

Interações Hiperfinas

I. S. Oliveira e A. P. Guimarães

*Departamento de Matéria Condensada e Física Estatística
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - Rio de Janeiro, RJ
Rua Xavier Sigaud 150, 22290-180, Rio de Janeiro, RJ*

Recebido em 30 de Dezembro, 1999. Aceito em 27 de Junho, 2000

É feita uma revisão sobre interações hiperfinas, destacando-se as principais contribuições ao campo hiperfino nos metais magnéticos. A diagonalização numérica do hamiltoniano hiperfino é discutida, e um exemplo de aplicação apresentado.

I Introdução

Entende-se por *interações hiperfinas* aquelas interações que envolvem multipolos magnéticos e elétricos nucleares. Momentos de multipolo interagem com campos elétricos e magnéticos, quer gerados dentro da matéria condensada, quer por fontes externas, dando origem ao *espectro hiperfino*. Em ordem de importância, as interações do tipo *dipolar magnética* e *quadrupolar elétrica* são dominantes, e portanto as duas únicas normalmente evocadas na interpretação do espectro hiperfino.

Neste artigo será feita uma revisão das interações hiperfinas, tendo como ponto de partida o íon livre. Subsequentemente serão discutidas as principais peculiaridades destas interações nos sólidos, com particular ênfase nos metais magnéticos.

I.1 Spin e Momentos Nucleares

Estados nucleares são caracterizados por um número quântico de spin I . Esta quantidade representa o momento angular total do núcleo, isto é, a soma dos momentos angulares orbital, \mathbf{l}_k , e de spin, \mathbf{s}_k , de cada nucleon (prótons e nêutrons). O vetor \mathbf{I} pode ser escrito portanto como:

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

onde A é o número de massa do núcleo. Verifica-se que I será inteiro sempre que A for par (por exemplo, o ^4He possui $I = 0$, o ^6Li possui $I = 1$, o ^{50}V possui $I = 6$, etc.), e que será semi-inteiro sempre que A for ímpar (por exemplo, o ^{55}Mn possui $I = 5/2$, o ^{89}Y possui $I = 1/2$, etc.).

Existem algumas regras que determinam o spin do estado fundamental de um núcleo [1]:

(i) Todo núcleo com Z (número de prótons) par e N (número de nêutrons) par possui spin $I = 0$. Esta propriedade decorre da tendência dos nucleons acoplarem-se aos pares em um estado com spin zero;

(ii) O spin de núcleos com A ímpar é quase sempre determinado pelo spin do nucleon desemparelhado, pois os outros $A - 1$ acoplam-se de acordo com a regra acima;

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

Distribuições de cargas e correntes nucleares são caracterizadas por momentos de multipolos que, por sua vez, interagem com campos eletromagnéticos, quer gerados dentro da matéria, quer aplicados externamente. Esta interação é o que chamamos interação hiperfina. Do ponto de vista das principais técnicas experimentais aplicadas ao estudo das interações hiperfinas, considera-se o spin e os multipolos nucleares como parâmetros fixos [1].

Momentos nucleares podem ser obtidos considerando-se os potenciais gerados pelas distribuições de cargas e correntes em um dado núcleo. Se a distribuição de carga de um núcleo (isto é, a distribuição de prótons) for dada por $\rho(\mathbf{r}')$, o potencial eletrostático gerado em um ponto \mathbf{r} do espaço será [2]:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d^3r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2)$$

De forma análoga, se a distribuição de correntes for $\mathbf{J}(\mathbf{r}')$, o potencial vetor correspondente em um ponto \mathbf{r} será:

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

Os integrandos de ambas as expressões podem ser expandidos [2] para obtermos os termos dominantes. Para o potencial eletrostático tem-se:

$$V(\mathbf{r}) \cong \frac{eQ}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \quad (4)$$

onde eQ (e a carga fundamental) é o chamado *momento de quadrupolo elétrico* do núcleo, dado por:

$$eQ \equiv \int \rho(\mathbf{r}') r'^2 \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) d^3 r' \quad (5)$$

sendo θ o ângulo entre \mathbf{r} e \mathbf{r}' .

