

Instituto de Física
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

ESTUDO DO CAMPO MAGNÉTICO HIPERFINO NO MOLIBDÊNIO EM FERRO,
COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Deimar Estevam Brandão

Tese apresentada à Faculdade
de Filosofia da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul
para obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Este trabalho foi parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Pesquisas, Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico, Air Force Office of Scientific Research, International Atomic Energy Agency, Organização dos Estados Americanos, Conselho de Pesquisas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e Comissão Nacional de Energia Atômica

Porto Alegre
1971

À IOLANDA

AGRADECIMENTOS

A John D. Rogers pela sua orientação ao presente trabalho o meu agradecimento especial.

A Darcy Dillenburg, Gerhard Jacob e Th. A. J. Maris o meu reconhecimento pelo interesse incomum que sempre dispensaram ao desenvolvimento dos laboratórios de pesquisa experimental do Instituto de Física.

A Alquindar Pedroso e José Medero pela construção do circuito de alimentação e de controle de temperatura por nós utilizado.

A Euclides F. R. Fraga pelo trabalho sempre eficiente de preparação de fontes radioativas.

A Rogerio Livi, Irajã Bandeira e Jacob Schaff pela participação em várias experiências.

A David Mesquita da Cunha, diretor do Instituto de Física, pelo constante apoio recebido e a Darcy Dillenburg, pelas proveitosas sugestões durante a redação deste trabalho.

A todos os elementos da Oficina Mecânica, do Laboratório de Alto-Vácuo e da Oficina de Vidros, pela sua habilidade na prestação dos vários serviços técnicos envolvidos em nossa experiência.

À Varig, Coensa e Madef, pela confecção de diversas peças do equipamento por nós projetado, bem como pela realização de serviços especializados, graciosamente.

A Dante F. Cesa, do Gabinete de Aferições do Instituto de Eletrotécnica da Escola de Engenharia da UFRGS, pela aferição dos padrões de tensão utilizados junto ao equipamento de regulação de temperatura.

À Gladys Borges, do Departamento de Expressão Gráfica da Escola de Engenharia da UFRGS, pela reprodução de vários desenhos contidos neste trabalho.

A Otelo J. Machado e Ennio F. Porto, pela montagem e manutenção de diversos circuitos utilizados durante a experiência.

À Ivone Hildebrand pelo trabalho de datilografia; à Sheila S. da Costa Ferreira, Ervino Ritter Jr., Teotônio Fontana, José Leopoldo Plentz, pela realização do tratamento dos dados experimentais; a Arturo Friedrich, pela confecção das figuras contidas neste trabalho; aos plantonistas.

Enfim, a todos os amigos que de uma ou outra maneira contribuíram para a minha formação científica.

O meu muito obrigado.

Pôrto Alegre, Novembro de 1971.

Delmar Estevam Brandão

ÍNDICE

	Pag.
I - Resumo do estudo sistemático dos campos hiperfinos e das tentativas de sua interpretação teórica	4
I.1 Introdução	4
I.2 Interações hiperfinas - generalidades	6
I.3 Interações magnéticas hiperfinas em solutos de metais ferromagnéticos	10
I.3.1 Definição dos campos magnéticos que atuam sobre o núcleo	11
I.3.2 Estudo sistemático dos campos magnéticos hiperfinos de impurezas em metais ferromagnéticos	13
I.3.3 Hamiltoniano formal	22
I.4 Dependência com a temperatura do campo magnético hiperfino de impurezas de metais ferromagnéticos	32
I.4.1 Modelo de campo molecular	33
I.4.2 Modelo de campo molecular com contribuição do campo dos elétrons de condução	35
I.4.3 Modelo de transição	37
II - Equipamentos	45
II.1 Introdução	45
II.2 Descrição do equipamento eletrônico	47
II.3 Descrição do sistema de aquecimento e controle de temperatura da fonte radioativa	51
III - Estudo da variação com a temperatura do campo magnético hiperfino no Mo em Fe, pelo método da correla-	

ção angular	58
III.1 Introdução	58
III.2 Medidas experimentais e resultados	61
III.2.1 Fonte	61
III.2.2 Medida da correlação angular da cascata 835-204 keV	63
III.2.3 Medida da razão integral R em função da temperatura	70
III.3 Interpretação dos resultados experimentais em termos dos modelos existentes	77
III.3.1 Modelo de campo molecular	77
III.3.2 Modelo de campo molecular com contribuição dos elétrons de condução	81
III.3.3 Modelo de transição	82
IV - Conclusão	86
A.I - Forno de Atmosfera Controlada	90
A.I.1 Introdução	90
A.I.2 Descrição do forno e do seu equipamento periférico	90
A.I.3 Funcionamento do forno a Vácuo	101
A.II - Forno para calibração de termopares	104
A.III - Magnetização espontânea reduzida $\sigma(T)/\sigma(0)$ do modelo ferromagnético de Weiss e do Fe	108
Referências	110

RESUMO

Este trabalho constitui-se na investigação experimental do campo magnético hiperfino do Mo^{95} em Fe, como função da temperatura, pelo método da correlação angular perturbada gama-gama.

O equipamento usado consiste basicamente de um sistema de coincidências que inclui um analisador multicanal e um par de detetores. Totalmente transistorizado, o sistema teve automatizado seu funcionamento.

Verifica-se que a curva do campo magnético hiperfino em função da temperatura não segue o andamento da curva de magnetização espontânea do ferro.

É feita a interpretação do resultado obtido em termos do modelo de Campo Molecular, modelo de Campo Molecular com colaboração dos elétrons de condução e modelo de transição.

ABSTRACT

This work consists in the experimental investigation of the hyperfine magnetic field on Mo^{95} in Fe, as a function of temperature, by the gamma-gamma perturbed angular correlation method.

The equipment used basically consists in a coincidence system which includes a multichannel analyzer and two detectors, with data collection and magnetic field inversion automatically performed.

