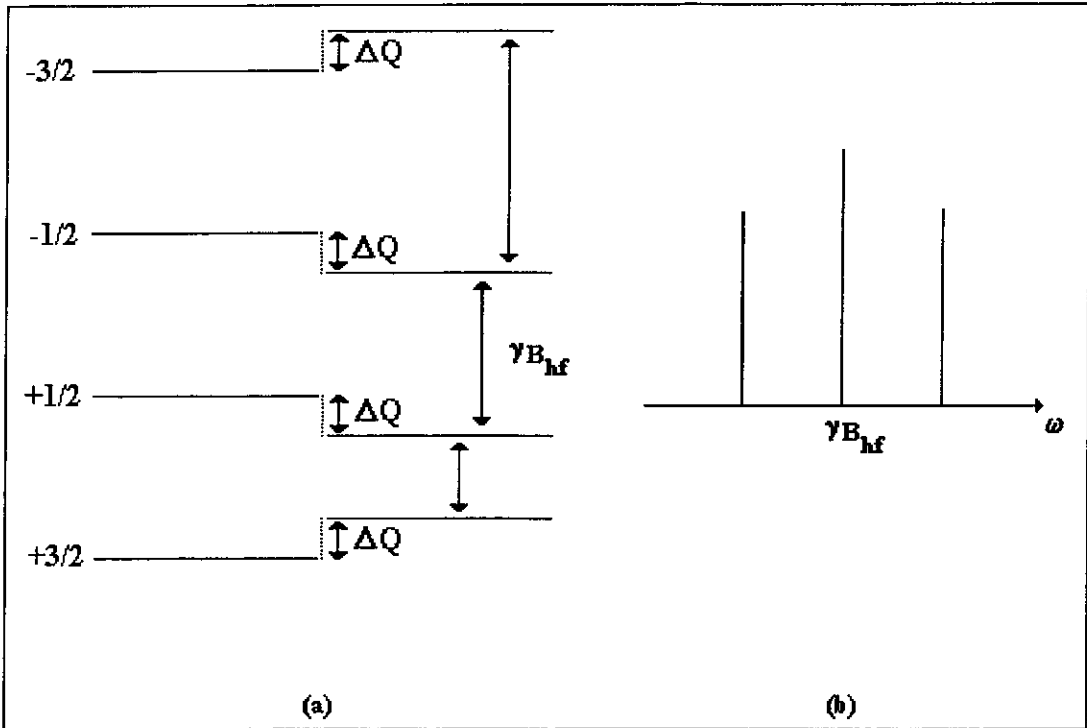


Figura 2.1: (a) Efeito da interação quadrupolar tratada como perturbação em primeira ordem, para $I = 3/2$. O deslocamento de todos os níveis de energia para $I = 3/2$ tem a mesma magnitude ($\Delta Q = e^2qQ(3\cos^2\theta - 1)/8$). (b) Espectro de RMN correspondente aos níveis de energia mostrados em (a). A linha central não é afetada pelo acoplamento quadrupolar em primeira ordem.

onde utilizamos o fato de $\langle m | I_x^2 | m \rangle = \langle m | I_y^2 | m \rangle = \langle m | I^2 - I_z^2 | m \rangle$.

Substituindo a equação 2.62 na equação 2.60 temos

$$E'_m = -\gamma\hbar B_{hf}m + \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) [3m^2 - I(I+1)] \quad (2.63)$$

Na figura 2.1 mostramos o efeito do acoplamento quadrupolar sobre os níveis de energia magnéticos e também um espectro de RMN, para $I = 3/2$.

É importante notar que os níveis de energia $m = \pm 1/2$ são deslocados na mesma direção resultando no fato de que a frequência de transição entre esses níveis não é afetada, em primeira ordem, pelo acoplamento quadrupolar. A frequência central é afetada quando é utilizado o tratamento perturbativo em segunda ordem, sendo o deslocamento da ordem de $(e^2qQ)^2/\gamma\hbar B_{hf}$ [4].

2.5.2 Tratamento Não Perturbativo

A hamiltoniana da equação 2.58 não é diagonal. É possível obter analiticamente os autovalores desta hamiltoniana para o caso em que $\mathcal{H}_Q \ll \mathcal{H}_{mag}$ ou para o caso inverso

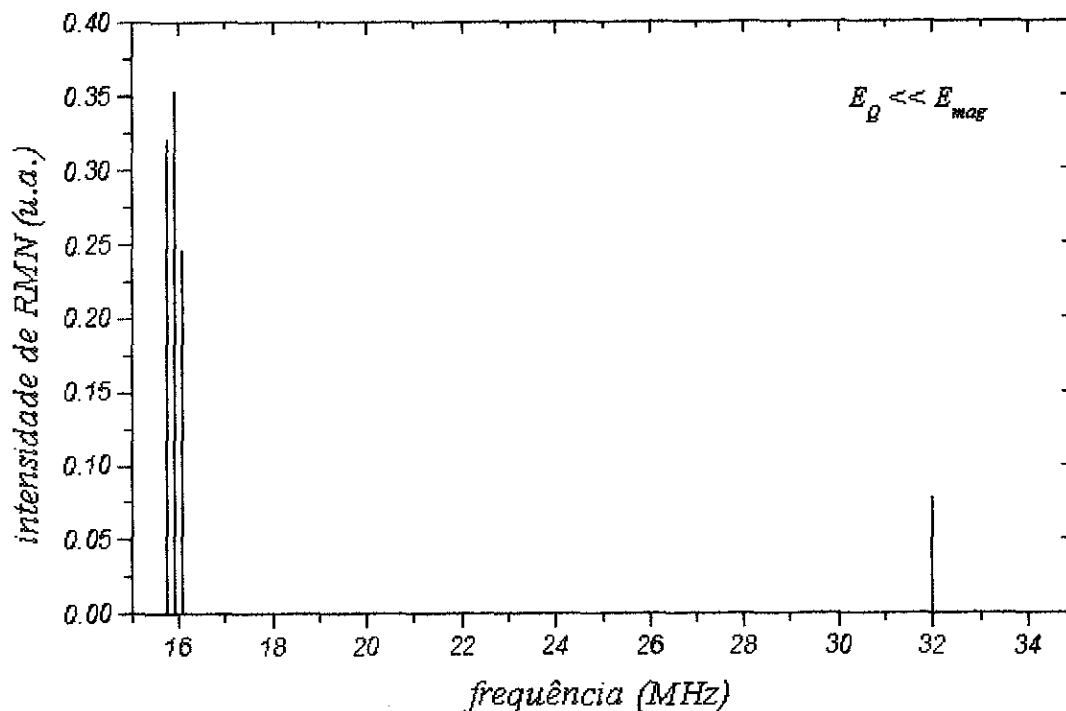


Figura 2.2: Espectro de RMN gerado para um núcleo hipotético, com $I = 3/2$, $Q = 1,5 \times 10^{-28} m^2$ e $\gamma = 10 \text{ MHz/T}$, submetido a um $B_{hf} = 100 \text{ T}$, com $\theta = 15^\circ$ (ângulo formado entre \vec{B}_{hf} e a direção de V_{zz}), $\eta = \phi = 0$ e $V_{zz} = 0,1 \times 10^{20} \text{ V/m}^2$, para o caso em que $E_Q/E_{mag} \ll 1$.

utilizando Teoria de Perturbação [4]. Nesses casos m é um “bom” número quântico. Quando a interação magnética é da mesma ordem de grandeza da interação quadrupolar elétrica, m não é mais um “bom” número quântico, e o tratamento analítico se torna inviável. No entanto, ainda é possível calcularmos os autovalores de \mathcal{H}_{hf} utilizando um tratamento numérico.

Nesta tese foi utilizado um programa, em linguagem FORTRAN, que diagonaliza a \mathcal{H}_{hf} e fornece as frequências associadas às transições entre os níveis de energia, e suas respectivas probabilidades, para qualquer caso dos citados acima. Nas figuras 2.2, 2.3 e 2.4 exemplificamos três casos de um núcleo com spin nuclear $I = 3/2$, fator giromagnético $\gamma = 10 \text{ MHz/T}$ e momento de quadrupolo nuclear $Q = 1,5 \times 10^{-28} m^2$, submetido a um campo hiperfino $B_{hf} = 100 \text{ T}$. O ângulo θ , formado entre \vec{B}_{hf} e a direção de V_{zz} , vale 15° , e o ângulo ϕ e o parâmetro de assimetria η valem zero. As figuras se referem aos casos em que $\mathcal{H}_Q \ll \mathcal{H}_{mag}$, $\mathcal{H}_Q \approx \mathcal{H}_{mag}$ e $\mathcal{H}_Q \gg \mathcal{H}_{mag}$, respectivamente.

Na figura 2.2 observamos que as três primeiras linhas correspondem àquelas obtidas por Teoria de Perturbação em primeira ordem. A figura 2.3 mostra que são permitidas

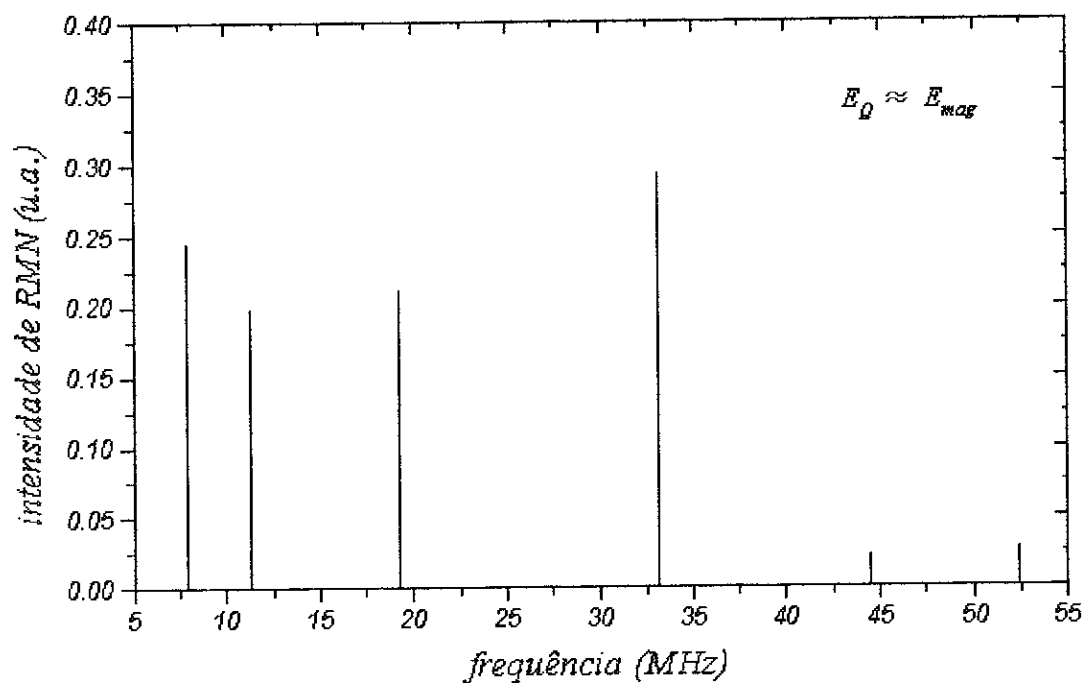


Figura 2.3: Espectro de RMN gerado para um núcleo hipotético, com $I = 3/2$, $Q = 1,5 \times 10^{-28} m^2$ e $\gamma = 10 \text{ MHz/T}$, submetido a um $B_{hf} = 100 \text{ T}$, com $\theta = 15^\circ$ (ângulo formado entre \vec{B}_{hf} e a direção do V_{zz}), $\eta = \phi = 0$ e $V_{zz} = 10 \times 10^{20} \text{ V/m}^2$, para o caso em que $E_Q/E_{mag} \approx 1$.

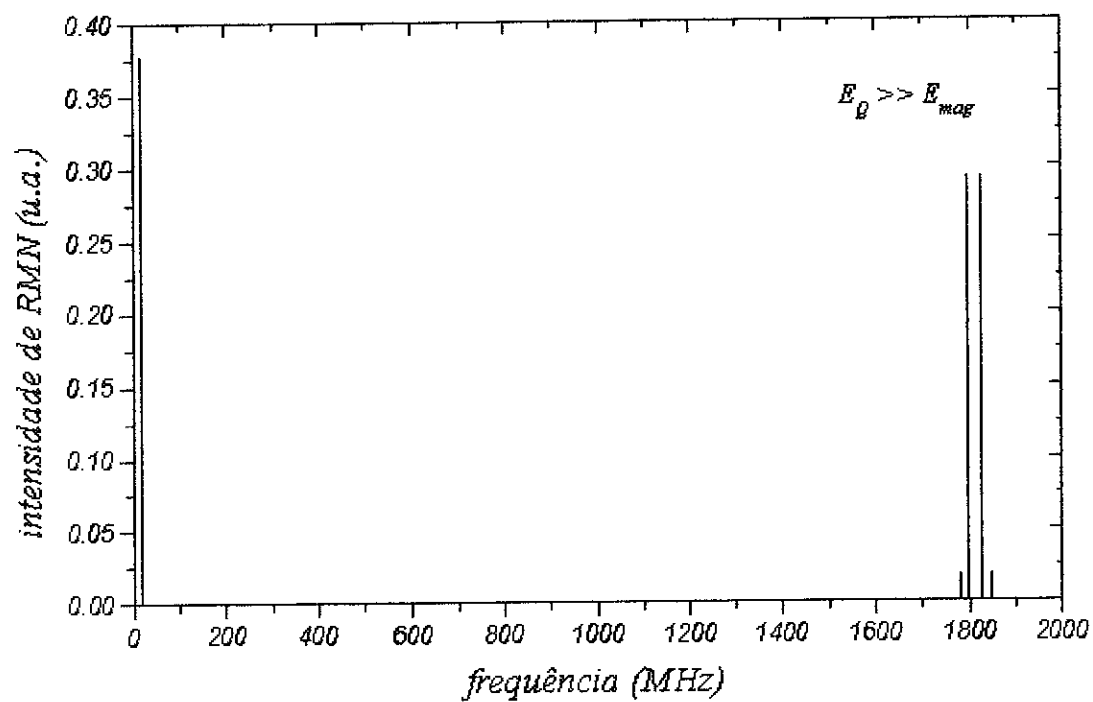


Figura 2.4: Espectro de RMN gerado para um núcleo hipotético, com $I = 3/2$, $Q = 1,5 \times 10^{-28} \text{ m}^2$ e $\gamma = 10 \text{ MHz/T}$, submetido a um $B_{hf} = 100 \text{ T}$, com $\theta = 15^\circ$ (ângulo formado entre \vec{B}_{hf} e a direção do V_{zz}), $\eta = \phi = 0$ e $V_{zz} = 1000 \times 10^{20} \text{ V/m}^2$, para o caso em que $E_Q/E_{mag} \gg 1$.

todas as transições entre os níveis nucleares. Isto é possível porque no caso em que $\mathcal{H}_Q \approx \mathcal{H}_{mag}$, os autovetores são formados por misturas de estados $|m\rangle$.

Bibliografia

- [1] A. P. Guimarães, *“Introduction to Magnetism and Magnetic Resonance in Solids”*, (1996), a ser publicado.
- [2] C. P. Slichter, *“Principles of Magnetic Resonance”*, Springer-Verlag (Berlin 1978)
- [3] M.A.H. Mc. Causland e I.S. Mackenzie, *Nuclear Magnetic Resonance in Rare Earth Metals*, Taylor & Francis (Londres 1980).
- [4] A. Abragam, *“Principles of Nuclear Magnetism”*, Oxford University Press (Nova Iorque 1985).
- [5] C. Herring, *“Magnetism IV”*, Eds. G. T. Rado e H. Suhl, Academic (Nova Iorque 1964)
- [6] B. Bleaney, capítulo 8, *“Magnetic Properties of Rare Earth Metals”*, Ed. R. J. Elliott, Plenum Press (Londres 1972).

Capítulo 3

Ressonância Magnética Nuclear Pulsada - Descrição Experimental

3.1 A Técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) Pulsada

3.1.1 Introdução

A ressonância magnética nuclear ocorre nos sistemas em que os núcleos atômicos possuem momento magnético nuclear. Foi descoberta em 1946 por F. Bloch [1] e E. M. Purcell [2] e, desde então, várias técnicas foram desenvolvidas. A ressonância magnética nuclear tem aplicações na física, química, medicina, etc., onde podemos citar como exemplo de aplicação prática a tomografia por RMN, que permite detectar tumores ainda no início de sua formação.

A técnica de RMN pulsada permite estudar as propriedades magnéticas de sistemas metálicos utilizando o núcleo atômico como sonda. Neste trabalho estudamos os compostos intermetálicos da série Gd-Ni: Gd_2Ni_{17} , $GdNi_5$, $GdNi_3$, $GdNi_2$ e $GdNi$.

A seguir será feita uma breve discussão sobre a descrição quântica de um núcleo submetido a um campo magnético estático.

O núcleo possui um momento angular \vec{J} , definido como

$$\vec{J} = \hbar \vec{I} \quad (3.1)$$

onde \vec{I} é o spin nuclear, uma quantidade adimensional.

O momento magnético nuclear é associado ao momento angular por

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (3.2)$$

onde γ é o fator giromagnético nuclear.

O hamiltoniano de um núcleo submetido a um campo magnético \vec{B} é dado por

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (3.3)$$

Diagonalizando o hamiltoniano acima podemos encontrar as autoenergias. Se \vec{B} for um campo magnético estático ao longo do eixo \hat{z} ($\vec{B} = B_0 \hat{k}$) teremos

$$\mathcal{H} = -\mu_z B_0 = -\gamma \hbar B_0 I_z \quad (3.4)$$

Os autovalores do operador I_z são: $m = I, I-1, \dots, -(I-1), -I$. Logo, as autoenergias são

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m \quad (3.5)$$

Os níveis de energia são ilustrados na figura 3.1, para o caso em que $I = 5/2$. O espaçamento entre os níveis é dado por $\Delta E = \gamma \hbar B_0 = \hbar \omega_0$, onde ω_0 é a frequência natural do sistema.

Para induzir transições entre os níveis de energia é necessário enviar um fóton com energia $\hbar \omega_0$. Em uma visão clássica, ω_0 é a frequência de precessão do momento magnético nuclear em torno da direção do campo magnético estático \vec{B} .

3.1.2 O movimento dos spins nucleares

Descreveremos a seguir o movimento de um spin nuclear isolado, imerso em um campo magnético \vec{B} , de maneira clássica. O campo \vec{B} pode ser dependente do tempo.

O campo magnético exerce um torque sobre o momento magnético nuclear e a equação de movimento é

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (3.6)$$

onde \vec{J} é o momento angular nuclear. Sendo $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$, a relação entre o momento magnético e o momento angular nucleares, obtemos por substituição na equação acima

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \gamma \vec{B} \quad (3.7)$$

Esta equação mostra que, em qualquer instante, a variação do momento $\vec{\mu}$ é perpendicular ao próprio $\vec{\mu}$ e ao campo \vec{B} . Se o campo \vec{B} for independente do tempo, o momento magnético precessionará em torno do campo estático, como ilustra a figura 3.2.

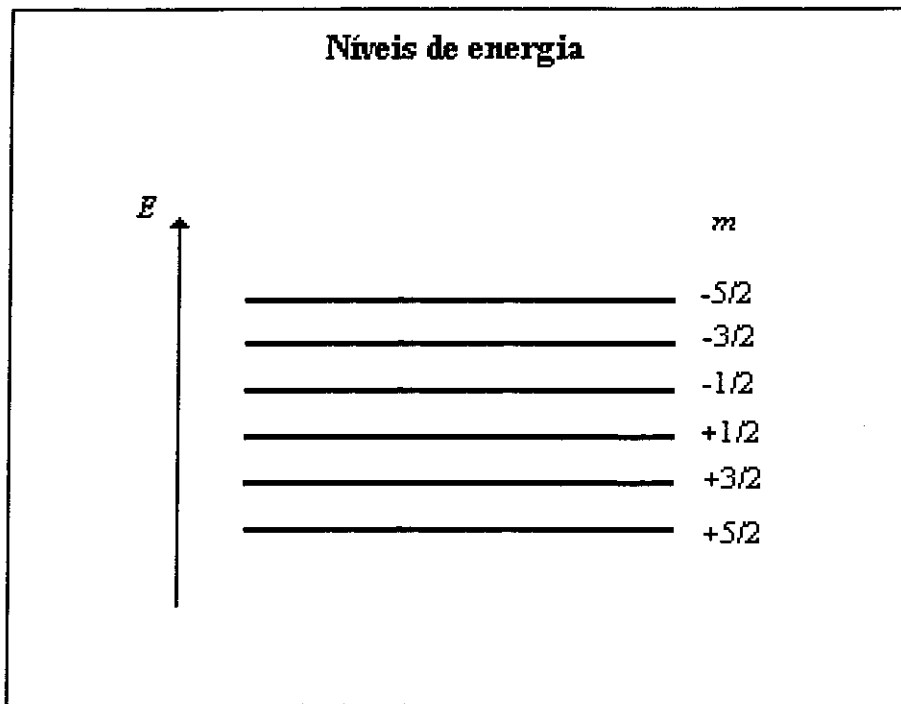


Figura 3.1: Níveis de energia do hamiltoniano $\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, para $I=5/2$.

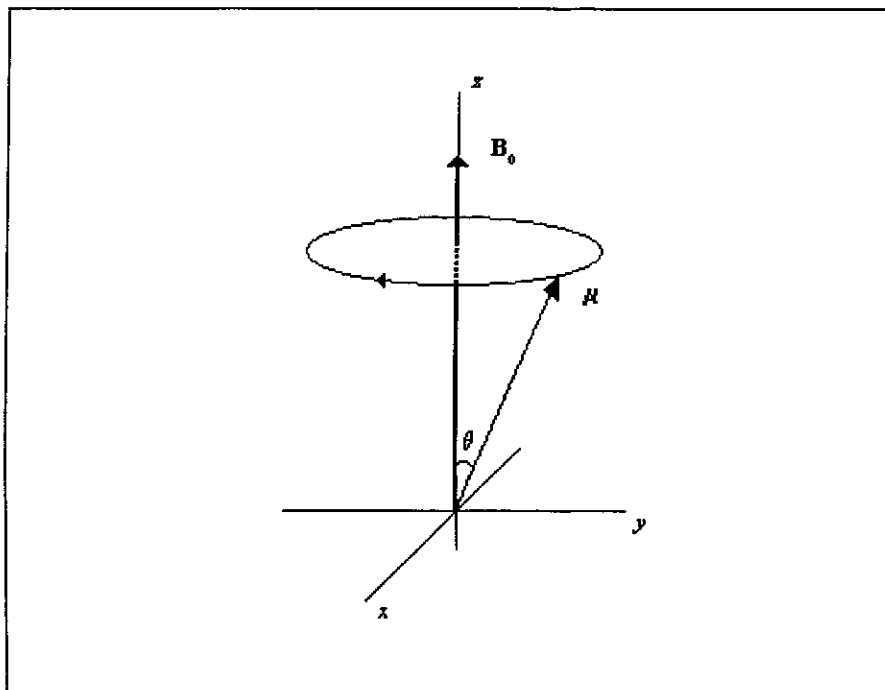


Figura 3.2: Momento magnético nuclear $\vec{\mu}$ precessionando em torno de um campo magnético estático \vec{B}_0 .

Como o spin está isolado, a energia do sistema é constante e igual a $-\mu B_0 \cos\theta$. Consequentemente, o ângulo θ , formado entre as direções do campo estático \vec{B}_0 e do momento nuclear $\vec{\mu}$, mantém-se fixo.

Para o caso em que o campo \vec{B} é independente do tempo, a solução pode ser encontrada por métodos conhecidos de resolução de equações diferenciais. Entretanto, será muito mais interessante utilizar um sistema de coordenadas girantes, como mostrado a seguir.

3.1.3 O Referencial Girante

Considere um vetor que seja função do tempo $\vec{V}(t)$. Este vetor pode ser expresso em termos de suas componentes cartesianas $V_x(t)$, $V_y(t)$ e $V_z(t)$:

$$\vec{V}(t) = V_x(t)\hat{i} + V_y(t)\hat{j} + V_z(t)\hat{k} \quad (3.8)$$

No sistema de laboratório \hat{i} , \hat{j} e \hat{k} são constantes no tempo, mas imagine um sistema de coordenadas que gire com velocidade angular $\vec{\omega}$. Neste sistema, \hat{i} , \hat{j} e \hat{k} são funções de t e, podemos escrever a taxa de variação do versor \hat{i} como

$$\frac{d\hat{i}}{dt} = \vec{\omega} \times \hat{i} \quad (3.9)$$

e analogamente para os versores \hat{j} e \hat{k} .

