

Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear ao Estudo de Materiais Magnéticos

A.P. Guimarães

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

R. Xavier Sigaud 150,

22290-180 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Recebido em 30 de Dezembro, 1999. Aceito em 26 de Junho, 2000

A ressonância magnética é um importante fenômeno físico que se observa num conjunto de momentos magnéticos que interagem com um campo magnético estático e um campo oscilante. Em um material magnético, a ressonância magnética pode ser observada, em princípio, tanto com os momentos nucleares quanto com os momentos atômicos. Como estes conjuntos de momentos são acoplados, a ressonância nuclear nos sólidos magnéticos pode ser utilizada para estudar as propriedades magnéticas destes sólidos.

Magnetic resonance is an important physical phenomenon that is observed in an assembly of magnetic moments that interacts with a static magnetic field and an oscillating field. In a magnetic material, magnetic resonance may in principle be observed both with the nuclear moments and the atomic moments. Since these sets of moments are coupled, nuclear resonance in magnetic solids may be employed to study the magnetic properties of these solids.

I Ressonância Magnética Nuclear

Um conjunto de momentos magnéticos em presença de um campo magnético estático B_0 precessiona na frequência angular ω_0 :

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (1)$$

onde γ é a sua razão giromagnética. Se fizermos incidir sobre esse sistema radiação eletromagnética de frequência igual a esta frequência de precessão (isto é, $\omega = \omega_0$) a radiação será absorvida ressonantemente – esse fenômeno é a ressonância magnética. No caso em que os momentos magnéticos são os momentos de núcleos atômicos, teremos a ressonância magnética nuclear (RMN).

Uma outra forma de apresentar a RMN é considerar que a radiação eletromagnética induz transições entre os níveis discretos de energia de um núcleo na presença de um campo magnético B_0 (Fig. 1). A condição de ressonância é dada quando a energia do fóton é igual à diferença de energia ΔE entre os níveis:

$$h\omega_0 = \Delta E \quad (2)$$

O espectro de RMN é obtido fazendo um gráfico da absorção da radiofrequência (rf) versus frequência.

Para $\omega = \omega_0$ (a condição de ressonância) a absorção é máxima.

A ressonância magnética nuclear pode ser descrita fenomenologicamente pela equação de Bloch [1]:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} - \frac{M_x \mathbf{i} + M_y \mathbf{j}}{T_2} - \frac{(M_z - M(0)) \mathbf{k}}{T_1} \quad (3)$$

onde \mathbf{M} é a magnetização, \mathbf{B} o campo magnético aplicado, γ a razão giromagnética, e T_1 e T_2 são, respectivamente, os tempos de relaxação longitudinal e transversal.

Num experimento de ressonância magnética nuclear o campo \mathbf{B} tem uma parte estática e uma parte dependente do tempo, associada à radiofrequência; a medida da ressonância é dada pela potência absorvida ou, o que é equivalente, pela suscetibilidade transversal.

II Ressonância num Material Magnético

II.1 Equações Acopladas

Num material magnético em geral estão presentes duas espécies magnéticas: os íons ou átomos, e os núcleos. Ao se fazer incidir a radiofrequência sobre uma amostra ordenada magneticamente, observaremos

a ressonância magnética de um sistema de duas espécies magnéticas acopladas. O acoplamento se dá porque os núcleos interagem com os elétrons dos íons através da interação hiperfina.

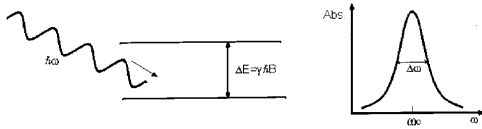


Figura 1. Descrição esquemática da ressonância magnética; na ressonância, os fótons da radiação eletromagnética transportam uma energia $\hbar\omega$ igual à diferença $\Delta E = \gamma\hbar B$ entre as energias dos níveis de energia do sistema. À direita vemos um diagrama da energia absorvida em função da frequência angular, mostrando a linha de absorção ressonante (de largura $\Delta\omega$) para $\omega = \omega_0$.

Podemos estudar a ressonância magnética neste caso usando um sistema de equações de Bloch acopladas. Se as magnetizações das duas espécies são \mathbf{m} e \mathbf{M} , teremos [1, 2]:

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = \gamma_n \mathbf{b} \times \mathbf{m} + \mathbf{r} \quad (4a)$$

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma_e \mathbf{B} \times \mathbf{M} + \mathbf{R} \quad (4b)$$

onde \mathbf{r} e \mathbf{R} são os termos de relaxação, \mathbf{b} e \mathbf{B} são os campos magnéticos aos quais estão submetidas cada uma das duas espécies, e γ_n e γ_e são os respectivos fatores giromagnéticos.