One verifies that the hyperfine magnetic field curve as a function of temperature does not follow the spontaneous magnetization curve of iron.

The interpretation of the experimental results is performed in terms of the molecular field model, molecular field model with conduction electron polarization, and transition model.

INTRODUÇÃO

A medida da distribuição angular das partículas e dos raios gama emitidos pelo núcleo durante o processo de decaimento radioativo permite a obtenção de informações valiosas, quer sobre estrutura nuclear, quer da estrutura eletrônica ou da rede cristalina. Assim, a técnica da correlação angular, baseada na medida de coincidências, permite determinar o spin, a paridade, os momentos magnéticos e elétricos dos estados nucleares, bem como a multipolaridade das transições entre tais estados. Para a obtenção de informações relativas à estrutura eletrônica do sistema atômico ou à rede cristalina, em que o mesmo está situado, o núcleo atômico é usado como corpo de prova, cujas propriedades já tenham sido determinadas em experiências anteriores.

A medida da correlação angular perturbada pelas interações de natureza eletromagnética do núcleo com o sistema eletrônico que o cerca (interações hiperfinas), permite determinar várias propriedades deste sistema, como por exemplo, a densidade de carga e de spin dos elétrons no núcleo, os desdobramentos dos níveis eletrônicos devidos à ação do campo cristalino, o gradiente de campo elétrico no volume nuclear, o campo magnético efetivo sobre o núcleo, etc.

No presente trabalho estudamos a variação com a temperatura do campo magnético efetivo sobre o núcleo do Mo^{95} , quando este elemento é usado como impureza na rede cristalina

do ferro. A preparação de soluções sólidas de elementos radioativos em rês ferromagnéticas exige a utilização de técnicas e de equipamento especiais. Igualmente, a obtenção de um sistema de aquecimento e regulagem de temperatura de fontes radioativas envolve um grande número de problemas técnicos. Sendo este o primeiro trabalho envolvendo estes problemas efetuado em nosso Instituto, tornou-se necessário o desenvolvimento de toda a tecnologia nele envolvida. Destacamos, de maneira especial, a construção de uma câmara de atmosfera controlada, de características versáteis, capaz de operar a alto-vácuo e a temperaturas elevadas, cuja descrição é feita no Apêndice I.

No primeiro capítulo apresentamos uma descrição do desenvolvimento e do estado atual da pesquisa de campos hiperfinos magnéticos, particularmente o de impurezas não magnéticas em rês cristalinas de metais ferromagnéticos.

No capítulo II descrevemos os equipamentos utilizados na realização das medidas, em especial a automatização da obtenção de dados e o sistema de aquecimento da fonte radioativa.

No capítulo III apresentamos os resultados experimentais obtidos e a sua interpretação em termos dos mecanismos usualmente empregados na descrição teórica do fenômeno.

No capítulo IV apresentamos as conclusões e discutimos as possibilidades de aplicação da presente técnica a casos particularmente interessantes.

O apêndice I, como já foi referido, contém a descrição da câmara de atmosfera controlada e de seu equipamento pe-

riférico. O apêndice II apresenta a descrição do forno de calibração de termopares. Uma tabela contendo a magnetização espontânea em função da temperatura reduzida para o modelo ferromagnético de Weiss e para o Fe é apresentada no apêndice III.

As fórmulas, as tabelas e as figuras são numeradas para cada capítulo, antecedendo-se aos números de ordem os dos capítulos em algarismos romanos. As tabelas e as figuras estão distribuídas no texto, na sequência em que são citadas. As referências bibliográficas são numeradas independentemente do capítulo, encontrando-se no fim do trabalho.

CAPÍTULO I - RESUMO DO ESTUDO SISTEMÁTICO DOS CAMPOS HIPERFINOS E DAS TENTATIVAS DE SUA INTERPRETAÇÃO TEÓRICA

I.1 INTRODUÇÃO

Há cerca de 15 anos passados a maioria das informações experimentais que se dispunha sobre o estado fundamental e as propriedades termodinâmicas dos sistemas magneticamente ordenados era derivada de medidas macroscópicas, como por exemplo: suscetibilidade e calor específico. A subsequente aplicação de técnicas microscópicas, tais como espalhamento inelástico de nêutrons e estudo de campos hiperfinos, proporcionou a obtenção de dados mais detalhados e precisos, permitindo uma melhor descrição de tais sistemas.

O estudo das interações hiperfinas, envolvendo um grande número de diferentes técnicas experimentais, tem colaborado grandemente no desenvolvimento desta área de pesquisa.

Particularmente importante tem sido a colaboração das técnicas experimentais espectroscópicas. Entre elas pode-se citar a ressonância magnética nuclear (RMN), a ressonância de recuo livre ou efeito Mössbauer (EM) e a correlação angular perturbada (CAP). Cada uma destas técnicas tem o seu campo de aplicação definido pelas limitações que lhes são próprias, tornando-se a sua aplicação, sob o ponto de vista do estudo sistemático dos campos hiperfinos, função do elemento a estudar.

Com a descoberta, em 1958, por Samoilov et al¹⁾, dos campos magnéticos hiperfinos gigantes (10^5 a 10^6 Gauss) induzidos em impurezas diamagnéticas dissolvidas em redes ferromagnéticas, o estudo dos campos hiperfinos firmou-se definitivamente como uma poderosa ferramenta para a investigação em física atômica e em estado sólido. Desenvolveu-se um vigoroso trabalho sistemático de determinação dos campos hiperfinos, cuja interpretação teórica só é razoavelmente satisfatória para os casos de impurezas (elementos de transição) em substâncias isolantes ferro ou antiferromagnéticas²⁾. Os resultados experimentais obtidos nos casos de impurezas em redes metálicas sugeriram a existência de alguns mecanismos capazes de explicar o aparecimento dos campos magnéticos hiperfinos. Assim, além das interações dos momentos de dipolos magnéticos de spin e dos momentos magnéticos orbitais dos elétrons com o momento de dipolo magnético nuclear, assumem importância decisiva as interações de contato de Fermi dos elétrons de condução s, polarizados pelos elétrons de condução da rede (polarização por elétrons de condução: H_{PEC}), bem como as interações de contato dos elétrons s das camadas fechadas, polarizados pelo spin da camada não completa (polarização do caroço: H_{PC}).