Para o vetor \mathbf{A} obtém-se:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) \cong \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}}{r^3} \quad (6)$$

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

$$\boldsymbol{\mu} \equiv \frac{1}{2} \int \mathbf{r}' \times \mathbf{J}(\mathbf{r}') d^3 r' \quad (7)$$

Estas duas quantidades caracterizam as distribuições de cargas e correntes nucleares. Elas interagem com campos eletromagnéticos e dão origem às interações hiperfinas. Núcleos para os quais $Q = 0$ possuem distribuição de cargas esférica. Se $Q > 0$ a distribuição será alongada sobre o eixo z (eixo de quantização), e se $Q < 0$ a distribuição será achatada em relação a z .

O momento magnético é diretamente proporcional ao spin do núcleo [1]:

$$\boldsymbol{\mu} = g_n \mu_n \mathbf{I} \quad (8)$$

onde g_n e μ_n são, respectivamente, o *fator-g* nuclear (associado aos estados orbitais e de spin de prótons e nêutrons dentro do núcleo) e o magneton nuclear (igual a $5,05084 \times 10^{-27}$ J/T, ou $3,15245 \times 10^{-8}$ eV/T).

A *razão giromagnética* de um núcleo, γ_n , se relaciona com o fator-g e o magneton nuclear através de:

$$\gamma_n = \frac{g_n \mu_n}{\hbar} \quad (9)$$

Assim como g_n , o fator giromagnético γ_n é uma “assinatura magnética” de cada isótopo.

II Interações Hiperfinas em Íons Livres

Considere um núcleo em um átomo ou íon livre. Os elétrons das camadas incompletas produzirão um

campo magnético \mathbf{B} no sítio do núcleo que interagirá com o seu momento magnético, $\boldsymbol{\mu}$, de acordo com [3, 4]:

$$\mathcal{H}_m = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -g_n \mu_n \mathbf{I} \cdot \mathbf{B} \quad (10)$$

O campo magnético \mathbf{B} , como será discutido abaixo, relaciona-se com os momentos orbital e de spin do átomo.

Adicionalmente, íons com camadas incompletas geralmente apresentam uma deformação espacial de cargas, que gera no sítio nuclear um *gradiente de campo elétrico*. Conseqüentemente, se o isótopo em questão possuir um *momento de quadrupolo elétrico* não nulo, haverá uma interação de natureza elétrica que poderá se tornar detectável no espectro hiperfino. Esta é chamada de *interação quadrupolar elétrica*. Contudo, por envolver coordenadas espaciais, esta contribuição à interação hiperfina não é facilmente traduzível em termos de operadores de spins, como na Eq. 10. No entanto, tal representação pode ser alcançada através de um poderoso teorema da Mecânica Quântica, o *teorema de Wigner-Eckart* [3].

Deve-se mencionar ainda, que nem todos os isótopos estáveis possuem momento magnético (ou spin) diferente de zero, como é o caso do ^{92}Mo (14,8% abundante), do ^{84}Sr (0,56% abundante), do ^{48}Ti (73,7% abundante), entre outros. Estes isótopos são portanto “invisíveis”, do ponto de vista da interação 1.

Finalmente, enfatizamos que mesmo as camadas fechadas dos átomos possuem uma contribuição importante ao campo hiperfino do íon livre, chamada de *polarização do caroço*, que tem a sua origem na interação de troca entre os elétrons destas camadas e aqueles das camadas incompletas.

II.1 Contribuições ao Campo Magnético

A principal contribuição ao campo magnético no íon livre provém do momento orbital dos elétrons das camadas incompletas. Obviamente, se a camada estiver completa ou vazia, esta contribuição será zero. Esta contribuição pode ser escrita como [5]

$$\mathbf{B}_{hf}^L = -2 \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{L}}{\langle r^3 \rangle} \quad (11)$$

onde \mathbf{L} é o momento angular orbital da camada, e $\langle r^3 \rangle = \langle \psi | r^3 | \psi \rangle$ o valor esperado do cubo do raio da camada. Esta contribuição pode chegar a centenas de tesla em algumas terras raras pesadas.

Existem várias contribuições ao campo hiperfino devidas ao spin dos elétrons das camadas iônicas. A mais simples delas é a dipolar, dada por [5]:

$$\mathbf{B}_{hf}^{sd} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2\mu_B}{\langle r^3 \rangle} \zeta \frac{L(L+1)(\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}) - 3(\mathbf{L} \cdot \mathbf{J})(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})}{J(J+1)} \mathbf{J} \quad (12)$$

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

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

Nesta expressão, l é o momento angular de um único elétron na camada, e L e S são os momentos orbital e de spin da camada. Esta contribuição é normalmente pequena em comparação com as outras.