O campo magnético que atua sobre os átomos é a soma do campo externo \mathbf{B}_0 , o campo de anisotropia \mathbf{B}_a , o campo de radiofrequência $\mathbf{B}(t)$ e o campo devido à interação hiperfina, que na aproximação de campo molecular pode ser escrito como $\lambda\mathbf{m}$ (\mathbf{m} é a magnetização nuclear). Sobre o núcleo atuam \mathbf{B}_0 , $\mathbf{B}(t)$ e o campo molecular $\lambda\mathbf{M}$, mas não o campo de anisotropia. Portanto, \mathbf{b} e \mathbf{B} são dados por:

$$\mathbf{b} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1 e^{i\omega t} + \lambda\mathbf{M} \quad (5a)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_a + \mathbf{B}_1 e^{i\omega t} + \lambda\mathbf{m} \quad (5b)$$

onde λ é o parâmetro de campo molecular, e \mathbf{B}_1 é o campo de rf. O campo molecular sentido pelo núcleo é identificado com o campo hiperfino, isto é, $\lambda\mathbf{M} = \mathbf{B}_{hf}$.

II.2 Fator de Amplificação

Podemos obter soluções estacionárias para o sistema de equações acopladas, supondo o campo de rf da forma $B_1 \exp(i\omega t)$ (ex. [1, 2]). A primeira solução é a frequência de ressonância dos momentos atômicos (ressonância ferromagnética):

$$\omega_e = \gamma_e (B_0 + B_a) \left(1 + \eta \frac{m}{M}\right) \quad (6a)$$

e a segunda solução é a frequência de ressonância nuclear:

$$\omega_n = \gamma_n (B_0 + B_{hf}) \left(1 - \eta \frac{m}{M}\right) \quad (6b)$$

A quantidade η , conhecida como fator de amplificação, é dada por

$$\eta = \frac{B_{hf}}{B_0 + B_a} \quad (7)$$

A partir do sistema acoplado de equações, podemos obter as magnetizações transversais m_+ e M_+ , e conseqüentemente, as suscetibilidades transversais, dividindo estas magnetizações pelo campo transversal $B_1(t)$. As expressões resultantes, para frequências próximas à frequência de ressonância nuclear (ex. 1, 2)] são dadas a seguir.

Para a suscetibilidade atômica,

$$\chi_M^+ = \chi_e - \eta(1 + \eta) \frac{\omega_0}{(\omega - \omega_n)} \chi_n \quad (8)$$

onde χ_e é a suscetibilidade eletrônica estática e χ_n é a suscetibilidade nuclear estática. Para a suscetibilidade transversal nuclear, encontramos

$$\chi_m^+ = -(1 + \eta) \frac{\omega_0}{(\omega - \omega_n)} \chi_n \quad (9)$$

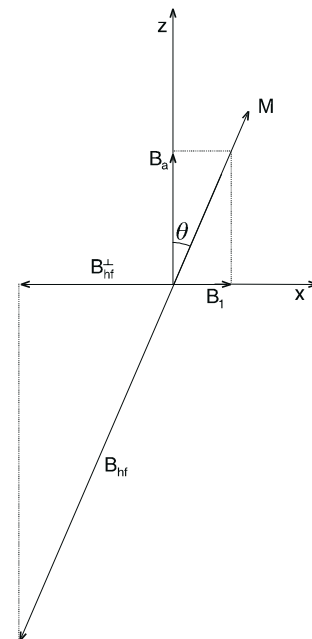


Figura 2. Ilustração do mecanismo de amplificação da radiofrequência que dá origem ao fator η . O momento magnético é girado de um ângulo θ , o que faz surgir uma componente do campo de rf paralela a este, porém muito maior que B_1 [1].

As suscetibilidades transversais são de fato as grandezas medidas num experimento de ressonância magnética. Como o campo de rf é transversal à magnetização, por hipótese, os sinais medidos são proporcionais a χ_m^+ , e como pode ser visto na equação acima, aparecem multiplicados pelo fator $(1 + \eta) \approx \eta$. Isto quer dizer que a resposta magnética medida na RMN de um material magnético é aumentada de uma fator η , que pode variar de 100 (nos domínios), até 10^5 nas paredes de domínios.

