

José Roberto Tozoni

Estudo de materiais magnéticos utilizando-se
RMN em campo zero

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

São Carlos

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e informação IFSC/USP

Tozoni, José Roberto

Estudo de materiais magnéticos utilizando-se RMN em campo zero/ José Roberto Tozoni; orientador prof. Dr. Tito José Bonagamba – São Carlos, 2009.

221 p.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Física – Área de concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. RMN em campo zero. 2. Múltiplos ecos. 3. Oscilação quadrupolar. 4. Manganitas. 5. Magneto Resistência Colossal. I. Título.



FOLHA DE APROVAÇÃO

José Roberto Tozoni

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências. Área de Concentração: Física Aplicada.

Aprovado em: 29/05/2009

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Tito José Bonagamba

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Tito J. Bonagamba Sr

Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim

Instituição: IF/USP

Assinatura

Renato de Figueiredo Jardim

Prof. Dr. Alberto Passos Guimarães Filho

Instituição: CBPF

Assinatura

Alberto Passos Guimarães Filho

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira

Instituição: UFCar

Assinatura

Adilson Jesus Aparecido de Oliveira

Prof. Dr. Mário de Souza Reis Filho

Instituição: UA

Assinatura

Mário de Souza Reis Filho

À Jô e ao João Victor, os meus grandes incentivadores.

Agradecimentos

Primeiramente à **Deus** por ter me criado para progredir e ser feliz, a **Jesus** pelo Evangelho e apoio em todas as horas, aos meus pais **Francisco e Maria Zilma** pelo seu amor e por terem me dado a oportunidade de reencarnar e vivenciar novas experiências, à minha esposa **Josaine** pelo seu amor, pelo seu apoio, pela sua amizade e pela sua compreensão, ao meu filho **João Victor** meu grande incentivador e aos meus **Amigos Invisíveis** que com a sua amizade sincera e apoio me ajudaram a realizar este trabalho.

Ao meu orientador e amigo **Prof. Dr. Tito José Bonagamba**, pela oportunidade concedida, por sua confiança, pela orientação segura, por compartilhar as suas experiências de vida acadêmica e em RMN, pelas discussões e correções tão enriquecedoras e sábias, pela amizade compartilhada, pela sua coragem de abrir novas áreas de pesquisa e pelo seu trabalho incansável no desenvolvimento da infraestrutura, permitindo que nós alunos tenhamos um excelente laboratório para realizarmos as nossas pesquisas.

Ao meu amigo **Guilherme Zampronio Alves** pelo seu empenho em desenvolver a automatização do primeiro espectrômetro de RMN em campo zero utilizado neste trabalho de doutorado.

Ao meu amigo **Dr. Ruben Aucçaise Estrada** por compartilhar a sua experiência em RMN em campo zero, pelas amostras de $GdAl_2$ e pelos artigos que me permitiram iniciar este trabalho de doutorado.

Ao meu amigo **Prof. Dr. Jair Carlos C. de Freitas** por compartilhar a sua experiência em manganitas e RMN e pelas amostras que me permitiram iniciar o estudo das manganitas via RMN em campo zero.

À **Profa. Dra. Márcia Escote** e ao **Prof. Dr. Renato F. Jardim** por compartilharem as suas experiências em manganitas e pelas amostras que me permitiram finalizar este trabalho.

Ao meu amigo **Marcos José Semenzato** e ao **Prof. Dr. José Pedro Andreetta** pelas amostras de manganita por fusão a laser.

Ao meu amigo **Prof. Dr. João Teles de Carvalho Neto** por compartilhar a sua experiência em RMN e pela sua amizade.

Ao meu amigo **Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo** por compartilhar a sua experiência em RMN e pela sua amizade.

Ao meu amigo **Prof. Dr. Ivan S. de Oliveira** por compartilhar a sua experiência em materiais magnéticos e RMN em campo zero e por me apresentar á cidade do Rio de Janeiro.

Ao **Prof. Dr. Alberto Passos Guimarães** por compartilhar a sua experiência em materiais magnéticos, RMN em campo zero e pelos livros sobre Magnetismo e RMN.

Ao **Prof. Dr. Mário de Souza Reis Junior** por compartilhar a sua experiência em materiais magnéticos, RMN em campo zero e pelas amostras de PrNiCo.

Ao meu amigo **Prof. Dr. Stanislaw M. Dubiel** por compartilhar a sua experiência em materiais magnéticos e pelas amostras de FeV.

Ao meu amigo **Rodrigo de Oliveira Silva** pela amizade e pela ajuda no processamento dos espectros via transformada de Fourier do $GdAl_2$.

Ao meu amigo **Daniel Cezar Braz** pela amizade e pela ajuda no processamento dos espectros via transformada de Fourier do $GdAl_2$.

À minha amiga **Profa. Dra. Leni Akcelrud** pela amizade, por compartilhar da sua experiência em polímeros eletroluminescentes, pelas amostras de polímeros eletro e fotoluminescentes que me abriram as portas para a pesquisa destes materiais, e pelo auxílio na confecção dos artigos e da patente de invenção.

À minha amiga **Profa. Dra. Teresa D. Z. Atvars** pela amizade, por compartilhar da sua experiência em polímeros eletroluminescentes e pelo auxílio na confecção dos artigos e da patente.

Ao meu amigo **Prof. Dr. Francisco E. G. Guimarães** pela amizade, por compartilhar da sua experiência em fotofísica de polímeros eletroluminescentes e pelo auxílio na confecção dos artigos e da patente.

Ao meu amigo **Prof. Dr. Alexandre Marletta** pela amizade, por compartilhar da sua experiência em polímeros eletroluminescentes e pelo auxílio na confecção do artigo sobre Luz polarizada.

Aos **Funcionários da Agência USP de Inovação** pelo profissionalismo e entusiasmo na confecção e submissão da patente.

Aos meus amigos do Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução: **André Luiz B. Bathista e Silva, André Souza, Arthur Gustavo de Araujo Ferreira, Bruno Barbagallo Fonseca, Gregório Couto Faria, Marcel N. d'Euridice, Marcello Cappelli e Mariane Andreetta**, por terem me auxiliado com as suas discussões, sugestões e pela amizade.

Aos meus amigos e técnicos responsáveis pelo bom funcionamento do Laboratório: **Aparecido D. F. Amorim, Edson Luiz G. Vidoto, João Gomes da Silva e Odir Adolfo Canevarollo** que contribuíram muito para este trabalho. À secretária: **Nilzelí A. Nery** pela atenção e auxílio na resolução dos problemas administrativos.

Aos **Funcionários do IFSC** pelo profissionalismo e aos **Professores do IFSC** pelas discussões e pelas aulas repletas de sabedoria e entusiasmo.

A todos os pesquisadores que contribuíram para a ciência em todas as épocas da humanidade e que tornaram possível a realização deste trabalho.

Finalmente agradeço aos órgãos financiadores deste projeto: **CNPq, FAPESP, CAPES, IMMP e FINEP**.

Sumário

1	Introdução.....	21
2	Interações hiperfinas.....	28
2.1	Introdução.....	28
2.2	Interações eletrostáticas.....	30
2.3	Interações dipolares magnéticas.....	36
2.4	Contribuição do Spin eletrônico para o Campo Magnético Hiperfino.....	40
2.5	Contribuição orbital para o campo magnético hiperfino.....	44
2.6	Contribuição para o B_{hf} no íon livre.....	49
2.7	Campos hiperfinos em metais.....	50
2.7.1	Interações intra-iônicas em metais.....	50
2.7.2	Interações magnéticas extra-iônicas.....	51
2.8	Campos hiperfinos observados experimentalmente.....	55
2.9	O deslocamento de <i>Knight</i>	56
2.10	Interações eletrostáticas em metais.....	58
2.11	Interações eletrostáticas e magnéticas combinadas.....	59
2.12	Efeitos cooperativos e ferromagnetismo.....	61
3	RMN em campo zero ou RMN com campo interno.....	62
3.1	Introdução.....	62
3.2	Ressonância em um sistema de dois spins acoplados.....	65
3.3	Fator de amplificação: nos domínios e nas paredes dos domínios.....	73
4	Efeitos do acoplamento quadrupolar em RMN.....	79
4.1	Introdução.....	79
4.2	Resposta do sistema de spins quadrupolares no domínio da frequência.....	81
4.3	Níveis de energia e o espectro de RMN.....	84

4.4	Resposta do sistema no domínio do tempo.....	90
4.5	Sequência de um pulso.....	91
4.6	Significado dos elementos de matriz de $\rho(t_1)$	94
4.7	Intensidade da linha espectral e as condições de excitação.....	96
4.8	Sequência de dois pulsos de RF.....	98
4.9	Origem dos múltiplos ecos em RMN em campo zero.....	104
4.10	Oscilações Quadrupolares.....	110
4.11	Seleção de coerências.....	113
5	Resultados GdAl ₂	117
5.1	Introdução.....	117
5.2	Materiais e Métodos.....	125
5.3	Observação de Múltiplos ecos versus duração do pulso.....	126
5.4	Espectros de ²⁷ Al obtidos com apenas um pulso de RF.....	128
5.5	Espectros de ²⁷ Al obtidos com a sequência de eco de <i>Hahn</i>	130
5.6	Espectros de RMNz de ²⁷ Al com a aplicação de um campo externo.....	136
5.7	Oscilações quadrupolares do ²⁷ Al.....	144
5.8	Seleção de coerências.....	148
5.9	Conclusões resultados GdAl ₂	151
6	Manganitas (revisão).....	153
6.1	Introdução.....	153
6.2	Estrutura cristalina.....	163
6.3	Desdobramento de campo cristalino e o modelo da Dupla Troca.....	165
6.4	Equilíbrio de cargas em manganitas de La _{0,7} Sr _{0,3} MnO _{3+δ} e/ou La _{0,7} Ca _{0,3} MnO _{3+δ}	168
6.5	Diagrama de fases e propriedades magnéticas e de transporte elétrico.....	168
6.6	Síntese dos óxidos dos óxidos de manganês ou manganitas de valência mista.....	170

6.7	RMN em manganitas de valência mista.....	171
7	Resultados experimentais Manganitas.....	179
7.1	Objetivos e resultados.....	179
7.2	Espectros de RMNz de ^{139}La e ^{55}Mn de manganitas de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO) $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LCMO) e $\text{La}_{0,7}(\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})_{0,3}\text{MnO}_3$ (LCSMO) sintetizadas pelo método sol gel.....	180
7.3	Oscilações quadrupolares dos núcleos de ^{139}La e ^{55}Mn de manganitas de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO) $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LCMO) e $\text{La}_{0,7}(\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})_{0,3}\text{MnO}_3$ (LCSMO) sintetizadas pelo método sol gel.....	188
7.4	Oscilações quadrupolares dos núcleos de ^{139}La e ^{55}Mn nas manganitas LCMO...	189
7.5	Oscilações quadrupolares dos núcleos de ^{139}La e ^{55}Mn nas manganitas LSMO...	195
7.6	Oscilações quadrupolares dos núcleos de ^{139}La e ^{55}Mn nas manganitas LCSMO.	199
7.7	Oscilações quadrupolares dos núcleos de ^{139}La e ^{55}Mn nas manganitas LCSMO em função da aplicação de um pequeno campo magnético externo.....	200
7.8	Conclusões resultados manganitas.....	202
8	Conclusões.....	205
	Referências.....	207
	Apêndice 1- Perspectivas futuras.....	220
	Apêndice 2- Artigos.....	221

Resumo

TOZONI, J. R. **Estudo de materiais magnéticos utilizando-se RMN em campo zero**. 2009, 221 p. Tese (Doutorado)- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

A ênfase deste trabalho foi a aplicação da técnica de RMN em campo zero para a obtenção do acoplamento quadrupolar e dos espectros de RMN em banda larga dos núcleos de ^{27}Al (amostra GdAl_2), ^{139}La e ^{55}Mn (amostras de Manganita), à temperatura de 4,2 K. O objetivo do trabalho foi obter resultados confiáveis tanto em relação aos espectros quanto aos valores dos acoplamentos quadrupolares das amostras de GdAl_2 e de Manganitas, e utilizar estes resultados para auxiliar a entender e a determinar algumas das propriedades físicas destes materiais (no caso do GdAl_2 o comportamento tipo *Spin-Glass* e o efeito Magnetocalórico, no caso das Manganitas a Magnetoresistência Colossal). Para se determinar o valor do acoplamento quadrupolar utilizou-se a técnica de medida das oscilações quadrupolares. Os espectros de RMN, em banda larga, foram obtidos utilizando-se a técnica de eco de *Hahn* variando-se a frequência de excitação em uma faixa de 5 a 500 MHz. A maior sensibilidade do equipamento montado em nosso laboratório permitiu que se observassem os múltiplos ecos devidos à interação quadrupolar. Consequentemente, estes ecos permitiram a obtenção de espectros de RMNz de ^{27}Al com alta resolução e a medida do valor do acoplamento quadrupolar diretamente do espectro. Também foi mostrado que os múltiplos ecos do ^{27}Al são originados em regiões diferentes da amostra. Os resultados dos experimentos de oscilação quadrupolar em amostras de Manganitas permitiram que se observassem vários valores de acoplamento quadrupolar, que podem ser devido à desordem da estrutura cristalina dos octaedros de MnO_6 ou à variação angular do ângulo entre o campo magnético hiperfino e a o eixo de fácil magnetização. Também foi mostrado que os valores de acoplamento quadrupolar mudam em função do elemento dopante utilizado. A aplicação do campo externo diminui a distribuição de acoplamento quadrupolar, mostrando que a aplicação do campo magnético externo causa mudanças ou na rede cristalina e/ou na orientação do campo magnético hiperfino e, conseqüentemente, sobre as propriedades físicas das Manganitas. A comparação entre os espectros de ^{139}La e ^{55}Mn das diferentes amostras de Manganita mostrou a coexistência de fases magnéticas. Estes resultados mostram que a técnica de RMNz é uma excelente ferramenta para se determinar o estado magnético fundamental dos materiais magnéticos e as mudanças na estrutura cristalina através da observação do acoplamento quadrupolar.

Palavras-chave: RMN em campo zero. Múltiplos ecos. Oscilação quadrupolar. GdAl_2 . Manganitas. Magnetoresistência Colossal.

Abstract

TOZONI, J. R. **Study of magnetic materials using zero-field NMR**. 2009, 221 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

The emphasis of this work was the application of zero-field NMR technique to obtain the quadrupole coupling and NMR broadband spectra of the nuclei ^{27}Al (GdAl_2 sample), ^{139}La and ^{55}Mn (Manganites samples), at 4.2 K. The objective was to obtain reliable results for both spectra and quadrupole coupling values of samples GdAl_2 and Manganites, and use these results to help understand and determine some of the physical properties of these materials (for GdAl_2 the Spin-Glass type behavior and the Magnetocaloric effect and for Manganites the Colossal Magnetoresistance effect). To determine the value of the quadrupole coupling it was used the quadrupole oscillations technique. The NMR broadband spectra were obtained using the Hahn echo technique, in the frequency excitation range 5 to 500 MHz. The greater sensitivity of the equipment allowed observing multiples echoes due to quadrupole interaction, these echoes allowed to obtain spectra of zero field RMN of ^{27}Al with high resolution and measure the value of the quadrupole coupling directly from the spectrum. It was also shown that the ^{27}Al multiple echoes are generated in different regions of the sample. The quadrupole oscillation experiments results on Manganite samples have obtained several values of quadrupole coupling, indicating that the Manganites Ferromagnetic Metallic Phase present high degree of disorder or, in the crystalline structures or in the hyperfine magnetic field direction. It was shown that the change in the value of the quadrupole coupling depends on the dopant used in the Manganites composition. The results of the quadrupole oscillations with application of an external magnetic field showed that the degree of disorder decreases due to the external magnetic field, showing the influence of the external magnetic field on the crystal network and/or in the hyperfine magnetic field direction, and consequently of some Manganites physical properties. The comparison between the spectra of ^{139}La and ^{55}Mn of the different Manganite samples shows the coexistence of different magnetic phases. These results showing that the technique of zero-field NMR is excellent to determine the fundamental magnetic state of the magnetic materials and observe changes in the crystal structure by the observation of the quadrupole coupling.

Keywords: Zero-field NMR. Multiples echoes. Quadrupole oscillation. GdAl_2 . Manganites. Colossal Magnetoresistance.

Lista de siglas e abreviaturas

FID - *Free Induction Decay*

IFSC - Instituto de Física de São Carlos

MAS - *Magic Angle Spinning*

RF - Radiofrequência

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

RMNz - Ressonância Magnética Nuclear em campo zero

RMNCI - Ressonância Magnética Nuclear com Campo Interno

RFN - Ressonância Ferromagnética Nuclear

SEP - Sistema de Eixos Principais

HTSC - *High-Temperature Cuprate Superconductor*

MRC - Magnetoresistência Colossal

DT - Dupla Troca

ST - Super Troca

RKKY - *Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida*

FMM – Ferromagnético metálico

FMI – Ferromagnético isolante

Lista de figuras

Figura 1-	Densidade de corrente $J(\vec{r})$ no ponto \vec{r}' , em uma região limitada no espaço, dando origem a um potencial vetor no ponto P , de coordenada \vec{r} ³	37
Figura 2-	Momento magnético nuclear μ_l cria um potencial vetor $A(r)$ no ponto P , de coordenada r , em que há uma densidade de corrente orbital $J(r)$	44
Figura 3-	Mecanismo de amplificação do campo de RF B_1 dentro do domínio; o momento magnético é deslocado por um ângulo θ , e a componente transversal do campo B_{hf}^\perp aplicado torna-se muito maior do que B_1 ³	74
Figura 4-	Amplificação nas paredes dos domínios: o campo de RF B_1 desloca as paredes, e o momento magnético M dos átomos move-se, levando ao aparecimento de grandes componentes transversais do campo hiperfino ($\propto \Delta M$) que agem sobre os núcleos ³	75
Figura 5-	Oscilação quadrupolar do núcleo de ^{27}Al na frequência de 48.95 MHz, na amostra de GdAl_2 . a) intensidade do eco versus o tempo ao eco, mostrando as oscilações causadas pela interação quadrupolar (preto) e oscilação quadrupolar, subtraído o decaimento exponencial (vermelho), b) transformada de Fourier da oscilação quadrupolar, subtraído o decaimento exponencial, mostrando os quatro múltiplos da frequência do acoplamento quadrupolar previstos por Abe et al ⁸	80
Figura 6-	Níveis de energia para um sistema de spin $I = 3/2$. Estado (a) monocristal sem campo B_0 , estado (b) na presença de um campo B_0 , estado (c) incluindo os efeitos da interação quadrupolar de primeira ordem e (d) incluindo os efeitos da interação quadrupolar de segunda ordem. Os espectros correspondentes estão mostrados em (b'), (c') e (d'), respectivamente.....	84
Figura 7-	Espectro de RMN esperado para uma amostra monocristalina formada por núcleos com spin $I = 5/2$ e tendo como interação dominante $H_Q^{(1)}$	88
Figura 8-	Matriz densidade no final de um pulso de RF na direção X para um spin $I = 5/2$. São mostradas também as pQ coerências, a diagonal principal possui valores reais, enquanto que a diagonal secundária contém valores imaginários puros. Os outros elementos de matriz são valores complexos. A matriz é hermitiana.....	95
Figura 9-	Múltiplos ecos do ^{27}Al ($I = 5/2$) originados pela sequência de eco de Hahn ¹⁴ aplicada a uma amostra policristalina de GdAl_2 , sem a aplicação de um campo externo na temperatura de 4,2 K.....	99
Figura 10-	Sequência de dois pulsos mostrando a matriz densidade para os 4 períodos.....	108
Figura 11-	Célula unitária de GdAl_2 e os planos de magnetização no tetraedro de alumínio.....	117
Figura 12-	Dependência angular das frequências de RMNz para diferentes direções de magnetização e para os diferentes sítios do ^{27}Al na amostra de GdAl_2 em 4,2 K. O ângulo θ fornece a variação da direção da magnetização no plano $\langle 110 \rangle$ ³¹	121
Figura 13-	Alguns espectros de RMN em campo zero do ^{27}Al na amostra de GdAl_2 reportados nos últimos 40 anos ^{20-22,29,83}	122

Figura 14-	Espectros de ^{27}Al na amostra de GdAl_2 calculados por <i>Bauer e Dormann</i> ³¹ em função da potência de RF para sinais originados nas paredes dos domínios na temperatura de 4,2 K.....	123
Figura 15-	Módulo dos múltiplos ecos originados pela sequência de eco de <i>Hahn</i> ¹⁴ , para o primeiro máximo do espectro de RMN do ^{27}Al ($f = 48.95$ MHz) da amostra policristalina de GdAl_2 , em função da duração dos pulsos. Neste experimento utilizou-se a mesma duração para os pulsos 1 e 2, as figuras mostram a região de aquisição do sinal logo após o segundo pulso de RF.....	127
Figura 16-	Parte real dos vários FIDs, gerados em cada passo de frequência e o espectro do núcleo ^{27}Al da amostra policristalina de GdAl_2 . O espectro em vermelho foi obtido através das TF dos FIDs e o espectro em preto através do módulo das integrais das partes reais e imaginárias dos FIDs.....	130
Figura 17-	Espectros obtidos a partir do processamento dos FIDs (acima) e dos primeiros ecos (abaixo), adquiridos com pulsos de RF de 0,5 μs . Nota-se que o espectro originado do FID apresenta dois picos adicionais de menor intensidade centrados em 43,9 MHz, que não foi relatado na literatura, e outro em 53,7 MHz.....	131
Figura 18-	Espectros de RMN em campo zero de ^{27}Al . Gerado a partir do módulo da integral da parte real e imaginária do primeiro eco (preto), a partir do módulo da integral da parte real e imaginária do FID (vermelho), apenas pelo módulo da integral da parte real e imaginária do centro do primeiro eco (verde) e pela soma dos espectros gerados a partir do módulo da integral da parte real e imaginária do FID e do módulo da integral da parte real e imaginária do centro do primeiro eco (azul). As Figuras 8 (b) e (c) mostram a expansão das regiões em torno dos dois máximos.....	132
Figura 19-	Coluna da esquerda (espectros obtidos a partir do processamento dos FIDs, dos primeiros, dos segundos e dos terceiros ecos com $P_w = 1,2$ μs), coluna da direita (FIDs, primeiros, segundos e terceiros ecos).....	133
Figura 20-	Região espectral do segundo máximo principal, mostrando as diferenças entre os valores de acoplamento quadrupolar apresentadas pelos vários espectros.....	135
Figura 21-	Espectros RMNz de ^{27}Al sem e com aplicação de campo magnético externo. (a) Espectros obtidos a partir do processamento dos FIDs, (preto) sem campo, (vermelho) com aplicação de campo magnético obtido a partir da aproximação do reservatório de hélio líquido, em que a sonda estava mergulhada, do magneto supercondutor de 2 T, (verde) com campo magnético obtido a partir de dois pedaços de imã permanente em colocados em volta da bobina de RF. (b) Expansão da região espectral do primeiro máximo. (c) Expansão da região espectral da parte central do espectro. (d) Expansão da região espectral do segundo máximo.....	137
Figura 22-	Espectros RMNz de ^{27}Al sem e com aplicação de campo magnético externo. (a) Espectros obtidos a partir do processamento dos primeiros ecos (Eco1), (preto) sem campo, (vermelho) com aplicação de campo magnético obtido a partir da aproximação do reservatório de hélio líquido, em que a sonda estava mergulhada, do magneto supercondutor de 2 T, (verde) com campo magnético obtido a partir de dois pedaços de imã permanente em colocados em volta da bobina de RF. (b) Expansão da região espectral do primeiro máximo. (c) Expansão da região espectral da parte central do espectro. (d) Expansão da região espectral do segundo máximo.....	138
Figura 23-	Espectros RMNz de ^{27}Al sem e com aplicação de campo magnético externo. (a) Espectros obtidos a partir do processamento dos segundos ecos (Eco2), (preto) sem campo, (vermelho) com aplicação de campo magnético obtido a partir da aproximação do reservatório de hélio líquido, em que a sonda estava mergulhada, do magneto supercondutor de 2 T, (verde) com campo magnético obtido a partir de dois pedaços de imã permanente em colocados em volta da bobina de RF. (b) Expansão da região espectral do primeiro máximo. (c) Expansão da região espectral da parte central do espectro. (d) Expansão da região espectral do segundo máximo.....	139

Figura 24-	Espectros RMNz de ^{27}Al sem e com aplicação de campo magnético externo. (a) Espectros obtidos a partir do processamento dos terceiros ecos (Eco3), (preto) sem campo, (vermelho) com aplicação de campo magnético obtido a partir da aproximação do reservatório de hélio líquido, em que a sonda estava mergulhada, do magneto supercondutor de 2 T, (verde) com campo magnético obtido a partir de dois pedaços de imã permanente em colocados em volta da bobina de RF. (b) Expansão da região espectral do primeiro máximo. (c) Expansão da região espectral da parte central do espectro. (d) Expansão da região espectral do segundo máximo.....	140
Figura 25-	(a) Dependência angular das frequências de RMNz para diferentes direções de magnetização e para os diferentes sítios do ^{27}Al na amostra de GdAl_2 em $4,2\text{ K}^{31}$, na mesma figura são mostrados os espectros adquiridos a partir dos FIDs, primeiros, segundos e terceiros ecos. (b) apresenta as mesmas informações da Figura 25 (a) destacando as regiões cristalográficas da amostra responsáveis pelos espectros e pelos diferentes ecos. (c) Célula unitária do GdAl_2 e planos de magnetização no tetraedro de alumínio.....	142
Figura 26-	Oscilações quadrupolares e TF, primeiros ecos, frequência de 48,95 MHz.....	145
Figura 27-	Oscilações quadrupolares e TF, segundos ecos, frequência de 48,95 MHz.....	145
Figura 28-	Oscilações quadrupolares e TF, terceiros ecos, frequência de 48,95 MHz.....	145
Figura 29-	Oscilações quadrupolares e TF, primeiros ecos, frequência de 62,1 MHz.....	146
Figura 30-	Oscilações quadrupolares e TF, segundos ecos, frequência de 62,1 MHz.....	147
Figura 31-	Oscilações quadrupolares e TF, terceiros ecos, frequência de 62,1 MHz.....	147
Figura 32-	Parte real das oscilações quadrupolares mostrando o decaimento exponencial (verde), primeiros ecos (preto) segundos ecos (vermelho).....	148
Figura 33-	Múltiplos ecos ^{27}Al na frequência de 48,95 MHz (sem seleção) e os ecos gerados utilizando seleção de coerências de ordem zero, um, dois, três, quatro e cinco.....	149
Figura 34-	Oscilações quadrupolares originadas a partir do experimento de eco de <i>Hahn</i> fazendo-se seleção das coerências de ordem 1 e 3, isto é, dos primeiros e dos terceiros ecos em 62,1 MHz.....	150
Figura 35-	(a) Espectro obtido a partir da seleção do quinto eco (preto), espectro obtido a partir do FID sem seleção (vermelho). (b) Dependência angular das frequências de RMNz para diferentes direções de magnetização e para os diferentes sítios do ^{27}Al na amostra de GdAl_2 em $4,2\text{ K}^{31}$, na mesma figura são mostrados os espectros adquiridos a partir dos quintos ecos.....	151
Figura 36-	(a) Resistividade, (b) Magnetoresistência em 0,3 T e (c) curva de magnetização da manganita composta por $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ ⁸⁷	154
Figura 37-	Diagrama esquemático do mecanismo de Dupla Troca. Os dois estados $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ e $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}$ são degenerados se os spins dos íons de manganês forem paralelos ⁷	156
Figura 38-	Alguns dos possíveis modos magnéticos para os cátions no sítio <i>B</i> na estrutura tipo perovskita, (círculos sólidos e abertos representam as duas sub redes antiferromagnéticas) ⁷	158
Figura 39-	(a) Ordenamento de cargas do Mn^{3+} e Mn^{4+} , (b) ordenamento dos orbitais d_z^2 do Mn^{3+} e (c) combinação de ordenamento de cargas e orbitais ⁷	162
Figura 40-	(a) célula cúbica da perovskita perfeita (b) distribuição dos 4 octaedros de MnO_6 em torno	

	do íon de La	163
Figura 41-	Células (a) romboédricas e (b) ortorrômbricas das manganitas de valência mista.....	163
Figura 42-	Ocupação dos níveis de energia para o Mn^{3+} e Mn^{4+} na coordenação octaédrica. O efeito de uma distorção tetragonal é diminuir a energia do Mn^{3+} por δ_{JT}	166
Figura 43-	Ilustração da sobreposição dos orbitais em um plano da estrutura tipo perovskita. O orbital d_{xy} (orbital t_{2g}) possui uma pequena sobreposição com os orbitais $2p$ dos oxigênios vizinhos, enquanto que nos orbitais d_x^2 e d_y^2 (orbitais e_g) a sobreposição com os orbitais p_x e p_y é forte formando uma banda σ^*	166
Figura 44-	Diagrama de fases da manganita de $La_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ para uma faixa grande de concentrações x . Estruturas cristalinas: ortorrômbrica com distorção JT (O^{\wedge}); ortorrômbrica (O); ortorrômbrica com ordenamento orbital ($O^{\wedge\wedge}$); romboédrica (R); tetragonal (T); monoclínica (Mc) e hexagonal (H). Estruturas magnéticas: paramagnética (PM-verde); ordenamento de curto alcance (<i>short range</i> - SR), <i>spin canted</i> (CA), antiferromagnético tipo A (AFM-amarelo); ferromagnética (FM- azul); separação de fases (<i>phase separated</i> -PS) e AFM tipo C. Estados eletrônicos: isolante (I -escuro) e metálico (M -claro) ⁹⁸	169
Figura 45-	Espectros de RMNz de ^{55}Mn em manganitas monocristalinas de $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$, com $x = 0,25$ (estado metálico), e $x = 0,15$ e $0,10$ (estados semicondutores) ¹⁰³	173
Figura 46-	(a) Espectros de ^{55}Mn e ^{139}La de uma manganita monocristalina composta por $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$; (b) Espectro de ^{55}Mn de manganita composta por $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ ¹⁰⁸ e (c) Espectro ^{55}Mn de manganitas compostas por $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$ para diversos valores de x em 4,2 K.....	175
Figura 47-	Momentos $g\mu_B S_j$ dos oito ^{55}Mn vizinhos mais próximos do núcleo de ^{139}La	176
Figura 48-	Espectros de RMNz de ^{139}La originados a partir dos primeiros e dos segundos ecos, (a) $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ primeiros ecos (preto), segundos ecos (vermelho); (b) $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ primeiros ecos (preto) segundos ecos (vermelho); (c) $La_{0,7}(Ca_{0,5}Sr_{0,5})_{0,3}MnO_3$ primeiros ecos (preto) segundos ecos (vermelho); (d) espectros formados pelos primeiros ecos $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ (azul), $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ (verde) e $La_{0,7}(Ca_{0,5}Sr_{0,5})_{0,3}MnO_3$ (azul); (e) espectros primeiros ecos, soma dos espectros de $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ e $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ (preto) e $La_{0,7}(Ca_{0,5}Sr_{0,5})_{0,3}MnO_3$ (vermelho).....	182
Figura 49-	Espectros de RMNz de ^{55}Mn originados a partir dos primeiros ecos (preto), segundos ecos (verde) terceiros ecos (azul) e dos FIDs (vermelho). (a) $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$; (b) $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$; (c) $La_{0,7}(Ca_{0,5}Sr_{0,5})_{0,3}MnO_3$	184
Figura 50-	Espectros de ^{55}Mn , obtidos a partir do primeiro eco, LCMO (preto), LSMO (vermelho) e LCSMO (verde), a figura inserida mostra os pequenos deslocamentos na frequência (~1 MHz) do pico principal em torno de ~400 MHz em função do tipo de dopante.....	186
Figura 51-	Espectros de ^{139}La e ^{55}Mn das manganitas LCMO, LSMO e LCSMO na região FM. a) LCMO, b) LSMO e c) LCMO, LSMO e LCSMO.....	187
Figura 52-	Intensidade da integral da parte real do eco em função do tempo ao eco, para a frequência de 397,0 MHz da manganita LCMO (preto), decaimento Lorentziano (vermelho) e oscilações quadrupolares resultantes da subtração do decaimento (verde).....	189
Figura 53-	Oscilações quadrupolares adquiridas nas frequências de 17,8; 19,4 e 21,6 MHz, referentes aos sítios de ^{139}La da manganita LCMO. A coluna da direita mostra as oscilações quadrupolares, parte real do eco (preto), parte imaginária do eco (vermelho), a coluna da direita mostra a Transformada de Fourier e os valores dos principais acoplamentos.....	190

Figura 54-	Oscilações quadrupolares adquiridas nas frequências de 368,3; 370,0; 381,7; e 387,8 MHz, referentes aos sítios de ^{55}Mn da manganita LCMO. A coluna da direita mostra as oscilações quadrupolares, parte real do eco (preto), parte imaginária do eco (vermelho), a coluna da direita mostra a Transformada de Fourier e os valores dos principais acoplamentos. Estas oscilações são referentes aos sítios de ^{55}Mn , que emitem sinal fora da região classificada como FMM.....	191
Figura 55-	Oscilações quadrupolares adquiridas nas frequências de 396,3; 397,0; 398,3; 399,3; e 402,5 MHz, referentes aos sítios de ^{55}Mn da manganita LCMO. A coluna da direita mostra as oscilações quadrupolares, parte real do eco (preto), parte imaginária do eco (vermelho), a coluna da direita mostra a Transformada de Fourier e os valores dos principais acoplamentos. Estas oscilações são referentes aos sítios de ^{55}Mn , que emitem sinal na região classificada como FMM.....	192
Figura 56-	Oscilações quadrupolares adquiridas nas frequências de 19,20; 21,10 e 23,20 MHz, referentes aos sítios de ^{139}La da manganita LSMO. A coluna da direita mostra as oscilações quadrupolares, parte real do eco (preto), parte imaginária do eco (vermelho), a coluna da direita mostra a Transformada de Fourier e os valores dos principais acoplamentos.....	196
Figura 57-	Oscilações quadrupolares adquiridas nas frequências de 396,3; 397,0; 398,3; 399,3; e 402,5 MHz, referentes aos sítios de ^{55}Mn da manganita LSMO. A coluna da direita mostra as oscilações quadrupolares, parte real do eco (preto), parte imaginária do eco (vermelho), a coluna da direita mostra a Transformada de Fourier e os valores dos principais acoplamentos. Estas oscilações são referentes aos sítios de ^{55}Mn , que emitem sinal na região classificada como FMM.....	197
Figura 58-	Oscilações quadrupolares adquiridas nas frequências de 397,3 e 398,0 MHz, referentes aos sítios de ^{55}Mn da manganita LCSMO. A coluna da direita mostra as oscilações quadrupolares, parte real do eco (preto), parte imaginária do eco (vermelho), a coluna da direita mostra a Transformada de Fourier e os valores dos principais acoplamentos quadrupolares. Estas oscilações são referentes aos sítios de ^{55}Mn , que emitem sinal na região classificada como FMM.....	199
Figura 59-	Figura 59- (a), (b) e (c) espectros de RMNz dos núcleos de ^{55}Mn com (preto) e sem (vermelho) a influência do campo magnético, (d) espectros de RMNz dos núcleos de ^{139}La com (preto) e sem (vermelho) a influência do campo, (e), (f) e (g) oscilações quadrupolares adquiridas sob a influência de um pequeno campo magnético inhomogêneo externo. A coluna da direita mostra as oscilações quadrupolares, parte real do eco (preto), parte imaginária do eco (vermelho), a coluna da direita mostra a Transformada de Fourier, com e sem o efeito do campo magnético, e os valores dos principais acoplamentos quadrupolares. Estas oscilações são referentes aos sítios de ^{55}Mn , que emitem sinal na região classificada como FMM.....	201
Figura 60-	Distorção <i>Jahn-Teller</i> do octaedro de MnO_6 parte superior, distorções da estrutura cristalina devido ao efeito <i>Jahn-Teller</i> parte inferior ¹¹⁸	203

Lista de tabelas

Tabela 1-	Valores de campos hiperfinos em tesla, medidos em baixa temperatura (4,2 K), valores calculados do campo do íon livre (B_{il}) e do campo de polarização (B_{pc}) ³	56
Tabela 2-	Valores de gradiente de campo elétrico V_{zz} (em 10^{20} V m ⁻²) de alguns núcleos em diferentes matrizes ³	59
Tabela 3-	Interações envolvidas nos quatro períodos da sequência de dois pulsos na condição estática.- $\omega_p I_x$ é o pulso de RF de fase x, $H_Q^{(1)}$ é a interação quadrupolar de primeira ordem, $H_Q^{(2)}$ é a interação quadrupolar de segunda ordem, ϕ_z é a parte secular da interação magnética heteronuclear dipolo-dipolo. (a) sequência de dois pulsos com um tempo ao eco pequeno (eco de <i>Solomon</i> ⁷⁴); (b) e (c) sequência de eco de <i>Hahn</i> ¹⁴	91
Tabela 4-	Instante de formação dos múltiplos ecos em função da inhomogeneidade de campo e da inhomogeneidade do acoplamento quadrupolar.....	107
Tabela 5-	Número de harmônicos das oscilações quadrupolares para cada eco em um sistema com spin $I = 5/2$	112
Tabela 6-	Comparação entre as frequências obtidas experimentalmente e os valores calculados por <i>Bauer e Dormann</i> ³¹	122
Tabela 6-	Algumas das informações obtidas através da comparação dos espectros adquiridos com e sem campo, em função da região espectral, do múltiplo eco, da mudança na intensidade do sinal e da intensidade relativa entre os dois máximos principais.....	141

1 Introdução

A Ressonância Magnética Nuclear¹ (NMR) em sistemas magneticamente ordenados², também chamada de Ressonância Ferromagnética Nuclear (RFN)³ ou Ressonância Magnética Nuclear em Campo Interno (RMNCI)⁴, ou ainda Ressonância Magnética em campo (externo) nulo ou zero (RMNz), é uma ferramenta muito importante utilizada no estudo de materiais magnéticos. Através da RMNz pode-se determinar a distribuição dos campos hiperfinos (\vec{B}_{hf}) de amostras ferromagnéticas, isto é, o espectro de RMNz fornece a distribuição de \vec{B}_{hf} , podendo também, nos casos de múltiplos sítios, fornecer a distribuição de \vec{B}_{hf} com alta resolução, com valores específicos para cada sítio⁴.

A descoberta de que o fenômeno RMN pode ser observado em um sólido magnético, sem a aplicação de um campo magnético estático externo, foi mostrada primeiramente por *Gossard e Portis*⁵ em 1959 para o cobalto metálico.

A partir destes primeiros experimentos, a RMNz passou a ser largamente utilizada no estudo de materiais magnéticos, entre eles os ferromagnetos^{3,6}, as manganitas⁷, etc.

Outro aspecto interessante da técnica de RMNz é a possibilidade de se medir o valor do acoplamento quadrupolar utilizando o experimento de oscilações quadrupolares⁸.

Os núcleos ou spins quadrupolares, ou seja, os núcleos que possuem spin nuclear maior do que 1/2 possuem momento de quadrupolo elétrico sensível ao gradiente de campo elétrico (GCE) gerado pelo próprio átomo e pelos átomos vizinhos⁹. O acoplamento do momento de quadrupolo elétrico nuclear eQ (que é uma propriedade do núcleo), com um GCE (que é uma propriedade da amostra) é chamado de interação quadrupolar¹⁰.

Devido ao seu caráter espacial, a obtenção dos parâmetros da interação quadrupolar fornece valiosas informações sobre a vizinhança do núcleo e, portanto, pode ser utilizada como uma fonte de informações para se determinar a estrutura atômica e molecular local.

Em muitos casos, as alterações que ocorrem na estrutura cristalina, em função de parâmetros internos ou externos (composição, temperatura, pressão, etc.), são as principais responsáveis pelas mudanças nas propriedades físicas dos materiais magnéticos¹¹. Por isso os

núcleos com spins quadrupolares são usados como sondas estáticas ou dinâmicas para se acompanhar fenômenos estruturais ou associados a transições de fase em sólidos¹².

A maioria dos núcleos quadrupolares é observável, e como eles formam sistemas com múltiplos níveis de energia, transições de múltiplo quantum (MQ) podem ocorrer durante a excitação do sistema de spins através das sequências de pulsos de radiofrequência (RF)^{9,13}. Devido a este fato, são necessários conceitos de mecânica quântica para se entender a dinâmica dos spins e para se fazer a interpretação dos resultados. Em particular, a escolha da sequência de pulsos e das condições experimentais, como a duração e a intensidade dos pulsos, a ciclagem de fase da sequência de pulsos, dependem da intensidade do gradiente de campo elétrico em torno do spin nuclear.

No caso do experimento de eco de *Hahn*¹⁴, transições de múltiplo quantum podem originar múltiplos ecos, isto é, as coerências desenvolvidas no final do primeiro pulso de RF são refocalizadas pelo segundo pulso originando os múltiplos ecos⁹.

A formação dos múltiplos ecos devido ao acoplamento quadrupolar foi primeiramente observada em materiais magneticamente ordenados por *Abelyashev et al.*¹⁵ no caso de NMRz de núcleos de ⁵³Cr que possuem spin $I = 3/2$. Estudos experimentais e teóricos sobre as peculiaridades da formação destes múltiplos ecos foram realizados para um monocristal de CdCr₂Se₄¹⁶, estes estudos demonstraram a influência da duração dos pulsos de excitação na formação dos múltiplos ecos. *Polulyakh et al.*¹⁷ e *Berzhanskii et al.*¹⁸ também estudaram as condições de formação e o espectro de frequência originados a partir dos múltiplos ecos. Eles concluíram que a formação dos múltiplos ecos é devida tanto a alta não linearidade do sistema de spins (δ_{Bhf}) como também aos efeitos da interação quadrupolar^{17,18}.

Dessa forma a análise do espectro de RMNz devido a cada um dos múltiplos ecos pode fornecer informações sobre as regiões de onde se originam os sinais de RMNz, o que pode auxiliar na caracterização e na compreensão das propriedades físicas do material.

Neste trabalho observou-se, pela primeira vez, os múltiplos ecos originados pela aplicação da sequência de eco de *Hahn*¹⁴ no composto intermetálico GdAl₂, que possui estrutura cúbica de Laves, com átomos de ²⁷Al arranjados em uma formação tetragonal⁶.

O composto intermetálico GdAl₂ tem sido largamente estudado, utilizando-se a técnica de RMN¹⁹⁻³².

Alguns trabalhos mais recentes mostraram que o GdAl_2 , em condições específicas, apresenta o comportamento do tipo *spin glass*³³⁻³⁸.

Também recentemente foi desenvolvida uma nova rota de sintetização, que leva a formação de nanocápsulas de GdAl_2 ³⁹. Este novo tipo de GdAl_2 apresenta o efeito magnetocalórico e pode ser aplicado no desenvolvimento de dispositivos magnéticos para refrigeração⁴⁰.

Estas novas propriedades físicas do GdAl_2 são muito interessantes, tanto do ponto de vista da pesquisa básica quanto da tecnológica e, aumentam a importância dos novos resultados referentes à caracterização do GdAl_2 obtidos neste trabalho.

Muitos trabalhos já foram realizados com o objetivo de adquirir tanto os espectros de RMNz quanto os acoplamentos quadrupolares do GdAl_2 . *Dintelmann et al.* 1970²⁰ relataram a existência de dois máximos no espectro de RMN em campo zero do GdAl_2 , um em torno de 49 MHz, de grande intensidade, e outro em torno de 53,7 MHz de baixa intensidade. *Shamir et al.* 1971²¹ observaram outro máximo em torno de 61 MHz.

Os vários resultados obtidos levaram a formulação de duas interpretações diferentes para a origem dos dois máximos mais pronunciados (49 e 61 MHz) do espectro do ^{27}Al . A primeira interpretação foi formulada por *Shamir et al.*²¹ e *Kaplan et al.*²². Eles consideraram que para a magnetização ao longo do eixo de fácil magnetização a direção $\langle 111 \rangle$ (*Burd e Lee*⁴¹), os átomos de ^{27}Al dos sítios *b*, *c* e *d* são magneticamente e eletricamente equivalentes um ao outro e não equivalentes ao átomo de ^{27}Al do sítio *a*. Por este motivo, segundo *Shamir et al.*²¹ e *Kaplan et al.*²² existem dois sítios do ^{27}Al magneticamente não equivalentes, com populações na razão 3:1, nos domínios.

Por outro lado, *Bowden et al.*²⁵ sugeriram que a direção da magnetização no centro das paredes dos domínios é a $\langle 110 \rangle$, e também que a baixa anisotropia do composto sugerida por *Burd e Lee*⁴¹ leva a um número de paredes de domínios muito vasto, fazendo com que os sinais observados tenham a sua origem tanto nos domínios quanto nas paredes dos domínios, com fatores de amplificação de mesma ordem de grandeza nas duas regiões. Em um outro trabalho *Bauer e Dormann*, 1990³¹, mostraram que a forma de linha dos espectros depende fortemente da potência de RF utilizada e da amostra, o que explicaria, em parte, as diferenças entre os vários espectros adquiridos até aquele momento. Apesar de todos estes trabalhos a origem do espectro de ^{27}Al ainda é um problema em aberto.

Como todos estes trabalhos foram baseados a partir do processamento do primeiro eco fez-se neste trabalho, o estudo do composto $GdAl_2$ via RMNz analisando o espectro e as oscilações quadrupolares do ^{27}Al originados a partir do processamento de cada um dos múltiplos ecos do ^{27}Al observados.

Os múltiplos ecos refletem a homogeneidade elétrica e magnética¹⁷ do material, neste contexto observou-se que existem regiões na amostra de $GdAl_2$ que possuem alta homogeneidade de gradiente de campo elétrico e de campo magnético.

A partir da transformada de Fourier de cada FID, obtido em cada passo de frequência utilizado para se varrer toda a faixa de frequência do espectro em banda larga do ^{27}Al , montou-se o espectro de RMNz de alta resolução do ^{27}Al . Este espectro de alta resolução permite que se obtenha o valor do acoplamento quadrupolar diretamente do espectro. Observou-se também um novo máximo em torno de 44 MHz com acoplamento quadrupolar da ordem de 270 kHz, o qual, aparentemente, nunca foi observado.

Além da alta resolução do espectro, os resultados mostraram diferenças entre os espectros derivados de cada um dos três primeiros múltiplos ecos do ^{27}Al , o que corrobora a proposta de que os múltiplos ecos têm a sua origem em regiões magnéticas e elétricas diferentes e fornecem informações diferentes sobre o sistema, como sugerido por *Polulyakh et al.*¹⁷.

Verificou-se a influência das regiões de domínios e de paredes nos múltiplos ecos e nos espectros, para isso foram adquiridos espectros de RMNz de ^{27}Al em função da aplicação de um pequeno campo magnético externo não homogêneo. O campo externo age sob as paredes influenciando a forma de linha dos espectros. Dessa forma, a comparação entre os espectros adquiridos, com e sem campo externo aplicado, forneceu informações sobre as regiões de origem de cada um dos múltiplos ecos e conseqüentemente sobre a homogeneidade estrutural, magnética e elétrica da amostra.

Os resultados de oscilação quadrupolar mostraram a alta sensibilidade do equipamento e da montagem experimental utilizada, o que permitiu medidas precisas dos vários valores da frequência do acoplamento quadrupolar e a observação dos seus harmônicos previstos pela teoria⁸.

Devido à manifestação dos múltiplos ecos, fez-se a aplicação, com sucesso, da técnica de seleção de coerências⁴², o que permitiu o estudo das oscilações quadrupolares de cada eco individualmente, isto é, sem a influência dos outros ecos. O fato de se poder fazer seleção de

coerências em experimentos de RMNz em materiais magneticamente ordenados abre novas perspectivas de pesquisa e aplicações da técnica, tanto na determinação das regiões de onde se originam os sinais de RMNz quanto na obtenção dos parâmetros quadrupolares.

A principal conclusão do estudo do GdAl_2 via RMNz deste trabalho foi que o espectro de RMNz de ^{27}Al da amostra de GdAl_2 é composto por contribuições de regiões de domínios e paredes e que os diversos valores de frequência do acoplamento quadrupolar, em torno da frequência de 62,1 MHz, tem a sua origem nas paredes e são devidos à variação da direção de magnetização em torno do plano $\langle 110 \rangle$, esta conclusão é corroborada por *Dormann et al.*²⁶ que sugeriram que em alguns casos o sinal de RMNz é originado preferencialmente dos centros das paredes dos domínios, em que a orientação da magnetização varia notavelmente.

Outros materiais estudados neste trabalho foram as manganitas de valência mista^{7,43}. As várias propriedades físicas das manganitas de valência mista não foram ainda totalmente compreendidas e explicadas⁴⁴, estimulando a pesquisa básica (formulação de novos modelos teóricos) e tecnológica (desenvolvimento de novas manganitas e de produtos de alta tecnologia). Como estes sistemas possuem um alto grau de flexibilidade química, eles permitem estudos sistemáticos da relação entre a estrutura cristalina, as propriedades de transporte elétrico e de ordenamento magnético⁷. O complexo diagrama de fases e a inomogeneidade intrínseca das manganitas são conhecidos desde a década de 50^{45,46,47,48}, quando se procurava desenvolver ferromagnetos isolantes com grandes magnetizações para a aplicação em altas frequências, porém, após a descoberta da Magnetoresistência colossal na década de 90^{49,50,51}, o interesse por estes materiais cresceu muito. O principal interesse deve-se ao seu grande potencial tecnológico na indústria de gravação de informações e desenvolvimento de sensores magnéticos⁷. Outras aplicações seriam na área química, como catálise, sensores de oxigênio, eletrólitos sólidos para células de combustíveis, decomposição de NO e oxidação de Co e NH_3 ⁵².

As descrições teóricas das propriedades magnéticas e de transporte elétrico das manganitas foram primeiramente descritas pelo modelo da Dupla Troca proposto por *Zener*⁵³, porém *Millis et al.* 1995⁴⁴ mostraram que apenas a Dupla Troca não é suficiente para explicar todas as propriedades físicas das manganitas, foram então sugeridos outros mecanismos que agem em conjunto com a Dupla Troca que são: o forte acoplamento elétron-fônon e ordenamento de cargas e orbitais. Porém, a completa compreensão das propriedades físicas das manganitas ainda é um problema em aberto^{7,43}.

Como a estrutura magnética microscópica destes materiais ainda não possui uma completa concordância, o conhecimento das configurações magnéticas e cristalinas locais das manganitas é de fundamental importância para a discussão dos modelos teóricos.

Neste aspecto, a técnica de RMNz aplicada a materiais com ordenamento magnético, devido à sua característica de permitir a sondagem de informações locais em nível atômico é uma ferramenta valiosa para a obtenção de informações a respeito do estado magnético e cristalino destes sistemas. Por outro lado, devido à interação entre os núcleos e os íons magnéticos, ela também é uma técnica interessante para o estudo de sistemas magnéticos em que a rede e os spins estão acoplados, o que pode se refletir no fator de amplificação do campo de RF³. O principal objetivo desta parte do doutorado foi medir o valor do acoplamento quadrupolar nos sítios de ¹³⁹La e ⁵⁵Mn das amostras de manganitas, de forma a obter informações sobre a distribuição de GCE e, conseqüentemente, sobre a estrutura cristalina e elétrica das manganitas na fase FMM. Enquanto os espectros de RMNz adquiridos mostraram que esta é uma técnica poderosa para se determinar o estado fundamental magnético das amostras de manganita, os experimentos de oscilação quadrupolar forneceram muitas informações sobre a estrutura cristalina e sobre a distribuição de cargas elétricas, isto é, sobre a distribuição de acoplamentos quadrupolares nos sítios de ¹³⁹La e ⁵⁵Mn das amostras de manganita analisadas.

Verificou-se a ação de um campo magnético sobre a distribuição de acoplamentos quadrupolares, isto é, sobre a rede cristalina e sobre a densidade de cargas das manganitas, para isso foram realizados experimentos de oscilações quadrupolares sob o efeito de um pequeno campo magnético externo não homogêneo. A comparação dos resultados, com e sem campo, mostraram que a distribuição de acoplamentos quadrupolares é maior no sistema sem campo magnético. O que significa que o campo magnético aplicado tende a orientar o sistema diminuindo a desordem.

Baseado nos resultados das oscilações quadrupolares sugeriram-se duas hipóteses para a MRC, uma baseada em distorções adicionais da rede de octaedros de oxigênio e efeitos dos elétrons de condução, estas distorções diminuem devido à aplicação do campo externo que age também sobre os elétrons de condução favorecendo a condutividade elétrica. A outra hipótese baseada na dependência angular entre o campo magnético hiperfino e o eixo de fácil magnetização. Esta dependência angular seria a responsável pelos vários valores de acoplamento quadrupolar medidos, e neste caso a aplicação do campo magnético atua no sentido de

direcionamento do campo magnético hiperfino diminuindo a desordem e polarizando os elétrons livres, favorecendo a condução elétrica e diminuindo a resistividade.

Esta tese de doutorado está dividida em oito capítulos: (1) Introdução, (2) Interações Hiperfinas, este capítulo trata da origem dos campos magnéticos hiperfinos e do acoplamento quadrupolar, (3) RMNz em materiais magneticamente ordenados (4) Efeitos do acoplamento quadrupolar em experimentos de RMNz; este capítulo envolve a análise dos efeitos do acoplamento quadrupolar sobre os sinais de RMN e RMNz, a origem dos múltiplos ecos e das oscilações quadrupolares, (5) Resultados para $GdAl_2$; este capítulo apresenta e comenta os resultados obtidos a partir do processamento dos múltiplos ecos, (6) Manganitas (revisão); este capítulo traz uma sucinta revisão histórica das manganitas, (7) Resultados para Manganitas; este capítulo apresenta e comenta os resultados obtidos para os três tipos de manganitas estudados, (8) Conclusões. Os dois apêndices no final da Tese trazem as sugestões de novos trabalhos, os artigos relacionados à Tese que estão sendo escritos e, os artigos não relacionados à Tese publicados ou em fase de confecção.

2 Interações hiperfinas

2.1 Introdução.

Este capítulo trata das principais interações hiperfinas presentes nos materiais magnéticos, e foi baseado nos livros: (1) *Magnetism and Magnetic Resonance in solids*³ de autoria de Alberto Passos Guimarães e Ivan S. Oliveira ambos os pesquisadores do Centro Brasileiro de Pesquisa Físicas (CBPF), e (2) *Magnetism*⁵⁴ editado por *George T. Rado* e *Harry Suhl*.

As interações hiperfinas são muito importantes em RMN em campo zero porque nos materiais magneticamente ordenados (ferro e antiferromagnéticos), o núcleo atômico está sobre a ação do campo magnético estático local, que é proporcional à magnetização espontânea da sub-rede em que o núcleo está localizado. Estes campos magnéticos permitem a observação dos sinais de RMN sem a aplicação de um campo magnético externo e tem a sua formação essencialmente devido às interações hiperfinas.

Segundo Guimarães³, as interações entre os núcleos e os elétrons podem ser de origem magnética e eletrostática e são escritas de uma forma geral como o somatório dos seguintes produtos:

$$H = \sum_l C^N(l) \times C^e(l), \quad (1)$$

em que $C^N(l)$ e $C^e(l)$ são os operadores nucleares e eletrônicos correspondendo, respectivamente, aos termos multipolar elétrico (de paridade $p = (-1)^l$) ou aos termos magnéticos (paridade $p = (-1)^{l+1}$), sendo l inteiro.

As principais contribuições para a interação associada com o núcleo atômico são: (1) parte elétrica - momento de monopólo elétrico nuclear (carga nuclear) e o momento de quadrupolo elétrico nuclear, e (2) parte magnética - momento de dipolo magnético nuclear. Em alguns casos, a interação do momento de octopólo pode também ser detectada, mas usualmente ela é negligenciada³.

A interação do momento de monopólo magnético dos núcleos com o campo elétrico devido aos elétrons é chamada de interação Coulombiana, as outras interações entre os núcleos e os elétrons são chamadas de Interações Hiperfinas³. Em materiais magnéticos, a principal interação hiperfina é a interação de origem magnética, a interação eletrostática em geral é muito menor.

Segundo Guimrães³, é observado experimentalmente que as interações hiperfinas são muito mais fracas do que as interações de troca⁵⁴ ou as interações entre os momentos iônicos com o campo cristalino; sendo que esta última é muito menor do que a interação spin-órbita (H_{LS}) (em terras-raras). No caso de terras-raras tem-se:

$$H_{LS} > H_{troca} + H_{cf} > H_{hf}. \quad (2)$$

Valores típicos das energias destas interações para íons terras raras são:

$$E_{LS} / k \sim 10^4 K, E_{troca} / k \sim 10^3 K, E_{cf} / k \sim 10^2 K, E_{hf} / k \sim 10^{-4} K^3.$$

O núcleo atômico é caracterizado pelo número atômico Z e pelo número de massa A : Z é o número de prótons, e A é o número de núcleons (prótons+nêutrons) presentes no núcleo. O momento angular dos núcleons está acoplado e produz momento angular total $I = 0$ no caso em que os dois Z e $(A-Z)$ são pares. Nos outros casos, $I \neq 0$, podendo ser inteiro (múltiplo de \hbar) ou semi-inteiro (múltiplo de $\hbar/2$). Os núcleos que possuem momento angular diferente de zero possuem um momento de dipolo magnético associado dado por:

$$\vec{\mu} = g_i \mu_N \vec{I}, \quad (3)$$

em que g_i é o fator g nuclear e μ_N é o magnéton nuclear, dado por:

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2(m_p)} = \frac{\mu_B}{1836}, \quad (4)$$

em que m_p é a massa do próton e μ_B é o magneton de Bohr. O momento magnético nuclear também pode ser escrito em função do fator giromagnético γ da seguinte forma:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}. \quad (5)$$

Desde que $\mu_N < \mu_B$ e o fator g nuclear é da ordem de l , comparável ao fator g eletrônico, segue-se que o momento magnético nuclear é muito menor do que os momentos iônicos³. Por esta razão, o magnetismo nuclear da matéria produz efeitos mais sutis do que o momento eletrônico (ou iônico)³. Segundo Guimarães³, em geral, a energia da interação magnética do núcleo ($\mu_I B$) é muito menor do que kT , para valores usuais de B . Para se encontrar valores comparáveis aos da magnetização eletrônica, é necessário utilizar temperaturas três ordens de grandeza menores.

Os núcleos com $I \neq 0$ apresentam momento de dipolo magnético, e os núcleos que possuem $I > 1/2$ apresentam também momento de quadrupolo elétrico Q , devido à simetria não esférica da distribuição de carga nuclear^{3,54}.

2.2 Interações eletrostáticas

Os núcleos localizados em um sólido interagem com: i) as cargas elétricas dos elétrons ligados ao mesmo átomo, ii) os elétrons dos átomos vizinhos e iii) os elétrons de condução (no caso de metais e semicondutores)³.

A energia de interação da distribuição de cargas $\rho(\vec{r})$ limitada no espaço e submetida ao potencial $V(\vec{r})$ é dada por:

$$W = \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) dv. \quad (6)$$

No presente caso, $V(\vec{r})$ é devido aos elétrons, $\rho(\vec{r})$ é a distribuição de carga nuclear, e a integral é tomada sobre o volume nuclear. O potencial $V(\vec{r})$ pode ser expandido em uma série de Taylor em torno da origem da seguinte forma:

$$V(\vec{r}) = V(0) + \sum_i x_i \left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_0 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_0 + \dots, \quad (7)$$

em que as somas são feitas sobre as componentes 1,2,3 (isto é, x, y e z).

Somando e subtraindo o termo:

$$\frac{1}{6} \sum_i \sum_j r^2 \delta_{ij} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_0 = \frac{1}{6} \sum_i r^2 \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right|_0, \quad (8)$$

em que δ_{ij} é a delta de *kroncker*, obtém-se:

$$V(\vec{r}) = V(0) + \sum_i x_i \left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_0 + \frac{1}{6} \sum_i r^2 \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right|_0 + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_0 + \dots \quad (9)$$

Substituindo-se (09) em (06):

$$W = V(0) \int \rho(\vec{r}) dv + \sum_i \left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_0 \int x_i \rho(\vec{r}) dv + \frac{1}{6} \sum_i \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right|_0 \int r^2 \rho(\vec{r}) dv + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_0 \int \rho(\vec{r}) (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) dv + \dots \quad (10)$$

O primeiro termo de W é a energia eletrostática do núcleo tomada como uma carga pontual (termo Coulombiano)³. No segundo termo, a integral é o termo dipolar elétrico do núcleo; que é zero, desde que o centro de massa e o centro de carga do núcleo são coincidentes³. Isto pode ser provado partindo-se do fato de que o núcleo tem paridade bem definida (isto é,

$\Psi(\vec{r}) = \pm\Psi(-\vec{r})$, portanto $|\Psi(\vec{r})|^2 = |\Psi(-\vec{r})|^2$. O terceiro termo sozinho fornece o deslocamento na energia³.

Introduzindo a notação V_{ij} para a segunda derivada do potencial, e utilizando o fato desta derivada ser igual à primeira derivada das componentes do campo elétrico (com sinal negativo), tem-se:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = -\frac{\partial E_j}{\partial x_i}. \quad (11)$$

A integral do quarto termo na equação 10 é a componente do tensor de momento de quadrupolo do núcleo, Q_{ij} , e é dada por:

$$Q_{ij} = \int \rho(\vec{r})(3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) dv \quad (12)$$

O termo correspondente na expressão da energia resulta em:

$$-\frac{1}{6} \sum_i \sum_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} Q_{ij}, \quad (13)$$

que contém o produto do gradiente de campo elétrico pelo momento de quadrupolo elétrico do núcleo. O gradiente de campo elétrico é um tensor com componentes $\frac{\partial E_j}{\partial x_i}$.

Para se obter a expressão da interação quadrupolar elétrica no formalismo da mecânica quântica, substitui-se a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ pelo operador $\rho^{op}(\vec{r})$, dado pela seguinte expressão:

$$\rho^{op}(\vec{r}) = e \sum_k \delta(\vec{r} - \vec{r}_k), \quad (14)$$

em que o somatório se estende sobre todos os prótons Z , de coordenadas x_{ik} , nas posições \vec{r}_k . O operador do tensor de momento de quadrupolo é descrito por:

$$Q_{ij}^{op}(\vec{r}) = e \sum_k (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_k) dv \quad (15)$$

$$Q_{ij}^{op}(\vec{r}) = e \sum_k (3x_{ik} x_{jk} - r_k^2 \delta_{ij}), \quad (16)$$

e o Hamiltoniano da interação quadrupolar resulta em:

$$H_Q = \frac{1}{6} \sum_i \sum_j V_{ij} Q_{ij}^{op}. \quad (17)$$

Este Hamiltoniano pode ser escrito de uma forma simples, como uma função dos operadores de momento angular dos núcleos, utilizando o teorema de Wigner-Eckart³, em que os estados dos elementos da matriz de qualquer operador vetorial no espaço dos autoestados de I^2 e I_z são proporcionais aos elementos da matriz I . Isto fornece, para os elementos de matriz do operador Q_{ij} ^{3,55}, a seguinte expressão:

$$\langle \text{Im } \zeta | Q_{ij}^{op} | \text{Im } \zeta \rangle = C \left\langle \text{Im} \left| \frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 \right| \text{Im} \right\rangle, \quad (18)$$

em que C é uma constante e ζ representa os outros números quânticos entre I e m .