Outra contribuição de spin é o *campo de contato de Fermi*, que deriva da presença de elétrons s no núcleo:

$$\mathbf{B}_{hf}^{sc} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} 2\mu_B |\psi(0)|^2 \mathbf{s} \quad (13)$$

onde \mathbf{s} é o spin de um único elétron, e $|\psi(0)|^2$ a amplitude da função de onda no sítio do núcleo.

Em camadas atômicas do tipo s cheias, a interação de troca entre os elétrons destas camadas e aqueles das camadas incompletas, leva a um desbalanço na densidade eletrônica no sítio do núcleo, criando a contribuição chamada de *polarização do caroço*. Esta contri-

buição é uma espécie de diferença dos termos de contato para elétrons “up” e elétrons “down”:

$$\mathbf{B}_{hf}^{sp} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} 2\mu_B (|\psi_{\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{\downarrow}(0)|^2) \mathbf{s} \quad (14)$$

Estas são as principais contribuições ao campo hiperfino nos íons livres. Todas essas contribuições devem ser superpostas e, obviamente, aparecerão como um único campo:

$$\mathbf{B}_{hf} = \mathbf{B}_{hf}^L + \mathbf{B}_{hf}^{sd} + \mathbf{B}_{hf}^{sc} + \mathbf{B}_{hf}^{sp} \quad (15)$$

O hamiltoniano dipolar magnético do íon livre será portanto dado pela Eq. 10, com \mathbf{B} dado pela Eq. 15.

II.2 Interação Quadrupolar Elétrica

Como mencionado anteriormente, camadas eletrônicas com momento angular diferente de zero apresentam uma deformação espacial que geram no sítio nuclear um gradiente de campo elétrico. Este, por sua vez, interage com o momento de quadrupolo elétrico do núcleo, Eq. 5, e contribui para o campo hiperfino. No íon livre, o hamiltoniano quadrupolar elétrico será dado por [1, 5]:

$$\mathcal{H}_Q = eQ \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \frac{3(\mathbf{J} \cdot \mathbf{I})^2 \hbar^{-4} + \frac{3}{2}(\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}) \hbar^{-2} - J(J+1)I(I+1)}{2J(2J-1)I(2I-1)} \quad (16)$$

onde $\partial^2 V / \partial z^2$ é a componente z do gradiente de campo elétrico, também denotado por V_{zz} . No íon livre, $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$ é um “bom número quântico”, e $\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}$ pode ser substituído por:

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{I} = \frac{1}{2}(F^2 - J^2 - I^2)$$

A interação hiperfina total no íon livre será dada por:

$$\mathcal{H}_{hf} = \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_Q \quad (17)$$

Assim como \mathcal{H}_m pode ser visualizado como um torque do campo magnético sobre o momento magnético do núcleo, \mathcal{H}_Q representa um “torque adicional” do gradiente de campo elétrico sobre a distribuição de cargas nucleares. Este torque adicional muda os níveis de energias hiperfinas, e pode se tornar visível no espectro hiperfino.

III Interações Hiperfinas nos Sólidos

Em um sólido, as contribuições ao campo hiperfino discutidas nas seções anteriores são modificadas pela presença de outros íons. É precisamente este fato que torna o estudo das interações hiperfinas útil à Ciência dos Materiais, à Química e à Matéria Condensada, de uma forma geral.

Em um sólido lidamos não com um, mas com um número imenso de íons (tipicamente 10^{23} por centímetro cúbico), e quando nos referimos a grandezas iônicas, como por exemplo ao momento magnético de um íon, estamos na verdade nos referindo ao seu *valor médio térmico*, obviamente uma quantidade estatística. Este é dado por [4]:

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = g_J \mu_B \frac{\sum_m m e^{-E_m/k_B T}}{Z} \quad (18)$$

onde g_J é o fator de Landé, Z a função de partição e E_m representa as autoenergias magnéticas do íon no

sólido. A magnetização do material será proporcional a $\langle \mu \rangle$.