De uma maneira geral, no entanto, não é possível medir separadamente a contribuição das diferentes interações responsáveis pelos campos hiperfinos em impurezas contidas em metais ferromagnéticos. De outra parte, o cálculo destes campos não é realizável a partir de primeiros princípios. Os cálculos

efetuados até hoje baseiam-se em modelos envolvendo aproximações substanciais, explorando tão somente as propriedades do sistema atômico, sem se referirem de qualquer forma quantitativa a propriedades especificamente de estado sólido. Servem, no entanto, como primeiras aproximações, na tentativa de descrição teórica das origens dos campos magnéticos hiperfinos. Estes fatos, embora frustantes, caracterizam esta área de pesquisa física como área de fronteira.

1.2 INTERAÇÕES HIPERFINAS - GENERALIDADES

A análise das linhas espectrais atômicas levou Pauli (1924) a postular a existência do spin nuclear e do momento de dipolo magnético associado. Desde então, desenvolveu-se o estudo das interações hiperfinas, definidas hoje como sendo as interações dos momentos multipolares elétricos e magnéticos nucleares com a superposição dos campos eletromagnéticos gerados pela coroa atômica, pela rede cristalina e campos externos aplicados.

A existência de momentos multipolares eletromagnéticos associados ao núcleo deriva do seu volume finito e da distribuição nem sempre esférica de cargas e de correntes do mesmo.

Envolvendo a interação entre o núcleo e os elétrons, o estudo das interações hiperfinas forma a ponte ligando a física nuclear, a física atômica e a física do estado sólido. Por isso mesmo, o estudo das interações hiperfinas tornou-se um cam-

po de pesquisa muito envolvido, de crescimento muito rápido, combinando áreas de diferentes técnicas e problemas físicos.

Entre as diferentes técnicas experimentais utilizadas na investigação de interações hiperfinas pode-se citar:

- a) Física de baixa temperatura: orientação nuclear.
- b) Ótica: estrutura hiperfina de transições óticas. Bombeamento ótico.
- c) Espectroscopia de alta frequência: feixe atômico, ressonância magnética nuclear (RMN), ressonância paramagnética eletrônica (RPE).
- d) Espectroscopia Mössbauer.
- e) Correlação angular perturbada, integral e diferencial: gama-gama, alfa-gama e beta-gama.
- f) Reações nucleares: excitação Coulombiana, reação partícula-raio gama.
- g) Aceleração de íons pesados: excitação Coulombiana, implantação por recuo.
- h) Implantação com separador de massa.
- i) Difusão, ligas, compostos intermetálicos.

Os três últimos itens acima referem-se especialmente às técnicas de obtenção de amostras para posterior determinação do campo hiperfino.

Sob o ponto de vista da física nuclear o estudo das interações hiperfinas permite determinar os seguintes parâmetros da estrutura nuclear:

- a) Momentos estáticos dos estados fundamental e excitados.

- b) Momentos dinâmicos.
- c) Fatores de forma: elementos da matriz de penetração e deslocamento isomérico.
- d) Deformação nuclear por interação com os elétrons na posição do núcleo.

As interações hiperfinas funcionam como mecanismo polarizador dos alvos ou dos feixes utilizados em reações nucleares efetuadas para o estudo de forças nucleares.

Em física atômica o estudo de interações hiperfinas em átomos livres dá informação sobre as funções de onda eletrônicas.

Em física do estado sólido, particularmente no estudo de magnetismo, as interações hiperfinas se apresentam como ferramenta básica. Desta forma, são estudados:

- a) Campos hiperfinos em ligas metálicas e compostos intermetálicos.
- b) Ferromagnetismo, antiferromagnetismo, paramagnetismo em compostos não condutores e condutores.
- c) Fenômenos de relaxação.
- d) Campos hiperfinos em impurezas.

Em física de monocristais se estuda através das interações hiperfinas:

- a) Defeitos por radiação e recozimento.
- b) Imperfeições em monocristais e recozimento.
- c) Correlação entre simetria cristalina e campos internos.

Em química as interações hiperfinas colaboram no estu-

do das ligações químicas, pela determinação do deslocamento químico.

Em física de partículas elementares as interações hiperfinas são utilizadas em testes de simetria.

Conforme já referimos, esta versatilidade que o estudo das interações hiperfinas apresenta está condicionada à existência de multipolos eletromagnéticos nucleares que interajam com a superposição dos campos eletromagnéticos da coroa atômica, da rede cristalina e externo aplicado. A existência de multipolos elétricos e magnéticos nucleares está intimamente ligada ao valor do momentum angular nuclear I . Por sua vez, o valor de I depende do número e da natureza dos núcleons do núcleo do elemento considerado:

- a) Núcleos com A (número de massa) ímpar têm $I = (n + \frac{1}{2})$, com n inteiro ($n = 0, 1, 2, \dots$).
- b) Núcleos com Z (número atômico) e N (número de nêutrons) ambos ímpares têm $I = n$ (inteiro).
- c) Núcleos com Z e N ambos pares, têm $I = 0$ para o estado fundamental.

a) e b) seguem necessariamente dos bem definidos spins e momenta angulares orbitais das partículas constituintes e das regras de combinação de momenta angulares. c) é uma consequência das forças de pareamento entre núcleons semelhantes.

