

Tese de Mestrado

Estudo das Oscilações na Amplitude do Eco de Spins
no ^{27}Al e ^{59}Co em GdAl_2 e GdCo_2 em função da
potência de radiofrequência.

Rubén Auccaise Estrada

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Rio de Janeiro, Junho de 2003

Tese de Mestrado

Estudo das Oscilações na Amplitude do Eco de Spins no ^{27}Al e ^{59}Co em GdAl_2 e GdCo_2 em função da potência de radiofrequência.

Rubén Auccaise Estrada

Tese submetida ao CBPF
como requisito para obtenção do grau
de Mestre em Física.

Orientadores
Dr. Ivan S. Oliveira
Dr. Roberto S. Sarthour

*Aos Meus Pais Jesus
e Ruth, as minhas
irmãs Monica e
Carina, e para meu
filho Ruben Dario
com amor.*

Agradecimentos

Meus maiores agradecimentos aos meus orientadores Ivan S. Oliveira e Roberto S. Sarthour, pela orientação do presente trabalho, seus conselhos, ensinamentos, a paciência para comigo, e por terem me aceitado no grupo de RMN e Magnetismo.

Ao pessoal do laboratório de RMN, Carla, Salvador, Suenne, Elis, Angelo.

Aos meus professores José A. Helayel, Alexandre Smith, Raul Vallejos, Evaldo M.F. Curado, Ademarlaudo Barbosa, pelos seus ensinamentos.

Aos meus colegas da sala Sarah e Felipe, pela ajuda com o "portunhol" e pelo convívio.

Aos meus colegas de turma Thales, Nemésio, Mariela, Gabriel, Wesley, Ricardo.

Ao pessoal do CME, Dalber, Pablo, Marco, Alexandre Mello, Júlio, Ada.

Aos funcionários do CBPF, em especial a Myriam Simões, as secretárias do CMF Vanda e Lucy.

Ao Dr. Wagner de Paula Carvalho da UERJ pela sua ajuda nas aulas de monitoria.

Aos profesores Dr. Udo Augustin[†], Dr. Oswaldo Luizar e Prof. Emilio Huaman, pelo incentivo a continuar no caminho da ciencia, como também aos meus profesores da graduação na UNSAAC.

Ao Dr. Luis Carrano e Maria Ausberta por terem-me brindado com a sua amizade e aberto as portas das suas vidas, nas quais encontrei a imagem de família.

À Eneida pela atenção, carinho, companhia, amizade.

À peruchada do basket: Garin, Victor, Vitinho, Daniel, Miguel, Jose Chauca.

Não poderia esquecer a família toneleros: Juan Carlos (Camion), José Angel (Tio Pepe), Hugo Danilo (Chugo), Maria (La china).

A todas as pessoas que diretamente ou indiretamente colaboraram e fizeram parte deste período, da culminação do presente trabalho.

Ao grupo da EDC por terem me mostrado o caminho que leva à presença de Deus, pois Ele é o dono das nossas vidas.

Resumo

No presente trabalho estudamos as oscilações na amplitude do eco de spins devido à presença da interação quadrupolar, em função da separação entre os pulsos e da potência de R.F (Radiofrequência), através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) pulsada.

Realizamos também um estudo teórico das variações das oscilações na amplitude do eco de spins em núcleos de elementos metálicos como ^{27}Al e ^{59}Co , nos compostos GdAl_2 e GdCo_2 . Os valores de spin de $5/2$ e $7/2$ para o ^{27}Al e ^{59}Co respectivamente. Este envolveu os conceitos de interações hiperfinas de tipo magnética que representa a interação de um campo magnético com o momento dipolar magnético do núcleo; e da interação hiperfina de tipo elétrica que representa a interação do gradiente de campo elétrico com o momento do quadrupolo elétrico. Realizamos as medidas de RMN a 4,2K, com o propósito de obter sistemas magneticamente ordenados, e variamos os valores da potência de R.F. aplicada nas amostras. Isto equivale à variação da intensidade do campo de R.F. Todas as medidas foram feitas no laboratório de RMN do CBPF. Os valores das frequências de ressonância dos sistemas foram obtidos a partir dos espectros de RMN. Os resultados experimentais foram comparados com cálculos teóricos do valor esperado da magnetização nuclear no plano xy , obtidos do Hamiltoniano efetivo no sistema girante. O modelo teórico foi utilizado para simular resultados experimentais da literatura para diferentes valores de frequências, obtendo se uma boa concordância. As oscilações da amplitude do eco de spin gerados pelo modelo teórico foram comparados com as nossas medidas experimentais revelando uma boa concordância qualitativa. Também determinamos que os valores de gradiente de campo elétrico estão coerentes com que tem sido observados por outros autores. Obtivemos uma possível explicação para a influencia do parâmetro de assimetria nas oscilações da amplitude do eco de spins.

Abstract

In the present work we study the oscillations in the spin echo amplitude due to the presence of the quadrupole interaction, in function of the separation between the pulses, and of the R.F power (Radio-Frequency), by means of the technique of pulsed Nuclear Magnetic Resonance (NMR).

We also carried out a theoretical study of the variations of the oscillations in the spin echo amplitude related to in the nuclei of metallic elements such as ^{27}Al and ^{59}Co , in the composites GdAl_2 and GdCo_2 . The spin values of ^{27}Al and ^{59}Co are $5/2$ and $7/2$, respectively. This involved the concepts of magnetic-type hyperfine interactions, which represents the interaction of a magnetic field with the magnetic dipole moment of the nucleus; and of the electric-type hyperfine interaction, which represents the interaction of the electric field gradient with the quadrupole electric moment. We performed the NMR measurements at 4,2K, with the intention of getting ordered magnetic systems, and varied the values of the R.F. power applied to the samples. That was equivalent to the variation of the intensity of the R.F. field. The measurements were made at the NMR laboratory of the CBPF. The values of the resonance frequencies of the systems were obtained from the NMR spectra. The experimental results were compared with theoretical calculations of the expected value of the nuclear magnetization in the xy plane, in its turn obtained from the effective Hamiltonian in the rotating frame. The theoretical model was used to simulate the experimental results found in the literature for different values of frequencies, showing good agreement with them. The oscillations of the spin echo amplitude generated by the theoretical model were compared to our experimental data, and they showed good qualitative agreement. Also, we determined that the values of the gradient of the electric field were coherent with those observed by other authors. We present a possible explanation for influences of the asymmetry parameter in the oscillations of the spin echo amplitude.

Artigo produzido nesta tese:

"Spin-Echo quadrupolar oscillations in ferromagnetic domain and domain-walls"

R.Auccaise, R.S. Sarthour, A.P. Guimarães e I.S. Oliveira (em redação).

Conteúdo

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Introdução	1
1 Interações Hiperfinas nos Metais	6
1.1 Introdução	6
1.2 Contribuição dipolar magnética	7
1.2.1 Contribuição de campo magnético intrainiônico	8
1.2.2 Contribuição ao campo magnético extraiônico	8
1.3 Contribuição quadrupolar elétrica	10
1.4 Contribuição dipolar magnética e quadrupolar elétrica combinadas	12
2 Ressonância Magnética Nuclear	14
2.1 Introdução	15
2.2 Tratamento clássico	17
2.3 Tratamento quântico	19
2.4 As Equações de Bloch	21
2.5 Eco de Spins	23
2.6 RMN em Materiais Ferromagnéticos: Fator de amplificação.	27

3	Instrumentação e Condições Experimentais	29
3.1	Introdução	29
3.2	Espectrômetro de RMN	29
3.2.1	Transmissor	30
3.2.2	Duplexador	31
3.2.3	Receptor	31
3.3	Preparação das amostras	32
3.3.1	Pesagem dos elementos	33
3.3.2	Fundição	34
3.3.3	Tratamento térmico	35
3.3.4	Análise estrutural	35
4	Resultados	39
4.1	Introdução	39
4.2	Modelo Teórico	40
4.2.1	Algumas simulações e testes	44
4.3	Resultados das medidas no ^{27}Al em GdAl_2	49
4.3.1	Espectros de RMN	49
4.3.2	Medidas de Relaxação	56
4.4	Resultados das medidas no ^{59}Co em GdCo_2	65
4.4.1	Espectros de RMN	65
4.4.2	Medidas de Relaxação	69
	Conclusões	73

Lista de Figuras

Figura 1.1 Desdobramento dos níveis de energia para um núcleo com valor de spin nuclear $I = 3/2$	13
Figura 2.1 O momento angular e o momento magnético de uma partícula com carga positiva movimentando-se numa espira. A corrente i está na direção de movimento, e por esta razão o momento magnético e o momento angular têm a mesma direção.	16
Figura 2.2 Sistema de coordenadas de laboratório (x,y,z) e sistema de coordenadas girante (x',y',z').	18
Figura 2.3 A diferença dos níveis de energia é constante, neste exemplo para $I = 3/2$	20
Figura 2.4 Formação do eco de spins.	23
Figura 2.5 Seqüência de pulsos típica para obtenção do eco de spins.	24
Figura 2.6 Evolução das componentes da magnetização, num sistema de coordenadas girante, para $I = 3/2$, sob a ação de uma seqüência $\pi/2 - \pi$	25
Figura 2.7 Relaxação magnética transversal (T1).	25
Figura 2.8 Relaxação magnética longitudinal (T2).	26
Figura 2.9 Esquema dos espectros de RMN para os casos: (a) $E_q = 0$, (b) $E_q \neq 0$, (ver capítulo 1). No caso em que $E_q \neq 0$, mas a largura de linha é grande o suficiente, o espectro pode parecer como aquele mostrado em (a).	26
Figura 3.1 Diagrama de blocos genérico de um espectrômetro de RMN.	30

Figura 3.2	Diagrama de blocos do módulo de transmissão.	31
Figura 3.3	Diagrama de blocos do módulo de recepção.	32
Figura 3.4	Desenho do forno de argônio.	34
Figura 3.5	Estrutura da célula unitária das fases de Laves cúbicas de tipo C15.	36
Figura 3.6	Espectro de Difração de Raios X para o $GdAl_2$	37
Figura 4.1	Fluxograma do cálculo numérico realizado para obter a amplitude do eco quando é variado o valor do tempo entre os pulsos.	42
Figura 4.2	Simulações feitas para o ^{27}Al nas freqüências de 49MHz, 52MHz, 59MHz	45
Figura 4.3	Simulações feitas para o ^{27}Al nas freqüências de 62MHz, 63MHz.	45
Figura 4.4	Espectros do ^{27}Al da literatura [7].	46
Figura 4.5	Oscilações quadrupolar calculadas para valores de spin $I = 1$ e $I = 2$ com parâmetros físicos correspondentes ao alumínio.	48
Figura 4.6	Oscilações quadrupolar calculadas para valores de spin $I = 5/2$ e $I = 9/2$, com parâmetros físicos correspondentes ao alumínio.	49
Figura 4.7a	Espectros de RMN do ^{27}Al na amostra N°1 de $GdAl_2$ à temperatura de 4,2K, com valores de atenuação 20 dB, 35 dB e 50 dB.	51
Figura 4.7b	Espectros de RMN do ^{27}Al na amostra N°1 de $GdAl_2$ à temperatura de 4,2K, com valores de atenuação 20 dB, 35 dB e 50 dB.	52
Figura 4.8a	Espectros de RMN do ^{27}Al na amostra N° 2 de $GdAl_2$ à temperatura de 4,2K, com valores de atenuação 10 dB, 30 dB e 50 dB.	53
Figura 4.8b	Espectros de RMN do ^{27}Al na amostra N° 2 de $GdAl_2$ à temperatura de 4,2K, com valores de atenuação 10 dB, 30 dB e 50 dB.	54
Figura 4.9	Simetria cúbica, onde as esferas ABCD representam átomos de alumínio formando um tetraedro.	56
Figura 4.10	a) Relaxação transversal do ^{27}Al na matriz $GdAl_2$ à temperatura de 4,2K com valor de atenuação de 5 dB para freqüência de 49,2MHz. b) Resultado teórico.	58

Figura 4.11 a) Relaxação transversal do ^{27}Al na matriz GdAl_2 à temperatura de 4,2K com valor de atenuação de 20 dB para frequência de 49,2MHz. b) Resultado teórico.	59
Figura 4.12 a) Relaxação transversal do ^{27}Al na matriz GdAl_2 à temperatura de 4,2K com valor de atenuação de 35 dB para frequência de 49,2MHz. b) Resultado teórico.	60
Figura 4.13 a) Relaxação transversal do ^{27}Al na matriz GdAl_2 à temperatura de 4,2K com valor de atenuação de 50 dB para frequência de 49,2MHz. b) Resultado teórico.	61
Figura 4.14 a) Relaxação transversal do ^{27}Al na matriz GdAl_2 à temperatura de 4,2K com valor de atenuação de 5 dB para frequência de 60,9MHz. b) Resultado teórico.	62
Figura 4.15 a) Relaxação transversal do ^{27}Al na matriz GdAl_2 à temperatura de 4,2K com valor de atenuação de 20 dB para frequência de 60,9MHz. b) Resultado teórico.	63
Figura 4.16 a) Relaxação transversal do ^{27}Al na matriz GdAl_2 à temperatura de 4,2K com valor de atenuação de 35 dB para frequência de 60,9MHz. b) Resultado teórico.	64
Figura 4.17a Espectro de RMN do ^{59}Co na amostra GdCo_2 à temperatura de 4,2 K, com valores de atenuação 0 dB, 10 dB e 30 dB.	66
Figura 4.17b Espectro de RMN do ^{59}Co na amostra GdCo_2 à temperatura de 4,2 K, com valores de atenuação 0 dB, 10 dB e 30 dB.	67
Figura 4.18 Curvas de atenuação (Potência) para ^{59}Co em GdCo_2 mudando o tempo de duração dos pulsos.	68
Figura 4.19 a) Relaxação transversal do ^{59}Co na matriz GdCo_2 à temperatura de 4,2K com valor de atenuação de 0 dB. b) Resultado teórico.	70
Figura 4.20 a) Relaxação transversal do ^{59}Co na matriz GdCo_2 à temperatura de 4,2K com valor de atenuação de 10 dB. b) Resultado teórico.	71
Figura 4.21 a) Relaxação transversal do ^{59}Co na matriz GdCo_2 à temperatura de	

4.2K com valor de atenuação de 30 dB. b) Resultado teórico.	72
Figura 5.1 Os pontos representam dados experimentais do Espectro do ^{59}Co obtido da figura 4.17a. A linha representa o ajuste da soma de sete lorentzianas usando os valores de largura de linha do resultado experimental para o ^{59}Co	75

Lista de Tabelas

Tabela 1	Valores de grandezas físicas dos elementos Alumínio, Cobalto e Gadolínio. (ver site http://chemlab.pc.maricopa.edu/periodic/periodic.html	33
Tabela 2	Valores dos ângulos de difração de Raios X no composto $GdAl_2$	37
Tabela 3	Parâmetros nucleares e larguras de pulsos.	43
Tabela 4	Valores de frequência quadrupolar em função do valor de spin.	46
Tabela 5	Resultado dos ajustes efetuados nos espectros para medidas feitas nos núcleos de ^{27}Al em $GdAl_2$ a 4,2K.	55
Tabela 6	Resultado dos ajustes efetuados nos espectros para medidas feitas nos núcleos de ^{59}Co em $GdCo_2$ a 4,2K.	69

Introdução

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica experimental que foi descoberta na década de 50. E. Hahn percebeu que quando um sistema de núcleos em equilíbrio é submetido a uma sequência de dois pulsos de radiofrequência (R.F.), de grande amplitude, os momentos magnéticos dos núcleos produzem como resposta um sinal que ficou conhecido como eco de spins. Este foi o início de uma nova era de descobertas, que contribuiria para o avanço da ciência, surgindo um amplo campo de estudos em diversas áreas, tais como estudos de materiais, diagnósticos em tecidos vivos (tratamento de imagens na medicina), na química, na biologia, etc.

Uma das principais áreas de pesquisa em Matéria condensada é o estudo das propriedades físicas e químicas dos materiais, como por exemplo as propriedades magnéticas. Os materiais magnéticos são uma classe de materiais de grande importância científica e tecnológica. Científica porque permite o avanço da pesquisa na criação de novas teorias que descrevem o comportamento destes materiais submetidos a diversas condições físicas (mudanças de temperatura, pressão, campos magnéticos, etc). Tecnológica porque a criação de novos materiais, com propriedades diversas abre espaço à fabricação de novos produtos em diversas áreas da indústria, tais como: H.D. (Disco rígido), leitores de cd. ímãs que podem gerar altos valores de campos magnéticos, etc. Neste trabalho estudamos somente materiais ferromagnéticos.

Um dos primeiros trabalhos que envolveram conceitos e idéias de RMN, foi desenvolvido por Bloch, Hansen e Packard [1], independente e simultaneamente Purcell, Torrey e Pound [2]. Eles estudaram o comportamento magnético nuclear, mais explicitamente em fenômenos de relaxação, mostrando como resultado desse trabalho as conhecidas

"Equações de Bloch".

Em 1966 H. Abe [3] e coautores, estudaram as modificações na amplitude do eco de spins devido à interação quadrupolar, fazendo uma análise quântica, onde a evolução da matriz densidade de um sistema de spins em equilíbrio térmico e os operadores de spins foram utilizados. Estes autores mostraram, que o sinal de RMN oscila em função da separação dos pulsos. Eles também demonstraram a existência de múltiplos ecos de spins após o sinal do primeiro eco. Da análise deste processo uma expressão foi obtida em séries de funções harmônicas (senos e cossenos) que dependem do tempo transcorrido entre os pulsos aplicados, do termo quadrupolar, do valor de spins, do valor do tempo de duração que é aplicado o campo magnético (dependente do tempo) e do valor dos elementos das matrizes, que representam ângulos de rotação da magnetização [3]. Esta expressão mostrou uma concordância satisfatória com resultados experimentais obtidos em núcleos de ^{11}B dos compostos Fe_2B e MnB e em núcleos de ^{55}Mn do MnB , que são compostos ferromagnéticos. Um ano depois em 1967, M. Stearns [4], fez estudos do decaimento de indução livre na amplitude do eco de spins comparando com experimentos realizados no ^{57}Fe em Fe metálico.

Em estudos mais recentes, Pandey e colaboradores [5] mostraram processos analíticos similares aos antes mencionados, para caso particular de sistemas de spins 3/2 usando o formalismo de matriz densidade. Estes autores apresentaram uma expressão em função do termo quadrupolar, da frequência nas linhas de ressonância (centrais e satélites), da duração e amplitude dos pulsos. Esta expressão simula a amplitude do eco de spins depois do primeiro pulso [5].

Na área experimental, as substituições sistemáticas dos átomos de terras raras (R) e de outros elementos metálicos (M) que possuam propriedades magnéticas ou não, permitem a compreensão de interações tipo R-R, M-M e R-M. Estes métodos são úteis para se estudar as contribuições ao campo hiperfino transferido de uma determinada distribuição dos elementos de terras raras. Neste contexto, em 1973 Kaplan [6] e colaboradores estudaram o composto RAl_2 . Neste trabalho foi realizado um estudo da variação do campo hiperfino do ^{27}Al em função da terra rara para $R = Pr, Nb, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$, a partir

de medidas de espectros, se deduziu a direção da magnetização e alguns parâmetros hiperfinos foram determinados. Estudos de anisotropia dos compostos RAl_2 também foram realizados. Em 1988, Dumelow e outros [7] realizaram estudos mudando a concentração de elementos no composto $R_{1-x}X_xM_2$, onde X é chamado de impureza e x é o valor de concentração da impureza no composto $R = Gd$, $X = Ho$ e $M = Al$. Estes estudos foram feitos em função da pressão e temperatura com as amostras submetidas a campos magnéticos externos.

O composto $GdAl_2$ foi muito estudado usando a técnica de RMN. Para núcleos de ^{155}Gd e ^{157}Gd foram feitas medidas a baixas temperaturas (4,2K) [8], [9]. Para o núcleo ^{27}Al se mostraram resultados no estudo de oscilações devido à interação quadrupolar a temperaturas 4,2K [9]. Estudos apresentados em 1973 por Degani e colaboradores, em compostos ferromagnéticos $GdAl_2$ propõem dois tipos de contribuições ao gradiente de campo elétrico: um de tipo cristalino (onde a estrutura cristalina é utilizada como um sistema de eixos coordenados) que tem como origem a variação do campo elétrico; e um segundo de tipo magnético com direção contrária ao de tipo cristalino e depende linearmente da magnetização [10]. Outros estudos do mesmo sistema também foram feitos para calcular o tempo de saturação da relaxação em função da potência [11].

No caso do composto $GdCo_2$ para o núcleo de ^{59}Co foram feitos cálculos para encontrar o valor do campo magnético hiperfino a baixas temperaturas [12]. A variação da ressonância de ^{59}Co também foi estudada em função da temperatura [13]. Este estudo mostrou que para temperaturas abaixo de 200K a direção do campo hiperfino tem uma direção de maior simetria ao longo do eixo [100] (ou equivalente [010],[001]) pelo fato do espectro apresentar somente uma ressonância. Para temperaturas acima de 200K, o espectro apresenta dois picos, que sugere a direção [111] para o campo hiperfino. Outros estudos também foram realizados, das oscilações do eco devido a interação quadrupolar em função da separação dos pulsos nos sistemas tais como YCo_2 e Co metálico, em função da temperatura [14], neste trabalho os tempos de relaxação transversal (T_1) e longitudinal (T_2) também foram medidos.

No trabalho de Sobral et. al. [15], que foi uma das motivações do presente trabalho, um

estudo teórico de obtenção de eco de spins foi realizado, e a amplitude do eco foi calculada em função da separação dos pulsos dando ênfase aos efeitos da interação quadrupolar. Este modelo numérico foi proposto por H. Abe [3]. Sobral fez o estudo para valores de spin $I > 1/2$, mostrando o comportamento oscilatório da amplitude do eco mudando o valor do ângulo de rotação que corresponde ao segundo pulso (este ângulo de rotação é formado entre a magnetização nuclear e o plano xy). Primeiramente, para casos onde existira simetria axial do gradiente de campo elétrico, e posteriormente efeitos de assimetria do gradiente de campo elétrico ($\eta \neq 0$) para valores de spin nucleares $I = 1, 3/2, 5/2, 7/2$ foram considerados.

O trabalho apresentado nesta tese, relata um estudo da amplitude do eco em função do tempo de separação entre os pulsos para vários valores da potência da RF aplicada. O estudo é feito em compostos ferromagnéticos a temperaturas do hélio líquido (4,2K), nos núcleos ^{27}Al do composto GdAl_2 e nos núcleos ^{59}Co do composto GdCo_2 . O spin nuclear do ^{27}Al e ^{59}Co são $5/2$ e $7/2$ respectivamente.

No capítulo 1 serão discutidas as interações hiperfinas nos metais mostrando os dois tipos principais de interação: a magnética, que é a interação dos momentos magnéticos nucleares com campos magnéticos; e a do tipo elétrica, na qual um gradiente de campo elétrico interage com o momento de quadrupolo elétrico dos núcleos.

No capítulo 2 são mostrados os fundamentos teóricos da técnica de RMN, pois esta técnica é uma poderosa ferramenta para o estudo de materiais e é a principal técnica utilizada neste trabalho. Utilizamos esta técnica para fazer medições de espectros e da amplitude do eco de spins.

No capítulo 3 são apresentadas as características do espectrômetro utilizado no desenvolvimento deste trabalho. Outra parte importante ressaltada nesse capítulo é a fabricação das amostras, descrevendo cada uma das etapas. Uma breve descrição conceitual da técnica de raios X, utilizada na caracterização estrutural das amostras estudadas, também é apresentada.

No capítulo 4 apresentamos os resultados obtidos no presente trabalho como as medidas de espectros e medidas do estudo da oscilação da amplitude do eco em função do

valor da R.F. e da potência utilizando a técnica de RMN. Apresentamos figuras com as medições feitas no laboratório de RMN (experimentais), com os gráficos gerados pela proposta teórica da variação da amplitude do eco de spins em função do tempo de separação dos pulsos (simulações numéricas). Além disso, simulações utilizando o modelo teórico, foram comparados com resultados experimentais encontrados na literatura [7].

Finalmente no último capítulo são apresentadas as nossas conclusões.

Capítulo 1

Interações Hiperfinas nos Metais

O estudo das interações hiperfinas permite obter informações sobre a estrutura da matéria a nível nuclear, atômico e molecular, devido à presença de interações do núcleo com os elétrons e átomos vizinhos. Neste capítulo, faremos uma descrição breve das duas contribuições principais para as interações hiperfinas: a interação entre um campo magnético local e o momento magnético nuclear, e a interação de um gradiente de campo elétrico com o momento quadrupolar do núcleo.

1.1 Introdução

No estudo da física dos átomos, moléculas e sólidos, o núcleo muitas vezes não pode ser considerado como uma carga pontual. A existência de interações do tipo eletromagnéticas entre distribuições de cargas eletrônicas e magnéticas e momentos nucleares são conhecidas como interações hiperfinas; a energia associada a este tipo de interações é da ordem de micro-elétronvolts.

A interação hiperfina de origem magnética, é originada pelos elétrons que circundam o núcleo e o campo magnético externo gerando um campo magnético que denotaremos por B . O momento magnético do núcleo interage com esse campo e tende a se orientar ao longo de sua direção tal que a energia seja minimizada.

O segundo tipo de interação hiperfina é de origem elétrica. Considerando a dis-

tribuição não homogênea de campo elétrico ao redor do núcleo, um gradiente de campo elétrico serão produzido.

