

DETERMINAÇÃO DO CAMPO HIPERFINO MAGNÉTICO EM NÚCLEOS DE ^{140}Ce SUBSTITUINDO Gd EM GdAg POR ESPECTROSCOPIA DE CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA

**Luciano Fabrício Dias Pereira, José Mestnik-Filho, Fábio Henrique de Moraes
Cavalcante e Artur Wilson Carbonari**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
lpereira@ipen.br

RESUMO

Nesse trabalho o campo hiperfino magnético (CHM) atuando no átomo de ^{140}Ce , que age como sonda na liga intermetálica de GdAg, foi estudado pela técnica nuclear de correlação angular perturbada γ - γ , com a complementação de cálculos de primeiros princípios. Após o ordenamento antiferromagnético da liga GdAg, conclui-se que a principal fonte do CHM no ^{140}Ce é a gerada pelo movimento orbital de seu próprio elétron ocupando a camada 4f.

1. INTRODUÇÃO

Em um trabalho anterior [1], foram realizadas medidas de campo hiperfino magnético (CHM) utilizando-se o isótopo ^{140}Ce como sonda numa matriz de GdAg, pela técnica nuclear de espectroscopia de correlação angular perturbada gama-gama (PAC). Foi observado que o CHM no átomo de ^{140}Ce apresenta um comportamento não esperado em ligas do tipo RX (R = terra rara e X = metal de transição), onde, em geral, o campo hiperfino num átomo de terra rara seria bem representado por uma função de Brillouin, cuja temperatura de transição corresponde à temperatura de ordenamento magnético do material. Observamos, no entanto, um aumento adicional significativo no módulo do CHM no ^{140}Ce a partir de uma temperatura menor que a temperatura de transição magnética na liga GdAg. Como explicação para esse comportamento, foi proposto em [1], que ocorre um ordenamento dos momentos magnéticos orbitais dos átomos de ^{140}Ce , independentemente do ordenamento dos spins dos átomos de Gd. Dessa maneira, existiria um aumento da componente orbital do CHM no cério à medida que a temperatura diminui, implicando num valor maior do CHM total. Devido a esse aumento não esperado do CHM, propomos no presente trabalho, um estudo utilizando cálculos de primeiros princípios, com os quais é possível determinar cada uma das contribuições ao CHM total.

O CHM num íon dentro de um cristal é representado pela seguinte expressão [2]:

$$\vec{B} = \vec{B}_c + \vec{B}_{orb} + \vec{B}_{dip} + \vec{B}_{cristal} \quad (1)$$

cujos termos correspondem, respectivamente, ao campo magnético hiperfino de contato de Fermi (decorrente da polarização de spin das camadas s do íon), ao campo orbital (gerado pelo movimento orbital dos elétrons nas camadas não preenchidas), ao campo dipolar (devido à presença da distribuição não uniforme dos spins não emparelhados), e por fim, ao campo proveniente da magnetização da rede cristalina. Em geral, esse último termo é muito pequeno em relação às outras contribuições.

2. TÉCNICA DE CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA γ - γ

Dentre as diversas técnicas de investigação microscópica da matéria, a correlação angular perturbada gama-gama é útil porque é possível obter informações das propriedades locais dos átomos. O princípio da técnica consiste em acumular em um espectro, os tempos decorrentes entre as emissões de dois fótons gama em cascata na qual o estado intermediário é meta-estável. No mínimo dois detectores são necessários no experimento, conforme ilustrado na figura 1. Um deles detecta a radiação gama (γ_1) da cascata que alimenta o estado intermediário e o outro detecta a radiação gama (γ_2) emitido após o tempo de decaimento. O primeiro detector atua como partida da contagem de tempo, enquanto que o segundo a finaliza. Duas medidas são necessárias: uma com os detectores posicionados a 90° graus entre si e outra com os detectores dispostos a 180° graus. Em ambas as medidas os detectores e a amostra estão dispostos em um plano.

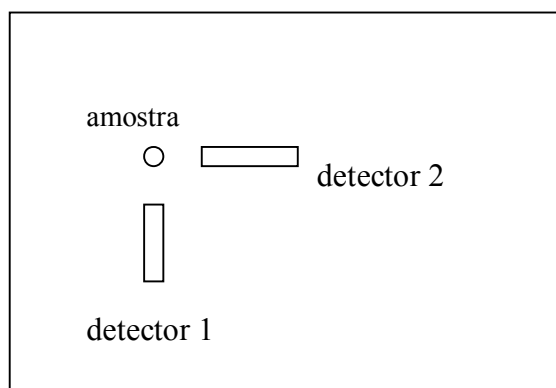


Figura 1. Arranjo experimental mínimo para medidas de PAC.

Na prática são utilizados quatro detectores de BaF_2 , dispostos 90° graus entre si e, por meio de um sistema eletrônico dedicado, os dois conjuntos de espectros são acumulados simultaneamente.