A importância da presente discussão para as interações hiperfinas nos sólidos reside no seguinte fato: a contribuição ao campo magnético hiperfino em um dado sítio nuclear em um sólido será proporcional a $\langle \mu \rangle$, e não a μ . Esta é uma diferença dramática com relação ao íon livre, pois neste último a existência de momento magnético depende somente da existência de camadas eletrônicas incompletas, ao passo que no sólido, μ pode ser diferente de zero, mas $\langle \mu \rangle$ ser nulo! Por exemplo, em um sólido paramagnético não metálico (como, por exemplo, o sal de gadolínio $\text{Gd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) $\langle \mu \rangle$ deriva da aplicação de um campo magnético externo, e segue uma função de Brillouin [4]. O campo hiperfino magnético, por sua vez, terá uma contribuição devida ao campo aplicado e outra devida à magnetização do material:

$$B_{hf} = B_{ap} + A \langle \mu \rangle \quad (19)$$

onde A é uma constante.

Se, por outro lado, o material apresentar ordem magnética espontânea, torna-se desnecessária a aplicação de um campo magnético externo, e o campo hiperfino será escrito como:

$$B_{hf} = A' \langle \mu \rangle \quad (20)$$

O problema se complica no caso dos metais. Em um metal como o cobre, os íons não possuem momento magnético. Em contrapartida, existe um gás de elétrons que forma a banda de condução do metal [6]. Esta por sua vez, pode ser polarizada por um campo externo, e portanto contribuirá para o campo hiperfino. Ainda mais complexo é o caso em que o metal apresenta ordem magnética, como o ferro e o cobalto metálicos, e a maioria dos metais terras raras. Nestas situações, além da polarização da banda de condução, existe um momento magnético diferente de zero nos íons, que geralmente domina o campo hiperfino. Estes casos serão discutidos com algum detalhe nas seções subsequentes.

III.1 Contribuições ao Campo Magnético Hiperfino em Metais não Magnéticos

Em metais simples como os metais alcalinos ou os metais nobres (Cu, Ag, Au), os íons não possuem momento magnético. Deve-se dizer que vários isótopos desses elementos podem ser utilizadas como sondas hiperfinas, como ^7Li ($I = 3/2$, 92,5% abundante), ^{23}Na ($I = 3/2$, 100% abundante), ^{63}Cu ($I = 3/2$, 69,2% abundante), ^{109}Ag ($I = 1/2$, 48,17% abundante), ^{197}Au ($I = 3/2$, 100% abundante), etc. Nestes metais, a observação do espectro hiperfino demanda a aplicação de um campo magnético externo, que por sua vez polariza a banda de condução, gerando uma contribuição adicional ao campo hiperfino, que pode ser escrito como [7, 8]

$$B_{hf} = B_{ap}(1 + K) \quad (21)$$

onde K é chamado de *deslocamento de Knight*, dado por [4]:

$$K = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \langle |\psi(0)|^2 \rangle_{E_F} \chi_p B_{ap} \quad (22)$$

Aqui, $\langle |\psi(0)|^2 \rangle_{E_F}$ está associada à densidade média de elétrons de condução com energia E_F no sítio nuclear. χ_p é a susceptibilidade paramagnética de Pauli. O campo hiperfino total em um metal não magnético será então:

$$B_{hf} = B_{ap} \left(1 + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \langle |\psi(0)|^2 \rangle_{E_F} \chi_p \right) \quad (23)$$

III.2 Contribuições ao Campo Magnético Hiperfino em Metais Magnéticos

Em um metal magnético, a presença de ordem magnética espontânea dá origem a interessantes e, muitas vezes, excessivamente complexas situações que se refletem no campo hiperfino. É útil neste ponto diferenciarmos duas situações de interesse: (i) o caso dos metais puros, como Fe, Co, Gd; (ii) o caso das misturas metálicas, em que dois ou mais metais formam *ligas* ou *compostos intermetálicos*. No primeiro caso, mais simples do que o segundo, o campo hiperfino pode normalmente ser escrito como a contribuição de três termos:

$$B_{hf} = B_p + B_t + B_d \quad (24)$$

onde B_p é o campo produzido pelos elétrons do próprio íon, chamado de *íon pai*, B_t é o *campo transferido*, devido aos íons magnéticos que circundam o íon pai, e por fim B_d , é o campo dipolar. Todos esses termos são proporcionais ao valor médio $\langle \mu \rangle$, o momento magnético do íon, mas possuem origens físicas e magnitudes distintas.