Considerações relativas a paridade e momentum angular nucleares levam às seguintes restrições quanto às ordens permitidas para os momentos de multipolos elétricos e magnéticos dos

núcleos:

- a) Os núcleos não apresentam momentos de multipolo elétrico Q_ℓ de ordem 2^ℓ onde ℓ é ímpar (não existe momento de dipolo ou octopolo elétrico nuclear).
 - b) Os núcleos não apresentam momentos de multipolo magnético M_ℓ de ordem 2^ℓ onde ℓ é par (não existe momento de monopolo ou quadripolo magnético nuclear).
 - c) Q_ℓ e M_ℓ são nulos para $\ell > 2I$ (núcleos com $I = 0$ não apresentam momentos multipolares; núcleos com $I = 1/2$ só podem apresentar momento de dipolo magnético).
- a) e b) seguem de considerações relativas a paridade, enquanto que c) é uma consequência da regra do triângulo para a composição do momentum angular.

O estudo do campo magnético hiperfino de determinada impureza em matriz ferromagnética exige, pois, a escolha apropriada do isótopo, segundo a técnica experimental a ser aplicada.

1.3 INTERAÇÕES MAGNÉTICAS HIPERFINAS EM SOLUTOS DE METAIS FERROMAGNÉTICOS

Para a interpretação dos campos magnéticos hiperfinos obtidos pelo estudo experimental sistemático, na ausência de uma teoria completa, costuma-se escrever um Hamiltoniano formal de spin³⁾ em que se incluem os termos de interação capazes de descrever os campos hiperfinos observados. As definições relativas

a estes campos magnéticos nem sempre coincidem na literatura, razão pela qual as relacionamos a seguir.

I.3.1 Definição dos campos magnéticos que atuam sobre o núcleo

No estudo dos campos magnéticos que atuam sobre o núcleo de solutos situados em domínios de metais ferromagnéticos costuma-se introduzir os conceitos de campo local (\vec{H}_{loc}), campo eletrônico (\vec{H}_{e1}), campo efetivo (\vec{H}_{ef}) e campo hiperfino (\vec{H}_{hf}).

a) Denomina-se campo magnético local (\vec{H}_{loc}) a superposição do campo magnético externo aplicado (\vec{H}_0) com o campo de Lorentz (\vec{H}_{Lor}), mais o campo de demagnetização (\vec{H}_D):

$$\vec{H}_{loc} = \vec{H}_0 + \vec{H}_{Lor} + \vec{H}_D \quad (I.1)$$

em que

$$\vec{H}_{Lor} = \frac{4}{3} \pi \vec{M}$$

$$\vec{H}_D = -4 \pi D \vec{M}$$

D = fator de demagnetização

\vec{M} = magnetização da amostra

Usualmente \vec{H}_{loc} é muito pequeno ($\sim 10^3$ Oersted) e mais ou menos uniforme no volume da amostra⁴.

b) Campo magnético eletrônico (\vec{H}_{e1}) tem suas componen-

tes definidas pelas expressões dos termos do Hamiltoniano de interação do momento de dipolo magnético nuclear com o campo magnético produzido pelo movimento orbital e de spin eletrônico. Estas componentes são: campo magnético orbital (\vec{H}_L), campo magnético de dipolo de spin (\vec{H}_{dip}), campo magnético de contato de Fermi dos elétrons s de condução, polarizados pelos elétrons de condução da rede (\vec{H}_{PEC}) e campo magnético de contato Fermi dos elétrons s das camadas fechadas (caroço), polarizados pelo spin da orbital incompleta (\vec{H}_{PC})-

$$\vec{H}_{e1} = \vec{H}_L + \vec{H}_{dip} + \vec{H}_{PEC} + \vec{H}_{PC} \quad (I.2)$$

Na tabela I.5 apresentamos a ordem de grandeza de cada um dos campos magnéticos que contribuem para \vec{H}_{e1} .

c) Campo magnético efetivo (\vec{H}_{ef}) é definido como a superposição de todos os campos magnéticos que atuam sobre o núcleo:

$$\vec{H}_{ef} = \vec{H}_{loc} + \vec{H}_{e1} \quad (I.3)$$

d) Campo magnético hiperfino (\vec{H}_{hf}) é em geral definido como a superposição do campo eletrônico com o campo de Lorentz (os quais são essencialmente paralelos ou antiparalelos):

$$\vec{H}_{hf} = \vec{H}_{e1} + \vec{H}_{Lor}$$

I.3.2 Estudo sistemático dos campos magnéticos hiperfinos de impurezas em metais ferromagnéticos

Do estudo sistemático dos campos magnéticos hiperfinos de impurezas em metais ferromagnéticos, Balabanov e Delyagin⁵⁾ extraíram três leis empíricas fundamentais. A constatação destas leis a partir de valores experimentais selecionados em relação a confiabilidade, é um exemplo interessante de estudo sistemático. Isto porque, olhada isoladamente e na falta de uma teoria geral, uma medida de campo magnético hiperfino, numa dada temperatura, pouco informa a respeito das interações que a podem descrever.

Estas três leis empíricas naturalmente sugerem procedimentos teóricos, quer sob o ponto de vista de aproximações a serem toleradas no cálculo de modelos, quer em relação aos resultados finais ou previsões que tais modelos deverão satisfazer.

Para acompanhar o estudo sistemático efetuado por Balabanov et al, apresentamos na tabela I.1 os valores do campo hiperfino em impurezas colocadas em metais ferromagnéticos (Fe, Co e Ni), em que as mesmas são agrupadas segundo a série a que pertençam. O parâmetro ν corresponde ao número de elétrons das camadas externas da impureza.

