

Universidade de São Paulo  
Instituto de Física de São Carlos

Rodrigo de Oliveira Silva

Estudo do composto intermetálico  $\text{GdAl}_2$  via  
ressonância magnética nuclear em campo  
magnético externo nulo

São Carlos

2009

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.



Rodrigo de Oliveira Silva

Estudo do composto intermetálico  $\text{GdAl}_2$  via ressonância  
magnética nuclear em campo magnético externo nulo

Dissertação 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 Mestre em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

São Carlos

2009

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

Silva, Rodrigo de Oliveira.

Estudo do composto intermetálico  $GdAl_2$  via ressonância magnética nuclear em campo magnético externo nulo / Rodrigo de Oliveira Silva; orientador Tito José Bonagamba. – São Carlos, 2009.

131 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências – Área de Concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de Paulo.

1. RMN em campo zero. 2. Oscilação quadrupolar. 3. Múltiplos Ecos. 4.  $GdAl_2$ . I. Título.





## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais Antonio e Maria Madalena, ao meu irmão Rafael, à minha esposa Nilza Aparecida e ao meu filho Lucas (que nascerá em breve).*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Tito José Bonagamba, pela paciência, dedicação e pela sabedoria que me foram passadas durante este trabalho e por acreditar na capacidade humana e dar oportunidades a todos de mostrarem o seu valor.

Ao meu ex-orientador Prof. Dr. Alvicler Magalhães por ter me ajudado no início da minha carreira científica.

Ao parceiro de trabalho e amigo Dr. José Roberto Tozoni, sempre presente neste projeto, pronto para ajudar e discutir os resultados.

Ao Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas, como o nosso maior motivador para começar a fazer pesquisa na área de RMN em campo zero.

Ao Dr. Rubén Aucchaise Estrada, que muito contribuiu para a consolidação desta nova área de pesquisa, no Grupo de Ressonância Magnética do Instituto de Física de São Carlos, pela ajuda na correção deste trabalho e pela amizade.

Ao Daniel César Braz, que recentemente ingressou no nosso grupo, primeiramente pela amizade e também pela valiosa contribuição para a análise dos dados obtidos.

Ao Prof. Dr. Alberto Passos Guimarães, pelas discussões, correções e incentivo.

Ao Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas, como maior motivador para começar a fazer pesquisa na área de RMN em campo zero

Aos meus amigos Éverton Sérgio Stracanholti e Marco Aurélio Ubirajara, desde nossas graduações sempre presentes para conversar e me apoiar.

Aos meus pais Antonio e Maria Madalena de Oliveira Silva desde cedo educando e incentivando os estudos, graças a eles este trabalho se finalizou.

Ao meu irmão Rafael de Oliveira Silva que hoje é quase um Engenheiro Cartógrafo, parabéns pelo seu sucesso e obrigado pelo apoio.

À minha esposa, Psicóloga Nilza Aparecida Zagato de Oliveira Silva que nos muitos momentos difíceis sempre me apoiou e incentivou.

Aos meus sogros Sebastião e Aparecida Rodrigues Zagato, que são um segundo pai e mãe, tenho muito carinho por vocês.

A todos os amigos do grupo de RMN e outros colegas, Prof. Dr. João Teles de Carvalho Neto, Mariane Barsi Andreetta, Bruno Barbagallo Fonseca, Marcel Nogueira d'Euridyce, André Alves de Souza, Dr. André Luis Bonfim Bathista e Silva, Artur Gustavo de Araújo Ferreira, Dr. Diogo de Oliveira Soares Pinto.

Aos técnicos e amigos Aparecido Donizeti Fernandes de Amorim, Engenheiro Dr. Edson Luiz Géa Vidoto, João Gomes da Silva Filho, Odir Adolfo Canevarollo.

À secretária do grupo Nilzeli Aparecida Nery, sempre pronta a ajudar.

A todos os meus familiares e amigos que não foram citados, todos vocês formaram uma parte indispensável para a realização deste trabalho, muito obrigado pelo apoio e amizade.

Ao Instituto de Física de São Carlos pela infraestrutura e pelo conhecimento passado através dos professores.

Às agências financiadoras deste projeto: CAPES, CNPq, FAPESP e FINEP.

## RESUMO

Recentemente, o Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução por RMN (LEAR), do Instituto de Física de São Carlos - USP, decidiu iniciar pesquisa na área de materiais magnéticos sem a aplicação de campo magnético externo. Por esta razão, montou-se um espectrômetro de RMN em campo zero (RMNz), tendo como componente principal um console de banda larga (1-600 MHz) da empresa TECMAG, adquirido com o apoio da FAPESP. Para o início das atividades de pesquisa nesta nova área de atuação, optou-se por estudar uma amostra modelo já bastante estudada, o composto intermetálico policristalino  $GdAl_2$ . Apesar desta amostra já ter sido muito estudada nos últimos 60 anos, surpreendentemente resultados inéditos foram obtidos para este material. Neste estudo, adquiriu-se sinais de RMN com a utilização da técnica de spin-eco, empregando-se dois pulsos de rf separados por um período de tempo denominado tempo ao eco. Esta técnica foi empregada de duas formas básicas distintas. A primeira, devido ao fato das larguras dos espectros nestes estudos serem sempre muito largas (dezenas de MHz), não é possível excitar toda banda espectral com apenas uma excitação de radiofrequência (rf), sendo necessário se fazer a varredura das frequências de excitação e respectivas observações dos sinais, e, posteriormente, para obtenção do espectro como um todo, reunir todos esses resultados em apenas um gráfico das amplitudes dos sinais adquiridos versus as frequências utilizadas. A segunda forma envolveu a aquisição do sinal de RMN fixando-se a frequência e variando-se o tempo ao eco, obtendo-se as denominadas oscilações quadrupolares. Entre os resultados mais importantes, destacam-se a aquisição de espectros de  $^{27}Al$  com alta resolução, onde se pode observar, diretamente a partir dos espectros, o acoplamento quadrupolar deste núcleo com o gradiente de campo elétrico produzido pela distribuição de cargas elétricas locais. Além disso, variaram-se parâmetros experimentais tais como separação e largura de pulsos em experimentos de spin-eco e se analisou como estes parâmetros influenciam os sinais adquiridos. Pôde-se constatar também que os experimentos de oscilação quadrupolar corroboram os experimentos realizados em função da frequência, fornecendo os mesmos valores de acoplamento quadrupolar. Com a variação da largura e separação dos pulsos de rf usados nos experimentos de spin-eco, se observou o aparecimento dos múltiplos ecos para o núcleo de  $^{27}Al$  (spin 5/2), já previstos pela teoria. Os mesmos experimentos foram realizados para os núcleos de  $^{155}Gd$  e  $^{157}Gd$  (ambos spin 3/2). Neste caso, também se mediu os valores dos acoplamentos quadrupolares diretamente a partir dos espectros, mas não foi possível medi-los a partir da observação das oscilações quadrupolares. Variando-se a temperatura, observou-se também que o comportamento da magnetização segue a lei de Curie-Weiss, através do deslocamento das linhas observadas.

Palavras chave: RMN em campo zero, oscilação quadrupolar, múltiplos ecos,  $GdAl_2$ .

## ABSTRACT

Recently, the Laboratory of High Resolution Spectroscopy for NMR (LEAR), of the Institute of Physics of São Carlos - USP, decided to initiate a research on the area of magnetic materials without the application of external magnetic field. For this reason, a spectrometer of NMR in zero field was assembled (NMRz), having as main component a broad band equipment (1-600 MHz) from a company named TECMAG, acquired with the support of FAPESP. For the beginning of the activities of research in this new area, it was opted to study a sample model already sufficiently studied, the polycrystalline intermetallic compound  $\text{GdAl}_2$ . Although this sample is known to have already been much studied in the last 60 years, surprisingly unpublished results were obtained for this material. In this work, one acquired signals of NMR with the use of the spin-echo technique, using two rf pulses separated by a period of time called time to echo. This technique was employed using two distinct basic forms. The first one, due to the fact that the widths of the spectres in these studies are always very wide (tens of MHz), it is not possible to excite all spectral band with only one radiofrequency (rf) pulse, being required to first do a sweeping of frequencies of excitation and respective observation signals, and, after that, in order to get the spectrum as a whole, to collect all these results in only one graph of the amplitude of the signals acquired versus the used frequencies. The second form involved the acquisition of the NMR signal fixing one frequency and varying the time to echo, getting the called quadrupole oscillations. Amongst the most important results, are the acquisition of spectra of  $^{27}\text{Al}$  with high resolution, which is observed, directly from the spectra, the quadrupole coupling of this nucleus with the gradient of electric field produced by the local electric charges distribution. Moreover, experimental parameters were varied, such as separation and width of pulses in spin-echo experiments and it was analyzed as how these parameters influence the acquired signals. It was seen that the experiments of quadrupole oscillation corroborate the experiments carried in function of the frequency, resulting the same values of quadrupole coupling. With the variation of the width and separation of the used pulses of rf in the spin-echo experiments, it was observed the appearance of the multiple echoes for the nucleus of  $^{27}\text{Al}$  (spin 5/2), already provided for theory. The same experiments had been carried out for the nuclei of  $^{155}\text{Gd}$  and  $^{157}\text{Gd}$  (both spin 3/2). In this case that, also it was measured the quadrupole couplings values directly from spectra, but could not measure them from the quadrupole oscillations. Varying the temperature, it was also observed that the behavior of the magnetization follows the law of Curie-Weiss, through the displacement of the observed lines.

Keywords: zero field NMR, quadrupolar oscillation, multiple echoes,  $\text{GdAl}_2$ .

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RMNz – Ressonância Magnética Nuclear em campo zero

RMNn – Ressonância Magnética Nuclear em campo magnético externo nulo

CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

IFSC – Instituto de Física de São Carlos

rf – radiofrequência

FID – *Free Induction Decay*

EFG – *Electric Field Gradient*

*eQ* – *electric quadrupole*

RMNm – RMN aplicada a materiais magnéticos

ICCD – *International Centre for Diffraction Data*

*sg* – *single pulse*

fem – força eletromotriz

RMNm – Ressonância Magnética Nuclear em materiais magneticamente ordenados

RFM – Ressonância Ferromagnética

EPD – extremidade da parede do domínio

CPD – centro da parede do domínio

pw – largura de pulso (do inglês *pulse width*)

TF – Transformada de Fourier

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Composto intermetálico  $GdAl_2$  em sua estrutura cúbica de Laves C15. Os núcleos de  $^{27}Al$  formam uma estrutura tetragonal, onde os núcleos formam tetraedros ligados pelos vértices. Os núcleos de Gd formam uma estrutura cúbica como a do diamante.....25
- Figura 2 - Eixos Cristalográficos do  $GdAl_2$  em relação aos núcleos de alumínio. ....26
- Figura 3 - Desdobramento dos níveis de energia para um núcleo com valor de spin nuclear  $I = 3/2$ , em duas situações distintas: uma considerando-se a ausência do efeito da interação quadrupolar e posteriormente com o efeito da interação quadrupolar, para  $E_q < E_d$ . ....39
- Figura 4 - Momento angular de um partícula com massa  $m$  e carga  $q$  em movimento circular com raio de curvatura  $r$  e período de revolução  $T$ .....43
- Figura 5 - Precessão do momento magnético em torno da direção do campo  $\mathbf{B}$ , a variação do momento magnético em relação ao tempo respeita a equação (3.2.2), considerando  $\gamma$  positivo. ....44
- Figura 6 - Representação de um vetor arbitrário  $F$  no sistema de coordenadas no referencial do laboratório  $(x, y, z)$ , fixo no espaço, e no sistema girante  $(x', y', z')$ . Os eixos  $z$  e  $z'$  são coincidentes e enquanto o primeiro é fixo, o segundo gira com velocidade angular  $\Omega$  em relação ao primeiro, portanto os eixos  $x, x', y$  e  $y'$  permanecem no mesmo plano. ....45
- Figura 7 - Separação Zeeman dos níveis de energia, de um sistema com spin  $I = 3/2$ , na presença de um campo  $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{k}$  .....48
- Figura 8 - Decomposição de um campo magnético alternado em duas componentes girantes, uma no sentido horário e outra no sentido anti-horário, ambas com a mesma velocidade angular  $\omega$  e amplitude  $B_1$ .....51
- Figura 9 - Efeito da ação de um campo magnético  $B_1$  sobre o momento magnético. (a) Campo efetivo  $B_{ef}$  resultante da ação do campo  $B_1$ . (b) Movimento do

momento magnético  $\mu$  no sistema de coordenadas girante, a magnetização precessa em torno do campo efetivo  $B_{ef}$ ..... 53

Figura 10 - (a) Bobina contendo a amostra. No equilíbrio térmico há um excesso de momentos na direção paralela a  $B_0$ . (b) e (c) Em seguida a um pulso de  $90^\circ$ , o excesso de momentos precessa perpendicularmente a  $B_0$  ..... 55

Figura 11 - FID (do inglês, *Free Induction Decay*), decaimento livre de indução, ou seja, sinal adquirido quando o campo de rf  $B_1$  é desligado. O decaimento reflete o fato de que o momento magnético interage com a sua vizinhança..... 55

Figura 12 - A formação de ecos de spin através de uma sequência de pulsos  $\pi/2-\pi$ , vista no sistema girante de coordenadas. a) no tempo  $t$  imediatamente antes da aplicação do pulso o sistema se encontra em equilíbrio térmico,  $M_0$  está na direção do campo magnético  $B_0$ . b) mostra a magnetização imediatamente após um pulso de  $-\pi/2$  na direção  $x$ . Em c) a magnetização começa a se desfocalizar em um movimento de precessão em torno da direção  $z$  devido à heterogeneidade. d) mostra o efeito do pulso de  $\pi$  sobre o sistema de spins que começam a se refocalizar. Em e) se vê que após um tempo  $\tau$  após o segundo pulso (tempo de  $2\tau$  a partir do primeiro pulso), há a refocalização completa do sistema de spins na direção  $y$ ..... 59

Figura 13 - Definição dos tempos  $\tau$  e  $\tau'$  usados para discutir a formação do eco quando é considerado que o tamanho de  $B_1$  é finito, portanto, os pulsos de  $\pi/2$  e  $\pi$  tem um comprimento não nulo. .... 62

Figura 14 - O efeito de um campo magnético  $B_1$  sobre a precessão de uma componente de magnetização,  $\delta\mathbf{M}$ , que está fora da ressonância por um campo magnético,  $\delta\mathbf{B}$ .  $B_1$  está ao longo da direção do eixo  $x$ . O eixo  $x'$ , que está ao longo da direção do campo efetivo  $B_{ef}$ , faz um ângulo  $\Delta\theta = \tan^{-1}(\delta B / B_1)$  com o eixo  $x$ . Desta maneira,  $\delta\mathbf{M}$  precessa em torno de  $B_{ef}$  num cone de ângulo  $\pi/2 - \Delta\theta$  ..... 63

Figura 15 - Formação dos ecos de spin para a amostra de  $GdAl_2$ . Pode-se observar a sequência de pulsos  $\pi/2-\tau-\pi$  e a formação dos ecos. Logo após o segundo pulso pode-se ver um eco de ordem zero, que nada mais é que o final do FID gerado pelo primeiro pulso, e que devido ao longo  $T_1$ , ainda é observado antes do tempo necessário para se observar o eco. Observa-se também o primeiro eco no tempo  $\tau$ , o segundo eco no tempo  $2\tau$  e assim por diante até o quinto eco. O eco localizado no tempo  $\tau$  está cortado a fim de se poder observar os ecos de ordens maiores..... 64

- Figura 16 - Espectro  $^{27}\text{Al}$  do  $\text{GdAl}_2$  na frequência de 48,9 MHz. Observa-se o desdobramento em cinco linhas espaçadas igualmente de  $(273 \pm 5)$  kHz..... 66
- Figura 17 - Experimento de oscilação quadrupolar. Em a) a oscilação quadrupolar dos ecos de spin quando variada a separação temporal  $\tau$  entre os dois pulsos de rf, observada na frequência de 48,95 MHz e em b) a transformada de Fourier desta oscilação, resultando na frequência de  $(273 \pm 5)$  kHz e seus múltiplos  $((546 \pm 5), (820 \pm 5)$  e  $(1100 \pm 5)$  kHz). ..... 66
- Figura 18 - Mecanismo de amplificação do campo de rf  $B_1$  dentro de um domínio; o momento magnético é defletido por um ângulo  $\theta$ , e a componente transversal do campo magnético aplicado se torna  $B_{1f}^\perp$ , muito maior que  $B_1$ . ..... 79
- Figura 19 - Amplificação nas paredes dos domínios; o campo de rf  $B_1$  desloca a parede, e os momentos magnéticos  $M$  dos átomos defletem, levando ao aparecimento de grandes componentes transversais de campos hiperfino ( $\propto \Delta M$ ) agindo sobre o núcleo. .... 80
- Figura 20 - Amplitude do decaimento livre de indução (FID) como função da intensidade do campo de rf ( $B_1$ ) em ferro metálico, para duas larguras de pulso ( $t_1 = 3 \mu\text{s}$  e  $t_2 = 1,2 \mu\text{s}$ ); as curvas são ajustadas de acordo com a equação (4.3.8). STEARNS, M.B. (1967)<sup>41</sup> ..... 83
- Figura 21 - Estrutura C15, estrutura de fase de Laves do  $\text{MgCu}_2$ . O  $\text{GdAl}_2$  possui a mesma estrutura do  $\text{MgCu}_2$ , onde os núcleos de Gd ocupam os vértices da rede cristalográfica do diamante em (a), e os núcleos de Al estão nas posições de uma rede tetraedros, posicionados no centro e nos octantes não preenchidos pelos núcleos de Gd na rede do diamante (b), o resultado é a estrutura mostrada em (c). WOOD, E. A.; COMPTON, V. B. (1958)<sup>43</sup> ..... 86
- Figura 22 - Diagrama de fases do sistema binário Gd-Al, mostrando as fases acessíveis de acordo com o tratamento térmico dado ao composto na formação da liga no forno de arco voltaico. GSCHNEIDNER, K. A.; CALDERWOOD (1988)<sup>45</sup> ..... 86
- Figura 23 - Comparação entre os difratogramas de raios-x da amostra de  $\text{GdAl}_2$  utilizada neste trabalho (em vermelho) e o apresentado pelo ICDD (do inglês, *International Centre for Diffraction Data*) (em verde). ..... 88



|   |    |
|---|----|
| Figura 24 - Diagrama de blocos do equipamento utilizado. Utilizou-se um criostato da empresa Oxford Equipaments, que pode variar a sua temperatura desde 4,2 a 400 K. O amplificador de potência empregado é da empresa Mini-Circuits modelo TIA-1000-1R8, o espectrômetro de RMN é da empresa TECMAG, modelo DISCOVERY e um computador para aquisição e controlar o espectrômetro. ....  | 89 |
| Figura 25 - Sonda de RMN utilizada. O porta amostra contendo o material a ser estudado é colocado dentro da bobina de rf. A bobina de rf possui um comprimento de aproximadamente 20 mm, com 14 mm de comprimento e 8 mm de diâmetro externo.....   | 90 |
| Figura 26 - Sequência de pulsos utilizada. Devido ao fator de amplificação, tanto dos domínios quanto das paredes dos domínios, o ângulo defletido pela magnetização é arbitrário $\beta$ .....   | 91 |
| Figura 27 - Exemplo de arquivo de um experimento de spin-eco, formato txt. No cabeçalho encontra-se o local onde o arquivo tnt está salvo, o número de pontos de aquisição e o número de experimentos efetuados, portanto, o número de frequências diferentes observadas. As colunas listadas em parte, referem-se às partes real, imaginária e tempo de cada ponto de aquisição.....   | 91 |
| Figura 28 - Parte real do sinal de RMN de um experimento de spin-eco. A parte real do sinal obtido no experimento de spin-eco é colocada em um gráfico em função do <i>dwell time</i> (tempo de amostragem do sinal). Desta maneira, se observa os múltiplos ecos e se escolhe o intervalo de tempo, do sinal, que se quer processar. Para se observar o segundo e terceiro ecos cortou-se os sinais do FID e do primeiro eco ao longo da direção vertical..... | 92 |
| Figura 29 - Parte real do sinal de RMN obtido em um experimento de ecos de spin, para a observação da frequência dos núcleos de Gd, onde temos duas regiões distintas, uma região correspondente ao FID e outra correspondente ao eco, essa figura é composta pela sobreposição das partes reais dos sinais obtidas em todos os passos de frequência de observação.....   | 94 |
| Figura 30 - O sinal de RMN dos núcleos de Gd, observado na Figura 29, pode ser dividido em diversas partes: a) FID; b) Todo eco; c) primeira metade do eco e d) segunda metade do eco. ....   | 95 |
| Figura 31 - Espectros de Gd. Identifica-se dois picos, um em torno de 20,6 MHz e outro em torno de 27,1 MHz, relativos ao $^{155}\text{Gd}$ e $^{157}\text{Gd}$ que possuem.....  | 96 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 32 - Espectros de Gd processados através a) da transformada de Fourier e b) das integrais das partes real e imaginária, a partir de todo o sinal de RMN do Gd, intervalo de tempo de 0,1 a 72 $\mu$ s. ....  | 96 |
| Figura 33 - Espectros de Gd processados através a) da transformada de Fourier e b) das integrais das partes real e imaginária, a partir do sinal de RMN correspondente ao FID, intervalo de tempo de 0,1 a 28 $\mu$ s. ....   | 96 |
| Figura 34 - Espectros de Gd processados através a) da transformada de Fourier e b) das integrais das partes real e imaginária, a partir do sinal de RMN correspondente ao eco todo, intervalo de tempo de 28,1 a 72 $\mu$ s. ....   | 97 |
| Figura 35 - Espectros de Gd processados através a) da transformada de Fourier e b) das integrais das partes real e imaginária, a partir do sinal de RMN correspondente à primeira metade do eco, intervalo de tempo 28,1 a 49,1 $\mu$ s. ....   | 97 |
| Figura 36 - Espectros de Gd processados através a) da transformada de Fourier e b) das integrais das partes real e imaginária, a partir do sinal de RMN correspondente à segunda metade do eco, intervalo de tempo de 49,1 a 72 $\mu$ s. ....   | 97 |
| Figura 37 - Espectros de Gd processados através a) da transformada de Fourier e b) das integrais das partes real e imaginária, a partir da parte do sinal de RMN correspondente ao intervalo de tempo de 28,1 a 47 $\mu$ s, referente ao sinal imediatamente antes do centro do sinal do eco. ....              | 98 |
| Figura 38 - Espectro de Gd processado através a) da transformada de Fourier e b) das integrais das partes real e imaginária, a partir da parte do sinal de RMN correspondente ao intervalo de tempo de 51 a 72 $\mu$ s, referente ao sinal imediatamente após do centro do sinal do eco. ....                   | 98 |
| Figura 39 - Espectro de Gd processado através a) da transformada de Fourier e b) das integrais das partes real e imaginária, a partir da parte do sinal de RMN correspondente ao intervalo de tempo de 39 a 59 $\mu$ s, que inclui a parte central do sinal do eco desprezada na Figura 37 e na Figura 38. .... | 98 |
| Figura 40 - Parte real do sinal de RMN de $^{27}\text{Al}$ , medido na temperatura de 4,2 K. Observa-se a formação do FID, 1º eco, 2º eco e 3º eco. ....  | 99 |

- Figura 41 - Parte real do sinal de RMN de  $^{27}\text{Al}$  do  $\text{GdAl}_2$  dividido em diferentes regiões. a) FID, b) primeiro eco, c) segundo eco, d) terceiro eco..... 100
- Figura 42 - Sobreposição dos espectros de  $^{27}\text{Al}$ , obtidos através do processamento das diversas partes do sinal em preto o FID (do experimento de spin eco), em vermelho o primeiro eco, em azul o segundo eco, em verde o terceiro eco e em magenta o espectro do experimento utilizando a sequência com apenas um pulso de rf. Pode-se observar um acoplamento quadrupolar diretamente nos espectros, tanto para o pico próximo a 48,9 MHz, quanto no pico próximo a 62 MHz. .... 100
- Figura 43 - Espectros de  $^{27}\text{Al}$  referentes ao experimento de spin-eco. Nas figuras a) e b) a largura de pulso utilizada foi de 1,2  $\mu\text{s}$ , diferentemente da figura c), em que a largura de pulso utilizada foi de 0,5  $\mu\text{s}$ . Os espectros das figuras a), b) e c) foram processados a partir dos sinais referentes ao FID, correspondendo ao intervalo de tempo de 0,1 a 40  $\mu\text{s}$ , através da transformada de Fourier das partes real e imaginária em a) e c) e através das integrais das partes real e imaginária em b). .... 101
- Figura 44 - Espectros de  $^{27}\text{Al}$  correspondentes ao primeiro eco a), segundo eco b) e terceiro eco c). Observa-se a resolução nas linhas de 62 MHz e 48 MHz, contudo obtém-se o alargamento dos espectros. .... 102
- Figura 45 - a) Parte real do sinal obtido no experimento com apenas um pulso e b) espectro de  $^{27}\text{Al}$  obtido de acordo com o experimento de um pulso de radiofrequência, processado através da TF em preto e Integral em vermelho.... 103
- Figura 46 - Espectros de  $^{27}\text{Al}$ , largura de pulso = 1,2  $\mu\text{s}$  obtidos pelo processamento de diferentes intervalos de tempo de sinal, através do somatório das transformadas de Fourier de cada passo de frequência. Observa-se o aparecimento de sinais de RMN de acordo com a região do sinal processada. a) região de  $6,88 \times 10^{-5}$  a  $9 \times 10^{-5}$  s, correspondente à metade do primeiro eco; b) região de  $7,00 \times 10^{-5}$  a  $9 \times 10^{-5}$  s; c) região de  $7,12 \times 10^{-5}$  a  $9 \times 10^{-5}$  s; d) região de  $7,24 \times 10^{-5}$  a  $9 \times 10^{-5}$  s; e) região de  $7,36 \times 10^{-5}$  a  $9 \times 10^{-5}$  s e f) região de  $7,48 \times 10^{-5}$  a  $9 \times 10^{-5}$  s. Observa-se que em a), a região entre os picos de 49 e 62 MHz, possui um alargamento que omite outros picos, que aparecem conforme se desconsidera uma parte do sinal a ser processado..... 104
- Figura 47 - Dependência da frequências angular de RMNz para o  $^{27}\text{Al}$  do  $\text{GdAl}_2$  a 4,2 K, para os quatro sítios não equivalentes a, b, c e d. Variação do ângulo entre a direção [100] e a direção da magnetização local no plano (1 -1 0). Bauer, M. e Dormann, E. (1990)<sup>6</sup> ..... 105

- Figura 48 - Alguns espectros de RMNz do  $^{27}\text{Al}$ , da amostra de  $\text{GdAl}_2$ , obtidos em baixa temperatura. Bauer, M. e Dormann, E. (1990)<sup>6</sup> ..... 105
- Figura 49 - Espectros de RMN obtidos com diferentes temperaturas, 4,2 K preto, 15 K vermelho, 20 K verde, 35 K azul, 45 K ciano, 55 K magenta e 77 K amarelo escuro. Em a) apresenta-se os espectros processados através da TF, nota-se um deslocamento do espectro para a região de menor frequência ao se aumentar a temperatura, em b) um destaque dos picos mostrando o deslocamento de frequências com a mudança de temperatura. .... 106
- Figura 50 - Dependência da frequência com a temperatura. Frequências centros dos máximos referentes à frequência de 48,9 MHz, a 4,2 K, dos espectros da Figura 49b), colocadas em um gráfico em função da temperatura..... 107
- Figura 51 - Acoplamentos quadrupolares na amostra policristalina de  $\text{GdAl}_2$  em função da temperatura. O acoplamento quadrupolar permanece constante com a variação de temperatura. .... 108
- Figura 52 - Experimento de oscilação quadrupolar do primeiro eco, para a frequência de 48,9 MHz a 4,2 K. a) As amplitudes dos ecos de spin são medidas e correlacionadas com os valores das separações entre os pulsos de rf, apresentando caráter oscilatório e em b) apresenta-se a transformada de Fourier desse sinal, mostrando-se a frequência de  $(273 \pm 5)$  kHz e seus harmônicos, de acordo com o que é descrito por Abe *et al.* (1966)<sup>10</sup> ..... 109
- Figura 53 - Experimento de oscilação quadrupolar para o primeiro eco, para a frequência do pico em 62,1 MHz. a) As amplitudes dos ecos de spin são medidas e correlacionadas com os valores da separações entre os pulsos de rf, apresentando caráter oscilatório e em b) apresenta-se a transformada de Fourier desse sinal, mostrando-se a frequência de  $(550 \pm 5)$  kHz e seus harmônicos..... 109
- Figura 54 - Oscilações quadrupolares do segundo eco, na frequência de 48,9 MHz, para a temperatura de 4,2 K. a) visualização das oscilações quadrupolares e b) transformada de Fourier desse sinal. .... 110
- Figura 55 - Oscilações quadrupolares para a frequência de 48,9 MHz, na temperatura de 4,2 K, para o terceiro eco. a) mostram-se as oscilações e em b) mostra-se a transformada de Fourier destas oscilações. .... 110

|   |     |
|---|-----|
| Figura 56 - Intensidade do Sinal de RMNz do $^{27}\text{Al}$ em função da temperatura. Observe-se que a intensidade do sinal decai exponencialmente (curva em vermelho) com a temperatura. .... | 111 |
| Figura 57 - Oscilações quadrupolares para a frequência de 40 MHz, na temperatura de 77 K, para o primeiro eco. a) oscilações quadrupolares e b) transformada de Fourier das oscilações. ....    | 112 |
| Figura 58 - Níveis de energia de um spin $3/2$ . Os níveis de energia são igualmente espaçados, seu valor é $\gamma\hbar B_0$ .....   | 124 |
| Figura 59 - Níveis de energia para um spin $I = 1/2$ . ....   | 125 |
| Figura 60 - (a) Uma transição possível. (b) Uma transição proibida.....   | 128 |

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Valores dos fatores de amplificação  $\eta$  medidos em algumas matrizes metálicas. .... 79
- Tabela 2 - Comparação entre as frequências de RMNz, calculadas e medidas por Bauer, M. e Dormann, E. (1990)<sup>6</sup>,  $\nu_{\text{calc}}$  e  $\nu_1$ , respectivamente, e as frequências observadas neste trabalho,  $\nu_2$ . .... 105
- Tabela 3 - Dependência da frequência do espectro de RMNz do  $^{27}\text{Al}$ , na frequência de 48,90 MHz a 4,2 K, em função da temperatura. .... 106
- Tabela 4 - Dependência da intensidade relativa do espectro de RMNz do  $^{27}\text{Al}$ , na frequência de 48,90 MHz a 4,2 K, em função da temperatura ..... 111
- Tabela 5 - Parâmetros dos experimentos de oscilação quadrupolar, para o núcleo de  $^{27}\text{Al}$ , apresentados neste trabalho. .... 113
- Tabela 6 - Parâmetros dos experimentos utilizados para obtenção dos espectros apresentados neste trabalho, tanto para o núcleo de  $^{27}\text{Al}$ , quanto para os núcleos de  $^{155}\text{Gd}$  e  $^{157}\text{Gd}$ . .... 114

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| Capítulo 1 - Introdução .....  | 25 |
| Capítulo 2 - Interações Hiperfinas .....                                     | 29 |
| 2.1 Introdução .....   | 29 |
| 2.2 Contribuição dipolar magnética .....                                     | 32 |
| 2.2.1 Componentes da contribuição magnética intrainôica $\mathbf{B}'$ .....  | 33 |
| 2.2.2 Componentes da contribuição magnética extrainôica $\mathbf{B}''$ ..... | 33 |
| 2.3 Interação quadrupolar elétrica.....                                      | 35 |
| 2.4 Interações dipolar magnética e quadrupolar elétrica combinadas .....     | 38 |
| Capítulo 3 - Ressonância Magnética Nuclear .....                             | 40 |
| 3.1 Introdução .....   | 41 |
| 3.2 Tratamento clássico.....   | 44 |
| 3.3 Tratamento Quântico.....   | 47 |
| 3.4 Efeito de um Campo Magnético Alternado .....                             | 51 |
| 3.5 Equações de Bloch .....  | 56 |
| 3.6 Ecos de Spin.....  | 58 |

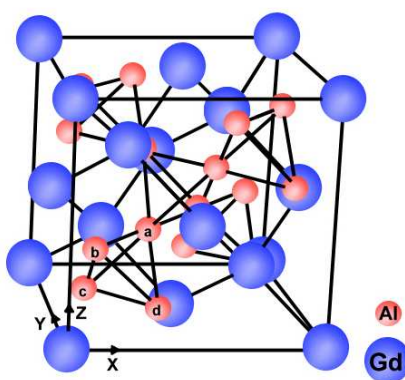
|   |     |
|---|-----|
| 3.7 Oscilação Quadrupolar .....                                       | 65  |
| Capítulo 4 - Ressonância Magnética em Materiais Magnéticos .....      | 69  |
| 4.1 Ressonância Magnética Nuclear.....                                | 69  |
| 4.1.1 Estudos de RMN de Sólidos Magneticamente ordenados.....         | 71  |
| 4.2 Ressonância em um sistema de dois spins acoplados .....           | 71  |
| 4.3 Fator de amplificação de RMN: domínios e paredes de domínios..... | 78  |
| Capítulo 5 - Estudos anteriores sobre o $GdAl_2$ .....                | 84  |
| Capítulo 6 - Materiais e Métodos .....                                | 88  |
| Capítulo 7 - Resultados .....   | 94  |
| 7.1 Núcleos de Gd .....   | 94  |
| 7.2 Núcleo de Al.....   | 99  |
| 7.2.1 Dependência espectral com a temperatura .....                   | 106 |
| 7.2.2 Oscilação Quadrupolar .....                                     | 108 |
| 7.3 Parâmetros experimentais.....                                     | 113 |
| Capítulo 8 – Conclusões e Perspectivas .....                          | 115 |
| REFERÊNCIAS .....   | 118 |



Apêndice A ..... 122

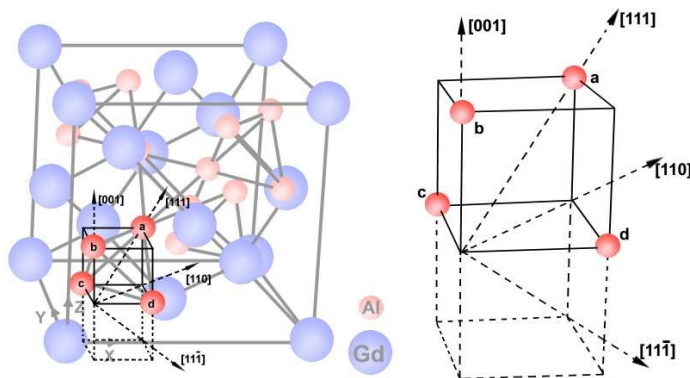
## Capítulo 1 - Introdução

O composto intermetálico<sup>1,2</sup>  $\text{GdAl}_2$  tem sido largamente estudado pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) em campo zero (RMNz), ou RMN em campo magnético externo nulo (RMNn). O  $\text{GdAl}_2$  no estado cristalino possui estrutura cúbica de Laves C15 com os núcleos de  $^{27}\text{Al}$  arranjados em uma formação tetragonal (vide Figura 1).



**Figura 1** - Composto intermetálico  $\text{GdAl}_2$  em sua estrutura cúbica de Laves C15. Os núcleos de  $^{27}\text{Al}$  formam uma estrutura tetragonal, onde os núcleos formam tetraedros ligados pelos vértices. Os núcleos de Gd formam uma estrutura cúbica como a do diamante.

Ao se diminuir a temperatura, ocorre uma transição de fase em torno de 177 K, do estado paramagnético para o ferromagnético e, abaixo desta temperatura, o eixo de fácil magnetização tem direção preferencial  $[111]$ <sup>3,4</sup>. Na Figura 2 representa-se os eixos de fácil magnetização em relação aos núcleos de alumínio na rede cristalina do  $\text{GdAl}_2$ . Como se pode observar, para a magnetização ao longo do eixo de fácil magnetização  $[111]$ , os núcleos  $b$ ,  $c$  e  $d$  são equivalentes uns aos outros e não equivalentes ao núcleo  $a$ , definindo-se desta maneira dois sítios do  $^{27}\text{Al}$  magneticamente não equivalentes, com populações na proporção 3:1 (um sítio referente aos núcleos  $b$ ,  $c$ ,  $d$  e outro sítio referente ao núcleo  $a$  respectivamente). Realizaram-se muitos trabalhos de forma a se medir tanto os espectros de RMN em campo zero<sup>5-9</sup> quanto os acoplamentos quadrupolares<sup>10-15</sup> deste composto. Nestes trabalhos, relata-se a existência de duas linhas principais, uma em aproximadamente 49 MHz e outra em aproximadamente 62 MHz, referentes aos sítios  $(c,b,d)$  e  $(a)$ , respectivamente, e acoplamentos quadrupolares de  $\sim 270$  kHz para o  $^{27}\text{Al}$  nos sítios  $(c,b,d)$  e  $\sim 550$  kHz para o  $^{27}\text{Al}$  no sítio  $(a)$ <sup>8,14</sup>.



**Figura 2** - Eixos Cristalográficos do  $\text{GdAl}_2$  em relação aos núcleos de alumínio.

No trabalho de Dumelow *et al.* (1987)<sup>14</sup> compara-se o espectro de RMN em campo zero do  $^{27}\text{Al}$  de uma amostra policristalina com o de uma monocristalina. Este trabalho mostra que o sinal de RMN dos núcleos emana tanto dos domínios magnéticos quanto das paredes dos domínios magnéticos. Porém, o principal é a observação do acoplamento quadrupolar diretamente no espectro, e que os resultados das amostras mono- e poli- cristalinas são similares, isto é, as medidas de RMN em campo zero do  $\text{GdAl}_2$  são independentes da direção de orientação do cristal.

De acordo com o trabalho de Dormann *et al.* (1984)<sup>13</sup>, em alguns casos o sinal de RMN em campo zero origina-se preferencialmente dos centros das paredes dos domínios, no qual a orientação da magnetização varia notavelmente. Dormann *et al.*<sup>13</sup>, neste mesmo trabalho, ressalta ainda que se pode obter boa resolução apenas quando a preparação da amostra favoreça o aparecimento de sinais (sinais de RMN em campo zero) devidos aos domínios magnéticos ou dos cantos das paredes dos domínios magnéticos.