O operador hamiltoniano, simbolizado por \mathcal{H}_{hf} , como na equação 1.1 representa as interações hiperfinas de um núcleo isolado, é pode ser descrito como a contribuição de dois termos,

$$\mathcal{H}_{hf} = \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_q \quad (1.1)$$

Onde \mathcal{H}_d representa a interação do momento dipolar magnético nuclear com um campo magnético \mathbf{B} gerado pelos elétrons, e \mathcal{H}_q representa a interação do momento quadrupolar elétrico nuclear com o gradiente de campo elétrico. Outros termos que envolvem multipolos de ordens maiores tais como: octopolos magnéticos, hexadecapolos elétricos, podem contribuir para o \mathcal{H}_{hf} . Porém, seus efeitos são geralmente irrelevantes em comparação aos termos de ordens menores.

1.2 Contribuição dipolar magnética

O termo dipolar magnético \mathcal{H}_d é geralmente uma ordem de magnitude maior que o termo quadrupolar elétrico, e é descrito pela equação 1.2.

$$\mathcal{H}_d = -\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu}_n \quad (1.2)$$

Onde \mathbf{B} é o campo magnético atuando sobre o momento magnético nuclear $\boldsymbol{\mu}_n$. O campo magnético \mathbf{B} é geralmente a resultante da superposição de outros campos magnéticos. Dividiremos em dois tipos as contribuições ao campo magnético: a primeira devido à influência da estrutura eletrônica do próprio átomo sobre o núcleo (contribuição de campo magnético intrainônico \mathbf{B}') e a segunda devido à presença dos átomos vizinhos, elétrons e outros campos (contribuição de campo magnético extrainônico \mathbf{B}'' , ver [16]).

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}' + \mathbf{B}'' \quad (1.3)$$

1.2.1 Contribuição de campo magnético intrainiônico

A contribuição da estrutura eletrônica do próprio átomo para o campo magnético sentido pelo núcleo, é representada pela equação 1.4

$$\mathbf{B}' = \mathbf{B}_L + \mathbf{B}_S + \mathbf{B}_C \quad (1.4)$$

Onde:

\mathbf{B}_L : Em núcleos com momento angular orbital diferente de zero ($L \neq 0$) a principal contribuição para \mathbf{B}' é o intenso campo magnético gerado pelo movimento orbital dos elétrons.

\mathbf{B}_S : É devido ao momento de spin intrínseco dos elétrons. Esta contribuição é tipicamente uma ordem de magnitude menor do que \mathbf{B}_L . Ela será chamada de contribuição dipolar de spin.

\mathbf{B}_C : A contribuição desse campo magnético é gerado pela influência dos elétrons de camadas incompletas externas que interagem com os elétrons S das camadas internas completas, criando um desbalanço na densidade eletrônica. Este mecanismo é chamado polarização de caroço.

Os campos magnéticos \mathbf{B}_C assim como a contribuição dipolar de spin \mathbf{B}_S são tipicamente uma ordem de magnitude menor do que \mathbf{B}_L .

1.2.2 Contribuição ao campo magnético extraiônico

Neste conjunto de contribuições ao campo magnético são considerados efeitos devidos aos elétrons de condução, no caso de metais, e aos momentos magnéticos vizinhos ao redor do núcleo do átomo pai (átomo cujo núcleo está sendo observado).

$$\mathbf{B}'' = \mathbf{B}_{\text{ext}} + \mathbf{B}_{\text{dip}} + \mathbf{B}_{\text{ce}} + \mathbf{B}_{\text{orb}} \quad (1.5)$$

\mathbf{B}_{ext} : Representa o campo magnético externo aplicado (consideramos esse campo somente para ressaltar a presença deste na contribuição do campo magnético total (\mathbf{B}))

\mathbf{B}_{dip} é o campo dipolar, que é a soma das contribuições provenientes de todos os momentos de dipolos magnéticos μ_j localizados a uma distância r_j do núcleo.

\mathbf{B}_{ce} é o campo devido aos elétrons de condução, no caso de metais, e é uma superposição de dois tipos de campos magnéticos.

$$\mathbf{B}_{\text{ce}} = k_o \mathbf{B}_{\text{ext}} + \mathbf{B}_n \quad (1.6)$$

onde:

$k_o \mathbf{B}_{\text{ext}}$ é devido à polarização induzida pelo campo magnético externo nos elétrons de condução e k_o é uma constante de proporcionalidade.

\mathbf{B}_n é a contribuição devida à polarização dos elétrons da banda de condução, pelos momentos magnéticos dos átomos vizinhos.

\mathbf{B}_{orb} é a contribuição do momento orbital dos átomos vizinhos.

Para nossos propósitos, será suficiente considerar que todas as contribuições para \mathbf{B} (equação 1.3), podem ser projetadas ao longo da direção do momento angular (\mathbf{J}), tal que a interação de campo hiperfino magnético total dos núcleos pode ser escrita da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_d = -\mathbf{B} \cdot \mu_n = \mathcal{A} \mathbf{J} \cdot \mathbf{I} \quad (1.7)$$

onde:

$$\begin{aligned} \mu_n &= g \mu_B \mathbf{I} \\ \mathbf{B} &= -\frac{\mathcal{A}}{g \mu_B} \mathbf{J} \end{aligned} \quad (1.8)$$

sabendo que \mathbf{I} é o operador de spin nuclear, \mathcal{A} é uma constante de acoplamento hiperfino magnético, μ_B representa o magneton de Bohr e g representa o fator de Landé (ver [17]).

1.3 Contribuição quadrupolar elétrica

A natureza básica da interação quadrupolar \mathcal{H}_q consiste em considerar a interação de tipo elétrica, pois descreve a interação de um gradiente de campo elétrico com o momento de quadrupolo elétrico do núcleo.

É conveniente usar o análogo clássico, para explicar o origem do termo quadrupolar para o estudo quântico. De fato, partiremos da energia de interação entre uma distribuição de cargas $\rho(\mathbf{r})$, com um potencial $V(\mathbf{r})$, que pode ser expressa em termo de uma série de Taylor nas proximidades da origem de coordenadas, gerando a seguinte expressão para a energia de interação:

$$E_{int} = V(\mathbf{0}) \int \rho d\tau + \sum_i V_i \int x_i \rho d\tau + \frac{1}{2!} \sum_{ij} V_{ij} \int x_i x_j \rho d\tau + O(V_{ijk}) \quad (1.9)$$

onde o primeiro termo representa a energia eletrostática (V_{ij} representa a derivada de $V(\mathbf{r})$ com relação as componentes espaciais i e j), de uma carga pontual interagindo com o potencial $V(\mathbf{r})$ que, para fins de interação hiperfina estudada por RMN não é levada em consideração pois nos estaremos interessados em estudar a diferença dos níveis de energia Zeeman. O segundo termo representa o momento dipolar elétrico da distribuição de cargas nucleares, que se anula porque o centro de massa e o centro de carga coincidem. O terceiro termo é o de quadrupolo elétrico, tal que definindo a variável $Q_{ij} = \int (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) \rho d\tau$, que é o tensor de momento de quadrupolo, e sabendo-se que o potencial $V(\mathbf{r})$ satisfaz à equação de Laplace, este pode ser expresso como [18]:

$$E_{int} = \frac{1}{6} \sum_{ij} V_{ij} Q_{ij} \quad (1.10)$$

Fazendo uso de um resultado importante, o Teorema de Wigner-Eckart (ver [18]), obteremos o hamiltoniano de interação quadrupolar como:

$$\mathcal{H}_q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{ij} V_{ij} \left[\frac{3}{2} (\mathbf{I}_i \mathbf{I}_j + \mathbf{I}_j \mathbf{I}_i) - \delta_{ij} \mathbf{I}^2 \right] \quad (1.11)$$

O operador \mathcal{H}_q depende da simetria do potencial. Se $V(\mathbf{r})$ tiver simetria axial em torno da direção z , pode-se considerar somente a componente z de \mathbf{I} . A contribuição quadrupolar para o operador poderá ser descrita como:

$$\mathcal{H}_q = A \{3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2\} \quad (1.12)$$

onde A é chamado parâmetro de interação quadrupolar expresso pela equação 1.13.

$$A = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \quad (1.13)$$

onde:

$$\begin{aligned} eq &= V_{zz} \\ \eta &= \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \end{aligned} \quad (1.14)$$

η é chamado parâmetro de assimetria e V_{zz} é chamado gradiente de campo elétrico na direção z , tal que [16]:

$$|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| \quad (1.15)$$

Os níveis de energia correspondentes são:

$$E_q^M = A \{3M^2 - I(I+1)\} \quad (1.16)$$

onde: $M = -I, -I+1, -I+2, \dots, I-1, I$. Além disso $E_q^M = E_q^{-M}$ o que quer dizer que os estados $|I, M\rangle$ e $|I, -M\rangle$ são duplamente degenerados.

Para núcleos com $I = 1/2$, a energia que é representada pelo hamiltoniano quadrupolar não contribui para a energia de interação hiperfina, tal que $\mathcal{H}_q = 0$.

Portanto, os espectros de RMN apresentam $2I + 1$ linhas, onde I é o valor de spin do

núcleo estudado, com valores de separação equivalentes á $\Delta\nu = 2A$.

Até aqui consideramos variações do potencial ao longo do eixo z . Mas existem também variações de potencial ao longo dos eixos transversais. Neste caso, os operadores \mathbf{I}_x e \mathbf{I}_y são considerados no hamiltoniano quadrupolar, e o hamiltoniano quadrupolar é escrito como (ver [18]):

$$\mathcal{H}_q = A \{ (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2) + \eta (\mathbf{I}_x^2 - \mathbf{I}_y^2) \} \quad (1.17)$$

1.4 Contribuição dipolar magnética e quadrupolar elétrica combinadas

Lembrando a equação 1.1, definimos o hamiltoniano de interação hiperfina como a superposição das duas contribuições hiperfinas: a dipolar magnética (equação 1.2) e a quadrupolar elétrica (equação 1.17):

$$\mathcal{H}_{hf} = -\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu}_n + A \{ (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2) + \eta (\mathbf{I}_x^2 - \mathbf{I}_y^2) \} \quad (1.18)$$

Se agora supormos que o campo magnético é paralelo ao eixo z e o parâmetro de assimetria η é zero,

$$\mathcal{H}_{hf} = -\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu}_n + A (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2) \quad (1.19)$$

o hamiltoniano hiperfino será diagonal, podendo-se encontrar os autovalores do operador (equação 1.18), tal que as energias são dadas por:

$$E_M = -g\mu_n BM + A (3M^2 - I(I+1)) \quad (1.20)$$

onde $M = -I, -I+1, \dots, I-1, I$. O primeiro termo $E_d = -g\mu_n BM$ representa a energia da contribuição dipolar magnética; e $E_q = A (3M^2 - I(I+1))$ representa a energia da contribuição quadrupolar elétrica dando origem aos desdobramentos dos níveis de

energia. Por exemplo, na Figura 1.1 ilustra o caso para $I = 3/2$; supondo que $E_d \neq 0$ e $E_q = 0$ os níveis de energia são igualmente espaçados. Se $E_d \neq 0$ e $E_q \neq 0$ tal que $E_d > E_q$ os níveis de energia não são igualmente espaçados.

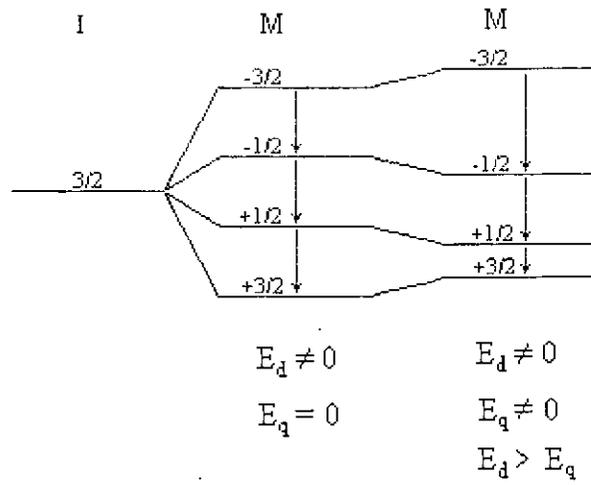


Figura 1.1 Desdobramento dos níveis de energia para um núcleo com valor de spin nuclear $I=3/2$.

Capítulo 2

Ressonância Magnética Nuclear

Os trabalhos realizados na universidade de Stanford pelo pesquisador Felix Bloch [1], e na universidade de Harvard pelo pesquisador Edward Purcell [2], mostraram os resultados dos seus trabalhos de pesquisa independente e simultaneamente, a formulação de uma expressão matemática que é conhecida como Equações de Bloch (equação 2.24). Por esta descoberta Bloch e Purcell foram agraciados com o prêmio Nobel de física em 1952.

Foi E. Hahn (1950), num sistema de núcleos em estado de equilíbrio, aplicou um pulso de radiofrequência, deixou relaxar um intervalo de tempo, e novamente aplicou um segundo pulso. Depois de um tempo aproximadamente o dobro daquele tempo que deixou relaxar o sistema de núcleos; foi detetado um sinal como resposta. A este tipo de resposta foi denominado eco de spins. Esta descoberta transformou-se em um método experimental importante para estudos em diversas áreas da ciência, como na medicina, na biologia, e do estudo de materiais.

A ressonância magnética permite observar imagens do corpo humano, sem usar a cirurgia, tinturas radioativas ou raios X nocivos ao organismo. O método usa campos magnéticos inhomogêneos (gradientes de campo magnético) e ondas de rádio para produzir imagens do corpo humano. Em 1970, Raymond Damadian, um doutor médico e cientista de pesquisa, descobriu a base para usar a imagem de ressonância magnética como uma ferramenta para o diagnóstico médico.

Em recente pesquisa feita para implementar algoritmos de Computação Quântica foi usada a espectroscopia de RMN, por esta ter a facilidade de manipular estados Zeemann nucleares. Através dela, vários algoritmos quânticos foram implementados ([19], [20], [21]).

O estudo dos materiais usando RMN foi e continua sendo uma poderosa técnica para conhecer melhor suas propriedades físicas. Foram produzidos inúmeros trabalhos sobre o estudo de metais, ligas, compostos, terras raras, etc: onde a técnica tem sido utilizada para a caracterização de materiais ferromagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos, etc.([7], [8], [9], [10], [14], [22]).

Neste capítulo faremos um resumo nas visões clássica e quântica da ressonância magnética nuclear, e das equações de Bloch. Também introduziremos as idéias de relaxação transversal e longitudinal, assim como a dependência da amplitude do eco de spins com a mudança do tempo entre pulsos de R.F, que é uma parte importante para este trabalho.

2.1 Introdução

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é utilizada na física como um método para se obter informações sobre as propriedades físicas dos materiais. Estar em ressonância, significa estar em sintonia com a frequência natural de um determinado sistema e, no caso da RMN, esta representa a frequência de precessão do momento magnético nuclear em torno de um campo magnético estático. Um núcleo é composto por prótons e nêutrons onde cada um destes contribui com propriedades físicas tais como o momento magnético, cargas, massas, etc. Estas propriedades individuais e intrínsecas de cada um dos elementos que compõem o núcleo são sobrepostas.

Algumas idéias quânticas que envolvem conceitos de RMN são melhor entendidos usando analogias clássicas. Em tais situações usamos conceitos clássicos para entender os efeitos dinâmicos da mecânica quântica.

Desejamos relacionar o momento magnético μ e o momento angular J de uma partícula de massa m , carga q se movimentando numa espira de raio r com período T , tal como

se mostra na Figura 2.1:

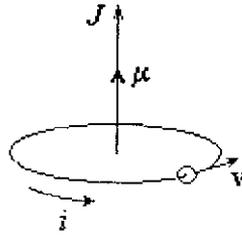


Figura 2.1 O momento angular e o momento magnético de uma partícula com carga positiva movimentando-se numa espira. A corrente i está na direção de movimento, e por esta razão o momento magnético e o momento angular têm a mesma direção.

$$J = mvr = m \frac{2\pi r}{T} r = m \frac{2\pi r^2}{T} \quad (2.1)$$

$$\mu = iA = \frac{q}{T} \pi r^2 = \frac{q\pi r^2}{T} \quad (2.2)$$

Onde A é área da espira de raio r . v é a velocidade da partícula, i é a corrente gerada na espira. Com isto, consegue-se relacionar o momento magnético com o momento angular, encontrando o fator γ , chamado de fator giromagnético. Para partículas com massas maiores corresponderão valores de γ menores. A direção do momento magnético e o momento angular vai depender do sinal do fator giromagnético γ porque depende da carga que têm a partícula.

$$\mu = \frac{q}{2m} J \quad \implies \quad \gamma = \frac{q}{2m} \quad (2.3)$$

Assim, a relação entre o momento magnético com o momento angular da partícula que se movimenta na espira é:

$$\mu = \gamma J \quad (2.4)$$

2.2 Tratamento clássico

Consideremos um campo magnético \mathbf{B} e um momento magnético na sua presença. O torque no momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ produzido por \mathbf{B} é: $\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$. Como a variação do momento angular com o tempo é igual ao torque, $\tau = \frac{d\mathbf{J}}{dt}$, teremos:

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} \quad (2.5)$$

Usaremos uma transformação de coordenadas para compreender o processo de ressonância. Considere um vetor \mathbf{F} qualquer.

$$\mathbf{F} = F_x \mathbf{i} + F_y \mathbf{j} + F_z \mathbf{k} \quad (2.6)$$

e dois sistemas de coordenadas distintos. O primeiro gira com uma velocidade angular Ω (que chamaremos sistema de coordenadas girante (x', y', z')), o segundo é fixo (que chamaremos sistema de coordenadas de laboratório (x, y, z)) como está ilustrado na Figura 2.2. O vetor \mathbf{F} pode ser representado em qualquer um destes sistemas de coordenadas. Derivando \mathbf{F} em função ao tempo temos a equação 2.7, (ver [18])

$$\frac{d\mathbf{F}}{dt} = \frac{\delta\mathbf{F}}{\delta t} + \Omega \times \mathbf{F} \quad (2.7)$$

onde $\frac{\delta\mathbf{F}}{\delta t}$ representa a derivada temporal de \mathbf{F} no sistema de coordenadas girante (x', y', z') , que é um sistema de coordenadas não-inercial, ([23], pag. 50). Então podemos dizer que a derivada com respeito ao tempo de uma função vetorial qualquer no sistema (x, y, z) é equivalente à aplicação do operador descrito na equação 2.8, no sistema de coordenadas (x', y', z') ([24], pag 251).

$$\frac{d}{dt} = \frac{\delta}{\delta t} + \Omega \times \quad (2.8)$$

Fazendo $\mathbf{F} = \boldsymbol{\mu}$ substituímos 2.7 em 2.5 e ainda usando a relação $\boldsymbol{\mu} = \gamma\mathbf{J}$, encontramos

as seguintes equações:

$$\gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} = \frac{\delta \boldsymbol{\mu}}{\delta t} + \boldsymbol{\Omega} \times \boldsymbol{\mu} \quad (2.9)$$

$$\frac{\delta \boldsymbol{\mu}}{\delta t} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma \left(\mathbf{B} + \frac{\boldsymbol{\Omega}}{\gamma} \right) = \boldsymbol{\mu} \times \gamma (\mathbf{B}_e) \quad (2.10)$$

onde \mathbf{B}_e representa um campo magnético efetivo, que é a superposição do campo magnético \mathbf{B} e um campo fictício adicional $\left(\frac{\boldsymbol{\Omega}}{\gamma} \right)$ gerado pela ação de rotação e que aparece quando observamos o fenômeno de um referencial não inercial.

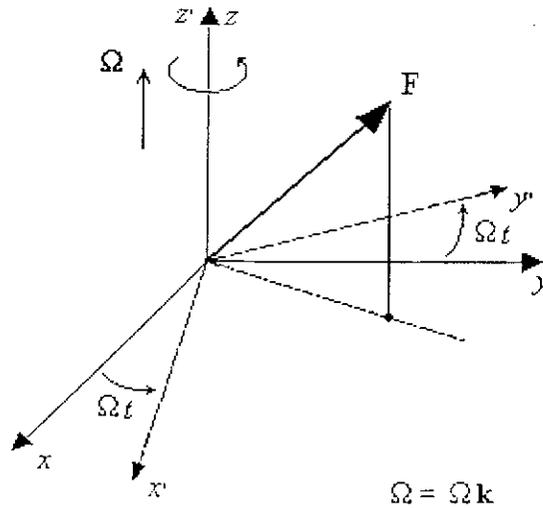


Figura 2.2 Sistema de coordenadas de laboratório (x,y,z) e sistema de coordenadas girante (x',y',z').

Para $\mathbf{B}_e = \mathbf{0}$ e $\mathbf{B} = B_o \mathbf{k}$ obteremos:

$$B_o = -\frac{\Omega}{\gamma} \implies \Omega = -\gamma B_o \quad (2.11)$$

onde Ω é conhecido como Frequência de Larmor que mostraremos, que é a frequência de ressonância do sistema.

2.3 Tratamento quântico

Um momento magnético μ na presença de um campo magnético \mathbf{B} , possui energia:

$$\mathcal{H}_d = -\mu \cdot \mathbf{B} \quad (2.12)$$

considerando $\mathbf{B} = B_o \mathbf{k}$ temos:

$$\mathcal{H}_d = -\gamma \hbar B_o \mathbf{I}_z \quad (2.13)$$

com autovalores $E_m = -\gamma \hbar B_o m$; $m = I, I - 1, \dots, -I$. Sob a ação de uma onda eletromagnética com a energia $\hbar\omega$ por fóton, a conservação da energia requer que, para que exista absorção de energia pelo núcleo, a diferença de níveis energéticos tem que ser $\hbar\omega = \Delta E$ onde que $\Delta E = E_{m+1} - E_m$ é a diferença das energias nucleares Zeeman para dois níveis de energia próximos, como se mostra na Figura 2.3. Assim obtemos o valor da frequência natural:

$$\omega = -\gamma B_o \quad (2.14)$$

que é a mesma relação obtida na equação 2.11. Vemos que esta quantidade é independente da constante de plank.

Das equações de movimento de Heisenberg poderemos fazer uma analogia para o estudo da evolução temporal das grandezas físicas representadas pela função vetorial \mathbf{F} . (ver [25]).

$$\frac{d\mathbf{F}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \mathbf{F}] \quad (2.15)$$

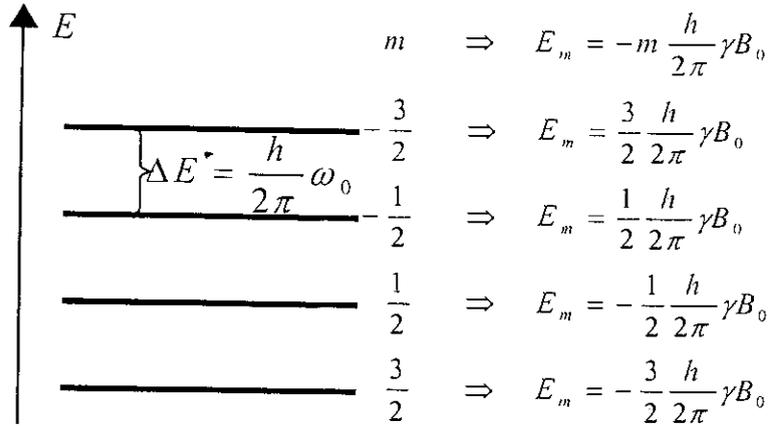


Figura 2.3 A diferença dos níveis de energia é constante, neste exemplo para $I = 3/2$.

Usaremos este formalismo para calcular a derivada temporal dos valores esperados dos operadores μ_x , μ_y , μ_z . Vamos supor que o campo magnético estático seja aplicado na direção do eixo z . Então o Hamiltoniano será dado pela equação 2.13, e quando substituído na equação 2.15 para $F = I_x, I_y$ e I_z , obtemos o seguinte conjunto de equações diferenciais:

$$\begin{aligned} \frac{dI_x}{dt} &= \gamma B_0 I_y \\ \frac{dI_y}{dt} &= -\gamma B_0 I_x \\ \frac{dI_z}{dt} &= 0 \end{aligned} \tag{2.16}$$

que corresponde a uma equação vetorial, já conhecida:

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = \mathbf{I} \times \gamma \mathbf{B} \tag{2.17}$$

Assim, como $\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I}$, obtemos as equações de valores esperados da magnetização, visto que $\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i$:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \mathbf{M} \times \gamma \mathbf{B} \tag{2.18}$$

A equação 2.18 continua sendo válida para um campo magnético qualquer.

2.4 As Equações de Bloch

Para estudarmos as equações de Bloch consideramos um campo magnético, $\mathbf{B} = \mathbf{B}_o + \mathbf{B}_1$, formado pela superposição de dois campos magnéticos perpendiculares entre si, um estático (\mathbf{B}_o) e o outro dependente do tempo (\mathbf{B}_1):

$$\mathbf{B}_o = B_o \mathbf{k} \quad (2.19)$$

$$\mathbf{B}_1 = B_1 [\cos(\omega_z t) \mathbf{i} + \sin(\omega_z t) \mathbf{j}]$$

onde ω_z é a frequência de rotação do campo \mathbf{B}_1 . O campo magnético \mathbf{B} está representado no sistema de coordenadas de laboratório. Substituindo a equação 2.19 na equação 2.18, e efetuando uma mudança de sistema de coordenadas de laboratório para o sistema girante, que gira com $\Omega = \omega_z$ temos:

$$\frac{\delta \boldsymbol{\mu}}{\delta t} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma \left(\left(B_o + \frac{\omega_z}{\gamma} \right) \mathbf{k} + B_1 \mathbf{i} \right) \quad (2.20)$$

$$\mathbf{B}_{eff} = \left(B_o + \frac{\omega_z}{\gamma} \right) \mathbf{k} + B_1 \mathbf{i} \quad \Longrightarrow \quad \frac{\delta \boldsymbol{\mu}}{\delta t} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma \mathbf{B}_{eff} \quad (2.21)$$

obtendo como resultado um campo magnético efetivo independente do tempo que interage com o momento magnético.