Durante o tempo no qual o núcleo se encontra no estado meta-estável, ocorrem as interações hiperfinas magnéticas (interação entre o momento de dipolo magnético nuclear e o campo magnético externo ao núcleo) e/ou as interações hiperfinas elétricas (entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear e o gradiente de campo elétrico externo ao núcleo). No caso do ^{140}Ce , somente as interações magnéticas são importantes, porque o momento de quadrupolo elétrico do seu estado intermediário é muito pequeno.

O efeito das interações hiperfinas aparece nos espectros de tempo como oscilações que se sobrepõem ao espectro de decaimento do nível nuclear intermediário. Por meio de uma combinação linear apropriada dos dois tipos de espectros, 90° e 180° graus, obtém-se um espectro de tempo onde somente as oscilações causadas pelas interações hiperfinas são destacadas. Mais detalhes sobre as interações hiperfinas e do experimento são descritos em [3].

No caso presente, com a utilização da sonda de ^{140}Ce , determina-se a menor frequência das oscilações, a frequência de Larmor, com a qual, conhecendo-se o valor do momento de dipolo magnético nuclear, determina-se o campo hiperfino magnético que atua no núcleo [1].

3. CÁLCULO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA

A estrutura eletrônica da liga GdAg dopada com Ce, foi determinada utilizando o pacote de programas WIEN2k [4], baseado na teoria do funcional densidade com a polarização de spin (SDFT – Spin Density Functional Theory) [5]; a aproximação do gradiente generalizado (GGA) foi aplicada ao funcional energia de troca-correlação [6]. A equação de Kohn-Sham foi resolvida pelo método LAPW (Linearized Augmented Planes Waves). Uma boa discussão sobre todos os conceitos mencionados acima pode ser encontrada na referência [7].

Nos cálculos de primeiros princípios foi utilizada a parametrização desenvolvida por Perdew para o GGA [6], junto com a hamiltoniana de Hubbard (GGA+U). O modelo de Hubbard é muito útil para representar o forte potencial Coulombiano local dos elétrons que ocupam camadas f ou d . No presente caso ele foi empregado apenas no único elétron da camada $4f$ do Ce uma vez que o Gd tem metade da camada $4f$ preenchida. Os cálculos foram realizados com polarização de spin, necessário para compostos que se mostram magnéticos a baixas temperaturas, e também com o acoplamento spin-órbita.

Para que o Ce seja tratado como sonda nos cálculos é necessário montarmos uma supercélula (SC) a partir da célula unitária de GdAg. Inicialmente a célula é cúbica de corpo centrado e constituída por dois átomos, um de cada elemento. Para simular a estrutura antiferromagnética do tipo $(\pi,\pi,0)$, é formada uma célula tetragonal com dois átomos de Gd, um para cada orientação de spin, e mais dois átomos de Ag. Desta célula tetragonal foi construída uma SC com $2 \times 2 \times 2$ células, num total de 32 átomos (16 de Gd e 16 de Ag), onde apenas um dos átomos de Gd foi substituído por um de Ce; com isso a menor distância entre as sondas (Ce), entre super-células adjacentes, é $\sim 7,5 \text{ \AA}$. O parâmetro de rede da célula unitária original, $a = 3,64 \text{ \AA}$, e a estrutura magnética $(\pi,\pi,0)$, correspondente a uma fase antiferromagnética com os momentos magnéticos de spin apontados na direção [001], foram ambos extraídos da referência [8], baseados em difração de nêutrons a baixa temperatura para serem usados nas simulações.

O cálculo é executado por meio de ciclos autoconsistentes. A convergência é atingida quando a diferença de carga eletrônica entre dois ciclos subseqüentes é $\sim 10^{-6}$ Ry.

Como nesse trabalho objetiva-se confirmar se o aumento do CHM na sonda de Ce na liga GdAg é decorrente da componente orbital, temos que determinar essa componente para todos os valores possíveis da projeção do momento angular orbital do elétron que ocupa o nível $4f$ do Ce; o campo hiperfino magnético orbital é escrito como:

$$B_{orb} = -\frac{\mu_0}{2\pi} \frac{L_z}{\langle r^3 \rangle}, \quad (2)$$

na qual, μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo, $\langle r^3 \rangle$ é o valor esperado do operador r^3 para a camada $4f$ e L_z é a projeção do vetor momento angular nessa mesma camada. Os cálculos foram feitos modificando-se L_z entre as $2l+1$ possibilidades. Aplicamos a regra de Hund [9] para restringirmos alguns destes sub-níveis e, dessa forma, $m_l = -3, -2, -1, 0$ tornam-se permitidos. Assim, fizemos quatro simulações distintas (uma para cada um desses sub-níveis citados), e determinamos cada uma das contribuições do CHM para cada caso, bem como seu valor total.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados dos cálculos estão mostrados na tabela 1.