O Hamiltoniano quadrupolar pode então ser descrito por:

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{ij} V_{ij} \left[\frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 \right], \quad (19)$$

em que Q é um número chamado de momento de quadrupolo elétrico, definido como:

$$eQ = \left\langle II\zeta \left| e \sum_k (3x_{ik}x_{jk} - r_k^2 \delta_{ij}) \right| II\zeta \right\rangle. \quad (20)$$

Tomando os eixos x , y e z coincidentes com os eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico V_{ij} , as componentes de V_{ij} com $i \neq j$ serão zero, e a equação 19 será:

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2) \right], \quad (21)$$

em que foi utilizada a equação de Laplace ($\nabla^2 V = 0$), e introduzido os termos $eq \equiv V_{zz}$ e o parâmetro de assimetria η definido por $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$.

A quantidade eq é medida em volts por metro quadrado (SI). Os eixos são tomados de forma que as componentes do tensor de GCE obedecem a seguinte expressão:

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|, \quad (22)$$

onde a quantidade η varia entre 1 e 0, e mede o quanto o tensor de GCE varia da simetria axial.

Segundo Guimarães³, nos sólidos existem contribuições, para o tensor GCE, do átomo onde o núcleo está localizado e dos átomos vizinhos; o GCE desaparece em núcleos de estado puro S e simetria cúbica. No entanto, mesmo em átomos livres existe certo montante de acoplamentos intermediários que leva a um estado fundamental misto. No Gd^{3+} , o estado fundamental torna-se uma mistura de $^8S_{7/2}$ e $^6P_{7/2}$ ^{3,56}. Para $I = 3/2$, os autovalores de H_Q são dados por:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3m^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \frac{1}{3}\eta \right)^{1/2}. \quad (23)$$

No caso de um GCE com simetria axial, $\eta = 0$, o Hamiltoniano toma a forma:

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I^2 \right]. \quad (24)$$

A terceira integral na expressão clássica para W (Eq. 10) envolve o laplaciano de V ($\nabla^2 V \equiv \sum_i \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2}$). Da equação de Poisson, o laplaciano está relacionado à carga presente no ponto r , neste caso a carga eletrônica é:

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho_e}{\epsilon_0}, \quad (25)$$

onde ρ_e é a densidade de carga eletrônica e ϵ_0 é a permissividade [$\epsilon_0 = 1/(\mu_0 c^2)$]; a terceira integral, no volume nuclear, é zero para a maioria dos elétrons. No caso dos elétrons s (e $p_{1/2}$) que possuem densidade não zero na região do núcleo, o terceiro termo da expansão da energia é não zero. Utilizando isto e o fato de que a integral de $r^2 \rho(r)$ ser igual a $Ze \langle r^2 \rangle$, obtém-se:

$$W = -\frac{1}{6\epsilon_0} \rho_e Ze \langle r^2 \rangle \quad (26)$$

$$-\frac{1}{6\epsilon_0} \rho_e Ze \langle r^2 \rangle = \frac{1}{6\epsilon_0} Ze^2 |\Psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle, \quad (27)$$

em que $\langle r^2 \rangle$ é o raio quadrático médio, e levando em consideração que a carga nuclear é Ze .

E considerando que a densidade ρ_e é igual à densidade de carga eletrônica na origem:

$$\rho_e = -e |\Psi(0)|^2 \quad (28)$$

Segundo Guimarães³, este termo da expansão de energia da origem ao deslocamento isomérico, na espectroscopia Mössbauer⁵⁴.

O GCE que atua no núcleo em sólidos vem das cargas iônicas dos elétrons dos átomos vizinhos e dos elétrons de condução, em metais e semicondutores³.

Para um íon livre de momento angular total \mathbf{J} , pode-se mostrar que a interação entre o momento de quadrupolo elétrico do núcleo e o GCE devido aos elétrons^{3,57} é:

$$H = B \frac{3(\vec{J} \cdot \vec{I}) + 3/2(\vec{J} \cdot \vec{I}) - J(J+1)I(I+1)}{2J(2J-1)I(2I-1)} \quad (29)$$

em que:

$$B = -e^2 q Q \langle r^{-3} \rangle \langle J \| \alpha \| J \rangle J(2J-1) \quad (30)$$

onde eq é o GCE e Q é o momento de quadrupolo nuclear e $\langle J \| \alpha \| J \rangle$ é um número tabulado para cada íon.

A interação quadrupolar elétrica em materiais magnéticos é tipicamente uma ordem de grandeza menor do que a interação hiperfina dipolar magnética³.

2.3 Interações dipolares magnéticas

O termo dominante na expansão das interações magnéticas entre os elétrons e o núcleo, equação (01), é a interação com o momento de dipolo magnético nuclear. Este termo é devido aos efeitos dos momentos magnéticos de spin e orbital dos elétrons, atuando nos momentos dipolares magnéticos do núcleo. A interação hiperfina dipolar magnética pode ser escrita como uma interação do momento dipolar magnético do núcleo com o campo magnético devido aos elétrons, ou o campo hiperfino,³ da seguinte maneira:

$$H_{hf} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_{hf} \quad (31)$$

Esta é a expressão geral da interação entre uma densidade de corrente eletrônica e o magnetismo nuclear. As diferentes contribuições para o campo hiperfino são devidas ao momento orbital dos elétrons, à distribuição de spin dos elétrons fora dos núcleos, e à densidade de spin de elétrons s na região do núcleo.

Inicialmente estudaremos o potencial vetor no ponto \vec{r} associado com uma distribuição arbitrária de corrente, de densidade \vec{J} no ponto \vec{r}' , Figura 1.

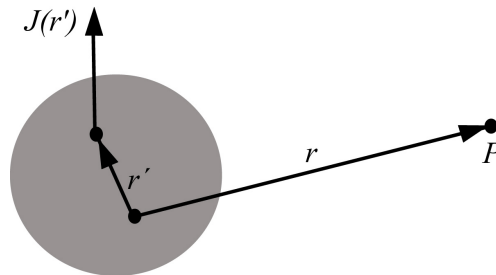


Figura 1- Densidade de corrente $\vec{J}(\vec{r}')$ no ponto \vec{r}' , em uma região limitada no espaço, dando origem a um potencial vetor no ponto P , de coordenada \vec{r} .

O valor de \vec{B} em cada ponto P do espaço pode ser obtido a partir do potencial vetor $\vec{A}(\vec{r})$, da seguinte maneira:

$$\vec{B}(\vec{r}) = \nabla \times \vec{A}(\vec{r}), \quad (32)$$

em que o potencial $\vec{A}(\vec{r})$ no ponto P , na posição \vec{r} , devido à densidade de corrente \vec{J} no ponto \vec{r}' , é dado pela expressão geral:

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V \frac{\vec{J}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv', \quad (33)$$

em que μ_0 é a permeabilidade do espaço livre ou vácuo. A integração é realizada no volume contido na região finita de raio R .

A forma de $\vec{A}(\vec{r})$, para uma distribuição de correntes arbitrária, pode ser determinada a partir da expansão de $\vec{A}(\vec{r})$ em potências de r'/r . Este procedimento é comum para o caso de distribuições de corrente de dimensões pequenas, comparadas a $|\vec{r}|^3$. A expansão fornece:

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{1}{|\vec{r}|} + \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}'}{|\vec{r}|^3} + \dots \quad (34)$$

A i -ésima componente de $\vec{A}(\vec{r})$ fica então:

$$\vec{A}_i(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi|\vec{r}|} \left[\int_V \vec{J}_i(\vec{r}') dv' + \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|^2} \cdot \int_V \vec{r}' \vec{J}_i(\vec{r}') dv' + \dots \right]. \quad (35)$$

Como a $\vec{J}(\vec{r}')$ é limitada no espaço e possui divergente igual a zero, obtém-se para a primeira integral desta equação^{3,58}:

$$\int_V \vec{J}_i(\vec{r}') dv' = 0 \quad (36)$$

Portanto, o termo correspondente ao monopólo elétrico na expansão da interação eletrostática (o termo de Coulomb) é cancelado no caso magnético. A integral do segundo termo fica:

$$\begin{aligned} \vec{r} \cdot \int_V \vec{r}' \vec{J}_i(\vec{r}') dv' &\equiv \sum_j x_j \int_V x'_j \vec{J}_i(\vec{r}') dv' = -\frac{1}{2} \sum_j x_j \int_V (x'_i \vec{J}_j - x'_j \vec{J}_i) dv' = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{j,k} \varepsilon_{ijk} x_j \int_V (\vec{r}' \times \vec{J})_k dv' = -\frac{1}{2} \left[\vec{r} \times \int_V (\vec{r}' \times \vec{J})_k dv' \right]_i, \end{aligned} \quad (37)$$

em que ε_{ijk} é o símbolo de Levi-Civita, igual a zero para índices repetidos, e +1 para permutações circulares de i, j, k , e caso contrário -1.

Neste caso utilizou-se o fato de que^{3,58}:

$$\int_V (x'_i \vec{J}_j - x'_j \vec{J}_i) dv' = 0. \quad (38)$$

O momento magnético associado à densidade de corrente $\vec{J}(\vec{r}')$ é definido de uma forma geral como:

$$\vec{m} = \int_V (\vec{r}' \times \vec{J}(\vec{r}')) dV' = 0, \quad (39)$$

integrada em toda a região do espaço (volume) em que as correntes estão circunscritas.

O segundo termo na expansão do potencial vetor $\vec{A}(\vec{r})$ pode ser expresso em termos do momento magnético \vec{m} , utilizando equação 39:

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\mu_0 \vec{m} \times \vec{r}}{4\pi |\vec{r}|^3}, \quad (40)$$

que é a expressão do potencial vetor no ponto \vec{r} , devido a um dipolo magnético na origem.

O campo magnético \vec{B} associado com o potencial vetor $\vec{A}(\vec{r})$ é:

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi |\vec{r}|^3} [3(\vec{r} \cdot \vec{m})\vec{r} - r^2 \vec{m}] \quad (41)$$

este é o campo magnético de um dipolo \vec{m} . O termo diferente de zero na expansão acima da primeira ordem em \vec{r}' do campo produzido por uma densidade de corrente arbitrária $\vec{J}(\vec{r}')$ é o campo $\vec{B}(\vec{r})$ devido a um dipolo magnético³. O campo magnético longe da distribuição arbitrária de correntes é idêntico ao campo de um dipolo. É possível, portanto calcular a contribuição para o campo hiperfino que é originada a partir do momento de dipolo dos elétrons.

O momento dipolar dos elétrons no átomo possui uma contribuição do momento angular de spin e outra do momento orbital. Vamos agora estudar o termo de spin.

2.4 Contribuição do Spin eletrônico para o Campo Magnético Hiperfino

Os estados dos elétrons de condução em um cristal podem ser descritos pelas funções de Bloch³:

$$\Psi_k(\vec{r}) = \mu_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (42)$$

em que \vec{k} é o vetor de onda e $\mu_k(\vec{r})$ é uma função que possui periodicidade da rede cristalina; $\Psi_k(\vec{r})$ é uma onda plana $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$ modulada por $\mu_k(\vec{r})$. A densidade eletrônica de spin para cima devido ao elétron i no ponto \vec{r} é $\rho_i^\uparrow(\vec{r})$; ela é dada pela densidade de probabilidade de se encontrar o elétron i com o spin para cima no ponto \vec{r} , isto é, $|\mu(\vec{r}, \uparrow)|^2 = |\Psi(\vec{r}, \uparrow)|^2$, ou $\rho_i^\uparrow(\vec{r}) = |\mu(\vec{r}, \uparrow)|^2$.

A magnetização no ponto \vec{r} devido ao i -ésimo elétron está relacionada à diferença da densidade de elétrons $\Delta\rho_i^\uparrow(\vec{r}) = \rho_i^\uparrow - \rho_i^\downarrow$ e possui a seguinte expressão:

$$\vec{M}(\vec{r}) = -g\mu_B \sum_i \vec{s}_i \left[\rho_i^\uparrow(\vec{r}) - \rho_i^\downarrow(\vec{r}) \right] = -g\mu_B \sum_i \vec{s}_i \Delta\rho_i^\uparrow(\vec{r}), \quad (43)$$

em que \vec{s}_i é o momento angular de spin do elétron i .

A energia de interação da magnetização $\vec{M}(\vec{r})$ no ponto \vec{r} com o momento de dipolo magnético de um núcleo localizado na origem, por unidade de volume, pode, em princípio, ser escrita na forma de uma interação com um campo magnético dipolar:

$$w_s = -\frac{\mu_0}{4\pi|\vec{r}|^3} \vec{\mu}_i \cdot \left[3(\vec{r}\cdot\vec{M})\vec{r} - r^2\vec{M} \right]. \quad (44)$$

A expressão (44) é válida somente, para $r \neq 0$, e pode ser escrita como:

$$w_s = -\frac{\bar{\mu}_i \cdot \bar{B}_s}{V}, \quad (45)$$

em que \bar{B}_s é o campo magnético dipolar de spin e V é o volume.

Integrando sobre o volume do átomo, segue-se, para o campo dipolar \bar{B}_s devido aos momentos de spin dos elétrons, que:

$$\bar{B}_s = \frac{\mu_0}{4\pi} g \mu_B \sum_i [3(\bar{s}_i \cdot \bar{e}_r) \bar{e}_r - \bar{s}_i] \langle r_s^{-3} \rangle_i. \quad (46)$$

Com o vetor unitário \bar{e}_r na direção \bar{r} e o raio quadrático médio dos elétrons com spin s dado por:

$$\langle r_s^{-3} \rangle_i = \int \frac{\Delta \rho_i(\bar{r})}{r^3} dv. \quad (47)$$

Quando a densidade de spin possui simetria esférica, o valor de \bar{B}_s é zero, isto acontece porque o campo magnético dipolar dentro de uma casca esférica é zero, desde que envolve a seguinte integral:

$$\int_0^\pi (1 - 3 \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta, \quad (48)$$

em que θ é o ângulo entre \bar{s} e \bar{e}_r .

Segundo Guimarães³, para os elétrons que possuem densidade diferente de zero em $r = 0$, como os elétrons s (e os elétrons $p_{1/2}$ nos átomos pesados), existe também outro termo no campo hiperfino, que é o termo de contato de Fermi⁵⁴.

A contribuição da magnetização para a indução magnética dentro de uma esfera com magnetização uniforme $\bar{M}(0)$ é^{3,58}:

$$\bar{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \bar{M}(0). \quad (49)$$

A magnetização devido a um elétron s é:

$$\bar{M}(0) = -g\mu_B \bar{s} \rho(0) = -g\mu_B \bar{s} |\Psi(0)|^2, \quad (50)$$

em que $\rho(0)$ é a densidade eletrônica na origem.

Substituindo a expressão para $\bar{M}(0)$ em \bar{B} , obtém-se para a contribuição de \bar{B} da densidade de spin eletrônico $\bar{s} \rho(0)$ no núcleo a seguinte expressão (o termo de contato de Fermi):

$$\bar{B}_c = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} g\mu_B \rho(0) \bar{s}. \quad (51)$$

Com a sua energia de interação correspondente, como mostra a expressão:

$$W_c = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} g\mu_B \frac{\mu_I}{I} \rho(0) \bar{I} \cdot \bar{s}. \quad (52)$$

Usando o fato de que $\rho(0)$ possui dimensão de r^{-3} , pode-se introduzir a expressão para o valor médio de r^{-3} ($\langle r_c^{-3} \rangle_i$) dos elétrons que contribuem para a interação de contato (na sua maioria elétrons s), absorvendo em r_c o fator $8\pi/3$ e a razão $g/2^{3,57}$, dessa forma temos para o campo \bar{B}_c :

$$\bar{B}_c = -\frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \frac{\mu_I}{I} \bar{s} \langle r_c^{-3} \rangle_i. \quad (53)$$

A magnetização resultante é proporcional a diferença entre a densidade de elétrons com spin para cima e para baixo. A densidade de spin devido à superposição da contribuição de todos os orbitais em $r = 0$ (cada um com número quântico n) é:

$$\rho(0)^{tot} = \sum_n \left\{ \left| \Psi_{ns}(0, \uparrow) \right|^2 - \left| \Psi_{ns}(0, \downarrow) \right|^2 \right\}. \quad (54)$$

Desde que os elétrons possuem $l = 0$ e a distribuição espacial é esfericamente simétrica, \bar{B}_C é a sua única contribuição para o campo hiperfino³.

Segundo Guimarães³, as camadas incompletas (e também os elétrons de condução) podem também ser outra contribuição para o campo hiperfino, através da modificação da distribuição das camadas fechadas, produzindo então densidade de spin não compensada na origem. A expressão é a mesma da expressão (50), com $\rho(0) = \rho(0)^{tot}$ e com a soma realizada em cada camada, completa e incompleta. Isto leva a uma magnetização s igual a $M'_s(0)$ no núcleo, e este termo do campo hiperfino é chamado de campo de polarização do caroço³, ele atua através do termo de contato, que é escrito da seguinte forma:

$$\bar{B}_{cp} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} M'_s(0). \quad (55)$$

Este termo é dominante no campo hiperfino em íons terras-raras de estado S , como o Gd^{3+} , e nos íons de metal de transição d , como o Fe . No íon Gd^{3+} livre, o campo de polarização do caroço possui o valor $B_{cp} = -21$ T, e no ferro metálico é -27.5 T³.

Em uma série de íons terras-raras tripositivos, o campo de polarização do caroço é proporcional a componente de spin do momento angular total J , dado por^{3,59},

$$\bar{B}_{cp} = -6(g-1)\bar{J}. \quad (56)$$

Nos actínídeos o campo de polarização do caroço pode ser muito maior do que nos elementos terra-rara; no íon Am^{2+} (estado S), por exemplo, o campo de polarização do caroço é -220 T³.

2.5 Contribuição orbital para o campo magnético hiperfino

Esta seção trata do cálculo do campo devido ao movimento orbital dos elétrons, a Figura 2 mostra o potencial vetor no ponto \vec{r} devido ao momento de dipolo magnético nuclear $\vec{\mu}_i$ localizado na origem.

O potencial vetor é dado por:

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{\mu}_i \times \vec{r}}{|\vec{r}|^3}. \quad (57)$$

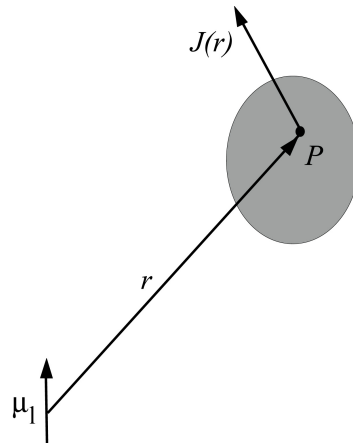


Figura 2- Momento magnético nuclear μ_1 cria um potencial vetor $A(r)$ no ponto P , de coordenada r , em que há uma densidade de corrente orbital $J(r)$.

A energia de interação do potencial vetor nuclear $\vec{A}(\vec{r})$ com a densidade de corrente $\vec{J}_e(\vec{r})$ é dado pela seguinte integral de volume:

$$W = \int_v \vec{A}(\vec{r}) \cdot \vec{J}_e(\vec{r}) dv = -\frac{\mu_0}{4\pi} \int_v \frac{(\vec{\mu}_i \times \vec{r}) \cdot \vec{J}_e(\vec{r})}{|\vec{r}|^3} dv = -\frac{\mu_0}{4\pi} \int_v \frac{(\vec{r} \times \vec{J}_e(\vec{r})) \cdot \vec{\mu}_i}{|\vec{r}|^3} dv, \quad (58)$$

em que foi usado a seguinte permutação de produto misto,

$$\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) = \vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a}). \quad (59)$$

Colocando-se o momento nuclear para fora da integral; usando $\vec{J}_e(\vec{r})dv = \vec{v}dq$, em que \vec{v} é a velocidade, dv é um elemento de volume e dq é um elemento de carga, tem-se:

$$W = -\frac{\mu_0}{4\pi} \bar{\mu}_i \cdot \int \frac{(\vec{r} \times \vec{v})}{|r|^3} \cdot dq. \quad (60)$$

Tomando-se o momento angular orbital de cada elétron como $(\vec{r} \times m_e \vec{v}) = I\hbar$, e utilizando-se o fato de que:

$$\int |r|^{-3} dq = -e \langle r_i^{-3} \rangle, \quad (61)$$

em que $\langle r_i^{-3} \rangle$ é o valor médio sobre as coordenadas dos elétrons com momento orbital I , somando-se sobre todos os N elétrons, e substituindo-se $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$, tem-se:

$$W_L = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_i^N \bar{\mu}_i \cdot \bar{I}_i \frac{e\hbar}{m_e} \langle r_i^{-3} \rangle_i = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \sum_i^N \bar{\mu}_i \cdot \bar{I}_i \langle r_i^{-3} \rangle_i. \quad (62)$$

Finalmente, o campo hiperfino total devido aos vários elétrons, incluindo o spin dipolar, o termo de contato, e o termo orbital, pode ser escrito da seguinte forma, utilizando as equações 46, 51 e 62, e aproximando $g = 2^3$:

$$\vec{B} = -\frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \sum_i^N \left\{ [\bar{s}_i - 3(\bar{s}_i \cdot \bar{e}_r) \bar{e}_r] \langle r_s^{-3} \rangle_i + \bar{s}_i \langle r_c^{-3} \rangle_i - \bar{I}_i \langle r_i^{-3} \rangle_i \right\}. \quad (63)$$

Negligenciando as diferenças nos raios efetivos que aparecem no spin, no contato e no campo hiperfino orbital, isto é, fazendo a seguinte aproximação:

$$\langle r_s^{-3} \rangle_i = \bar{s}_i \langle r_c^{-3} \rangle_i = \bar{I}_i \langle r_l^{-3} \rangle_i, \quad (64)$$

obtem-se a seguinte expressão para o campo hiperfino devido aos N elétrons:

$$\bar{B} = -\frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \sum_i^N \{ [\bar{s}_i - 3(\bar{s}_i \cdot \bar{e}_r) \bar{e}_r] + \bar{s}_i - \bar{I}_i \} \langle r^{-3} \rangle_i. \quad (65)$$

Para um átomo com muitos elétrons e acoplamento LS , a forma mais usual de acoplamento do spin e o momento angular orbital \bar{S} e \bar{L} , e assumindo que todos os elétrons na órbita possuem o mesmo valor de $\langle r_l^{-3} \rangle$, a interação orbital toma a seguinte forma:

$$W_L = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) 2\mu_B (\bar{\mu}_l \cdot \bar{L}) \langle r_l^{-3} \rangle = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) 2\mu_B \left(\frac{\mu_l}{I} \right) (\bar{I} \cdot \bar{L}) \langle r_l^{-3} \rangle, \quad (66)$$

escrevendo:

$$W_L = -\bar{\mu}_l \cdot \bar{B}_L, \quad (67)$$

obtem-se para a expressão do campo hiperfino orbital total:

$$\bar{B}_L = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) 2\mu_B \langle r_l^{-3} \rangle \bar{L}. \quad (68)$$

Segundo Guimarães³, para um átomo livre (ou molécula) com muitos elétrons, o campo hiperfino não é dado em termos do spin e do momento orbital dos elétrons individuais, mas sim em termos de \bar{S} e \bar{L} , ou do momento angular total $\bar{J} = \bar{S} + \bar{L}$. O hamiltoniano da interação hiperfina total pode ser escrito da seguinte forma:

$$H_{hf} = A\vec{I} \cdot \vec{J}, \quad (69)$$

em que \vec{I} e \vec{J} , são os operadores de momento angular do núcleo ou do íon. Em um caso mais geral A é o tensor hiperfino; quando A é um número, ele é chamado de constante hiperfina^{3,54}. A descrição da interação em termos do campo hiperfino \vec{B}_{hf} é aplicada quando A possui simetria axial ($A_z = A \gg A_y, A_x$), neste caso temos:

$$H_{hf} = A\vec{I} \cdot \vec{J} = -\bar{\mu}_I \cdot \vec{B}_{hf}, \quad (70)$$

e pode-se expressar o operador de campo hiperfino \vec{B}_{hf} em função da constante hiperfina A :

$$\vec{B}_{hf} = -\left(\frac{A}{g_I \mu_N}\right) \vec{J}. \quad (71)$$

Para $T > 0$ K, \vec{J} pode ser substituído pela média térmica $\langle \vec{J} \rangle_T$.

A partir desta definição, o campo hiperfino representa um campo efetivo, que atua no momento magnético nuclear, levando a uma interação igual à interação hiperfina total. Se \vec{B} devido aos elétrons varia de ponto para ponto, o \vec{B}_{hf} é o valor médio no volume dos núcleos. Por exemplo, na derivação do campo hiperfino de contato foi utilizado o valor da densidade de spin na origem $\rho(0)\vec{s}$; de fato, o campo de contato está relacionado à média da densidade na região ocupada pelos núcleos. Desde que os núcleos de diferentes isótopos de um dado elemento possuem diferentes formas e diferentes raios médios, eles irão sentir diferentes médias de densidades de spin. Portanto, os campos hiperfinos (ou constantes hiperfinas) serão também diferentes. Este efeito, é chamado de anomalia hiperfina, é representado por D , definido quantitativamente pela seguinte relação³:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{g_1}{g_2} (1 + \Delta), \quad (72)$$

em que A_1 , A_2 , g_1 e g_2 são as constantes hiperfinas e os fatores g nucleares dos dois isótopos. Os valores de D são normalmente muito pequenos, um valor excepcionalmente alto de 0,5 % foi observado para a anomalia hiperfina com os isótopos 151 e 153 de Eu em sais de Eu^{2+} ^{3,60}.

Pode-se observar na expressão 69 que a interação hiperfina acopla o momento angular dos núcleos (\vec{I}) e o momento angular total do átomo (\vec{J}). O momento angular total (atômico mais o nuclear) é:

$$\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}, \quad (73)$$

com o correspondente número quântico F , chamado de número quântico hiperfino.

Existem muitas técnicas experimentais utilizadas para se determinar o \vec{B}_{hf} , entre elas: a Ressonância Magnética Nuclear (RMN)^{3,10,54}, correlação angular perturbada (CAP)³, a espectroscopia Mössbauer (EM)⁵⁴, e outras. Experimentalmente isto é feito a partir da determinação dos autoestados de H_{hf} ³. Os autoestados são:

$$E_{M,I} = -g_I \mu_N M_I B_{hf}, \quad M_I = -I, -I+1, \dots, +I. \quad (74)$$

Assim, pode-se determinar \vec{B}_{hf} das medidas experimentais da separação de energia dos subestados hiperfinos:

$$\Delta E = g_I \mu_N B_{hf}. \quad (75)$$

A medida de \vec{B}_{hf} através da RMN consiste na determinação da frequência da onda eletromagnética (na região de radiofrequência) que induz transições entre os subestados hiperfinos nucleares. A frequência ν_0 para que isto ocorra satisfaz a seguinte expressão:

$$h\nu_0 = \Delta E. \quad (76)$$

Sabendo-se g_I , pode-se determinar o valor do campo \vec{B}_{hf} , desde que o μ_N , o magnéton nuclear, é uma constante. As separações de energia hiperfina ΔE , são muito pequenas, na faixa de 10^{-27} - 10^{-24} J (10^{-9} - 10^{-6} eV), estes valores correspondem as frequências de ressonância em uma faixa de alguns megahertz a alguns gigahertz.

2.6 Contribuição para o \vec{B}_{hf} no íon livre

Segundo Guimarães³, um íon livre com uma camada eletrônica incompleta apresenta três contribuições para o campo magnético hiperfino: um termo orbital, um termo dipolar e um termo devido a polarização das camadas completas^{61,30,3}, que pode ser escrito da seguinte forma:

$$\vec{B}_{hf} = \vec{B}_{orb} + \vec{B}_{dip} + \vec{B}_{pc}. \quad (77)$$

O campo \vec{B}_{orb} origina-se do momento angular orbital \vec{L} da camada incompleta; este é o mais importante termo para os íons terras-raras não-S. O campo dipolar \vec{B}_{dip} resulta da interação entre o spin do íon e o momento magnético nuclear. Foram introduzidas neste termo as duas contribuições dos dipolos eletrônicos: o termo dipolar e o termo de contato devido aos elétrons s^3 .

Segundo Guimarães³, o campo de polarização do caroço \vec{B}_{pc} aparece por causa das deformações das camadas fechadas, devido a uma camada incompleta (camada 4f). A camada incompleta afeta a distribuição radial dos elétrons *spin* para cima (paralelos aos spin das camadas incompletas) diferentemente dos elétrons com spin para baixo. Como resultado da interação de troca, elétrons das camadas fechadas com spin cima são efetivamente atraídos para as camadas incompletas. Isto leva a densidades diferentes de elétrons com spin para cima e spin para baixo no volume ocupado pelo núcleo. A polarização resultante, ou magnetização, interage com o momento magnético do núcleo através da interação de contato de Fermi.

Em geral, $\bar{B}_{orb} > \bar{B}_{dip}$ e $\bar{B}_{orb} > \bar{B}_{cp}$; se $L = 0$, $\bar{B}_{orb} = 0$, $\bar{B}_{dip} = 0$ (devido a simetria esférica), e \bar{B}_{pc} se torna o termo dominante. Este é o caso, por exemplo, dos campos hiperfinos medidos nos núcleos dos íons Eu^{2+} e Gd^{3+} (em que $L = 0$)³.

2.7 Campos hiperfinos em metais

Nesta seção trataremos das interações hiperfinas de íons terras-raras localizados em matrizes metálicas; em geral as interações hiperfinas são modificadas devido à matriz metálica. De um lado, as interações de troca e as interações com o campo cristalino modificarão as interações intra-iônicas primeiramente descrita por H_{hf} ; por outro lado, aparecerão interações com os elétrons de condução, e com os campos magnético e eletrostático devidos aos átomos vizinhos³. O hamiltoniano total inclui neste caso interações intra-iônicas (H') e extra-iônicas (H''):

$$H_{hf} = H' + H'' \quad (78)$$

Normalmente, para íons com $L \neq 0$, $H' \gg H''$, mas para íons com $L = 0$ (e $S \neq 0$), e para íons não magnéticos ($L = S = 0$), pode-se ter $H' \sim H''$.

2.7.1 Interações intra-iônicas em metais

Como visto anteriormente, existe uma hierarquia nas interações no íon livre de terras-raras, que obedece a seguinte ordem:

$$H_{LS}(\bar{L}, \bar{S}) > H_{el}(\bar{J}) > H_{hf}(\bar{J}, \bar{I}). \quad (79)$$

Com $H_{el}(\vec{J}) = H(\text{Troca}) + H(\text{campo cristalino})$. Portanto, o hamiltoniano das interações hiperfinas é uma perturbação no hamiltoniano do íon, e não afeta muito os níveis M_j definidos pela interação de troca, isto é, pela ação do campo magnético no íon, ou pelo campo molecular³.

Separando os mecanismos que afetam o campo hiperfino no núcleo de um átomo em uma matriz metálica em duas partes: uma parte dos íons na presença de outros íons, e outra parte extraiônica, que incluem campos externos, efeitos dos elétrons de condução, e efeitos dos átomos magnéticos vizinhos, obtém-se:

$$\vec{B}_i = \vec{B}' + \vec{B}'' \quad (80)$$

A interação intraiônica em um metal é a interação magnética dipolar, que pode ser escrita da seguinte forma:

$$H' = \vec{a} \cdot \vec{I} \cong A \vec{I} \cdot \vec{J} = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}' \quad (81)$$

Nos casos em que a energia de interação do íon com o campo cristalino é muito menor do que a interação Zeeman, o valor esperado $\langle \vec{J} \rangle$ é o mesmo que o obtido para o íon livre, e o termo intraiônico é igual ao campo do íon livre, descrito por:

$$\vec{B}' = \vec{B}_{hf} \quad (82)$$

2.7.2 Interações magnéticas extra-iônicas

O campo magnético extraiônico que atua sobre os núcleos em um metal é igual a:

$$\vec{B}'' = \vec{B}_{ext} + \vec{B}_{dip}'' + \vec{B}_{ec}'' + \vec{B}_{orb}'', \quad (83)$$

em que o \vec{B}_{ext} é o campo magnético aplicado, \vec{B}_{dip}'' é o campo dipolar (devido aos momentos magnéticos na amostra), \vec{B}_{ec}'' é o campo devido aos elétrons de condução e \vec{B}_{orb}'' é o termo da indução transferida pelo momento orbital. O campo dipolar é dado por:

$$\vec{B}_{dip}'' = \sum_j \left(\frac{\mu_0}{4\pi r_j^5} \right) \left[(3\langle \vec{\mu}_j \rangle \cdot \vec{r}_j) \vec{r}_j - r_j^2 \langle \vec{\mu}_j \rangle \right], \quad (84)$$

em que a soma é feita sobre todos os dipolos magnéticos m da amostra, excluindo o átomo no qual o campo esta sendo medido no núcleo (átomo pai)³. O campo dipolar é usualmente dividido em três termos. Para se calcular o campo, imagina-se uma esfera de raio muito menor do que as dimensões da amostra, mas tão grande quanto às distancias atômicas, esta esfera imaginária é chamada de esfera de Lorentz³. O primeiro termo é devido aos dipolos dentro da esfera, e é zero para rede cristalina cúbica. O segundo termo é devido aos dipolos magnéticos livres dentro da superfície da cavidade esférica; e é igual a $\frac{1}{3}\mu_0\vec{M}_l$ e é chamado de campo de Lorentz (\vec{M}_l é a magnetização local na esfera de Lorentz). O último termo é o campo de desmagnetização, decorrente dos pólos da superfície da amostra. Este termo conta com a contribuição dos dipolos fora da esfera de Lorentz. O campo de desmagnetização³ é dado por:

$$\vec{B}_d = \mu_0 N_d \vec{M}, \quad (85)$$

em que N_d é o fator de desmagnetização, que é igual a 1/3 das partículas esféricas no SI ($4\pi/3$ no sistema CGS), e \vec{M} é a magnetização da amostra. Nota-se que para amostras esféricas o campo de Lorentz e o campo de desmagnetização cancelam um ao outro (para $\vec{M}_l = \vec{M}$). O campo nos núcleos devido aos elétrons de condução possui três contribuições: uma devida à polarização dos elétrons pelo átomo pai (\vec{B}_p''), outra associada com a polarização devido aos átomos vizinhos (\vec{B}_n''), o terceiro termo ($K_0\vec{B}_{ext}$) que surge da polarização induzida pelo campo magnético externo (o ultimo é o responsável pelo deslocamento de *Knight*, observado em medidas de RMN em metais não magnéticos³). Temos portanto:

$$\bar{B}_{ec}'' = \bar{B}_p'' + \bar{B}_n'' + K_0 \bar{B}_{ext}, \quad (86)$$

\bar{B}_n'' é usualmente chamado de campo transferido; em alguns casos no âmbito desta denominação inclui também o campo dipolar dentro da esfera de Lorentz.

O campo hiperfino extra-iônico devido aos elétrons de condução é um somatório das contribuições dos termos devido ao átomo pai e aos átomos vizinhos, e pode ser escrito da seguinte forma:

$$\bar{B}_{ec}'' = K_p \langle \bar{\sigma}_p \rangle_T K_n \bar{\sigma}, \quad (87)$$

em que $\langle \bar{\sigma}_p \rangle_T$ representa a média térmica do spin do átomo na temperatura T , e $\bar{\sigma} \equiv \langle \bar{\sigma}' \rangle_T = (\bar{g}' - 1) \langle \bar{J}' \rangle_T$ que é a projeção da média dos spin dos átomos da matriz. Se a matriz é uma liga de terra-rara, os valores típicos das constantes serão: $K_0 = 0.005$, $K_p \sim 5$ T e $K_n \sim -5$ T. No composto intermetálico RA_2 os valores medidos são $K_p \sim -5.7$ T e $K_n \sim 0.8$ T^{3,30}.

A contribuição dos momentos orbitais dos átomos vizinhos para o campo extra-iônico é dada por:

$$\bar{B}_{orb}'' = K_{orb} (2 - g) \langle \bar{J} \rangle_T. \quad (88)$$

Estimativas do K_{orb} em ligas de terra-rara fornecem $K_{orb} \approx 4,4T$ e em compostos intermetálicos do tipo RA_2 $K_{orb} \approx 0,25T^3$.

O campo extra-iônico para uma dada configuração de átomos vizinhos pode ser tomado como proporcional aos seus momentos magnéticos, ou à projeção dos seus spins $\langle \bar{\sigma}_j \rangle_T$. Pode-se então escrever o campo transferido como:

$$\bar{B}_n'' = \sum_j f(\bar{r}_j) \langle \bar{\sigma}_j \rangle_T, \quad (89)$$

em que $f(\vec{r}_j)$ é uma função espacial, dependente da estrutura cristalina da matriz; o somatório é feito sobre os vizinhos relevantes, localizados nas posições \vec{r}_j . Os campos correspondendo a cada configuração podem ser determinados por espectroscopia de RMN quando as suas linhas no espectro estão bem resolvidas³. Isto acontece quando a largura de linha é pequena, ou quando esta é da ordem da diferença no campo devido aos vizinhos mais próximos, e para átomos de impurezas distantes³.

Em alguns casos o caráter oscilatório de f em função de $|\vec{r}_j|$ pode ser demonstrado³. A contribuição dos momentos dos átomos vizinhos localizados em \vec{r}_j pode ser modificada (ou amplificada) pelos átomos nos sítios i que são vizinhos comuns do átomo sonda e do átomo j . O momento em \vec{r}_j modifica o momento em \vec{r}_i , e esta mudança afeta o campo hiperfino no átomo sonda. A perturbação do átomo i , e, portanto, o seu efeito de amplificação, depende do número ($n_{i,j}$) de vizinhos de j de uma forma não-linear, seguindo a função $g(n_{i,j})$. Neste caso segundo Guimarães³, pode-se falar em interação hiperfina transferida indiretamente, e temos:

$$\bar{B}_n^i = \sum_j f^i(\vec{r}_j) \langle \vec{\sigma}_j \rangle_T g(n_{i,j}), \quad (90)$$

em que o somatório inclui somente os átomos j que são vizinhos do átomo i vizinho do átomo sonda. Este tipo de interação transferida é observado, por exemplo, em compostos intermetálicos de terras raras e ferro, em que os átomos de ferro atuam como caminhos para as interações transferidas indiretamente³.

2.8 Campos hiperfinos observados experimentalmente

Os campos hiperfinos podem ser medidos utilizando-se diferentes técnicas experimentais, cada técnica possui um tempo de medida característico, tipicamente na faixa de 10^{-7} a 10^{-9} s³. Portanto, em sistemas que apresentam flutuações térmicas em tempos menores do que estes, a observação de campos hiperfinos pode possuir um valor nulo; este normalmente é o caso de medidas em materiais paramagnéticos e de materiais magnéticos acima da temperatura crítica T_C . Por esta razão, os campos hiperfinos são medidos usualmente em materiais que estão magneticamente ordenados, como os ferromagnetos e antiferromagnetos abaixo da temperatura de ordenamento magnético³.

Estas medidas têm sido feitas em muitos sistemas magneticamente ordenados, sobre diferentes condições experimentais^{3,54}. As condições que podem afetar o campo hiperfino observado incluem o estado químico do íon no qual o campo é medido, a temperatura, a pressão, a concentração de impurezas na matriz em que o íon está localizado, e a distância entre o íon e a impureza^{3,54}. Alguns campos hiperfinos são mostrados na Tabela 1³, os sinais dos campos hiperfinos seguem a convenção de que são positivos quando o campo é paralelo ao momento magnético atômico. A Tabela 1 mostra como os campos hiperfino em sistemas magnéticos variam em função de: qual átomo o campo está sendo medido, forma química em que o átomo se encontra etc. Os valores do campo hiperfino em íons livres são derivados de medidas feitas em sais paramagnéticos, corrigido pelos efeitos do campo cristalino. Os campos listados na Tabela 1 variam de dezenas a centenas de teslas.

Algumas observações da variação no \vec{B}_{hf} , de átomo para átomo, pode ser feita a partir da inspeção da Tabela 1: (1) os valores de \vec{B}_{hf} para os íons da serie $3d$ podem ser da ordem de dezenas de teslas; (2) os campos para um íon terra-rara no estado- S (Gd^{3+}) são da mesma ordem de magnitude; e finalmente (3) \vec{B}_{hf} pode ser da ordem de centenas de teslas em núcleos de terras raras e actínídeos, que não estão no estado S ($L \neq 0$). Existem centenas de trabalhos em que foi medido o \vec{B}_{hf} , em diferentes núcleos, diferentes íons, diferentes matrizes, diferentes condições de temperatura, e pressão, e outros^{3,54}.

Tabela 1- Valores de campos hiperfinos em tesla, medidos em baixa temperatura (4,2 K), valores calculados do campo do íon livre (B_{il}) e do campo de polarização (B_{pc})³.

Elemento ou íon	B_{il} (T)	B_{pc} (T)	B_{hf} (T)
Fe	-	-27,5	-33,9
Co	-	-21,5	-21,5 (bcc)
Ni	-	-7,5	-7,5
Gd	-17	-21	-35
Dy	635	-15	+590
Ho	796	-12	+737,1
Np ⁶⁺	380	21	-

2.9 O deslocamento de *Knight*

A frequência de RMN dos núcleos em um sal diamagnético isolante é diferente da frequência em um metal, para o mesmo valor de campo magnético estático aplicado^{3,54}. Esta diferença aparece devido a polarização dos elétrons de condução no metal, cuja contribuição é um campo magnético externo, e, portanto desloca a frequência de ressonância.

A aplicação de um campo magnético externo \vec{B} polariza os elétrons de condução, criando uma magnetização $\vec{M}'(0)$, levando a um campo magnético adicional nos núcleos:

$$\Delta\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \vec{M}'(0). \quad (91)$$

A magnetização, neste caso, é dada por³:

$$\vec{M}'(0) = \langle \mu(0)^2 \rangle_F \chi \vec{B}, \quad (92)$$

em que χ é a susceptibilidade de Pauli por átomo, $\langle \mu(0)^2 \rangle$ é a amplitude da função de onda do elétron na origem, e $\langle \dots \rangle_F$ indicando uma média sobre todos os estados eletrônicos no nível de Fermi.

A frequência de ressonância nuclear de um núcleo com razão giromagnética g no campo magnético total $\bar{B} + \Delta\bar{B}$ será observada com a seguinte frequência angular:

$$\omega = \gamma |\bar{B} + \Delta\bar{B}| = \gamma B \left(1 + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \langle |\mu(0)|^2 \rangle_F \chi \right). \quad (93)$$

O deslocamento da frequência angular devido à polarização eletrônica é dado por³:

$$\Delta\omega = \gamma B \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{8\pi}{3} \langle |\mu(0)|^2 \rangle_F \chi. \quad (94)$$

Esta diferença é encontrada entre a frequência de RMN de um núcleo em um metal não magnético e a frequência em um sal diamagnético isolante.

O deslocamento $\Delta\omega$ é geralmente positivo. O deslocamento relativo $\frac{\Delta\omega}{\omega}$ é chamado de *Knight Shift*^{3,54}. Ele não depende do campo magnético aplicado (ou da frequência, quando é medido sobre a forma $\frac{\Delta B}{B}$), neste caso podemos escrever:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{8\pi}{3} \langle |\mu(0)|^2 \rangle_F \chi. \quad (95)$$

O deslocamento relativo $\Delta\omega/\omega$ geralmente aumenta com o número atômico Z e é praticamente independente da temperatura; ele é da ordem de 0,1-0,3 % para alguns metais; para cobre, este valor é 0,232 %³.

2.10 Interações eletrostáticas em metais

As interações eletrostáticas em metais na matéria condensada são modificadas, em comparação com a situação do íon livre polarizado³. O gradiente de campo elétrico (GCE) nos núcleos é afetado pelas contribuições das cargas elétricas dos átomos dos outros sítios³. Esta contribuição, ou GCE da rede, é por sua vez reforçada pelas deformações induzidas nas camadas eletrônicas fechadas³. Costuma-se descrever este termo e o efeito destas deformações, escrevendo o GCE extra-iônico em um sólido como³:

$$eq'' = (1 - \gamma_{\infty})eq_{rede}, \quad (96)$$

em que eq_{rede} é a contribuição da rede para o GCE e γ_{∞} é o fator de antibrindagem chamado de fator de *Sternheimer*³. O valor de γ_{∞} varia entre -10 e -100 ; portanto, o gradiente de campo efetivo em um sólido metálico é multiplicado de 10 a 100 vezes. O valor do fator de *Sternheimer* calculado para terras raras é aproximadamente -75 ; para o Am^{2+} , ele é igual a -137 ³.

Em uma matriz metálica, os efeitos devido aos elétrons de condução têm que ser levados em consideração; e pode-se escrever:

$$eq'' = (1 - \gamma_{\infty})eq_{rede} + (1 - R)eq_{ec}, \quad (97)$$

em que R é um fator de correção específico ao átomo sonda, usualmente é tomado como zero, por falta de dados confiáveis para se calcular o seu valor³. E eq_{ec} é a contribuição dos elétrons de condução³. Uma correção experimental foi observada entre dois termos desta equação³, levando à formulação em termos de GCE da rede:

$$eq'' = (1 - \gamma_{\infty})(1 - K)eq_{rede}. \quad (98)$$

Com o parâmetro $K \approx 3$ para um número de metais não cúbicos³; K é dependente do grupo atômico do elemento⁶².

Portanto, a interação eletrostática em um sólido metálico, tomando como eixos principais do tensor GCE os eixos cristalográficos abc , é dada por:

$$H_Q'' = \frac{e^2 q'' Q}{4I(2I-1)} [3I_c^2 - I^2 + \eta(I_a^2 - I_b^2)], \quad (99)$$

em que eq é substituído por eq'' e os eixos x, y, z foram substituídos por a, b, c ⁶³.

Alguns valores de gradiente de campo elétrico de núcleos de diferentes elementos são dados na Tabela 2.

Tabela 2- Valores de gradiente de campo elétrico V_{zz} (em 10^{20} V m⁻²) de alguns núcleos em diferentes matrizes³.

Núcleo	⁵⁹ Co	⁶⁷ Zn	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁹ Tb	²³⁷ Np
Matriz	Co	Zn	Gd	Tb	α -Np
Temperatura (K)	4,2	4,2	1,6	4,2	4,2
V_{zz} (10^{20} V m ⁻²)	$2,86 \times 10^{-4}$	$3,402 \times 10^{-3}$	$1,62 \times 10^{-3}$	$4,148 \times 10^{-2}$	$1,40 \times 10^3$; $4,45 \times 10^3$

2.11 Interações eletrostáticas e magnéticas combinadas

O hamiltoniano total para núcleos submetidos a interações magnéticas e eletrostáticas é³:

$$H_{hf} = H_{mag} + H_Q \quad (100)$$

Em um sistema de coordenadas em que os eixos principais do tensor de gradiente de campo elétrico coincidem com o campo magnético hiperfino na direção (θ, ϕ) , pode-se escrever o hamiltoniano completo da seguinte forma:

$$H_{hf} = -g\mu_N B [I_z \cos \theta + (I_x \cos \phi + I_y \sin \phi) \sin \theta] + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)]. \quad (101)$$

Para o caso em que $\eta = 0$ e $\theta = 0$ (quando um dos eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico coincide com a direção do campo hiperfino), H_{hf} é diagonal, e os autovalores podem ser dados de uma forma fechada, em função dos números quânticos m , da seguinte forma⁶³:

$$E_m = -g\mu_N Bm + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)]. \quad (102)$$

No caso de \vec{B}_{hf} e V_{zz} formando um ângulo $\theta \neq 0$, para uma interação magnética muito mais intensa do que a interação eletrostática ($e q Q / \mu H \ll 1$), e $\eta = 0$, os autovalores são obtidos pela teoria da perturbação, da seguinte maneira:

$$E'_m = E_m + \langle m | H_Q | m \rangle, \quad (103)$$

em que E'_m é o autovalor no novo sistema de coordenadas, em que o eixo z' coincide com a direção de B . Os operadores de spin nuclear tem que ser expressos neste sistema de coordenadas; encontra-se um novos eixos de forma que o eixo z esta no plano $x'Oz'$. Em termos dos componentes dos operadores nos eixos (x' , y' e z') o operador $[3I_z^2 - I^2]$ torna-se:

$$\begin{aligned} 3(I'_z \cos\theta + I'_x \sin\theta)^2 - I^2 &= \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)(3I_z'^2 - I^2) + \\ &+ \frac{3}{2} \sin^2\theta (I'_z I'_x + I'_x I'_z) + \frac{3}{2} \sin^2\theta (I_x'^2 + I_y'^2). \end{aligned} \quad (104)$$

Substituindo-se em H_Q com a equação 104 na equação 103, no caso da interação magnética ser a dominante ($e q Q / uH \ll 1$), $\eta = 0$, e q arbitrário obtém-se finalmente os autovalores de energia:

$$E_m = -g\mu_N Bm + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}. \quad (105)$$

Para se obter os autoestados de energia para um caso geral, isto é, para uma razão arbitrária de interações magnética e eletrostática, e para qualquer valor de ângulo θ necessita-se diagonalizar o hamiltoniano (eq. 101)⁶³.

2.12 Efeitos cooperativos e ferromagnetismo

Como em alguns casos a interação dipolar é suficientemente fraca para explicar a existência de ordem magnética à altas temperaturas, nestes casos deve-se considerar as interações via acoplamento direto ou indireto^{3,54}. Estas interações são responsáveis pelo ferromagnetismo localizado ou itinerante dos sistemas macroscópicos. Entre os tipos de acoplamento direto ou indireto, pode-se citar:

- 1- Interação de troca ou troca direta⁵⁴ esta interação aparece do tratamento quântico da energia eletrostática de Coulomb entre dois férmions, e depende da orientação relativa dos seus spins.
- 2- Troca indireta ou Super troca⁵⁴, esta interação realiza-se entre dois íons magnéticos não adjacentes, mediada por um íon não magnético que está entre eles.
- 3- Troca indireta nos metais ou modelo RKKY⁵⁴ esta interação de troca ocorre entre os spins localizados nos metais e é mediada pelos elétrons de condução. Um spin localizado polariza os elétrons de condução que por sua vez interagem com outros spins localizados a uma distância r .
- 4- Dupla troca, Zener⁵³ considerou que a regra de *Hund* para a troca intra-atômica é forte e que as cargas não mudam a orientação do seu spin quando saltam (*hopping*) de um íon para o outro, dessa forma elas só saltam se os spins dos dois íons estiverem paralelos. A ordem de magnitude deste acoplamento depende da estrutura da banda de condução e pode ser controlada através do nível de dopagem, isto é, do nível total de portadores de carga.

3 RMN em campo zero ou RMN com campo interno

3.1 introdução

A Ressonância Magnética Nuclear¹ (NMR) em sistemas magneticamente ordenados², também chamada de Ressonância Ferromagnética Nuclear (RFN)^{3,2} ou Ressonância Magnética Nuclear em Campo Interno (RMNCI)⁴, ou ainda Ressonância Magnética em campo (externo) nulo ou zero (RMNz), é uma ferramenta muito importante utilizada no estudo de materiais magnéticos. Através da RMNz pode-se determinar a distribuição dos campos hiperfinos (\vec{B}_{hf}) de amostras ferromagnéticas, isto é, enquanto que a espectroscopia Mössbauer fornece o valor médio de \vec{B}_{hf} , o espectro de RMNz fornece a distribuição de \vec{B}_{hf} em torno deste valor médio, podendo também, nos casos de múltiplos sítios, fornecer a distribuição de \vec{B}_{hf} com alta resolução, com valores específicos para cada sítio⁴. A descoberta de que o fenômeno RMN pode ser observado em um sólido magnético, sem a aplicação de um campo magnético estático externo, foi mostrada primeiramente para o cobalto metálico por *Gossard e Portis*⁶⁴ em 1959. Utilizando um espectrômetro de onda contínua, eles observaram uma linha estreita em 214 MHz, que foi atribuída ao cobalto na estrutura cúbica de face centrada (fcc). Foi proposto que o campo magnético hiperfino efetivo, característico dos materiais magnéticos, atua sobre os núcleos causando o fenômeno da RMN. A partir destes primeiros experimentos a RMNz passou a ser largamente utilizada no estudo de materiais magnéticos², entre eles os ferromagnetos, os compostos intermetálicos⁶, as manganitas⁷, entre outros.

A detecção do sinal de RMN em materiais ferromagnéticos seria muito difícil caso o sistema tivesse o comportamento como o de um material não magnético com uma banda espectral larga, porém nestes materiais o campo de RF excita fortemente os núcleos através da magnetização eletrônica². O campo de RF que atua sobre os núcleos é amplificado por um fator em torno de 100 vezes nos domínios ferromagnéticos e por um fator em torno de 10^3 a 10^5 nas paredes dos domínios^{3,65}. Isto faz com que o campo de RF necessário para se excitar os núcleos em um sistema ferromagnético seja muito menor quando comparado com um sistema não

magnético, fazendo com que não seja necessário um sistema sintonizado, possibilitando a observação de espectros com uma banda larga de frequências.

A RMNz em materiais magneticamente ordenados, difere em vários aspectos da ressonância magnética nuclear observada em materiais diamagnéticos e paramagnéticos.

A fenomenologia deste tipo de RMN apresenta as seguintes diferenças em relação à RMN usual³:

- Campos hiperfinos: em materiais magneticamente ordenados (ferromagnéticos e antiferromagnéticos), os núcleos atômicos estão sobre a ação de um campo magnético estático local, aproximadamente proporcional à magnetização espontânea da sub-rede onde o núcleo está localizado. Este campo surge essencialmente das interações hiperfinas, e permite a observação da RMN sem a aplicação de um campo externo.

- Fator de amplificação do campo de radiofrequência: nos materiais magneticamente ordenados, o campo magnético transversal dependente do tempo sentido pelos núcleos é muito maior do que o campo oscilante $B_1(t)$ aplicado à amostra. Este efeito pode ser explicado da seguinte maneira: dentro dos domínios, o campo $B_1(t)$ inclina a magnetização M da sua posição de equilíbrio, e a componente transversal do campo hiperfino ($\propto M$) é amplificada de 10 a 100 vezes em relação ao campo $B_1(t)$. Dentro das paredes dos domínios o campo $B_1(t)$ também é amplificado porém por um fator de 10^3 a 10^5 , isto acontece devido ao deslocamento das paredes devido à aplicação do campo de RF que leva à mudança na direção dos campos hiperfinos que atuam no núcleo nesta região, gerando o aparecimento das grandes componentes transversais oscilantes do campo hiperfino.

- Largura de linha: as larguras de linha em RMNz em materiais magnéticos são algumas ordens de grandeza maiores do que as obtidas em materiais diamagnéticos. Isto é devido à distribuição de campos hiperfinos (e campos de desmagnetização) naturalmente encontrados em amostras magnéticas; este efeito é chamado de alargamento inhomogêneo. Outro fator de alargamento das linhas é o acoplamento quadrupolar.

- Efeitos das ondas de spins^{3,54}: contrariamente ao que ocorre em materiais não magnéticos ordenados, em que sobre a ação de um campo magnético externo observa-se a precessão em fase

dos momentos magnéticos atômicos, os materiais magneticamente ordenados apresentam oscilações espaciais não uniformes, que são as ondas de spin.

Dois núcleos acoplam os seus momentos magnéticos através da interação hiperfina, podem se acoplar a outro através das ondas de spins. Na linguagem da mecânica quântica, esta interação indireta é devido à emissão e absorção virtual de mágnons. Este processo indireto representa uma contribuição para a relaxação magnética nuclear, e é observada somente em materiais magneticamente ordenados (o efeito Suhl-Nakamura). Outros efeitos, incluindo o deslocamento da frequência de ressonância nuclear, podem ser explicados em termos das interações de ondas de spins.

Estas diferenças aparecem do fato de nos materiais magneticamente ordenados existir a interação de duas espécies magnéticas: os núcleos atômicos e os íons magnéticos³. A RMN em materiais magnéticos é, no entanto, mais complexa, sendo essencialmente a ressonância de dois sistemas de spins acoplados. Ela pode ser descrita através de um par de equações de Bloch acopladas: uma equação para os momentos magnéticos nucleares e outra para os momentos atômicos³.

Outro aspecto interessante da técnica de RMN em campo interno é a sua utilização em conjunto com o experimento que mede as oscilações quadrupolares, o qual possibilita a obtenção do valor do acoplamento quadrupolar⁸. Neste experimento utiliza-se a sequência de eco de Hahn, fixa-se a frequência em uma das linhas do espectro e faz-se a variação do tempo ao eco, a intensidade do eco é modulada devido a interação quadrupolar. Este tipo de experimento é muito interessante devido à característica espacial do acoplamento quadrupolar, que pode fornecer informações muito importantes sobre mudanças na rede cristalina, que são responsáveis, em muitos casos, por algumas propriedades físicas dos materiais magnéticos¹¹.

3.2 Ressonância em um sistema de dois spins acoplados

Sobre a ação de um campo de radiofrequência (RF), as matrizes magneticamente ordenadas podem exibir o fenômeno da ressonância magnética nuclear, com a participação de duas espécies magnéticas: os íons magnéticos e os núcleos atômicos. Estas espécies interagem através da interação hiperfina³. A RMN em matrizes magneticamente ordenadas pode ser descrita, de uma forma simples, pelo sistema de equações de Bloch acopladas; em que cada equação descreve o movimento de um tipo de momento magnético. Se as magnetizações destas duas espécies magnéticas, nuclear e iônica são, respectivamente, \vec{m} e \vec{M} , pode-se escrever as suas equações de Bloch, no sistema do laboratório, da seguinte forma³:

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = \gamma_n \vec{m} \times \vec{b} + \vec{r} \quad (106)$$

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma_e \vec{M} \times \vec{B} + \vec{R}, \quad (107)$$

em que \vec{r} e \vec{R} são os termos de relaxação, \vec{b} e \vec{B} são os campos magnéticos que atuam sobre cada uma das duas espécies, e γ_n e γ_e são os respectivos fatores giromagnéticos.

Resolvendo este sistema de equações diferenciais, obtém-se a magnetização transversal, e a partir daí a susceptibilidade transversal, medida em um experimento de ressonância magnética. O acoplamento dos dois sistemas leva a um aumento, ou amplificação, do campo de radiofrequência³.

Nesta proposição assume-se que no equilíbrio o sistema possui as seguintes magnetizações: $\vec{m}(t) = \vec{m}_0 e^{i\omega t}$ e $\vec{M}(t) = \vec{M}_0 e^{i\omega t}$. Considerando-se que os campos magnéticos que atuam sobre o núcleo e os íons são dados pela aproximação de campo molecular³, descritos pelas seguintes expressões^{2,3}:

$$\bar{b} = \bar{B}_0 + \bar{B}_1 e^{i\omega t} + \lambda_m \bar{M} \quad (108)$$

$$\bar{B} = \bar{B}_0 + \bar{B}_a + \bar{B}_1 e^{i\omega t} + \lambda_m \bar{m}, \quad (109)$$

em que: \bar{B}_a é o campo de anisotropia³ que atua sobre os íons (na direção z), \bar{B}_0 é o campo externo (na direção z), λ_m é o parâmetro de campo molecular e \bar{B}_1 é o campo de RF circularmente polarizado.

O campo molecular sentido pelos núcleos está relacionado ao campo magnético hiperfino, e pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\bar{B}_{hf} = \lambda_m \bar{M}. \quad (110)$$

Desconsiderando-se o campo de desmagnetização que contribui para \bar{B} , a magnetização no plano x - y pode ser escrita como:

$$\bar{M}_\pm = M_x \pm iM_y \quad (111)$$

$$\bar{m}_\pm = m_x \pm im_y. \quad (112)$$

Neste caso as componentes do campo magnético são:

$$\bar{B}_\pm = \bar{B}_{1\pm} + \lambda_m \bar{m}_\pm \quad (113)$$

$$\bar{b}_\pm = \bar{B}_{1\pm} + \lambda_m \bar{M}_\pm \quad (114)$$

$$B_z = B_0 + B_a + \lambda_m m \quad (115)$$

$$b_z = B_0 + \lambda_m M, \quad (116)$$

em que $m_z \approx m$ e $M_z \approx M$ (valores da magnetização no equilíbrio). Apesar de a magnetização nuclear estar normalmente longe da saturação, esta aproximação pode ser justificada^{3,66}. No regime estacionário temos: $\vec{M}_\pm = \vec{M}_\pm(0)e^{i\omega t}$ e $\vec{m}_\pm = \vec{m}_\pm(0)e^{i\omega t}$, colocando-se este fato nas equações (106 e 107), negligenciando os termos de relaxação, e os termos em \vec{B}_\pm , tem-se:

$$-\gamma_n \lambda_m m M_\pm + [\pm\omega + \gamma_n (B_0 + B_{hf})] m_\pm = 0 \quad (117)$$

$$[\pm\omega + \gamma_e (B_0 + B_a + \lambda_m m)] M_\pm - \gamma_e B_{hf} m_\pm = 0 \quad (118)$$

Equiparando-se os coeficientes deste determinante a zero, obtêm-se as soluções (modos normais de ω) deste sistema de equações, tem-se então:

$$\begin{aligned} & \pm\omega^2 \pm\omega [\gamma_n (B_0 + B_{hf}) + \gamma_e (B_0 + B_a + \lambda_m m)] + \\ & \gamma_n \gamma_e (B_0 + B_a + \lambda_m m) (B_0 + B_{hf}) - \gamma_n \gamma_e \lambda_m m B_{hf} = 0. \end{aligned} \quad (119)$$

As raízes são dadas usando a aproximação $(a^2 - \varepsilon)^{1/2} \approx a - \varepsilon/2a$, em que se tomou o termo $\varepsilon = 4\gamma_n \gamma_e \lambda_m m B_{hf}$ pequeno em relação às outras contribuições³. Considerou-se também que $\omega_e = \gamma_e (B_0 + B_a)$ e $\omega_n = \gamma_n (B_0 + B_{hf})$ ³.

A primeira solução é a frequência de ressonância nuclear, dada por:

$$\Omega_n = |\omega_1| = \left| -\gamma_n \left[B_0 + B_{hf} \left(1 - \eta \frac{m}{M} \right) \right] \right|, \quad (120)$$

em que a quantidade η , chamada de fator de aumento, ou fator de amplificação³, é dada por:

$$\eta = \frac{B_{hf}}{B_0 + B_a}. \quad (121)$$

Este resultado mostra que a frequência nuclear é deslocada do valor $\omega_n = \gamma_n (B_0 + B_{hf})$ por um termo proporcional à razão da magnetização nuclear para a magnetização atômica (no equilíbrio); normalmente este termo é uma contribuição muito pequena³.