Consideremos o movimento da magnetização na presença do campo magnético $\mathbf{B} = B_o \mathbf{k}$ na ausência de relaxação:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma B_o M_y \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma B_o M_x \\ \frac{dM_z}{dt} &= 0 \end{aligned} \quad (2.22)$$

que é um sistema de equações diferenciais que têm como solução as seguintes funções:

$$\begin{aligned}
 M_x(t) &= M_x(0) \cos(\omega_z t) + M_y(0) \sin(\omega_z t) \\
 M_y(t) &= -M_x(0) \sin(\omega_z t) + M_y(0) \cos(\omega_z t) \\
 M_z(t) &= M_z(0)
 \end{aligned}
 \tag{2.23}$$

onde $\omega_z = \gamma B_o$ é a frequência de precessão no eixo z .

As equações de Bloch (1946) são o resultado de uma análise fenomenológica. Foi observado que depois de um intervalo de tempo a magnetização alinhava-se na direção do campo magnético estático depois de ter sido desligado o campo magnético dependente do tempo. Para descrever este fenômeno, Bloch acrescentou termos de relaxação nas equações 2.22:

$$\begin{aligned}
 \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \\
 \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \\
 \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_z - \frac{(M_z - M(0))}{T_1}
 \end{aligned}
 \tag{2.24}$$

As duas primeiras equações representam as componentes transversais da magnetização com decaimento exponencial de M em relação ao equilíbrio num tempo exponencial T_2 , e a terceira equação representa a componente longitudinal da magnetização M com equilíbrio longitudinal depois de um tempo exponencial T_1 . Usamos o termo exponencial porque o equilíbrio é alcançado num expoente de T_1 ou T_2 dependendo da componente da magnetização. A relação que existe entre estes tempos é quase sempre de $T_1 \gtrsim T_2$, ou quer dizer que as componentes de magnetização transversais relaxam bem mais rapido do que as componentes longitudinais.

2.5 Eco de Spins

Os ecos de spin foram descobertos experimentalmente pelo físico E. Hahn (1950). O fenômeno pode ser derivado das equações de Bloch. Inicialmente o sistema está em equilíbrio termodinâmico e a magnetização nuclear é paralela ao campo magnético estático B_0 (ponto A da Figura 2.4). O campo magnético B_1 é perpendicular ao campo B_0 , e está contido no plano $x'y'$. Quando um campo magnético dependente do tempo B_1 de frequência ω_z (que é igual à frequência de Larmor) é aplicado na direção paralela ao eixo x' , a magnetização nuclear que estava alinhada com o eixo z' agora se movimenta para o plano $x'y'$ se alinhando ao eixo y' . Submeter o sistema à este campo magnético B_1 é conhecido como aplicar um pulso, que será chamado de pulso de $\frac{\pi}{2}$ com um tempo de duração de $t_{\pi/2}$ (ponto B da Figura 2.4).

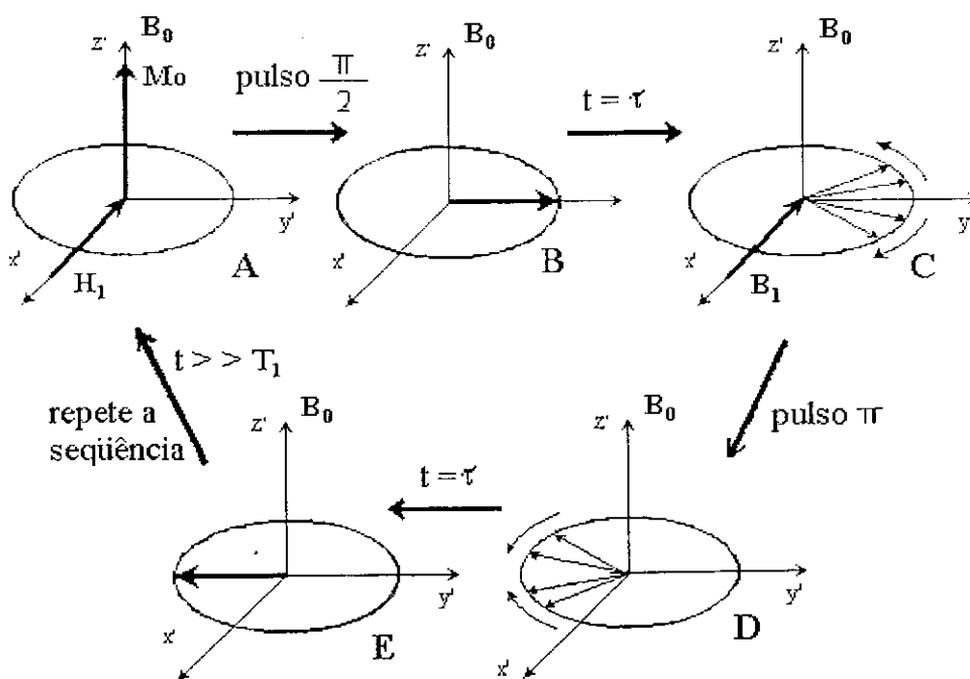


Figura 2.4 Formação do eco de spins.

Depois de ter transcorrido este tempo de $t_{\pi/2}$ desligamos o pulso e deixamos o sistema relaxar. O campo magnético B_0 não é homogêneo, o que significa que os diferentes núcleos sentem a presença de campos magnéticos diferentes. Em um tempo τ , que corresponde

ao ponto C da Figura 2.4, alguns núcleos precessionaram com velocidades maiores e outros com velocidades menores, causando uma desorientação de momentos magnéticos no plano $x'y'$.

Transcorrido aquele tempo τ ($\tau < T_2$) aplicamos novamente o campo magnético dependente do tempo, agora chamado de pulso de π durante um tempo t_π (ponto D da Figura 2.4). Este pulso causa uma rotação de 180 graus nos momentos magnéticos nucleares que precessionam no plano $x'y'$. O pulso é desligado, e após o intervalo de tempo τ , os momentos magnéticos se refocalizam no eixo $-y'$, assim completando o processo. Esta refocalização é chamada de eco de spins. A seqüência de pulsos descrita é chamada de pulsos $(\frac{\pi}{2}) - (\pi)$ como se mostra na Figura 2.5. Na prática existe uma quantidade contínua de durações de pulsos, e as mais variadas seqüências representam diferentes valores de ângulos e diferentes ordens de aplicação.

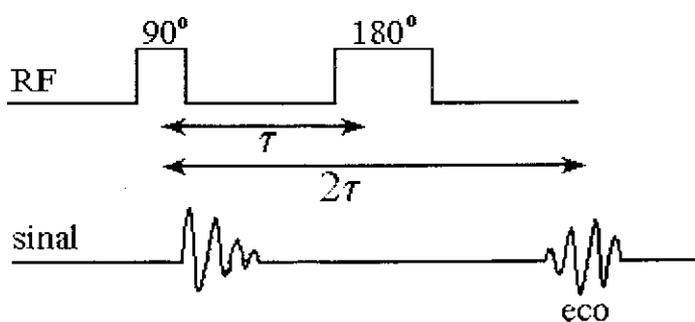


Figura 2.5 Seqüência de pulsos típica para obtenção do eco de spins.

Quando o estado inicial da magnetização nuclear é paralelo ou próximo ao eixo z' , o sentido da rotação da magnetização no processo de aplicação dos pulsos depende da razão giromagnética do núcleo. No caso de γ negativo, a magnetização se alinhará ao eixo negativo de y' e para um próton ela se alinhará ao eixo positivo y' .

A Figura 2.6 mostra a evolução temporal das componentes da magnetização para uma partícula com γ positivo e com valor de $I = 3/2$ onde cada etapa marcada com uma letra correspondente a mesma da Figura 2.4. A componente M_x é a linha vermelha, a componente M_y é cor azul e M_z é a verde. O cálculo foi feito no sistema de coordenadas girante, quando o sistema está totalmente isolado e não existe interação entre os núcleos

vizinhos.

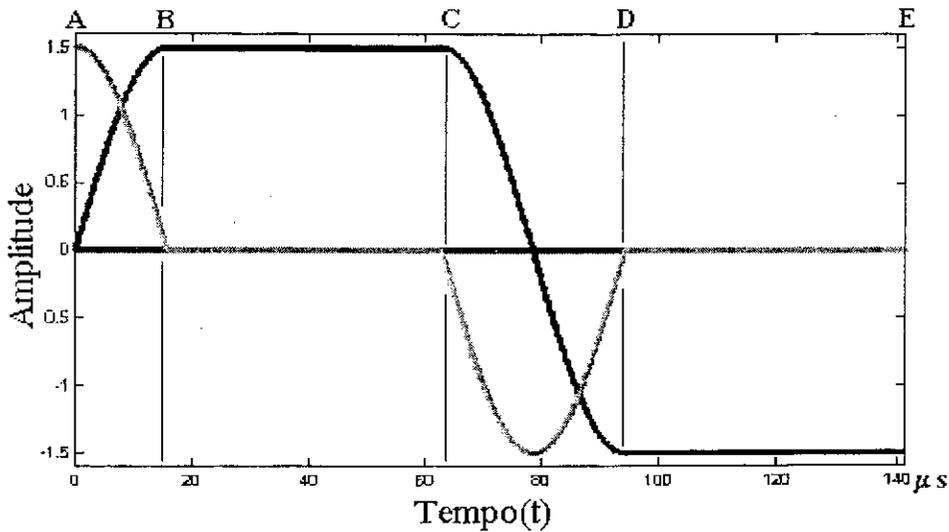


Figura 2.6 Evolução das componentes da magnetização, num sistema de coordenadas girante, para $I = 3/2$, sob a ação de uma seqüência $\pi/2 - \pi$.

Para medirmos os tempos de relaxação T_1 e T_2 faz-se variações nas seqüências de aplicação dos pulsos de $\frac{\pi}{2}$ e π . Tomaremos em consideração um incremento de tempo, denotado por $\Delta\tau$, entre os tempos fixos τ . A seqüência $(\frac{\pi}{2}) - (\tau + \Delta\tau) - (\frac{\pi}{2}) - (\tau) - (\pi) - (\tau)$, é utilizada para encontrar o tempo de relaxação longitudinal T_1 , como esquematizado na Figura 2.7. Mede-se o eco ao final da seqüência.

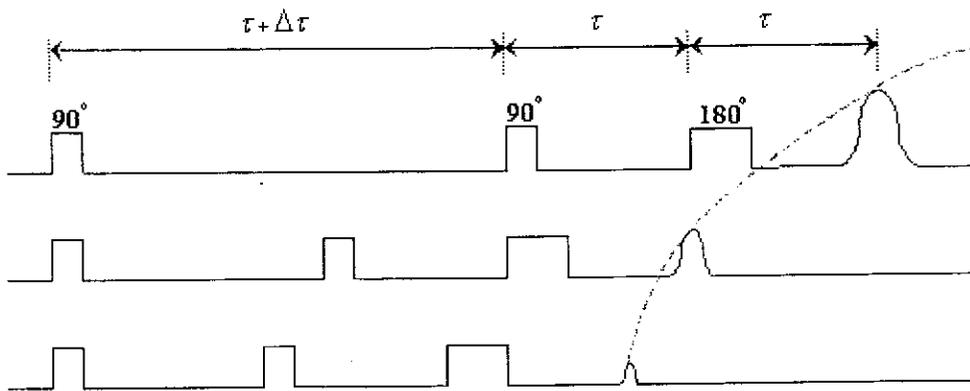


Figura 2.7 Relaxação magnética transversal (T_1).

O tempo de relaxação transversal T_2 (também é chamado de tempo de relaxação spin-spin) pode ser medido aplicando a seguinte seqüência de pulsos $(\frac{\pi}{2}) - (\tau + \Delta\tau) -$

$(\pi) - (\tau + \Delta\tau)$. O esquema é mostrado na Figura 2.8. A intensidade do sinal obtido decai a medida que $\Delta\tau$ aumenta.

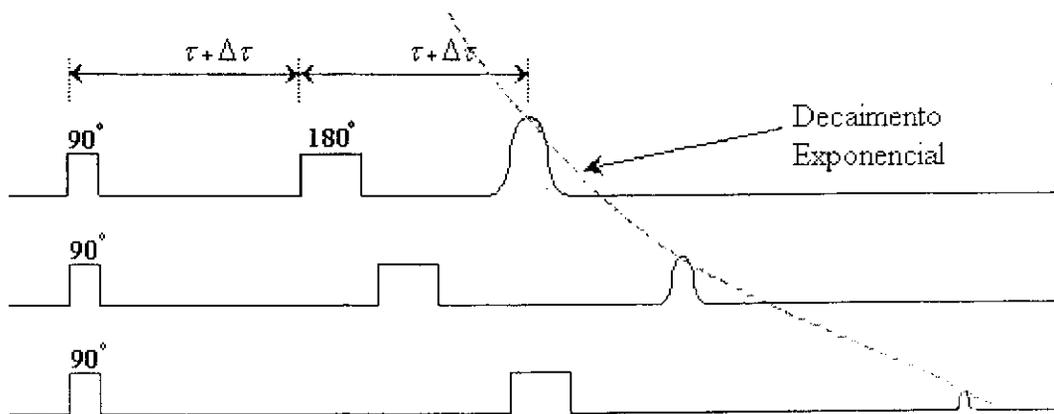


Figura 2.8 Relaxação magnética longitudinal (T2).

Finalmente depois de ter desenvolvido a teoria de RMN, retornemos ao exemplo do Capítulo 1, onde foram encontrados os subníveis de energia, para o caso $I = 3/2$. O esquema do espectro no domínio das frequências para $E_d \neq 0$ e $E_q = 0$ (a), e $E_d \neq 0$ e $E_q \neq 0$ (b) tal que $E_d > E_q$ é mostrado na Figura 2.9.

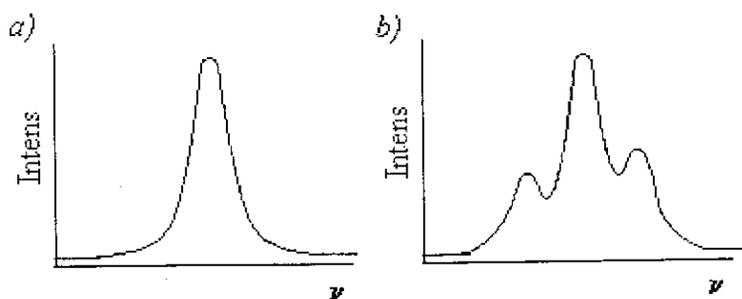


Figura 2.9 Esquema dos espectros de RMN para os casos: (a) $E_q = 0$, (b) $E_q \neq 0$, (ver capítulo 1). No caso em que $E_q \neq 0$, mas a largura de linha é grande o suficiente, o espectro pode parecer como aquele mostrado em (a).

2.6 RMN em Materiais Ferromagnéticos: Fator de amplificação.

A técnica de RMN em materiais magneticamente ordenados possuem uma característica muito peculiar, esta é o Fator de amplificação. Para que possamos explicar estas idéias utilizaremos o seguinte fato: supondo a presença um sistema composto por dois tipos de espécies carregadas, uma nuclear e a outra iônica interagindo com os campos hiperfinos presentes no sistema. Agora assumamos que a magnetização para cada espécie possa ser descrita pela equação de Bloch [16].

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{m}}{dt} &= \gamma_n(\mathbf{m} \times \mathbf{b}) - \mathbf{r} \\ \frac{d\mathbb{M}}{dt} &= \gamma_i(\mathbb{M} \times \mathbb{B}) - \mathbb{R}\end{aligned}\tag{2.25}$$

onde \mathbf{m} é magnetização no núcleo, \mathbf{b} é campo magnético que sente o núcleo, \mathbf{r} representa os termos de relaxação no núcleo, γ_n representa a razão giromagnética do núcleo, \mathbb{M} é magnetização no ion, \mathbb{B} é campo magnético que sente o ion, \mathbb{R} representa os termos de relaxação no ion, γ_i representa a razão giromagnética do ion.

O campo magnético que sente o núcleo (\mathbf{b}) é a contribuição de um campo magnético fixo independente do tempo \mathbf{B}_0 , do campo magnético dependente do tempo \mathbf{B}_1 com frequência ω , e da contribuição do campo magnético gerado pela presença dos íons ($\mathbb{B}_{hf} = \lambda_m \mathbb{M}$).

O campo magnético que sente os íons (\mathbb{B}) é a contribuição de um campo magnético fixo independente do tempo \mathbf{B}_0 , do campo magnético dependente do tempo \mathbf{B}_1 com frequência ω , da contribuição do campo magnético gerado pela presença dos núcleos na amostra $\lambda_m \mathbf{m}$ (λ_m representa um parâmetro de campo molecular) e de um campo magnético de anisotropia \mathbf{B}_a .

Uma vez definido os campos magnéticos presentes no sistema, substituímos nas equações 2.25 e obteremos um sistema de equações acopladas, para a magnetização transversal, assim poderemos expressa-la em forma matricial como segue:

$$\begin{bmatrix} -\gamma_n \lambda_m m & \omega + \gamma_n (B_o + B_{hf}) \\ \omega + \gamma_i (B_o + B_a + \lambda_m m) & -\gamma_i B_{hf} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_{\pm} \\ m_{\pm} \end{bmatrix} = 0 \quad (2.26)$$

as soluções são encontradas utilizando o método dos modos normais de ω_i , teremos um polinômio de segundo grau em ω

$$\omega^2 + a(\omega) + b = 0 \quad (2.27)$$

onde: $a = \gamma_n (B_o + B_{hf}) + \gamma_i (B_o + B_a + \lambda_m m)$

$b = \gamma_i \gamma_n (B_o + B_a + \lambda_m m) (B_o + B_{hf}) - \gamma_i \gamma_n \lambda_m m B_{hf}$

O polinômio terá como soluções as raízes com os seguintes valores:

$$\begin{aligned} \Omega_n = |\omega_1| &= |-\gamma_n [B_o + B_{hf} (1 - \eta \frac{m}{M})]| \\ \Omega_i = |\omega_2| &= |-\gamma_i [(B_o + B_a) (1 + \eta \frac{m}{M})]| \end{aligned} \quad (2.28)$$

onde η é conhecido como fator de amplificação, dado pela equação:

$$\eta = \frac{B_{hf}}{B_o + B_a} \quad (2.29)$$

Este resultado mostra que a frequência de ressonância nuclear sofre um deslocamento da linha de ressonância de $\gamma_n (B_o + B_{hf})$ de um termo proporcional à razão da magnetização nuclear com a magnetização iônica, assim $\gamma_n (B_o + B_{hf}) \eta \frac{m}{M}$.

A frequência Ω_i corresponde a frequência de ressonância ferromagnética (que é de grande importância, mas irrelevante no desenvolvimento do presente trabalho) correspondente as espécies iônicas.

Capítulo 3

Instrumentação e Condições Experimentais

3.1 Introdução

No presente trabalho, estudamos materiais magnéticos metálicos utilizando a técnica de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Para a realização destas medidas foi preciso conhecer o funcionamento do espectrômetro de RMN, e também o método de fabricação das amostras. Estes assuntos serão abordados neste capítulo.

3.2 Espectrômetro de RMN

O Espectrômetro de ressonância magnética nuclear utilizado no desenvolvimento do presente trabalho foi construído no laboratório de RMN do CBPF. Este opera numa faixa de 20 a 250 MHz e utiliza alguns equipamentos comerciais tais como: um sintetizador Marconi modelo 2023, um amplificador de potência modelo 3100LA de 100 watts e um osciloscópio digital Tektroniks TDS 510A de quatro canais.

O Espectrômetro é automatizado, e utilizando um PC (Computador Pessoal) pode se ter controle automático do espectrômetro. O espectrômetro de RMN pulsada pode ser dividido em três partes: transmissor, receptor e duplexador, como mostrado esque-

maticamente na Figura 3.1. Os pulsos de rádiofreqüência são aplicados em uma bobina, gerando o campo B_1 , que excita os núcleos da amostra que se quer estudar. Depois da aplicação dos pulsos, um sinal no domínio do tempo chamado de eco de spins é obtido, com amplitude dos microvolts. O sinal é amplificado por um pré-amplificador e enviado para o demodulador. Este último, mede as componentes da magnetização nuclear sob a forma de dois sinais $u(t)$ e $v(t)$, que estão defasados em quadratura. Estes sinais são então amplificados e digitalizados num osciloscópio digital. Os dados são então transferidos para o computador.

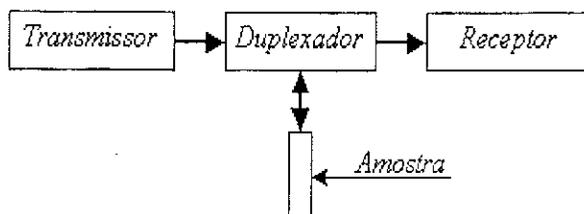


Figura 3.1 Diagrama de blocos genérico de um espectrômetro de RMN.

3.2.1 Transmissor

No módulo de transmissão está a origem dos sinais de rádiofreqüência (RF) que são enviados para a amostra, como está ilustrado na Figura 3.2. Aplicamos uma seqüência de pulsos de RF de alta potência e curta duração na bobina que contém a amostra. A duração dos pulsos é controlada por um programador de pulsos, que em geral gera uma seqüência de 2 ou 3 pulsos, dependendo do estudo em questão.

Estes pulsos são enviados para o circuito de soma e inversão de pulsos por um canal do gerador de pulsos (pois um outro está conectado com o chaveador como se mostra na Figura 3.2). É possível inverter a polaridade de cada pulso individualmente.

Por um outro canal do gerador de pulsos é enviada uma seqüência também de dois ou três pulsos, para o chaveador (switch). O sintetizador gera uma forma de onda senoidal, que é enviado para um defasador de 90° e também para o módulo de recepção (através de um divisor de potência) com o objetivo de demodular o sinal de resposta da amostra.

O chaveador (switch) elimina qualquer sinal indesejado que ocorra no processo de modulação, e logo de que o sinal sai deste módulo, é enviado para um amplificador de potência. Outro detalhe do transmissor é que podemos variar a potência dos pulsos utilizando o atenuador programável ($B_1/B_1^{max} = 1$ até $B_1/B_1^{max} \cong 0$). Finalmente o sinal é enviado para o duplexador, que será descrito seguidamente.

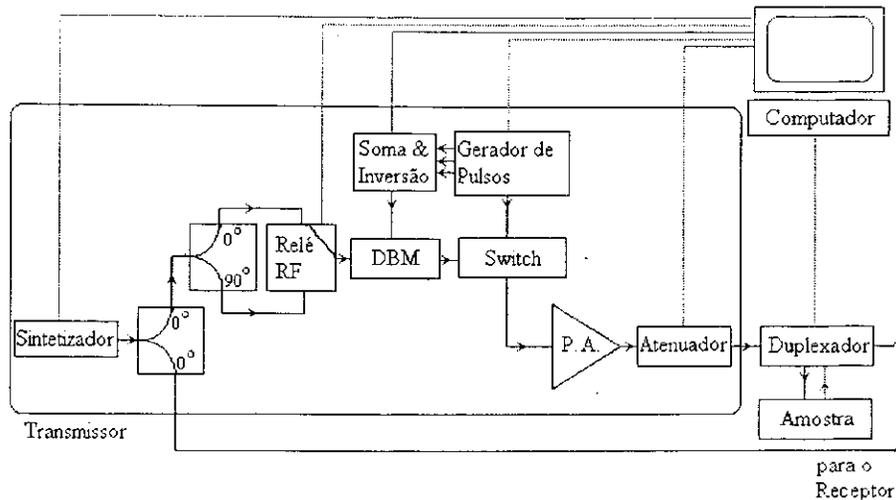


Figura 3.2 Diagrama de blocos do módulo de transmissão.

3.2.2 Duplexador

O duplexador têm uma função elétrica de uma chave de pólo único e duas posições, que interliga os módulos de transmissão e recepção e a bobina que contém a amostra. A bobina está conectada ao transmissor durante a aplicação dos pulsos, e ligada ao receptor durante a aquisição do sinal. O sinal gerado pela amostra (eco de spins) é recebido pela mesma bobina e conduzido para o receptor, que é descrito a seguir.

3.2.3 Receptor

A bobina capta o sinal induzido pelo sistema, e este sinal é muito baixo, geralmente necessitando ser amplificado por um pré-amplificador (como é mostrado na Figura 3.3). O sinal é demodulado obtendo a envoltória, conhecida como eco de spin, sendo necessário uma segunda amplificação, feita por um amplificador de vídeo. Deste módulo, obtém-se

os sinais em fase $u(t)$ e em quadratura $v(t)$ que são enviados para o osciloscópio para a digitalização.