A derivada temporal do vetor $\vec{V}(t)$ é dada por

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{V}}{dt} &= \frac{dV_x}{dt}\hat{i} + \frac{dV_y}{dt}\hat{j} + \frac{dV_z}{dt}\hat{k} + \\ &+ V_x \frac{d\hat{i}}{dt} + V_y \frac{d\hat{j}}{dt} + V_z \frac{d\hat{k}}{dt} \end{aligned} \quad (3.10)$$

como conhecemos as derivadas dos versores em relação ao tempo, temos

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{V}}{dt} &= \frac{dV_x}{dt}\hat{i} + \frac{dV_y}{dt}\hat{j} + \frac{dV_z}{dt}\hat{k} + \\ &+ \vec{\omega} \times (V_x\hat{i} + V_y\hat{j} + V_z\hat{k}) \end{aligned} \quad (3.11)$$

e na forma final

$$\frac{d\vec{V}}{dt} = \frac{\delta\vec{V}}{\delta t} + \vec{\omega} \times \vec{V} \quad (3.12)$$

onde $\frac{\delta\vec{V}}{\delta t}$ representa a taxa de variação do vetor \vec{V} com respeito ao referencial cujos versores são \hat{i} , \hat{j} e \hat{k} , chamado de referencial girante. Fazendo uso dessa equação podemos reescrever

a equação 3.7 em termos de um sistema de coordenadas girantes com uma velocidade angular arbitrária $\vec{\omega}$

$$\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} + \vec{\omega} \times \vec{\mu} = \vec{\mu} \times (\gamma\vec{B}) \quad (3.13)$$

reorganizando os termos

$$\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} = \vec{\mu} \times (\gamma\vec{B} + \vec{\omega}) \quad (3.14)$$

Esta equação mostra que $\vec{\mu}$, no sistema de coordenadas girantes, obedece à mesma equação de movimento que é descrita no referencial do laboratório, sendo o campo magnético \vec{B} substituído por um campo magnético efetivo \vec{B}_e

$$\vec{B}_e = \vec{B} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \quad (3.15)$$

Um exemplo simples é a solução do problema de um momento magnético $\vec{\mu}$ imerso em um campo magnético estático $\vec{B} = B_0\hat{k}$. Escolhendo um referencial que tenha uma velocidade angular $\vec{\omega}$ tal que $B_e = 0$, teremos

$$\frac{\delta\vec{\mu}}{dt} = 0 \quad (3.16)$$

indicando que $\vec{\mu}$ permanece fixo neste referencial. Para que isto aconteça, $\vec{\omega} = -\gamma B_0\hat{k}$. No referencial do laboratório $\vec{\mu}$ gira com esta velocidade angular. A frequência angular $\omega = \gamma B_0$ é chamada de frequência de Larmor.

Analisaremos, com o auxílio de um sistema de coordenadas girantes, o efeito de um campo magnético oscilante interagindo com um momento magnético $\vec{\mu}$ submetido a um campo magnético estático $\vec{B}_0 = B_0\hat{k}$. O campo girante é descrito pela equação

$$\vec{B}_1 = B_1(\cos\omega_z t \hat{i} + \sin\omega_z t \hat{j}) \quad (3.17)$$

onde ω_z é a velocidade angular do campo magnético em torno do eixo z .

Trabalhando em um sistema de coordenadas girantes que tem velocidade angular $\vec{\omega}_z = \omega_z\hat{k}$, a dependência temporal do campo \vec{B}_1 é eliminada. Nesse referencial, \vec{B}_1 será estático. Como o eixo de rotação coincide com a direção do campo \vec{B}_0 , este se manterá estático. Com o campo \vec{B}_1 ao longo do eixo x do referencial girante, teremos o campo efetivo dado por

$$\vec{B}_e = B_1\hat{i} + (B_0 + \frac{\omega_z}{\gamma})\hat{k} \quad (3.18)$$

A equação de movimento, no referencial girante, é

$$\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} = \vec{\mu} \times \gamma\vec{B}_e \quad (3.19)$$

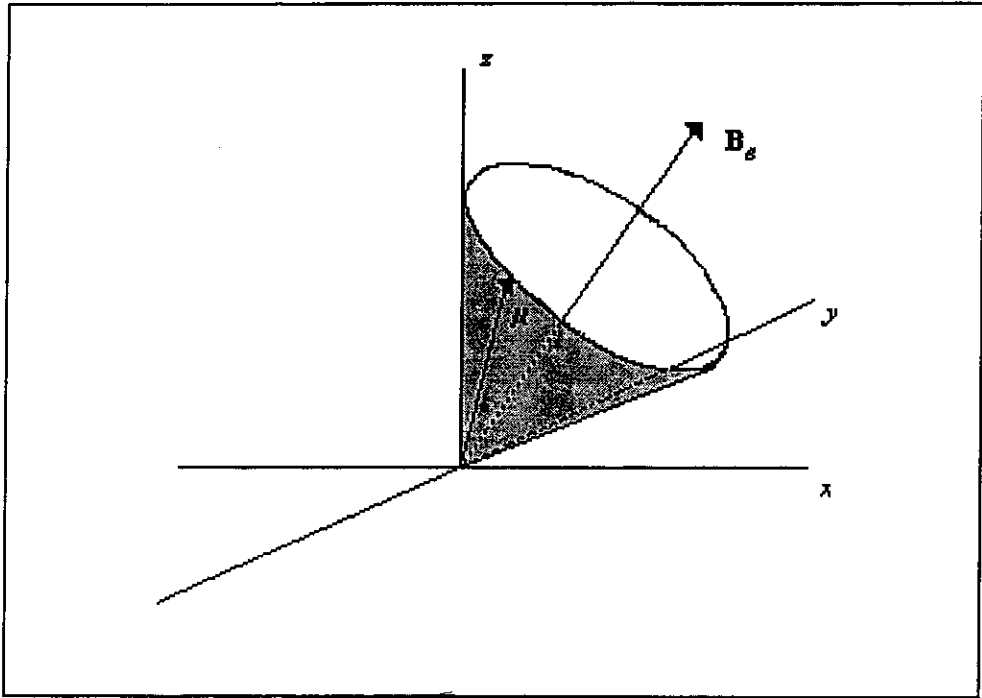


Figura 3.3: Momento magnético nuclear $\vec{\mu}$ precessionando em torno do campo magnético efetivo $\vec{B}_e = B_1\hat{i} + (B_0 + \omega_z/\gamma)\hat{k}$.

Esta equação mostra que o momento magnético $\vec{\mu}$ precessa em torno do campo magnético efetivo \vec{B}_e . (figura 3.3)

Quando ω_z for igual à frequência de Larmor ($-\gamma B_0$), o momento magnético precessionará em torno de \vec{B}_1 , no plano yz , com frequência angular $\omega_1 = \gamma B_1$.

Se aplicarmos um pulso de duração t_0 , isto é, se o campo \vec{B}_1 é ligado por um intervalo de tempo t_0 , o momento é girado de um ângulo $\theta = \gamma B_1 t_0$. Se t_0 for escolhido de forma que $\theta = \pi$, o momento magnético simplesmente tem seu sentido invertido. Este pulso é chamado de “pulso de 180° ”. Se $\theta = \pi/2$ (pulso de 90°), o momento magnético é girado da direção z para a direção y . Determinadas sequências de pulsos são usadas na RMN pulsada e conduzem ao aparecimento dos chamados “ecos de spin”.

3.1.4 Equações de Bloch

O movimento da magnetização nuclear, $\vec{M} = n\vec{\mu}$, onde n é o número de spins por unidade de volume, submetida a um campo magnético \vec{B} , é descrito pela equação de movimento 3.7, substituindo $\vec{\mu}$ por \vec{M}

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma\vec{B} \quad (3.20)$$



Esta equação não inclui os processos de relaxação. Bloch(1946) postulou que, simultaneamente com a precessão, as componentes longitudinal e transversal da magnetização decaem exponencialmente aos seus valores de equilíbrio, com tempos característicos T_1 e T_2 , respectivamente, obtendo as equações fenomenológicas que descrevem, simultaneamente, os processos de precessão e relaxação da magnetização:

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= (\vec{M} \times \gamma \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= (\vec{M} \times \gamma \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= (\vec{M} \times \gamma \vec{B})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1}\end{aligned}\quad (3.21)$$

e são conhecidas como equações de Bloch.

As componentes x e y da magnetização têm o mesmo tempo de relaxação T_2 , devido ao fato de o sistema físico possuir simetria axial, definida pela direção do campo magnético externo ao longo do eixo z . A diferença no tempo de relaxação (T_1) da componente z da magnetização é atribuída ao fato de a relaxação transversal (componentes x e y) conservar a energia, enquanto a relaxação longitudinal não o faz.

3.1.5 Ecos de Spin

A técnica de RMN pulsada em sistemas metálicos é caracterizada pela aplicação de pulsos de radiofrequência de curta duração (da ordem de $1 \mu s$), quando comparados com os tempos de relaxação característicos do sistema de spins nucleares. Com a aplicação de um pulso $\pi/2$ (vide seção 3.1.3), num sistema de spins submetido a um campo estático \vec{B}_0 , a magnetização nuclear passa a precessionar no plano xy , com frequência angular $\omega_0 = \gamma B_0$, na ressonância. O sinal de RMN (voltagem induzida na bobina pelo movimento de precessão da componente transversal da magnetização nuclear) decai, logo após a aplicação do pulso $\pi/2$, com um tempo característico T_2^* devido à inhomogeneidade do campo magnético estático nas diferentes partes da amostra. Esse sinal é chamado de decaimento da indução livre. O conjunto dos spins que precessionam com a mesma frequência de Larmor é chamado de isócrona. Assim, cada isócrona está submetida a um campo estático um pouco diferente do campo estático médio, existindo uma distribuição de frequências angulares de precessão em torno de ω_0 (figura 3.4).

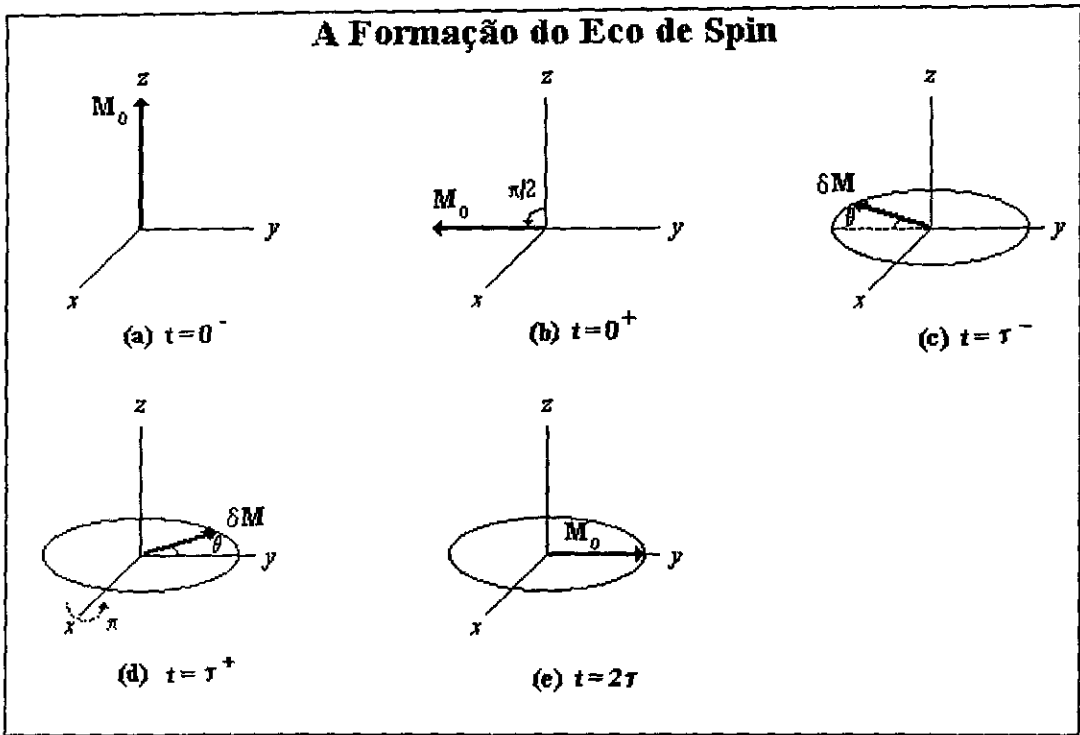


Figura 3.4: Formação do eco de spin através de uma sequência de pulsos $\pi/2 - \pi$, vista no referencial girante. (a) Em $t=0^-$ a magnetização nuclear, \vec{M}_0 , está em equilíbrio térmico ao longo da direção z . (b) Mostra a magnetização imediatamente após o pulso $\pi/2$. Em (c) um elemento de magnetização, $\delta\vec{M}$, precessiona com um ângulo θ , devido à inhomogeneidade do campo magnético estático. (d) mostra o efeito de um pulso π sobre $\delta\vec{M}$. Em (e) todos os elementos de magnetização são refocalizados ao longo da direção y .

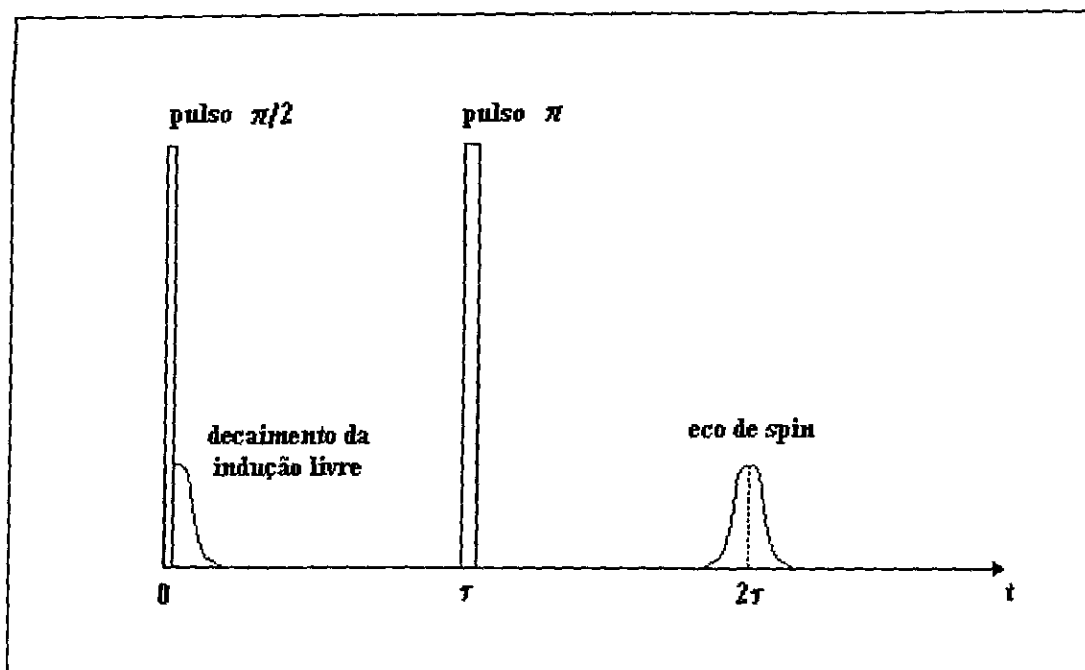


Figura 3.5: A figura mostra uma sequência de pulsos $\pi/2$ e π , separados por um tempo τ . O decaimento da indução livre aparece logo após a aplicação do pulso $\pi/2$, e o eco de spin surge no instante de tempo 2τ , devido à aplicação do pulso π .

Um pulso π , num tempo τ depois do pulso $\pi/2$ ($\tau \gg T_2^*$), gira a magnetização nuclear que está no plano xy . Os spins que tinham menor velocidade angular precedem os spins que tinham maior velocidade e vice-versa. A magnetização transversal, que se anulou devido ao defasamento das isócronas, cresce até passar por um máximo e decai novamente. Este sinal, no tempo 2τ , é chamado “eco de spin” (figura 3.5).

Em metais, a duração desse experimento é da ordem de algumas dezenas de microssegundos. A experiência pode ser repetida alguns mili-segundos depois, quando o sistema entra em equilíbrio termodinâmico.

3.2 O Espectrômetro de RMN

O espectrômetro de RMN pulsada empregado no presente trabalho foi desenvolvido no laboratório de RMN do CBPF para o estudo de materiais metálicos magnéticos. A faixa de frequência de operação do espectrômetro é de 2 a 100 MHz. A figura 3.6 mostra o diagrama de blocos do espectrômetro. Podemos dividi-lo em quatro partes: transmissor, receptor, duplexador e ponta de prova. Abaixo descrevemos cada um desses estágios.

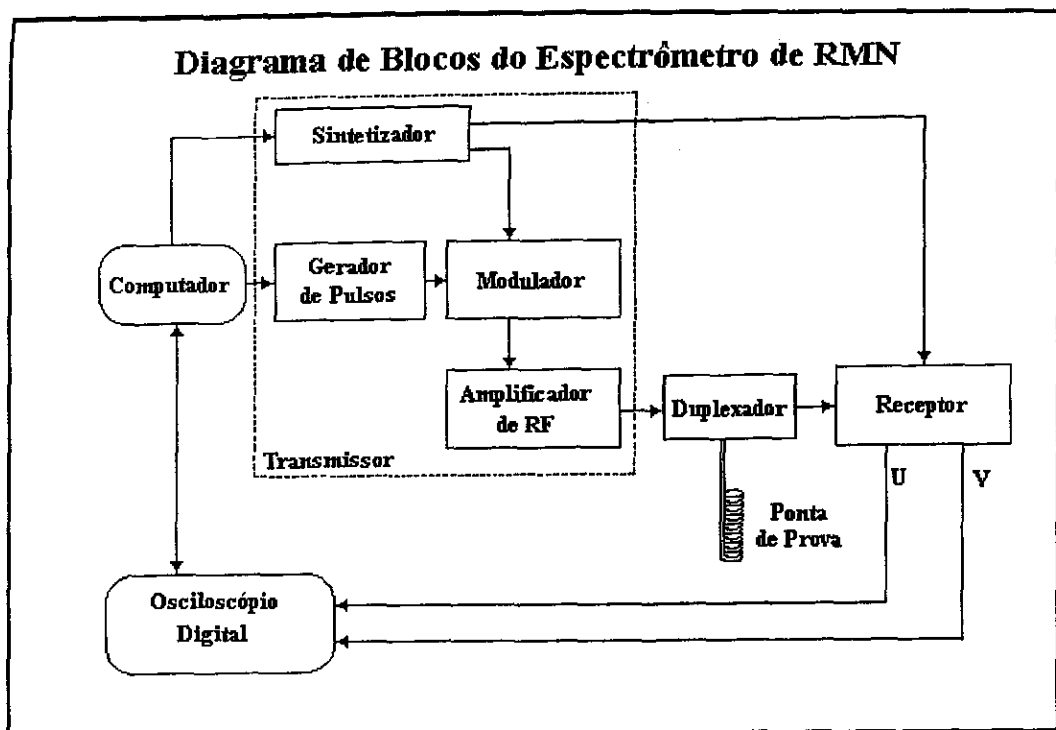


Figura 3.6: Diagrama de blocos do espectrômetro de RMN.

3.2.1 Transmissor

O objetivo do transmissor é produzir uma sequência de pulsos, amplificá-la, e enviá-la para a amostra. Compõem o transmissor o sintetizador, o gerador de pulsos, o modulador e o amplificador de potência. Abaixo daremos uma breve descrição de cada uma dessas partes.

- O sintetizador

O sintetizador produz a senóide que é enviada ao modulador e ao receptor para a formação do trem de pulsos e para referência na demodulação, respectivamente.

O sintetizador FLUKE mod. 6061A opera na faixa de 0,01 até 1050 MHz, e é controlado automaticamente por computador via uma interface GPIB (IEEE-488).

- O gerador de pulsos

O gerador de pulsos produz uma sequência de dois pulsos, de separação e largura controláveis, que têm como objetivo modular a senóide enviada do sintetizador.

Utilizamos um gerador de pulsos Farnell mod. PG102. Este modelo possui dois canais

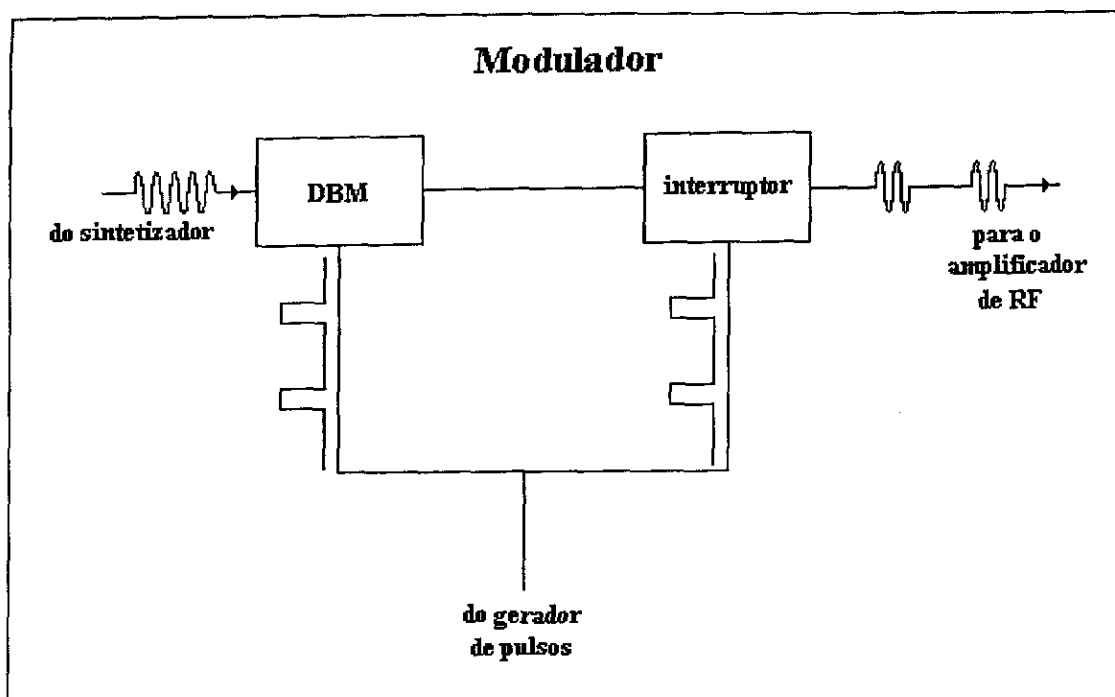


Figura 3.7: Diagrama do modulador.

de saída que geram pulsos quadrados com largura mínima de $0,1 \mu\text{s}$. As larguras dos pulsos e as suas posições no tempo são controladas manualmente.

- O modulador

O modulador recebe a senóide gerada pelo sintetizador e a modula com os pulsos que vêm do gerador. Nosso modulador é composto de um “Double-Balanced Mixer” (DBM) mod. M1, que opera em uma faixa de 0,2 - 500 MHz, e um interruptor mod. S1, que opera em uma faixa de 0,5 - 500 MHz, ambos da Watkins-Johnson. Estes dois elementos funcionam em série, como mostra a figura 3.7. O interruptor é utilizado com o objetivo de melhorar a modulação feita pelo DBM e reduzir o ruído. Na saída do interruptor temos dois pulsos de rf que seguem para o amplificador de potência.

- O amplificador de potência

O amplificador de rf amplifica a sequência de pulsos que sai do modulador, podendo variar até 50 dB, dependendo do modelo utilizado, ou ainda do uso de atenuadores que podem ser colocados no caminho da rf.

O modelo ENI 3100LA opera na faixa de 250 kHz - 150 MHz com um ganho de 50 dB e uma incerteza de $\pm 1,5$ dB. O modelo ENI 5100L opera na faixa de 5 - 400 MHz com

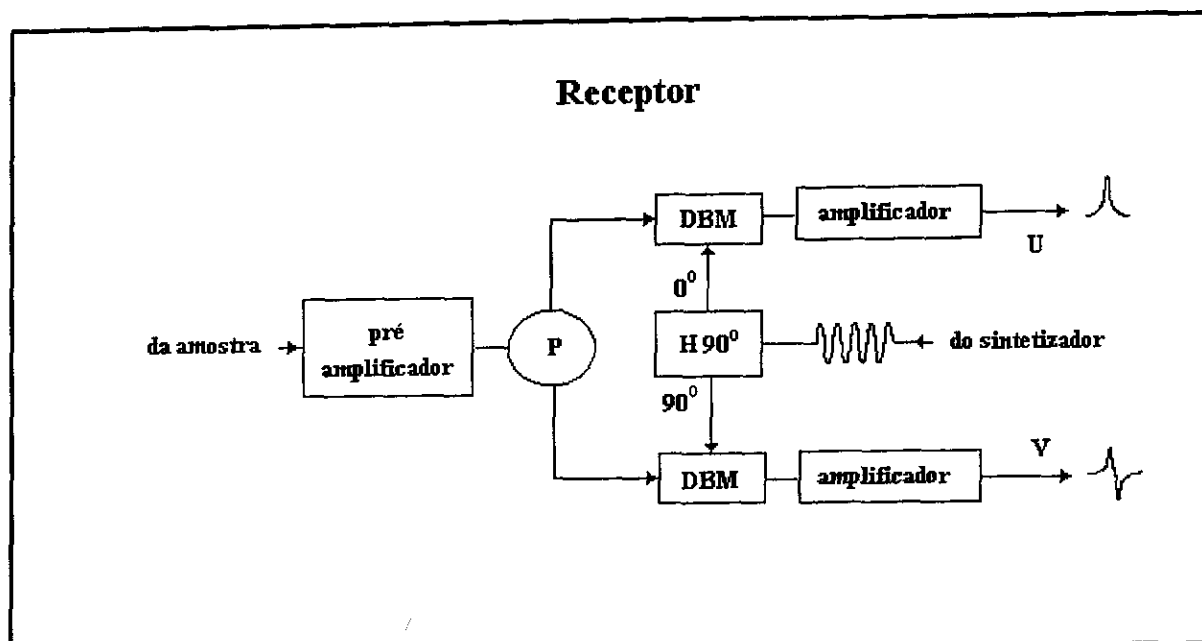


Figura 3.8: Diagrama do receptor.

um ganho de 50 dB e uma incerteza de $\pm 1,5$ dB.

3.2.2 Receptor

O receptor tem por objetivo amplificar e demodular o sinal vindo da amostra. É composto por um pré-amplificador, demodulador e amplificador de áudio, como ilustrado na figura 3.8.

- O pré-amplificador

O sinal de RMN vindo da amostra é da ordem de alguns microvolts, e portanto precisa ser amplificado antes de ser demodulado. O pré-amplificador tem por objetivo amplificar o sinal proveniente da amostra. Durante este trabalho utilizamos um pré-amplificador original de um espectrômetro BRUKER SXP, que opera na faixa de 2 até 100 MHz.

- O demodulador

O sinal pré-amplificado é composto de dois pulsos de rf residuais, mais o eco de spins modulando a portadora. A função do demodulador é remover a rf portadora, deixando somente a modulação.