O deslocamento na frequência de RMN com $B_0 = 0$ é dado por:

$$\delta\omega = \omega_n \eta \frac{m}{M}. \quad (122)$$

Este efeito é conhecido como deslocamento dinâmico da frequência ou “*frequency pulling*”^{3,66} e nos casos extremos em que este efeito é significativo, a frequência de RMN não é uma medida direta do campo hiperfino. Isto ocorre em temperaturas muito baixas, desde que este deslocamento é proporcional à magnetização nuclear m , que, em geral, é proporcional a $1/T$; e também é muito relevante para núcleos que possuem 100% de abundância (m grande). Desde que m é dependente da potência de RF, a frequência de ressonância nuclear Ω_n na presença do deslocamento dinâmico também irá mostrar uma pequena dependência com a potência³. Por exemplo, a frequência de NMR em um íon Mn^{2+} apresenta $\frac{\delta\omega}{\omega} \cong \frac{3 \times 10^{-3}}{T}$ ³.

A outra raiz da equação 119 é a frequência de ressonância eletrônica, dada por:

$$\Omega_e = |\omega_2| = \left| -\gamma_e \left[(B_0 + B_a) \left(1 + \eta \frac{m}{M} \right) \right] \right|. \quad (123)$$

Esta é a frequência de ressonância magnética dos momentos atômicos em um sistema magneticamente ordenado, esta é a frequência de ressonância ferromagnética (RFM)³. Ela possui um pequeno deslocamento da frequência $\omega_e = \gamma_e (B_0 + B_a)$, proporcional à razão m/M das magnetizações.

Para se obter as expressões para a magnetização transversal, reescrevem-se as equações para M_{\pm} e m_{\pm} , incluindo o termo do campo de RF $B_{1\pm}$ da seguinte forma³:

$$-\gamma_n \lambda_m m M_{\pm} + [\pm\omega + \gamma_n (B_0 + B_{hf})] m_{\pm} - \gamma_n m B_{1\pm} = 0 \quad (124)$$

$$[\pm\omega + \gamma_e (B_0 + B_a + \lambda_m m)] M_{\pm} - \gamma_e B_{hf} m_{\pm} - \gamma_e M B_{1\pm} = 0. \quad (125)$$

A expressão para M_{\pm} a partir da expressão 125 é dada por:

$$M_{\pm} = \frac{\gamma_e (B_{hf} m_{\pm} + B_{1\pm} M)}{\pm\omega + \gamma_e (B_0 + B_a + \lambda_m m)} \approx \frac{B_{hf} m_{\pm} + B_{1\pm} M}{B_0 + B_a}, \quad (126)$$

em que foi desprezado λm em comparação com $B_0 + B_a$, e ω em comparação com $\omega_e = \gamma_e (B_0 + B_a)$; a última aproximação é justificada desde que se está olhando para a magnetização transversal perto da frequência de ressonância ω_n , que é muito pequena em comparação com ω_e . Substituindo-se na equação 124, temos:

$$m_{\pm} = \frac{\gamma_n \gamma_e m B_{1\pm} (B_0 + B_a + B_{hf})}{\gamma_n [\pm\omega + \gamma_n (B_0 + B_{hf})] [\pm\omega + \gamma_e (B_0 + B_a)] - \gamma_n \gamma_e \lambda_m m B_{hf}}. \quad (127)$$

Podemos ter também, na seguinte forma:

$$m_{\pm} = (1 + \eta) \frac{\gamma_n B_{1\pm} m}{\pm\omega + \Omega_n}. \quad (128)$$

Com Ω_n dado pela equação 120. Tomando-se o sinal negativo em $\pm\omega$, tem-se:

$$m_{\pm} = -(1 + \eta) \frac{\gamma_n B_{1\pm} m}{\omega - \Omega_n}. \quad (129)$$

A susceptibilidade transversal do núcleo fica então:

$$\chi_m^\pm = \mu_0 \frac{m_\pm}{B_{1\pm}} = -\mu_0(1+\eta) \frac{\gamma_n m}{(\omega - \Omega_n)}, \quad (130)$$

em que μ_0 é a permeabilidade no vácuo. Com a susceptibilidade definida por³:

$$\chi_n = \mu_0 \frac{m}{B_0}, \quad (131)$$

e utilizando $\omega_0 = \gamma_n B_0$, a frequência de ressonância nuclear na presença de um campo magnético aplicado, obtém-se finalmente a expressão para a susceptibilidade:

$$\chi_m^\pm = -(1+\eta) \frac{\omega_0}{(\omega - \Omega_n)} \chi_n. \quad (132)$$

Esta equação mostra que a susceptibilidade transversal do núcleo em um ferromagneto é aumentada por um fator igual a $(\eta+1)$, quando comparada com a sua expressão em uma matriz não magnética. Esta susceptibilidade apresenta um máximo para a frequência $\omega = \Omega_n$. Substituindo-se m_\pm (equação 127) na expressão para M_\pm (equação 128), obtém-se:

$$M_\pm = \frac{\gamma_e B_{1\pm} M}{[\pm\omega + \gamma_e (B_0 + B_a + \lambda_m m)]} + \frac{\gamma_n m B_{hf} (B_0 + B_a + B_{hf})}{[\pm\omega + \gamma_e (B_0 + B_a + \lambda_m m)] (B_0 + B_a)}, \quad (133)$$

dividindo-se esta equação por $B_{1\pm}$, e fazendo algumas simplificações, obtém-se:

$$\chi_M^\pm = \chi_e - \eta(1+\eta) \frac{\omega_0}{(\omega - \Omega_n)} \chi_n, \quad (134)$$

em que $\chi_e = \mu_0 M / (B_0 + B_a)$ é a susceptibilidade eletrônica estática; este termo é independente da frequência³.

A susceptibilidade transversal total para um sistema com frequência ω é a soma dos termos nuclear e eletrônico (ou iônico), temos então:

$$\chi(\omega) = \chi_m^\pm + \chi_M^\pm = \chi_e - (1+\eta)^2 \frac{\omega_0}{(\omega - \Omega_n)} \chi_n. \quad (135)$$

Esta equação mostra que a resposta total (eletrônica e nuclear) para o campo transversal contém um fator multiplicativo $(1+\eta)^2$. É interessante notar que a susceptibilidade total é $(1+\eta) \approx \eta$ vezes maiores do que a susceptibilidade nuclear (equação 132). Isto significa que a grande contribuição para a susceptibilidade provém dos íons, mesmo para uma frequência próxima da frequência de ressonância nuclear ($\omega \approx \Omega_n$).

A potência absorvida pode ser calculada escrevendo a susceptibilidade total na forma complexa³:

$$\chi = \chi' - i\chi''. \quad (136)$$

Neste caso, para se identificar χ' e χ'' , volta-se para as Equações de *Bloch* e substitui-se \bar{m} e \bar{M} por $\bar{m}(t) = \bar{m}_0 e^{i\omega t}$ e $\bar{M}(t) = \bar{M}_0 e^{i\omega t}$, incluindo em ω uma parte imaginária, que leva ao decaimento exponencial, ou relaxação exponencial das magnetizações. Isto é equivalente à substituição da frequência de ressonância magnética nuclear no campo total (Ω_n) por uma expressão complexa da seguinte forma³:

$$\Omega_n \rightarrow \Omega_n + i\Gamma_n, \quad (137)$$

onde Γ_n é o termo de relaxação nuclear, igual a metade da largura de linha (no espectro de frequência). Substituindo-se na equação 135, tem-se:

$$\chi'(\omega) = \chi_e - (1+\eta)^2 \chi'_n(\omega) \quad (138)$$

$$\chi''(\omega) = (1+\eta)^2 \chi''_n(\omega). \quad (139)$$

Com:

$$\chi'_n(\omega) = -\frac{\omega_0(\omega - \Omega_n)}{(\omega - \Omega_n)^2 + \Gamma_n^2} \chi_n, \quad (140)$$

e

$$\chi''_n(\omega) = -\frac{\omega_0 \Gamma_n}{(\omega - \Omega_n)^2 + \Gamma_n^2} \chi_n. \quad (141)$$

A potência absorvida³ pelo sistema de spin é dada em uma função da parte imaginária da susceptibilidade $\chi''_n(\omega)$, tem-se desta forma:

$$P = \omega \chi''_n(\omega) B_1^2. \quad (142)$$

E substituindo-se $\chi''_n(\omega)$, tem-se:

$$P = \omega \chi''_n(\omega) (1 + \eta)^2 B_1^2 \cong \omega \chi''_n(\omega) (\eta B_1)^2. \quad (143)$$

Conclui-se que a potência absorvida é proporcional a susceptibilidade nuclear³ (não aumentada), à frequência, e ao quadrado de ηB_1 , esta última quantidade é de fato, o campo de RF efetivo ($B_2 = \eta B_1$) que atua nos núcleos em um ferromagneto. E a potência absorvida é dada por:

$$P \cong \omega \chi''_n(\omega) B_2^2. \quad (144)$$

Nesta formulação o termo de relaxação do momento atômico (Γ_e) não foi levado em consideração³. A sua inclusão leva ao aparecimento na potência de absorção de uma contribuição adicional proporcional ao termo eletrônico $\chi''_M(\omega)$, e do termo nuclear dispersivo $\chi'_n(\omega)$ ³.

3.3 Fator de amplificação: nos domínios e nas paredes dos domínios

Quando um campo de RF \vec{B}_1 é aplicado a uma amostra de material magnético, o núcleo sente um campo que é aumentado por η , uma quantidade chamada de fator de amplificação de RMN, ou somente fator de amplificação^{2,3}.

A expressão para o fator de amplificação dada na expressão 121 é aplicada aos domínios. Esta quantidade possui diferentes valores nos domínios e nas paredes dos domínios, nos domínios ela mede de 1 a 100, e nas paredes dos domínios ela é da ordem de 10^3 - 10^5 ^{2,3,65}. Segundo Guimarães³ pode-se obter a expressão para o fator de amplificação nos domínios a partir de argumentos geométricos, como mostra a Figura 3.

Assumindo que dentro dos domínios os momentos magnéticos atômicos sentem um campo de anisotropia B_a ao longo da direção z , um campo de RF perpendicular B_1 desloca a magnetização da sua posição de equilíbrio.

O aparecimento de uma componente perpendicular do momento atômico leva ao aparecimento de um campo hiperfino na mesma direção de B_1 , desde que o campo hiperfino é aproximadamente proporcional a \vec{M}^3 , da equação 111, tem-se:

$$\frac{B_{hf}^\perp}{B_1} = \frac{B_{hf}^\parallel}{B_1} \approx \frac{B_{hf}}{B_a}. \quad (145)$$

Que é a expressão do fator de amplificação nos domínios, e pode ser reescrita como:

$$\eta_d = \frac{B_{hf}}{B_a}. \quad (146)$$

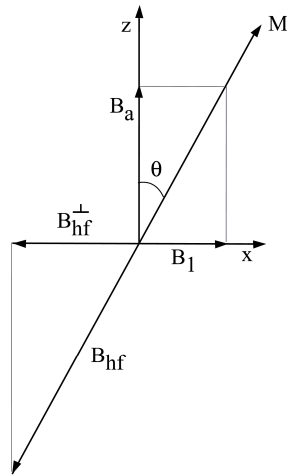


Figura 3- Mecanismo de amplificação do campo de RF B_1 dentro do domínio; o momento magnético é deslocado por um ângulo θ , e a componente transversal do campo B_{hf}^\perp aplicado torna-se muito maior do que B_1^3 .

Na presença de um campo externo \bar{B}_0 , também paralelo a z , o fator de amplificação é reduzido, e tem-se:

$$\eta_d = \frac{B_{hf}}{B_a + B_0}. \quad (147)$$

Os núcleos nos cantos das paredes dos domínios normalmente possuem fatores de amplificação maiores do que nos domínios³.

Dentro de uma parede de domínio, o campo \bar{B}_1 é amplificado por um fator η_p , usualmente muito maior do que η_d . Neste caso o campo de RF \bar{B}_1 , desloca a parede, favorecendo o crescimento dos domínios com direção de magnetização perto da direção de \bar{B}_1 . Este deslocamento induz a rotação da magnetização dentro da parede, que leva ao aparecimento das componentes de campo hiperfino ao longo de \bar{B}_1^3 , que se soma ao campo de RF, e este é o mecanismo de amplificação nas paredes, Figura 4.

Esta amplificação depende da posição x do núcleo dentro da parede do domínio; sendo que o fator η_p possui o seu máximo para núcleos no centro da parede de domínio. O fator de amplificação η_p é proporcional ao deslocamento δ_x da parede, para valores pequenos de δ_x .

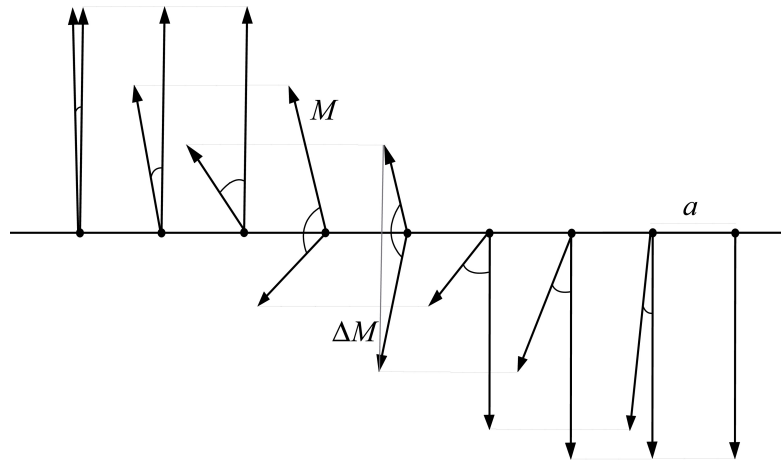


Figura 4- Amplificação nas paredes dos domínios: o campo de RF B_1 desloca as paredes, e o momento magnético M dos átomos move-se, levando ao aparecimento de grandes componentes transversais do campo hiperfino ($\propto \Delta M$) que agem sobre os núcleos³.

Portis e Gossard^{3,5} em 1960, calcularam o fator de amplificação da parede do domínio para uma parede de domínio de dimensões finas δ , dentro de uma partícula de diâmetro D , com fator de desmagnetização N_d , magnetização de saturação M_s , e campo hiperfino B_{hf} , e obtiveram:

$$\eta_p = \frac{\pi D B_{hf}}{\mu_0 N_d \delta M_s}. \quad (148)$$

Devido ao fator de amplificação a potência do campo de RF necessária para se excitar RMN em um material ferromagnético é menor do que a utilizada em materiais não magnéticos. Em um experimento convencional de RMN pulsada, a magnetização é rodada da sua posição de equilíbrio (z) pela aplicação de um campo de radiofrequência B_1 na direção do plano xy . O ângulo de rotação da magnetização⁶⁵ nuclear depois de um pulso de RF de duração t_a e intensidade B_1 é dado por:

$$\theta = \gamma t_a B_1. \quad (149)$$

Para se gerar um campo B_1 é preciso um pulso de 1 kW aplicado em um sistema sintonizado com $Q = 100$. Em um material ferromagnético a expressão acima é multiplicada pelo fator de amplificação, tem-se desta maneira:

$$\theta = \eta \gamma t_a B_1, \quad (150)$$

em que γ é a razão giromagnética e η é o fator de amplificação. Com um $\eta \approx 10^3$ a potência necessária passa a ser somente 10 W em um sistema não sintonizado⁶⁵.

A potência aplicada à amostra está relacionada ao campo B_1 através da equação 143, como segue:

$$P = c B_1^2 \quad (151)$$

A amplitude do FID (do inglês *free induction decay*) depois de um pulso simples, e a amplitude do eco depois de uma sequência de dois pulsos (de igual duração), depende do ângulo θ . Em uma amostra não magnética tanto a amplitude do FID quanto do eco apresentam uma dependência oscilatória com θ^3 .

No entanto, para amostras ferromagnéticas muitos fatores contribuem e fazem com que os resultados sejam mais complexos. Em materiais magnéticos usualmente existem muitos alargamentos inhomogêneos que levam a um FID da forma $V(t) = V(0) \exp(-t/T_2^*)$ em que T_2^* é menor do que $1\mu s^3$. O FID é, portanto amortecido antes do receptor se recuperar dos efeitos dos pulsos de excitação. Torna-se necessário a utilização da sequência de spin eco, o eco produzido no tempo 2τ (τ é a separação entre os dois pulsos) da forma $V(2\tau) = V(0) \exp(-2\tau/T_2)$ com $T_2 \gg T_2^*$ e largura dependente de T_2^* .

De um ponto de vista simplificado, assumindo que o fator de amplificação é constante, dois pulsos de igual duração t_a e um campo de RF perpendicular ao campo estático, a amplitude do eco é dada por^{3,67}:

$$E(t_a, B_1) = c \operatorname{sen}(\gamma \eta B_1 t_a) \operatorname{sen}^2\left(\frac{\gamma \eta B_1 t_a}{2}\right). \quad (152)$$

A análise do problema da formação dos ecos de spin em materiais magnéticos deve ser estendida para incluir a amplificação das paredes dos domínios em amostras que possuem multi-domínios^{3,68}, Segundo Guimarães³ existem muitos fatores que devem ser levados em consideração, por exemplo: (1) a distribuição de ângulos θ entre e B_1 e a direção de magnetização dos diferentes domínios; (2) a variação espacial de η dentro das paredes de Bloch; (3) o movimento oscilatório destas paredes (presume-se que seja de forma circular como nas membranas dos tambores); e (4) a distribuição de áreas destas paredes. A função resultante derivada para a amplitude do eco na frequência de ressonância ω_0 , é:

$$E(\omega_0, B_1, \tau) = \frac{1}{2} m_0 \eta_0 \int_0^1 \int_0^1 \operatorname{sen}^2\left(\frac{\alpha_0 z \sec h(x)}{2}\right) \times \operatorname{sen}[\alpha_0 z \sec h(x)] z \sec h(x) p(z) dz dx, \quad (153)$$

em que: $z = (1-r^2)h_m \cos\theta$, $p(z)=1/2 \ln^2(1/z)$ para $Ap(A)$ constante; A = área da parede; $p(A)$ = probabilidade de se encontrar uma parede com um dado valor de área; h_m = deslocamento do centro da parede, normalizado para o máximo deslocamento, que é aquele em que a parede apresenta o maior raio; m_0 = magnetização nuclear; e α_0 = ângulo máximo de rotação de m_0 depois da excitação pelos dois pulsos³.

A variação do fator de amplificação das paredes em função das posições dos núcleos dentro das paredes é descrita por uma função par, com máximo no centro da parede ($x = 0$); esta função foi postulada como:

$$\eta(x) = \eta_0 \sec h(x)(1-r^2)h_m, \quad (154)$$

em que r representa a distancia normalizada dos núcleos do eixo (circular) da parede, variando entre 0 e 1.

No caso de RMN em matrizes metálicas, o campo de RF é atenuado, e a sua intensidade dentro da amostra decai exponencialmente com a profundidade (efeito *skin*³). Este fenômeno da

origem a inhomogeneidades espaciais no campo de RF, e como consequência, existe uma redução do volume efetivo da amostra em um experimento de ressonância magnética. Para se minimizar este problema, as amostras metálicas são estudadas usualmente na forma de pó ou folhas finas³.

Devido à largura do espectro não permitir a excitação total da banda com apenas um pulso de RF, neste tipo de experimento torna-se necessário se fazer a varredura de frequência em toda a banda do espectro, o que dificulta a obtenção do espectro total. De forma a se visualizar o espectro total são utilizados dois métodos de processamento dos dados. O primeiro método consiste na integração da parte imaginária e real de cada eco, gerado em cada passo de frequência, em seguida toma-se o módulo da parte real e da parte imaginária de forma a compensar o deslocamento de fase no espectrômetro, equação 155. Por fim é graficado a intensidade do módulo versus a frequência^{65,69}.

$$S = \sqrt{S_{\phi}^2 + S_{\phi+\pi/2}^2} \quad (155)$$

O segundo método consiste em se fazer o somatório da transformada de Fourier de cada FID ou eco obtido através do incremento de frequência por passos específicos e montar um gráfico em função da frequência⁷⁰.

Outra dificuldade no experimento em banda larga, são as ondas estacionárias e as auto ressonâncias da bobina, que mudam o campo de RF aplicado à amostra e a sensibilidade do receptor. Isto faz com que haja a necessidade de se encontrar a melhor bobina e se possível calibrar o sistema, o que nem sempre é fácil de se fazer⁶⁵.

Em espectros com uma banda muito larga de frequências, a sensibilidade do receptor em função da frequência não é constante, para se minimizar este tipo de problema faz-se a normalização do espectro pelo quadrado da frequência⁶⁵.

4 Efeitos do acoplamento quadrupolar em RMN

4.1 Introdução.

Este capítulo envolve a análise dos efeitos do acoplamento quadrupolar nos sinais e nos espectros de RMN, considerando-se apenas os dois primeiros termos da expansão da interação quadrupolar, chamados de interação quadrupolar de primeira e segunda ordem¹⁰. Neste caso a interação do sistema de spins com o forte campo magnético estático B_0 é muito maiores do que a interação quadrupolar.

Os núcleos ou spins quadrupolares (ou seja, os núcleos que possuem spin nuclear maior do que 1/2) possuem momento de quadrupolo elétrico sensível ao gradiente de campo elétrico GCE gerado pelo próprio átomo e pelos átomos vizinhos⁹. O acoplamento do momento de quadrupolo elétrico nuclear eQ (que é uma propriedade do núcleo), com um GCE (que é uma propriedade da amostra) é chamado de interação quadrupolar¹⁰. Devido ao caráter espacial, a obtenção dos parâmetros da interação quadrupolar pode fornecer valiosas informações sobre a vizinhança do núcleo e, portanto, pode ser utilizada como uma fonte de informações para se determinar a estrutura atômica e molecular local.

Os núcleos com spin quadrupolares são usados como sondas estáticas ou dinâmicas para se acompanhar fenômenos estruturais ou associados a transições de fase em sólidos¹². A maioria dos núcleos quadrupolares é observável, e como eles formam sistemas com múltiplos níveis de energia, transições de múltiplo quantum (MQ) ocorrem durante a excitação do sistema de spin através de sequências de pulsos de radiofrequência (RF)^{9,13}. Devido a este fato, são necessários conceitos de mecânica quântica para se entender a dinâmica de spin e para se fazer a interpretação dos resultados. Em particular, a escolha da sequência de pulsos e das condições experimentais, como a duração e a intensidade dos pulsos, a ciclagem de fase da sequência de pulsos, dependem da intensidade do gradiente de campo elétrico em torno do spin nuclear.

Existem duas maneiras de se investigar os efeitos de uma interação em RMN:

1- Estudando a resposta do sistema de spins no domínio da frequência, que trata da frequência de transição entre dois níveis de energia, e pode ser determinada pela posição das linhas, pelo deslocamento das linhas, e pela forma de linha do espectro⁹.

2- Utilizando o formalismo da matriz densidade fazer a previsão da resposta do sistema no domínio do tempo, que pode ser observada pela intensidade do sinal e pelas posições e amplitudes dos ecos⁹.

Vários dos experimentos de RMN bidimensional (RMN 2-D) são baseados na resposta do sistema no domínio do tempo para sequências específicas. No caso do experimento das oscilações quadrupolares⁸, se faz a aquisição do eco de spin para uma frequência fixa, variando-se o valor do tempo ao eco. A intensidade do eco aparece então modulada devido à interação quadrupolar, apresentando um comportamento oscilatório. Neste caso, obtém-se o valor do acoplamento quadrupolar através da transformada de Fourier das oscilações quadrupolares, após a subtração do decaimento exponencial causado pela relaxação, Figura 5.

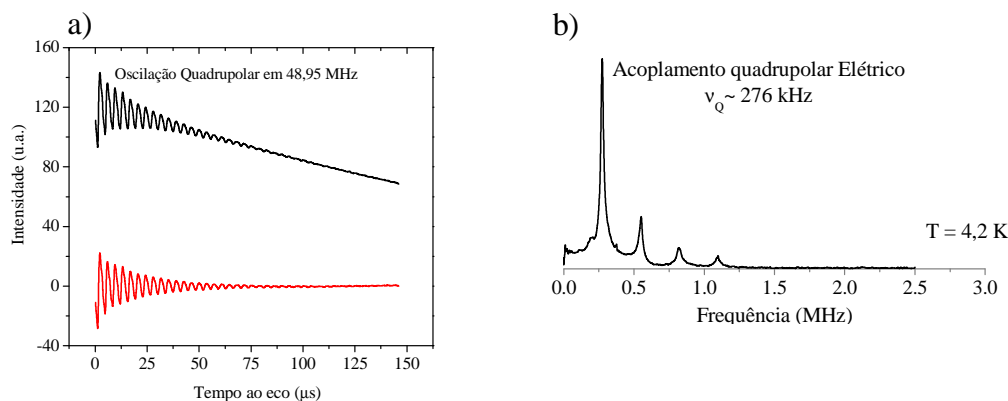


Figura 5- Oscilação quadrupolar do núcleo de ^{27}Al na frequência de 48.95 MHz, na amostra de GdAl_2 . a) intensidade do eco versus o tempo ao eco, mostrando as oscilações causadas pela interação quadrupolar (preto) e oscilação quadrupolar, subtraído o decaimento exponencial (vermelho), b) transformada de Fourier da oscilação quadrupolar, subtraído o decaimento exponencial, mostrando os quatro múltiplos da frequência do acoplamento quadrupolar previstos por *Abe et al*⁸.

4.2 Resposta do sistema de spins quadrupolares no domínio da frequência.

No sistema de eixos principais (SEP), o tensor de gradiente de campo elétrico (GCE) é dado pela seguinte equação:

$$\vec{V} = \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix}. \quad (156)$$

Como a equação de Laplace é válida temos: $\Delta^2 V = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, dois parâmetros novos são utilizados: a componente V_{zz} do tensor GCE e o fator de assimetria η , que são dados pelas seguintes equações:

$$eq = V_{zz} \quad (157)$$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad (158)$$

com $0 \leq \eta \leq 1$.

Em RMN, a interação quadrupolar é tratada como uma pequena perturbação da interação Zeeman, que é o acoplamento do spin nuclear I com o campo magnético B_0 (equação 159):

$$H_z = -\omega_L I_z. \quad (159)$$

A frequência ω_L é chamada de Frequência de *Larmor* e pode ser escrita como:

$$\omega_L = \gamma B_0, \quad (160)$$

que é um número positivo se o fator giromagnético γ for positivo. Geralmente são considerados apenas os dois primeiros termos da perturbação da interação quadrupolar, as interações quadrupolares de primeira e segunda ordem, equações 161 e 162, respectivamente.

$$H_Q^{(1)} = N_Q \frac{1}{6} \sqrt{6} \{3I_z^2 - I(I+1)\} V_{2,0} \quad (161)$$

$$H_Q^{(2)} = \frac{N_Q^2}{\omega_L} \left(\frac{1}{2} V_{2,-1} V_{2,1} \{4I(I+1) - 8I_z^2 - 1\} + \frac{1}{2} V_{2,-2} V_{2,2} \{2I(I+1) - 2I_z^2 - 1\} \right) I_z, \quad (162)$$

em que N_Q é dado por:

$$N_Q = \frac{eq}{2I(I-1)\hbar}. \quad (163)$$

Os termos $V_{2,k}$ são as componentes do GCE expressas como tensores esféricos de ranque 2. A interação $H_Q^{(1)}$ é uma função par de I_z . No entanto, $H_Q^{(2)}$ é uma função ímpar de I_z . $H_Q^{(2)}$ pode ser rescrita como:

$$H_Q^{(2)} = A_Q^{(2)} I_z^3 + B_Q^{(2)} I_z. \quad (164)$$

A interação $H_Q^{(1)}$ é independente de ω_L , enquanto que $H_Q^{(2)}$ é inversamente proporcional a ω_L . Isto significa que o efeito de $H_Q^{(2)}$ diminui quando a intensidade de B_0 aumenta⁹.

Em condições estáticas $H_Q^{(1)}$ pode ser expressa como:

$$H_{\varrho}^{(1)} = \frac{1}{3} \omega_{\varrho} \{3I_z^2 - I(I+1)\} \quad (165)$$

$$\omega_{\varrho} = \frac{3}{4} \Omega_{\varrho} (3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\phi) \quad (166)$$

$$\Omega_{\varrho} = eQN_{\varrho} = \frac{e^2 q Q}{2I(2I-1)\hbar}. \quad (167)$$

A definição do acoplamento quadrupolar ω_{ϱ} acima também não é única. No entanto, a constante de acoplamento quadrupolar $e^2 q Q / \hbar$ é aceita universalmente. Os ângulos θ e ϕ referem-se aos dois primeiros ângulos de *Euler* de B_0 no *SEP* do tensor GCE⁹. No entanto, θ e ϕ , representam também os ângulos polares de B_0 neste sistema.

Em uma amostra em pó, constituída por vários monocristais orientados aleatoriamente com respeito a B_0 , os valores de θ e ϕ estão distribuídos com probabilidades iguais⁹.

4.3 Níveis de energia e o espectro de RMN

A Figura 6 mostra a separação e o deslocamento dos níveis de energia para um sistema mono cristalino com spin $I = 3/2$, considerando-se $H_Q^{(1)}$ e $H_Q^{(2)}$. Na mesma figura também são mostradas as respectivas linhas de absorção do espectro.

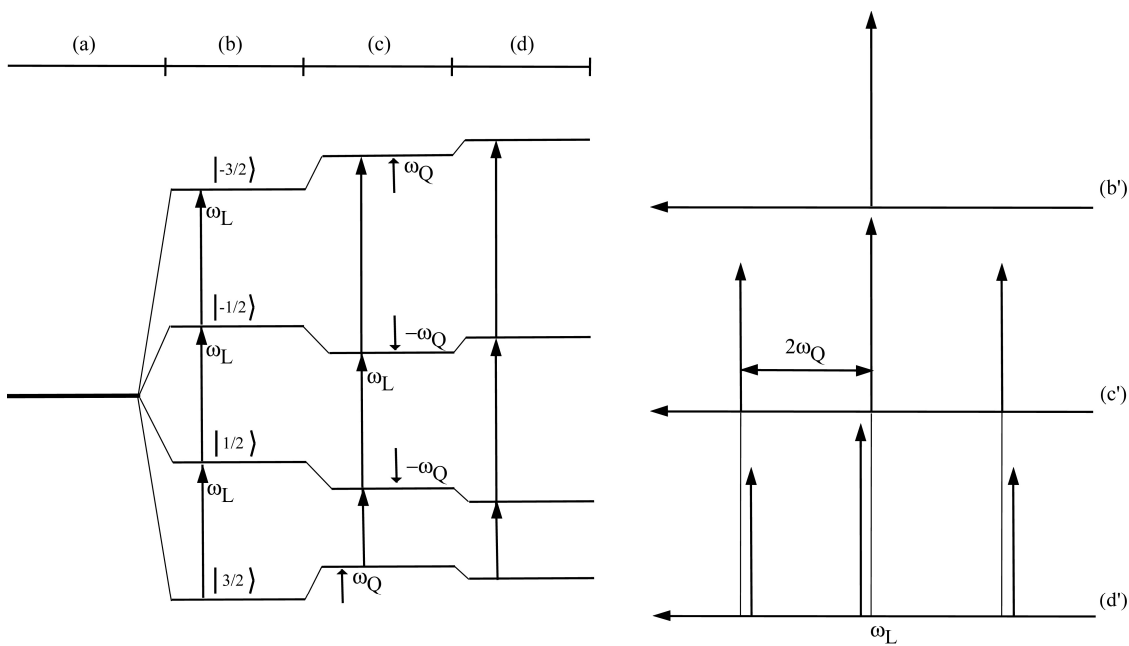


Figura 6- Níveis de energia para um sistema de spin $I = 3/2$. Estado (a) monocristal sem campo B_0 , estado (b) na presença de um campo B_0 , estado (c) incluindo os efeitos da interação quadrupolar de primeira ordem e (d) incluindo os efeitos da interação quadrupolar de segunda ordem. Os espectros correspondentes estão mostrados em (b'), (c') e (d'), respectivamente.

Sem a aplicação de B_0 , os quatro níveis de energia do sistema de spin são degenerados (estado a). Quando o sistema de spin é colocado em um campo B_0 , a interação Zeeman abre igualmente os níveis de energia (estado b) com:

$$|I, m\rangle = \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \text{ e } \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle. \quad (168)$$

A diferença entre dois níveis de energia consecutivos define a frequência ω_L , fornecendo uma linha única no espectro, como mostra a Figura 6 b´.

A interação quadrupolar de primeira ordem gera pequenos deslocamentos nos níveis de energia. Como $H_Q^{(1)}$ é uma função par de I_z , os deslocamentos dos níveis de energia são funções pares do número quântico magnético m . No entanto, dois níveis de energia possuem o mesmo $|m|$ e são deslocados pela mesma quantidade:

$$\langle m | H_Q^{(1)} | m \rangle = \pm \omega_Q. \quad (169)$$

A transição $(-1/2, 1/2)$ é chamada de transição central; as outras duas transições $(-3/2, -1/2)$ e $(1/2, 3/2)$ são chamadas de transições satélite⁹. Como os dois níveis de energia da transição central são deslocados pela mesma quantidade, a linha no espectro, chamada de linha central, permanece situada em ω_L . No entanto, as linhas satélite são deslocadas por $\pm 2\omega_Q$ da linha central (Figura 6 c´).

O Efeito de $H_Q^{(2)}$ é deslocar um pouco mais os níveis de energia e quebrar a simetria das linhas (estado d). Como resultado, um deslocamento adicional com respeito à ω_L , chamado deslocamento quadrupolar de segunda ordem, ocorre nas linhas de absorção. No entanto, este deslocamento é muito menor do que o deslocamento $\pm 2\omega_Q$ devido à $H_Q^{(1)}$. Como $H_Q^{(2)}$ é uma função ímpar de I_z , o deslocamento dos níveis de energia é uma função ímpar de m . Portanto, dois níveis de energia possuem o mesmo $|m|$ são deslocadas pela mesma quantidade, mas em direções opostas. Mesmo a linha central é deslocada da frequência ω_L (Figura 6 d´). Portanto a posição da linha central não se localiza mais em ω_L . A direção do deslocamento depende da orientação de B_0 no SEP do GCE.

Para se detectar a presença do deslocamento dos níveis de energia, deve-se que aplicar uma perturbação dependente do tempo ao sistema de spins.

No experimento de onda contínua, a radiofrequência aplicada gera um campo magnético $B_1(t)$ de amplitude muito pequena $\omega_{RF} (= \gamma B_1)$, cujo hamiltoniano é:

$$H_{per} \alpha - \omega_{RF} I_x \cos \omega_c t, \quad (170)$$

em que ω_c é a frequência de excitação do espectrômetro. O campo de RF B_1 é aplicado perpendicularmente a B_0 . Entretanto, a amostra é envolvida por fótons de RF de energia ω_c . A excitação do sistema de spins e a detecção da resposta ocorrem simultaneamente utilizando-se duas bobinas. Durante a excitação do sistema de spins por B_1 , ocorrem transições de quantum simples (do inglês *single quantum* SQ) entre dois níveis de energia consecutivos, podem ocorrer também transições de múltiplo quantum (MQ) entre dois níveis de energia não consecutivos⁹. A probabilidade por segundo que H_{pert} induza transições entre dois estados m e m' é proporcional a $\left| \langle m' | I_x | m \rangle \right|^2$, que desaparece a menos que $m' = m \pm 1$. A condição $\Delta m = \pm 1$ é a regra de seleção para as transições. Magnetizações transversais, detectadas por uma bobina de RF, estão relacionadas a transições SQ. A expressão $\xi^2(m+1, m)$ é usada para denotar a seguinte probabilidade:

$$\xi^2(m+1, m) \equiv \left| \langle m+1 | I_x | m \rangle \right|^2 = \left| \langle m | I_x | m+1 \rangle \right|^2 = I(I+1) - m(m+1). \quad (171)$$

No regime linear, em que a resposta do sistema de spins é proporcional à excitação, a intensidade da linha espectral (a área da linha de absorção) é proporcional⁹ a ξ^2 .

Os efeitos das transições de MQ são observados no regime não linear através da utilização de um forte campo B_1 , que faz com que o sistema absorva muitos fótons simultaneamente.

Em contraste, na RMN pulsada o processo das transições é investigado após a aplicação de um pulso de RF, através da detecção do *FID*. Neste caso podem ocorrer transições de SQ e MQ durante os pulsos de RF⁹. Como a bobina de RF somente detecta o FID gerado pelas transições de SQ, é necessário um segundo pulso de RF para mensurar os efeitos das transições de MQ¹³.

A transição entre dois níveis de energia não consecutivos é um processo de múltiplos fótons⁹. Se $H_Q^{(1)}$ for a interação dominante (estado c), uma transição 2Q será um processo de dois fótons e a frequência do fóton será $\omega_L \pm \omega_c$, dependendo das transições^{71,72}. A transição 3Q é um

processo de três fótons. A frequência do fóton da transição central e da transição 3Q é ω_L . Se $H_Q^{(2)}$ estiver presente, as frequências dos fótons serão aproximadamente ω_L ⁷¹.

Do ponto de vista teórico, para se evitar o efeito das interações Zeeman na frequência de transição $\omega_{w,p}$ entre dois níveis de energia $|w\rangle$ e $|q\rangle$, define-se $\omega_{w,p}$ no sistema girante de coordenadas¹⁰. Não considerando a interação Zeeman na definição de $\omega_{w,p}$, temos:

$$\omega_{w,q} = \langle w | H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)} | w \rangle - \langle q | H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)} | q \rangle = \omega_{w,q}^{(1)} + \omega_{w,q}^{(2)}, \quad (172)$$

em que $\omega_{w,q}^{(1)}$ e $\omega_{w,q}^{(2)}$ são, respectivamente, os deslocamentos quadrupolares de primeira e segunda ordem da linha de absorção $(w - q)$ com respeito a ω_L .

Em um experimento de RMN simples, com apenas um pulso de RF, dois tempos estão envolvidos, a duração do pulso de RF t_1 e o tempo de aquisição de sinal τ_2 . Pode-se também definir a duração do FID como T_{FID} . Um FID no domínio do tempo $F(t_1, \tau_2)$ e o seu espectro no domínio da frequência $S(t_1, \omega_2)$ são relacionados pela transformada de Fourier, da seguinte maneira:

$$F(t_1, \tau_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(t_1, \omega_2) \exp(-i\tau_2 \omega_2) d\omega_2. \quad (173)$$

A amplitude do FID no final do pulso de RF é dada pela equação 174:

$$F(t_1, \tau_2 = 0) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(t_1, \omega_2) d\omega_2. \quad (174)$$

Isto é, a amplitude do FID no final do pulso de RF está relacionada à intensidade da linha espectral⁹. No referencial girante, o efeito de um pulso na direção \vec{X} é a nutação do vetor magnetização \vec{M} em torno de \vec{B}_1 localizado ao longo do eixo x .

A projeção de \vec{M} ou o FID é detectado ao longo do eixo y . A amplitude do FID, também denotada por $\langle I_y(t_1) \rangle$, está relacionada ao operador densidade $\rho(t_1)$ pela equação 175:

$$\langle I_y(t_1) \rangle = F(t_1, t_2 = 0) = \text{Tr} \{ \rho(t_1) I_y \}, \quad (175)$$

Na prática, o FID é adquirido com um detector em quadratura. A intensidade da linha espectral complexa e o operador densidade estão relacionadas por:

$$\langle I_+(t_1) \rangle = \langle I_x(t_1) + iI_y(t_1) \rangle = \text{Tr} \{ \rho(t_1) I_+ \}. \quad (176)$$

Portanto, saber qual é o operador densidade permite prever a intensidade da linha espectral complexa e a dinâmica do sistema de spins⁹.

O espectro de uma amostra monocristalina formada por núcleos com spin $I = 5/2$ e devidamente orientada em relação a B_0 e em que a interação dominante é $H_Q^{(1)}$, será formado por cinco linhas, em que a linha central estará no meio de quatro linhas satélites Figura 7.

Quando a amostra é um pó, há uma distribuição uniforme de orientações de B_0 em cada cristalito. Se a interação dominante for $H_Q^{(1)}$ a contribuição de cada cristalito se co-adiciona, fornecendo uma linha central fina e um padrão de pó alargado de linhas satélite.

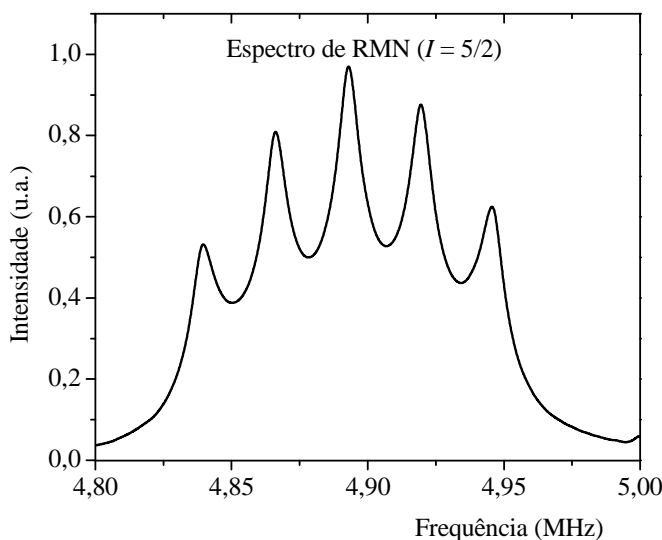


Figura 7- Espectro de RMN esperado para uma amostra monocristalina formada por núcleos com spin $I = 5/2$ e tendo como interação dominante $H_Q^{(1)}$.

Quando a interação $H_Q^{(2)}$ começa a ser importante, a linha central também é deslocada. Para um pó, a linha central também é alargada, mas por um valor menor do que as linhas satélite, que pode ser espalhada em uma faixa acima de MHz. Como resultado o padrão de pó da linha central é geralmente observado, enquanto que as linhas satélites não. A forma do padrão de pó da transição central depende do fator de assimetria η , em condições estáticas o deslocamento quadrupolar de segunda ordem da linha central é inversamente proporcional a ω_L ⁹.

Dependendo da constante de acoplamento quadrupolar e do spin, o espectro pode ser obtido através das seguintes maneiras:

- 1- A transformada de Fourier do FID originado depois do pulso de RF⁹.
- 2- A transformada de Fourier da segunda parte do eco, obtido com a sequência de dois pulsos de RF separados por um tempo⁹ τ .
- 3- A magnitude da transformada de Fourier do eco para cada frequência de excitação^{9,73}.
- 4- A magnitude do eco para cada frequência de excitação^{9,73}.
- 5- O somatório de todos os espectros obtidos a partir da transformada de Fourier do FID ou da metade do eco para cada frequência de excitação⁷⁰.

4.4 Resposta do sistema no domínio do tempo.

Os efeitos das interações internas H_{int} nos espectros estão restritos ao hamiltoniano secular, isto é, para aquelas interações que comutam com a interação Zeeman⁹.

Um exemplo é o deslocamento químico isotrópico mostrado abaixo.

$$H_{CS} = -\omega_C \delta_{CS}^{(iso)} I_z. \quad (177)$$

Quando a duração do pulso é curta (alguns microssegundos) as interações internas permanecem independentes do tempo. Somente $H_Q^{(1)}$ é considerada porque esta interação pode ser muito maior do que a amplitude do pulso de RF (ω_{RF})⁹, assim as interações de deslocamento químico e $H_Q^{(2)}$ podem ser negligenciadas. Interações magnéticas dipolo-dipolo homonucleares $H_{D(H)}$ e heteronucleares $H_{D(IS)}$ também são negligenciadas durante os pulsos de RF⁹. Estas considerações sobre o comportamento do sistema durante os pulsos de RF, valem para as condições estáticas e em rotação em torno do ângulo mágico (*MAS*), e para sequências de um ou dois pulsos, como mostra a Tabela 3.

Durante a precessão livre do sistema de spin, isto é, na ausência de pulsos de RF, as interações negligenciadas durante os pulsos de RF não podem mais ser ignoradas. A simplificação depende da amostra, do núcleo, e das condições experimentais (estático ou *MAS*), e da intensidade de B_0 ⁹. A interação quadrupolar de segunda ordem pode ser negligenciada no caso de intensos campos B_0 ou para núcleos leves. Nos experimentos com *MAS*, a anisotropia de deslocamento químico, $H_Q^{(1)}$, como também $H_{D(IS)}$, são canceladas sobre condições de rotação rápida, enquanto que $H_{D(H)}$ é drasticamente reduzida⁹.

Tabela 3- Interações envolvidas nos quatro períodos da sequência de dois pulsos na condição estática. $-\omega_j I_x$ é o pulso de RF de fase x, $H_Q^{(1)}$ é a interação quadrupolar de primeira ordem, $H_Q^{(2)}$ é a interação quadrupolar de segunda ordem, ϕI_z é a parte secular da interação magnética heteronuclear dipolo-dipolo. (a) sequência de dois pulsos com um tempo ao eco pequeno (eco de Solomon⁷⁴); (b) e (c) sequência de eco de Hahn¹⁴.

Pulso 1 (t_1)	Período de evolução (tempo ao eco τ_2)	Pulso 2 (t_2)	Período de aquisição (τ_4)	
$H_Q^{(1)} - \omega_{RF} I_x$	$H_Q^{(1)}$	$H_Q^{(1)} - \omega_{RF} I_x$	$H_Q^{(1)}$	(a)
$H_Q^{(1)} - \omega_{RF} I_x$	$H_Q^{(1)} + \phi I_z$	$H_Q^{(1)} - \omega_{RF} I_x$	$H_Q^{(1)} + \phi I_z$	(b)
$H_Q^{(1)} - \omega_{RF} I_x$	$H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$	$H_Q^{(1)} - \omega_{RF} I_x$	$H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)}$	(c)

4.5 Sequência de um pulso

Em uma sequência de um pulso, o hamiltoniano durante o pulso de RF é dado por $H = H_Q^{(1)} + H_{RF}$, e durante o período de aquisição é $H_{int} = H_Q^{(1)}$. Neste tópico faremos a discussão da matriz densidade $\rho(t_1)$ no final do pulso de RF.

Um elemento de matriz de um operador de spin O é denotado por $\langle r|O|c \rangle$ em que os números magnéticos r e c são números semi-inteiros associados com as linhas e as colunas da matriz $\langle r|O|c \rangle$. No nosso caso nós vamos utilizar o spin $I = 5/2$ para descrever o significado físico dos elementos da matriz densidade no final do pulso de RF. Será introduzida uma generalização dos três operadores de spin I_x , I_y e I_z utilizados para descrever a dinâmica do sistema de spin $I = 1/2$ para spin $I > 1/2$: $I_x^{w,q}$, $I_y^{w,q}$, e $I_z^{w,q}$. Permutando-se dois números magnéticos w e q , obtém-se a seguinte equação:

$$I_x^{w,q} = I_x^{q,w}, I_y^{w,q} = -I_y^{q,w}, I_z^{w,q} = -I_z^{q,w}. \quad (178)$$

Os operadores I_x , I_y e I_z podem ser descritos pelas seguintes equações:

$$I_x = \sum_{w,q} \sqrt{C(w,q)} I_x^{w,q} \quad (179)$$

$$I_y = \sum_{w,q} \sqrt{C(w,q)} I_y^{w,q} \quad (180)$$

$$I_z = \sum_{w,q} \sqrt{C(w,q)} I_z^{w,q} \quad (181)$$

$$C(w,q) = I(I+1) - wq. \quad (182)$$

Em particular $C(m,m+1) = \xi^2$, com ξ definido pela equação 171. O operador I_x está relacionado ao pulso x e o operador I_y está relacionado ao sinal no domínio do tempo⁹. Por exemplo, $I = 5/2$ fornece as seguintes equações:

$$I_x = \sqrt{5} I_x^{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}} + \sqrt{8} I_x^{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} + 3 I_x^{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} + \sqrt{8} I_x^{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}} + \sqrt{5} I_x^{\frac{3}{2}, -\frac{5}{2}} \quad (183)$$

$$I_y = \sqrt{5} I_y^{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}} + \sqrt{8} I_y^{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} + 3 I_y^{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} + \sqrt{8} I_y^{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}} + \sqrt{5} I_y^{\frac{3}{2}, -\frac{5}{2}} \quad (184)$$

$$I_z = 5 I_z^{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}} + 8 I_z^{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} + 9 I_z^{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} + 8 I_z^{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}} + 5 I_z^{\frac{3}{2}, -\frac{5}{2}}. \quad (185)$$

As formas das matrizes são dadas por:

$$I_x = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2}\sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{5} & 0 & \frac{1}{2}\sqrt{8} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}\sqrt{8} & 0 & \frac{1}{2}\sqrt{9} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}\sqrt{9} & 0 & \frac{1}{2}\sqrt{8} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\sqrt{8} & 0 & \frac{1}{2}\sqrt{5} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\sqrt{5} & 0 \end{bmatrix} \quad (186)$$

$$I_y = \begin{bmatrix} 0 & \frac{-i}{2}\sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{i}{2}\sqrt{5} & 0 & \frac{-i}{2}\sqrt{8} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{i}{2}\sqrt{8} & 0 & \frac{-i}{2}\sqrt{9} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{i}{2}\sqrt{9} & 0 & \frac{-i}{2}\sqrt{8} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{i}{2}\sqrt{8} & 0 & \frac{-i}{2}\sqrt{5} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{i}{2}\sqrt{5} & 0 \end{bmatrix} \quad (187)$$

$$I_z = \begin{bmatrix} \frac{5}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{5}{2} \end{bmatrix}. \quad (188)$$

As duas equações (186) e (187) podem ser obtidas da equação (189):

$$I_x = \frac{1}{2}(I_+ + I_-); I_y = \frac{1}{2i}(I_+ - I_-). \quad (189)$$

em que I_+ e I_- são os operadores levantamento e abaixamento.

4.6 Significado dos elementos de matriz de $\rho(t)$

Um elemento da matriz densidade $\langle w|\rho(t_1)|w\rangle$ na diagonal principal de $\rho(t_1)$ é definido por:

$$\langle w|\rho(t_1)|w\rangle \equiv \langle I_z^{w,-w}(t_1) \rangle = Tr\{\rho(t_1)I_z^{w,-w}\}. \quad (190)$$

Em outras palavras, o elemento da matriz diagonal principal $\langle w|\rho(t_1)|w\rangle$ é a população de spins do nível de energia $|w\rangle$ ⁹.

O elemento da matriz densidade $\langle a|\rho(t_1)|b\rangle$ acima da diagonal principal é definido por:

$$\langle a|\rho(t_1)|b\rangle \equiv \langle I_+^{b,a}(t_1) \rangle = Tr\{\rho(t_1)I_x^{b,a}\} + iTr\{\rho(t_1)I_y^{b,a}\}, \quad (191)$$

com os números magnéticos a e b satisfazendo a condição $a < b$.

O elemento da matriz densidade $\langle w|\rho(t_1)|q\rangle$ abaixo da diagonal principal é definido por:

$$\langle w|\rho(t_1)|q\rangle \equiv \langle I_-^{w,q}(t_1) \rangle = Tr\{\rho(t_1)I_x^{w,q}\} - iTr\{\rho(t_1)I_y^{w,q}\}, \quad (192)$$

com $w > q$.

Os elementos da matriz densidade $\langle I_+^{b,a}(t_1) \rangle$ e $\langle I_-^{w,q}(t_1) \rangle$ são as intensidades espectrais das linhas fora de ressonância porque são quantidades complexas⁹. De uma forma mais geral, o elemento da matriz densidade $\langle r|\rho(t_1)|c\rangle$ é chamado coerência p -quantum (pQ) em que $p = r-c$ é a ordem da coerência⁹. A população de spin dos níveis de energia são coerências de ordem zero chamada de zero-quantum⁹. Os elementos de matriz $\langle w|\rho(t_1)|-w\rangle$ na diagonal secundária são quantidades imaginárias dadas por:

$$\langle w|\rho(t_1)|-w\rangle \equiv -\langle I_y^{w,-w}(t_1)\rangle = -iTr\{\rho(t_1)I_y^{w,-w}\}. \quad (193)$$

Como a intensidade da linha espectral de dispersão é $\langle I_x^{w,-w}(t_1)\rangle = 0$, $\langle w|\rho(t_1)|-w\rangle$ está relacionada à intensidade espectral da linha de absorção em ressonância. As coerências SQ ou $\pm 1Q$ induzem uma tensão de RF na bobina^{9,13}. Estas tensões oscilantes são observadas como um FID que aparece depois do pulso de RF. Em contraste, as coerências de MQ não induzem uma tensão oscilante. Como resultado, não é detectado sinal devido às coerências de MQ¹³. A Figura 8 fornece a matriz densidade $\rho(t_1)$ no final de um pulso de RF na direção x para um spin $5/2$.

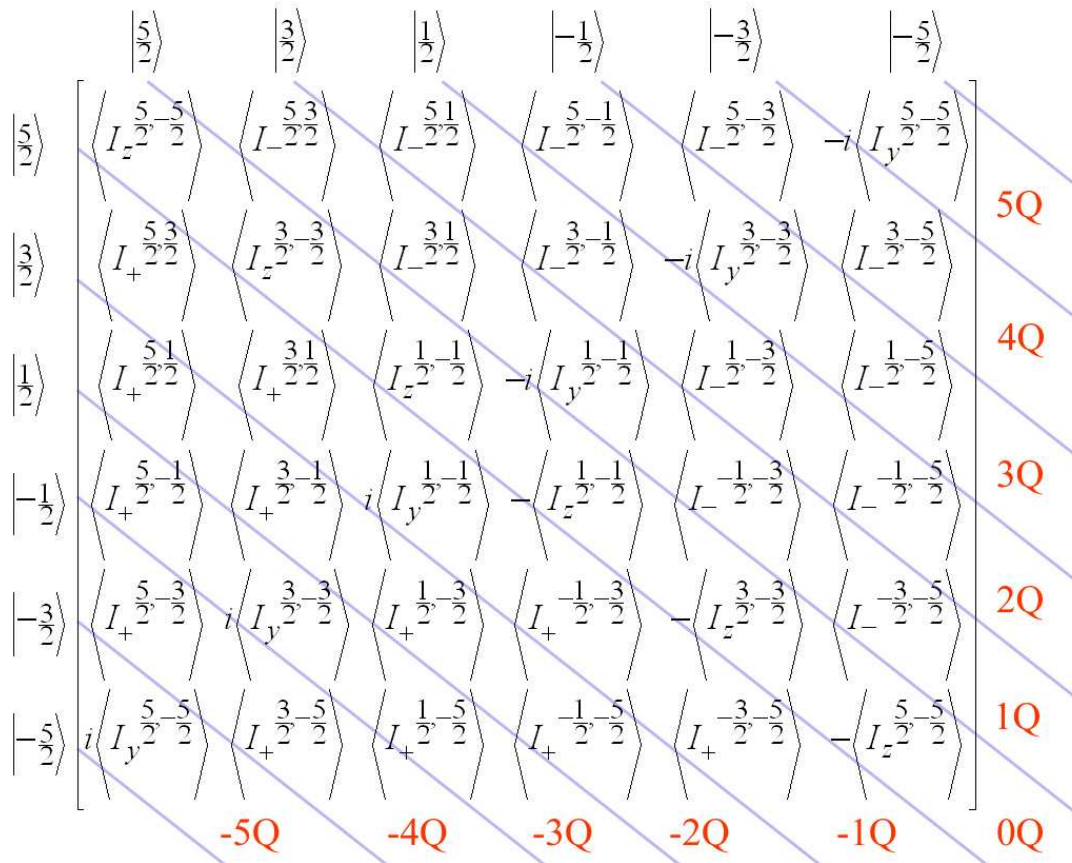


Figura 8- Matriz densidade no final de um pulso de RF na direção X para um spin $I = 5/2$. São mostradas também as pQ coerências, a diagonal principal possui valores reais, enquanto que a diagonal secundária contém valores imaginários puros. Os outros elementos de matriz são valores complexos. A matriz é hermitiana.

Os elementos da diagonal principal da matriz densidade são chamados de coerências de 1Q, os elementos da segunda diagonal acima da diagonal principal são chamados de coerências de 2Q e assim por diante. As coerências abaixo da diagonal principal possuem valores negativos de p . A bobina de RF somente detecta as coerências $\pm 1Q$. Como as coerências pQ são os complexos conjugados das coerências $-pQ$, só serão consideradas as coerências $-1Q$ durante o período de aquisição. O pulso de RF defasa de um ângulo φ_1 relativo a um pulso na direção x e este é um importante ingrediente da metodologia de *MQ/MAS*^{9,13}. Os elementos de matriz densidade de um pulso φ_1 estão relacionados ao pulso x por:

$$\langle r | \rho_{\varphi_1}(t_1) | c \rangle = \langle r | \rho(t_1) | c \rangle \exp\{-i(r-c)\varphi_1\} = \langle r | \rho(t_1) | c \rangle \exp\{-ip\varphi_1\}. \quad (194)$$

Em outras palavras, quando um pulso é defasado por um ângulo φ_1 , uma coerência pQ é defasada por $\exp\{-ip\varphi_1\}$, enquanto que as coerências de zero - quantum ou as populações de spins não são afetadas⁹.

4.7 Intensidade da linha espectral e as condições de excitação

A amplitude do pulso de RF ω_{RF} é usualmente maior do que as interações internas, exceto no caso das interações quadrupolares. Por isso a $H_Q^{(1)}$ tem que ser considerada durante o pulso de RF para se prever a dinâmica do sistema de spins. Podem ocorrer dois casos extremos:

- 1- Quando $\omega_Q < \omega_{RF}$ todas as transições são irradiadas uniformemente, e a excitação é chamada não seletiva ou excitação com pulso *Hard* porque a evolução do $H_Q^{(1)}$ não precisa ser considerada durante o pulso de RF.
- 2- Geralmente quando $\omega_Q > \omega_{RF}$ dois níveis de energia consecutivos são irradiados, a excitação é dita seletiva, porque o sistema de vários níveis de energia é reduzido a um sistema de dois

níveis de energia em que a linha de absorção está em ressonância. Neste caso a interação $H_Q^{(1)}$ precisa ser considerada durante o pulso de RF, e a excitação é chamada de pulso *soft*.

A excitação por um pulso *soft* ocorre quando a interação interna como $H_Q^{(1)}$ evolui durante o pulso de RF, e inclui as excitações seletivas e não seletivas.

Para excitações não seletivas, a intensidade espectral relativa $I_{NS}^{m+1,m}$ da transição $(m+1 \leftrightarrow m)$ é dada pela equação 195:

$$I_{NS}^{m+1,m} = \frac{\xi^2}{\sum_{m=-I}^{I-1} \xi^2} \text{sen} \omega_{RF} t_1. \quad (195)$$

Para excitação seletiva, a intensidade espectral relativa da transição $I_S^{m+1,m}$ da transição $(m+1 \leftrightarrow m)$ é dada pela equação 196:

$$I_S^{m+1,m} = \frac{\xi}{\sum_{m=-I}^{I-1} \xi^2} \text{sen} \xi \omega_{RF} t_1 \quad (196)$$

Comparando-se as equações observa-se que para a excitação seletiva a duração do pulso que maximiza a intensidade da linha espectral da transição em ressonância $(m+1 \leftrightarrow m)$ é ξ vezes menor do que o pulso não seletivo. Além disso, há também uma perda da intensidade da linha espectral pelo mesmo fator ξ . Se a duração do pulso for suficientemente curta, temos:

$$\text{sen} \xi \omega_{RF} t_1 = \xi \omega_{RF} t_1. \quad (197)$$

E as equações 195 e 196 ficam idênticas:

$$I_{NS}^{m+1,m} = I_S^{m+1,m} = \frac{\xi^2}{\sum_{m=-I}^{I-1} \xi^2} \omega_{RF} t_1. \quad (198)$$

Embora a equação (198) tenha sido deduzida das duas relações com validade limitada, ela começa a ser válida para $\omega_Q > \omega_{RF}$ e $\omega_Q < \omega_{RF}$ desde que a duração do pulso de RF seja suficientemente curta. Conseqüentemente, por continuidade, a equação (198) permanece válida para qualquer razão ω_Q / ω_{RF} . Em outras palavras, existe uma região linear em que a intensidade da linha espectral relativa é independente de ω_Q , se a transição for excitada em ressonância com um pulso de RF de duração curta.

Como o acoplamento quadrupolar ω_Q depende da orientação de B_0 com respeito ao cristal, é necessária a utilização da computação para se obter a resposta média do sistema de spin para todas as orientações, para se prever a amplitude experimental do FID para uma amostra de pó⁹.

Como a linha de absorção de RMN é proporcional ao número de spins, um procedimento usual de quantificação do número de spins é a comparação com uma amostra contendo uma quantidade conhecida de spins⁹.

Normalmente nos experimentos de RMN é necessário um tempo de espera de alguns microssegundos antes da aquisição do FID. Este tempo de espera, que depende do projeto da sonda, é chamado tempo-morto do receptor. Se o tempo-morto for muito menor do que o T_{FID} , a perda da intensidade da linha espectral é baixa e a quantificação do número de spins se torna possível. Este é o caso em experimentos de RMN de alta resolução em líquidos. Em RMN no estado sólido, a linha de absorção é larga, isto é, o T_{FID} é curto. O tempo-morto do receptor começa a ser uma parte significativa do FID e a quantificação do número de spins pode não ser realizável⁹.

4.8 Sequência de dois pulsos de RF

Os FIDs que possuem duração curta são perdidos no tempo-morto do receptor, este é o caso dos FIDs das transições satélite⁹. Como o padrão de pó das transições satélite fornecem os parâmetros quadrupolares é necessário a utilização da sequência de dois pulsos separados por período de evolução experimental τ_2 , para se contornar o problema do tempo morto do receptor, esta sequência é chamada de eco de *Hahn*¹⁴ os pulsos 1 e 2 podem ser de $\pi/2$ e π ou de $\pi/2$ e $\pi/2$.

Ambos os casos levam à formação de um ou mais ecos no tempo $\tau_4 = 2\tau_2$ e seus múltiplos, Figura 9.

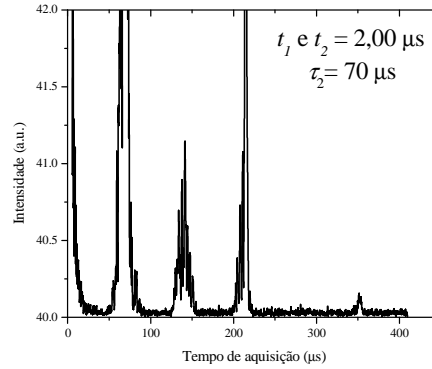


Figura 9- Múltiplos ecos do ^{27}Al ($I = 5/2$) originados pela sequência de eco de Hahn¹⁴ aplicada a uma amostra policristalina de GdAl_2 , sem a aplicação de um campo externo na temperatura de 4,2 K.