Se $\langle \mu \rangle \neq 0$, B_p é sempre a contribuição dominante. Nos metais de transição esta contribuição pode atingir algumas dezenas de tesla, e nas terras raras com momento orbital não nulo, pode chegar a várias centenas de tesla.

O último termo, B_d é de origem clássica e possui magnitude da ordem de

$$B_d \approx z \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\langle \mu \rangle}{r^3} \quad (25)$$

onde z é o número de primeiros vizinhos do íon pai, e r da ordem do parâmetro de rede. Substituindo valores típicos, $z \approx 5$, $\langle \mu \rangle \approx 2\mu_B$ e $r \approx 10 \text{ \AA}$, obtemos $B_d \approx 0,1$ tesla.

B_i possui uma origem física mais sutil. Este termo aparece devido à polarização da banda de condução pelos momentos localizados. Assim como o campo dipolar, ele dependerá de $\langle \mu \rangle$, da simetria local e do número de vizinhos. Porém sua magnitude é normalmente 1 a 2 ordens acima de B_d .

Nas ligas metálicas, o campo hiperfino dependerá das concentrações relativas dos metais constituintes. Estes são sistemas muito particulares, e dependendo dos constituintes e concentrações, uma grande variedade de situações distintas pode aparecer. No entanto, qualquer que seja o caso, devemos primeiramente distinguir a situação em que ambos os constituintes são magnéticos, daquela situação em que um dos constituintes é não-magnético. Obviamente a contribuição do íon pai ao campo hiperfino em um sítio não-magnético será nula, restando apenas os dois últimos termos da equação 25. Uma complicação adicional no caso das ligas, é o caráter de *aleatoriedade* nas vizinhanças atômicas, decorrência da ocupação aleatória dos sítios da rede [8]. Neste caso, tanto o campo transferido como o campo dipolar, dependerão de um fator estatístico relacionado à distribuição dos íons nos sítios da rede.

Nos compostos intermetálicos esta aleatoriedade não existe, mas nem por isto a situação se torna simples. Aqui também devemos distinguir o caso em que todos os íons da rede são magnéticos, como é o caso do GdFe_2 , da situação em que um dos constituintes é não-magnético, como é o caso do Al em GdAl_2 . Este último composto é particularmente ilustrativo, e foi no passado intensamente investigado. O íon do Gd possui 7 elétrons na camada 4f, e portanto sua contribuição orbital ao campo hiperfino é nula. Além disso, existem dois isótopos importantes do Gd, para fins de interações hiperfinas: o ^{155}Gd ($I = 3/2$, 14,73% abundante) e o ^{157}Gd ($I = 3/2$, 15,68% abundante). Todos os outros isótopos estáveis do Gd possuem spin zero. Adicionalmente, o ^{27}Al é 100% abundante e possui spin $I = 5/2$. Isto quer dizer que no GdAl_2 temos a oportunidade de estudar as interações hiperfinas em dois sítios distintos, utilizando três isótopos! No sítio do Gd o campo hiperfino terá contribuição dos três termos descritos em 26, mas no sítio do Al somente os dois últimos estarão presentes.

III.3 Contribuição Quadrupolar Elétrica nos Metais

A contribuição quadrupolar elétrica para o campo hiperfino é modificada quando o íon se encontra em uma rede metálica. As cargas “extra iônicas” da rede dão a sua própria contribuição para o gradiente de campo elétrico no núcleo. Além disso, elas causam deformações nas camadas eletrônicas do íon pai, mudando a contribuição intrainiônica para o gradiente de campo elétrico. Por fim, elétrons de condução também contribuem para a interação elétrica do núcleo com a

rede. O cálculo dessas contribuições em um cristal real é muito complicado e, do ponto de vista da análise prática de campos hiperfinos em metais, elas são introduzidas através de dois parâmetros, γ_∞ , chamado de *fator de antibrindagem de Sternheimer*, e R (sem um nome específico). Em função desses parâmetros, a contribuição da rede para o gradiente de campo elétrico é escrita como [4]:

$$V_{zz} = (1 - \gamma_\infty)V_{zz}^{ions} + (1 - R)V_{zz}^{el} \quad (26)$$

Em um metal magneticamente ordenado, normalmente a direção de fácil magnetização (direção dos momentos magnéticos atômicos) não coincidirá com a direção do eixo de simetria do gradiente de campo elétrico. Isto significa que \mathcal{H}_Q e \mathcal{H}_m serão escritos em relação a diferentes eixos coordenados. Normalmente escreve-se \mathcal{H}_Q em termos dos eixos cristalinos a , b e c , sendo I_a , I_b e I_c as componentes do spin nuclear neste sistema [4]:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQV_{cc}}{4I(2I-1)} [3I_c^2 - I^2 + \eta(I_a^2 - I_b^2)] \quad (27)$$

onde o eixo c é considerado o eixo principal de simetria do gradiente de campo elétrico. η é um parâmetro que mede a assimetria do gradiente em torno do eixo c . Este é o chamado *parâmetro de assimetria*, definido por:

$$\eta \equiv \frac{V_{aa} - V_{bb}}{V_{cc}} \quad (28)$$

Se houver simetria axial em torno de c , como por exemplo em um elipsóide de revolução, $V_{aa} = V_{bb}$ e teremos $\eta = 0$.

IV Hamiltoniano Hiperfino

Em um metal magnético, o hamiltoniano hiperfino será igual à soma da parte magnética, \mathcal{H}_m , e da elétrica, \mathcal{H}_Q , incluindo as contribuições internas e externas ao íon pai. Não necessariamente as direções de simetria magnética (direção de fácil magnetização) e elétrica (eixo de simetria do gradiente de campo elétrico) coincidirão. Em um sistema em que (x, y, z) são coincidentes com (a, b, c) , com (θ, ϕ) as coordenadas esféricas do campo hiperfino magnético, o hamiltoniano hiperfino total pode ser escrito como [4]:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{hf} = & -\gamma_n \hbar B_{hf} [I_z \cos\theta + (I_x \cos\phi + I_y \sin\phi) \sin\theta] + \\ & + \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)] \end{aligned} \quad (29)$$

onde B_{hf} e V_{zz} incluem todas as contribuições (internas e externas) ao campo hiperfino. Este hamiltoniano é a base para a análise do espectro hiperfino. Contudo,

alcançar uma interpretação sem ambiguidades pode se tornar difícil, se as interações magnética e elétrica forem da mesma magnitude. Esta e outras situações são exemplificadas nas próximas seções.

IV.1 Diagonalização Numérica

Na forma geral, o hamiltoniano hiperfino, Eq. 29, não é diagonal. Neste caso, as autoenergias e probabilidades de transição entre os níveis Zeeman nucleares devem ser obtidas numericamente. Dependendo das magnitudes relativas dos termos magnético e elétrico, o espectro pode adquirir várias formas. É comum ainda que nem todos os sítios cristalográficos em um sólido sejam equivalentes, dando origem a diferentes valores de campos hiperfinos e gradientes de campo elétrico, o que complica ainda mais a interpretação do espectro.

