



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS MAGNÉTICAS EM
SISTEMAS INTERMETÁLICOS DO TIPO
RAg (R = TERRA RARA)

FABIO HENRIQUE DE MORAES CAVALCANTE

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Aplicações.

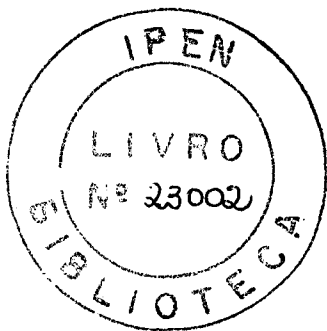
Orientador:
Dr. Artur Wilson Carbonari

São Paulo
2004

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS MAGNÉTICAS EM SISTEMAS
INTERMETÁLICOS DO TIPO RA_g (R = TERRA RARA)**

FABIO HENRIQUE DE MORAES CAVALCANTE



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações.

Orientador:
Dr. Artur Wilson Carbonari

SÃO PAULO
2004

Comissão Examinador

Dr. Artur Wilson Carbonari (orientador)

Dr. Rajendra Narain Saxena

Dra. Maristela Olzon M. Dionysio de Souza

À Deus

Aos meus Pais

À Danielle

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que participaram de uma maneira direta ou indireta na elaboração deste trabalho. Em especial, agradeço:

Ao Dr. Artur Wilson Carbonari pela amizade, grande paciência e dedicação prestada na minha orientação, visando sempre o meu aprendizado.

Ao Dr. José Mestnik Filho pelas valiosas discussões sobre os problemas que surgiram no decorrer do trabalho.

Ao Dr. Rajendra Narain Saxena pelas importantes sugestões e informações.

Ao CNPq pelo apoio financeiro o qual permitiu a realização deste trabalho.

Ao Dr. Adilson J. A. Oliveira (GSM – DF – UFSCar) pelas medidas de magnetização e valiosas discussões.

Ao Mst. Adenilson Oliveira dos Santos (LDR-X – IFGW – UNICAMP) pelas medidas de difração de raios-X e pela amizade.

Ao Dr. Astrogildo Junqueira pela amizade, auxílio nos ajustes dos difratogramas de Raios-X, medidas CAP, muitas discussões e esclarecimentos sobre os problemas encontrados no decorrer deste trabalho.

Ao Luciano Fabrício Dias Pereira pela amizade e boas conversas nos fins do expediente.

Aos amigos do Grupo de Interações Hiperfinas pelo apoio e bons momentos juntos.

Aos amigos do IPEN pelo incentivo e amizade.

À minha família pelo apoio, incentivo, paciência, carinho e dedicação fundamentais na minha formação pessoal e profissional.

À Danielle pelo amor e paciência indispensáveis principalmente nos momentos finais deste trabalho.

Fabio

ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS MAGNÉTICAS EM SISTEMAS INTERMETÁLICOS DO TIPO RAg (R = TERRA RARA)

Fabio Henrique de Moraes Cavalcante

RESUMO

Neste trabalho foram realizadas medidas do campo hiperfino magnético (CHM) nos compostos intermetálicos RAg (Dy, Gd, Ho, Nd e Tb) por meio da técnica de Correlação Angular Perturbada Diferencial em Tempo (PAC) com o objetivo de fazer um estudo sistemático do comportamento do CHM com a variação do número de elétrons da camada 4 f das terras raras. A ponta de prova radioativa utilizada neste experimento foi o ^{140}Ce . As medidas foram realizadas na faixa de temperaturas de 10 K a 300 K. Foram realizadas também medidas de magnetização por meio de um Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) para a caracterização magnética das amostras. Os resultados da dependência com a temperatura do campo hiperfino magnético mostram um comportamento padrão para sistemas ordenados antiferromagneticamente, abaixo da temperatura de transição magnética. Porém, para temperaturas mais baixas, foi observado um desvio da curva padrão com um acentuado aumento nos valores do CHM. Esse comportamento foi observado para todos os compostos estudados nesse trabalho. O aumento do CHM é explicado por uma polarização dos spins eletrônicos do átomo do núcleo de prova de ^{140}Ce induzida pelo campo magnético originado nos átomos de terras raras. Uma análise comparativa dos valores do campo hiperfino magnético e do momento magnético localizado no sítio da terra rara em função da projeção do spin J da terra rara mostra que ambos tem o mesmo comportamento.

STUDY OF MAGNETIC HIPERFINE INTERACTIONS IN INTERMETALIC SYSTEMS RAg (R = RARE EARTH)

Fabio Henrique de Moraes Cavalcante

ABSTRACT

In the present work, the Time Differential Perturbed Angular Correlation (TDPAC) was used to measure the magnetic hyperfine field (mhf) at the rare earth sites in intermetallic compounds RAg (Dy, Gd, Ho, Nd and Tb) in order to study the behavior of the mhf with the variation 4f electrons density. ^{140}Ce was used as probe nuclei in the TDPAC measurements carried out in the temperature range of 10 K to 300 K. The results of the temperature dependence of the mhf show a standard antiferromagnetic behavior below the magnetic order temperature. However, for lower temperatures, it was observed a sharp deviation from the expected Brillouin-like behavior with an increase of the mhf values. This behavior was observed for all the compounds studied in this work. The explanation for the additional magnetic interaction is believed to result from the polarization of ^{140}Ce spin moments induced by the magnetic field from rare earth moments. A comparative analysis of the mhf and the magnetic moment at rare earth sites as a function of the rare earth J spin projection shows that both have the same behavior.

SUMÁRIO

		Página
1	INTRODUÇÃO.....	1
2	NOÇÕES DE INTERAÇÕES HIPERFINAS.....	11
2.1	Spin e Momentos Nucleares.....	11
2.2	Efeitos dos Íons Livres.....	18
2.3	Contribuições para o Campo Hiperfino Magnético.....	21
2.4	Campos Hiperfinos nos Sólidos.....	23
3	CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA.....	24
3.1	Correlação Angular Gama-Gama não Perturbada.....	25
3.2	Correlação Angular Perturbada.....	28
3.3	Interação Magnética Estática.....	31
4	MATERIAIS MAGNÉTICOS.....	35
4.1	Preparação das Amostras.....	35
4.2	Núcleo Radioativo (Ponta de Prova).....	36
4.3	Confecção das Amostras.....	37
4.4	Arranjo Experimental.....	39
4.5	Sistema para Medidas a Baixa Temperatura.....	43
4.6	Caracterização das Estruturas dos Compostos por Difração de Raios-X.....	43
4.7	Tratamento dos Dados CAP.....	46
4.8	Calibração do Espectrômetro Gama.....	48
4.9	Medidas de Magnetização.....	49
5	RESULTADOS.....	50
5.1	Resultados Experimentais das Medidas CAP.....	50
6	DISCUSSÃO.....	61
6.1	Difração de Raios-X.....	61
6.2	Medidas de Magnetização.....	61
6.3	Campo Hiperfino Magnético (CHM).....	65
7	CONCLUSÕES.....	73
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

1 INTRODUÇÃO

Há algum tempo existe um grande interesse em investigar o magnetismo em compostos com elementos da família das terras raras (R) devido às suas aplicações na indústria, medicina, assim como na pesquisa científica básica, graças às suas propriedades elétricas e magnéticas e suas estruturas não usuais. Por outro lado, o estudo da origem do magnetismo e da formação dos momentos magnéticos nos átomos de terras raras e as interações com seus vizinhos vêm sendo um dos principais objetivos da pesquisa em magnetismo destes compostos. Dentro deste contexto, a investigação sistemática nestes compostos, onde o átomo de terra rara varia desde o La até Lu, é de grande interesse, pois pode fornecer valiosas informações sobre as origens das interações magnéticas.

No final do século XVIII, descobriu-se na Suécia uma série de minerais, denominadas terras raras (R), que compreendiam elementos químicos de características peculiares. A estrutura atômica desses elementos, depois chamados de lantanídeos, foi explicada após a descoberta do conceito de orbitais.

Embora chamados terras-raras, os lantanídeos, na verdade, não são escassos na natureza. Calcula-se que a crosta terrestre seja formada por 0,02% de lantanídeos e 0,00002% de prata, que tem, portanto, ocorrência mil vezes menor que os lantanídeos.

Lantanídeos, lantânios ou terras-raras são os elementos químicos da família que compreende o escândio (Sc), de número atômico 21; o ítrio (Y) de número atômico 39, e a série de 15 elementos encabeçados pelo lantânio (La), de números atômicos entre 57 e 71. O fato de suas propriedades físicas e químicas serem semelhantes as do lantânio justifica o nome lantanídeos com que são designados. Os lantanídeos, quando puros, são brilhantes e de coloração prateada. Possuem em alguns casos uma atividade química tão acentuada que em contato com o oxigênio do ar reduzem a pó em poucos dias. Suas propriedades físicas e químicas variam significativamente quando apresentam impurezas combinadas com outros elementos, principalmente no que se refere a seus pontos de fusão e ebulição.

O campo de aplicações das terras raras é amplo, apresentando muitas áreas que vêm sendo desenvolvidas dia a dia nos países industrializados, com destaque para os Estados Unidos, França, Japão, Alemanha e China, que já dominam a tecnologia de separação dos elementos das terras raras. Dentre essas áreas pode-se enfatizar: química de coordenação, compostos organo-metálicos, compostos luminescentes, catálise, química do estado sólido, química analítica e ambiental, aplicações industriais, biologia e medicina. Laseres, fósforos, lentes de vidro, absorvedores de ultravioleta, magnetos permanentes, microondas, sensores, polimento de vidro, corantes de vidro, descolorantes de vidro, revestimentos de proteção, armazenadores de informação, condutores eletrônicos, catalizador de craqueamento e catalizador de oxidação constituem-se em algumas aplicações destes elementos. O lantanídeo que apresenta aplicação mais difundida é o cério, utilizado na preparação de ligas pirofóricas para isqueiros, dispositivos de iluminação a gás e na fabricação de vidros especiais que absorvem as radiações térmicas e ultravioleta. Entre os outros elementos, o gadolínio forma um óxido que é usado como substância fluorescente nos tubos de televisão a cores. O óxido de térbio também é usado nos tubos de televisores em cores, para dar fluorescência verde.

As terras-raras e seus compostos têm uma estrutura eletrônica peculiar, pois seus estados de valência 5d, 6s sempre são energeticamente degenerados. Isso leva a um fenômeno interessante que é a mistura de valências em muitos compostos com R e estruturas magnéticas complexas em metais com R. Na tabela 1 são apresentadas as propriedades físicas e químicas dos lantanídeos.

Os lantanídeos comportam-se como elementos trivalentes por possuírem três elétrons nos níveis mais externos dos átomos que participam em ligações de valência. Devido a sua estrutura, todos têm propriedades semelhantes. O cério, o praseodímio e o térbio existem também no estado monovalente. O samário, o európio e o itérbio formam compostos divalentes, facilmente oxidáveis. Uma propriedade curiosa dos lantanídeos é a redução do raio dos íons com o aumento do número atômico, efeito denominado contração lantanídica. À medida que aumenta o número atômico, aumenta a carga nuclear e o número de elétrons. Assim, com o aumento do número atômico, cresce a atração efetiva do núcleo sobre os elétrons f, o que reduz o tamanho do íon. Esse fenômeno causa uma diferença de 1% a 2% nos raios atômicos dos íons lantanídeos trivalentes, de um elemento para o outro.

Propriedades físicas e químicas dos lantanídeos

Nome	Símbolo atômico	Peso atômico	Ponto de fusão (° C)	Ponto de ebulição (° C)	Densidade 25° C (g/cm ³)	Configuração eletrônica
Cério	58	140,12	799	3.426	6,672	(Xe) 4f ² 6s ²
Praseodímio	59	140,407	931	3.512	6,773	(Xe) 4f ³ 6s ²
Neodímio	60	144,24	1.021	3.068	7,007	(Xe) 4f ⁴ 6s ²
Promécio	61	(145)*	1.168	2.700	7,264	(Xe) 4f ⁵ 6s ²
Samário	62	150,35	1.077	1.791	7,520	(Xe) 4f ⁶ 6s ²
Európio	63	151,96	822	1.597	5,2434	(Xe) 4f ⁷ 6s ²
Gadolínio	64	157,25	1.313	3.266	7,9004	(Xe) 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Térbio	65	158,8254	1.356	3.123	8,2294	(Xe) 4f ⁹ 6s ²
Disprósio	66	162,5	1.412	2.262	8,5500	(Xe) 4f ¹⁰ 6s ²
Hólmio	67	164,93	1.474	2.695	8,7947	(Xe) 4f ¹¹ 6s ²
Erbio	68	167,26	1.529	2.863	9,006	(Xe) 4f ¹² 6s ²
Túlio	69	168,934	1.545	1.947	9,3208	(Xe) 4f ¹³ 6s ²
Itérbio	70	173,04	819	1.194	6,9654	(Xe) 4f ¹⁴ 6s ²
Lutécio	71	174,97	1.663	3.395	9,8404	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

TABELA 1 - Propriedades físicas e químicas dos lantanídeos

Todos os lantanídeos exibem propriedades metálicas: são bons condutores de calor e eletricidade, têm brilho metálico e pontos de fusão e ebulição elevados. Além disso, os lantanídeos transformam-se com facilidade em íons positivos e são muito reativos. Perdem o brilho se expostos ao ar e formam o óxido correspondente quando calcinados na presença de oxigênio (Arbilla et al., 1996).

O fenômeno de magnetismo acontece devido ao movimento dos elétrons. As propriedades magnéticas existentes nas substâncias têm origem no momento magnético dos elétrons e seus átomos. Os elétrons apresentam dois tipos de movimento; o orbital e o de spin, cada um possuindo um momento magnético associado, sendo o momento magnético do átomo originado nos momentos magnéticos orbitais e de spins dos elétrons desemparelhados. Assim, vamos ter um momento magnético alto nestes compostos, devido à camada 4f estar incompleta. Logo acreditamos que esse comportamento seja predominante. O que distingue o comportamento magnético de uma espécie iônica de outra é o número de elétrons 4f compactados na camada interna com um raio de aproximadamente 0,3 Å (Kittel, 1978).

Como os elementos terras raras são caracterizados pela camada 4f ser parcialmente cheia, os elétrons 4f desemparelhados produzem campos magnéticos que agem no núcleo R. Decorrente à pequena extensão radial da camada 4f, esses campos são de magnitude considerável, e os acoplamentos dos momentos magnéticos individuais podem ser tais que

originam um ordenamento antiferromagnético ou ferromagnético. Nas fases ordenadas, todos os momentos normais ao plano são alinhados com o eixo-c, como mostra a FIG. 1, mas as orientações relativas podem mudar de plano para plano. Podemos ter um ordenamento dos spins helicoidalmente ou em estruturas mais complicadas (Forker, 1985). A estrutura helicoidal é formada à temperatura de Néel em Tb, Dy, e Ho (Cullity, 1972). Para o Er e Tm vamos ter a estrutura de onda longitudinal. Em Tb e Dy a baixas temperaturas, a direção de fácil magnetização permanece no plano, enquanto em Gd que tem uma anisotropia magnética muito pequena, só está ao longo do eixo-c abaixo da temperatura de Curie.

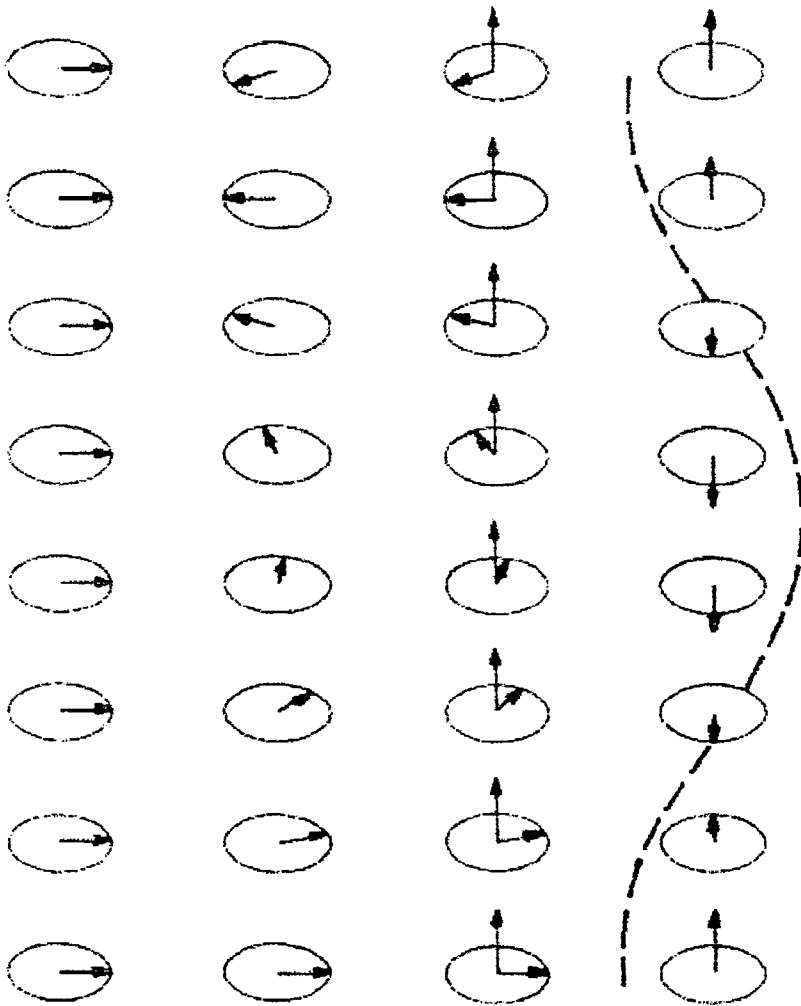


FIGURA 1 - Estruturas magnéticas das terras raras pesadas. Os momentos em uma camada hexagonal particular são paralelos e os alinhamentos relativos dos planos diferentes é ilustrado. De esquerda para direita; o plano-basal ferromagnético, helicoidal, o cone e a estrutura de onda longitudinal.

Existem modelos que tentam explicar os mecanismos de acoplamento dos elétrons 4f, como a teoria RKKY, que assume um acoplamento proveniente dos elétrons de condução s, os quais são polarizados por troca com os spins 4f. Outro modelo sugere um acoplamento alternativo, resultante da troca dos spins 4f com os elétrons 5d do mesmo átomo, originando a interação d-d, que por sua vez leva ao acoplamento indireto f-f. Os elétrons 5d são conhecidos como sendo uma das principais origens da polarização dos elétrons de condução.

Nestes compostos os elétrons têm a possibilidade de interagirem com os elétrons de condução por meio de hibridação dos estados localizados no íon 4f e a banda de condução do metal, e isso afeta diretamente a intensidade dos momentos magnéticos. Esta hibridação pode dar origem a uma blindagem do momento magnético localizado e a um aumento no parâmetro de troca entre os sítios magnéticos por meio da banda de condução, o que caracteriza o fenômeno denominado efeito Kondo. Ainda não existe um entendimento detalhado desses mecanismos.

Abaixo seguem as tabelas 2 e 3 com as propriedades das terras raras (Jensen e Mackintosh, 1991).

Íon	f ⁿ	L	S	J	g
Nd ³⁺	3	6	3/2	9/2	8/11
Gd ³⁺	7	0	7/2	7/2	2
Tb ³⁺	8	3	3	6	3/2
Dy ³⁺	9	5	5/2	15/2	4/3
Ho ³⁺	10	6	2	8	5/4

TABELA 2 - Propriedades dos íons terras raras

Metal	Mom mag (μ)	Mom Sat (gJ)	Raio Iônico (Å)
Nd	3,62	3,27	0,995
Gd	7,94	7,0	0,938
Tb	9,72	9,0	0,923
Dy	10,65	10,0	0,908
Ho	10,61	10,0	0,894

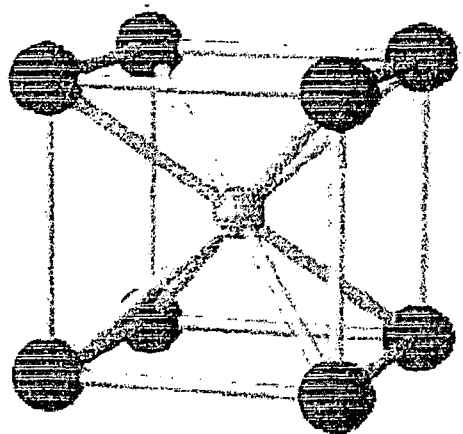
TABLELA 3 - Propriedades magneticas dos metais terras raras

No presente trabalho estudamos os compostos intermetálicos RX (R = Dy, Gd, Ho, Nd e Tb e X = Ag é um metal de transição não magnético), que são ótimas ferramentas de estudo do magnetismo da banda de condução f. Esses compostos cristalizam numa mesma estrutura cristalina, possibilitando o estudo do magnetismo da banda f em várias condições dependendo da terra rara (magnética ou não magnética).