O gráfico do campo hiperfino em função do número atômico da impureza em ferro pode ser observado na figura I.1. Para impurezas em Ni e Co o gráfico do campo hiperfino em função do

v	Série	M a t r i z			Série	M a t r i z			Série	M a t r i z		
		Fe	Co	Ni		Fe	Co	Ni		Fe	Co	Ni
3	SC	(+)100	--	--	Y	+286	--	--	Lu	-483	--	--
4	Ti	--	--	--	Zr	--	+90	--	Hf	-606	--	-60
5	V	-87	-48	(-)75	Nb	-242	-189	-40	Ta	-656	--	-98
6	Cr	--	--	--	Mo	-236	-150	-30	W	-643	-366	-75
7	Mn	-225	-135	-320	Tc	-298	(-)170	-47	Re	-760	-440	-95
8	Fe	-339	-317	-282	Ru	-505	-415	-178	Os	(-)1140	(-)870	(-)300
9	Co	-290	-215	-120	Rh	-544	-400	-207	Ir	-1240	(-)965	(-)440
10	Ni	-235	-189	-75	Pd	-597	-402	-184	Pt	-1200	-820	-350
11	Cu	-215	-157	-46	Ag	-336	--	-95	Au	-1315	-960	-330
12	Zn	-95	--	--	Cd	-348	(-)268	-65	Hg	-980	-370	-86
13	Ga	(-)110	(-)62	--	In	-291	--	-37	Tl	-185	-90	--
14	Ge	+70	--	+33	Sn	-81	-21	+19	Pb	+262	+262	+135
15	As	(+)339	--	--	Sb	+240	+187	+90	Bi	--	--	--
16	Se	--	--	--	Te	+620	+550	+195	Po	--	--	--
17	Br	--	--	--	I	(+)1130	--	--	At	--	--	--

Tabela I.1.- Campo magnético hiperfino (kOe) em elementos das séries IV, V e VI, usados como impurezas de metais ferromagnéticos (Fe, Co e Ni). Sinais entre parêntesis determinados pelas leis empíricas. Parâmetro v = número de elétrons nas camadas externas.

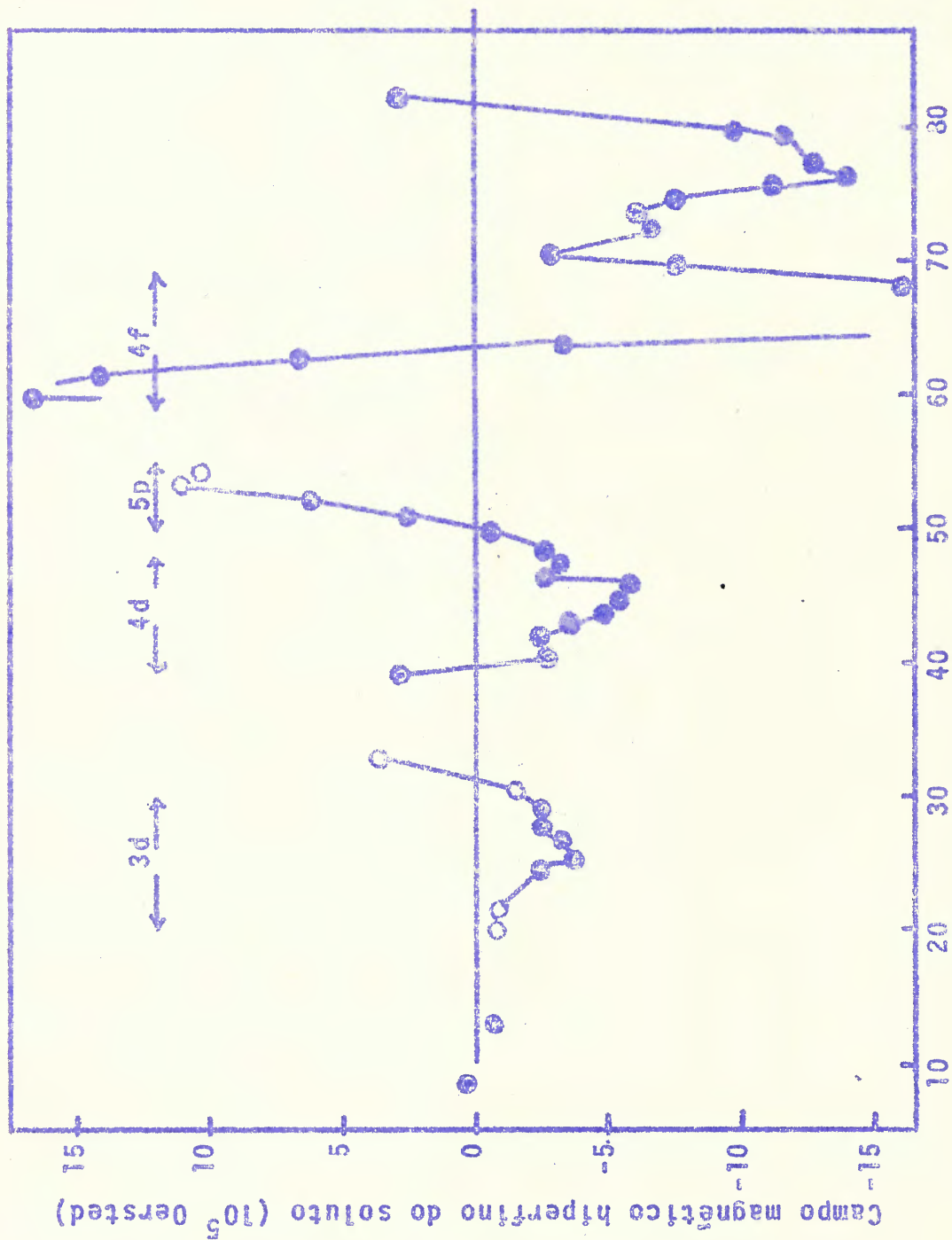


Figura I.1 - CAMPO MAGNÉTICO HIPERFINO EM SOLUTOS DE FERRO

● Sinal medido
○ Sinal não medido

número atômico do elemento segue o mesmo andamento observado na figura I.1. Basicamente, deste fato deriva a primeira lei empírica.