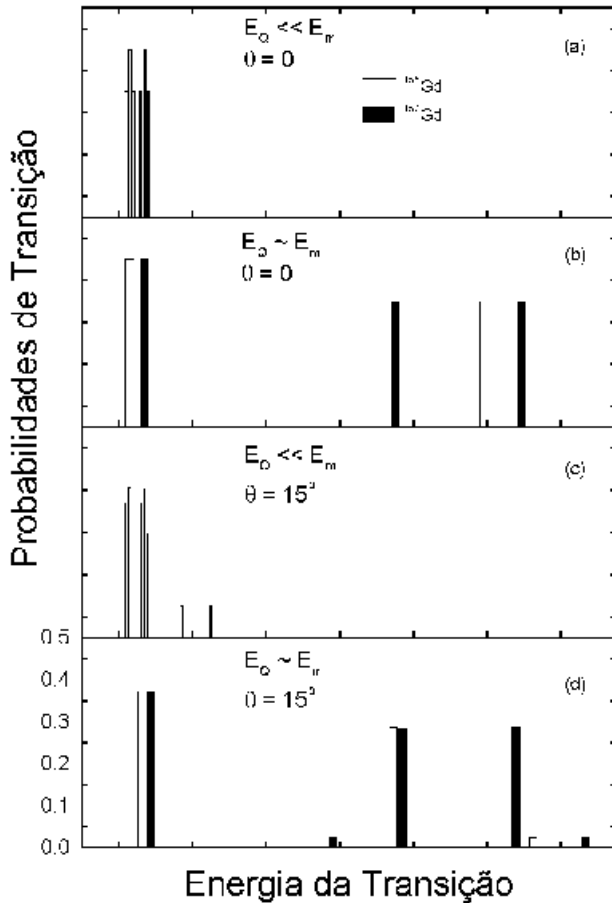


Figura 1. Espectro hiperfino obtido pela diagonalização numérica do hamiltoniano dado pela Eq. 29. São considerados dois isótopos do Gd, com parâmetros ϕ e η nulos [9]. Em (a) a interação quadrupolar é considerada como uma perturbação sobre os estados Zeeman nucleares. Aparecem três linhas para cada isótopo, duas simetricamente dispostas em relação a uma linha central. Na medida em que a interação quadrupolar cresce em relação à magnética, esta simetria deixa de existir (parte b). Este é também o caso em que o ângulo entre V_{zz} e B_{hf} é não nulo (partes c,d).

A Fig. 1 mostra o resultado numérico da diagona-

lização do hamiltoniano hiperfino para um sistema contendo gadolínio. Como existem dois isótopos estáveis deste elemento, com diferentes parâmetros nucleares, haverá dois conjuntos de distribuições de probabilidades de transições. Estas estão representadas no eixo vertical. O horizontal representa uma escala de energia associada à transição. Em todos os casos consideram-se ϕ e η nulos. Vemos que mesmo com essas simplificações, dependendo do ângulo θ , e das magnitudes relativas entre as contribuições magnética e elétrica (representadas na figura por E_m e E_Q , respectivamente) os espectros se tornarão mais complicados com o surgimento de linhas adicionais. Na prática, espectros são gerados para vários valores de entrada de V_{zz} , B_{hf} , θ , ϕ e η , e comparados com o espectro obtido experimentalmente [9].

IV.2 Casos Especiais

O hamiltoniano dado pela Eq. 30 se diagonaliza para valores de θ e η nulos:

$$\mathcal{H}_{hf} = -\gamma_n \hbar B_{hf} I_z + \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2] \quad (30)$$

Neste caso, as autoenergias nucleares são dadas por:

$$E_m = \langle m | \mathcal{H} | m \rangle = -\gamma_n \hbar B_{hf} m + \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \quad (31)$$

As energias associadas às transições entre níveis Zeeman subjacentes serão, por sua vez:

$$\Delta_m = E_{m+1} - E_m = \gamma_n \hbar B_{hf} + \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)} (2m+1) \quad (32)$$

Note que este resultado é válido para quaisquer magnitudes relativos das interações elétrica e magnética.

Em muitos casos, a interação magnética é dominante, e a parte elétrica pode ser tratada como uma perturbação. Nesta situação, utilizamos os autovetores de I_z como base, e obtemos para os autovalores do hamiltoniano corrigidos em primeira ordem [3]:

$$E_m^{(1)} = E_m^{(0)} + \langle m | \mathcal{H}_Q | m \rangle \quad (33)$$

No caso em que $\eta = 0$, pode-se mostrar que o segundo termo desta expressão torna-se [4]:

$$\langle m | \mathcal{H}_Q | m \rangle = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) [3m^2 - I(I+1)] \quad (34)$$

Note que o valor deste elemento de matriz depende do ângulo θ entre o eixo de simetria do gradiente de campo elétrico e a direção do campo hiperfino. Ele será máximo para $\theta = 0$, e nulo para $\theta \cong 54,7$ graus.

V Exemplo: Determinação das Contribuições ao Campo Hiperfino no Composto Intermetálico GdNi₂ via Ressonância Magnética Nuclear

Nesta seção apresentaremos de forma resumida um estudo das interações hiperfinas no composto intermetálico GdNi₂ [9]. O estudo foi feito via espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). Detalhes desta técnica podem ser obtidos nas referências [3] e [4].