Os espectros de  $^{27}\text{Al}$  apresentados por T. Dumelow *et al.* (1987)<sup>14</sup> mostram uma estrutura bem resolvida para o pico de 61 MHz, tanto para uma amostra monocristalina quanto para uma amostra policristalina, sendo mais bem resolvida para o monocristal. Nesses experimentos se observa a separação espectral em cinco linhas (lembrando que o spin do núcleo de  $^{27}\text{Al}$  é  $5/2$ ,  $I_{\text{Al}} = 5/2$ ). Obtendo-se resultados similares para o pico em 49 MHz, porém com uma resolução menor. Dumelow *et al.*<sup>14</sup> sugere que a forma principal do espectro é reflexo do campo magnético efetivo ( $B_{\text{ef}}$ ) que atua sobre os núcleos de  $^{27}\text{Al}$ , e as estruturas adicionais em torno dos dois picos são devidas às interações quadrupolares. Ainda neste trabalho, Dumelow utiliza a estrutura dos dois picos principais do espectro do monocristal de  $\text{GdAl}_2$ , para obter os valores exatos dos centros dos picos centrais, lembrando que em ambos os casos, o pico central corresponde à contribuição devida somente a  $B_{\text{ef}}$ . O centro das linhas dos dois picos apresenta uma separação de 13,1 MHz, equivalente a um campo de 1,18 T.

Este valor foi comparado com os resultados obtidos por Fekete *et al.* (1975)<sup>9</sup> que obteve 1,05 T e 1,24 T, para campos apenas dos domínios magnéticos e campos dos domínios e paredes dos domínios magnéticos, respectivamente, levando a conclusão de que o segundo valor de campo está mais correto, ou seja, os picos observados se devem aos domínios e paredes dos domínios magnéticos.

Devido à grande largura do espectro, não se consegue a excitação total da banda espectral com apenas um pulso de radiofrequência (rf). Para se obter o espectro em banda larga torna-se necessário fazer a varredura de frequência em toda a banda do espectro<sup>16-19</sup>, o que dificulta a obtenção do espectro total. Com o intuito de se visualizar o espectro total, utilizam-se neste trabalho dois métodos de processamento dos dados:

i) o primeiro deles consiste em se integrar as componentes real e imaginária de cada eco, geradas em cada passo de frequência. Em seguida toma-se o módulo entre as integrais das partes real e imaginária, compensando-se o deslocamento de fase no espectrômetro. Por fim, gera-se um gráfico entre a intensidade do módulo versus a frequência<sup>16</sup>.

ii) o segundo método consiste em se somar a transformada de Fourier de cada FID (do inglês, *Free Induction Decay*) ou eco obtidos, incrementando-se a frequência com passos específicos e fazendo-se o gráfico deste somatório em função da frequência<sup>20</sup>.

Nos experimentos apresentados nesse trabalho e realizados no laboratório de RMN em Campo Zero do Instituto de Física de São Carlos, foi utilizada uma amostra policristalina de GdAl<sub>2</sub>. Observou-se o desdobramento das linhas espectrais, devido à interação quadrupolar, diretamente a partir dos espectros de <sup>27</sup>Al, obtidos no experimento de spin eco e processados pelos dois métodos citados acima, possibilitando-se a obtenção do valor dos acoplamentos quadrupolares e posições centrais dos picos, diretamente do espectro, como no trabalho de Dumelow *et al.*<sup>14</sup>, que também observou essa separação das linhas espectrais. A amostra utilizada foi preparada e estudada previamente pelo Dr. Rubén Auccaise Estrada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), em seu trabalho de mestrado.

Os experimentos de oscilação quadrupolar para as frequências de 48,9 MHz e 62,1 MHz revelam os mesmos valores de acoplamento quadrupolar observado nos experimentos de ecos de spin, validando a observação. Ainda, com o aumento da temperatura os valores dos acoplamentos quadrupolares permaneceram aparentemente os mesmos, até o limite estudado de 77 K.

Para os espectros de Gd, resultados similares aos do <sup>27</sup>Al foram obtidos. Os espectros do Gd também revelam uma estrutura hiperfina devida ao acoplamento quadrupolar, contudo, não se observou oscilação quadrupolar para o núcleo até o momento.

Medidas com variação de temperatura são úteis, podendo-se estudar o comportamento da susceptibilidade magnética com a temperatura (Lei de Curie-Weiss). Observou-se que, à medida que a temperatura aumenta, todo o espectro se move para a esquerda, diminuindo os valores das frequências e resolução espectral.

Contudo, apesar da piora da resolução espectral, o experimento de oscilação quadrupolar fornece os mesmos valores para o acoplamento quadrupolar. O que demonstra que, mesmo em condições desfavoráveis para a obtenção de um espectro mais resolvido, o experimento de oscilação quadrupolar é útil para se obter resultados confiáveis de acoplamento quadrupolar.

Desta maneira, a RMN em campo zero se apresenta como uma ferramenta útil para o estudo das propriedades de materiais magnéticos, por sua aplicabilidade em diferentes condições experimentais (por exemplo, a variação da temperatura e pressão), e obtenção de resultados satisfatórios.

O capítulo 2 aborda um assunto de muita importância para a RMN em campo zero, as interações hiperfinas. Este capítulo explica o que são interações hiperfinas, aspectos teóricos de relevância para a sua compreensão, quais as contribuições mais relevantes e os efeitos causados por essas interações.

O terceiro capítulo descreve o fenômeno da RMN e trata de aspectos teóricos como sistemas de referência girante e do laboratório, tratamentos clássico e quântico para o entendimento do fenômeno, as equações de Bloch, importantes para se entender a dinâmica dos spins e os experimentos utilizados no estudo: experimento de um pulso, ecos de spin e oscilação quadrupolar.

O capítulo 4 é dedicado à ressonância magnética em materiais magnéticos. Este capítulo trata da ressonância magnética nuclear aplicada a materiais magneticamente ordenados, dos mecanismos de amplificação do campo de rf e da ressonância ferromagnética (RFM).

O capítulo 5 apresenta um compêndio sobre os estudos da amostra abordada neste trabalho, o  $\text{GdAl}_2$ . Neste capítulo encontra-se, por exemplo, o diagrama de fases dos compostos formados entre o gadolínio e o alumínio e a descrição do que é um material intermetálico.

O capítulo 6 trata dos materiais e métodos utilizados, o sétimo capítulo apresenta os resultados obtidos tanto para o núcleo de  $^{27}\text{Al}$  quanto para os núcleos de  $^{155}\text{Gd}$  e  $^{157}\text{Gd}$ , da amostra de  $\text{GdAl}_2$  estudada e finalmente, o oitavo as conclusões e perspectivas.

## Capítulo 2 - Interações Hiperfinas

Através do estudo das interações hiperfinas pode-se obter informações sobre a estrutura da matéria a nível atômico e molecular. As interações hiperfinas são interações entre os multipolos elétricos e magnéticos, com os campos elétricos e magnéticos na vizinhança do núcleo. As duas principais contribuições das interações hiperfinas para o espectro hiperfino (espectro resultante das interações hiperfinas), são a *dipolar magnética* e a *quadrupolar elétrica*. A primeira deve-se à interação do momento de dipolo magnético com o campo magnético e a segunda deve-se à interação entre o momento quadrupolar elétrico e o gradiente de campo elétrico (EFG, do inglês *Electric Field Gradient*), tanto o campo magnético quanto o elétrico podem ser gerados na amostra ou vir de uma fonte externa<sup>21-23</sup>.

No presente capítulo descreve-se as interações devidas às duas principais componentes das interações hiperfinas citadas acima, ou seja, a interação hiperfina dipolar magnética entre o momento de dipolo magnético e o campo magnético e a interação hiperfina quadrupolar elétrica entre o momento de quadrupolo elétrico e o EFG.

### 2.1 Introdução

Nem sempre ao se estudar átomos, moléculas e sólidos, pode-se considerar o núcleo atômico como sendo pontual. Neste caso, necessitam-se levar em conta os termos multipolares elétrico e magnético, para que a aproximação seja mais exata. As interações hiperfinas caracterizam-se por serem interações entre os momentos de multipolo elétrico e magnético com os campos elétrico e magnéticos, sejam estes externos ou gerados na própria amostra<sup>23</sup>.

Nota-se a importância de fazer uma pequena discussão relacionando o momento angular nuclear e os multipolos nucleares, pois o material estudado,  $\text{GdAl}_2$ , é formado por núcleos de gadolínio que possuem momento angular nuclear  $I = 3/2$  e núcleos de alumínio com momento angular nuclear  $I = 5/2$  (é comum se referir apenas como *spins* 3/2 e 5/2, respectivamente).

Todo núcleo que apresenta  $I \neq 0$  possui momento dipolar magnético, quer dizer que se  $I = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$  há um momento dipolar magnético associado ao núcleo. Quanto ao momento quadrupolar elétrico, apenas os núcleos que apresentam momento angular nuclear  $I > \frac{1}{2}$ , possuem momento de quadrupolo elétrico, que se deve a uma distribuição não esférica de cargas. Os núcleos que possuem  $I > \frac{1}{2}$  são conhecidos como *núcleos quadrupolares*.

Para se determinar o momento angular nuclear, necessita-se levar em conta as contribuições de momentos angulares orbitais  $\mathbf{l}_k$  e spin  $\mathbf{s}_k$ , definindo-se assim o vetor momento angular  $\mathbf{I}$  de acordo com a equação (2.1.1):

$$\mathbf{I} = \sum_{k=1}^A (\mathbf{l}_k + \mathbf{s}_k) = \sum_{k=1}^A \mathbf{j}_k \quad (2.1.1)$$

O valor do momento angular nuclear ou spin nuclear pode ser classificado a partir do seu número de massa  $A$  e número atômico  $Z$  como nulo, inteiro ou semi-inteiro<sup>23-25</sup>:

- Se  $Z$  e  $A$  forem pares o valor de  $I$  é nulo, isso se deve ao fato das partículas nucleares se agruparem aos pares resultando em spin nulo.
- Se o valor de  $Z$  for ímpar e o valor de  $A$  par,  $I$  é inteiro e definido como a soma dos spins dos prótons  $\mathbf{j}_p$  e dos nêutrons  $\mathbf{j}_n$  desemparelhados.
- Se  $A$  for ímpar,  $I$  é semi-inteiro e determinado pela soma dos spins desemparelhados.

Os momentos de multipolos nucleares, característicos de cada núcleo, interagem com os campos magnético e elétrico gerados pela amostra ou externos, à interação entre os multipolos e esses campos dá-se o nome de *Interações Hiperfinas*.

Pode-se associar um momento de dipolo magnético  $\mu$ , para um núcleo atômico, com o seu respectivo valor de spin nuclear  $I$  de acordo com a relação (2.1.2) a seguir:

$$\mu = \gamma \hbar I \quad (2.1.2)$$

onde  $\gamma$  é a razão giromagnética nuclear (possui um valor específico característico para cada núcleo e está relacionada com o fator  $g_n$  nuclear e com o momento nuclear  $\mu_n$ ,  $\gamma = \frac{g_n}{\mu_n}$ ) e  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ .

Pode-se calcular o momento de quadrupolo elétrico ( $eQ$ , do inglês, *electric quadrupole*) a partir da sua distribuição de cargas. Calculando-se a expansão multipolar dos campos elétricos, através da aproximação do potencial eletrostático em torno da origem, se obtém que a contribuição quadrupolar para o potencial eletrostático é dada por<sup>26</sup>:

$$\phi(r) \cong \frac{eQ}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (2.1.3)$$

onde  $e$  é a carga fundamental e o momento de quadrupolo elétrico  $eQ$ , para uma distribuição não esférica de cargas, isto é,  $I > \frac{1}{2}$ , é dado pela equação (2.1.4) a seguir:

$$eQ = \int_V \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) \rho(r') d^3r' \quad (2.1.4)$$

Como se citou anteriormente, a componente magnética da interação hiperfina vem da interação entre o momento de dipolo magnético nuclear e o campo magnético  $\mathbf{B}$ , interno ou externo à amostra. Na equação (2.1.5) se tem como é calculada a energia gerada por uma distribuição com momento de dipolo  $\boldsymbol{\mu}$  na presença de um campo magnético  $\mathbf{B}$ :

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (2.1.5)$$

O momento de dipolo magnético é calculado através do seu momento angular nuclear, ou número de spin  $I$ , de acordo com a equação (2.1.2), e o campo magnético pode ter várias contribuições, descritas mais adiante.

A interação quadrupolar elétrica origina-se na interação entre o EFG com o momento de quadrupolo elétrico. O EFG de um núcleo é produzido pela distribuição não uniforme de cargas no núcleo magnético e pelos núcleos nas suas vizinhanças<sup>14</sup>.

Para núcleos isolados, pode-se definir um operador hamiltoniano de interações hiperfinas  $\mathcal{H}_{hf}$  contendo duas componentes, uma componente dipolar magnética e uma componente quadrupolar elétrica, segue:

$$\mathcal{H}_{hf} = \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_q \quad (2.1.6)$$



onde  $\mathcal{H}_d$  é a interação entre o campo magnético  $\mathbf{B}$  e o momento de dipolo magnético (contribuição dipolar magnética) e  $\mathcal{H}_q$  é a interação entre o EFG e o momento de quadrupolo elétrico (contribuição quadrupolar elétrica)<sup>14,15,27</sup>. Termos maiores como octopolos e hexadecapolos elétricos também contribuem para as interações hiperfinas, mas são contribuições muito pequenas se comparadas com os termos dipolar magnético e quadrupolar elétrico, por isso, não são considerados.

## 2.2 Contribuição dipolar magnética

A contribuição dipolar magnética  $\mathcal{H}_d$  é geralmente maior que a contribuição quadrupolar elétrica  $\mathcal{H}_q$ <sup>27</sup> e descrita pela equação (2.2.1):

$$\mathcal{H}_d = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{B} \quad (2.2.1)$$

onde  $\mathbf{B}$  é o campo magnético que interage com o momento magnético nuclear  $\boldsymbol{\mu}_n$ .

O campo magnético  $\mathbf{B}$  é a resultante da contribuição de vários campos magnéticos, podendo-se dividir estas contribuições em relação à sua origem, em uma contribuição para o campo magnético intrainôica  $\mathbf{B}'$ , se o campo for gerado pela influência dos elétrons sobre o próprio núcleo, e uma contribuição para o campo magnético extrainôica  $\mathbf{B}''$ , uma contribuição devida aos elétrons dos átomos vizinhos e/ou uma fonte externa de campo. Assim, o campo  $\mathbf{B}$  pode ser escrito de acordo com a equação (2.2.2):

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}' + \mathbf{B}'' \quad (2.2.2)$$

Nas seções seguintes faz-se uma descrição das contribuições intrainôica e extrainôica do campo magnético hiperfino.

### 2.2.1 Componentes da contribuição magnética intrainiônica $\mathbf{B}'$

Representa-se a contribuição da estrutura eletrônica do próprio átomo para o campo magnético sentido pelo núcleo, contribuição intrainiônica, pela equação (2.2.1.1).

$$\mathbf{B}' = \mathbf{B}_L + \mathbf{B}_S + \mathbf{B}_C \quad (2.2.1.1)$$

descreve-se os termos da equação acima como:

$\mathbf{B}_L$  é a contribuição orbital de  $\mathbf{B}'$ , devida ao movimento dos elétrons em torno do núcleo. Presente em átomos com momento angular orbital diferente de zero  $L \neq 0$ , esta é a principal contribuição de  $\mathbf{B}'$ .

O spin eletrônico também contribui para a componente intrainiônica e é representada por  $\mathbf{B}_S$  sua magnitude geralmente é uma ordem de grandeza menor que  $\mathbf{B}_L$ , conhecida como dipolar de spin.

$\mathbf{B}_C$  é chamada de polarização de caroço e resulta da interação entre elétrons  $s$  das camadas internas com os elétrons das camadas externas incompletas do átomo, gerando um desbalanço na densidade eletrônica atômica.

De maneira geral,  $\mathbf{B}_L$  apresenta um valor absoluto cerca de uma ordem de grandeza maior que  $\mathbf{B}_C$  e  $\mathbf{B}_S$ .

### 2.2.2 Componentes da contribuição magnética extraiônica $\mathbf{B}''$

São consideradas componentes da contribuição magnética extraiônica os efeitos de um campo magnético externo e efeitos de componentes devidas aos momentos magnéticos vizinhos ao núcleo do átomo observado, chamado *átomo pai*, e aos elétrons de condução. A seguir, na equação (2.2.2.1), observa-se a definição da contribuição magnética extraiônica:

$$\mathbf{B}'' = \mathbf{B}_{ext} + \mathbf{B}_{dip} + \mathbf{B}_{ec} + \mathbf{B}_{orb} \quad (2.2.2.1)$$

onde os termos da equação estão descritos em seguida.

Representa-se qualquer campo magnético externo presente na amostra por  $\mathbf{B}_{ext}$ . Observa-se que os experimentos realizados não possuem um campo magnético externo gerado por um magneto supercondutor. Contudo, há campos magnéticos provenientes dos núcleos de  $^{155}\text{Gd}$  e  $^{157}\text{Gd}$  da rede cristalina e esses campos atuam tanto nos núcleos de  $^{27}\text{Al}$  quanto nos núcleos do próprio gadolínio (mais adiante apresentamos o cálculo da magnitude desses campos), portanto, pode-se referir a esse campo em certas ocasiões como sendo um campo externo.

Concentram-se todas as contribuições dipolares, de todos os momentos de dipolo magnéticos  $\boldsymbol{\mu}_j$ , que se localizam a uma distância  $\mathbf{r}_j$  do núcleo, no termo  $\mathbf{B}_{dip}$ .

Os elétrons de condução contribuem com o campo  $\mathbf{B}_{ec}$ , que para metais é resultado de uma sobreposição da contribuição de dois campos magnéticos, equação (2.2.2.2) a seguir:

$$\mathbf{B}_{ec} = k_0 \mathbf{B}_{ext} + \mathbf{B}_n \quad (2.2.2.2)$$

onde  $k_0 \mathbf{B}_{ext}$  e  $\mathbf{B}_n$  se devem à polarização dos elétrons de condução pelo campo externo e aos momentos magnéticos dos átomos vizinhos, respectivamente, e  $k_0$  é simplesmente uma constante de proporcionalidade.

Voltando à equação (2.2.2.1), identifica-se  $\mathbf{B}_{orb}$  como uma contribuição devida ao momento orbital dos átomos vizinhos.

Considerando que se pode projetar todas as contribuições de  $\mathbf{B}$  (equação (2.2.1)) na direção do momento angular,  $\mathbf{J}$ , pode-se escrever a contribuição dipolar do hamiltoniano  $\mathcal{H}_d$  como na equação (2.2.2.3) a seguir, lembrando que a energia para o momento magnético sob a ação de um campo magnético é  $E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ :

$$H_d = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{B} = \mathcal{A} \mathbf{J} \cdot \mathbf{I} \quad (2.2.2.3)$$

onde

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_n &= g \mu_B \mathbf{I} \\ \text{Portanto, } \mathbf{B} &= -\frac{\mathcal{A}}{g \mu_B} \mathbf{J} \end{aligned} \quad (2.2.2.4)$$

Mas, lembrando a equação (2.1.2), podemos identificar o termo que multiplica o operador de spin nuclear  $\mathbf{I}$  na primeira das equações (2.2.2.4) como:

$$g\mu_B = \gamma\hbar \quad (2.2.2.5)$$

$\mathcal{A}$  na equação (2.2.2.3) é uma constante de acoplamento do campo hiperfino magnético. Nas equações (2.2.2.4)  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr ( $5,0584 \times 10^{-27}$  J/T ou  $3,15245 \times 10^{-8}$  eV/T) e  $g$  o fator de Landé (fator giromagnético)<sup>23</sup>.

### 2.3 Interação quadrupolar elétrica

Como se citou anteriormente, a componente quadrupolar elétrica  $\mathcal{H}_q$  resulta da interação entre um gradiente de campo elétrico, e o momento de quadrupolo elétrico do núcleo<sup>14,15</sup>.

Para se simplificar o entendimento e explicar a origem do termo quadrupolar, usa-se o análogo clássico para se entender o sistema quântico. Parte-se da energia de interação entre um potencial elétrico  $V(\mathbf{r})$ , e uma distribuição de cargas volumétrica arbitrária  $\rho(\mathbf{r})$ , equação (2.3.1)<sup>26,28</sup>.

$$E_{\text{int}} = \int \rho V_d d\tau \quad (2.3.1)$$

Considerando-se a expansão do potencial elétrico  $V(\mathbf{r})$  em uma série de Taylor em torno da origem do sistema de coordenadas:

$$V(\mathbf{r}) = V(0) + \sum_i x_i \left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_{r=0} + \frac{1}{2!} \sum_{ij} x_i x_j \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{r=0} + \dots \quad (2.3.2)$$

Substituindo a equação (2.3.2) na equação (2.3.1), se obtém o seguinte resultado:

$$E_{\text{int}} = V(0) \int \rho d\tau + \sum_i V_i \int x_i \rho d\tau + \frac{1}{2!} \sum_{ij} V_{ij} \int x_i x_j \rho d\tau + OV_{ijk} \quad (2.3.3)$$

Escolhendo a origem no centro de massa do núcleo, pode-se identificar o primeiro termo como sendo a energia eletrostática do núcleo considerando-o como pontual. O segundo termo envolve o momento de dipolo elétrico do núcleo e este termo se cancela, pois o centro de massa e o centro de carga coincidem<sup>27,28</sup>. Além disso, um núcleo em equilíbrio sente um campo elétrico médio  $V_i$  nulo. O terceiro termo é parecido com àquele já apresentado na equação (2.1.4), trata-se do termo de quadrupolo elétrico. Definindo-se a variável  $Q_{ij}$  de acordo com a equação (2.3.3):

$$Q_{ij} = \int (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) \rho d\tau \quad (2.3.4)$$

Desta maneira, a energia magnética em relação ao termo quadrupolar  $E'$ , se  $V$  satisfaz a equação de Laplace, pode ser escrito como na equação (2.3.5).

$$E' = \frac{1}{6} \sum_{ij} V_{ij} Q_{ij} \quad (2.3.5)$$

E aplicando o teorema de Wigner-Eckart (Slichter 1990, Capítulo 10)<sup>28</sup>, pode-se obter o hamiltoniano de interação quadrupolar:

$$\mathcal{H}_q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{ij} V_{ij} \left[ \frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 \right] \quad (2.3.6)$$

Considerando-se que o hamiltoniano quadrupolar  $\mathcal{H}_q$  depende da simetria do potencial e que se essa simetria for cilíndrica em torno do eixo  $z$ , apenas a componente  $z$  do operador de spin contribui para o hamiltoniano quadrupolar e pode ser escrito como na equação abaixo:

$$\mathcal{H}_q = A(3I_z^2 - I^2) \quad (2.3.7)$$

onde o coeficiente  $A$  é o parâmetro de interação quadrupolar, que expressa-se por:

$$A = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \quad (2.3.8)$$

e de acordo com o gradiente de campo elétrico pode-se definir o parâmetro de assimetria  $\eta$  como na equação (2.3.9), a seguir:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.3.9)$$

onde  $V_{zz}$  é a componente do gradiente de campo elétrico na direção  $z$ , tal que:

$$|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| \quad (2.3.10)$$

Podem-se calcular os autovalores do operador  $\mathcal{H}_q$ , isto é, os seus níveis de energia a partir da equação (2.3.11) a seguir:

$$E_q^M = A[3M^2 - I(I+1)] \quad (2.3.11)$$

onde  $M$  é o conjunto dos autovalores do operador  $I_z$ , e seus valores possíveis são  $M = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ , e  $I$  é o número quântico de spin nuclear. Pode-se observar a partir da equação (2.3.11), que os níveis de energia  $E_q^M$  e  $E_q^{-M}$  possuem o mesmo valor, portanto, mostra-se que os estados  $|I, M\rangle$  e  $|I, -M\rangle$  são degenerados.

Observa-se também pela equação (2.3.11), que quando  $I=1/2$  a energia correspondente à interação hiperfina elétrica quadrupolar é nula, ou seja,  $\mathcal{H}_q = 0$ .

As considerações acima estão corretas, desde que se considere que há variação do potencial eletrostático apenas no eixo  $z$ , ou seja, o fator de assimetria é nulo,  $\eta=0$ . No entanto, considerando-se variações do potencial também no plano transversal a  $z$ , deve-se incluir no hamiltoniano quadrupolar um termo que referente a essa contribuição e nesse caso  $\eta \neq 0$ , e dado pela equação (2.3.9). Desta maneira, escreve-se o hamiltoniano quadrupolar como:

$$\mathcal{H}_q = A[(3I_z^2 - I^2) + \eta(I_x^2 - I_y^2)] \quad (2.3.12)$$

## 2.4 Interações dipolar magnética e quadrupolar elétrica combinadas

De acordo com a equação (2.1.6),  $\mathcal{H}_{hf} = \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_q$ , o hamiltoniano de interações hiperfinas possui duas componentes sobrepostas, uma componente devido à interação do momento de dipolo magnético com o campo magnético sentido pelo núcleo, e uma componente devido à interação do momento de quadrupolo elétrico do átomo com o gradiente de campo elétrico, de acordo com a equação (2.3.12).

$$\mathcal{H}_{hf} = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{B} + A \left[ (3I_z^2 - I^2) + \eta (I_x^2 - I_y^2) \right] \quad (2.4.1)$$

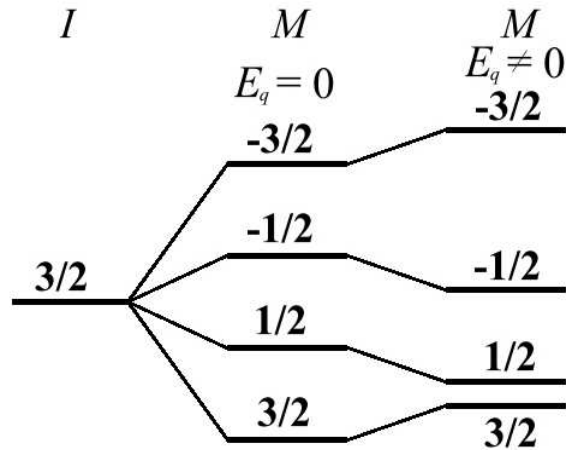
Naturalmente de acordo com a equação (2.4.1) acima, se o parâmetro de assimetria for nulo,  $\eta = 0$ , obtemos o seguinte hamiltoniano de interações hiperfinas:

$$\mathcal{H}_{hf} = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{B} + A (3I_z^2 - I^2) \quad (2.4.2)$$

A matriz do hamiltoniano hiperfino dado pela equação (2.4.2) acima, e seus autovalores são calculados a partir da soma dos autovalores de cada termo:

$$E_M = -\gamma \hbar B M + A [3M^2 - I(I+1)] \quad (2.4.3)$$

onde  $M = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ . Como dito anteriormente, o termo  $E_d = -\gamma \hbar B M$  na equação (2.4.3) é a energia da interação entre o momento de dipolo magnético e o campo magnético sentido pelo núcleo de spin  $I$ . O segundo termo  $E_q = A [3M^2 - I(I+1)]$  é a energia da interação entre o momento de quadrupolo elétrico e o EFG. Na Figura 3, se tem um exemplo para um núcleo que possui  $I = 3/2$  em duas situações distintas. Em ambas a interação dipolar magnética está presente, mas não a interação quadrupolar. Portanto, tanto para o primeiro quanto para o segundo caso  $E_d \neq 0$ . O mesmo não acontece com a contribuição quadrupolar, para o primeiro caso é nula,  $E_q = 0$  e no segundo caso não é nula,  $E_q \neq 0$ . Para facilitar a visualização se supôs que  $E_q < E_d$ .



**Figura 3** - Desdobramento dos níveis de energia para um núcleo com valor de spin nuclear  $I = 3/2$ , em duas situações distintas: uma considerando-se a ausência do efeito da interação quadrupolar e posteriormente com o efeito da interação quadrupolar, para  $E_q < E_d$ .

Na Figura 3 pode-se observar que se a interação quadrupolar não está presente, os níveis de energia são igualmente espaçados, portanto, qualquer transição entre estados consecutivos, fornece a mesma variação de energia e, portanto, a mesma frequência de observação. Isto quer dizer que se considerar apenas a interação dipolar, apenas uma linha espectral será observada para um núcleo com  $I = 3/2$  vinda de diferentes transições entre níveis de energia consecutivos.

Ao se considerar também a interação quadrupolar, e para facilitar  $E_q < E_d$ , os níveis de energia não são mais igualmente espaçados, por isso, as transições entre níveis de energia consecutivos não fornecem a mesma frequência de observação. Isto significa que ao invés de se observar apenas àquela linha espectral do caso em que  $E_q = 0$ , o espectro se desdobra em três linhas, pois se quebra a degenerescência da energia transição entre os níveis de energia consecutivos.

Neste capítulo se estudou as duas principais contribuições hiperfinas que agem sobre os núcleos. Na Figura 3 pôde-se ver como cada termo contribui e assim, se observar o desdobramento das linhas espectrais quando se considera essas contribuições. Portanto, o estudo das interações hiperfinas é muito importante para se compreender as interações magnéticas dos materiais magnéticos.

No capítulo seguinte tem-se uma descrição do fenômeno da RMN, sistemas de referência do laboratório e girante, equações de Bloch e os experimentos utilizados como ferramentas de estudo do  $GdAl_2$  (experimento de spin eco e experimento de oscilação quadrupolar).



## Capítulo 3 - Ressonância Magnética Nuclear

Stern e Gerlach<sup>29</sup>, no início dos anos 20 do século passado, observaram que um feixe neutro de átomos de prata, sob a ação de um campo magnético externo heterogêneo, sofria um desvio de percurso devido à interação com os momentos magnéticos dos elétrons. Pauli em 1924 sugeriu a existência de núcleos atômicos magnéticos. Nos anos 30 determinaram-se momentos magnéticos nucleares devido a aperfeiçoamentos nos experimentos de Stern-Gerlach<sup>25</sup>.

Rabi e colaboradores em 1939 utilizaram as idéias dos experimentos de Stern-Gerlach, utilizando um feixe de moléculas de hidrogênio no vácuo ao invés de um feixe de átomos de prata, observando desta maneira, o primeiro caso de ressonância magnética nuclear ao passarem o feixe através de um campo magnético heterogêneo, e depois através de um campo magnético homogêneo ao mesmo tempo em que aplicavam radiação no domínio das radiofrequências (rf). Observaram que havia absorção de energia para uma frequência bem definida, na qual o feixe de átomos sofria um desvio.

Em 1945 a 1946, as mesmas idéias foram aplicadas a amostras líquidas e sólidas. Felix Bloch<sup>30</sup> na Universidade de Stanford e Edward Purcell<sup>31</sup> na Universidade de Harvard, juntamente com seus colegas e colaboradores realizaram trabalhos simultâneos e independentes um do outro. Um dos resultados destes trabalhos foi a formulação de um conjunto de expressões matemáticas que descrevem a evolução temporal da magnetização durante um experimento de RMN, conhecido como Equações de Bloch (equações (3.5.4) e (3.5.5)). Devido às suas pesquisas Bloch e Purcell receberam o Prêmio Nobel em 1952.

Erwin Hahn em 1950<sup>32</sup>, foi o primeiro a observar o eco de spins, quando aplicou a um sistema de núcleos em estado de equilíbrio termodinâmico um pulso de radiofrequência, deixou o mesmo evoluir por um intervalo de tempo  $\tau$  e excitou o sistema novamente com um segundo pulso. O chamado eco de spins aparecia depois de aproximadamente o dobro do tempo de evolução,  $2\tau$ , observando-se um sinal como resposta. Este tipo de experimento tornou-se uma ferramenta muito utilizada em diversas áreas da ciência como no estudo dos materiais.

Recentemente, a RMN também tem sido utilizada no desenvolvimento de algoritmos de computação quântica por causa da sua grande facilidade de manipulação de estados Zeeman nucleares.

Como a RMN pode ser aplicada em todos os estados da matéria e fornece informações a nível nuclear, trata-se de uma das principais ferramentas para se obter informações físicas sobre a estrutura da matéria. Pode-se exemplificar a sua utilidade na determinação estrutural de proteínas e moléculas em solução, estudos em ligas metálicas, metais no estado sólido, difusão em materiais porosos como matrizes de rochas petrolíferas, e gases como o xenônio, etc.

Este capítulo contém um pequeno embasamento teórico da RMN, abordando as visões clássica e quântica, sistemas de coordenadas do laboratório e girante e equações de Bloch. As equações de Bloch auxiliam no entendimento da evolução temporal dos experimentos de RMN, utilizando-se de dois mecanismos de relaxação, a longitudinal e transversal.

### **3.1 Introdução**

Observa-se o fenômeno da ressonância magnética em sistemas magnéticos que possuam tanto momentos magnéticos, quanto momentos angulares não nulos. O termo ressonância implica que há uma sintonia com a frequência natural do sistema magnético. Esta frequência corresponde à frequência de precessão do momento magnético na presença de um campo magnético externo e estático. As frequências características da RMN se localizam na região das radiofrequências (rf).

A vantagem da RMN é a capacidade de em meio a muitas contribuições de diferentes susceptibilidades magnéticas, selecionar uma determinada contribuição de interesse e observá-la, mesmo que essa contribuição seja ínfima, bastando para isso, determinar a frequência ou banda de frequências que se quer observar.

Uma das maiores razões de impacto da RMN sobre a física é a sua habilidade de se obter informações sobre processos a nível atômico, como dinâmica molecular, interações entre campos magnéticos e elétricos com as diversas partes que compõem a amostra, ligações específicas entre átomos, velocidade de consumo de reagentes em reações químicas (formação de compostos) e mobilidade, etc.

Alguns resultados em RMN podem ser obtidos tanto através do formalismo da mecânica clássica, quanto através da mecânica quântica, sugerindo a proximidade das duas

descrições. Desta maneira, pode-se utilizar a formulação da mecânica clássica para se ter uma intuição maior de como o sistema está evoluindo no decorrer do experimento<sup>28</sup>.

Assim, apesar do interesse em descrever o sistema no nível atômico, implicando que se deve utilizar a mecânica quântica, pode-se ganhar intuição descrevendo o sistema com conceitos clássicos. Supondo uma função hamiltoniana na forma:

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (3.1.1)$$

lembrando que  $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J}$  e que  $\mathbf{J} = \hbar \mathbf{I}$ , supondo que  $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{z}$ , a equação (3.1.1) pode ser reescrita como:

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar B_0 I_z \quad (3.1.2)$$

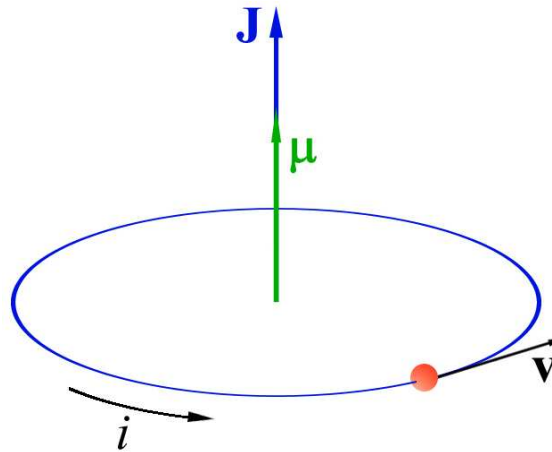
Desta maneira, os níveis de energia ou autovalores da equação (3.1.2), de acordo com a equação de Schrödinger independente de  $t$  ( $\mathcal{H}\psi = E\psi$ ), são:

$$E = -m\gamma\hbar B_0 \quad (3.1.3)$$

onde  $m$  são os autovalores do operador  $I_z$ ,  $m = -I, -I+1, -I+2, \dots, I-1, I$ . De acordo com a condição de Bohr  $\hbar\omega = \Delta E$ , pode-se escrever a transição entre dois níveis de energia consecutivos como:

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= \Delta E = \gamma\hbar B_0 \\ \omega &= \gamma B_0 \end{aligned} \quad (3.1.4)$$

Classicamente, calcula-se o valor do momento magnético  $\mu$  de uma partícula com massa  $m$  e carga  $q$  em um movimento circular, com raio  $r$  e período  $T$ . Observe a Figura 4, a seguir:



**Figura 4** - Momento angular de um partícula com massa  $m$  e carga  $q$  em movimento circular com raio de curvatura  $r$  e período de revolução  $T$ .

O momento angular da partícula calculado através da relação (3.1.5), a seguir:

$$J = mvr = m \frac{2\pi r}{T} r = m \frac{2\pi r^2}{T} \quad (3.1.5)$$

enquanto o momento magnético  $\mu$  pode ser calculado classicamente como:

$$\mu = iA = \frac{q}{T} \pi r^2 \quad (3.1.6)$$

onde  $i$  é a corrente gerada pelo movimento da carga e  $A$  é a área da seção transversal do circuito de raio  $r$ . Mas, como  $\mu = \gamma J$ , substituindo a equação (3.1.6) na equação (3.1.5), obtemos:

$$\mu = \frac{q}{2m} J \quad (3.1.7)$$

e desta maneira, conclui-se que a razão giromagnética  $\gamma$  é dado por  $\gamma = \frac{q}{2m}$ .

Com isso, pode-se dar continuidade à discussão da RMN, através do formalismo clássico.

### 3.2 Tratamento clássico

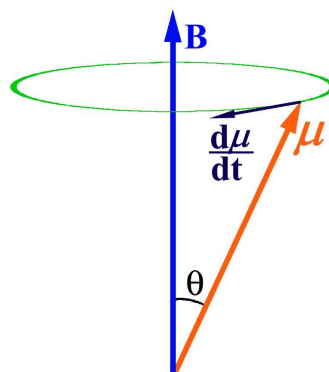
Supondo que um sistema com momento magnético  $\boldsymbol{\mu}$  esteja na presença de um campo magnético  $\mathbf{B}$ , um torque sobre o sistema é produzido tendendo a alinhar o momento magnético com o campo magnético. O torque  $\mathbf{N}$  sobre o sistema é igual à variação do momento angular, dada por:

$$\mathbf{N} = \frac{d\mathbf{J}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} \quad (3.2.1)$$

Como  $\boldsymbol{\mu} = \gamma\mathbf{J}$ , pode-se reescrever a equação (3.2.1) eliminando  $\mathbf{J}$ , resulta:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma\mathbf{B} \quad (3.2.2)$$

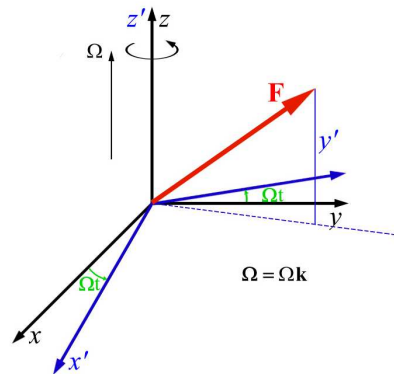
o que significa que em qualquer instante de tempo, a variação de  $\boldsymbol{\mu}$  é perpendicular à direção de  $\boldsymbol{\mu}$  e do campo  $\mathbf{B}$ . Como se pode observar na Figura 5, o ângulo entre o campo magnético e o momento magnético permanece constante, pois ambos independem de  $t$ , contudo, o torque presente faz com que o momento magnético precesse em torno da direção do campo magnético, de acordo com a equação (3.2.2), formando um cone.



**Figura 5** - Precessão do momento magnético em torno da direção do campo  $\mathbf{B}$ , a variação do momento magnético em relação ao tempo respeita a equação (3.2.2), considerando  $\gamma$  positivo.