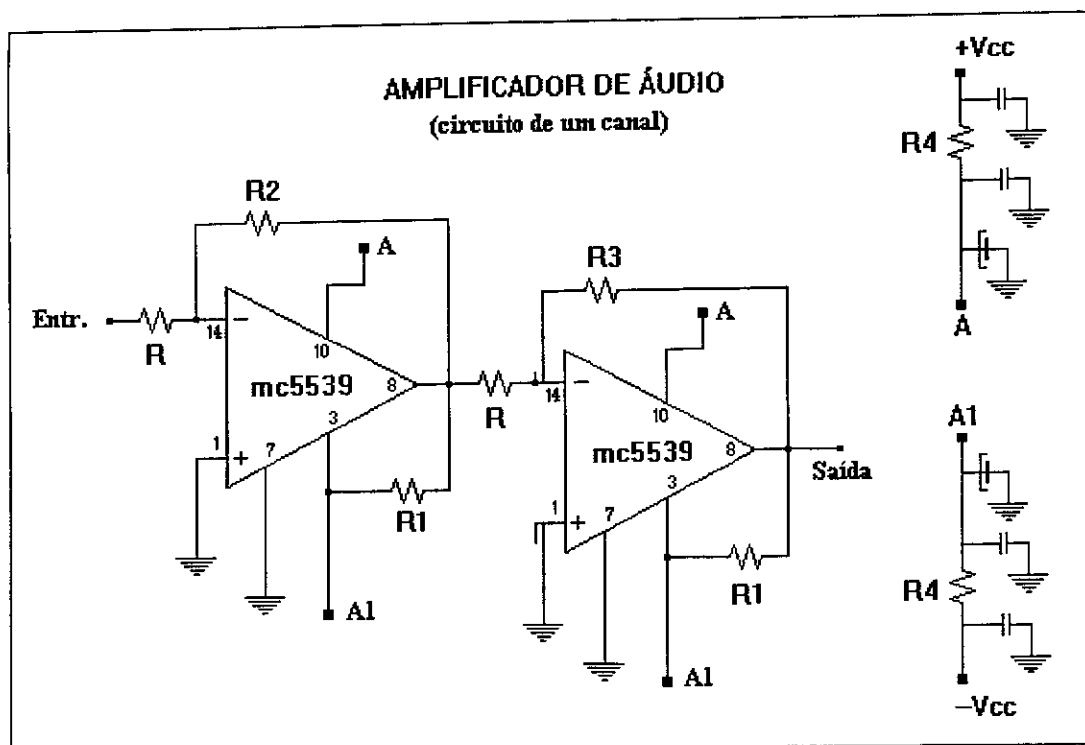


Figura 3.9: O circuito do amplificador de áudio.

O sinal é posteriormente dividido por um divisor de potência THV - 50 (2 - 200 MHz) da Anzac, como mostrado na figura 3.8. Cada componente do sinal é enviada a um DBM para ser demodulado. Os DBMs recebem o sinal de referência vindo do sintetizador, passando por um defasador $0^{\circ} - 90^{\circ}$. Esta montagem caracteriza a detecção em quadratura. A magnitude do sinal de eco de spin é dada pela composição desses dois sinais, cujas áreas são proporcionais às duas componentes transversais da magnetização nuclear.

Para que o receptor funcione numa faixa de 20-200 MHz, utilizamos o defasador JH-131 (20 - 200 MHz) da Anzac. Abaixo de 20 MHz utilizamos um defasador JH-6-4 (2 - 32 MHz).

- O amplificador de áudio

O amplificador de áudio (figura 3.9) tem por objetivo amplificar o sinal vindo do demodulador. Este amplificador possui dois canais com um ganho de aproximadamente 80 dB, e foi desenvolvido no laboratório de RMN do CBPF.

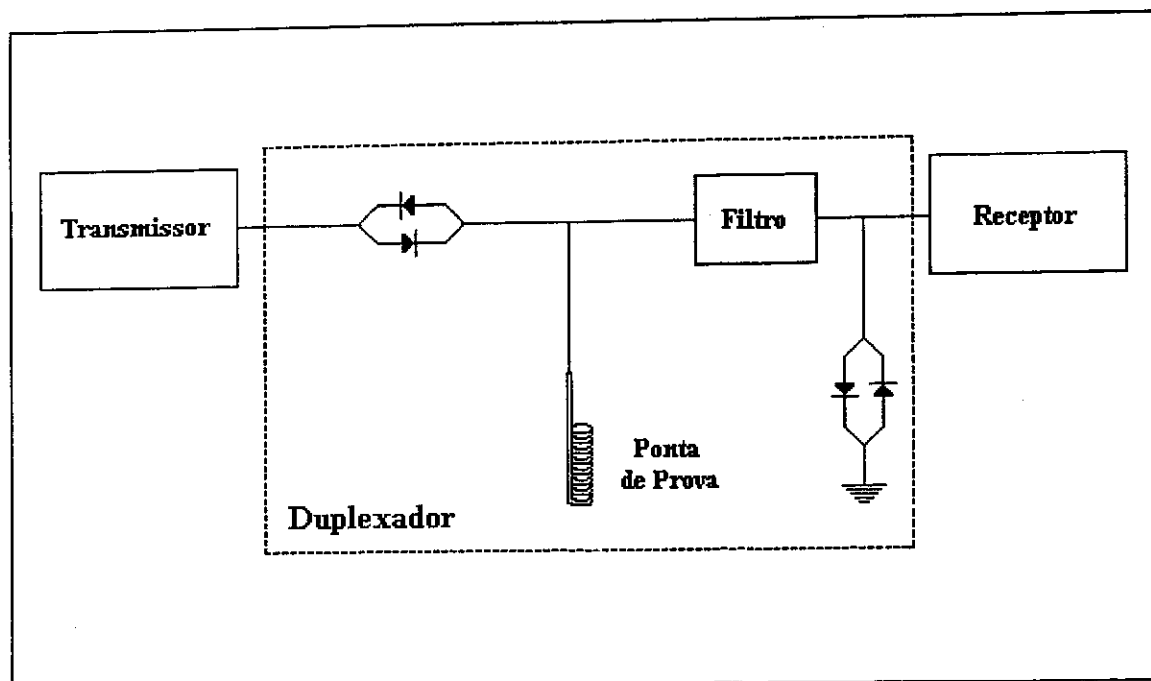


Figura 3.10: Diagrama do duplexador.

3.2.3 Duplexador e Ponta de Prova

O duplexador é utilizado para desacoplar o transmissor do receptor durante a transmissão dos pulsos e a recepção do sinal de eco de spin [3]. O duplexador utilizado compreende um filtro passa-faixa e alguns arranjos de diodos cruzados como mostra a figura 3.10.

Os diodos cruzados são ligados em série à ponta de prova com o objetivo de eliminar ruídos e impedir a volta do sinal para o transmissor. O sinal de RMN seguido dos pulsos passam pelo filtro passa-faixa. Logo depois os pulsos são praticamente eliminados com a utilização de diodos cruzados aterrados. O filtro passa-faixa possibilita a escolha da faixa de frequência em que se deseja trabalhar.

A ponta de prova consiste em um cabo coaxial com uma conexão BNC - 50 ohms em uma das extremidades e um circuito do tipo RLC na outra. A amostra é colocada dentro da bobina do circuito RLC e o conjunto é colocado dentro de um "dewar" de hélio líquido (4,2 K).

As bobinas são fabricadas de acordo com as necessidades da medida. Em geral, é desejável que a resposta da bobina seja plana para que se obtenha o espectro diretamente, sem que haja necessidade de nenhum tipo de correção. É utilizado, para a confecção das bobinas, fio de cobre (esmaltado), ou de prata, enrolado numa haste metálica com o

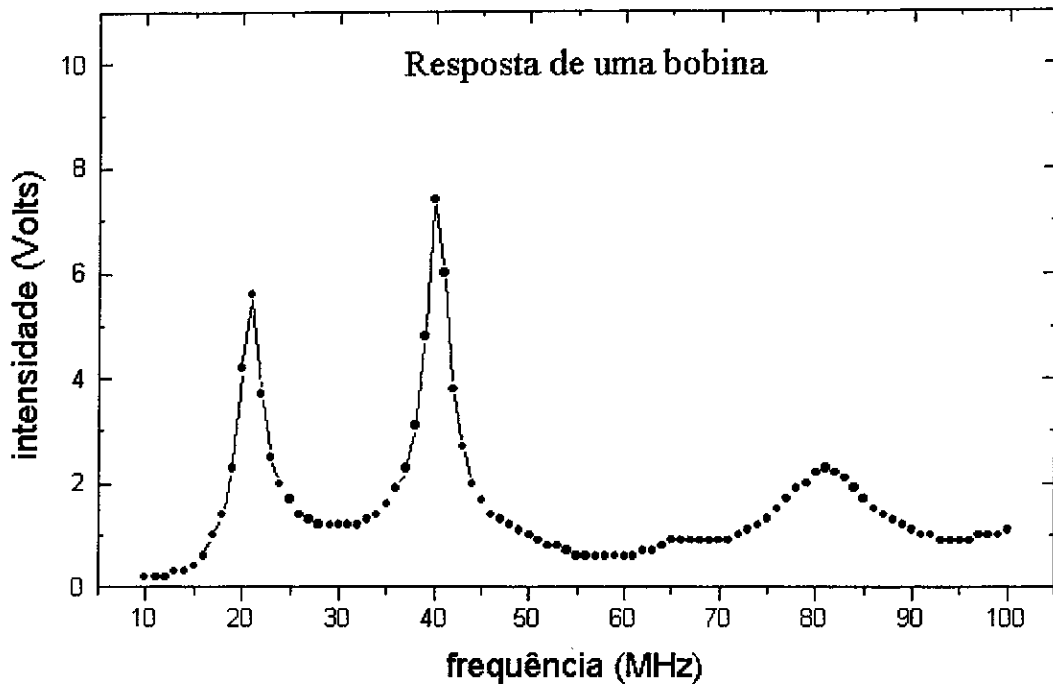


Figura 3.11: Gráfico mostrando a resposta de uma bobina.

mesmo diâmetro do porta-amostras e fixado com Araldite. A separação entre as espiras é igual ao diâmetro do próprio fio, em geral, da ordem de 0,60 mm. Conectados a estas bobinas podemos ter capacitores e resistores [4].

A resposta em frequência de uma bobina pode ser medida enrolando em volta da mesma uma pequena bobina de duas voltas de fio esmaltado conectada a um cabo coaxial BNC. Todo o conjunto é colocado dentro de um “dewar” de hélio líquido. O cabo BNC ligado à bobina de duas voltas é conectado ao sintetizador e a haste metálica é conectada ao osciloscópio, onde medimos a voltagem (pico-a-pico) do sinal induzido na bobina. Variando a frequência obtemos a resposta da bobina, como mostra a figura 3.11.

A partir da análise da resposta de várias bobinas podemos escolher aquela que melhor se enquadra nos padrões desejados para medir em uma determinada faixa de frequência.

3.3 Preparação e Caracterização das Amostras

As amostras foram preparadas com elementos de alta pureza: o gadolínio 99,99% (Alpha Products) e o Níquel 99,999% (Johnson & Matthey). Preparada a proporção estequiométrica correta, a amostra é fundida em forno a arco voltáico.

As amostras foram fundidas em forno a arco voltáico a uma pressão de aproximadamente um terço de atmosfera de argônio ultra puro. É aplicada uma tensão de cerca de 50 V e uma corrente que pode variar de 60 a 120 A, durante o processo de fusão. A amostra é fundida duas ou três vezes, a fim de se obter homogeneidade no composto.

A amostra pode apresentar alguma fase espúria, mesmo depois de fundida várias vezes, devido ao fato do resfriamento da amostra não ser homogêneo. Outros fatores podem contribuir para o aparecimento de uma fase espúria como, por exemplo, a perda de massa de algum componente durante a fusão. Para que a amostra apresente somente a fase desejada, é necessário um tratamento térmico. A amostra é envolvida em uma folha de tântalo e depois selada em um tubo de quartzo a vácuo. O tubo de quartzo é colocado em um forno tubular a uma temperatura da ordem de 700 °C por aproximadamente uma semana. A temperatura de tratamento térmico foi obtida a partir do estudo do diagrama de fases dos compostos Gd-Ni. A confirmação da fase desejada, após o tratamento térmico, é feita através de uma análise de um espectro de raio X da amostra.

Após a confirmação da fase desejada, a amostra é pulverizada em um banho de acetona, para evitar oxidação durante o processo. A pulverização tem como objetivo minimizar a influência do efeito pelicular, aumentando assim sua área efetiva. Depois é colocada em um porta-amostras de plástico (com volume de aproximadamente 2 cm³) com óleo de silicone. Utiliza-se óleo de silicone para evitar a oxidação da amostra e vibração dos grãos a 4,2 K.

Tentamos, sem sucesso, formar o composto Gd₂Ni₇. Obtivemos, em todas as tentativas, uma fase espúria de GdNi₅, detectada através do espectro de raio X. A dificuldade na formação dessa amostra foi citada por Pan e Nash [8].

A amostra de GdNi foi obtida através da pulverização de um monocristal crescido pelo método de Bridgeman no Departamento de Física da Universidade de Toyama no Japão.

3.4 Aquisição e Tratamento de Dados

A aquisição de dados é feita por um osciloscópio digital Tektronix TDS 520A (500 MHz). O osciloscópio recebe os sinais de RMN demodulados, provenientes do amplificador de áudio (“u” e “v”), e os digitaliza para medir a área de cada canal. O osciloscópio é capaz de realizar médias do sinal adquirido, eliminando ruídos aleatórios e melhorando a qualidade da medida. Um programa desenvolvido no laboratório de RMN no CBPF, que funciona no ambiente “Windows”, controla o osciloscópio, o sintetizador, e faz a leitura

dos dados enviados do osciloscópio via cabo GPIB.

O sinal de RMN, em geral, aparece superposto a uma voltagem constante que chamamos de linha de base (nível "dc" associado). Esta linha de base distorce o resultado da integração. Este problema pode ser resolvido através de uma nova medida da área de cada canal ("u" e "v") após a inversão do sinal de RMN (isto é possível a partir da inversão dos pulsos). Depois é realizada a subtração da integral de cada canal, antes e depois da inversão, obtendo assim o resultado desejado.

A magnitude do sinal (eco de spin) é dada pela composição dos canais "u" e "v". O ganho dos canais deve ser o mesmo para garantir a correta magnitude do sinal. Para fazer a correção de uma possível diferença no ganho dos canais, procedemos da seguinte maneira: suponhamos que os sinais "u" e "v", que vêm do demodulador, tenham a mesma amplitude, o canal A do amplificador de áudio tenha um ganho α e o canal B tenha um ganho β . Fazendo um segundo espectro com os cabos de entrada no amplificador invertidos obtemos os sinais "u", com ganho β , e "v" com ganho α . Somando teremos como resultado os sinais "u" e "v" com ganho $(\alpha + \beta)$. Com a correção do ganho conseguimos o espectro de RMN.

A partir de um programa de ajuste de lorentzianas foram obtidas as posições e larguras das linhas. Os espectros medidos são comparados com espectros simulados, obtidos à partir da variação sistemática dos parâmetros hiperfinos e posterior diagonalização numérica da hamiltoniana hiperfina total, através de um programa em linguagem FORTRAN.

O espectrômetro descrito acima foi construído para o estudo de sistemas metálicos magneticamente ordenados. Para se estudar RMN nesses compostos deve-se atentar para alguns aspectos que definem as características dos componentes que formam o espectrômetro de RMN pulsada. Um espectro de RMN nesses sistemas pode apresentar várias linhas distribuídas em uma região que pode alcançar várias dezenas de MHz. Portanto, o espectrômetro deve ser capaz de operar em uma ampla faixa de frequência. A largura dos sinais de RMN nesses compostos é da ordem de 500 ns, o que requer componentes eletrônicos de resposta rápida.

No próximo capítulo mostramos os resultados obtidos nesta tese acompanhados de sua discussão.

Bibliografia

- [1] F. Bloch, W. W. Hansen e M. Packard, *Phys. Rev.*, **56** (1946) 474.
- [2] E. M. Purcell, H. C. Torrey e R. V. Pound, *Phys. Rev.*, **63** (1946) 37.
- [3] E. Fukushima e S. B. W. Roeder, "*Experimental Pulse NMR*", Addison-Wesley (Reading 1981).
- [4] G. D. Webber e P. C. Riedi, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **14** (1981) 1159.
- [5] A. P. Guimarães, "*Introduction to Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*", (1996), a ser publicado.
- [6] C. P. Slichter, "*Principles of Magnetic Resonance*", Springer-Verlag (Berlin 1978)
- [7] A. Abragam, "*Principles of Nuclear Magnetism*", Oxford University Press (Nova Iorque 1985).
- [8] Y.Y. Pan e P. Nash, "*Binary Alloy Phase Diagrams*", **2**, Ed. T.B. Massalski - 2^o edição, ASM International (1992) 1903.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Introdução

A maioria dos compostos da série Gd-Ni estudados nesta tese cristalizam-se em estruturas não cúbicas, o que causa uma forte contribuição da rede à interação quadrupolar elétrica nos sítios do Gd. Além da contribuição da rede, existem as contribuições relativística [1] e da magnetostricção. Em outros compostos de Gd, por exemplo, no GdAl_2 (sítio de simetria pontual cúbica) estas são as contribuições mais importantes [1].

A interação magnética, nos sítios do Gd, é comparável à interação quadrupolar elétrica. Este fato invalida o tratamento da interação quadrupolar elétrica como perturbação, quando comparada com a hamiltoniana magnética total. Portanto, para obter as posições das linhas de RMN do espectro simulado necessitamos diagonalizar a hamiltoniana hiperfina completa. Para isto, na análise dos dados experimentais, foi utilizado um programa (em linguagem FORTRAN) que calcula as frequências de RMN e suas intensidades, numericamente, dados o campo hiperfino (B_{hf}), o gradiente de campo elétrico (V_{zz}), o parâmetro de assimetria (η), o ângulo formado entre as direções do campo hiperfino e do eixo principal do gradiente de campo elétrico (θ) e o ângulo formado entre o eixo x e a projeção de \vec{B}_{hf} no plano xy (ϕ). É necessário conhecer o momento de quadrupolo elétrico nuclear (Q), o fator giromagnético (γ) e o spin nuclear (I) do núcleo sonda. No apêndice A é fornecida uma listagem do programa.

A figura 4.1 mostra um gráfico das frequências de RMN (ν) versus V_{zz} , para $\eta = \theta = 0$ (quando $\theta = 0$ os autovalores da hamiltoniana hiperfina total independem do parâmetro ϕ , vide capítulo 2 - seção 2.5.), para um nuclideo hipotético com $I=3/2$, $Q=1,5 \times 10^{-24} \text{cm}^2$ e $\gamma=10 \text{ MHz/T}$, submetido a um campo magnético $B=20 \text{ T}$. Vemos da figura 4.1 que para

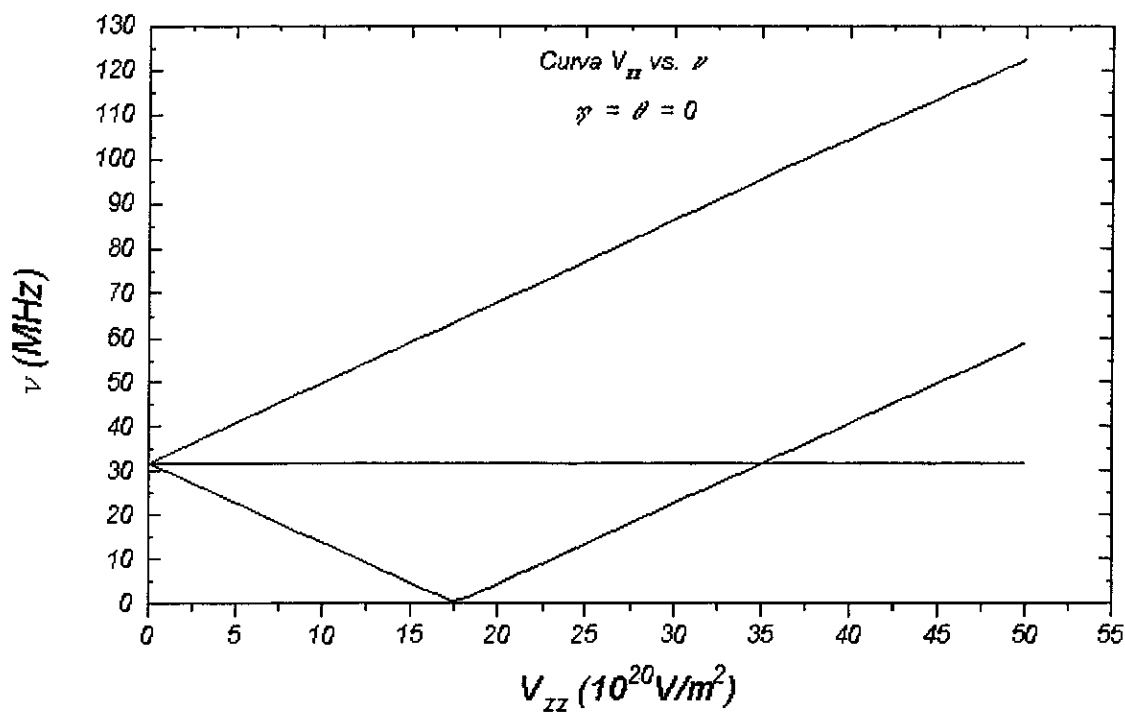


Figura 4.1: Variação das frequências de RMN versus V_{zz} , com $\eta=\theta=0$ (quando $\theta = 0$ as frequências de RMN independem do parâmetro ϕ), para um nuclídeo hipotético com $I=3/2$, $Q = 1,5 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ e $\gamma=10 \text{ MHz/T}$, submetido a um campo magnético $B=20 \text{ T}$.

$V_{zz} \leq 15 \times 10^{20} \text{V/m}^2$ o espectro é composto por três linhas, com os satélites quadrupolares dispostos simetricamente em torno da linha central, que corresponde à transição entre os níveis nucleares $+1/2$ e $-1/2$. Esta é a região considerada perturbativa. Acima desse valor teremos o caso não perturbativo.

A frequência que corresponde à transição magnética entre os níveis nucleares $+1/2$ e $-1/2$ se mantém constante, enquanto as outras variam com o aumento de V_{zz} (a estas daremos o nome de linhas quadrupolares¹). Isto acontece devido ao fato de as direções do campo hiperfino e do eixo principal do gradiente de campo elétrico serem coincidentes, o que ocasiona a hamiltoniana hiperfina ser diagonal, sendo os autovetores dados por $|m\rangle$. O cálculo da probabilidade de transição entre os níveis nucleares $|m\rangle$ e $|m'\rangle$ mostra o aparecimento de uma regra de seleção que é dada por $\Delta m = \pm 1$. Assim sendo, somente são possíveis transições entre os níveis $-3/2$ e $-1/2$; $-1/2$ e $+1/2$; $+3/2$ e $+1/2$, com probabilidades 0,30; 0,40 e 0,30, respectivamente. O espectro de RMN possui três linhas, cujas intensidades são proporcionais às probabilidades de transição.

Quando $\theta \neq 0$ outras transições se tornam possíveis, proporcionando o aparecimento de outras linhas no espectro de RMN. Contudo, algumas dessas transições terão probabilidade muito baixa, e podem não ser observadas na prática [2]. A figura 4.2 mostra um gráfico de ν versus V_{zz} , para um nuclídeo hipotético com $I=3/2$, $Q=1,5 \times 10^{-24} \text{cm}^2$ e $\gamma=10 \text{ MHz/T}$, submetido a um campo magnético $B=20 \text{ T}$, com $\eta = 0,05$, $\theta = 15^\circ$ e $\phi = 0$.

Para o ajuste dos dados experimentais foi utilizado um programa (em linguagem PASCAL) que fornece a posição e a largura da linha. Não foram considerados os erros dos parâmetros nucleares γ e Q , na estimativa da incerteza nos parâmetros hiperfinos no sítio do Gd, somente foi considerado o erro na determinação das frequências de ressonância.

Neste capítulo apresentamos os resultados experimentais seguidos de uma discussão dos mesmos.

4.2 Resultados Experimentais

Apresentamos a seguir os resultados experimentais obtidos nesta tese. A escolha da ordem de apresentação dos compostos foi feita de forma a facilitar a compreensão dos resultados

¹O termo "linhas quadrupolares" é em geral associado às transições puramente quadrupolares em ressonância quadrupolar nuclear (RQN). No presente contexto usaremos o mesmo termo para designar as transições magnéticas afetadas pela interação quadrupolar.