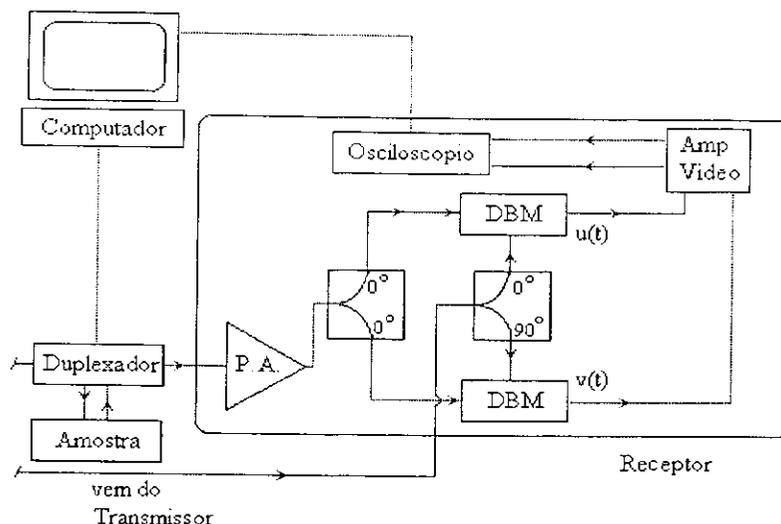


Figura 3.3 Diagrama de blocos do módulo de recepção.

Um elemento adicional ao Espectrômetro que não pode ser omitido, é o programador de pulsos que permite controlar experimentos em tempos sincronizados, criar uma forma de onda com frequência ou ciclo de trabalho variável, e criar e testar circuitos de sincronismo. Em RMN pulsada aplicada ao caso dos metais magnéticos, precisamos de pulsos com larguras entre $0,1 \mu s$ até $100 \mu s$. A precisão das etapas que compõem o processamento de sinais devem ser sincronizadas tanto na geração dos pulsos, como na recepção.

3.3 Preparação das amostras

Podemos dividir o processo de preparação das amostras quatro partes:

- 3.3.1. Pesagem dos elementos;
- 3.3.2. Fundição;
- 3.3.3. Tratamento térmico;
- 3.3.4. Análise estrutural.

3.3.1 Pesagem dos elementos

Neste primeiro passo obtivemos os elementos Alumínio (Al) e Gadolínio (Gd). O Alumínio foi fornecido por Johnson Matthey Chemicals Limited na forma de uma barra cilíndrica com diâmetro de 6.35 mm e comprimento de 15 cm., e com pureza de 99.999%. O Gadolínio possui uma pureza de 99.99%. Outras características destes elementos e do Cobalto são apresentadas na Tabela 1.

	Unidade	Alumínio	Cobalto	Gadolínio
Número atômico		13	27	64
Peso atômico	uma	26,98154	58,93320	157,25000
Radio atômico	Å	1,82	1,67	2,54
Densidade	gr/ml	2,70	8,90	7,89
Ponto de fusão	K	933,25	1768,00	1585,00
Ponto de ebulição	K	2740,00	3201,00	3539,00
Calor de vaporização	KJ/mol	293,40	376,50	359,40
Calor de fusão	KJ/mol	10,79	16,19	10,50

Tabela 1 Valores de grandezas físicas dos elementos Alumínio, Cobalto e Gadolínio.

(ver site <http://chemlab.pc.maricopa.edu/periodic/periodic.html>)

Para a preparação do composto $GdAl_2$ foram usadas proporções estequiométricas corretas, numa razão entre o Gadolínio e Alumínio de 1:2. Para os nossos propósitos projetamos uma amostra de $GdAl_2$ de 1,5 gramas. Utilizando uma regra de três simple obtemos a seguinte expressão.

$$m_{Gd} = \frac{M_{Gd}}{2M_{Al}} m_{Al} \quad (3.1)$$

onde M_{Gd} e M_{Al} representam as massas atômicas do gadolínio e alumínio respectivamente.

e m_{Gd} e m_{Al} representam as massas do Gadolínio e Alumínio. Assim:

$$m_{Al} = 0.38324g.$$

$$m_{Gd} = 1.11676g. \tag{3.2}$$

$$m_{GdAl_2} = 1.500g.$$

obtivemos os valores de pesos desejados, utilizando uma balança digital com precisão de $50 \mu g$ (que é o erro de instrumento de medida). Uma vez conseguido as respectivas quantidades de elementos a serem fundidos, iniciamos o processo de fundição.

3.3.2 Fundição

Para a fundição dos elementos utilizamos um forno de arco com argônio ultra puro. O forno é composto principalmente de duas partes principais. A primeira é uma peça de cobre na parte inferior interna do forno na qual podemos colocar os elementos a serem fundidos num compartimento de forma ovalada, e a segunda é a ponta de tungstênio que fica na parte superior do forno. A ponta permite a manipulação do arco voltagem.

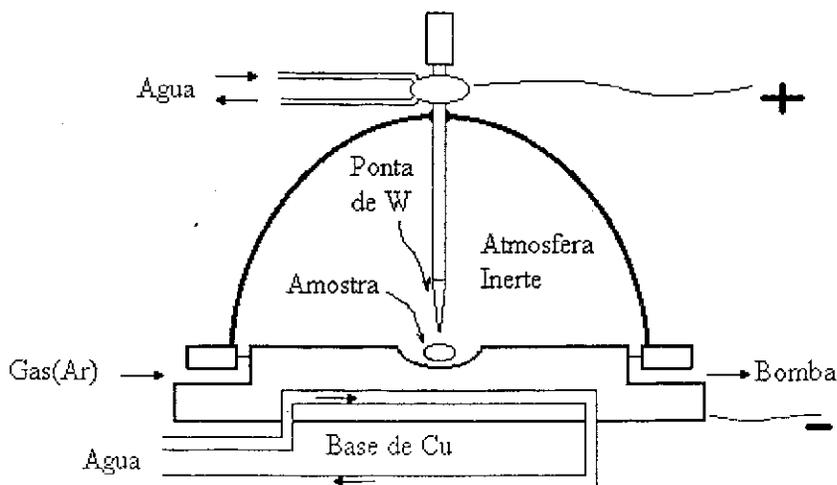


Figura 3.4 Desenho do forno de argônio.

A peça de cobre deve ser previamente lixada para remover possíveis impurezas, e limpa

utilizando acetona ou algum outro solvente. O forno conta com uma bomba de vácuo a qual permite um processo de fundição somente permanecendo os elementos desejados e eliminando impurezas do ar. O forno está conectado com um cilindro de argônio. O argônio é utilizado como meio de condução de cargas, ionização do meio, que cerca os elementos que se deseja fundir.

Os elementos foram fundidos a uma pressão de aproximadamente 400 *mmHg* até 500 *mmHg* de argônio ultra puro. O arco foi gerado com uma tensão de 80 volts e uma corrente de 120 ampéres, mas uma vez conseguido o arco diminuímos a tensão até 60 volts e a corrente até 100 ampéres. Aproximamos o arco em forma muito lenta e rodando o arco em torno do material (fazemos isso para evitar que parte ou toda a amostra exploda) até conseguirmos uma textura líquida durante um tempo entre 10 até 20 segundos. Para conseguir uma fundição homogênea em todas as partes da amostra repetimos este processo duas a três vezes.

3.3.3 Tratamento térmico

O tratamento térmico permite corrigir as regiões inhomogêneas existentes nas amostras. o processo é o seguinte: envolvemos com uma folha de material absorvedor de gases (molibdênio ou tântalo). As amostras são embrulhadas pelo material absorvedor, colocadas em um tubo de quarzo e selada com $\frac{1}{3}$ de atmosfera de argônio ultra puro. O tubo selado é então colocado em um forno a temperatura de 1200 °C, durante 100 horas. Após este tempo o tubo é retirado do forno, imerso em nitrogênio líquido (77K), para evitar a segregação e a recomposição de outras fases, que seriam produzidas em um resfriamento lento.

3.3.4 Análise estrutural

A análise foi feita através de raio-X. Desta análise identificamos a fase estrutural existente e obtivemos os parâmetros de rede. Foi usada uma fonte de cobre (alvo) que têm um comprimento de onda, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

O espectro é feito da seguinte forma: o feixe de raio-X incide sobre um pó do material e é difratado pelos íons do cristal. A radiação difratada pelos vários íons de um plano formam a onda refletida. Quando a diferença de caminho entre as ondas refletidas dos vários planos cristalográficos é igual a um número inteiro de comprimentos de onda, temos uma interferência construtiva. Esta é a conhecida lei de Bragg [26]:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3.3)$$

onde d é a distância interplanar (dos átomos) e θ é a posição angular do máximo de ordem n . Os parâmetros de rede, a_o , de sistemas cúbicos são obtidos, a partir dos índices de Miller (hkl), pela relação

$$d = \frac{a_o}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.4)$$

Os sistemas em estudo possuem a estrutura de Laves tipo C15, como mostrado na Figura 3.5 onde as esferas maiores representam os átomos de gadolínio, e as menores representam os átomos de alumínio ou cobalto.

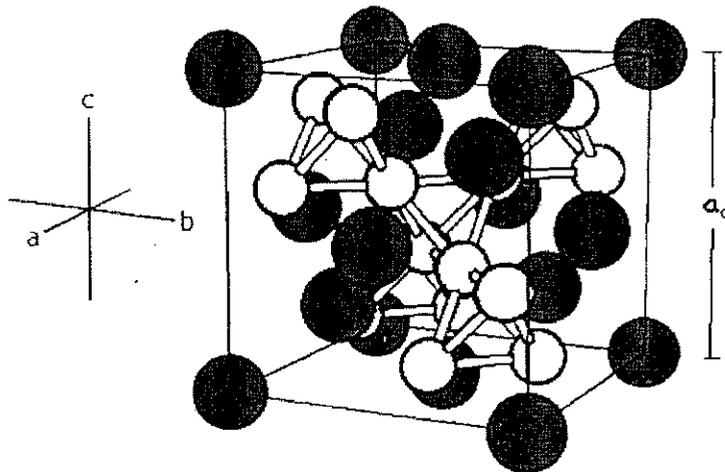


Figura 3.5 Estrutura da célula unitária das fases de Laves cúbicas de tipo C15.

Na tabela 2 estão descritos os valores dos ângulos aos quais são difractados os raios-X característico da amostra em estudo.

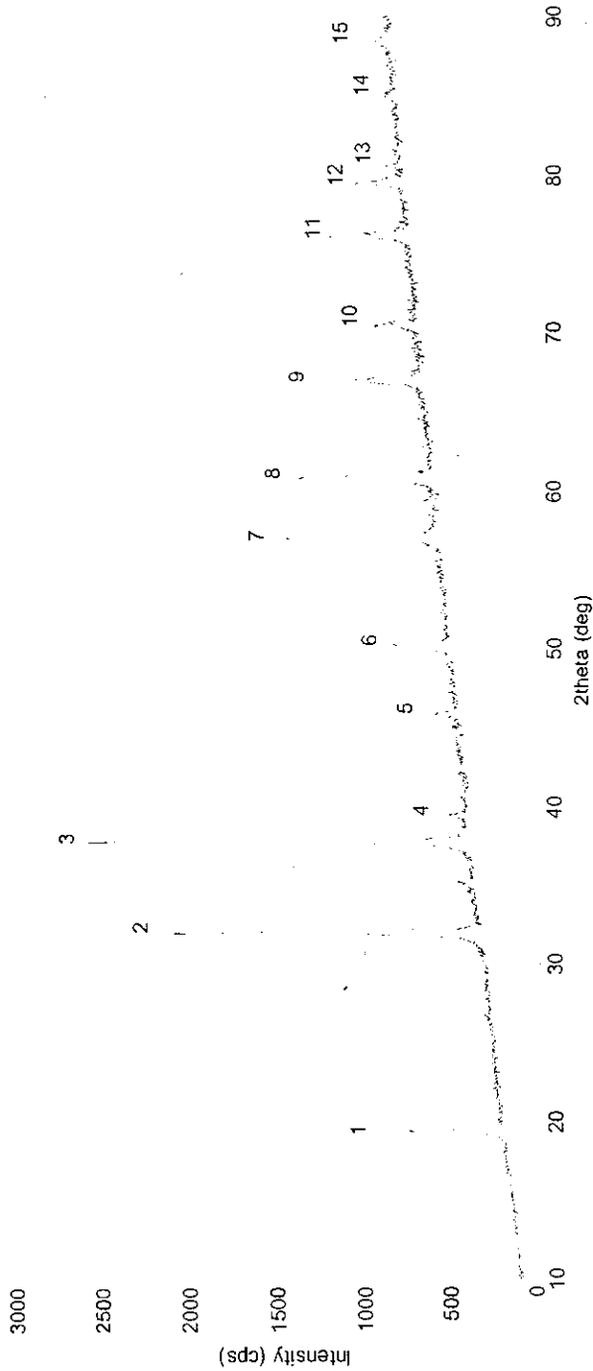


Figura 3.6 Espectro de Difração de Raios X para o $GdAl_2$

Peak no.	2theta	Intensity	Peak no.	2theta	Intensity
1	19,4500	775,333	9	66,9089	1211,330
2	31,9903	2145,330	10	70,4188	976,000
3	37,7501	2609,670	11	76,1185	1217,000
4	39,4300	548,333	12	79,5084	1076,670
5	45,8797	639,333	13	80,5283	897,667
6	50,2596	862,667	14	84,9682	905,667
7	57,0393	1464,000	15	88,2380	1045,670
8	60,8491	1410,330			

Tabela 2 Valores dos ângulos de difração de Raios X no composto $GdAl_2$

						Wavelength= 1.54056									
Al2Gd						2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Aluminum Gadolinium						19.450	40	1	1	1	126.710	1	8	4	2
						32.018	90	2	2	0					
						37.734	100	3	1	1					
						39.491	8	2	2	2					
Rad.: CuK α 1: 1.54056 Filter: Mono d-sp:						45.911	10	4	0	0					
Cut off: Int.: Diffract. I/cor.: 3.40						50.284	14	3	3	1					
Ref: Smith, McCarthy, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1975)						57.089	40	4	2	2					
						60.897	35	5	1	1					
						66.924	20	4	4	0					
						70.472	10	5	3	1					
Sys.: Cubic S.G.: Fd3m (227)						76.161	14	6	2	0					
a: 7.899(2) b: c: A: C:						79.501	10	5	3	3					
						80.610	5	6	2	2					
						85.005	3	4	4	4					
Ref: Ibid.						88.277	6	5	5	1					
						93.712	14	6	4	2					
						96.997	16	7	3	1					
Dx: 5.693 Dm: SS/FOM: F ₂₅ = 119 (.0078, 27)						102.541	4	8	0	0					
						105.921	3	7	3	3					
						111.677	8	8	2	2					
Color: Light gray metallic						115.240	10	7	5	1					
Sample supplied by Cerac/Pure Incorporated, Butler, Wisconsin, USA. Cu2 Mg type. PSC: cF24. To replace 25-1128. Mwt: 211.21. Volume[CD]: 492.85.						116.446	3	6	6	2					
						121.441	4	8	4	0					
						125.357	5	9	1	1					

ICDD © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

Comparando os valores da tabela 2 com dados obtidos pelo International Centre for Diffraction Data (ICDD), temos que os principais picos de absorção correspondem aos valores de ângulos medidos, que são característicos da amostra.

Capítulo 4

Resultados

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos do estudo dos compostos $GdAl_2$ e $GdCo_2$, a temperatura de 4.2K (hélio líquido) em função da potência de R.F. aplicada (intensidade de B_1). Os resultados experimentais foram comparados com os resultados teóricos, obtidos através de simulações numéricas usando a equação 1.18 para $\eta = 0$, para spins $5/2$ e $7/2$, do ^{27}Al e ^{59}Co , respectivamente.

4.1 Introdução

Os primeiros trabalhos realizados em estudos com eco de spins em espécies nucleares com uma energia Zeeman maior do que a da interação quadrupolar foram em núcleos de Boro (^{11}B) em materiais ferromagnéticos Fe_2B e MnB e em núcleos de Manganês (^{55}Mn) em MnB , que também é ferromagnético [3]. As medidas são feitas variando-se o intervalo de tempo entre o primeiro e o segundo pulso de RF, o que permite visualizar os efeitos da interação quadrupolar sobre a amplitude do eco. A RMN (ver [3] [5]), possibilitou o avanço do estudo da física dos materiais e de diversos tipos de compostos binários, ternários, etc. E também a compreensão das propriedades físicas, que são características de cada material. No nosso trabalho estudamos as características da interação quadrupolar em diferentes núcleos. Resultados teóricos são comparados com experimentos realizados em ^{27}Al e ^{59}Co nos compostos ferromagnéticos $GdAl_2$ e $GdCo_2$.

As medidas de RMN em amostras ferromagnéticas são geralmente feitas na ausência de campo externo aplicado, porque nestes materiais, para temperaturas baixas, os dipolos nucleares se orientam com o campo magnético cuja origem está nos momentos magnéticos eletrônicos ordenados.

4.2 Modelo Teórico

O estudo teórico foi efetuado a partir do Hamiltoniano de um núcleo com momento magnético (μ) e momento quadrupolar elétrico (Q) (equação 1.18) na presença de um campo magnético e gradiente de campo elétrico.

Da mecânica quântica podemos calcular a evolução temporal de qualquer sistema físico descrito por um Hamiltoniano independente do tempo, usando o operador de evolução, descrito pela equação 4.1.

$$\mathcal{U} = e^{-\frac{i\mathcal{H}}{\hbar}(t-t_0)} \quad \Longrightarrow \quad \mathcal{U}^\dagger = e^{\frac{i\mathcal{H}}{\hbar}(t-t_0)} \quad (4.1)$$

Denotamos por \mathcal{H}' aquele operador que representa o hamiltoniano de interação hiperfina quando o campo magnético (\mathbf{B}_1) está ligado: chamaremos \mathcal{H}' de hamiltoniano ligado (ver equação 1.19). Supondo que o campo magnético total no sistema girante seja $\mathbf{B} = B_1 \mathbf{i} + \left(\frac{\omega_z}{\gamma} + B_o\right) \mathbf{k}$ ($\mathbf{B} = \mathbf{B}_{eff}$; equação 2.21) obtemos a equação:

$$\mathcal{H}' = -\hbar(\omega_z + \gamma B_o) \mathbf{I}_z - \gamma \hbar H_1 \mathbf{I}_x + A(3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2) \quad (4.2)$$

Analogamente chamaremos \mathcal{H}'' o operador que representa o hamiltoniano de interação hiperfina quando o campo magnético (\mathbf{B}_1) está desligado, (ver equação 1.19):

$$\mathcal{H}'' = -\hbar(\omega_z + \gamma B_o) \mathbf{I}_z + A(3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2) \quad (4.3)$$

Teremos quatro operadores, um para cada etapa do processo de formação do eco de spins; na primeira, o primeiro pulso está ligado por um intervalo de tempo $t_1 - t_0$

(correspondente às etapas de A até B da Figura 2.4):

$$\mathcal{U}_1 = \mathcal{U}(t - t_0) = e^{-\frac{i\mathcal{H}'}{\hbar}(t-t_0)}, \quad t_0 < t < t_1 \quad (4.4)$$

Na segunda etapa, depois que é desligado o pulso, o sistema evolui livremente por um tempo $\Delta\tau = t_2 - t_1$, sobre a ação do hamiltoniano desligado (isto descreve às etapas de B até C da Figura 2.4):

$$\mathcal{U}_2 = \mathcal{U}(t - t_1) = e^{-\frac{i\mathcal{H}''}{\hbar}(t-t_1)}, \quad t_1 < t < t_2 \quad (4.5)$$

Aplica-se então o segundo pulso por um intervalo de tempo $t_3 - t_2$ (correspondente às etapas de C até D da Figura 2.4):

$$\mathcal{U}_3 = \mathcal{U}(t - t_2) = e^{-\frac{i\mathcal{H}'}{\hbar}(t-t_2)}, \quad t_2 < t < t_3 \quad (4.6)$$

Finalmente desliga-se o segundo pulso e o sistema evolui por um tempo $\Delta\tau = t_4 - t_3$ durante o qual será manifesto o eco de spins, que é representado pelo operador:

$$\mathcal{U}_4 = \mathcal{U}(t - t_3) = e^{-\frac{i\mathcal{H}''}{\hbar}(t-t_3)}, \quad t_3 < t < t_4 \quad (4.7)$$

O tempo transcorrido desde o primeiro pulso (t_0) até o tempo onde ocorre a amplitude máxima do eco (t_4) chamaremos de $t_{eco} = t_4 - t_0$. O produto dos operadores \mathcal{U}_β com $\beta = 1, 2, 3, 4$ pode ser expresso da seguinte forma:

$$U(t_{eco}) = \mathcal{U}_4 \mathcal{U}_3 \mathcal{U}_2 \mathcal{U}_1 \quad (4.8)$$

O valor esperado da componente α do momento magnético em um tempo t_{eco} é:

$$\mu_\alpha(t_{eco}) = \langle \mu_\alpha(t_{eco}) \rangle = \langle \psi_o | U^\dagger \mu_\alpha U | \psi_o \rangle \quad (4.9)$$

com $\alpha = x, y, z$. Para o estudo do eco calculamos o sinal transversal no plano xy .

Utilizamos as componentes do valor médio $\mu_x(t)$ e $\mu_y(t)$ do momento magnético e encontramos o valor do seu módulo.

$$eco\ de\ spins = \sqrt{(\mu_x)^2 + (\mu_y)^2} \quad (4.10)$$

que é a amplitude do eco de spins, definida pela equação 4.10 .

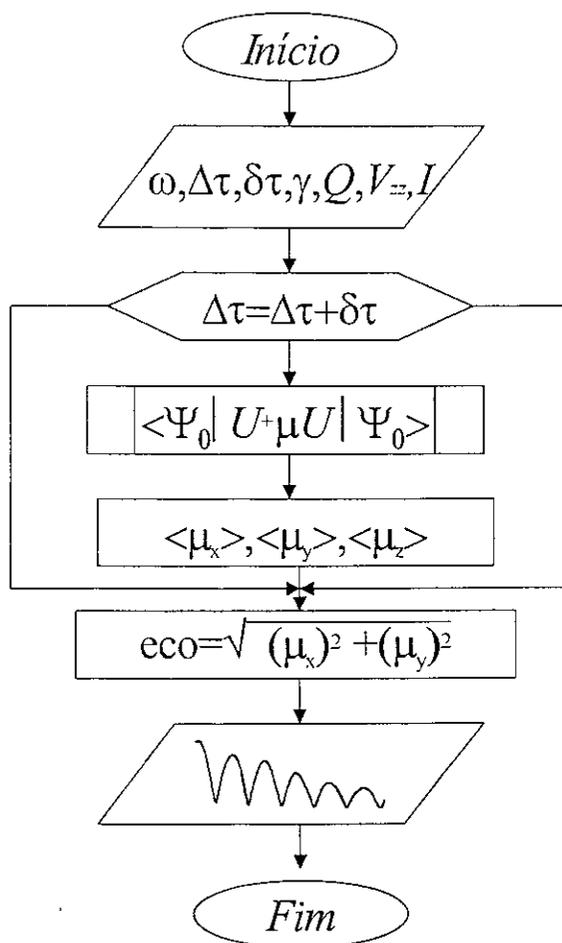


Figura 4.1 Fluxograma do cálculo numérico realizado para obter a amplitude do eco quando é variado o valor do tempo entre os pulsos.

Obtivemos a amplitude do eco de spins para um valor $\Delta\tau$ inicial (tempo entre os pulsos). Podemos agora considerar um incremento de tempo δt tal que somamos ao tempo $\Delta\tau$: $\Delta\tau \rightarrow \Delta\tau + \delta t = t_2 - t_1 + \delta t = t_4 - t_3 + \delta t$ ($\delta t > 0$), repetindo este procedimento até um valor $\Delta\tau$ com limite final predeterminado. Por exemplo, para as

simulações do ^{27}Al , o $\Delta\tau$ inicial foi de $10\ \mu\text{s}$ com um incremento $\delta t = 0,1\ \mu\text{s}$ até o $\Delta\tau$ final de $50\ \mu\text{s}$. Para o ^{59}Co o $\Delta\tau$ inicial foi $10\ \mu\text{s}$ com um incremento $\delta t = 0,05\ \mu\text{s}$ até o $\Delta\tau$ final de $30\ \mu\text{s}$. Como resposta encontramos as curvas de variação da amplitude do eco de spins em função de $\Delta\tau + \delta t$. Todo o processo é apresentado na Figura 4.1 na forma de um fluxograma.

Para fazer os cálculos numéricos, escolhemos os valores das quantidades físicas tais como: momento de quadrupolo elétrico Q (ver [27]), gradiente de campo elétrico V_{zz} (ver [16]), fator giromagnético γ (ver [27]), tempos de duração dos pulsos. Para as simulações de ^{27}Al usamos $2\ \mu\text{s}$ para o primeiro pulso e de $4\ \mu\text{s}$ para o segundo. Para o ^{59}Co usamos $0,5\ \mu\text{s}$ para ambos pulsos. Os dados estão resumidos na Tabela 3.

Elemento	Q	V_{zz}	γ	1ºPulso	2ºPulso
	m^2	V/m^2	$\text{Hz}/(\text{A}/\text{m})$	μs	μs
^{27}Al	$1,5 \times 10^{-29}$	$2,40 \times 10^{20}$	87,6	2	4
^{59}Co	$4,2 \times 10^{-29}$	$3,16 \times 10^{20}$	79,4	0,5	0,5

Tabela 3 Parâmetros nucleares e larguras de pulsos.