1a. Lei: Proporcionalidade do campo magnético no núcleo da impureza com o momento magnético do átomo da matriz:

$$\frac{H_{hf}}{\mu} = \text{Cte} \quad (I.5)$$

onde μ , momento magnético do átomo da matriz, em magnetons de Bohr, é dado por:

$$\mu = \begin{cases} 2,2 & (\text{matriz Fe}) \\ 1,7 & (\text{matriz Co}) \\ 0,6 & (\text{matriz Ni}) \end{cases} \quad (I.6)$$

A razão experimental H_{hf}/μ é constante dentro de até 20%, com desvios apreciáveis para os casos do V e Sn.

Desta primeira lei pode-se concluir que o campo hiperfino não é sensível aos detalhes da estrutura eletrônica da matriz ferromagnética em que se encontra a impureza. Tudo se passa como se a impureza estivesse relativamente isolada da matriz, não havendo grande interação entre os átomos desta e os daquela. O mecanismo de intercâmbio (exchange) que polariza os elétrons da impureza é proporcional ao momento magnético dos átomos da matriz, mas pouco sensível aos detalhes das funções de onda dos elétrons da mesma.

Observando-se a figura I.1, pode-se notar que para os elementos de transição d a forma da curva do campo hiperfino aproxima-se a de uma parábola. Esta observação dá origem à segunda lei empírica.

2a. Lei: Dependência do campo magnético hiperfino com o número de elétrons nas camadas mais externas do átomo da impureza:

$$\frac{H_{hf}}{\mu} = a_n + b_n (v - 9)^2 \quad (1.7)$$

onde a_n e b_n são coeficientes constantes, determinados para cada série n (ver tabela I.2) e v é o número de elétrons nas camadas externas do átomo. Para impurezas de uma dada série n ($n = 4, 5$ e 6 , respectivamente para as séries IV, V e VI), cuja configuração genérica é dada por $(n-1)d^\alpha, np^\beta, ns^\gamma$, o número de elétrons externos v é dado por $\alpha + \beta + \gamma = v$.

Temos, na figura I.2, o gráfico da dependência do campo magnético hiperfino reduzido H_{hf}/μ , com o número v de elétrons externos, para elementos da série V (a mais completa).

Observa-se que os campos magnéticos apresentam valores máximos negativos para o elemento situado no meio da série ($v = 9$), decrescendo em valor absoluto, trocando de sinal e crescendo na direção positiva para $|v - 9| + 9$.

Este comportamento dos campos magnéticos hiperfinos é descrito por uma parábola simétrica em relação ao meio da série,

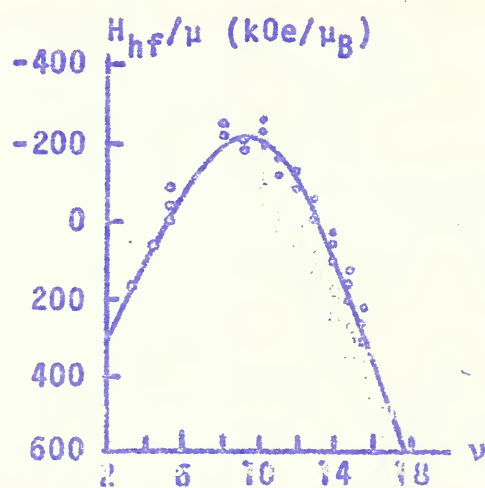


Figura I.2 - Dependência de H_{hf}/μ com o número ν de elétrons externos, para elementos da série V.

da forma expressa pela equação (I.7). Pode-se, daí, concluir que a variação do campo magnético hiperfino dentro dos limites de uma série, é determinada pelo número total de elétrons externos, sejam estes elétrons s, p ou d. A simetria com relação a $\nu = 9$ indica que um número ν de elétrons externos produz o mesmo campo que o correspondente número de furos.

Para os elementos das séries IV e VI os gráficos de H_{hf}/μ em função de ν apresentam forma semelhante, diferindo da figura I.2 apenas na escala de ordenadas.

Dêste fato decorre o estabelecimento da terceira lei empírica.

3a. Lei: Dependência do campo magnético hiperfino com o número da série periódica:

$$H_{hf}(n, \nu) = \mu Z_0^{1,3}(n) \left[-2,48 + 0,113(\nu - 9)^2 \right] \quad (I.10)$$

onde $H_{hf}(n, \nu)$ é o campo magnético hiperfino de um dado elemento da série n com ν elétrons externos; $Z_0(n)$ corresponde ao número de elétrons nas camadas internas dos elementos da série n .

Os coeficientes numéricos contidos em (I.10) foram obtidos a partir dos valores experimentais de H_{hf} . Na tabela I.2 apresentamos os coeficientes a_n e b_n da expressão (I.7) para os elementos das três séries, determinados por mínimos quadrados.

Série	a_n	b_n
IV	-108,7	4,87
V	-256,6	11,3
VI	-597,5	28,4

Tabela I.2 - Coeficientes a_n e b_n determinados por mínimos quadrados, a partir dos valores experimentais de H_{hf} .

Nota-se que a razão dos coeficientes, de uma série para a outra, se mantêm aproximadamente a mesma:

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} \approx \frac{b_{n+1}}{b_n} = 2,4 \quad (I.11)$$

donde:

$$\begin{cases} a_n = (2,4)^{n-4} a_4 \\ b_n = (2,4)^{n-4} b_4 \end{cases} \quad (I.12)$$

Substituindo estes valores em (I.7), obtêm-se a seguinte expressão para o campo hiperfino de um dado elemento pertencente à série n e com ν elétrons externos:

$$H_{hf}(n,\nu) = \mu(2,4)^{n-4} \left[a_4 + b_4(\nu - 9)^2 \right] \quad (I.13)$$