A solução da equação diferencial (3.2.2) pode ser feita por várias maneiras, contudo, a introdução de um sistema de coordenadas girante é útil. Portanto, há dois sistemas de

coordenadas, um fixo no espaço (referencial do laboratório,  $(x, y, z)$ ) e outro  $(x', y', z')$  que gira com velocidade angular  $\Omega$  em torno do eixo  $z$ , pode-se ter uma visão destes dois sistemas de coordenadas olhando a Figura 6.



**Figura 6** - Representação de um vetor arbitrário  $F$  no sistema de coordenadas no referencial do laboratório  $(x, y, z)$ , fixo no espaço, e no sistema girante  $(x', y', z')$ . Os eixos  $z$  e  $z'$  são coincidentes e enquanto o primeiro é fixo, o segundo gira com velocidade angular  $\Omega$  em relação ao primeiro, portanto os eixos  $x, x', y$  e  $y'$  permanecem no mesmo plano.

Considere um vetor arbitrário  $F$  dependente do tempo (ver Figura 6), que pode ser escrito em termos das suas componentes,  $F_x(t), F_y(t), F_z(t)$ , num sistema de coordenadas retangulares. Esse vetor pode ser representado matematicamente pela equação:

$$\mathbf{F}(t) = F_x(t)\mathbf{i} + F_y(t)\mathbf{j} + F_z(t)\mathbf{k} \quad (3.2.3)$$

Os vetores unitários  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  podem ser constantes no tempo, mas para generalizar, também dependem do tempo. Os módulos continuam constantes no tempo, podendo sofrer apenas rotações. Assumindo uma rotação instantânea para um desses versores, sendo sua velocidade angular  $\Omega$ , temos<sup>28</sup>:

$$\frac{d\mathbf{i}}{dt} = \Omega \times \mathbf{i} \quad (3.2.4)$$

A derivada total de  $F$  em relação a  $t$ , com  $F$  definido na expressão (3.2.3) e a utilização do resultado da equação (3.2.4), resulta:

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{F}}{dt} &= \mathbf{i} \frac{dF_x}{dt} + F_x \frac{d\mathbf{i}}{dt} + \mathbf{j} \frac{dF_y}{dt} + F_y \frac{d\mathbf{j}}{dt} + \mathbf{k} \frac{dF_z}{dt} + F_z \frac{d\mathbf{k}}{dt} \\ &= \mathbf{i} \frac{dF_x}{dt} + \mathbf{j} \frac{dF_y}{dt} + \mathbf{k} \frac{dF_z}{dt} + \boldsymbol{\Omega} \times (\mathbf{i}F_x + \mathbf{j}F_y + \mathbf{k}F_z)\end{aligned}\quad (3.2.5)$$

portanto:

$$\frac{d\mathbf{F}}{dt} = \frac{\delta\mathbf{F}}{\delta t} + \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{F} \quad (3.2.6)$$

onde  $\frac{\delta\mathbf{F}}{\delta t}$  representa a taxa de tempo de mudança de F em relação ao sistema de coordenadas (i, j, k).

De acordo com a equação (3.2.6), como F é um vetor arbitrário dado na equação (3.2.3), pode-se definir um operador que pode ser aplicado a qualquer vetor, segue:

$$\frac{d}{dt} = \frac{\delta}{\delta t} + \boldsymbol{\Omega} \times \quad (3.2.7)$$

em especial pode ser aplicado ao vetor momento magnético  $\boldsymbol{\mu}$  e utilizar o resultado da equação (3.2.2), obtém-se:

$$\begin{aligned}\gamma\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} &= \frac{\delta\boldsymbol{\mu}}{\delta t} + \boldsymbol{\Omega} \times \boldsymbol{\mu} \\ \frac{\delta\boldsymbol{\mu}}{\delta t} &= \boldsymbol{\mu} \times \gamma \left( \mathbf{B} + \frac{\boldsymbol{\Omega}}{\gamma} \right)\end{aligned}\quad (3.2.8)$$

A equação (3.2.8) diz que o movimento do momento magnético  $\boldsymbol{\mu}$  no sistema girante, obedece à mesma equação que no sistema fixo no espaço, sob a ação de um campo magnético efetivo:

$$\frac{\delta\boldsymbol{\mu}}{\delta t} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma \mathbf{B}_{ef} \quad (3.2.9)$$

onde o campo efetivo é a sobreposição do campo magnético B e o campo fictício  $\frac{\boldsymbol{\Omega}}{\gamma}$  gerado pela rotação do momento angular:

$$\mathbf{B}_{ef} = \mathbf{B} + \frac{\boldsymbol{\Omega}}{\gamma} \quad (3.2.10)$$

Supondo que  $\boldsymbol{\mu}$  esteja na presença de um campo magnético  $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{k}$  estático, e escolhendo  $\boldsymbol{\Omega}$  tal que  $\mathbf{B}_{ef} = 0$ , resulta:

$$\mathbf{B} = -\frac{\boldsymbol{\Omega}}{\gamma} \Rightarrow \boldsymbol{\Omega} = -\gamma B_0 \mathbf{k} \quad (3.2.11)$$

Se  $\frac{\delta \boldsymbol{\mu}}{\delta t} = 0$ , significa que  $\boldsymbol{\mu}$  permanece fixo com respeito a  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$ , e  $\mathbf{k}$ . Em relação ao sistema do laboratório, o comportamento observado é como o de um vetor que está fixo em relação a um sistema de coordenadas que gira com velocidade angular  $\boldsymbol{\Omega} = -\gamma B_0 \mathbf{k}$ , portanto, o momento angular  $\boldsymbol{\mu}$  gira com a mesma velocidade angular e ângulo fixo  $\theta$ , em relação ao sistema de coordenadas do laboratório, formando um cone como figura de revolução. A frequência angular  $\gamma B_0$  é chamada *frequência de Larmor*.

Pode-se observar que o valor para a frequência de Larmor é o mesmo da equação (3.1.4), que foi obtida utilizando teoria quântica elementar. Portanto vale a pena olhar a descrição quântica com mais afinco.

### 3.3 Tratamento Quântico

Supondo que um momento magnético  $\boldsymbol{\mu}$  esteja na presença de um campo magnético  $\mathbf{B}$ , a hamiltoniana que governa esse fenômeno é:

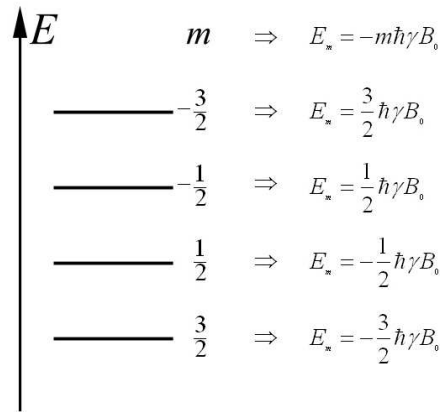
$$\mathcal{H}_d = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (3.3.1)$$

Substituindo um campo magnético estático na direção  $z$ ,  $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{k}$ , na equação (3.3.1) e o momento magnético definido na equação (2.1.2),  $\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I}$ , chega-se a:



$$\mathcal{H}_d = -\gamma\hbar B_0 I_z \quad (3.3.2)$$

As autoenergias da hamiltoniana da equação (3.3.2), são  $E_m = -m\gamma\hbar B_0$ , onde  $m$  pode assumir valores discretos,  $m = -I, -I+1, -I+2, \dots, I-1, I$ , onde  $I$  é o momento angular nuclear, esse desdobramento dos níveis devido à interação do momento magnético com o campo magnético é conhecido como *Efeito Zeeman*. A figura Figura 7 mostra o desdobramento dos níveis de energia para um sistema com  $I = 3/2$ .



**Figura 7** - Separação Zeeman dos níveis de energia, de um sistema com spin  $I = 3/2$ , na presença de um campo  $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{k}$ .

A frequência de transição de um nível de energia para outro é dada por  $\Delta E = -\hbar\omega$ , portanto, para as autoenergias da hamiltoniana da equação (3.3.2),  $\Delta E = \hbar\omega = \hbar\gamma B_0$ . Desta maneira, os valores de frequência observados são:

$$\omega = -\gamma B_0 \quad (3.3.3)$$

que é a “frequência de Larmor”, dependente apenas do valor do campo magnético e da constante  $\gamma$ , característica de cada tipo de núcleo, portanto, cada tipo de átomo possui sua frequência de Larmor característica.

Supondo duas funções de onda  $\psi$  e  $\phi$  que respeitam a equação de Schrödinger dependente do tempo, temos:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \mathcal{H}\psi \\ -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \phi}{\partial t} &= \mathcal{H}\phi \end{aligned} \quad (3.3.4)$$

Supondo um operador  $\mathbf{F}$  que não dependa do tempo explicitamente, então:

$$\frac{d}{dt} \int \phi^* \mathcal{F} \psi d\tau = \int \left( \frac{\partial \phi^*}{\partial t} \mathcal{F} \psi + \phi^* \mathcal{F} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) d\tau \quad (3.3.5)$$

Substituindo as derivadas parciais definidas pela equação de Schrödinger (3.3.4) na integral direita de (3.3.5) se obtém:

$$\frac{d}{dt} \int \phi^* \mathcal{F} \psi d\tau = \frac{i}{\hbar} \int \phi^* (\mathcal{H}\mathcal{F} - \mathcal{F}\mathcal{H}) \psi d\tau \quad (3.3.6)$$

Pode-se identificar o termo entre parênteses do lado direito da equação (3.3.6), como sendo o comutador entre a Hamiltoniana  $\mathcal{H}$  e o operador  $\mathcal{F}$ , assim:

$$\frac{d}{dt} \int \phi^* \mathcal{F} \psi d\tau = \frac{i}{\hbar} \int \phi^* [\mathcal{H}, \mathcal{F}] \psi d\tau \quad (3.3.7)$$

Definindo  $\mathcal{F}$  de acordo com a equação (3.3.8):

$$\int \phi^* \frac{d\mathcal{F}}{dt} \psi d\tau = \frac{d}{dt} \int \phi^* \mathcal{F} \psi d\tau \quad (3.3.8)$$

Efetuar a derivada  $d\mathcal{F}/dt$  não faz sentido, pois como foi dito anteriormente,  $\mathcal{F}$  não depende explicitamente do tempo, portanto, a derivada com respeito ao tempo se anula. Na verdade  $d\mathcal{F}/dt$  deve ser encarado como um símbolo definido pela equação (3.3.8).

Comparando-se a equação (3.3.7) com a equação (3.3.8), chega-se ao seguinte resultado:

$$\frac{d\mathcal{F}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \mathcal{F}] \quad (3.3.9)$$

Pode-se utilizar este resultado para se calcular a variação temporal do valor esperado de  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  e  $\mu_z$ . Definindo  $x$ ,  $y$ ,  $z$  como direções fixas no espaço, com o eixo  $z$  coincidente em algum instante de tempo com a direção do campo magnético. Então:

$$\mathcal{H} = -\gamma\hbar B_0 I_z \quad (3.3.10)$$

Utilizando a relação de comutação entre as componentes do operador momento angular  $I$ :<sup>28</sup>

$$[I_i, I_j] = i\epsilon_{ijk} I_k \quad (3.3.11)$$

pode-se calcular o valor de cada uma das derivadas temporais das componentes  $I_x$ ,  $I_y$ ,  $I_z$ , resultando:

$$\begin{aligned} \frac{dI_x}{dt} &= \gamma B_0 I_y \\ \frac{dI_y}{dt} &= -\gamma B_0 I_x \\ \frac{dI_z}{dt} &= 0 \end{aligned} \quad (3.3.12)$$

Estas equações são as componentes do produto vetorial entre o momento magnético e o campo magnético:

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = \mathbf{I} \times \gamma \mathbf{B} \quad (3.3.13)$$

onde

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = \frac{dI_x}{dt} \mathbf{i} + \frac{dI_y}{dt} \mathbf{j} + \frac{dI_z}{dt} \mathbf{k} \quad (3.3.14)$$

como  $\mu = \gamma\hbar I$ , pode-se escrever a equação para o valor esperado da magnetização:

$$\frac{d\langle \boldsymbol{\mu} \rangle}{dt} = \langle \boldsymbol{\mu} \rangle \times \gamma \mathbf{B} \quad (3.3.15)$$

que é justamente a equação clássica (3.2.2). A equação (3.3.15) diz que o valor esperado do momento obedece a equação clássica de movimento. Esta equação foi derivada para o valor

esperado da magnetização de um único spin. Para um conjunto de spins, contendo  $k$  spins, o momento magnético pode ser escrito como:

$$\mathbf{M} = \sum_k \boldsymbol{\mu}_k \quad (3.3.16)$$

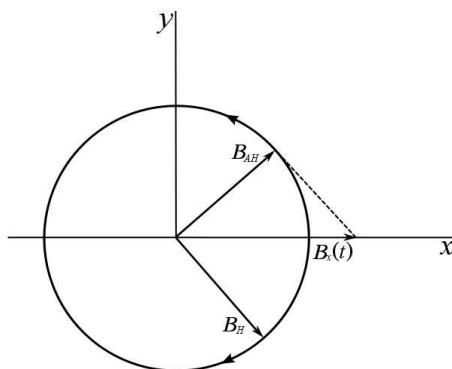
Desta maneira, de acordo com a equação (3.3.15) e levando em conta que os spins não interagem uns com os outros, tem-se:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \mathbf{M} \times \gamma \mathbf{B} \quad (3.3.17)$$

A equação (3.3.17) continua sendo válida para um campo magnético  $\mathbf{B}$  que varia no tempo, podendo ser aplicada a um campo magnético alternante, o que é tratado na próxima seção.

### 3.4 Efeito de um Campo Magnético Alternado

O efeito de um campo magnético alternado  $B_x(t) = B_{x0} \cos(\omega t)$  pode ser melhor entendido ao se dividir o campo em duas componentes girantes com amplitudes  $B_I$ , uma girando no sentido horário  $B_H$  e outra no anti-horário  $B_{AH}$ , como é mostrado na Figura 8.



**Figura 8** - Decomposição de um campo magnético alternado em duas componentes girantes, uma no sentido horário e outra no sentido anti-horário, ambas com a mesma velocidade angular  $\omega$  e amplitude  $B_I$ .

Os campos girantes podem ser descritos como nas equações abaixo:

$$\begin{aligned} B_{AH} &= B_1 [\cos(\omega t) \mathbf{i} + \text{sen}(\omega t) \mathbf{j}] \\ B_H &= B_1 [\cos(\omega t) \mathbf{i} - \text{sen}(\omega t) \mathbf{j}] \end{aligned} \quad (3.4.1)$$

Nota-se que  $B_{AH}$  e  $B_H$  diferem apenas pelo sinal da velocidade angular,  $\omega$  e  $-\omega$ , respectivamente.

Escrevendo a equação de um spin sob a ação dos dois campos magnéticos, o campo  $\mathbf{B}_1(t)$ , definido na equação (3.4.2) e o campo estático  $\mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{k}$ , temos:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma [\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t)] \quad (3.4.2)$$

A dependência temporal de  $\mathbf{B}_1(t)$  pode ser eliminada utilizando-se um sistema de coordenadas que gira em torno do eixo de coordenadas com frequência angular  $\omega_z$ , neste sistema de coordenadas  $\mathbf{B}_1$  é estático. Como o eixo de rotação coincide como a direção de  $\mathbf{B}_0$ ,  $\mathbf{B}_0$  também é estático. Olhando para a componente  $x$  de  $\mathbf{B}_1$  no sistema girante. Tem-se:

$$\frac{\delta \boldsymbol{\mu}}{\delta t} = \boldsymbol{\mu} \times [(\omega_z + \gamma B_0) \mathbf{k} + \gamma B_1 \mathbf{i}] \quad (3.4.3)$$

Note que há dois efeitos para serem observados ao se considerar a utilização do sistema girante:

i) O primeiro é associado com a derivada do vetor unitário girante e resulta no termo  $\omega_z$ .

ii) O segundo é associado com a expressão dos vetores  $\mathbf{B}_0$  e  $\mathbf{B}_1$  em termos das suas componentes em termos do sistema girante e resulta na conversão de  $\mathbf{B}_1$ , de um campo girante para um campo estático. Reescrevendo a equação (3.4.3) para enfatizar que próximo à ressonância  $\omega_z + \gamma B_0 \cong 0$ , trocando  $\omega_z = -\omega$ , onde  $\omega$  é positiva (assumindo que  $\gamma$  é positiva). Então:

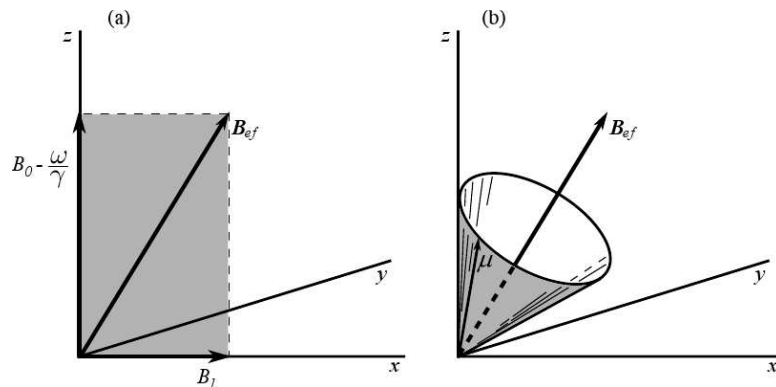
$$\frac{\delta \boldsymbol{\mu}}{\delta t} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma \left[ \left( B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{k} + B_1 \mathbf{i} \right] \quad (3.4.4)$$

$$\frac{\delta \boldsymbol{\mu}}{\delta t} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma \mathbf{B}_{ef}$$

onde

$$\mathbf{B}_{ef} = \left( B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{k} + B_1 \mathbf{i} \quad (3.4.5)$$

Fisicamente a equação (3.4.4) significa que no sistema girante, o momento age como se estivesse na presença de um campo estático  $\mathbf{B}_{ef}$ . O momento então precessa num cone com ângulo fixo em torno da direção de  $\mathbf{B}_{ef}$  a uma frequência angular  $\gamma B_{ef}$ . Essa situação é ilustrada na Figura 9:



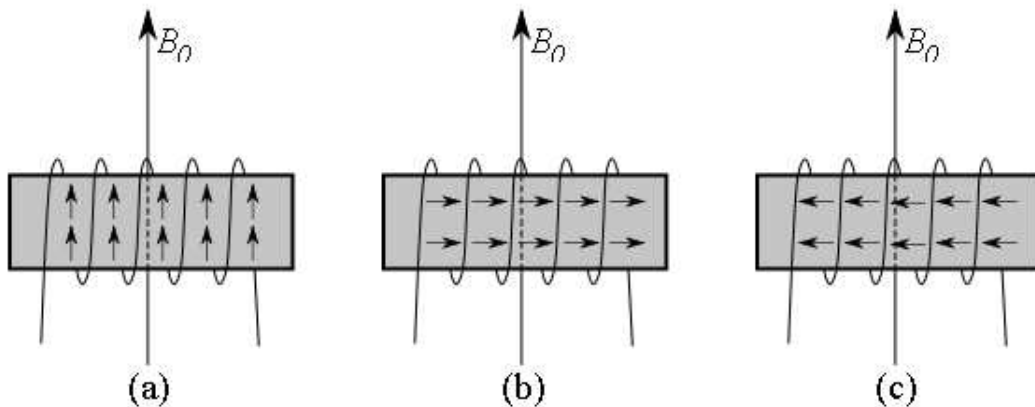
**Figura 9** - Efeito da ação de um campo magnético  $\mathbf{B}_1$  sobre o momento magnético. (a) Campo efetivo  $\mathbf{B}_{ef}$  resultante da ação do campo  $\mathbf{B}_1$ . (b) Movimento do momento magnético  $\boldsymbol{\mu}$  no sistema de coordenadas girante, a magnetização precessa em torno do campo efetivo  $\mathbf{B}_{ef}$ .

Nota-se que o movimento do momento magnético é periódico, se sua direção inicial é paralela ao eixo  $z$ , periodicamente o momento angular retorna para essa direção. Com o aumento do ângulo em relação à direção  $z$ , a energia potencial magnética no sistema de referência do laboratório muda (como a energia magnética em relação à  $B_0$  é muito maior do que com respeito à  $B_1$ , pode-se desprezar a contribuição referente ao campo  $B_1$  à energia magnética). De qualquer forma, toda a energia que se tem quando  $\boldsymbol{\mu}$  se desloca em relação à direção de  $\mathbf{B}_0$ , retorna ao se completar um ciclo de  $\boldsymbol{\mu}$  ao descrever o cone. Não há absorção interna de energia do campo alternante, mas uma taxa de recebimento e retorno de energia.

Quando o valor de  $B_0$  está acima do valor de ressonância, isto é,  $B_0 > \omega/\gamma$ , o campo efetivo tem uma componente na direção  $z$  positiva, mas quando  $B_0$  é menor que o valor de ressonância,  $B_0 < \omega/\gamma$ , o campo efetivo tem uma componente na direção  $z$  negativa.

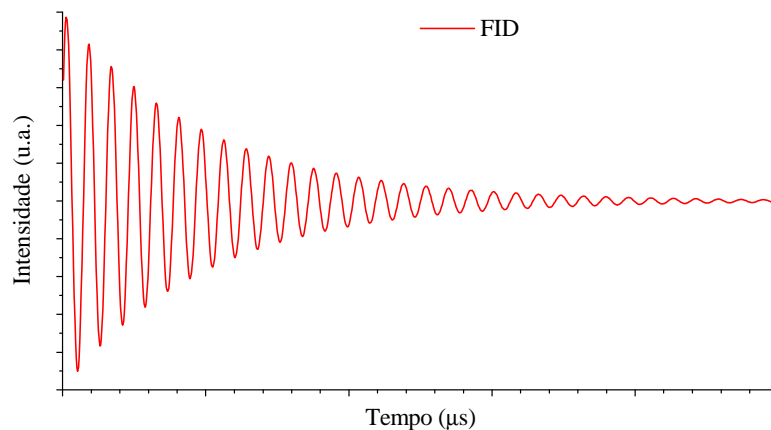
Quando a condição de ressonância é alcançada exatamente ( $B_0 = \omega/\gamma$ ), o campo efetivo é simplesmente  $B_1\mathbf{i}$ . Um momento magnético que é inicialmente paralelo ao campo magnético estático, com a ação desse campo efetivo, precessa no plano  $y$ - $z$ . Assim, o momento magnético precessa, sempre na direção perpendicular a  $B_1$ . Periodicamente o momento angular se alinha com a direção oposta a  $B_0$ . Ligando-se o campo  $B_1$  por um curto período de tempo  $t_p$  (um pulso com tempo de duração  $t_p$ ), o momento em resposta precessa até um ângulo  $\theta = \gamma B_1 t_p$ . Por exemplo, pode-se escolher um período de tempo  $t_p$  tal que  $\theta = \pi$ , portanto, o momento angular se inverte. Ou ainda, se  $\theta = \pi/2$  o momento magnético, vai da direção de  $z$  até a direção de  $y$ . Ao se desligar o campo  $B_1$ , o momento continua em repouso no sistema girante, portanto, precessiona no sistema do laboratório, apontando na direção normal ao campo magnético estático (isso se não se considerar mecanismos de relaxação).

As observações acima sugerem um método muito simples de se observar a ressonância magnética, ilustrada na Figura 10. Colocando o material que se deseja estudar dentro duma bobina, com o eixo da bobina orientado perpendicularmente a  $\mathbf{B}_0$ , pode-se produzir um campo  $\mathbf{B}_1$ . No equilíbrio térmico, há um excesso de momentos magnéticos apontando na direção de  $\mathbf{B}_0$  (há uma magnetização resultante na direção  $\mathbf{B}_0$ ). A aplicação de uma voltagem alternada na bobina produz um campo magnético alternado perpendicular a  $\mathbf{B}_0$ . Ajustando-se  $B_1$  e  $t_p$ , pode-se gerar um pulso de  $90^\circ$ . Logo após o pulso, a magnetização está perpendicular a  $\mathbf{B}_0$  que precessa com velocidade angular  $\gamma B_0$ . Como resultado, o momento produz um fluxo de corrente alternada através da bobina, de acordo com a precessão dos spins nucleares. A força eletromotriz (fem) induzida pode ser medida.



**Figura 10** - (a) Bobina contendo a amostra. No equilíbrio térmico há um excesso de momentos na direção paralela a  $B_0$ . (b) e (c) Em seguida a um pulso de  $90^\circ$ , o excesso de momentos precessa perpendicularmente a  $B_0$ .

Pode-se ter a impressão errada que a fem induzida persiste indefinidamente, na prática o que se observa é um decaimento de sua intensidade, devido às interações dos spins com a sua vizinhança. A velocidade do decaimento da magnetização, ou o seu tempo de duração, depende do sistema em estudo. Como não há campo  $B_1$  aplicado durante o decaimento, o sinal observado é um decaimento livre de indução, FID, (do inglês, *Free Induction Decay*). A forma observada de um FID é mostrada na Figura 11.



**Figura 11** - FID (do inglês, *Free Induction Decay*), decaimento livre de indução, ou seja, sinal adquirido quando o campo de rf  $B_1$  é desligado. O decaimento reflete o fato de que o momento magnético interage com a sua vizinhança.



### 3.5 Equações de Bloch

Ambas as descrições, da Mecânica Quântica e Mecânica Clássica, do movimento de spins não interagentes, têm em comum um movimento periódico da magnetização no sistema girante. Por exemplo, se  $\gamma B_0 = \omega$  (condição de ressonância) e se a magnetização é paralela ao campo estático em  $t=0$ , a magnetização precessa em torno de  $B_I$  no sistema girante, tornando-se alternante paralelamente e antiparalelamente à direção do campo magnético estático. De qualquer maneira, a energia que deve ser fornecida para mudar a orientação dos spins da posição paralela para a antiparalela em relação ao campo estático, é recuperada conforme os spins retornam à posição paralela ao campo estático. Desta maneira, há uma absorção não cumulativa sobre tempos longos, mas preferencialmente há uma absorção e uma recuperação se alternando. A situação descrita é um acoplamento térmico com o reservatório.

Sem o contato com um reservatório, não há mecanismo para o estabelecimento da magnetização. Por analogia a equação a seguir (vide Apêndice A).

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (3.5.1)$$

e reconhecendo que  $M_z = \gamma \hbar n / 2$ , podemos reescrever a equação (3.5.1) como:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (3.5.2)$$

onde  $M_0$  é a magnetização no equilíbrio térmico. Em termos da susceptibilidade magnética estática  $\chi_0$  e o campo magnético estático  $B_0$ , tem-se:

$$M_0 = \chi_0 B_0 \quad (3.5.3)$$

Combinando a equação (3.5.2) com o torque, devido à mudança de orientação de  $\mathbf{M}$  no tempo,  $d\mathbf{M}/dt = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})$ , obtém-se:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} + \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_z \quad (3.5.4)$$

Além disso, é necessário expressar o fato de que no equilíbrio térmico sob a ação de um campo estático, a magnetização tende a ser paralela a  $B_0$ , ou seja, as componentes  $x$  e  $y$  da magnetização tendem a se anular. Assim:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \end{aligned} \quad (3.5.5)$$

O tempo de relaxação  $T_2$  é o mesmo para as direções  $x$  e  $y$ , mas diferente do tempo de relaxação  $T_1$ . É razoável inferir que a taxa de decaimento da magnetização transversal possa ser diferente da taxa de decaimento longitudinal se lembrar que, em contraste com o decaimento longitudinal, o decaimento transversal conserva energia num campo externo estático.

Por outro lado, a taxa do decaimento exponencial é arbitrária e dependente exclusivamente do sistema que está sendo estudado. De acordo com a equação (3.5.5), sob a influência de um campo estático, as componentes transversais decaem como uma simples exponencial.

Um mecanismo simples possível para se obter  $T_2$  em um sólido no qual cada núcleo tem aproximadamente o mesmo número de vizinhos, resulta da distribuição na taxa de precessão produzida pelo campo magnético que um núcleo produz no outro. Se a distância do vizinho mais próximo é  $r$ , espera-se que um núcleo típico sinta um campo local  $B_{loc} \sim \mu / r^3$  (devido aos vizinhos), podendo ter a mesma direção ou direção oposta ao campo. Como resultado, se o núcleo precessasse em fase em  $t = 0$ , ele perderia a fase. Em um tempo  $\tau$ , tal que,  $\gamma B_{loc} \tau \cong 1$ , deve haver uma defasagem significativa e o vetor soma dos momentos deve diminuir significativamente. Como  $\tau$  deve ser comparável a  $T_2$ , um cálculo grosseiro para  $T_2$  é:

$$T_2 = \frac{1}{\gamma B_{loc}} = \frac{r^3}{\gamma^2 \hbar} \quad (3.5.6)$$

frequentemente cerca de  $100\mu s$  para núcleos. As equações (3.5.4) e (3.5.5) foram propostas primeiramente por Felix Bloch e são comumente referidas como *Equações de Bloch*. Embora elas tenham algumas limitações, todavia, elas desempenham um grande papel no entendimento do fenômeno da ressonância, fornecendo uma maneira simples de se introduzir os efeitos da relaxação.

### 3.6 Ecos de Spin

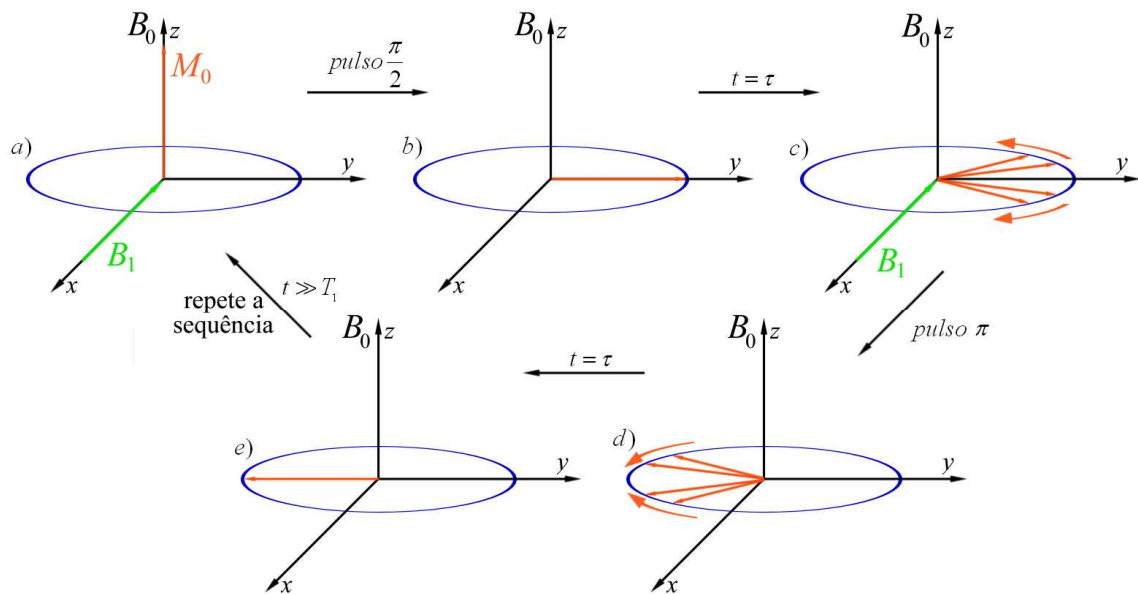
Erwin Hahn foi o primeiro cientista a observar os ecos de spin<sup>32</sup>, com a sua descoberta se abriu o campo de desenvolvimento desse método na técnica de RMN pulsada.

Supondo a aplicação de um pulso de  $\pi/2$  a um grupo de spins para se observar o sinal livre de indução (FID) que segue o desligamento do pulso. De acordo com as equações de Bloch, o FID decai exponencialmente com uma constante de tempo  $T_2$ . Para sólidos,  $T_2$  é uma fração de um milissegundo, correspondendo a larguras de linhas de muitos Gauss. Para líquidos, é tipicamente muito mais estreita, correspondendo muitas vezes a muitos segundos. Tais linhas são boas distribuições, mais estreitas que a homogeneidade magnética de campo usual. Como resultado, a heterogeneidade induzida aumenta a frequência de precessão, causando uma diferença de fase entre os spins de uma porção da amostra em relação a outra porção. O FID resulta da soma total de todas as porções da amostra. Como as porções separadas da amostra perdem o passo da precessão, o efeito global observado é o decaimento do sinal. O tempo de decaimento observado é da ordem de  $1/\gamma\Delta B$  onde  $\Delta B$  é a variação do campo no campo estático através da amostra.

Hahn<sup>32</sup> fez a extraordinária descoberta de que se um segundo pulso de  $\pi/2$  fosse aplicado após um tempo  $\tau$  após o primeiro pulso, miraculosamente aparecia outro sinal livre de indução num tempo  $2\tau$  após o pulso inicial. Nomeando esse segundo sinal de Eco de Spin (do inglês, *Spin Echo*). Para produzir um sinal de eco, com o passar do tempo, os spins devem de alguma maneira retomar a mesma fase. Hahn<sup>32</sup> descobriu os ecos de spin experimentalmente, mas foi breve a habilidade de derivar a sua existência das equações de Bloch. Esta solução mostrou que uma vez transcorrido o tempo  $\tau$ , a amplitude do eco diminui exponencialmente com uma constante de tempo  $T_2$ . Desta maneira, o eco fornece uma

maneira de medir larguras de linha muito mais estreitas que a heterogeneidade do campo magnético. Entendendo as bases físicas para a formação dos ecos levou a um aprofundamento na intuição sobre o fenômeno da ressonância em geral e trabalhos com pulsos em especial.

As idéias físicas essenciais da refocalização podem ser mostradas mais facilmente, considerando-se uma sequência de pulsos na qual o primeiro pulso produz uma rotação de  $\pi/2$  e o segundo uma rotação de  $\pi$ . Tal sequência é denotada como uma sequência de pulsos  $\pi/2-\pi$ . Esta foi inventada por Carr<sup>33</sup> baseado num modelo vetorial proposto por Purcell para o eco  $\pi/2-\pi/2$ <sup>32</sup>, e foi primeiramente descrito num famoso artigo de Carr e Purcell<sup>33</sup>. Considere um grupo de spins inicialmente em equilíbrio térmico num campo estático  $B$  na direção  $z$ . Em equilíbrio térmico a magnetização  $M_0$  está na direção de  $B$  como mostra a Figura 12a. Assumindo que há uma distribuição de campos através da amostra, e tomando o valor médio do campo como sendo  $B_0$ . Primeiro analisa-se o que acontece quando se despreza os efeitos de  $T_1$  e  $T_2$ .



**Figura 12** - A formação de ecos de spin através de uma sequência de pulsos  $\pi/2-\pi$ , vista no sistema girante de coordenadas. a) no tempo  $t$  imediatamente antes da aplicação do pulso o sistema se encontra em equilíbrio térmico,  $M_0$  está na direção do campo magnético  $B_0$ . b) mostra a magnetização imediatamente após um pulso de  $-\pi/2$  na direção  $x$ . Em c) a magnetização começa a se desfocalizar em um movimento de precessão em torno da direção  $z$  devido à heterogeneidade. d) mostra o efeito do pulso de  $\pi$  sobre o sistema de spins que começam a se refocalizar. Em e) se vê que após um tempo  $\tau$  após o segundo pulso (tempo de  $2\tau$  a partir do primeiro pulso), há a refocalização completa do sistema de spins na direção  $y$ .

Aplicando-se um campo magnético girante  $B_1$  no tempo  $t=0$  com frequência  $\omega$ , sintonizado em ressonância no campo médio  $B_0$ . Desta maneira:

$$\omega = \gamma B_0 \quad (3.6.1)$$

Pelo ajuste apropriado do tempo de pulso  $t_p$ , pode-se gerar um pulso  $\pi/2$ . Nessa discussão pense que  $B_1$  é suficientemente grande para que o  $t_p$  seja desprezível.

Observando o comportamento dos spins no sistema de referências que gira com a frequência de  $\gamma B_0$ , com o eixo  $x$  definido como sendo a direção de  $B_1$ , o pulso de  $-\pi/2$  aplica um torque sobre a magnetização  $M_0$ , que gira e cai sobre a direção negativa de  $y$ .

Dependendo do sinal de  $\gamma$ , o movimento do momento magnético pode ser para a direção  $y$  ou  $-y$ , quando aplicado um pulso de  $\pi/2$  na direção  $-x$ . Se não há uma heterogeneidade no campo magnético estático, todos os spins dentro da amostra precessam com  $\gamma B_0$ , então a magnetização de todas as porções da amostra permanecem orientadas ao longo da direção  $y$ . A existência de uma heterogeneidade leva a uma diferença nas frequências de precessão e à sua defasagem. Num intervalo de tempo  $\tau$  numa pequena região, a magnetização  $\delta\mathbf{M}$  permanece no plano  $x$ - $y$  desprezando os processos  $T_1$ . Mas ao final do tempo  $\tau$ , a direção de  $\delta\mathbf{M}$  dentro do plano avança para a direção  $-y$  com um ângulo genérico  $\theta$ , dado por:

$$\theta = \gamma\delta B\tau \quad (3.6.2)$$

onde

$$\delta B = B - B_0 \quad (3.6.3)$$

representa a heterogeneidade do campo magnético  $B$ . Essa situação é mostrada na Figura 12c (o momento magnético começa a se desfocalizar).

Assumindo que o segundo pulso, de  $\pi$ , também é dado na direção  $-x$ , após um tempo  $t = \tau$  após o primeiro pulso, Figura 12d, imediatamente após o segundo pulso a magnetização começa a se refocalizar e no tempo  $t = 2\tau$ , Figura 12e, observa-se que a magnetização se refocaliza e então é observado o eco de spin.

É fácil ver os efeitos dos termos  $T_1$  e  $T_2$ , a partir das equações de Bloch. Durante o primeiro intervalo de tempo  $\tau$ , as componentes de  $\delta\mathbf{M}$  no plano  $x$ - $y$  decaem exponencialmente com  $T_2$ , a componente  $z$  evolui exponencialmente com  $T_1$ . O pulso  $\pi$  inverte a componente  $z$  que havia evoluído, que não contribui para a componente de  $\delta\mathbf{M}$  no plano  $x$ - $y$  existente após o primeiro pulso. Durante o próximo intervalo  $\tau$ , a componente  $\delta\mathbf{M}$  no plano  $x$ - $y$ , continua decaindo de acordo com o tempo  $T_2$  das equações de Bloch.

Resultando que a amplitude da magnetização produz um sinal de eco que obedece a seguinte equação:

$$M(2\tau) = M_0 e^{-2\tau/T_2} \quad (3.6.4)$$

Se o segundo pulso é um pulso  $\pi/2$ , como no experimento original de Hahn<sup>32</sup>, o pulso em  $t = \tau$  coloca qualquer componente  $z$  de  $\delta\mathbf{M}$  no plano  $x$ - $y$ . Pode-se ter a curiosidade agora de saber se o eco possui ou não uma dependência temporal em  $T_1$ . Uma análise detalhada mostra que isto não acontece. Este resultado é mais facilmente compreendido imaginando que a magnetização que está na direção do eixo  $z$  é resultado de um conjunto de spins que tem magnetização interna  $x$ - $y$ . Com respeito ao novo conjunto de spins a situação, em princípio, é como na Figura 12a, com  $\delta\mathbf{M}$  ao longo da direção  $z$ . O pulso  $\pi/2$  coloca a magnetização no plano  $x$ - $y$ . A situação no tempo  $t = 2\tau$  é idêntica à da Figura 12c, na qual todos os spins estão defasados.