Os compostos intermetálicos RX possuem estruturas cristalográficas cúbicas de corpo centrado (BCC, sigla em inglês) cP2 do tipo CsCl, pertencentes ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$, mostrada na FIG. 2.

Onde: Cs  Cl 

FIGURA 2 - Estrutura do CsCl



Os compostos intermetálicos do tipo RX apresentam propriedades magnéticas interessantes (Chao, 1971; Walline, 1964; Sekizawa, 1966 e Burzo, 1972). Estes compostos tem ordenamento antiferromagnético (no caso de NdAg ordenamento ferromagnético) abaixo de T_N (Kober, 1981 e Yagasaki, 1978), e não apresentam momento de quadrupolo e efeito de campo cristalino presente em outros compostos. O comportamento magnético é determinado pela camada 4f parcialmente cheia, onde momentos localizados interagem por meio de troca indireta (RKKY). Esta interação é mediada por elétrons de condução ($5d6s^2$), onde os elétrons 5d têm um papel importante nesse processo de interação magnética. O grande excesso de momento magnético efetivo relativo ao momento do íon livre, observado em muitos compostos intermetálicos RX, parece estar relacionado principalmente com elétrons 5d polarizados.

No caso de RAg temos a possibilidade de hibridização dos estados 4f de R e 4d da Ag. Embora a distância espacial entre os elétrons 4f do caroço e dos elétrons localizados 4d da Ag pareça muito grande para o aparecimento deste efeito, esse efeito afeta o momento de spin da camada 4f (Szade et. al. 1999).

Deste modo, medidas sistemáticas de Campo Hiperfino Magnético (CHM) em sistemas RX seriam de grande importância. Ao se variarem os elementos R e X e suas estequiometrias, o efeito em importantes parâmetros como densidade de elétrons de condução na interação de troca pode se tornar visível e ajudar a distinguir entre as interações de longo alcance s-f e as mais localizadas d-d (Olzon-Dionysio et al., 1992).

Na tabela 4 são mostradas as características dos compostos estudados.

TABELA 4 - Dados dos compostos estudados

Composto	T_N (K) ^b	Parâmetro de rede (Å) ^a	μ_{ef} (μ_B) ^b	Nº elétrons 4f ^c
NdAg	22*	3,714	3,64	4
GdAg	132	3,647	8,57	7
TbAg	106	3,625	9,40	9
DyAg	56	3,608	10,58	10
HoAg	32	3,592	9,93	11

^a (Chao, 1963), ^b (Walline, 1964), ^c (Arbilla, 1996), *Temperatura de Curie (T_C)

As técnicas de medidas de interações hiperfinas, em especial a técnica de correlação angular perturbada, são muito adequadas para o estudo do magnetismo em compostos de terras raras, devido ao seu caráter local de investigação, pois medem diretamente o campo hiperfino magnético (CHM) num determinado sítio do material. O CHM pode "sentir" tanto interações de longo alcance tipo RKKY, mediada por elétrons de condução quanto as contribuições orbitais devidas aos elétrons de valência do íon. A técnica de correlação angular perturbada pode também fornecer informações sobre a direção dos momentos magnéticos nestes compostos.

Os compostos intermetálicos RX com estrutura CsCl apresentam estrutura magnética do tipo antiferromagnética $(\pi, \pi, 0)$ e X é monovalente. O comportamento antiferromagnético nestes compostos pode ser complexo devido às interações dos vários parâmetros, como a possibilidade de haver vetores magnéticos incomensuráveis, interações quadrupolares, splitting de campo cristalino e efeito de flutuação de spin próximo ao ponto de Néel. Em TbAg vamos ter transições do tipo para-antiferromagnética de primeira ordem e de segunda ordem em DyAg, neste caso com duas transições de primeira ordem a baixa temperatura. No caso do NdAg temos ordenamento ferromagnético.

Existem alguns estudos dos compostos do tipo RAg, que, devido ao seu comportamento magnético e por constituírem sistemas de estruturas bastante simples despertam interesse até hoje. Walline e Wallace (1964) estudaram estes compostos através de medidas de magnetização e susceptibilidade magnética em função da temperatura e obtiveram os valores das temperaturas de magnetização de dez dos quatorze elementos da série dos Lantanídeos. Sekizawa e Yasukochi (1966) estudaram os compostos GdAg, GdCu, GdIn, $GdAg_{1-x}In_x$, $GdAg_{1-y}Au_y$, usando também medidas de magnetização para determinação de tipo de ordenamento magnético e a relação com o número de elétrons de condução, e observaram uma mudança no ordenamento dos spins de antiferromagnético para ferromagnético em $GdAg_{0,8}In_{0,2}$ e de ferromagnético para antiferromagnético em $GdAg_{0,2}In_{0,8}$, sendo que os compostos Gd(Cu,Ag,Au) apresentaram comportamento antiferromagnético, fato este que ocorre devido à mudança do número de elétrons de condução. Burzo et al. (1972) fizeram medidas de susceptibilidade magnética através da técnica de Electron Spin Resonance (ESR) para os compostos GdCu e GdAg, e os resultados obtidos confirmaram resultados anteriores.

Aksel'rod et al. (1986) realizaram medidas de interações hiperfinas por meio do uso da técnica de Correlação Angular Perturbada Diferencial no Tempo (CAP) nos compostos de GdAg, usando o ^{111}Cd como ponta de prova; eles não observaram interações, o que foi atribuído ao fato de a ponta de prova estar localizada no sítio da Ag. Neste sítio, o gradiente de campo elétrico deve ser nulo devido à simetria do sítio e pela mesma razão não há campo hiperfino magnético.

Sinharoy et al. (1995) estudaram a estrutura eletrônica do composto NdAg, por meio de cálculos pelo método linear muffin-tin orbital (LMTO), chegando à conclusão de que o momento magnético no estado fundamental do NdAg é essencialmente devido aos elétrons f.

Chattopadhyay et al. (1996) fizeram estudos da transição de fase em GdAg por intermédio da técnica de difração de nêutrons, obtendo o valor do momento magnético para o Gd ($7,6\mu_B$) que é maior do que o Gd^{3+} ($7,0\mu_B$). Este aumento foi atribuído à polarização do momento magnético dos elétrons de condução. Neste trabalho, também foi feita uma análise do comportamento da curva de magnetização próxima da temperatura crítica por meio do ajuste da curva experimental ao modelo $B = B(0)(1 - T/T_N)^\beta$, sendo que o resultado fornece um valor para $\beta = 0,33$ e um valor mais preciso para a temperatura de Néel ($T_N = 132,74 \pm 0,08$).

Szade e Neumann (1999) estudaram a estrutura eletrônica de compostos de Gd intermetálicos usando a técnica de espectroscopia de raios-X fotoeletrônico (XPS), e obtiveram resultados de momentos magnéticos efetivos bastante precisos.

A técnica de correlação angular gama-gama perturbada (CAP) tem sido utilizada para a investigação de campos hiperfinos magnéticos em compostos intermetálicos binários onde um dos elementos é uma terra rara. Müller et al. (2001), por exemplo, investigaram o campo hiperfino magnético em função da temperatura em sistemas GdNi_2 e SmNi_2 com auxílio da técnica CAP usando o ^{111}Cd como ponta de prova e observaram uma forte interação quadrupolar elétrica na fase paramagnética a $T \leq 300$ K, mesmo a ponta de prova estando no sítio da terra rara, fato este devido à instabilidade estrutural do sistema RNi_2 ($R = \text{Gd}$ e Sm). Neste trabalho, foi encontrada uma relação linear dos valores do campo hiperfino magnético com a temperatura de transição, T_c , dada por $B_{\text{hf}}/T_c = 0,116(4)$ T/K. De acordo com a teoria RKKY de acoplamento indireto $4f-4f$, a razão entre a polarização de spin dos elétrons de condução (CEP) ou B_{hf} e a temperatura de ordenamento B_{hf}/T_c deve seguir uma proporcionalidade com $[J_{\text{sf}}(g-1)(J+1)]^{-1}$, onde J_{sf} é a constante de acoplamento s-f, g o fator de

Landé e J o momento angular total. A relação linear encontrada entre B_{hf} e T_C implica que a constante de acoplamento J_{sf} tem um mesmo valor para o Gd e os compostos $GdAl_2$ e $GdNi_2$, usados para comparação. Neste caso o núcleo de prova, ^{111}Cd , é um núcleo de camada fechada e o campo hiperfino magnético é proporcional à polarização de spin dos elétrons de condução. Müller et al. (2002) fizeram um estudo sistemático do comportamento do campo hiperfino magnético em função da temperatura em sistemas RCo_2 ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, R$ pesadas e Sm, Nd, Pr, R leves) por meio do uso da técnica CAP usando o ^{181}Ta como ponta de prova e observaram que há um aumento do B_{hf} com o número atômico para os compostos com R pesadas e a variação do B_{hf} com o número atômico para as R leves é duas vezes maior que nas R pesadas, o qual ocorre devido provavelmente à forte interação d-f relacionada à grande extensão radial da função de onda 4f das R leves.

As técnicas microscópicas como as que utilizam interações hiperfinas são ótimas ferramentas para estudar compostos RAg com o objetivo de investigar o comportamento local do magnetismo devido a elétrons 4f e entender a sua origem. Em geral estes compostos possuem simetria cúbica, o que diminui o efeito da interação de quadrupolo elétrico sobre o campo hiperfino magnético em um determinado sítio cristalino do composto. Outro aspecto é que tais compostos permitem a troca de um dos elementos, o que possibilita um estudo sistemático do efeito da quantidade de elétrons no magnetismo local.

2 NOÇÕES DE INTERAÇÕES HIPERFINAS

Entende-se por interações hiperfinas aquelas interações entre os campos externos ao núcleo e momentos multipolares do núcleo.

No caso do átomo livre temos, interação fina (elétrons) que é a interação spin-órbita (l - s) e a interação hiperfina (elétrons + núcleo) que é a interação do momento angular (e) e spin do núcleo (I), o efeito da interação hiperfina se dá entre os momentos nucleares (quadrupolo elétrico e dipolo magnético) com o gradiente de campo elétrico no primeiro caso e campo hiperfino magnético, no segundo. Existe desdobramento dos níveis de energia do núcleo, que, só no caso magnético, é de $2I + 1$ sub-níveis.

2.1 Spin e Momentos Nucleares

O momento angular total do núcleo (I) é a soma de todos os momentos nucleares, isto é, (orbital, l_k , e de spin, s_k), de cada nucleon. Cada nucleon tem um $j = l + s$ e a soma dos j de cada núcleo é que dá o momento angular total do núcleo I . Para o núcleo usamos a notação (I). O vetor I pode ser escrito como (Oliveira, 2000):

$$I = \sum_{k=1}^i (l_k + s_k) = \sum_{k=1}^i j_k \quad (1)$$

Este modo de somar momentos angulares do núcleo é chamado de acoplamento (j - j), é indicado quando o núcleo não tem caráter coletivo, e cada núcleo é tratado independentemente. Existe outro procedimento para encontrar o momento angular total do núcleo:

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^A \mathbf{l}_i \quad ; \quad \mathbf{S} = \sum_{i=1}^A \mathbf{s}_i \quad ; \quad \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (2)$$

é o chamado acoplamento spin-órbita (L-S).

onde: A é o número de massa do núcleo. Verifica-se que I será inteiro sempre que A for par e semi-inteiro quando A for impar.

Então;

$$I = (I + 1)\hbar^2 \quad (3)$$

projetando na direção z, temos;

$$I_z = m_I \hbar \quad (4)$$

onde: $m_I = -I, \dots, I$; substituindo os valores de I, temos o número de componentes (2I+1).

Existem algumas regras que determinam o spin do estado fundamental do núcleo.

1) Todo núcleo Z (nº de prótons) par e N (nº de nêutrons) par possui spin I = 0. Esta propriedade decorre da tendência dos nucleons se acoplarem aos pares em um estado com spin zero.

2) O spin de núcleos com A impar é quase sempre determinado pelo spin do nucleon desemparelhado, pois os outros A - 1 acoplam-se de acordo com a regra acima.

3) Em núcleos com Z e N ímpares o spin é determinado pela soma dos spins totais do próton e do nêutron desemparelhado: $\mathbf{j}_p + \mathbf{j}_n$.

Distribuições de cargas (momentos elétricos) e correntes (momentos magnéticos) geram momentos multipolares, que interagem com campos eletromagnéticos, quer gerados dentro da matéria ou aplicados externamente. Esta interação é conhecida como interação hiperfina.

A ordem multipolar é dada por: 2^L , distribuições mais simples geram ordens multipolares mais baixas. O núcleo tem distribuição esférica ou elipsoidal de cargas com uma seqüência alternada de momentos multipolares (momentos magnéticos ímpares e elétricos pares), esta restrição vem da simetria (paridade) do núcleo.

A paridade dos momentos multipolares segue as seguintes regras:

- 1) Momentos elétricos: $\pi = (-1)^L$, notação E_L .
- 2) Momentos magnéticos: $\pi = (-1)^{L+1}$, notação M_L .

As ordens multipolares determinam as ordens das transições eletromagnéticas entre os estados excitados do núcleo.

Podemos obter os momentos nucleares considerando os potenciais gerados pelas distribuições de cargas e correntes em um núcleo qualquer. Se a distribuição de carga de um núcleo for $\rho(\mathbf{r}')$, o potencial eletrostático gerado em um ponto \mathbf{r} do espaço será:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d^3 r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5)$$

Para a obtenção do gradiente de campo elétrico (GCE), podemos usar a distribuição de cargas nuclear $\rho(\mathbf{r})$ num potencial externo $\varphi(\mathbf{r})$. A energia de interação desta distribuição de cargas neste potencial será dada, classicamente por:

$$E_{ele} = \int \rho(\vec{r}) \cdot \varphi(\vec{r}) d^3 r \quad (6)$$

com

$$\int \rho(\vec{r}) d^3 r = Ze \quad (7)$$

a carga nuclear.

Expandindo-se o potencial elétrico em série de Taylor ao redor de $r = 0$, temos:

$$E_{\text{elet}} = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (8)$$

Com o termo $E^{(0)}$, dado por $E^{(0)} = \varphi_0 \int \rho(\vec{r}) d^3 r$, representa a energia de Coulomb do núcleo representado por uma carga pontual Ze , é igual para qualquer isótopo $E^{(0)}$, e só haverá contribuição para a energia total da rede cristalina, não havendo assim contribuição para a interação hiperfina.

$$\text{Para } E^{(1)}, \text{ temos: } E^{(1)} = \sum_{n=1}^3 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_n} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) x_n d^3 r, \text{ representando a interação}$$

dipolar elétrica entre um campo elétrico $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$ em $r = 0$ e o momento de dipolo elétrico da distribuição de cargas. O valor quadrático médio do momento de dipolo elétrico nuclear é zero, devido aos estados nucleares terem paridade definida, logo, $E^{(1)} = 0$.

$$\text{Finalmente, temos: } E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{n,m} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_n \partial x_m} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) x_n x_m d^3 r, \text{ que é dado em função}$$

da matriz simétrica 3x3:

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_n \partial x_m} \right) = \varphi_{nm} \quad (9)$$

diagonalizada por uma rotação apropriada do sistema de coordenadas, resultando:

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_n \varphi_{nn} \int \rho(\vec{r}) x_n^2 d^3 r + \frac{1}{6} \sum_n \varphi_{nn} \int \rho(\vec{r}) \left(x_n^2 + \frac{r^2}{3} \right) d^3 r \quad (10)$$

em que foi usada a relação $r^2 = \sum_i x_i^2$

O primeiro termo da equação (8) é chamado de termo de Monopolo, representa uma interação de monopolo elétrico o qual descreve a interação do núcleo (não pontual), com densidade eletrônica na posição $r = 0$. Esse termo dá origem a um deslocamento nos níveis de energia do núcleo (interação Coulombiana), mas não causa um desdobramento (splitting) dos níveis de energia. Esse termo, na física atômica, é o responsável pelo efeito de deslocamento isotópico, que dá origem às linhas espectrais diferentes para isótopos de raios nucleares distintos e na espectroscopia Mössbauer pelo deslocamento isomérico.

O segundo termo da equação é chamado de Interação Quadrupolar Elétrica e pode ser escrito como:

$$E_Q = \frac{e}{6} \sum_n \varphi_{nm} Q_{nm} \quad (11)$$

com

$$Q_{nm} = \frac{1}{e} \int \rho(\vec{r}) (3x_n^2 - r^2) d^3 r \quad (12)$$

é o momento de Quadrupolo Elétrico.

Definindo o termo φ_{nm} da equação (11) como:

$$\varphi_{nm} = V_{nm} + \frac{1}{3} (\Delta \varphi) \quad (13)$$

onde: V_{nm} é uma matriz de traço nulo, e substituindo na equação (11), o termo $\frac{1}{3} (\Delta \varphi)$ não contribui para E_Q , porque $\sum Q_{nm} = 0$.

Então, a equação (11) torna-se:

$$E_Q = \frac{e}{6} \sum V_{nm} Q_{nm} \quad (14)$$

onde o termo V_{nm} é o Gradiente de Campo Elétrico (GCE).

Apenas as cargas fora do sítio nuclear contribuem para V_{nm} . No caso de uma distribuição esférica e simetria de cargas temos que: $V_{XX} = V_{YY} = V_{ZZ}$ e como temos que obedecer a condição: $\sum V_{nm} = 0$, logo; $V_{nm} = 0$. Assim, não teremos contribuição para a energia E_Q .

Então, poderemos descrever o GCE por meio do dois parâmetros: V_{ZZ} ($q_{nm} = V_{nm}$), na equação (9) na direção principal escolhida e pelo parâmetro de assimetria η dado por:

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad (15)$$

o qual em sistemas axialmente simétricos ($V_{XX} = V_{YY}$), anula-se. Este parâmetro está relacionado com a simetria da distribuição de cargas ao redor do núcleo de prova.

A distribuição de correntes for $\mathbf{J}(\mathbf{r}')$, o potencial vetor em um ponto \mathbf{r} do espaço será:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}') d^3 r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (16)$$

Para o vetor \mathbf{A} , temos:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) \cong \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}}{r^3} \quad (17)$$

onde: $\boldsymbol{\mu}$ é o momento de dipolo magnético do núcleo.

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{1}{2} \int \mathbf{r}' \times \mathbf{J}(\mathbf{r}') d^3 r' \quad (18)$$

O momento magnético é diretamente proporcional ao spin do núcleo:

$$\boldsymbol{\mu} = g_n \mu_n \mathbf{I} \quad (19)$$

onde: g_n é o fator g nuclear e μ_n é o magnéton nuclear.

A razão giromagnética de um núcleo (γ_n) se relaciona com o fator g e o magnéton nuclear segundo a relação:

$$\gamma_n = \frac{g_n \mu_n}{\hbar} \quad (20)$$

Assim como g_n , o fator giromagnético (γ_n) é a "identidade" do isótopo.

2.2 Efeitos dos Íons livres

Vamos considerar um núcleo em um íon livre. Os elétrons das camadas incompletas produzirão um campo magnético \mathbf{B} no núcleo que interagirá com o seu momento magnético (μ), de acordo com:

$$H_m = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -g_n \mu_n \mathbf{I} \cdot \mathbf{B} \quad (21)$$

onde: \mathbf{B} está na direção de \mathbf{J} .

A energia de interação magnética (Karlsson, 1995):

$$E_{mag} = A \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} \quad (22)$$

para átomos livres (fator de Landé);

$$E_{mag} = A \cdot [F(F+1) \cdot I(I+1) \cdot J(J+1)] / 2 \quad (23)$$

onde: A é a constante hiperfina, $F = J + I$, F é o número quântico hiperfino e $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$.

Mesmo as camadas fechadas dos átomos possuem uma contribuição importante para o campo hiperfino do íon livre, chamada de polarização do caroço, que tem origem na interação de troca entre os elétrons destas camadas e os das camadas incompletas.

$$E_{mag} = -\gamma \hbar B_z M \quad (24)$$

Neste caso temos um desdobramento do nível de energia do núcleo (efeito Zeeman) mostrado na figura abaixo.