Como resultado da simulação obtivemos as figuras que representam a amplitude do eco em função da separação dos pulsos para vários valores de intensidade do campo magnético B_1 . O valor encontrado para gradiente de campo elétrico na literatura para o ^{59}Co em uma matriz de Co à temperatura de $4,2\text{K}$ foi $V_{zz} (^{59}\text{Co}) = 2,86 \times 10^{16} \frac{\text{V}}{\text{m}^2}$ e do ^{157}Gd numa matriz de Gd à temperatura de $1,6\text{K}$ $V_{zz} (^{157}\text{Gd}) = 1,62 \times 10^{17} \frac{\text{V}}{\text{m}^2}$ (não estudamos este elemento). Iniciamos as simulações utilizando um destes valores para testar o comportamento da amplitude do eco sob variação do valor de V_{zz} . Observamos que quanto maior é o valor de V_{zz} obtemos mais oscilações, o que é de se esperar, pois a frequência quadrupolar é diretamente proporcional ao V_{zz} .

O segundo valor considerado como parâmetro foi o tempo de relaxação, representado por uma função com decaimento exponencial $T(t) = \exp\left(\frac{-(t-t_0)}{T_2}\right)$, onde T_2 representa o tempo de relaxação transversal e t_0 um tempo inicial. No desenvolvimento do modelo de simulação neste trabalho, não consideramos a propriedade de relaxação, pois o hamiltono-

niano de interação hiperfina não considera termos de interação. A relaxação foi tratada de forma fenomenológica.

Um outro valor que não podemos esquecer, e o valor da amplitude do campo magnético B_1 . Como vimos no seção 2.6 do capítulo 2, apresentamos a equação que representa o fator de amplificação em materiais ferromagnéticos para o nosso caso utilizaremos a equação 2.29. O fator de amplificação em domínios para este tipo de materiais varia de 1-100 ordens de grandeza [16], para os nossos cálculos utilizamos $\eta = 100$ considerando o seguinte: que o valor de intensidade do campo magnético de anisotropia é próximo ao valor da intensidade do campo magnético B_1 isto é $B_a \cong B_1$; por outro lado o valor da intensidade do campo magnético hiperfino que sente o núcleo é aproximadamente 101 vezes a intensidade do campo magnético B_o , isto é $B_{hf} \cong 101B_o$.

Para valores diferentes de atenuação em função da amplitude do campo magnético B_1 . teremos uma expressão que representa a proporção de B_1^{\max} que os núcleos sentem, dependendo do valor de um parâmetro a que é controlado no processo de simulação. Sendo $a = \frac{B_1^{\max}}{B_1}$ onde a pode ter os seguintes valores 1; 1, 2; 1, 5; .. obtendo assim intensidades de campo magnético menores ao considerado pelo valor máximo B_1^{\max} que é fixo.

4.2.1 Algumas simulações e testes

Foram feitas simulações baseadas nos resultados de Dumelow et. al. [7]. para o $GdAl_2$ em amostras cristalina e policristalinas em pó. Os espectros da amplitude de eco em função do tempo de separação entre os pulsos foram medidos a temperatura de 4.2K: estes resultados foram utilizados para testar o aspecto teórico dos nossos resultados de ^{27}Al no composto $GdAl_2$.

São apresentados os resultados teóricos no composto $GdAl_2$ para valores de frequência de 49 MHz, 52 MHz, 59 MHz e 62 MHz, 63 MHz nas figuras 4.2 e 4.3 respectivamente. Vemos uma correspondência qualitativa com os decaimentos do artigo [7], página 313, figuras 6a, 6b, 6d, 6e e 6f, (apresentados na Figura 4.4) ressaltando aquelas regiões com oscilações regulares para cada uma das figuras. Consideramos o número de oscilações num intervalo de tempo, fazendo uso da equação 1.18; por exemplo para a Figura 6a do artigo,

o número de oscilações em $40\mu\text{s}$ (de $10\mu\text{s}$ até $50\mu\text{s}$) são 11 oscilações aproximadamente.

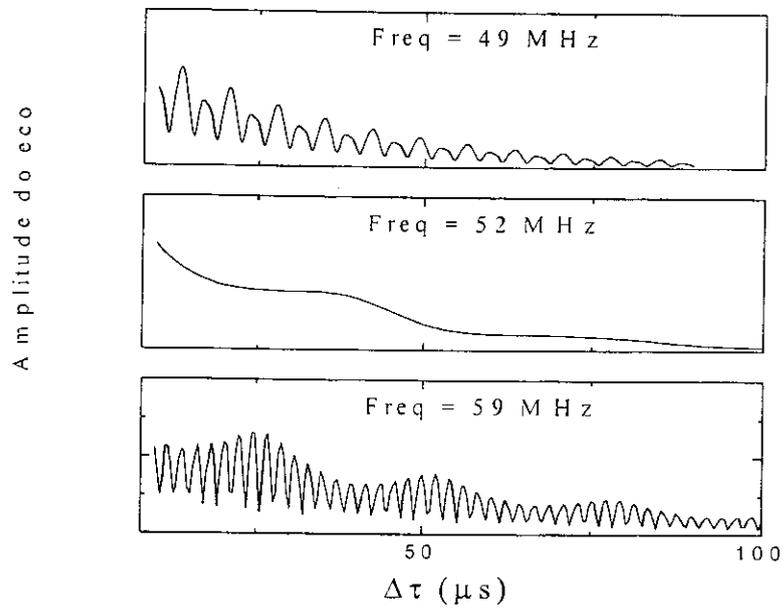


Figura 4.2 Simulações feitas para o ^{27}Al nas frequências de 49MHz, 52MHz, 59MHz

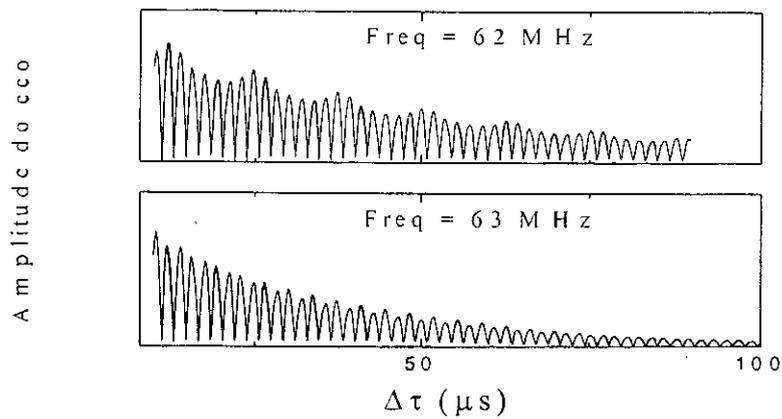


Figura 4.3 Simulações feitas para o ^{27}Al nas frequências de 62MHz, 63MHz

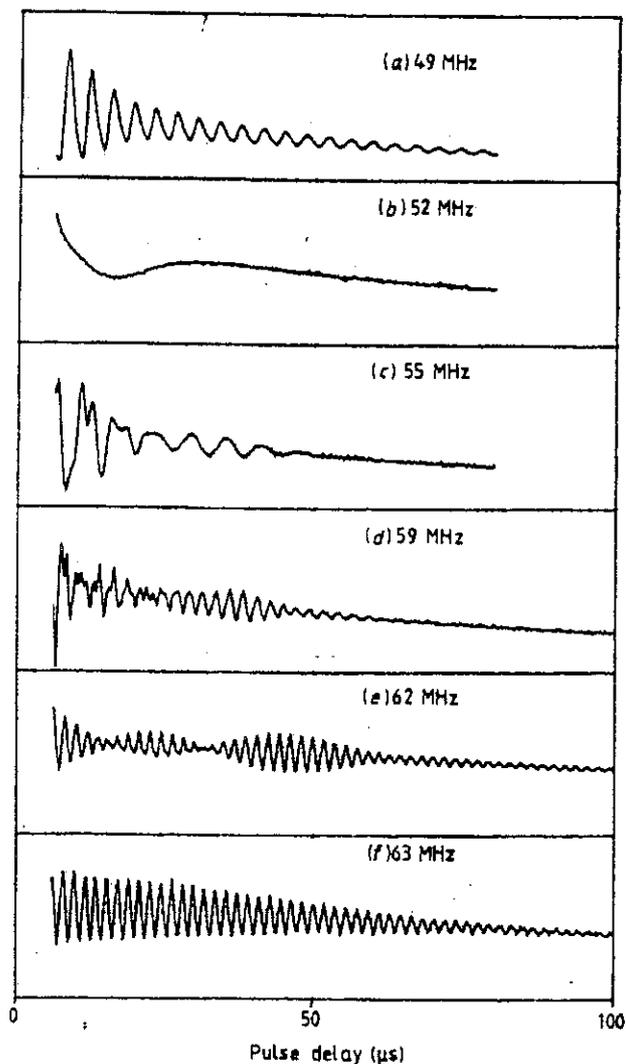


Figura 4.4 Espectros do ^{27}Al da literatura [7]

Outro aspecto que podemos obter da simulação é o da variação da frequência em função do valor do spin, supondo os parâmetros físicos (Q , V_{zz} , γ , $\Delta\tau$, ...) que correspondem ao Alumínio se mantenham fixos.

Spin (I)	1	2	5/2	7/2	9/2
ν_Q (MHz)	0,2171	0,0361	0,0217	0,0103	0,0060

Tabela 4 Valores de frequência quadrupolar em função do valor de spin.

Podemos observar a mudança no número de oscilações da amplitude do eco em função a variação do valor de spin. Por exemplo, consideremos a expressão matemática que

representa a frequência quadrupolar:

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \frac{1}{4I(2I-1)} \quad (4.11)$$

onde h é a constante de Plank (ver [8], página 207), e usando os valores da Tabela 3 podemos avaliar para alguns valores de spin, estes resultado são mostrados na Tabela 4.

Quando o valor de spin é menor ($I < 5/2$, porque estamos usando os dados correspondentes ao alumínio) então o sinal terá maior número de oscilações, e quando maior é o valor do spin ($I > 5/2$) o sinal terá menor número de oscilações. como é mostrado na Figura 4.5 e 4.6 respectivamente.

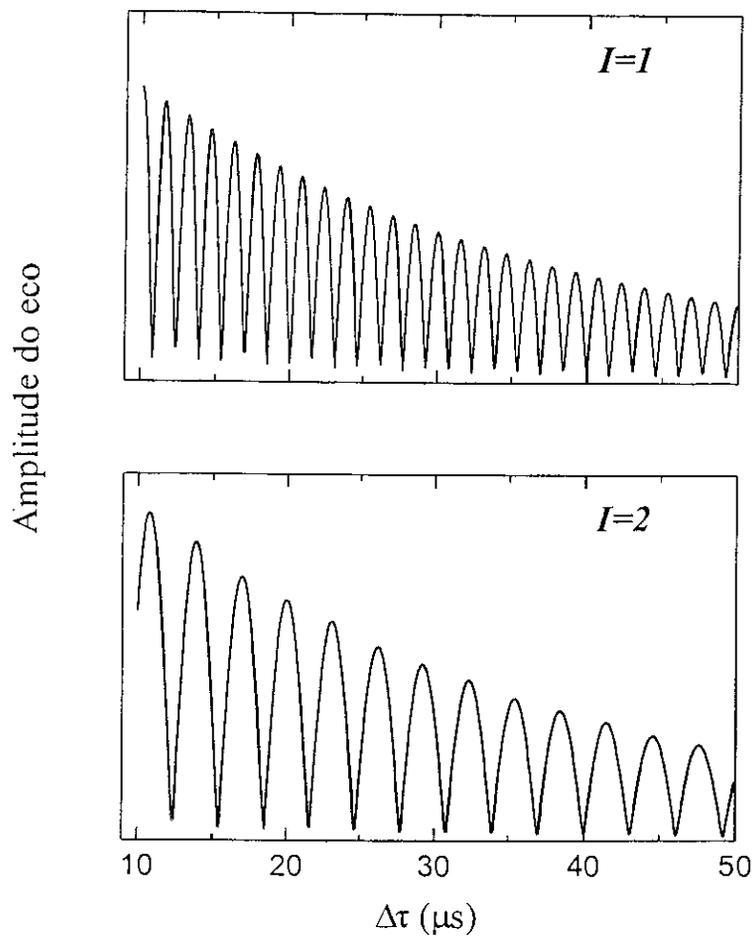


Figura 4.5 Oscilações quadrupolares calculadas para valores de spin $I = 1$ e $I = 2$ com parâmetros físicos correspondentes ao alumínio.

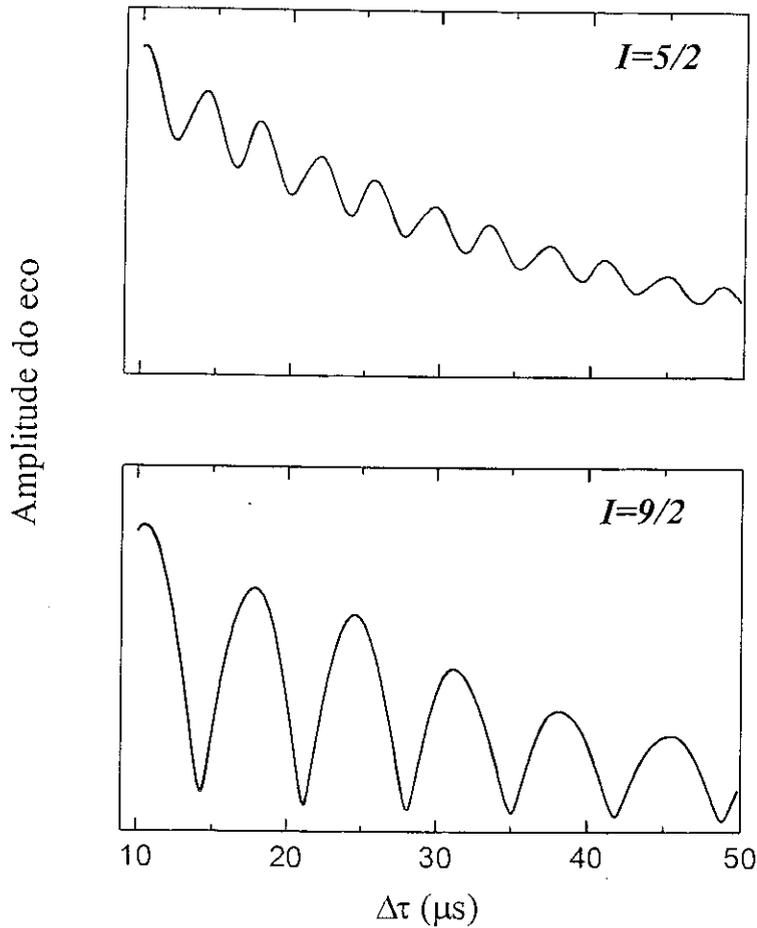


Figura 4.6 Oscilações quadrupolares calculadas para valores de spin $I = 5/2$ e $I = 9/2$, com parâmetros físicos correspondentes ao alumínio.

4.3 Resultados das medidas no ^{27}Al em GdAl_2

4.3.1 Espectros de RMN

Realizamos medidas de RMN no ^{27}Al em GdAl_2 , entre 45 MHz e 65 MHz, com incremento de 0,1 MHz para cada ponto do espectro, a temperatura de 4,2K.

Neste composto foram feitas medidas em dois tipos de amostras: Chamaremos

amostra N° 1 aquela preparada segundo o procedimento descrito no capítulo 3. Chamaremos de amostra N° 2 uma amostra obtida de outro trabalho [28].

A Figura 4.7a e 4.7b mostra os espectros do alumínio da amostra N° 1, para pulsos de RF com um tempo de duração de $3 \mu\text{s}$ para o primeiro pulso e de $6 \mu\text{s}$ para o segundo pulso. Estes são espectros para várias atenuações da RF: 20 dB, 35 dB e 50 dB.

A Figura 4.8a e 4.8b mostra os espectros do alumínio da amostra N° 2. Foram aplicados pulsos de RF de $2 \mu\text{s}$ para o primeiro pulso e $4 \mu\text{s}$ para o segundo pulso. Os valores de atenuação foram: 10 dB, 30 dB e 50 dB.

Podemos notar uma diferença de duração nos tempos de aplicação dos pulsos para as medidas na amostra N° 1 em relação aos da amostra N° 2, pois a intensidade máxima do eco varia com o tempo de duração dos pulsos [9] e pode ser diferente para diferentes amostras.

Os valores obtidos dos ajustes com curvas de tipo lorentzianas e gaussianas nas duas amostras para os vários valores de atenuação estão resumidos na Tabela 5.

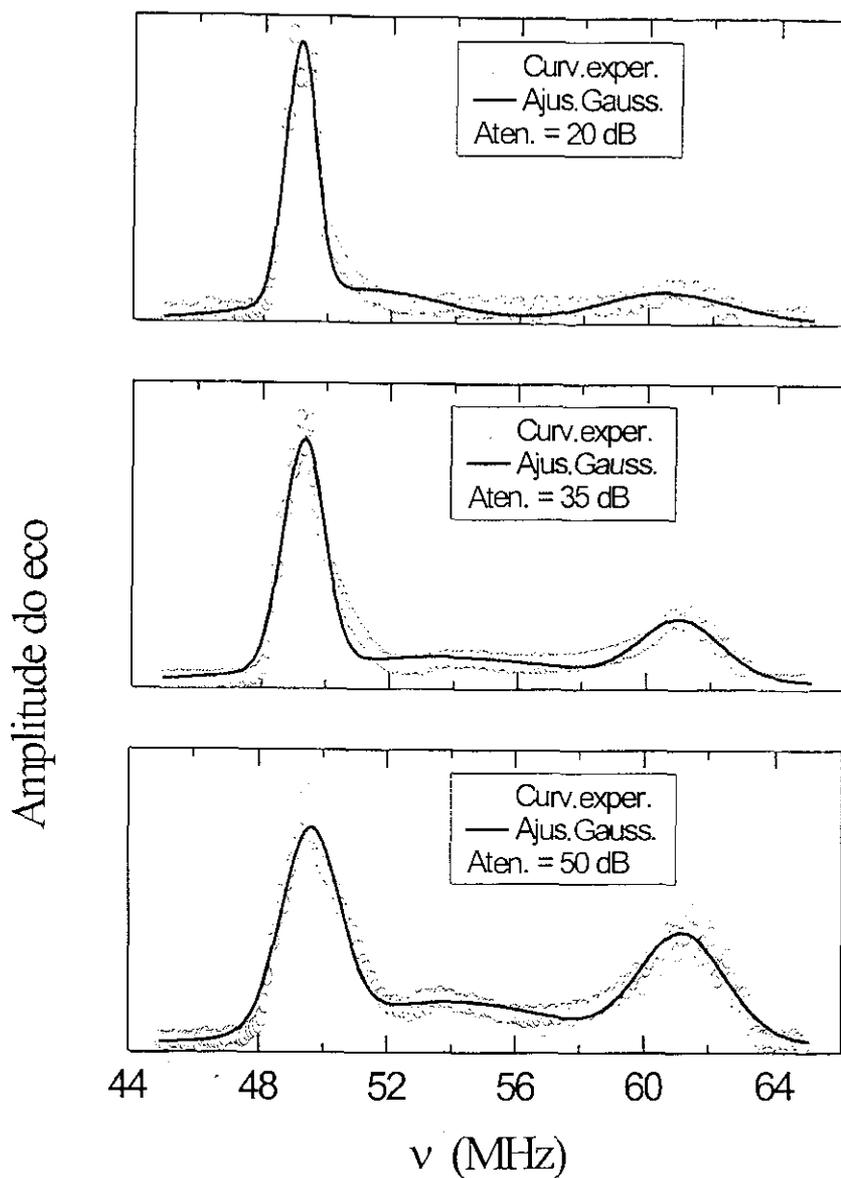


Figura 4.7a Espectros de RMN do ^{27}Al na amostra N°1 de GdAl_2 à temperatura de 4.2K, com valores de atenuação 20 dB, 35 dB e 50 dB.

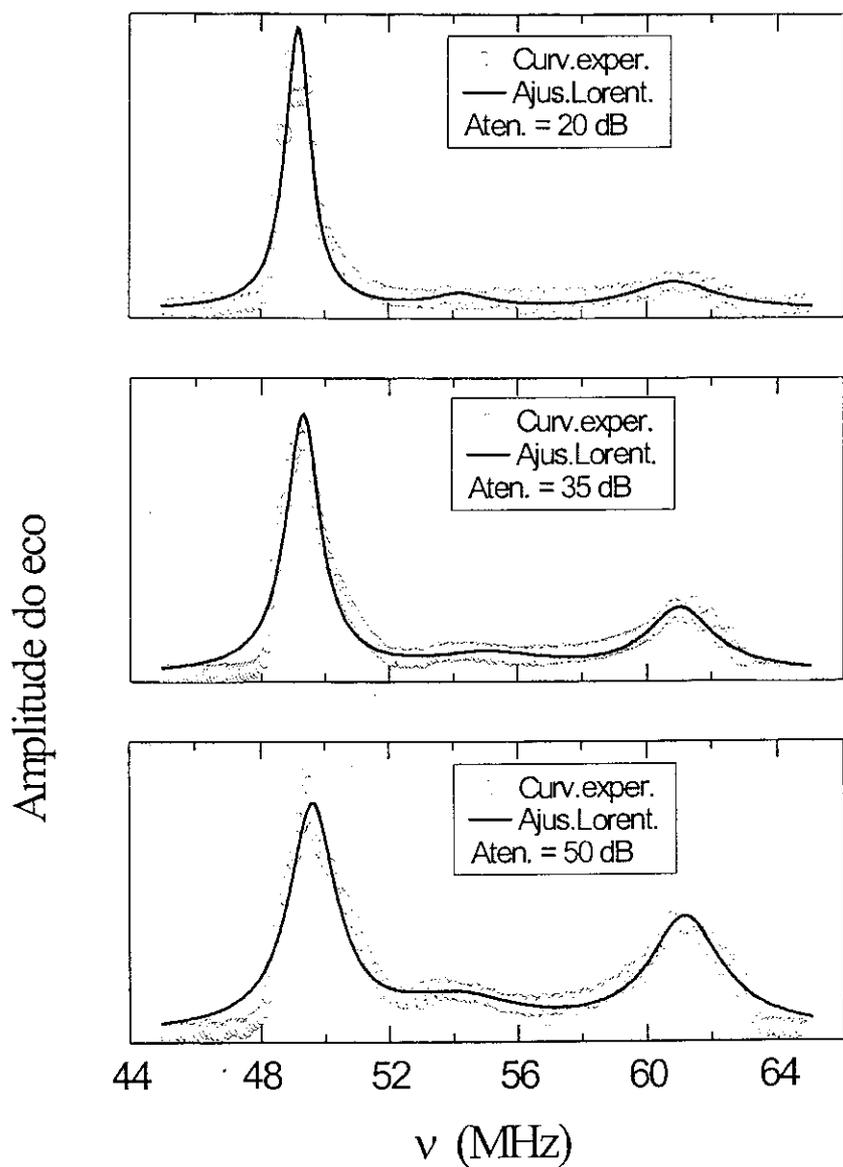


Figura 4.7b Espectros de RMN do ^{27}Al na amostra N $^{\circ}$ 1 de GdAl_2 à temperatura de 4,2K, com valores de atenuação 20 dB, 35 dB e 50 dB.

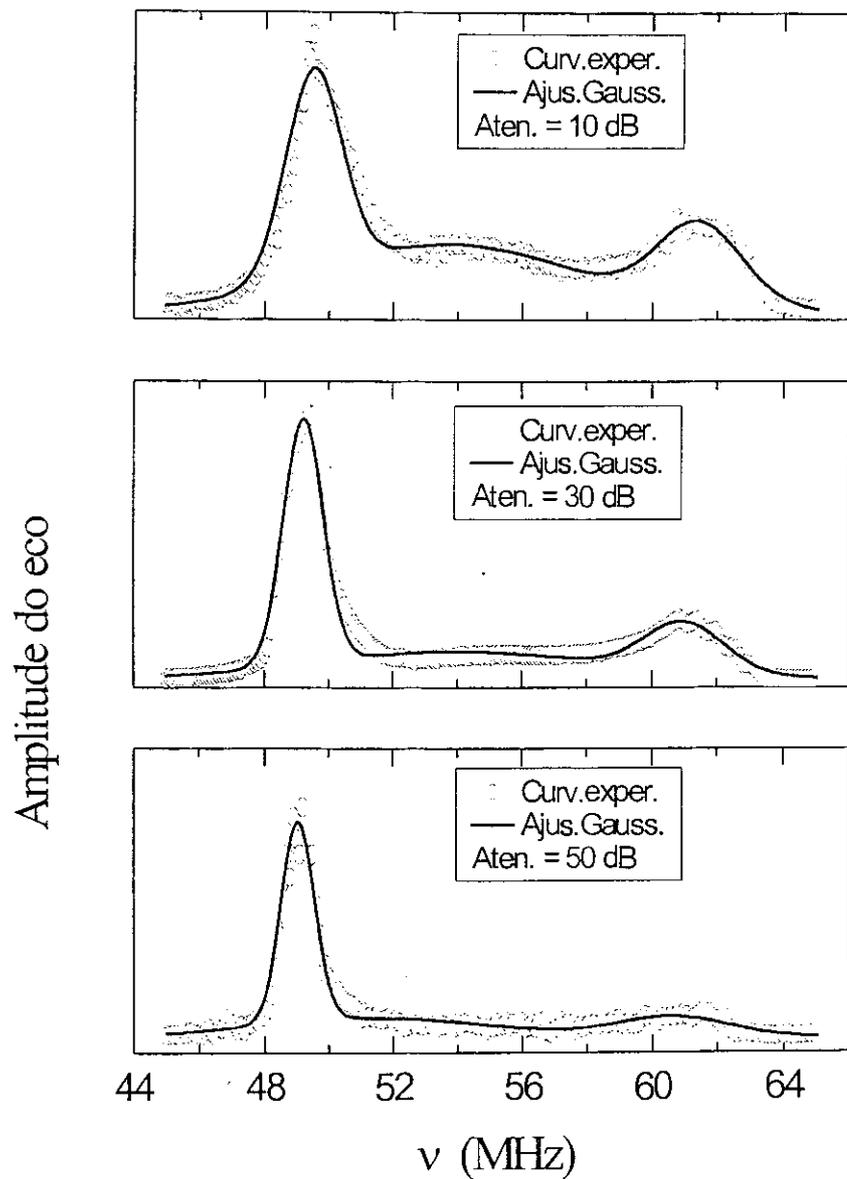


Figura 4.8a Espectros de RMN do ^{27}Al na amostra N^o2 de GdAl_2 à temperatura de 4,2K, com valores de atenuação 10 dB, 30 dB e 50 dB.