Desta maneira, a magnetização induzida em  $T_1$  não afeta o eco. Para se observar o sinal, é necessário refocalizar a magnetização – que requer ainda outro pulso. Desta maneira, com três pulsos seria possível ver os efeitos de  $T_1$ .

Hahn na verdade encontrou tais ecos. Observou que se aplicasse um terceiro pulso no tempo  $T$  (portanto,  $T - \tau$  após o segundo pulso), era produzido um eco no tempo  $2(T - \tau)$  depois do segundo pulso, ou em  $t = 2T - \tau$  depois do primeiro pulso. Encontrou, em adição, ecos em  $T + \tau$ ,  $2T - 2\tau$  e  $2T$ . Os vários ecos induzidos pelo terceiro pulso são comumente referidos como *ecos estimulados*.

Nos líquidos, o movimento de difusão permite que o núcleo se mova em diferentes partes da amostra onde a taxa de precessão pode diferir. Como resultado, durante um experimento de spin eco a defasagem durante o primeiro intervalo  $\tau$  pode diferir da refocalização durante o segundo intervalo de tempo  $\tau$ , e o eco é menor. O efeito é de grande utilidade prática como uma maneira de se medir a taxa de difusão de um líquido. Isto foi descoberto por Hahn, e publicado em seu primeiro trabalho de spin eco<sup>32</sup>. Embora Hahn tenha dado a expressão correta para o efeito da difusão sobre o decaimento da magnetização transversal após um único pulso, há um erro na sua expressão para o efeito dos pulsos consecutivos, corrigidos por Carr e Purcell<sup>33</sup> num trabalho que também demonstrava como os efeitos da difusão poderiam ser eliminados. Carr e Purcell mostraram que aquela difusão leva a um decaimento do pico da magnetização  $M$  do eco, dada por:

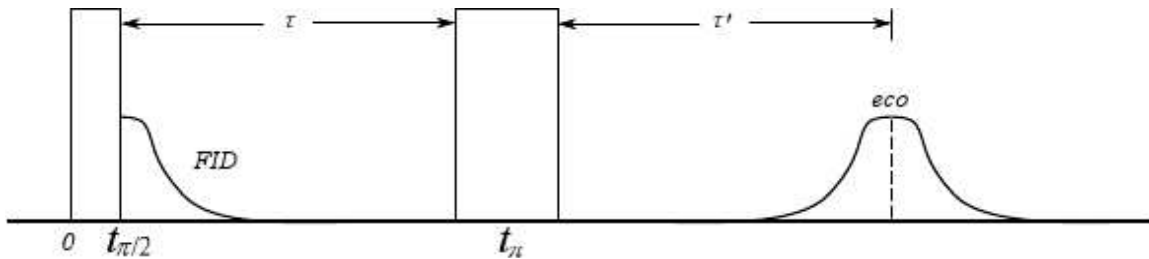
$$M(2\tau) = M_0 e^{-\gamma^2 \left(\frac{\partial B}{\partial z}\right)^2 \frac{2D\tau^3}{3}} \quad (3.6.5)$$

onde assumiu-se que:

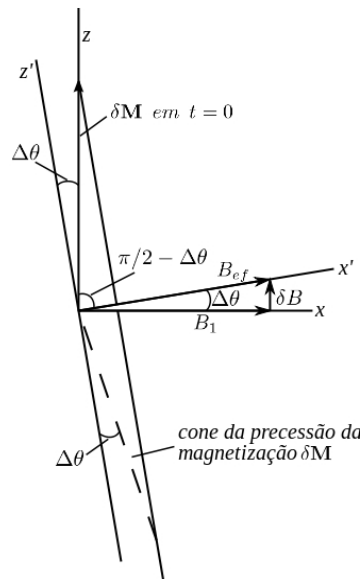
$$B - B_0 = z \left( \frac{\partial B}{\partial z} \right) \quad (3.6.6)$$

como no caso para um campo magnético com simetria axial em torno do eixo  $z$ .

Num experimento verdadeiro, como  $B_1$  não é infinito, o pulso  $B_1$  tem uma duração diferente de zero. Seja  $t_{\pi/2}$  a duração exata de um pulso  $\pi/2$  se estamos na situação exata de ressonância ( $\gamma B_1 t_{\pi/2} = \pi/2$ ). Este pulso é chamado pulso  $\pi/2$  o qual é seguido mesmo que todos os spins não estejam em ressonância. Qual a influência da duração do pulso não ser nula no tempo em que o pulso ocorre? De fato, pode-se perguntar se o eco é formado perfeitamente sob essa condição. Para discutir o problema, definem-se os tempos  $\tau$  e  $\tau'$  como mostra a Figura 13.



**Figura 13** - Definição dos tempos  $\tau$  e  $\tau'$  usados para discutir a formação do eco quando é considerado que o tamanho de  $B_1$  é finito, portanto, os pulsos de  $\pi/2$  e  $\pi$  tem um comprimento não nulo.



**Figura 14** - O efeito de um campo magnético  $B_1$  sobre a precessão de uma componente de magnetização,  $\delta\mathbf{M}$ , que está fora da ressonância por um campo magnético,  $\delta\mathbf{B}$ .  $B_1$  está ao longo da direção do eixo  $x$ . O eixo  $x'$ , que está ao longo da direção do campo efetivo  $\mathbf{B}_{ef}$ , faz um ângulo  $\Delta\theta = \tan^{-1}(\delta B / B_1)$  com o eixo  $x$ . Desta maneira,  $\delta\mathbf{M}$  precessa em torno de  $\mathbf{B}_{ef}$  num cone de ângulo  $\pi / 2 - \Delta\theta$ .

Para analisar este problema vamos supor que a ressonância é alargada simetricamente por uma heterogeneidade de campo e que  $B_1$  é sintonizado exatamente no centro da frequência de ressonância,  $\omega = \gamma B_0$ . Considere um elemento de magnetização,  $\delta\mathbf{M}$ , que está fora da ressonância por  $B - B_0 = \delta B$ . Então o campo efetivo no sistema girante agindo sobre a magnetização é mostrada na Figura 14. Tomando o eixo  $x$  ao longo de  $B_1$ , e o campo  $x'$  ao longo de  $B_{ef}$ . A contribuição da magnetização  $\delta\mathbf{M}$  precessa em torno do  $\mathbf{B}_{ef}$ , em um cone que faz um ângulo de  $\pi/2 - \Delta\theta$  em relação ao eixo  $x'$ , onde  $\tan \Delta\theta = \delta B / B_1$ . Se  $B_1$  é muito maior que a largura de linha, então  $\Delta\theta \ll 1$ , e pode-se reexaminar a derivação dada para o eco. Encontra-se, mantendo-se apenas correções lineares em  $\Delta\theta$ , que o pulso  $\pi/2$  é um pulso  $\pi/2$  para uma rotação em torno de  $x'$ . Colocando a magnetização num ângulo  $\Delta\theta = \delta B / B_1$  com respeito ao eixo negativo de  $y$ . Desta maneira, no começo do pulso  $\pi$  os spin fazem um ângulo de  $\Delta\theta + \gamma\delta B\tau$  com respeito ao eixo  $y$  ao invés de  $\gamma\delta B\tau$ , da equação (3.6.2). O pulso  $\pi$  pode introduzir um erro na orientação de  $\delta\mathbf{M}$  no plano  $xy$ . Assim, no tempo  $\tau'$  depois do final do pulso  $\pi$ , então:

$$\gamma\delta B\tau' = \Delta\theta + \gamma\delta B\tau \quad (3.6.7)$$

a magnetização cai sobre o eixo  $y$  positivo. Resulta:



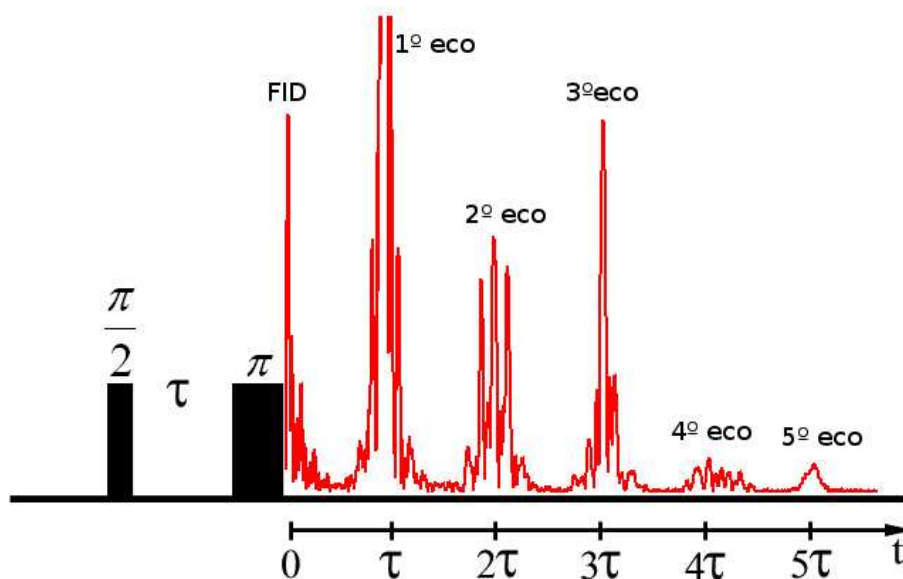
$$\tau' = \tau + \frac{1}{\gamma B_1} \quad (3.6.8)$$

que é independente de  $\delta B$ . Assim, os  $\delta \mathbf{M}$ 's para todas as partes da linha de ressonância são colineares e um eco é formado neste tempo. A equação (3.6.8) também pode ser escrita como:

$$\tau' = \tau + \frac{2}{\pi} t_{\pi/2} \quad (3.6.9)$$

Esta expressão foi derivada assumindo-se que  $\delta B \ll B_1$ . Para  $\delta B \gg B_1$ , entretanto, o termo de correção  $1/\gamma B_1$ , permanece com precisão de 10% mesmo para linhas muito mais largas que  $B_1$ .

A sequência de spin eco aplicada ao  $\text{GdAl}_2$  (Figura 15), por exemplo, forneceu seguinte resultado:



**Figura 15** - Formação dos ecos de spin para a amostra de  $\text{GdAl}_2$ . Pode-se observar a sequência de pulsos  $\pi/2 - \tau - \pi$  e a formação dos ecos. Logo após o segundo pulso pode-se ver um eco de ordem zero, que nada mais é que o final do FID gerado pelo primeiro pulso, e que devido ao longo  $T_1$ , ainda é observado antes do tempo necessário para se observar o eco. Observa-se também o primeiro eco no tempo  $\tau$ , o segundo eco no tempo  $2\tau$  e assim por diante até o quinto eco. O eco localizado no tempo  $\tau$  está cortado a fim de se poder observar os ecos de ordens maiores.

Observou-se para o  $\text{GdAl}_2$ , no sinal mostrado na Figura 15, que aparecem múltiplos ecos, em tempos múltiplos de  $\tau$ , ao invés de um eco apenas. Isto pode ocorrer devido a três motivos de acordo com *Polulyakh et al.*<sup>34</sup>:

- a) quando a frequência de repetição do pulso de RF é muito alta, em comparação com o tempo de relaxação spin-rede<sup>35</sup>;
- b) efeitos de múltiplo quantum em RMN de núcleos quadrupolares<sup>10,36</sup>;
- c) efeitos dinâmicos associados com as interações magnéticas hiperfinas<sup>35</sup>.

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 heterogêneo da linha espectral<sup>10,34,37</sup>.

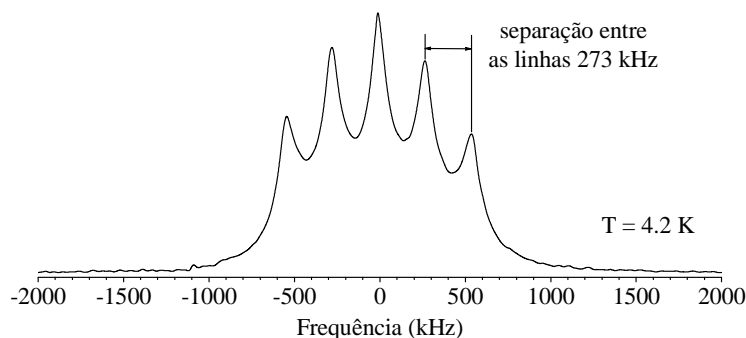
Em um sistema magneticamente ordenado que apresente interações magnéticas e a interação quadrupolar, podem aparecer outros ecos além do eco em  $2\tau$ , dependendo do spin nuclear  $I$  e do grau de heterogeneidade da interação magnética e/ou da quadrupolar.

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<sup>38</sup>, as coerências desenvolvidas no final do primeiro pulso de RF são refocalizadas pelo segundo pulso e originam os múltiplos ecos<sup>15</sup>.

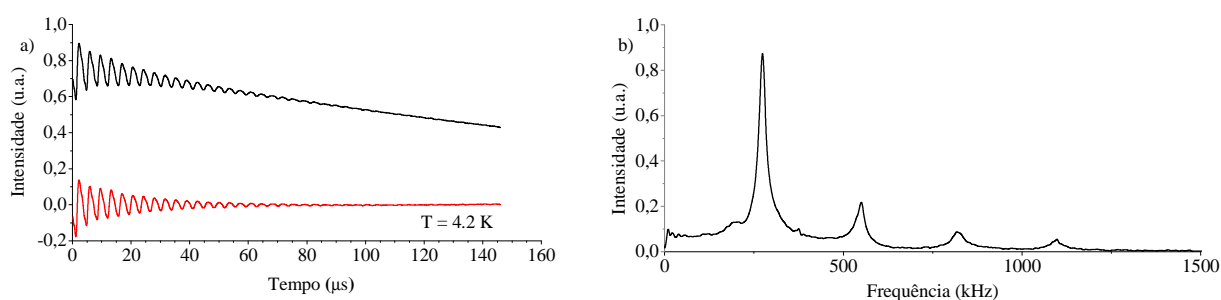
Na próxima seção tem-se uma descrição sobre as oscilações quadrupolares, um dos experimentos de RMN utilizado neste trabalho.

### 3.7 Oscilação Quadrupolar

O experimento de oscilação quadrupolar<sup>5,8,10,14</sup> fornece o valor da separação das linhas espectrais devido ao acoplamento quadrupolar. Por exemplo, o espectro de  $^{27}\text{Al}$  do  $\text{GdAl}_2$  na Figura 16, apresenta a separação em cinco linhas, tanto no pico em 48,9 MHz quanto no pico em 62,1 MHz. Supondo que o acoplamento quadrupolar (separação entre as linhas espectrais) não pudesse ser visto diretamente no espectro, o experimento de oscilação quadrupolar forneceria o seu valor.



**Figura 16** - Espectro  $^{27}\text{Al}$  do  $\text{GdAl}_2$  na frequência de 48,9 MHz. Observa-se o desdobramento em cinco linhas espaçadas igualmente de  $(273 \pm 5)$  kHz.



**Figura 17** - Experimento de oscilação quadrupolar. Em a) a oscilação quadrupolar dos ecos de spin quando variada a separação temporal  $\tau$  entre os dois pulsos de rf, observada na frequência de 48,95 MHz e em b) a transformada de Fourier desta oscilação, resultando na frequência de  $(273 \pm 5)$  kHz e seus múltiplos ( $(546 \pm 5)$ ,  $(820 \pm 5)$  e  $(1100 \pm 5)$  kHz).

As oscilações quadrupolares são observadas tanto em experimentos de RMN quanto em experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)<sup>10</sup>. A amplitude do eco de spin é medida em função da separação entre os dois pulsos de rf, isto é, do tempo  $\tau$  (vide Figura 13 e/ou Figura 15). É interessante observar que a largura de linha espectral não influencia nas oscilações quadrupolares, desta maneira, mesmo que se observe um espectro alargado, o experimento de oscilação quadrupolar ainda é uma boa maneira de se obter o valor do acoplamento quadrupolar.

Abe *et al.* (1966)<sup>10</sup> detalha muito bem o comportamento da amplitude dos ecos de spin em função do tempo  $\tau$ , tanto do ponto de vista experimental (utilizou os núcleos de boro B e manganês Mn, nos compostos  $\text{Fe}_2\text{B}$  e  $\text{MnB}$ ), quanto do ponto de vista teórico. Abe *et al.*<sup>10</sup>. Parte dos hamiltonianos referentes à sequência de pulsos, e usando uma descrição quântica através da matriz densidade, calcula a evolução da magnetização e demonstra o aparecimento dos ecos de spin e das oscilações dos mesmos em relação à sua amplitude, de acordo com a variação de  $\tau$ .

De acordo com Abe *et al.*<sup>10</sup>, para um spin  $I = 5/2$  as amplitudes dos ecos são moduladas de acordo com as equações abaixo:

(i) Primeiro eco de spins:

$$E^{(1)}(2\tau) = C_0^{(1)} + C_1^{(1)} \cos(2a\tau + \delta_1^{(1)}) + C_2^{(1)} \cos(4a\tau + \delta_2^{(1)}) + C_3^{(1)} \cos(6a\tau + \delta_3^{(1)}) + C_4^{(1)} \cos(8a\tau + \delta_4^{(1)}) \quad (3.7.1)$$

(ii) Segundo eco de spins:

$$E^{(2)}(3\tau) = C_1^{(2)} \cos(2a\tau + \delta_1^{(2)}) + C_3^{(2)} \cos(6a\tau + \delta_3^{(2)}) + C_5^{(2)} \cos(10a\tau + \delta_5^{(2)}) + C_7^{(2)} \cos(14a\tau + \delta_7^{(2)}) \quad (3.7.2)$$

(iii) Terceiro eco de spins:

$$E^{(3)}(4\tau) = C_0^{(3)} + C_3^{(3)} \cos(6a\tau + \delta_3^{(3)}) + C_6^{(3)} \cos(12a\tau + \delta_6^{(3)}) + C_9^{(3)} \cos(18a\tau + \delta_9^{(3)}) \quad (3.7.3)$$

(iv) Quarto eco de spins:

$$E^{(4)}(5\tau) = C_2^{(4)} \cos(4a\tau + \delta_2^{(4)}) + C_6^{(4)} \cos(12a\tau + \delta_6^{(4)}) + C_{10}^{(4)} \cos(20a\tau + \delta_{10}^{(4)}) \quad (3.7.4)$$

(v) Quinto eco de spins:

$$E^{(5)}(6\tau) = C_0^{(5)} + C_5^{(5)} \cos(10a\tau + \delta_5^{(5)}) + C_{10}^{(5)} \cos(20a\tau + \delta_{10}^{(5)}) \quad (3.7.5)$$

em todas as equações  $C_j^{(i)}$  são constantes onde o índice  $j$  mostra qual o múltiplo do acoplamento está sendo observado e  $i$  de qual dos ecos se observa a oscilação,  $a$  é o valor do acoplamento quadrupolar dado por  $a = (3eQ)/(4I(2I-1)) \cdot V_{zz}$ ,  $\delta_k^{(l)}$  são ângulos de fase complexos e  $\tau$  é a separação entre os pulsos de excitação<sup>10</sup>. As constantes  $C_j^{(i)}$  e  $\delta_k^{(l)}$  dependem das condições iniciais e da forma e largura dos pulsos de rf.

Por exemplo, para o primeiro eco, se fosse observada uma oscilação quadrupolar com 100 kHz, também se observaria os múltiplos de frequência em 200 kHz, 300 kHz e 400 kHz.

Para o segundo eco, os múltiplos estariam em 300 kHz, 500 kHz e 700 kHz, e assim por diante. Portanto, as oscilações quadrupolares não são moduladas por uma única frequência, e sim por uma frequência principal e seus múltiplos, como é previsto nas equações (3.7.1) a (3.7.5). Um exemplo disso é o resultado mostrado na Figura 17. Pode-se observar a oscilação da amplitude dos ecos de spin e também as múltiplas frequências de 273 kHz, encontradas a partir da transformada de Fourier das oscilações.

Depois dessa introdução aos experimentos de ressonância utilizados, o capítulo seguinte apresenta a descrição da RMN aplicada materiais magnéticos.

## Capítulo 4 - Ressonância Magnética em Materiais Magnéticos

A Ressonância Magnética Nuclear em materiais magneticamente ordenados (RMNm) (também conhecida como ressonância nuclear ferromagnética) difere da ressonância magnética observada em materiais diamagnéticos e paramagnéticos em muitos aspectos. Estas diferenças caem sobre o fato de que em materiais ordenadas existem duas espécies magnéticas nas interações: núcleos atômicos e íons magnéticos. A RMN em materiais magnéticos é deste modo, muito mais complexa, sendo essencialmente uma ressonância de dois sistemas de spins acoplados. Pode-se descrever o sistema através de um par de equações de Bloch acopladas: uma equação para os momentos magnéticos acoplados e outra para os momentos atômicos.

Neste capítulo tem-se uma discussão sobre os aspectos da RMN aplicada a materiais magneticamente ordenados, seu aparecimento, valores de frequência de ressonância e efeitos de aplicação do campo magnético sobre a amostra.

### 4.1 Ressonância Magnética Nuclear

A fenomenologia da RMN aplicada a materiais magnéticos, ou RMN em materiais magneticamente ordenados (RMNm), apresenta as seguintes diferenças em relação à RMN usual:

- a) *Campos hiperfinos.* Nos materiais magneticamente ordenados (ferromagnetos e antiferromagnetos), os núcleos atômicos estão sob a ação de um campo magnético estático local, largamente proporcional à magnetização espontânea da sub-rede onde estão localizados. Estes campos resultam essencialmente das interações hiperfinas (Capítulo 2), permitem a observação da ressonância magnética nuclear sem a necessidade de se aplicar um campo magnético externo.
- b) *Amplificação do campo de rádio frequência (rf).* Em materiais magneticamente ordenados, a dependência temporal do campo magnético transversal sentido pelo núcleo é muito maior que o campo oscilante  $B_1(t)$  aplicado à amostra. Este efeito pode ser aplicado como segue. Dentro dos domínios, o campo  $B_1(t)$  desloca a magnetização

$M$  da sua direção de equilíbrio, e a componente transversal do campo hiperfino ( $\propto M$ ) é (10 – 100) vezes maior que a intensidade de  $B_I(t)$ . Dentro das paredes dos domínios  $B_I$  também é amplificado por um fator de  $10^3 - 10^5$ ; isto resulta do deslocamento das paredes ocasionado pelo campo de rf e conseqüentemente mudança na direção dos campos hiperfinos que agem sobre os núcleos nesta região, gerando também o aparecimento de grandes componentes oscilatórias transversais do campo hiperfino.

- c) *Largura de linha.* As larguras de linha de RMN em materiais magnéticos geralmente são algumas ordens de grandeza maiores que as encontradas em matrizes diamagnéticas. Isto se deve à distribuição de campos hiperfinos (e campos de desmagnetização) naturalmente encontrados em amostras magnéticas; este efeito é conhecido como *alargamento heterogêneo*. Interações quadrupolares elétricas também contribuem para a largura da linha.
- d) *Efeitos de ondas de spins.* Ao contrário do que ocorre em matrizes não magneticamente ordenadas, onde sob um campo magnético externo observa-se a precessão em fase dos momentos atômicos magnéticos (modo uniforme), em materiais magnéticos tem-se oscilações espacialmente não uniformes: as ondas de spin.

Dois núcleos acoplados aos momentos magnéticos dos átomos correspondentes através de interação hiperfina, podem se acoplar a outro através das ondas de spin. Na linguagem da mecânica quântica, esta interação indireta é devida à emissão e absorção virtual de magnons. Este processo indireto representa uma contribuição adicional para a relaxação magnética nuclear e é observado somente em materiais magneticamente ordenados (o efeito Suhl-Nakamura). Outros efeitos, incluindo um deslocamento na frequência de ressonância nuclear (deslocamento dinâmico de frequência), podem ser explicados através de interações de ondas de spin.

### 4.1.1 Estudos de RMN de Sólidos Magneticamente ordenados

A técnica de RMN tem sido aplicada ao estudo de muitas matrizes magneticamente ordenadas. O grande número de núcleos que podem ser estudados via RMN e a possibilidade de detectar o ambiente atômico na escala atômica tem estimulado muitas investigações em magnetismo, através, por exemplo, de experimentos de RMN em campo zero, permitindo-se desta maneira, o cálculo dos campos hiperfinos em metais magneticamente ordenados e compostos intermetálico.

## 4.2 Ressonância em um sistema de dois spins acoplados

Sob a ação de um campo de rádio frequência, as matrizes magneticamente ordenadas podem exibir o fenômeno da ressonância magnética, com a participação de duas espécies magnéticas: os íons magnéticos e os núcleos atômicos. Estas espécies interagem através das interações hiperfinas. A RMN em matrizes magneticamente ordenadas pode desta maneira, ser descrita numa maneira simples, por um sistema de equações de Bloch acopladas; onde cada equação descreve o movimento de um tipo de momento magnético. Se a magnetização destes tipos de espécies magnéticas, nuclear e iônica são, respectivamente,  $\mathbf{m}$  e  $\mathbf{M}$ , tem-se no sistema do laboratório:

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{m}}{dt} &= \gamma_n \mathbf{m} \times \mathbf{b} + \mathbf{r} \\ \frac{d\mathbf{M}}{dt} &= \gamma_e \mathbf{M} \times \mathbf{B} + \mathbf{R}\end{aligned}\tag{4.2.1}$$

onde  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{R}$  são os termos correspondentes de relaxação,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{B}$  são os campos magnéticos agindo sobre cada uma das duas espécies e  $\gamma_n$  e  $\gamma_e$  são as respectivas razões giromagnéticas.

Resolvendo este sistema de equações diferenciais, obtém-se a magnetização transversal e a partir desta a susceptibilidade transversal medida em um experimento de ressonância. Pode-se também mostrar que o acoplamento dos dois sistemas ressonantes leva a um aumento, ou amplificação, do campo de rf aplicado<sup>39</sup>.



Para este propósito assume-se que no equilíbrio tem-se  $\mathbf{m}(t) = \mathbf{m}_0 e^{i\omega t}$  e  $\mathbf{M}(t) = \mathbf{M}_0 e^{i\omega t}$ , e também considerando os campos magnéticos agindo sobre os núcleos e íons dentro da aproximação de campo molecular, dados por:

$$\begin{aligned}\mathbf{b} &= \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1 e^{i\omega t} + \lambda_m \mathbf{M} \\ \mathbf{B} &= \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_a + \mathbf{B}_1 e^{i\omega t} + \lambda_m \mathbf{m}\end{aligned}\quad (4.2.2)$$

onde  $\mathbf{B}_a$  é o campo de anisotropia agindo sobre os íons (na direção z),  $\mathbf{B}_0$  é o campo externo (na direção z),  $\lambda_m$  é o parâmetro do campo molecular e  $\mathbf{B}_1$  é o campo de rf circularmente polarizado.

O campo molecular sentido pelo núcleo é identificado como o campo magnético hiperfino:

$$\mathbf{B}_{hf} = \lambda_m \mathbf{M} \quad (4.2.3)$$

Não estão sendo considerados os campos de desmagnetização que contribuem para  $\mathbf{B}$ . As magnetizações no plano x-y, podem ser escritas como:

$$\begin{aligned}\mathbf{M}_\pm &= M_x \pm iM_y \\ \mathbf{m}_\pm &= m_x \pm im_y\end{aligned}\quad (4.2.4)$$

As componentes do campo magnético são:

$$\begin{aligned}\mathbf{B}_\pm &= \mathbf{B}_{1\pm} + \lambda_m \mathbf{m}_\pm \\ \mathbf{b}_\pm &= \mathbf{B}_{1\pm} + \lambda_m \mathbf{M}_\pm \\ B_z &= B_0 + B_a + \lambda_m m \\ b_z &= B_0 + \lambda_m M\end{aligned}\quad (4.2.5)$$

em que  $m_z \approx m$  e  $M_z \approx M$  (os valores de equilíbrio das magnetizações). Embora a magnetização nuclear esteja normalmente longe da saturação, esta aproximação pode ser justificada<sup>40</sup>. No regime estacionário,  $\mathbf{M}_\pm \approx \mathbf{M}_\pm(0) e^{i\omega t}$  e  $\mathbf{m}_\pm \approx \mathbf{m}_\pm(0) e^{i\omega t}$ ; levando isto em consideração nas equações (4.2.1), desprezando-se os termos de relaxação e os termos em  $\mathbf{B}_{1\pm}$ , obtém-se:

$$\begin{aligned}
-\gamma_m \lambda_m M_{\pm} + \left[ \pm \omega + \gamma_n (B_0 + B_{hf}) \right] m_{\pm} &= 0 \\
\left[ \pm \omega + \gamma_e (B_0 + B_a + \lambda_m m) \right] M_{\pm} - \gamma_e B_{hf} m_{\pm} &= 0
\end{aligned} \tag{4.2.6}$$

As soluções (os modos normais  $\omega_i$ ) do sistema de equações são dados pelo determinante dos coeficientes igualado a zero:

$$\begin{aligned}
\pm \omega^2 \pm \omega \left[ \gamma_n (B_0 + B_{hf}) + \gamma_e (B_0 + B_a + \lambda_m m) \right] + \\
+ \gamma_n \gamma_e (B_0 + B_a + \lambda_m m) (B_0 + B_{hf}) - \gamma_n \gamma_e \lambda_m m B_{hf} &= 0
\end{aligned} \tag{4.2.7}$$

As raízes são obtidas utilizando-se a aproximação  $(a^2 - \varepsilon)^{1/2} \approx a - \varepsilon/2a$ , onde o termo  $\varepsilon = 4\gamma_n \gamma_e \lambda_m m B_{hf}$  é tomado menor que as outras contribuições. Também é levado em consideração que  $\omega_e = \gamma_e (B_0 + B_a) \gg \omega_n = \gamma_n (B_0 + B_{hf})$ .

A primeira solução é a frequência de ressonância:

$$\Omega_n = |\omega_1| = \left| -\gamma_n \left[ B_0 + B_{hf} \left( 1 - \eta \frac{m}{M} \right) \right] \right| \tag{4.2.8}$$

em que a quantidade  $\eta$ , é conhecido como *fator de amplificação*, dado por:

$$\eta = \frac{B_{hf}}{B_0 + B_a} \tag{4.2.9}$$

Este resultado mostra que a frequência de ressonância magnética nuclear é deslocada por um fator  $\omega_n = \gamma_n (B_0 - B_{hf})$  por um termo proporcional à razão da magnetização nuclear com a magnetização atômica (em equilíbrio); este é normalmente uma contribuição muito pequena.

O deslocamento da frequência de RMN é dado por (para  $B_0 = 0$ )

$$\delta\omega = \omega_n \eta \frac{m}{M} \tag{4.2.10}$$

e este efeito é conhecido como deslocamento *dinâmico de frequência* e nos casos extremos onde é significativo, a frequência de ressonância não é uma medida direta do campo hiperfino. Isto ocorre em temperaturas muito baixas, já que o deslocamento é proporcional à magnetização nuclear  $m$ , que é proporcional a  $1/T$ ; também é o mais relevante para os núcleos 100% abundantes (grande  $m$ ). Como  $m$  é dependente da potência, a frequência de ressonância  $\Omega_n$  na presença do deslocamento dinâmico também mostrará uma pequena dependência com a potência. Como exemplo de um grande deslocamento dinâmico, a RMN num íon de  $Mn^{2+}$  mostra  $\delta\omega/\omega \cong 3 \times 10^{-3} T^{-1}$ .

A outra raiz da equação (4.2.7) é a frequência de ressonância eletrônica:

$$\Omega_e = |\omega_2| = \left| -\gamma_e (B_0 + B_a) \left( 1 + \eta \frac{m}{M} \right) \right| \quad (4.2.11)$$

Esta é a frequência de ressonância magnética dos momentos atômicos num material magneticamente ordenado; é a frequência ressonância ferromagnética (RFM). Isto também mostra um pequeno deslocamento de  $\omega_e = \gamma_e (B_0 + B_a)$ , proporcional à razão das magnetizações  $m/M$ .

Prossegue-se agora para a obtenção da magnetização transversal. Reescrevendo as equações para  $M_{\pm}$  e  $m_{\pm}$ , desta vez incluindo o campo de rf  $\mathbf{B}_{1\pm}$ :

$$\begin{aligned} -\gamma_n \lambda_m m M_{\pm} + \left[ \pm\omega + \gamma_n (B_0 + B_{hf}) \right] m_{\pm} - \gamma_n m B_{1\pm} &= 0 \\ \left[ \pm\omega + \gamma_e (B_0 + B_a + \lambda_m m) \right] M_{\pm} - \gamma_e B_{hf} m_{\pm} - \gamma_e M B_{1\pm} &= 0 \end{aligned} \quad (4.2.12)$$

A expressão para  $M_{\pm}$  de acordo com a segunda equação em (4.2.12) é:

$$M_{\pm} = \frac{\gamma_e (B_{hf} m_{\pm} + B_{1\pm} M)}{\pm\omega + \gamma_e (B_0 + B_a + \lambda_m m)} \approx \frac{B_{hf} m_{\pm} + B_{1\pm} M}{B_0 + B_a} \quad (4.2.13)$$

onde o termo  $\lambda_m m$  é desprezado em comparação a  $B_0 + B_a$ , e  $\omega$  em comparação com  $\omega_e = \gamma_e (B_0 + B_a)$ ; a última aproximação é justificada desde que se olhe a magnetização transversal próxima à frequência de ressonância nuclear  $\omega_n$ , que é muito menor que  $\omega_e$ .

Substituindo  $M_{\pm}$ , da equação (4.2.13), na primeira equação em (4.2.12), obtém-se:

$$m_{\pm} = \frac{\gamma_n \gamma_e m B_{1\pm} (B_0 + B_a + B_{hf})}{\gamma_n [\pm\omega + \gamma_n (B_0 + B_{hf})] [\pm\omega + \gamma_e (B_0 + B_a)] - \gamma_n \gamma_e \lambda_m m B_{hf}} \quad (4.2.14)$$

ou

$$m_{\pm} = (1 + \eta) \frac{\gamma_n B_{1\pm} m}{\pm\omega + \Omega_n} \quad (4.2.15)$$

com  $\Omega_n$  dado pela equação (4.2.8). Tomando o sinal negativo de  $\pm\omega$ , obtém-se:

$$m_{\pm} = -(1 + \eta) \frac{\gamma_n B_{1\pm} m}{\omega - \Omega_n} \quad (4.2.16)$$

A susceptibilidade transversal nuclear torna-se:

$$\chi_m^{\pm} = \mu_0 \frac{m_{\pm}}{B_{1\pm}} = -\mu_0 (1 + \eta) \frac{\gamma_n m}{(\omega - \Omega_n)} \quad (4.2.17)$$

em que  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo. Com a susceptibilidade magnética estática definida por:

$$\chi_n = \mu_0 \frac{m}{B_0} \quad (4.2.18)$$

e usando que  $\omega_0 = \gamma_n B_0$ , a frequência de ressonância nuclear no campo magnético aplicado, obtém-se finalmente:

$$\chi_m^{\pm} = -(1 + \eta) \frac{\omega_0}{(\omega - \Omega_n)} \chi_n \quad (4.2.19)$$

Pode-se ver desta equação que a susceptibilidade transversal dos núcleos num ferromagneto aparece aumentada por um fator  $(1 + \eta)$ , comparado com seu valor em uma matriz não magnética. Esta susceptibilidade apresenta um máximo para a frequência  $\omega = \Omega_n$ .

Substituindo  $m_{\pm}$  da equação (4.2.14) na equação de  $M_{\pm}$  em (4.2.13), tem-se:

$$M_{\pm} = \frac{\gamma_e M B_{1\pm}}{[\pm\omega + \gamma_e (B_0 + B_a + \lambda m)]} + \frac{\gamma_n m B_{hf} (B_0 + B_a + B_{hf})}{[\pm\omega + \gamma_e (B_0 + B_a + \lambda_m m)] (B_0 + B_a)} \quad (4.2.20)$$

Dividindo por  $B_{1\pm}$  e fazendo algumas simplificações se obtém:

$$\chi_M^{\pm} = \chi_e - \eta(1+\eta) \frac{\omega_0}{(\omega - \Omega_n)} \chi_n \quad (4.2.21)$$

onde  $\chi_e = \mu_0 M / (B_0 + B_a)$  é susceptibilidade eletrônica estática, um termo que é independente da frequência.

A susceptibilidade transversal total para o sistema com frequência  $\omega$  é a soma dos termos nuclear e eletrônicos ou iônicos:

$$\chi(\omega) = \chi_m^{\pm} + \chi_M^{\pm} \quad (4.2.22)$$

e é dada por

$$\chi(\omega) = \chi_e - (1+\eta)^2 \frac{\omega_0}{(\omega - \Omega_n)} \chi_n \quad (4.2.23)$$

Desta equação pode-se ver que a resposta total (eletrônica mais nuclear), para o campo transversal, contém um fator multiplicativo  $(1+\eta)^2$ . É interessante notar que esta susceptibilidade total é  $(1+\eta) \approx \eta$  vezes maior que a susceptibilidade nuclear amplificada (vide a equação (4.2.19)) (além de um termo constante). Isto significa que a maior contribuição para a susceptibilidade transversal total resulta dos íons, mesmo para uma frequência próxima da frequência de ressonância nuclear ( $\omega \approx \Omega_n$ ).