Desconsiderando os fenômenos de relaxação, a dinâmica de um sistema de spin I submetido a uma sequência de dois pulsos é descrita pelo operador densidade $\rho(t_1, \tau_2, t_3, \tau_4)$ expresso no referencial girante de coordenadas⁹. A duração t_1 é do primeiro pulso de RF τ_2 é a separação entre os pulsos de RF ou período de evolução experimental, t_3 é a duração do segundo pulso de RF, e τ_4 é o período de aquisição. O hamiltoniano de um pulso na direção x é dado por:

$$H_{RF} = -\omega_{RF} I_x. \quad (199)$$

A dinâmica dos spins da condição de equilíbrio de Boltzmann para o período de aquisição é mostrada abaixo, utilizando o operador densidade. Na aproximação de alta temperatura¹⁰, o estado inicial é descrito pelo operador densidade de Boltzmann $\rho(0) = I_z$. No final do primeiro pulso o, operador densidade é definido pela seguinte equação:

$$\rho(t_1) = \exp\{-i(H_{\text{int}} + H_{RF})t_1\} \rho(0) \exp\{i(H_{\text{int}} + H_{RF})t_1\}. \quad (200)$$

Embora a representação matricial do hamiltoniano secular H_{int} , expressa em autoestados $|m\rangle$ da interação Zeeman H_z , seja diagonal, este não é o caso para H_{RF} . A representação matricial de $\exp\{-i(H_{\text{int}} + H_{RF})t_1\}$ é uma matriz cujos elementos são exponenciais de cada elemento de

matriz de $(H_{\text{int}} + H_{RF})$ se a última for diagonal. Portanto, o primeiro passo é diagonalizar a matriz $(H_{\text{int}} + H_{RF})$. Para simplificação a matriz é denotada pelos mesmos símbolos do Hamiltoniano. A matriz de autovalores O , a matriz de autovetores T , e $(H_{\text{int}} + H_{RF})$ estão relacionadas por:

$$\Omega = T(H_{\text{int}} + H_{RF})T^\dagger. \quad (201)$$

Em que T^\dagger é o complexo conjugado da matriz transposta de T . Para $H = H_Q^{(1)} + H_{RF}$ o cálculo analítico de O e T foi feito para os casos de $I = 3/2, 5/2$ e $7/2$. Segundo *P. Man*⁹ para outros casos é necessário se recorrer ao procedimento numérico.

A matriz densidade da equação 200 em t_1 é dada por:

$$\rho(t_1) = T \exp\{-i\Omega t_1\} T^\dagger \rho(0) T \exp\{i\Omega t_1\} T^\dagger. \quad (202)$$

Depois do primeiro pulso, a matriz densidade é dada por:

$$\rho(t_1, \tau_2) = \exp\{-iH_{\text{int}} \tau_2\} \rho(t_1) \exp\{iH_{\text{int}} \tau_2\}. \quad (203)$$

O efeito do segundo pulso de RF é descrito por:

$$\rho(t_1, \tau_2, t_3) = T \exp\{-i\Omega t_3\} T^\dagger \rho(t_1, \tau_2) T \exp\{i\Omega t_3\} T^\dagger. \quad (204)$$

Finalmente, a matriz densidade durante o período de aquisição em uma sequência de dois pulsos é:

$$\rho(t_1, \tau_2, t_3, \tau_4) = \exp\{-iH_{\text{int}} \tau_4\} \rho(t_1, \tau_2, t_3) \exp\{iH_{\text{int}} \tau_4\}. \quad (205)$$

Segundo *P. Man*⁹ o cálculo de $\rho(t_1, \tau_2, t_3, \tau_4)$ requer a multiplicação de doze matrizes. Isto significa que toma muito tempo para se encontrar a posição do eco e a expressão da amplitude do eco.

*P. Man*⁹ mostrou que para a sequência de ecos de Solomon⁷⁴, considerando-se somente a interação $H_Q^{(1)}$, em todo o período do experimento, não permite a predição de um eco para a transição central.

Ainda segundo *P. Man*⁹ para se predizer um eco para a transição central para tempos de separação entre os pulsos tão longos quanto o T_{FID} , pode-se incluir, durante a precessão livre do sistema de spin, a parte secular da interação magnética dipolar, dada por:

$$H_{D(IS)} = \Phi I_z \quad (206)$$

$$\Phi = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar S_z}{2(r_{I-S})^3} (1 - 3\cos^2\theta_{I-S}). \quad (207)$$

Faz-se a inclusão desta interação ao invés da inomogeneidade de B_0 , necessária para se formar o eco⁹.

Como o tempo de relaxação spin-spin não foi introduzido na matriz densidade, a transição central, cuja frequência é a frequência de excitação, permanece em ressonância ao longo de toda a sequência. Isto sugere que a separação entre os pulsos tem que ser menor do que a duração do T_{FID} da transição central, de modo que a magnetização da transição central não possua tempo para se defasar durante o tempo de separação entre os pulsos. No entanto, por definição, as transições satélite estão fora de ressonância e tem tempo para defasar durante o tempo de separação e refocalizar durante o período de aquisição⁹.

A amplitude do eco de *Hahn*¹⁴ em $\tau_4 = \tau_2$, para pulsos *Hard* ou excitação não seletiva ($\omega_Q < \omega_{RF}$), foi calculado por *Mehring e Kanert*⁷⁵ e por *Suemitsu e Nakajo*⁷⁶, nestes trabalhos, dois pulsos Y foram aplicados e o primeiro pulso de RF foi um pulso de $\pi/2$ então a condição inicial foi $\rho(0) = I_x$. Há então a formação de um eco com a forma de sino ao longo do eixo x , associado com a transição ($m+1 \leftrightarrow m$), com a amplitude dada por:

$$E_{NS}(\tau_4 = \tau_2) = C_{NS}(m, I) \text{sen} \omega_{RF} t_1 \quad (208)$$

$$C_{NS}(m, I) = -\frac{3}{2} \frac{\xi^2}{I(I+1)(2I+1)} \times \left\{ d_{m, m+1}^{(I)}(\omega_{RF} t_3) \right\}^2, \quad (209)$$

em que $d_{m, m+1}^{(I)}(\omega_{RF} t_3)$ é a matriz de rotação de *Wigner* de ordem I . Os dois sub índices m e $m+I$ dão a localização dos elementos da matriz. A equação 209 mostra que os ecos possuem uma amplitude negativa⁹. Como $C_{NS}(m, I)$ é uma função par de $\omega_{RF} t_3$, alternar a fase do segundo pulso não muda a amplitude do eco $E_{NS}(\tau_4 = \tau_2)$. Para dois pulsos de RF de curta duração, a equação 209 fica:

$$E_{NS}(\tau_4 = \tau_2) = -\frac{3}{2} \frac{\xi^2}{I(I+1)(2I+1)} \omega_{RF} t_1 \left\{ \frac{1}{2} \xi \omega_{RF} t_3 \right\}^2. \quad (210)$$

De fato a amplitude do eco de *Hahn*¹⁴ é o produto de duas funções: a primeira função, é chamada de função de excitação, depende da duração do primeiro pulso; a segunda função, chamada de função de transferência ou conversão, depende da duração do segundo pulso⁹.

Para excitação seletiva ($\omega_Q > \omega_{RF}$) o máximo da amplitude do eco é dado por:

$$E_S(\tau_4 = \tau_2) = C_S(m, I) \text{sen} \omega_{RF} t_1 \quad (211)$$

$$C_S(m, I) = -\frac{3}{2} \frac{\xi}{I(I+1)(2I+1)} \text{sen}^2 \frac{1}{2} \xi \omega_{RF} t_3. \quad (212)$$

Para um sistema de spin $I = 1/2$, $\xi = 1$, a equação 211 se reduz para:

$$E_S(\tau_4 = \tau_2) = -\text{sen} \omega_{RF} t_1 \text{sen}^2 \frac{1}{2} \omega_{RF} t_3. \quad (213)$$

Como $C_S(m, I)$ é também uma função par de $\omega_{RF}t_3$, alternar a fase do segundo pulso não muda a amplitude do eco $E_{NS}(\tau_4 = \tau_2)$. Como alternar a fase do segundo pulso não muda a amplitude do eco nos dois casos (excitação seletiva e não seletiva), isto deve ser verdade para qualquer condição de excitação⁹. Para dois pulsos de RF de curta duração, temos a seguinte equação:

$$E_S(\tau_4 = \tau_2) = E_{NS}(\tau_4 = \tau_2) = -\frac{3}{2I(I+1)(2I+1)} \omega_{RF}t_1 \left(\frac{1}{2} \xi^2 \omega_{RF}t_3 \right)^2. \quad (214)$$

Portanto a amplitude do eco é independente de ω_Q mas tem uma dependência linear com a duração do primeiro pulso e quadrática com a duração do segundo pulso⁹. Esta condição de excitação é importante para a determinação da população de spins em amostras monocristalinas e em pó⁹.

Quando se faz a excitação com pulsos *soft* para spin $I = 5/2$ as coerências desenvolvidas no final do primeiro pulso de RF são refocalizadas como ecos de *Hahn*¹⁴ pelo segundo pulso de RF⁹.

Em experimentos de RMN em que a interação quadropolar elétrica está combinada com a interação magnética dominante, o espectro de RMN de cada sítio possui $2 \times I$ linhas, em que I é o número de spin nuclear. As linhas são separadas por um intervalo de frequência $\Delta\nu = 2a$, com a , que é o parâmetro da interação quadropolar, dado por:

$$a = \frac{3e^2qQ}{4I(2I-1)} \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1). \quad (215)$$

Que depende do gradiente de campo elétrico eq (V_{zz}), do momento de quadropolo nuclear Q , e do ângulo θ entre o eixo principal do gradiente de campo elétrico e o campo hiperfino, neste caso foi assumido um GCE axial⁹.

4.9 Origem dos múltiplos ecos em RMN em campo zero

O método de eco de *Hahn*¹⁴ tem sido largamente utilizado no estudo de sistemas magneticamente ordenados. O eco é formado pela aplicação de dois pulsos de RF separados por um intervalo de tempo τ , e no instante $t = 2\tau$, forma-se o eco principal. Em alguns casos, múltiplos ecos podem ser formados, estes ecos extras aparecem em instantes de tempo proporcionais a τ . Segundo *Polulyakh et al.*¹⁷ até o presente momento, existem três razões para a formação da estrutura dos múltiplos ecos em materiais magneticamente ordenados que são: (i) quando a frequência de repetição do pulso de RF é muito alta, em comparação com o tempo de relaxação spin-rede¹⁰, (ii) efeitos de múltiplo quantum em RMN de núcleos quadrupolares^{8,74} e (iii) efeitos dinâmicos associados com as interações magnéticas hiperfinas¹⁰. O primeiro mecanismo pode ser excluído pela escolha de tempos de repetição maiores do que o tempo de relaxação spin-rede. O segundo mecanismo depende do tipo de alargamento inomogêneo da linha espectral.

Em um sistema magneticamente ordenado que apresente interações magnéticas e a interação quadrupolar, podem aparecer outros ecos além do eco em 2τ , dependendo do spin nuclear I e do grau de inomogeneidade da interação magnética e/ou da quadrupolar^{8,17,77}.

Como um sistema que apresenta interação quadrupolar possui múltiplos níveis de energia, transições de múltiplo quantum podem ocorrer durante a excitação do sistema de spins pela sequência de pulsos de RF. No caso do experimento de eco de *Hahn*¹⁴, as coerências desenvolvidas no final do primeiro pulso de RF são refocalizadas pelo segundo pulso e originam os múltiplos ecos⁹.

A formação dos múltiplos ecos devido aos núcleos quadrupolares foi primeiramente observada por *Abelyashev et al.*¹⁶ em NMRz de núcleos de ⁵³Cr que possuem spin $I = 3/2$. Estudos experimentais e teóricos sobre as peculiaridades da formação destes múltiplos ecos foram realizados por *Berzhanskii et al.*¹⁸ considerando um monocristal de CdCr₂Se₄. *Berzhanskii et al.*¹⁸ demonstraram a influência da duração dos pulsos de excitação na formação dos múltiplos ecos. *Polulyakh et al.*¹⁷ também estudaram as condições de formação e o espectro de frequência dos múltiplos ecos. E concluíram que, a formação dos múltiplos ecos se deve tanto à alta não

linearidade do sistema de spins (inogeneidade de B_{hf}) como também aos efeitos da interação quadrupolar.

Na ausência de uma variação do campo magnético, o Hamiltoniano do sistema de spin quadrupolar no sistema girante de coordenadas pode ser expresso na seguinte forma:

$$H = -\Delta\omega I_z + \omega_q \left(I_z^2 - \frac{I(I+1)}{3} \right), \quad (216)$$

em que $\Delta\omega$ é a variação na frequência de ressonância, I é o spin nuclear, e ω_q é a energia da interação quadrupolar. Durante a ação dos pulsos de excitação, tem-se que considerar a interação com um campo magnético variável, tem-se então o novo Hamiltoniano dado por:

$$H_1 = H - \omega_1 I_x. \quad (217)$$

Ao escrever esta expressão, assume-se que o eixo x do sistema girante de coordenadas foi escolhido ao longo da variação do campo magnético.

No caso de alargamento inhomogêneo da linha espectral, a variação na frequência de ressonância $\Delta\omega$ e a energia de interação quadrupolar ω_q podem ser expressas da seguinte forma:

$$\Delta\omega = \Delta\omega_0 + \delta\omega \quad (218)$$

$$\Delta\omega_q = \omega_{q0} + \delta\omega_q. \quad (219)$$

As quantidades $\Delta\omega_0$ e ω_{q0} caracterizam o sistema de spins como um todo, enquanto que $\delta\omega$ e $\delta\omega_q$ descrevem um grupo isocromático individual de spins¹⁷.

*Polulyakh et al.*¹⁷ utilizando o formalismo da matriz densidade calcularam a componente transversal da magnetização nuclear ($M_+ = M_x + iM_y$), para o caso de dois pulsos de excitação separados por um intervalo de tempo τ , e obtiveram a seguinte expressão para o tempo em que os ecos são formados:

$$t = \left(1 + \frac{\delta\omega(m' - m'') - \delta\omega_q(m'^2 - m''^2)}{\delta\omega - \delta\omega_q(2m + 1)} \tau \right), \quad (220)$$

em que m , m' e m'' são os números quânticos magnéticos com $-I \leq m', m'' \leq I$ e $m < I$. A expressão (220)¹⁷ somente determina o momento de formação dos ecos para valores de números quânticos magnéticos em que t fica independente de $\delta\omega$ e $\delta\omega_q$. A Tabela 4 mostra os resultados obtidos para um spin $I = 5/2$, para os casos de máxima heterogeneidade ($\delta\omega \neq 0$, $\delta\omega_q \neq 0$), heterogeneidade Zeeman ($\delta\omega \neq 0$, $\delta\omega_q = 0$) e heterogeneidade quadrupolar ($\delta\omega = 0$, $\delta\omega_q \neq 0$). Neste caso pode-se notar na Tabela 5 que em todos os casos aparece um sinal em $t = 0$.

Com relação aos ecos, quando a heterogeneidade é máxima ocorre a formação de apenas três ecos em intervalos múltiplos inteiros de τ (2τ , 4τ e 6τ), quando existe apenas a heterogeneidade Zeeman ocorre a formação de cinco ecos em intervalos múltiplos inteiros de τ (τ , 2τ , 3τ , 4τ e 6τ), e a heterogeneidade quadrupolar leva a formação de 5 ecos sendo dois em intervalos semi-inteiros de τ ($1/2\tau$ e $3/2\tau$) e três em intervalos múltiplos inteiros de τ (τ , 2τ e 3τ).

Os ecos devido à heterogeneidade quadrupolar são chamados de ecos de Solomon⁷⁴. Pode-se concluir que o aparecimento dos ecos fornece informação sobre a homogeneidade da região de onde os ecos se originaram.

Baseado no trabalho de *Polulyakh et al.*¹⁷ Teles et al.⁷⁸ (trabalho em fase de escrita), utilizando o formalismo da matriz densidade, encontraram uma expressão analítica para o instante de formação dos ecos.

A Figura 10 mostra a matriz densidade, para os 4 períodos da sequência de dois pulsos de RF.

Tabela 4- Instante de formação dos múltiplos ecos em função da inomogeneidade de campo e da inomogeneidade do acoplamento quadrupolar.

$t = \left(1 + \frac{\delta\omega(m' - m'') - \delta\omega_q(m'^2 - m''^2)}{\delta\omega - \delta\omega_q(2m+1)} \right) \tau$ para $\delta\omega \neq 0$ e $\delta\omega_q \neq 0$			
m'	m''	m	t
m'	m''	todos	0
5/2	3/2	3/2	τ
3/2	3/2	1/2	
1/2	3/2	-1/2	
-1/2	3/2	-3/2	
-3/2	3/2	-5/2	
5/2	-1/2	1/2	3 τ
1/2	-5/2	-3/2	
3/2	-3/2	-1/2	
5/2	-5/2	-1/2	5 τ
$t = (m' - m'')\tau$ para $\delta\omega \neq 0$ e $\delta\omega_q = 0$			
$m' = m''$	$m' = m''$	todos	0
$m' = m'' + 1$	$m' = m'' + 1$	todos	τ
$m' = m'' + 2$	$m' = m'' + 2$	todos	2 τ
$m' = m'' + 3$	$m' = m'' + 3$	todos	3 τ
$m' = m'' + 4$	$m' = m'' + 4$	todos	4 τ
$m' = m'' + 5$	$m' = m'' + 5$	todos	5 τ
$t = \left(\frac{m'^2 - m''^2}{2m+1} \right) \tau$ para $\delta\omega = 0$ e $\delta\omega_q \neq 0$			
$ m' = m'' $	$ m' = m'' $	$\neq -1/2$	0
3/2	1/2	3/2	$\tau / 2$
3/2	-1/2	3/2	
1/2	3/2	-5/2	
-1/2	3/2	-5/2	
3/2	1/2	1/2	τ
3/2	-1/2	1/2	
5/2	3/2	3/2	
5/2	-3/2	3/2	
1/2	3/2	-3/2	
-1/2	3/2	-3/2	
3/2	5/2	-5/2	
-3/2	5/2	-5/2	
5/2	1/2	3/2	3 $\tau / 2$
5/2	-1/2	3/2	
1/2	5/2	-5/2	
-1/2	5/2	-5/2	
5/2	3/2	1/2	2 τ
5/2	-3/2	1/2	
3/2	5/2	-3/2	
-3/2	5/2	-3/2	
5/2	1/2	1/2	3 τ
5/2	-1/2	1/2	
1/2	5/2	-3/2	
-1/2	5/2	-3/2	

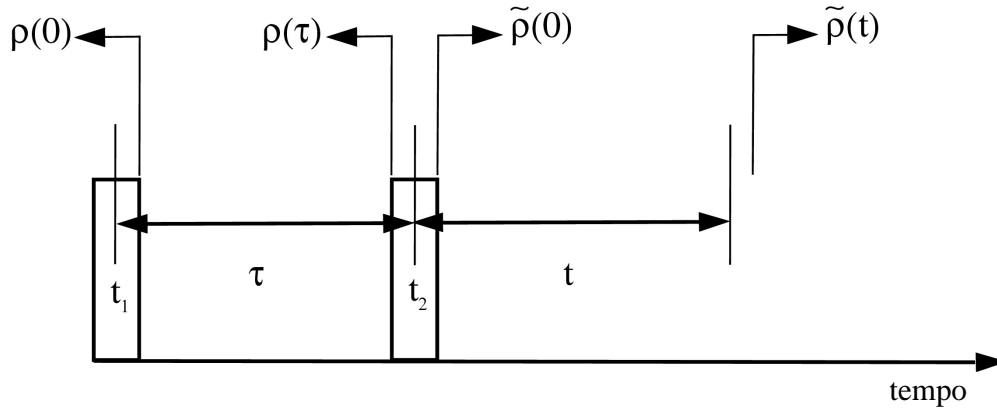


Figura 10- Sequência de dois pulsos mostrando a matriz densidade para os 4 períodos.

Para um hamiltoniano da seguinte forma:

$$H_p = -\hbar\omega_0 I_z - \hbar\omega_1 (cI_x + sI_y) + \hbar\frac{\omega_0}{6} [3I_z^2 - I(I+1)\mathbf{1}]. \quad (221)$$

Podemos definir:

$$\tilde{\rho} = U_p \rho U_p^\dagger, \quad (222)$$

e o termo de transferência de coerência:

$$\tilde{\rho}_{kl} = \sum_{i,j} a_{i,j}^{k,l} \rho_{ij} \quad (223)$$

$$a_{i,j}^{k,l} = [U_p]_{ki} [U_p^\dagger]_{jl}. \quad (224)$$

A matriz densidade no instante (x, τ) , em que x denota a dependência espacial do campo, pode ser definida como:

$$\rho_{ij}(x, \tau) = \rho_{ij}(x, 0) e^{i\omega_{ij}(x)\tau}. \quad (225)$$

Logo após o segundo pulso tem-se:

$$\tilde{\rho}_{kl}(x, 0) = \sum_{i,j} a_{ij}^{kl}(x) \rho_{ij}(x, 0) e^{i\omega_{ij}(x)\tau}. \quad (226)$$

E no instante t , tem-se:

$$\tilde{\rho}_{kl}(x, t) = e^{i\omega_{ij}(x)t} \sum_{i,j} a_{ij}^{kl}(x) \rho_{ij}(x, 0) e^{i\omega_{ij}(x)\tau} = \sum_{i,j} a_{ij}^{kl}(x) \rho_{ij}(x, 0) e^{i\phi_{i,j}^{k,l}(x)t} \quad (227)$$

$$\phi_{i,j}^{k,l} = \omega_{ij}(x)\tau + \omega_{kl}(x)t, \quad \dots(228)$$

em que $\phi_{i,j}^{k,l} = \omega_{ij}(x)\tau + \omega_{kl}(x)t$ é o ângulo de fase.

Podemos definir ω_{ij} como:

$$\omega_{ij}(x) = \omega_0(x)(I_{zii} - I_{zjj}) - \frac{\omega_Q(x)}{2}(I_{zii}^2 - I_{zjj}^2) = \delta_0(m_i - m_j) - \delta_Q(m_i^2 - m_j^2) \quad (229)$$

Convencionando δ como a meia largura a meia altura. Podemos obter a expressão para a fase:

$$\phi_{i,j}^{k,k-1} = \left[\delta_0(m_i - m_j) - \delta_Q(m_i^2 - m_j^2) \right] \tau - \left[\delta_0 - \delta_Q(2m_k + 1)t \right] \quad (230)$$

A condição de refocalização implica $\phi_{i,j}^{k,k-1} = 0$, dessa forma tem-se:

$$t = \left[\frac{\delta_0(m_i - m_j) - \delta_Q(m_i^2 - m_j^2)}{\delta_0 - \delta_Q(2m_k + 1)} \right] \tau \quad (231)$$

$$I \leq m_i, m_j \leq I, m_k < I$$

Esta expressão é a mesma obtida por *Polulyakh et al.*¹⁷.

4.10 Oscilações quadrupolares.

*Abe et al.*⁸ demonstraram que a amplitude do eco de spin para um sistema de spins, constituído de uma espécie nuclear de spin I com uma larga energia Zeeman e uma pequena interação quadrupolar, apresenta um comportamento oscilatório que depende do tempo entre o primeiro e o segundo pulso. *Abe et al.*⁸ calcularam, usando o método de perturbação e o formalismo da matriz densidade, as amplitudes das oscilações quadrupolares dos cinco ecos que aparecem no caso de um sistema com spin $I = 5/2$, desconsiderando o decaimento exponencial da relaxação spin-spin. Eles chegaram às seguintes expressões⁸:

$$E^{(1)}(2\tau) = C_0^{(1)} + C_1^{(1)} \cos(2a\tau + \delta_1^{(1)}) + C_2^{(1)} \cos(4a\tau + \delta_2^{(1)}) + C_3^{(1)} \cos(6a\tau + \delta_3^{(1)}) + C_4^{(1)} \cos(8a\tau + \delta_4^{(1)}) \quad (232)$$

$$E^{(2)}(3\tau) = C_1^{(2)} \cos(2a\tau + \delta_1^{(2)}) + C_3^{(2)} \cos(6a\tau + \delta_3^{(2)}) + C_5^{(2)} \cos(10a\tau + \delta_5^{(2)}) + C_7^{(2)} \cos(14a\tau + \delta_7^{(2)}) \quad (233)$$

$$E^{(3)}(4\tau) = C_0^{(3)} + C_3^{(3)} \cos(6a\tau + \delta_3^{(3)}) + C_6^{(3)} \cos(12a\tau + \delta_6^{(3)}) + C_9^{(3)} \cos(18a\tau + \delta_9^{(3)}) \quad (234)$$

$$E^{(4)}(5\tau) = C_2^{(4)} \cos(4a\tau + \delta_2^{(4)}) + C_6^{(4)} \cos(12a\tau + \delta_6^{(4)}) + C_{10}^{(4)} \cos(20a\tau + \delta_{10}^{(4)}) \quad (235)$$

$$E^{(5)}(6\tau) = C_0^{(5)} + C_5^{(5)} \cos(10a\tau + \delta_5^{(5)}) + C_{10}^{(5)} \cos(20a\tau + \delta_{10}^{(5)}), \quad (236)$$

em que a é o parâmetro da interação quadrupolar, os valores C são coeficientes que dependem dos elementos da matriz de interação. É interessante notar que os ecos ímpares apresentam um termo que não está sendo modulado pela função co-seno e que depende dos termos I_y da diagonal secundária e trazem informações sobre a distribuição de campo hiperfino da amostra, este termo tem uma grande influência na forma das oscilações quadrupolares⁸. Estas expressões mostram que os ecos apresentam oscilações em função do tempo de separação τ entre os pulsos, e o valor da interação quadrupolar pode ser extraído da transformada de Fourier das oscilações. Estas oscilações podem ser interpretadas como batimentos entre as frequências de transição dos níveis

de energia Zeeman não igualmente espaçados, um efeito das interações quadrupolares³. Este tipo de experimento é muito útil em sistemas em que as linhas satélite não estão bem resolvidas no espectro de RMNz.

Nota-se nas expressões acima que as oscilações quadrupolares apresentam múltiplos da frequência fundamental, no trabalho de *Abe et al.*⁸ eles demonstraram que o número de múltiplos depende de qual eco se está analisando e do spin nuclear, pode-se desta forma utilizar as medidas de oscilação quadrupolar para auxiliar no assinalamento das linhas do espectro de RMNz.

Fazendo a aproximação de que durante o pulso de RF não ocorre a dispersão devido à dispersão espacial das energias de interação Teles et al.⁷⁸ obtiveram a seguinte expressão para a magnetização:

$$\begin{aligned}
 M_+(t) &= \sum_{i,j,k} \gamma |c_{ij}^k| F_{ij}(t) G_{ij}^k(t) \cos[\beta_{ij}^k(t) + \chi_{ij}^k] e^{i\alpha_{ij}(t)} \\
 \alpha_{ij} &\equiv -\omega_0 [t - \tau(m_i - m_j)] \\
 \beta_{ij}^k(t) &\equiv -\frac{\omega_Q}{2} [\tau(m_i^2 - m_j^2) - t(2m_k + 1)] \\
 c_{ij}^k &\equiv \frac{2}{(1 + \delta_{m_i, -m_j})} I_{k-1,k}^+ a_{i,j}^{k,k-1} \rho_{ij}^0 \\
 \chi_{ij}^k &\equiv \arg(c_{ij}^k),
 \end{aligned} \tag{237}$$

em que $F_{ij}(t) = F(Y_{ij}(t))$ e $G_{ij}^k(t) = G(Z_{ij}(t))$ são as transformadas da distribuição espectral Zeeman e quadrupolar e a somatória é sobre todos os índices $m_j \geq -m_i$ e $m_k < I$.

A expressão acima mostra que para um sistema em ressonância ($\omega = 0$), o sinal é puramente real, com oscilações dadas pelos ângulos β_{ij}^k . A expressão 237 mostra que para o caso de heterogeneidade Zeeman, para os ecos em múltiplos inteiros de τ tem-se:

$$M_+(\tau) = \sum_{i,k} \gamma |c_{ij}^k| \cos[\beta_{ij}^k(\tau) + \chi_{ij}^k], \tag{238}$$

nesta expressão o somatório é tal que $m_i \geq n/2$ e $m_k < I$, $m_j = m_i - n$, $F_{ij}(t) = 1$, $G_{ij}^k = 1$ (não há heterogeneidade quadrupolar) e $\beta_i^k(\tau) = -\frac{n\omega_Q\tau}{2} [2(m_i - m_k) - n - 1]$. As frequências de oscilação do n-ésimo termo são dadas por:

Ecoss ímpares

$$\omega = mn\omega_Q \text{ para } 0 \leq m \leq 2I - (n+1)/2 \quad (239)$$

Ecoss pares

$$\omega = (m+1/2)n\omega_Q \text{ para } 0 \leq m \leq 2I - 1 - n/2, m \text{ inteiro} \quad (240)$$

A Tabela 5 mostra o número de harmônicos das oscilações quadrupolares para cada eco em um sistema com spin $I = 5/2$, utilizando as expressões 239 e 240, nota-se que os resultados reproduzem os mesmos obtidos por⁸ *Abe et al.*

Na condição de máxima heterogeneidade, devido à heterogeneidade quadrupolar só ocorrerão ecos nos instantes em que $Z_{ij}(t) = 0$ e $Y_{ij}(t) = 0$, mas como $\beta_{ij}^k = -\omega_Q Z_{ij}^k$ que é igual a zero para todas as componentes i, j, k , isto faz com que não haja oscilação quadrupolar nesta condição. O mesmo acontece na condição de heterogeneidade quadrupolar em que $\beta_{ij}^k = 0$ ⁷⁸.

Tabela 5- Número de harmônicos das oscilações quadrupolares para cada eco em um sistema com spin $I = 5/2$

n	m_i	m_k	$x\omega_Q$
0	todos	todos	0
1	m_i	$m_i - 1$	0
	m_i	$m_i - 2$	1
	m_i	$m_i - 3$	2
	m_i	$m_i - 4$	3
	m_i	$m_i - 5$	4
2	m_i	$m_i - 2$	1
	m_i	$m_i - 3$	3
	m_i	$m_i - 4$	5
	m_i	$m_i - 5$	7
3	m_i	$m_i - 2$	0
	m_i	$m_i - 3$	3
	m_i	$m_i - 4$	6
	m_i	$m_i - 5$	9
4	m_i	$m_i - 3$	2
	m_i	$m_i - 4$	6
	m_i	$m_i - 5$	10
5	m_i	$m_i - 3$	0
	m_i	$m_i - 4$	5
	m_i	$m_i - 5$	10

4.11 Seleção de coerências.

Devido ao acoplamento quadrupolar em geral temos um sistema com vários níveis de energia que leva a um sistema de múltiplos quantum que se convertem em vários ecos, podendo cada um dos ecos fornecer informações diferentes sobre as propriedades físicas e sobre os elementos da matriz densidade do sistema.

A sequência de pulso utilizada no experimento RMN é cuidadosamente projetada de forma a produzir um resultado específico, por exemplo, escolher um estado de coerência de múltiplo quantum (eco) de forma a suprimir ou selecionar algumas informações, de maneira a melhorar a interpretação dos resultados. Existem duas maneiras de se isolar uma coerência das outras. A primeira é através da ciclagem de fase, neste método as fases dos pulsos e do receptor são variadas de forma sistemática de maneira que o sinal das coerências desejadas sejam adicionados e os sinais das outras coerências sejam canceladas⁴². A ciclagem de fases requer que os experimentos sejam repetidos muitas vezes, para se obter uma boa relação sinal ruído. A segunda é fazer a seleção utilizando gradientes de campo gerados por pulsos de RF, isto é, curtos períodos de tempo em que é produzida uma inhomogeneidade no campo magnético aplicado. Como consequência, algumas coerências defasam, esta defasagem pode ser revertida e a coerência restaurada, pela aplicação de outro gradiente, isto pode ser utilizado para se selecionar uma determinada coerência⁷⁹. Diferentemente da ciclagem de fase estes gradientes de campo não necessitam de muitas repetições.

Neste trabalho fez-se a seleção de coerências através do uso de ciclagem de fase. Em geral, um pulso de radiofrequência causa a transferência da coerência de uma ordem para uma ou mais diferentes ordens, isto faz com que haja um espalhamento de coerências e força a utilização de sequências específicas para selecionar apenas uma das transferências dentre todas as outras. Se considerarmos somente uma coerência, de ordem p , sendo transferida para uma coerência de ordem p' por um pulso de radiofrequência, pode-se derivar um resultado geral para a maneira pela qual o pulso afeta a fase da coerência. Este é a relação em que é baseado o método da ciclagem de fase. Escrevendo-se o estado inicial de ordem p como $\sigma^{(p)}$, e o estado final de ordem p' como $\sigma^{(p')}$. O efeito de um pulso de radiofrequência causando a transferência é

representado pela transformação unitária U_ϕ em que ϕ é a fase do pulso. Os estados inicial e final estão relacionados pela transformação escrita para fase 0:

$$U_0 \sigma^{(p)} U_0^{-1} = \sigma^{(p)} + \text{termos de outras ordens}, \quad (241)$$

Os outros termos serão descartados porque o interesse é somente na transferência de p para p' . A transformação causada pelo pulso de radiofrequência com fase deslocada de ϕ , U_ϕ , está relacionada à fase 0, U_0 , da seguinte maneira:

$$U_\phi = \exp(-i\phi F_z) U_0 \exp(i\phi F_z). \quad (242)$$

Usando esta definição, o efeito de um pulso com deslocamento de fase no estado inicial $\sigma^{(p)}$ pode ser escrito como:

$$U_\phi \sigma^{(p)} U_\phi^{-1} = \exp(-i\phi F_z) U_0 \exp(i\phi F_z) \sigma^{(p)} \exp(-i\phi F_z) U_0^{-1} \exp(i\phi F_z). \quad (243)$$

Os três termos centrais podem ser simplificados da seguinte maneira:

$$\exp(i\phi F_z) \sigma^{(p)} \exp(-i\phi F_z) = \exp(ip\phi) \sigma^{(p)}. \quad (244)$$

Fornecendo a seguinte expressão:

$$U_\phi \sigma^{(p)} U_\phi^{-1} = \exp(ip\phi) \exp(-i\phi F_z) U_0 \sigma^{(p)} U_0^{-1} \exp(i\phi F_z). \quad (245)$$

Os três termos centrais podem ser substituídos por $\sigma^{(p)}$, dessa forma temos:

$$U_\phi \sigma^{(p)} U_\phi^{-1} = \exp(ip\phi) \exp(-i\phi F_z) \sigma^{(p)} \exp(i\phi F_z). \quad (246)$$

E finalmente temos:

$$U_{\phi} \sigma^{(p)} U_{\phi}^{-1} = \exp(ip\phi) \exp(-ip'\phi) \sigma^{(p')}. \quad (247)$$

Definindo-se $\Delta p = (p' - p)$ como a mudança na ordem de coerência, temos a seguinte simplificação:

$$U_{\phi} \sigma^{(p)} U_{\phi}^{-1} = \exp(-i\Delta p\phi) \sigma^{(p')}. \quad (248)$$

A equação (248) diz que se a fase do pulso que causa uma mudança na ordem de coerência de $\Delta p = (p' - p)$ é deslocada de ϕ e a coerência irá adquirir uma fase $(-\Delta p\phi)$. É esta propriedade que habilita a separação de diferentes mudanças na ordem de coerência de uma para outra pela alteração da fase do pulso de radiofrequência. A equação (248) pode ser aplicada igualmente a todos os pulsos de uma sequência, a fase total é encontrada pela adição das contribuições individuais. Em um experimento de RMN a fase total vai afetar o sinal que é adquirido no final da sequência⁷⁹.

Para se fazer a seleção de coerências nos experimentos de eco de spin da amostra de GdAl_2 foi utilizado o método descrito na tese de doutorado do Dr. João Teles de Carvalho Neto⁷⁹, adaptado para a sequência de eco de spin. Neste método faz-se o uso de rotações globais do sistema de spins para selecionar coerências. O método de seleção de coerências consiste em um procedimento de médias espectrais que produz espectros dependentes de ordens de coerência específicas da matriz densidade⁷⁹. Através da variação das fases dos pulsos de RF e do receptor e da repetição dos experimentos, realiza-se a chamada Seleção de Coerências via Média Temporal⁷⁹. O objetivo da média é combinar as fases para que somente a fase da coerência desejada, m , não se anule. A adaptação consiste na alteração das fases do primeiro e do segundo pulso mantendo a fase do receptor sempre em zero, as equações (249 e 250) descrevem um método geral de ciclagem de fase que realiza a seleção de coerência.

$$\phi_1 = \frac{2\pi n(m+1)}{N} \quad (249)$$

$$\phi_2 = \frac{2\pi n(m)}{N} \quad (250)$$

$$N \geq 2I + 1 + m, n = 0, 1, \dots, N - 1,$$

em que ϕ_1 e ϕ_2 são as fases do primeiro e do segundo pulso de RF, m é a ordem da coerência que se deseja observar e n é o número de ciclos de fase utilizado.

5 Resultados GdAl₂

5.1 Introdução.

O composto intermetálico⁶ GdAl₂ tem sido largamente estudado pela técnica de RMNz¹⁹⁻³². Ele possui estrutura cúbica de Laves, com átomos de ²⁷Al arranjados em uma formação tetragonal (Figura 11).

Alguns trabalhos mais recentes mostraram que este composto, em condições específicas, apresenta o comportamento tipo *spin glass*³³⁻³⁸.

Também recentemente foi desenvolvida uma nova rota de sintetização, que leva à formação de nanocápsulas de GdAl₂³⁹. Este novo tipo de GdAl₂ apresenta o efeito magnetocalórico, e pode ser aplicado no desenvolvimento de dispositivos magnéticos para refrigeração⁴⁰.

Estas novas propriedades físicas do GdAl₂ são muito interessantes tanto do ponto de vista da pesquisa básica quanto da tecnológica, e aumentam a importância dos novos resultados referentes à caracterização do GdAl₂ obtidos neste trabalho.

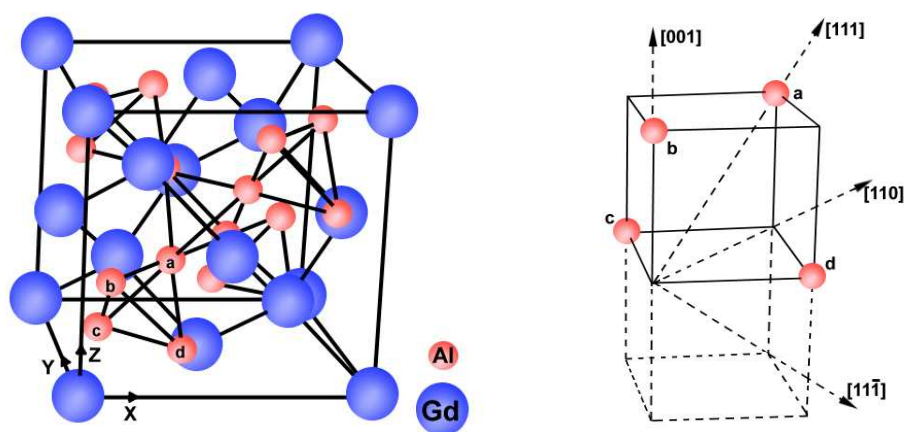


Figura 11- Célula unitária de GdAl₂ e os planos de magnetização no tetraedro de alumínio.

Abaixo de 176 K o GdAl_2 encontra-se no estado ferromagnético. O ferromagnetismo no GdAl_2 é devido às interações de troca do tipo *Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida* (RKKY) entre os momentos atômicos localizados $4f$ dos íons Gd mediados pelos elétrons itinerantes $5d$ e $6s$ ³².

Muitos trabalhos já foram realizados com o objetivo de adquirir tanto os espectros de RMNz quanto os acoplamentos quadrupolares deste composto.

*Dintelmann et al.*²⁰, relataram a existência de dois máximos no espectro de RMN em campo zero do GdAl_2 , um em torno de 49 MHz de grande intensidade e outro em torno de 53,7 MHz de baixa intensidade. *Shamir et al.*²¹ observaram outro máximo em torno de 61 MHz.

Os vários resultados obtidos levaram à formulação de duas interpretações diferentes para a origem dos dois máximos mais pronunciados (49 e 61 MHz) do espectro do ^{27}Al .

A primeira interpretação foi formulada por *Shamir et al.*²¹ e *Kaplan et al.*²²; eles consideraram que para a magnetização ao longo do eixo de fácil magnetização (direção $\langle 111 \rangle$ *Burd e Lee*⁴¹), utilizando a notação da Figura 11, os átomos b , c e d são magneticamente e eletricamente equivalentes um ao outro e não equivalentes ao átomo a . Por este motivo, segundo *Shamir et al.*²¹ e *Kaplan et al.*²¹ existem dois sítios do ^{27}Al magneticamente não equivalentes, com populações na razão 3:1, nos domínios.

Por outro lado, *Bowden et al.*²⁵ sugeriram que a direção da magnetização no centro das paredes dos domínios seja $\langle 110 \rangle$, e também que, a baixa anisotropia do composto (*Burd e Lee*⁴¹) leva a um número de paredes de domínios muito vasto, fazendo com que os sinais observados tenham a sua origem tanto nos domínios quanto nas paredes, com fatores de amplificação de mesma ordem de grandeza nas duas regiões.

Nesta interpretação, os dois picos principais são devidos a pequenas variações do campo hiperfino efetivo, reflexo da dependência do campo hiperfino em função do ângulo entre o momento magnético do Gd e o eixo de fácil magnetização. Existindo uma grande concentração de átomos a e b , com valor de campo hiperfino efetivo similar, próximos da direção $\langle 111 \rangle$ nos domínios, e uma alta concentração de átomos c e d , com campo hiperfino efetivo similar próximo da direção $\langle 110 \rangle$ no centro das paredes.

*Dumelow et al.*²⁹ baseados nas intensidades dos espectros de RMN em campo zero do ^{27}Al de amostras policristalina, monocristalina, dopadas com Ho, com e sem campo magnético aplicado, sugeriram que o modelo sugerido por *Bowden et al.*²⁵ estava correto.

Eles também mostraram que o sinal de RMNz emanava dos núcleos tanto dos domínios quanto das paredes dos domínios²⁹.

Porém, a principal observação de *Dumelow et al.*²⁹ foi que o acoplamento quadrupolar pode ser observado diretamente no espectro, e que os resultados das amostras mono e poli cristalinas são similares, isto é, medidas de RMNz em GdAl₂ são independentes da direção do cristal.

Segundo *Dormann et al.*²⁶ em alguns casos o sinal de RMNz é originado preferencialmente dos centros das paredes dos domínios, em que a orientação da magnetização varia notavelmente, ainda segundo *Dormann et al.*²⁶ só se podem obter boa resolução quando a preparação da amostra favoreça o sinal de RMNz originado dos domínios ou dos cantos das paredes.

Os espectros de *Dumelow et al.*²⁹ apresentaram uma estrutura bem resolvida para o máximo em torno de 61 MHz, sendo que a estrutura apresenta uma resolução maior para o caso do monocristal, e mostra claramente as cinco linhas do espectro do ²⁷Al ($I_{Al} = 5/2$). Resultados similares foram obtidos para o pico em 49 MHz, porém com uma resolução menor. Segundo *Dumelow et al.*²⁹ a forma principal do espectro reflete o campo magnético efetivo (H_{ef}) que atua sobre os núcleos de ²⁷Al, e as estruturas adicionais em torno dos dois máximos são devidas às interações quadrupolares.

*Dumelow et al.*²⁹ utilizaram a estrutura dos dois máximos principais do espectro do monocristal de GdAl₂ para obter os valores exatos dos centros dos espectros, em cada caso o pico central corresponde à contribuição devida somente a H_{ef} , sendo que o centro das linhas dos dois picos apresentaram uma separação de 13,1 MHz equivalente a um campo de 1,18 T. Este valor foi comparado com os dados obtidos por Fekete et al.²⁴ que obteve 1,05 e 1,24 T.

Como dito anteriormente, abaixo de 176 K o GdAl₂ se encontra no estado ferromagnético com o eixo de fácil magnetização na direção $\langle 111 \rangle$. Esta magnetização espontânea produz um campo magnético efetivo estático sobre os núcleos. A existência deste campo efetivo nos núcleos significa que não é necessária a aplicação de um campo magnético externo para se medir o sinal de RMN.

Outra característica importante da RMNz das amostras de GdAl₂, no estado magneticamente ordenado, é o fato de o fator de amplificação das paredes e dos domínios serem da mesma ordem de grandeza.

Para qualquer sítio do ^{27}Al , o H_{ef} pode ser aproximado por:

$$\bar{H}_{ef} = \bar{H}_{hf} + \bar{H}_d + \frac{4}{3}\pi\bar{M}_s, \quad (251)$$

em que H_{hf} é um termo anisotrópico devido a interação de contato dos núcleos de ^{27}Al com a nuvem de elétrons de condução dos átomos de Gd, e é antiparalela a direção de magnetização \bar{n} ³¹. H_d é a contribuição dipolar clássica devido à interação entre os núcleos de ^{27}Al e os momentos localizados dos momentos de $\text{Gd}^{+3} 4f$, e pode ser descrito utilizando a seguinte expressão²⁴:

$$H_d = \mu \sum_i r_i^{-3} \left(\frac{3(\bar{n} \cdot \bar{r}_i)\bar{r}_i}{r_i^2} - \bar{n} \right), \quad (252)$$

em que \bar{r}_i é a distância vetorial do i-ésimo átomo de Gd do núcleo de Al e μ é o momento do Gd ($7\mu_B$). Separando a parte isotrópica $H'_{hf} = SA_s$, a parte anisotrópica de H_{hf} pode ser incluída em H'_d como uma contribuição pseudodipolar e que fornece uma magnetização de 16% sobre o valor de H_d . O valor $4\pi\bar{M}_s/3$ é o termo devido ao campo de Lorentz⁸⁰.

No trabalho de *Bauer e Dormann*³¹ foi calculada a dependência angular das frequências de RMNz para diferentes direções de magnetização e para os diferentes sítios do ^{27}Al , desconsiderando os efeitos do acoplamento quadrupolar. Para a realização dos cálculos das frequências de RMN em campo zero do ^{27}Al , eles se basearam nos resultados de RMNz de amostras monocristalinas, realizados por *Fekete et al.*²⁴ e *Kropp et al.*⁸¹. Eles verificaram a interpretação de *Shamir et al.*²¹ segundo a qual, para a magnetização ao longo do eixo de fácil magnetização, os átomos *b*, *c* e *d* são equivalentes um ao outro e não equivalentes ao átomo *a*. A Figura 12 mostra a dependência angular das frequências de RMNz para diferentes direções de magnetização (θ) e para os diferentes sítios do ^{27}Al na amostra de GdAl_2 em 4,2 K³¹.

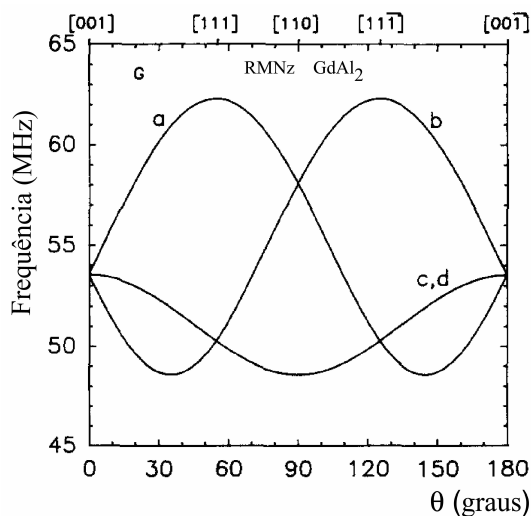


Figura 12- Dependência angular das frequências de RMNz para diferentes direções de magnetização e para os diferentes sítios do ^{27}Al na amostra de GdAl_2 em 4,2 K. O ângulo θ fornece a variação da direção da magnetização no plano $\langle 110 \rangle$ ³¹.

A Tabela 6 abaixo mostra as frequências de RMN do ^{27}Al calculadas por de *Bauer e Dormann*³¹ e as frequências de RMNz medidas experimentalmente, a Figura 13 mostra alguns dos vários espectros de RMN em campo zero do ^{27}Al medidos nos últimos 30 anos, publicada no trabalho de *Bauer e Dormann*³¹.

Tabela 6- Comparação entre as frequências obtidas experimentalmente e os valores calculados por *Bauer e Dormann*³¹.

$[hkl]_j$	$v_{\text{calculado}}(\text{MHz})$	$v_{\text{medido}}(\text{MHz})$
$[001]_{abcd}$	53.6	53.7
$[111]_a$	62.3	61.8
$[111]_{bcd}$	50.3	50.3
$[110]_{ab}$	58.1	58
$[110]_{cd}$	48.6	48.6

*Bauer e Dormann*³¹ também mostraram a dependência da forma de linha do espectro em função da potência dos pulsos de RF, demonstrando a enorme influência deste parâmetro experimental neste tipo de medida. Esta enorme influência segundo *Bauer e Dormann*³¹ pode ser a explicação para algumas das tantas divergências dos espectros mostrados na Figura 13.

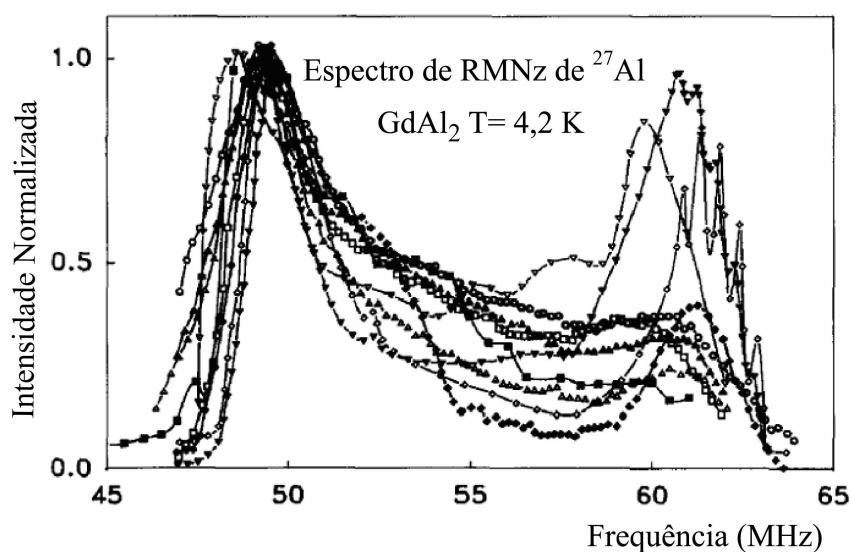


Figura 13- Alguns espectros de RMN em campo zero do ^{27}Al na amostra de GdAl_2 reportados nos últimos 40 anos^{20-22,29,82}.

A Figura 14 mostra os espectros de ^{27}Al na amostra de GdAl_2 calculados por *Bauer e Dormann*³¹ em função da potência de RF para sinais originados nas paredes dos domínios na temperatura de 4,2 K.

*Bauer e Dormann*³¹ verificaram que pulsos de RF com pequenas intensidades favorecem os sinais dos núcleos de ^{27}Al originados nas regiões das paredes dos domínios. Eles também verificaram experimentalmente, que o segundo máximo (61 MHz) é o mais afetado pela potência dos pulsos de RF, indicando que se origina preferencialmente das paredes³¹.

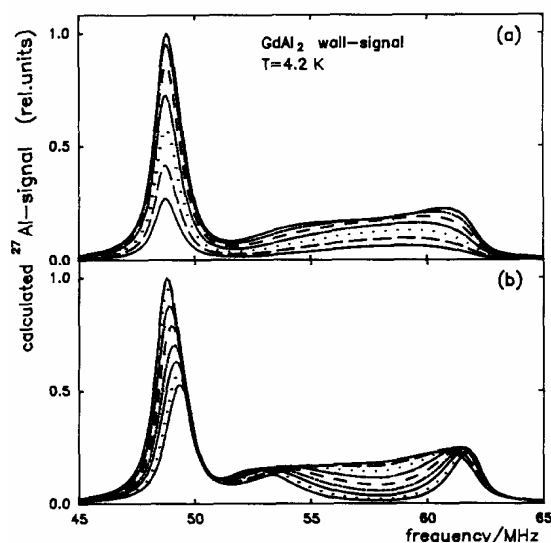


Figura 14- Espectros de ^{27}Al na amostra de GdAl_2 calculados por *Bauer e Dormann*³¹ em função da potência de RF para sinais originados nas paredes dos domínios na temperatura de 4,2 K.

Estudos de RMNz utilizando a técnica das oscilações quadrupolares são frequentemente utilizados para se investigar os efeitos quadrupolares nos sítios do ^{27}Al , *Degani e Kaplan*²³ usaram o experimento de oscilação quadrupolar para medir a dependência com a temperatura do parâmetro quadrupolar P_t que reflete o GCE dos sítios do ^{27}Al .

$$P_t = 3e^2qQ / 4I(2I - 1)h \quad (253)$$

$$v_q = P_t(3\cos^2\alpha - 1), \quad (254)$$

em que α é o ângulo entre o GCE e o campo hiperfino efetivo.

Eles interpretaram que P_t é constituído por dois termos: uma contribuição não magnética P_c , devido ao fato de que o GCE segue os eixos cristalinos, e outra contribuição magneticamente induzida proporcional à magnetização $[(M_T / M_0) P_m]$ ²³.

*Dumelow et al.*²⁹ também mediram as oscilações quadrupolares em 4,2 K e sugeriram que a contribuição magnética para o GCE não era compatível com os seus resultados uma vez que esta contribuição não apresentou dependência com a direção da magnetização. Eles então fizeram medidas em função da pressão para encontrar explicações alternativas para a dependência com a temperatura do parâmetro quadrupolar P_t . Eles encontraram variações no GCE em função da

expansão da rede causada pela pressão, e sugeriram que a causa mais provável da dependência do GCE em função da temperatura é a vibração da rede²⁹.

Apesar de todos estes trabalhos o espectro de RMNz e a dependência do GCE em função da temperatura do ²⁷Al nas amostras de GdAl₂ ainda continuam sem explicações definitivas. Por este motivo e devido a atual importância deste material, espera-se que os novos resultados obtidos neste trabalho fornecem um pouco mais de subsídios que permitam a melhor compreensão da origem do espectro de RMN em campo zero do ²⁷Al e que isto possa auxiliar a na compreensão das propriedades físicas deste material.

O diferencial deste trabalho em relação ao trabalho de *Dumelow et al.*²⁹ foi a observação do espectro de RMNz de ²⁷Al através do processamento dos múltiplos ecos, originados pela aplicação da sequência de eco de *Hahn*¹⁴. Os espectros do ²⁷Al, do GdAl₂ policristalino, apresentaram alta resolução, e foram obtidos através da Transformada de Fourier do FID (sequência com apenas um pulso de RF de excitação) e da Transformada de Fourier dos múltiplos ecos derivados das coerências de múltiplo quantum. O aparecimento dos múltiplos ecos na sequência de eco de *Hahn*¹⁴ simples, com a aplicação de apenas dois pulsos, tem a sua origem devido à pequena distribuição de acoplamentos quadrupolares e a distribuição de B_0 (δ_0), como mostrado no Capítulo 3.

5.2 Materiais e Métodos.

A amostra de $GdAl_2$ utilizada neste trabalho foi confeccionada pelo Dr. Ruben Auccaise Estrada, no Centro Brasileiro de Pesquisa Físicas (CBPF), utilizando-se a técnica de arco voltaico em atmosfera de argônio. Posteriormente a amostra foi moída e o pó foi colocado dentro de um porta amostra e lacrada. A homogeneidade da amostra foi checada por análise de raios-x⁸³.

Os espectros foram adquiridos em um espectrômetro comercial marca TECMAG modelo DISCOVERY, o amplificador de potência utilizado foi o TIA-1000-1R8 da empresa Mini-Circuits. A única modificação feita no espectrômetro foi a substituição do cabo de $\lambda/4$ por uma ligação direta, isto é, sem proteção do pré-amplificador e efeitos de filtragem, isto foi possível devido a baixa potência necessária para se fazer a excitação dos spins, devido ao fator de amplificação típico em RMN em sistemas magneticamente ordenados. A sonda utilizada é formada apenas por uma bobina de 20 mm de comprimento com 14 espiras, com 8 mm de diâmetro externo, feita com fio de cobre de 1,15 mm de diâmetro. Não foram incluídos capacitores, sendo, portanto, uma sonda sem sintonia, estando apenas terminada com uma resistência de 50 ohm. Cuidados foram tomados para evitar o aparecimento de auto-ressonância no intervalo de frequências usado nas medidas. Concluindo, tomamos todas as precauções necessárias para a confecção da sonda de modo a evitar efeitos espúrios dos equipamentos utilizados sobre os espectros de RMN de banda larga medidos.

Uma vez que, nos materiais ferromagnéticos a distribuição de campos hiperfinos efetivos é usualmente muito grande gerando um espectro de RMNz com banda muito mais larga do que a Transformada de Fourier do pulso de excitação de RF, neste tipo de experimento torna-se necessário fazer a varredura de frequência em toda a banda do espectro⁶⁵. Para se obter os espectros totais foram utilizados dois métodos de processamento.

O primeiro método consiste na integração das partes imaginária e real de cada FID ou eco, gerado em cada passo de frequência, depois se toma o módulo da parte real e imaginária do eco de forma a compensar o deslocamento de fase do espectrômetro. Por fim, é graficada a intensidade deste módulo versus a frequência⁶⁹.

No segundo método fez-se o somatório da transformada de Fourier complexa de cada FID ou eco. Para se implementar este método monta-se uma tabela em que o número de colunas é o

mesmo número de passos de frequência utilizado para se varrer todo o espectro. Depois se coloca em cada coluna os dados referentes à transformada de Fourier do passo de frequência referente aquela coluna. Em seguida faz-se o deslocamento em cada coluna do incremento de frequência utilizado para se varrer todo o espectro, este deslocamento é feito deslocando-se as linhas das colunas de forma que cada linha da tabela seja referente a uma mesma frequência do espectro. Por fim, para se obter o espectro total, faz-se o somatório de cada linha e gráfica-se este somatório em função da frequência⁷⁰.

5.3 Observação de Múltiplos ecos versus duração do pulso.

Como mostra a Figura (8) no capítulo 3, quando se aplica a sequência de dois pulsos separados por intervalo de tempo τ (eco de *Hahn*¹⁴) em um sistema constituído por núcleos com spin $I = 5/2$ (²⁷Al por exemplo), podem ser criadas várias coerências na matriz densidade, gerando múltiplos ecos, tal como o caso do ²⁷Al. A ordem das coerências varia de inteiros entre – 5 e 5. Os elementos de matriz da diagonal principal correspondem à população nos níveis de energia e contém valores reais. A diagonal secundária contém valores imaginários puros e os outros elementos de matriz são valores complexos. No experimento de eco de *Hahn*¹⁴, ocorre a criação de coerências no primeiro pulso, estas coerências são refocalizadas pelo segundo pulso, e aparecem na forma de múltiplos ecos^{8,9,17}.

A Figura 15 mostra o módulo dos múltiplos ecos originados pela sequência de eco de *Hahn*¹⁴ para o primeiro pico do espectro do ²⁷Al ($f = 48.95$ MHz), em função da duração dos pulsos de RF (P_w). O intervalo entre os pulsos foi $\tau = 70$ μ s, o tempo de repetição foi de 100 ms e foram feitas 20480 médias. Neste experimento, devido à dificuldade de se calibrar o ângulo de rotação dos spin, inerente em RMN em campo zero de materiais magneticamente ordenados, em cada experimento foi utilizado a mesma largura e a mesma fase (x) para os pulsos 1 e 2. Optou-se, desta forma, por se fazer rotações iguais para os dois pulsos e manter o mesmo perfil de excitação dos pulsos de RF. Com a aplicação desta sequência de pulsos, nota-se a formação de um FID logo após o segundo pulso. Isto mostra que neste material o tempo de decaimento da relaxação spin-rede é longo o suficiente para gerar FIDs, provavelmente devido à homogeneidade do

campo magnético interno da amostra, da homogeneidade de GCE e das condições de excitação. Este FID também foi utilizado para se obter o espectro do ^{27}Al .

Na Figura 15 pode-se observar a influência da duração dos pulsos de RF na formação dos múltiplos ecos. Nota-se que pulsos muito curtos ($0,25$ e $0,50 \mu\text{s}$) não favorecem a formação dos múltiplos ecos. Isto se deve a dois fatos: i) à não criação e à não refocalização das coerências e ii) à não-evolução da interação quadrupolar durante o pulso de RF. Destes resultados podem-se extrair a melhor duração do pulso de RF para se observar os múltiplos ecos. Como se pode perceber, os pulsos acima de $t = 1.0 \mu\text{s}$ são melhores para se observar os múltiplos ecos, porém, com esta duração de pulso, pode-se excitar apenas uma banda de $\sim 1.000 \text{ kHz}$, que não é suficiente para se excitar toda a banda referente a esta linha ($48,95 \text{ MHz}$), uma vez que ela possui aproximadamente 1.350 kHz ($2I \times 270 \text{ kHz}$). Devido ao compromisso entre duração do pulso, faixa de excitação e aparecimento dos múltiplos ecos, para a obtenção dos espectros em função do eco (ou coerência) optou-se por pulsos de $1,2 \mu\text{s}$ e fez-se o processamento do espectro gerado apenas pelos três primeiros ecos.

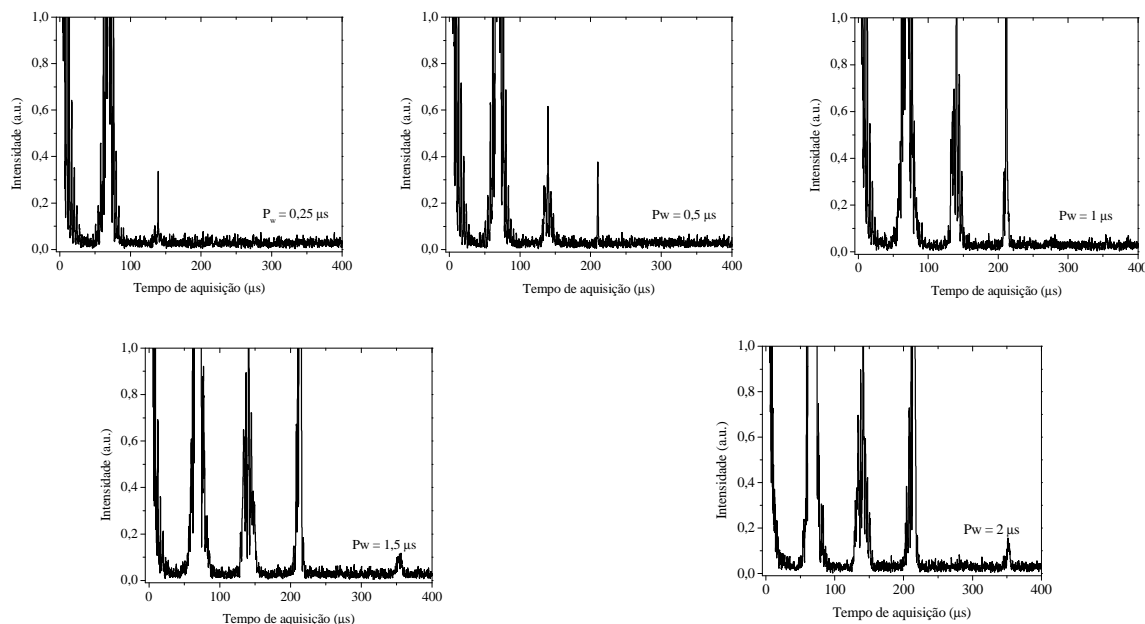


Figura 15- Módulo dos múltiplos ecos originados pela sequência de eco de *Hahn*¹⁴, para o primeiro máximo do espectro de RMN do ^{27}Al ($f = 48.95 \text{ MHz}$) da amostra policristalina de GdAl_2 , em função da duração dos pulsos. Neste experimento utilizou-se a mesma duração para os pulsos 1 e 2, as figuras mostram a região de aquisição do sinal logo após o segundo pulso de RF.