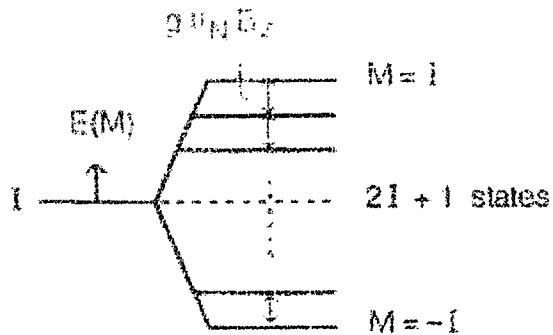


FIGURA 3 - Mostra o desdobramento do nível de energia do núcleo

O efeito Zeeman ocorre quando um átomo é submetido a um campo magnético externo, então ocorre a separação (desdobramento) dos níveis de energia.

A diferença de energia entre 2 sub-estados adjacentes, gera uma dependência temporal dos valores esperados das propriedades magnéticas.

$$\Delta E = -g\mu_N B_z \quad (25)$$

Assim, vamos ter uma precessão do spin nuclear, mostrada na figura abaixo.

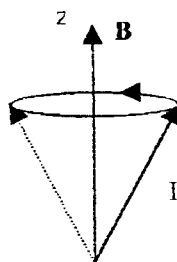


FIGURA 4 - Precessão do spin nuclear

Temos,

$$\Psi(t) = \Lambda(t)\Psi(0) \quad (26)$$

onde: $\Lambda(t) = \exp(-iHt/\hbar)$ é o operador evolução temporal e $H = -\gamma I_z B_z$ é o operador Hamiltoniano. Substituindo essa expressão na eq. 26, temos:

$$\Lambda(t) = \exp [-i(-\gamma I_z B_z)t/\hbar] = \exp [-i(-\gamma B_z t)I_z/\hbar] \quad (27)$$

$\Lambda(t)$ na eq. (27) tem a forma de um operador rotação em torno do eixo z e pode ser escrito como $\Lambda(t) = \exp (-i\alpha I_z/\hbar)$

Substituindo $\Lambda(t)$ na (26), temos um operador de rotação ao redor do eixo z.

$$\Psi(t) = \exp [-i\alpha I_z/\hbar]\Psi(0) \quad (28)$$

onde; $\alpha = -\gamma B_z t$ é o ângulo de rotação.

Logo, a frequência de Larmor é dada por:

$$\omega_L = -\frac{g\mu_N B_z}{\hbar} = -\frac{g\mu_N B_{HF}}{\hbar} \quad (29)$$

2.3 Contribuições para o Campo Hiperfino Magnético

Existem três contribuições para o campo hiperfino magnético, são elas: contribuição orbital, spin intrínseco (dipolar) e densidade de spin no núcleo (contato de Fermi).

A principal contribuição é a orbital que provém do momento orbital dos elétrons das camadas incompletas. A lei de Biot-Savart deduz o campo devido a uma carga movendo-se com uma velocidade numa órbita de raio r , descrita como:

$$\hbar \ell = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v} \quad (30)$$

onde: m é a massa do elétron, \mathbf{v} é a velocidade.

$$B_{hf}^L = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{-e\mathbf{r} \times \mathbf{v}}{r^3} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \frac{\vec{L}}{r^3} \quad (31)$$

onde: \mathbf{L} é o momento angular orbital, e $\langle r^3 \rangle = \langle \psi | r^3 | \psi \rangle$ é o valor esperado de r .

Outra contribuição é a dipolar (FIG. 5) (Karlsson, 1995), originada a partir do potencial vetor (\mathbf{A}) do momento de dipolo magnético (μ_S) associado ao spin s do elétron a uma distancia r do núcleo, dada por:

$$\mathbf{B}_{hf}^{sd} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2\mu_B}{\langle r^3 \rangle} \zeta \frac{L(L+1)(\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}) - 3(\mathbf{L} \cdot \mathbf{J})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})}{J(J+1)} \mathbf{J} \quad (32)$$

onde $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ é o momento total e ζ

$$\zeta = \frac{2l+1-4S}{S(2l-1)(2l+3)(2L-1)} \quad (33)$$

onde: l é o momento angular do elétron, L é o momento orbital e S é o momento de spin.

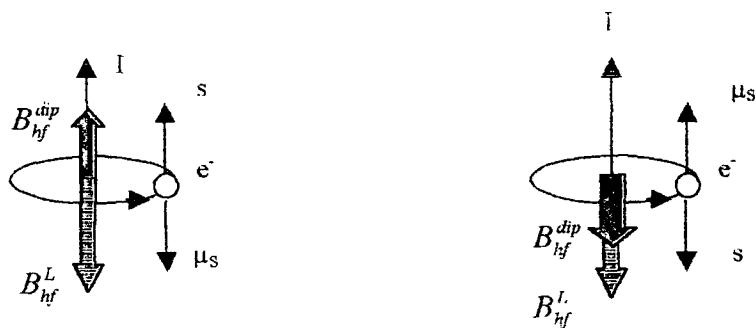


FIGURA 5 - Diagrama esquemático das contribuições orbital e dipolar para o campo hiperfino (\mathbf{B}_{hf}) com s e I paralelos e antiparalelos.

Temos mais uma contribuição do spin, essa é o campo de contato de Fermi (FIG.6) (Karlsson, 1995), que surge da densidade de spin no núcleo ($r=0$), elétrons s e $p_{1/2}$ relativísticos, é dada por:

$$\mathbf{B}_{hf}^{sc} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} 2\mu_B |\psi(0)|^2 \mathbf{s} \quad (34)$$

onde: s é o spin do elétron e $|\psi(0)|^2$ é a amplitude da função de onda no sítio do núcleo.

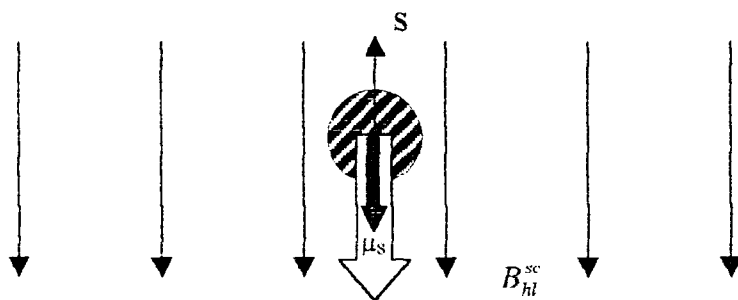


FIGURA 6 - Diagrama esquemático da origem do contato de Fermi.

Estas são as principais contribuições do campo hiperfino nos íons livres, e todas contribuições superpostas, darão um único campo, que é dado por (Guimarães et al., 1998):

$$\mathbf{B}_{hf} = \mathbf{B}_{hf}^L + \mathbf{B}_{hf}^{sd} + \mathbf{B}_{hf}^{sc} \quad (35)$$

2.4 Campos Hiperfinos nos Sólidos

Em um sólido não vamos tratar mais um íon, e sim vários (da ordem de 10^{23} íons por centímetro cúbico), isto vai gerar campos hiperfinos, e suas principais origens seguem abaixo:

- 1) **Momento Angular Orbital:** Para elementos de transição 3d (Fe, Mg, Ni, etc.) esta contribuição é pequena ($\sim 1T$), ocorre atenuação do momento angular orbital pelo campo cristalino. Devido ao acoplamento (L-S), ocorre um campo pequeno e residual; já para elementos terras raras (elétrons f) essa contribuição é dominante ($\sim 10^3T$), não ocorre atenuação do momento angular orbital devido à contração da camada f.
- 2) **Interação Dipolar:** Esta contribuição é devida à interação dipolar do spin eletrônico com o dipolo nuclear, e é pequena ($\sim 1T$) e se a estrutura cristalina for cúbica ela se anula.
- 3) **Contato de Fermi:** Essa contribuição é a interação entre o momento de dipolo magnético nuclear e a densidade de magnetização do núcleo atômico, havendo contribuições dos elétrons s e p relativísticos. Esta contribuição é dividida em:

3.a) Polarização do caroço: Isto ocorre devido à polarização dos elétrons s do caroço (camadas internas) pelos elétrons d do mesmo átomo.

3.b) Interação RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida): Elétrons de condução s, contribui para o campo hiperfino em impurezas magnéticas e não magnéticas.

Neste capítulo foi dada uma atenção maior as interações hiperfinas magnéticas, pois o objetivo deste trabalho é o estudo das interações hiperfinas em compostos do tipo CsCl, os quais apresentam apenas contribuições magnéticas, devido a sua simetria cúbica.

3 CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA

O fato de existir uma correlação angular entre as direções de propagação das radiações emitidas por núcleos radioativos já é bastante conhecido em Espectroscopia Nuclear. Isso ocorre devido à existência do princípio de conservação do momento angular e da paridade do núcleo.

O fenômeno de correlação angular foi observado pela primeira vez por Dunworth em 1940 e desde então este método tem sido utilizado em medidas nucleares. Neste mesmo ano, Hamilton descreveu a teoria de correlação angular gama usando o modelo de Perturbações. Goertzel ampliou a teoria sugerindo a presença de perturbações extranucleares.

Em 1947, Brady e Deutsch fizeram a primeira observação experimental de correlação entre raios gama. Em 1951, Frauenfelder et al. fizeram a primeira observação experimental utilizando a técnica de Correlação Angular Perturbada.

Hoje a teoria de correlação angular está bem desenvolvida, despertando interesse em várias áreas do conhecimento como na ciência dos materiais, física do estado sólido, química e biologia.

3.1 Correlação Angular Gama-Gama não Perturbada

O método de correlação angular consiste de que a correlação angular está baseada na lei de conservação do momento angular que estabelece um compromisso entre o spin nuclear e a direção de emissão do fóton gama no decaimento radioativo do núcleo. Num conjunto de núcleos (amostra) todos orientados ao acaso, os fótons por eles emitidos formam um padrão isotrópico de emissão. Para se obter uma anisotropia que permita observar uma direção preferencial de emissão, os núcleos iniciais devem estar com seus spins alinhados numa mesma direção. Este alinhamento é obtido num decaimento em cascata, simplesmente fixando-se uma direção de observação do primeiro gama da cascata. Para observarmos anisotropia no sistema teremos que ter um conjunto de núcleos orientados numa mesma direção. Uma maneira de se obter essa situação é medir a baixas temperaturas ou aplicando um campo magnético intenso ou gradiente de campo elétrico, causando um alinhamento dos núcleos.

Entretanto, o método de correlação angular obtém esse alinhamento observando o decaimento de uma cascata gama (γ_1 - γ_2), onde a observação do fóton γ_1 em uma direção fixa k_1 seleciona um conjunto de núcleos com eixo dos spins nucleares na mesma direção. Assim, o fóton γ_2 emitido numa direção k_2 por esse conjunto de núcleos vai apresentar uma correlação angular em relação à direção do fóton γ_1 .

Na FIG. 7 é mostrado um diagrama esquemático do decaimento de uma cascata gama. Onde: I é spin, E é a energia, L a multipolaridade da transição, π é a paridade e τ vida média.

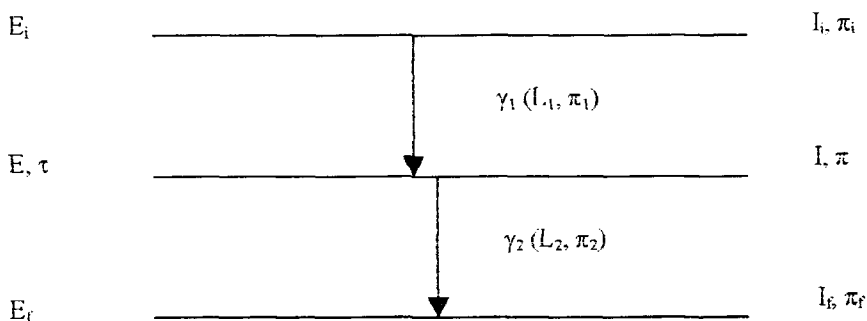


FIGURA 7 - Diagrama esquemático de decaimento de uma cascata gama

A técnica de correlação angular consiste em: consideremos a cascata acima, emitindo os fótons γ_1 - γ_2 . O primeiro fóton é detectado pelo detector 1 e o segundo fóton pelo detector 2, separados por um ângulo θ entre eles, registrado o fóton é feita uma contagem das coincidências mediante eletrônica apropriada. Variando a posição do detector 2 podemos fazer uma varredura das contagens em função do ângulo θ entre o detectores, podendo ser obtida a função correlação angular (Schatz et al., 1995).

A FIG. 8 mostra um esquema experimental simplificado de correlação angular utilizado para aquisição de dados.

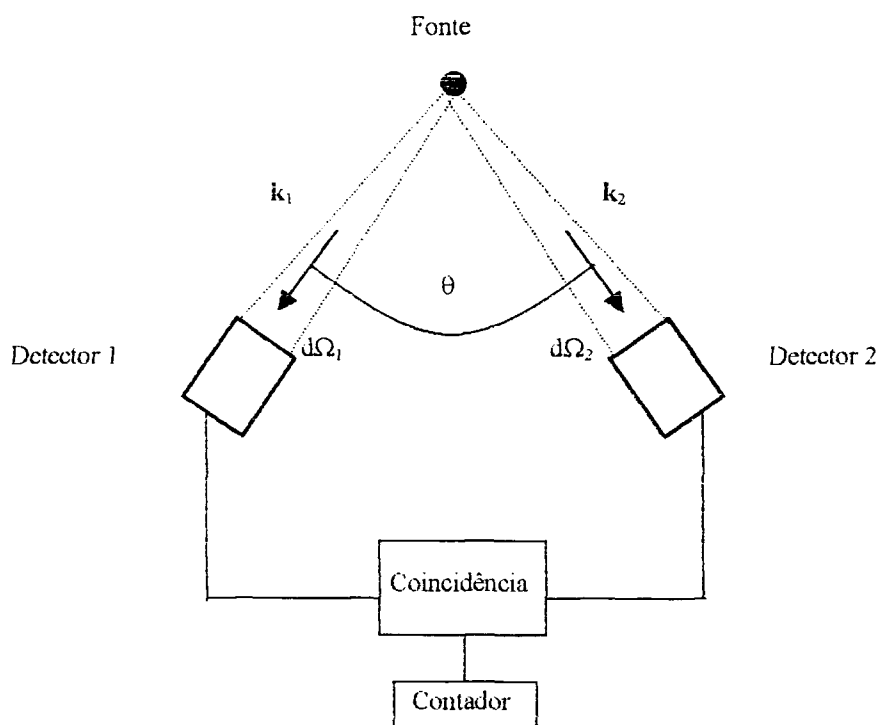


FIGURA 8 - Diagrama esquemático de medidas de correlação angular

Com a aquisição dos fótons γ_1 - γ_2 de um mesmo núcleo, vamos ter uma função de probabilidade de se observar uma coincidência entre as detecções dos dois fótons segundo um ângulo θ entre as suas direções de emissão, num dado elemento de ângulo sólido $d\Omega$. Esta função pode ser escrita na seguinte forma.

$$W(\theta) = \sum_k A_{kk} P_k(\cos\theta) \quad (36)$$

onde, $W(\theta)$ é o número de coincidências entre γ_1 e γ_2 , $P_k(\cos\theta)$ é o polinômio de Legendre, A_{kk} é o coeficiente de correlação [\leq mínimo entre $(2I, 2L_1, 2L_2)$], definido por:

$$A_{kk} = A_k(\gamma_1) A_k(\gamma_2) \quad (37)$$

Os termos $A_k(\gamma_1)$ e $A_k(\gamma_2)$ dependem dos spins e das multipolaridades.

A função correlação angular em muitos casos pode ser simplificada mediante os parâmetros A_{22} e A_{44} , normalizado em relação a A_{00} , assim:

$$W(\theta) = 1 + A_{22}P_2(\cos\theta) + A_{44}P_4(\cos\theta) \quad (38)$$

Por meio da correlação angular podemos determinar parâmetros nucleares importantes como: spins e ordens multipolares.

3.2 Correlação Angular Perturbada

A correlação angular de uma cascata gama $I_i \rightarrow I \rightarrow I_f$ é, em geral, alterada quando o núcleo no nível intermediário I é sujeito a torques, devido à interação do momento de dipolo magnético (μ) com um campo magnético extranuclear (B), ou momento de quadrupolo elétrico (Q) com gradiente de campo elétrico $\partial^2 V / \partial z^2$. Do ponto de vista semiclassico, estas interações produzem uma precessão do núcleo em torno do eixo de simetria. A mudança da orientação nuclear implica numa correlação angular alterada. Estas interações são estáticas, entretanto, existem também interações dependentes do tempo que ocasionam uma mudança na função correlação (Karlsson et al. 1964).

Para perturbações estáticas, a magnitude pode ser descrita pela frequência de precessão ω . Para interações magnéticas, ω é chamada frequência de Larmor ω_L , que é proporcional a μ e B .

A perturbação na correlação angular da cascata gama depende principalmente da magnitude e da duração da interação e do tempo da vida média (τ) do estado intermediário.

A função correlação angular perturbada pode ser escrita da seguinte forma:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, 0) = \sum_{m_i, m_a, m_b} \sum_{m_a', m_b', m_f} \langle m_f | H_2 | m_b \rangle \langle m_a | H_1 | m_i \rangle \delta_{m_a m_b} \times \langle m_f | H_2 | m_b' \rangle^* \langle m_b' | H_1 | m_i \rangle^* \delta_{m_a' m_b'} \quad (39)$$

onde: H_1 e H_2 representam a interação entre os núcleos e a radiação.

Supondo, agora, interação dos núcleos no seu estado intermediário I com algum campo extranuclear. Esta interação é descrita pela Hamiltoniana K , onde o tempo decorrido entre a emissão do fóton γ_1 e γ_2 é suficientemente longo para causar uma mudança na população dos sub-estados do estado intermediário orientado que estão sob a influência do campo extranuclear. Esta mudança pode ser descrita pelo operador $\Lambda(t)$ que descreve a evolução temporal do vetor de estado $|m_a\rangle$.

O vetor de estado $\Lambda(t)|m_a\rangle$ pode ser expresso como:

$$\Lambda(t)|m_a\rangle = \sum_{m_b} \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle | m_b \rangle \quad (40)$$

Este operador evolução satisfaz a equação de Schrödinger:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Lambda(t) = -\frac{i}{\hbar} K \cdot \Lambda(t) \quad (41)$$

Se K não depende do tempo t (interação estática) e solução desta equação é simples:

$$\Lambda(t) = \exp [-(i/\hbar)Kt] \quad (42)$$

Por outro lado, para interações dependentes do tempo, a solução da equação (41) pode ser escrita como:

$$\Lambda(t) = \exp \left[-(i/\hbar) \int_0^t K(t') dt' \right] \quad (43)$$

Sendo assim, a correlação angular perturbada pode ser descrita na forma:

$$\begin{aligned} W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = & \sum_{m_f, m_i} \sum_{m_a, m_b} \sum_{m_a', m_b'} \langle m_f | H_2 | m_b \rangle \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m_a | H_1 | m_i \rangle \\ & \times \langle m_f | H_2 | m_b' \rangle^* \langle m_b | \Lambda(t) | m_a' \rangle^* \langle m_a' | H_1 | m_i \rangle^* \end{aligned} \quad (44)$$

Substituindo o elemento de matriz $\langle m' | H_i | m \rangle$ para a emissão da i ésima radiação nuclear pelas suas expressões usuais encontradas em (Biedenharn e Rose, 1953) e (Devons e Goldfarb, 1957) e abrindo as somatórias em m_i e m_j , restringindo somente para a direção de correlação, podemos obter a expressão para a correlação angular γ - γ perturbada diferencial no tempo:

$$W(k_1, k_2, t) = \sum_{k_1 k_2 N_1 N_2} A_{k_1}(\gamma_1) A_{k_2}(\gamma_2) G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) [(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)]^{-\frac{1}{2}} \times Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \varphi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \varphi_2) \quad (45)$$

Os argumentos θ e φ dos harmônicos esféricos são referentes à direção de observação da radiação em relação ao eixo de quantização z escolhido arbitrariamente (FIG.9), onde $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$ é o fator perturbação. A influência da perturbação extranuclear é completamente descrita pelo fator perturbação, definido como:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{2I + m_a + m_b} [(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m_a' & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m_b' & -m_b & N_2 \end{pmatrix} \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m_b' | \Lambda(t) | m_a' \rangle^* \quad (46)$$

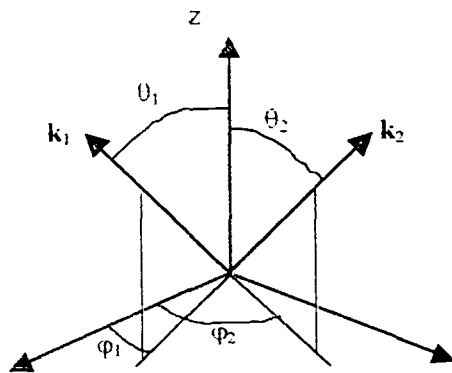


FIGURA 9 - Coordenadas angulares das direções de propagação k_1 e k_2

Para o caso perturbado a função correlação angular perturbada será descrita como:

$$W(\theta, t) = \sum_k G_{kk}(t) A_{kk} P_k(\cos\theta) \quad (47)$$

3.3 Interação Magnética Estática

Tem-se um campo magnético (\mathbf{B}) agindo sobre uma amostra radioativa, isso vai ocasionar uma precessão no spin nuclear em torno de sua direção de \mathbf{B} com uma frequência ω_L . Para ser possível medir essa frequência o tempo de permanência do núcleo no estado intermediário deve ser longo (da ordem 10^{-9} segundos).