A potência absorvida pode ser calculada escrevendo-se a susceptibilidade total sob a forma complexa:

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (4.2.24)$$

Para identificar  $\chi'$  e  $\chi''$  neste caso, deve-se voltar para as equações acopladas de Bloch (4.2.1) e substituir  $\mathbf{m}$  e  $\mathbf{M}$  por  $\mathbf{m}(t) = \mathbf{m}_0 e^{i\omega t}$  e  $\mathbf{M}(t) = \mathbf{M}_0 e^{i\omega t}$ , este tempo incluído em

$\omega$  uma parte imaginária, que leva a um decaimento exponencial ou relaxação exponencial das magnetizações. Isto é equivalente à substituição da frequência magnética nuclear ( $\Omega_n$ ) no campo total por uma expressão complexa:

$$\Omega_n \rightarrow \Omega_n + i\Gamma_n \quad (4.2.25)$$

em que  $\Gamma_n$  é o termo de relaxação nuclear, igual à metade da largura de linha (no espectro de frequência). Substituindo na equação (4.2.23), segue que:

$$\chi'(\omega) = \chi_e + (1+\eta)^2 \chi'_n(\omega) \quad (4.2.26)$$

$$\chi''(\omega) = (1+\eta)^2 \chi''_n(\omega) \quad (4.2.27)$$

com

$$\chi'_n(\omega) = -\frac{\omega_0(\omega - \Omega_n)}{(\omega - \Omega_n)^2 + \Gamma_n^2} \chi_n \quad (4.2.28)$$

e

$$\chi''_n(\omega) = \frac{\omega_0 \Gamma_n}{(\omega - \Omega_n)^2 + \Gamma_n^2} \chi_n \quad (4.2.29)$$

A potência absorvida pelo sistema de spins é dado como uma função da parte imaginária da susceptibilidade  $\chi''_n(\omega)$ :

$$P = \omega \chi''_n(\omega) B_1^2 \quad (4.2.30)$$

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

$$P = \omega \chi''_n(\omega) (1+\eta)^2 B_1^2 \equiv \omega \chi''_n(\omega) (\eta B_1)^2 \quad (4.2.31)$$

Concluindo, a potência absorvida é proporcional (não amplificado) à susceptibilidade nuclear, para a frequência, e ao quadrado de  $\eta B_1$ ; este termo é na verdade o campo de rf efetivo  $B_2$  que age sobre o núcleo no ferromagneto:

$$B_2 = \eta B_1 \quad (4.2.32)$$

E a potência absorvida é dada por:

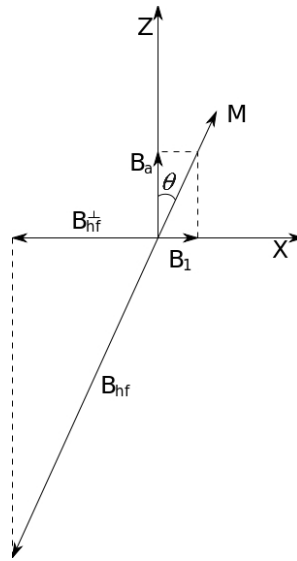
$$P \cong \omega \chi_n''(\omega) B_2^2 \quad (4.2.33)$$

Nesta dedução o termo de relaxação do momento atômico ( $\Gamma_e$ ) não é levado em consideração. Sua inclusão leva ao aparecimento de um termo adicional na potência absorvida proporcional ao termo eletrônico  $\chi_M''(\omega)$ , e ao termo dispersivo nuclear  $\chi_n'(\omega)$ .

### 4.3 Fator de amplificação de RMN: domínios e paredes de domínios

Como mostrado, quando o campo de rf de intensidade  $\mathbf{B}_1$  é aplicado em uma amostra de material magnético, o núcleo sente um campo aumentado por  $\eta$ , que é uma quantidade conhecida como fator de amplificação.

A expressão para o fator de amplificação dada na seção anterior, equação (4.2.9) é aplicável a domínios. Esta quantidade tem valores diferentes nos domínios e nas paredes dos domínios; nos domínios mede de 1 a 100, e em paredes de domínios é da ordem de  $10^3 - 10^5$ . A Tabela 1 mostra alguns valores de fatores de amplificação  $\eta$  observados experimentalmente na literatura<sup>27</sup>.



**Figura 18** - Mecanismo de amplificação do campo de rf  $B_1$  dentro de um domínio; o momento magnético é defletido por um ângulo  $\theta$ , e a componente transversal do campo magnético aplicado se torna  $B_{hf}^\perp$ , muito maior que  $B_1$ .

É fácil obter a expressão do fator de amplificação dos domínios (equação (4.2.9)) por argumentos geométricos (Figura 18). 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  $B_1$  perpendicular, desloca a magnetização de sua posição de equilíbrio. O aparecimento de uma componente perpendicular do momento atômico leva ao aparecimento de uma componente de campo hiperfino na mesma direção de  $B_1$ , pois o campo hiperfino é aproximadamente proporcional a  $\mathbf{M}$ . A partir da Figura 18 pode-se ver que:

$$\frac{B_{hf}^\perp}{B_1} = \frac{B_{hf}^\parallel}{B_a} \approx \frac{B_{hf}}{B_a} \quad (4.3.1)$$

Que é a expressão para o fator de amplificação nos domínios.

$$\eta_d = \frac{B_{hf}}{B_a} \quad (4.3.2)$$

**Tabela 1** - Valores dos fatores de amplificação  $\eta$  medidos em algumas matrizes metálicas.

| Núcleo           | Matriz | Localização      | Temperatura (K) | $\eta$       |
|------------------|--------|------------------|-----------------|--------------|
| $^{57}\text{Fe}$ | Fe     | Centro da parede | 4,2             | 6100 (300)   |
| $^{57}\text{Fe}$ | Fe     | Centro da parede | 295             | 25000 (2000) |
| $^{61}\text{Ni}$ | Ni     | Centro da parede | 1,3             | 4000 (500)   |
| $^{61}\text{Ni}$ | Ni     | Meio do cristal  | $\cong 300$     | 1600 – 43000 |

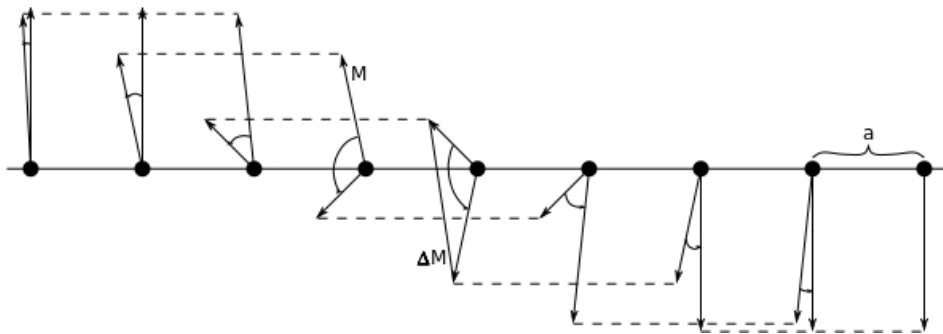


Na presença de um campo externo  $B_0$ , também paralelo a  $z$ , o fator de amplificação é reduzido, e mede (equação (4.2.9))

$$\eta_d = \frac{B_{hf}}{B_a + B_0} \quad (4.3.3)$$

O núcleo na extremidade da parede do domínio (EPD) normalmente tem fator de amplificação maior que no domínio.

Dentro da parede do domínio, o campo  $B_1$  é amplificado pelo fator  $\eta_p$ , normalmente muito maior que  $\eta_d$ . Este efeito de amplificação pode ser entendido como segue. O campo  $B_1$  desloca a parede, favorecendo o crescimento dos domínios com a direção da magnetização perto da direção de  $B_1$ . Este deslocamento induz a rotação da magnetização dentro da parede, que leva ao aparecimento de componentes de campo hiperfino ao longo de  $B_1$ , que é adicionado a este campo de rf – este é o mecanismo de amplificação nas paredes Figura 19. Esta amplificação depende da posição  $x$  dentro da parede do domínio; para o núcleo no centro da parede do domínio (CPD) Figura 19 o fator  $\eta_p$  atinge o máximo. O fator de amplificação  $\eta_p$  é proporcional ao deslocamento  $\delta x$  da parede, para pequenos valores de  $\delta x$ .



**Figura 19** - Amplificação nas paredes dos domínios; o campo de rf  $B_1$  desloca a parede, e os momentos magnéticos  $M$  dos átomos defletem, levando ao aparecimento de grandes componentes transversais de campos hiperfino ( $\propto \Delta M$ ) agindo sobre o núcleo.

O fator de amplificação das paredes, para uma parede de domínio com espessura  $\delta$ , dentro de uma partícula de diâmetro  $D$ , fator de desmagnetização  $N_d$ , saturação de magnetização  $M_s$  e campo hiperfino  $B_{hf}$  é:

$$\eta_p = \frac{\pi DB_{hf}}{\mu_0 N_d \delta M_s} \quad (4.3.4)$$

Num experimento de RMN pulsado, a magnetização nuclear é deslocada da direção de equilíbrio (a direção  $z$ ) pela aplicação de um campo de radiofrequência  $B_1$  no plano  $xy$ . O ângulo de rotação da magnetização nuclear depois do pulso com duração de  $t_a$  é dado por:

$$\theta = \gamma \eta t_a B_1 \quad (4.3.5)$$

onde  $\gamma$  é a razão giromagnética nuclear,  $B_1$  é o campo de radiofrequência e  $\eta$  é o fator de amplificação. A potência aplicada à amostra está relacionada com o campo  $B_1$ , através da equação (4.2.31)

$$P = c B_1^2 \quad (4.3.6)$$

A amplitude do decaimento livre de indução (FID), depois de um único pulso e a amplitude do eco de spin depois de uma sequência de dois pulsos (para simplificar, com durações iguais), dependem do ângulo  $\theta$ . A amplitude do FID apresenta uma dependência oscilatória, dependente de  $\theta$ , em uma amostra não magnética. Para a mesma duração de pulso, uma variação periódica versus a intensidade do campo de rf  $B_1$  é esperada. A amplitude do eco é também uma função periódica de  $\theta$  (ou  $B_1$ ) nestas amostras.

O caso que se quer discutir, entretanto, é o de amostras ferromagnéticas; nestas, muitos fatores contribuem para tornar o resultado mais complexo. Na hipótese mais simples, assumindo um fator de amplificação, dois pulsos com a mesma largura  $t_a$  e um campo de rf  $B_1$  perpendicular ao campo magnético estático  $B_0$ , a amplitude do eco é dado por:

$$E(t_a, B_1) = C \sin(\gamma \eta B_1 t_a) \sin^2\left(\frac{\gamma \eta B_1 t_a}{2}\right) \quad (4.3.7)$$

que é o resultado previsto para um experimento de RMN convencional, exceto pela multiplicação pelo fator de amplificação  $\eta$ .

A análise do problema da formação dos ecos de spin em matérias magnéticas tem se estendido para incluir o fator de amplificação das paredes em amostras com multidomínios.

Os seguintes fatores devem ser levados em consideração neste tratamento:

- a) A distribuição de ângulos  $\theta$  entre  $B_1$  e as direções da magnetização dos diferentes domínios;
- b) A variação espacial de  $\eta$  dentro das paredes de Bloch;
- c) O movimento oscilatório dessas paredes (assumido que têm o formato circular), como membranas de tambores;
- d) A distribuição de áreas destas paredes ( $A_p$ ).

A função resultante derivada da amplitude do eco na frequência de ressonância  $\omega_0$  é:

$$E(\omega_0, B_1, \tau) = \frac{1}{2} m_0 \eta_0 \int_0^\infty \int_0^1 \sin^2 \left( \frac{\alpha_0 z \operatorname{sech}(x)}{2} \right) \times \sin [\alpha_0 z \operatorname{sech}(x)] z \operatorname{sech}(x) p(z) dz dx \quad (4.3.8)$$

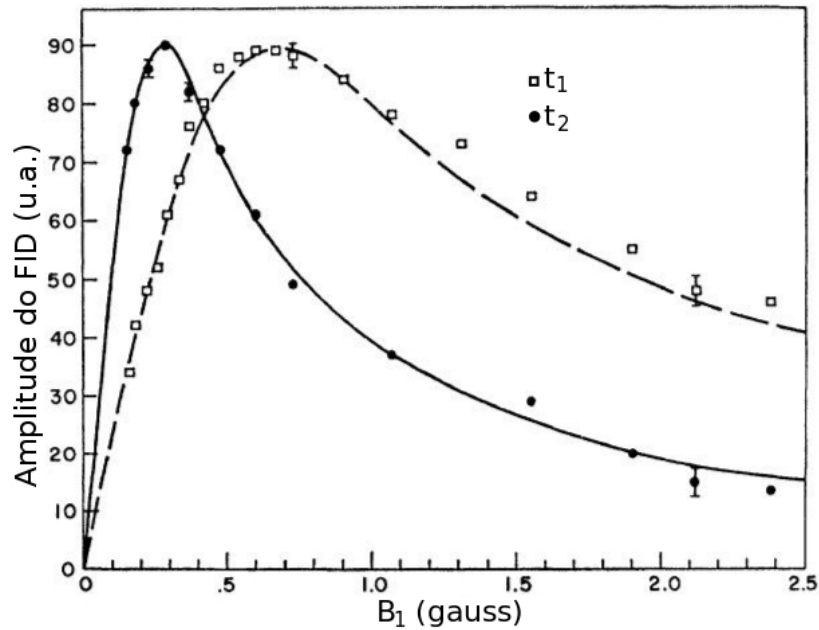
onde  $z = (1 - r^2) h_m \cos \theta$ ,  $p(z) = \frac{1}{2} \ln^2(1/z)$  para  $A_p(A) = \text{const.}$ ,  $A$  é a área da parede,  $p(A)$  é a probabilidade de se encontrar paredes com um valor de área  $A$ ,  $h_m$  é o deslocamento do centro da parede, normalizada com o deslocamento máximo, que é o da parede com maior raio,  $m_0$  é a magnetização nuclear e  $\alpha_0$  é o ângulo máximo de rotação de  $m_0$  depois da excitação por pulsos de rf.

A variação do fator de amplificação  $\eta_p$  com a posição do núcleo dentro da parede é descrita por uma função par, que tem um máximo no centro da parede ( $x = 0$ ); a função

$$\eta(x) = \eta_0 \operatorname{sech}(x) (1 + r^2) h_m \quad (4.3.9)$$

foi postulada, com  $r$  representando a distância normalizada do núcleo de um eixo (circular) da parede, variando entre 0 e 1.

Os dados experimentais para a amplitude do eco em função do campo de rf, obtidos com o Fe metálico e Ni metálico, ajustado bem com a função (4.3.8); Figura 20 mostra os dados para a amplitude do FID.



**Figura 20** - Amplitude do decaimento livre de indução (FID) como função da intensidade do campo de rf ( $B_1$ ) em ferro metálico, para duas larguras de pulso ( $t_1 = 3 \mu\text{s}$  e  $t_2 = 1,2 \mu\text{s}$ ); as curvas são ajustadas de acordo com a equação (4.3.8). STEARNS, M.B. (1967)<sup>41</sup>

No caso da RMN em matrizes metálicas, o campo de rádio frequência  $B_1$  é atenuado, e sua intensidade dentro da amostra decai exponencialmente com a profundidade (o efeito de casca). Este fenômeno aumenta a heterogeneidade espacial no campo de rf e uma consequência há uma redução do volume efetivo da amostra em um experimento de ressonância magnética. Para minimizar este problema, amostras metálicas são frequentemente estudadas na forma de pó ou filmes finos.

No próximo capítulo há uma breve revisão bibliográfica de estudos efetuados com o  $\text{GdAl}_2$ . Também é mostrado o diagrama de fases de compostos formados entre gadolínio e alumínio e uma descrição sobre a natureza dos materiais intermetálicos.

## Capítulo 5 - Estudos anteriores sobre o $GdAl_2$

Buchow em 1977<sup>1</sup> apresentou uma ampla pesquisa sobre as propriedades físicas, composição e estrutura cristalina dos compostos intermetálicos entre elementos de terras raras e metais de transição 3d. Apesar do Al não ser um metal de transição 3d, é importante observar alguns aspectos deste trabalho.

O grupo dos lantanídeos compreende os elementos com números atômicos entre 57-71 na tabela periódica. Os átomos das terras raras são encontrados juntos na natureza e acompanhados pelo átomo de ítrio, por esse motivo o grupo das terras raras se refere aos elementos que constituem o grupo dos lantanídeos e o átomo de ítrio<sup>1</sup>.

Esses quinze elementos apresentam muitas similaridades, dentre elas a natureza do elétron de valência. Os raios atômicos desses elementos mudam pouco em porcentagem relativamente de um para outro. As propriedades químicas das terras raras possuem algumas similaridades, que refletiram no passado numa dificuldade de se separar esses elementos, obtendo-se uma pureza insatisfatória para serem estudadas e um alto preço comercial<sup>1</sup>.

O comportamento químico das terras raras é mais ou menos igual. Grosseiramente, isto significa que se um elemento das terras raras forma um composto intermetálico com certas características cristalinas, os outros átomos de terras raras também devem se comportar da mesma maneira, mas isto não é necessariamente uma regra. Ao contrário do que acontece com as propriedades químicas, as propriedades físicas variam muito de acordo com o isótopo considerado. Isto porque a camada 4f eletrônica é muito sensível às variações dos momentos orbital e de spin que compreendem os elementos do grupo dos lantanídeos. Desta maneira, os materiais intermetálicos fornecem uma área muito ampla de pesquisa, na busca de modelos teóricos que expliquem suas propriedades sob diferentes condições. Dentro desta vasta área de pesquisa é importante mencionar que uma mesma terra rara pode formar diferentes compostos intermetálicos em relação à sua estrutura cristalina, e ainda pode-se variar a estequiometria e se obter uma variedade ainda maior de compostos<sup>1</sup>.

O interesse nos compostos formados entre as terras raras e metais vem do fato de se poder aproveitar simultaneamente das propriedades dos dois elementos, isto é, pode-se aproveitar o grande momento magnético das terras raras e sua anisotropia magneto-cristalina e o forte acoplamento magnético com o metal<sup>1</sup>.

Dentre as propriedades físicas, estudaram-se modelos para o calor de formação, Miedema *et al.*<sup>42</sup> (1975, *apud* Buchow 1977<sup>1</sup>).

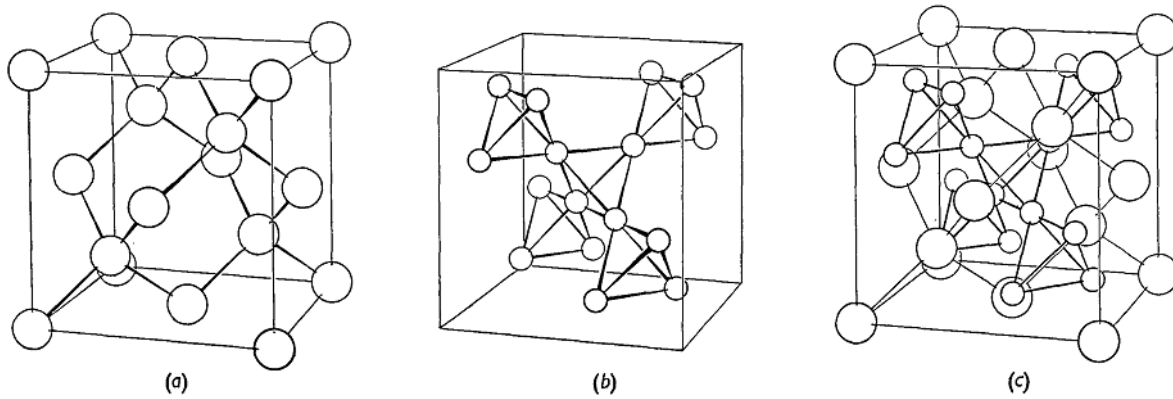
Sobre a formação de compostos, Buchow<sup>1</sup> cita três possibilidades para a combinação entre dois metais *A* e *B*. Na primeira, eles podem não se misturar, neste caso *A* e *B* apresentam fases separadas. Na segunda, os dois átomos podem formar uma solução sólida que embora seja cristalina, não é muito diferente da mistura de líquidos. Suas propriedades físicas estão ligeiramente de acordo com as propriedades de cada material. A terceira possibilidade é a formação de uma liga dos dois metais levando à formação de um composto intermetálico. Tais compostos são caracterizados por uma estequiometria bem definida como  $A_3B$ ,  $AB$ ,  $AB_2$ ,  $AB_5$  e algumas vezes mais complicada como  $A_6B_{23}$ . No caso ideal, os átomos *A* e *B* não são distribuídos aleatoriamente na célula unitária cristalográfica, estando em posições bem definidas e independentes para os cada um dos átomos *A* e *B*. Neste caso, a formação de um composto intermetálico tem como implicação uma propriedade física diferente, para a nova estrutura, como é o caso do  $GdAl_2$ , que possui ordenamento magnético abaixo da temperatura de  $\sim 177$  K.

Sabe-se que a estrutura do  $GdAl_2$  é similar à estrutura do  $MgCu_2$  do tipo C15, de acordo com Wood, E. A. e Compton, V. R. (1958)<sup>43</sup>, essa estrutura foi determinada por Friauf em 1927<sup>44</sup>, e é conhecida como uma das estruturas de fases de Laves por causa do interesse cristalográfico de Laves nas estruturas compostas pelo sistema  $AB_2$ <sup>43</sup>. Os átomos *A* ocupam as posições dos átomos de carbono na estrutura do diamante: (a) 0,0,0;1/4,1/4,1/4. Os átomos *B* formam uma rede de tetraedros unidos pelos vértices (b) 5/8,5/8,5/8;5/8,7/8,7/8;7/8,5/8,7/8;7/8,7/8,5/8. Os cinco tetraedros ocupam o centro e os octantes da célula cúbica desocupados pelos átomos *A* (vide Figura 21).

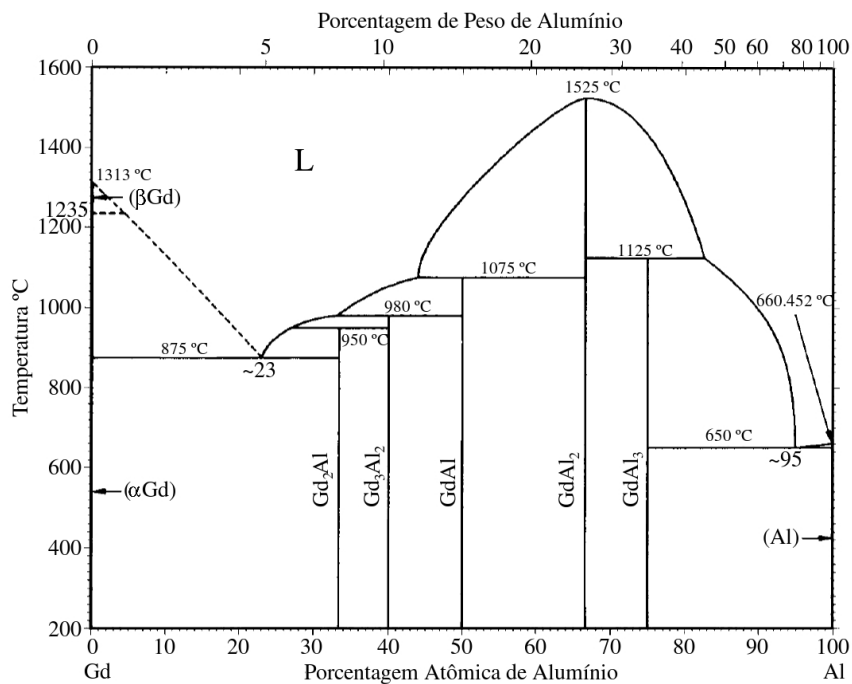
Quanto à preparação da amostra, uma mesma estequiometria, pode fornecer diferentes estruturas cristalográficas, por exemplo, dependendo do tratamento térmico que é dado ao composto após sua formação, se obtém diferentes estruturas com propriedades físicas diferentes (definido pelo diagrama de fases do composto). Após a fabricação da liga em um forno de arco voltaico, a mistura de várias fases está presente formando desta maneira, não um e sim vários compostos intermetálicos, mas o tratamento térmico pode resolver este problema, selecionando no diagrama de a temperatura compatível com a fase, e portanto, com o intermetálico que se quer obter.

Na Figura 22, observa-se o diagrama de fases do sistema binário Al-Gd<sup>45</sup>, que fornece as fases obtidas a partir da liga de Al-Gd, através do tratamento térmico da amostra. Pode-se

observar que para obter a amostra de  $\text{GdAl}_2$  é necessário o tratamento térmico de 200 a 1075 °C e de 50 a 65% de núcleos de Al, em relação ao total de núcleos de Al+Gd.



**Figura 21** - Estrutura C15, estrutura de fase de Laves do  $\text{MgCu}_2$ . O  $\text{GdAl}_2$  possui a mesma estrutura do  $\text{MgCu}_2$ , onde os núcleos de Gd ocupam os vértices da rede cristalográfica do diamante em (a), e os núcleos de Al estão nas posições de uma rede tetraedros, posicionados no centro e nos octantes não preenchidos pelos núcleos de Gd na rede do diamante (b), o resultado é a estrutura mostrada em (c). WOOD, E. A.; COMPTON, V. B. (1958)<sup>43</sup>



**Figura 22** - Diagrama de fases do sistema binário Gd-Al, mostrando as fases acessíveis de acordo com o tratamento térmico dado ao composto na formação da liga no forno de arco voltaico. GSCHNEIDNER, K. A.; CALDERWOOD (1988)<sup>45</sup>

A magnetização entre os átomos de terras raras é resultado da interação entre os seus momentos magnéticos. Mas, a interação entre os momentos magnéticos é de curto alcance, portanto um mecanismo de troca de polarização indireta deve ser responsável pela magnetização. O mecanismo de troca sugerido para essas interações é o descrito por

Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY). Como a função de onda da camada 4f tem curto alcance, o processo de polarização é dado indiretamente. Uma possibilidade é a polarização dos elétrons de condução  $s$ . Cada momento localizado 4f produz uma polarização de um elétron de condução. Os momentos 4f localizados em algum lugar da rede cristalina sentem essa polarização e se orientam de acordo com ela. A polarização de um elétron de condução devido a um momento 4f não é uniforme no espaço. Ela tem caráter oscilatório e seu valor absoluto decresce com a distância. Implicando que o acoplamento pode se dar paralelamente ou antiparalelamente entre os momentos localizados.

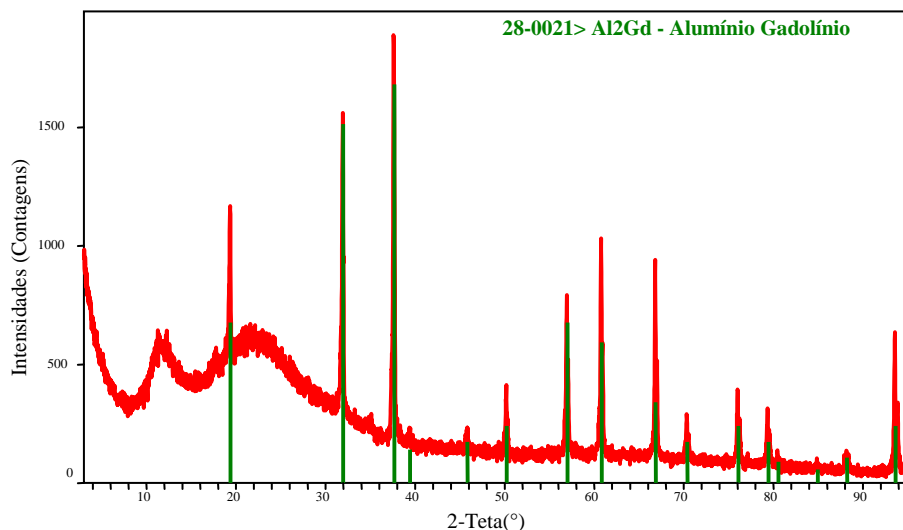
Entre os átomos metálicos o mecanismo de magnetização é dado de forma direta, pois as funções de onda têm alcance maior, desta maneira, há uma sobreposição das funções de onda, por isso neste caso a interação de troca de magnetização possui uma intensidade muito maior que no caso da interação entre átomos de terras raras.

No caso da interação dos momentos magnéticos entre um átomo de terra rara e um átomo metálico é intermediária entre as outras duas, trata-se de uma interação entre uma função de onda 4f da terra rara de curto alcance, com uma função de onda com longo alcance do átomo metálico.



## Capítulo 6 - Materiais e Métodos

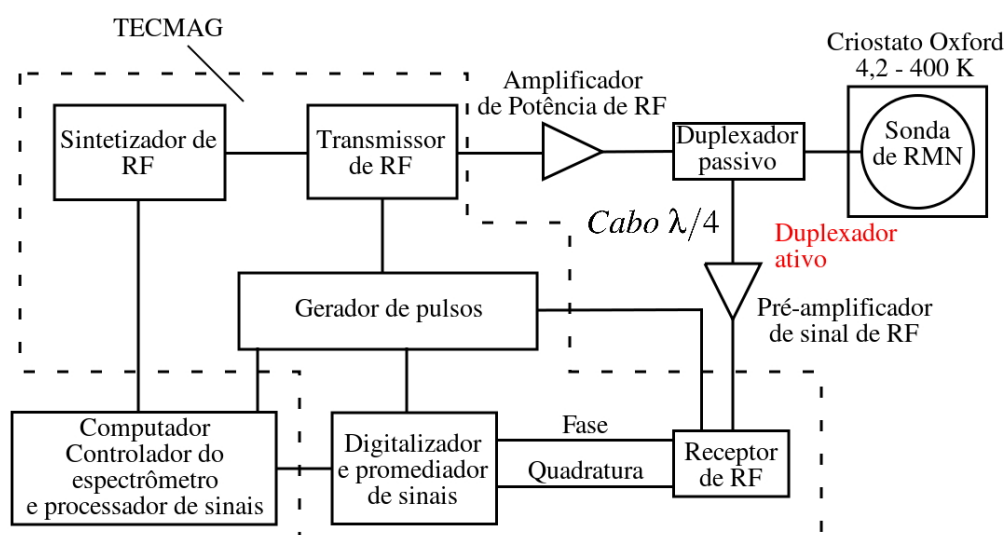
A amostra policristalina de  $\text{GdAl}_2$  utilizada deste trabalho foi fabricada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pelo Dr. Rubén Auccaise Estrada<sup>22</sup>. Num forno de arco voltaico e atmosfera de argônio, Al com pureza 99,999% e Gd com pureza 99,99% nas quantidades 0,38324 g e 1,11676 g, foram colocados juntos e fundidos. O procedimento foi repetido até se obter uma homogeneidade satisfatória. Posteriormente a amostra foi moída, colocada dentro de um porta amostra e lacrada. A fase da amostra foi verificada através da difração de raios-x. Observa-se na Figura 23 os difratogramas de raios-x da amostra utilizada neste trabalho em vermelho e em verde o resultado obtido pelo *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). O difratograma de raios-x em vermelho foi adquirido com a amostra de  $\text{GdAl}_2$  dentro de um porta amostra de acrílico, resultando desta maneira, no alargamento observado, causado pela difração dos raios-x pelo porta amostra.



**Figura 23** - Comparação entre os difratogramas de raios-x da amostra de  $\text{GdAl}_2$  utilizada neste trabalho (em vermelho) e o apresentado pelo ICDD (do inglês, *International Centre for Diffraction Data*) (em verde).

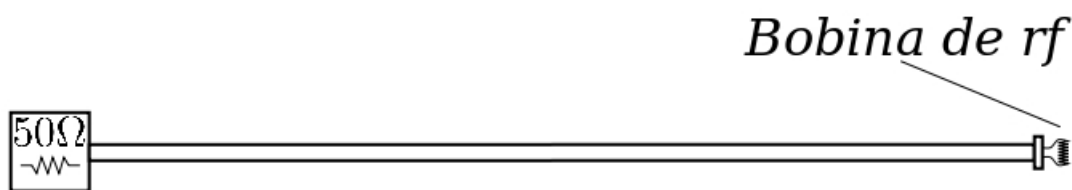
O espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear utilizado é da marca TECMAG modelo DISCOVERY, e o amplificador empregado é da empresa Mini-Circuits modelo TIA-1000-1R8. O diagrama de blocos deste espectrômetro, incluindo todos os componentes e acessórios está apresentado na Figura 24.

Nesta configuração não foram utilizados duplexadores, nem da forma ativa, com diodos, nem da forma passiva, com a utilização de cabos  $\lambda/4$ , sendo empregada apenas uma ligação direta do amplificador de potência à sonda, devido à baixa potência de rf utilizada para a excitação da amostra. Este procedimento foi adotado de modo a se evitar qualquer contribuição adicional do instrumento aos espectros de banda larga estudados. A baixa potência de rf utilizada resulta do fato das amostras magnéticas possuírem fatores de amplificação, devido aos domínios e paredes dos domínios magnéticos, que intensificam a excitação na amostra, sem que para isso se aplique alta potência através do experimento (recordando que o ordenamento ferromagnético do  $\text{GdAl}_2$  ocorre em  $\sim 177$  K, e as temperaturas utilizadas nos experimentos estão entre 4,2 e 77 K, a amostra se encontra portanto, na fase ferromagnética).



**Figura 24** - Diagrama de blocos do equipamento utilizado. Utilizou-se um criostato da empresa Oxford Equipaments, que pode variar a sua temperatura desde 4,2 a 400 K. O amplificador de potência empregado é da empresa Mini-Circuits modelo TIA-1000-1R8, o espectrômetro de RMN é da empresa TECMAG, modelo DISCOVERY e um computador para aquisição e controlar o espectrômetro.

A sonda de RMN utilizada é formada por uma bobina de rf com 20 mm de comprimento, com 14 espiras de 8 mm de diâmetro externo, de fio de cobre de 1,15 mm de diâmetro, localizada na extremidade de um tubo de aço inox com comprimento de 1,2 m e 10 mm de diâmetro externo. Ainda de modo a se evitar qualquer contribuição adicional do instrumento aos espectros de banda larga estudados, a esta bobina de rf não foram acoplados capacitores em série ou paralelo, sendo terminada em 50 ohm (Figura 25).

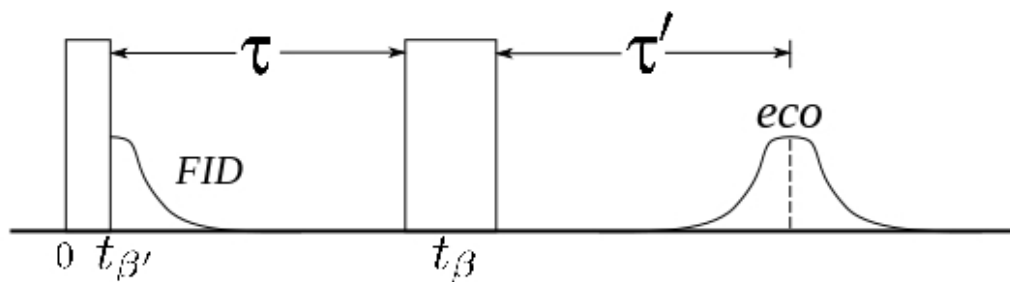


**Figura 25** - Sonda de RMN utilizada. O porta amostra contendo o material a ser estudado é colocado dentro da bobina de rf. A bobina de rf possui um comprimento de aproximadamente 20 mm, com 14 mm de comprimento e 8 mm de diâmetro externo.

Para os experimentos com variação de temperatura, utilizou-se um criostato da empresa Oxford-Equipaments, com bombeamento de He. Esses experimentos foram realizados nas temperaturas de 4,2, 15, 20, 35, 45, 55 e 77 K.

Nos experimentos realizados, utilizaram-se diversas larguras de pulso de rf. Para os experimentos com variação de temperatura, a largura de pulso utilizada foi de 0,5  $\mu$ s. Nos experimentos de ecos de spin inicialmente se utilizou uma largura de pulso de 0,5  $\mu$ s, para se obter um espectro bem resolvido e sem alargamento, pulsos curtos favorecem regimes de evolução rápidos, eliminando algumas contribuições para o espectro. Depois se desejou obter ecos de ordens maiores, segunda e terceira ordens, para isso utilizou pulsos de 1,2  $\mu$ s, favorecendo uma maior evolução da magnetização, e desta maneira, a observação destes ecos. Ganha-se contudo um pequeno alargamento no espectro (observa-se este efeito nas Figura 43a) e c)), mais detalhes sobre os parâmetros experimentais estão localizados na Tabela 5 e na Tabela 6, da seção 7.3.

O espectro gerado a partir do sinal adquirido é muito largo em relação à banda de excitação. Por exemplo, os espectros de  $^{27}\text{Al}$  possui uma banda que se estende de 40 MHz a 68 MHz, ou seja, cerca de 30 MHz, enquanto que um pulso de 0,5  $\mu$ s, excita uma banda de aproximadamente 2 MHz, portanto, não há a possibilidade de se excitar completamente a banda espectral da amostra com apenas um pulso de rf. Por essa razão, há a necessidade de se fazer uma varredura<sup>17</sup> da banda de observação da amostra em passos discretos e, posteriormente, reunir todas as contribuições para reconstruir o espectro. Um problema a solucionar é fazer com que a frequência de cada contribuição seja somada de forma adequada, sem que o espectro fique comprometido. Os experimentos com o núcleo de Gd também foram realizados com pulso de 0,5  $\mu$ s e, como possui uma banda espectral de aproximadamente 25 MHz, também há a necessidade de se fazer uma varredura nas frequências de observação, assim como para o núcleo de  $^{27}\text{Al}$ .



**Figura 26** - Sequência de pulsos utilizada. Devido ao fator de amplificação, tanto dos domínios quanto das paredes dos domínios, o ângulo defletido pela magnetização é arbitrário  $\beta$ .

Foram realizados os experimentos de eco de spins e o de oscilação quadrupolar. Ambos os experimentos possuem a sequência de pulsos mostrada na Figura 26, enquanto que na sequência de spin-eco o tempo  $\tau$  é mantido constante e a frequência de observação é variada, no experimento de oscilação quadrupolar a frequência de observação é mantida constante, o tempo  $\tau$  é variado, a amplitude dos ecos de spin é monitorada em função deste tempo e a largura de pulso utilizada é de 1  $\mu$ s.

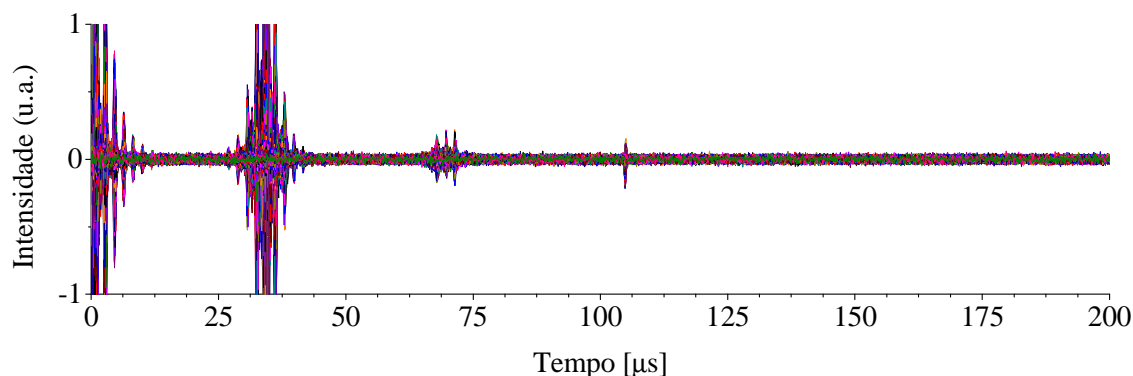
Utilizaram-se dois métodos para a análise dos dados, no caso dos experimentos de ecos de spin. O experimento de spin-eco retorna um arquivo *tnt* que é exportado para o formato *txt*.

| Data Point Listing of File C:\Users\Rodrigo\GdAl2\espAlPw1p2Tau70021208_2D.tnt |              |                     |                    |
|--|--------------|---------------------|--------------------|
| Starting Point: 1  |              | Ending Point: 2048  |                    |
| Starting 2D Record: 1  |              | Ending Record: 190  |                    |
| Real   | Imag         | Starting 2D Record: | Ending Record: 190 |
| -1166746.000   | -9786.000    | 0.000               |                    |
| -5551539.000   | 3607749.000  | 1.000               |                    |
| 837590.000   | 6292971.000  | 2.000               |                    |
| 3446291.000  | -2599824.000 | 3.000               |                    |
| -2488761.000   | -616234.000  | 4.000               |                    |
| 847893.000   | 1200888.000  | 5.000               |                    |
| 26799.000  | -670257.000  | 6.000               |                    |
| -285754.000  | 176927.000   | 7.000               |                    |
| 81347.000  | -85293.000   | 8.000               |                    |
| -47578.000   | -5848.000    | 9.000               |                    |
| 29151.000  | -5887.000    | 10.000              |                    |
| 12456.000  | 8785.000     | 11.000              |                    |
| 68549.000  | 99195.000    | 12.000              |                    |
| 9483.000   | -8880.000    | 13.000              |                    |
| 43073.000  | -38142.000   | 14.000              |                    |

**Figura 27** - Exemplo de arquivo de um experimento de spin-eco, formato *txt*. No cabeçalho encontra-se o local onde o arquivo *tnt* está salvo, o número de pontos de aquisição e o número de experimentos efetuados, portanto, o número de frequências diferentes observadas. As colunas listadas em parte, referem-se às partes real, imaginária e tempo de cada ponto de aquisição.