5.4 Espectros de ^{27}Al obtidos com apenas um pulso de RF.

Como o decaimento exponencial da relaxação spin-spin do ^{27}Al na amostra de GdAl_2 é longo o suficiente para se observar o FID, fez-se a aquisição do espectro de RMN em campo zero do ^{27}Al , utilizando-se da sequência de apenas um pulso. A Figura 16 mostra a parte real dos vários FIDs, gerados em cada passo de frequência e o espectro de RMNz de ^{27}Al da amostra policristalina de GdAl_2 . Os espectros foram obtidos através do somatório das TF e do módulo das integrais das partes real e imaginária dos FIDs gerados em cada passo de frequência. A duração do pulso de RF utilizada foi de $t_{\text{pulso}} = 0,5 \mu\text{s}$, foram feitos 90 passos de frequência, o tempo de amostragem dos sinais (*dwelt time*) foi de 100 ns, em cada passo foram feitas 2048 médias e o tempo de repetição foi de $t = 100 \text{ ms}$. Observa-se que, ambos os máximos de frequência ficaram muito bem resolvidos, indicando a homogeneidade do campo de RF e do acoplamento quadrupolar da região da amostra que originou o espectro. Os valores do acoplamento quadrupolar, extraídos diretamente do espectro, são de ~ 270 e $\sim 550 \text{ kHz}$ para as linhas posicionadas em 48,9 e 62,1 MHz, respectivamente. Pode-se notar no espectro que os efeitos de segunda ordem do acoplamento quadrupolar são muito pequenos e que o processamento do espectro via FIDs apresenta apenas dois máximos espaçados de 13,2 MHz, equivalente a uma diferença de campo de 1,19 T, semelhante ao medido por *Fekete et al.*²⁴ (1975) e *Dumelow et al.*²⁹ (1987) nos domínios magnéticos de amostras monocristalinas.

Através da comparação deste espectro com outros espectros obtidos através do processamento do primeiro eco (Figura 13), pode-se extrair algumas informações importantes. A primeira é que a região da amostra responsável pela geração do espectro via FID não apresenta uma grande distribuição de campo hiperfino, mostrando apenas dois máximos bem resolvidos. A outra informação é que o espectro originado a partir do FID possui alta resolução (Figura 16), mostrando claramente as linhas do acoplamento quadrupolar, apresentando uma distribuição simétrica das intensidades das linhas satélite, bem diferente dos espectros de *Dumelow et al.*²⁹ (em GdAl_2 monocristalino) que possuem resolução das linhas satélite mas com as intensidades assimetricamente distribuídas.

Baseado no modelo de *Shamir et al.*²¹, estes dois máximos foram gerados nos domínios em que o eixo de fácil magnetização está na direção $\langle 111 \rangle$, pode ser que estes sinais sejam oriundos do

centro dos grãos que devem possuir dimensões micrométricas, assemelhando-se a pequenos monocristais de $GdAl_2$, para se verificar esta hipótese pode-se pensar em realizar um experimento em que a amostra passará por um processo de moagem antes de se adquirir o espectro, pode-se repetir este processo e comparar os espectros adquiridos em cada moagem.

A proporção entre os dois máximos neste espectro é da ordem de (8:1) que é muito maior do que a esperada (3:1). Uma provável explicação para este fato pode ser que as frequências de RMNz de cada máximo possuam tempos de relaxação diferentes, sendo que as frequências de RMNz do segundo máximo decrescem mais rapidamente do que as do primeiro. Desta forma parte do sinal é perdida devido ao tempo morto do equipamento. Outra possibilidade é que cada um destes máximos tenham contribuições dos domínios e também de outras regiões da amostra, por exemplo paredes e domínios, alterando, não somente os tempos de relaxação, como também a população de spins responsáveis pelos sinais. No entanto, a principal contribuição para os sinais dos FIDs, provavelmente, vem dos domínios.

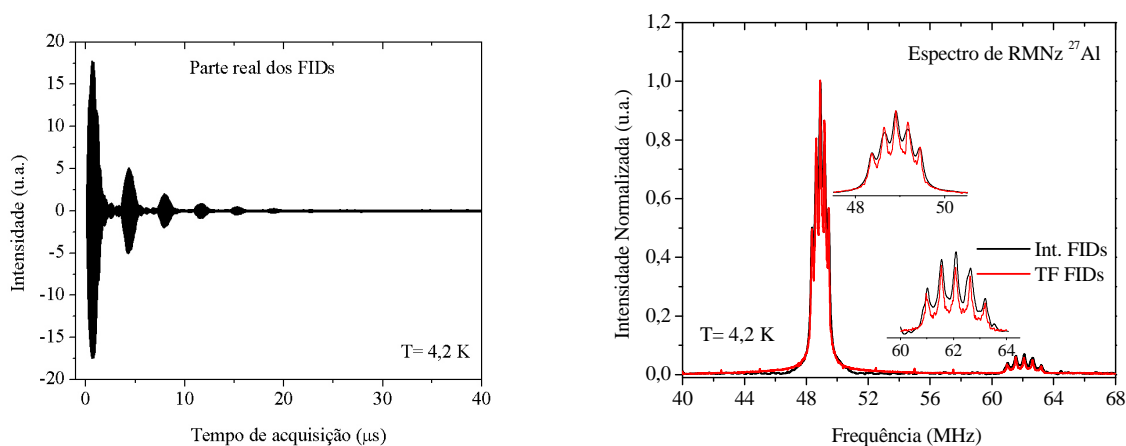


Figura 16- Parte real dos vários FIDs, gerados em cada passo de frequência e o espectro do núcleo ^{27}Al da amostra policristalina de $GdAl_2$. O espectro em vermelho foi obtido através das TF dos FIDs e o espectro em preto através do módulo das integrais das partes reais e imaginárias dos FIDs.

5.5 Espectros de ^{27}Al obtidos com a sequência de eco de *Hahn*.

Devido ao aparecimento dos múltiplos ecos na sequência de eco de *Hahn*, e do fato de cada eco possuir termos específicos da matriz densidade como mostrado no capítulo 3, obteve-se nesta parte do trabalho o espectro de ^{27}Al a partir do processamento dos três primeiros ecos, de forma a se verificar as diferenças entre os espectros obtidos a partir do processamento de cada eco. A Figura 17 mostra os espectros obtidos a partir do processamento dos FIDs e dos primeiro ecos com $P_w = 0,5 \mu\text{s}$. Pode-se observar no espectro via FIDs o aparecimento de dois sinais adicionais de baixas intensidades. Um em 43,9 MHz, que não tem nenhum relato na literatura, e outro em 53,7 MHz, já relatado por *Jones e Budnick*¹⁹. Estes dois máximos apresentam acoplamentos quadrupolares da ordem de 270 kHz, e podem ser devidos a regiões com diferentes direções de eixo de fácil magnetização. Nota-se também que estes sinais não aparecem tão claramente no espectro processado via módulo da integral das partes real e imaginária, o que demonstra, neste caso, que o método da transformada de Fourier é mais preciso. Comparando-se os dois espectros, observa-se que o espectro originado a partir dos FIDs possui uma forma de linha simétrica, enquanto que o espectro originado a partir do processamento dos primeiros ecos apresenta uma forma de linha distorcida, as linhas satélites apresentam intensidades assimetricamente distribuídas, assim como os espectros de *Dumelow et al.*²⁹

Parece que os primeiros ecos possuem contribuições de todas as regiões da amostra, enquanto que os sinais dos FIDs tenham contribuições preferencialmente das regiões dos domínios, isto explicaria as diferenças entre os espectros via FIDs e via primeiros ecos.

A proporção entre os dois máximos principais do espectro obtido a partir dos FIDs é de 3,6:1, o que corrobora a suposição de *Shamir et al.*²¹ de que os sinais de RMNz têm origem nos domínios com o eixo de fácil magnetização na direção $\langle 111 \rangle$. No caso do espectro gerado a partir dos primeiros ecos, a proporção passou para 2,27:1, sendo este fato um indicativo de que os sinais dos primeiros ecos têm a sua origem tanto nos domínios quanto nas paredes $\langle 110 \rangle$.

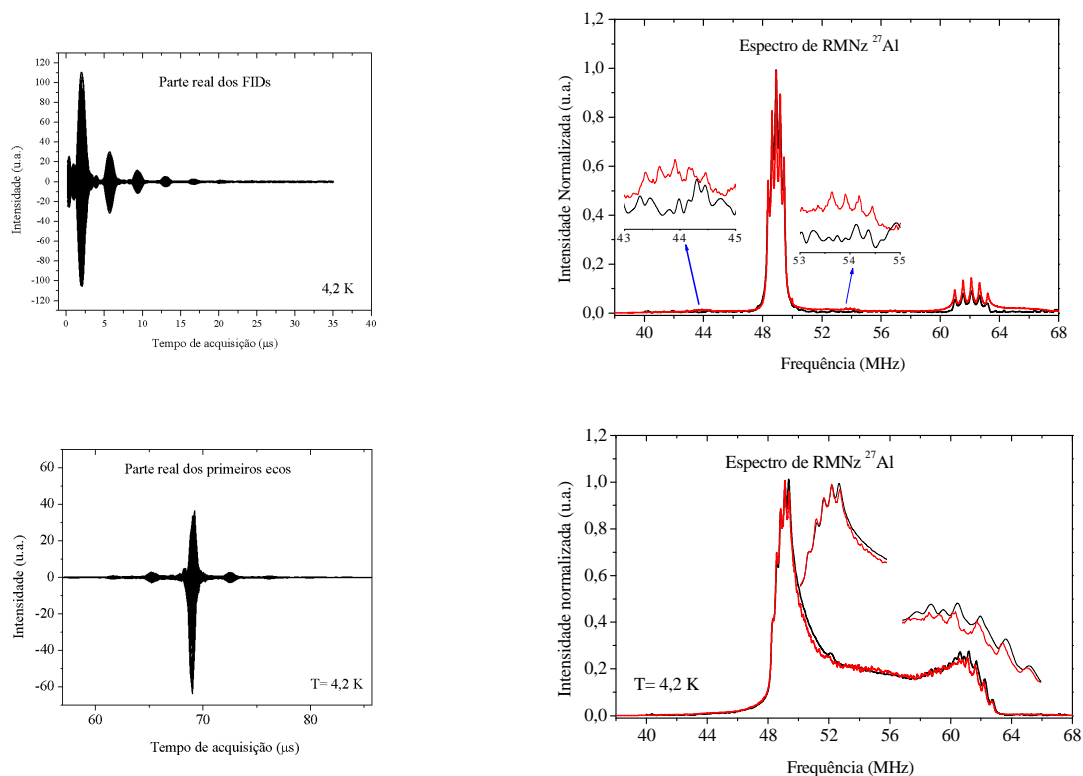


Figura 17- Espectros obtidos a partir do processamento dos FIDs (acima) e dos primeiros ecos (abaixo), adquiridos com pulsos de RF de $0,5 \mu\text{s}$. Nota-se que o espectro originado do FID apresenta dois picos adicionais de menor intensidade centrados em $43,9 \text{ MHz}$, que não foi relatado na literatura, e outro em $53,7 \text{ MHz}$.

A Figura 18 mostra um espectro (azul) formado pela soma dos espectros gerados a partir do módulo da integral da parte real e imaginária dos FIDs e do módulo da integral da parte real e imaginária do centro dos primeiros ecos (azul), e outro formado pelo módulo da integral da parte real e imaginária do centro dos primeiros ecos (verde), a Figura 18 mostra também o espectro gerado a partir do módulo da integral da parte real e imaginária dos primeiros ecos (preto). Nota-se que o espectro gerado pela soma dos espectros gerados a partir do módulo da integral da parte real e imaginária dos FIDs e do módulo da integral da parte real e imaginária do centro dos primeiros ecos (azul) se assemelha muito ao espectro formado pelos primeiros ecos, porém existem valores de acoplamento quadrupolar em torno do segundo máximo que não aparecem no espectro gerado a partir da soma, isto pode ser mais um indicativo de existirem contribuições de diferentes regiões para os sinais de RMNz do ^{27}Al .

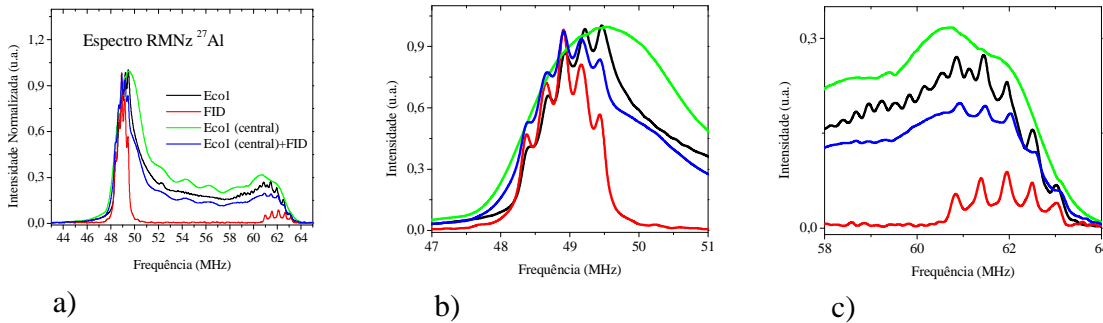


Figura 18- Espectros de RMN em campo zero de ^{27}Al . Gerado a partir do módulo da integral da parte real e imaginária do primeiro eco (preto), a partir do módulo da integral da parte real e imaginária do FID (vermelho), apenas pelo módulo da integral da parte real e imaginária do centro do primeiro eco (verde) e pela soma dos espectros gerados a partir do módulo da integral da parte real e imaginária do FID e do módulo da integral da parte real e imaginária do centro do primeiro eco (azul). As Figuras 8 (b) e (c) mostram a expansão das regiões em torno dos dois máximos.

A Figura 19 mostra os espectros obtidos a partir do processamento dos FIDs, dos primeiros dos segundos e dos terceiros ecos com $P_w = 1,2 \mu\text{s}$.

Todos os espectros foram obtidos a partir das suas respectivas TF, os espectros originados a partir do processamento dos segundos e terceiros ecos apresentam distorções devido à baixa relação sinal ruído. Pode-se observar que o aumento da duração do pulso influencia muito na forma do espectro, provavelmente devido a menor faixa de excitação, porém o valor do acoplamento quadrupolar ainda pode ser determinado a partir do espectro.

Nota-se que os espectros referentes aos primeiros ($P_w = 0,5$ e $1,2 \mu\text{s}$) e terceiros ecos ($P_w = 1,2 \mu\text{s}$) são semelhantes ao reportado por *Dumelow et al.*²⁹, apresentando os máximos referentes a cada linha do acoplamento quadrupolar, porém com uma disposição assimétrica das intensidades das linhas espectrais.

Por outro lado os espectros obtidos a partir dos FIDs ou dos segundos ecos ($P_w = 1,2 \mu\text{s}$) apresentam uma disposição simétrica.

Estas diferenças na disposição das linhas espectrais dos ecos pares e ímpares podem ser mais uma evidência de que os ecos são gerados em regiões diferentes da amostra, como mostrado no Capítulo 3.

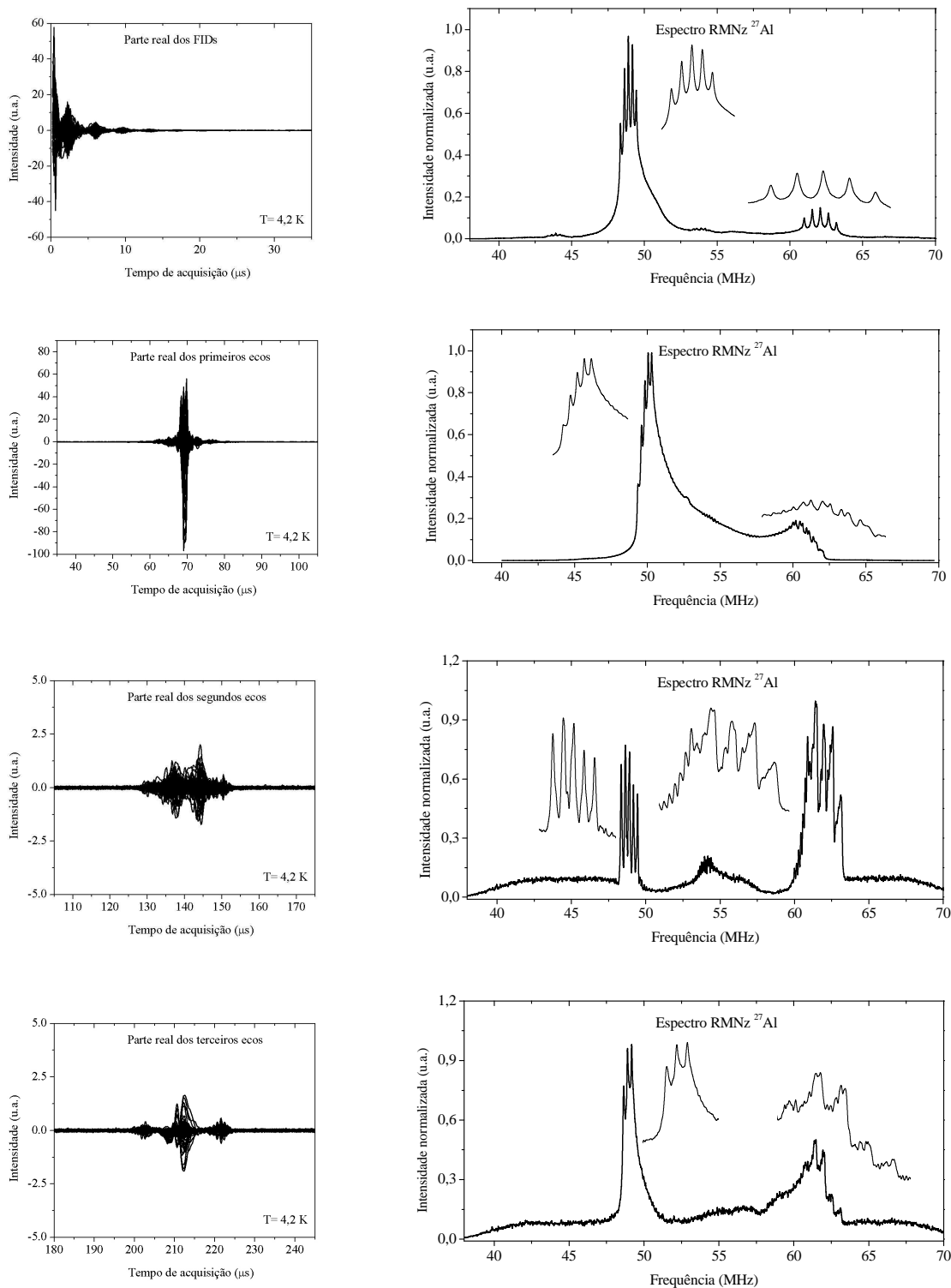


Figura 19- Coluna da direita (espectros obtidos a partir do processamento dos FIDs, dos primeiros, dos segundos e dos terceiros ecos com $P_W = 1,2\ \mu\text{s}$), coluna da esquerda parte real dos FIDs, primeiros, segundos e terceiros ecos.

Observa-se também que, nos espectros obtidos a partir do processamento dos segundos ecos, a região do segundo máximo apresenta uma grande distribuição de acoplamentos quadrupolares, isto pode ser mais uma indicação de que existem várias regiões contribuindo para o espectro, com contribuições muito diferentes para cada um dos sinais de RMNz (FIDs, primeiros, segundos e terceiros ecos). Adotando-se esta possibilidade, a distribuição de acoplamentos quadrupolares apresentada pelo segundo máximo indica que as regiões responsáveis por este máximo são altamente não homogêneas em relação ao acoplamento quadrupolar e podem inclusive ser formadas por regiões que apresentam pequenas anomalias estruturais, por exemplo tensões formadas durante a síntese do material. Este tipo de análise pode ser muito útil para se determinar qualitativamente a existência de regiões com distribuições magnéticas e quadrupolares diferentes, indicando a não homogeneidade do material.

Observando-se o primeiro máximo do espectro originado a partir do processamento dos terceiros ecos, nota-se que este máximo é formado por apenas três linhas espaçadas de ~270 kHz, isto pode ser devido aos diferentes tempos de relaxação das linhas satélite.

Os valores de acoplamento quadrupolar, obtidos a partir do espectro de RMNz, mostram que a RMNz por ser uma técnica local pode fornecer informações importantes sobre a estrutura do material. A Figura 20 mostra a expansão da região espectral do segundo máximo, pode-se notar que os espectros derivados dos FIDs apresentam máximos bem definidos e o valor da frequência do acoplamento quadrupolar também pode ser bem definido (~550 kHz), enquanto que os espectros derivados dos primeiros, segundos e terceiros ecos apresentam linhas mais largas com vários valores de acoplamento quadrupolar. Isto é um indicativo de que neste máximo os sinais de RMNz são gerados por várias regiões diferentes e pode indicar que os sinais FIDs são originados em regiões com distribuições, de acoplamento quadrupolar e magnético, muito pequenas, por exemplo nos domínios dos grãos.

Outra possibilidade é a dependência angular das frequências de RMNz em função das direções de magnetização nos sítios do ^{27}Al , isto é, a variação do ângulo entre o momento magnético do Gd e a direção da magnetização no plano (θ).

A variação da frequência de ressonância em função do ângulo θ pode ser a responsável pelos vários valores de frequência do acoplamento quadrupolar observados no máximo em torno de 62,1 MHz.

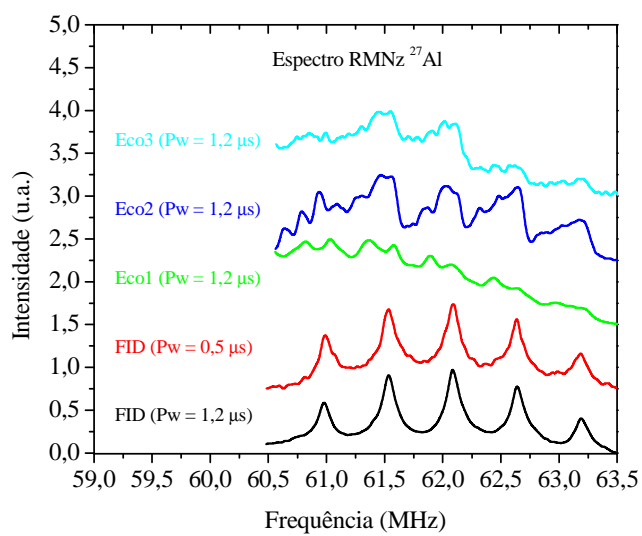


Figura 20- Região espectral do segundo máximo principal, mostrando as diferenças entre os valores de acoplamento quadrupolar apresentadas pelos vários espectros.

5.6 Espectros de RMNz de ^{27}Al com a aplicação de um campo externo.

De maneira a se verificar, qualitativamente, a influência das regiões de domínios e de paredes nos múltiplos ecos e, conseqüentemente, nos espectros de RMNz de ^{27}Al , foram adquiridos espectros de RMNz de ^{27}Al em função da aplicação de um pequeno campo magnético externo não homogêneo. O campo externo diminui as paredes influenciando nos ecos derivados das paredes e na forma de linha do espectro. Dessa maneira, a comparação entre os espectros adquiridos, com e sem campo externo aplicado, forneceu informações sobre as regiões de origem de cada um dos múltiplos ecos e, conseqüentemente, sobre a homogeneidade estrutural, magnética e elétrica da amostra.

Foram utilizadas duas maneiras para se obter o campo magnético externo, a primeira foi colocar o reservatório de hélio líquido em que a sonda estava mergulhada perto do magneto supercondutor de 2T, a segunda foi colocar dois pedaços de imã permanente em volta da bobina de RF com a amostra no seu interior e mergulhar dentro do reservatório de hélio.

Não foram observados deslocamentos significativos das frequências de ressonância, indicando que a intensidade do campo aplicado é muito menor do que o campo hiperfino local sentido pelos núcleos de ^{27}Al .

A Figura 21 mostra os espectros obtidos a partir do processamento dos FIDs, utilizou-se os mesmos parâmetros do experimento de $P_w = 1,2 \mu\text{s}$. Todos os espectros foram obtidos utilizando apenas o método de reconstrução do espectro a partir do somatório das TF.

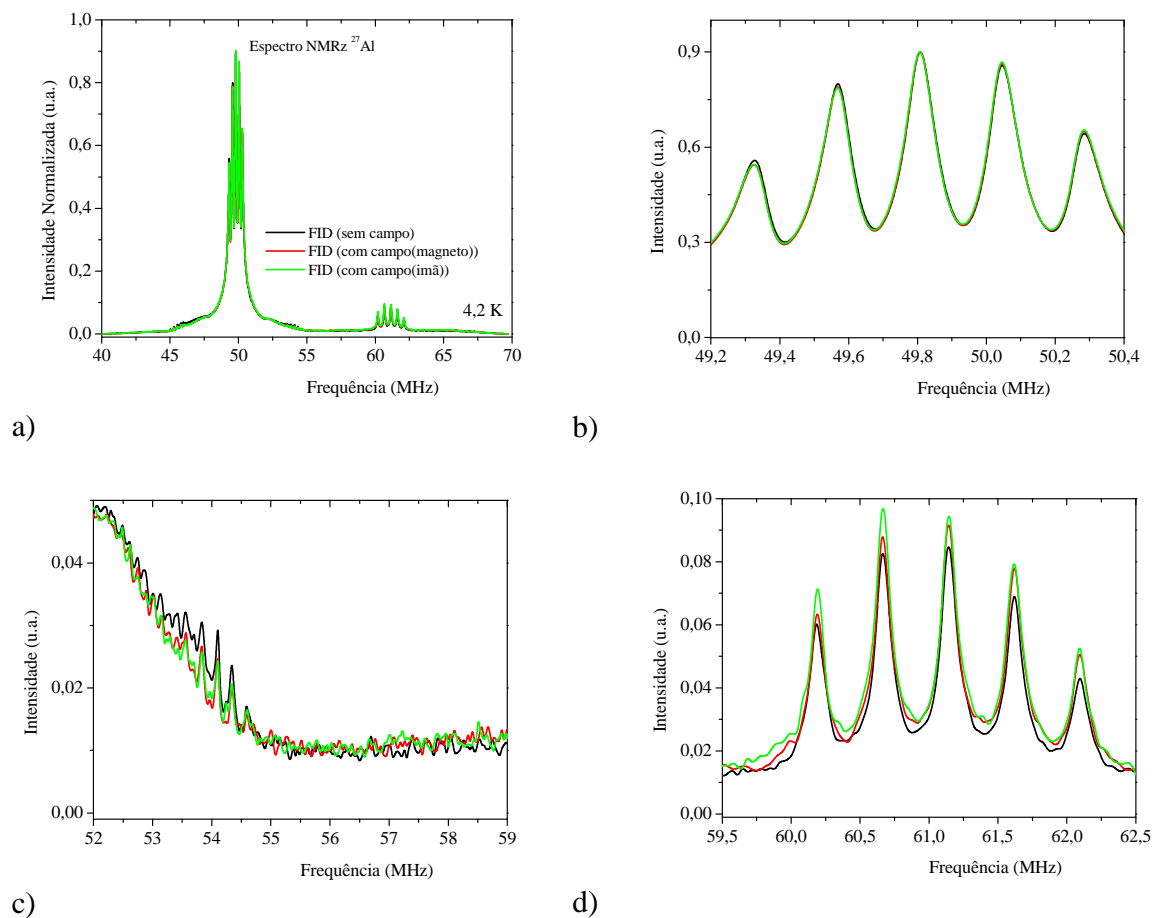


Figura 21- Espectros RMNz de ^{27}Al sem e com aplicação de campo magnético externo. (a) Espectros obtidos a partir do processamento dos FIDs, (preto) sem campo, (vermelho) com aplicação de campo magnético obtido a partir da aproximação do reservatório de hélio líquido, em que a sonda estava mergulhada, do magneto supercondutor de 2 T, (verde) com campo magnético obtido a partir de dois pedaços de imã permanente colocados em volta da bobina de RF. (b) Expansão da região espectral do primeiro máximo. (c) Expansão da região espectral da parte central do espectro. (d) Expansão da região espectral do segundo máximo.

A Figura 22 mostra os espectros obtidos a partir do processamento dos primeiros ecos, utilizaram-se os mesmos parâmetros do experimento de $P_w = 1,2 \mu\text{s}$. Todos os espectros foram obtidos utilizando apenas o método de reconstrução do espectro a partir do somatório das TF.

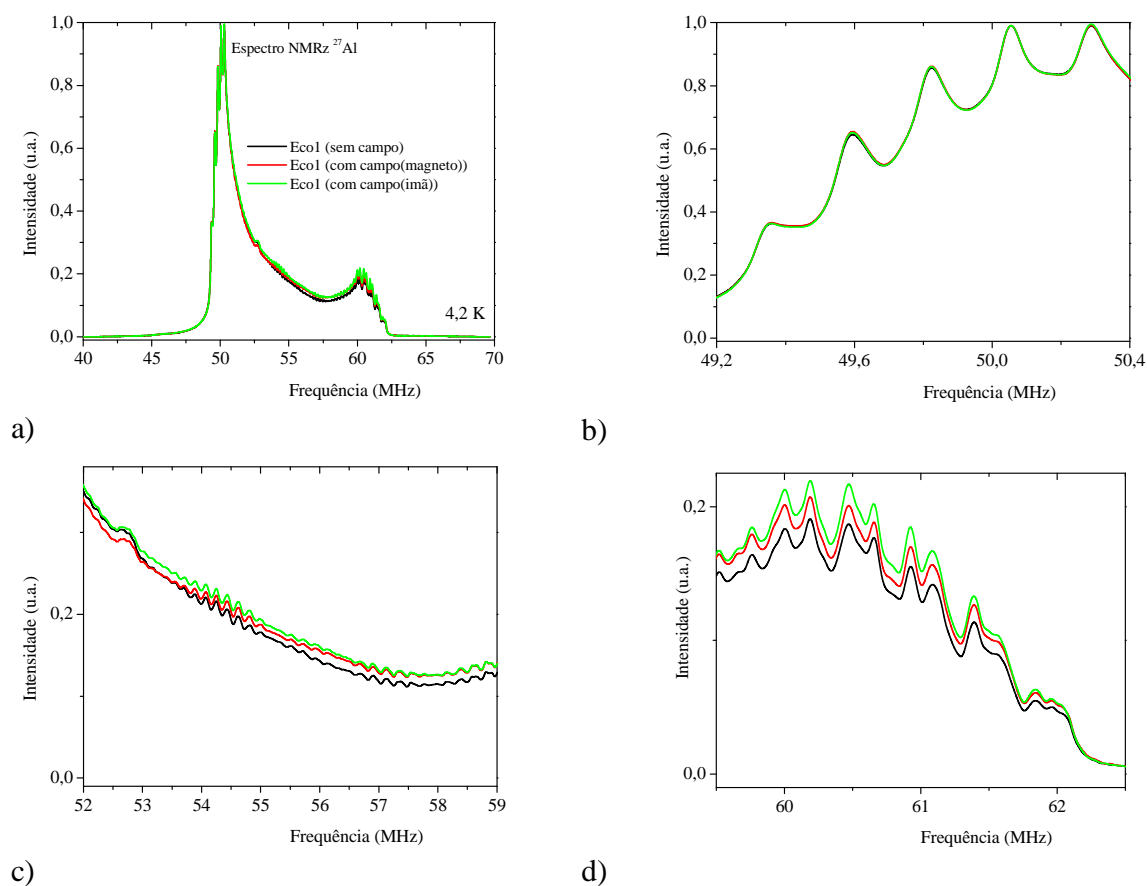


Figura 22- Espectros RMNz de ^{27}Al sem e com aplicação de campo magnético externo. (a) Espectros obtidos a partir do processamento dos primeiros ecos (Eco1), (preto) sem campo, (vermelho) com aplicação de campo magnético obtido a partir da aproximação do reservatório de hélio líquido, em que a sonda estava mergulhada, do magneto supercondutor de 2 T, (verde) com campo magnético obtido a partir de dois pedaços de imã permanente colocados em volta da bobina de RF. (b) Expansão da região espectral do primeiro máximo. (c) Expansão da região espectral da parte central do espectro. (d) Expansão da região espectral do segundo máximo.

A Figura 23 mostra os espectros obtidos a partir do processamento dos segundos ecos, utilizaram-se os mesmos parâmetros do experimento de $P_w = 1,2 \mu\text{s}$. Todos os espectros foram obtidos utilizando apenas o método de reconstrução do espectro a partir do somatório das TF.

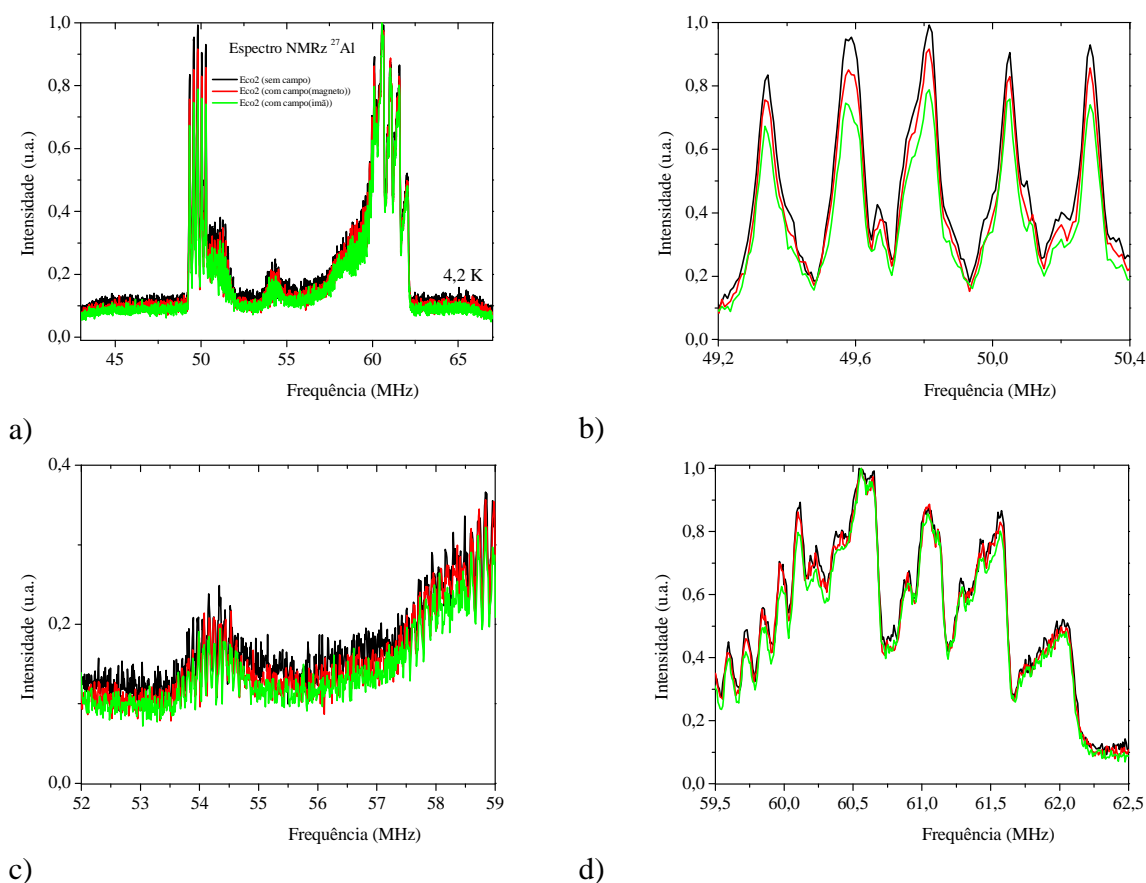


Figura 23- Espectros RMNz de ^{27}Al sem e com aplicação de campo magnético externo. (a) Espectros obtidos a partir do processamento dos segundos ecos (Eco2), (preto) sem campo, (vermelho) com aplicação de campo magnético obtido a partir da aproximação do reservatório de hélio líquido, em que a sonda estava mergulhada, do magneto supercondutor de 2 T, (verde) com campo magnético obtido a partir de dois pedaços de imã permanente colocados em volta da bobina de RF. (b) Expansão da região espectral do primeiro máximo. (c) Expansão da região espectral da parte central do espectro. (d) Expansão da região espectral do segundo máximo.

A Figura 24 mostra os espectros obtidos a partir do processamento dos terceiros ecos, utilizaram-se os mesmos parâmetros do experimento de $P_w = 1,2 \mu\text{s}$. Todos os espectros foram obtidos utilizando apenas o método de reconstrução do espectro a partir do somatório das TF.

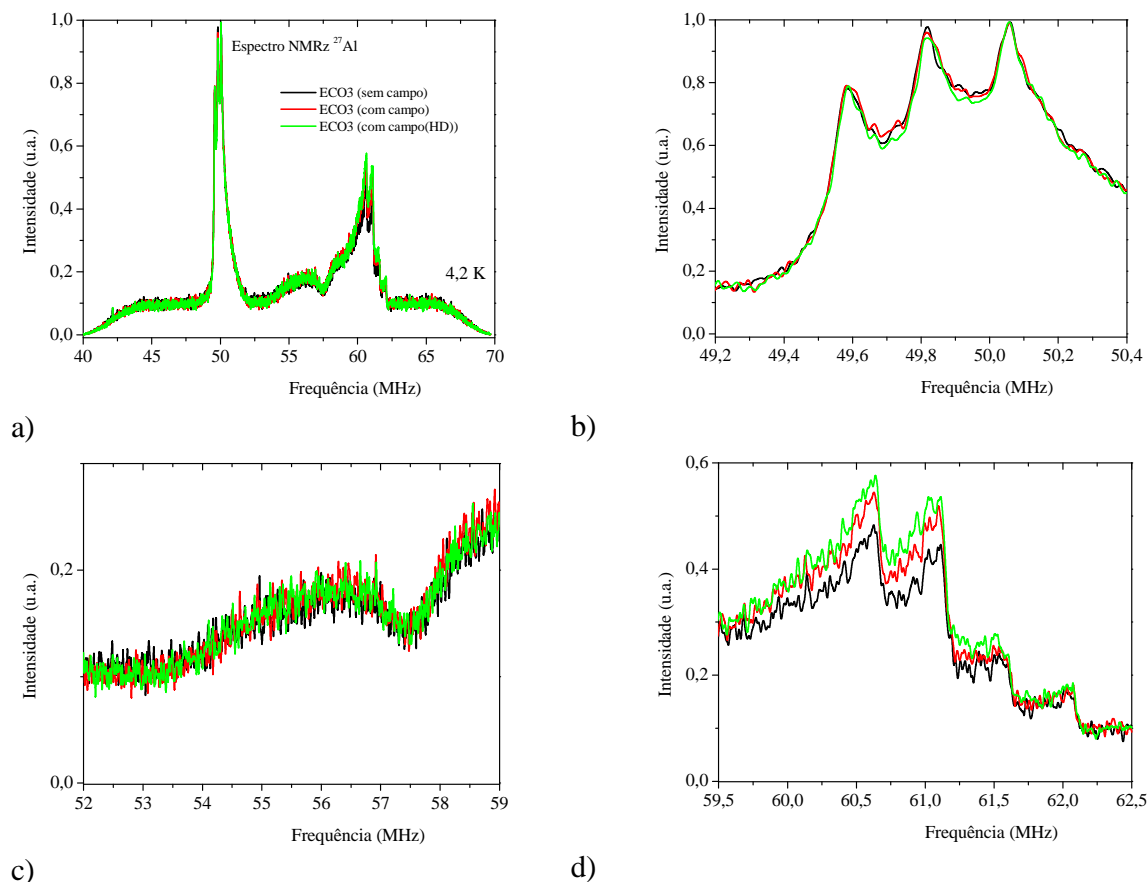


Figura 24- Espectros RMNz de ^{27}Al sem e com aplicação de campo magnético externo. (a) Espectros obtidos a partir do processamento dos terceiros ecos (Eco3), (preto) sem campo, (vermelho) com aplicação de campo magnético obtido a partir da aproximação do reservatório de hélio líquido, em que a sonda estava mergulhada, do magneto supercondutor de 2 T, (verde) com campo magnético obtido a partir de dois pedaços de imã permanente em colocados em volta da bobina de RF. (b) Expansão da região espectral do primeiro máximo. (c) Expansão da região espectral da parte central do espectro. (d) Expansão da região espectral do segundo máximo.

A Tabela 7 mostra algumas das informações obtidas através da comparação dos espectros adquiridos com e sem campo. Procurou-se observar diferenças em função da região espectral, do múltiplo eco, da mudança na intensidade do sinal e da intensidade relativa entre os dois máximos principais.

Tabela 7- Algumas das informações obtidas através da comparação dos espectros adquiridos com e sem campo, em função da região espectral, do múltiplo eco, da mudança na intensidade do sinal e da intensidade relativa entre os dois máximos principais.

Eco de origem do sinal	Região espectral 49,2-50,4 MHz mudança na intensidade	Região espectral 52-59 MHz mudança na intensidade	Região espectral 59,5-62,5 MHz mudança na intensidade	Intensidade relativa entre os dois máximos	Região de origem dos ecos
FID	a mesma	diminui	aumenta	3,6:1	domínios e paredes, preferencialmente dos domínios
Região de origem do sinal	domínios	domínios e paredes	domínios e paredes		
Eco1	a mesma	aumenta	aumenta	2,27:1	domínios e paredes, preferencialmente dos domínios
Região de origem do sinal	domínios	domínios e paredes	domínios e paredes		
Eco2	diminui	diminui	diminui	0,32:1	domínios e paredes, preferencialmente das paredes
Região de origem do sinal	domínios e paredes	domínio e parede	domínios e paredes		
Eco3	a mesma	a mesma	aumenta	0,81:1	domínios e paredes, preferencialmente dos domínios
Região de origem do sinal	domínios	domínios	domínios e paredes		
Região de origem do sinal na região espectral	domínios e paredes, preferencialmente dos domínios	domínios e paredes, preferencialmente dos domínios	domínios e paredes, preferencialmente dos domínios		

A Figura 25 (a) mostra a dependência angular das frequências de RMNz para diferentes direções de magnetização e para os diferentes sítios do ^{27}Al na amostra de GdAl_2 em $4,2\text{ K}^{31}$, na mesma figura são mostrados os espectros adquiridos a partir dos FIDs, primeiros, segundos e terceiros ecos. O ângulo θ fornece a variação da direção da magnetização no plano $\langle 110 \rangle$. A Figura 25 (b) apresenta as mesmas informações destacando as regiões cristalográficas da amostra responsáveis pelo espectro e pelos diferentes ecos.

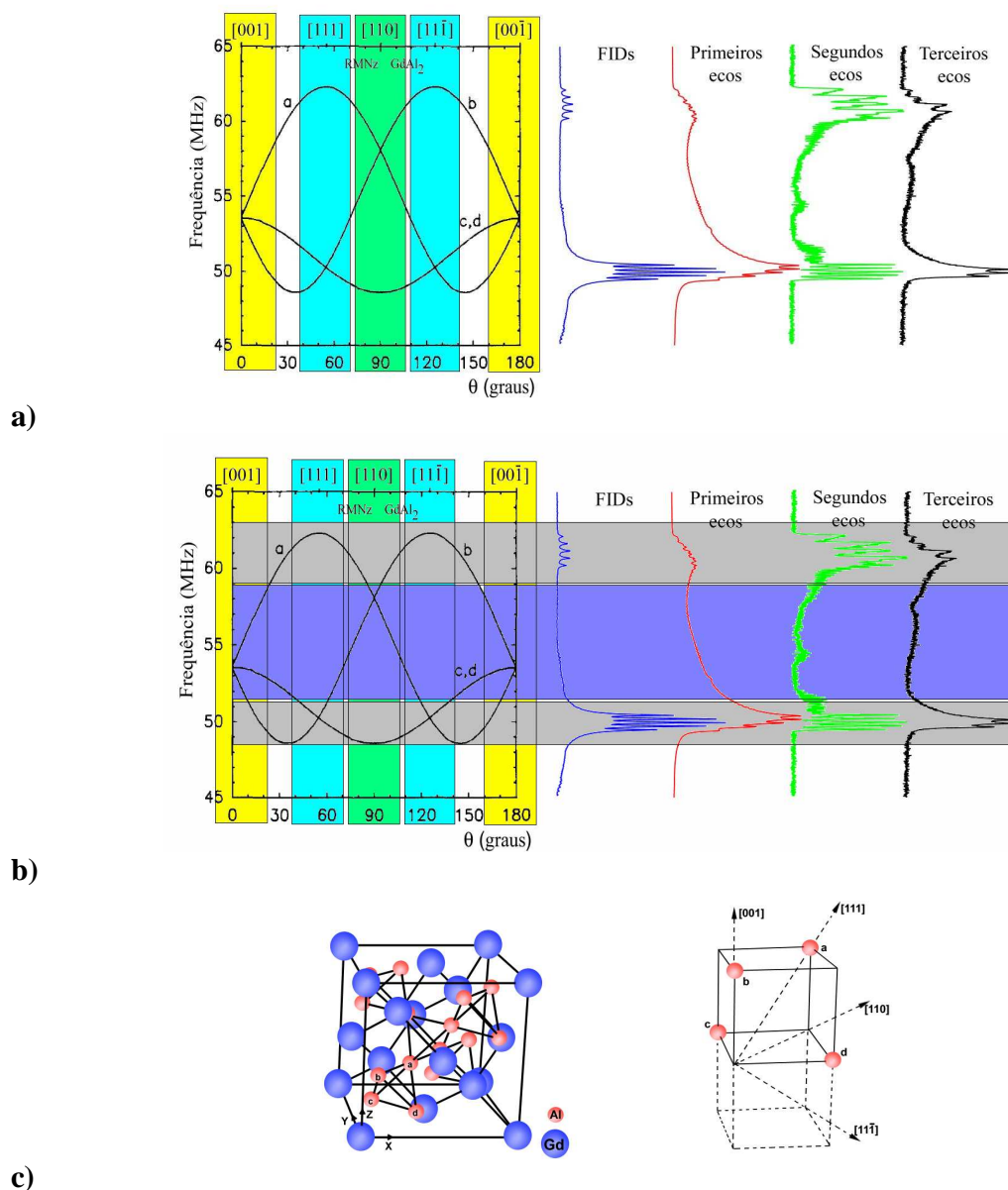


Figura 25- (a) Dependência angular das frequências de RMNz para diferentes direções de magnetização e para os diferentes sítios do ^{27}Al na amostra de GdAl_2 em $4,2\text{ K}^{31}$, na mesma figura são mostrados os espectros adquiridos a partir dos FIDs, primeiros , segundos e terceiros ecos. (b) apresenta as mesmas informações da parte (a) destacando as regiões cristalográficas da amostra responsáveis pelos espectros e pelos diferentes ecos. (c) Célula unitária do GdAl_2 e planos de magnetização no tetraedro de alumínio.

A partir da observação dos resultados apresentados na Tabela 8 e da Figura 25, conclui-se que os sinais de RMNz, que compõem o espectro de ^{27}Al , têm a sua origem nos domínios e nas paredes, sendo que, os FIDs e os primeiros ecos procedem preferencialmente dos domínios, os segundos ecos procedem preferencialmente das paredes e os terceiros ecos procedem preferencialmente dos domínios.

Nota-se também que os primeiros ecos são formados por todas as contribuições (paredes e domínios) enquanto que nos outros (FIDs, segundos ecos e terceiros ecos) a contribuição é mais seletiva. Por exemplo, os FIDs tem a sua origem preferencialmente nos domínios, enquanto que os segundos ecos têm a sua origem preferencialmente nas paredes.

A proporção entre as áreas dos dois máximos principais do espectro obtido a partir dos FIDs é de 3,6:1, os sinais de RMNz que tem origem nos domínios possuem eixo de fácil magnetização na direção $\langle 111 \rangle$. No caso do espectro gerado a partir dos primeiros ecos, a proporção passa para 2,27:1, sendo este fato indica que os sinais dos primeiros ecos têm a sua origem tanto nos domínios (direção $\langle 111 \rangle$) quanto nas paredes (direção $\langle 110 \rangle$). Nota-se também que, na região das paredes (direção $\langle 110 \rangle$), a variação da frequência de ressonância em função do ângulo θ é muito maior nas frequências em torno de 62,1 MHz, do que nas frequências em torno de 48,95 MHz. Este fato corrobora a hipótese de que, os diversos valores de frequência do acoplamento quadrupolar, em torno da frequência de 62,1 MHz, devem-se à variação da direção de magnetização em torno do plano $\langle 110 \rangle$. Segundo a Figura 25, a proporção entre os dois máximos principais na região das paredes é 1:1 (planos a e b são os responsáveis pelo máximo em torno de 62,1 MHz, e os planos c e d são os responsáveis pelo máximo em torno de 48,95 MHz), este fato corrobora a hipótese de que os sinais dos segundos ecos tenham a sua origem preferencialmente nas paredes.

5.7 Oscilações quadrupolares do ^{27}Al .

De forma a se verificar quais são as diferenças nas oscilações quadrupolares do ^{27}Al geradas pelos ecos pares e ímpares, isto é, qual é a influência do termo C_0 , *Abe et al.*⁸, e se o experimento de oscilações quadrupolares é capaz de medir com boa resolução os vários valores de acoplamento quadrupolar apresentados pelo segundo máximo do espectro de RMNz de ^{27}Al (Figura 10), fez-se nesta parte do trabalho a medida das oscilações quadrupolares nos primeiros três ecos nas frequências de 48,95 e 62,1 MHz; todas as medidas foram realizadas na temperatura de 4,2 K.

As Figuras 26, 27 e 28 mostram as oscilações quadrupolares originadas a partir do processamento dos primeiros, segundos e terceiros ecos, respectivamente. Estas oscilações são devidas às regiões da amostra responsáveis pelo primeiro máximo do espectro de ^{27}Al (frequência de 48,95 MHz), os pulsos 1 e 2 foram de 1 μs , os passos do tempo ao eco foram de 100ns, o tempo de repetição foi de 100 ms e foram realizadas 1024 médias em cada passo. Em azul tem-se a transformada de Fourier complexa, em preto as oscilações quadrupolares da parte real e em vermelho as oscilações quadrupolares da parte imaginária.

A partir da TF das oscilações quadrupolares obtidas a partir dos primeiros ecos, Figura 26, observa-se o valor de 273 kHz para a frequência do acoplamento quadrupolar para a região da amostra responsável pelo primeiro máximo, os outros valores em 546, 819 e 1092 kHz são os harmônicos previstos por *Abe et al.*⁸.

A Figura 27 mostra as oscilações quadrupolares obtidas a partir do processamento dos segundos ecos, observa-se que aparecem apenas três termos (273, 819, 1365 kHz) e não quatro como o previsto (falta o pico em 1911 kHz), a possível explicação para este fato pode ser que a componente que falta possua um tempo de relaxação menor do que as outras levando a uma intensidade muito pequena.

A Figura 28 mostra as oscilações quadrupolares obtidas a partir do processamento dos terceiros ecos, observa-se que aparecem todos os termos previstos por *Abe et al.* (819, 1638 e 2457 kHz). Existe também um pico em torno de 273 kHz que aparece na TF que não é previsto pelo modelo de *Abe et al.*⁸, este pico adicional pode ser devido a sobreposição dos ecos, uma vez que a duração do eco é maior do que o tempo entre os pulsos.

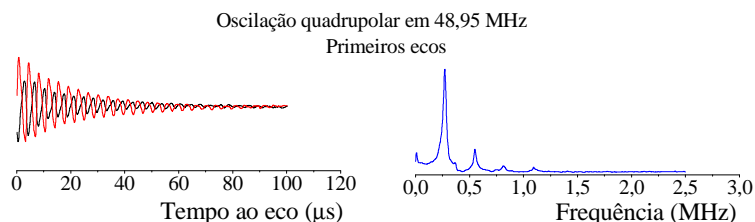


Figura 26- Oscilações quadrupolares e TF, primeiros ecos, frequência de 48,95 MHz.

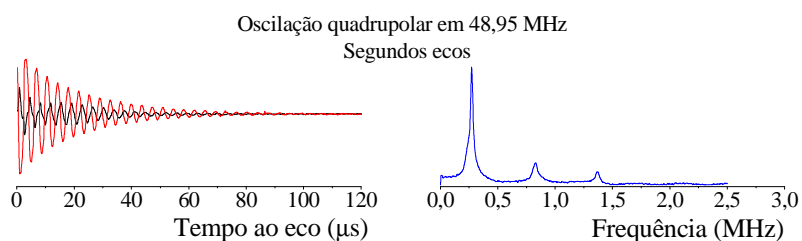


Figura 27- Oscilações quadrupolares e TF, segundos ecos, frequência de 48,95 MHz.

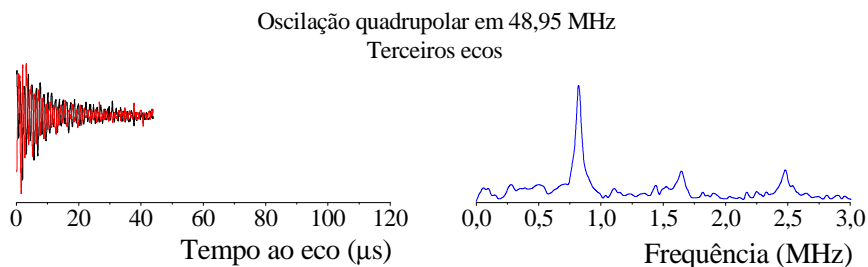


Figura 28- Oscilações quadrupolares e TF, terceiros ecos, frequência de 48,95 MHz.

As Figuras 29, 30 e 31 mostram as oscilações quadrupolares do segundo máximo do espectro de ^{27}Al (frequência de 62,1 MHz), originadas a partir do processamento dos primeiros, segundos e terceiros ecos, respectivamente. Os pulsos 1 e 2 foram de 1 μs , os passos do tempo ao eco foram de 100ns, o tempo de repetição foi de 100 ms e foram realizadas 1024 médias em cada passo. Em azul tem-se a transformada de Fourier complexa, em preto as oscilações quadrupolares da parte real e em vermelho as oscilações quadrupolares da parte imaginária.

A partir das TF das oscilações quadrupolares Figura 29 se pode determinar três valores principais para a frequência do acoplamento quadrupolar uma em torno de 499 outra em 520 e

outra em torno de 547 kHz, a existência destas três frequências próximas se manifesta como batimentos nas oscilações quadrupolares. Pode ser que cada um destes valores de acoplamento quadrupolar tenha a sua origem em regiões diferentes da amostra (paredes e domínios) ou refletem pequenas alterações do ângulo entre o campo magnético e o gradiente de campo elétrico ou ainda são o reflexo de regiões que estão sobre o efeito de algum tipo de tensão formada durante a síntese. Observam-se também os harmônicos previstos por *Abe et al.*⁸.

A Figura 30 mostra as oscilações quadrupolares obtidas a partir do processamento dos segundos ecos, observa-se que, assim como no caso anterior, aparecem os batimentos, mas neste caso pode-se determinar apenas dois valores para as frequências do acoplamento quadrupolar um em 520 e outro em 547 KHz. Novamente, pode-se determinar apenas três harmônicos e não quatro como o previsto pelo modelo de *Abe et al.*⁸.

A Figura 31 mostra as oscilações quadrupolares obtidas a partir do processamento dos terceiros ecos, é possível determinar dois dos três harmônicos previstos por *Abe et al.* (1.641 e 3.282 kHz), o terceiro valor está muito próximo do limite de resolução do equipamento, (100 ns passo de variação do tempo ao eco, o que implica em 5 MHz de banda de amostragem). Nestas oscilações não é possível ver os batimentos. Existe também um máximo em 547 kHz que aparece na TF das oscilações quadrupolares, e que também não é previsto pelo modelo de *Abe et al.*⁸, este pico adicional pode ser devido à sobreposição dos ecos.

As TF das oscilações quadrupolares apresentaram os vários termos previstos por *Abe et al.*⁸, e mostram a enorme sensibilidade e resolução do equipamento.

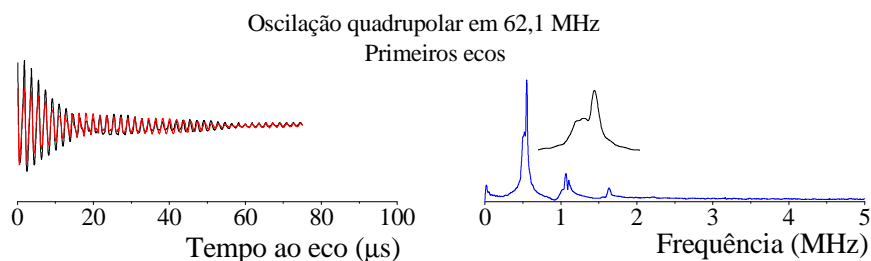


Figura 29- Oscilações quadrupolares e TF, primeiros ecos, frequência de 62,1 MHz.

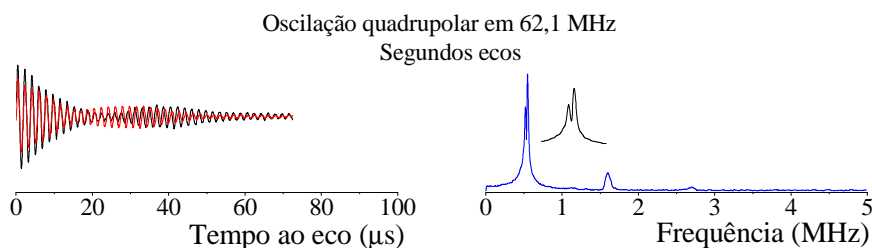


Figura 30- Oscilações quadrupolares e TF, segundos ecos, frequência de 62,1 MHz.

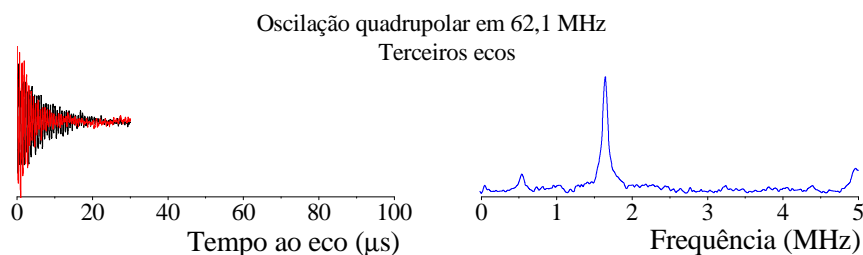


Figura 31- Oscilações quadrupolares e TF, terceiros ecos, frequência de 62,1 MHz.

A Figura 32 mostra o decaimento exponencial das oscilações originadas a partir do processamento da parte real dos primeiros e dos segundos ecos na frequência de 48,95 MHz. Observa-se que as oscilações originadas dos segundos ecos não possuem um decaimento exponencial significativo, enquanto que nas oscilações originadas dos primeiros ecos o decaimento é muito pronunciado, este tipo de comportamento se repetiu para os terceiros ecos e na frequência de 62,10 MHz. Este comportamento pode ser um indicativo da influência do termo C_0 que só aparece nos ecos ímpares e não é modulado pela função cosseno⁸.

Com relação aos picos em 273 e 547 kHz que aparecem nas TF das oscilações oriundas dos terceiros ecos, foi proposto fazer o experimento de oscilação quadrupolar com seleção de coerência de forma a se observar cada eco individualmente, os resultados estão na próxima seção.

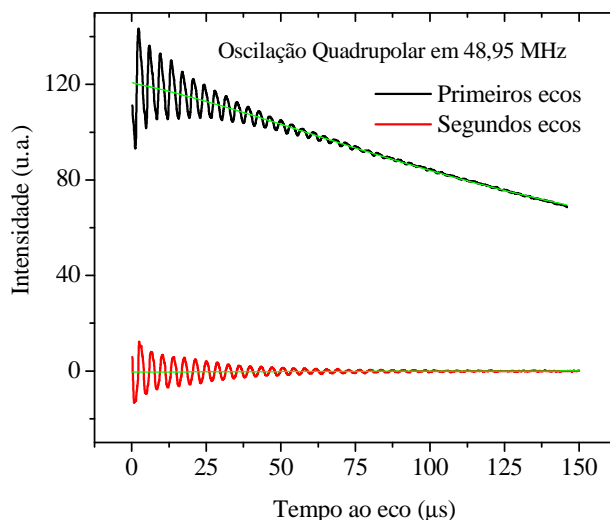


Figura 32- Parte real das oscilações quadrupolares mostrando o decaimento exponencial (verde), primeiros ecos (preto) segundos ecos (vermelho).

5.8 Seleção de coerências.

A Figura 33 mostra os vários ecos que aparecem no experimento de spin eco da amostra de GdAl_2 na frequência de 48,95 MHz, ela também mostra a seleção de cada eco em função da ciclagem de fase, através do método desenvolvido pelo Prof. Dr. João Teles de Carvalho Neto⁷⁹, Capítulo 3. Nestes experimentos optou-se por pulsos de 1,5 e 0,5 μs de forma a visualizar melhor os ecos, tempo de repetição de 100 ms para se evitar a formação de ecos devido ao efeito de T_1 , foram realizadas 10240 médias para cada eco.

Pode-se observar na Figura 33 que com a seleção de coerências realmente produz a seleção dos ecos, o que demonstra o excelente controle do equipamento sobre as fases e que a magnetização do material responde muito bem à excitação com ciclagem de fase.

Como o aparecimento dos múltiplos ecos depende da homogeneidade magnética e quadrupolar da região, cada eco fornece informações de regiões específicas e pode-se utilizar o experimento de seleção de coerências para se analisar melhor o espectro de RMNz.