III Exemplos de Aplicações da RMN ao Estudo de Sistemas Ordenados Magneticamente

A RMN pode ser empregada para estudar os materiais magnéticos, especialmente pelo fato de permitir o estudo local de vizinhanças de átomos definidos, situados na matriz magnética. Os espectros de RMN são sensíveis às mudanças de fase, mudanças no grau de ordenamento cristalino, densidade de defeitos e impurezas, etc.

Como o fator de amplificação é muito maior nas paredes que no interior dos domínios magnéticos, a presença e a mobilidade destas paredes pode ser estudada por essa técnica. O fator de amplificação dos domínios magnéticos, por outro lado, depende do campo de anisotropia local, como foi mostrado acima. Este fato permite, em princípio, estudar as distribuições de anisotropias locais numa amostra, especialmente se associado ao estudo sistemático dos espectros em função do valor do campo de rf B_1 .

A seguir mostramos dois exemplos de estudo empregando a RMN em materiais magnéticos, um voltado para a investigação das diversas posições ocupadas por átomos de cobalto de filmes finos de Co/Cu [3] e outro para o aumento da desordem e mudanças de fase induzidas pela moagem do composto intermetálico GdCo₂ [4].

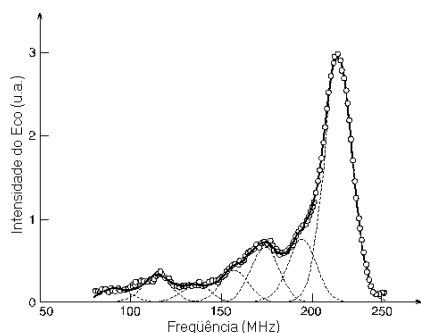


Figura 3. Espectro de ressonância magnética nuclear do ⁵⁹Co em uma multicamada de Co/Cu [40 × (12.3 Å Co + 42 Å Cu)] a 1,4 K, mostrando as linhas correspondentes às diferentes vizinhanças atômicas dos átomos de cobalto. A linha mais à direita corresponde a um átomo de Co cercado de outros Co; cada linha mais à esquerda corresponde a Co com vizinhos de 1, 2, 3, ... átomos de Cu. [3]

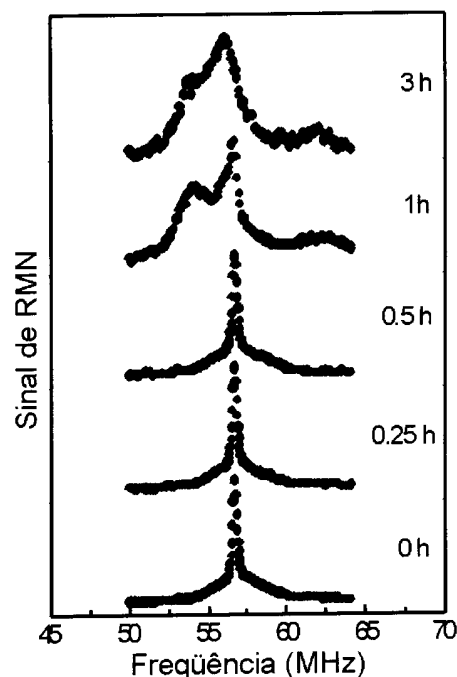


Figura 4. Espectros de ressonância magnética nuclear de ¹⁵⁵Gd em amostras de GdCo₂ para diferentes tempos de moagem, a 4,2 K. Note o surgimento de uma linha à esquerda da linha principal, correspondente a uma nova fase. [4]

Referências

- [1] A.P. Guimarães, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, John Wiley, Nova York, 1998.
- [2] E.A. Turov e M.P. Petrov, *Nuclear Magnetic Resonance in Ferro and Antiferromagnets*, Halsted Press, Nova York, 1972.
- [3] H.A.M. de Gronckel, K. Kopinga, W.J.M. de Jonge, P. Panissod, J.P.Schillé e F.J.A. den Broeder, *Phys. Rev. B* **44**, 9100 (1991).
- [4] C.V.B. Tribuzy, A. Biondo, C. Larica, K.M.B. Alves e A.P. Guimarães, *J. Mag. Mag. Mat.* **195**, 49 (1999).