A Figura 27 apresenta um exemplo de arquivo gerado a partir de um experimento de spin-eco. Possui um cabeçalho que traz informações como a localização do arquivo tnt, número de pontos de aquisição, número de frequências diferentes observadas. Além do cabeçalho, há três colunas que da esquerda para a direita são, respectivamente, as partes real e imaginária e o tempo de cada ponto de aquisição. Neste caso, a cada 2048 linhas uma nova frequência começa a ser medida.

Após a aquisição, esse arquivo é processado da seguinte maneira: as partes real e imaginária são colocadas em tabelas separadas, e o tempo de amostragem do sinal (*dwell time*) é colocado no eixo x. Faz-se então um gráfico das colunas da parte real (e/ou imaginária) e observa-se o sinal obtido.



**Figura 28** - Parte real do sinal de RMN de um experimento de spin-eco. A parte real do sinal obtido no experimento de spin-eco é colocada em um gráfico em função do *dwell time* (tempo de amostragem do sinal). Desta maneira, se observa os múltiplos ecos e se escolhe o intervalo de tempo, do sinal, que se quer processar. Para se observar o segundo e terceiro ecos cortou-se os sinais do FID e do primeiro eco ao longo da direção vertical.

A partir da parte real sinal dos múltiplos ecos observado na Figura 28, escolhe-se a região que se quer processar, FID, primeiro eco, segundo eco e assim por diante. Uma vez escolhida essa região, monta-se uma nova tabela com as linhas de todas as frequências que correspondem a essa região.

Depois de passa-se para a etapa de obtenção dos espectros. Primeiramente, pode-se usar o método de integração. Selecionam-se as tabelas referentes às partes real e imaginária, e se somam as linhas de todas as colunas. Coloca-se a soma de todas as colunas em uma outra tabela com duas colunas, real e imaginária, cada uma contém 190 linhas e calcula-se o módulo, através da raiz quadrada da soma dos quadrados das partes real e imaginária. E no eixo x são colocadas as frequências, então se faz um gráfico do módulo pela frequência e se obtém o espectro<sup>16</sup>.

Outra maneira de se obter o espectro é efetuar a transformada de Fourier a partir de cada par de colunas real e imaginária e para as frequências se sobreporem na posição exata, desloca-se as colunas adjacentes de acordo com o passo de frequência. Então se faz um gráfico desta soma em função da frequência<sup>20</sup>.

Os sinais dos experimentos de oscilação quadrupolar são processados de maneira semelhante. As partes real e imaginária são separadas em duas tabelas como no caso anterior, e então se escolhe um número de pontos, soma-se esses pontos em cada coluna, calcula-se o módulo a partir da parte real e imaginária, coloca-se este módulo em gráfico em função do tempo de aquisição de cada ponto. Se o gráfico tiver um caráter oscilatório, faz-se a subtração do decaimento e calculam-se as frequências presentes na oscilação através da sua transformada de Fourier.

Os programas utilizados para o processamento e análise dos resultados foram o Origin75 e o programa Matlab7.0. Através do Matlab utilizou-se o programa “Processa Dados Espectroscopia RMN Campo-Zero” versão 9.0, desenvolvido pelo mestrando Daniel César Braz para análise dos dados experimentais de ecos de spin e oscilação quadrupolar.

No capítulo seguinte apresentam-se os resultados obtidos tanto para os núcleos <sup>155</sup>Gd e <sup>157</sup>Gd quanto para os núcleos <sup>27</sup>Al.

## Capítulo 7 - Resultados

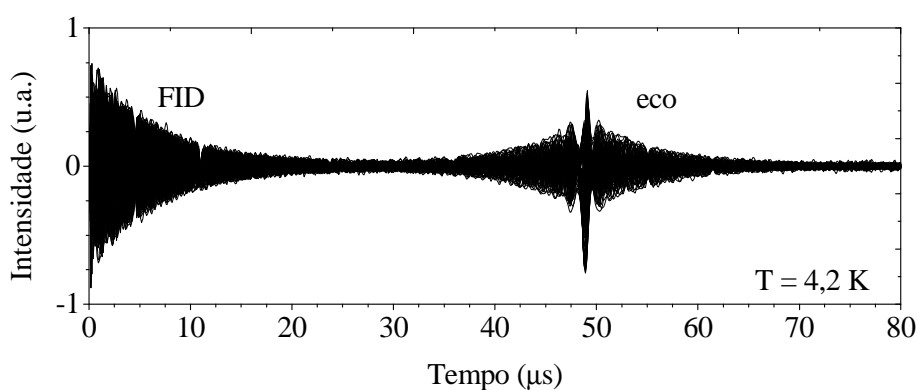
Neste capítulo se apresenta os resultados obtidos nos estudos do composto intermetálico policristalino  $\text{GdAl}_2$  via RMN em campo zero (RMNz). A técnica de RMNz foi aplicada tanto para os núcleos de  $^{155}\text{Gd}$  e  $^{157}\text{Gd}$  quanto para o núcleo de  $^{27}\text{Al}$ .

Realizaram-se os experimentos de spin-eco para a obtenção tanto dos espectros, com a varredura da frequência, quanto das oscilações quadrupolares, com a variação do tempo ao eco, para os núcleos de Gd e Al, experimentos apresentados de modo geral no Capítulo 6 – Materiais e Métodos. Como discutir-se-á a seguir, não se obteve resultados de oscilação quadrupolar para os núcleos de Gd.

Além disso, foram efetuados experimentos com variação de temperatura para o núcleo de Al, utilizando-se a sequência de spin-ecos, para se observar a lei de Curie-Weiss, e oscilação quadrupolar para se determinar o acoplamento quadrupolar na situação em que não havia resolução espectral. As tabelas com os parâmetros dos experimentos apresentados nestes resultados estão localizados na seção 7.3.

### 7.1 Núcleos de Gd

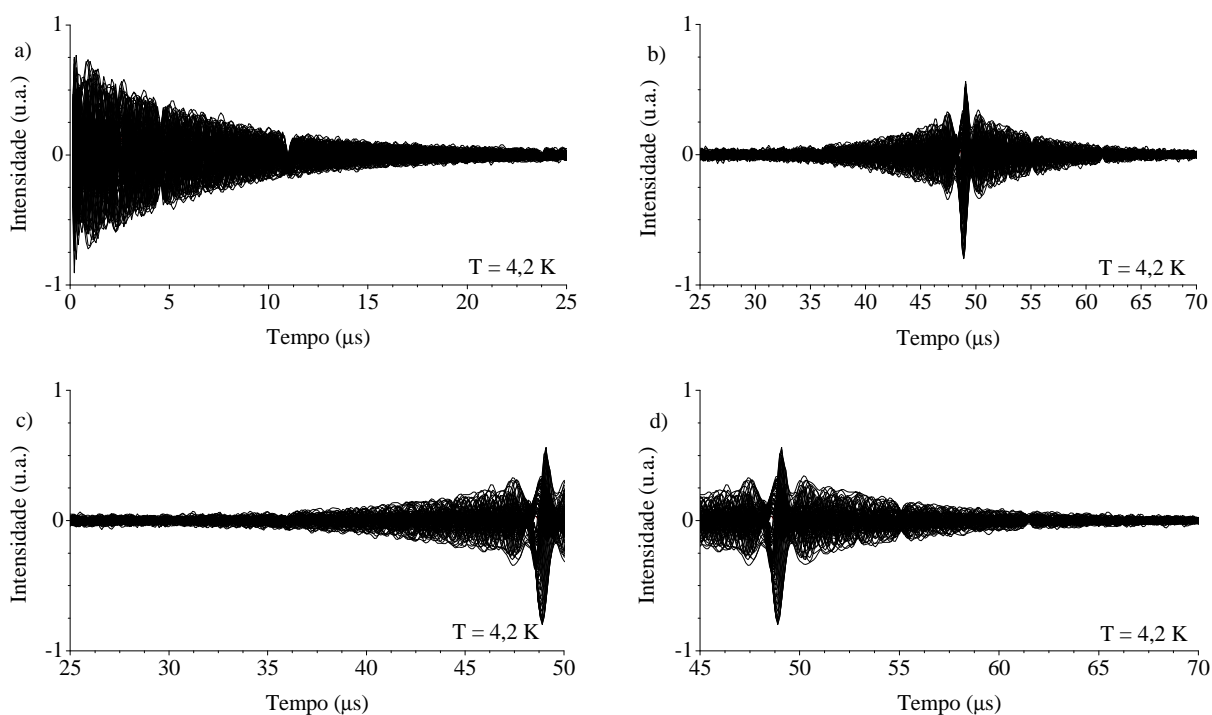
A sequência de spin-eco foi aplicada no estudo da amostra de  $\text{GdAl}_2$ , com o intuito de observar as frequências dos núcleos de  $^{155}\text{Gd}$  e  $^{157}\text{Gd}$ . A parte real do sinal observado é mostrada na Figura 29.



**Figura 29** - Parte real do sinal de RMN obtido em um experimento de ecos de spin, para a observação da frequência dos núcleos de Gd, onde temos duas regiões distintas, uma região correspondente ao FID e outra correspondente ao eco, essa figura é composta pela sobreposição das partes reais dos sinais obtidas em todos os passos de frequência de observação.

Observaram-se os sinais de RMN em 192 passos de frequência, de 17,5 até 32,5 MHz, em passos de 78,125 kHz. O tempo ao eco utilizado foi de 50  $\mu\text{s}$ , a largura dos dois pulsos foi de 0,5  $\mu\text{s}$ , o tempo de amostragem do sinal de 100 ns e o número de médias foi de 2048. A partir dos sinais de RMN da Figura 29, obteve-se espectros de RMN correspondentes às diferentes partes do sinal de RMN adquirido, mostrados da Figura 31 até a Figura 39. Essas partes foram processadas de duas maneiras distintas. A primeira através do módulo das integrais da parte real e da parte imaginária e a segunda através da transformada de Fourier das partes real e imaginária de cada passo de frequência de observação, e, posteriormente, somando-se todas as transformadas para se obter o espectro como um todo.

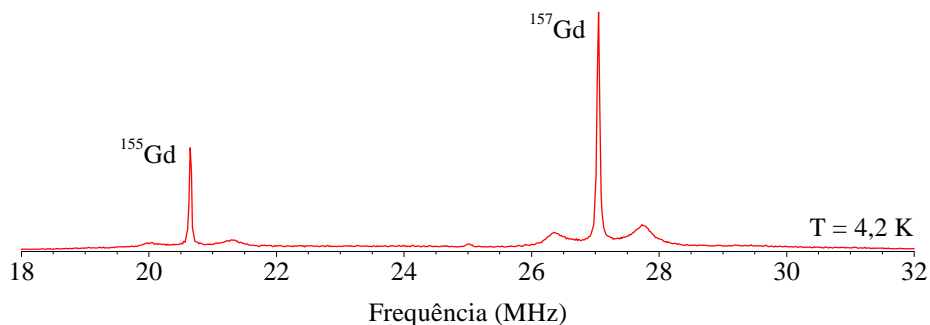
Na Figura 30 pode-se observar o sinal dos núcleos de Gd da Figura 29, dividido em diferentes partes a) FID, b) todo Eco, c) primeira metade do eco e d) segunda metade do eco.



**Figura 30** - O sinal de RMN dos núcleos de Gd, observado na Figura 29, pode ser dividido em diversas partes: a) FID; b) Todo eco; c) primeira metade do eco e d) segunda metade do eco.

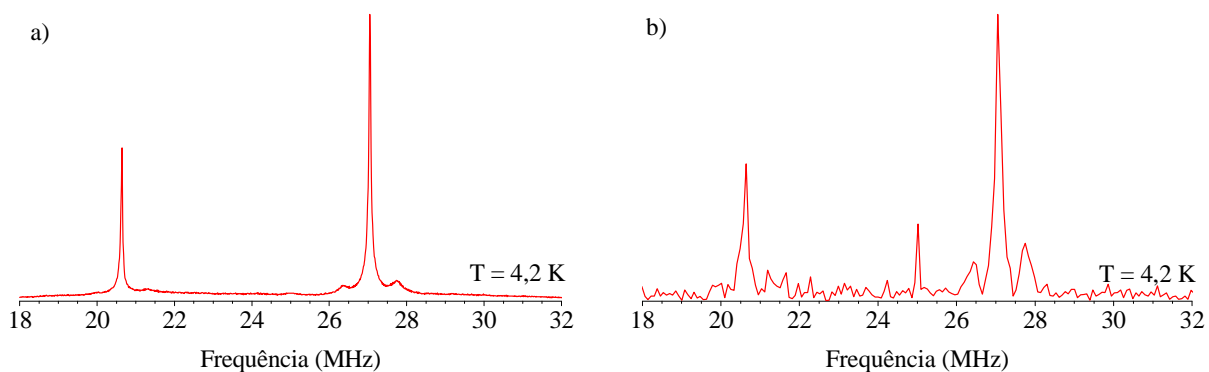
Identifica-se na Figura 31, as frequências de ressonância referentes aos núcleos de  $^{155}\text{Gd}$  e  $^{157}\text{Gd}$  (abundâncias naturais de 14,73% e 15,68%), em aproximadamente 20,6 e 27,1 MHz, respectivamente.



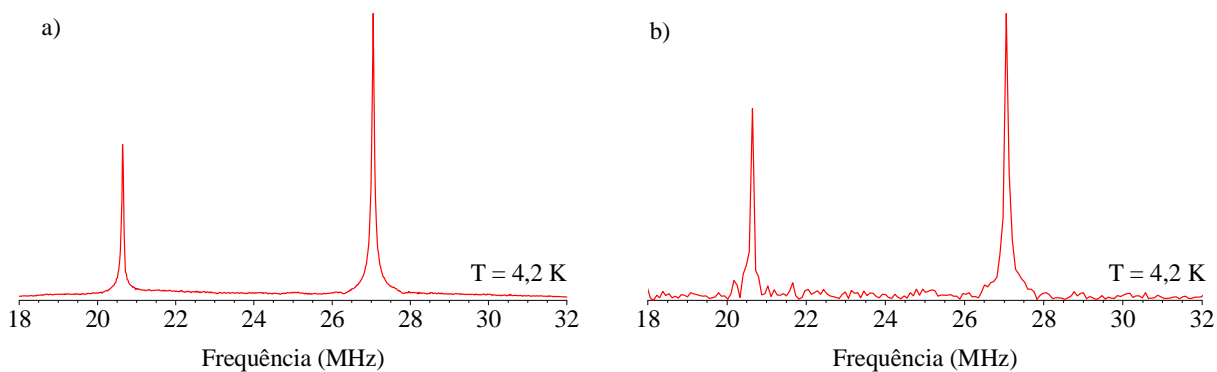


**Figura 31** - Espectros de Gd. Identifica-se dois picos, um em torno de 20,6 MHz e outro em torno de 27,1 MHz, relativos ao  $^{155}\text{Gd}$  e  $^{157}\text{Gd}$  que possuem

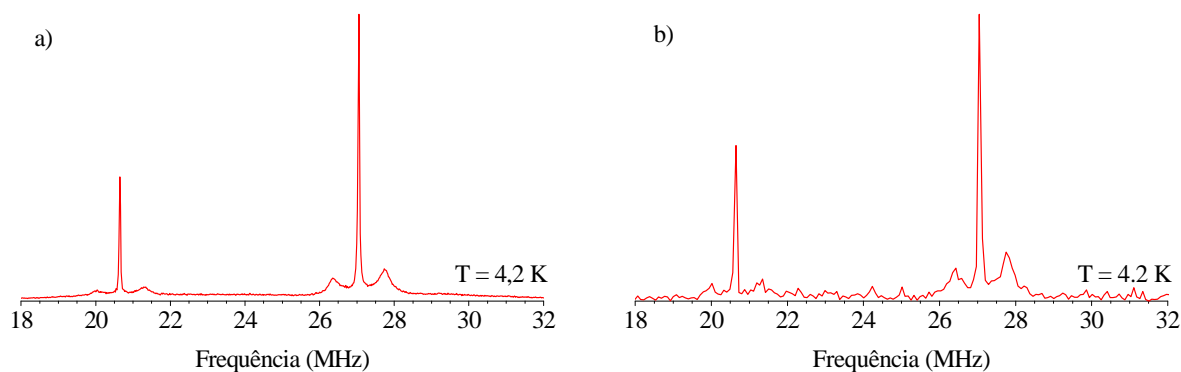
Da Figura 32 até a Figura 36, se observam os espectros processados a partir das diferentes partes do sinal de RMN, mostrados na Figura 30.



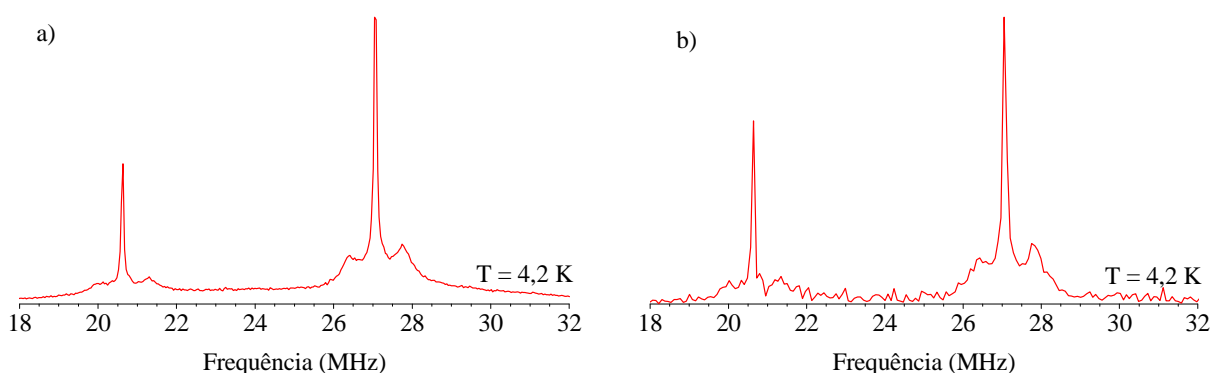
**Figura 32** - Espectros de Gd processados através a) da transformada de Fourier e b) das integrais das partes real e imaginária, a partir de todo o sinal de RMN do Gd, intervalo de tempo de 0,1 a 72  $\mu\text{s}$ .



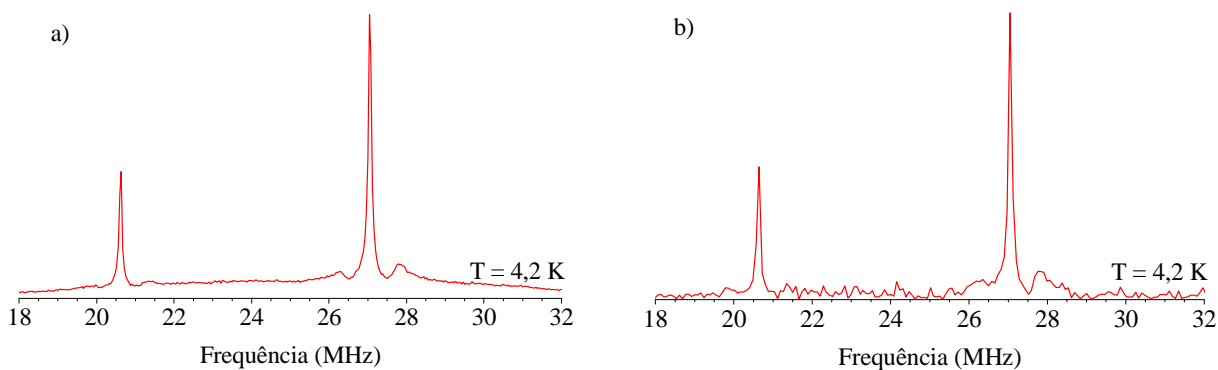
**Figura 33** - Espectros de Gd processados através a) da transformada de Fourier e b) das integrais das partes real e imaginária, a partir do sinal de RMN correspondente ao FID, intervalo de tempo de 0,1 a 28  $\mu\text{s}$ .



**Figura 34** - Espectros de Gd processados através a) da transformada de Fourier e b) das integrais das partes real e imaginária, a partir do sinal de RMN correspondente ao eco todo, intervalo de tempo de 28,1 a 72  $\mu$ s.



**Figura 35** - Espectros de Gd processados através a) da transformada de Fourier e b) das integrais das partes real e imaginária, a partir do sinal de RMN correspondente à primeira metade do eco, intervalo de tempo 28,1 a 49,1  $\mu$ s.

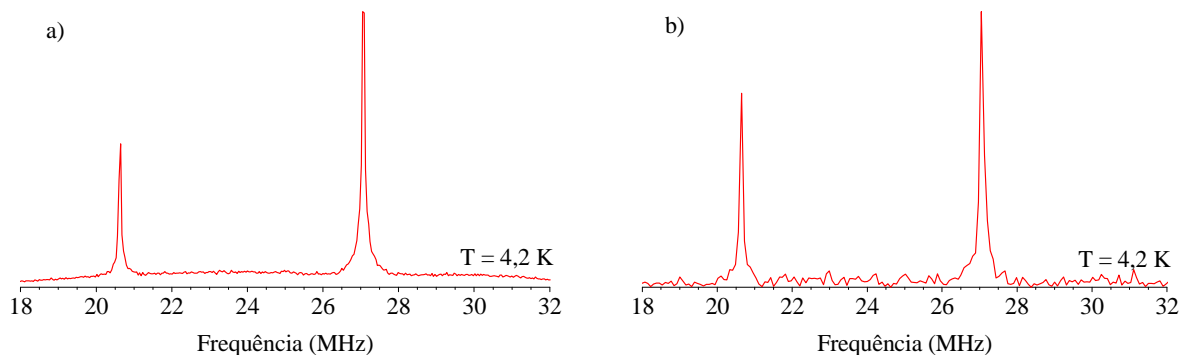


**Figura 36** - Espectros de Gd processados através a) da transformada de Fourier e b) das integrais das partes real e imaginária, a partir do sinal de RMN correspondente à segunda metade do eco, intervalo de tempo de 49,1 a 72  $\mu$ s.

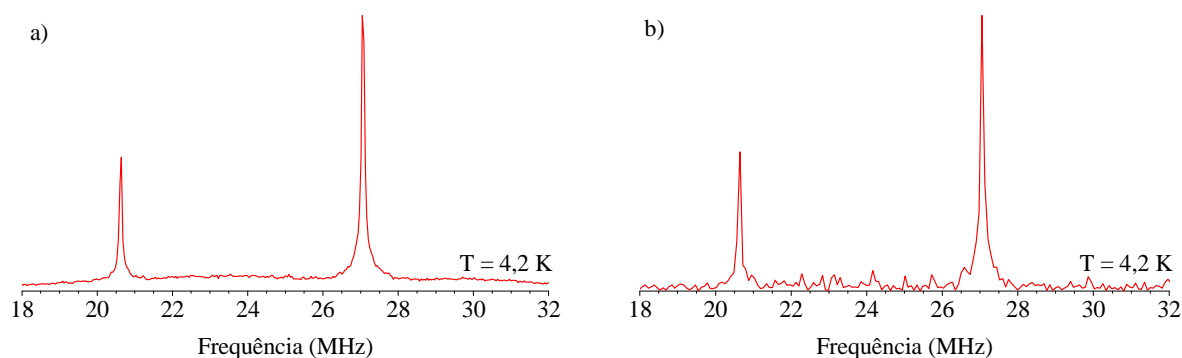
É importante notar que os espectros de Gd apresentam dois picos bem definidos, um em 27,1 MHz e outro em 20,6 MHz e suas linhas satélites, com acoplamentos quadrupolares de aproximadamente  $(690 \pm 5)$  e  $(620 \pm 5)$  kHz respectivamente, e, como se pode observar, apenas os espectros que possuem alguma parte do eco apresentam as linhas laterais, ou seja, as linhas laterais não são observadas pelo processamento do FID. Na Figura 33, apresenta-se o espectro obtido apenas pelo FID, que não apresenta linhas laterais. Pode-se interpretar esse

efeito como uma perda de informação do sinal de RMN, devido ao tempo morto do experimento, que antecede a aquisição.

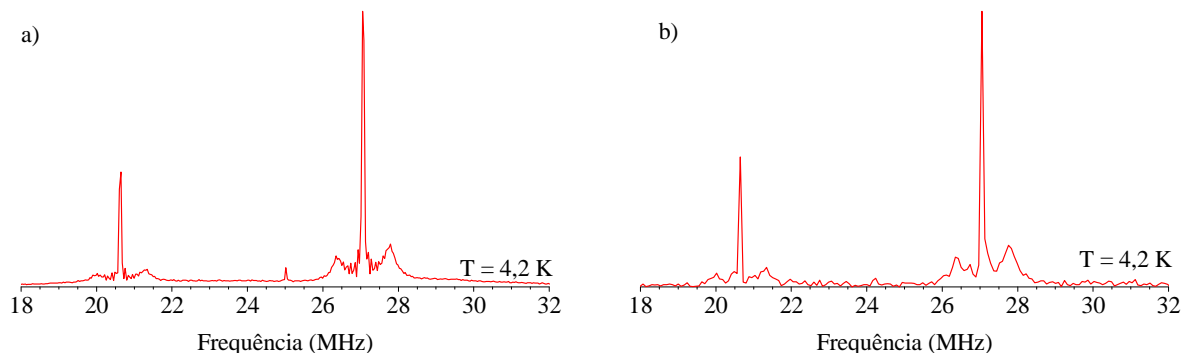
Pensando desta maneira, excluindo-se uma parte do eco e processando novamente o sinal, as linhas laterais devem desaparecer, como o que acontece no caso do FID, devido ao tempo morto do experimento, os resultados são mostrados na Figura 37 até a Figura 39:



**Figura 37** - Espectros de Gd processados através a) da transformada de Fourier e b) das integrais das partes real e imaginária, a partir da parte do sinal de RMN correspondente ao intervalo de tempo de 28,1 a 47  $\mu$ s, referente ao sinal imediatamente antes do centro do sinal do eco.



**Figura 38** - Espectro de Gd processado através a) da transformada de Fourier e b) das integrais das partes real e imaginária, a partir da parte do sinal de RMN correspondente ao intervalo de tempo de 51 a 72  $\mu$ s, referente ao sinal imediatamente após do centro do sinal do eco.



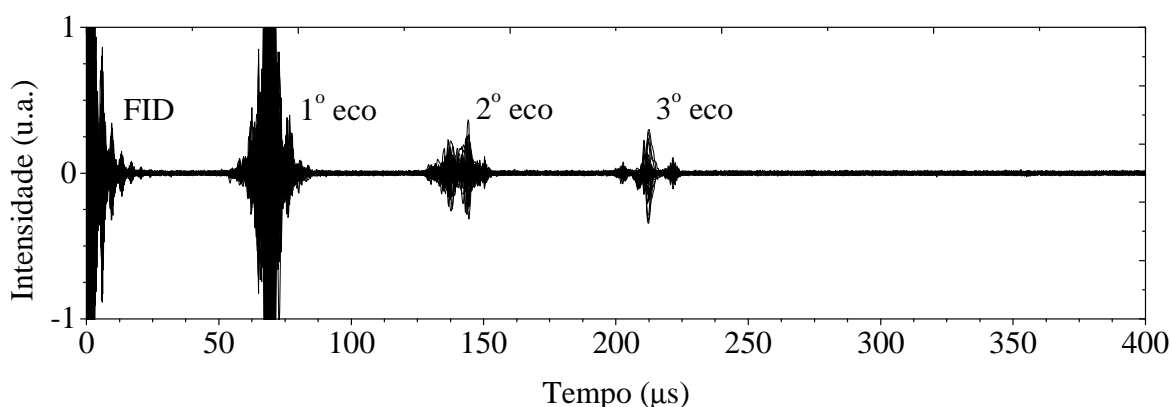
**Figura 39** - Espectro de Gd processado através a) da transformada de Fourier e b) das integrais das partes real e imaginária, a partir da parte do sinal de RMN correspondente ao intervalo de tempo de 39 a 59  $\mu$ s, que inclui a parte central do sinal do eco desprezada na Figura 37 e na Figura 38.

De fato, como se observa na Figura 37 e na Figura 38, quando se descarta uma parte do sinal do eco, as linhas satélites dos picos em 27,1 e 20,6 MHz desaparecem, e quando consideramos esta parte do eco, as obtemos novamente, como se mostra na Figura 39, levando à conclusão de que o tempo morto do experimento é o responsável pela perda dos sinais do acoplamento quadrupolar no FID, pois a parte central do sinal do eco corresponde à refocalização da parte inicial do sinal do FID.

## 7.2 Núcleo de Al

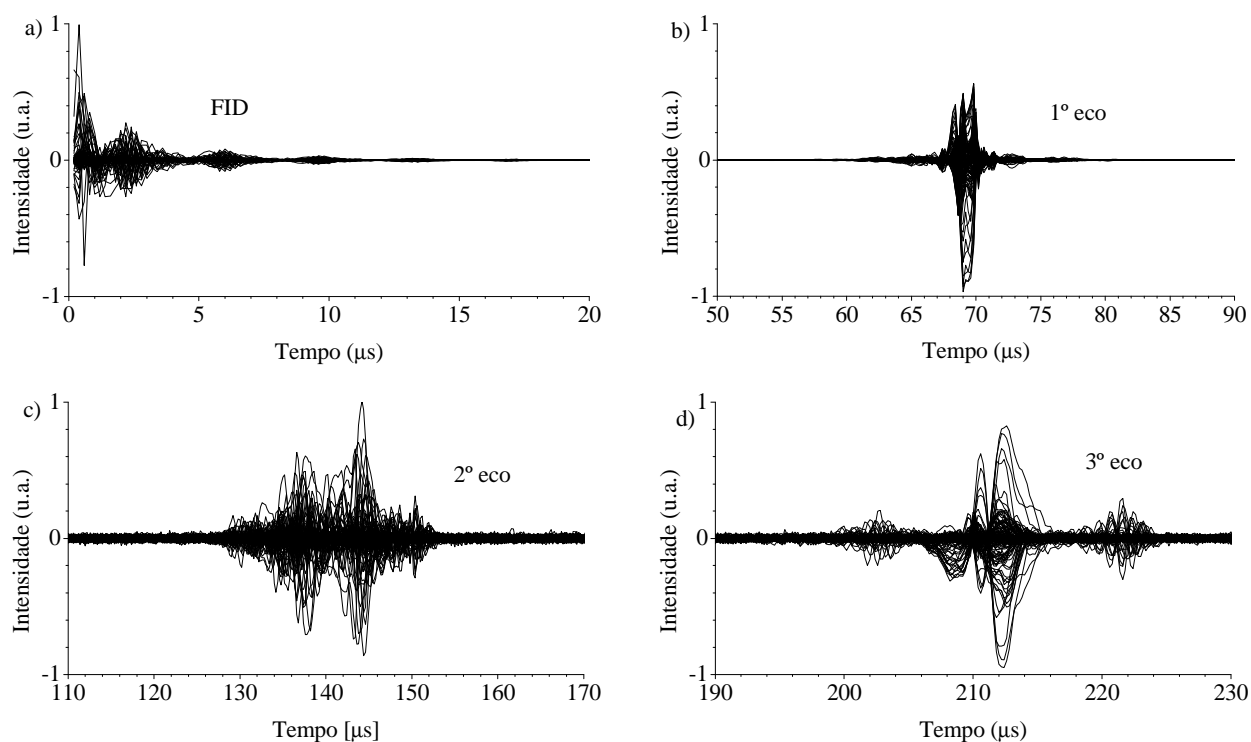
Na Figura 40, se apresenta a parte real do sinal de RMN obtida no experimento de ecos de spin, para o núcleo de  $^{27}\text{Al}$ . Pode-se observar a formação de três ecos após o FID. Os sinais do primeiro eco e do FID aparecem cortados ao longo do eixo vertical para se observar o segundo e terceiro ecos.

Observaram-se os sinais de RMN em 190 passos de frequência, de 40 até 70 MHz, em passos de 156,25 kHz. O tempo ao eco utilizado foi de 50  $\mu\text{s}$ , a largura dos dois pulsos foi de 1,2  $\mu\text{s}$ , o tempo de amostragem do sinal de 200 ns e o número de médias foi de 4096, para mais detalhes experimentais vide a Tabela 6, na seção 7.3.



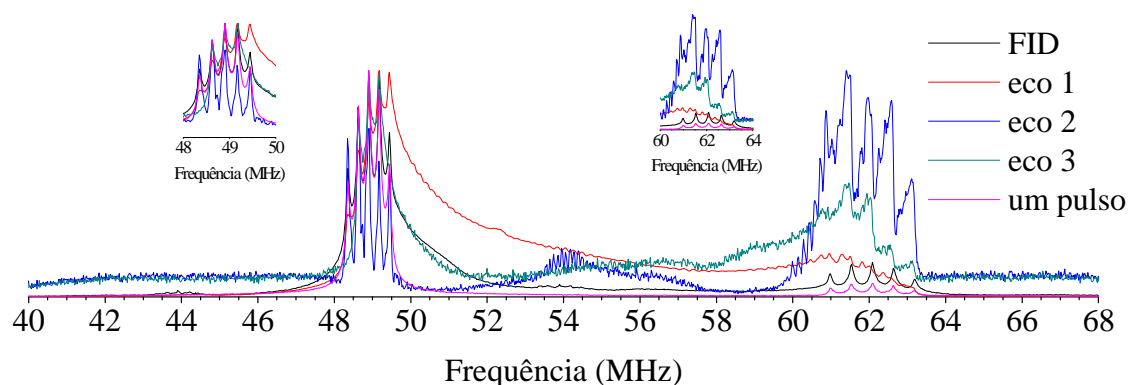
**Figura 40** - Parte real do sinal de RMN de  $^{27}\text{Al}$ , medido na temperatura de 4,2 K. Observa-se a formação do FID, 1º eco, 2º eco e 3º eco.

O sinal de RMN de  $^{27}\text{Al}$  do  $\text{GdAl}_2$ , obtido no experimento de spin-eco foi dividido em partes de acordo com a Figura 41, em FID, primeiro eco, segundo eco e terceiro eco, e processado de duas maneiras distintas: através da transformada de Fourier e através das integrais das partes real e imaginária.



**Figura 41** - Parte real do sinal de RMN de  $^{27}\text{Al}$  do  $\text{GdAl}_2$  dividido em diferentes regiões. a) FID, b) primeiro eco, c) segundo eco, d) terceiro eco.

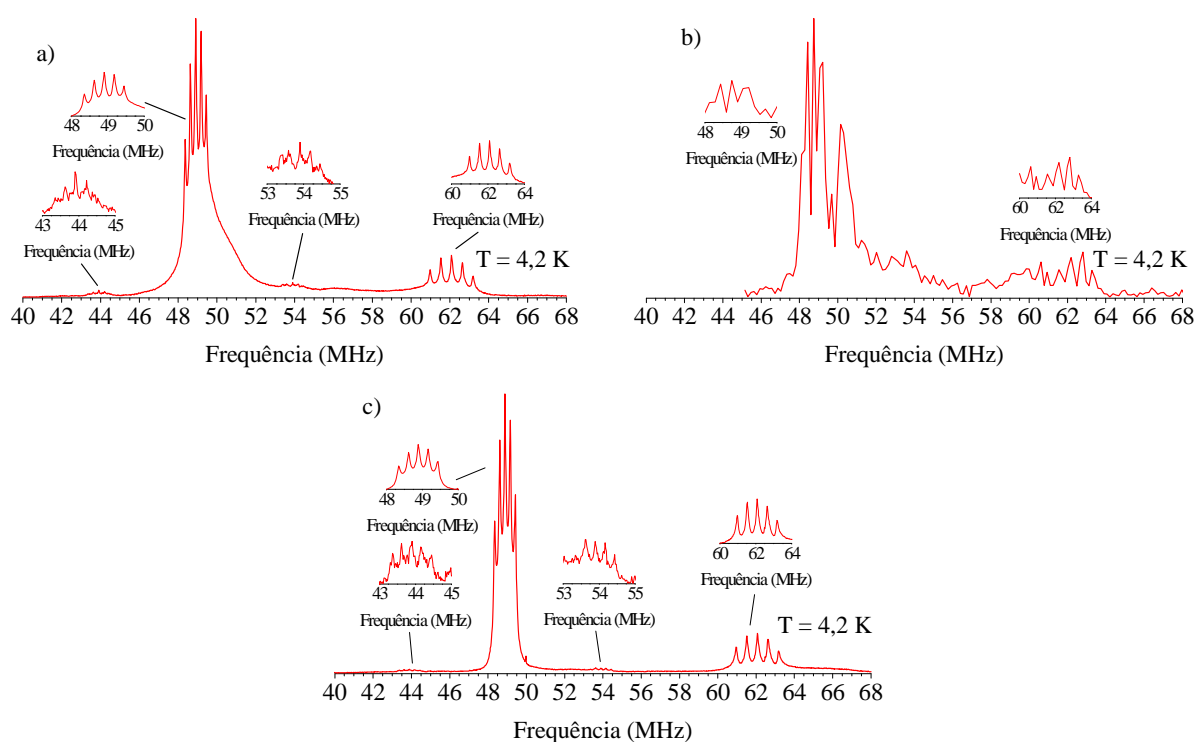
Os resultados das transformadas de Fourier para cada parte do sinal foram sobrepostos e colocados na Figura 42, juntamente com o espectro de um experimento que utiliza na sua sequência apenas de um pulso de rf (Figura 45).



**Figura 42** - Sobreposição dos espectros de  $^{27}\text{Al}$ , obtidos através do processamento das diversas partes do sinal em preto o FID (do experimento de spin eco), em vermelho o primeiro eco, em azul o segundo eco, em verde o terceiro eco e em magenta o espectro do experimento utilizando a sequência com apenas um pulso de rf. Pode-se observar um acoplamento quadrupolar diretamente nos espectros, tanto para o pico próximo a 48,9 MHz, quanto no pico próximo a 62 MHz.