A hamiltoniana que descreve a interação do momento de dipolo magnético nuclear (μ) com um campo magnético \mathbf{B} na direção do eixo z é dado por:

$$K_B = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu_z B \quad (48)$$

onde: $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{I}$ é o operador momento de dipolo magnético.

Os elementos de matriz K na representação m são:

$$\langle \text{Im} | K | \text{Im} \rangle = -B \langle \text{Im} | \mu_z | \text{Im} \rangle \quad (49)$$

onde: $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{I}_z$, a matriz interação é diagonal e os elementos da matriz são dados por:

$$E_m = \langle \text{Im} | K | \text{Im} \rangle = -B (-1)^{I-m} \begin{pmatrix} I & 1 & I \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} (I \| \mu_z \| I) = -B \frac{m}{[(2I-1)(I+1)I]^{\frac{1}{2}}} (I \| \mu_z \| I) \quad (50)$$

Com a definição convencional de momento magnético:

$$\mu = (I \| \mu \| I) = \frac{I}{[(2I+1)(I+1)I]^{\frac{1}{2}}} (I \| \mu \| I) \quad (51)$$

as energias dos autovalores são dadas pela expressão:

$$E_m = -B \mu (m/I) \quad (52)$$

Introduzindo a frequência ω_L , chamada de frequência de Larmor, temos:

$$\omega_L = \frac{E_{m+1} - E_m}{\hbar} = -\frac{B \mu}{\hbar I} = -\frac{g \mu_N B_{HF}}{\hbar} \quad (53)$$

onde: g é o fator g (giromagnético) do estado intermediário e μ_N é o magneton nuclear ($\mu_N = 5,05 \times 10^{-27} \text{ A.m}^2$ (J/tesla) ou $5,05 \times 10^{-24} \text{ erg/Gauss}$). Por meio da equação da frequência de Larmor podemos determinar o valor do Campo Hiperfino Magnético (CHM).

O fator perturbação $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$ da equação (47) pode ser escrito da seguinte forma:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = [(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)]^{\frac{1}{2}} \exp(-iN\omega_B t) \sum_m \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ -m & m' & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ -m & m' & N \end{pmatrix} \quad (54)$$

Escrevendo $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$ de uma forma mais conveniente, temos:

$$G_{kk} = \frac{1}{2k+1} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^k \cos N\omega_L t \right] \quad (55)$$

A direção do campo magnético \mathbf{B} é perpendicular ao plano dos detectores (FIG.10). Assim, a correlação angular depende somente do ângulo entre as direções de propagação do fóton: $\theta = \varphi_1 - \varphi_2$;

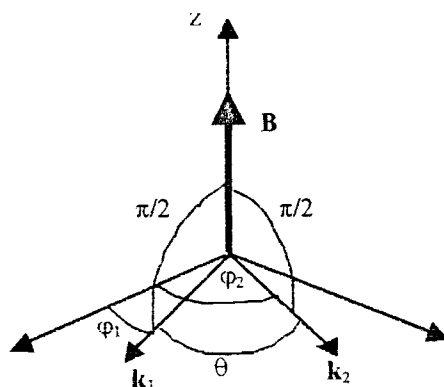


FIGURA 10 - Coordenadas angulares das direções de propagação \mathbf{k}_1 e \mathbf{k}_2 para o campo magnético transversal \mathbf{B}

$$W_{\perp}(\theta, t, B) = \sum_{N=-k \max}^{+k \max} B_N \exp[iN(\theta - \omega_L t)] \quad (56)$$

onde os coeficientes B_N são dados por:

$$B_N = \sum_{k=N}^{k \max} (-1)^N \frac{[V_k^N P_k^N(0)]^2}{2k+1} A_k(1) A_k(2) \quad (57)$$

Finalmente a função correlação angular perturbada pode ser escrita como:

$$W_{\perp}(\theta, B, t) = 1 + \sum_{N=2}^{k \max} b_N \cos[N(\theta - \omega_B t)] \quad (58)$$

Os coeficientes b_N são dados por:

$$b_N = 2B_N/B_0 \quad (N \neq 0) \quad (59)$$

Os coeficientes b_2 e b_4 são dados abaixo para o caso de $k_{\max} = 4$

$$b_2 = \frac{\frac{3}{4}A_{22} + \frac{5}{16}A_{44}}{1 + \frac{1}{4}A_{22} + \frac{9}{64}A_{44}} \quad (60)$$

$$b_4 = \frac{\frac{35}{64}A_{44}}{1 + \frac{1}{4}A_{22} + \frac{9}{64}A_{44}} \quad (61)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresentamos os materiais e os métodos utilizados para confecção e caracterização dos compostos estudados neste trabalho. A técnica de caracterização utilizada foi a correlação angular gama-gama perturbada e os compostos estudados são: DyAg, GdAg, HoAg, NdAg e TbAg.

4.1 Preparação das amostras

As ligas intermetálicas analisadas neste trabalho foram confeccionadas seguindo a sistemática: primeiramente os compostos foram pesados em quantidades estequiométricas para obtenção da fase desejada. Em seguida à pesagem, os compostos juntamente com o núcleo radioativo (ponta de prova) foram fundidos em forno de arco voltaico em atmosfera de argônio. Após a fusão as amostras receberam um tratamento térmico ("annealing"). O material utilizado como ponta de prova é a ^{140}Ce .

- O forno de arco voltaico

O forno utilizado na confecção das amostras é constituído de uma câmara circular de vidro Pirex removível, com a base de cobre e uma tampa na qual se encontra o eletrodo móvel de ponta de tungstênio presa a uma haste metálica. A haste metálica está ligada a uma tubulação d'água que tem a finalidade de resfriar o sistema no momento da fusão. A fixação da tampa é feita através de quatro parafusos presos a roscas de PVC localizados na base, permitindo um isolamento elétrico e a resistência às pressões de argônio utilizadas no forno. O forno pode criar correntes de até 150 A, e a tensão é aplicada à base e ao eletrodo. Os compostos são colocados num cadinho com capacidade de até 3 g localizado na base do forno.

O forno está ligado a uma bomba de vácuo e tem um sistema de registros que estão ligados a cilindros de hidrogênio e argônio, que podem ser utilizados na fusão da amostra.

- O forno de resistência

O forno utilizado para os tratamentos térmicos pode chegar a uma temperatura de até 1100 °C, possuindo abertura de cinco centímetros e controlador automático de temperatura.

- Sistema de alto vácuo

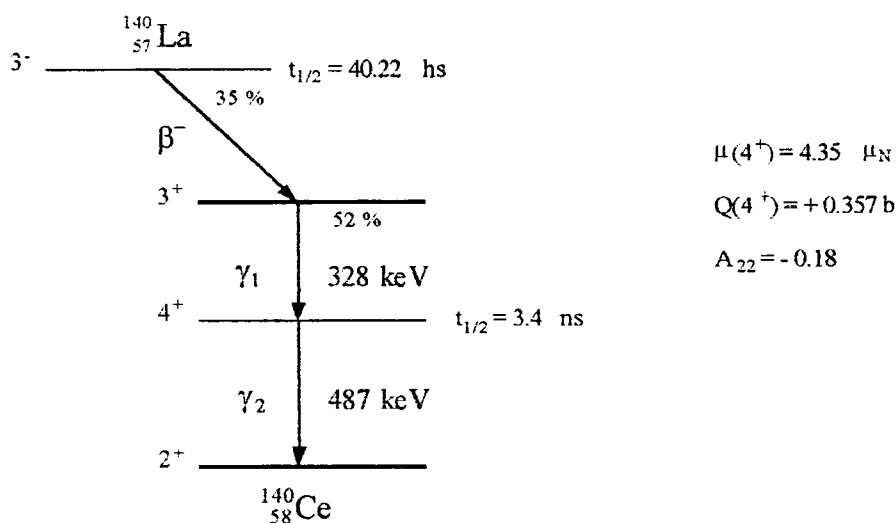
O sistema é constituído por um conjunto de duas bombas uma rotativa e outra difusora, e permite a evacuação dos tubos de sílica, utilizados nos tratamentos térmicos das amostras.

4.2 Núcleo Radioativo (Ponta de Prova)

O material utilizado como ponta de prova tem afinidade química com um dos elementos do composto, pois a ponta de prova vai substituir o material localizado no sítio que desejamos medir. Esta substituição é da ordem de 0,1% dos átomos do composto.

A ponta de prova foi colocada no forno de arco voltaico juntamente com o restante do material e foram fundidos em atmosfera de argônio.

O núcleo utilizado como ponta de prova é o ^{140}La , que é obtido a partir da irradiação do lantânio natural com nêutrons no reator. O núcleo ^{139}La com abundância isotópica de 99,9%, foi irradiado com nêutrons térmicos e por meio da reação (n,γ) forma o ^{140}La . Este núcleo tem meia-vida de 40 horas e decai por emissão β^- para os estados excitados do ^{140}Ce . A cascata de interesse para CAP (FIG. 13) é formada pelos fótons de 328 e 487 keV. A meia-vida do estado intermediário é de 3,4 ns e seu spin é $I = 4$.

FIGURA 13 - Cascata ^{140}La .

4.3 Confeção das Amostras

As ligas intermetálicas: DyAg, GdAg, HoAg, NdAg e TbAg foram preparadas com massa variando de 0,25–0,47g em proporções estequiométricas. Os compostos utilizados apresentam uma pureza maior que 99,9 %.

Os compostos foram pesados e levados ao forno de arco voltaico juntamente com a ponta de prova e fundidos em atmosfera de argônio. Após a fusão as amostras passaram por um tratamento térmico chamado de “annealing”, que é baseado no aquecimento da amostra a uma temperatura estabelecida durante um tempo determinado seguido de um resfriamento lento. O “annealing” tem como objetivo diminuir a tensão na rede cristalina. O tratamento térmico foi feito a vácuo em atmosfera de argônio.

Abaixo seguem as etapas dos procedimentos de confecção das amostras (todos os compostos utilizados são metálicos):

- **Ligas DyAg:**

Pesagem dos componentes em proporção estequiométrica, cerca de 0,35 g

Fusão dos compostos e ponta de prova em forno de arco voltaico, com perda de 0,48% de material.

- **Ligas GdAg:**

Pesagem dos componentes em proporção estequiométrica, cerca de 0,25 g

Fusão dos compostos e ponta de prova em forno de arco voltaico, com perda de 0,12% de material.

Tratamento térmico da liga após fusão, em forno de resistência em atmosfera de argônio, durante 24 horas a 700°C.

- **Ligas HoAg:**

Pesagem dos componentes em proporção estequiométrica, cerca de 0,45 g

Fusão dos compostos e ponta de prova em forno de arco voltaico, com perda de 0,14% de material.

Tratamento térmico da liga após fusão, em forno de resistência em atmosfera de argônio, durante 24 horas a 850°C.

- **Ligas NdAg:**

Pesagem dos componentes em proporção estequiométrica, cerca de 0,47 g

Fusão dos compostos e ponta de prova em forno de arco voltaico, com perda de 0,18% de material.

- **Ligas TbAg:**

Pesagem dos componentes em proporção estequiométrica, cerca de 0,36 g

Fusão dos compostos e ponta de prova em forno de arco voltaico, com perda de 0,42% de material.

4.4 Arranjo Experimental

As medidas de correlação angular perturbada foram feitas em espectrômetro (automático) de correlação angular gama-gama perturbada (CAP) do Laboratório de Interações Hiperfinas do IPEN. O espectrômetro utilizado tem o princípio de funcionamento baseado no sistema “slow-fast”.

O espectrômetro (CAP) é composto de quatro detectores cônicos de BaF_2 acoplados ópticamente a fotomultiplicadoras PHILIPS XP2020Q e colocados fixos sobre uma mesa circular de aço inox formando ângulos de 90° entre si e uma eletrônica modular associada. Os detectores estão dispostos simetricamente em relação ao suporte da amostra e cada um deles possui um mecanismo de ajuste fino da distância da fonte.

Nas fotomultiplicadoras existem duas saídas: o anodo, cuja saída fornece um sinal relativo ao tempo de chegada do fóton no detector (ramo de tempo – “fast”), e o dinodo que fornece um sinal (pulso proporcional) relativo à energia do fóton (ramo de energia – “slow”).

Os detectores estão ligados a uma eletrônica onde é realizada a contagem das coincidências entre os raios gama da cascata. Os pulsos eletrônicos gerados por cada detector na detecção das radiações gama emitidas pela amostra são tratados pela eletrônica de tal modo que para cada detector seleciona-se tanto a radiação proveniente da primeira transição da cascata (γ_1), chamada gama de “start” quanto a radiação proveniente da segunda transição da cascata (γ_2), chamada gama de “stop”. É feita uma coincidência “slow-fast” entre o ramo rápido e o ramo lento de cada “start” e “stop”. O sinal de cada detector é dividido em dois ramos, um para análise do tempo de chegada (fast) e o outro para análise da energia do fóton (slow). O sinal de slow entra no amplificador, em que é dividido em dois, e enviados para dois monocanais, no qual são feitas as discriminações dos pulsos dos fótons de start e stop. O sinal relativo ao tempo é enviado ao discriminador chamado de “Constant Fraction” (CFD). Os pulsos de saída do “Constant Fraction” são independentes das amplitudes dos pulsos de entrada no mesmo, sendo assim sofrem um atraso da ordem de $1 \mu\text{s}$, correspondente ao tempo necessário aos monocanais analisarem o sinal relativo à energia do fóton. Em seguida, os sinais dos monocanais e dos CFD são enviados à unidade de coincidências.

A combinação de cada par “start-stop” dá origem a um espectro de coincidências em tempo e, num total possível de 12 combinações, sendo oito correspondentes a um ângulo

de 90° entre os detectores e quatro a um ângulo de 180° . As combinações “start-stop” são feitas numa unidade de “routing” construída no IPEN que as verifica e ao mesmo tempo a um “Mixer”, que envia ao “Time to Pulse Height Converter” (TPHC) os sinais relativos aos pulsos de “start” e “stop”. O TPHC gera um pulso relativo a diferença em tempo das emissões dos fótons γ_1 e γ_2 , que é enviado a um módulo conversor de sinal analógico em digital (ADC). O “routing” e o ADC enviam cada espectro para ser armazenado numa determinada memória do multicanal instalado num microcomputador. O multicanal permite acumular simultaneamente 12 espectros de coincidências. O tempo de resolução do sistema é menor que 1 ns (FIG. 11; diagrama da eletrônica padrão nuclear ramos lento e rápido e FIG. 12; diagrama da eletrônica nuclear padrão).

PRINCÍPIO DA COINCIDÊNCIA E A ELETRÔNICA ASSOCIADA

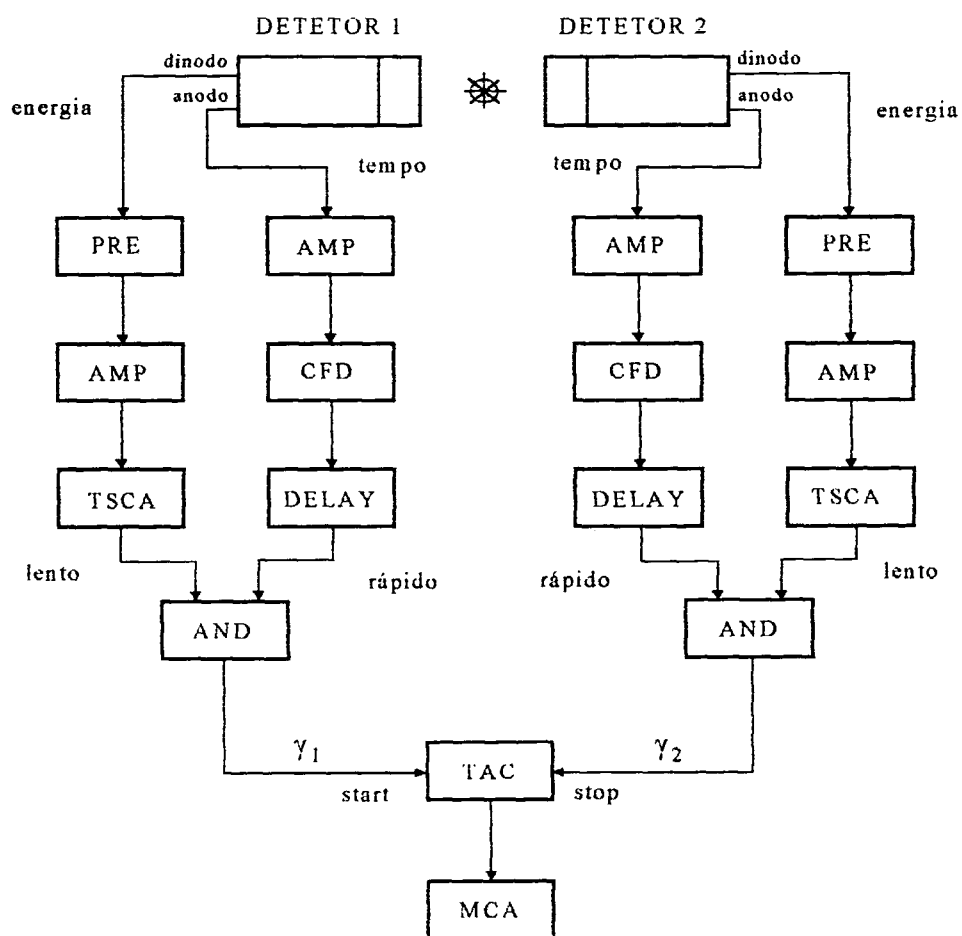


FIGURA 11 – Diagrama da eletrônica padrão nuclear ramos lento e rápido

DETECTORES BaF₂ E ELETRÔNICA ASSOCIADA

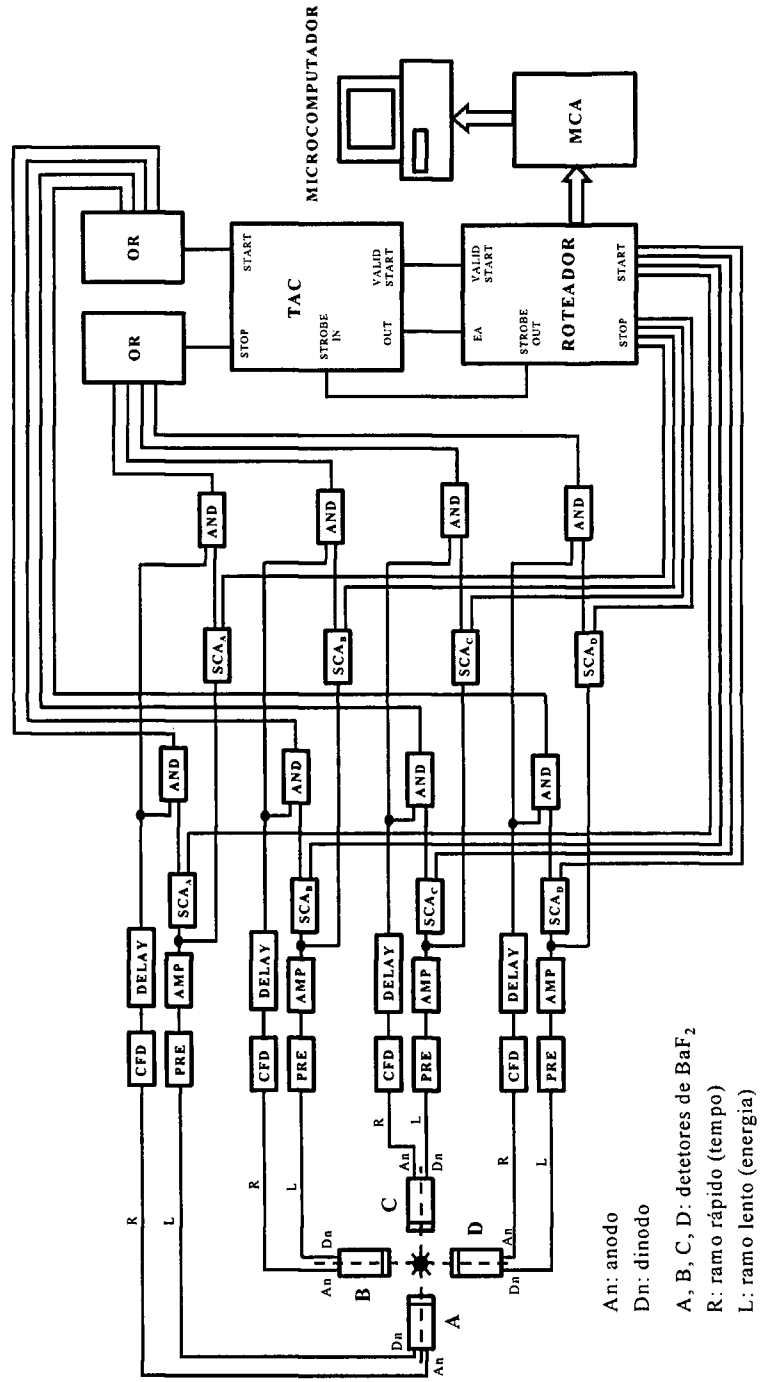


FIGURA 12 – Diagrama da eletrônica nuclear padrão

4.5 Sistema para Medidas a Baixa Temperatura

Para medidas a baixa temperatura utilizamos dois sistemas distintos. Um deles consiste em um criostato do tipo garrafa térmica com capacidade de armazenar um volume de aproximadamente três litros de Nitrogênio líquido. Neste sistema a amostra é colocada em um suporte preso na ponta de uma haste de madeira que é fixa na tampa da garrafa.