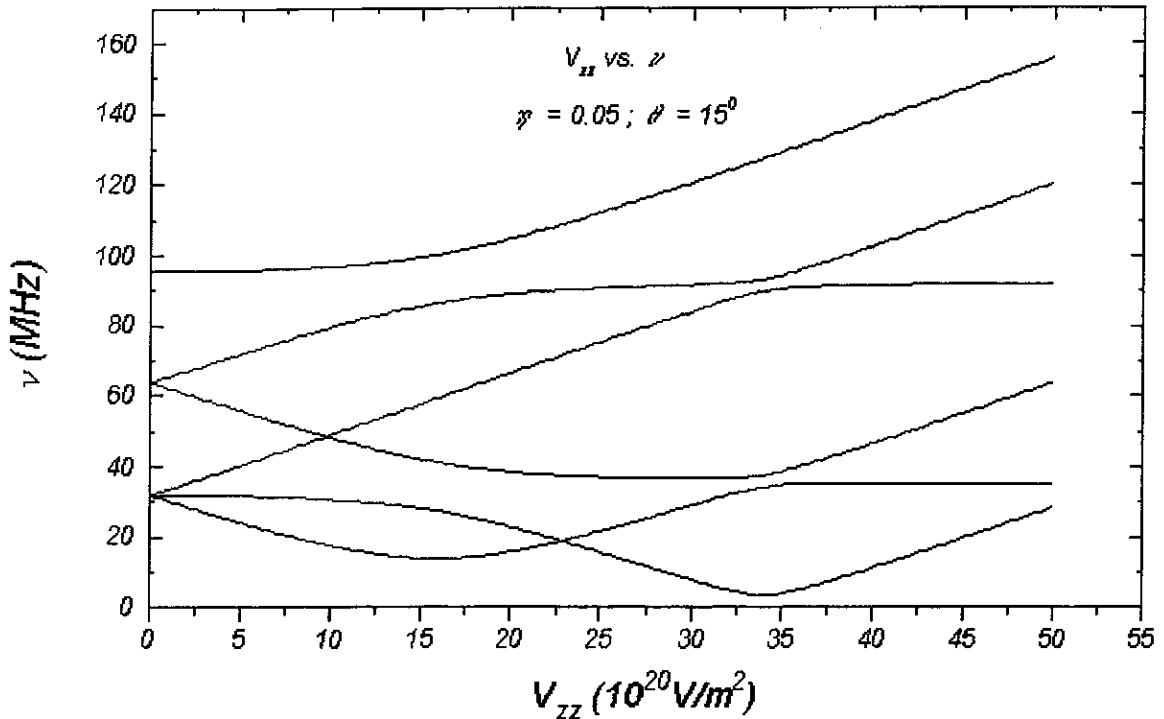


Figura 4.2: Variação das frequências de RMN versus V_{zz} , com $\eta=0,05$, $\theta=15^\circ$ e $\phi=0$, para um núcleo hipotético com $I=3/2$, $Q=1,5 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ e $\gamma=10 \text{ MHz/T}$, submetido a um campo magnético $B=20 \text{ T}$.

do trabalho.

4.2.1 GdNi₂

O composto GdNi₂ apresenta a estrutura cristalina do MgCu₂ (figura 1.5), simetria cúbica e grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Os átomos de Gd ocupam apenas um sítio, 8(a). Os átomos de Ni também ocupam apenas um sítio, 16(d) [5].

A figura 4.3 mostra o espectro de RMN obtido a 4,2 K, sem campo magnético externo aplicado. Observamos duas linhas finas, em 14,7(1) e 19,2(1) MHz. A razão entre essas frequências ($14,7(1)/19,2(1)=0,766(1)$) está muito próxima da razão dos fatores giro-magnéticos dos isótopos ^{155}Gd e ^{157}Gd ($^{155}\gamma/2\pi=1,307 \text{ MHz/T}$; $^{157}\gamma/2\pi=1,713 \text{ MHz/T}$; $^{155}\gamma/^{157}\gamma=0,7630$) [6] e, portanto, são associadas aos respectivos isótopos, caracterizando as transições magnéticas entre os níveis nucleares $+1/2$ e $-1/2$. Na figura mostramos também barras que indicam as posições e intensidades relativas das linhas de RMN calculadas para o espectro do GdNi₂ (vide abaixo).

As linhas que aparecem no espectro de RMN em 26,5(4), 47,0(4) e 54,0(4) MHz são atribuídas às interações quadrupolares. As duas últimas possuem larguras totais a meia

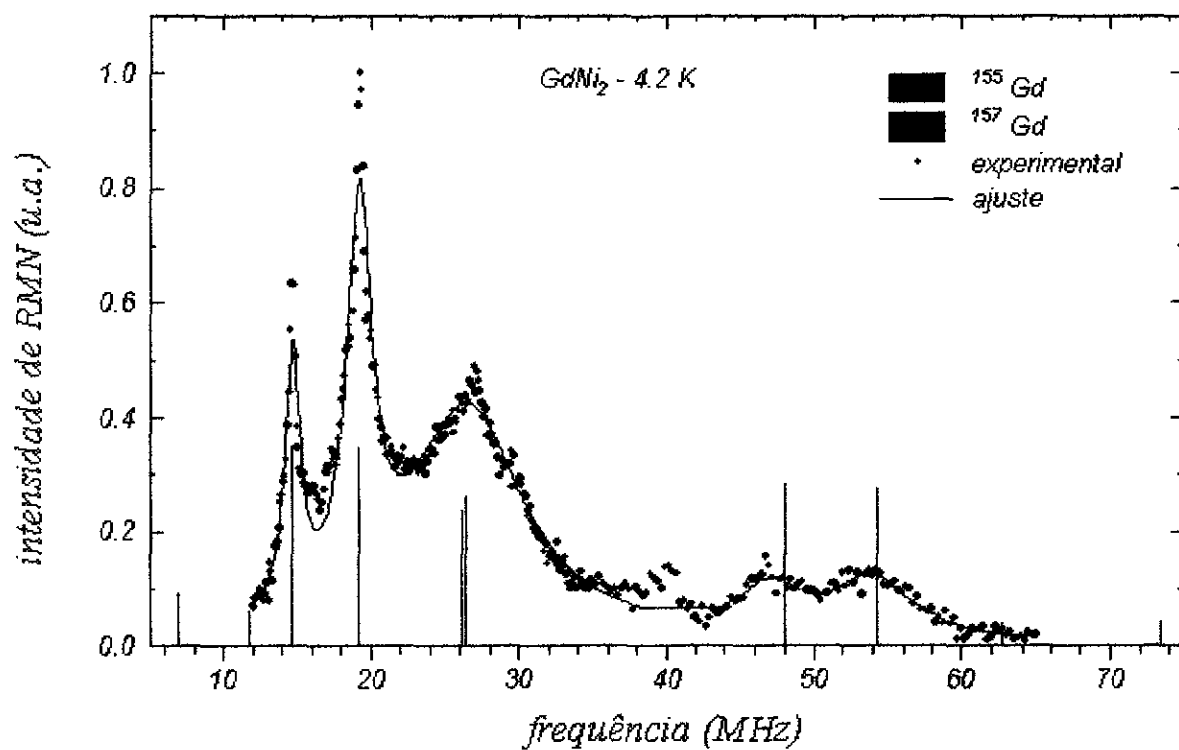


Figura 4.3: Espectro de RMN do composto $GdNi_2$, obtido a $4,2\text{ K}$. Os pontos experimentais compreendidos entre $39,0$ e $41,5\text{ MHz}$ são atribuídos a um ganho maior da bobina nesta região, e portanto não foram considerados no ajuste. Superposto ao espectro temos um gráfico de barras com os valores calculados das frequências de RMN (tabela 4.3) utilizando os parâmetros hiperfinos fornecidos na tabela 4.2.

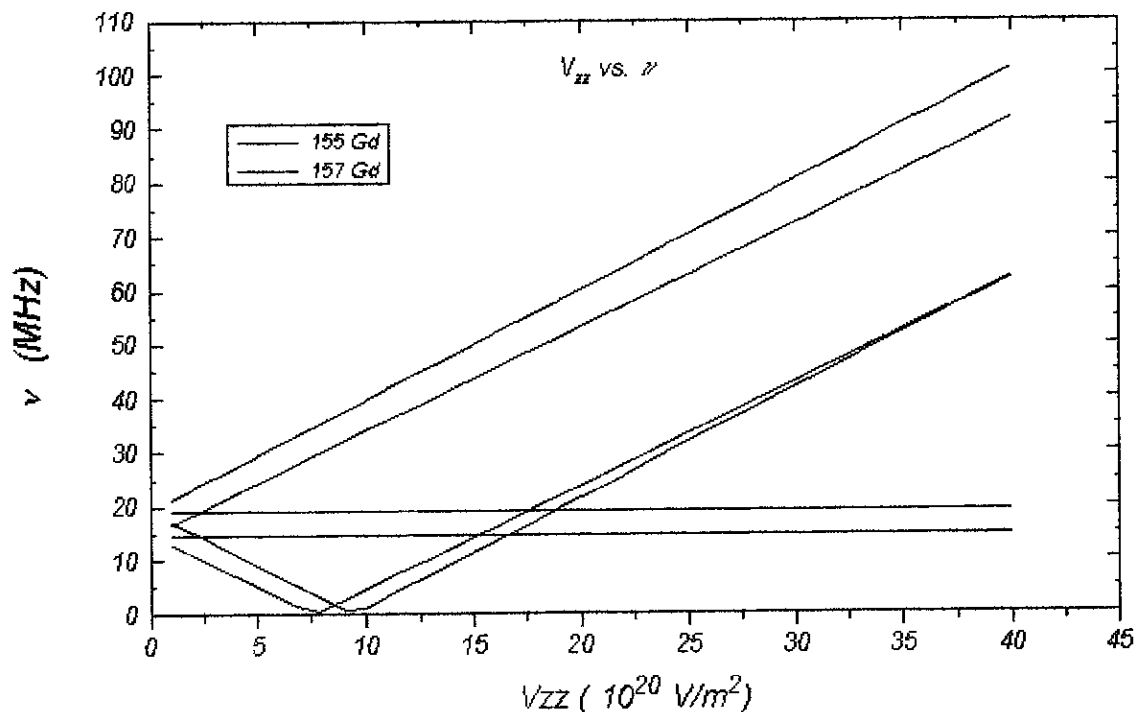


Figura 4.4: Gráfico da posição da linha ν versus V_{zz} , $\eta=\theta=0$, para os isótopos ^{155}Gd e ^{157}Gd ($I=3/2$) submetidos a um campo magnético $B=11,2$ T.

altura de 5(1) e 7(1) MHz, enquanto a primeira tem 9(2) MHz. A largura da primeira linha pode ser explicada pela existência de duas linhas quadrupolares de larguras semelhantes às anteriores, que se superpõem parcialmente.

Na figura 4.4 é mostrado um gráfico da variação das frequências de RMN em função do valor de V_{zz} , para os isótopos ^{155}Gd e ^{157}Gd . Consideramos η e θ iguais a zero, e $B=11,2$ T. Para um dado valor de V_{zz} haverá seis linhas de RMN no espectro, sendo três linhas para cada isótopo. No gráfico 4.4, para V_{zz} aproximadamente $17 \times 10^{20} \text{V/m}^2$ temos, das seis linhas obtidas, duas que não coincidem com as linhas do espectro de RMN do GdNi_2 . Fazendo variações sistemáticas nos parâmetros hiperfinos B_{hf} , V_{zz} e θ , mantendo $\eta = \phi = 0$, encontramos um conjunto de parâmetros que reproduzem razoavelmente o espectro de RMN (vide tabela 4.2). Nas tabelas, os números entre parênteses medem o erro nos parâmetros medidos, na última casa decimal. É interessante ressaltar que sendo θ diferente de zero, o número de transições possíveis entre os níveis nucleares, para cada isótopo, aumenta de três para seis (vide introdução deste capítulo). Para pequenos valores de θ , três, das seis linhas, têm probabilidades muito baixas, resultando em um sinal abaixo do limite de sensibilidade do espectrômetro de RMN utilizado. O conjunto

Tabela 4.1: Valores experimentais das posições e larguras das linhas de RMN obtidas a $T=4,2$ K no $GdNi_2$.

| sítio | ^{155}Gd | | ^{157}Gd | |
|----------------------|-------------|-------------------|-------------|-------------------|
| | ν (MHz) | $\Delta\nu$ (MHz) | ν (MHz) | $\Delta\nu$ (MHz) |
| linha central | | | | |
| I | 14,7(1) | 1,2(4) | 19,2(1) | 2,0(2) |
| linhas quadrupolares | | | | |
| I | 26,5(4) | 9(2) | 26,5(4) | 9(2) |
| I | 47,0(4) | 5(1) | 54,0(4) | 7(1) |

Tabela 4.2: Parâmetros hiperfinos calculados, a partir do espectro de RMN, para o sítio do Gd em $GdNi_2$.

| sítio | B(T) | V_{zz} (10^{21} V/m ²) | θ (graus) |
|-------|--------|---|------------------|
| I | 9,8(2) | 1,90(5) | 18(1) |

de linhas calculadas e suas respectivas probabilidades são mostrados na tabela 4.3. O respectivo gráfico de barras (excluindo as três menos intensas) é comparado ao espectro de RMN, como mostra a figura 4.3, e observamos que as posições calculadas das linhas estão de acordo com o espectro de RMN.

O valor de B_{hf} da tabela 4.2 pode ser comparado com o resultado da literatura obtido por espectroscopia Mössbauer, mostrado na tabela 4.4.

É importante comentar que o valor de V_{zz} calculado (tabela 4.2) é alto quando comparado aos valores típicos de V_{zz} para sítios de simetria cúbica [1].

O valor do campo hiperfino no sítio do Gd, obtido por RMN, é 18 % menor ($\approx 2,2$ T) que o valor obtido por espectroscopia Mössbauer. Em [7] não existe menção de valores medidos de V_{zz} e θ . Não temos conhecimento de outros trabalhos de espectroscopia Mössbauer em $GdNi_2$.

Tabela 4.3: Posições das linhas de RMN calculadas para o sítio do Gd em GdNi₂, utilizando os parâmetros fornecidos pela tabela 4.2.

| sítio | ¹⁵⁵ Gd | | ¹⁵⁷ Gd | |
|-------|-------------------|---------|-------------------|---------|
| | ν (MHz) | Prob(%) | ν (MHz) | Prob(%) |
| I | 11,79 | 6,3 | 6,93 | 9,3 |
| I | 14,66 | 35,1 | 19,21 | 34,7 |
| I | 26,45 | 26,2 | 26,15 | 23,8 |
| I | 36,28 | 0,10 | 47,26 | 0,40 |
| I | 48,10 | 28,3 | 54,20 | 27,6 |
| I | 62,70 | 4,0 | 73,41 | 4,2 |

Tabela 4.4: Parâmetro hiperfino obtido por espectroscopia Mössbauer no ¹⁵⁵Gd em GdNi₂.

| sítio | B(T) | V_{zz} (10 ²¹ V/m ²) | θ (graus) | T(K) | Ref. |
|-------|----------|---|------------------|------|------|
| I | -12,0(5) | - | - | 4,2 | [7] |

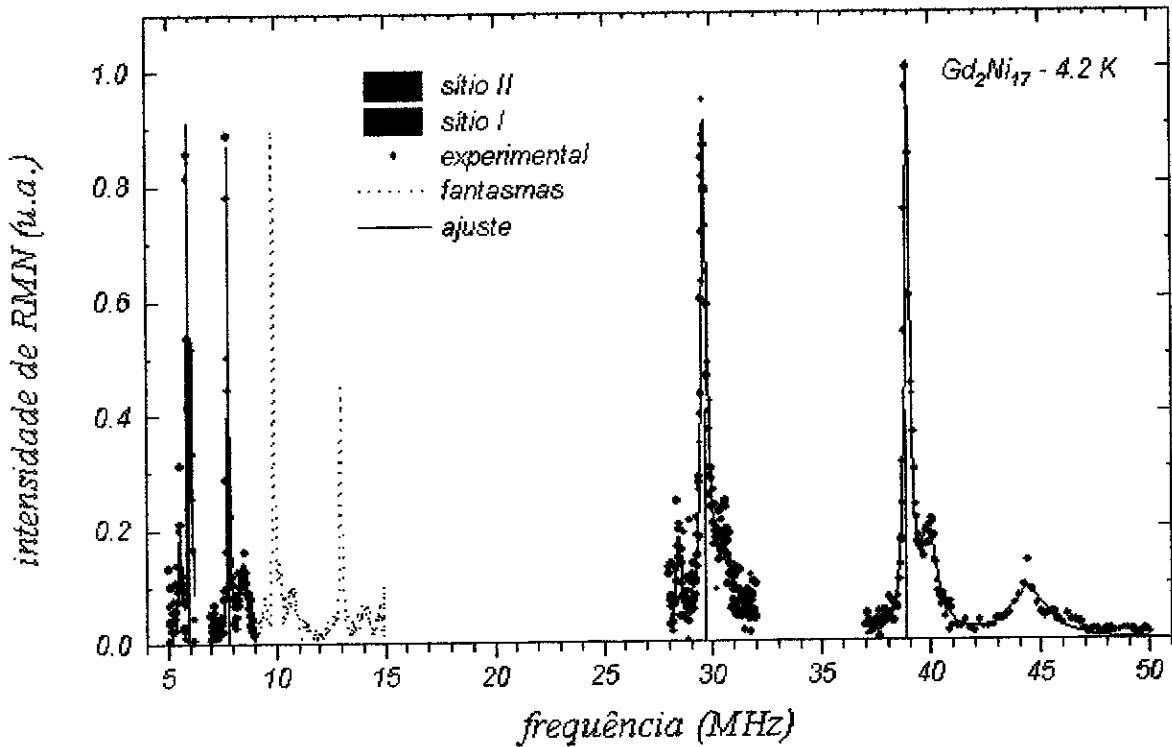


Figura 4.5: Espectro de RMN do composto Gd_2Ni_{17} obtido a 4,2 K. Superposto ao espectro temos um gráfico de barras com os valores calculados das frequências de RMN (tabela 4.7) utilizando os parâmetros hiperfinos fornecidos na tabela 4.6. Vide ainda as figuras 4.6 e 4.7.

4.2.2 Gd_2Ni_{17}

O composto Gd_2Ni_{17} apresenta a estrutura cristalina do Th_2Ni_{17} (figura 1.2), simetria hexagonal e grupo espacial $P6_3/mmc$. Os átomos de Gd ocupam dois sítios, 2(b) e 2(d). Os átomos de Ni ocupam quatro sítios, 6(g), 12(j), 12(k) e 4(f) [5].

A figura 4.5 mostra o espectro de RMN obtido a 4,2 K, sem campo magnético externo aplicado. Podemos separar o espectro em duas partes: uma associada ao sítio II e a outra associada ao sítio I (figuras 4.6 e 4.7).

Nos espectros de cada sítio podemos observar duas linhas finas, nas frequências de 5,93(1) e 7,79(1) MHz para o sítio II, 29,63(1) e 38,94(1) MHz para o sítio I, cuja razão das frequências ($5,93(1)/7,79(1)=0,7612(3)$; $29,63(1)/38,94(1)=0,7609(1)$) está de acordo com a razão dos fatores giromagnéticos dos isótopos ^{155}Gd e ^{157}Gd e, portanto, as linhas são associadas aos respectivos isótopos, caracterizando as transições magnéticas entre os níveis nucleares $+1/2$ e $-1/2$. Através desses pares de linhas (tabela 4.5) foram calculados os valores do campo hiperfino em cada sítio do Gd (vide tabela 4.6).

Na tabela 4.7 temos as posições das linhas de RMN calculadas para os sítios do Gd

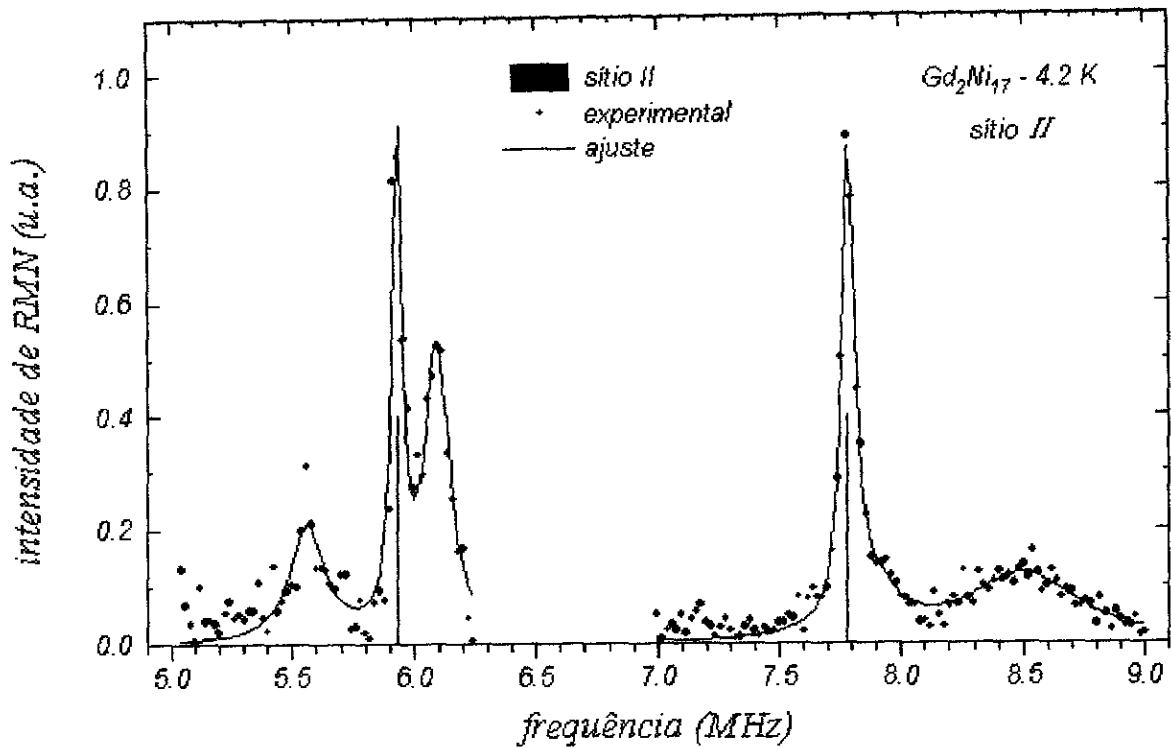


Figura 4.6: Espectro de RMN atribuído ao sítio II do composto Gd_2Ni_{17} , obtido a 4,2 K. Superposto ao espectro temos um gráfico de barras com os valores calculados das frequências de RMN (tabela 4.7) utilizando os parâmetros hiperfinos fornecidos na tabela 4.6.

Tabela 4.5: Valores experimentais das posições e larguras das linhas de RMN obtidas a $T=4,2$ K no Gd_2Ni_{17} .

| sítio | ^{155}Gd | | ^{157}Gd | |
|-------|-------------|-------------------|-------------|-------------------|
| | ν (MHz) | $\Delta\nu$ (MHz) | ν (MHz) | $\Delta\nu$ (MHz) |
| I | 29,63(1) | 0,29(2) | 38,94(1) | 0,27(2) |
| II | 5,93(1) | 0,05(1) | 7,79(1) | 0,06(1) |

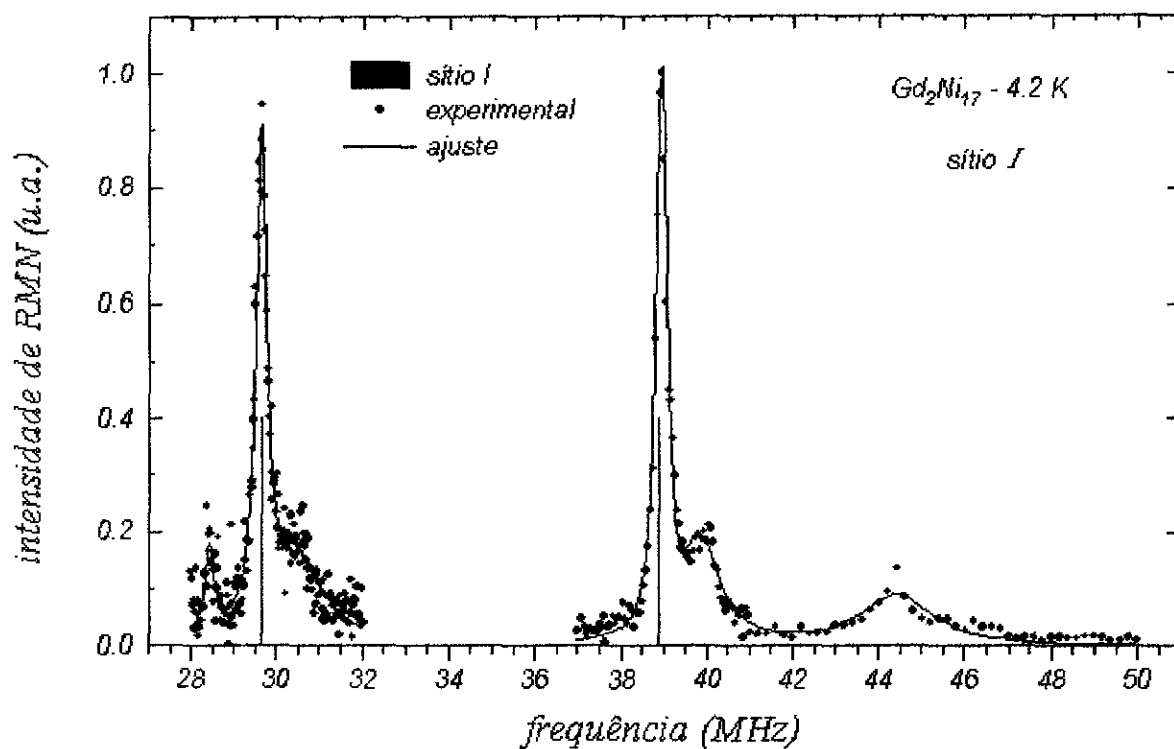


Figura 4.7: Espectro de RMN atribuído ao sítio I do composto Gd_2Ni_{17} , obtido a 4,2 K. Superposto ao espectro temos um gráfico de barras com os valores calculados das frequências de RMN (tabela 4.7) utilizando os parâmetros hiperfinos fornecidos na tabela 4.6.