A Figura 43 mostra os espectros de RMNz de  $^{27}\text{Al}$ , processados de duas maneiras distintas citadas anteriormente. A primeira, através das transformadas de Fourier das partes

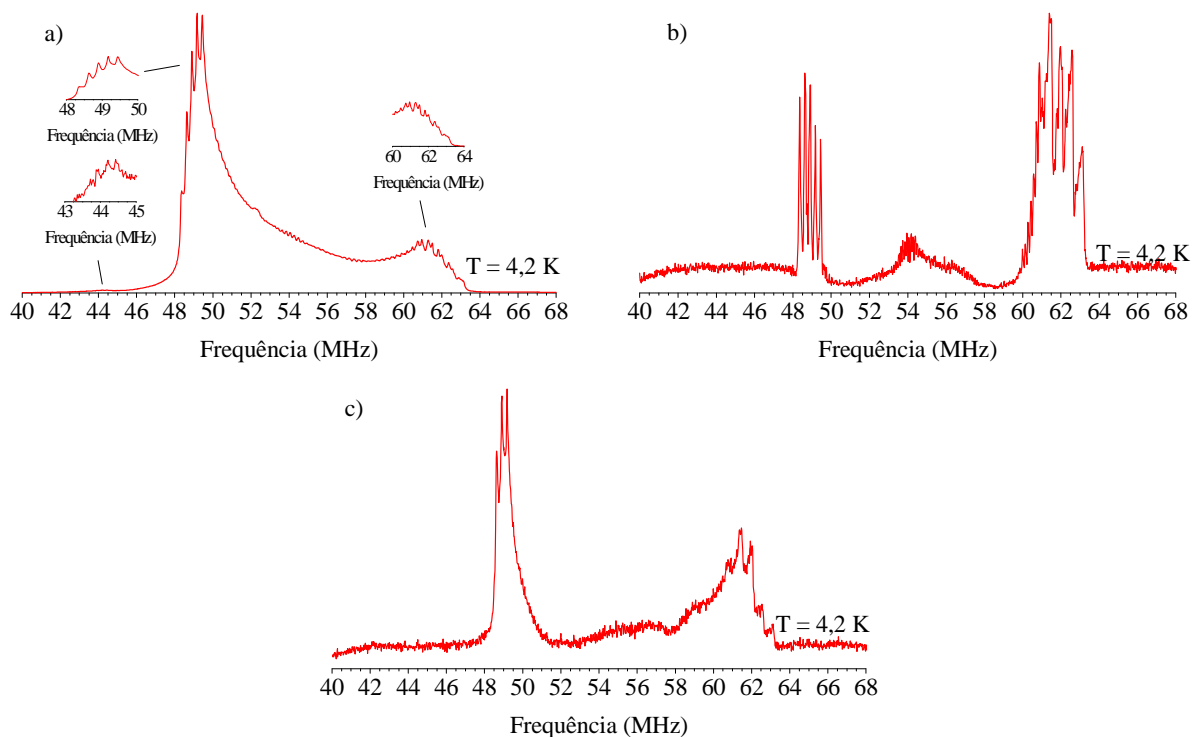
real e imaginária, em a) e c) e a segunda através das integrais da parte real e imaginária, em b). Há um ganho de resolução devido apenas ao modo de processamento como é mostrado. Por esta razão, a partir daqui utilizou-se apenas o processamento através das transformadas de Fourier, em todas as partes do sinal. Ainda em relação à Figura 43, nota-se o desdobramento em cinco linhas nas frequências de 44,0, 54,0, 48,9 e 62,1 MHz. Os picos em torno de 49 e 62 MHz apresentam desdobramentos quadrupolares de  $(273 \pm 5)$  e  $(550 \pm 5)$  kHz, respectivamente. Esses desdobramentos quadrupolares estão relacionados com a transição entre os níveis de energia dos spins, lembrando que o alumínio possui spin  $5/2$ <sup>6,11,15</sup>.



**Figura 43** - Espectros de  $^{27}\text{Al}$  referentes ao experimento de spin-eco. Nas figuras a) e b) a largura de pulso utilizada foi de  $1,2 \mu\text{s}$ , diferentemente da figura c), em que a largura de pulso utilizada foi de  $0,5 \mu\text{s}$ . Os espectros das figuras a), b) e c) foram processados a partir dos sinais referentes ao FID, correspondendo ao intervalo de tempo de  $0,1$  a  $40 \mu\text{s}$ , através da transformada de Fourier das partes real e imaginária em a) e c) e através das integrais das partes real e imaginária em b).

Como nos materiais magnéticos o campo magnético é gerado pela própria amostra, qualquer mudança no valor das frequências de ressonância e acoplamentos quadrupolares observada, são reflexos da mudança no campo magnético produzido pela amostra, por esta razão, os espectros de RMN em campo zero fornecem informações sobre o campo magnético e a estrutura molecular da amostra.

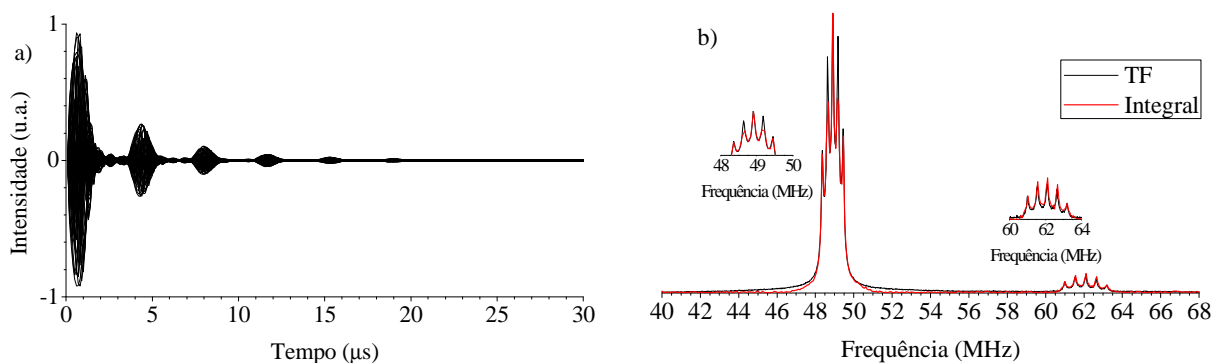
Em seguida estão os espectros das partes do sinal referentes ao primeiro, segundo e terceiro ecos Figura 40, processados somente através do somatório das transformadas de Fourier:



**Figura 44** - Espectros de  $^{27}\text{Al}$  correspondentes ao primeiro eco a), segundo eco b) e terceiro eco c). Observa-se a resolução nas linhas de 62 MHz e 48 MHz, contudo obtém-se o alargamento dos espectros.

Na Figura 44 pode-se ver os espectros de  $^{27}\text{Al}$  processados a partir a) do primeiro eco, b) do segundo eco e c) do terceiro eco. Observa-se nestes espectros uma boa resolução espectral, onde os valores dos acoplamentos, são compatíveis com os valores encontrados para o FID,  $(273 \pm 5)$  e  $(550 \pm 5)$  kHz, para os picos em  $\sim 48$  e  $\sim 62$  MHz, respectivamente. Pode-se observar ainda o aparecimento de um alargamento na região entre os dois picos, bem como a variação das intensidades relativas de cada pico, isto fica bem claro com a Figura 44 b) onde o pico em 62 MHz, chega a ser maior que o pico em 48,9 MHz, demonstrando que cada eco pode ser gerado em uma região de magnetização diferente da amostra, assim como as outras frequências de ressonância.

Além do experimento de spin-eco, também foi realizado o experimento com apenas um pulso (sg, do inglês *single pulse*), o resultado é apresentado a seguir:

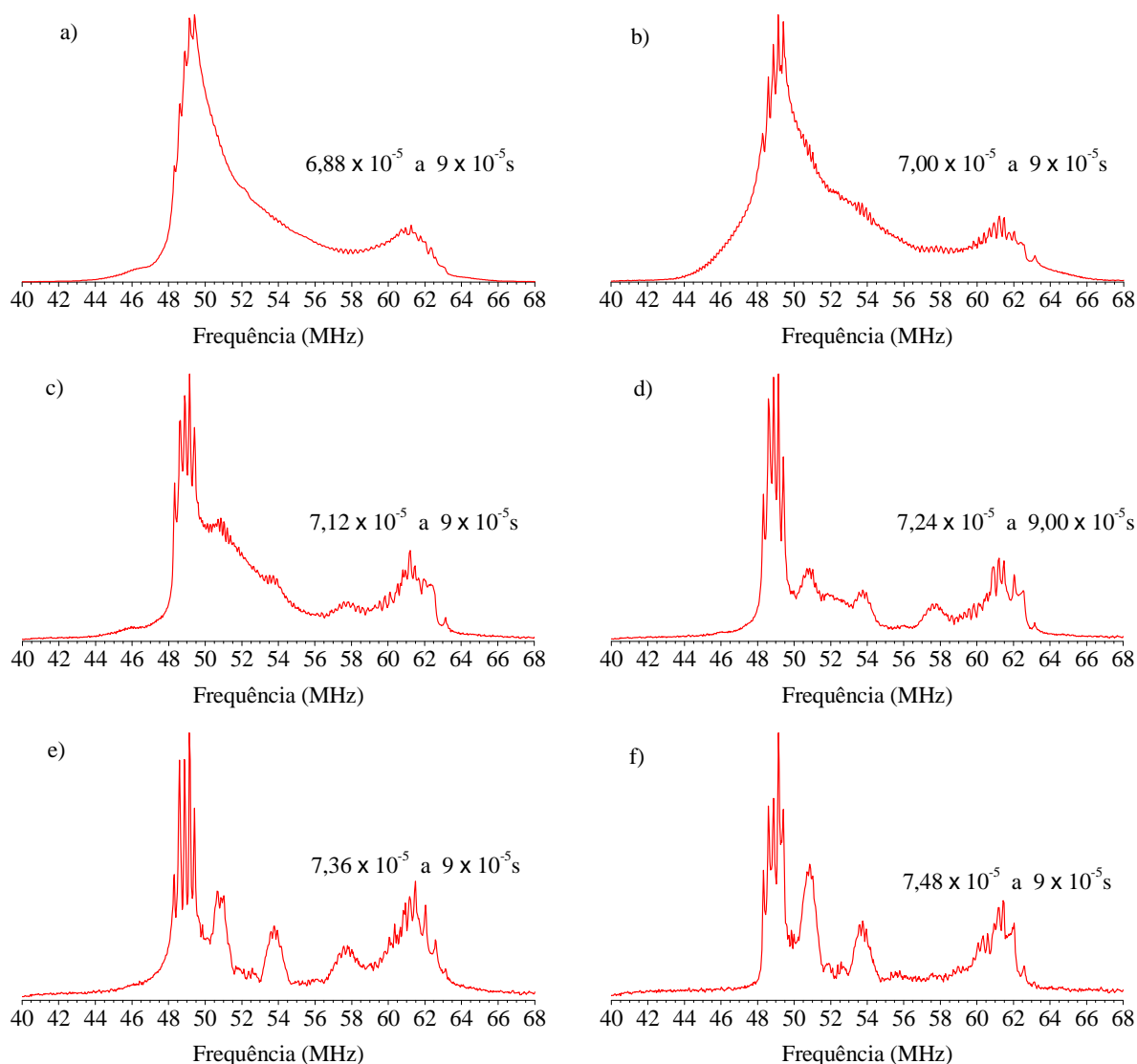


**Figura 45** - a) Parte real do sinal obtido no experimento com apenas um pulso e b) espectro de  $^{27}\text{Al}$  obtido de acordo com o experimento de um pulso de radiofrequência, processado através da TF em preto e Integral em vermelho.

O resultado com o apenas um pulso novamente mostra uma boa resolução espectral, contudo os picos em 44 e 54 MHz, não estão mais presentes. Observa-se que para o experimento com apenas um pulso, as duas maneiras de processar o sinal de RMN, praticamente se equivalem.

Assim como no caso do Gd, o sinal do primeiro eco do  $^{27}\text{Al}$  foi cortado, afim de se verificar que ao se considerar apenas uma parte do sinal, pode-se novamente observar os picos ocultos pelo alargamento do espectro. Processaram-se, neste caso, intervalos diferentes do sinal:





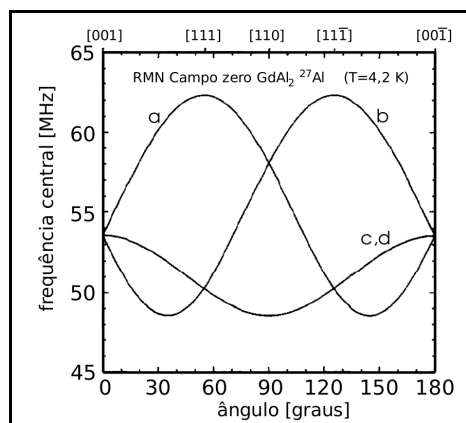
**Figura 46** - Espectros de  $^{27}\text{Al}$ , largura de pulso =  $1,2 \mu\text{s}$  obtidos pelo processamento de diferentes intervalos de tempo de sinal, através do somatório das transformadas de Fourier de cada passo de frequência. Observa-se o aparecimento de sinais de RMN de acordo com a região do sinal processada. a) região de  $6,88 \times 10^{-5}$  a  $9 \times 10^{-5}$  s, correspondente à metade do primeiro eco; b) região de  $7,00 \times 10^{-5}$  a  $9 \times 10^{-5}$  s; c) região de  $7,12 \times 10^{-5}$  a  $9 \times 10^{-5}$  s; d) região de  $7,24 \times 10^{-5}$  a  $9 \times 10^{-5}$  s; e) região de  $7,36 \times 10^{-5}$  a  $9 \times 10^{-5}$  s e f) região de  $7,48 \times 10^{-5}$  a  $9 \times 10^{-5}$  s. Observa-se que em a), a região entre os picos de 49 e 62 MHz, possui um alargamento que omite outros picos, que aparecem conforme se desconsidera uma parte do sinal a ser processado.

Pode-se observar na Figura 46 que conforme o sinal do eco é cortado e processado, a resolução é melhorada e favorece o aparecimento de sinais antes ocultos por causa do alargamento do espectro. Pode-se verificar ainda o aparecimento de dois picos não observados na TF do FID (vide Figura 43a)), um em 50,8 MHz e outro em 57,6 MHz. De acordo ainda com a Figura 43a) o pico em 53,8 MHz continua presente e o pico em 43,9 MHz desaparece.

Os resultados apresentados por Bauer, M. e Dormann, E. (1990)<sup>6</sup>, estão sumarizados na Tabela 2 e Figura 47, juntamente com os deste trabalho:

**Tabela 2** - Comparação entre as frequências de RMNz, calculadas e medidas por Bauer, M. e Dormann, E. (1990)<sup>6</sup>,  $\nu_{\text{calc}}$  e  $\nu_1$ , respectivamente, e as frequências observadas neste trabalho,  $\nu_2$ .

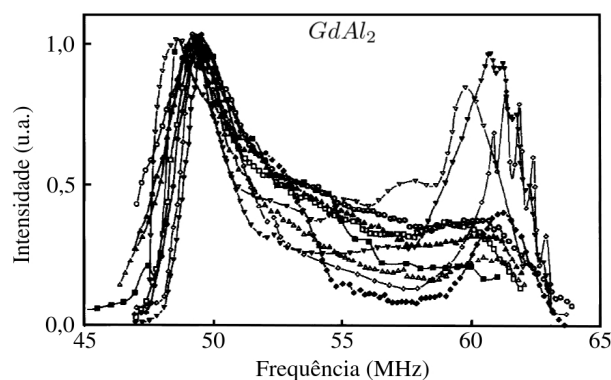
| $[hkl]$        | $\nu_{\text{calc}}$ (MHz) | $\nu_1$ (MHz) | $\nu_2$ (MHz) |
|----------------|---------------------------|---------------|---------------|
| $[001]_{abcd}$ | 53,6                      | 53,7          | 53,8          |
| $[111]_a$      | 62,3                      | 61,8          | 62,1          |
| $[111]_{bcd}$  | 50,3                      | 50,3          | 50,8          |
| $[110]_{ab}$   | 58,1                      | 58,0          | 57,6          |
| $[110]_{cd}$   | 48,6                      | 48,6          | 48,9          |



**Figura 47** - Dependência da frequência angular de RMNz para o  $^{27}\text{Al}$  do  $\text{GdAl}_2$  a 4,2 K, para os quatro sítios não equivalentes a, b, c e d. Variação do ângulo entre a direção  $[100]$  e a direção da magnetização local no plano  $(1 - 1 0)$ . Bauer, M. e Dormann, E. (1990)<sup>6</sup>

De acordo com a Tabela 2 pode-se verificar que os resultados obtidos neste trabalho são compatíveis com os resultados obtidos em outros trabalhos. Mais ainda, há a observação de uma frequência de ressonância em 43,9 MHz, de acordo com o espectro da Figura 43a). Quando se processa todo o eco, há um alargamento do espectro, devido à grande contribuição dipolar que é refocalizada, contudo, quando se desloca um pouco do centro do sinal do eco, essa contribuição decai rapidamente e é possível se observar outras contribuições, Figura 46.

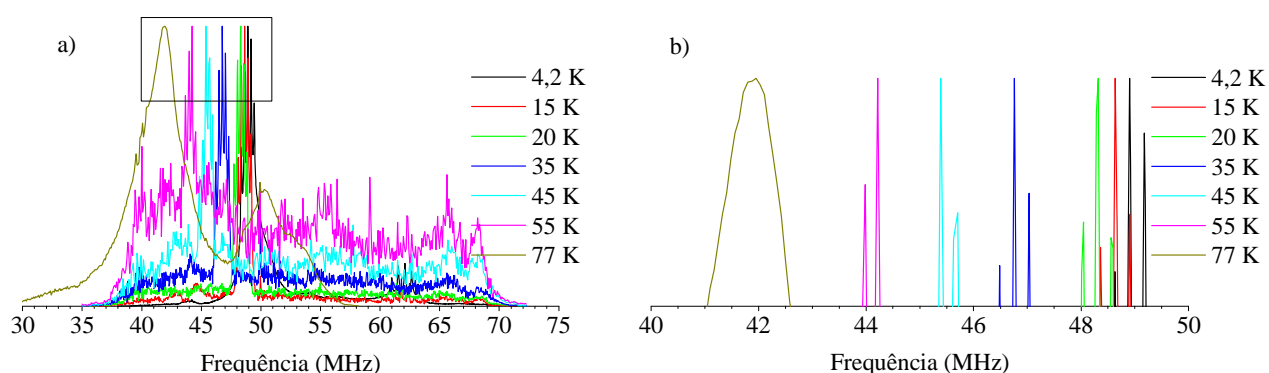
Bauer, M. e Dormann, E. (1990)<sup>6</sup> apresentam um resumo dos espectros da amostra  $\text{GdAl}_2$ , obtidos nos 20 anos precedentes à publicação, mostrado na figura a seguir:



**Figura 48** - Alguns espectros de RMNz do  $^{27}\text{Al}$ , da amostra de  $\text{GdAl}_2$ , obtidos em baixa temperatura. Bauer, M. e Dormann, E. (1990)<sup>6</sup>

### 7.2.1 Dependência espectral com a temperatura

Na Figura 49 apresenta-se uma sobreposição de espectros de RMNz de  $^{27}\text{Al}$ , variando-se a temperatura, pode-se notar que conforme a temperatura aumenta há um deslocamento espectral para frequências menores e diminuição da relação sinal/ruído, contudo ainda se observa o acoplamento quadrupolar exceto para a temperatura de 77 K.

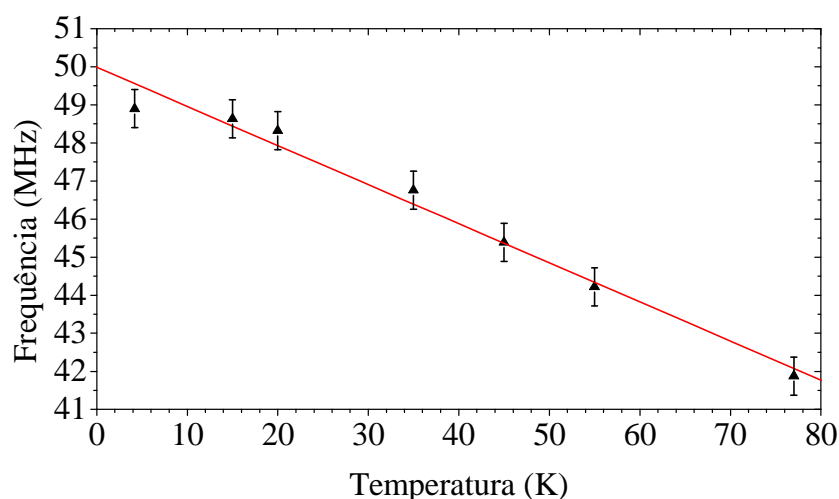


**Figura 49** - Espectros de RMN obtidos com diferentes temperaturas, 4,2 K preto, 15 K vermelho, 20 K verde, 35 K azul, 45 K ciano, 55 K magenta e 77 K amarelo escuro. Em a) apresenta-se os espectros processados através da TF, nota-se um deslocamento do espectro para a região de menor frequência ao se aumentar a temperatura, em b) um destaque dos picos mostrando o deslocamento de frequências com a mudança de temperatura.

A Tabela 3 mostra o deslocamento espectral do  $\text{GdAl}_2$ , de acordo com da frequência de ressonância em 48,90 MHz a 4,2 K, conforme a temperatura é aumentada. De acordo com essa tabela, fez-se um gráfico da frequência em função da temperatura (Figura 50).

**Tabela 3** - Dependência da frequência do espectro de RMNz do  $^{27}\text{Al}$ , na frequência de 48,90 MHz a 4,2 K, em função da temperatura.

| Temperatura [K] | Frequência [MHz] |
|-----------------|------------------|
| 4,2             | 48,90            |
| 15              | 48,63            |
| 20              | 48,32            |
| 35              | 46,76            |
| 45              | 45,39            |
| 55              | 44,22            |
| 77              | 41,88            |



**Figura 50** - Dependência da frequência com a temperatura. Frequências centros dos máximos referentes à frequência de 48,9 MHz, a 4,2 K, dos espectros da Figura 49b), colocadas em um gráfico em função da temperatura.

De acordo com o gráfico da Figura 50, a frequência se desloca com a temperatura de maneira linear, de acordo com a equação a seguir:

$$\omega = A + DT \quad (7.3.1)$$

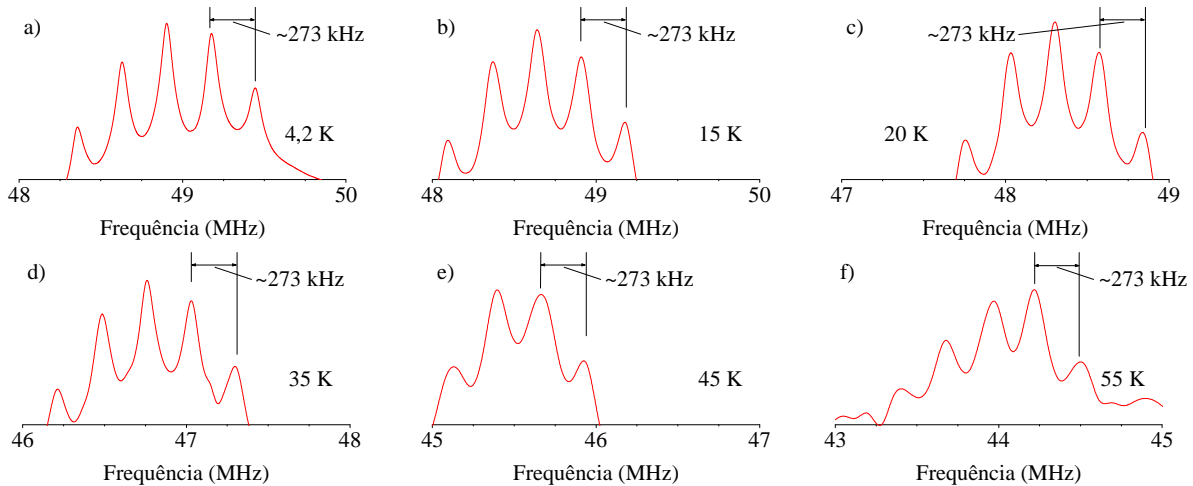
onde  $A = (50,0 \pm 0,3)$  MHz e  $D = (-0,103 \pm 0,008)$  MHz/K de acordo com a regressão linear.

A dependência linear da frequência com a temperatura reflete a mudança de intensidade do campo magnético que o núcleo magnético sente em cada temperatura, lembrando que a frequência de ressonância está relacionada com o campo magnético, através da relação (7.3.2)

$$\omega = \gamma B \quad (7.3.2)$$

onde  $\gamma$  é o fator giromagnético do núcleo em estudo e  $B$  é o campo magnético. Portanto, sabendo qual o valor da frequência e qual o valor de  $\gamma$ , pode-se determinar o valor de  $B$ .

Na Figura 51 mostra-se o desdobramento quadrupolar dos espectros da Figura 49, em cada temperatura.



**Figura 51** - Acoplamentos quadrupolares na amostra policristalina de  $GdAl_2$  em função da temperatura. O acoplamento quadrupolar permanece constante com a variação de temperatura.

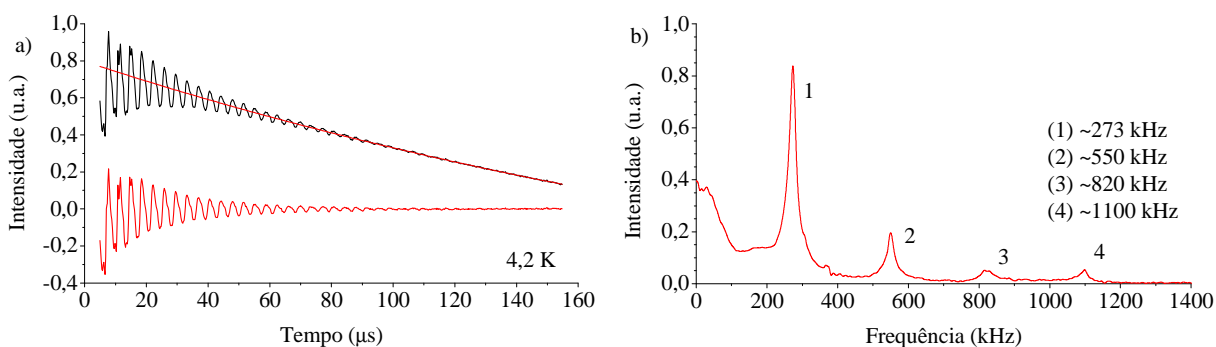
Os valores dos acoplamentos quadrupolares, em função da temperatura, mostrados na Figura 51, são todos  $(273 \pm 5)$  kHz, demonstrando que o acoplamento quadrupolar não variou significativamente com a temperatura. Isso demonstra que não ocorreu nenhuma mudança relevante na estrutura cristalina e/ou na densidade de elétrons, que influenciassessem no valor do acoplamento quadrupolar.

Não foi possível medir o acoplamento quadrupolar diretamente a partir do espectro na temperatura de 77 K, contudo, mediu-se o valor desse acoplamento utilizando-se o experimento de oscilação quadrupolar, os resultados são mostrados na próxima seção.

## 7.2.2 Oscilação Quadrupolar

Nos experimentos de oscilação quadrupolar, seleciona-se uma frequência e se varia o tempo entre os pulsos de rf.

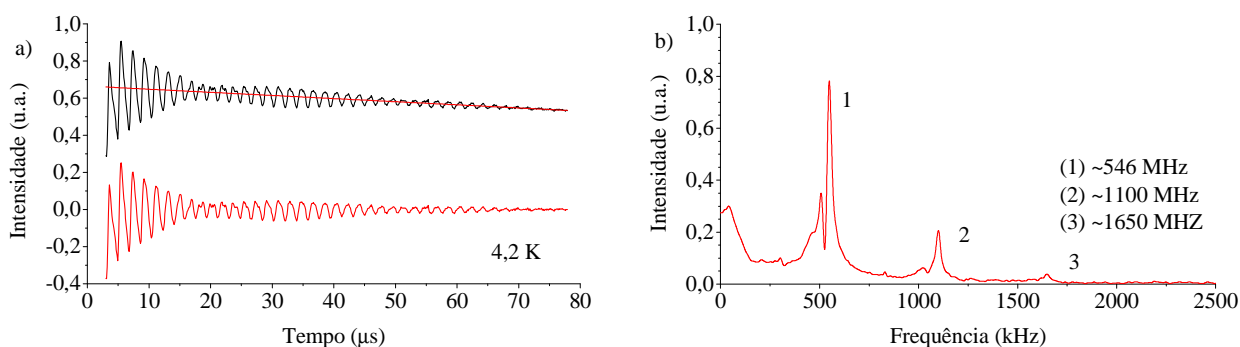
Na Figura 52a) se observa o resultado do experimento de oscilação quadrupolar para o primeiro eco, medido na frequência de 48,9 MHz, em função da separação temporal entre os pulsos de rf, na temperatura de 4,2 K. A transformada de Fourier deste espectro é mostrada na Figura 52b), observa-se quatro frequências:  $(273 \pm 5)$ ,  $(550 \pm 5)$ ,  $(820 \pm 5)$  e  $(1100 \pm 5)$  kHz. Desta maneira, de acordo com o descrito por Abe *et al.* (1966)<sup>10</sup>, para um spin  $I = 5/2$ , que é o caso do núcleo de  $^{27}Al$ . Das oscilações quadrupolares resultam a frequência do acoplamento quadrupolar e seus harmônicos, de acordo com as equações (3.7.1) a (3.7.5).



**Figura 52** - Experimento de oscilação quadrupolar do primeiro eco, para a frequência de 48,9 MHz a 4,2 K. a) As amplitudes dos ecos de spin são medidas e correlacionadas com os valores das separações entre os pulsos de rf, apresentando caráter oscilatório e em b) apresenta-se a transformada de Fourier desse sinal, mostrando-se a frequência de  $(273 \pm 5)$  kHz e seus harmônicos, de acordo com o que é descrito por Abe *et al.* (1966)<sup>10</sup>.

De acordo com os espectros das Figura 43a) e Figura 43c), a separação quadrupolar é de  $(273 \pm 5)$  kHz, o que está de acordo com o experimento de oscilação quadrupolar da Figura 52. Portanto, supondo que não houvesse resolução espectral, o experimento de oscilação quadrupolar é uma boa maneira de se medir o acoplamento quadrupolar dos núcleos.

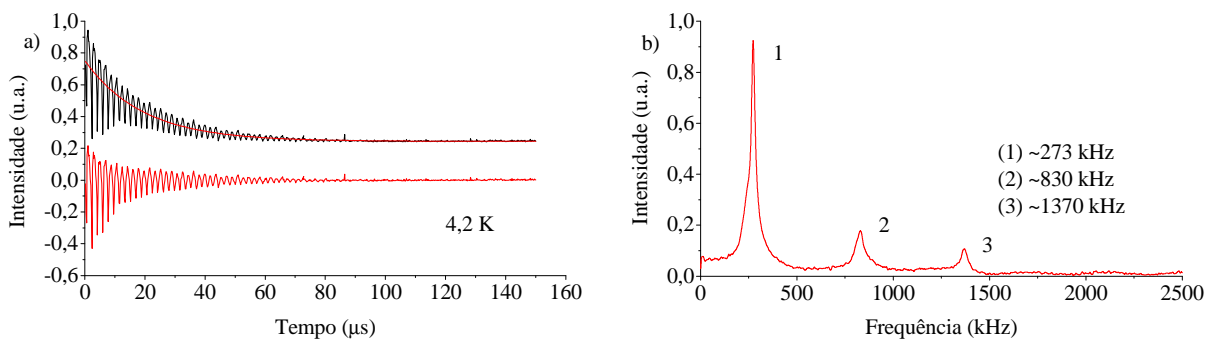
A Figura 53 também apresenta um resultado de oscilação quadrupolar, mas agora, medido na frequência de 62,1 MHz, para o primeiro eco, onde o acoplamento quadrupolar é de  $(550 \pm 5)$  kHz.



**Figura 53** - Experimento de oscilação quadrupolar para o primeiro eco, para a frequência do pico em 62,1 MHz. a) As amplitudes dos ecos de spin são medidas e correlacionadas com os valores da separações entre os pulsos de rf, apresentando caráter oscilatório e em b) apresenta-se a transformada de Fourier desse sinal, mostrando-se a frequência de  $(550 \pm 5)$  kHz e seus harmônicos.

As frequências obtidas a partir do experimento de oscilação quadrupolar são:  $(550 \pm 5)$ ,  $(1100 \pm 5)$  e  $(1650 \pm 5)$  kHz. De acordo, portanto, com obtido diretamente pela análise do espectro da Figura 43 e com o proposto por Abe *et al.*<sup>10</sup>.

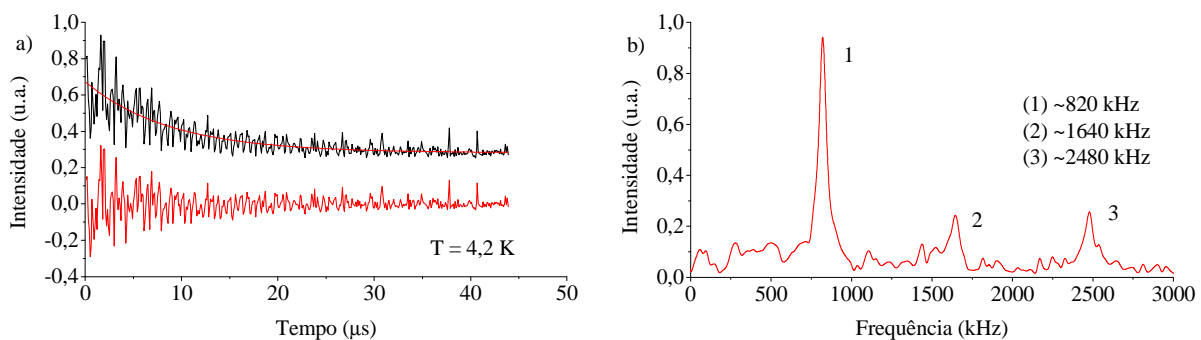
Na Figura 54 apresenta-se a oscilação quadrupolar para a frequência de 48,9 MHz a 4,2 K de temperatura, para o segundo eco. Em a) observam-se as oscilações e em b) a transformada de Fourier destas oscilações, mostrando valores discretos.



**Figura 54** - Oscilações quadrupolares do segundo eco, na frequência de 48,9 MHz, para a temperatura de 4,2 K. a) visualização das oscilações quadrupolares e b) transformada de Fourier desse sinal.

As frequências obtidas a partir do espectro na Figura 54b) são:  $(273 \pm 5)$ ,  $(830 \pm 5)$  e  $(1370 \pm 5)$  kHz. Lembrando as equações de Abe *et al.*<sup>10</sup>, listadas na seção 3.7, em particular a equação que relaciona as frequências observadas para o segundo eco, esperava-se que as frequências observadas fossem 273, 819, 1365 e 1911 kHz, ou seja,  $\omega$ ,  $3\omega$ ,  $5\omega$  e  $7\omega$ , onde  $\omega \cong 273$  kHz, portanto, os resultados obtidos estão de acordo com o esperado, embora não se tenha observado a frequência de 1911 kHz, possivelmente por um problema de fase.

A Figura 55a) mostra as oscilações quadrupolares para a frequência de 48,9 MHz, na temperatura de 4,2 K, para o terceiro eco, e a Figura 55b) mostra a transformada de Fourier destas oscilações.



**Figura 55** - Oscilações quadrupolares para a frequência de 48,9 MHz, na temperatura de 4,2 K, para o terceiro eco. a) mostram-se as oscilações e em b) mostra-se a transformada de Fourier destas oscilações.

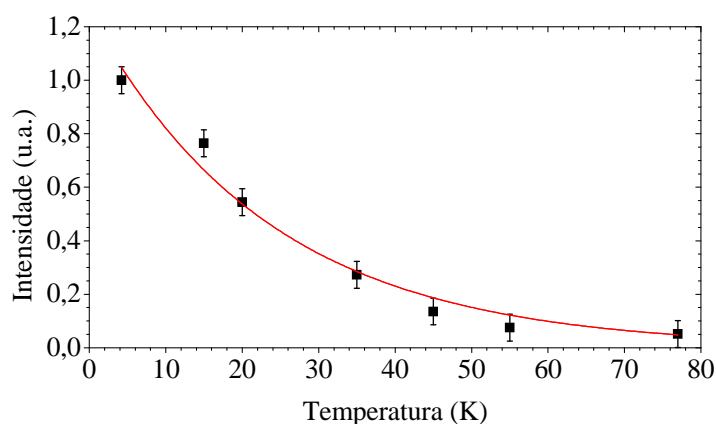
De acordo com a transformada de Fourier apresentada na Figura 55b), para as oscilações quadrupolares do terceiro eco, obteve-se os seguintes valores de frequência:  $(820 \pm 5)$ ,  $(1640 \pm 5)$  e  $(2480 \pm 5)$  kHz. A previsão teórica de frequências é: 819, 1638 e 2457 kHz, portanto, os resultados obtidos confirmam a teoria.

Aumentando-se a temperatura, a intensidade do sinal diminui (como se observa na Figura 56 de acordo com a Tabela 4), e não é possível obter o valor do acoplamento

diretamente a partir do espectro a 77 K, como se verifica na Figura 49. Contudo, o experimento de oscilação quadrupolar, que também fornece o valor do acoplamento quadrupolar e é usado mesmo que não se tenha resolução espectral, foi utilizado neste caso e obteve um bom resultado como é mostrado na Figura 57.

**Tabela 4** - Dependência da intensidade relativa do espectro de RMNz do  $^{27}\text{Al}$ , na frequência de 48,90 MHz a 4,2 K, em função da temperatura

| Temperatura [K] | Intensidade relativa [u.a.] |
|-----------------|-----------------------------|
| 4,2             | 1                           |
| 15              | 0,76467                     |
| 20              | 0,54456                     |
| 35              | 0,27268                     |
| 45              | 0,13512                     |
| 55              | 0,07521                     |
| 77              | 0,05052                     |

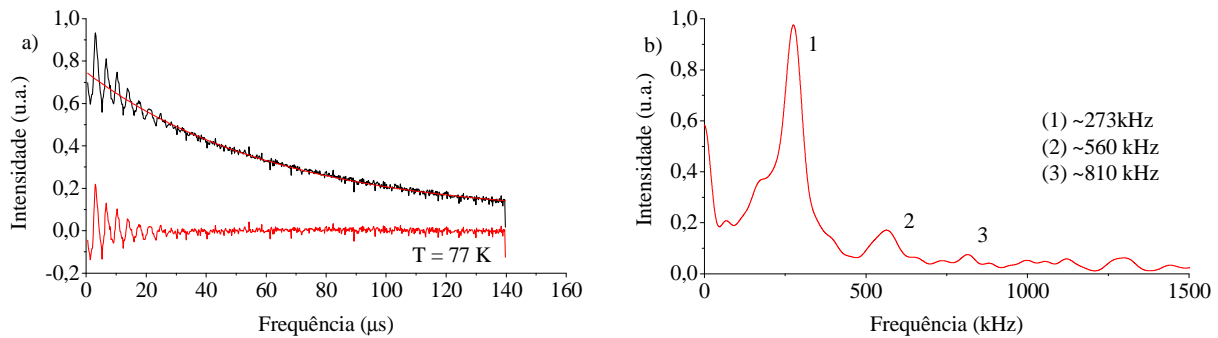


**Figura 56** - Intensidade do Sinal de RMNz do  $^{27}\text{Al}$  em função da temperatura. Observa-se que a intensidade do sinal decai exponencialmente (curva em vermelho) com a temperatura.