Tal dependência do campo com o número n da série torna-se natural se supomos que a principal contribuição para o campo magnético hiperfino provém de elétrons das camadas fechadas. Na aproximação do modelo de Thomas-Fermi⁶⁾ o campo magnético hiperfino devido aos elétrons das camadas fechadas contendo Z_0 elétrons é proporcional a $Z_0^{1,3}$. O valor de $Z_0(n)$ para os elementos das diversas séries é dado por:

$$Z_0(n) = \begin{cases} 18 & (\text{série IV}) \\ 36 & (\text{série V}) \\ 68 & (\text{série VI, incluindo os elétrons 4-f}) \end{cases} \quad (I.14)$$

Observa-se que as razões dos campos hiperfinos devidos aos elétrons das camadas fechadas, segundo o modelo de Thomas-Fermi, para elementos de duas séries sucessivas são dadas por:

$$\left[\frac{Z_0(5)}{Z_0(4)} \right]^{1,3} = (2)^{1,3} = 2,46 \quad \text{e} \quad \left[\frac{Z_0(6)}{Z_0(5)} \right]^{1,3} = (1,9)^{1,3} = 2,35 \quad (I.15)$$

valores bem próximos à razão empírica (I.11).

Pode-se escrever:

$$Z_0^{1,3}(n) = (2,4)^{n-4} Z_0^{1,3}(4) \quad (I.16)$$

e reescrevendo a (I.13):

$$H_{hf}(n, \nu) = \mu(2,4)^{n-4} Z_0^{1,3}(4) \left[\frac{a_4 + b_4(\nu - 9)^2}{Z_0^{1,3}(4)} \right] \quad (I.17)$$

e substituindo os valores de a_4 e b_4 dados pela tabela I.2, usando a relação (I.16), e o valor de $Z_0(4)$ dado por (I.14), obtêm-se a expressão (I.10).

Os valores dos campos hiperfínicos calculados com a (I.10) concordam com os resultados experimentais dentro de um desvio máximo de 20%, na maioria dos casos.

Com o auxílio da expressão (I.10) pode-se estimar os valores dos campos hiperfínicos reduzidos (H_{hf}/μ), produzidos pelos elétrons das camadas fechadas (caroço) dos elementos das três séries. Basta, para tanto, extrapolar a expressão (I.10) para $\nu = 0$.

É possível, igualmente, obter a contribuição máxima dos elétrons externos em cada série, calculando o valor do campo hiperfino reduzido dado pela (I.10), para $\nu = 9$. A tabela I.3 apresenta o resultado destas estimativas.

Em resumo, obtêm-se do estudo sistemático as seguintes informações empíricas relativas aos campos magnéticos hiperfínicos:

Série	H_{hf}/μ (kOe)	
	caroço	externos (max)
IV	+285	-390
V	+700	-960
VI	+1.650	-2.250

Tabela I.3 - Valores dos campos magnéticos hiperfinos devidos aos elétrons das camadas fechadas (caroço) e externos, (para $v = 9$), calculados a partir da expressão (I.10).

- a) São pouco sensíveis aos detalhes da estrutura eletrônica da matriz ferromagnética.
- b) Sua variação, dentro de uma série da tabela periódica, é função do número de elétrons externos.
- c) Sua variação, de uma série para a outra, é função do número de elétrons das camadas fechadas.

Embora a maioria dos resultados experimentais concorde com os valores previstos pela relação (I.10), observa-se apreciáveis desvios desta lei geral. Na tabela I.4 relacionamos alguns casos anômalos, cuja interpretação teórica será, provavelmente, mais sofisticada.

I.3.3 Hamiltoniano formal

Conforme já nos referimos no início deste capítulo,

v	Série IV			Matriz			Série V			Matriz			Série VI			Matriz		
	Fe	Co	Ni	Fe	Co	Ni	V	Fe	Co	Ni	VI	Fe	Co	Ni				
3																		
4											Hf					3,20		1,20
5							Nb	1,55	1,56	0,95	Ta					1,80		0,95
6							Mo	0,70	0,57	0,33	W					0,77		0,35
7	Mn	1,18	0,91	6,13			Tc	0,62	0,47	0,38	Re					0,55		0,32
8	Fe	1,52	1,84	4,65														
9	Co	1,25	1,20	1,89														
10																		
11																		
12											Hg					1,23		0,39
13	Ga	1,72	1,26	---			In	1,86	---	0,88	Tl					0,50		---
14	Ge	2,10	---	3,65			Sn	-1,00	-0,34	0,89	Pb					1,40		2,65
15	As	2,25	---	---														
16																		
17																		

Tabela I.4 - Razão entre o campo magnético hiperfino medido e o respectivo valor previsto pelas leis empíricas, $H_{hf}(\text{medido})/H_{hf}(\text{previsto})$, para os casos em que se verifica discrepância igual ou maior do que 50%.

não é possível separar experimentalmente as contribuições para o campo magnético hiperfino devidas à polarização dos elétrons de condução s , das originadas pela polarização dos elétrons s do caroço, em impurezas de metais ferromagnéticos. Por outro lado, é muito difícil o tratamento teórico rigoroso da estrutura do campo hiperfino num metal ferromagnético, já que o mesmo envolve problemas de estado sólido ainda carentes de soluções exatas. Mesmo o cálculo da polarização dos elétrons s do caroço pelos elétrons da camada incompleta d requer ⁷⁾ a aplicação do método de Hartree-Fock não restrito.

Mais como uma maneira de examinar as contribuições para o campo magnético hiperfino em impurezas situadas dentro de domínios de metais ferromagnéticos, costuma-se escrever ³⁾ um Hamiltoniano formal de spin, que apresenta alguns termos simplificados, mas que é suficientemente geral para a tentativa de interpretação dos resultados experimentais:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_v + \mathcal{H}_{int} + \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_{PEC} + \mathcal{H}_{PC} + \mathcal{H}_{SI} + \mathcal{H}_{LI} \quad (I.18)$$

Na tabela I.5 relacionamos as expressões correspondentes aos diversos termos do Hamiltoniano (I.18), válidas no caso de acoplamento LS, com as respectivas ordens de grandeza da energia de interação e do campo hiperfino. Na tabela I.6 definimos os símbolos usados nas expressões contidas na tabela I.5.