O outro sistema de refrigeração consiste em um circuito fechado a gás de hélio com um controlador de temperatura, da marca Janis (adquirido comercialmente), o qual pode atingir a temperatura desde cerca de 7 K até 400 K. Este sistema é um conjunto do tipo dedo frio ligado a uma bomba de vácuo e um compressor de hélio, que faz o gás operar em ciclos.

4.6 Caracterização das estruturas dos compostos por difração de raios-X

Todos os compostos estudados neste trabalho foram analisados por difração de raios-X para identificação das fases cristalinas formadas nas amostras. As medidas foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), que utiliza o tubo de raios-X de ferro com radiação de comprimento $\lambda = 1,9359 \text{ \AA}$. As amostras foram trituradas em pó fino com auxílio de uma lima. Os dados obtidos foram analisados pelo programa DBWS9807, o qual utiliza o método Rietveld de análise de difractogramas de raios-X.

O método Rietveld faz análises dos dados obtidos dos difractogramas a partir das informações cristalográficas da estrutura a ser ajustada, como grupo espacial, parâmetros de rede dos elementos do composto analisado.

Os resultados obtidos revelaram que todos os compostos apresentavam apenas uma fase, os valores experimentais e da literatura das estruturas cristalinas são mostradas na TAB. 5. As figuras 14-17 apresentam os difratogramas dos compostos DyAg, GdAg, HoAg, e TbAg. Nessas figuras são apresentadas três curvas: acima, a experimental e ajustada superpostas e abaixo, a diferença entre as duas.

Para o Nd não foi apresentado nenhum resultado, pois tivemos problemas de interferência no espectro, devido ao excesso de massa adesiva utilizada para fixar a amostra no suporte. Como foi necessário fazer a moagem para obtenção de pó e este ficou em exposição ao ar após a realização das medidas de difração, houve oxidação. Assim não pudemos repetir as medidas.

Compostos	Parâm. de rede (Å) (literatura) ^a	Parâm. de rede (Å) (experimental)	Grupo Espacial	Símbolo Pearson
DyAg	3,609	3,606	$Pm\bar{3}m$	cP2
GdAg	3,649	3,646	$Pm\bar{3}m$	cP2
HoAg	3,592	3,602	$Pm\bar{3}m$	cP2
NdAg	3,716	—	$Pm\bar{3}m$	cP2
TbAg	3,626	3,6198	$Pm\bar{3}m$	cP2

TABELA 5 - Parâmetros de rede encontrados na literatura e valores experimentais obtidos por meio da análise dos raios-X para os compostos estudados.
a (VILLARS et al.)

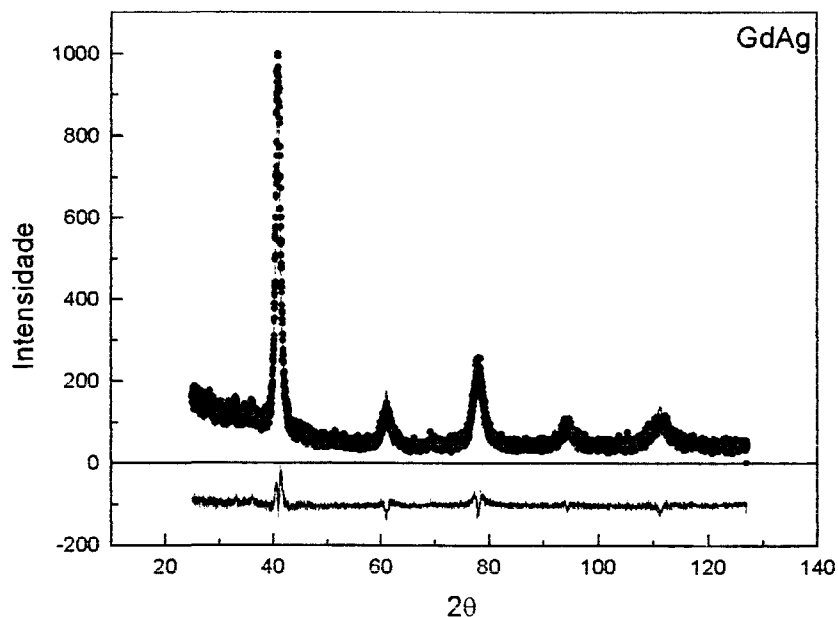


FIGURA 14 - Espectro de raios-x do composto GdAg.

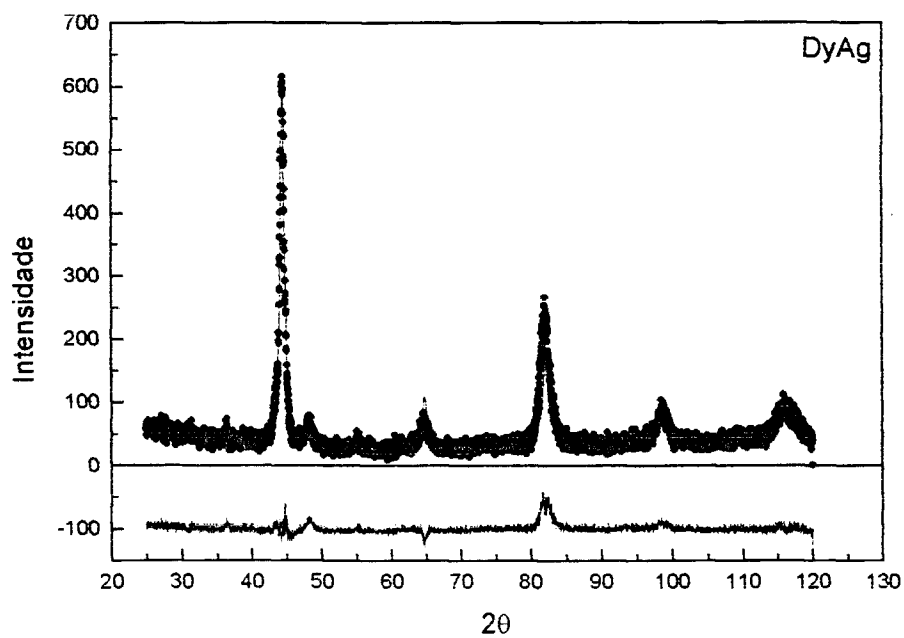


FIGURA 15 - Espectro de raios-x do composto DyAg.

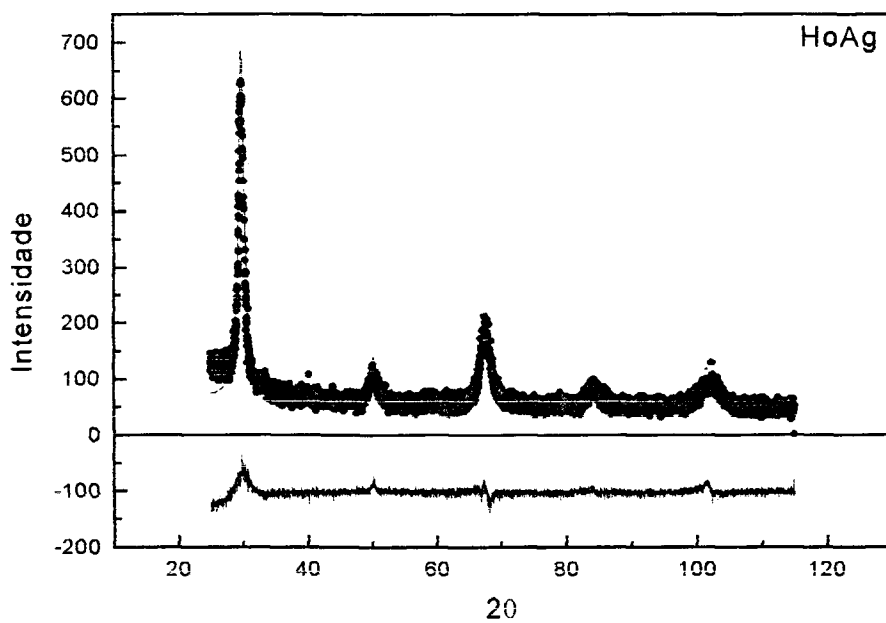


FIGURA 16 - Espectro de raios-x do composto HoAg.

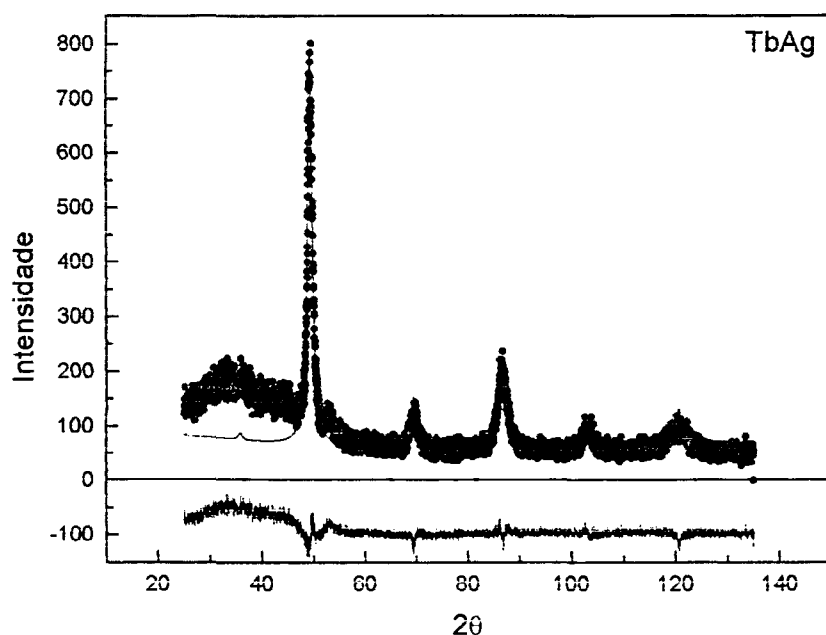


FIGURA 17 - Espectro de raios-x do composto TbAg.

4.7 Tratamento dos Dados CAP

Os autovalores de energia são dados por $E_m = -\gamma \hbar B m$, onde B é a intensidade do campo hiperfino magnético e $m = -I, \dots, +I$ é a projeção do momento angular de spin sobre o eixo de quantização que é dado pela direção do campo hiperfino magnético, o que produz um desdobramento Zeeman equidistante energeticamente e uma conseqüente perturbação no padrão de anisotropia da correlação angular. Este fator de perturbação para uma amostra policristalina não polarizada pode ser escrito como (desprezando o termo Λ_{44}):

$$R(t) = A_{22}G_{22}(t) = A_{22}[0.2 + 0.4\cos(\omega_L t) + 0.4\cos(2\omega_L t)] \quad (62)$$

onde a frequência de Larmor associada ao campo hiperfino magnético é dada por pela eq. (29). Maiores detalhes sobre medidas de interações magnéticas com o método PAC podem ser encontradas em (Carbonari, 1996) e (Pendl, 1996).

Os 12 espectros de coincidências $W(\theta, t)$ acumulados no multicanal em cada medida CAP serão tratados por um programa de computador para gerar a curva de $A_{22}G_{22}(t)$, dada por uma combinação dos espectros $W(\theta, t)$:

$$A_{22}G_{22}(t) = 2 \frac{C(180^\circ, t) - C(90^\circ, t)}{C(180^\circ, t) + 2C(90^\circ, t)} \quad (63)$$

onde,

$$C(180^\circ, t) = [W_1(180^\circ, t) \times W_2(180^\circ, t) \times \dots \times W_n(180^\circ, t)]^{\frac{1}{n}}$$

$$C(90^\circ, t) = [W_1(90^\circ, t) \times W_2(90^\circ, t) \times \dots \times W_n(90^\circ, t)]^{\frac{1}{n}}$$

sendo n o número de espectros em cada ângulo e $W_i(\theta, t)$ os espectros de coincidências para as diversas combinações de detectores nos ângulos $\theta = 90^\circ, 180^\circ$ subtraídos os efeitos devidos a eventos de coincidências acidentais $W_A(t)$: $W_i(\theta, t) = W_i(\theta, t) - W_A(t)$.

Estas coincidências acidentais normalmente surgem provenientes de pares de fótons que atingem os detectores dentro do intervalo de resolução, mas que não se originam do mesmo núcleo e se somam às coincidências reais.

Para se subtrair estas contagens acidentais dos espectros experimentais, é obtido uma média aritmética das contagens armazenadas nos canais de uma região anterior ao tempo zero (canal de "prompt") e de regiões posteriores ao canal $t \approx 34\text{ns}$, tempo correspondente a cerca de dez meias-vidas do estado intermediário da cascata gama utilizada.

As curvas experimentais obtidas pela equação (63) são ajustadas pela função teórica $G_{22}(t)$. Considerando que $\Lambda_{44}(t) \ll \Lambda_{22}(t)$ e que a função normalizada em relação à Λ_{00} , temos:

$$A_{22}G_{22}(t) = A_{22} [0,2 + 0,4 \cos(\omega_L t) + 0,4 \cos(2\omega_L t)] \quad (64)$$

O ajuste dos dados experimentais com a função teórica (64) fornece o valor da frequência de Larmor (ω_L), e conhecendo-se o fator giromagnético do estado intermediário, determinamos o valor do CHM por meio da equação (29).

Muitas vezes, para o ajuste dos dados experimentais, se faz necessário o uso de um fator exponencial na equação (64), que leva em conta a atenuação da amplitude das oscilações. Assim, a equação (64) pode ser escrita de seguinte forma:

$$A_{22}G_{22}(t) = A_{22} [0,2 + 0,4 \cos(\omega_L t) + 0,4 \cos(2\omega_L t)] \exp[-\omega_n^2 \tau^2 / 2] \exp[-\omega_n^2 \delta^2 t / 2] \quad (65)$$

onde: τ é a resolução finita em tempo do espectrometro e δ é a medida de distribuição de frequência.

4.8 Calibração do Espectrômetro Cama

Para fazer o teste do espectrômetro utilizado para as medidas experimentais deste trabalho, foi seguido o procedimento: determinação da resolução em energia com a utilização de um núcleo de ^{22}Na .

Este núcleo emite um par de fótons de energia de 511 KeV em direções opostas. Um dos fótons é utilizado como start e o outro como stop. Como não existe diferença de tempo entre as emissões destes fótons, espera-se um pico estreito no espectro de coincidência. Entretanto, devido às imprecisões do aparato eletrônico associado aos detectores, ocorrerá uma distribuição gaussiana dos sinais start-stop, permitindo, através da largura da meia altura do pico (FWHM), a determinação do valor da resolução.

Os resultados encontrados foram de 0,1153 ns/canal para um intervalo de 100 ns, 0,2161 ns/canal para o intervalo de 200 ns e 1,0976 ns/canal para o intervalo de 1000 ns no TPHC.

4.9 Medidas de Magnetização

Magnetômetros utilizando "Superconducting Quantum Interference Device" (SQUID) como elemento detector, são atualmente, os sistemas mais sensíveis para medidas de pequenas variações de fluxo magnético (10^{-9} emu). O princípio de operação do SQUID é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado (Gallop, 1976). Experimentalmente, o efeito Josephson se caracteriza por uma corrente crítica, abaixo da qual uma barreira de potencial, ou junção, é supercondutora. No estado supercondutor o circuito apresenta resistência nula, conseqüentemente, mesmo quando polarizado por uma corrente elétrica a tensão verificada nos seus terminais é nula. Para um valor de corrente superior à corrente crítica, a junção transita para o estado normal, e passamos a detectar um nível de tensão não nulo. É demonstrado que no SQUID, sua corrente crítica I_c , é função do fluxo magnético aplicado, apresentando uma periodicidade equivalente ao quantum de fluxo $h=2e$, onde h é a constante de Plank, e é a carga do elétron. A medida da variação da corrente crítica permite determinar a variação do fluxo que atravessa o dispositivo com alta resolução. Desta maneira, estes dispositivos podem ser entendidos como conversores, de extrema sensibilidade, de variação de fluxo magnético em variação de corrente crítica, que são amplificadas e detectadas (Sampaio et al., 2000).

Basicamente, um SQUID consiste em um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson. No primeiro caso ele é denominado SQUID RF, no segundo caso SQUID DC. Essencialmente, a diferença reside no modo de detecção. Os SQUIDs RF tiveram bastante sucesso nos primeiros magnetômetros comerciais, por sua relativa facilidade de fabricação pois apresentam apenas uma junção. Por outro lado, o seu funcionamento exige eletrônica de radiofrequência para detecção, que pode gerar interferências nas amostras a serem medidas, além de ser de operação relativamente complicada.

As medidas de magnetização foram realizadas em um magnetômetro SQUID Quantum Desing MPMS – 5S que opera na faixa de 1,8 a 400 K com campos magnéticos de até 50 kOe. A sensibilidade é de 10^{-7} emu (modo de extração) e 10^{-9} emu (modo RSO), do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo (GSM) do Departamento de Física (DF) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

5 RESULTADOS

A seguir vamos apresentar os resultados obtidos da calibração do espectrômetro gama e dos compostos intermetálicos (DyAg, GdAg, HoAg, NdAg e TbAg) estudados nesse trabalho, com os campos magnéticos hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros. As medidas foram realizadas numa faixa de temperatura de 8 K a 300 K usando-se um sistema de refrigeração que consiste em um circuito fechado a gás de hélio.

5.1 Resultados Experimentais das Medidas CAP

Foram realizadas medidas CAP com a ponta de prova ^{140}Ce no sítio da terra rara (R) para os compostos DyAg, GdAg, HoAg, NdAg e TbAg numa faixa de temperatura indo de 8 K a 300 K usando-se um sistema de refrigeração de gás de hélio. O tempo de aquisição de dados teve duração variando de 8 a 10 dias, dependendo da atividade da amostra. Para todos os compostos observamos a presença de campo hiperfino magnético (CHM) nos sítio da ponta de prova e não observamos a presença de gradiente de campo elétrico em nenhum composto. Isso se deve ao fato da ponta de prova utilizada o ^{140}Ce apresentar um valor pequeno de momento de quadrupolo elétrico. Assim foi possível acompanhar o comportamento do CHM em função da temperatura, com o objetivo de se obter uma sistemática para esses valores. Abaixo apresentamos os resultados para cada composto estudado:

a) DyAg

Os resultados encontrados para este composto mostraram a presença de interação magnética, com o aparecimento de uma única frequência principal. Este fato se deve, a simetria cúbica do sistema para o sítio do Dy. Na figura 18 são mostrados alguns dos espectros CAP para várias temperaturas, onde os círculos são os valores experimentais e a linha continua é o valor calculado, obtido por meio do uso do programa de ajuste Fitlast.

O ajuste dos dados experimentais com a função teórica (65) fornece o valor da frequência de Larmor (ω_L) e de δ .

Observando a figura 18 notamos que a frequência de precessão do spin nuclear (ω_L) varia com a mudança de temperatura. Isso se deve ao fato de estar ocorrendo um ordenamento antiferromagnético dos spin nucleares.