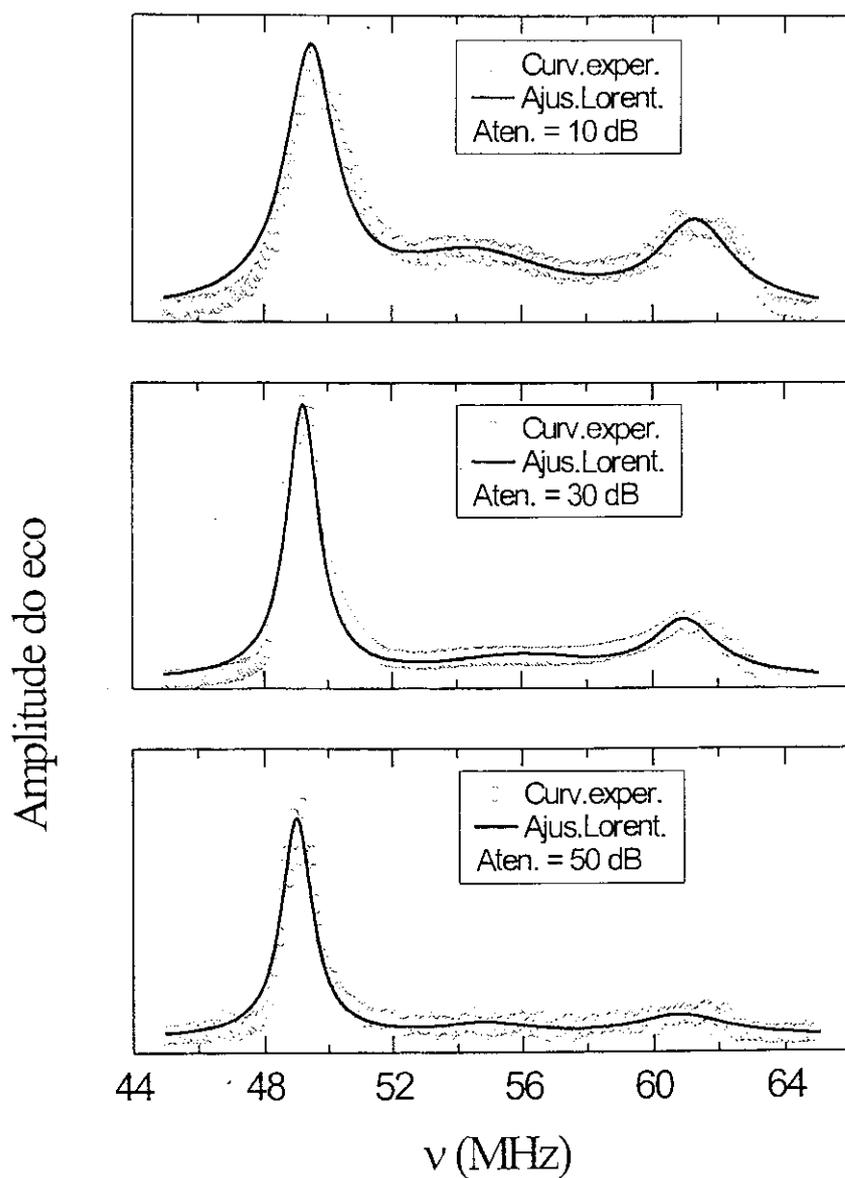


Figura 4.8b Espectros de RMN do ^{27}Al na amostra N°2 de GdAl_2 à temperatura de 4,2K, com valores de atenuação 10 dB, 30 dB e 50 dB.

	Ajuste com Lorentziana			Ajuste com Gaussiana		
	dB	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)	dB	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)
Amostra Nº1 ^{27}Al	20	49,16(1)	1,06(4)	20	49,14(1)	0,95(3)
	35	49,31(1)	1,30(4)	35	49,30(1)	1,29(3)
	50	49,61(2)	1,78(9)	50	49,62(2)	1,79(5)
	20	60,8(2)	3,1(6)	20	60,5(2)	3,9(4)
	35	61,04(8)	2,5(3)	35	61,07(7)	2,5(2)
	50	61,19(6)	2,7(2)	50	61,20(5)	2,6(1)
Amostra Nº2 ^{27}Al	10	49,45(2)	1,89(7)	10	49,49(1)	1,74(3)
	30	49,22(1)	1,21(3)	30	49,21(1)	1,23(2)
	50	49,01(1)	1,16(3)	50	49,04(1)	1,04(2)
	10	61,33(6)	2,8(2)	10	61,24(4)	2,6(1)
	30	60,99(7)	2,4(3)	30	61,00(6)	2,4(2)
	50	60,8(2)	3,3(7)	50	60,6(2)	3,4(4)

Tabela 5 Resultados dos ajustes efetuados nos espectros para medidas feitas nos núcleos de ^{27}Al em GdAl_2 a 4,2K

No espectro de RMN para o alumínio (figuras 4.8), aparecem dois máximos um para 49.20 MHz e outro para 60.9 MHz que foram obtidos de fazendo uma média com os valores mostrados na Tabela 5 para as frequências (ν) da amostra Nº2 do ajuste com Lorentziana.

Para o ^{27}Al , que é um composto ferromagnético, com a direção [111] de fácil magnetização utilizando uma estrutura cristalina cúbica [9], como se mostra na Figura 4.9 onde que as esferas denotados pelas letras ABCD representam núcleos de alumínio localizados nas arestas da estrutura cubica de laves (C15). As esferas BCD sentem o mesmo campo hiperfino, mas a esfera denotada pela letra A sente um campo hiperfino diferente dos outros. Se relacionam os dois valores máximos relativos da amplitude do eco de spins (dos espectros) com o número de átomos que sentem um mesmo campo hiperfino, então associam as esferas BCD ao valor de 49,5 MHz [9] e a esfera A ao valor de 60,5 MHz [9]. Estes dois máximos foram obtidos de fazer medições de núcleos de ^{27}Al em domínios [9].

Os valores dos picos encontrados utilizando as nossas medidas experimentais para o caso do ^{27}Al , são aproximadamente iguais aos valores encontrados na literatura [7],[9].

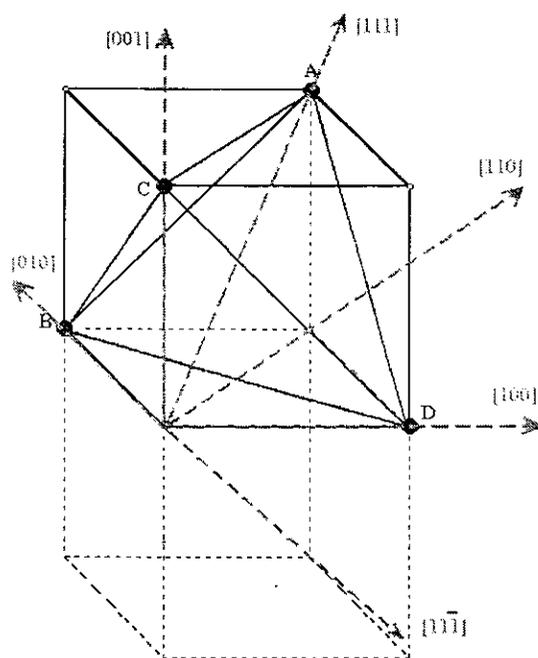


Figura 4.9 Simetria cúbica, onde as esferas ABCD representam átomos de alumínio formando um tetraedro.

4.3.2 Medidas de Relaxação

Foram feitas medidas de relaxação transversal para estudar o efeito da interação quadrupolar sobre a amplitude do eco.

As medidas de relaxação foram feitas na amostra N°2 no valor central da frequência de RMN, $\nu = 49,2$ MHz. Foram aplicados pulsos de RF com uma duração de tempo de $2 \mu\text{s}$ para o primeiro pulso e de $4 \mu\text{s}$ para o segundo pulso. Variamos o intervalo entre os pulsos ($\Delta\tau$) de $10 \mu\text{s}$ até $50 \mu\text{s}$ com um passo de $0,1 \mu\text{s}$; com valores de atenuação de 5 dB, 20 dB, 35 dB e 50 dB para obter os dados mostrados nas figuras 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13 respectivamente. Oscilações observadas entre $30 \mu\text{s}$ e $50 \mu\text{s}$ se comportam qualitativamente como os dados obtidos através da simulação numérica, utilizando a teoria descrita na seção 4.2.

Para o segundo máximo relativo do espectro que é de 60,9 MHz. no valor central da frequência de RMN, foram feitas medidas de relaxação; aplicando pulsos de R.F. com uma duração de tempo de $2 \mu\text{s}$ para o primeiro pulso e de $4 \mu\text{s}$ para o segundo pulso.

O intervalo entre os pulsos ($\Delta\tau$) variam de $15 \mu\text{s}$ até $50 \mu\text{s}$ com um passo de $0,1 \mu\text{s}$; os valores de atenuação de 5 dB, 20 dB e 35 dB foram utilizados e os resultados estão apresentados nas figuras 4.14, 4.15 e 4.16 respectivamente.

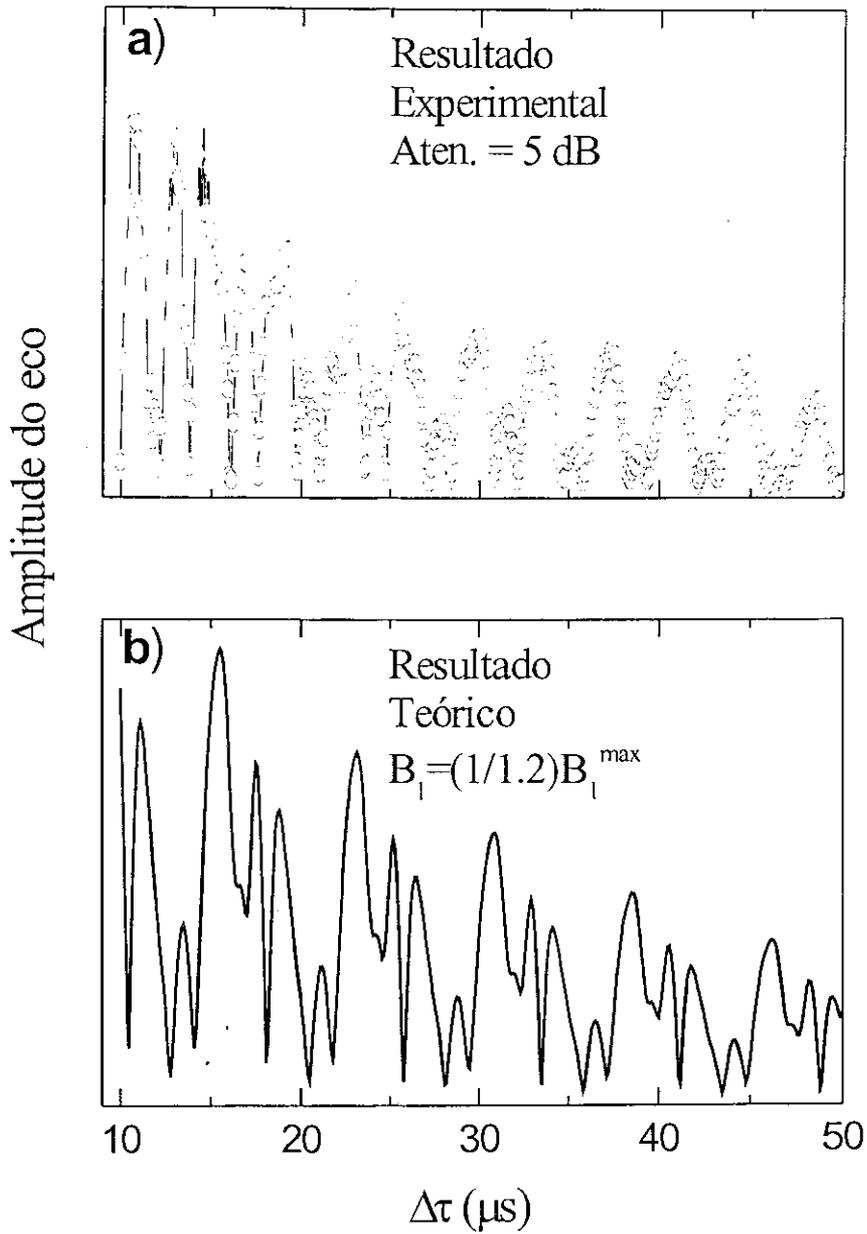


Figura 4.10 a) Relaxação transversal do ^{27}Al na matriz GdAl_2 à temperatura de 4,2K com valor de atenuação de 5 dB para frequência de 49,2MHz. b) Resultado teórico.

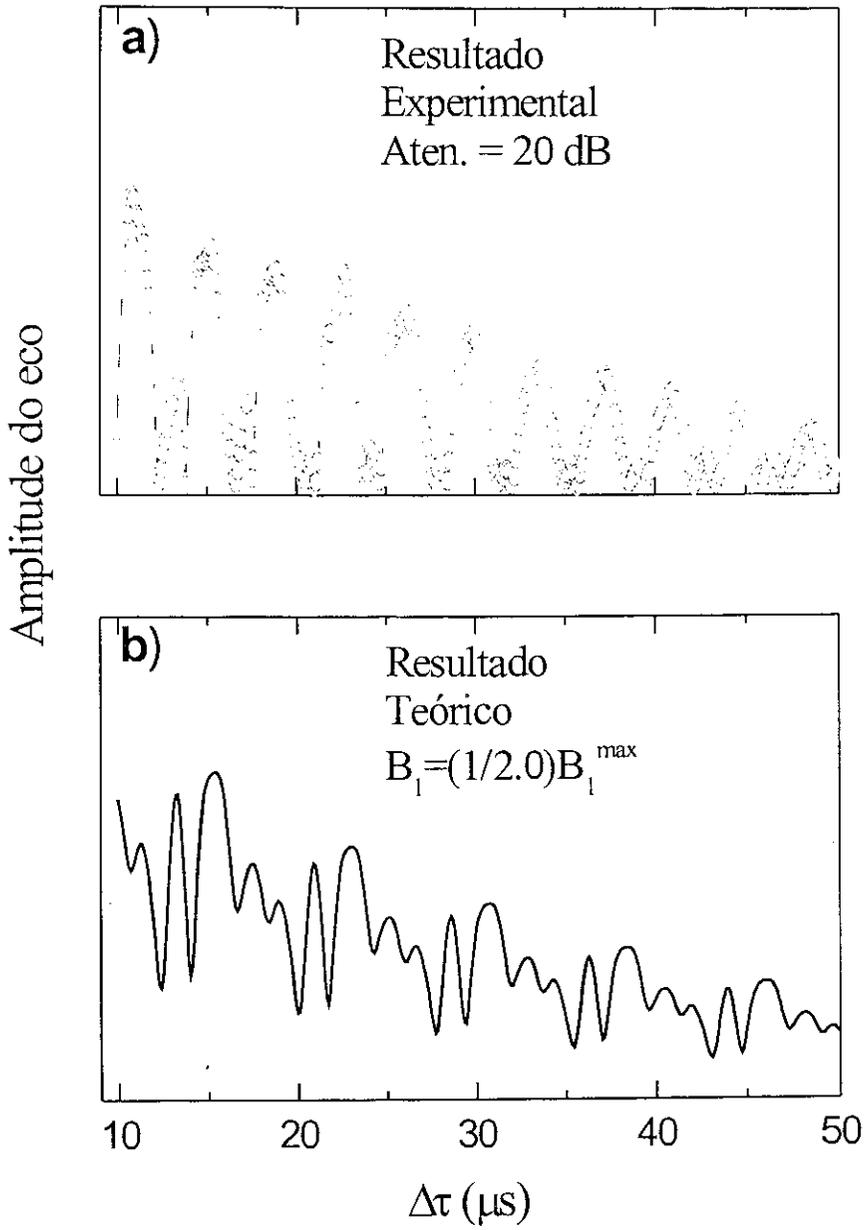


Figura 4.11 a) Relaxação transversal do ^{27}Al na matriz GdAl_2 à temperatura de 4,2K com valor de atenuação de 20 dB para frequência de 49,2MHz. b) Resultado teórico.

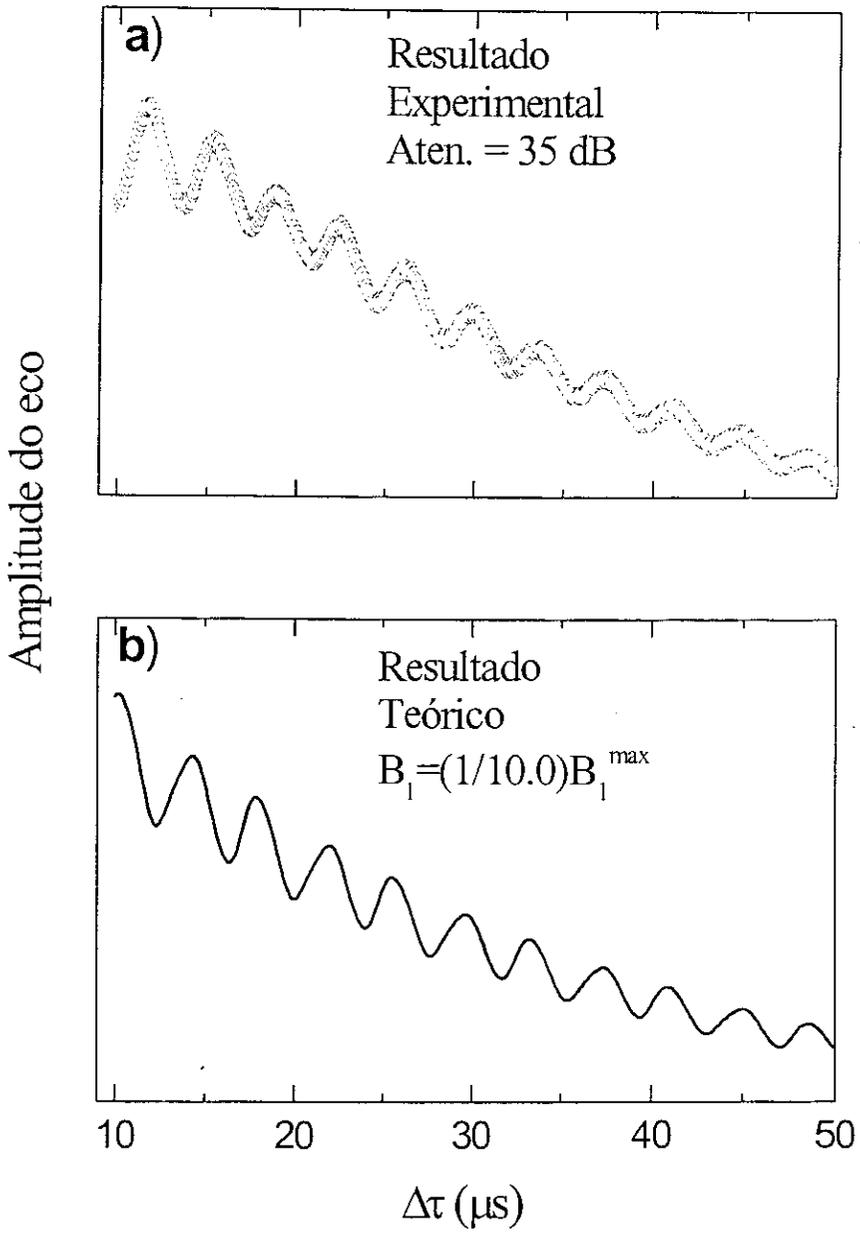


Figura 4.12 a) Relaxação transversal do ^{27}Al na matriz GdAl_2 à temperatura de 4,2K com valor de atenuação de 35 dB para frequência de 49,2MHz. b) Resultado teórico.

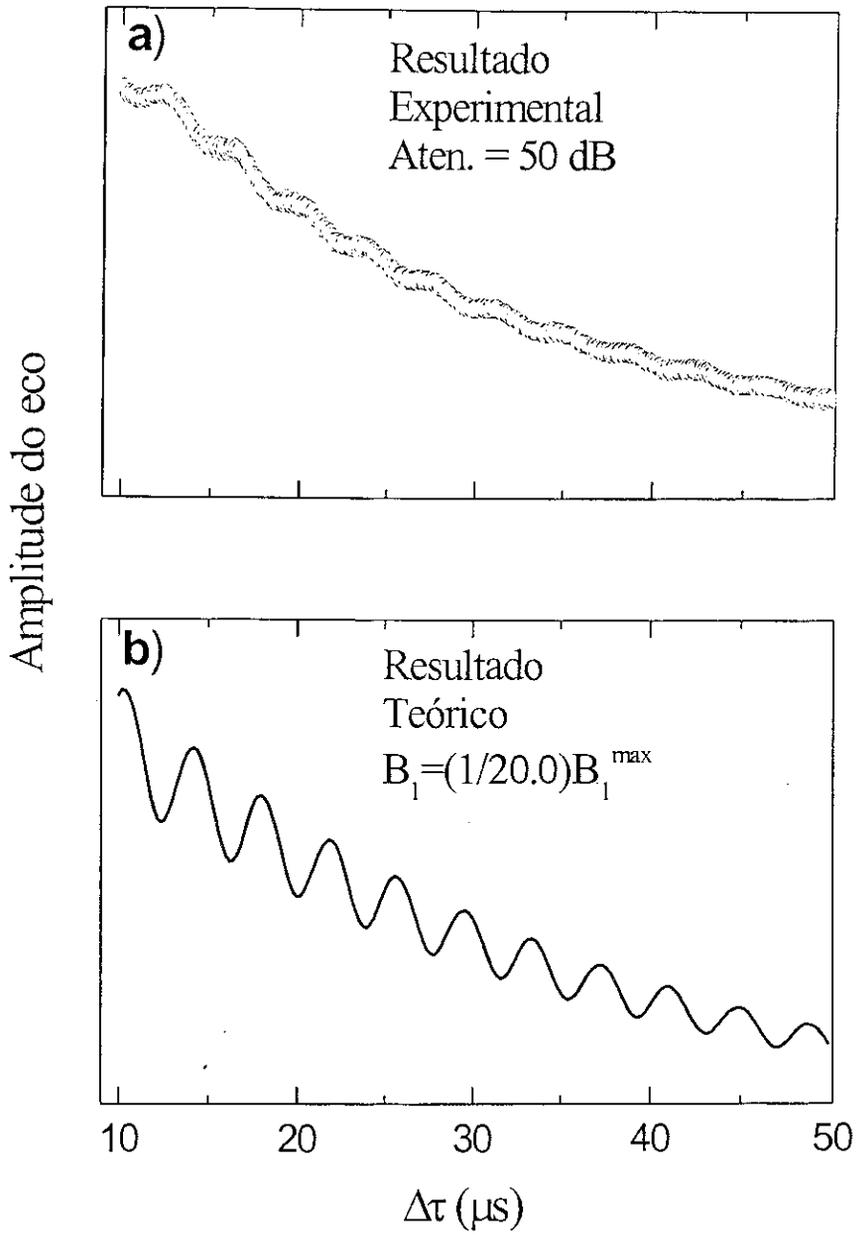


Figura 4.13 a) Relaxação transversal do ^{27}Al na matriz GdAl_2 à temperatura de 4,2K com valor de atenuação de 50 dB para frequência de 49,2MHz. b) Resultado teórico.