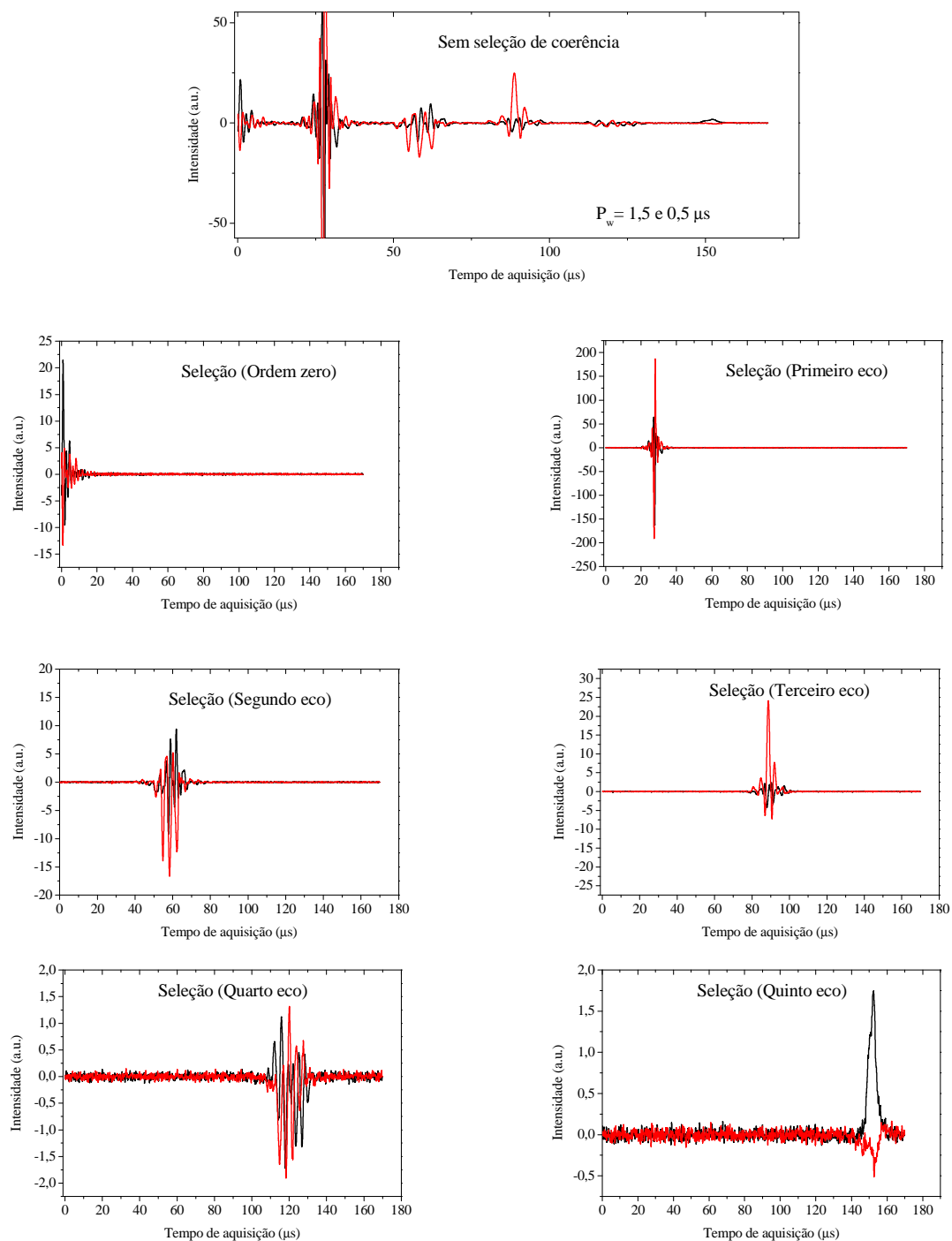


Figura 33- Múltiplos ecos ^{27}Al na frequência de 48,95 MHz (sem seleção) e os ecos gerados utilizando seleção de coerências de ordem zero, um, dois, três, quatro e cinco.

Para se estudar a influência da duração dos ecos nas oscilações quadrupolares dos primeiros e dos terceiros ecos na frequência de 62,1 MHz, repetiu-se o experimento de oscilação

quadrupolar fazendo-se seleção das coerências de ordem 1 e 3, ou seja, dos primeiros e dos terceiros ecos.

A Figura 34 mostra as oscilações quadrupolares originadas a partir do primeiro e terceiro ecos, pode-se observar que o batimento permanece e neste caso ficou mais evidente e resolvido, o pico em 550 kHz, que apareceu nos terceiros ecos no caso sem seleção de coerência, desapareceu mostrando que realmente ele tem a sua origem na sobreposição dos ecos. Estes resultados mostram que a seleção de coerências é uma ferramenta muito importante para os experimentos de oscilação quadrupolar.

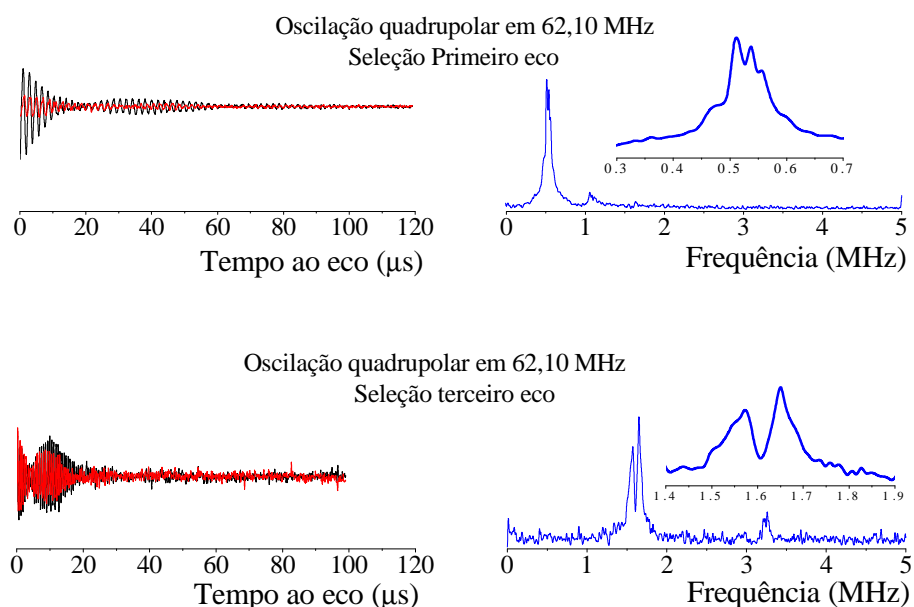
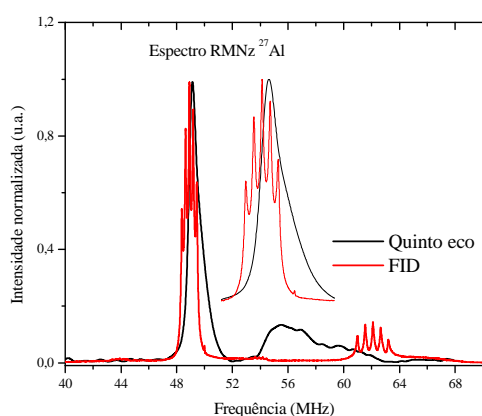


Figura 34- Oscilações quadrupolares originadas a partir do experimento de eco de Hahn fazendo-se seleção das coerências de ordem 1 e 3, isto é, dos primeiros e dos terceiros ecos em 62,1 MHz.

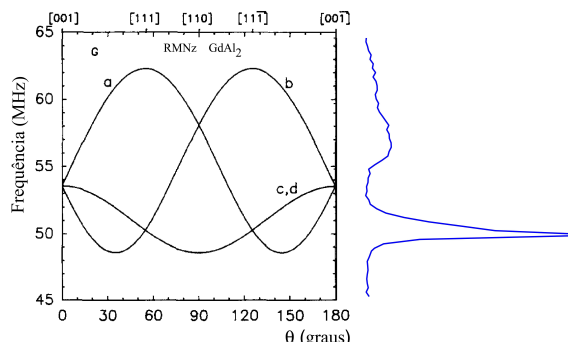
Por fim a Figura 35 mostra o espectro obtido a partir da seleção dos quintos ecos mostrando a distribuição de campos hiperfinos da amostra. A Figura 35 também mostra o espectro sem seleção de coerência obtido a partir dos FIDs.

Nota-se na Figura 35 que o máximo em torno de 48,95 MHz é originado nos domínios, o caroço no centro do espectro é originado nas paredes e existe um sinal em torno de 62,1 MHz originado nos domínios.

Estes resultados mostram que realmente existem regiões diferentes, com diferentes eixos de fácil magnetização, responsáveis pelo espectro de RMNz de ^{27}Al da amostra de GdAl_2 .



a)



b)

Figura 35- (a) Espectro obtido a partir da seleção do quinto eco (preto), espectro obtido a partir do FID sem seleção (vermelho). (b) Dependência angular das frequências de RMNz para diferentes direções de magnetização e para os diferentes sítios do ^{27}Al na amostra de GdAl_2 em $4,2 \text{ K}^{31}$, na mesma figura são mostrados os espectros adquiridos a partir dos quintos ecos.

5.9 Conclusões resultados GdAl_2

Além da alta resolução, os resultados mostram diferenças entre os espectros derivados de cada um dos três primeiros dos múltiplos ecos do ^{27}Al , o que corrobora a proposta de que os múltiplos ecos têm a sua origem em regiões magnéticas e elétricas diferentes e fornecem informações diferentes sobre o sistema, como sugerido por *Polulyakh et al.*¹⁷.

Verificou-se a influência das regiões de domínios e de paredes nos múltiplos ecos e nos espectros, para isso foram adquiridos espectros de RMNz de ^{27}Al em função da aplicação de um pequeno campo magnético externo não homogêneo. O campo externo diminuiu o número de paredes influenciando na forma de linha do espectro. Dessa forma, a comparação entre os espectros adquiridos, com e sem campo externo aplicado, pode fornecer informações sobre as regiões de origem de cada um dos múltiplos ecos e conseqüentemente sobre a homogeneidade estrutural, magnética e elétrica da amostra.

Também foram mostrados os resultados obtidos para as medidas das oscilações quadrupolares do ^{27}Al nas frequências de 48,95 e 61,2 MHz, para cada um dos três primeiros ecos, os resultados mostram que, no sistema GdAl_2 , os ecos ímpares apresentam comportamento

muito diferente dos ecos pares, estes resultados estão em concordância com o trabalho de *Abe et al.*⁸.

Os valores dos acoplamentos quadrupolares obtidos tanto diretamente do espectro quanto do método das oscilações quadrupolares concordam entre si e com os resultados da literatura. Porém a maior sensibilidade do equipamento e da montagem experimental possibilitou a observação dos harmônicos da frequência do acoplamento quadrupolar, calculados por *Abe et al.*⁸. Em alguns casos apareceram divergências entre o número de harmônicos calculado para cada um dos múltiplos ecos e o número obtido experimentalmente. Foi proposto que uma das possíveis causas seria o longo tempo de duração do eco e para se resolver este problema utilizou-se da técnica de seleção de coerências.

Devido ao aparecimento dos múltiplos ecos do ²⁷Al, foi possível verificar a possibilidade de fazer seleção de coerências em materiais magneticamente ordenados, utilizando ciclagem de fase dos pulsos de RF. Foram observadas diferenças significativas entre os resultados obtidos de oscilações quadrupolares com e sem seleção de coerência.

A principal conclusão desta parte do trabalho é que o espectro de RMNz de ²⁷Al da amostra de GdAl₂ é composto por contribuições tanto de parede quanto de domínio, que se manifestam de maneiras diferentes nos FIDs e em cada um dos múltiplos ecos. Foi também mostrado que os espectros originados em ambas as regiões apresentam alta resolução espectral e que os diversos valores de frequência do acoplamento quadrupolar, em torno da frequência de 62,1 MHz, têm a sua origem nas paredes e são devidos à variação da direção de magnetização em torno do plano $\langle 110 \rangle$; esta conclusão é corroborada por *Dormann et al.*²⁶ que sugeriram que em alguns casos o sinal de RMNz é originado preferencialmente dos centros das paredes dos domínios, em que a orientação da magnetização varia notavelmente.

Os resultados de oscilação quadrupolar mostram a alta sensibilidade do equipamento e da montagem experimental utilizada. Comparando-se os resultados obtidos a partir das oscilações quadrupolares com os resultados obtidos a partir do espectro, observa-se que as oscilações podem fornecer informações mais precisas, sobre os vários valores de acoplamento quadrupolar.

Por fim a possibilidade de se fazer seleção de coerências em experimentos de RMN em campo zero em materiais magneticamente ordenados abre novas perspectivas de pesquisa e aplicações.

6 Manganitas (revisão)

6.1 Introdução.

As várias propriedades físicas das manganitas de valência mista não foram ainda totalmente compreendidas e explicadas, estimulando a pesquisa básica (formulação de novos modelos teóricos) e tecnológica (desenvolvimento de novas manganitas e de produtos de alta tecnologia).

Para *Salamon e Jaime*⁴³ a “compreensão dos problemas complexos propostos pelas manganitas, certamente, produzirá um avanço considerável na teoria da matéria condensada, e trará alguma luz em outros problemas em aberto, como por exemplo a HTSC”

Como as manganitas de valência mista possuem um alto grau de flexibilidade química, elas permitem estudos sistemáticos da relação entre a estrutura cristalina, as propriedades de transporte elétrico e de ordenamento magnético⁷.

Segundo *Coey e Viret*⁷ “estes compostos representam, em uma escala microscópica, a interação entre os experimentos a teoria e a aplicação, que são o coração da física do estado sólido”

O complexo diagrama de fases e a inomogeneidade intrínseca das manganitas são conhecidos desde a década de 50⁴⁵, quando se procurava desenvolver ferromagnetos isolantes com grandes magnetizações para a aplicação em altas frequências, porém, após a descoberta da magnetoresistência colossal na década de 90^{49,51}, o interesse por estes materiais cresceu muito. O principal interesse deve-se ao seu grande potencial tecnológico na indústria de gravação de informações e desenvolvimento de sensores magnéticos⁷. Outras aplicações seriam na área química, como catálise, sensores de oxigênio, eletrólitos sólidos para células de combustíveis, decomposição de NO e oxidação de Co e NH₃⁵².

Dentre as principais propriedades físicas das manganitas de valência mista pode-se citar: a magneto resistência colossal (MRC), as propriedades de transporte elétrico (metais, semicondutores e isolantes), os vários estados de ordenamento magnético, o complexo diagrama de fases, a inomogeneidade, o desdobramento de campo cristalino (cristais iônicos e covalentes),

o efeito *Jahn-Teller*⁸⁴, o ordenamento de cargas e orbitais, a competição de fases, e as transições de fase induzidas por pressão química, temperatura ou campo magnético externo^{7,43,85}.

Estas propriedades físicas podem ser controladas por parâmetros específicos do material, como a composição e a estrutura cristalina, e por condições externas como temperatura, pressão hidrostática e aplicação de campos magnéticos.

Algumas características físicas das manganitas de valência mista policristalinas foram descritas primeiramente por *Jonker e Van Santen*^{45,48}. Nestes trabalhos os autores discutiram sobre a preparação, a estrutura cristalina e as propriedades magnéticas e de resistividade elétrica de uma série de manganitas dos tipos $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$, $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ e $(La_{1-x}Ba_x)MnO_3$.

A magnetoresistência e outras propriedades foram descritas primeiramente em 1954 por *J. Volger*⁸⁶ que mostrou que a Magnetoresistência da manganita de $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ é negativa apresentando um máximo próximo da temperatura de Curie, Figura 36⁸⁶.

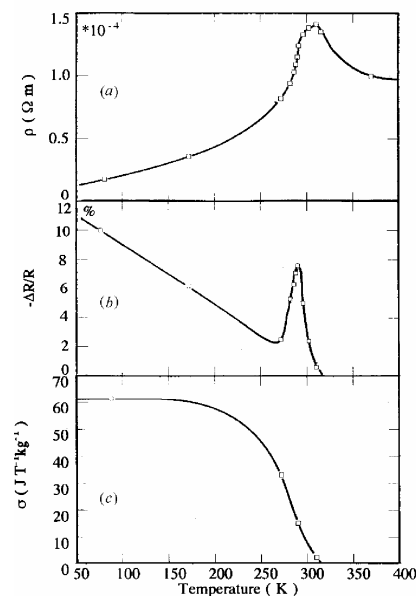


Figura 36- (a) Resistividade, (b) magnetoresistência em $B_0=0,3$ T e (c) curva de magnetização da manganita composta por $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ ⁸⁶.

Jonker e Van Santen^{45,48}, nos artigos publicados em 1950, deduziram que as manganitas se cristalizam em uma estrutura perovskita ABO_3 , onde se localizam no sítio A íons bivalentes e/ou trivalentes. Os íons bivalentes são os alcalinos terrosos como Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} , enquanto os íons trivalentes são (pseudo-) terras-raras, como La^{3+} e Pr^{3+} . A mistura de íons bivalentes e trivalentes no sítio A conduz à valência mista dos íons de manganês, localizados no sítio B, de tal forma que a quantidade $1-x$ de íons trivalentes no sítio A determina a quantidade de Mn^{3+} no sítio

B e, de forma complementar, a concentração x de íons bivalentes no sítio A determina a concentração de Mn^{4+} no sítio B , conforme demonstra a seguinte formulação genérica das manganitas de valência mista⁸⁷:



As manganitas de valência mista do tipo $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$ podem ser consideradas como soluções sólidas entre os membros $LaMnO_3$ e $CaMnO_3$, com estados de valência $La^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$ e $Ca^{2+}Mn^{4+}O_3^{2-}$, levando a compostos com valência mista do tipo $(La_{1-x}^{3+}Ca_x^{2+})(Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+})$ ⁷. As configurações eletrônicas nominais de Mn^{3+} e Mn^{4+} são $3d^4$ e $3d^3$, respectivamente. Ambos os membros são antiferromagnéticos e isolantes, mas as soluções sólidas com $x \sim 0,3$ são ferromagnéticas e condutoras⁷.

Por exemplo, $(La_{0,7}Ca_{0,3})MnO_3$ possui $T_C = 220$ K e resistividade em baixa temperatura da ordem de $\rho_0 \sim 10^{-5} \Omega m$ ⁷.

Quimicamente, o sistema é caracterizado por uma grande gama de cátions que podem ocupar os sítios A da estrutura perovskita.

Nos trabalhos de *Jonker e Van Santen*^{45,48}, os autores documentaram as principais propriedades magnéticas das séries $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ e $La_{1-x}Ba_xMnO_3$, encontrando a existência de ferromagnetismo, ordenamento até então pouco comum em óxidos. *Jonker e Van Santen*^{45,48} observaram também a correlação entre a temperatura de Curie T_C , a resistividade elétrica ρ e a magnetização de saturação M_S . Eles observaram diferentes valores de T_C para diferentes composições com parâmetros de rede idênticos e chegaram a conclusão de que a descrição em termos da simples interação de troca não era suficiente para explicar as temperaturas das transições ferromagnéticas observadas. *Jonker e Van Santen*^{45,48} então atribuíram este fato a uma interação de troca indireta.

Medidas de resistividade também revelaram uma forte correlação entre o transporte de elétrons e as propriedades magnéticas. A resistividade é menor para os compostos com $x \sim 0,3$, que apresentam maior ferromagnetismo, enquanto que as altas resistividades estão associadas aos compostos antiferromagnéticos⁷.

O modelo sugerido por *Jonker e Van Santen*^{45,48} foi melhorado por *Zener*⁸⁸, que formulou o modelo de Dupla-Troca (DT). *Zener*⁸⁸ propôs uma explicação em termos da sua teoria de troca

magnética indireta entre os átomos 3d, isto é, uma interação de troca entre portadores de carga - nesta interação ocorre a transferência simultânea de um elétron do Mn^{3+} para o O^{2-} e um elétron do O^{2-} para o Mn^{4+} - o forte acoplamento via regra de *Hund* induz alinhamento ferromagnético dos spins dos íons dos metais de transição e favorece a condução elétrica, uma vez que um elétron de condução tende a manter o seu estado de spin ao mover-se de um átomo para outro⁸⁸.

*Zener*⁸⁸ considerou que a regra de *Hund* para a troca intra-atômica é forte e que as cargas não mudam a orientação do seu spin quando saltam (*hopping*) de um íon para o outro, dessa forma eles só saltam se os spins dos dois íons estiverem paralelos.

Ao minimizar a energia total do sistema, *Zener*⁸⁸ encontrou que as interações ferromagnéticas são favorecidas quando os átomos magnéticos estão bem separados e os elétrons de condução estão presentes. A teoria foi aplicada nas manganitas com o objetivo de explicar a forte correlação entre a condutividade elétrica e o ordenamento ferromagnético e o valor da saturação da magnetização em temperatura zero, que corresponde à soma de todos os spins desemparelhados.

Começando pelo LaMnO_3 isolante e antiferromagnético, em que os elétrons estão localizados nos orbitais atômicos, *Zener*⁸⁸ mostrou como o sistema deveria tornar-se gradualmente mais ferromagnético com o aumento da dopagem de buracos (aumento da fração de Mn^{4+}). Ele considerou o problema da troca entre os íons de Mn^{3+} e Mn^{4+} via um íon de oxigênio e introduziu o conceito de transferência simultânea de um elétron do Mn^{3+} para o oxigênio e do oxigênio para o Mn^{4+} vizinho, Figura 37. A esta transferência foi dado o nome de Dupla Troca⁸⁸. No caso de átomos magnéticos, as configurações $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ e $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ são degeneradas se os spins das duas camadas *d* forem paralelos. A mais baixa energia do sistema a baixa temperatura corresponde ao alinhamento paralelo dos spins dos dois cátions adjacentes.

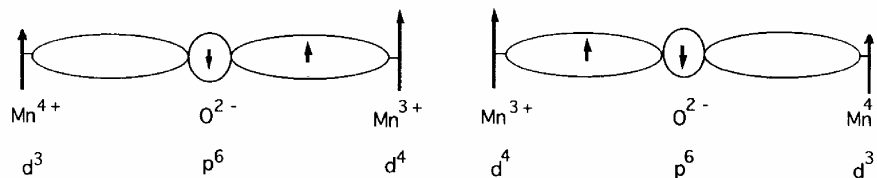


Figura 37-Diagrama esquemático do mecanismo de Dupla Troca. Os dois estados $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ e $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}$ são degenerados se os spins dos íons de manganês forem paralelos⁷.

No fenômeno da DT, o ordenamento é sempre ferromagnético, ao contrário do modelo de Super Troca³, que envolve a transferência virtual de elétrons em que o ordenamento é,

frequentemente, antiferromagnético. Nesta teoria se os spins do manganês não estão paralelos ou se a ligação Mn-O-Mn for diferente de 180° , a transferência de elétrons torna-se mais difícil e a mobilidade dos elétrons decresce. Isto significa que existe uma conexão direta entre estrutura cristalina, condutividade elétrica e o ordenamento ferromagnético⁷. Devido à esta correlação, foi proposta por Zener⁸⁸ a seguinte relação quantitativa entre condutividade elétrica, estrutura cristalina e temperatura de ordenamento ferromagnético T_C :

$$\sigma = \left(\frac{xe^2}{ah} \right) \left(\frac{T_C}{T} \right), \quad (251)$$

em que x é a fração de Mn^{4+} , e é a carga eletrônica, a é o parâmetro de rede da estrutura cúbica perovskita (distância Mn-Mn), e h é a constante de *Planck*. Esta relação está de acordo com os resultados experimentais de *Jonker e Van Santen*^{45,48} na região limite $0,2 < 0,4$.

*Anderson e Hasegawa*⁸⁹ generalizaram o mecanismo de DT, considerando as interações entre pares de íons magnéticos com direções gerais de spin, e calcularam a relação de transferência t ,

$$t = t_0 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (252)$$

em que t_0 é a relação de transferência normal, que depende da parte espacial das funções de onda, o termo $\theta/2$ é devido à parte de spin da função de onda, e θ é o ângulo entre duas direções de spin. Isto é o contrário do que acontece na Super Troca, em que o acoplamento é proporcional a $\cos\theta$. Eles também consideraram o problema das manganitas no estado paramagnético, em altas temperaturas, a energia de Troca é muito mais intensa do que a relação de transferência e previram que a susceptibilidade magnética χ seguiria a lei de *Curie*, com χ^{-1} interceptando o eixo em zero, em contradição com os resultados experimentais que mostraram um comportamento do tipo *Curie-Weiss*. Este ponto foi corrigido por *de Gennes*⁹⁰ que salientou que a predição errava quando a largura de banda das cargas é maior do que kT . A DT, portanto, leva a um comportamento do tipo *Curie-Weiss* para a susceptibilidade magnética, $\chi^{-1} = C/(T - \theta_p)$, com $\theta_p > 0$.

Cinco anos mais tarde, *Wollan e Koehler*⁹¹, utilizando difração de nêutrons, encontraram nas manganitas, em acréscimo ao ordenamento ferromagnético observado por *Jonker e Van Santen*^{45,48}, diferentes tipos de ordenamento antiferromagnético. Além disso, *Wollan e Koehler*⁹¹ encontraram combinações destes ordenamentos e, em alguns casos, a coexistência de ordenamento de cargas e orbitais.

As manganitas de valência mista podem, portanto, exibir ordenamento magnético de carga e de orbital. Alguns dos modos magnéticos mais simples para os sítios *B* da estrutura tipo perovskita estão ilustrados na Figura 38.

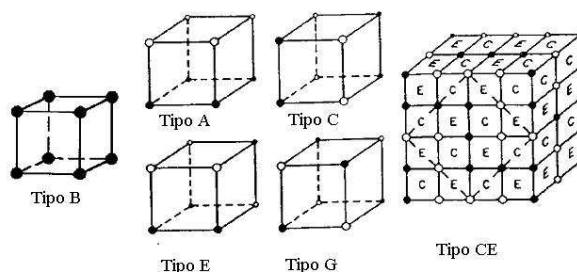


Figura 38- Alguns dos possíveis modos magnéticos para os cátions no sítio *B* na estrutura tipo perovskita, (círculos sólidos e abertos representam as duas sub-redes antiferromagnéticas)⁷.

O tipo **B** é ferromagnético e todos os outros são antiferromagnéticos, implicando o alargamento da célula magnética unitária. Os tipos **A**, **C** e **G** são constituídos de planos ferromagnéticos, alinhados contrariamente, do tipo (001), (110) e (111), respectivamente. O tipo **G**, em que cada cátion no sítio **B** está antiparalelamente orientado aos seus seis vizinhos, será favorecido pela interação negativa do tipo Super-Troca. Cada um dos modos **C** e **E** possuem quatro vizinhos com orientação antiparalela e dois com orientação paralela, enquanto que o modo **A** possui quatro vizinhos com orientação paralela e dois com antiparalela. Um composto que apresenta o modo **CE** é formado por blocos **C** e **E** alternados. Os eixos magnéticos são usualmente indicados por um sufixo *x*, *y*, ou *z*. Os tipos podem ser combinados, por exemplo, o tipo **A_xB_z** representa uma região antiferromagnética com o eixo antiferromagnético ao longo da direção *x* (= *a*), mas com um momento ferromagnético ao longo da direção *z* (= *c*).

O notável estudo de *Wollan e Koehler*⁹¹, que determinou as estruturas cristalográficas e magnéticas dos compostos $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$, utilizou difração de nêutrons e raios-x em função do conteúdo de Mn^{4+} . Os resultados de difração de nêutrons revelaram um rico diagrama de fase magnética em que, para diferentes níveis de dopagem, a fase antiferromagnética pode tomar

várias configurações (**A**, **C**, **CE** e **G**) e pode coexistir com a fase ferromagnética (**B**)⁹¹. Estas estruturas magnéticas estão indicadas na Figura 38. Existem três regiões principais. Para pequenas quantidades de Mn^{4+} os compostos possuem propriedades essencialmente antiferromagnéticas. Para $x \sim 0,3$, os compostos tornam-se ferromagnéticos mas, para $x > 0,5$ ocorre a inversão para o antiferromagnetismo do membro $CaMnO_3$. A partir dos resultados de magnetização e susceptibilidade, Jonker⁹² concluiu que a Troca entre dois íons $3d^4$ (Mn^{3+}) é fracamente positiva (ferromagnético), entre dois íons $3d^3$ (Mn^{4+}) é negativa (antiferromagnético) e entre os íons $3d^4$ (Mn^{3+}) e $3d^3$ (Mn^{4+}) é positiva (ferromagnético). Estas medidas proporcionaram a primeira evidência clara para uma interação de Troca ferromagnética em um óxido.

Em 1956 Jonker⁹² publicou uma tentativa de correlacionar a estrutura cristalina e as propriedades magnéticas levando em consideração a interação de DT. Neste trabalho ele concluiu que a interação de DT é mais forte se o ângulo de ligação Mn-O-Mn estiver próximo de 180° , isto é, quando a estrutura se aproxima da perovskita cúbica.

Um estudo de monocristais de $(La_{1-x}Pb_x)MnO_3$ com $0,2 < x < 0,44$ foi realizado por Searle e Wang^{93,94}, 1969 e 1970, respectivamente. Estes autores encontraram condutividade elétrica metálica abaixo da temperatura de Curie T_C , e intensos efeitos de magnetoresistência negativa de aproximadamente 20% em 1 T na vizinhança de T_C , similar ao encontrado na manganita policristalina de $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$. O valor da magnetização encontrado levou à sugestão de que a banda d totalmente spin-polarizada está envolvida nos processos de ordenamento ferromagnético.

Durante um longo período foram reduzidas as pesquisas com as manganitas, porém, o interesse nas manganitas de valência mista foi retomado na década de 90 devido aos trabalhos de von Helmholt et al.⁴⁹ e Chahara et al.⁵⁰. Nestes trabalhos foi mostrada a grande Magnetoresistência apresentada por filmes finos de alta qualidade, preparados através de um método empregado na fabricação de semicondutores de alta-temperatura, com os quais as manganitas estão estruturalmente relacionadas. Filmes finos de manganitas foram otimizados por Jin et al.⁵¹ Estes filmes apresentaram notáveis efeitos de magnetoresistência perto de T_C , este efeito foi chamado então de magnetoresistência colossal - MRC. Estes filmes podem ser utilizados como sensores, e são candidatos para o desenvolvimento de dispositivos spintrônicos baseados em filmes finos heteroestruturados.

*Jin et al.*⁵¹ mediram a magnetoresistência colossal em filmes finos de $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$, encontrando 100% de magnetoresistência a 77 K e com 6 T de variação de campo magnético.

O ponto de *Curie* T_C coincide com uma transição metal-isolante, e está associado com algumas mudanças em várias propriedades físicas das manganitas. Todas estas mudanças nas propriedades físicas das manganitas mostram que a resistividade elétrica, a magnetização e a estrutura cristalina estão intimamente interligadas, mostrando que as manganitas formam um sistema altamente correlacionado.

A busca do entendimento desta forte correlação levou ao desenvolvimento de conceitos físicos importantes como a interação de DT ⁸⁸ e o polaron *Jahn-Teller* (JT)⁴⁴.

O desdobramento de campo cristalino é um fator muito importante nas manganitas, uma vez que suas propriedades estruturais, isto é, o arranjo espacial assumido pelos metais e oxigênios, está intimamente ligado à ocupação dos estados eletrônicos das camadas $3d$ do metal e $2p$ do oxigênio, e do seu grau de hibridização¹¹. Isto significa que os arranjos eletrônicos e espaciais das manganitas determinam as propriedades magnéticas e de transporte^{7,43}.

Apesar dos mecanismos de condução para os sistemas $R_{1-x}M_x\text{MnO}_3$ na fase paramagnética isolante ainda não serem totalmente compreendidos, é certo que o acoplamento de DT , que correlaciona magnetismo e transporte elétrico, é o marco inicial para o entendimento das propriedades físicas desses sistemas, isto é, existe uma correlação entre ordenamento magnético (proximidade dos orbitais) e condutividade elétrica. A sobreposição dos orbitais dos íons livres, provocada pela proximidade espacial entre os íons será responsável por um salto periódico do elétron extra entre um átomo e outro.

As curvas de magnetização e de resistividade em função da temperatura para o composto $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ mostram uma transição de um estado paramagnético a temperaturas altas para um estado ferromagnético a temperaturas baixas⁷.

O gráfico de resistividade apresenta, em altas temperaturas, uma diminuição da resistividade com o aumento da temperatura. Este tipo de comportamento é típico de materiais semicondutores. Em baixas temperaturas a resistividade cresce com o aumento da temperatura como nos metais. A transição entre os comportamentos semicondutor e metálico acontece na mesma faixa de temperaturas da transição paramagnética–ferromagnética⁷.

Segundo *Coey et al.*⁷ quando se aplica um campo magnético diminui-se a resistividade, especialmente na faixa próxima da temperatura de transição, esta sensibilidade da resistividade

do material à presença de um campo magnético externo é que provoca o efeito de MRC. Além da teoria da DT, desenvolvida nos anos 50 para tentar explicar qualitativamente as propriedades físicas destes materiais, a presença de polarons de rede amplificada pelo forte caráter *Jahn-Teller* (JT)⁴⁴ dos íons de Mn^{3+} , foi proposta para explicar a alta resistividade apresentada por esses materiais na fase paramagnética. Isto faz com que, neste caso, os elétrons fiquem mais localizados.

A manifestação mais evidente do efeito *Jahn-Teller*⁸⁴ nas perovskitas de manganês se dá no composto LaMnO_3 , onde uma distorção JT cooperativa dos octaedros de MnO_6 se desenvolve e o material apresenta uma estrutura perovskita ortorrômbica.

Aquecendo-se o composto acima da temperatura da transição *Jahn-Teller* ($T_{JT} \sim 750\text{K}$) a estrutura torna-se cúbica. Essa é a chamada transição *Jahn-Teller* do LaMnO_3 , que se manifestaria pelo desaparecimento da mesma. O modelo teórico da DT consegue prever o ferromagnetismo em óxidos, mas está longe de descrever as principais características físicas das manganitas, isto é, o modelo de DT não é suficiente para explicar o efeito de MRC e o complexo diagrama de fases das manganitas. Por exemplo, o estado ferromagnético isolante apresentado por manganitas com baixas concentrações⁷. A natureza destes estados não pode ser explicada com base no conceito de DT, por esta razão outros modelos estão sendo sugeridos, tais como: separação de fase entre ferromagnética condutora e isolante com ordenamento de carga, Super-Troca ferromagnética, ordenamento de carga e/ou orbital, aglomerados de vidros de spin, ou um estado fundamental não uniforme⁷.

Tokura e Tomioka^{95,96} apresentaram exemplos de falhas do modelo de DT. *Millis et al.*⁴⁴ propuseram que a forte interação elétron-fônon proveniente do desdobramento dos níveis de energia da camada *d* do Mn, causado pelo efeito JT, junto com a DT, representam um papel importante na modelagem das propriedades físicas das manganitas.

Além destes fatores, outros também devem ser considerados para se interpretar os resultados observados experimentalmente, principalmente em sistemas no estado paramagnético isolante. Desta maneira, deve-se considerar também a interação de Super-Troca, que induz ordenamento AFM e o ordenamento orbital proveniente da interação de troca entre orbitais e_g ⁷. Essas interações geralmente competem com a DT, resultando em complicados diagramas de fases e afetando também a resposta do sistema a fatores externos, como na MRC e na transição de fase estrutural induzida por campo magnético.

Segundo *Coey et al.*⁷ o ordenamento de cargas é favorecido através da interação Coulombiana interatômica, os elétrons *d* móveis podem se localizar em certos íons de manganês formando uma rede regular. *Kanamori*⁹⁷ sugeriu que os portadores de cargas nas manganitas de valência mista podem se acoplar fortemente com as distorções da rede, desta forma, o ordenamento de orbital pode ocorrer em certas concentrações de carga quando os elétrons *d* ocupam um orbital assimétrico. A Figura 39 mostra alguns exemplos de ordenamento de cargas e orbitais. Dessa forma dependendo da razão entre Mn^{3+}/Mn^{4+} , o ordenamento de cargas e orbitais das ligações determina a configuração cristalográfica e magnética das manganitas⁷. Modelos mais sofisticados, como o de primeiros princípios, conseguem prever características interessantes, porém são extremamente difíceis de serem tratados, devido à presença de diversos graus de liberdade do Hamiltoniano⁷.

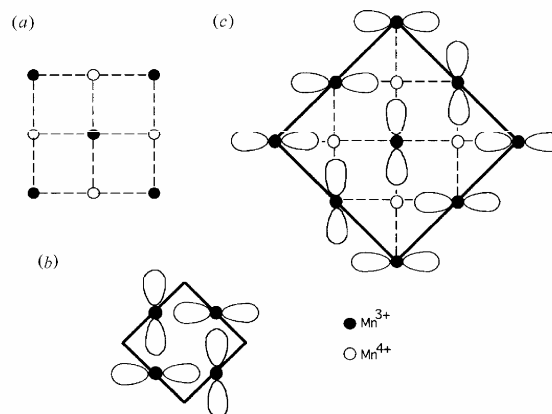


Figura 39- (a) Ordenamento de cargas do Mn^{3+} e Mn^{4+} , (b) ordenamento dos orbitais d_z^2 do Mn^{3+} e (c) combinação de ordenamento de cargas e orbitais⁷.

Portanto, as descrições teóricas das propriedades magnéticas e de transporte elétrico das manganitas envolvem o mecanismo de DT, o forte acoplamento elétron-fônon e os efeitos eletrônicos localizados e de ordenamento de cargas⁷. O efeito de MRC observado em compostos com T_C reduzido tem sido atribuído à transição percolativa de regiões ferromagnéticas embebidas em regiões antiferromagnéticas formadas por uma matriz de carga ordenada⁷.

6.2 Estrutura cristalina.

Existe uma forte relação entre simetria cristalina e as propriedades magnéticas e de transporte elétrico das manganitas^{7,11}.

Em uma perovskita perfeita, os íons dos sítios *A* e *B* apresentam simetria local cúbica, ao passo que os íons de oxigênio organizam-se em um octaedro, envolvendo cada íon do sítio *B*, conforme demonstra a célula unitária apresentada na Figura 40.

Entretanto, grande parte das manganitas apresenta pequenas distorções a partir da estrutura cúbica ideal das perovskitas, formando redes romboédricas, ortorrômbricas, tetragonais, hexagonais e monoclinicas. A Figura 41 mostra células ortorrômbricas e romboédricas de manganitas.

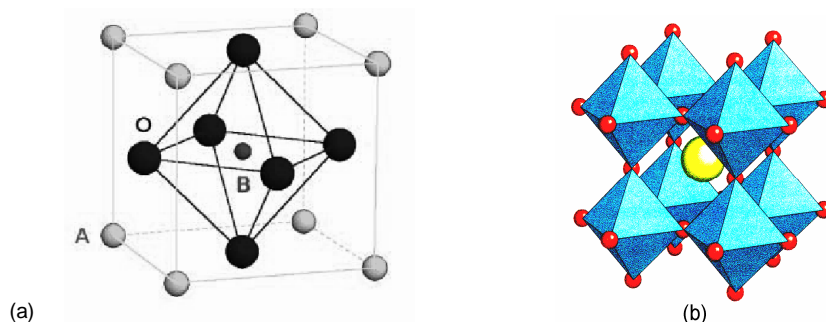


Figura 40- (a) célula cúbica da perovskita perfeita (b) distribuição dos 4 octaedros de MnO_6 em torno do íon de La.

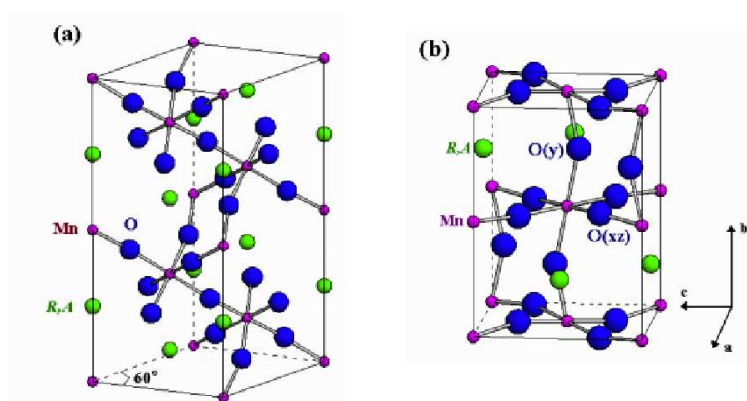


Figura 41- Células (a) romboédricas e (b) ortorrômbricas das manganitas de valência mista.

Tais deformações possuem duas causas básicas, o efeito Jahn-Teller⁸⁴ e/ou inclusão de íons com diferentes raios iônicos no sítio A ⁷. Esta distorção pode ser caracterizada, qualitativamente, pelo fator de tolerância, definido como:

$$f = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (253)$$

em que r_A, r_B e r_O são os raios iônicos, a proporção entre as somas dos raios iônicos deve ser $1:\sqrt{2}$. Observa-se na Figura 39 que em uma perovskita cúbica perfeita os íons Mn-O-Mn são colineares (180°) e, neste caso, $f = 1$. À medida que f diminui, a rede cristalina se transforma, na prática, para $0,96 < f < 1$ se estabelece uma estrutura romboédrica, enquanto que, para $f < 0,96$, a estrutura passa para ortorrômbica, implicando no fato de que o ângulo Mn-O-Mn sofre um desvio gradual de 180° . A estrutura perovskita estável é garantida dentro do intervalo $0,89 \leq f \leq 1,02$ ⁷. O tipo de síntese do material, a temperatura e a atmosfera da preparação, e a composição final da amostra influenciam na estrutura cristalina das manganitas⁷. Nota-se que dois importantes parâmetros estruturais são as distâncias interatômicas e os ângulos da ligação Mn-O-Mn, que estão relacionados aos raios dos cátions do sítio A e ao fator de tolerância f .

Estudos estruturais em função da temperatura em manganitas de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, que possuem estrutura romboédrica, revelaram pequenas distorções nos octaedros de MnO_6 ou nos ângulos das ligações Mn-O-Mn, porém, em outros compostos com $x \sim 0,3$, que possuem estrutura ortorrômbica e um pico de resistividade intenso, apresentam uma distorção mais significativa do octaedro de MnO_6 perto da T_C ⁷.

6.3 Desdobramento de campo cristalino e o modelo da Dupla-Troca.

O campo cristalino nos sítios dos cátions na estrutura perovskita possui grande influência nas propriedades eletrônicas e magnéticas das manganitas.

Na estrutura ideal, os dois sítios possuem simetria cúbica com simetria $m\bar{3}m$. No entanto, nas estruturas distorcidas reais, a simetria é muito menor⁷.

Os átomos neutros de manganês possuem configuração eletrônica do tipo $[\text{Ar}]3d^54s^2$, porém, de acordo o modelo iônico, nas manganitas as correlações intereletrônicas são perturbadas pelo campo cristalino eletrostático criado pelos íons de oxigênio que circulam cada íon de manganês, desdobrando parcialmente os cinco estados degenerados da camada $3d$ do íon livre em dois multipletos, um tripleto t_{2g} (xy , yz e zx), e um dubleto e_g (x^2-y^2 , $3z^2-r^2$), com um desdobramento de $\varepsilon_{e_g} - \varepsilon_{t_{2g}} \sim 1,5$ eV, resultando em uma ocupação eletrônica primeiramente no multipletto t_{2g} e em seguida no e_g . O íon bivalente Mn^{2+} possui uma configuração estável $[\text{Ar}]3d^5$, uma camada semi preenchida $t_{2g}^{3\uparrow}e_g^{2\uparrow}$ com spin $S = 5/2$ e uma densidade eletrônica com simetria esférica. O manganês trivalente possui configuração $[\text{Ar}]3d^4$, $t_{2g}^{3\uparrow}e_g^{\uparrow}$ com spin $S = 2$ e o Mn^{4+} possui $[\text{Ar}]3d^3$, $t_{2g}^{3\uparrow}$ com spin $S = 3/2$, os momentos dipolares destes íons livres são, respectivamente, $5\mu_B$, $4\mu_B$ e $3\mu_B$ ⁷.

A distorção no octaedro diminui a simetria do campo cristalino cúbico e desdobra os níveis de energia dos orbitais t_{2g} e e_g , Figura 42. Desta forma, o íon Mn^{3+} que possui um único elétron no nível e_g , pode diminuir a sua energia através da rotação do octaedro que o cerca. Esta é a essência do efeito *Jahn-Teller*^{7,84}.

A Figura 43 mostra que os orbitais t_{2g} sobrepõem-se relativamente pouco com os orbitais dos oxigênios ou dos íons de lantânio vizinhos. Dessa forma, elétrons tendem a formar um caroço iônico localizado $t_{2g}^{3\uparrow}$. No entanto, os orbitais e_g sobrepõem-se diretamente com os orbitais p dos oxigênios vizinhos. Deste modo, eles tendem a formar uma banda antiligante σ^* . Os compostos LaMnO_3 possuem uma estrutura tipo perovskita distorcida em que o nível de Fermi cai em uma faixa entre duas bandas e_g desdobradas pelo efeito *Jahn-Teller*^{7,84}. No entanto, composições intermediárias como o $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ com estrutura cúbica possuem a banda σ^* parcialmente preenchida, estendendo-se em três dimensões. Esta banda de elétrons é chamada de banda Zener,

são os elétrons desta banda que saltam de um sítio do manganês para outro guardando a memória do spin. Segundo Zener⁸⁸ são estes elétrons os mediadores da troca ferromagnética⁷. A sobreposição direta dos elétrons t_{2g} com os íons de manganês adjacentes leva a um acoplamento de troca antiparalelo, desde que somente os orbitais \uparrow estão completos.

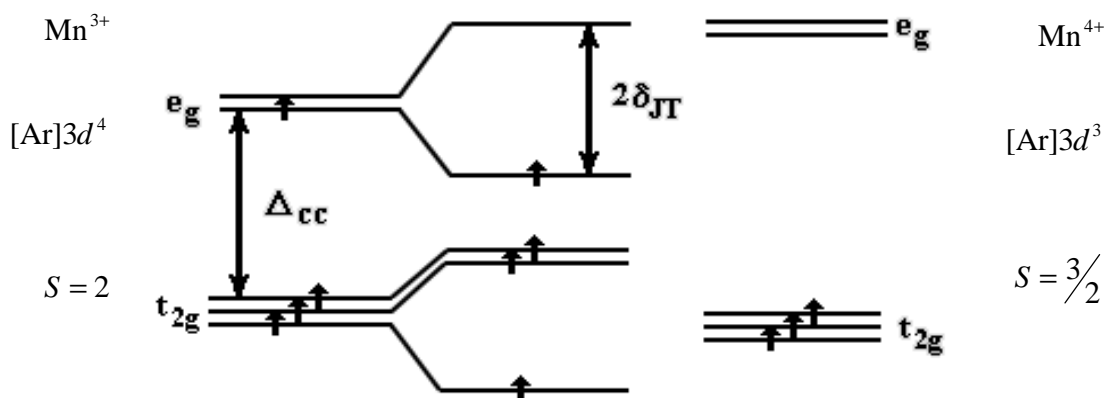


Figura 42- Ocupação dos níveis de energia para o Mn^{3+} e Mn^{4+} na coordenação octaédrica. O efeito de uma distorção tetragonal é diminuir a energia do Mn^{3+} por δ_{JT} .

Os elétrons t_{2g} são menos hibridizados com os estados $2p$ dos íons de oxigênio próximos e tendem a formar um caroço iônico $t_{2g}^{3\uparrow}$ mesmo no estado metálico. Os elétrons e_g , embora fortemente hibridizados com os estados $2p$ dos íons de oxigênio, são afetados por efeitos de correlação, tendendo a se localizar formando o chamado isolante *Mott*⁷.

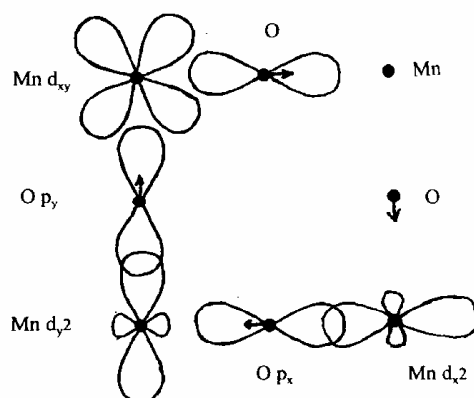


Figura 43- Ilustração da sobreposição dos orbitais em um plano da estrutura tipo perovskita. O orbital d_{xy} (orbital t_{2g}) possui uma pequena sobreposição com os orbitais $2p$ dos oxigênios vizinhos, enquanto que nos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e $d_{y^2-x^2}$ (orbitais e_g) a sobreposição com os orbitais p_x e p_y é forte formando uma banda σ^* .

No entanto, os elétrons e_g podem ser itinerantes, e desta forma agir como elétrons de condução, caso vacâncias sejam criadas nos orbitais e_g do cristal, o que corresponde à criação de íons itinerantes Mn^{4+} . Os spins destes elétrons itinerantes e_g ($S = 1/2$) estão sujeitos ao acoplamento com o spin eletrônico localizado t_{2g} ($S = 3/2$). Este acoplamento intra-sítio segue a regra empírica de *Hund*, segundo a qual o estado de mais baixa energia é aquele com maior valor de spin, $S = n/2$. No limite, quando a energia de troca J_H (energia de acoplamento via regra de *Hund*) se torna muito maior do que a interação de salto inter-sítio t_{ij}^0 de um elétron e_g entre sítios vizinhos i e j , a interação de salto efetiva pode ser expressa em termos da relação de *Anderson-Hasegawa*⁸⁹ da seguinte maneira:

$$t_{ij} = t_{ij}^0 \cos(\theta_{ij} / 2) \quad (254)$$

Ou seja, o salto efetivo depende, classicamente, do ângulo relativo entre os spins vizinhos (θ_{ij}). Esta interação ferromagnética via elétrons de condução é a interação de DT introduzida por *Zener*⁸⁸ para explicar o ferromagnetismo nos óxidos de manganês.

Esta expressão mostra que o salto eletrônico é maximizado pelo ordenamento ferromagnético dos spins ($\theta_{ij} = 0$). Quando a temperatura é levada para próximo de T_C , os spins dos íons localizados experimentam desordem em sua configuração e, conseqüentemente, a interação efetiva do salto eletrônico também fica sujeita a desordem e, portanto, reduzida em média. O efeito dessa redução é o aumento da resistividade elétrica para temperaturas próximas a T_C . Dessa forma, o maior efeito de MRC é esperado em torno da temperatura de transição magnética, onde os spins podem ser reordenados de forma relativamente fácil através da aplicação de um campo magnético externo, tornando menos aleatório o salto entre os elétrons e_g e diminuindo a resistividade do material. Esta é a explicação provida pelo modelo de DT para o efeito de MRC em torno da T_C ⁷.

6.4 Equilíbrio de cargas em manganitas de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3+\delta}$ e/ou

$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_{3+\delta}$

O equilíbrio de cargas necessita que o manganês no composto LaMnO_3 possua íons de manganês com valência Mn^{3+} . Dessa forma, é necessária a presença de íons Mn^{4+} para balancear o composto SrMnO_3 ou o CaMnO_3 . Assim, a substituição de La por Sr ou Ca ocasiona uma coexistência de íons do metal de transição com diferentes valências. Além disso, a estequiometria do oxigênio que geralmente é imperfeita nestes materiais, devido à temperatura e atmosfera utilizadas na síntese, adiciona um outro fator causador de valência mista do manganês. Alguns trabalhos mostraram que a temperatura e a pressão parcial de oxigênio durante a síntese do composto podem ser usadas para se controlar a razão ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$)⁷. Uma estimativa grosseira do número de elétrons na banda *d*, baseada na fórmula estequiométrica, pode ser feita através da razão entre $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, assumindo que os cátions do sítio A e o O^{2-} ($2p^6$) não contribuem. O número é $4-x$ para substituições divalentes e $4-2x$ para substituições monovalentes⁷. A estequiometria do óxido pode ser determinada pelo refinamento da ocupação dos sítios por difração de nêutrons ou análise química dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} , e indicações do real estado de valência dos íons manganês podem ser obtidas utilizando técnicas mais sofisticadas como *electron-energy-loss spectroscopy* e *x-ray absorption near-edge structure*⁷.

6.5 Diagrama de fases e propriedades magnéticas e de transporte elétrico

Os diagramas de fases magnéticas e de transporte elétrico das manganitas apresentam comportamentos que dependem da razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, da distorção da estrutura cristalina, e são determinados pela competição entre ordenamento de carga, ordenamento orbital e pelas interações de Dupla Troca e Super Troca^{7,85}. A Figura 44 apresenta um diagrama de fases estruturais, magnéticas e de transporte elétrico para a manganita composta por $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)}\text{MnO}_3$ em todo o intervalo de dopagem. Estas informações foram organizadas à partir de uma compilação dos dados disponíveis até o ano de 2002, e estão no artigo de *Hemberger et al.*⁹⁸.

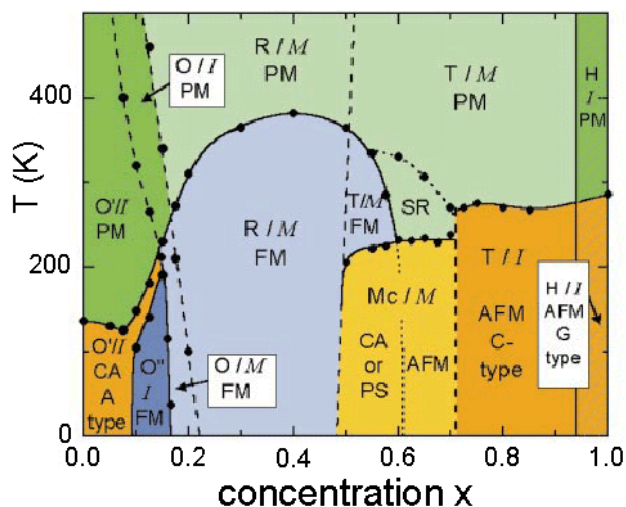


Figura 44- Diagrama de fases da manganita de $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)}\text{MnO}_3$ para uma faixa grande de concentrações x . Estruturas cristalinas: ortorrômbica com distorção JT (O^{\wedge}); ortorrômbica (O); ortorrômbica com ordenamento orbital (O^{\backslash}); romboédrica (R); tetragonal (T); monoclínica (Mc) e hexagonal (H). Estruturas magnéticas: paramagnética (PM-verde); ordenamento de curto alcance (*short range*- SR), *spin canted* (CA), antiferromagnético tipo A (AFM-amarelo); ferromagnética (FM- azul); separação de fases (*phase separated*- PS) e AFM tipo C. Estados eletrônicos: isolante (I-escuro) e metálico (M-claro)⁹⁸.

A complexa sequência de fases observada no diagrama em baixas concentrações de Sr é fortemente influenciada pela distorção cooperativa JT da fase O^{\wedge} e pelo ordenamento orbital da fase O^{\backslash} . Existem muitas controvérsias relativas ao comportamento elétrico a baixas temperaturas, onde alguns trabalhos classificam a mesma região ora como isolante e ora como metálica⁷.

No caso da manganita de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ o diagrama de fase mostra que na região com baixa dopagem de Ca, $x < 0,2$, o composto é antiferromagnético e isolante, devido à interação de Super-Troca entre os íons de Mn^{3+} . Para $0,2 < x < 0,5$ os compostos exibem ferromagnetismo e condutividade metálica devido à interação de DT entre os íons de Mn^{3+} e Mn^{4+} . No regime de alta dopagem, $0,5 < x < 1$, a interação de Super-Troca entre os íons $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$ e os $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$ prevalece e o composto é antiferromagnético e isolante⁹⁹.

Segundo *Coey et al.*⁷ existem três grandes tendências nas estruturas cristalinas e eletrônicas das manganitas: i) a passagem da distorção *Jahn-Teller* estática para dinâmica do octaedro de oxigênio em torno do Mn^{3+} com o aumento da concentração de x ou da temperatura; ii) a passagem do estado de ordenamento de carga em certos valores de x para o estado desordenamento de carga com o aumento da temperatura ou a mudança na concentração de x ; e a

passagem dos estados eletrônicos localizados para delocalizados na vizinhança de $x \sim 0,3$ com o decréscimo da temperatura abaixo da T_C .

6.6 Síntese dos óxidos dos óxidos de manganês ou manganitas de valência mista

Existem várias maneiras de se obter os óxidos de manganês, algumas levam a formação de cerâmicas policristalinas, monocristalinas e filmes finos. As cerâmicas policristalinas podem ser preparadas por dois métodos de síntese que são: o sol-gel e a reação em estado sólido (sinterização)⁷.

No método sol-gel, a síntese parte de uma solução aquosa com as proporções estequiométricas dos nitratos metálicos necessários para se preparar a amostra desejada. As vantagens desse método são: maior homogeneidade em escala atômica, redução nas temperaturas e nos tempos de tratamento para se chegar à fase final desejada, e permite um bom controle do tamanho de grão. Geralmente o agente gelificante é a uréia.

No método da reação em estado sólido (sinterização), a mistura dos componentes da perovskita na forma de pó é compactada e recebe tratamento térmico a temperaturas abaixo do ponto de fusão, para eliminação de impurezas (calcinação). Este processo cria uma alteração na estrutura microscópica do elemento base. Isto ocorre devido aos mecanismos de transporte, que podem ser consecutivos ou concorrentes. Durante o processo ocorrem várias reações no estado sólido ativadas termicamente. O processo de aquecimento vai de 2 até 1300 °C e de resfriamento até 5 °C, seguido de moagem e prensagem, o processo de aquecimento e resfriamento é repetido varias vezes e leva em torno de 250 horas. Este método não permite o controle do tamanho do grão e é muito demorado e caro. Como as fases magnéticas das manganitas dependem da concentração de oxigênio, grande atenção deve ser dada ao tratamento térmico, uma vez que o tratamento térmico pode promover a inclusão ou não de oxigênio, dependendo da atmosfera usada⁷.

Os monocristais de manganitas podem ser crescidos de várias formas, tais como os métodos de fluxo e o de zona fundida, que inclui o método de fusão a laser⁷.

Os filmes finos de manganitas são fabricados por deposição a laser a partir de cerâmicas sinterizadas, métodos eletroquímicos, *spray pyrolysis* e *sol-gel dip coating*⁷.

Filmes finos com alta qualidade podem ser obtidos utilizando-se *single-source metal-organic chemical vapour deposition* (MOCVD) e *molecular-beam epitaxy* (MBE)⁷.

6.7 RMN em manganitas de valência mista.

Na Figura 44 o diagrama de fases mostra que as manganitas apresentam uma diversidade de estados magnéticos e de ordenamento de cargas em função da concentração e da temperatura.

Como a estrutura magnética microscópica destes materiais ainda não possui uma completa concordância⁷, o conhecimento das configurações magnéticas e cristalinas locais das manganitas é de fundamental importância para a discussão dos modelos teóricos.

Neste aspecto, a técnica de RMN em campo zero aplicada a materiais com ordenamento magnético, devido à sua característica de permitir a sondagem de informações locais em nível atômico, é uma ferramenta valiosa para a obtenção de informações a respeito do estado magnético e cristalino destes sistemas. Por outro lado, devido à interação entre os núcleos e os íons magnéticos, ela também é uma técnica interessante para o estudo de sistemas magnéticos em que a rede e os spins estão acoplados; este acoplamento se reflete no fator de amplificação do campo de RF.

Em um material magneticamente ordenado, o campo de radiofrequência (RF) que atua nos núcleos é amplificado, sendo esta amplificação proporcional à susceptibilidade magnética do momento magnético local³. Ela é pequena em um sistema antiferromagnético (inversamente proporcional à interação de Troca), grande para domínios ferromagnéticos (inversamente proporcional ao campo de anisotropia) e, usualmente, muito grande nas paredes dos domínios (proporcional à mobilidade das paredes dos domínios)³. Geralmente, nas manganitas, o valor do fator de amplificação do campo de RF é 10 vezes maior para os núcleos de ⁵⁵Mn que ressoam em torno de 390 MHz do que para aqueles que ressoam em torno de 320 MHz⁷. A RMNz, além de ser sensível ao ambiente local do núcleo ressonante, é uma técnica muito promissora na

identificação do estado magnético fundamental em um nível local, mesmo em escalas muito abaixo do limite de sensibilidade das técnicas de espalhamento de nêutrons e raios x^{100} .

A RMNz pode fornecer informações tanto sobre a distribuição de campos hiperfinos ($\omega = \gamma B_{hf}$) quanto sobre a estrutura do material, pela determinação do acoplamento quadrupolar⁸ que depende do momento de quadrupolo nuclear, do GCE da estrutura cristalina¹⁰ e dos elétrons de condução. Como o GCE de uma estrutura cúbica é zero, a magnitude do acoplamento quadrupolar indica o grau de desvio que a estrutura cristalina apresenta relativamente à simetria cúbica.

A RMNz também pode fornecer informações sobre o ambiente magnético em torno de um determinado núcleo utilizado como sonda, através da determinação do campo hiperfino sentido pelo núcleo sonda. Este campo hiperfino depende dos átomos vizinhos, $B_{hf} = A \langle S \rangle$, sendo A a constante de acoplamento hiperfino e $\langle S \rangle$ o spin eletrônico médio¹⁰¹.

Dessa forma, a RMN em campo zero do núcleo de ^{55}Mn (spin $I = 5/2$, $\mu = 3,468\mu_N$ e 100% abundante), fornece informações valiosas sobre a distribuição de campos hiperfinos sentidos pelo íon de manganês, os diferentes estados de valência que resultam em frequências de ressonância diferentes¹⁰¹, e a estrutura cristalina em torno do íon⁸.

Segundo *Coey et al.*⁷, as medidas de RMNz dos íons de manganês nos octaedros nos óxidos, fornece uma prova direta da flutuação de carga, devido à diferença de campo hiperfino do Mn^{3+} e do Mn^{4+} . Para o Mn^{4+} ($3d^3$) o campo é isotrópico, uma vez que o seu momento orbital está associado com a configuração t_{2g}^3 . Neste caso, o valor do campo hiperfino é tipicamente da ordem de 31 T. Para o Mn^{3+} ($3d^4$) o campo é anisotrópico e conta com um elétron e_g extra e, neste caso, o valor do campo hiperfino é aproximadamente 40 T. Estes valores de campo correspondem a frequências de aproximadamente 330 MHz e 420 MHz, respectivamente. Estas duas linhas podem ser observadas ou não, dependendo da taxa de flutuação de cargas nos íons de manganês. Normalmente, quando a taxa de flutuação de cargas é lenta quando comparada com as respectivas frequências de ressonância dos núcleos envolvidos, surgem as duas frequências de ressonância distintas para o Mn^{3+} e Mn^{4+} ^{7,102}. No entanto, quando a taxa de flutuação de cargas é muito rápida, com frequências maiores que as respectivas frequências de ressonância dos núcleos envolvidos, surge uma única linha de ressonância relativamente estreita, cuja posição corresponde à média ponderada das frequências correspondentes a cada uma das configurações eletrônicas existentes^{7,102}.

Na literatura encontram-se vários estudos utilizando RMN para manganitas cerâmicas de $(\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{MnO}_3$, $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ e para monocristais de $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$, incluindo amostras com deficiência de oxigênio e tratamento térmico em baixa pressão de oxigênio⁷.