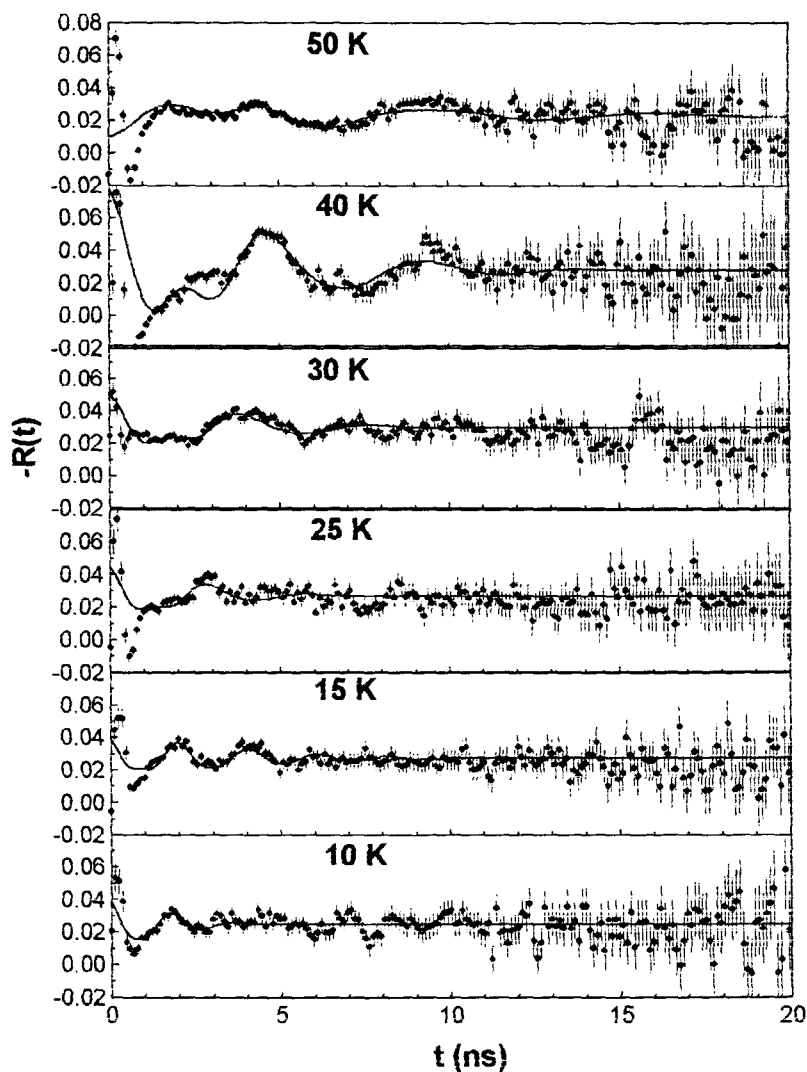


FIGURA 18 - Espectro CAP do composto DyAg para várias temperaturas.

Abaixo temos uma tabela com os valores de temperatura (K), frequência de Larmor (Mrad/s) e delta que é a medida da distribuição de frequência, esses dois últimos foram obtidos com auxílio do programa Fitlast.

T (K)	ω (Mrad/s)	δ
8	4331 ± 47	$0,07 \pm 0,01$
10	3763 ± 31	$0,02 \pm 0,02$
15	3068 ± 26	$0,09 \pm 0,01$
17	2921 ± 35	$0,03 \pm 0,02$
20	2650 ± 21	$0,04 \pm 0,01$
25	2174 ± 46	$0,03 \pm 0,01$
27	1943 ± 21	$0,145 \pm 0,01$
30	1787 ± 15	$0,06 \pm 0,02$
35	1497 ± 22	$0,22 \pm 0,01$
40	1326 ± 8	$0,15 \pm 0,01$
42	1300 ± 24	$0,18 \pm 0,02$
45	1130 ± 25	0,25
50	960 ± 10	$0,11 \pm 0,01$
52	526 ± 10	$0,37 \pm 0,07$
54	309 ± 1	$0,78 \pm 3,94$

TABELA 6 – Valores da temperatura, frequência e delta do composto DyAg

b) GdAg

A figura 19 mostra alguns espectros PAC para várias temperaturas, onde podemos ver claramente a variação da frequência (ωL) em função da temperatura.

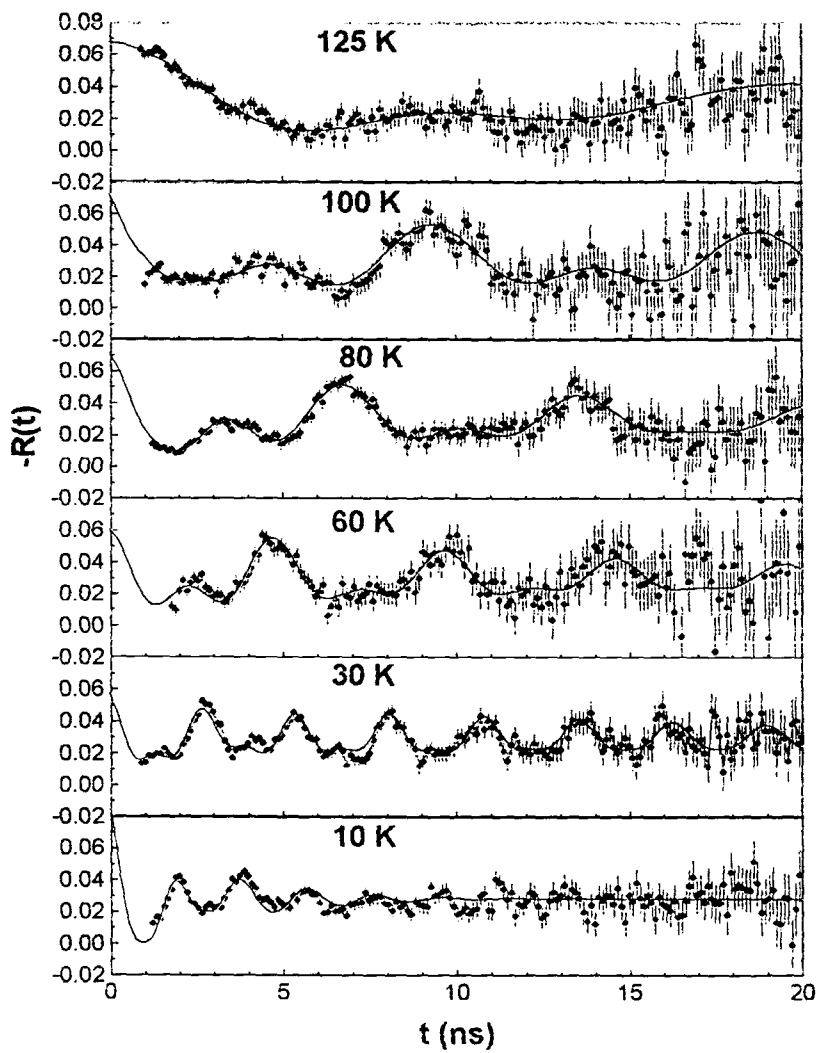


FIGURA 19 - Espectro CAP do composto GdAg para várias temperaturas.

A tabela 7 mostra os valores de temperatura (K), frequência de Larmor (Mrad/s) e o valor de delta.

T (K)	ω (Mrad/s)	δ
10	3295 ± 65	$0,02 \pm 0,06$
15	3094 ± 39	$0,02 \pm 0,01$
20	2897 ± 12	$0,02 \pm 0,01$
25	2516 ± 92	$0,02 \pm 0,05$
30	2326 ± 61	$0,09 \pm 0,01$
40	1883 ± 28	$0,08 \pm 0,02$
45	1705 ± 19	$0,07 \pm 0,02$
50	1547 ± 20	$0,01 \pm 0,03$
55	1427 ± 28	$0,02 \pm 0,02$
60	1314 ± 22	$0,03 \pm 0,06$
65	1186 ± 11	$0,03 \pm 0,02$
70	1086 ± 36	$0,08 \pm 0,06$
80	926 ± 09	$0,02 \pm 0,04$
90	803 ± 13	$0,02 \pm 0,01$
100	677 ± 17	$0,06 \pm 0,05$
110	556 ± 03	$0,02 \pm 0,01$
115	499 ± 08	$0,07 \pm 0,07$
120	411 ± 06	$0,36 \pm 0,01$
125	320 ± 10	$0,04 \pm 0,08$
127	265 ± 03	$0,12 \pm 0,02$
130	200 ± 09	$0,013 \pm 0,07$

TABELA 7 – Valores da temperatura, frequência e delta do composto GdAg

c) HoAg

A figura 20 mostra alguns espectros PAC para várias temperaturas.

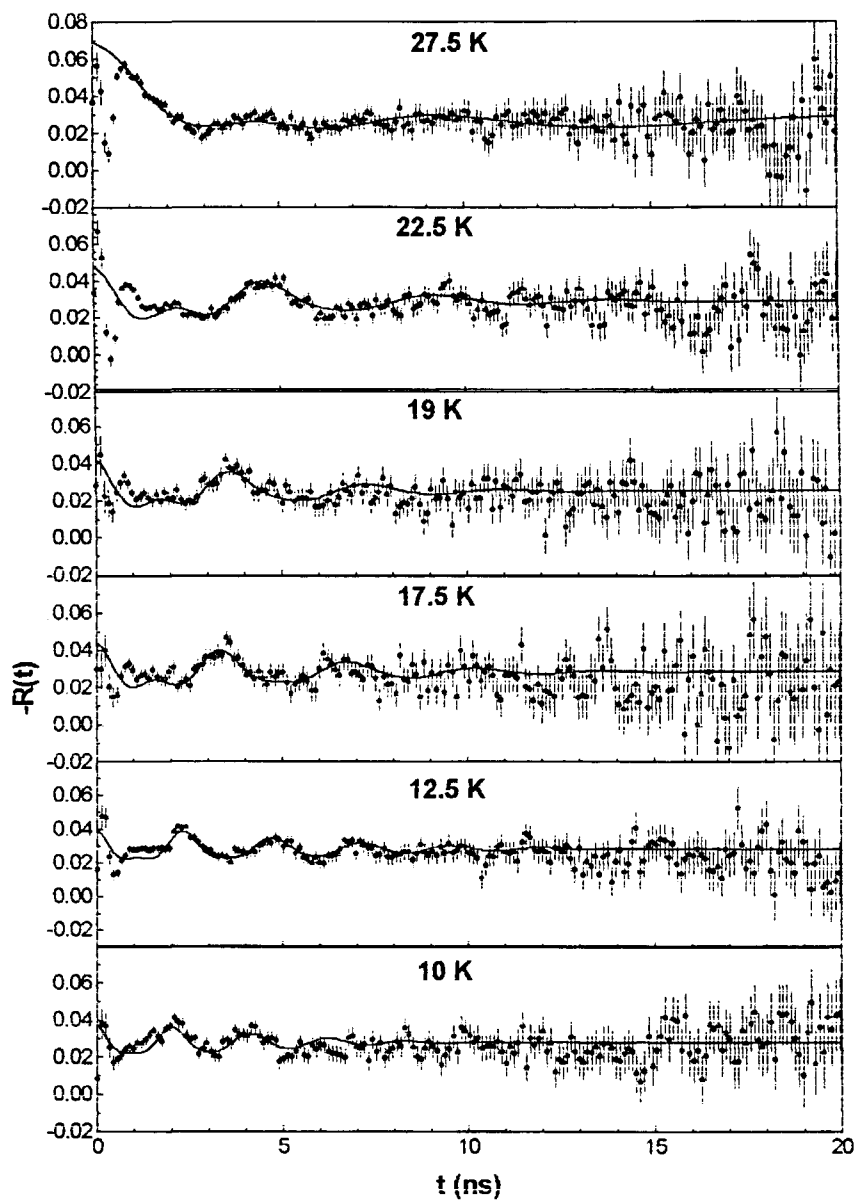


FIGURA 20 - Espectro CAP do composto HoAg para várias temperaturas.

A tabela 8 mostra os valores de temperatura (K), frequência de Larmor (Mrad/s) e o valor de delta.

T (K)	ω (Mrad/s)	δ
10	2965 ± 47	$0,08 \pm 0,02$
12,5	2599 ± 17	$0,07 \pm 0,01$
15	2112 ± 53	$0,17 \pm 0,01$
17,5	1816 ± 22	$0,09 \pm 0,01$
19	1677 ± 45	$0,12 \pm 0,03$
20	1565 ± 18	$0,12 \pm 0,01$
22,5	1335 ± 8	$0,12 \pm 0,01$
25	520 ± 22	$0,07 \pm 0,05$
27,5	150 ± 5	$0,001 \pm 0,24$
30	80 ± 6	$0,52 \pm 0,14$

TABELA 8 – Valores da temperatura, frequência e delta composto IloAg

d) NdAg

A figura 21 mostra alguns espectros PAC para várias temperaturas.

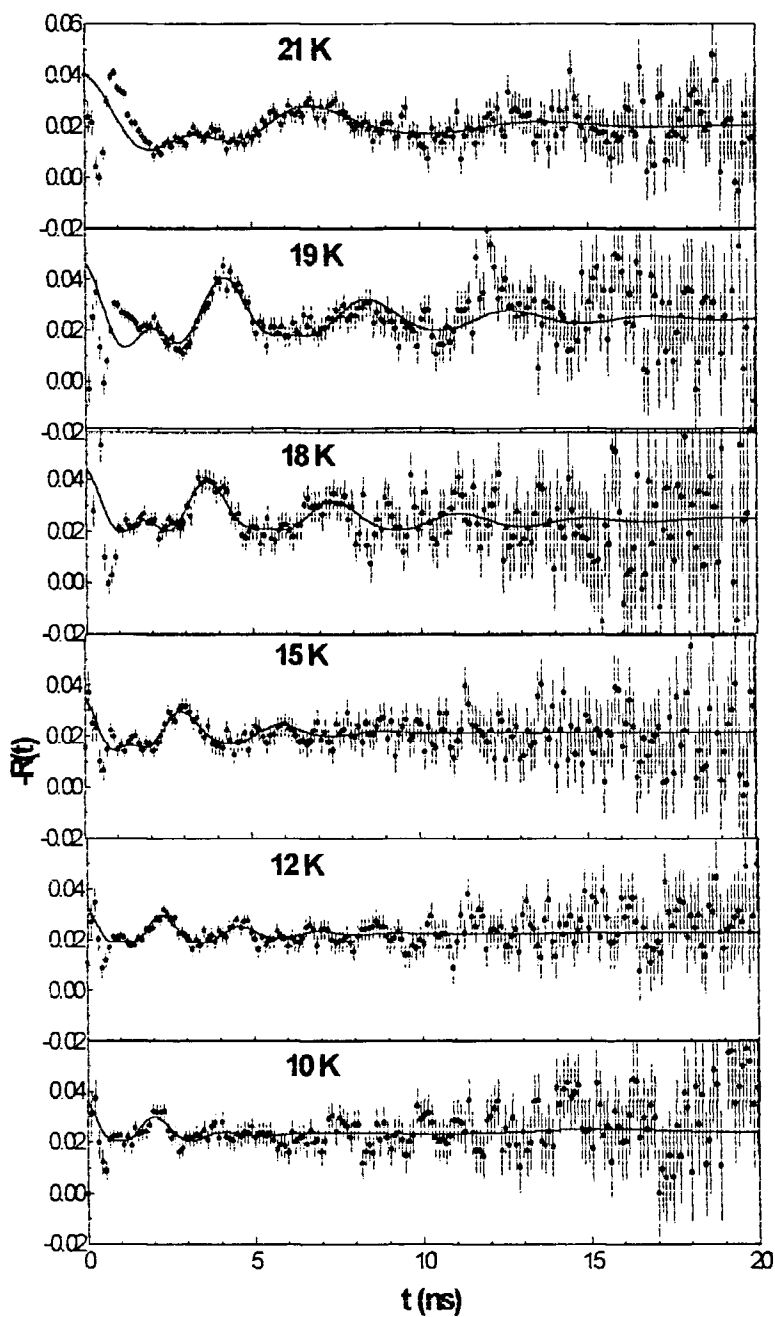


FIGURA 21 - Espectro CAP do composto NdAg para várias temperaturas.

A tabela 9 com os valores de temperatura (K), frequência de Larmor (Mrad/s) e o valor de delta.

T (K)	ω (Mrad/s)	δ
10	2902 ± 79	$0,15 \pm 0,02$
12	2661 ± 30	$0,11 \pm 0,01$
14	2292 ± 21	$0,06 \pm 0,01$
15	2066 ± 27	$0,12 \pm 0,01$
16	2017 ± 67	$0,02 \pm 0,03$
17	1725 ± 16	$0,14 \pm 0,01$
18	1666 ± 16	$0,08 \pm 0,01$
19	1465 ± 13	$0,09 \pm 0,01$
20	1210 ± 21	$0,18 \pm 0,02$
21	897 ± 12	$0,16 \pm 0,01$
21,5	678 ± 17	$0,21 \pm 0,03$
22	197 ± 7	$0,20 \pm 0,001$

TABELA 9 – Valores da temperatura, frequência e delta do composto NdAg

c) TbAg

A figura 22 mostra alguns espectros PAC para várias temperaturas.

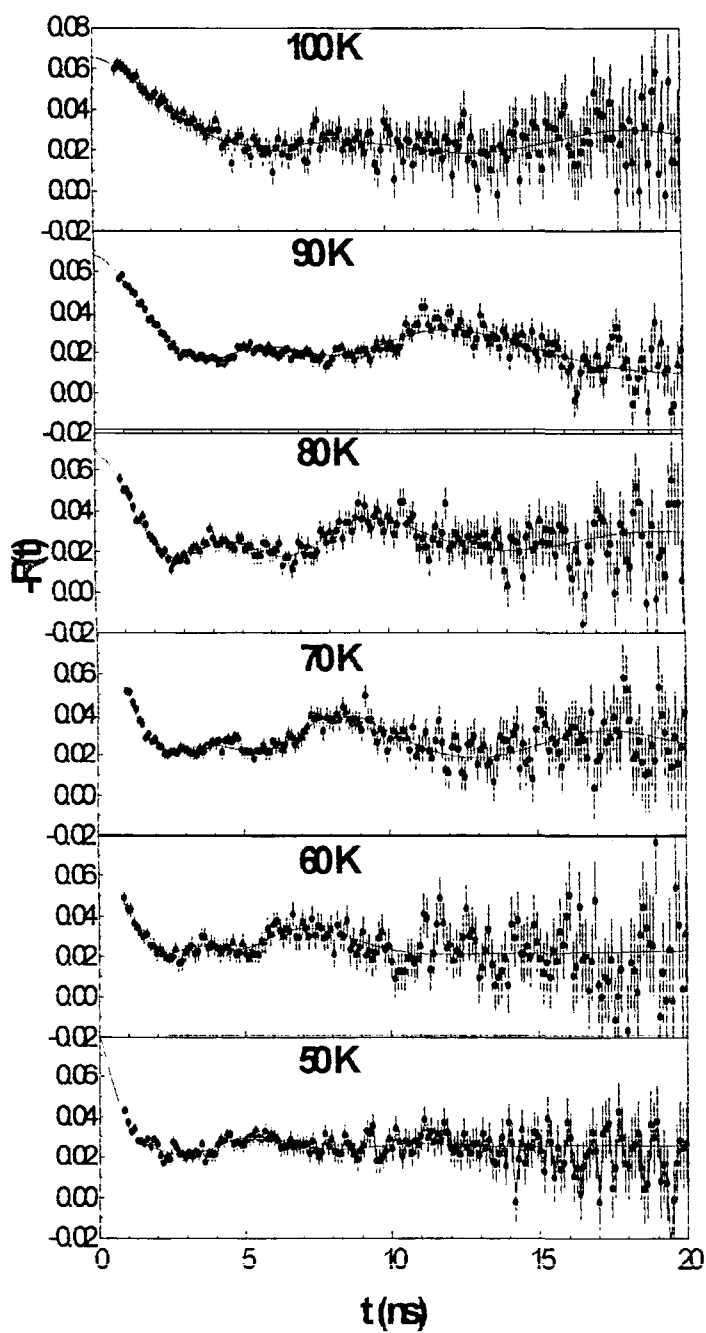


FIGURA 22 - Espectro CAP do composto TbAg para várias temperaturas.

A tabela 10 mostra os valores de temperatura (K), frequência de Larmor (Mrad/s) e o valor de delta para o composto TbAg.