Tabela 4.6: Parâmetros hiperfinos calculados, a partir dos espectros de RMN, para o sítio do Gd em Gd_2Ni_{17} (supomos $\theta = 0$ nos sítios I e II).

| sítio | B(T) | $V_{zz}(10^{21} \text{ V/m}^2)$ | $\theta(\text{graus})$ |
|-------|----------|---------------------------------|------------------------|
| I | 22,70(1) | > 7,0(2) | 0 |
| II | 4,54(1) | > 5,8(2) | 0 |

Tabela 4.7: Posições das linhas de RMN calculadas para os sítios do Gd em Gd_2Ni_{17} , utilizando os parâmetros fornecidos pela tabela 4.6.

| sítio | ^{155}Gd | | ^{157}Gd | |
|-------|-------------------|---------|-------------------|---------|
| | $\nu(\text{MHz})$ | Prob(%) | $\nu(\text{MHz})$ | Prob(%) |
| I | 29,67 | 40 | 38,87 | 40 |
| I | >100 | 30 | >100 | 30 |
| I | >100 | 30 | >100 | 30 |
| II | 5,938 | 40 | 7,780 | 40 |
| II | >100 | 30 | >100 | 30 |
| II | >100 | 30 | >100 | 30 |

em Gd_2Ni_{17} , utilizando os parâmetros hiperfinos mostrados na tabela 4.6. O limite inferior de V_{zz} implica também em um limite inferior nas posições das linhas quadrupolares calculadas, e este é indicado pelo sinal de “>” na tabela 4.7.

São observadas estruturas próximas à linha mais fina de cada isótopo, nos dois sítios (tabela 4.8). Uma possível explicação para a existência dessas estruturas são defeitos na rede cristalina que provocam variações nos valores das componentes do gradiente de campo elétrico, deixando o parâmetro de assimetria η e o ângulo θ , formado entre as direções do campo hiperfino e do gradiente de campo elétrico, diferentes de zero. Quando isso acontece, o número de transições possíveis entre os níveis de energia nucleares aumenta de três para seis (vide introdução deste capítulo). As linhas mais baixas (figura 4.6) não parecem ser associadas ao Ni, apesar da grande quantidade desse elemento presente na amostra, já que esta disposição das linhas (5,56 MHz, 6,09 MHz) se repete em uma região de frequência mais alta (28,42 MHz, 30,4 MHz) (figura 4.7).

Tabela 4.8: Valores experimentais das posições e larguras de linha das estruturas que aparecem no espectro de RMN no Gd_2Ni_{17} , obtido a 4,2 K.

| sítio | ν (MHz) | $\Delta\nu$ (MHz) |
|-------|-------------|-------------------|
| II | 5,56(2) | 0,17(6) |
| II | 6,09(1) | 0,12(4) |
| II | 7,9(1) | 0,2(2) |
| II | 8,50(4) | 0,6(2) |
| I | 28,42(4) | 0,3(1) |
| I | 30,4(1) | 1,5(4) |
| I | 39,87(6) | 1,0(2) |
| I | 44,4(4) | 2,0(6) |

Na figura 4.8 é mostrada a variação calculada das linhas de ressonância em função do campo hiperfino, com $\eta = 0,05$, $\theta = 5^\circ$ e $\phi = 0$, para o isótopo ^{157}Gd submetido a um V_{zz} de $61 \times 10^{20} V/m^2$. Não conseguimos, nesse caso, um conjunto de parâmetros que reproduzisse de maneira satisfatória o espectro de RMN.

As linhas tracejadas observadas nas frequências de 9,88 e 12,98 MHz representam a resposta de RMN de núcleos que são excitados em 29,63 e 38,94 MHz (vide figura 4.5). Esses “fantasmas” aparecem devido aos harmônicos na transformada de Fourier dos pulsos de rf, múltiplos da frequência principal (em geral 2 e 3), cujas amplitudes são comparáveis [3, 4].

Não foram observadas linhas de ressonância que caracterizassem transições devido às interações quadrupolares, na faixa de 2 - 100 MHz. Supõe-se que as linhas quadrupolares estão acima de 100 MHz. Foram calculados os limites inferiores da componente principal do gradiente de campo elétrico nos sítios do Gd (tabela 4.6), supondo η e θ iguais a zero. Usamos como limite inferior valores de V_{zz} que produziram linhas quadrupolares acima de 100 MHz.

Podemos comparar os valores da tabela 4.6 com os resultados da literatura obtidos por espectroscopia Mössbauer, mostrados na tabela 4.9.

Os valores de campo hiperfino obtidos através das medidas de RMN são menores que os valores obtidos por espectroscopia Mössbauer, 16% menor ($\approx 4 T$) no sítio I e 60% menor ($\approx 7 T$) no sítio II, e o erro associado é duas ordens de grandeza menor.

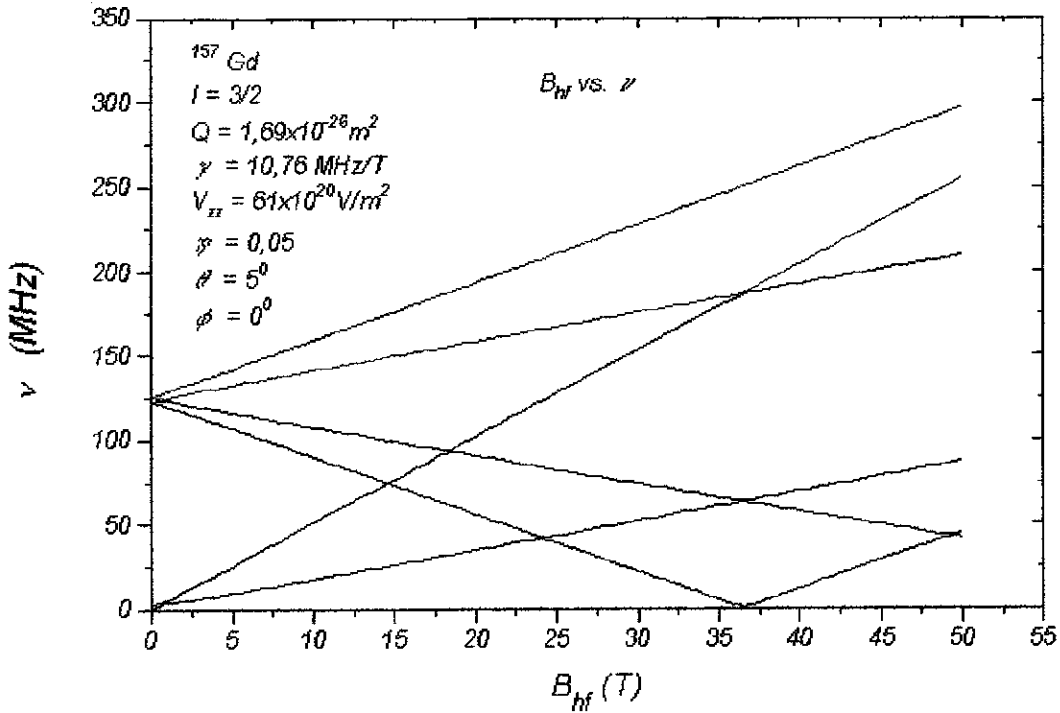


Figura 4.8: Variação da posição calculada das linhas de ressonância em função do campo hiperfino, com $\eta = 0,05$, $\theta = 5^\circ$ e $\phi = 0$, para o isótopo ^{157}Gd submetido a um V_{zz} de $61 \times 10^{20} \text{ V/m}^2$.

Tabela 4.9: Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer no ^{155}Gd em $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$.

| sítio | B(T) | $V_{zz}(10^{21} \text{ V/m}^2)$ | $\theta(\text{graus})$ | T(K) | Ref. |
|-------|------------|---------------------------------|------------------------|------|------|
| I | -27,0(2,0) | 7,5(2) | 0 | 4,2 | [8] |
| II | -11,5(2,0) | 5,1(2) | 0 | 4,2 | [8] |

O limite inferior para o valor de V_{zz} obtido por medidas de RMN concorda com o valor obtido por espectroscopia Mössbauer para o sítio I e discorda em aproximadamente 14 % ($\approx 0,7 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$) do valor obtido para o sítio II.

4.2.3 GdNi₅

O composto GdNi_5 apresenta a estrutura cristalina do CaCu_5 (figura 1.3), simetria hexagonal e grupo espacial $P6/mmm$. Os átomos de Gd ocupam apenas um sítio, 1(a). Os átomos de Ni ocupam dois sítios, 2(c) e 3(g) [5].

Na figura 4.9 é apresentado o espectro de RMN obtido a 4,2 K, sem campo magnético

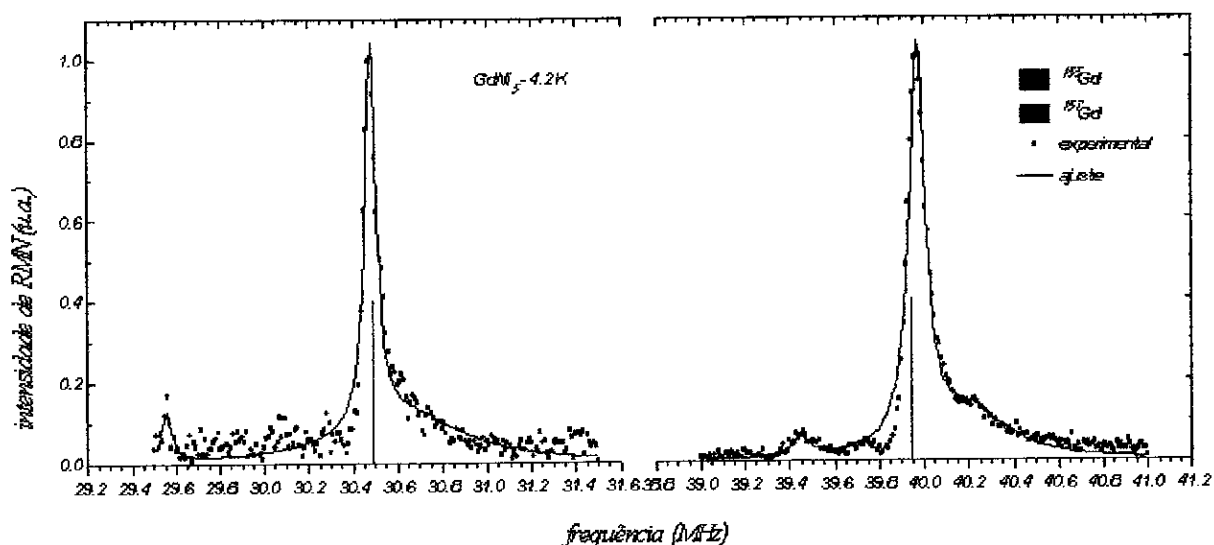


Figura 4.9: Espectro de RMN obtido a 4,2 K do composto $GdNi_5$. Superposto ao espectro temos um gráfico de barras com os valores calculados das frequências de RMN (tabela 4.12) utilizando os parâmetros hiperfinos fornecidos na tabela 4.11.

externo aplicado.

Neste espectro observam-se duas linhas finas, em 30,48(1) e 39,97(1) MHz (tabela 4.10). A razão das frequências ($30,48(1)/39,97(1)=0,7626(6)$) concorda com a razão dos fatores giromagnéticos dos isótopos ^{155}Gd e ^{157}Gd e, portanto, as linhas são associadas aos respectivos isótopos, caracterizando as transições magnéticas entre os níveis nucleares $+1/2$ e $-1/2$. A partir dessas linhas foi calculado o valor do campo hiperfino no sítio do Gd (tabela 4.10).

Pode-se observar o aparecimento de estruturas no espectro de RMN próximas à linha mais fina de cada isótopo. Uma possível explicação para o aparecimento destas são os defeitos na estrutura cristalina que mudam as componentes do gradiente de campo elétrico causando modificações nos parâmetros η e θ . Na tabela 4.13 são fornecidos os valores das posições e larguras de linhas das estruturas.

Não foram observadas outras linhas de ressonância que caracterizassem transições devido às interações quadrupolares, na faixa de 2-100 MHz. Supomos que as linhas quadrupolares estão acima de 100 MHz. Supondo η e θ iguais a zero, a posição das linhas correspondentes às transições magnéticas entre os níveis nucleares $+1/2$ e $-1/2$ independe do valor do gradiente de campo elétrico (vide figura 4.1). A partir daí, foi calculado o limite inferior da componente principal do gradiente de campo elétrico no sítio do Gd. Utilizamos como limite inferior o valor de V_{zz} que produziu linhas quadrupolares acima

Tabela 4.10: Valores experimentais das posições e larguras das linhas de RMN no GdNi_5 , obtidos a 4,2 K.

| sítio | ^{155}Gd | | ^{157}Gd | |
|-------|-------------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|
| | $\nu(\text{MHz})$ | $\Delta\nu(\text{MHz})$ | $\nu(\text{MHz})$ | $\Delta\nu(\text{MHz})$ |
| I | 30,48(1) | 0,061(6) | 39,97(1) | 0,087(8) |

Tabela 4.11: Parâmetros hiperfinos calculados, a partir dos espectros de RMN, para o sítio do Gd em GdNi_5 (supomos $\theta = 0$).

| sítio | B(T) | $V_{zz}(10^{21} \text{ V/m}^2)$ | $\theta(\text{graus})$ |
|-------|----------|---------------------------------|------------------------|
| I | 23,33(1) | > 7,1(1) | 0 |

Tabela 4.12: Posições das linhas de RMN calculadas para o sítio do Gd em GdNi_5 , utilizando os parâmetros fornecidos pela tabela 4.11.

| sítio | ^{155}Gd | | ^{157}Gd | |
|-------|-------------------|---------|-------------------|---------|
| | $\nu(\text{MHz})$ | Prob(%) | $\nu(\text{MHz})$ | Prob(%) |
| I | 30,49 | 40 | 39,95 | 40 |
| I | >100 | 30 | >100 | 30 |
| I | >100 | 30 | >100 | 30 |

Tabela 4.13: Valores experimentais das posições e larguras de linha das estruturas que aparecem no espectro de RMN no GdNi_5 , obtido a 4,2 K.

| sítio | $\nu(\text{MHz})$ | $\Delta\nu(\text{MHz})$ |
|-------|-------------------|-------------------------|
| I | 29,56(6) | 0,1(1) |
| I | 30,6(1) | 0,6(2) |
| I | 39,4(1) | 0,1(1) |
| I | 40,2(1) | 0,4(2) |

Tabela 4.14: Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer no ^{155}Gd em GdNi_5 .

| sítio | B(T) | $V_{zz}(10^{21} \text{ V/m}^2)$ | $\theta(\text{graus})$ | T(K) | Ref. |
|-------|----------|---------------------------------|------------------------|-------------|------|
| I | -23,4(1) | 8,18(2) | 0(3) | 4,2 | [7] |
| I | 23,3(1) | - | - | 4,1 | [9] |
| I | -25,2(5) | 10,3(6) | 0 | 1,15 | [8] |
| I | -22,9(7) | 9,7(2)exp. | 0 | 4,2 | [10] |
| I | - | 16,2 teor. | - | - | [10] |
| I | 22,9 | 9,7 | 0 | baixa temp. | [11] |

de 100 MHz.

Podemos comparar os valores da tabela 4.11 com os resultados da literatura obtidos por espectroscopia Mössbauer, mostrados na tabela 4.14. O valor de campo hiperfino obtido através das medidas de RMN está em acordo com os valores obtidos por espectroscopia Mössbauer, e o erro associado é duas ordens de grandeza menor. O limite inferior para o valor de V_{zz} concorda com os valores da literatura de espectroscopia Mössbauer.

4.2.4 GdNi_3

O composto GdNi_3 apresenta a estrutura cristalina do NbBe_3 (figura 1.4), simetria romboédrica e grupo espacial $R\bar{3}m$. Os átomos de Gd ocupam dois sítios, 3(a) e 6(c). Os átomos de Ni ocupam três sítios, 3(b), 6(c) e 18(h) [5].

A figura 4.10 mostra o espectro de RMN obtido a 1,5 K, sem campo magnético externo aplicado. Realizamos medidas a esta temperatura devido à baixa intensidade do sinal de RMN. O espectro se apresenta extremamente complicado, não sendo possível, inicialmente, distinguir as linhas associadas à cada sítio.

As linhas nas frequências de 21,22(2) e 27,54(6) MHz, cuja razão $(21,22(2)/27,54(6)=0,770(1))$ está de acordo com a razão dos fatores giromagnéticos dos isótopos ^{155}Gd e ^{157}Gd , são atribuídas ao sítio II (simetria pontual trigonal [7]). As outras linhas do espectro de RMN são atribuídas ao sítio I (simetria pontual aproximadamente cúbica [7]). Os valores experimentais das posições e larguras das linhas de RMN são mostradas na tabela 4.15.

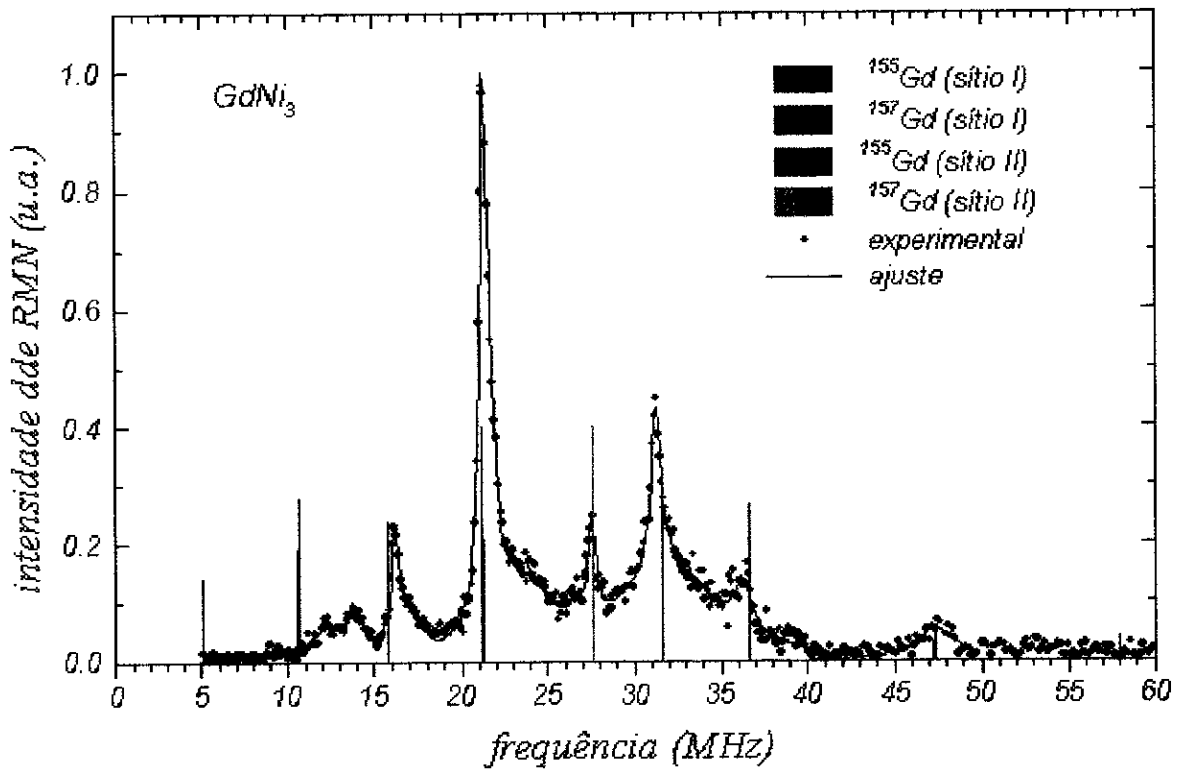


Figura 4.10: Espectro de RMN obtido a 1,5 K do composto $GdNi_3$. Superposto ao espectro temos um gráfico de barras com os valores calculados das frequências de RMN (tabela 4.17) utilizando os parâmetros hiperfinos fornecidos na tabela 4.16.

Tabela 4.15: Valores experimentais das posições e larguras das linhas de RMN obtidas a T=1,5 K no GdNi₃.

| sítio | ν (MHz) | $\Delta\nu$ (MHz) | isótopos |
|-------|-------------|-------------------|--|
| I | 12,3(8) | 2(2) | ¹⁵⁵ Gd ou ¹⁵⁷ Gd |
| I | 13,9(2) | 1,0(8) | ¹⁵⁵ Gd ou ¹⁵⁷ Gd |
| I | 16,23(6) | 0,5(2) | ¹⁵⁵ Gd |
| I | 17,1(6) | 2(1) | |
| I | 21,6(2) | 0,8(6) | ¹⁵⁷ Gd |
| I | 23,5(8) | 3(4) | |
| I | 27(1) | 0.7(2) | |
| I | 31,28(6) | 0,6(2) | ¹⁵⁵ Gd |
| I | 31,9(4) | 6(4) | |
| I | 36,3(2) | 1(2) | ¹⁵⁵ Gd e ¹⁵⁷ Gd |
| I | 47,4(2) | 2,8(6) | ¹⁵⁵ Gd e ¹⁵⁷ Gd |
| II | 21,22(2) | 0,41(8) | ¹⁵⁵ Gd |
| II | 27,54(6) | 0,5(2) | ¹⁵⁷ Gd |

Tabela 4.16: Parâmetros hiperfinos calculados, a partir do espectro de RMN, para os sítios do Gd em GdNi₃ (supomos $\theta = 0$ no sítio II).

| sítio | B(T) | $V_{zz}(10^{21} \text{ V/m}^2)$ | θ (graus) |
|-------|----------|---------------------------------|------------------|
| I | 10,0(1) | 1,03(1) | 18(1) |
| II | 16,16(2) | >6,5(1) | 0 |

Tabela 4.17: Posições das linhas de RMN calculadas para os sítios do Gd em GdNi_3 , utilizando os parâmetros fornecidos pela tabela 4.16.

| sítio | ^{155}Gd | | ^{157}Gd | |
|-------|-------------------|---------|-------------------|---------|
| | $\nu(\text{MHz})$ | Prob(%) | $\nu(\text{MHz})$ | Prob(%) |
| I | 5,1 | 14 | 10,6 | 19 |
| I | 10,7 | 28 | 10,7 | 26 |
| I | 15,8 | 24 | 21,3 | 21 |
| I | 31,6 | 26 | 36,7 | 27 |
| I | 36,7 | 3 | 47,3 | 3 |
| I | 47,4 | 5 | 58,0 | 4 |
| II | 21,1 | 40 | 27,7 | 40 |
| II | >100 | 30 | >100 | 30 |
| II | >100 | 30 | >100 | 30 |

Tabela 4.18: Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer no ^{155}Gd em GdNi_3 .

| sítio | B(T) | $V_{zz}(10^{21} \text{ V/m}^2)$ | $\theta(\text{graus})$ | T(K) | Ref. |
|-------|----------|---------------------------------|------------------------|------|------|
| I | - 8,0(3) | - 0,74(3) | 0(2) | 4,2 | [7] |
| II | -13,8(2) | 10,59(3) | 22(2) | 4,2 | [7] |

Fazendo variações sistemáticas nos parâmetros B_{hf} , V_{zz} e θ , postulando $\eta = \phi = 0$, encontramos para cada sítio, um conjunto de parâmetros que reproduzem razoavelmente o espectro de RMN, como podemos observar na figura 4.10. Os parâmetros obtidos são mostrados na tabela 4.16 e as posições das linhas de RMN calculadas, e suas respectivas probabilidades, são mostradas na tabela 4.17.

Não foram observadas linhas de ressonância que caracterizassem transições devido às interações quadrupolares no sítio II do Gd, na faixa de 5-100 MHz. Supomos que estas linhas estão acima de 100 MHz. Este fato possibilita o cálculo do limite inferior do valor do gradiente de campo elétrico neste sítio, supondo η e θ iguais a zero. Usamos como limite inferior o valor de V_{zz} que produziu linhas quadrupolares acima de 100 MHz.

O sítio I possui uma simetria pontual “aproximadamente cúbica”, segundo Tomala

e co-autores [7]. Esta proximidade da simetria pontual cúbica revela um contraste com o valor de V_{zz} observado (tabela 4.16). Este valor de V_{zz} é alto quando comparado aos valores típicos de V_{zz} para sítios de simetria cúbica [1], como citado anteriormente para o caso do GdNi_2 .

Podemos comparar os valores da tabela 4.16 com os resultados da literatura obtidos por espectroscopia Mössbauer, mostrados na tabela 4.18.

Os valores de campo hiperfino obtidos através das medidas de RMN são maiores que os valores obtidos por espectroscopia Mössbauer, em 25% ($\approx 2,0 T$) no caso do sítio I e em 17% ($\approx 2,4 T$) no caso do sítio II. O limite inferior para o valor de V_{zz} obtido por medidas de RMN concorda com o valor obtido por espectroscopia Mössbauer para o sítio II. No sítio I temos o valor de V_{zz} aproximadamente 40% maior que o valor obtido por espectroscopia Mössbauer.

4.2.5 GdNi

O composto GdNi apresenta a estrutura cristalina do CrB (figura 1.6), simetria ortorrômbica e grupo espacial $Cmcm$. Os átomos de Gd ocupam apenas um sítio, 4(c). Os átomos de Ni também ocupam apenas um sítio, 4(c) [5].

A figura 4.11 mostra o espectro de RMN obtido a 4,2 K, sem campo magnético aplicado. Este se apresenta extremamente complexo, possuindo dez linhas de RMN ajustáveis. Os valores experimentais das posições e larguras das linhas de RMN são mostrados na tabela 4.19.

A baixa simetria do composto (ortorrômbica) é argumento plausível para a existência de um parâmetro de assimetria (η) não nulo. Fazendo variações sistemáticas nos parâmetros hiperfinos B_{hf} , V_{zz} , η , θ e ϕ encontramos, para o sítio do Gd , um conjunto de parâmetros que reproduzem razoavelmente o espectro de RMN do composto, como podemos observar na figura 4.11. Os parâmetros obtidos são mostrados na tabela 4.20 e as posições das linhas de RMN calculadas, e suas respectivas probabilidades, são mostradas na tabela 4.21.

Comparando os valores experimentais das posições das linhas de RMN com os valores calculados (tabela 4.21), e ainda com o auxílio da figura 4.11, conseguimos associar sete das dez linhas experimentais, aos seus isótopos. A principal dificuldade de associar as linhas de RMN aos isótopos reside no fato de as linhas estarem muito próximas umas das outras.