Observa-se para o estado cúbico metálico⁷ uma única linha de ressonância estreita em uma frequência intermediária localizada entre as frequências esperadas para o Mn^{3+} e Mn^{4+} (Figura 45, para $x = 0,25$). No entanto, os dois íons apresentam frequências distintas no estado semicondutor em compostos com diferentes níveis de dopagem. O Mn^{4+} (t_{2g}^3) possui uma linha de ressonância estreita em torno de 320 MHz, mas o Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g$) a linha de ressonância é alargada, possivelmente devido ao campo dipolar criado pelo elétron e_g (Figura 45, $x = 0,15$ e $0,1$)^{7,103}.

Concentrações intermediárias, $x \sim 0,2$, onde as flutuações de carga são da ordem de ns, mostram um espectro ainda mais complexo⁷.

Portanto, segundo *Coey et al.*⁷, os espectros de RMNz, nesta faixa de concentração, fornecem suporte sólido para a idéia de efeito *Jahn-Teller* dinâmico.

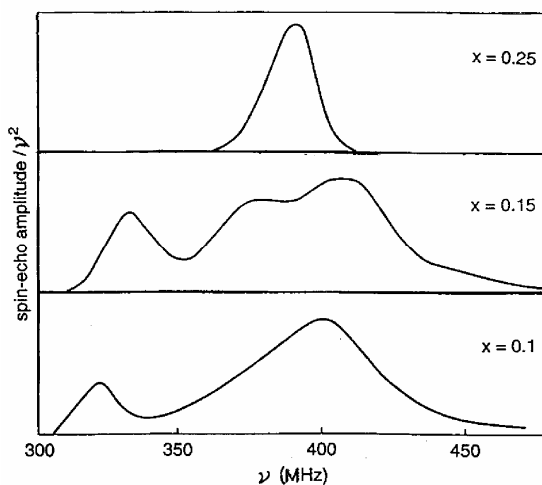


Figura 45- Espectros de RMNz de ^{55}Mn em manganitas monocristalinas de $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$, com $x = 0,25$ (estado metálico), e $x = 0,15$ e $0,10$ (estados semicondutores)¹⁰³.

Existem também evidências, obtidas a partir da RMNz, de que o desdobramento do campo magnético hiperfino persiste na escala de microssegundos acima da T_C ⁷. Segundo *Coey et al.*⁷, isto não é normalmente visto em materiais ferromagnéticos, e pode ser uma evidência dos polarons magnéticos⁷.

Outras informações importantes podem ser obtidas a partir de medidas de RMNz em sítios não magnéticos, tal como aqueles ocupados pelo núcleos ^{139}La e o ^{81}Y ^{100,104-106}. Estas

medidas mostram que, no estado ferromagnético, existe um campo magnético hiperfino transferido, devido à polarização dos spins dos elétrons de condução^{100,104-106}.

A Figura 46 mostra mais alguns espectros de RMNz dos núcleos de ^{55}Mn e ^{139}La encontrados na literatura^{107,108}.

A Figura 46 (a)¹⁰⁷ mostra os espectros de RMN com campo externo zero dos núcleos de ^{55}Mn e ^{139}La de uma amostra de $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$, com $x = 0,2$, em várias temperaturas; a linha pontilhada refere-se à forma de linha do espectro da mesma amostra adquirido em um campo externo de 0,6 T. Nota-se o desaparecimento das linhas em ~ 320 MHz e ~ 420 MHz com o aumento da temperatura. Estas linhas estão relacionados aos estados localizados do Mn^{4+} e Mn^{3+} , respectivamente. Acima de 70 K observa-se apenas a linha alargada em torno de ~ 375 MHz, referente à região composta pelos estados de Mn deslocalizados.

O espectro em campo magnético externo de 0,6 T (linha pontilhada Figura 46 (a)) mostra que este sinal tem a sua origem nas paredes dos domínios FM, uma vez que o campo externo tende a destruir as paredes dos domínios. As formas de linha dos espectros de ^{139}La não permitem a distinção entre os estados ferromagnético metálico (FMM) e ferromagnético isolante (FMI) dos elétrons. A Figura 46 (b)¹⁰⁸ mostra o espectro de RMN do ^{55}Mn em campo zero de uma amostra de $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$, com $x = 0,3$, correspondente ao estado FMM. Neste espectro nota-se que o pico estreito em torno de ~ 400 MHz da fase FMM refere-se ao estado de Mn delocalizado. A Figura 46 (c)¹⁰⁹ mostra vários espectros de ^{55}Mn de manganitas compostas por $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ para diversos valores de x em 4,2 K, nota-se a grande influência da concentração na forma de linha dos espectros.

A RMNz de ^{139}La , que possui spin eletrônico zero, fornece informações a respeito do estado de spin eletrônico do íon de ^{55}Mn em torno do núcleo de ^{139}La , através do campo hiperfino transferido, e também é sensível às mudanças locais na configuração dos momentos magnéticos e às alterações estruturais. *Papavassiliou et al.*^{110,111} sugeriram que tais interações acontecem indiretamente via a ligação π das funções de onda dos orbitais t_{2g} do ^{55}Mn ($|3d_{xy}\rangle, |3d_{yz}\rangle, |3d_{zx}\rangle$) e $|2p_\pi\rangle$ do O, simultaneamente à ligação σ do oxigênio com os estados híbridos $|sp_3\rangle$ do íon La^{3+} . Deste ponto de vista, a frequência de ressonância do ^{139}La ignora a população de elétrons e_g e reflete o ordenamento magnético dos momentos t_{2g} do ^{55}Mn e possíveis deformações na ligação Mn-O-Mn, que alteram a constante de acoplamento hiperfino A ¹¹¹.

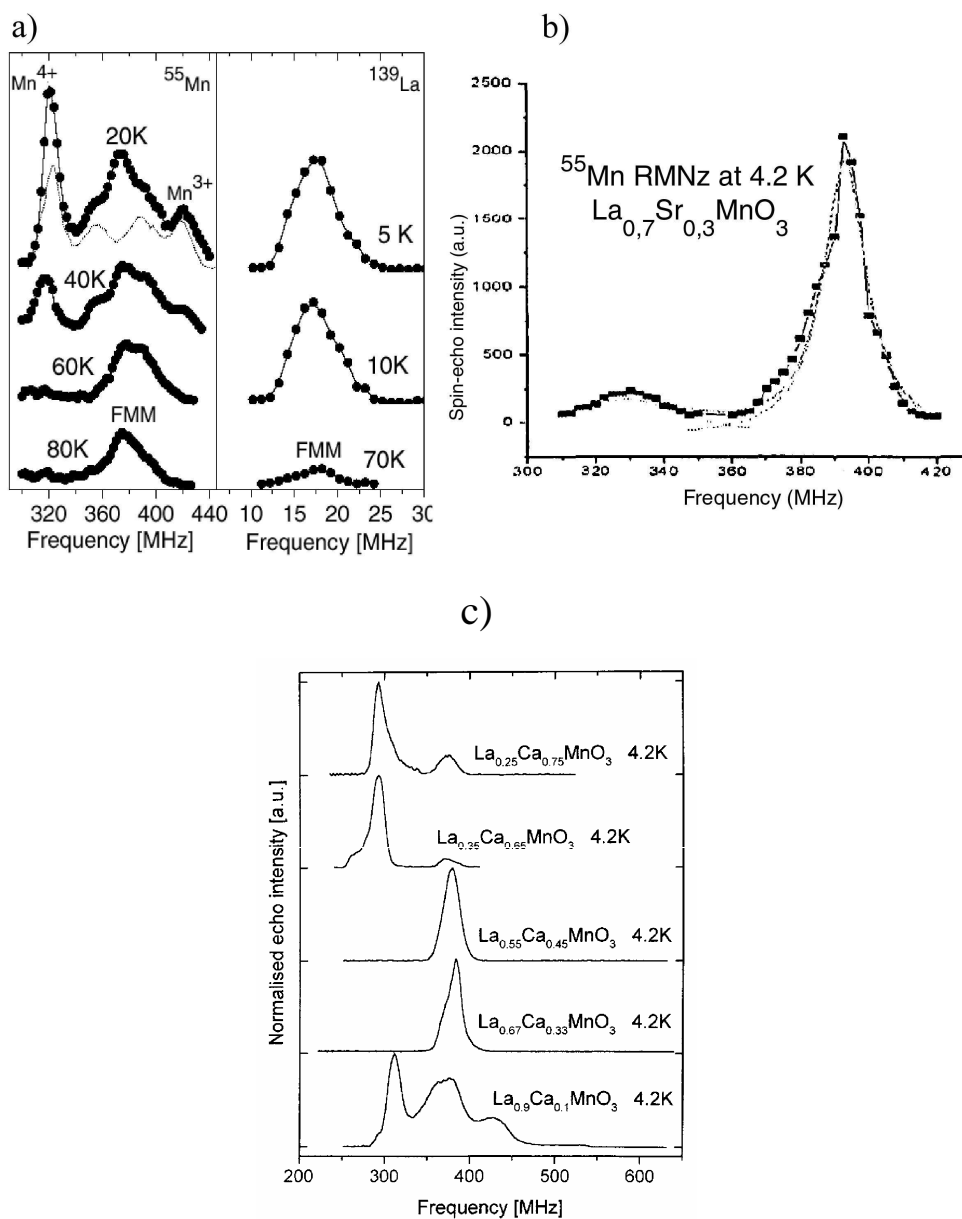


Figura 46- (a) Espectros de ^{55}Mn e ^{139}La de uma manganita monocristalina composta por $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$; (b) Espectro de ^{55}Mn de manganita composta por $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ¹⁰⁸ e (c) Espectro ^{55}Mn de manganitas compostas por $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ para diversos valores de x em 4,2 K.

Outra característica da RMNz é que, enquanto o espectro revela informações sobre as propriedades estáticas ou quase estáticas do sistema, as medidas de relaxação spin-rede refletem as flutuações magnéticas e da rede¹¹¹⁻¹¹³. As flutuações magnéticas dominam a relaxação em sistemas magneticamente ordenados, mas o processo de relaxação em manganitas pode ser dominado por flutuações no GCE, devido às fortes distorções dinâmicas da rede^{111,113}. Sakie et

al.¹¹³ demonstraram que o mecanismo de relaxação spin-rede é predominantemente magnético em manganitas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ no estado paramagnético, o que sugere que medidas de relaxação spin-rede sondam preferencialmente a dinâmica de spin ao invés da dinâmica da rede.

Segundo *Allodi et al.*¹⁰¹, o núcleo de ^{139}La experimenta um campo local efetivo dado por:

$$B_e = \frac{2\pi}{\gamma_{^{139}\text{La}}} g\mu_B \sum_j A_j S_j + \mu_0 H + \mu_0 H_{dip}, \quad (255)$$

em que H é o campo externo, no caso de RMNz o valor deste campo é zero, $\gamma_{^{139}\text{La}} = 6,0145\text{MHz}/T$ é a razão giromagnética do núcleo de ^{139}La e H_{dip} é o campo gerado pelos momentos dipolares dos íons de ^{55}Mn . O somatório se expande sobre todos os momentos $g\mu_B S_j$ dos oito ^{55}Mn vizinhos mais próximos, Figura 47, e o tensor acoplamento hiperfino A_j se reduz a escalares devido à principal contribuição proveniente da superposição dos orbitais do ^{55}Mn com os orbitais O, e destes com os orbitais do ^{139}La ¹⁰¹.

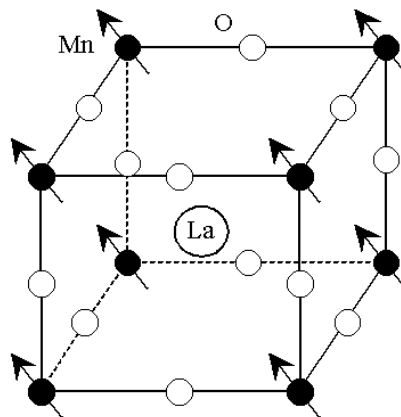


Figura 47- Momentos $g\mu_B S_j$ dos oito ^{55}Mn vizinhos mais próximos do núcleo de ^{139}La .

Os campos dipolares se cancelam no centro de uma estrutura com simetria cúbica e, de acordo com *Allodi et al.*¹⁰¹, a contribuição dipolar para o espectro de pó de uma estrutura cúbica distorcida tem primeiro momento igual à zero, contribuindo desta forma apenas para o alargamento das linhas de ressonância, e não para a frequência média de cada linha. Portanto, o campo no sítio do ^{139}La se reduz à contribuição hiperfina, dada por:

$$B_{hf} = A\langle S \rangle, \quad (256)$$

em que A é a constante de acoplamento hiperfino.

O momento eletrônico dos íons de Mn é acoplado aos núcleos de Mn via interação hiperfina, segundo *Allodi et al.*¹⁰¹ em uma estrutura magneticamente ordenada, o núcleo de ⁵⁵Mn experimenta um campo local dado por:

$${}^{55}B_i = g\mu_B \left(A.S_i + \sum_j B_j S_j \right) + \mu_0 H, \quad (257)$$

em que H é o campo externo. A soma entre parênteses contém as contribuições para o campo hiperfino oriundas do átomo pai (i) e o campo transferido pelos seis vizinhos magnéticos mais próximos (j). $g\mu_B S_{i,j}$ é o valor esperado do momento magnético dos sítios i,j , com $|S_{i,j}|=S(T)$ proporcional ao parâmetro de ordem. Em princípio, o acoplamento hiperfino A é um tensor cuja simetria depende do grupo pontual, enquanto que B_j possui uma natureza escalar. Segundo *Allodi et al.*¹⁰¹ as contribuições dipolares dos vizinhos mais próximos são pelo menos duas ordens de magnitude menores do que a dos campos hiperfinos observados e podem ser negligenciadas na equação (257), uma vez que estes são tidos como campos de desmagnetização.

A equação (257) prediz frequências de ressonância separadas para vizinhos FM e AF devido aos sinais dos campos transferidos dependerem da orientação dos vizinhos. Ela também prediz diferentes frequências na presença de vacâncias dos vizinhos mais próximos, dando lugar às bem conhecidas linhas satélites, que são utilizadas para se determinar as constantes de acoplamento¹⁰¹. Outras separações das linhas do espectro podem resultar da simetria local inferior à cúbica, resultando em quatro acoplamentos hiperfinos transferidos distintos na presença de sítios de Mn não equivalentes. Tudo isto faz com que não exista uma maneira fácil de fazer o assinalamento das linhas, necessitando-se da aplicação de um campo externo para esta finalidade.

Como os núcleos de ⁵⁵Mn e de ¹³⁹La são quadrupolares, eles são sensíveis ao gradiente de campo elétrico da estrutura cristalina, e podem ser utilizados como núcleos sonda na investigação de distorções locais na rede, fornecendo informações sobre as estruturas locais, as transições de

fase e dos elétrons de condução. Alguns trabalhos relatam valores de acoplamento quadrupolar da ordem de $0,7^{70}$ a $3,8^{114,115}$ MHz para o ^{139}La , dependendo da concentração e do tipo de manganita (Sr ou Ca). Como os espectros de RMNz de ^{139}La e ^{55}Mn das manganitas não possuem resolução não é possível determinar o valor do acoplamento a partir do espectro, em alguns casos a estimativa do valor dos acoplamentos é realizada a partir de inferências a partir de medidas de T_1 e T_2 , e das condições de excitação.

Em um trabalho muito interessante de *Sakaie et al.*¹¹³, inferiu-se o valor do acoplamento quadrupolar em manganitas compostas por $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ a partir de simulações dos espectros de RMN dos núcleos de ^{139}La adquiridos na presença de campo externo e na fase paramagnética (292 a 575 K). Os resultados de *Sakaie et al.*¹¹³ mostram que o melhor ajuste dos espectros foram obtidos fazendo-se uma distribuição de GCE Gaussiana com 15% de largura e um alargamento magnético. Esta distribuição substancial indica que as distorções do GCE nas vizinhanças dos diferentes sítios de ^{139}La variam significativamente.

Outra técnica que pode fornecer informações sobre o acoplamento quadrupolar é a Correlação Angular Perturbada γ - γ (CAP)^{116,117}, porém esta técnica necessita da inclusão de um núcleo radioativo como sonda, e, mesmo em pequenas concentrações, ele pode distorcer o GCE.

Como mostrado no Capítulo 3 desta Tese, em alguns experimentos do tipo spin eco em RMN pulsada e EPR, a intensidade do eco apresenta um comportamento oscilatório em função de τ (intervalo de tempo entre os dois pulsos) causado pelo acoplamento quadrupolar⁸. Esta técnica é muito empregada em RMNz para se determinar o valor do acoplamento quadrupolar, como mostrado nos Capítulos 3 e 4. Porém não se encontrou nenhum trabalho na literatura referente a medidas de oscilação quadrupolar nos sítios de ^{139}La ou de ^{55}Mn nas manganitas.

7 Resultados experimentais das Manganitas

7.1 Objetivos e resultados.

Os principais objetivos desta parte deste trabalho de doutorado foram:

- Primeiramente obter e fazer uma comparação entre os espectros de RMNz na fase FMM dos núcleos de ^{55}Mn e ^{139}La de três tipos de manganitas compostas por $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,7}(\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})_{0,3}\text{MnO}_3$. Utilizaram-se estes três tipos de manganitas porque as manganitas de Sr possuem um fraco acoplamento de spin com a rede, enquanto que nas manganitas de Ca este acoplamento é muito mais intenso⁸⁵. As amostras foram preparadas através do método sol gel e caracterizadas por difração de raios-x, no grupo do Prof. Dr. Renato F. Jardim do IFUSP.
- Medir o acoplamento quadrupolar das amostras de manganitas, nos vários máximos apresentados nos espectros de RMNz, de forma a obter informações sobre a distribuição de GCE e conseqüentemente sobre a estrutura cristalina e a densidade de cargas (elétrons de condução) das manganitas na fase FMM.

Para isso foram realizados os seguintes passos:

- 1- Aquisição dos espectros de RMN em campo zero de ^{139}La e ^{55}Mn na temperatura de 4,2 K.
- 2- Medidas dos valores do acoplamento quadrupolar nos sítios do ^{139}La e do ^{55}Mn , utilizando o método das oscilações quadrupolares.

7.2 Espectros de RMNz de ^{139}La e ^{55}Mn de manganitas de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO), $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LCMO) e $\text{La}_{0,7}(\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})_{0,3}\text{MnO}_3$ (LCSMO) sintetizadas pelo método sol gel.

Todos os espectros foram adquiridos em um espectrômetro comercial marca TECMAG modelo DISCOVERY, o amplificador de potência utilizado foi da empresa Mini-Circuits modelo TIA-1000-1R8. A única modificação feita no espectrômetro foi a substituição do cabo de $\lambda/4$ por uma ligação direta, isto é, sem proteção do pré-amplificador. Isto foi possível devido à baixa potência necessária para se fazer a excitação dos spins devido ao fator de amplificação, típico em RMN em sistemas magneticamente ordenados.

A sonda utilizada é formada por: uma bobina com diâmetro de 5 mm e constituída por 14 voltas de fio de cobre de 1 mm de diâmetro, sem sintonia, com terminação em 50 ohms e sem cabo de $\lambda/4$ para proteger o pré-amplificador, devido as baixas potências utilizadas.

A sequência de pulsos utilizada foi a Eco de *Hahn*¹⁴, a largura dos pulsos (1 e 2) foi de 1 μs , o tempo ao eco foi de 20 μs , o tempo de repetição foi de 500 ms para o ^{55}Mn e 800 ms para o ^{139}La (os tempos foram longos para se evitar a formação de ecos devido aos efeitos de T_1), e foram feitas 512 médias para cada ponto. Os espectros foram obtidos variando-se a frequência e graficando-se o módulo da integral do sinal da parte real e imaginária de cada eco gerado em cada passo de frequência. Foram utilizados passos de frequência de 312,5 kHz. Como os espectros de ^{55}Mn varreram uma faixa muito grande de frequências (~150 MHz) foi aplicado uma normalização pelo quadrado da frequência, para diminuir os efeitos de sensibilidade em função da frequência.

A Figura 48 (a) mostra os espectros de RMNz de ^{139}La originados a partir dos primeiros e dos segundos ecos das amostras estudadas. Os espectros foram adquiridos utilizando a sequência eco de *Hahn*¹⁴ em função da frequência, os espectros originados a partir dos segundos ecos foram cortados devido à baixa relação sinal ruído. Observa-se nas Figuras 48 (a), (b) e (c) que os espectros originados pelos segundos ecos apresentam um máximo muito mais estreito do que os espectros originados pelos primeiros ecos, segundo a teoria desenvolvida no terceiro Capítulo desta Tese, a presença de dois ecos se deve ao acoplamento quadrupolar e, neste caso, mostra que existem regiões cristalinas com inomogeneidades diferentes de campo magnético e de

acoplamento quadrupolar. Pode ser que os ecos originados a partir dos segundos ecos tenham a sua origem nos domínios.

Como mostrado no Capítulo três, os espectros originados pelos segundos ecos procedem de regiões em que a homogeneidade de acoplamento quadrupolar é menor, enquanto que os espectros formados pelos primeiros ecos podem ser formados por ecos que procedem de regiões com homogeneidade magnética e quadrupolar.

Na Figura 48 (f) observa-se que os espectros originados pelos segundos ecos das manganitas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ possuem o mesmo valor para a frequência principal e larguras de linha diferentes, isto pode ser um indicativo de que eles foram originados por regiões cristalinas semelhantes existentes em ambas as manganitas, isto é, nos domínios.

Nota-se também que a mistura de Ca e Sr alterou sensivelmente esta região, uma vez que ocorreu um deslocamento para a região de mais baixa frequência.

A Figura 48 (d) mostra todos os espectros originados pelos primeiros ecos, nota-se que há um deslocamento de $\sim 1\text{MHz}$ entre os picos principais das manganitas de LSMO e LCMO, e que o espectro da LCSMO pode ser formada pela soma das contribuições dos dois espectros LSMO e LCMO, Figura 48 (e), este fato indica que a LCSMO pode ser formada pelas LCMO e LSMO separadas, no entanto os experimentos de oscilação quadrupolar forneceram evidências de que existe uma forte interação na região FMM nesta manganita. Na região que origina os segundos ecos ocorreu um deslocamento significativo na frequência do espectro. A comparação entre os espectros de ^{139}La LCMO e LSMO via primeiros ecos, mostra que o espectro LCMO é muito mais largo se estendendo de 11 a 45 MHz enquanto que o espectro LSMO vai de 12,5 a 27,5 MHz. Este alargamento pode ser um indicativo da maior inhomogeneidade magnética da manganita de cálcio em relação à manganita de estrôncio, e/ou é um efeito do maior acoplamento de spin com a rede apresentado pela manganita LCMO.

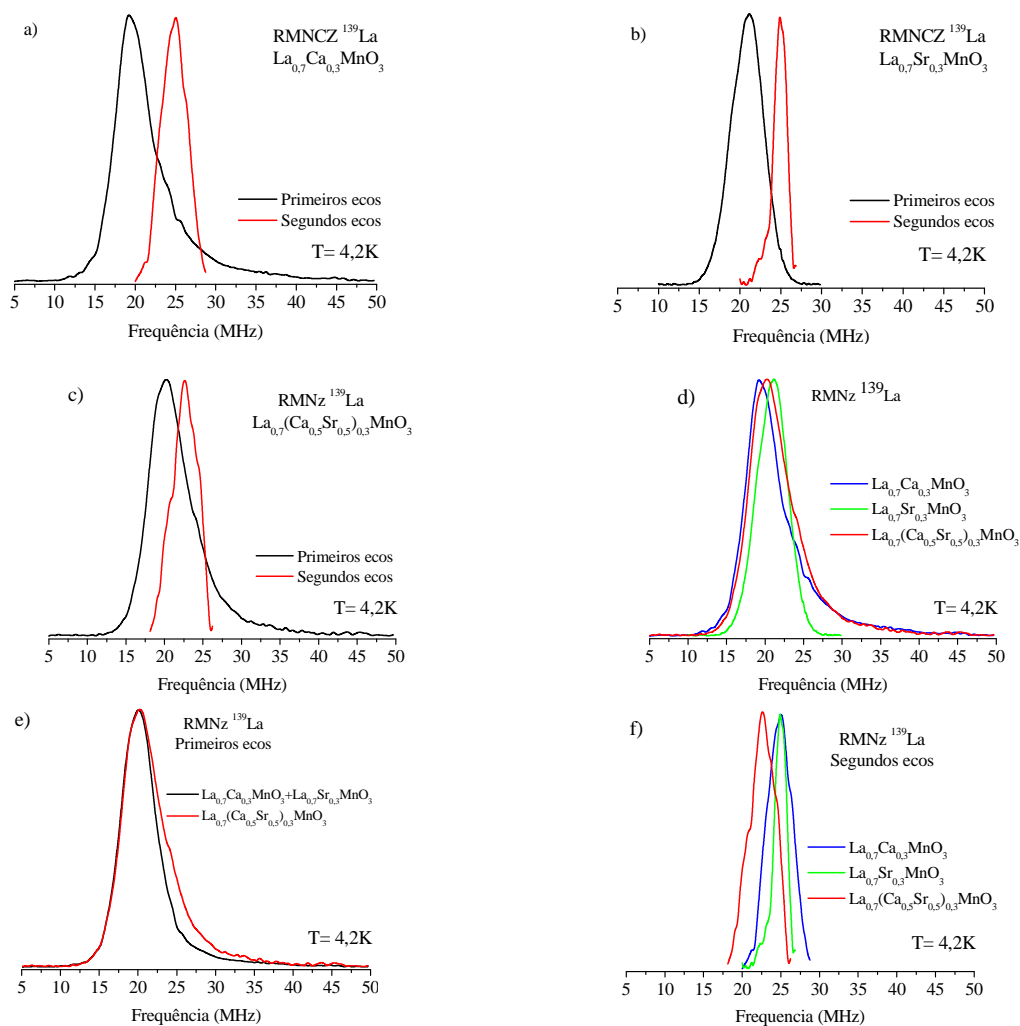


Figura 48- Espectros de RMNZ de ^{139}La originados a partir dos primeiros e dos segundos ecos, (a) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ primeiros ecos (preto), segundos ecos (vermelho); (b) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ primeiros ecos (preto) segundos ecos (vermelho); (c) $\text{La}_{0.7}(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.3}\text{MnO}_3$ primeiros ecos (preto) segundos ecos (vermelho); (d) espectros formados pelos primeiros ecos $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (azul), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (verde) e $\text{La}_{0.7}(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.3}\text{MnO}_3$ (azul); (e) espectros primeiros ecos, soma dos espectros de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (preto) e $\text{La}_{0.7}(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.3}\text{MnO}_3$ (vermelho).

O espectro de ^{139}La da amostra LCSMO apresenta praticamente o mesmo alargamento, causado pela inclusão do Ca no sistema, o que indica que o Ca no sistema tende a formar várias regiões magnéticas que podem ser metálicas ou isolantes, ou é o efeito do maior acoplamento de spin com a rede. A Figura 48 (e) mostra a soma dos espectros de ^{139}La da amostra LSMO com o espectro da amostra LCMO. Esta soma é semelhante ao espectro de ^{139}La da amostra LCSMO, e indica que a interação química entre as duas espécies de dopantes não ocorre ou é muito pequena, levando a formação de dois tipos de manganitas diferentes na mesma amostra. Porém não é

possível inferir a partir do espectro como é a interação entre as duas manganitas nas regiões de interface. Nota-se a partir dos espectros de ^{55}Mn e ^{139}La que as manganitas contendo Ca são mais inhomogêneas e apresentam propriedades físicas diferentes das manganitas a base de Sr.

Segundo *Kapusta et al.*⁹⁹ a linha central do espectro de ^{139}La possui um fator de amplificação do campo de RF tão grande quando a linha principal do ^{55}Mn no estado FMM, concluindo que o sinal de RMNz do ^{139}La é originado nas regiões FMM. O campo hiperfino no sítio do ^{139}La é produzido pelos spins dos íons de Mn vizinhos, e é transferido dos íons de Mn através dos oxigênios. As contribuições dos spins para o campo hiperfino no sítio do La na fase AF se cancelam, por isso não é possível detectar o sinal do ^{139}La nesta fase.

A Figura 49 mostra os espectros de RMNz de ^{55}Mn originados a partir dos FIDs (vermelho), dos primeiros (preto), dos segundos (verde) e dos terceiros (azul) ecos das amostras LCMO (a), LSMO (b) e LCSMO (c). Os espectros foram adquiridos utilizando a sequência eco de *Hahn*¹⁴ em função da frequência, devido à largura dos espectros (~150 MHz) a intensidade dos espectros foi corrigida pelo quadrado da frequência, os espectros originados a partir dos segundo ecos foram truncados devido à baixa relação sinal ruído.

Comparando-se a Figura 49 (a) com a Figura 41 (c), nota-se que o espectro de ^{55}Mn da amostra LCMO apresentou um máximo referente a fase FMM em torno de ~395 MHz como a amostra com a mesma composição da Figura 46 (c), porém aparecem máximos adicionais em 325, 360 e 380 MHz, isto pode ser um indicativo de que existem várias fases nesta manganita, o que mostra que a RMNz é uma excelente ferramenta para caracterização do estado magnético de materiais que apresentam ordenamento magnético.

Segundo a literatura o máximo em 325 MHz deve-se ao Mn^{4+} e é mais um indicativo de que existem regiões FMI ($x < 0,2$) nesta manganita. Esta hipótese é reforçada pela forma de linha do espectro de ^{139}La desta mesma manganita, o alargamento deste espectro é semelhante ao alargamento dos espectros de ^{139}La ($x = 0,25, 0,20$ e $0,175$) reportados por *Belesi et al.*¹⁰⁵. Outra evidência é encontrada no trabalho de *Papavassiliou et al.*¹⁰⁰, neste trabalho eles observaram, para um composto $\text{LCMO}_{\delta \neq 0}$ com oxigênio não-estequiométrico e $x < 0,2$, um máximo extra no espectro de ^{139}La , com frequência em torno de ~30 MHz em baixa temperatura, segundo os autores este pico não aparece ou é drasticamente reduzido ao aumentar-se a temperatura ou a concentração, e pode ser negligenciado para $x > 0,2$.

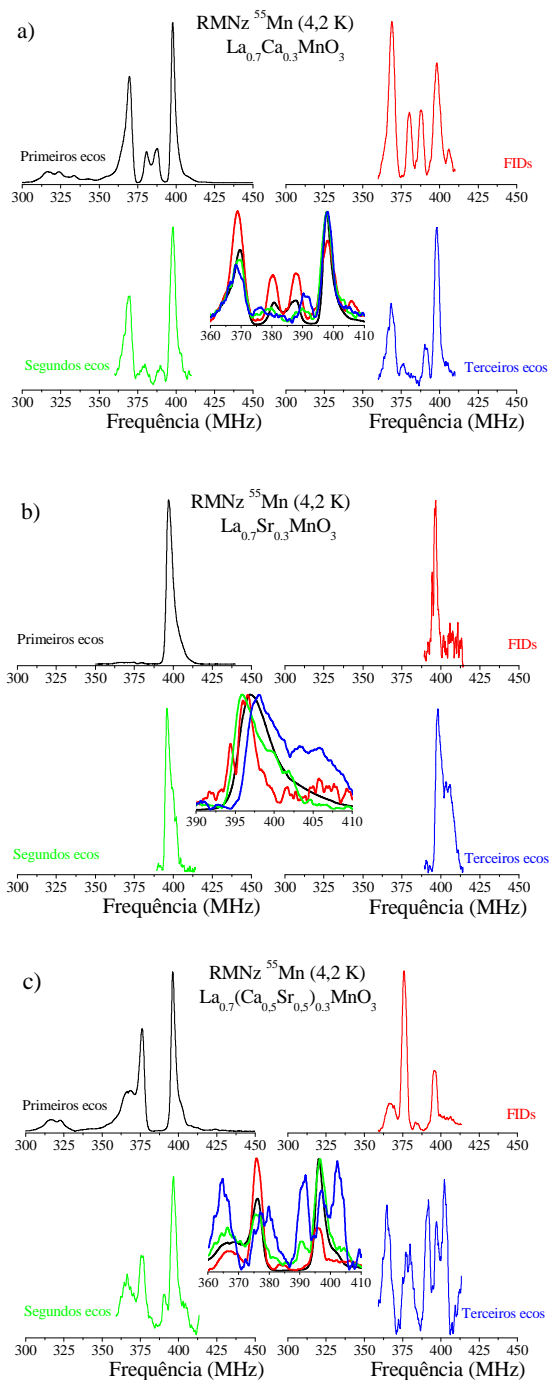


Figura 49- Espectros de RMNz de ^{55}Mn originados a partir dos primeiros ecos (preto), segundos ecos (verde) terceiros ecos (azul) e dos FIDs (vermelho). (a) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$; (b) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$; (c) $\text{La}_{0.7}(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.3}\text{MnO}_3$.

*Papavassiliou et al.*¹⁰⁰ também observaram máximos de frequência na região de 380-390 MHz, na manganita com $x < 0,2$.

Baseados em resultados de difração de raios-x e de espalhamento de nêutrons, eles descartaram a hipótese de atribuir este máximo a variação do estado de cargas do ^{55}Mn , ou qualquer tipo de mudança na geometria da célula unitária, e atribuíram-no a uma polarização extra nos sítios de oxigênio, esta condição aparece em compostos com deficiência de cátions¹⁰⁰.

Observa-se na Figura 49 (a) que, na região de 350~410 MHz, os espectros originados pelos diferentes ecos e pelos FIDs têm a sua origem praticamente nas mesmas regiões, o fato de encontrarmos ecos pares indica que nestas regiões a distribuição de acoplamento quadrupolar deve ser pequena.

Comparando-se a Figura 49 (b) com a Figura 46 (b), nota-se que o espectro de ^{55}Mn da amostra LSMO apresentou um máximo referente à fase FMM em torno de ~395 MHz como a amostra com a mesma composição da figura 46 (b), o que demonstra que na LSMO existe uma fase apenas.

Porém como se pode observar na Figura 49 (b), os espectros originados pelos diferentes ecos e pelo FIDs apresentam pequenas diferenças, o que demonstra que existem pequenas contribuições para o espectro que se originam em regiões diferentes.

A Figura 49 (c) apresenta os espectros de ^{55}Mn para a LCSMO, nota-se que a inclusão do Ca causou o mesmo efeito que na LCMO, porém com pequenas alterações.

A Figura 50 mostra os espectros de ^{55}Mn , obtidos a partir dos primeiros ecos, de todas as três amostras, nota-se que ocorreram pequenos deslocamentos na frequência do máximo principal (~1MHz) em torno de ~400 MHz em função do tipo de dopante, mostrando que ocorre alguma mudança devido a pressão química, nota-se que neste caso a soma dos espectros LCMO e LSMO não reproduz o espectro LCSMO.

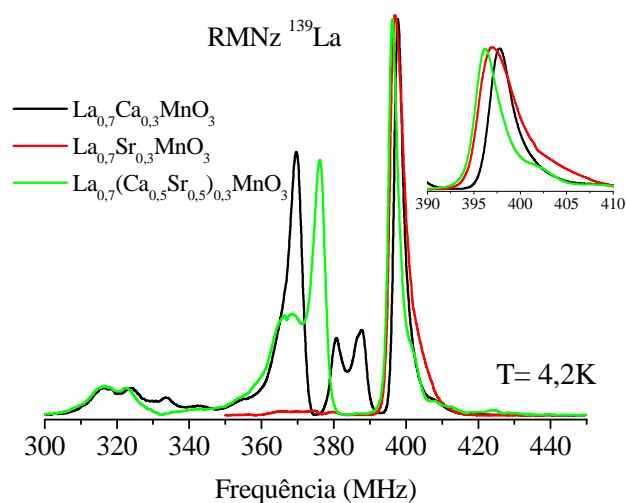


Figura 50- Espectros de ^{55}Mn , obtidos a partir do primeiro eco, LCMO (preto), LSMO (vermelho) e LCSMO (verde), a figura inserida mostra os pequenos deslocamentos na frequência (~ 1 MHz) do pico principal em torno de ~ 400 MHz em função do tipo de dopante.

A Figura 51 mostra os espectros de ^{139}La e ^{55}Mn das amostras de LCMO e LSMO, os eixos de frequência dos espectros de ^{139}La foram invertidos para melhor visualização. Nota-se que os espectros de ^{139}La e ^{55}Mn da amostra LCMO são mais largos (10-50 e 360-410 MHz, respectivamente) do que os espectros da amostra de LSMO (10-30 e 390-410 MHz, respectivamente). Observando os espectros da LCMO tem-se a impressão de que a região de mais alta frequência do espectro de ^{139}La (acima de 22 MHz) é originada pelos campos hiperfinos transferidos pelos íons de manganês que originaram os sinais em frequência mais baixa no espectro de ^{55}Mn (360-395 MHz). Os espectros da amostra LSMO também fornecem margem para esta interpretação. Como o campo transferido do ^{55}Mn para o ^{139}La é promediado pelos oxigênios, esta pode ser mais uma evidência da polarização dos spins dos oxigênios como sugerido por Papavassiliou et al., os campos gerados na fase FMI são transferidos com mais eficiência do que os campos transferidos na região FMM.

A Figura 51 (c) mostra que a transferência de campo hiperfino do ^{55}Mn na região FMM da LCMO é menos eficiente do que a transferência da LSMO nota-se isto pelos deslocamentos nas frequências do ^{55}Mn e do ^{139}La . O sinal do máximo principal do ^{55}Mn possui frequência mais alta na amostra LCMO do que na LSMO, indicando que o campo hiperfino na região FMM da LCMO é maior do que na LSMO, porém esta condição se inverte nos máximos principais do espectro de ^{139}La .

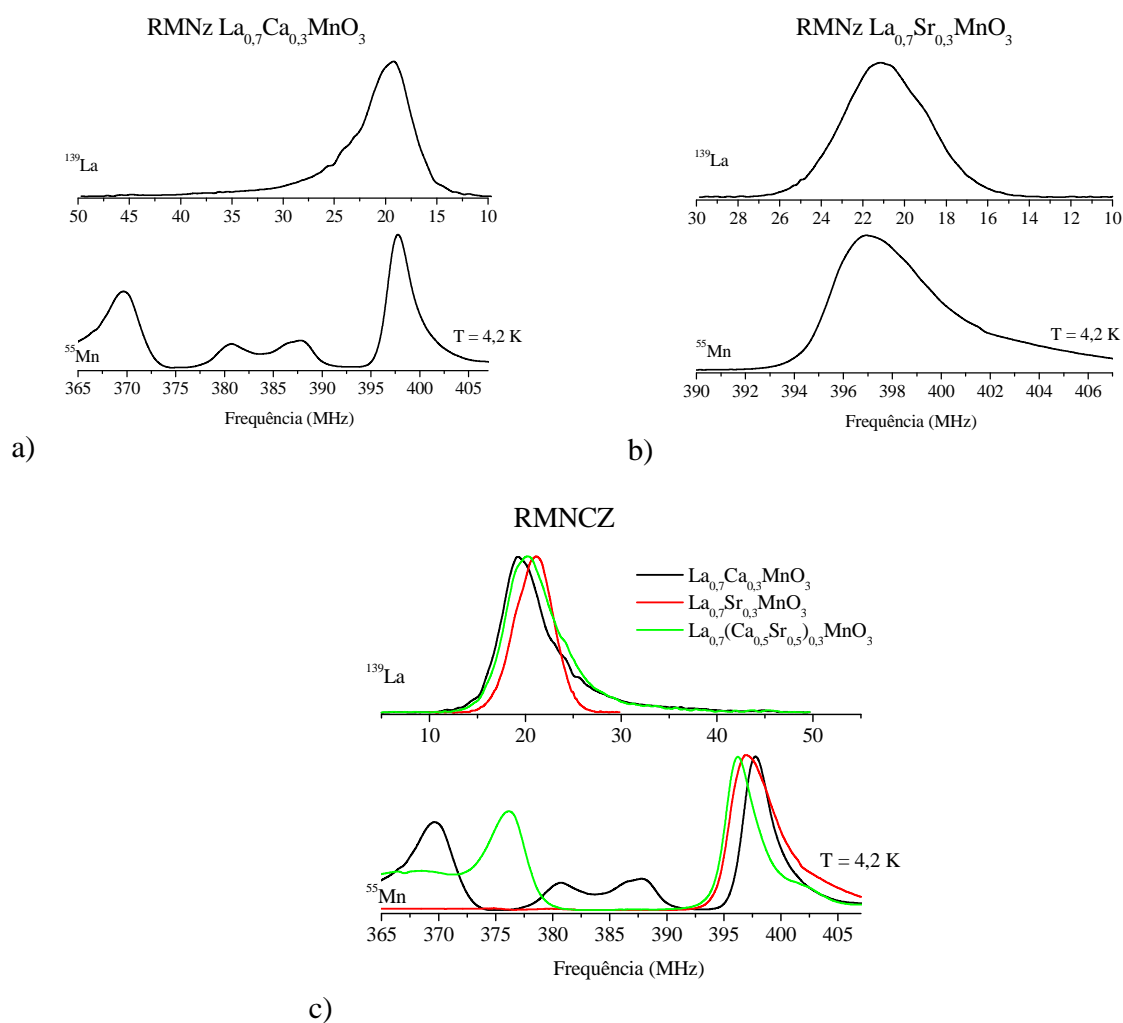


Figura 51- Espectros de ^{139}La e ^{55}Mn das manganitas LCMO, LSMO e LCSMO na região FM. a) LCMO, b) LSMO e c) LCMO, LSMO e LCSMO.

7.3 Oscilações quadrupolares dos núcleos de ^{139}La e ^{55}Mn de manganitas de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,7}(\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})_{0,3}\text{MnO}_3$ sintetizadas pelo método sol gel

Esta seção traz os resultados obtidos utilizando a técnica das oscilações quadrupolares. Devido às diferenças marcantes entre os espectros das amostras LCMO e LSMO e LCSMO para se verificar como são e qual é a influencia das vizinhanças cristalográficas dos íons de ^{55}Mn e de ^{139}La sobre as oscilações quadrupolares, mediu-se o acoplamento quadrupolar em cada um dos máximos, e em uma região em torno dos máximos principais.

Apesar da técnica de oscilação quadrupolar ser muito conhecida e empregada no estudo de materiais com ordenamento magnético, não há registros na literatura sobre medidas das oscilações quadrupolares nos sítios do ^{139}La e do ^{55}Mn nas manganitas.

As oscilações medidas neste trabalho exigiram muito esforço e a realização de várias tentativas até se encontrar as melhores condições de excitação e recepção de forma a se obter resultados satisfatórios.

Os experimentos de oscilações quadrupolares também foram realizados no espectrômetro TecMag com o mesmo amplificador e a mesma bobina, também foi utilizada a sequência de pulsos de Eco de Hahn¹⁴, a largura dos pulsos (1 e 2) foi de 1 μs , o tempo ao eco inicial foi de 2 μs , o tempo de repetição foi de 300 ms, e foram feitas 512 médias para cada ponto. Neste experimento manteve-se a frequência constante e variou-se o tempo ao eco em passos de 100 ns. Foi graficada a intensidade da integral da parte real e imaginária do eco para cada ponto adquirido, depois foi subtraído o decaimento e feito a transformada de Fourier complexa para se obter o valor do acoplamento. Não foi possível fazer o ajuste do decaimento utilizando as seguintes funções: exponencial, multi-exponencial e *stretch exponential*. O melhor ajuste foi feito com uma função Lorentziana, isto é um indicativo de que existe uma distribuição de acoplamentos quadrupolares e/ou magnéticos o que faz com que o mecanismo de relaxação por T_2 seja muito complexo nestes materiais.

A Figura 52 mostra a intensidade da integral da parte real do eco em função do tempo ao eco, para a frequência de 397,0 MHz da manganita LCMO. Pode-se observar que as oscilações possuem uma intensidade muito pequena, quando comparado com as oscilações quadrupolares do

^{27}Al na amostra de GdAl_2 . Como mostrado no capítulo três, nos casos em que existe uma inhomogeneidade muito grande de acoplamento quadrupolar as oscilações quadrupolares não se manifestam, no experimento de oscilação quadrupolar, talvez por isso o sinal observado apresente esta intensidade tão baixa.

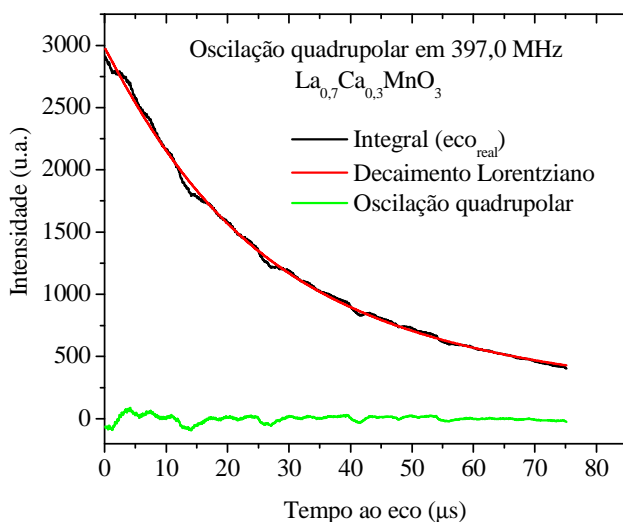


Figura 52- Intensidade da integral da parte real do eco em função do tempo ao eco, para a frequência de 397,0 MHz da manganita LCMO (preto), decaimento Lorentziano (vermelho) e oscilações quadrupolares resultantes da subtração do decaimento (verde).

7.4 Oscilações quadrupolares dos núcleos de ^{139}La e ^{55}Mn nas manganitas LCMO

A Figura 53 apresenta as oscilações quadrupolares adquiridas nas frequências de 17,8; 19,4 e 21,6 MHz (coluna esquerda), e a Transformada de Fourier das mesmas (coluna direita) com os valores do acoplamento quadrupolar. Estas oscilações são referentes aos sítios de ^{139}La da manganita LCMO.

A Figura 54 apresenta as oscilações quadrupolares adquiridas nas frequências de 368,3; 370,0; 381,7; e 387,8 MHz (coluna esquerda), e a Transformada de Fourier das mesmas (coluna direita) com os valores do acoplamento quadrupolar. Estas oscilações são referentes aos sítios de ^{55}Mn da manganita LCMO, que emitem sinal fora da região FMM.

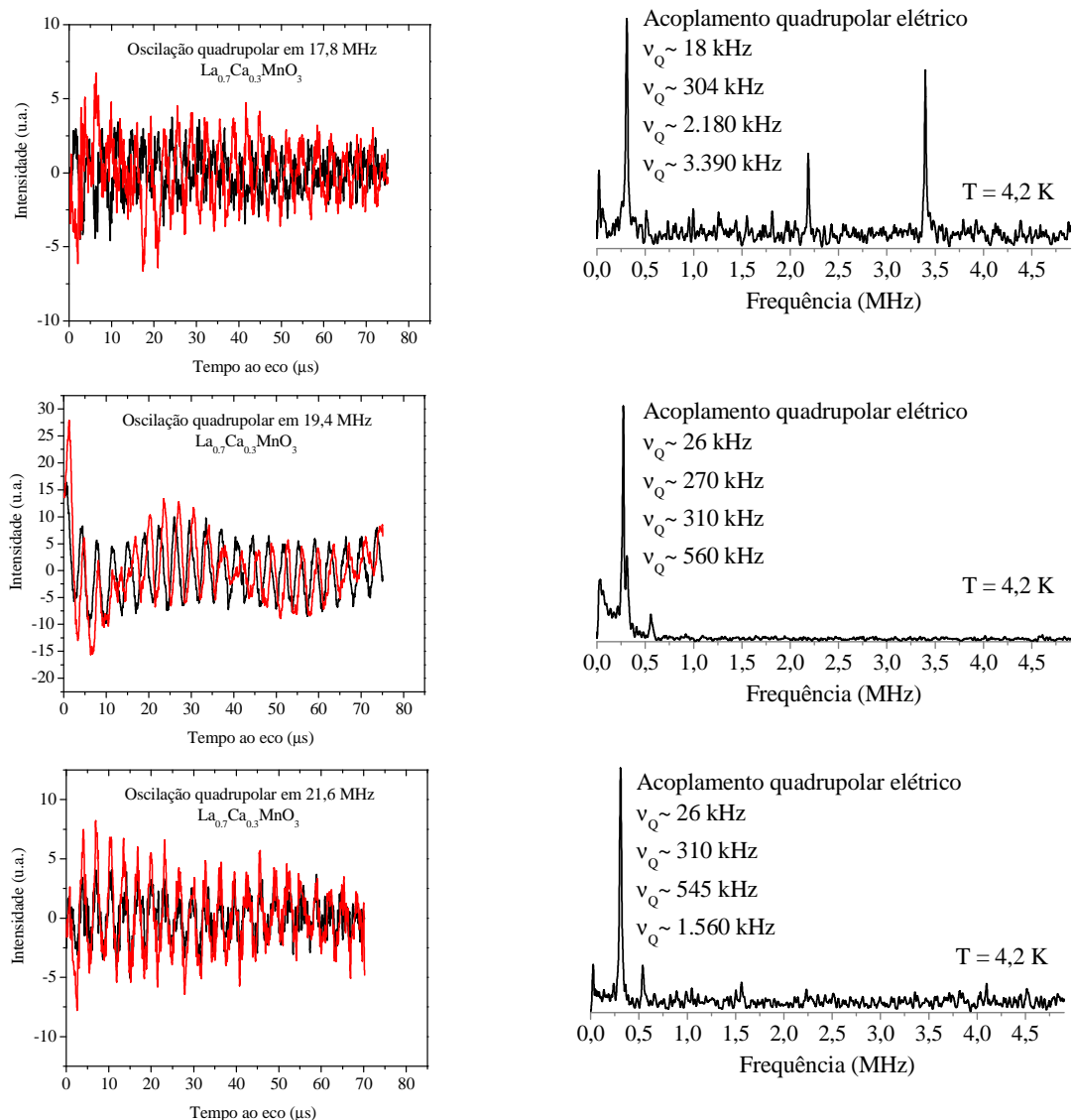


Figura 53- Oscilações quadrupolares adquiridas nas frequências de 17,8; 19,4 e 21,6 MHz, referentes aos sítios de ^{139}La da manganita LCMO. A coluna da direita mostra as oscilações quadrupolares, parte real do eco (preto), parte imaginária do eco (vermelho), a coluna da direita mostra a Transformada de Fourier e os valores dos principais acoplamentos.

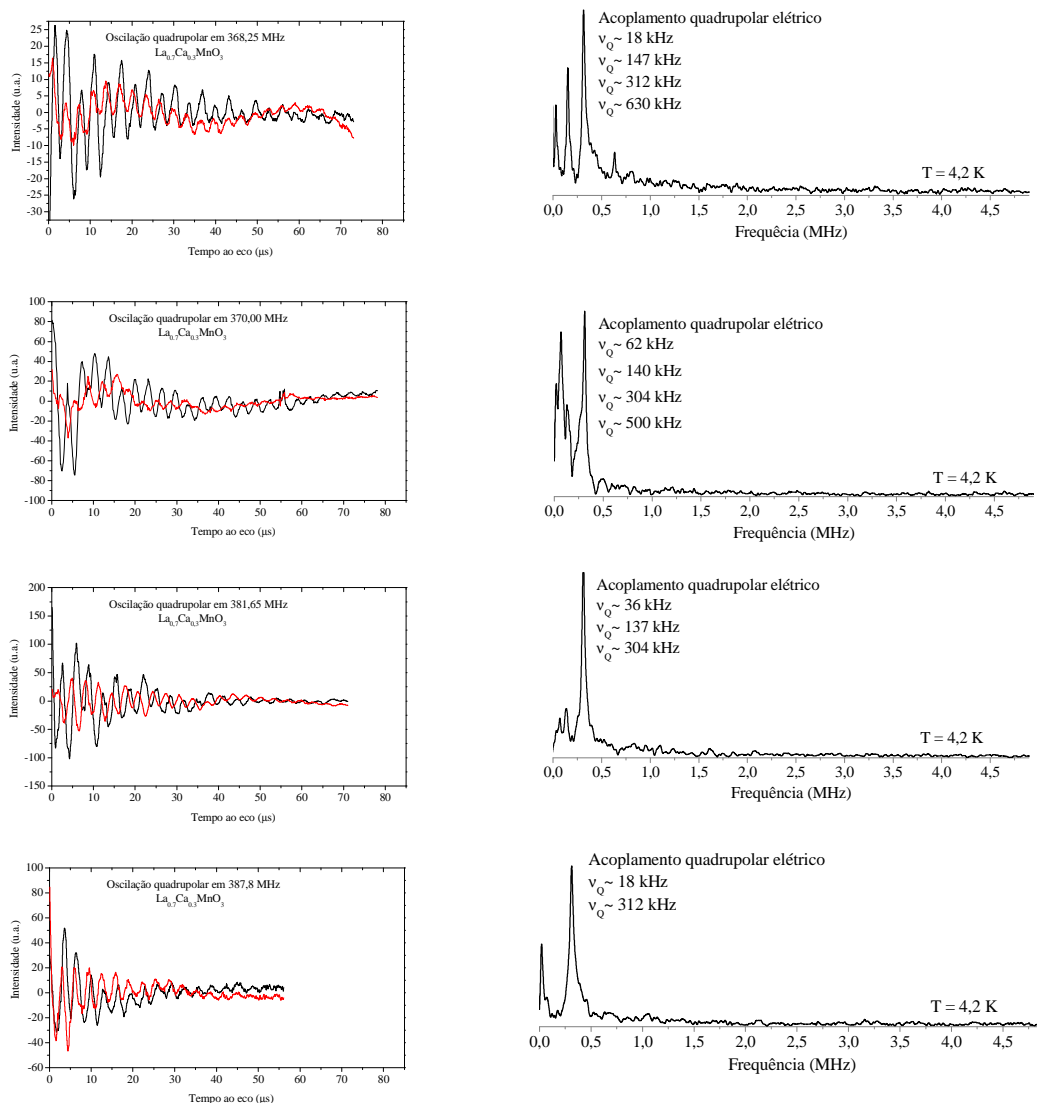


Figura 54— Oscilações quadrupolares adquiridas nas frequências de 368,3; 370,0; 381,7; e 387,8 MHz, referentes aos sítios de ^{55}Mn da manganita LCMO. A coluna da direita mostra as oscilações quadrupolares, parte real do eco (preto), parte imaginária do eco (vermelho), a coluna da direita mostra a Transformada de Fourier e os valores dos principais acoplamentos. Estas oscilações são referentes aos sítios de ^{55}Mn , que emitem sinal fora da região classificada como FMM.

A Figura 55 apresenta as oscilações quadrupolares adquiridas nas frequências de 396,3; 397,0; 398,3; 399,3; e 402,5 (coluna esquerda), e a Transformada de Fourier das mesmas (coluna direita) com os valores do acoplamento quadrupolar. Estas oscilações são referentes aos sítios de ^{55}Mn da manganita LCMO, que emitem sinal na região classificada como FMM.

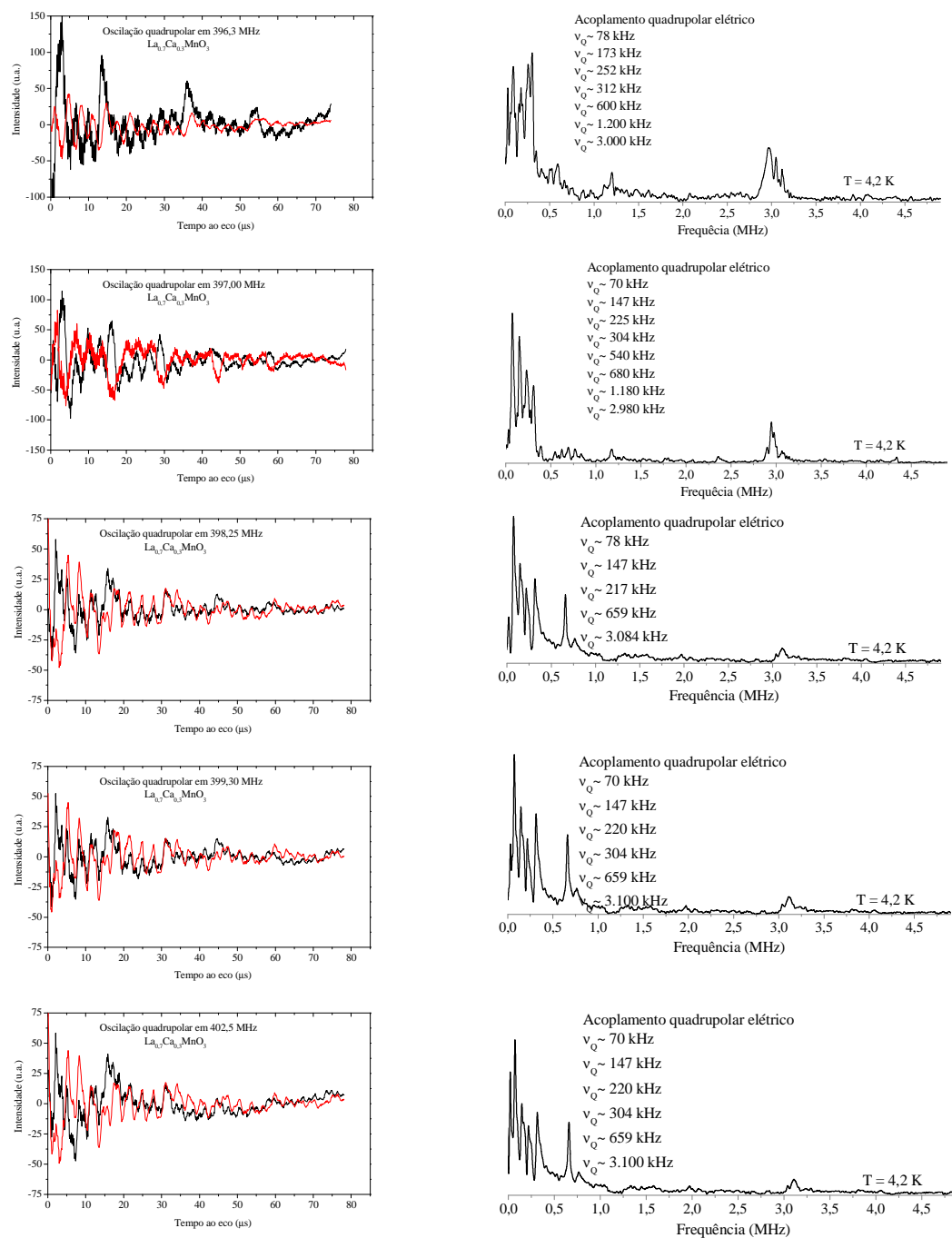


Figura 55- Oscilações quadrupolares adquiridas nas frequências de 396,3; 397,0; 398,3; 399,3; e 402,5 MHz, referentes aos sítios de ^{55}Mn da manganita LCMO. A coluna da direita mostra as oscilações quadrupolares, parte real do eco (preto), parte imaginária do eco (vermelho), a coluna da direita mostra a Transformada de Fourier e os valores dos principais acoplamentos. Estas oscilações são referentes aos sítios de ^{55}Mn , que emitem sinal na região classificada como FMM.

Observa-se, na Figura 53, que na frequência de 17,8 MHz existem vários valores de acoplamentos quadrupolar com intensidades semelhantes, evidenciando-se os valores de 304,

2.180 e 3.390 kHz. Por outro lado, nas outras duas frequências (19,4 e 21,6 MHz) evidencia-se apenas uma frequência em torno de ~304 kHz.

As oscilações quadrupolares dos íons de ^{55}Mn , na região FMM (395-405 MHz), apresentam duas regiões bem definidas, uma com vários valores de acoplamento quadrupolar na faixa de ~10 a 1.200 kHz e outra na faixa de ~2.750 a 3.250 kHz. O número de acoplamentos quadrupolares e as suas intensidades alteram em função da frequência. Os vários valores de acoplamento quadrupolar nas duas regiões e principalmente em torno de ~3.000 kHz podem ser devido a duas causas. Ou ocorre uma mudança significativa na rede cristalina, podendo ser uma evidência do efeito *Jahn-Teller*⁸⁴ sobre a estrutura cristalina, efeito este que cria os elétrons deslocalizados, que por sua vez são os responsáveis pela condutividade elétrica do material. Ou pode ser que exista uma variação entre o ângulo de fácil magnetização e o campo do íon de Mn, assim como no caso do GdAl_2 em que os vários valores de acoplamento quadrupolar no máximo em torno de 62,1 MHz são devidos à variação do ângulo entre o campo magnético do íon de Gd e o eixo de fácil magnetização no sítio do ^{27}Al .

As oscilações quadrupolares dos íons de ^{55}Mn , na região fora da região FMM (360-390 MHz) Figura 54, apresentam vários valores de acoplamento quadrupolar na faixa de 10-800 kHz, com três valores mais evidenciados (~18 , ~147, ~310 e kHz). Porém não aparecem os valores de acoplamento quadrupolar, com intensidade significativa, em frequências mais altas (~600 a 3.000 kHz). Isto pode indicar que esta região é formada por regiões diferentes da região FMM, possivelmente esta região seja FMI, e que a distribuição de acoplamento quadrupolar em torno de 3.000 kHz é um indício de que a condição cristalina (ou de campo magnético) responsável por esta distribuição é necessária para que ocorra o FMM.

Comparando-se os valores das oscilações quadrupolares do ^{139}La e do ^{55}Mn , nota-se que as oscilações quadrupolares referentes à frequência de 17,8 MHz apresentam vários valores de acoplamento quadrupolar assim como a região FMM do ^{55}Mn , isto pode ser um indicativo de que o sinal de RMN na frequência de 17,8 MHz (^{139}La) são gerados da mesma região de onde se originam os sinais de RMN na frequência de 395-405 MHz (^{55}Mn), isto é, da região FMM. Por outro lado as oscilações quadrupolares das outras duas frequências do ^{139}La apresentam apenas dois valores de acoplamento quadrupolar bem definidos, assim como a região do ^{55}Mn que está fora da fase classificada como FMM.

Estas observações corroboram com a suposição, feita anteriormente, de que a região do espectro de ^{139}La da amostra LCMO de frequência acima de 18 MHz, tem a sua origem na mesma região responsável pelos sinais de frequência abaixo de 390 MHz no espectro de ^{55}Mn .

7.5 Oscilações quadrupolares dos núcleos de ^{139}La e ^{55}Mn nas manganitas LSMO

A Figura 56 apresenta as oscilações quadrupolares adquiridas nas frequências de 19,20; 21,10 e 23,20 MHz (coluna esquerda), e a Transformada de Fourier das mesmas (coluna direita) com os valores do acoplamento quadrupolar. Estas oscilações são referentes aos sítios de ^{139}La da manganita LSMO.

A Figura 57 apresenta as oscilações quadrupolares adquiridas nas frequências de 394,75; 396,75; 397,5; 400,75 e 404,50 MHz (coluna esquerda), e a Transformada de Fourier das mesmas (coluna direita) com os valores do acoplamento quadrupolar. Estas oscilações são referentes aos sítios de ^{55}Mn da manganita LSMO, que emitem sinal na região classificada como FMM.