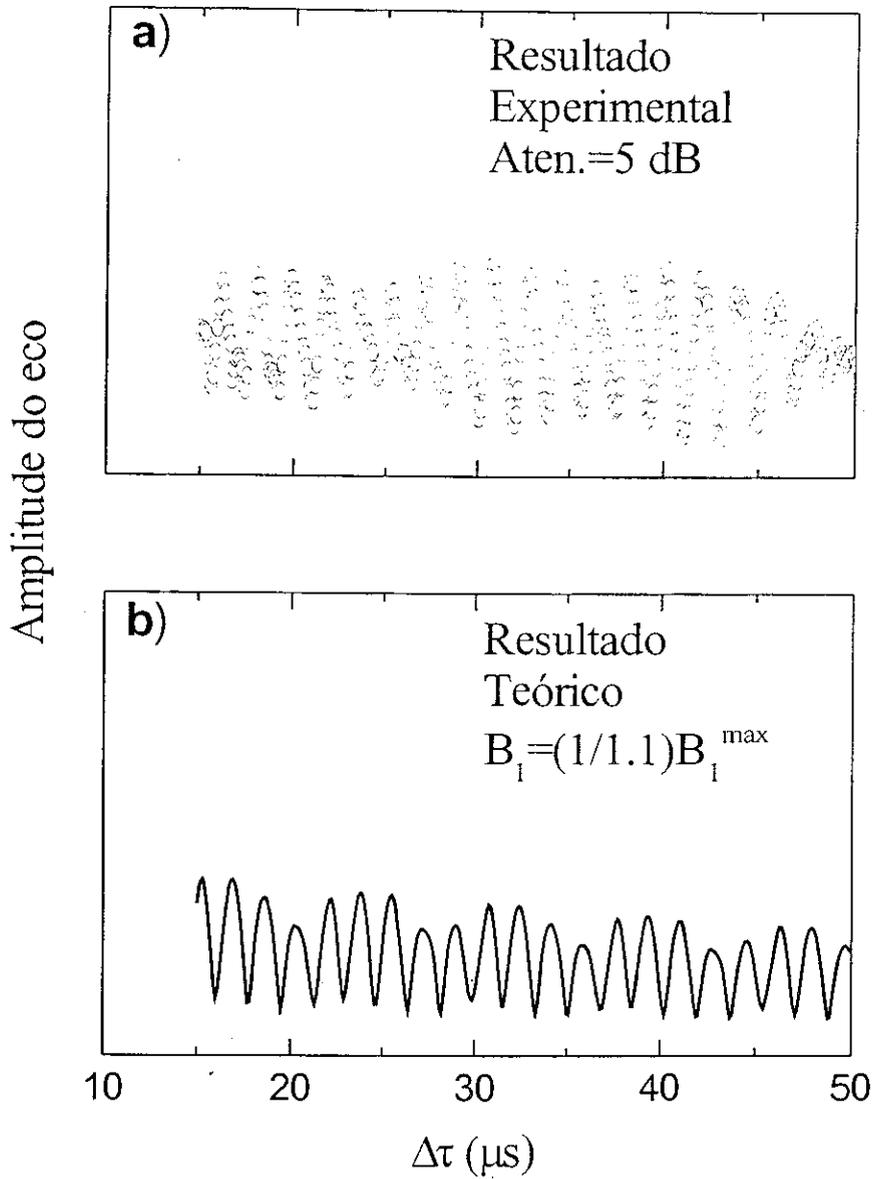


Figura 4.14 a) Relaxação transversal do ^{27}Al na matriz GdAl_2 à temperatura de 4.2K com valor de atenuação de 5 dB para frequência de 60,9MHz. b) Resultado teórico.

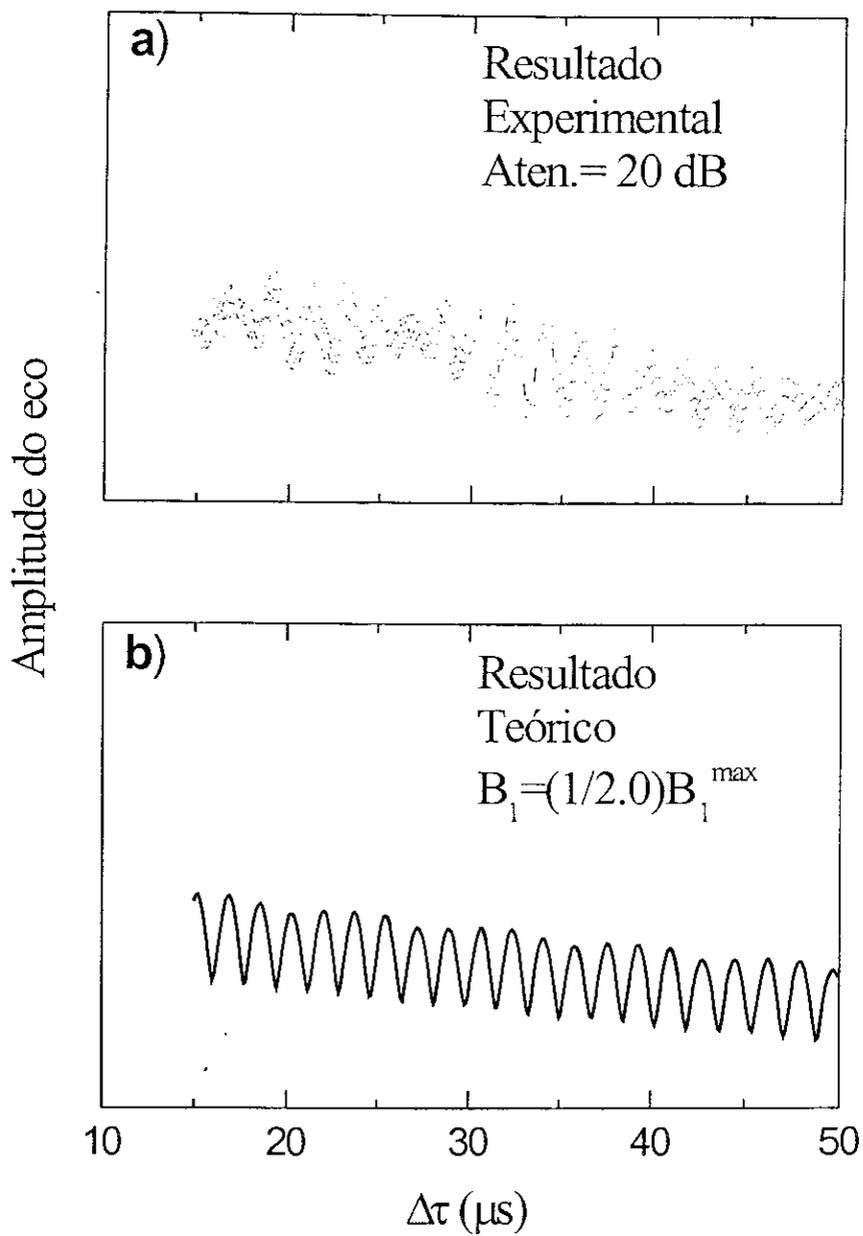


Figura 4.15 a) Relaxação transversal do ^{27}Al na matriz GdAl_2 à temperatura de 4,2K com valor de atenuação de 20 dB para frequência de 60,9MHz. b) Resultado teórico.

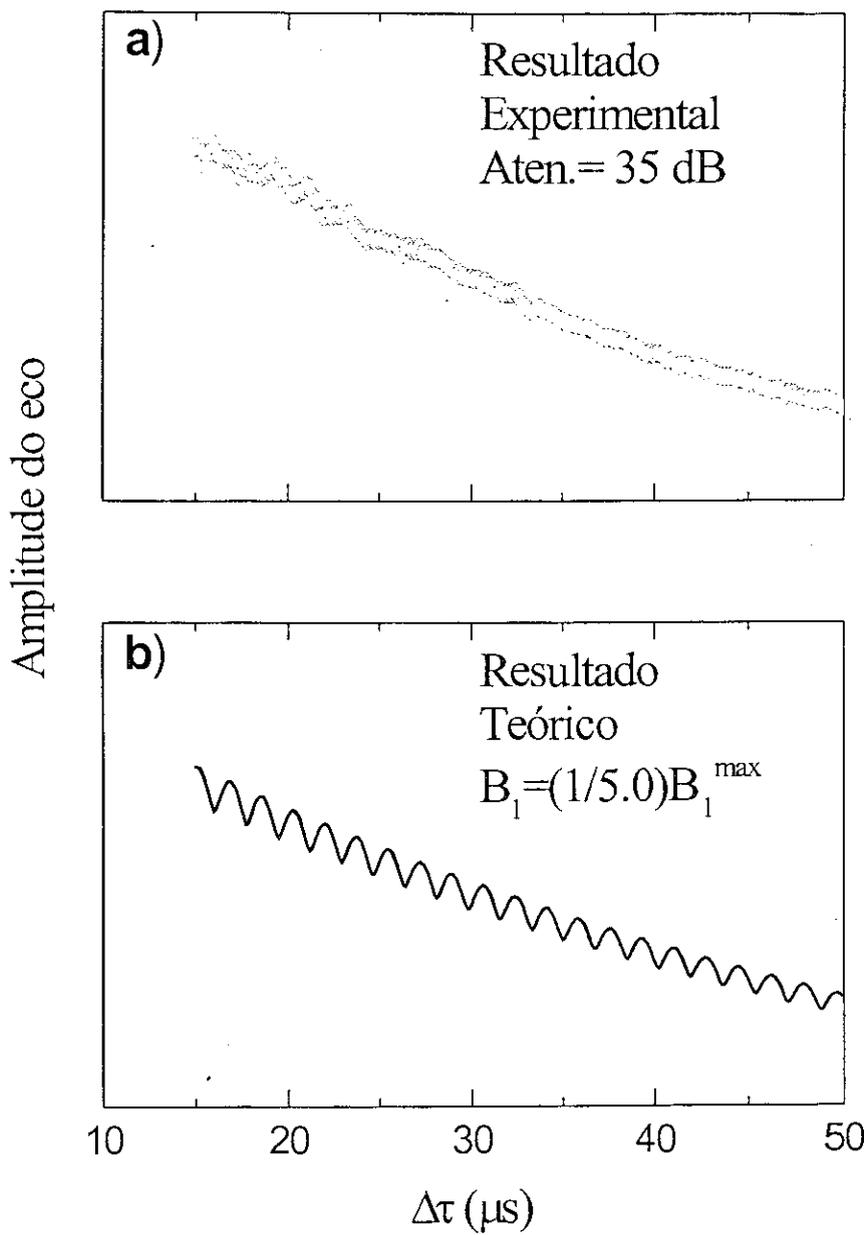


Figura 4.16 a) Relaxação transversal do ^{27}Al na matriz GdAl_2 à temperatura de 4,2K com valor de atenuação de 35 dB para frequência de 60,9MHz. b) Resultado teórico.

4.4 Resultados das medidas no ^{59}Co em GdCo_2

4.4.1 Espectros de RMN

Foram feitas medidas de espectros de RMN do ^{59}Co na amostra GdCo_2 , um sistema ferrimagnético metálico. A amostra foi caracterizada na ref. [14]. O composto GdCo_2 , têm uma estrutura cristalina cúbica de Laves (C15) Figura 3.5.

Medidas foram realizadas à temperatura do hélio líquido (4,2K) na faixa de frequência de 58 MHz até 65 MHz, com um incremento de 0,05 MHz. Foram aplicados pulsos de RF com durações de tempo de 0,5 μs para ambos pulsos e variação de atenuação de 0 dB, 10 dB e 30 dB. Os espectros estão mostrados nas figuras 4.17.

Obtivemos o valor central de frequência de 61,6 MHz calculado do ajuste mostrado nas figuras 4.17. Como vemos o espectro apresenta um único máximo. Considerando a estrutura cristalina (C15), podemos dizer que a magnetização nuclear que apresenta esta distribuição é paralela na direção [100] ou alguma direção equivalente ([010],[001]), o que quer dizer todos os núcleos de cobalto sentem o mesmo campo hiperfino, e daí a existência de uma só linha.

A forma do espectro de ^{59}Co em função a variação da atenuação não apresenta mudanças significativas, mas sim uma pequena variação na largura do espectro como se mostra na Tabela 6.

Também apresentamos uma Figura (Fig 4.18) com curvas de potência em função do tempo de duração dos pulsos, para o ^{59}Co : podemos observar que para valores de atenuação de B_1/B_1^{max} menores ou próximos a zero, a intensidade do sinal decai; e para valores de atenuação de B_1/B_1^{max} maiores ou próximos a um, a intensidade do sinal aumenta até o máximo e logo diminui suavemente (isto para a primeira curva da Figura 4.18).

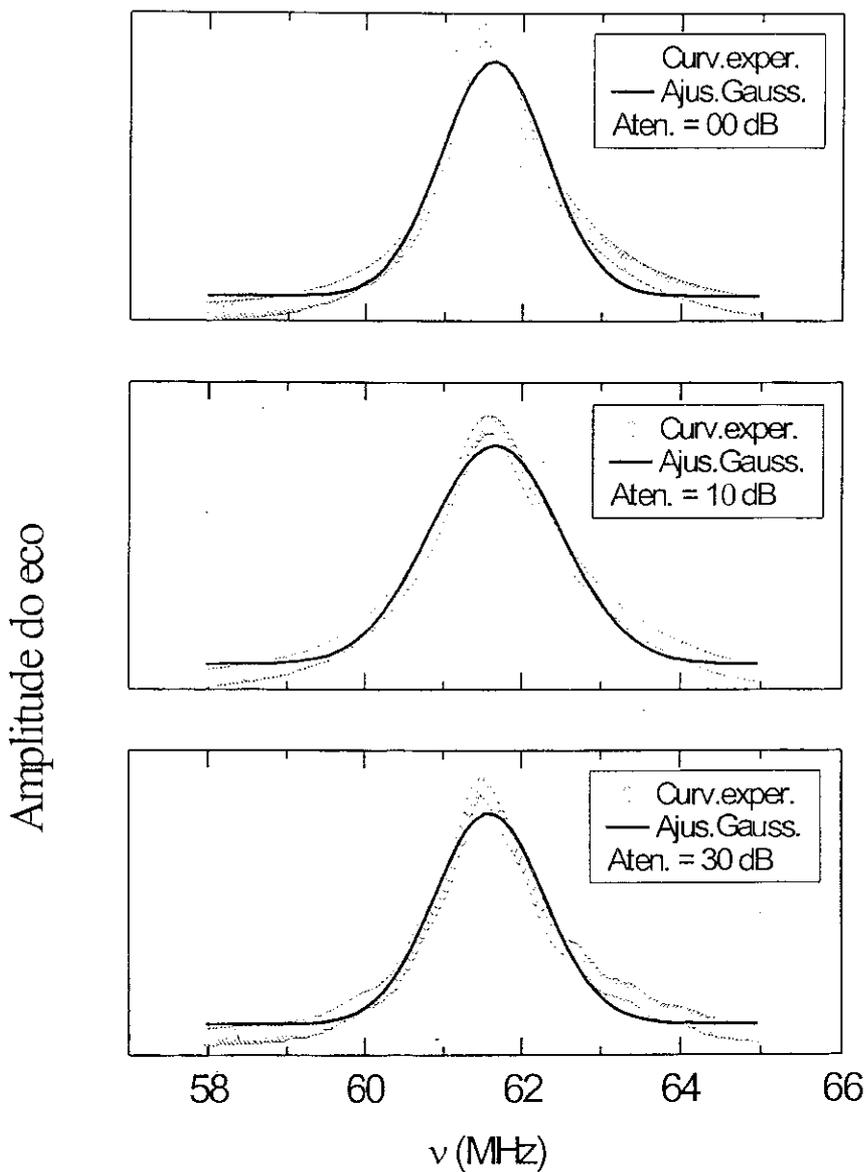


Figura 4.17a Espectro de RMN do ^{59}Co na amostra GdCo_2 à temperatura de 4,2K, com valores de atenuação 0 dB, 10 dB e 30 dB.

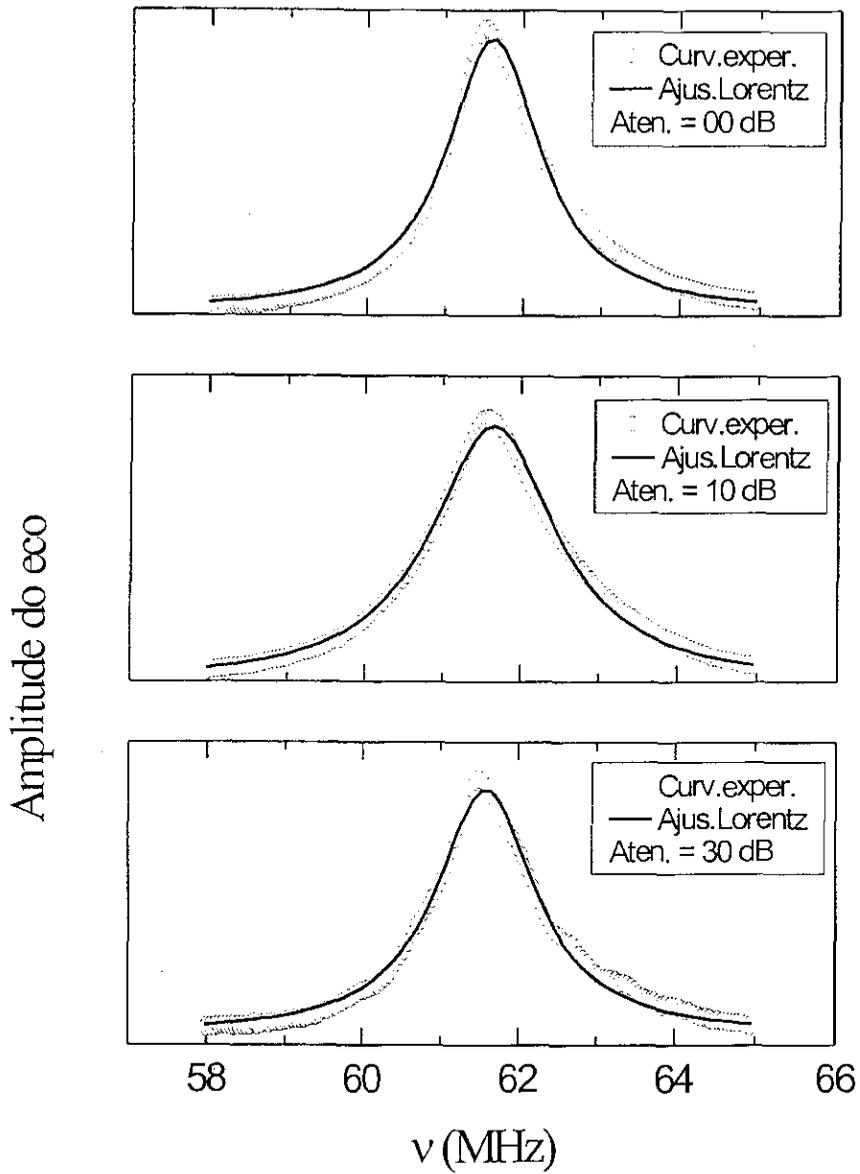


Figura 4.17b Espectro de RMN do ^{59}Co na amostra GdCo_2 à temperatura de 4.2K, com valores de atenuação 0 dB, 10 dB e 30 dB.

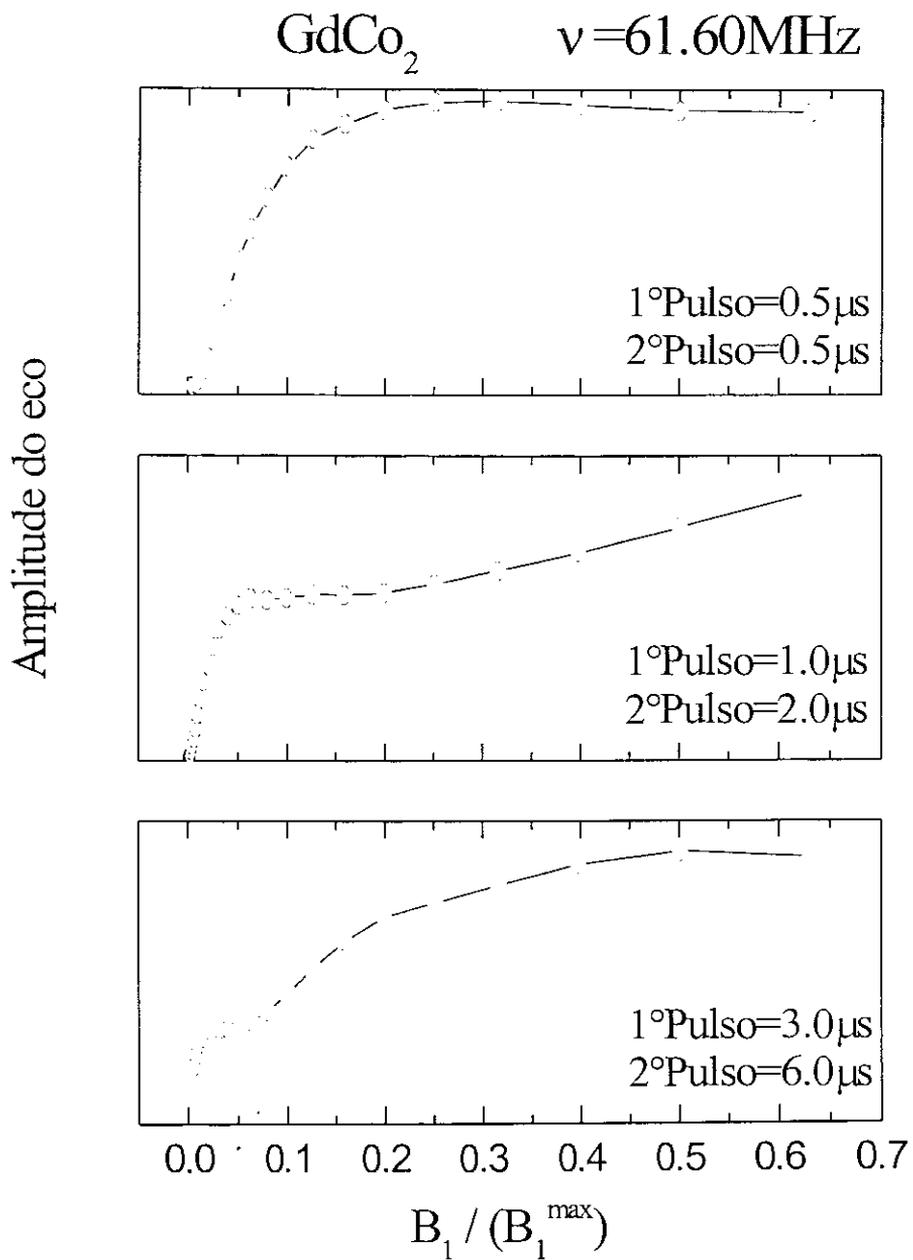


Figura 4.18 Curvas de atenuação (Potência) para ^{59}Co em $GdCo_2$ mudando o tempo de duração dos pulsos.

	Ajuste com Lorentziana			Ajuste com Gaussiana		
	dB	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)	dB	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)
Amostra	00	61,614(7)	1,47(3)	00	61,63(1)	1,34(3)
⁵⁹ Co	10	61,652(5)	1,96(2)	10	61,66(1)	1,68(3)
	30	61,594(6)	1,55(2)	30	61,59(1)	1,39(3)

Tabela 6 Resultado dos ajustes efetuados nos espectros para medidas feitas nos núcleos de ⁵⁹Co em GdCo₂ a 4.2K

4.4.2 Medidas de Relaxação

Foram feitas medidas de relaxação transversal em função do valor da atenuação. Das figuras 4.17. e dos ajustes nestas figuras (amostradas na Tabela 6) podemos obter o valor da frequência. Consideramos o valor de frequência de RMN igual 61,60 MHz e aplicamos pulsos de R.F. com uma duração de 0,5 μ s para ambos os pulsos. Variamos o intervalo entre os pulsos ($\Delta\tau$) de 10 μ s com um passo de 0,1 μ s até um valor final de 30 μ s com valores de atenuação de 0 dB, 10 dB e 30 dB mostrados nas figuras 4.19. 4.20 e 4.21 respectivamente. Vemos que o número de oscilações em função do tempo $\Delta\tau$ é constante quando mudamos o valor da atenuação, o que também acontece com as simulações: mas a amplitude das oscilações decai com a mudança do valor de intensidade do campo magnético B_1 .

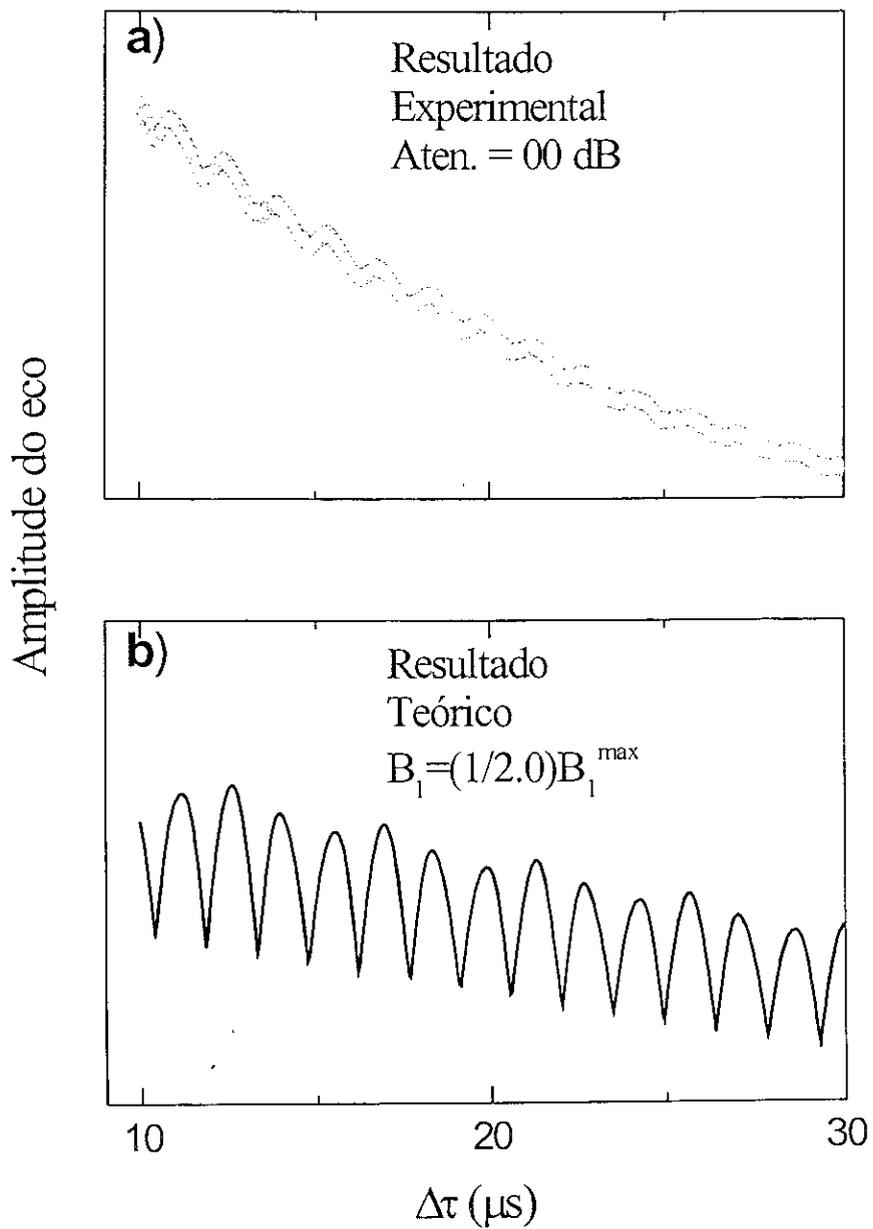


Figura 4.19 a) Relaxação transversal do ^{59}Co na matriz GdCo_2 à temperatura de 4,2K com valor de atenuação de 0 dB. b) Resultado teórico.