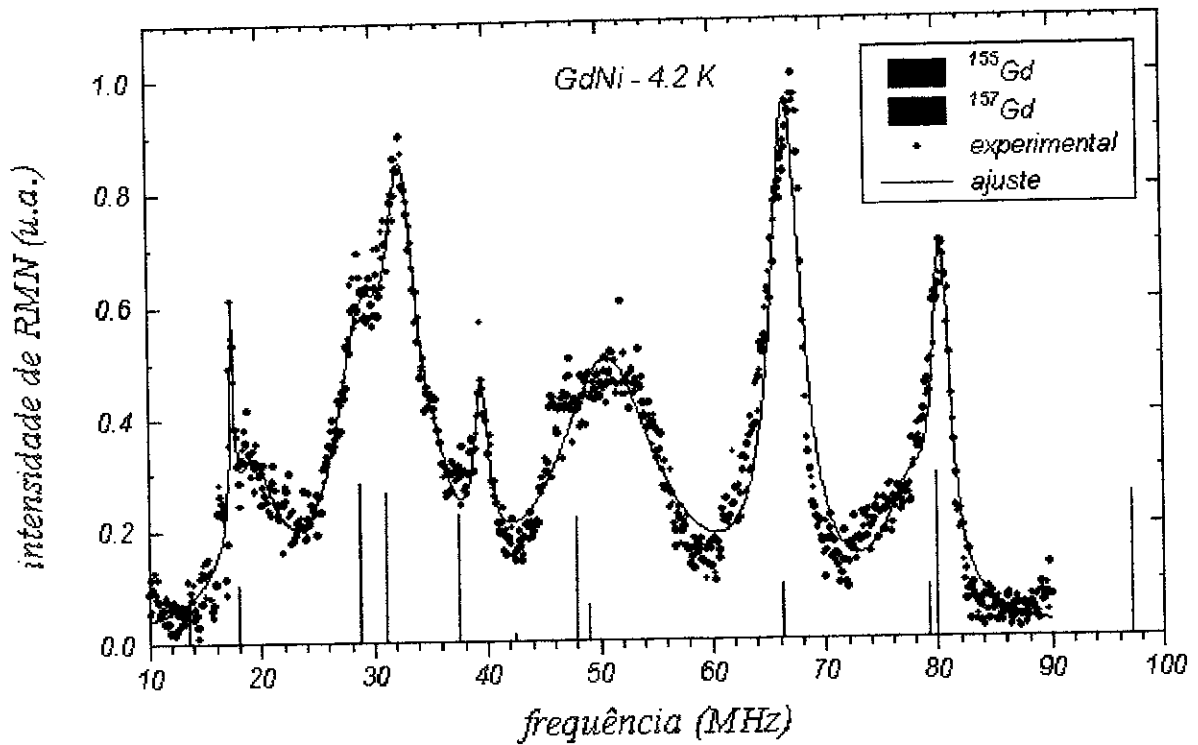


Figura 4.11: Espectro de RMN obtido a 4,2 K do composto GdNi. Superposto ao espectro temos um gráfico de barras com os valores calculados das frequências de RMN (tabela 4.21) utilizando os parâmetros hiperfinos fornecidos na tabela 4.20.

Tabela 4.19: Valores experimentais das posições e larguras das linhas de RMN obtidas a $T=4,2$ K no GdNi.

| sítio | ν (MHz) | $\Delta\nu$ (MHz) | isótopos |
|-------|-------------|-------------------|--|
| I | 17,5(6) | 0,4(4) | ^{157}Gd |
| I | 19(2) | 5(6) | ^{155}Gd ou ^{157}Gd |
| I | 29(2) | 5(4) | ^{155}Gd |
| I | 32,6(6) | 3(2) | ^{157}Gd |
| I | 36(1) | 3(1) | ^{155}Gd ou ^{157}Gd |
| I | 39,5(4) | 2(1) | ^{155}Gd ou ^{157}Gd |
| I | 51(1) | 11(6) | ^{157}Gd |
| I | 66,7(2) | 3(1) | ^{155}Gd |
| I | 77(4) | 5(4) | ^{155}Gd |
| I | 80,4(2) | 2(1) | ^{157}Gd |

Tabela 4.20: Parâmetros hiperfinos calculados, a partir do espectro de RMN, para o sítio do Gd em GdNi.

| sítio | B(T) | $V_{zz}(10^{21} \text{ V/m}^2)$ | η | $\theta(\text{graus})$ | $\phi(\text{graus})$ |
|-------|---------|---------------------------------|---------|------------------------|----------------------|
| I | 14,5(5) | 2,2(1) | 0,51(5) | 90(8) | 106(15) |

Tabela 4.21: Posições das linhas de RMN calculadas para os sítios do Gd em GdNi, utilizando os parâmetros fornecidos pela tabela 4.20.

| sítio | ^{155}Gd | | ^{157}Gd | |
|-------|-------------------|---------|-------------------|---------|
| | $\nu(\text{MHz})$ | Prob(%) | $\nu(\text{MHz})$ | Prob(%) |
| I | 13,6 | 8,3 | 17,9 | 10,5 |
| I | 28,8 | 28,4 | 31,1 | 26,6 |
| I | 37,5 | 22,8 | 48,1 | 21,9 |
| I | 42,4 | 1,5 | 49,0 | 6,4 |
| I | 66,3 | 9,8 | 79,2 | 9,2 |
| I | 79,9 | 29,2 | 97,1 | 25,4 |

Não temos conhecimento de referências na literatura de espectroscopia Mössbauer sobre o composto GdNi.

4.3 Discussão

Podemos separar as contribuições ao campo hiperfino no núcleo do Gd, nos compostos Gd-Ni, em (vide capítulo 2):

$$B_{hf} = B_{4f} + B_{ap} + B_{transf}^{Gd} + B_{transf}^{Ni} \quad (4.1)$$

O primeiro termo é associado à contribuição do momento localizado 4f do Gd. O termo de auto-polarização (B_{ap}) representa a contribuição devido à polarização dos elétrons de condução tipo “s” pelo momento magnético do íon pai. Os termos B_{transf}^{Gd} e B_{transf}^{Ni} representam os campos magnéticos hiperfinos transferidos devido aos momentos magnéticos atômicos dos vizinhos do Gd e do Ni, respectivamente.

Para o primeiro termo é comum atribuímos o valor do íon livre: $B_{4f} = -32,2 T$ [12]. O sinal de menos indica que o campo hiperfino está alinhado antiparalelamente ao momento magnético atômico do Gd.

Em medidas de RMN não é possível, em geral, separar os termos da equação 4.1. No caso dos compostos GdNi, GdNi₂ e GdNi₅, que possuem o momento magnético atômico do Ni igual a zero, o termo B_{transf}^{Ni} é nulo, e então, somente os outros termos permanecem. Na tabela 4.22 sugerimos as contribuições ao campo hiperfino nos sítios do Gd nos compostos Gd-Ni, a partir dos valores medidos de B_{hf} no presente trabalho, supondo que todos estes valores experimentais são negativos.

Resultados experimentais para compostos intermetálicos com Gd mostram que o termo B_{ap} é uma contribuição positiva ao campo hiperfino [13]. A magnitude de B_{ap} é dependente da densidade de spins tipo “s” polarizados na região do núcleo, que pode variar de composto para composto. O mesmo comentário é válido para a magnitude dos campos hiperfinos transferidos.

O modelo RKKY é o mais simples para descrever o campo hiperfino transferido. Neste modelo, esta contribuição é devida à polarização dos elétrons de condução tipo “s”, sendo dada por [14]

$$B_{transf} = +C J_{sf} \sum_i F(2\vec{k}_F \cdot \vec{R}_i) \langle S_i^z \rangle \quad (4.2)$$

onde

$$F(x) = (x \cos x - \sin x) / x^4 \quad (4.3)$$

Tabela 4.22: Contribuições do campo hiperfino nos sítios do Gd (em Tesla) nos compostos intermetálicos Gd-Ni, supondo que os campos hiperfinos medidos nesta tese têm sinal negativo.

| Composto | sítio | B_{4f} | $B_{ap} + B_{transf}^{Gd} + B_{transf}^{Ni}$ | B_{hf} |
|----------------------------------|-------|----------|--|----------|
| GdNi | 4(c) | -33,2 | +18,7 ($B_{transf}^{Ni} = 0$) | -14,5 |
| GdNi ₂ | 8(a) | -33,2 | +23,4 ($B_{transf}^{Ni} = 0$) | -9,8 |
| GdNi ₃ | 3(a) | -33,2 | +23,2 | -10,0 |
| | 6(c) | -33,2 | +17,04 | -16,16 |
| GdNi ₅ | 1(a) | -33,2 | +9,87 ($B_{transf}^{Ni} = 0$) | -23,33 |
| Gd ₂ Ni ₁₇ | 2(b) | -33,2 | +10,5 | -22,70 |
| | 2(d) | -33,2 | +28,66 | -4,54 |

e $\langle S_i^z \rangle = -7/2$ no caso do Gd na saturação [8] (S^z está no sentido contrário do momento magnético atômico do Gd, $\mu = -g\mu_B J$, onde g é o fator de Landé). C é uma constante positiva, \vec{k}_F é o vetor de onda de Fermi dos elétrons de condução, \vec{R}_i é o vetor diferença entre a posição do íon pai e do i -ésimo vetor da sub-rede do Gd, e J_{sf} representa a integral de troca efetiva entre os elétrons tipo “s” e tipo “f”. Os elétrons de condução, no modelo RKKY, são considerados livres.

Será feita, nesta seção, uma discussão semi-quantitativa das contribuições magnéticas e elétricas à interação hiperfina nos sítios do Gd nestes compostos.

O campo magnético transferido oriundo da sub-rede do Ni não é bem descrito pelo modelo RKKY. A interação Gd-Ni é muito mais complexa que a interação Gd-Gd. O caráter não localizado do momento magnético dos elétrons tipo “3d” é uma das causas que contribui para a complexidade desta interação [8].

A estrutura R₂M₁₇ pode ser visualizada como sendo construída a partir da estrutura RM₅ (tipo CaCu₅) por substituição de um em cada três átomos R, por um par de átomos M. O composto Gd₂Ni₁₇ possui dois sítios cristalográficos de Gd, 2(b) e 2(d) (vide capítulo 1). O sítio 2(b) possui uma vizinhança muito semelhante à do sítio 1(a), pertencente ao Gd no composto GdNi₅. Podemos esperar que os campos magnético e eletrostático, nos respectivos sítios, tenham comportamento similar.

Observamos, para estes sítios, que os limites inferiores de V_{zz} , obtidos por RMN, são da mesma ordem de grandeza (tabela 4.23), e estão em acordo com dados de espectroscopia

Tabela 4.23: Valores de campo hiperfino e da componente principal do gradiente de campo elétrico (V_{zz}) para cada sítio de Gd, em cada composto estudado nesta tese. Para cada sítio mostramos o número de vizinhos de Gd e Ni, com suas respectivas distâncias.

| Composto | sítio | $B_{hf}(T)$ | $V_{zz}(10^{21}V/m^2)$ | vizinhos de Gd | | vizinhos de Ni | |
|----------------------------------|-------|-------------|------------------------|----------------|--------------|----------------|--------------|
| | | | | N ^o | distância(Å) | N ^o | distância(Å) |
| GdNi | 4(c) | 14,5(5) | 2,2(1) | 2 | 3,588 | 2 | 2,904 |
| | | | | 4 | 3,632 | 4 | 2,917 |
| | | | | 2 | 3,764 | 1 | 2,953 |
| | | | | 2 | 4,242 | | |
| GdNi ₂ | 8(a) | 9,8(2) | 1,90(5) | 4 | 3,148 | 12 | 3,014 |
| GdNi ₃ | 3(a) | 10,0(1) | 1,03(1) | 2 | 3,460 | 6 | 2,882 |
| | | | | 6 | 4,990 | 12 | 3,205 |
| | 6(c) | 16,16(2) | >6,5(1) | 3 | 3,141 | 6 | 2,885 |
| | | | | 1 | 3,460 | 3 | 2,95 |
| | | | | | 2 | 3,060 | |
| GdNi ₅ | 1(a) | 23,33(1) | >7,1(1) | 2 | 3,970 | 6 | 2,83 |
| | | | | 6 | 4,900 | 12 | 3,153 |
| Gd ₂ Ni ₁₇ | 2(b) | 22,70(1) | >7,0(2) | 2 | 4,235 | 6 | 2,864 |
| | | | | 3 | 4,718 | 6 | 3,081 |
| | | | | | | 6 | 3,26 |
| | 2(d) | 4,54(1) | >5,8(2) | 3 | 4,72 | 4 | 2,87 |
| | | | | | | 2 | 3,041 |
| | | | | | | 6 | 3,08 |
| | | | | | | 6 | 3,17 |

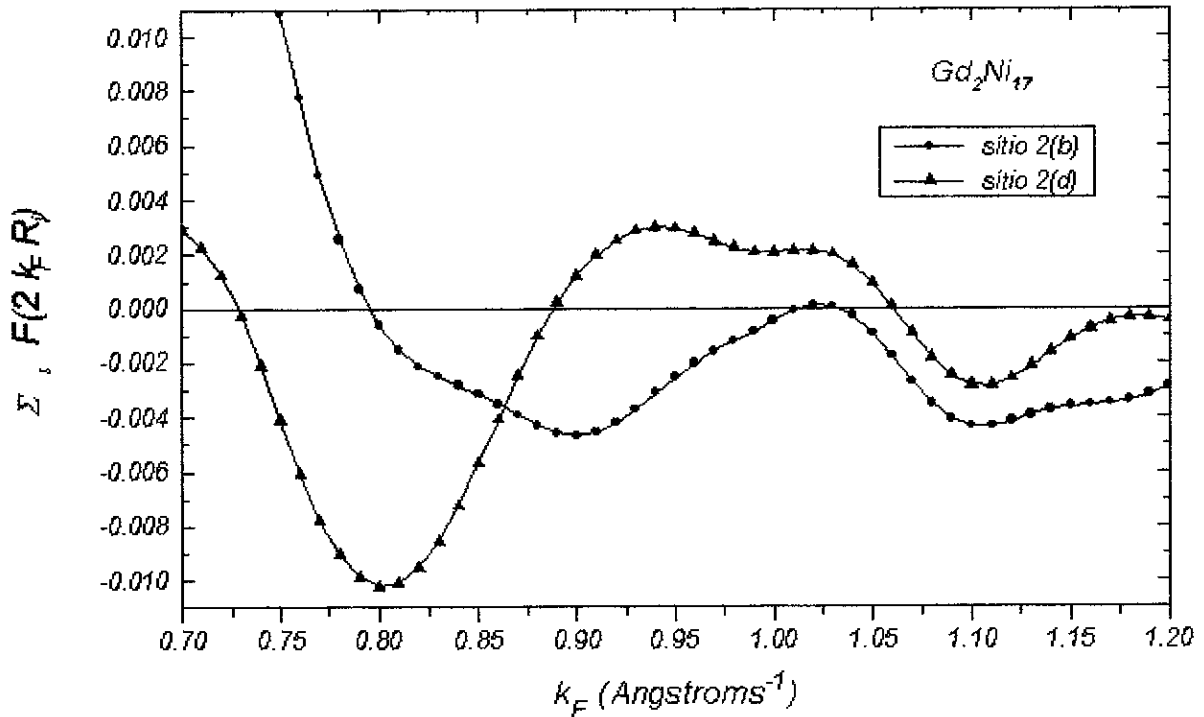


Figura 4.12: Somatório descrito pelo modelo RKKY calculado para dois sítios do Gd em Gd_2Ni_{17} . A soma foi obtida considerando-se somente a sub-rede do Gd sobre uma esfera de 40 \AA de raio.

Mössbauer (tabelas 4.9 e 4.14). Da tabela 4.23 podemos observar que os valores de B_{hf} , nesses sítios, são muito próximos. Estes resultados confirmam a expectativa citada no parágrafo anterior.

O valor de B_{Af} no sítio 2(d) do composto Gd_2Ni_{17} é muito baixo, quando comparado ao valor obtido no sítio 2(b). Steenwijk e outros [8] descreveram possíveis mecanismos que podem ser responsáveis por esta diferença. Um desses mecanismos seria oriundo de diferentes campos transferidos atuando nos dois sítios. Calculando a soma $\sum_i F(2\vec{k}_F \cdot \vec{R}_i)$ sobre uma esfera com raio de 20 \AA , que é proporcional ao termo B_{transf}^{Gd} , em função de k_F para os dois sítios, os autores observaram diferenças consideráveis entre os dois sítios na região próxima a $k_F = 0,8 \text{\AA}^{-1}$, o que corresponde a uma concentração de elétrons de condução de aproximadamente 4,2 elétrons por unidade de fórmula. Este foi considerado um valor razoável pelos autores, já que cada átomo de Gd contribui com três elétrons de condução, sendo parte destes elétrons transferidos para os átomos de Ni. Os autores consideram J_{sf} positivo em $GdNi_5$ e Gd_2Ni_{17} . O sinal de B_{transf}^{Gd} dependerá do sinal da soma na equação 4.2. Para a região próxima a $k_F = 0,8 \text{\AA}^{-1}$ a soma tem sinal negativo e, lembrando que $\langle S_i^z \rangle$ tem sinal negativo, temos B_{transf}^{Gd} contribuindo positivamente

para o campo hiperfino.

Calculamos a soma $\sum_i F(2\vec{k}_F \cdot \vec{R}_i)$ para os dois sítios do Gd em $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$, sobre uma esfera de 40 Å de raio e obtivemos as curvas com o mesmo comportamento citado pelos autores acima (figura 4.12). Podemos estimar B_{transf}^{Gd} do seguinte modo: como o momento magnético atômico atribuído ao Ni neste composto é pequeno ($0,30 \mu_B$), quando comparado ao momento magnético atômico do Gd no íon livre, ($7,0 \mu_B$) (vide capítulo 1), e sendo o campo transferido proporcional ao momento magnético atômico, podemos considerar o termo B_{transf}^{Ni} desprezível em relação a B_{transf}^{Gd} . O termo B_{ap} é da ordem de 10 a 20% do valor do campo hiperfino total, no sítio do íon pai [15, 16]. Tomando um valor de B_{ap} para os dois sítios do Gd, da ordem de 15% do maior valor de B_{hf} no Gd, teremos $B_{ap} \approx 3,4 T$. Assim, para o sítio 2(b) obtemos:

$$B_{transf}^{Gd2(b)} = B_{hf} - B_{4f} - B_{ap} + B_{transf}^{Ni} \approx -22,7 + 33,2 - 3,40 = +7,1 T \quad (4.4)$$

e no sítio 2(d)

$$B_{transf}^{Gd2(d)} \approx -4,5 + 33,2 - 3,4 - 0 = +25,3 T \quad (4.5)$$

Vemos que a razão $B_{transf}^{Gd2(d)} / B_{transf}^{Gd2(b)}$ é aproximadamente 3,6. Sendo o campo hiperfino transferido proporcional à soma $\sum_i F(2\vec{k}_F \cdot \vec{R}_i)$ podemos encontrar, a partir do gráfico 4.12, os valores do somatório que correspondem a esta razão dos campos transferidos, para um dado valor de k_F . Para $k_F = 0,83 \text{ \AA}^{-1}$ temos a razão entre as somas igual a 3,4. Pequenas variações no valor de k_F podem modificar acentuadamente o valor da razão das somas entre os sítios. Por exemplo, para k_F igual a $0,84 \text{ \AA}^{-1}$ e $0,82 \text{ \AA}^{-1}$ as razões serão iguais a 2,6 e 4,5, respectivamente. O valor de k_F no caso que estamos analisando corresponde a uma densidade de elétrons de condução de aproximadamente 4,7 elétrons por unidade de fórmula, que está de acordo com o encontrado por Steenwijk e co-autores [8]. Este valor é razoável, já que o Gd contribui com seis elétrons por unidade de fórmula para a banda de condução.

Observamos, para os sítios 8(a), do Gd em GdNi_2 , e 3(a), do Gd em GdNi_3 , que os valores de V_{zz} , obtidos por RMN, são da mesma ordem de grandeza (tabela 4.23) e, no caso do sítio 3(a) do Gd em GdNi_3 , o valor está de acordo com o valor obtido por espectroscopia Mössbauer (tabela 4.18). Podemos observar também que os valores de campo hiperfino, nestes dois sítios, são muito próximos (tabela 4.23). Esses resultados mostram que estes sítios têm aproximadamente o mesmo comportamento magnético e elétrico. O sítio 8(a) tem simetria pontual cúbica. Tomala e outros [7] citam que o sítio 3(a), do Gd em GdNi_3 , possui uma simetria pontual "aproximadamente cúbica". Podemos

então esperar um comportamento similar dos campos magnético e eletrostático, como observado e discutido neste parágrafo. É observado que a interação quadrupolar elétrica do núcleo de Gd nesses dois compostos é comparável à interação magnética. Este fato é contrastante com a alta simetria dos sítios em questão e com a simetria esférica da camada eletrônica 4f do íon ^{3+}Gd (estado S). Em GdAl_2 , a interação quadrupolar observada no sítio do Gd é atribuída principalmente a efeitos relativísticos na camada 4f do íon ^{3+}Gd e a distorções da rede cristalina causadas pela magnetostrição; o desdobramento quadrupolar observado é da ordem de 1,5 MHz, mostrando que a interação quadrupolar pode ser tratada como perturbação, quando comparada com a interação magnética hiperfina [1]. As contribuições citadas anteriormente não são suficientes para explicar a forte interação quadrupolar observada nesses dois compostos.

Os campos hiperfinos nos sítios 3(a) e 6(c), do Gd em GdNi_3 , são da mesma ordem de grandeza (tabela 4.23). O momento magnético atômico atribuído ao Ni, no GdNi_3 , é muito pequeno ($0,16\mu_B$), quando comparado com o momento magnético atômico do Gd no íon livre ($7,0\mu_B$) (vide capítulo 1). Portanto, como foi comentado anteriormente nesta seção, o termo B_{transf}^{Ni} não contribui significativamente para o campo hiperfino no sítio do Gd, no GdNi_3 . A pequena diferença nos valores de campo hiperfino entre os dois sítios pode, então, ser atribuída ao campo transferido da sub-rede do Gd.

Novamente calculamos a soma $\sum_i F(2\vec{k}_F \cdot \vec{R}_i)$ sobre uma esfera com raio de 40 Å, em função de k_F , e obtivemos o gráfico da figura 4.13. Mantendo as suposições anteriores para os termos B_{ap} e B_{transf}^{Ni} , podemos obter uma estimativa de B_{transf}^{Gd} para os dois sítios em questão. Estimando 15% do maior valor de B_{hf} no Gd, medido neste composto, para B_{ap} temos, para o sítio 3(a)

$$B_{transf}^{Gd3(a)} \approx -10,0 + 33,2 - 1,6 - 0 = +21,6 \text{ T} \quad (4.6)$$

e para o sítio 6(c)

$$B_{transf}^{Gd6(c)} \approx -16,2 + 33,2 - 1,6 - 0 = +15,4 \text{ T} \quad (4.7)$$

A razão $B_{transf}^{Gd3(a)}/B_{transf}^{Gd6(c)}$ é aproximadamente 1,4. A partir do gráfico 4.13 encontramos, para $k_F = 0,72 \text{ \AA}^{-1}$, que a razão dos somatórios entre os dois sítios é igual a 1,3. Obtemos, para k_F igual a $0,72 \text{ \AA}^{-1}$, uma densidade de elétrons de condução de aproximadamente 3,3 elétrons por unidade de fórmula. Este valor é razoável, já que temos um átomo de Gd por unidade de fórmula, e este contribui com três elétrons de condução. Neste caso a integral de troca efetiva, J_{sf} , terá sinal negativo, já que a soma possui sinal positivo para $k_F = 0,72 \text{ \AA}^{-1}$.

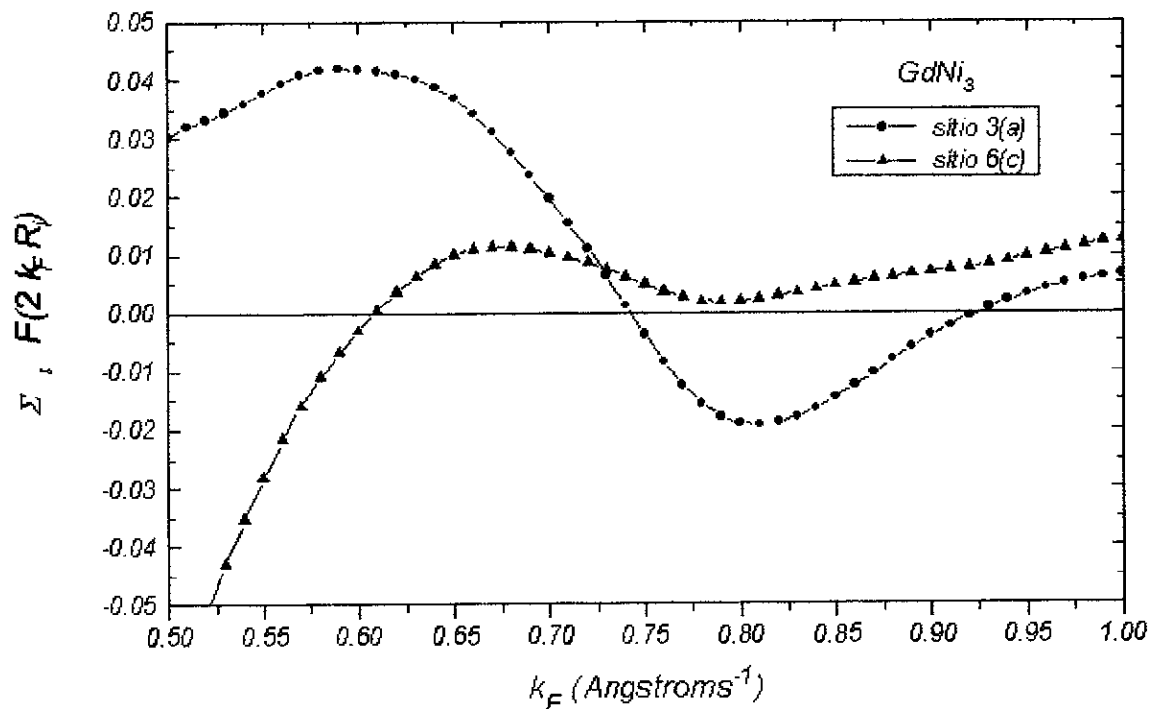


Figura 4.13: Somatório descrito pelo modelo RKKY calculado para os dois sítios do Gd em $GdNi_3$. A soma foi obtida considerando-se somente a sub-rede do Gd sobre uma esfera de 40 Å de raio.