A diminuição da intensidade do sinal está relacionada com dois fatores importantes. Um deles está associado com o fator de Boltzmann  $e^{-\hbar\omega/kT}$  (onde  $k_B$  é o fator de Boltzmann). Neste caso, com o aumento de temperatura, de acordo com o observado na Figura 50, a frequência Zeeman diminui. Portanto, com o aumento da temperatura ocorre um efeito simultâneo para a diminuição do sinal: diminuição de  $\hbar\omega$  e aumento do termo  $k_B T$ , ambos contribuindo para a diminuição do fator de distribuição de Boltzmann, que diretamente diminui a diferença de população entre os níveis e, conseqüentemente resulta na diminuição



da intensidade do sinal. O outro está associado ao procedimento de detecção do sinal, que mede o fluxo magnético produzido pela magnetização em precessão, e, é proporcional a  $\omega \sin(\omega t)$ . Deste modo, como a frequência de precessão de Larmor diminui, diminuindo o fluxo magnético, que por sua vez, diminui a intensidade do sinal adquirido.



**Figura 57** - Oscilações quadrupolares para a frequência de 40 MHz, na temperatura de 77 K, para o primeiro eco. a) oscilações quadrupolares e b) transformada de Fourier das oscilações.

Na Figura 57a) observam-se as oscilações quadrupolares para a frequência de 40 MHz, na temperatura de 77 K, para o primeiro eco. A Figura 57b) mostra a transformada de Fourier para estas oscilações, resultando as frequências de  $(273 \pm 5)$ ,  $(560 \pm 5)$  e  $(810 \pm 5)$  kHz.

De acordo com as equações de Abe *et al.*<sup>10</sup>, da seção 3.7, o valor do acoplamento quadrupolar é  $(273 \pm 5)$  kHz, demonstrando que o acoplamento quadrupolar não muda significativamente na temperatura de 77 K em comparação com a temperatura de 4,2 K.

Neste capítulo mostrou-se resultados dos experimentos de ecos e oscilações quadrupolares, para os núcleos de  $^{155}\text{Gd}$  e  $^{157}\text{Gd}$  e  $^{27}\text{Al}$ . Pôde-se observar o acoplamento quadrupolar diretamente a partir dos espectros destes núcleos e verificar que os experimentos de oscilações quadrupolares para o núcleo de  $^{27}\text{Al}$ , forneceram resultados similares aos dos espectros.

No capítulo seguinte tem-se as conclusões deste trabalho e perspectivas para trabalhos futuros.

### 7.3 Parâmetros experimentais

Na Tabela 5 se localizam os parâmetros dos experimentos de oscilação quadrupolar e na Tabela 6 os parâmetros dos experimentos para obtenção dos espectros, apresentados neste trabalho.

**Tabela 5** - Parâmetros dos experimentos de oscilação quadrupolar, para o núcleo de  $^{27}\text{Al}$ , apresentados neste trabalho.

| Temperatura (K) | Eco | Pontos de Aquisição | Dwell time (ns) | Número de Médias | Tempo ao eco inicial ( $\mu\text{s}$ ) | Passo de tempo (ns) | Número de Passos | Frequência (MHz) | Largura de Pulso ( $\mu\text{s}$ ) | Last Delay (ms) |
|-----------------|-----|---------------------|-----------------|------------------|--|---------------------|------------------|------------------|------------------------------------|-----------------|
| 4,2             | 1°  | 1024                | 100             | 512              | 5                                      | 200                 | 750              | 48,9             | 1                                  | 100             |
| 4,2             | 1°  | 1024                | 100             | 512              | 3                                      | 100                 | 750              | 62,1             | 1                                  | 100             |
| 4,2             | 2°  | 1024                | 100             | 512              | 3                                      | 100                 | 750              | 48,9             | 1                                  | 100             |
| 4,2             | 3°  | 1024                | 100             | 512              | 3                                      | 100                 | 750              | 48,9             | 1                                  | 100             |
| 77              | 1°  | 1024                | 100             | 1024             | 5                                      | 200                 | 750              | 40               | 0,5                                | 50              |

**Tabela 6** - Parâmetros dos experimentos utilizados para obtenção dos espectros apresentados neste trabalho, tanto para o núcleo de  $^{27}\text{Al}$ , quanto para os núcleos de  $^{155}\text{Gd}$  e  $^{157}\text{Gd}$ .

| Experimento | Espectro de $^{27}\text{Al}$ |                        |                    |                     |                                   |                                       |                    |                             |                                 |                     | Espectro de $^{27}\text{Al}$<br>Pulso Único |                        | Espectro<br>de Gd |
|-------------|------------------------------|------------------------|--------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|--------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------|---|------------------------|-------------------|
|             | Temperatura<br>(K)           | Pontos de<br>Aquisição | Dwell time<br>(ns) | Número de<br>Médias | Tempo ao eco<br>( $\mu\text{s}$ ) | Largura de<br>Pulso ( $\mu\text{s}$ ) | Last Delay<br>(ms) | Frequência<br>inicial (MHz) | Passo de<br>frequência<br>(kHz) | Número de<br>Passos | Temperatura<br>(K)                          | Pontos de<br>Aquisição |                   |
|             | 4,2                          | 4,2                    | 15                 | 20                  | 25                                | 35                                    | 45                 | 55                          | 77                              | 4,2                 | 4,2   |                        |                   |
|             | 2048                         | 2048                   | 2048               | 2048                | 2048                              | 2048                                  | 2048               | 2048                        | 2048                            | 1024                | 512   | 2048                   |                   |
|             | 200                          | 200                    | 100                | 100                 | 100                               | 100                                   | 100                | 100                         | 100                             | 100                 | 100   | 100                    |                   |
|             | 2048                         | 4096                   | 4096               | 2048                | 2048                              | 2048                                  | 2048               | 2048                        | 2048                            | 2048                | 1536  | 2048                   |                   |
|             | 70                           | 70                     | 40                 | 40                  | 40                                | 40                                    | 40                 | 40                          | 40                              | 40                  | --  | 50                     |                   |
|             | 0,5                          | 1,2                    | 0,5                | 0,5                 | 0,5                               | 0,5                                   | 0,5                | 0,5                         | 0,5                             | 0,5                 | 0,5   | 0,5                    |                   |
|             | 100                          | 100                    | 50                 | 50                  | 50                                | 50                                    | 50                 | 50                          | 25                              | 100                 | 100   | 60                     |                   |
|             | 40                           | 40                     | 40                 | 40                  | 40                                | 40                                    | 40                 | 40                          | 30                              | 40                  | 40  | 17,5                   |                   |
|             | 78,125                       | 156,25                 | 1562,5             | 781,25              | 781,25                            | 781,25                                | 781,25             | 781,25                      | 156,25                          | 78,125              | 78,125                                      | 78,125                 |                   |
|             | 360                          | 190                    | 18                 | 36                  | 36                                | 36                                    | 36                 | 36                          | 150                             | 360                 | 360   | 192                    |                   |

## Capítulo 8 – Conclusões e Perspectivas

Com a aplicação de experimentos de spin-eco em RMNz, em baixa temperatura, na amostra policristalina de  $\text{GdAl}_2$ , observou-se para os núcleos de  $^{155}\text{Gd}$  e  $^{157}\text{Gd}$  o acoplamento quadrupolar diretamente a partir dos espectros, como sendo  $(690 \pm 5)$  e  $(620 \pm 5)$  kHz, para as frequências de 27,1 e 20,6 MHz, respectivamente. Como visto, o aparecimento ou não do acoplamento depende da intervalo temporal do sinal do eco processado.

Quando se processou a parte do sinal referente ao FID, observou-se que as linhas satélites desapareciam, não sendo possível observar o valor do acoplamento diretamente a partir dos espectros. No entanto, quando se processou o eco, o acoplamento estava presente no espectro. Mostrou-se que o aparecimento do acoplamento no espectro e o desaparecimento do mesmo no FID se devem a uma perda de sinal, devido ao tempo morto do experimento, pois ao se desprezar uma parte do sinal do eco, as linhas laterais sumiam e ao considerá-la as linhas laterais apareciam.

Não foi possível medir as oscilações quadrupolares para os Núcleos de  $^{155}\text{Gd}$  e  $^{157}\text{Gd}$ , portanto, não se pode obter medidas dos acoplamentos quadrupolares pelos experimentos de oscilações quadrupolares.

Os experimentos de ecos em RMNz também foram aplicados ao núcleo de  $^{27}\text{Al}$  da mesma amostra de  $\text{GdAl}_2$ . Observou-se os acoplamentos quadrupolares diretamente a partir dos espectros,  $(273 \pm 5)$  kHz para a frequência de 48,9 MHz e  $(550 \pm 5)$  kHz para a frequência de 62,1 MHz. Pode-se verificar que o eco é formado por muitas contribuições. Quando se processou o eco todo, o aspecto do espectro era alargado, e ao ir se desprezando partes do sinal, outras contribuições intermediárias puderam ser observadas.

Também foi feito o experimento de um único pulso, obtendo-se, desta maneira, o FID para o núcleo de  $^{27}\text{Al}$ , observou-se que os resultados eram coerentes com os do experimento de ecos.

Os experimentos de oscilação quadrupolares efetuados no primeiro, segundo e terceiro ecos, na temperatura de 4,2 K, estão de acordo com a descrição teórica proposta por de Abe *et al.*<sup>10</sup> e sucintamente descritas na seção 3.7.

Além disso, medidas dos experimentos de ecos e oscilações quadrupolares foram feitas em função da temperatura. Observou-se que o espectro como um todo se desloca de acordo com o valor da temperatura, aparentemente de maneira linear. Foi possível medir o

acoplamento quadrupolar diretamente a partir dos espectros até a temperatura de 55 K, os valores de acoplamento obtidos para o pico b (frequência de 48,9 MHz a 4,2 K) nas várias temperaturas foi  $(273 \pm 5)$  kHz, mostrando que o valor do acoplamento não mudou significativamente até a temperatura de 55 K.

Verificou-se que a intensidade do sinal decai exponencialmente com o aumento de temperatura, portanto, havia o comprometimento da qualidade dos espectros e em 77 K não havia resolução para se observar o valor do acoplamento diretamente do espectro, realizou-se o experimento de oscilação quadrupolar nesta temperatura e verificou-se que o valor do acoplamento era de  $(273 \pm 5)$  K, demonstrando que nesta temperatura, também não há mudança significativa no acoplamento.

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. Além disso, a maior sensibilidade do equipamento e da montagem experimental possibilitou a observação dos harmônicos da frequência do acoplamento quadrupolar, calculados por Abe *et al.*<sup>10</sup>.

Foram mostrados os resultados obtidos para as medidas das oscilações quadrupolares do <sup>27</sup>Al nas frequências de 48,95 e 61,2 MHz, os resultados mostram que, no sistema GdAl<sub>2</sub>, as oscilações apresentam comportamentos que estão de acordo com o descrito por Abe *et al.*<sup>10</sup>

Foi observado que, com o aumento da temperatura, ainda é possível se medir o valor dos acoplamentos quadrupolares diretamente a partir do espectro, sem que para isso haja necessidade de se fazer um experimento de oscilação quadrupolar. Supondo que não fosse possível medir tal acoplamento diretamente do espectro de RMN, os experimentos de oscilação quadrupolar ainda forneceriam os valores de acoplamento quadrupolar do núcleo na amostra, portanto, o experimento de oscilação quadrupolar é aplicável mesmo em situações experimentais desfavoráveis para a observação do desdobramento quadrupolar diretamente no espectro.

Os resultados de oscilação quadrupolar mostraram a alta sensibilidade do equipamento e da montagem experimental utilizada.

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.

Como perspectivas de trabalhos futuros estão o estudo da amostra policristalina de GdAl<sub>2</sub> na presença de campos magnéticos, para se verificar as mudanças no acoplamento quadrupolar.

De acordo com o artigo de Bauer, M. e Dormann, E.<sup>6</sup>, as contribuições para a formação do espectro, vindas das paredes dos domínios são destruídas com a aplicação de um campo magnético suficiente, portanto, pode-se utilizar isto para demonstrar que diferentes partes dos sinais são formadas por campos magnéticos de regiões diferentes. Por exemplo, ao se aplicar um campo magnético, as contribuições das paredes são perdidas, contudo, se o FID ou qualquer eco continuar a aparecer no sinal adquirido, significa que a contribuição mais significativa é dos domínios.

Pode-se verificar também se a distância entre os dois picos principais no espectro de <sup>27</sup>Al, varia com a temperatura.

Há um interesse também de se estudar a amostra nas proximidades de transição da fase paramagnética para a fase ferromagnética em ~170 K, na presença de campo magnético.

Também se tem a perspectiva de tentar encontrar as condições ideais, se existirem, para a obtenção das oscilações quadrupolares para os núcleos de <sup>155</sup>Gd e <sup>157</sup>Gd, que não foram observadas neste trabalho.

E por fim medir outros compostos intermetálicos, tal como o GdCo<sub>2</sub> em busca de resultados semelhantes aos do GdAl<sub>2</sub>.

## REFERÊNCIAS

- 1) BUSCHOW, K. H. J. Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition-metals. *Reports on Progress in Physics*, v. 40, n. 10, p. 1179-1256, 1977.
- 2) BUSCHOW, K. H. J. Intermetallic compounds of rare-earths and non-magnetic metals. *Reports on Progress in Physics*, v. 42, n. 8, p. 1373-1477, 1979.
- 3) BURD, J.; LEE, E. W. Anisotropy and magnetostriction  $GdAl_2$ . *Journal of Physics C-solid state physics*, v. 10, n. 22, p. 4581-4586, 1977.
- 4) SHAMIR, N.; KAPLAN, N.; WERNICK, J. H. NMR study of hyperfine and quadrupole interactions in ferromagnetic  $GdAl_2$ . *Le Journal de Physique Colloques*, v. 32, n. C1, p. 902-904, 1971.
- 5) 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, 1993.
- 6) BAUER, M.; DORMANN, E. Origin of zero-field Al-27 NMR-spectra of ferromagnetically ordered  $GdAl_2$ . *Physics Letters A*, v. 146, n. 1-2, p. 55-59, 1990.
- 7) BAUER, M.; DORMANN, E. Anisotropic hyperfine interactions at the Al-27-sites of ferromagnetically ordered  $GdAl_2$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 104, p. 1291-1292, 1992.
- 8) 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, n. 1, p. 191-205, 1983.
- 9) 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.
- 10) 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. 77-89, 1966.
- 11) CHAN, J. C. C. Spin echoes in half-integer quadrupole systems. *Concept Magnetic Resonance*, v. 11, n. 6, p. 363-377, 1999.

- 12) DEGANI, J.; KAPLAN, N. Transferred magnetically induced Al-27 quadrupole interaction in GdAl<sub>2</sub>. *Physical Review B*, v. 7, n. 5, p. 2132-2135, 1973.
- 13) DORMANN, E.; DRESSEL, U.; KROPP, H.; BUSCHOW, K. H. J. Quadrupolar interaction of gadolinium nuclei at the cubic sites of ferromagnetic GdAl<sub>2</sub>. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 45, n. 2-3, p. 207-218, 1984.
- 14) DUMELOW, T.; RIEDI, P. C.; ABELL, J. S.; PRAKASH, O. Quadrupole interactions at the Al-27 nuclei of GdAl<sub>2</sub> as a function of pressure, temperature, holmium substitution and the application of an external-field. *Journal of Physics F-metal physics*, v. 18, n. 2, p. 307-322, 1988.
- 15) MAN, P. P. Quadrupole couplings in nuclear magnetic resonance, general. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, p. 12224-12265, 2000.
- 16) CLARK, W. G. Pulsed nuclear resonance apparatus. *Review of Scientific Instruments*, v. 35, n. 3, p. 316-333, 1964.
- 17) 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, n. 2, p. 149-155, 1995.
- 18) MCCAUSLAND, M. A. H.; MACKENZIE, I. S. Nuclear magnetic-resonance in rare-earth metals. *Advances in Physics*, v. 28, n. 3, p. 305-456, 1979.
- 19) 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, n. 10, p. 1159-1163, 1981.
- 20) BASTOW, T. J. Materials characterization by nuclear-quadrupole interaction. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section A - a journal of physical sciences*, v. 49, n. 1-2, p. 320-328, 1994.
- 21) BARBATTI, C. D. F. *Estudo por RMN de ligas baseadas em Fe produzidas pela técnica de resfriamento rápido*. 2004. 273 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2004.
- 22) ESTRADA, R. A. *Estudo das oscilações na amplitude do eco de spins no <sup>27</sup>Al e <sup>59</sup>Co em GdAl<sub>2</sub> e GdCo<sub>2</sub> em função da potência de rádio frequência*. 2003. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2003.



- 23) OLIVEIRA, I. S.; GUIMARAES, A. P. Interações hiperfinas. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, p. 353-359, 2000.
- 24) BOVEY, F. A. *Nuclear magnetic resonance spectroscopy*. 2ª ed. Londres: Academic Press, 1987, 653 p.
- 25) GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. *Ressonância magnética nuclear: fundamentos e aplicações*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987, 1012 p.
- 26) REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. *Fundamentos da teoria eletromagnética*. 5ª ed. São Paulo: Editora Campus, 1982, 516 p.
- 27) GUIMARÃES, A. P. *Magnetism and magnetic resonance in solids*. 1ª ed. New York: John Wiley e Sons, Inc, 1998, 297 p.
- 28) SLICHTER, C. P. *Principles of magnetic resonance*. 3<sup>rd</sup> ed. Berlin: Springer, 1990, 655 p.
- 29) GERLACH, W.; STERN, O. The magnetic moment of silver atoms. *Zeitschrift Fur Physik*, v. 9, p. 353-355, 1922.
- 30) BLOCH, F.; HANSEN, W. W.; PACKARD, M. The nuclear induction experiment. *Physical Review*, v. 70, n. 7-8, p. 474-485, 1946.
- 31) PURCELL, E. M.; TORREY, H. C.; POUND, R. V. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Physical Review*, v. 69, n. 1-2, p. 37-38, 1946.
- 32) HAHN, E. L. Spin echoes. *Physical Review*, v. 80, n. 4, p. 580-594, 1950.
- 33) CARR, H. Y.; PURCELL, E. M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. *Physical Review*, v. 94, n. 3, p. 630-638, 1954.
- 34) 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. 9, p. 1675-1679, 2000.
- 35) ABRAGAM, A. *Principles of nuclear magnetism*. Hong Kong: Oxford University Press, 1983, 599 p.
- 36) SOLOMON, I. Multiple echoes in solids. *Physical Review*, v. 110, n. 1, p. 61-65, 1958.

- 37) BUTTERWORTH, J. Spin echoes in solids. *Proceedings of the Physical Society of London*, v. 86, n. 550P, p. 297-300, 1965.
- 38) 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.
- 39) PETROV, M. P.; TUROV, E. A. Nuclear magnetic-resonance in ferromagnets and antiferromagnets. *Applied Spectroscopy Reviews*, v. 5, n. 1, p. 265-330, 1972.
- 40) GENNES, P. G. D.; PINCUS, P. A.; HARTMANNBOUTRON, F.; WINTER, J. M. Nuclear magnetic resonance modes in magnetic material .1. Theory. *Physical Review*, v. 129, n. 3, p. 1105-1115, 1963.
- 41) STEARNS, M. B. Spin-echo and free-induction-decay measurements in pure Fe and Fe-rich ferromagnetic alloys - domain-wall dynamics. *Physical Review*, v. 162, n. 2, p. 496-509, 1967.
- 42) MIEDEMA, A. R.; BOOM, R.; DEBOER, F. R. Heat of formation of solid alloys. *Journal of the Less-Common Metals*, v. 41, n. 2, p. 283-298, 1975.
- 43) WOOD, E. A.; COMPTON, V. B. Laves-phase compounds of alkaline earths and noble metals. *Acta Crystallographica*, v. 11, n. 6, p. 429-433, 1958.
- 44) FRIAUF, J. B. The crystal structures of two intermetallic compounds. *Journal of the American Chemical Society*, v. 49, p. 3107-3114, 1927.
- 45) GSCHNEIDNER, K. A.; CALDERWOOD, F. W. The Al-Gd (aluminium-gadolinium) system. *Journal of Phase Equilibria*, v. 9, n. 6, p. 680-683, 1988.

## Apêndice A

A ressonância magnética é um fenômeno encontrado em sistemas magnéticos que possuem tanto momento magnético e momento angular. O termo ressonância implica que se tem a sintonia com uma frequência natural do sistema magnético, neste caso correspondente à frequência de precessão giroscópica do momento magnético em um campo magnético externo estático. Por causa da analogia entre as características entre as frequências do espectro atômico, e por causa da frequência de ressonância cair tipicamente na região das radio frequências (para spins nucleares).

A vantagem do método de ressonância é que ele permite a seleção de uma determinada susceptibilidade magnética, frente às muitas outras presentes – mesmo que esta contribuição seja muito pequena em relação às outras. A ressonância também permite a obtenção de uma informação magnética detalhada, que não é obtida por nenhuma outra maneira.

Uma das razões para o impacto da ressonância magnética nuclear na física é a habilidade de fornecer informações ao nível atômico.

Como dito a ressonância magnética está interessada em materiais que possuem momento angular. Como por exemplo, spins eletrônicos, ou núcleos atômicos. Um sistema como um núcleo é constituído de muitas partículas acopladas juntas num mesmo estado, os núcleos possuem uma magnetização total  $\boldsymbol{\mu}$  e um momento angular total  $\mathbf{J}$ . Na verdade estes dois vetores podem ser tomados como paralelos, pode-se escrever:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J} \tag{A.1}$$

onde  $\gamma$  é um escalar conhecido com *razão giromagnética*. Para um dado estado de um núcleo, o conhecimento de sua função de onda pode em princípio habilitar o cálculo de ambos  $\boldsymbol{\mu}$  e  $\mathbf{J}$ .

Com certeza, na teoria quântica,  $\boldsymbol{\mu}$  e  $\mathbf{J}$  são tratados como (vetores) operadores. O significado do conceito de dois operadores serem paralelos é encontrado considerando-se a matriz dos elementos dos operadores. Suponha a definição de um operador momento angular sem dimensão  $\mathbf{I}$  pela equação:

$$\mathbf{J} = \hbar \mathbf{I} \tag{A.2}$$

$\mathbf{I}^2$  possuem autovalores  $I(I+1)$  onde  $I$  pode ser inteiro ou semi-inteiro. Uma componente de  $\mathbf{I}$  comuta com  $\mathbf{I}^2$  (por exemplo,  $I_z$ ), então pode-se especificar simultaneamente autovalores de  $\mathbf{I}^2$  e  $I_z$ . Os autovalores destes operadores são  $I(I+1)$  e  $m$  respectivamente. E os autovalores  $m$  podem assumir os  $2I+1$  que são  $I, I-1, I-2, \dots, -I$ . Desta maneira de acordo com as equações (A.1) e (A.2), obtém-se:

$$\langle Im | \mu_{x'} | Im' \rangle = \gamma \hbar \langle Im | I_{x'} | Im' \rangle \quad (\text{A.3})$$

onde  $\mu_{x'}$  e  $I_{x'}$  são componentes dos operadores  $\boldsymbol{\mu}$  e  $\mathbf{I}$  ao longo da direção  $x'$  (arbitrária).

### Teoria de Ressonância Simples

De acordo com a teoria quântica, quando um momento magnético  $\boldsymbol{\mu}$  está na presença de um campo magnético  $\mathbf{B}$ , a energia desta interação é dada por  $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ . Portanto a hamiltoniana correspondente é muito simples:

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (\text{A.4})$$

Se considerar que o campo  $B_0$  está na direção  $z$ , encontra-se:

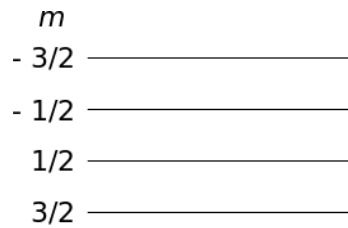
$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar B_0 I_z \quad (\text{A.5})$$

Os autovalores deste hamiltoniano são simplesmente múltiplos dos autovalores de  $I_z$  ( $\gamma \hbar B_0$ ).

Portanto os valores permitidos de energia são:

$$E = -\gamma \hbar B_0 m \quad m = I, I-1, I-2, \dots, -I \quad (\text{A.6})$$

Os níveis de energia para um spin  $I = 3/2$  estão ilustrados na Figura 58. Os níveis de energia são igualmente espaçados e a separação entre dois níveis de energia adjacentes é  $\gamma \hbar B_0$ .



**Figura 58** - Níveis de energia de um spin  $3/2$ . Os níveis de energia são igualmente espaçados, seu valor é  $\gamma\hbar B_0$ .

Deve-se esperar que deva haver algum meio de se detectar os níveis de energia de um sistema através da absorção de energia e emissão. Para haver adsorção de energia a condição de Bohr deve seve ser satisfeita. Desta maneira a frequência emitida pelo sistema é dada por:

$$\Delta E = \hbar\omega \quad (\text{A.7})$$

onde  $\Delta E$  é a separação entre os níveis de energia inicial e final, energias nucleares Zeeman. Além disso, a interação deve ter uma matriz de elementos não nulos unindo os estados inicial e final.

O acoplamento mais comumente usado para produzir a ressonância magnética é um campo magnético alternante aplicado na direção perpendicular ao campo magnético estático. Se o campo alternado for escrito em termos de uma amplitude  $B_x^0$ , o termo perturbativo da hamiltoniana é:

$$H_{pert} = -\gamma\hbar B_x^0 I_x \cos \omega t \quad (\text{A.8})$$

O operador  $I_x$  tem elementos de matriz entre os estados  $m$  e  $m'$ ,  $\langle m | I_x | m' \rangle$ , que é igual a zero ao menos que  $m' = m \pm 1$ . Conseqüentemente as transições permitidas são entre níveis de energia adjacentes, fornecendo:

$$\hbar\omega = \Delta E = \gamma\hbar B_0 \quad (\text{A.9})$$

portanto, tem-se:

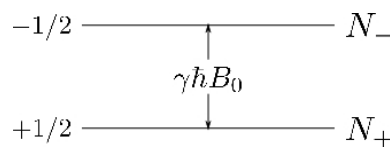
$$\omega = \gamma B_0 \quad (\text{A.10})$$

Note que a constante de Planck desapareceu da equação de ressonância. Este fato sugere que o resultado é relacionado com uma descrição clássica.

A partir da equação (A.10) pode-se calcular a frequência de ressonância que será observada, se a constante  $\gamma$  for conhecida. Embora estes cálculos sejam de muita importância para o interesse da estrutura nuclear, pode-se levar a valores um tanto longe do verdadeiro.

### Absorção de Energia e Relaxação spin-rede

Necessita-se agora compreender o que acontece se a amostra observada é macroscópica. Por simplicidade o spin considerado para esta discussão é  $I = 1/2$ . Portanto, trata-se de um sistema com apenas dois níveis de energia (Figura 59). Como há muitos núcleos numa amostra macroscópica, pode-se especificar o número de spins nos dois estados  $m$  como  $N_+$  para o spin  $+1/2$  e  $N_-$  para o spin  $-1/2$ .



**Figura 59** - Níveis de energia para um spin  $I = 1/2$ .

O número total de spins  $N$  é constante, mas a aplicação de um campo alternado causa a mudança nas populações dos estados, ou seja,  $N_+$  e  $N_-$  mudam em resposta à transição induzida. A probabilidade de se induzir uma transição do estado  $N_+$  para o  $N_-$  em função do tempo denota-se  $W_{(+)\rightarrow(-)}$ . E a probabilidade de ocorrer a transição inversa, naturalmente é  $W_{(-)\rightarrow(+)}$ . Portanto a equação diferencial que descreve a mudança na população  $N_+$  é escrita como:

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W_{(-)\rightarrow(+)} - N_+ W_{(+)\rightarrow(-)} \quad (\text{A.11})$$

Supondo que a probabilidade de transição de um spin no estado  $N_+$  para o  $N_-$  seja o mesmo que do estado  $N_-$  para o  $N_+$ , tem-se, portanto,  $W_{(+)\rightarrow(-)} = W_{(-)\rightarrow(+)} \equiv W$ , desta maneira a equação (A.11) reescreve-se:

$$\frac{dN_+}{dt} = W(N_- - N_+) \quad (\text{A.12})$$

Incluindo-se uma nova variável  $n = N_+ - N_-$ , a diferença entre as populações dos dois níveis de energia. As duas variáveis  $N_+$  e  $N_-$  podem ser substituídas pelas variáveis  $N$  e  $n$ , de acordo com as equações:

$$N = N_+ + N_- \quad n = N_+ - N_- \quad (\text{A.13})$$

Desta forma:

$$N_+ = \frac{1}{2}(N + n) \quad N_- = \frac{1}{2}(N - n) \quad (\text{A.14})$$

Substituindo a equação (A.14) na equação (A.12), tem-se:

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn \quad (\text{A.15})$$

A solução desta equação diferencial é um decaimento exponencial:

$$n = n(0)e^{-2Wt} \quad (\text{A.16})$$

onde  $n(0)$  é o valor de  $n$  em  $t=0$ . Nota-se que se inicialmente tem-se uma diferença na população, ela pode eventualmente desaparecer sob a ação de transições entre os estados.

A taxa de absorção de energia  $dE/dt$  é dada pela subtração entre número de spins que vão do estado de menor energia para o de maior energia em relação ao tempo e o número de spins que decaem emitindo energia:

$$\frac{dE}{dt} = N_+ W\hbar\omega - N_- W\hbar\omega = \hbar\omega Wn \quad (\text{A.17})$$

Portanto, para uma absorção interna de energia,  $n$  deve ser não nulo; o que significa que há uma diferença entre as populações. Vemos que quando o estado de maior energia é mais populoso que o estado de menor energia, a absorção interna de energia é negativa – o sistema fornece mais energia do que recebe. Este estado é a base para os osciladores ou amplificadores conhecidos como *masers* (do inglês, *Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) ou *lasers* (do inglês, *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*).

Nota-se que se o estado de menor energia estivesse completamente cheio, a absorção de energia ressonante eventualmente pararia e a ressonância desapareceria. Uma dificuldade ainda maior é alcançada se assumir-se que  $W = 0$  (isto significa que não há aplicação de um campo alternado). Sob estas circunstâncias as equações resultariam em  $dN_+/dt = 0$ . As populações não podem ser mudadas. Por outro lado, se um campo de estático for aplicado a um material desmagnetizado, espera-se que ele se torne magnetizado. O alinhamento preferencial dos momentos magnéticos paralelamente ao campo magnético corresponde a  $N_+$  sendo maior que  $N_-$ . ( $N_-$  representaria perfeitamente a polarização, um estado que não se esperaria a uma temperatura finita acima do zero absoluto). O processo de magnetização de uma amostra desmagnetizada, portanto, necessita uma quantidade de transições internas do estado de maior energia para o de menor. No processo, os spins ganham energia – isto é, pode-se dizer que há uma transferência de temperatura. Portanto deve haver outro sistema para se trocar energia. Uma grande diferença das populações pode ser encontrada eventualmente, isto dependerá da facilidade com que o outro sistema continua a aceitar energia. Em termos da termodinâmica, o calor fluirá continuamente até que a relação entre as populações  $N_-/N_+$  seja compatível com a temperatura  $T$  do reservatório de onde a energia é retirada.

As populações de equilíbrio finais  $N_+^0$  e  $N_-^0$  são dados por:

$$\frac{N_-^0}{N_+^0} = e^{-\Delta E/kT} = e^{-\gamma\hbar B_0/kT} \quad (\text{A.18})$$

Contudo deve-se aceitar que há um mecanismo que induz transições entre os estados  $N_+$  e  $N_-$ , que acontece devido ao acoplamento dos spins a outro sistema. Escrevendo a probabilidade de haver uma transição de energia entre o estado de menor energia para o de maior energia (do estado  $+ \rightarrow -$ ) por  $W_{\uparrow}$  e o processo reverso por  $W_{\downarrow}$ . Então se tem uma razão:

$$\frac{dN_+}{dt} = +N_- W_{\downarrow} - N_+ W_{\uparrow} \quad (\text{A.19})$$

Novamente introduzindo as variáveis  $N$  e  $n$ ; mas agora sem necessariamente assumir a mesma probabilidade de se ter transições para os estados de maior e menor energia, contudo para o



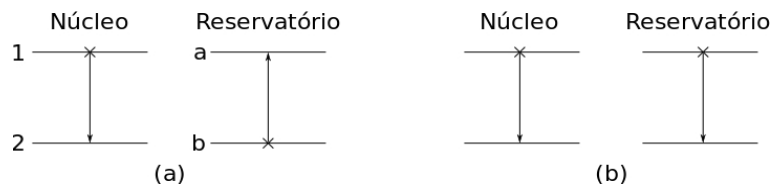
estabelecimento de uma magnetização não deveria haver o favorecimento para transições para o estado de menor energia. Na verdade, desde que o regime seja estacionário  $dN_+ / dt = 0$ , de acordo com a equação (A.19) tem-se:

$$\frac{N_-^0}{N_+^0} = \frac{W_\uparrow}{W_\downarrow} \quad (\text{A.20})$$

e utilizando-se a relação (A.18), encontra-se que a razão entre  $W_\downarrow$  e  $W_\uparrow$  não é unitária e sim:

$$\frac{W_\downarrow}{W_\uparrow} = e^{\gamma \hbar B_0 / kT} \quad (\text{A.21})$$

É natural se perguntar porque o argumento dado para mostrar a igualdade de  $W_{(+)\rightarrow(-)}$  e  $W_{(-)\rightarrow(+)}$  também não se aplica aqui. A resolução deste paradoxo é que a transição térmica requer não apenas o acoplamento, mas também, outro sistema em outro estado que permita transições. Como ilustração deste problema, imagine que um reservatório tenha apenas dois níveis cuja separação seja igual à do sistema nuclear. Se o reservatório e o núcleo estão inicialmente nos estados mostrados na Figura 60a pelas cruzes, a conservação de energia é satisfeita pela transição simultânea indicada pelas setas. Os núcleos podem portanto, aumentar sua energia em relação ao reservatório. Por outro lado, se ambos os sistemas estão no mesmo estado (Figura 60b), a transição simultânea não pode ocorrer, pois não há conservação de energia. A taxa de transição dos núcleos dependerá, portanto, não apenas da matriz dos elementos, mas também de acordo com a probabilidade do reservatório estar em um estado que permita a transição.



**Figura 60** - (a) Uma transição possível. (b) Uma transição proibida.

Desta maneira, chamando-se os estados nucleares de 1 e 2 com populações  $N_1$  e  $N_2$ , e os estados da rede como a e b com populações  $N_a$  e  $N_b$ , o número de transições por segundo, como é mostrado na Figura 60a, será:

$$\text{numero} / s = N_1 N_b W_{1b \rightarrow 2a} \quad (\text{A.22})$$

onde  $W_{1b \rightarrow 2a}$  é a probabilidade por segundo de uma transição sob a qual os núcleos estejam no estado 1 e a rede esteja no estado b. A condição estacionária é encontrada se considerar a taxa dessas transições sobre a taxa de transição inversa:

$$N_1 N_b W_{1b \rightarrow 2a} = N_2 N_a W_{2a \rightarrow 1b} \quad (\text{A.23})$$

Como a teoria quântica requer que  $W_{1b \rightarrow 2a} = W_{2a \rightarrow 1b}$ , vê-se que no equilíbrio térmico,

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{N_a}{N_b} \quad (\text{A.24})$$

Isto é, os níveis nucleares terão as mesmas populações relativas que as populações da rede. A população nuclear estará portanto, em equilíbrio térmico com a rede. Além disso, note que para este modelo simples, pode-se determinar  $W_{\uparrow}$  e  $W_{\downarrow}$ :

$$W_{\uparrow} = N_a W_{2a \rightarrow 1b} \quad W_{\downarrow} = N_b W_{1b \rightarrow 2a} = N_b W_{2a \rightarrow 1b} \quad (\text{A.25})$$

então  $W_{\uparrow}$  e  $W_{\downarrow}$  são diferentes.

Voltando à equação (A.19) substituindo  $N_+$  e  $N_-$  dados pela equação (A.14), obtém-se:

$$\frac{dn}{dt} = N(W_{\downarrow} - W_{\uparrow}) - n(W_{\downarrow} + W_{\uparrow}) \quad (\text{A.26})$$

Que pode ser reescrita como:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (\text{A.27})$$

onde

$$n_0 = N \left( \frac{W_{\downarrow} - W_{\uparrow}}{W_{\downarrow} + W_{\uparrow}} \right) \quad \frac{1}{T_1} = (W_{\downarrow} + W_{\uparrow}) \quad (\text{A.28})$$

Desde que a solução da equação (A.27) seja:

$$n = n_0 + Ae^{-t/T_1} \quad (\text{A.29})$$

(onde  $A$  é uma constante de integração), pode-se notar que  $n_0$  representa a diferença de populações no equilíbrio térmico e  $T_1$  é um tempo característico associado com a aproximação do equilíbrio térmico.  $T_1$  é chamado “tempo de relaxação spin-rede”. Por exemplo, se o sistema em consideração está inicialmente desmagnetizado, o processo de magnetização é descrito por uma exponencial crescente até o equilíbrio:

$$n = n_0 (1 - e^{-t/T_1}) \quad (\text{A.30})$$

Isto é,  $T_1$  caracteriza o tempo necessário para se magnetizar uma amostra desmagnetizada.

Pode-se agora combinar as duas equações para  $dn/dt$  a fim de se encontrar uma taxa de transição devido aos processo térmico e à transição induzida pelo campo alternante aplicado:

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn + \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (\text{A.31})$$

No estado estacionário, de (A.31) resulta:

$$n = \frac{n_0}{1 + 2WT_1} \quad (\text{A.32})$$

Portanto, quanto mais  $2WT_1 \ll 1$ , mais  $n = n_0$ , e a energia de absorção do campo alternado não perturba as populações dos respectivos valores no equilíbrio térmico. A taxa de absorção de energia  $dE/dt$  é dada por:

$$\frac{dE}{dt} = n\hbar\omega W = n_0\hbar\omega \frac{W}{1 + 2WT_1} \quad (\text{A.33})$$

A equação (A.33) mostra que a potência absorvida pelo núcleo pode aumentar através do aumento da amplitude do campo alternante, conforme  $2WT_1 \ll 1$ . Entretanto, uma vez que  $W$  é grande embora  $W \sim 1/2T_1$ , esta conclusão não é totalmente verdadeira. O nível de potência absorvida não depende de um aumento em  $W$ . Este efeito é chamado “saturação”. Pode-se medir  $T_1$  através da observação dos efeitos da saturação.

# 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](#)