T (K)	ω (Mrad/s)	δ
16	2907 ± 27	$0,06 \pm 0,04$
20	2895 ± 21	$0,02 \pm 0,01$
30	1635 ± 15	$0,11 \pm 0,02$
40	1335 ± 21	$0,04 \pm 0,01$
50	1104 ± 21	$0,02 \pm 0,06$
55	950 ± 12	$0,10 \pm 0,04$
60	835 ± 09	$0,08 \pm 0,01$
65	765 ± 10	$0,07 \pm 0,05$
70	712 ± 12	$0,01 \pm 0,0008$
75	629 ± 10	$0,07 \pm 0,02$
80	605 ± 10	$0,83 \pm 0,02$
85	574 ± 08	$0,014 \pm 0,03$
90	487 ± 01	$0,10 \pm 0,02$
95	413 ± 04	$0,02 \pm 0,06$
100	314 ± 09	$0,11 \pm 0,02$
105	95 ± 1	$0,010 \pm 0,06$

TABELA 10 – Valores da temperatura, frequência e delta do composto TbAg

6 DISCUSSÃO

Neste capítulo são discutidos os resultados apresentados. São analisados também os resultados das medidas de caracterização das amostras realizadas pela técnica de difração de raios-X e magnetização usando um Superconducting Quantum Interference Device (SQUID).

6.1 Difração de raios-X

A análise dos resultados obtida por meio da difração de raios-X nos mostra que os valores dos parâmetros de rede experimentais estão de acordo com aqueles encontrados na literatura. Assim, tudo indica que as ligas DyAg, GdAg, HoAg e TbAg foram cristalizadas na estrutura CCC (ou BCC em inglês) do tipo CsCl ($Pm\bar{3}m$). Os picos apresentaram um alargamento, isso pode ter surgido devido à amortização da rede cristalina, causada no momento da fusão dos materiais em forno de arco voltaico sendo que o tratamento térmico não foi suficiente para eliminar as tensões na rede cristalina.

6.2 Medidas de Magnetização

Foram realizadas medidas de magnetização versus temperatura com um campo aplicado de 0,01 T para confirmação das temperaturas de transição de fase.

A seguir temos as figuras de magnetização versus a temperatura para cada composto. Nelas podemos observar o comportamento de cada composto, como as suas transições de fases.

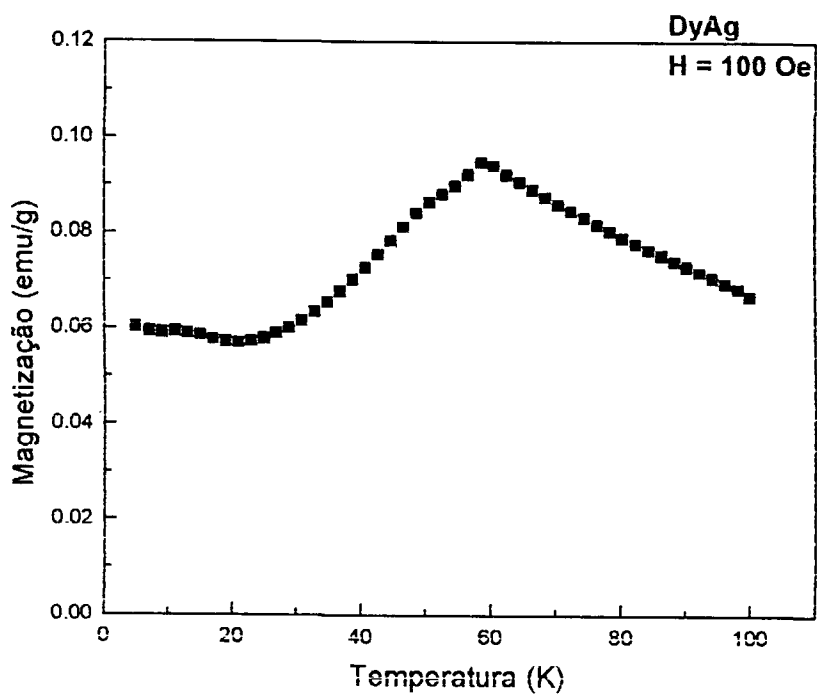


FIGURA 24 - Gráfico de Magnetização versus a temperatura

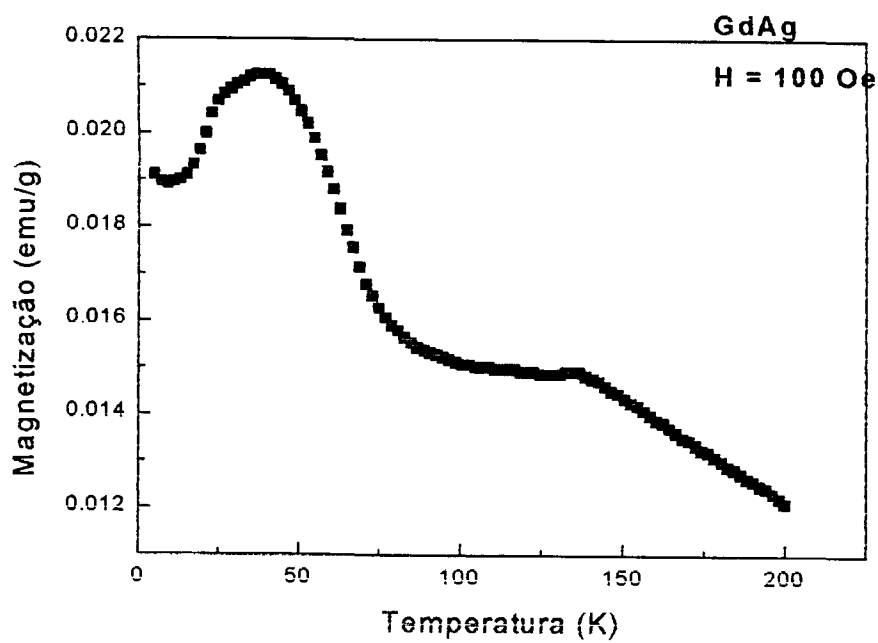


FIGURA 23 - Gráfico de Magnetização versus a temperatura

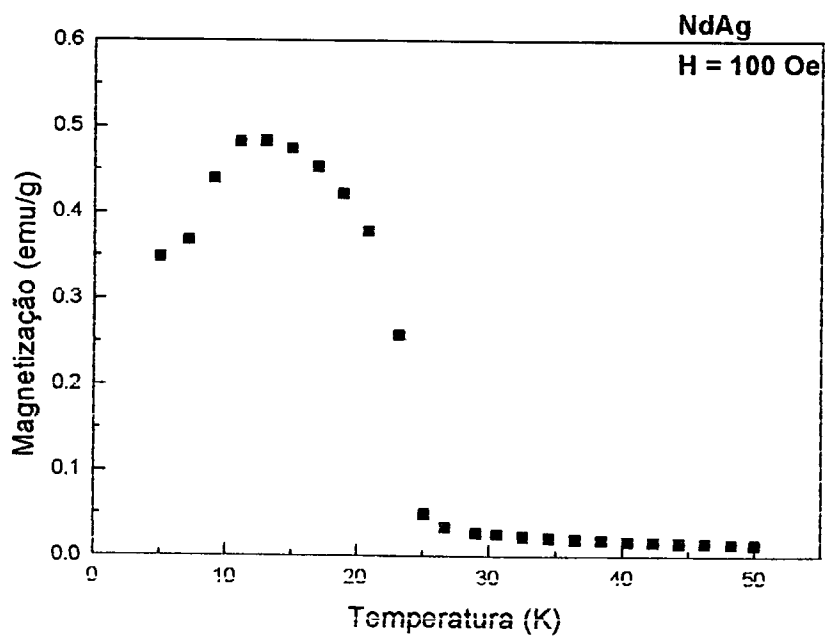


FIGURA 25 - Gráfico de Magnetização versus a temperatura

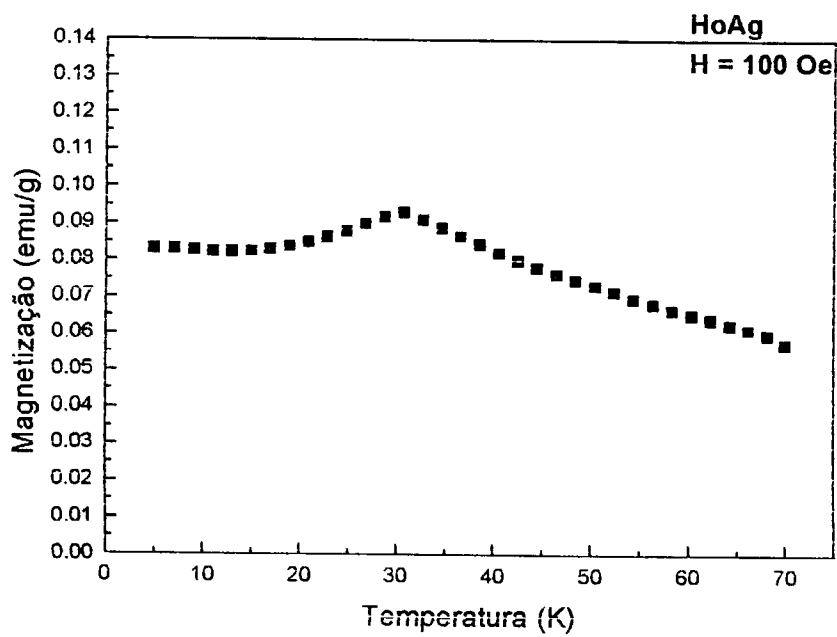


FIGURA 26 - Gráfico de Magnetização versus a temperatura

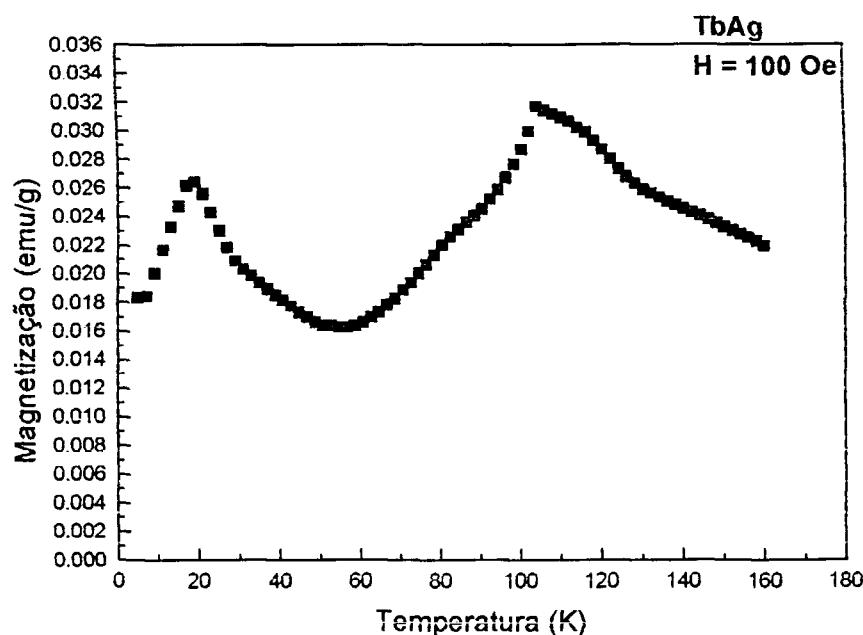


FIGURA 27 - Gráfico de Magnetização versus a temperatura

Os valores experimentais das temperaturas de transição obtidos neste trabalho por meio de medidas de magnetização com Squid estão em bom acordo com os da literatura.

Tanto aos resultados de difração de raios X quanto os resultados das medidas de magnetização mostram que as amostras estão com as estruturas esperadas e possuem o comportamento magnético relatado na literatura. Pelas medidas de magnetização pode-se observar que o comportamento magnético é complexo e ainda não é bem entendido.

Abaixo segue a tabela 11 com os valores retirados da literatura e experimentais das temperaturas de transição de fase para cada composto estudado nesse trabalho.

Composto	T_N (K) literatura ^A	T_N (K) experimental ^B
NdAg	22	26
HoAg	32	30
DyAg	56	58
TbAg	106	104
GdAg	132	136

^A(Walline, 1964), ^BDados obtidos neste trabalho

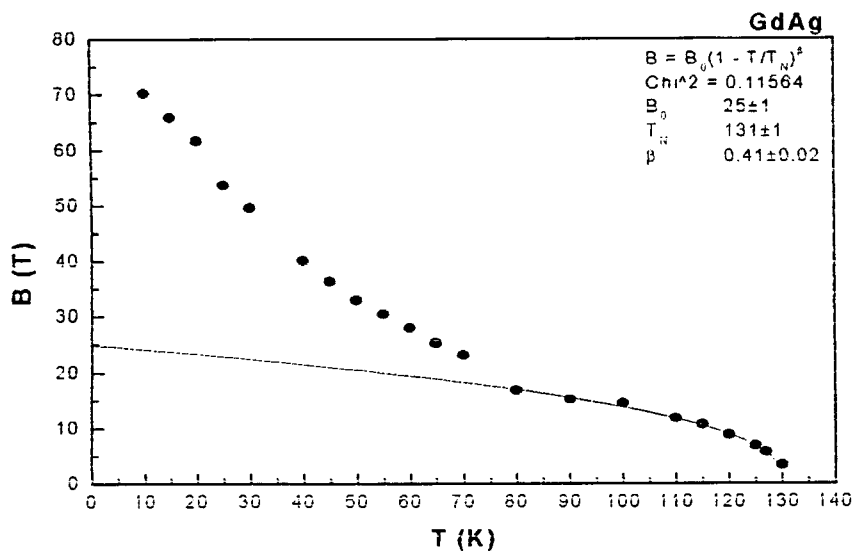
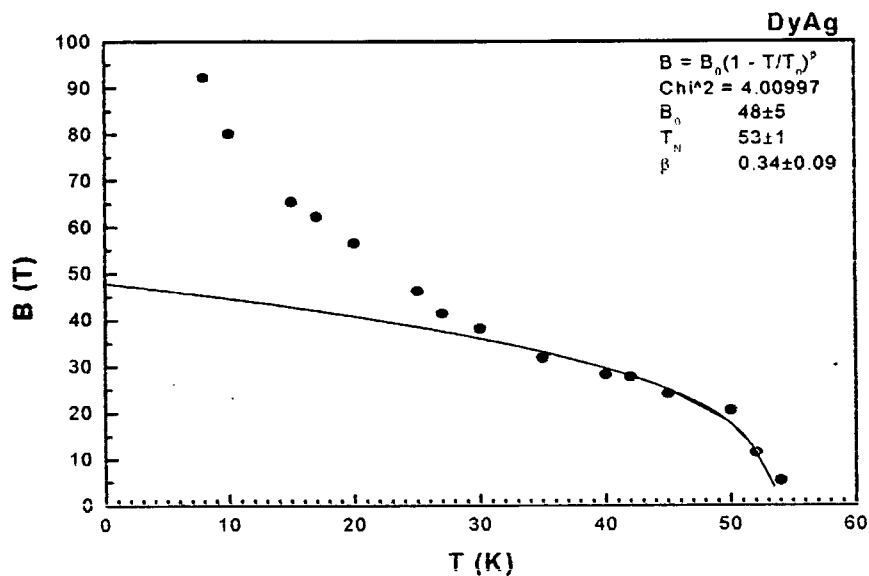
TABELA 11 - Valores das temperaturas de transição de fase para os compostos

6.3 Campo Hiperfino Magnético (CHM)

Os resultados das frequências (ω_L) obtidos neste trabalho em diversas temperaturas para os compostos DyAg, GdAg, HoAg, NdAg, TbAg já foram apresentados nas tabelas 6-10.

As figuras 28-32 a seguir mostram a dependência com a temperatura dos valores dos campos hiperfinos magnéticos para os compostos estudados neste trabalho. A curva contínua é o resultado do ajuste do expoente crítico. Esse ajuste é feito para os pontos próximos à temperatura crítica usando o modelo: $B = B_0(1-T/T_N)^\beta$, feito para prever qual seria o comportamento esperado para um composto antiferromagnético (ou ferromagnético no caso do composto NdAg) e os pontos pretos são os resultados obtidos experimentalmente. Por meio do ajuste podemos obter os valores do CHM, T_N e expoente crítico (β) a projeção a 0 K.

A figura 28 mostra os valores dos campos hiperfinos magnéticos do DyAg obtidos para todas as temperaturas, os valores dos campos B_{hf} foram obtidos pela equação 29. Esta figura apresenta um comportamento interessante do composto. Observando o comportamento do CHM as temperaturas de 55 K a 35 K, temos um comportamento padrão para um composto antiferromagnético, mas a partir de 30 K, o campo deveria ter o mesmo comportamento e seguir a curva até saturar, porém, o que vemos é um desvio deste comportamento apresentando um aumento acentuado no valor do CHM. Tal comportamento se repete para todos os compostos.

FIGURA 28 - Gráfico do campo (B_{nr}) pela temperatura (K).FIGURA 29 - Gráfico do campo (B_{nr}) pela temperatura (K).

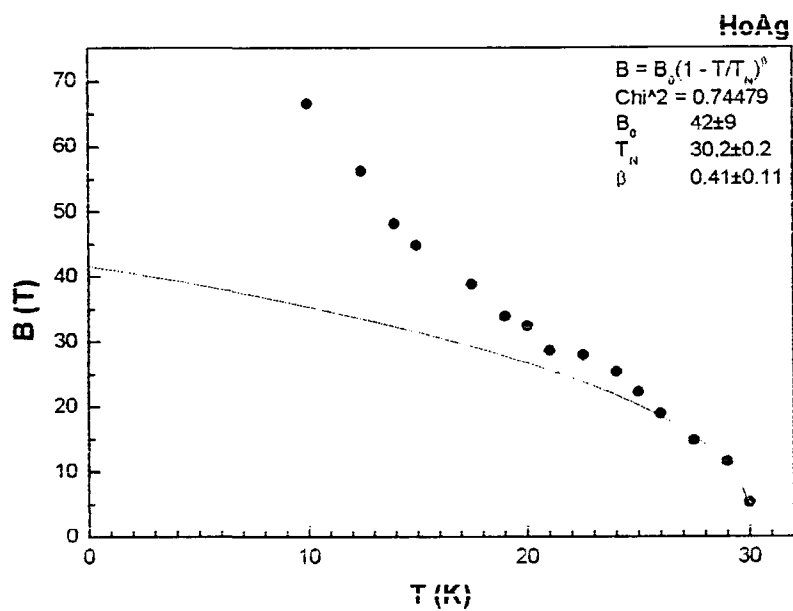


FIGURA 30 - Gráfico do campo (B_{Hf}) pela temperatura (K).

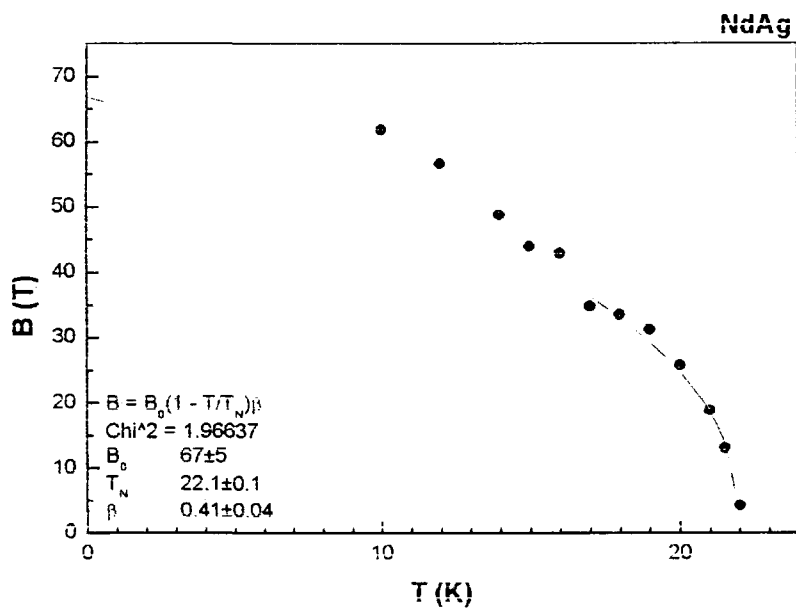


FIGURA 31 - Gráfico do campo (B_{Hf}) pela temperatura (K).