Observamos, para o sítio 4(c) do Gd em $GdNi$, o parâmetro de assimetria (η) igual a 0,51(5) e os ângulos θ e ϕ iguais a $90^\circ(8)$ e $106^\circ(15)$, respectivamente. Estes valores são surpreendentes à princípio, embora a baixa simetria do sítio em questão possa justificar o valor encontrado para η . Para verificar esse ponto, calculamos os valores das componentes do tensor gradiente de campo elétrico utilizando o modelo de cargas pontuais e, somando as contribuições da rede cristalina sobre uma esfera de 40 Å de raio, obtivemos um valor de η igual a 0,67. Esta simples estimativa do parâmetro η concorda aproximadamente com o valor obtido em nosso experimento. Os valores de θ e ϕ derivados de nossas medidas indicam que \vec{B}_{hf} se localiza ao longo da direção positiva do eixo cristalino b . Este resultado está em acordo com o resultado obtido por Blanco e co-autores [17] através da técnica de difração de neutrons.

Os campos hiperfinos experimentais discutidos neste capítulo estão sumarizados na figura 4.14. Podemos observar que não há nenhuma correlação óbvia entre B_{hf} e a razão entre o número de átomos de Gd e de Ni. Este fato também é evidente do trabalho de Steenwijk e co-autores [8] e Tomala e co-autores [7]. Este resultado confirma a necessidade de uma discussão que leve em consideração a estrutura cristalina e a densidade eletrônica

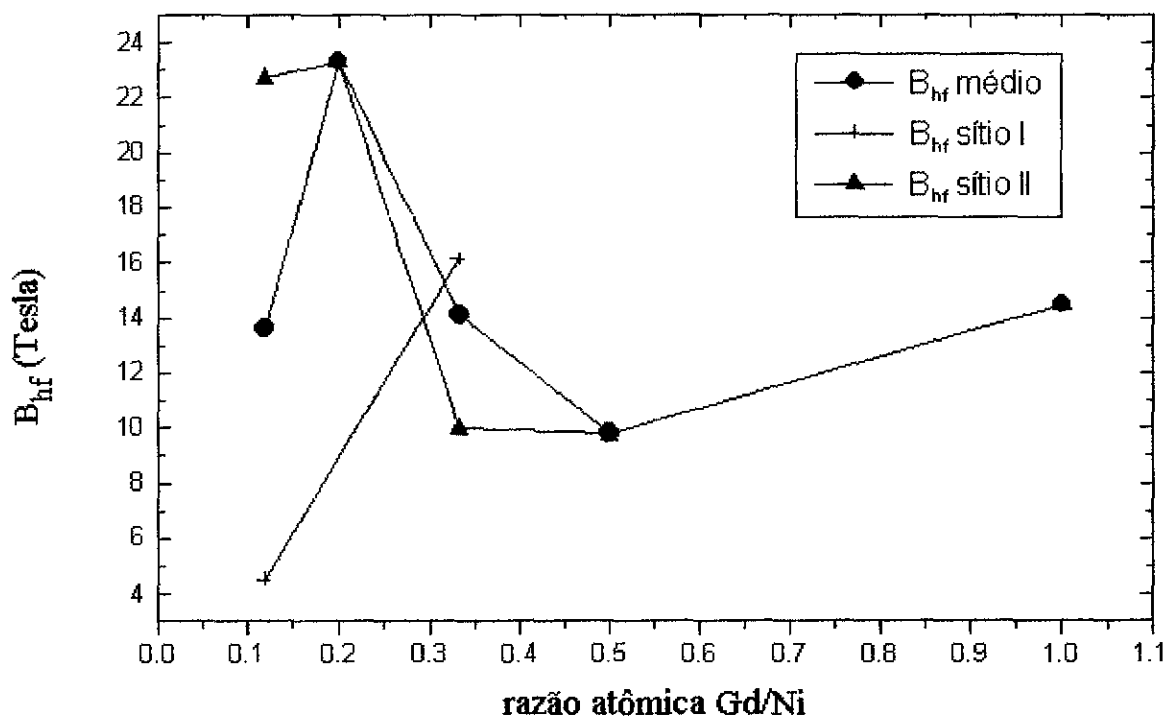


Figura 4.14: Variação do campo magnético hiperfino em função da razão entre o número de átomos de Gd e de Ni em cada composto.

de cada composto, o que procuramos fazer nesta seção.

Bibliografia

- [1] E. Dormann, U. Dressel, H. Kropp e K.H.J. Buschow, *J. Mag. Mag. Mat.*, **45** (1984) 207-218.
- [2] M.A.H. Mc. Causland e I.S. Mackenzie, *Nuclear Magnetic Resonance in Rare Earth Metals*, Taylor & Francis (Londres 1980).
- [3] E. Fukushima e S.B.W. Roeder, *Experimental Pulse NMR*, Addison-Wesley (Reading 1981).
- [4] J.S. Lord e P.C. Riedi, *Meas. Sci. Technol.*, **6** (1995) 149.
- [5] K.H.J. Buschow, *Ferromagnetic Materials*, **1**, Ed. E.P. Wohlfarth, 297 North Holland (Amsterdam 1980).
- [6] E. Dormann, NMR in Intermetallic Compounds, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **14** Eds. K.A. Gschneidner Jr. e L. Eyring, Elsevier (Amsterdam 1991) 118.
- [7] K. Tomala, G. Czjzek, J. Fink e H. Schmidt, *Sol. State Comm.*, **24** (1977) 857-861.
- [8] F.J. van Steenwijk, H. Th. Lefever, R.C. Thiel e K.H.J. Buschow, *Physica*, **92B** (1977) 52-70.
- [9] M. Seh, S. Cohen e I. Nowik, *J. Physique, Colloque C1*, **41** (1980) C1-201.
- [10] K.H. Buschow, R. Coehoorn, F.M. Mulder e R.C. Thiel, *J. Mag. Mag. Mat.*, **118** (1993) 347-351
- [11] F.M. Mulder, R.C. Thiel e K.H.J. Buschow, *J. Alloys and Compounds*, **190** (1992) 77-82.
- [12] Le Dang Khoï, *Phys. Lett.*, **28A** (1969) 671.

- [13] E. Dormann e K.H.J. Buschow, *J. Appl. Phys.*, **47** (1976) 1662.
- [14] K. Yosida, *Phys. Rev.*, **106** (1957) 893.
- [15] I.S. Oliveira, K. Nishimura, N.J. Stone, Y. Isikawa, D. Zákoucky e D. Doran, *Phys. Rev. B*, **49**, (1993) 11886-11889.
- [16] Y. Berthier, R.A.B. Devine e B. Barbara, *Phys. Rev. B*, **16**, (1977) 1025-1031
- [17] J.A. Blanco, J.C. Gómez Sal, J.R. Fernandez, D. Gignoux, D. Schmitt e J. Rodríguez-Carvajal, *J. Phys.: Condens. Matter*, **4** (1992) 8233-8244.

Capítulo 5

Conclusões

Nesta tese, a técnica de ressonância magnética nuclear pulsada foi aplicada com o objetivo de estudar as propriedades magnéticas de compostos intermetálicos da série Gd-Ni: $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$, GdNi_5 , GdNi_3 , GdNi_2 e GdNi , utilizando os núclídeos ^{155}Gd e ^{157}Gd como sondas nucleares. Esses compostos possuem estruturas cristalográficas distintas, o que afeta diretamente as suas estruturas eletrônicas.

A partir da análise dos espectros de RMN obtivemos valores para os parâmetros hiperfinos nos sítios do Gd. Comparando estes valores tentamos analisar sistematicamente as propriedades magnéticas e elétricas da série.

Na análise dos dados foram utilizados um programa de ajustes para a obtenção das frequências de RMN e um programa (em linguagem FORTRAN) que calcula espectros de RMN a partir de parâmetros relevantes na hamiltoniana hiperfina. Comparando os espectros calculados com os dados experimentais, foram obtidos valores para o campo hiperfino magnético (B_{hf}), a componente principal do gradiente de campo elétrico (V_{zz}), o ângulo θ formado entre as direções do campo hiperfino magnético e do eixo principal do gradiente de campo elétrico, o parâmetro de assimetria η , e para o ângulo ϕ formado entre o eixo x e a projeção do campo hiperfino magnético no plano xy .

Em medidas de RMN não é possível, em geral, separar as diversas contribuições ao B_{hf} . No caso do Gd, em compostos Gd-Ni, os termos mais relevantes são: campo devido ao momento magnético localizado 4f do Gd (B_{4f}), campo de auto-polarização (B_{ap}) e os campos hiperfinos transferidos das sub-redes do Gd (B_{transf}^{Gd}) e do Ni (B_{transf}^{Ni}), respectivamente.

O baixo valor do momento magnético atômico atribuído ao Ni nos compostos Gd-Ni estudados nesta tese (vide capítulo 1 - tabela 1.2) determina B_{transf}^{Ni} como o termo

de menor importância. As magnitudes de B_{ap} e B_{transf} são dependentes da densidade de spins tipo “s” polarizados na região do núcleo. Utilizamos o modelo RKKY para descrever o termo B_{transf}^{Gd} nestes compostos (vide capítulo 4- seção 4.3).

Os nossos resultados confirmam que os valores de campo hiperfino e os limites inferiores do gradiente de campo elétrico nos sítios 2(b), do Gd em Gd_2Ni_{17} , e 1(a) do Gd em $GdNi_5$, têm valores muito próximos, $22,70(1) T$; $V_{zz} > 7,0(2) \times 10^{21} V/m^2$ e $23,33(1) T$; $V_{zz} > 7,1(1) \times 10^{21} V/m^2$, respectivamente. Estes sítios possuem uma vizinhança muito semelhante, porque a estrutura do Gd_2Ni_{17} pode ser construída a partir da estrutura do $GdNi_5$ por substituição de um em cada três átomos de Gd por um par de átomos de Ni. Este fato deixa a expectativa de que os campos magnético e eletrostático nestes sítios tenham comportamento similar.

A diferença nos valores de B_{hf} nos dois sítios do Gd em Gd_2Ni_{17} pode ser justificada, de maneira semi-quantitativa, por diferentes campos hiperfinos transferidos atuando nestes sítios. Estimamos os valores dos campos hiperfinos transferidos da sub-rede do Gd, nos dois sítios, e calculamos a razão $B_{transf}^{Gd2(d)}/B_{transf}^{Gd2(b)} \approx 3,6$. Sendo B_{transf}^{Gd} proporcional ao somatório $\sum_i F(2\vec{k}_F \cdot \vec{R}_i)$, calculado sobre uma esfera de 40 \AA de raio, encontramos que para k_F igual a $0,83 \text{ \AA}^{-1}$ a razão dos somatórios é igual a 3,4. Pequenas variações de k_F podem modificar acentuadamente a razão dos somatórios. O valor de k_F encontrado corresponde a uma densidade de elétrons de condução de aproximadamente 4,7 elétrons por unidade de fórmula, que está de acordo com o encontrado por Steenwijk e co-autores [4]. Este é um valor razoável, já que o Gd contribui com seis elétrons por unidade de fórmula para a banda de condução.

Observamos, para os sítios 8(a), do Gd em $GdNi_2$, e 3(a), do Gd em $GdNi_3$, que os valores de B_{hf} e V_{zz} , obtidos por RMN, estão muito próximos, $9,8(1) T$; $1,90(5) \times 10^{21} V/m^2$ e $10,0(1) T$; $1,03(1) \times 10^{21} V/m^2$, respectivamente. Estes resultados mostram que estes sítios têm aproximadamente o mesmo comportamento magnético e elétrico. Este fato está associado à proximidade na simetria pontual de cada sítio. O sítio 8(a) possui simetria pontual cúbica. Tomala e co-autores [3] citam que o sítio 3(a) possui simetria pontual “aproximadamente cúbica”. A alta simetria destes dois sítios e a simetria esférica da camada eletrônica 4f do íon ^{3+}Gd (estado S) contrastam com a observação de que a interação quadrupolar elétrica no núcleo de Gd é comparável à interação magnética. As contribuições relativísticas e da magnetostrição à interação quadrupolar elétrica no núcleo de Gd em $GdAl_2$ observada por Dormann e co-autores [1] não são suficientes para explicar a forte interação quadrupolar observada nesses dois compostos. A pequena diferença nos

valores de campo hiperfino nos sítios 3(a) e 6(c) do Gd em GdNi_3 pode ser justificada, de maneira semi-quantitativa, por diferentes campos hiperfinos transferidos atuando nestes sítios. Estimamos os valores de $B_{\text{transf}}^{\text{Gd}}$ para os dois sítios citados e procedendo de maneira idêntica à descrita no parágrafo anterior, para explicar a diferença nos valores de B_{hf} nos sítios do Gd em $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$, encontramos a razão $B_{\text{transf}}^{\text{Gd3(a)}}/B_{\text{transf}}^{\text{Gd6(c)}} \approx 1,4$. Para k_F igual a $0,72 \text{ \AA}^{-1}$, a razão dos somatórios da função contida no modelo RKKY, entre os dois sítios, é igual a 1,3. este valor de k_F corresponde a uma densidade de elétrons de condução de aproximadamente 3,3 elétrons por unidade de fórmula. Este valor é razoável, já que temos um átomo de Gd por unidade de fórmula que contribui com três elétrons para a banda de condução. Em nossa análise, J_{sf} terá um sinal negativo, já que $\sum_i F(2\vec{k}_F \cdot \vec{R}_i)$ possui sinal positivo para o valor de k_F encontrado.

Foram obtidos para o sítio do Gd em GdNi $\eta = 0,51(5)$, $\theta = 90^0(8)$ e $\phi = 106^0(15)$. O valor de η obtido concorda razoavelmente com o valor calculado pelo modelo de cargas pontuais ($\eta = 0,67$). A baixa simetria pontual do sítio do Gd contribui para este valor de η . Os valores de θ e ϕ medidos por RMN indicam que \vec{B}_{hf} se localiza ao longo do eixo cristalino b do composto. Este resultado está em acordo com o resultado de Blanco e co-autores [2], obtido com a técnica de difração de neutrons.

Foi observado que não há nenhuma correlação óbvia entre B_{hf} e a razão entre o número de átomos de Gd e de Ni. Este fato também é evidente do trabalho de Steenwijk e co-autores [4] e Tomala e co-autores [3].

Tentamos, sem sucesso, observar o sinal do ^{61}Ni . A pequena abundância isotópica (1,3%) é um dos fatores responsáveis por um sinal abaixo do limite de sensibilidade do nosso espectrômetro.

Devido à presente limitação da faixa de frequência (0-100 MHz) do nosso espectrômetro, não foi possível realizar medidas acima de 100 MHz para se tentar observar as prováveis linhas quadrupolares que supostamente se encontram acima deste valor de frequência.

Não temos conhecimento de trabalhos na literatura de RMN em compostos Gd-Ni. As baixas temperaturas de ordem magnética aliadas à forte interação quadrupolar e a existência de dois isótopos de Gd dificultam as medidas e a interpretação dos espectros.

Esta tese contribui com a primeira sistemática de medidas de RMN nesses compostos. Alguns pontos não esclarecidos, como satélites quadrupolares acima de 100 MHz, as estruturas observadas nos espectros do GdNi_5 e $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$ e possivelmente a inclusão de outros compostos da série (como o Gd_2Ni_7) merecem a atenção em uma investigação

posterior.

Bibliografia

- [1] E. Dormann, U. Dressel, H. Kropp e K.H.J. Buschow, *J. Mag. Mag. Mat.*, **45** (1984) 207-218.
- [2] J.A. Blanco, J.C. Gómez Sal, J.R. Fernandez, D. Gignoux, D. Schmitt e J. Rodríguez-Carvajal, *J. Phys.: Condens. Matter*, **4** (1992) 8233-8244.
- [3] K. Tomala, G. Czjzek, J. Fink e H. Schmidt, *Sol. State Comm.*, **24** (1977) 857-861.
- [4] F. J. van Steenwijk, H. Th. Lefever, R. C. Thiel e K. H. J. Buschow, *Physica*, **92B** (1977) 52-70.

Apêndice A

Programa RMN.FOR

```
C   PROGRAMA PARA O CALCULO DE ESPECTROS RMN
C   ELABORADO PELO PROF. ALBERTO PASSOS GUIMARAES
C   BASEADO EM PROGRAMA P/ GERAR ESPECTROS MOSSBAUER
C   DE D.ST.P. BUNBURY
C   Versao 02/06/92
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
CCC           02 / NOVEMBRO / 1995           CCC
CCC  PROGRAMA FOI MODIFICADO POR VITOR L. B. DE JESUS EM 02/10/1995 CCC
CCC
CCC  ALTERACOES:-ALGUNS COMANDOS FORAM INUTILIZADOS COMO LINHAS   CCC
CCC           DE COMENTARIO "CCC".           CCC
CCC           -FORAM FEITAS MODIFICACOES NA LEITURA DE DADOS     CCC
CCC           -AS MODIFICACOES SAO ALERTADAS POR LINHAS DE        CCC
CCC           COMENTARIOS.                                         CCC
CCC
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
COMMON FAC(20), CBG(40)
LOGICAL COMPL,SINCRY,TSH
INTEGER GRAPH,COPY,IBUF(20)
INTEGER NN, KKK, IH, IT, MED, III, JJJ
REAL VG(16),VE(16),HE(16,16),HG(16,16),HEI(16,16),HGI(16,16),
& EN(100),P(100),AA(32,32),ZZ(32,32),P2(5),V(6),ARR(12),ARRAY(12),
```

```

& ENER(12),PROB(12),
& GAMA,GSPIN,H,Q,VZZ,ETA,THETA,PHI
REAL VII, VFF, PASSO
OPEN(4, FILE='ZSIMUL.DAT')
C----- LEITURA DOS VALORES INICIAL E FINAL DA VARIABEL-----CCCCCCCCCCCCC
WRITE(*,*)'ENTRE COM O VALOR INICIAL E O VALOR FINAL'
WRITE(*,*)'DA COMPONENTE Vzz DO GRADIENTE OE CAMPO ELETRICO'
READ(*,*)VII,VFF
C----- LEITURA DO NUM. DE PTS. QUE DEVEM SER CALCULADOS NO INTERVALO--CC
WRITE(*,*)'ENTRE COM O NUMERO DE PONTOS A SEREM CALCULADOS'
READ(*,*) NN
      PASSO=(VFF - VII)/NN
CCC   NAMELIST/LIST/GAMA,GSPIN,H,Q,VZZ,ETA,THETA,
CCC   & PHI,ALPHA,BETA,GRAPH,WIDTH,COPY,P2
      PI=3.141593
C     O GRAFICO E FEITO EM MHZ
C     GAMA E OAOO EM MHZ/kOe; H em kOe; Q EM 10E-24 CM2;
C     VZZ EM 10E20 V/M2
CCC   NOMORE=.FALSE.
C-----
C-----VALORES EXPERIMENTAIS DAS FREQUENCIAS-----
C-----
      ARR(1)=19.3
      ARR(2)=1000000
      ARR(3)=28.9
      ARR(4)=32.6
      ARR(5)=35.6
      ARR(6)=39.5
C-----
      ARR(7)=1000000
      ARR(8)=50.7
      ARR(9)=1000000
      ARR(10)=66.7
      ARR(11)=77.4

```

```

ARR(12)=80.4
C-----
C-----VARIACAO DO CAMPO HIPERFINO (kOe)-----
      DO 201 IH=140,150,1
C-----VARIACAO DO VZZ-----
      DO 200 KKK=0,NN
C-----
C-----VARIACAO DO PARAMETRO DE ASSIMETRIA (ETA) -----
C---VARIANDO 'IIL' DE 0 A 100, ESTAMOS VARIANDO ETA DE 0 A 1-----
      DO 210 IIL=1,61,2
C-----VARIACAO DO ANGULO THETA (GRAUS)-----
      DO 202 IT=80,110,2
C-----
C-----VARIACAO DO PARAMETRO PHI (GRAUS)-----
      DO 211 IILL=80,110,2
C-----COMECANDO UM LOOP PARA POSSIBILITAR O CALCULO DE UM ESPECTRO-
C-----DE FREQUENCIAS PARA OS DOIS ISOTOPOS SIMULTANEAMENTE-----
      DO 155 IKZ=1,2
C-----

SINCRY=.FALSE.
      DO 103 I=1,20
103  FAC(I)=1.0
      RT6=SQRT(6.0)
      PZ=3.14593/180.0
      RT2=SQRT(2.0)
      MPOLE=1
      GRAPH=0
      WIDTH=999.0
      GAMA=0.0
      H=0.0
      Q=0.0
      VZZ=0.0
      EQG=0.0
      EQE=0.0

```

```
      GMUHG=0.0
      GMUHE=0.0
      THETA=0.0
      PHI=0.0
      ETA=0.0
      GSPIN=0.0
      ESPIN=0.0
      DO 1 I=1,5
1      P2(I)=0.0
C      PARA O SEGUNDO ESPECTRO E OS SEGUINTE COMECE AQUI
100     CONTINUE
        P(1)=GSPIN
        P(2)=GSPIN
        P(3)=GMUHG
        P(4)=GMUHG
        P(5)=EQG
        P(6)=EQG
        P(7)=ETA
        P(8)=THETA
        P(9)=PHI
        ALPHA=10000.0
        BETA=ALPHA
        DO 2 I=1,5
2      P(I+9)=P2(I)
        MP=MPOLE
        COPY=0
C
C      LE OS PARAMETROS DA "NAMELIST"
89     FORMAT(/,1X,120(1H*),/)
        WRITE(6,89)
CCC     READ(5,LIST,END=101)
CCC-----
CCC     FOI COLOCADO UM READ COM FORMATO LIVRE, SUBSTITUINDO O COMANDO
CCC     "NAMELIST" QUE NAO E COMPATIVEL COM ESTE COMPILADOR.
```

```

CCC-----
C-----CONDICAO PARA QUE SE CALCULE O ESPECTRO PARA O ISOTOPO--
C-----155Gd E 157Gd-----
      IF(IKZ.EQ.1) THEN
          GAMA=0.8212
          Q=1.59
      ELSE
          GAMA=1.076
          Q=1.69
      ENDIF
C-----

      GSPIN=1.5
      H= H + 1.0*IH
      ETA= ETA + IIL/100.0
      THETA= THETA + 1.0*IT
      PHI= PHI + 1.0*IILL
      VZZ= VII + KKK*PASSO
CXXXX      READ(3,*) GAMA,GSPIN,H,Q,VZZ,ETA,THETA,PHI
      GMUHG=GAMA*H/(2*PI)
      EQG=(1.602189/0.662616)*VZZ*Q
CCC      IF(NOMORE)STOP
      ESPIN=GSPIN
      GMUHE=GMUHG
      EQE=EQG
      IF(COPY.EQ.0) GO TO 15
      DO 10 I=1,COPY
82      FORMAT(20A4)
      READ(5,82)(IBUF(J),J=1,20)
81      FORMAT(1X,20A4)
10      WRITE(6,81)(IBUF(J),J=1,20)
15      IF((WIDTH.NE.999).OR.(GRAPH.EQ.0)) GO TO 16
      GRAPH=0
      WRITE(6,88)
88      FORMAT(' ***** SEM LARGURA NAO HA GRAFICO. ****',//)

```

```

16   JG=2*GSPIN+1
      JE=2*GSPIN+1
      TSH=.TRUE.
      IF((P2(1).EQ.0.0).AND.(P2(2).EQ.0.0).AND.(P2(3).EQ.0.0).AND.
& (P2(4).EQ.0.0).AND.(P2(5).EQ.0.0)) TSH=.FALSE.
99   FORMAT(1X,'SPIN =',F4.1,5X,
& /)
CXXXX   WRITE(6,99)GSPIN
      IF((IFIX(2*(GSPIN+ESPIN)).NE.2*IFIX(GSPIN+ESPIN)).OR.
& (MPOLE.LT.1).OR.(MPOLE.GT.2).OR.(2*MPOLE.LT.IABS(JG-JE)))GO
& TO 51
98   FORMAT(1X,'FATOR GAMA =',E11.4,1X,'MHz/kOe',17X,'H=',E11.4,
& 1X,'kOe')
97   FORMAT(1X,'MOMENTO QUADROPOLAR =',E10.4,1X,'10E-24 CM2',
& 5X,' VZZ=',E10.4,1X,'10E20 V/M2')
96   FORMAT(' P20=',E10.4,' P21C=',E10.4,' P21S=',E10.4,' P22C='
& ,E10.4,' P22S=',E10.4,/)
95   FORMAT(1X,'ETA =',F7.3)
94   FORMAT(      1X,'THETA =',F9.2,6X,'FI =',F9.2,/)
93   FORMAT(' AMOSTRA POLICRISTALINA')
92   FORMAT(' MONOCRISTAL COM ALFA =',F9.2,4X,' E BETA =',
& F9.2)
CX     WRITE(6,98)GAMA,H
CXXXX   WRITE(6,97)Q,VZZ
      IF(TSH) GO TO 4
CXXXX   WRITE(6,95)ETA
      GO TO 6
4     WRITE(6,96) (P2(I),I=1,5)
6     WRITE(6,94)THETA,PHI
C     SE NENHUM OUTRO PARAMETRO ALEM DE ALPHA E BETA FORAM
C     MUDADOS, A HAMILTONIANA NAO PRECISA SER DIAGONALIZADA
C     NOVAMENTE
      IF((P(1).EQ.GSPIN).AND.(P(2).EQ.ESPIN)
& .AND.(MP.EQ.MPOLE)) GO TO 3