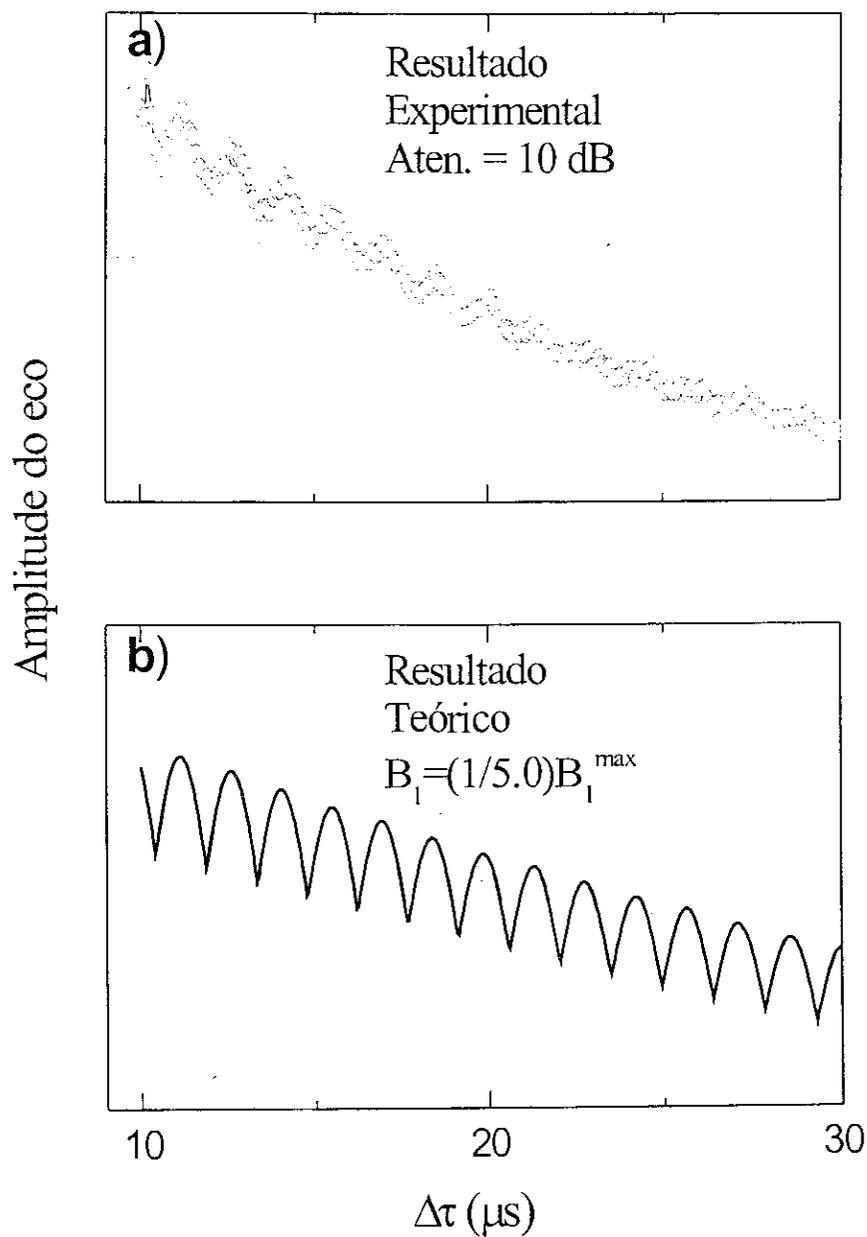


Figura 4.20 a) Relaxação transversal do ^{59}Co na matriz GdCo_2 à temperatura de 4,2K com valor de atenuação de 10 dB. b) Resultado teórico.

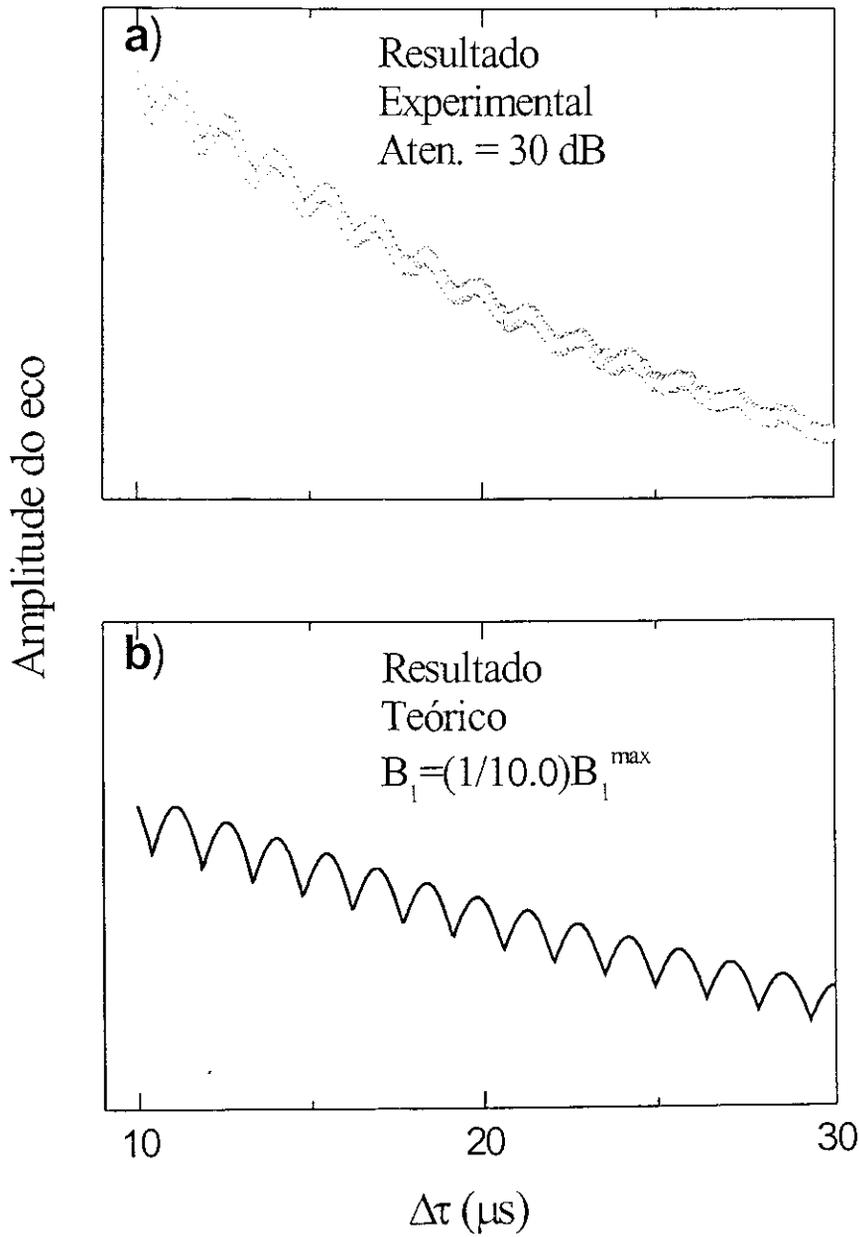


Figura 4.21 a) Relaxação transversal do ^{59}Co na matriz GdCo_2 à temperatura de 4,2K com valor de atenuação de 30 dB. b) Resultado teórico.

Conclusões

Neste trabalho, a técnica de RMN pulsada, foi utilizada no estudo de compostos ferromagnéticos para entender a dinâmica das interações hiperfinas. Fizemos um estudo das oscilações na amplitude do eco de spins em núcleos de ^{27}Al e ^{59}Co nos compostos GdAl_2 e GdCo_2 respectivamente em função do tempo de separação ($\Delta\tau$) entre os pulsos de R.F. e da intensidade de campo magnético (\mathbf{B}_1) aplicado. Realizamos uma comparação de resultados entre as simulações teóricas com as medidas experimentais.

O modelo teórico levou em consideração um Hamiltoniano contendo uma contribuição dipolar magnética e uma quadrupolar elétrica. A interação entre os spins não foi considerada.

Medidas de RMN, foram realizadas, utilizando a técnica de RMN pulsada nos núcleos de ^{27}Al e ^{59}Co em GdAl_2 e GdCo_2 em função da intensidade de R.F. e do tempo de separação entre os pulsos de R.F. Estas medidas foram feitas a temperaturas de 4.2K (temperatura de hélio líquido).

Os valores das frequências de ressonância dos sistemas foram determinados ajustando os espectros de RMN. Os valores obtidos foram de 49,2MHz e de 60,9MHz (calculado do ajuste dos valores apresentados na Tabela 5) para o ^{27}Al em GdAl_2 ; estes valores concordam com outros encontrados na literatura [6],[7],[9],[11]. Também foram feitas medidas da amplitude de eco de spins em função da separação dos pulsos, em 49,2MHz com valores de atenuação de 5 dB, 20 dB, 35 dB e 50 dB apresentados nas figuras 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13 respectivamente. Em 60,9MHz as oscilações foram medidas para os seguintes valores de atenuação de 5 dB, 20 dB e 35 dB apresentadas nas figuras 4.14, 4.15 e 4.16 respectivamente.

Para o núcleo de ^{59}Co , foram feitas medidas aplicando pulsos de R.F. num tempo de duração de $0,5 \mu\text{s}$ para ambos pulsos com valores de atenuação de 0 dB, 10 dB e 30 dB. O valor da frequência de ressonância foi de 61,6MHz (calculado do ajuste dos valores apresentados na Tabela 6), este valor corresponde a outros valores encontrados na literatura [12],[13]. As medidas correspondentes da amplitude do eco de spins em função da separação dos pulsos, para frequência de 61.6MHz com valores de atenuação de 0 dB, 10 dB e 30 dB foram apresentados nas figuras 4.19, 4.20 e 4.21 respectivamente.

Podemos afirmar que os resultados teóricos obtidos através do estudo das oscilações da amplitude do eco concordam qualitativamente com os resultados obtidos nas medidas experimentais do eco de spins para os núcleos ^{27}Al e ^{59}Co nos compostos GdAl_2 e GdCo_2 a temperatura de hélio líquido (4,2K) para diferentes valores de potência de R.F. em função da separação entre os pulsos.

Observamos que a dependência é diretamente proporcional do valor da frequência quadrupolar com o gradiente de campo elétrico (equação 4.11), pois quanto maior é o valor do V_{zz} maior é o número de oscilações. Fizemos simulações sistemáticas e ordenadas mudando o valor de gradiente campo elétrico até obter oscilações da amplitude do eco de spins, utilizando o modelo teórico, que fosse qualitativamente semelhantes aos obtidos com nossas medidas experimentais. O valor obtido aproximado foi de $V_{zz} = 3,16 \times 10^{20} \frac{\text{V}}{\text{m}^2}$ para o núcleo de ^{59}Co e de $2,40 \times 10^{20} \frac{\text{V}}{\text{m}^2}$ para o núcleo de ^{27}Al . Estes valores são muito maiores comparando com outros valores achados na literatura [16], que é da ordem de $10^{16} - 10^{17} \frac{\text{V}}{\text{m}^2}$. O núcleo de ^{59}Co tem $I = 7/2$ e observamos os espectros das figuras 4.17 a largura de linha da ressonância é tal que podemos supor que neste pico estão superpostos as contribuições do espectro de sete linhas, devidas à interação quadrupolar. Estimando um valor para as larguras das linhas presentes nos espectros do ^{59}Co no GdCo_2 e do ^{27}Al em GdAl_2 (no caso do ^{27}Al tem $I = 5/2$ e supomos cinco linhas), devido a interação quadrupolar, foi possível determinar o valor de V_{zz} . Os valores encontrados foram: $6,097 \times 10^{21} \frac{\text{V}}{\text{m}^2}$ para o núcleo de ^{59}Co e de $9,64 \times 10^{21} \frac{\text{V}}{\text{m}^2}$ para o núcleo de ^{27}Al . Os pontos na Figura 5.1 representam dados experimentais do espectro do ^{59}Co mostrados na Figura 4.17a. A linha representa o ajuste utilizando sete lorentzianas no

espectro para o ^{59}Co . Onde que é utilizado o valor de $V_{zz} = 6,097 \times 10^{21} \frac{\text{V}}{\text{m}^2}$, mostrando as sete linhas respectivamente. Observando uma correspondência aceitável entre os dados experimentais e os dados obtidos dos ajustes.

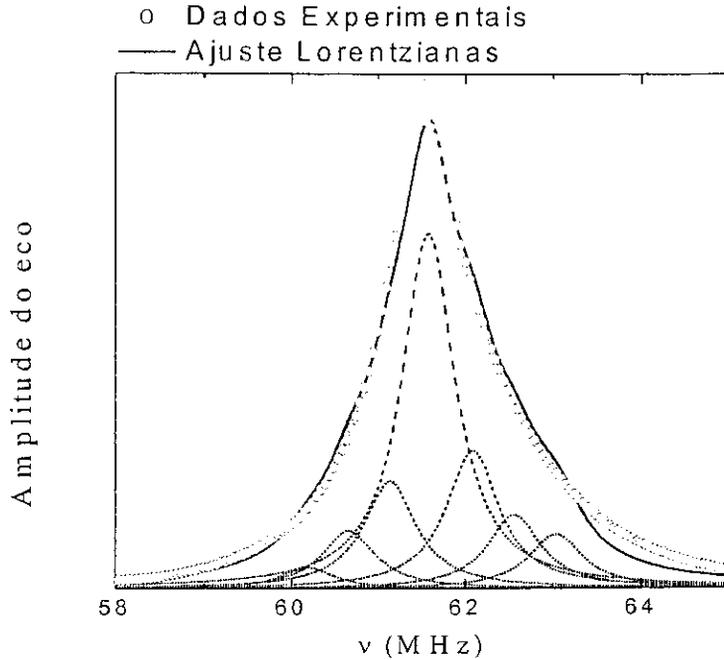


Figura 5.1 Os pontos representam dados experimentais do Espectro do ^{59}Co obtido da Figura 4.17a. A linha representa o ajuste da soma de sete lorentzianas usando os valores da largura de linha do resultado experimental para o ^{59}Co .

Observamos que nas oscilações da amplitude do eco de spins apresentados nas figuras 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13 que correspondem ao do ^{27}Al existe uma certa defasagem entre os valores de separação entre os pulsos de $10\mu\text{s}$ até $30\mu\text{s}$. Este comportamento foi observado no trabalho feito por Sobral et al. [15], no qual os autores fazem um tratamento teórico das oscilações da amplitude do eco de spin para diferentes valores de spins devido à interação quadrupolar. Neste trabalho [15], o gradiente de campo elétrico foi considerado com distribuição axial no eixo z (quando $\eta = 0$) e para gradiente de campo elétrico sem distribuição axial (quando $\eta \neq 0$), mostrando uma defasagem quando resultados de ambos casos são comparados, apresentados na página 70, fig 5.2.5 da ref [15]. O que também

acontece de modo similar com nossos resultados.

No nosso resultado teórico supomos um gradiente com simetria axial. Quando comparamos os nossos resultados teóricos com os resultados das medidas experimentais observamos uma defasagem. A presença deste tipo de defasagem nas oscilações da amplitude do eco de spins pode ser atribuída à assimetria do gradiente de campo elétrico que justificaria este comportamento nas medidas feitas para o ^{27}Al , então o parâmetro de assimetria neste caso $\eta \neq 0$. No caso do ^{59}Co , não se observou este comportamento de defasagem, mas por enquanto, o número de oscilações geradas pelo modelo teórico correspondem com as oscilações medidas experimentalmente apresentadas nas figuras 4.19, 4.20 e 4.21. Portanto podemos associar com um valor do parâmetro de assimetria para o ^{59}Co , $\eta = 0$ ou muito próximo a zero.

Observamos a variação das oscilações com respeito ao valor da intensidade de campo magnético (B_1) aplicado na amostra. Vemos que para as medidas feitas no ^{27}Al as oscilações não estão bem definidas ou não possuem oscilações regulares. Para valores baixos de atenuação, por exemplo 5 dB e 20 dB, observamos este comportamento tanto nos resultados teóricos quanto nos experimentais. Contudo, para valores entre 35 dB e 50 dB, podemos notar um comportamento mais regular onde as oscilações têm uma melhor definição. Resumindo, quanto maior a intensidade de R.F., mais irregulares são as oscilações e quanto menor a intensidade de R.F., mais regulares serão as oscilações. Para o caso do ^{59}Co , não foi observado grandes alterações, em função da atenuação, pois o número de oscilações e a forma delas é aproximadamente mesmo no processo do resultado teórico como no resultado das medidas experimentais.

O modelo teórico também foi utilizado para simular oscilações de amplitude do eco de spins em função do tempo de separação dos pulsos em resultados experimentais obtidos por Dumelow e colaboradores [7], nestas simulações foram considerados parâmetros físicos do alumínio apresentados na Tabela 3 para valores de frequências de 49MHz, 52MHz, 59MHz, 62MHz e 63MHz.

Resumindo podemos afirmar que:

- 1) O modelo teórico proposto neste presente trabalho, permite simular as oscilações

da amplitude do eco de spin em função da separação dos pulsos e da potência de R.F. aplicada na amostra.

2) Os valores do gradiente de campo elétrico considerados na obtenção dos resultados teóricos, encontram-se numa faixa aceitável considerada por outros autores [16].[29]; embora não tenhamos valores exatos para serem comparados, podemos considerar estes resultados como satisfatórios porque reproduzem o comportamento das oscilações da amplitude do eco com os resultados experimentais obtidos experimentalmente. Além disso, o procedimento utilizando a largura de linha confirmamos as nossas observações.

3) A defasagem observada ao comparar os resultados teóricos com as medidas experimentais são atribuídas ao parâmetro de assimetria, que é uma função do gradiente de campo elétrico, para o caso do ^{27}Al . Para o caso do ^{59}Co não se observou este fenômeno.

4) A dependência das oscilações com a intensidade de campo magnético (B_1) do modelo teórico reproduz qualitativamente o efeito da potência de R.F. aplicadas nas amostras das medidas experimentais.

No processo teórico foi utilizado o tratamento de função de onda utilizando propriedades quânticas, para obter os valores medios do momento magnético. Uma sugestão para trabalhos futuros seria fazer um estudo para operadores não diagonais, pois a dependência temporal do operador hamiltoniano num sistema de referencial girante aparece nas componentes não diagonais e utilizar um processo de discretização do tempo. Seria importante continuar este estudo considerando que o hamiltoniano permita descrever interações entre spins utilizando as definições de matriz densidade.

O presente estudo confirma a enorme potencialidade da técnica de RMN para o estudo das interações hiperfinas em sistemas magnéticos. Para dar continuidade ao presente trabalho poderiam se estudar e conhecer aqueles núcleos que apresentam simetria axial do gradiente de campo elétrico, programando uma série de medidas sistemáticas em compostos com elementos de intêresse tecnológico.

Uma outra sugestão seria fazer medidas de oscilações de amplitude de eco de spins em paredes e domínios, e também para situações nas quais os compostos são dopados com impurezas. Elementos de núcleos com valores de spins inteiros também deveriam

ser investigados.

Bibliografia

- [1] BLOCH, F., HANSEN, W.W., PACKARD, M., *Physical Review* Vol. 70, (1946).474
- [2] PURCELL, E.M., TORREY, H.C., POUND, R.V.. *ibid* Vol. 69, (1946),37
- [3] ABE, H., YASUOKA, H. AND HIRAI, A., *J. Phys. Soc. Jap* Vol. 21,No.1 (1966).77-89
- [4] STEARNS, M.B., *Physical Review* Vol. 162,No.2 (1967),496-509
- [5] PANDEY, L., KOTECHA, M. AND HUGHES, D.G., *Solid state nuclear magnetic Resonance* Vol. 16, (2000),261-269
- [6] KAPLAN, N., DORMANN, E., BUSCHOW, K.H.J. AND LEBENBAUM, D., *Physical Review B* Vol. 7,No.1 (1973),40-49
- [7] DUMELOW, T., RIEDI, P.C., ABELL, J.S. AND PRAKASH, O., *J. Phys. F* 18 (1988) 307-322
- [8] DORMANN, E., DRESSEL, U., KROPP, H. AND BUSCHOW, K.H.J., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Vol. 45,(1984),207-218
- [9] BOWDEN, G.J., CADOGAN, J.M., FAIRBAIRN, W.M. AND GRIFFIN, D.A., *J. Phys F* Vol. 13(1983),191-205
- [10] DEGANI, J. AND KAPLAN, N., *Physical Review B* Vol. 7,No.5 (1973),2132-2135
- [11] OLIVEIRA, I.S. AND GUIMARÃES, A.P., *Journal de Physique* Col. C8. Sup.n°12,Tome 49, (1988),371

- [12] TAYLOR, K.N.R. AND CHRISTOPHER, J.T., *J. Phys. C* Vol. 2,Ser.2 (1969),2237-2245
- [13] CANNON,J.A.; RAJ,K.; BUDNICK,J.I.; AND WANG,I., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 3 (1976) 255-259
- [14] BARATA, A.C., *Ressonancia e relaxação nuclear no GdCo₂* , Tese de Doutorado. CBPF (1988)
- [15] SOBRAL, R.R.. *Cálculo numérico da amplitude de eco de spins en RMN pulsada: Efeitos da interação quadrupolar*, Tese de Mestrado, CBPF (1986)
- [16] GUIMARAES, A.P.,*Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, Jhon Wiley and Sons, INC. (1998)
- [17] MCCAUSLAND M.A.H. AND MACKENZIE I.S.,*Nuclear Magnetic Resonance in Rare Earth Metals*, Advances in Physics Vol.28.No.3 (1979),305-456
- [18] SLITCHER C.P.,*Principles of Magnetic Resonance*, Third Enlarged and Updated Edition, Springer-Verlag (1990)
- [19] JONES, J.A., MOSCA, M., *Journal of Chemical Physics* Vol. 109,Nro. 5 (1998).1648-1653
- [20] GERSHENFELD, N.A., CHUANG I.L., *Science* Vol. 275, (1997),350-355
- [21] JONES, J.A., MOSCA, M.,HANSEN R.H., *Nature* Vol. 393, (1998),344-346
- [22] PANDEY, L., TOWTA, S. AND HUGHES, D.G., *J. Chem. Phys* Vol. 85,No.12 (1986),6923-6924
- [23] SCHECK FLORIAN A.,*Mechanics*, Second Edition, Springer-Verlag (1994)
- [24] BECKER ROBERT A.,*Introduction to Theoretical Mechanics*, McGraw-Hill (1954)
- [25] SAKURAI J.J.,*Modern Quantum Mechanics*, Revised Edition, Addison-Wesley (1994)

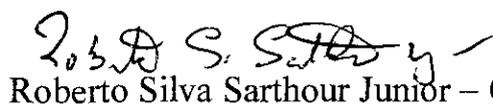
- [26] CLARK, G.L., *Applied X-Rays* Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1955.
- [27] DORMANN, E., *Handbook on physics and chemistry of rare earths - NMR in intermetallic compounds* Vol. 14, Nro. 94 (1991), 63-162
- [28] VANONI, W., *Ressonância Paramagnética eletrônica dos compostos intermetálicos $GdAl_2$ e $GdCo_2$* , Tese de Mestrado, CBPF (1978)
- [29] JESUS, V.L. DE BASTOS., *Estudo De Compostos Intermetálicos Da Serie Gd-Ni Por Ressonancia Magnetica Nuclear*. Tese de Mestrado. CBPF (1996)

**“ESTUDO DAS OSCILAÇÕES NA AMPLITUDE DO
ECO DE SPINS NO ^{27}Al E ^{59}Co EM GdAl_2 E GdCo_2 EM
FUNÇÃO DA POTÊNCIA DE RADIOFREQUÊNCIA”**

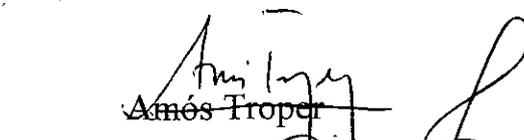
Ruben Aucaise Estrada

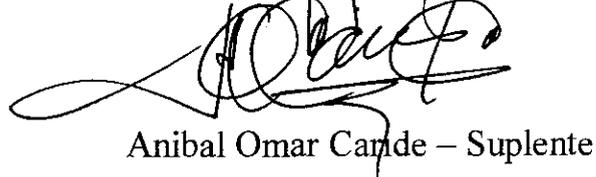
Tese de Mestrado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Ministério da Ciência e Tecnologia fazendo parte da banca examinadora os seguintes professores:


Ivan dos Santos Oliveira Junior - Presidente


Roberto Silva Sarthour Junior – Co-orientador


Tito José Bonagamba


Amós Troper


Anibal Omar Carde – Suplente

Rio de Janeiro, 28 de julho de 2003