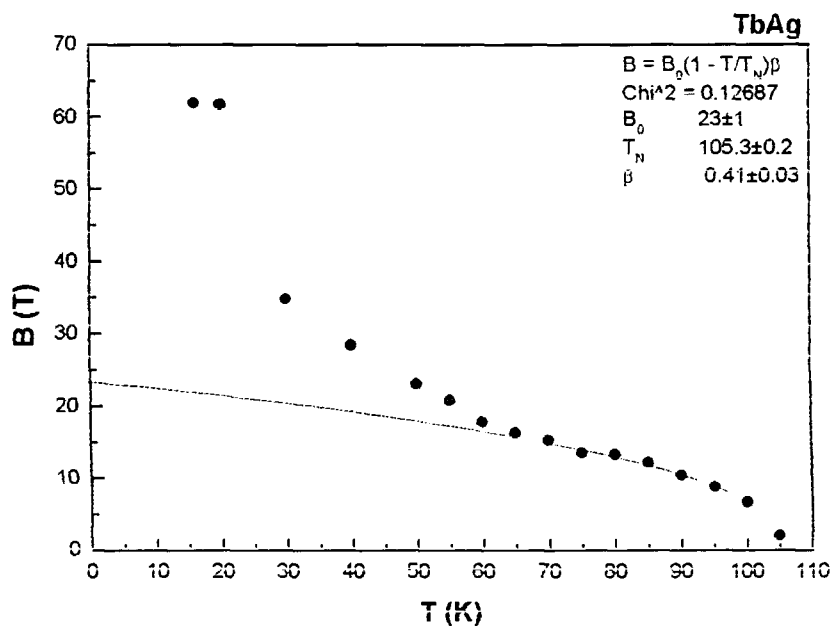


FIGURA 32 - Gráficos do campo ($B_{0\beta}$) pela temperatura (K).

Na tabela 12 são apresentados os valores das temperaturas de transição e os valores do expoente crítico obtido por meio do ajuste da curva $B = B_0(1 - T/T_N)^\beta$ para todos os compostos estudados neste trabalho. Esse ajuste é válido somente para temperaturas próximas a temperatura de transição de fase magnética.

Os valores do expoente crítico obtidos neste trabalho estão variando em torno de $\beta=0,41$ próximo do valor do expoente crítico de Heisenberg tridimensional $\beta = 0,38$, já o valor do β para o composto DyAg está próximo do valor do expoente crítico de Ising tridimensional $\beta = 0,312$ (Chattopadhyay et al., 1996).

TABELA 12 – Valores da temperatura de Néel e expoente crítico (β)

Composto	T_N (K) literatura ^A	Expoente Crítico (β)
NdAg	22	$0,412 \pm 0,042$
HoAg	32	$0,409 \pm 0,108$
DyAg	56	$0,341 \pm 0,088$
TbAg	106	$0,415 \pm 0,032$
GdAg	132	$0,411 \pm 0,022$

^A(Wallino, 1964)

Como vimos anteriormente, todos os compostos estudados neste trabalho revelaram a presença de uma única frequência, o que evidencia que os núcleos de ^{140}Ce ocuparam realmente o sítio R dos compostos e que os mesmos não apresentam distorções na rede cristalina e outras fases.

Os valores de campos hiperfinos magnéticos do ^{140}Ce no sítio R dos compostos DyAg, GdAg, HoAg, NdAg e TbAg mostrados nas figuras 28-32 apresentam o mesmo comportamento para todos os compostos. Os resultados mostram uma dependência do CHM com a temperatura que segue a curva padrão de Brillouin para um composto antiferromagnético (ferromagnético para o NdAg) com temperatura de Néel. Entretanto, a partir de uma certa temperatura, ocorre um desvio drástico do comportamento padrão com um grande aumento nos valores do CHM para temperaturas mais baixas. Thiel et al. (1981) observaram um comportamento semelhante para a dependência com a temperatura do campo hiperfino magnético medido pela ponta de prova ^{140}Ce como impureza em uma matriz de Gd. Os autores sugerem que esse comportamento pode ser ocasionado por mistura de valências 3' e 4' do átomo de Ce do núcleo de prova de ^{140}Ce . Num trabalho posterior Carbonari et al. (2004) mediram o campo hiperfino magnético nos compostos CeMn_2Ge_2 e CeMn_2Si_2 e observaram um comportamento similar para o CHM no sítio do Ce usando o núcleo de prova de ^{140}Ce . No composto CeMn_2Ge_2 o aumento do CHM foi atribuído como sendo resultado de uma polarização dos spins do Ce^{3+} induzida pelo CHM do Mn. Como nestes compostos o Ce não é mais uma impureza é possível medir a sua valência, os resultados

(Ammarguella et al., 1989) mostram que os compostos $CeMn_2Ge_2$ e $CeMn_2Si_2$ possuem valência 3, estável, e 3,12 respectivamente.

Analisando as figuras 28-32 observamos que o aumento do campo hiperfino magnético (CHM) ocorre a temperaturas diferentes para cada composto estudado neste trabalho. Como a temperatura de ordenamento magnético é diferente para cada composto e a temperatura de ordenamento do Cério metálico é 13 K (Harrison, 1965). Podemos sugerir que primeiramente está ocorrendo ordenamento magnético para o elemento da terra rara dos compostos e em seguida a temperatura mais baixa o spin do Ce sofre o efeito do ordenamento, induzido pelo magnetismo dos átomos da terra rara, gerando o CHM adicional.

Observamos um outro comportamento interessante nos compostos estudados neste trabalho. Numa inspeção visual das curvas de CHM versus T, notamos que os desvios parecem ocorrer quase que na metade da temperatura de transição T_N de cada composto. Portanto fizemos uma razão entre as temperaturas de "desvio" T_d , onde começam a ocorrer aumentos dos valores do CHM e a temperatura de Néel para todos os compostos na tentativa de encontrar alguma correlação entre eles.

Na tabela 13 são apresentados os valores das razões entre T_d e T_N das chamadas temperaturas de "desvio" (esses valores foram obtidos visualmente) e das temperaturas de Néel, respectivamente. Observamos que, com exceção das amostras de HoAg e NdAg, todos os valores estão em torno de 0,55 do valor de T_N . De fato, o valor médio para a razão T_d/T_N entre os cinco compostos é 0,64. Assim, podemos concluir que essa temperatura T_d onde ocorre o aumento do CHM é dependente das propriedades do composto.

Composto	T_N (K)	T_d	Razão T_d/T_N
NdAg	22	17	0,77
GdAg	132	75	0,57
TbAg	106	60	0,56
DyAg	56	30	0,54
HoAg	32	24	0,75

TABELA 13 - Valores das temperaturas e a razões entre a temperatura de transição e a temperatura de Néel

O resultado principal da investigação realizada neste trabalho está resumido na figura abaixo, onde é mostrado o campo hiperfino B_{hf} dos compostos $^{140}\text{Ce}/\text{RAg}$ versus a projeção de spin R no momentum angular total $(g-1)J$ comparado à variação do momento do composto RAg .

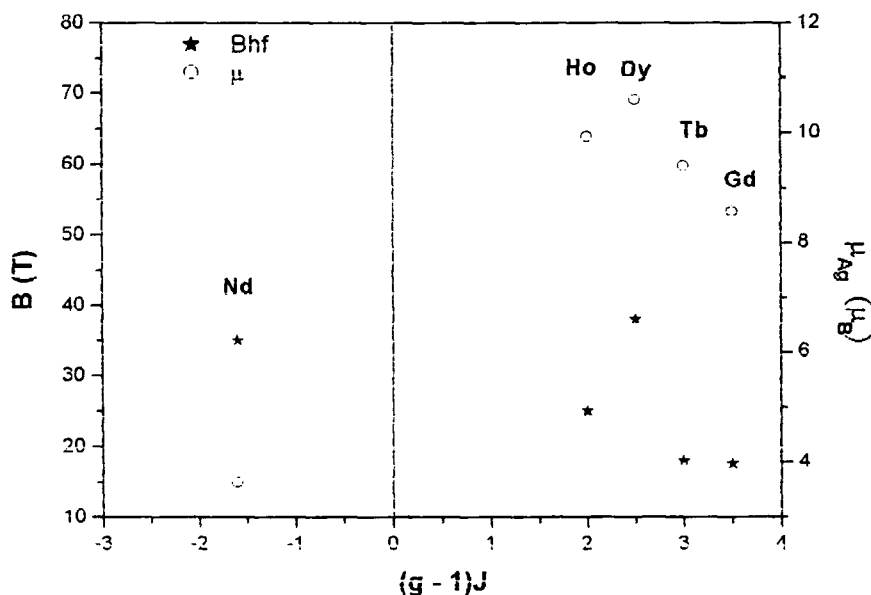


FIGURA 33 – O campo hiperfino magnético versus a projeção do spin $4f$ do ^{140}Ce em RAg comparado à variação do momento do composto RAg pela série dos compostos RAg .

Na figura 33 observando o comportamento do campo hiperfino, notamos uma dependência com o spin $4f$. O CHM do Gd ao Dy (antiferromagnéticos) sofre um aumento com o aumento do valor do spin $4f$ seguido de uma queda, já no caso do Nd (ferromagnético) como é a única terra-rara leve não podemos tirar nenhuma conclusão. Para o caso do momento magnético também observamos um aumento até o Dy seguido de uma pequena queda. Assim, podemos concluir que o CHM tem um comportamento similar ao do momento magnético.

Müller et al. (2002) fizeram um estudo sistemático nos compostos RCO_2 usando ^{181}Ta e ^{111}Cd como núcleo sonda, onde também observaram um aumento do valor do B_{hf} com o aumento do spin $4f$.

Na figura 34 fazemos uma comparação dos valores de CHM medidos com ^{140}Ce para alguns compostos de Gd em função da temperatura de ordenamento magnético. No caso do GdAg utilizamos o valor do campo hiperfino a 0 K (projeção) sem a influência do aumento observado abaixo de aproximadamente 60 K.

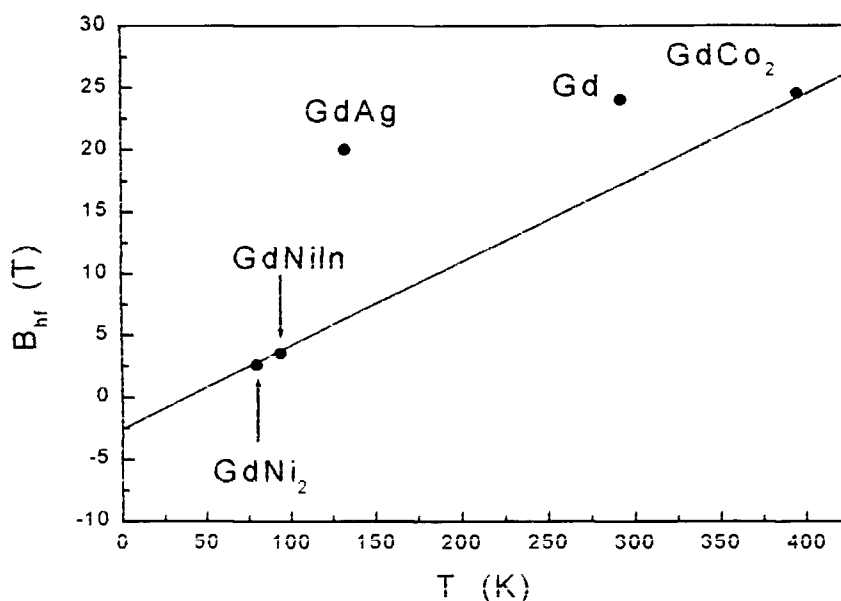


FIGURA 34 – O campo hiperfino magnético medido com o ^{140}Ce em GdNiIn, GdNi₂, GdCo₂ e GdAg versus as respectivas temperaturas de ordenamento magnético. Referências dos valores: GdNi₂ e GdNiIn; Andre Lapolli, comunicação pessoal. GdCo₂; José Mestnik-Filho, comunicação pessoal. Gd; Hyperfine Interactions 9(1981)459.

No caso das amostras de GdNi₂, GdNiIn e GdCo₂, os valores obedecem a uma função linear, pois o CHM varia com a polarização de spin dos elétrons de condução. Mas para o caso do Gd e GdAg o valor está fora desta função. O CHM das três amostras incluídas nesta comparação não apresentam o mesmo comportamento do CHM da amostra de Gd e GdAg. Podemos concluir que no caso onde este aumento não aparece, os elétrons f do ^{140}Ce não participam da interação e, portanto o CHM é proporcional à polarização de spin dos elétrons de condução similarmente ao observado por Muller et al. (2001) para o CHM no ^{111}Cd em compostos de Gd. No caso da Gd e GdAg, os elétrons f da ponta de prova estão de alguma forma influenciando na interação magnética, mesmo considerando a região sem influência do aumento no valor do CHM.

7 CONCLUSÕES

O campo hiperfino magnético transferido de um íon magnético aos seus vizinhos em um cristal é um dos fenômenos do magnetismo que ainda não tem uma teoria totalmente desenvolvida, assim o estudo sistemático realizado neste trabalho amplia a quantidade de dados experimentais em ligas metálicas binárias com R, desta forma disponibilizando novas informações para um estudo profundo que tenha como objetivo a compreensão dos mecanismos que dão origem ao CHM desses compostos.

Os estudos realizados neste trabalho para os compostos RAg (R = Dy, Gd, Ho, Nd e Tb) nos fornecem as seguintes conclusões:

Os compostos RAg nas medidas macroscópicas apresentaram resultados que concordam com os apresentados na literatura, tanto nas medidas de difração de raios-X (Villars e Calvert, 1991), como nas medidas de magnetização com Squid (Walline et al., 1964 e Sekizawa et al., 1966).

Os resultados de campo hiperfino magnético no sítio do ^{140}Ce apresentaram um comportamento fora do padrão esperado para um composto antiferromagnético, mostrando que a técnica é mais sensível e precisa, já que podemos fazer medidas localizadas. Esse comportamento anormal pode ser originado devido à orientação dos spins da ponta de prova (^{140}Ce), gerando assim um acréscimo ao campo hiperfino da amostra.

Os resultados dos expoentes críticos (β) obtidos através do ajuste ($B = B_0[1 - T/T_N]^\beta$) das curvas experimentais das figuras 28-32 são satisfatórios e estão de acordo com os valores obtidos na literatura para os expoentes críticos da teoria de Heisenberg tridimensional (Chattopadhyay et al., 1996).

Ainda se fazem necessárias novas investigações nestes compostos com o intuito de ampliação das conclusões obtidas neste trabalho. Para tal, pretende-se a realização de novos estudos do CHM em função da temperatura em outros compostos RAg para comparação com os resultados obtidos neste trabalho. Pretende-se ainda, realizar cálculos do tipo ab initio para comparação dos valores teóricos com os valores experimentais deste trabalho, permitindo uma compreensão da influência das camadas s-p no comportamento do CHM, e ainda temos o intuito de realizar cálculos com a presença da ponta de prova para obtenção de valores mais realistas do campo hiperfino magnético.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMMARGUELLAT, C; ESCORNE, M.; MAUGER, A.; BEAUREPAIRE, E.; RAVET, M. F.; KRILL, G.; LAPIERRE, F.; HAEN, P.; e GODRT, C., **Phys. Stat. Sol.** v.143, p. 159, 1987.
- ARBILLA, G.; CORRÊA, S., M.; CARVALHO, M., **Ciência Hoje**, v. 21, n. 122, p. 30, 1996.
- AKSEL'ROD, Z., Z. et al., **Izvestiya Akademii Nauk SSSR.**, Seriya Fizicheskaya, v. 50, n. 12, p. 2372, 1986.
- BIEDENHARN, L.C. and ROSE, M.E. **Revs. Modern. Phys.**, v.25, p. 729, 1953.
- BRADY, E.L. and DEUTSCH, M. *Angular correlation of successive gamma ray quanta.* **Phys. Rev.**, v. 72, n. 9, p. 870, 1947.
- BURZO, E.; URZU, I; PIERRE, J., **Phys Stat. Sol. (b)**, v. 51, p. 4637, 1972.
- CARBONARI, A. W.; MESTNIK-FILHO, J.; SAXENA, R. N.; LALIC, M. V. **Physical Review B**, v. 69, p.144425, 2004.
- CARBONARI, A. W.; SAXENA, R. N.; PENDL Jr; MESTNIK-FILHO, J.; ATTILI, R., N.; OLZON-DIONYSIO, M.; SOUZA, S., D., **J. Magn. Magn. Mat.**, v. 163, p. 313, 1996.
- CHAO, C., C.; LUO, L.; DUWEZ, P., **J. Applied Phys.**, v. 34, n. 7, p. 1971-1973, 1963.
- CHATTOPADHYAY, T.; McINTYRE, G. J.; KÖBLER, U., **Sol. Stat. Communic.**, v. 100, n. 2, p. 117-121, 1996.
- CULLITY, B.D.; *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- DEVONS, S. and GOLDFARB, I.J. in: *Encyclopedia of Physics*, ed. S. Flugge. Springer, Berlin, v. 42, p.362, 1957.
- DUNWORTH, J.V. *The application of the method of coincidence counting to experiments in nuclear physics.* **Rev. Sci. Instr.**, v. 11, n. 16, 1940.
- FORKER, M., **Hyperfine Interactions.** v. 24-26, p. 907-940, 1985.

FRAUENFELDER, H. *Influence of the atomic shell on nuclear correlation.* **Phys. Rev.**, v. 82, p. 549-550, 1951.

GALLOP, J.C., *SQUIDS, the Josephson Effects and Superconducting Electronics.* Holt, Rinehart e Winston, New York, 1976.

GOERTZEL, G. *Angular correlation of gamma rays.* **Phys. Rev.**, v. 70, p. 897-909, 1946.

GUIMARÃES, A. P.; OLIVEIRA, I. S. *Magnetic and Resonance in Solids*, John Wiley & Sons, 1998.

HAMILTON, D.R. *On directional correlation of successive quanta.* **Phys. Rev.**, v. 58, p. 122-131, 1940.

HARRISON, F. W.; THOMPSON, J. F.; LONG, G. K. **J. Appl. Phys.**, v. 36, p. 1014, 1965.

JENSEN, J.; MACKINTOSH, A. R. *Rare Earth Structures e Excitations.* Clarendon Press. Oxford. 1991.

KARLSSON, E. B. *Solid State Phenomena – As Seen by Muons, Protons and Excited Nuclei*, Clarence Press, 1995.

KARLSSON, E.; MATTHIAS, E.; SIEGBAHN, K. *Perturbed Angular Correlations.* Amstordam, North-Holland, 1964. cap. 1, *the influence of extranuclear fields on angular correlations.*

KITTEL, C. *Introdução a Física do Estado Sólido.* Guanabara Dois. 1978.

KOBER, U.; KINZEL, W.; ZINN, W. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 25, p. 124, 1981.

MULLER, M.; de la PRESA, P.; SAITOVITCH, H.; SILVA, P. R. J.; FORKER, M. **Solid State Communications**, v. 122, p. 155-159, 2002.

MULLER, M.; de la PRESA, P.; FORKER, M. **Hyperfine Interactions**, v. 133, p. 59-64, 2001.

OLIVEIRA, I. S.; GUIMARÃES, A. P. *Interações Hiperfinas.* **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, 2000.

- OLZONDIONYSIO, M.; DESOUZA, S. D.; MUSSELER, R.; FORKER M. **J. Phys. Condens. Matt.**, v. 4 (17), p. 4307, 1992.
- PENDL Jr.; SAXENA, R., N.; CARBONARI, A. W.; MESTNIK-FILHO, J.; SCHAFF, J., **J. Phys. Condens. Matt.**, v. 8, p. 11317, 1996.
- SAMPAIO, L. S.; GARCIA, F.; CERNICCHIARO, G. R. C.; TAKEUCHI, A. Y. Técnicas de Magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, 2000.
- SCHATZ, G.; WEIDINGER, A.; GARDNER, J. A. *Nuclear Condensed Matter Physics – Nuclear Methods and Applications*, John Wiley & Sons, 1995.
- SEKIZAWA, K.; YASUKOCHI, K., **J. of the Physical Society of Japan**, v. 21, n. 4, p. 684, 1966.
- SINHARROY, P. K.; DE, S. K.; CHATTERJEE, S., **Phys Letters A**, v. 202, p. 233-236, 1995.
- SZADE, J.; NEUMANN, M., **J. Phys. Condens. Matter**, v. 11, p. 3887-3896, 1999.
- THIEL, T. A.; GERDEAU, E.; BÖTTCHER, M.; NETZ, G.; **Hyperfine Interactions**, v. 9, p.459, 1981.
- VILLARS, P., CALVERT, L. D., (Eds.) *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, The Materials Information Soc., EUA, 1991.
- WALLINE, R., E.; WALLACE, W., E.; **The J. Chem. Phys.**, v. 41, n. 11, p. 3285-3288, 1964.
- YAGASAKI, K.; HIDAKA, Y.; FUJII, H.; OKAMOTO, T. **J. Phys. Soc. Jpn.**, v. 45, p. 110, 1978.