As oscilações quadrupolares dos íons de ^{139}La da Figura 56, apresentam vários valores de acoplamento quadrupolar. Comparando-se as oscilações quadrupolares dos íons de ^{139}La da amostra LSMO (Figura 56) com as oscilações quadrupolares da amostra LCMO (Figura 53, frequência 17,8 MHz), observa-se que as oscilações quadrupolares da amostra LSMO apresentam vários valores de acoplamento quadrupolar. O fato de todas as três frequências observadas apresentarem vários valores de acoplamento quadrupolar, corrobora com a idéia de que os espectros de RMNz de ^{139}La da manganita LSMO são todos originados em regiões FMM, como mostra os espectros de ^{55}Mn e de ^{139}La de ambas as amostras.

O fato de ter aparecido frequências da ordem de 1.000 a 3.000 kHz, também fornece subsídio para a idéia de que todos os sinais de RMN da manganita LSMO são originados na fase FMM.

As oscilações quadrupolares dos íons de ^{55}Mn , na região FMM (394-405 MHz), apresentam duas regiões bem definidas, uma com valores de acoplamento quadrupolar na faixa de ~250 a 600 kHz e outra na faixa de ~1.750 a 2.250 kHz.

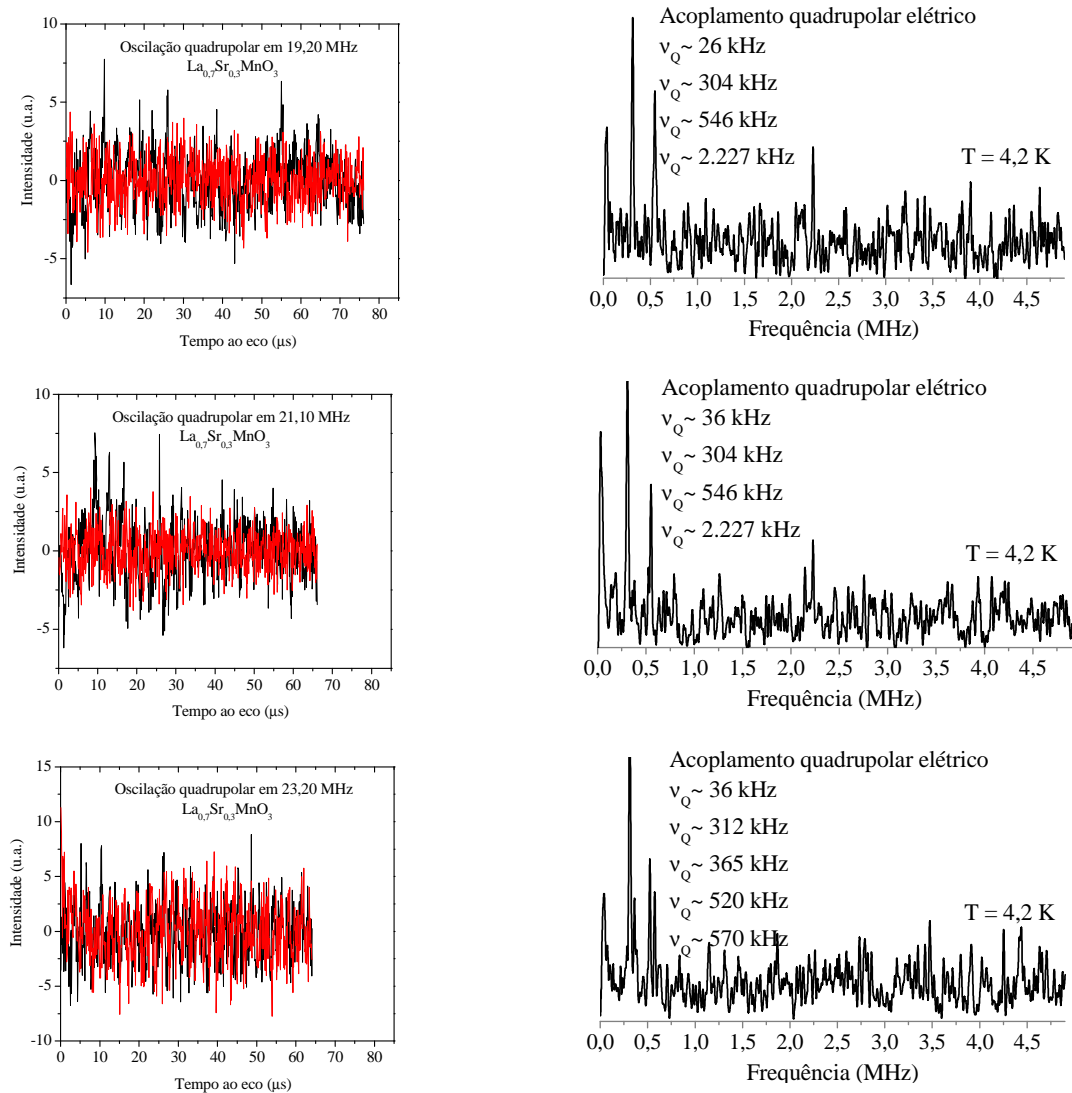


Figura 56- Oscilações quadrupolares adquiridas nas frequências de 19,20; 21,10 e 23,20 MHz, referentes aos sítios de ^{139}La da manganita LSMO. A coluna da direita mostra as oscilações quadrupolares, parte real do eco (preto), parte imaginária do eco (vermelho), a coluna da direita mostra a Transformada de Fourier e os valores dos principais acoplamentos.

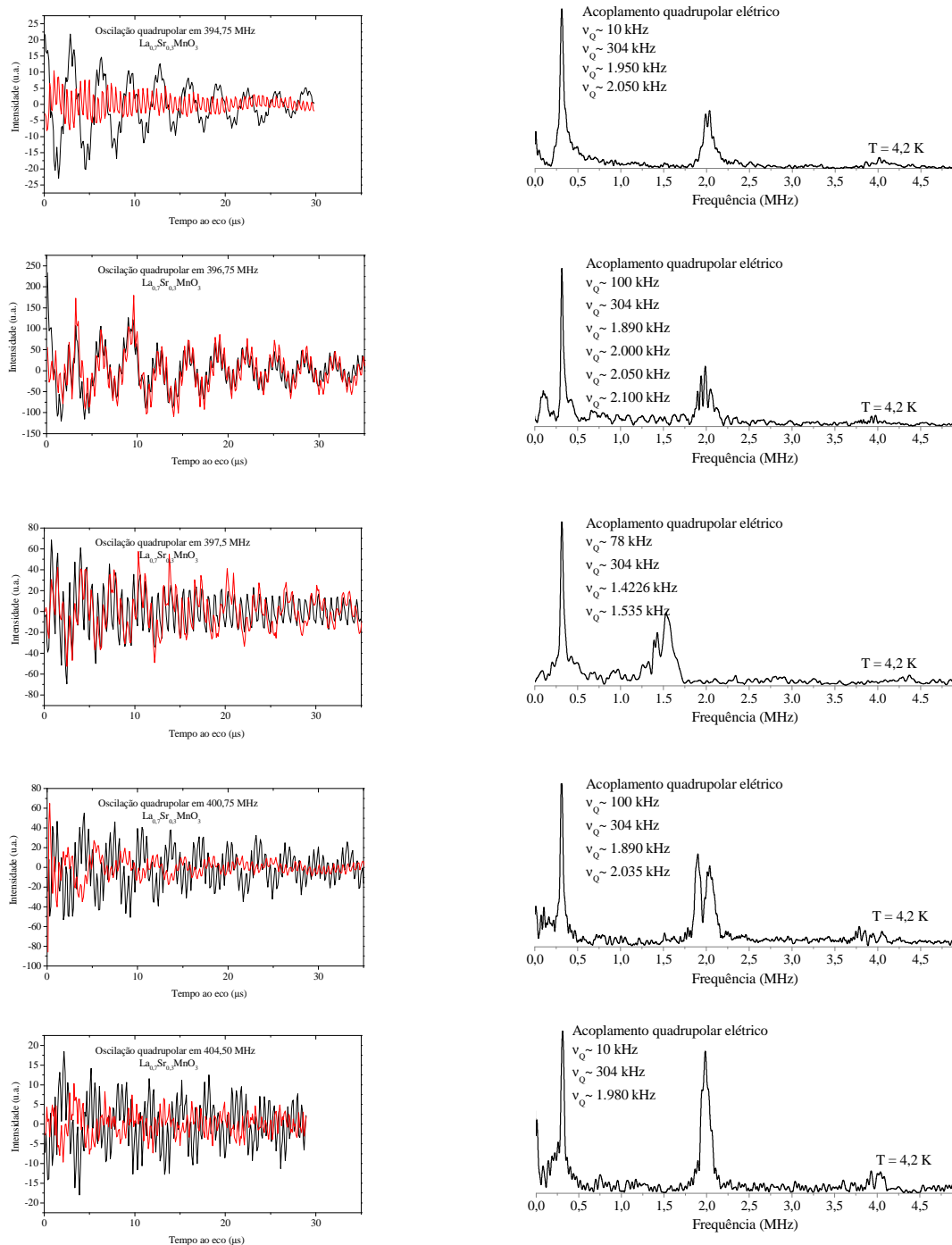


Figura 57- Oscilações quadrupolares adquiridas nas frequências de 396,3; 397,0; 398,3; 399,3; e 402,5 MHz, referentes aos sítios de ^{55}Mn da manganita LSMO. A coluna da direita mostra as oscilações quadrupolares, parte real do eco (preto), parte imaginária do eco (vermelho), a coluna da direita mostra a Transformada de Fourier e os valores dos principais acoplamentos. Estas oscilações são referentes aos sítios de ^{55}Mn , que emitem sinal na região classificada como FMM.

O número de valores de acoplamento quadrupolar e as suas intensidades se alteram em função da frequência. A distribuição de valores de acoplamento quadrupolar em torno de ~2.000 kHz, assim como no caso da manganita LCMO podem ter duas razões, ou são devidos a uma mudança significativa na rede cristalina ou são devidos a variação do ângulo entre o eixo de fácil magnetização e o campo gerado pelos íons de Mn. Mas, como o número de valores de acoplamentos quadrupolares não é uma distribuição contínua, é mais provável que seja um efeito de variação na estrutura cristalina. O fato de serem vários valores de acoplamento quadrupolar indica que a fase FMM pode ser devido a um efeito cooperativo de longo alcance com contribuições diferentes de toda a rede cristalina.

Interessante notar que enquanto a amostra LCMO apresenta uma distribuição em torno de 3.000 kHz a amostra LSMO apresenta uma distribuição em torno de 2.000 kHz, isto mostra diferenças significativas nas redes cristalinas (ou nos campos magnéticos hiperfinos) de ambas as amostras, causado ou pela pressão química resultante da diferença entre os raios iônicos dos elementos dos sítios A e/ou pela alteração na conexão entre os octaedros de MnO_6 ¹⁰⁹, e pode ser uma assinatura da fase ortorrômbica (LCMO) e romboédrica (LSMO). Estas alterações mostram a influência do tipo de dopagem (Ca ou Sr)⁸⁵ na estrutura cristalina (ou nas direções dos campos magnéticos hiperfinos) das manganitas o que influencia nas propriedades físicas destes sistemas. A maior distribuição de valores de acoplamento quadrupolar da LCMO mostra também que a manganita com Ca apresenta uma interação maior com a rede.

Outra observação importante é que nas manganitas LCMO e LSMO as frequências do acoplamento quadrupolar apresentam os seus múltiplos, como prevê a teoria, isto mostra que as oscilações quadrupolares são originadas em regiões separadas em que há homogeneidade de acoplamento quadrupolar.

7.6 Oscilações quadrupolares dos núcleos de ^{55}Mn nas manganitas LCSMO

Com o intuito de se observar a influência da mistura de Ca e Sr sobre as oscilações quadrupolares fez-se o experimento das oscilações quadrupolares na amostra LCSMO. A Figura 58 mostra as oscilações quadrupolares dos núcleos de ^{55}Mn nas frequências de 397,3 e 398 MHz.

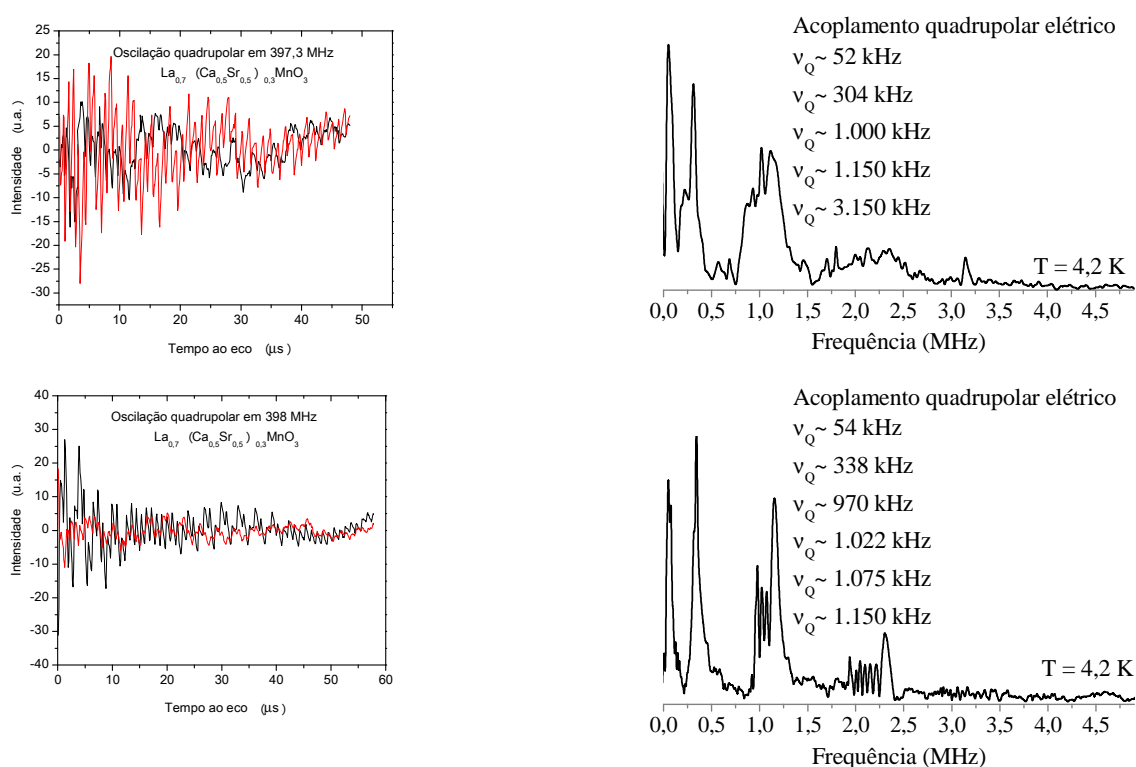


Figura 58- Oscilações quadrupolares adquiridas nas frequências de 397,3 e 398,0 MHz, referentes aos sítios de ^{55}Mn da manganita LCSMO. A coluna da direita mostra as oscilações quadrupolares, parte real do eco (preto), parte imaginária do eco (vermelho), a coluna da direita mostra a Transformada de Fourier e os valores dos principais acoplamentos quadrupolares. Estas oscilações são referentes aos sítios de ^{55}Mn , que emitem sinal na região classificada como FMM.

Comparando-se as oscilações quadrupolares nos sítios do ^{55}Mn das amostras LCMO, LSMO e LCSMO, nota-se a amostra LCSMO apresenta uma distribuição de valores de acoplamento quadrupolar muito maior do que as outras. Isto é um indicativo da forte interação que ocorre na região FMM devido à mistura dos dois tipos de dopantes.

É interessante notar que não se observam grandes alterações no espectro de RMNz de ^{139}La e ^{55}Mn na região FMM nesta manganita, mostrando que a técnica das oscilações quadrupolares

possui alta sensibilidade para detectar mudanças estruturais e/ou nas direções dos campos magnéticos hiperfinos nos materiais magnéticos.

7.7 Oscilações quadrupolares dos núcleos de ^{55}Mn nas manganitas LCSMO em função da aplicação de um pequeno campo magnético externo

Com o intuito de se verificar a influência do campo magnético sob a rede cristalina e conseqüentemente sob os espectros e as oscilações quadrupolares, mediu-se as oscilações quadrupolares dos núcleos de ^{55}Mn nas três amostras na região de frequências da FMM. A Figura 59 apresenta os espectros de RMNz dos núcleos de ^{55}Mn com e sem a influência de um pequeno campo magnético inhomogêneo externo, este campo magnético foi introduzido através da aproximação do reservatório de hélio, em que a amostra estava mergulhada, de um magneto supercondutor de 2 T, existente no laboratório. O campo magnético inhomogêneo na região da amostra foi de ~50 Gauss.

Comparando-se os dois espectros (com e sem campo) de ^{55}Mn das amostras LCSMO e LCMO (Figuras 59 (a) e (c)), notam-se grandes diferenças na região entre 340 e 390 MHz, isto pode ser um indicativo de que nesta região exista uma forte influência do acoplamento com rede. Porém esta influência não se manifestou no espectro de ^{139}La (Figura 59 (d)), e é um indicativo dos efeitos de deslocamento dinâmico da frequência dos núcleos de ^{55}Mn .

As Figuras 59 (e), (f) e (g) mostram as oscilações quadrupolares, na região FMM, sob a influência de um pequeno campo magnético inhomogêneo externo, comparando-se as oscilações quadrupolares, com e sem campo aplicado, nota-se que ocorreram mudanças significativas no sentido de diminuição da distribuição dos valores de acoplamento quadrupolar sob o efeito do campo magnético, isto mostra que o campo magnético tende ou a diminuir a desordem estrutural ou a orientar a direção do campo magnético hiperfino gerados pelos íons de Mn. Sendo que este efeito está mais pronunciado nas manganitas com Ca, provavelmente devido ao maior acoplamento dos spins com a rede apresentado por estas manganitas.

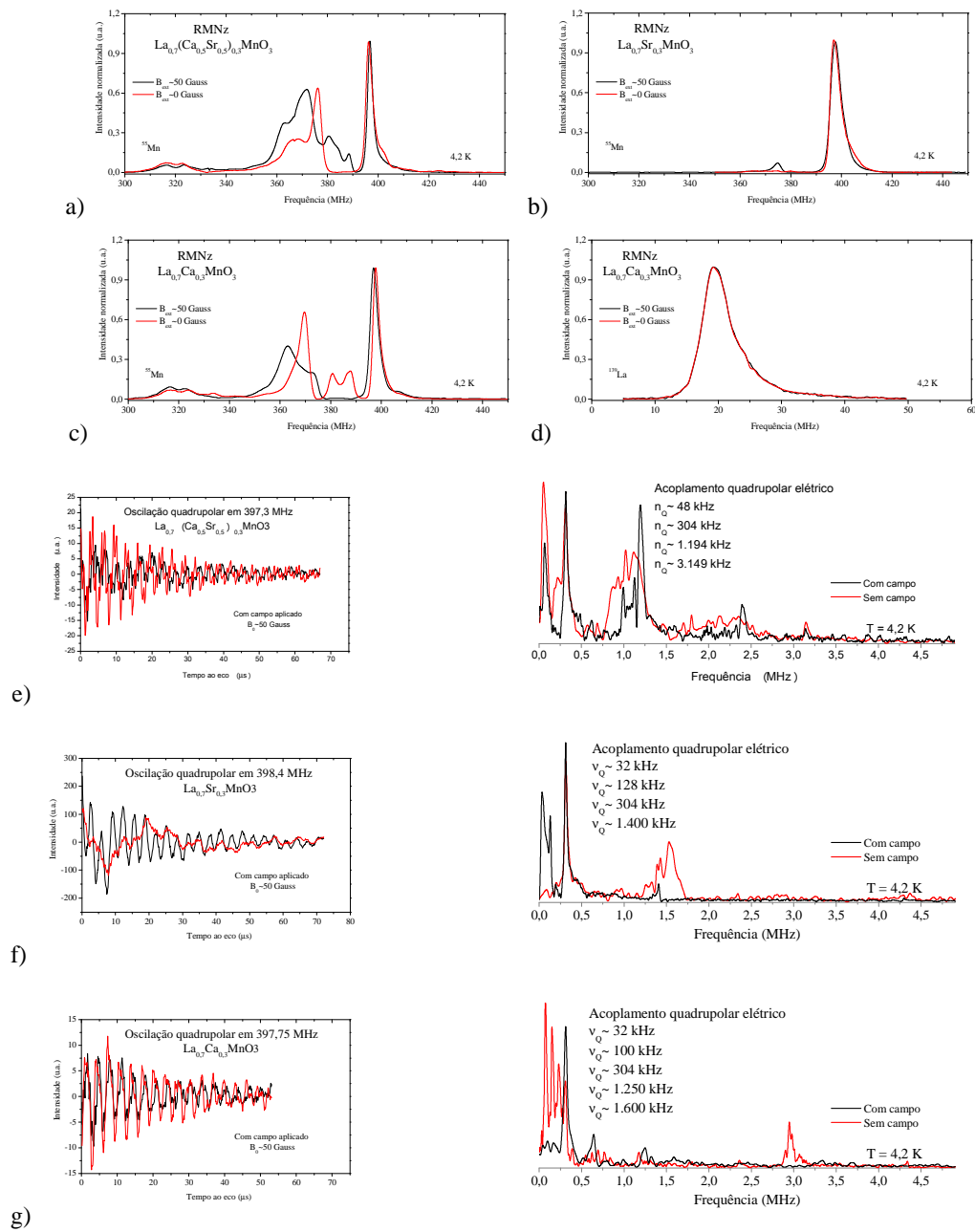


Figura 59- (a), (b) e (c) espectros de RMNz dos núcleos de ^{55}Mn com (preto) e sem (vermelho) a influência do campo magnético, (d) espectros de RMNz dos núcleos de ^{139}La com (preto) e sem (vermelho) a influência do campo, (e), (f) e (g) oscilações quadrupolares adquiridas sob a influência de um pequeno campo magnético inhomogêneo externo. A coluna da direita mostra as oscilações quadrupolares, parte real do eco (preto), parte imaginária do eco (vermelho), a coluna da direita mostra a Transformada de Fourier, com e sem o efeito do campo magnético, e os valores dos principais acoplamentos quadrupolares. Estas oscilações são referentes aos sítios de ^{55}Mn , que emitem sinal na região classificada como FMM.

7.8 Conclusões resultados manganitas

Os espectros de RMNz adquiridos mostram que a RMNz é uma técnica poderosa para se determinar o estado fundamental magnético das amostras de manganita, como mostra o espectro de RMNz do ^{55}Mn da amostra LCMO.

Os experimentos de oscilação quadrupolar forneceram muitas informações sobre a distribuição de acoplamento quadrupolar em cada região analisada, que podem ter três causas, mudanças na estrutura cristalina e/ou dependência angular do acoplamento quadrupolar em função das diferentes direções de magnetização e/ou efeitos dos elétrons de condução.

O fato de o campo cristalino ser um fator muito importante nas propriedades físicas das manganitas, faz com que a medida das oscilações quadrupolares, tanto nos sítios de ^{139}La quanto nos de ^{55}Mn , seja uma boa ferramenta de caracterização do estado cristalino e magnético das amostras de manganita, e pode, no futuro, junto com resultados de outras técnicas de estudos teóricos auxiliar a entender completamente o mecanismo da MRC nas manganitas.

Comparando-se todos os valores de acoplamento quadrupolar obtidos, tanto para os sítios de ^{139}La quanto para os de ^{55}Mn de ambas as amostras em todas as frequências analisadas, o valor de acoplamento quadrupolar em torno de ~ 304 kHz aparece em todas as frequências, tanto para os sítios de La quanto para os sítios de Mn. Provavelmente este valor de acoplamento quadrupolar refere-se ao GCE originado a partir da distorção *Jahn-Teller*⁸⁴ responsável pela DT e pelo ferromagnetismo (Figura 60 parte superior).

Por outro lado a distribuição de valores de acoplamento quadrupolar nos núcleos de ^{55}Mn em torno de ~ 3.000 e ~ 2.000 kHz (LCMO e LSMO, respectivamente), que aparece na região de frequências atribuída a fase FMM, pode ser um indicativo, de que nesta fase, além da distorção devida ao efeito *Jahn-Teller*⁸⁴ em cada um dos octaedros de MnO_6 ocorrem também distorções na estrutura cristalina como um todo, que leva a uma alteração na forma e nas conexões entre os MnO_6 (Figura 60 parte inferior). Esta distinção (~ 2.000 kHz para a LSMO e ~ 3.000 kHz para a LCMO) pode ser um indicativo da estrutura romboédrica e ortorrômbica, respectivamente.

E indica que nestas regiões existe mais de um sítio A ocupado por Ca ou Sr, o que aumentaria ainda mais as distorções locais da rede cristalina, aumentando ainda mais a degenerescência dos níveis de energia e a sobreposição dos orbitais. Este aumento indica que o

transporte elétrico nas manganitas é um fenômeno cooperativo de longo alcance que exige mais do que o desdobramento causado pelo efeito *Jahn-Teller*⁸³ em cada octaedro de MnO_6 .

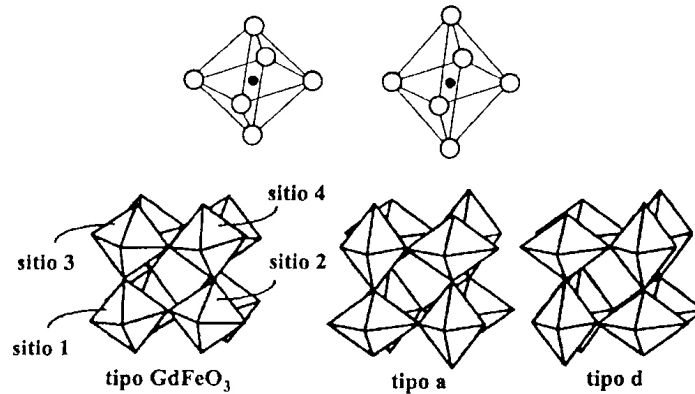


Figura 60- Distorção Jahn-Teller do octaedro de MnO_6 parte superior, distorções da estrutura cristalina devido ao efeito Jahn-Teller parte inferior¹¹⁸.

Este desdobramento adicional pode ser o responsável por colocar mais elétrons de condução no sistema, o que aumentaria as interações ferromagnéticas, como sugerido por *Zener*⁸⁸, as interações ferromagnéticas são favorecidas quando os átomos magnéticos estão bem separados e os elétrons de condução estão presentes, isto explicaria a maior intensidade do sinal de RMNz em torno de 400 MHz (FMM).

A Figura 60 mostra os efeitos da distorção *Jahn-Teller*⁸⁴ no octaedro de MnO_6 (superior) e as distorções da estrutura cristalina devido ao efeito *Jahn-Teller*^{84,118}, estas distorções alteram o ângulo da ligação M-O-M, a interação de salto eletrônico e a largura de banda. Podem ser estas distorções da estrutura cristalina as prováveis responsáveis pela distribuição de acoplamentos quadrupolares observados na região FMM (LCMO, LSMO e LCSMO).

Isto corrobora a idéia de que existe correlação entre ordenamento magnético (proximidade dos orbitais) e condutividade elétrica. Dessa forma, a sobreposição dos orbitais dos íons livres, provocada pela proximidade espacial entre os íons auxilia no salto periódico do elétron extra entre um átomo e outro.

A comparação dos resultados, com e sem campo, mostrou que a distribuição de acoplamentos quadrupolares é maior no sistema sem campo magnético. O que significa que o campo magnético aplicado tende a orientar ou a estrutura cristalina ou a direção entre o campo magnético hiperfino, gerado pelos íons de Mn, e o eixo de fácil magnetização, diminuindo a

desordem, pode ser também que, além disso, o campo magnético polarize os elétrons livres favorecendo a condutividade elétrica.

Baseado nos resultados das oscilações quadrupolares e na hipótese de alteração na rede cristalina, sugeriu-se a seguinte hipótese para a MRC: o ferromagnetismo depende da distorção dos octaedros de oxigênio (acoplamento quadrupolar de 304 kHz), a distorção adicional da rede de octaedros de oxigênio (acoplamentos quadrupolares de 2.000 e 3.000 kHz) aumenta a sobreposição dos orbitais e o número de elétrons de condução, porém neste estado não existe um sentido de condução elétrica preferencial e a resistividade pode ser alta, por fim a aplicação do campo magnético atua no sentido de diminuição da desordem e polarização dos elétrons livres, favorecendo a condução elétrica e diminuindo a resistividade.

Pensando em termos de o campo magnético externo agir sobre as direções da magnetização, sugeriu-se a seguinte hipótese para a MRC: o ferromagnetismo depende da distorção dos octaedros de oxigênio (acoplamento quadrupolar de 304 kHz), a dependência angular entre o campo magnético hiperfino e o eixo de fácil magnetização aumenta a desordem magnética e quadrupolar (acoplamentos quadrupolares de 2.000 e 3.000 kHz) aumentando a sobreposição dos orbitais e o número de elétrons de condução, porém neste estado não existe um sentido de condução elétrica preferencial e a resistividade pode ser alta, por fim a aplicação do campo magnético atua no sentido de direcionamento do campo magnético hiperfino diminuindo a desordem e polarizando os elétrons livres, favorecendo a condução elétrica e diminuindo a resistividade.

Porém, como a distribuição de valores de acoplamento quadrupolar não é contínua, a hipótese de alteração na rede cristalina é mais aceitável.

Como todos os resultados deste trabalho foram adquiridos na temperatura de 4,2 K e em manganitas com $x \sim 0,3$ (FMM), outros resultados, de medidas das oscilações quadrupolares, em função da temperatura, do campo magnético externo e da concentração, poderão auxiliar a validar ou não estas hipóteses.

8 Conclusões

A RMNz mostrou ser uma técnica muito útil para a caracterização e compreensão das propriedades físicas dos materiais magnéticos, capaz de fornecer informações importantes como: a distribuição de campos hiperfinos, a determinação do estado magnético fundamental, a distribuição de acoplamentos quadrupolares e quais são as regiões da amostra que originam os sinais de RMNz e como elas são do ponto de vista magnético e da interação quadrupolar.

A maior sensibilidade do equipamento e da montagem experimental possibilitou a observação dos harmônicos da frequência do acoplamento quadrupolar, calculados por *Abe et al.*⁸

A comparação entre os espectros e as oscilações quadrupolares adquiridos, com e sem campo magnético externo aplicado, auxiliam a obter informações sobre as regiões de origem de cada um dos múltiplos ecos e conseqüentemente sobre a homogeneidade estrutural, magnética e elétrica da amostra.

A possibilidade de se fazer seleção de coerências em experimentos de RMN em campo zero em materiais magneticamente ordenados abre novas perspectivas de pesquisa e aplicações.

A principal conclusão deste trabalho, para o caso do GdAl_2 , foi que o espectro de RMNz de ^{27}Al é composto por contribuições tanto das paredes quanto dos domínios, que se manifestam de maneiras diferentes nos FIDs e em cada um dos múltiplos ecos. Foi também mostrado que os espectros originados em ambas as regiões apresentam alta resolução espectral e que os diversos valores de frequência do acoplamento quadrupolar, em torno da frequência de 62,1 MHz, tem a sua origem nas paredes e são devidos a variação da direção de magnetização em torno do plano $\langle 110 \rangle$.

No caso das manganitas a possibilidade de se observar as oscilações quadrupolares nos sítios de ^{139}La e ^{55}Mn abrem novas perspectivas de estudo.

Os espectros e as oscilações quadrupolares sugerem que o ferromagnetismo depende da distorção dos octaedros de oxigênio (acoplamento quadrupolar de 304 kHz), a distorção adicional da rede de octaedros de oxigênio (acoplamentos quadrupolares de 2.000 e 3.000 kHz) aumenta a sobreposição dos orbitais e o número de elétrons de condução, porém neste estado não existe um sentido de condução elétrica preferencial e a resistividade pode ser alta, por fim a aplicação do

campo magnético atua no sentido de diminuição da desordem e polarização dos elétrons livres, favorecendo a condução elétrica e diminuindo a resistividade.

Referências

1 BONAGAMBA, T. J. *Espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN*. 1991. 141p. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991.

2 TUROV, E. A.; PETROV, M. P. *Nuclear magnetic resonance in ferro and antiferro-magnets*. New York: Halsted Press, 1972.

3 GUIMARÃES, A. P. *Magnetism and magnetic ressonance in solids*. New York: John Wiley & Sons, 1998.

4 BASTOW, T. J.; TRINCHI, A. NMR analysis of ferromagnets: Fe oxides. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, v.35, n.1, p. 25-31, 2009. [doi:10.1016/j.ssnmr.2008.10.005](https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2008.10.005).

5 PORTIS, A. M.; GOSSARD, A. C. Nuclear resonance in ferromagnetic cobalt. *Journal of Applied Physics*, v. 31, p.S205-S213, 1960. doi: [10.1063/1.1984666](https://doi.org/10.1063/1.1984666).

6 BUSCHOW, K. Intermetallic compounds of rare-earths and non-magnetic metals. *Reports on Progress in Physics*, v.42, p.1373-1477, 1979. doi: [10.1088/0034-4885/42/8/003](https://doi.org/10.1088/0034-4885/42/8/003).

7 COEY, J. M. D.; VIRET, M.; VON MOLNAR, S. Mixed-valence manganites. *Advances in Physics*, v.48, n.2, p.167-293, 1999.

8 ABE, H.; YASUOKA, H.; HIRAI, A. Spin echo modulation caused by quadrupole interaction and multiple spin echoes. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 21, n.1, p.77, 1966.

9 MAN, P. P. *Quadrupole coupling in nuclear magnetic resonance, General*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. p.12224-12265.

10 ABRAGAM, A. *Principles of nuclear magnetism*. Oxford :Oxford University Press, 1961.

11 GOODENOUGH, J.; ARNOTT, R. J.; MENYUK, N.; WOLD, A. Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compounds containing Mn³⁺. *Physical Review*, v.124, n.2, p.373-84, 1961.

12 HEPP, M. A.; MAN, P. P.; TROKINER, A.; ZANNI, H.; FRAISSARD, J. Determination of the electric-field gradient in RbCaF₃ near the phase-transition. *Solid State Communications*, v.84, n.9, p.869-873, 1992.

13 CHAN, J. C. C. Spin echoes in half-integer quadrupole systems. *Concepts in Magnetic Resonance*, v.11, n.6, p.363-377, 1999.

14 HAHN, E. L.; MAXWELL, D. E. Spin echo measurements of nuclear spin coupling in molecules. *Physical Review*, v. 88, n.5, p.1070-1084, 1952.

15 ABELYASHEV, G. N.; BEREZHANSKII, V. N.; POLULYAH, S. N.; SERGEEV, N. A.; FEDOTOV, Y.V. Multiquantum effects and nmr in magnetically ordered substances. *Physics Letters A*, v.133, n.4/5, p.263-265, 1988.

16 ABELYASHEV, G. N.; BEREZHANSKII, V. N.; POLULYAH, S. N.; SERGEEV, N. A.; FEDOTOV, Y.V. Studies of the formation conditions of nmr multiquantum echo in magnets. *Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki*, v.100, p.1981-1986, 1991.

17 POLULYAKH, S. N.; SERGEEV, N. A.; SHEMYAKOV, A. A. Spectra of multiquantum echo signals from quadrupole nuclei with half-integral spin in magnetically ordered materials. *Physics of the Solid State*, v. 42, n.2, p.1675-1679, Sept.2000.

18 BEREZHANSKII, V. N.; KAPEL'NITSKII, S. V.; POKALITOV, V. S.; POLULYAKH, S. N. Multiple structure of two-pulse nuclear spin echo in cobalt films. *Physics of the Solid State*, v. 44, n.1, p.88-91, Jan.2002.

19 JONES, E. D.; BUDNICK, J. I. ²⁷Al Knight Shift and Hyperfine Interaction in GdAl₂; *Journal of Applied Physics*, v.37, p.1250, 1966. doi: [10.1063/1.1708419](https://doi.org/10.1063/1.1708419).

20 DINTELMA, F.; DORMANN, E.; BUSCHOW, K. H. J. NMR - investigation on ferromagnetic, yttrium-diluted GdAl_2 . *Solid State Communications*, v.8, p.1911, 1970.

21 SHAMIR, N.; KAPLAN, N.; WERNICK, J. H. NMR study of hyperfine and quadrupole interactions in ferromagnetic GdAl_2 . *Journal de Physique Colloque*, v.32, C1, p.902-904, 1971.

22 KAPLAN, N.; DORMANN, E.; BUSCHOW, K. H. J.; LENBENBAU, D. Magnetic-anisotropy and conduction-electron exchange polarization in ferromagnetic (rare-earth) Al_2 compounds. *Physical Review B*, v.7, n.1, p.40-49, 1973.

23 DEGANI, J.; KAPLAN, N. Transferred magnetically induced ^{27}Al quadrupole interaction in GdAl_2 . *Physical Review B*, v.7, n.5, p.2132-2135, 1973.

24 FEKETE, D.; GRAYEVSKY, A.; KAPLAN, N.; WALKER, E. NMR in single-crystal metallic ferromagnets - GdAl_2 . *Solid State Communications*, v.17, n.5, p.573-576, 1975.

25 BOWDEN, G. J.; CADOGAN, J. M.; FAIRBAIRN, W. M.; GRIFFIN, D. A. A pulsed nmr-study of the rare-earth intermetallic compound GdAl_2 . *Journal of Physics F: Metal Physics*, v.13, p.191-205, 1983. doi: [10.1088/0305-4608/13/1/022](https://doi.org/10.1088/0305-4608/13/1/022).

26 DORMANN, E.; DRESSEL, U.; KROPP, H.; BUSCHOW, K. H. J. Quadrupolar interaction of gadolinium nuclei at the cubic sites of ferromagnetic GdAl_2 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 45, n. 2/3, p.207-218, 1984.

27 DORMANN, E.; DRESSEL, U.; MEISTER, U. Magnetically induced electric quadrupolar interaction of Gd nuclei at cubic lattice sites in ferromagnetically ordered intermetallic compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.54-7, p.507-508, 1986. doi: [10.1016/0304-8853\(86\)90685-2](https://doi.org/10.1016/0304-8853(86)90685-2).

28 RIEDI, P. C.; DUMELOW, T.; ABELL, J. S. Pressure-dependence of the electric-field gradient at the Al nucleus in GdAl_2 . *Journal de Physique*, v.49, C8, p.451-452, 1988.

29 DUMELOW, T.; RIEDI, P. C.; ABELL, J. S.; PRAKASH, O. Quadrupole interactions at the ^{27}Al nuclei of GdAl_2 as a function of pressure, temperature, holmium substitution and the application of an

external-field. *Journal of Physics F: Metal Physics*, v.18, p.307-322, 1988. doi: [10.1088/0305-4608/18/2/012](https://doi.org/10.1088/0305-4608/18/2/012).

30 MCMORROW, D. F.; MCCAUSLAND, M. A. H.; HAN, Z. P.; ABELL, J. S. Exchange and crystal-field interactions of Ho^{3+} in GdAl_2 - a single-crystal nmr-study. *Journal of Physics-Condensed Matter*; v.1, p.10439-10458, 1989.

31 BAUER, M.; DORMANN, E. Origin of zero-field ^{27}Al nmr-spectra of ferromagnetically ordered GdAl_2 . *Physics Letters A*, v.146, n.1/2, p.55-59, 1990. doi: [10.1016/0375-9601\(90\)90029-N](https://doi.org/10.1016/0375-9601(90)90029-N).

32 BAUER, M.; BROOKS, M. S. S.; DORMANN, E. Orbital polarization of the conduction electrons in ferromagnetically ordered GdAl_2 . *Physical Review B*, v. 48, n.2, p.1014-1021, July 1993.

33 ZHOU, G. F.; BAKKER, H. Spin-glass behavior of mechanically milled crystalline GdAl_2 . *Physical Review Letters*, v. 73, n.2, p.344-347, 1994.

34 ZHOU, G. F.; BAKKER, H. Mechanically induced atomic disorder and phase-transformation in intermetallic compounds. *Materials Science and Engineering A: Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, v.179/80, p.453-457, 1994.

35 ZHOU, G. F.; BAKKER, H. Mechanically Induced structural and magnetic changes in the GdAl_2 laves phase. *Physical Review B*, v.52, n.13, p.9437-9445, 1995.

36 ZHOU, G. F.; BAKKER, H. Spin-glass behavior of mechanically milled crystalline GdAl_2 - reply. *Physical Review Letters*, v.74, n.4, p.619-619, 1995.

37 MORALES, M. A.; WILLIAMS, D. S.; SHAND, P. M.; STARK, C.; PEKAREK, T. M.; YUE, L. P.; PETKOV, V.; LESLIE-PELECKY, D. L. Disorder-induced depression of the Curie temperature in mechanically milled GdAl_2 . *Physical Review B*, v.70, n.2, p.184407, 2004.

38 SHAND, P. M.; STARK, C. C.; WILLIAMS, D.; MORALES, M. A.; PEKAREK, T. M.; LESLIE-PELECKY, D. L. Spin glass or random anisotropy?: the origin of magnetically glassy behavior in nanostructured GdAl_2 . *Journal of Applied Physics*, v.97, n.10, p.10j505-10j505-3, 2005.

39 MA, S.; GENG, D. Y.; ZHANG, W. S.; LIU, W.; MA, X. L.; ZHANG, Z. D. Synthesis of a new type of GdAl_2 nanocapsule with a large cryogenic magnetocaloric effect and novel coral-like aggregates self-assembled by nanocapsul. *Nanotechnology*, v.17, p.5406-5411, 2006.

40 MA, S., LI, W. F.; LI, D.; XIONG, D. K.; SUN, N. K.; GENG, D. Y.; LIU, W. ; ZHANG, Z. D. Large cryogenic magnetocaloric effect in the blocking state of $\text{GdAl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocapsules. *Physical Review B*, v.76, n.14, 2007. doi: [10.1103/PhysRevB.76.144404](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.144404).

41 BURD, J.; LEE, E. W. Anisotropy and magnetostriction GdAl_2 . *Journal of Physics C-Solid State Physics*, v. 10, p.4581-4586, 1977.

42 TELES, J.; DEAZEVEDO, E. R.; AUCCAISE, R.; SARTHOUR, R. S.; OLIVEIRA, I. S.; BONAGAMBA, T. J. Quantum state tomography for quadrupolar nuclei using global rotations of the spin system. *Journal of Chemical Physics*, v.126, n.15, p.154506-154506-8, 2007.

43 SALAMON, M. B.; JAIME, M. The physics of manganites: structure and transport. *Reviews of Modern Physics*, v.73, n.3, p.583-628, 2001.

44 MILLIS, A. J.; LITTLEWOOD, P. B.; SHRAIMAN, B. I. Double exchange alone does not explain the resistivity of $\text{La}_1-x\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Physical Review Letters*, v.74, n.25, p.5144-5147, June 1995.

45 JONKER, G. H.; VANSANTEN, J. H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, v.16, p.337-349, 1950.

46 JONKER, G. H.; VANSANTEN, J. H. Magnetic compounds with perovskite structure .3. ferromagnetic compounds of cobalt. *Physica*, v.19, n.1/2, p.120-130, 1953.

47 JONKER, G. H. Semiconducting properties of mixed crystals with perovskite structure. *Physica*, v.20, n.7/12, p.1118-1122, 1954.

48 VANSANTEN, J. H.; JONKER, G. H. Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, v.16, n.7/8, p.599-600, 1950.

49 VONHELMOLT, R. et al. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic-films. *Physical Review Letters*, v.71, n.14, p.2331-2333, Oct. 1993.

50 CHAHARA, K.; OHNO, T.; KASAI, M.; KOZONO, Y. Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure. *Applied Physics Letters*, v.63, n.14, p.1990-1992, 1993.

51 JIN, S.; TIEFEL, T. H.; MCCORMACK, M.; FASTNACHT, R. A.; RAMESH, R.; CHEN, L. H. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-MnO films; *Science*, v. 264, n.5157, p.413-415, 1994.

52 LISI, L.; BAGNASCO, G.; CIAMBELLI, P.; DE ROSSI, S.; PORTA, P.; RUSSO, G.; TURCO, M. Perovskite-type oxides - II: redox properties of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ and $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ and methane catalytic combustion. *Journal of Solid State Chemistry*, v.146, n.1, p.176-183, 1999.

53 ZENER, C. Interaction between the d-shells in the transition metals .2. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physical Review*, v.82, n.3, p. 403-405, 1951.

54 RADO, G. T.; SUHL, H. *Magnetism*. New York: Academic Press Inc, 1965.

55) SLICHTER, C. P. *Principles of magnetic resonance*. 3. ed. Berlin: Springer, 1996. p. 401-406

56) ABRAGAM, A.; BLEANEY, B. *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. Oxford: Clarendon Press, 1970.

57) BLEANEY, B. Hiperfine structure and electron paramagnetic resonance. In: FREEMAN, A. J.; FRANKEL, R.B.(Eds.). *Hiperfine interactions*. New York : Academic Press, 1967. pte 1.

58) JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. 2. ed. New York: Wiley, 1975.

59) NETZ, G. *The Magnetic Hyperfine Fields of Rare-Earth Ions in Metals*; Zeitschrift Fur Physik B-condensed matter, v.63, n. 3, p. 343-349, 1986.

60) BAKER, J. M.; WILLIAMS, F. I. *Electron nuclear double resonance of divalent europium ion*. Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences, v. 267, n. 1329, p.283-294, 1962.

61) MCCAUSLAND, M. A. H.; MACKENZIE, I. S. *Nuclear magnetic-resonance in rare-earth metals*; London: Taylor & Francis, 1980.

62) HAGN, E. Electric quadrupole interactions in non-magnetic metals. In: STONE, N.J. and POSTMA, H. (Eds.). *Low-temperature nuclear orientation*. Amsterdam: North-Holland, 1986. p.527

63) OLIVEIRA, I. S.; GUIMARÃES, A. P. Interações hiperfinas. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, p. 353-359, 2000.

64) GOSSARD, A. C.; PORTIS, A. M. Observation of nuclear resonance in a ferromagnet. *Physical Review Letters*, v. 3, n. 4, p.164-166, 1959.

65) WEBBER, G. D.; RIEDI, P. C. Broad-Band Nmr spectrometer for the study of hyperfine fields in ferromagnetic materials. *Journal of Physics E-scientific instruments*, v. 14, p. 1159-1163, 1981. doi: 10.1088/0022-3735/14/10/016.

66) GENNES, P. G. D.; HARTMANNBOUTRON, F.; PINCUS, P. A.; WINTER, J. M. Nuclear magnetic resonance modes in magnetic material theory. *Physical Review*, v.129, n. 3, p. 1105-1115, 1963. doi: [10.1103/PhysRev.129.1105](https://doi.org/10.1103/PhysRev.129.1105).

67) BLOOM, A. L.; SHOOLERY, J. N. Effects of perturbing radiofrequency fields on Nuclear spin coupling. *Physical Review*, v. 97, n. 5, p. 1261-1265, 1955. doi: [10.1103/PhysRev.97.1261](https://doi.org/10.1103/PhysRev.97.1261).

68) STEARNS, M. B. Spin-density oscillations in ferromagnetic alloys .i. localized solute atoms - Al Si Mn V and Cr in Fe. *Physical Review*, v.147, n. 2, 439-453, 1966 DOI: [10.1103/PhysRev.147.439](https://doi.org/10.1103/PhysRev.147.439).

69) CLARK, W. G. Pulsed nuclear resonance apparatus. *Review of Scientific Instruments*, v. 35, p. 316-333, 1964. doi: [10.1063/1.1718815](https://doi.org/10.1063/1.1718815)

70) BASTOW, T. J. *La-139* nuclear-magnetic-resonance characterization of La_2O_3 and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{mO}_3$ where $m=\text{Cr, Mn or Co}$. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, v.3, n. 17-22, 1994.

71) LINDBLOM, G.; WENNERSTROM, H.; LINDMAN, B. Multiple quantum transitions for spin-3/2 nuclei in nmr-spectra of lyotropic liquid-crystals. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 23, n. 1, p. 177-179, 1976.

72) SPENCER, P. A.; HUGHES, D. G. Double-quantum nuclear magnetic-resonance of Na-23 in NaNO_3 by double-resonance. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 38, n.1, p. 1-8, 1980.

73) LORD, J. S.; RIEDI, P. C. A Swept frequency pulsed magnetic-resonance spectrometer with particular application to nmr of ferromagnetic materials. *Measurement Science & Technology*, v.6, p.149-155, 1995.

74) SOLOMON, I. Multiple echoes in solids. *Physical Review*, v.110, n.1, p.61-65, 1958.

75) MEHRING, M.; KANERT, O. Line shape analysis of spin echo signals in cubic solids. *Zeitschrift Fur Naturforschung Part A-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie*, v. A24, p.768, 1969.

76) SUEMITSU, M.; NAKAJO, N. Charged point-defects in GaAs crystals evaluated by nmr spin-echo. *Journal of Applied Physics*, v.66, n.7, p.3178-3186, 1989.

77) BUTTERWORTH, J. Spin echoes in solid. *Proceedings of the Physical Society of London*, v.86, p.297-304, 1965. doi: [10.1088/0370-1328/86/2/306](https://doi.org/10.1088/0370-1328/86/2/306).

78) TELES, J.; TOZONI, J. R.; DEAZEVEDO, E. R.; SILVA, R. O.; BONAGAMBA, T. J. Theory on the formation of multiple echoes and quadrupole oscillations in magnetically ordered systems. *Physical Review B*, 2009. (a ser submetido)

79 TELES, J. *Tomografia de estado quântico via ressonância magnética nuclear através de rotações globais do sistema de spins*. 2007. 170p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

80 LEE, E. W.; MONTENEGRO, J. F. D. The magnetization of $GdAl_2$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.22, n.3, p.282-290, 1981.

81 KROPP, H.; DORMANN, E.; GRAYEVSKY, A.; KAPLAN, N. Band-structure changes on magnetic-ordering in $GdAl_2$ - an Nmr analysis. *Journal of Physics F-Metal Physics*, v.13, p.207-214, 1983. doi: [10.1088/0305-4608/13/1/023](https://doi.org/10.1088/0305-4608/13/1/023).

82 DORMANN, E.; BUSCHOW, K. H. J.; TAYLOR, K. N. R.; BROWN, G.; ISSA, M. A. A. Study of lineshape of Nmr spin-echo spectra of compounds $Gd_{1-x}Y_xAl_2$ and $Gd_{1-x}La_xAl_2$. *Journal of Physics F-Metal Physics*, v.3, p.220-232, 1973. doi: [10.1088/0305-4608/3/1/035](https://doi.org/10.1088/0305-4608/3/1/035).

83 ESTRADA, R. A. *Estudo da oscilação da amplitude de eco de spin em ^{27}Al e ^{59}Co em $GdAl_2$ e $GdCo_2$ dependente da potência de radiofrequência*, 2003. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2003.

84 JAHN, H. A.; TELLER, E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, v.161, n.905, p.220-235, 1937.

85 RIVADULLA, F.; WINKLER, E.; ZHOU, J. S.; GOODNOUGH, J. B. Phase competition in $L_{(0.5)}A_{(0.5)}MnO_{(3)}$ perovskites. *Physical Review B*, v.66, n.17, p. 174432-1 - 174432-10, 2002.

86 VOLGER, J. Further experimental investigations on some ferromagnetic oxidic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, v.20, n.1-6, p.49-66, 1954.

87 REIS JUNIOR, M. D. S.; Não-extensividade magnética em manganitas. Tese (Doutorado em Física) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2003.

88 ZENER, C. Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. *Physical Review*, v.81, n.3, p.440-444, 1951.

89 ANDERSON, P. W.; HASEGAWA, H. Considerations on double exchange. *Physical Review*, v.100, n.2, p.675-681, 1955.

90 DEGENNES, P. G. Effects of double exchange in magnetic crystals. *Physical Review* v.118, n.1, p.141-154, 1960.

91 WOLLAN, E. O.; KOEHLER, W. C. Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$. *Physical Review*, v.100, n.2, p.545-563, 1955.

92 JONKER, G. H. Magnetic compounds with perovskite structure. 4. conducting and non-conducting compounds. *Physica*, v.22, n.6-12, 707-722, 1956.

93 SEARLE, C. W.; WANG, S. T. Studies of ionic ferromagnet $(\text{LaPb})\text{MnO}_3$. 3. ferromagnetic resonance studies. *Canadian Journal of Physics*, v.47, n.23, 2703-2708, 1969. doi:10.1139/p69-329.

94 SEARLE, C. W.; WANG, S. T. Studies of ionic ferromagnet $(\text{LaPb})\text{MnO}_3$. 5. electric transport and ferromagnetic properties. *Canadian Journal of Physics*, v.48, n.17, 2023-2031, 1970.

95 TOMIOKA, Y.; ASAMITSU, A.; MORITOMO, Y.; KUWAHARA, H.; TOKURA, Y. Collapse of a charge-ordered state under a magnetic-field in $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$. *Physical Review Letters*, v.74, n.25, p.5108-5111, 1995.

96 TOMIOKA, Y. ASAMITSU, A.; MORITOMO, Y.; TOKURA, Y. Anomalous magnetotransport properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. *Journal of the Physical Society of Japan*, v.64, n.10, p.3626-3630, 1995.

97 KANAMORI, J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbital. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.10, n.2-3, p.87-98, 1959.

98 HEMBERGER, J.; KRIMMEL, A.; KURZ, T.; VON NIDDA, H. A. K.; IVANOV, V. Y.; MUKHIN, A. A.; BALBASHOV, A. M.; LOIDL, A. Structural, magnetic, and electrical properties of single-crystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.4 < x < 0.85$). *Physical Review B*, v.66, n.9, p.094410-1 - 094410-8, 2002.

99 KAPUSTA, C.; RIEDI, P. C.; SIKORA, M.; IBARRA, M. R. NMR probe of phase segregation in electron doped mixed valence manganites. *Physical Review Letters*, v.84, n.18, p.4216-4219, 2000.

100 PAPAVALASSILIOU, G.; PISSA, M.; BELESI, M.; FARDIS, M.; KARAYANNI, M.; ANSERMET, J. P.; CARLIER, D.; DIMITROPOULOS, C.; DOLINSEK, J. Spin-polarized oxygen hole states in cation-deficient $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$. *Europhysics Letters*, v.68, n.3, p.453-459, 2004.

101 ALLODI, G., DE RENZI, LICCI, F.; PIEPER, M. W. First order nucleation of charge ordered domains in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ detected by La-139 and Mn-55 NMR. *Physical Review Letters*, v.81, n.21, p.4736-4739, 1998.

102 SAVOSTA, M. M.; NOVAK, P.; JIRAK, Z. Charge density wave in $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ revealed by Mn-55 nuclear magnetic resonance. *Physical Review B*, v.67, n.10, p.100411-1 - 100411-4, 2003.

103 ANANE, A.; DUPAS, C.; LEDANG, K.; RENARD, J. P.; VEILLET, P.; GUEVARA, A. M. D.; MILLOT, F.; PINSARD, L.; REVCOLEVSCHI, A. Transport-properties and magnetic-behavior of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ single-crystals. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v.7, p.7015-7021, 1995. doi: [10.1088/0953-8984/7/35/008](https://doi.org/10.1088/0953-8984/7/35/008).

104 ALLODI, G.; DE RENZI, R.; GUIDI, G. La-139 NMR in lanthanum manganites: Indication of the presence of magnetic polarons from spectra and nuclear relaxations *Physical Review B*, v.57, n.2, p.1024-1034, 1998.

105 BELESI, M.; PAPAVALASSILIOU, G.; FARDIS, M.; PISSAS, M.; WEGROWE, J. E.; DIMITROPOULOS, C. NMR as a local probe of magnetic anisotropy: the possibility of orbital ordering and orbital liquid states in colossal magnetoresistance manganites. *Physical Review B*, v.63, n.18, p.180406-1 - 180406-4, 2001.

106 DHO, J.; KIM, I.; LEE, S.; KIM, K. H.; LEE, H. J.; JUNG, J.; NOH, T. W. Zero-field La-139 nuclear magnetic resonance in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ for $0.125 \leq x \leq 0.5$. *Physical Review B*, v.59, n.1, p.492-496, 1999.

107 PAPAVALASSILIOU, G.; PISSAS, M.; BELESI, M.; FARDIS, M.; DOLINSEK, J.; DIMITROPOULOS, C.; ANSERMET, J. P. Orbital domain state and finite size scaling in ferromagnetic insulating manganites. *Physical Review Letters*, v.91, n.14, p.147205.1-147205.4, 2003.

108 CALDWELL, T.; KUHNS, P. L.; MOULTON, W. G.; REYES, A. P. Mn-55 NMR and magnetization studies of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$; *International Journal of Modern Physics B*; v.16, n.2, p.3294-3297, 2002. doi: [10.1142/S021797920201422X](https://doi.org/10.1142/S021797920201422X)

109 KAPUSTA, C.; RIEDI, P. C. NMR of colossal magnetoresistive manganites and expanded lattice intermetallics at high pressure. *Hyperfine Interactions*, v.133, p.127-142, 2001.

110 PAPAVALASSILIOU, G.; FARDIS, M.; MILIA, F.; SIMOPOULOS, A.; KALLIAS, G.; PISSAS, M.; NIARCHOS, D.; IOANNIDIS, N.; DIMITROPOULOS, C.; DOLINSEK, J. La-139 NMR investigation of spin ordering in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. *Physical Review B*, v.55, n.2, p.15000-15004, 1997.

111 RODOLFO, A. V. *Síntese e propriedades estruturais e magnéticas de manganitas dopadas com cobre*. 2005. 94p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2005.

112 SAVOSTA, M. M.; DOROSHEV, V. D.; KAMENEV, V. I.; DORODIN, V. A.; TARASENKO, T. N.; MAZUR, A. S.; MARYSKO, M. Inhomogeneity of the ferromagnetic state of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(1-\delta)\text{MnO}_3$ perovskites according to La-139 and Mn-55 NMR data. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*; v.97, p.573-586, 2003.

113 SAKAIE, K. E.; SLICHTER, C. P.; LIN, P.; JAIME, M.; SALAMON, M. B. La-139 spectrum and spin-lattice relaxation measurements of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ in the paramagnetic state. *Physical Review B*, v.59, n.14, p.9382-9391, Apr.1999.

114 ALLODI, G.; GUIDI, M. C.; DE RENZI, R.; CANEIRO, A.; PINSARD, L. Ultraslow polaron dynamics in low-doped manganites from La-139 NMR-NQR and muon spin rotation. *Physical Review Letters*; v.87, n.12, p.127206, 2001.

115 KUMAGAI, K.; IWAI, A.; TOMIOKA, Y.; KUWAHARA, H.; TOKURA, Y.; YAKUBOVSKII, A. Microscopically homogeneous magnetic structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ beyond the range of $0 < x < 0.1$ observed by La NMR. *Physical Review B*, v.59, n.1, p.97-99, Jan.1999.

116 GOVINDARAJ, R.; SUNDAR, C. S.; LAKSHMI, L. S.; SRIDHARAN, V.; PREMILA, M.; NATARAJAN, D. V. Perturbed-angular-correlation studies in hafnium doped $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. *Chemical Physics*, v.302,n.1, p.185-192, 2004.

117 GOVINDARAJ, R.; SUNDAR, C. S. Linear relationship between magnetic hyperfine field and electric-field gradient at Mn sites in lanthanum strontium manganite; *Physical Review B*, v.70, n.22,p.1350, Dec.2004.

118 RAO, C. N. R.; RAVEAU, B. *Colossal magnetoresistence, charge ordering and related properties of manganese oxides*. Singapore: World Scientific Publishing Co., 1998.

Apêndice 1

Perspectivas futuras

- 1) Estudo dos espectros e das oscilações quadrupolares do GdAl_2 em função da temperatura e do campo aplicado. Este estudo já foi iniciado e parte dele gerou o trabalho de mestrado do aluno Rodrigo de Oliveira Silva.
- 2) Estudo dos espectros e das oscilações quadrupolares do GdAl_2 em função da moagem da amostra. A moagem do GdAl_2 desorganiza o material e influencia no comportamento do tipo *spin glass*, como foi observado o espectro de RMNz de ^{27}Al é formado tanto pelos domínios quanto pelas paredes, o acompanhamento via espectro e oscilação quadrupolar em função da moagem pode vir a fornecer informações sobre este estado físico do GdAl_2 .
- 3) Outra perspectiva é observar os espectros e as oscilações quadrupolares das nanocápsulas de GdAl_2 que apresentam o efeito magnetocalórico.
- 4) Com relação às manganitas a observação dos espectros derivados dos múltiplos ecos e das oscilações quadrupolares abre uma ampla gama de possibilidades entre elas: observar os espectros e as oscilações quadrupolares em função da concentração, do tipo de dopante, da temperatura, da pressão, do tipo de síntese utilizada, etc.
- 5) Outras perspectivas são estudar outros materiais magnéticos, neste sentido já se iniciou duas novas frentes de pesquisa. Uma com o estudo de outro material magnetocalórico o PrNiCo , este estudo esta sendo realizado em parceria com o pesquisador Dr. Mário de Souza Reis Junior. A outra frente é o estudo do FeV na fase sigma, este estudo já se iniciou e faz parte do trabalho de mestrado do aluno Daniel Cezar Braz, e esta sendo realizado em parceria com o Prof. Dr. Stanislaw M. Dubiel.

Apêndice 2

Artigos referentes à Tese em fase de escrita para submissão

- 1) ²⁷Al High resolution zero-field NMR spectra of Multiquantum Echo signals in GdAl₂.
- 2) Coherence selection of zero field NMR multiquantum echo signal in ferromagnetic materials.
- 3) Quantitative analysis of spectral line broadening from multiquantum echo signals in GdAl₂.
- 4) ⁵⁵Mn and ¹³⁹La quadruple oscillation in canonical LaSrMO₃ and LaCaMO₃ manganites.
- 5) ⁵⁵Mn and ¹³⁹La quadruple oscillation in La_{1-x}Sr_xMO₃ manganites, (x = 0.2, 0.17, and 0,1).

Artigos não referentes à Tese em fase de escrita para submissão

- 1) Sublattice magnetism of the sigma-phase Fe-V compounds
- 2) De-aggregation of a Polyfluorene Derivative through the Formation of Clay Nanocomposites.
- 3) Polarized light from electroluminescent polymers dispersed in poly(alkyl methacrylate)s matrices.

Artigos não referentes à Tese aceitos para publicação

- 1) TOZONI, J. R.; GUIMARÃES, F. E. G.; ATVARS, T. D. Z.; NOWACKI, B.; AKCELRUD, L.; BONAGAMBA, T. J. De-aggregation of polyfluorene derivative by blending with a series of poly(alkylmethacrylate)s with varying sidegroup sizes, *European Polymer Journal*, 2009. In Press.

Patente não referente à Tese depositada junto ao INPI

- 1) Composições poliméricas fotoluminescentes, blendas poliméricas fotoluminescentes, verniz fotoluminescentes, processos de preparação e uso dos mesmos.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)