```

```

      00 104 I=1,40
104  CBG(I)=999.0
      GO TO 12
3    00 11 I=1,5
      IF (P2(I).NE.P(I+9))GO TO 12
11   CONTINUE
      IF((P(3).EQ.GMUHG).AND.(P(4).EQ.GMUHE).AND.(P(5).EQ.EQG).AND
& .(P(6).EQ.EQE).AND.(P(7).EQ.ETA).AND.(P(8).EQ.THETA).AND.
& (P(9).EQ.PHI)) GO TO 19
12   CT=COS(THETA*PZ)
      ST=SIN(THETA*PZ)
      SX=ST*COS(PHI*PZ)
      SY=ST*SIN(PHI*PZ)
      COMPL=.FALSE.
      IF(.NOT.(TSH)) GO TO 7
      V(3  )=P2(1)
      V(2  )=-0.5*(P2(1)+P2(4))
      V(1  )=-V(2  )-P2(1)
      V(4  )=0.5*P2(5)
      V(5  )=0.25*P2(3)
      V(6  )=0.25*P2(2)
      IF((P2(3).NE.0.0).OR.(P2(5).NE.0.0))COMPL=.TRUE.
      GO TO 8
7    DO 9 I=4,6
9    V(I  )=0.0
      V(3  )=1.0
      V(2  )=0.5*(-1-ETA)
      V(1  )=-1.0-V(2)
      IF(ABS(SY).GT.0.00001)COMPL=.TRUE.
8    CALL HAM(HG,V,JG,GMUHG,CT,EQG,SX,SY,K,TSH)
      N=JG
      IF(COMPL)N=2*JG
      CALL DIAG(HG,HGI,VG,JG,N,AA,ZZ,K)
      CALL HAM(HE,V,JG,GMUHG,CT,EQG,SX,SY,K,TSH)

```

```
      N=JG
      IF(COMPL)N=2*JG
      CALL DIAG(HE,HEI,VE,JG,N,AA,ZZ,K)
C     OS AUTOVALORES ESTAO AGORA EM VG E VE E OS AUTOVETORES
C     EM HE E HG (PARTES REAIS) E EM HEI E HGI (P. IMAGINARIAS)
C     OS AUTOVETORES ESTAO GUARDADOS EM LINHAS
C     AGORA E CALCULADA A INTENSIDADE DAS LINHAS DO ESPECTRO
19    SINCRY=.FALSE.
      IF((ALPHA.EQ.10000.0).AND.(BETA.EQ.10000.0))GO TO 14
      SINCRY=.TRUE.
      IF(ALPHA.EQ.10000.0) ALPHA=0.0
      IF(BETA.EQ.10000.0) BETA=0.0
      WRITE(6,92)ALPHA,BETA
      CA=COS(ALPHA)
      SA=SIN(ALPHA)
      CB=COS(BETA)
      SB=SIN(BETA)
      T=SB*SB
      U=CB*CB
      CB2=U-T
      U=(1+U)/2
      U=(1+U)/2
      SB2=2*SB*CB
      SA2=2*CA*SA
      CA2=CA*CA-SA*SA
      GO TO 27
14    WRITE(6,93)
      U=PZ*480.0
      T=U
27    Y=0.0
      K=0
CXXXX    WRITE(6,90)
CXXXX90    FORMAT(/' ENERGIAS - INTENSIDADES '/')
      DO 20 IE=1,JG
```



```

        IGMIN=IE+1
        DO 20 IG=IGMIN, JG
21     CALL SUM(A, AI, JG, JG, -1, HG, HE, HGI, HEI, IG, IE, AS, MPOLE, COMPL)
        CALL SUM(B, BI, JG, JG, 1, HG, HE, HGI, HEI, IG, IE, BS, MPOLE, COMPL)
C     ** MUDEI
        CALL SUM(C, CI, JG, JG, 0, HG, HE, HGI, HEI, IG, IE, CS, MPOLE, COMPL)
        K=K+1
22     X=0.0
        IF(SINCRY) X=2*(1-U)*((A*B+AI*BI)*CA2+(AI*B-BI*A)*SA2)
        & +0.5*RT2*(((B-A)*C+(BI-AI)*CI)*CA-((BI+AI)*C-(B+A)*CI)
        & *SA)*SB2
        X=X+U*(AS+BS)+T*CS
24     Y=Y+X
C     *** MUDEI
C
        EN(K)=ABS(VG(IG)-VG(IE))
C     EN(K)=VE(IE)-VG(IG)
20     P(K)=X
        DO 18 I=2, K
        L=I-1
        DO 18 J=I, K
        IF(EN(J).GE.EN(L)) GO TO 18
        Z=EN(J)
        EN(J)=EN(L)
        EN(L)=Z
        Z=P(J)
        P(J)=P(L)
        P(L)=Z
18     CONTINUE
        Y=100.0/Y
C
C     ** MUDEI P/ EXCLUIR OS PICOS DE INTES. NULA
        DO 17 I=1, K
        Z=P(I)*Y

```

```

      IF(Z.LE.1E-10) GO TO 17
17    CONTINUE
CXXXX    IF(GRAPH.EQ.0) GO TO 100
CXXXX    WRITE(6,87)WIDTH
CXXXX87  FORMAT(/,' LARGURA USADA =',E12.3)
CXXXX    CALL PLOT(EN,P,K,GRAPH,WIDTH)
CXXXX    GO TO 100
C-----
C---CONDICAO FEITA PARA TRANSFORMAR OS VETORES EN(6), CALCULADO
C-PARA CADA ISOTOPO, EM UM UNICO VETOR ENER(12) GUARDANDO ASSIM
C-OS DOIS CONJUNTOS DE ENERGIAS RELATIVOS AOS ISOTOPOS 155Gd E-
C-157Gd-----
      IF(IKZ.EQ.1) THEN
          DO 116 IVV=1,6
              PROB(IVV)=0
              ENER(IVV)=EN(IVV)
              PROB(IVV)=P(IVV)*Y
116      CONTINUE
          ELSE
              DO 117 IVV=1,6
                  PROB(6 + IVV)=0
                  ENER(6 + IVV)=EN(IVV)
                  PROB(6 + IVV)=P(IVV)*Y
117      CONTINUE
          ENDIF
C-----FECHANDO O LOOP QUE INICIA O PROGRAMA-----
155    CONTINUE
C-----DEFININDO O VETOR ARRAY(12)-----
      DO 308 IB=1,12
          ARRAY(IB)=0.0
308    CONTINUE
C-----COMPARAR AS FREQUENCIAS-----
      DO 301 III=1,12
          DO 302 JJJ=1,12

```

```

                IF (ABS(ENER(JJJ)-ARR(III)).LE.1.1) THEN
                    ARRAY(III)=ENER(JJJ)
                ENDIF
302            CONTINUE
301            CONTINUE
C-----
                MED=0
                DO 306 IX=1,12
                    IF (ARRAY(IX).EQ.0.0) MED = MED + 1
306            CONTINUE
                IF (MED.LE.3) GO TO 303
C-----
211            CONTINUE
202            CONTINUE
210            CONTINUE
200            CONTINUE
201            CONTINUE
303    WRITE(6,*) 'CONSEGUIMOS!!!!!!!!!!'
        WRITE(6,*) '      H          VZZ          THETA          ETA          PHI '
        WRITE(6,91)H,VZZ,THETA,ETA,PHI
        WRITE(6,*) '-----'
        WRITE(6,*) '      EXP.          APROX.          CALC.          PROB. '
        WRITE(4,*) '      H          VZZ          THETA          ETA          PHI '
        WRITE(4,91)H,VZZ,THETA,ETA,PHI
        WRITE(4,*) '-----'
        WRITE(4,*) '      EXP.          APROX.          CALC.          PROB. '
                DO 304 IV=1,12
                    WRITE(4,91)ARR(IV),ARRAY(IV),ENER(IV),PROB(IV)
                    WRITE(6,91)ARR(IV),ARRAY(IV),ENER(IV),PROB(IV)
304            CONTINUE
C        WRITE(6,91)VZZ,EN(1),P(1)*Y,EN(2),P(2)*Y,EN(3),P(3)*Y,EN(4),
C        & P(4)*Y,EN(5),P(5)*Y,EN(6),P(6)*Y
91    FORMAT(13F12.5)
        CLOSE(4)

```

```
101  STOP
102  FORMAT(' PARAMETROS DE ENTRADA IMPOSSIVEIS')
51   WRITE(6,102)
      END
C
C
C   AS QUATRO SUBROTINAS SUBSEQUENTES CALCULAM OS
C   AUTOVALORES E AUTOVETORES PELO METODO HOUSEHOLDER
C
C
      SUBROUTINE BISECT(C,B,W,AN,N)
C   ENCONTRA AUTOVALORES DE UMA MATRIZ TRIDIAGONAL PELO
C   METODO DA BISECAO
      DIMENSION C(N),B(N),W(N),P(32)
      IF(N.EQ.1) GO TO 5
      P(1)=0.0
      AN=ABS(C(1))+ABS(B(1))
      DO 11 I=2,N
      AL=ABS(B(I-1))+ABS(C(I))+ABS(B(I))
      IF(AL.GT.AN)AN=AL
11   CONTINUE
      N1=N-1
      DO 12 I=1,N1
      IF(ABS(B(I)).LT.1.0E-20)GO TO 13
      P(I+1)=B(I)**2
      GO TO 12
13   P(I+1)=AN*AN*1.0E-20
12   CONTINUE
      DO 14 K=1,N
      AG=AN
      AH=-AN
      DO 4 J=1,39
      BL=0.5*(AG+AH)
      A1=0.0
```

```

    IA=0
    D=1.0
    DO 1 I=1,N
    Y=(C(I)-BL)*D-P(I)*A1
    A1=D
    D=Y
    IF(A1*D.GE.0.0) IA=IA+1
1  CONTINUE
    IF((D.EQ.0.0).AND.(A1.GE.0.0)) IA=IA-1
    IF(IA.GE.K) GO TO 3
    AG=BL
    GO TO 4
3  AH=BL
4  CONTINUE
14 W(K)=0.5*(AG+AH)
    RETURN
5  W(1)=C(1)
    RETURN
    END
C
    SUBROUTINE INVITN(C,B,W,Z,N,AN)
C  ACHA OS AUTOVETORES DA MATRIZ TRIDIAGONAL POR ITERACAO INVERSA
    DIMENSION C(N),B(N),W(N),Z(N,N),AM(32),P(32),Q(32),R(32),
& IN(32),X(34)
    BL=AN
    EPS=AN*1.0E-20
    DO 11 J=1,N
    BL=BL-EPS
    IF(W(J).LT.BL) BL=W(J)
    U=C(1)-BL
    V=B(1)
    IF(ABS(V).LT.EPS) BI=EPS
    N1=N-1
    DO 2 I=1,N1

```

```
BI=B(I)
IF (ABS(BI) .LT. EPS) BI=EPS
BI1=B(I+1)
IF (ABS(BI1) .LT. EPS) BI1=EPS
IF (ABS(U) .GT. ABS(BI)) GO TO 1
AM(I+1)=U/BI
IF (ABS(AM(I+1)) .GT. EPS) GO TO 9
IF (BI .LT. EPS) AM(I+1)=1
9 P(I)=BI
Q(I)=C(I+1)-BL
R(I)=BI1
U=V-AM(I+1)*Q(I)
V=-AM(I+1)*R(I)
IN(I+1)=1
GO TO 2
1 AM(I+1)=BI/U
P(I)=U
Q(I)=V
R(I)=0.0
U=C(I+1)-BL-AM(I+1)*V
V=BI1
IN(I+1)=-1
2 CONTINUE
P(N)=U
Q(N)=0.0
R(N)=0.0
H=0.0
X(N+1)=0.0
X(N+2)=0.0
ETA=1.0/N
DO 14 II=1,N
I=N-II+1
U=ETA-Q(I)*X(I+1)-R(I)*X(I+2)
IF (ABS(P(I)) .GT. EPS) GO TO 3
```

```

      X(I)=U/EPS
      GO TO 4
3     X(I)=U/P(I)
4     H=H+ABS(X(I))
14    CONTINUE
      DO 13 I=1,N
13    X(I)=X(I)/H
      DO 6 I=2,N
      IF(IN(I).LE.0 ) GO TO 5
      U=X(I-1)
      X(I-1)=X(I)
      X(I)=U-AM(I)*X(I-1)
      GO TO 6
5     X(I)=X(I)-AM(I)*X(I-1)
6     CONTINUE
      H=0.0
      DO 8 II=1,N
      I=N-II+1
      U=X(I)-Q(I)*X(I+1)-R(I)*X(I+2)
      IF(ABS(P(I)).GT.EPS) GO TO 7
      X(I)=U/EPS
      GO TO 8
7     X(I)=U/P(I)
8     H=H+X(I)**2
      H=1.0/SQRT(H)
      DO 10 I=1,N
10    Z(J,I)=X(I)*H
11    CONTINUE
      RETURN
      END
C
      SUBROUTINE BACKTR(A,B,Z,N)
C     TRANSFORMA OS AUTOVETORES PARA O SISTEMA DA MATRIZ ORIGINAL
      DIMENSION A(N,N),B(N),Z(N,N)

```

```

    IF(N.LT.3) RETURN
    N1=N-1
    DO 1 J=1,N
    DO 1 K=2,N1
    X=B(K)*A(K+1,K)
    IF(ABS(X).LT.1.0E-45) GO TO 1
    S=0.0
    DO 2 I=1,K
2    S=S+A(K+1,I)*Z(J,I)
    S=S/X
    DO 3 I=1,K
3    Z(J,I)=Z(J,I)+S*A(K+1,I)
1    CONTINUE
    RETURN
    END
C
    SUBROUTINE HOUSE(A,B,C,N)
C    REDUZ A MATRIZ A FORMA TRIDIAGONAL PELO METODO DE HOUSEHOLDER
    DIMENSION A(N,N),B(N),C(N),Q(31)
    IF(N.LT.3) GO TO 4
    N1=N-2
    DO 3 II=1,N1
    I=N-II+1
    I1=I-1
    SIG=0.0
    DO 11 K=1,I1
11    SIG=SIG+A(I,K)**2
    AI=A(I,I1)
    B(I1)=0.0
    IF(SIG.LT.1.0E-40) GO TO 3
    IF(AI.GE.0.0) GO TO 1
    BI=SQRT(SIG)
    GO TO 2
1    BI=-SQRT(SIG)

```



```

2      B(I1)=BI
      AH=SIG-AI*BI
      A(I,I-1)=AI-BI
      DO 10 J=1,I1
      BJ=0.0
      DO 13 K=J,I1
13     BJ=BJ+A(K,J)*A(I,K)
      IF(J.EQ.1) GO TO 5
      J1=J-1
      DO 12 K=1,J1
12     BJ=BJ+A(J,K)*A(I,K)
5      Q(J)=BJ/AH
10     CONTINUE
      BK=0.0
      DO 6 J=1,I1
6      BK=BK+A(I,J)*Q(J)
      BK=BK/(2.0*AH)
      DO 8 J=1,I1
8      Q(J)=Q(J)-BK*A(I,J)
      DO 9 JJ=1,I1
      J=I1-JJ+1
      DO 9 KK=I,J
      K=J-KK+1
9      A(J,K)=A(J,K)-A(I,J)*Q(J)-A(I,K)*Q(J)
3      CONTINUE
4      DO 7 I=1,N
7      C(I)=A(I,I)
      B(1)=A(2,1)
      B(N)=0.0
      RETURN
      END
C
      SUBROUTINE HAM(H,W,J2,Z,CT,EQ,SX,SY,JK,TSH)
C      COLOCA A PARTE REAL DA HAMILTONIANA NA PARTE INFERIOR DE H

```

```

C   E A PARTE IMAGINARIA NA METADE SUPERIOR
      DIMENSION H(J2,J2),W(6)
      REAL M,J
      LOGICAL TSH
      J=(J2-1)*0.5
      JK=0
      IF((Z.EQ.0.0).AND.(EQ.EQ.0.0)) GO TO 2
      JK=1
      Q=0.0
      IF(ABS(EQ).GT.100000.0*ABS(Z)) Z=EQ/100000.0
      Q=EQ
      IF((.NOT.TSH).AND.(J2.GT.2)) Q=0.25*Q/(J*(J2-2))
      T=0.25*(J2*J2-1)
      DO 1 L=1,J2
      K=J2-L+1
      M=L-J-1
      H(K,K)=-Z*M*CT+Q*W(3)*(3.0*M*M-T)
      IF(K.EQ.1) GO TO 1
      Y=0.5*SQRT((J+M+1)*(J-M))
      X=(4*M+2)*Y*Q
      H(K,K-1)=X*W(6) - Y*SX*Z
      H(K-1,K)=-X*W(5) + Y*SY*Z
      IF(K.EQ.2) GO TO 1
      X=SQRT((J-M)*(J-M-1)*(J+M+1)*(J+M+2))*Q
      H(K,K-2)=X*(W(1)-W(2))*0.5
      H(K-2,K)=-X*W(4)
1    CONTINUE
      RETURN
2    DO 3 I=1,J2
3    H(I,I)=0.0
      RETURN
      END
C
      SUBROUTINE DIAG(H,HI,V,J,N,A,Z,K)

```

```
C   DIAGONALIZA A HAMILTONIANA
      DIMENSION H(J,J),HI(J,J),V(J),A(N,N),B(32),Z(N,N),C(32),W(32)
      IF(K.EQ.0) GO TO 1
      X=0.0
      Y=X
      DO 3 I=1,J
      X=X+ABS(H(I,I))
      IF(I.EQ.1) GO TO 3
      Y=Y+ABS(H(I,I-1))+ABS(H(I-1,I))
      IF(I.NE.2) Y=Y+ABS(H(I,I-2))+ABS(H(I-2,I))
3   CONTINUE
      IF(X.GT.Y*100000.0) GO TO 1
      DO 4 I=1,N
      DO 4 M=1,N
4   A(I,M)=0.0
      DO 5 I=1,J
      A(I,I)=H(I,I)
      IF(I.EQ.1) GO TO 6
      A(I,I-1)=H(I,I-1)
      IF(I.NE.2) A(I,I-2)=H(I,I-2)
6   IF(J.EQ.N) GO TO 5
      IS=I+J
      A(IS,IS)=H(I,I)
      IF(I.EQ.1) GO TO 5
      A(IS,IS-1)=H(I,I-1)
      A(IS,I-1)=H(I-1,I)
      A(IS-1,I)=-H(I-1,I)
5   CONTINUE
      IF(N.GE.2) GO TO 12
      W(1)=A(1,1)
      A(1,1)=1.0
      GO TO 11
12  CALL HOUSE(A,W,C,N)
      CALL BISECT(C,W,B,AN,N)
```

```

CALL INVITN(C,W,B,Z,N,AN)
IF(N.NE.2) CALL BACKTR(A,W,Z,N)
11  IS=1
    IF(N.NE.J) IS=2
    DO 7 L=1,J
    I=IS*L
    V(L)=B(I)
    X=0.0
    DO 8 M=1,N
8    X=X+Z(I,M)**2
    X=SQRT(X)
    DO 7 M=1,J
    H(L,M)=Z(I,M)/X
    IF(N.NE.J) HI(L,M)=Z(I,J+M)/X
7    CONTINUE
    RETURN
1    DO 9 I=1,J
    V(I)=H(I,I)
    DO 10 M=1,J
    H(I,M)=0.0
10   HI(I,M)=0.0
9    H(I,I)=1.0
    RETURN
    END
C
    FUNCTION CLEBGO(J,M,J1,M1,J2)
C    CALCULA OS COEFICIENTES DE CLEBSCH GORDAN (SE NECESSARIOS) E
C    GUARDA NA MATRIZ CBG PARA REUTILIZA-LOS SE NECESSARIO
    REAL J,M,J1,M1
    LOGICAL LL
    INTEGER H,A,B,C,D,LAB
    COMMON FAC(20),CG(40)
    N=(2+M1-M)*(2*J+1)+J+M+1
    IF(N.GT.40) GO TO 2

```

```
      CLEBGO=CG(N)
      IF(CG(N).NE.999.0) RETURN
      D=J+J1
      A=J-J1
      M2=M-M1
      B=J1-M1
      C=J+M1
      I3=1+D+J2
      IF(I3.GT.19) GO TO 2
      IF(FAC(I3+1).NE.1.0) GO TO 6
      DO 3 I=1,I3
3      FAC(I+1)=FAC(I)*I
6      T=0.0
      H=-1.0
      ASSIGN 4 TO LAB
      I3=B+1
      DO 4 I=1,I3
      K=I-1
      H=-H
      LL=((J2-A.LT.K).OR.(J2+M2.LT.K).OR.(C-J2.LT.-K).OR.(A-M2.LT.
& -K))
      IF(.NOT.LL) GO TO 1
      GO TO LAB,(4,5)
1      ASSIGN 5 TO LAB
      T=T+H/(FAC(I)*FAC(J2-A-I+2)*FAC(B-I+2)*FAC(J2+M2-I+2)
& *FAC(C-J2+I)*FAC(A-M2+I))
4      CONTINUE
5      CG(N)=T*SQRT((2*J+1)*FAC(J2-A+1)*FAC(D-J2+1)*FAC(J2+A+1)
& *FAC(J1+M1+1)*FAC(B+1)*FAC(J2+M2+1)*FAC(J2-M2+1)
& *FAC(J+M+1)*FAC(J-M+1)/FAC(D+J2+2))
      CLEBGO=CG(N)
      RETURN
2      WRITE(6,99)
99     FORMAT(' FUNCAO CLEBGO: SPINS MUITO GRANDES P/ MATRIZ')
```

STOP

END

C

SUBROUTINE SUM(A, AI, JG, JE, IDM, HG, HE, HGI, HEI, IG, IE, AS, MPOLE,
& COMPL)

REAL HG(JG, JG), HE(JG, JG), HGI(JG, JG), HEI(JG, JG)

LOGICAL COMPL

A=0.0

AI=0.0

X=0.0

JMX=JG

IF(JG.LT.JG) JMX=JG

M=-JMX-1

DO 1 L=1, JMX

M=M+2

IF((IABS(M).GE.JG).OR.(IABS(M+2*IDM).GE.JG)) GO TO 1

CG=CLEBGO(0.5*(JG-1), 0.5*M, 0.5*(JE-1), 0.5*M+IDM, MPOLE)

I=(M+JG+1)/2

K=IDM+0.5*(M+JG+1)

X=HG(IG, I)*HE(IE, K)

IF(.NOT.(COMPL)) GO TO 2

X=X+HGI(IG, I)*HEI(IE, K)

AI=AI+(HG(IG, I)*HEI(IE, K)-HGI(IG, I)*HE(IE, K))*CG

2 A=A+X*CG

1 CONTINUE

AS=A*A+AI*AI

RETURN

END

C

SUBROUTINE PLOT(E, P, N, M, W)

DIMENSION E(N), P(N), A(512), IB(32)

LOGICAL*1 BUF(128), SYMB(4)/'*, '|', '|', '|', '|'/

EQUIVALENCE (BUF(1), IB(1))

IF(M.LT.64) M=64

```
        IWID=80
99      FORMAT(1X, 18A4,F7.3)
        IW=IWID-8
        JW=IW/4
        IF(M.GT.512) M=512
        X=0.0
        DO 1 I=1,N
1       IF(X.LT.P(I)) X=P(I)
        X=0.002*X
        DO 8 I=1,N
        L1=I
        IF(P(I).GT.X) GO TO 9
8       CONTINUE
9       DO 10 I=1,N
        L2=N+1-I
        IF(P(L2).GT.X) GO TO 11
10      CONTINUE
11     Y=E(L2)-E(L1)+6*W
        Z=3*W-E(L1)
        C=Y/(M-1)
        IS=-INT(Z/C)
        F=C*IS
        Y=2/W
        Z=0.0
        DO 2 I=1,M
        X=0.0
        DO 3 J=L1,L2
        V=(F-E(J))*Y
3       X=X+P(J)/(1+V*V)
        IF(X.GT.Z) Z=X
C      NUMERO POR CANAL
        A(I)=X
2       F=F+C
        Z=(IW-1)/Z
```

```
F=C*IS
DO 5 I=1,M
DO 4 J=1,IW
4  BUF(J)=SYMB(4)
   BUF(IW)=SYMB(2)
   IF(MOD(I+1-IS,10).NE.0) GO TO 6
   K=(IW-1)/10
   DO 7 L=1,K
   J=IW-10*L
7  BUF(J)=SYMB(3)
6  BUF(IW-INT(0.4999+A(I)*Z))=SYMB(1)
   WRITE(6,99)(IB(J),J=1,JW),F
5  F=F+C
   RETURN
   END
```

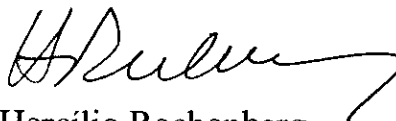

**“ESTUDO DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS DA SÉRIE
Gd-Ni POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR”**

Vitor Luiz Bastos de Jesus

Tese de Mestrado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



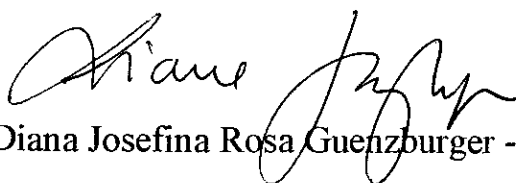
Alberto Passos Guimarães Filho - Presidente



Hercílio Rechenberg



Elisa Maria Baggio Saitovitch



Diana Josefina Rosa Guenzburger - Suplente

Rio de Janeiro, 04 de julho de 1996