As propriedades magnéticas de compostos intermetálicos têm sido estudadas por muitas décadas por várias técnicas experimentais, bem como por modelos teóricos. O GdNi₂ é um composto que apresenta ordem ferromagnética a baixas temperaturas (abaixo de aproximadamente 30 K). Sua estrutura cristalográfica é cúbica, pertencente ao grupo de simetria Fd3m. Os átomos de Gd ocupam os sítios 8(a) e os de Ni os sítios 16(d) dentro da estrutura. O gadolínio apresenta dois isótopos favoráveis à observação da RMN, o ¹⁵⁵Gd e o ¹⁵⁷Gd, ambos com abundância isotópica em torno de 15%. Os fatores giromagnéticos de cada um deles são: $^{155}\gamma/2\pi = 1,307$ MHz/T, e $^{157}\gamma/2\pi = 1,713$ MHz/T.

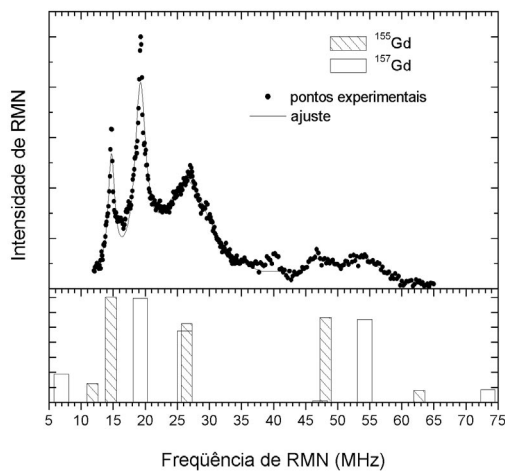


Figura 2. Espectro hiperfino medido no composto intermetálico GdNi₂. Os pontos pretos são dados experimentais, a linha contínua um ajuste de mínimos quadrados com curvas lorentzianas. Na parte de baixo da figura são mostradas as probabilidades de transição calculadas a partir da diagonalização numérica do hamiltoniano hiperfino (ver texto).

A Fig. 2 mostra o espectro de RMN obtido em

uma amostra de GdNi₂. Sobreposta aos pontos experimentais está uma curva de ajuste da qual se obtém as posições dos picos de absorção, em número de cinco: 14,7(1); 19,2(1); 26,5(4); 47,0(4) e 54,0(4) MHz. A razão entre as duas primeiras linhas, 14,7(1)/19,2(1) = 0,766(1), é muito próxima da razão entre os fatores giromagnéticos dos dois isótopos: $^{155}\gamma/^{157}\gamma = 0,7630$. Portanto sabemos que o espectro experimental apresenta superposição das linhas de ressonância dos dois isótopos de Gd no composto. Obtém-se a partir daí o valor 9,8(2) T para a contribuição magnética ao campo hiperfino no Gd.

O espectro calculado é mostrado sob a forma de barras. Para o cálculo foram utilizados os seguintes parâmetros: $\eta = 0$, $\theta = 18(1)^\circ$ e $\phi = 0$. Utilizando-se os momentos de quadrupolo elétrico, $^{155}Q = 1,6 \times 10^{-28}$ m² e $^{157}Q = 2 \times 10^{-28}$ m², obtém-se do cálculo numérico o valor do gradiente de campo elétrico $V_{zz} = 1,90 \times 10^{21}$ V/m². Ficam assim determinados o campo magnético hiperfino (B_{hf}), o gradiente de campo elétrico (V_{zz}), o parâmetro de assimetria (η), e os ângulos θ e ϕ .

Referências

- [1] K.S. Krane, *Introductory Nuclear Physics*, John Wiley & Sons, New York, (1988).
- [2] J.R. Reitz, F.J. Milford and R.W. Christy, *Foundations of Electromagnetic Theory* 4th ed Addison-Wesley, Reading, (1993).
- [3] C.P. Slichter *Principles of Magnetic Resonance* Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [4] A.P. Guimarães, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, John Wiley & Sons, New York, (1998).
- [5] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Dover, New York, (1986)
- [6] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia (1988).
- [7] E. Dormann, "NMR in Intermetallic Compounds", in K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Eds., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol 14, Elsevier (1991) 63
- [8] M.A.H. McCausland and I.S. Mackenzie, *Adv. Phys.* **28**, 305 (1979).
- [9] V.L.B. de Jesus, *Estudo de Compostos Intermetálicos da Série Gd-Ni por Ressonância Magnética Nuclear* (Tese de Mestrado, CBPF, 1996).