Tabela 1. Contribuições e valor total do CHM do Ce substituindo Gd em GdAg para cada um dos sub-estados m_l .

	L_z	Contribuição Eletrônica	B_c (T)	B_{orb} (T)	B_{dip} (T)	Soma das Componentes (T)	$B_{total}^{b,c}$ (T)
GdAg	-3	4f	13,93	-157,57	17,48	-126,16	-125,87
		oe ^a	-----	-0,25	0,54	0,29	
	-2	4f	11,61	-105,76	-0,001	-94,15	-97,06
		oe	-----	-0,24	-2,67	-2,91	
	-1	4f	10,59	-52,69	-10,55	-52,65	-57,47
		oe	-----	-0,31	-4,51	-4,82	
0	4f	9,78	0,02	-14,02	-4,22	-9,04	
	oe	-----	-0,20	-4,62	-4,82		

a – contribuições somadas para o CHM fornecidas pelos outros elétrons (oe) das camadas s , p e d do Ce.

b – o B_{total} foi obtido somando-se as duas componentes f e outros elétrons (oe).

c – o CHM experimental obtido por PAC [1] é ~ 70 T à 10 K.

Dos valores observados na tabela 1, as seguintes conclusões são destacadas:

- como esperado, a componente orbital assume valores proporcionais a L_z ; nossos resultados demonstram que abaixo da temperatura de ordenamento magnético da GdAg, a contribuição orbital de campo hiperfino é a principal fonte do CHM total, onde pode chegar até a algumas centenas de tesla [10].
- a contribuição dipolar apresenta uma mudança de sinal em função de L_z ; seu valor é importante para o CHM total quando a componente orbital tem valores menores ($m_l = -1$ ou 0).

- o campo de contato de Fermi sempre apresenta o mesmo sentido, é relativamente estável em função de L_z e torna-se considerável para o CHM total quando L_z é menor, tal como o campo dipolar. Ambos (B_c e B_{dip}) subtraem-se para a maioria dos sub-estados ($m_l = -2, -1$ e 0).

Como o resultado experimental do CHM total (~ 70 T) é correspondente à temperatura de 10 K [1] e os cálculos valem para o estado fundamental (toda a SDFT foi formulada para 0 K), acreditamos que caso fossem feitas medidas a temperaturas ainda mais baixas, o CHM continuaria a subir uma vez que não se observa uma saturação do campo nesta temperatura de 10 K [1]. Ademais, comparando-se os quatro resultados do cálculo do CHM total com o valor encontrado no experimento, conclui-se que os sub-estados mais prováveis para o elétron no orbital $4f$ do Ce são $m_l = -3$ ou -2 , com as contribuições de contato e dipolar apresentando valores pouco significativos.

5. CONCLUSÕES

Experimentos utilizando a técnica PAC em conjunto com os cálculos de estrutura eletrônica se mostraram eficientes para o estudo do CHM atuando em átomos de Ce substituindo Gd em GdAg. Concluímos que o campo hiperfino magnético no átomo de ^{140}Ce , após a temperatura de ordenamento antiferromagnético do Gd na liga intermetálica de GdAg, é proveniente de sua própria estrutura eletrônica e não dos outros efeitos da rede cristalina, onde a componente orbital do campo hiperfino é a principal responsável pela intensidade do CHM total.

6. AGRADECIMENTOS

Esse trabalho foi financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA). Agradecemos também ao CNPq pela concessão de bolsa de estudo.

REFERÊNCIAS

1. F. H. de M. Cavalcante, A. W. Carbonari, R. N. Saxena and J. Mestnik-Filho, "Temperature dependence of the magnetic hyperfine field at ^{140}Ce on Gd site in GdAg compound" *Hyperfine Interactions*, a ser impresso.
2. A. P. Guimarães e I. S. Oliveira, "Magnetism and Magnetic Resonance in Solids", *John Wiley & Sons* (1998).
3. G. Schatz, A. Weidinger, J. Gardner, "Nuclear Condensed Matter Physics – Nuclear Methods and Applications", *John Wiley & Sons* (1995).
4. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, "WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", (Karlheinz Schearz, Technische Universität Wien, Austria), ISBN 3-9501031-1-2, (2001).
5. W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlations Effects" *Physical Review*, **140 n.4A**, pp A1133-A1138 (1965).

6. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation" *Physical Review Letters*, **77**, pp. 3865 (1996).
7. S. Cottenier, "Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction", (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), ISBN 90-807215-1-4 (disponível em: <http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>), (2002).
8. T. Chattopadhyay, G. J. McIntyre, U. Koebler, "Antiferromagnetic phase transition in GdAg" *Solid State Communications*, **100 n.2**, pp. 117-121 (1996).
9. C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", 3 ed., *John Wiley & Sons* (1998).
10. I. S. Oliveira, A. P. Guimarães, "Interações Hiperfinas" *RBEF*, **22 n.3**, pp 353-359 (2000).