Os primeiros três termos do Hamiltoniano (I.18) representam as interações mais fortes e assim determinam as funções

de onda de ordem zero para o cálculo dos elementos de matriz dos seis termos lineares em I (ver tabela I.5).

O termo \mathcal{H}_{LI} , relativo à interação do campo magnético orbital da camada incompleta (\vec{H}_L) com o momento de dipolo magnético nuclear ($\vec{\mu}_I = \gamma_I \vec{I}$), se anula para camadas completas ou semi-completas. Para os elementos de transição d, em que os elétrons da orbital incompleta d ficam expostos ao campo cristalino, a colaboração do termo H_L torna-se muito pequena, devido ao amortecimento (quenching) do momentum angular orbital total. No caso dos elementos de transição 4f (terras raras), a camada incompleta 4f é suficientemente blindada em relação ao campo cristalino, tornando-se \mathcal{H}_{LI} o termo mais importante entre os de origem hiperfina.

O termo \mathcal{H}_{SI} , relativo à interação do campo magnético de dipolo de spin eletrônico (\vec{H}_{dip}) com o momento de dipolo magnético nuclear, se anula quando a densidade de spin do elétron tem simetria esférica⁸⁾. Assim, $\mathcal{H}_{SI} = 0$ para camadas fechadas e semi-fechadas.

Tanto no termo \mathcal{H}_{LI} como em \mathcal{H}_{SI} os elétrons s tem colaboração nula. A participação dos elétrons s na gênese dos campos magnéticos hiperfinos é descrita pelo termo de interação de contato de Fermi:

$$\mathcal{H}_c = - 2 \beta \frac{8\pi}{3k} \gamma_I \sum_i \delta(\vec{r}_i) \vec{S}_i \cdot \vec{I} \quad (I.19)$$

onde o somatório se estende sobre todos os elétrons s do átomo

Términos do Hamiltoniano	Ordem de Grandeza da Energia de Interação (eV)	Ordem de Grandeza do Campo Hiperfino (Oe)
$\mathcal{H}_V = V_{CC}$	10	-
$\mathcal{H}_{Int} = 2B\hat{H}_{Int} \cdot \hat{S}$	10^{-1}	-
$\mathcal{H}_{LS} = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S}$	$10^{-2} - 10^{-1}$	-
$\mathcal{H}_{PEC} = -\gamma_I \hat{H}_{PEC} \cdot \hat{I}$	10^{-6}	10^5
$\mathcal{H}_{PC} = -2B\gamma_I \langle r^{-3} \rangle_K \hat{S} \cdot \hat{I}$	$10^{-8} - 10^{-6}$	10^5
$\mathcal{H}_{SI} = \frac{2B\gamma_I}{K} \langle r^{-3} \rangle \{ (L(L+1) \hat{S} \cdot \hat{I} - \frac{3}{2} (\hat{L} \cdot \hat{S})(\hat{L} \cdot \hat{I}) + (\hat{L} \cdot \hat{I})(\hat{L} \cdot \hat{S})) \}$	$10^{-8} - 10^{-6}$	10^4
$\mathcal{H}_{LI} = \frac{2B\gamma_I}{K} \langle r^{-3} \rangle \hat{L} \cdot \hat{I}$	$0 - 10^{-8}$ $(10^{-6} - 10^{-5})$	$0 - 10^4$ $(10^6 - 10^7)^{**}$

Tabela I.5 - Termos do Hamiltoniano (I.18) com as respectivas ordens de grandeza da energia de interação e do campo hiperfino.

* Elementos de transição d. ** Elementos de transição 4f. Símbolos definidos na Tabela I.6.

Símbolo	Grandeza
β	Magneton de Bohr ($\beta = e\hbar/2m_e c$)
β_N	Magneton nuclear ($\beta_N = e\hbar/2m_p c$)
γ_I	Fator giromagnético nuclear ($\gamma_I = g_I \beta_N / \hbar$)
g_I	Fator-g nuclear.
λ	Constante de acoplamento spin-órbita.
K	Constante de polarização do caroço.
ϵ	$\epsilon = \frac{(2\ell + 1) - 4S}{5(2\ell - 1)(2\ell + 3)(2\ell - 1)}$
ℓ	Número quântico do momentum orbital da camada incompleta.
L	Número quântico do momentum orbital total da camada incompleta.
S	Número quântico do spin total da camada incompleta.
$\langle r^{-3} \rangle$	Valor médio relativo à camada incompleta ($r =$ raio orbital).
\vec{L}	Momentum angular orbital total da camada incompleta.
\vec{S}	Momentum angular de spin total da camada incompleta.
\vec{I}	Momentum angular do spin nuclear.
\vec{H}_{int}	Campo magnético de intercâmbio (exchange).
V_{cc}	Campo cristalino.

Tabela I.6 - Definição dos símbolos usados na tabela I.5.

impureza. No Hamiltoniano (I.18) o termo de interação de contato Fermi (I.19) está subdividido em duas partes: a primeira (\mathcal{H}_{PEC}) relativa à colaboração dos elétrons s de condução, polarizados pelos elétrons de condução da matriz. A segunda (\mathcal{H}_{PC}) descreve a energia de interação magnética dos elétrons s das camadas fechadas (caroço) com o núcleo.

O termo \mathcal{H}_{PEC} é essencialmente (embora não exatamente) proporcional à magnetização da rede ferromagnética. A influência da polarização dos elétrons de condução s pode ser bem observada nos solutos de configuração $d^{10}s$ (Cu, Ag e Au) e $d^{10}s^2$ (Cd, Hg), em que se verifica a presença de campos magnéticos hiperfinos negativos (ver tabela I.1). Freeman e Watson⁷⁾ usaram o método não restrito de Hartree-Fock para calcular a densidade de spin negativo (sinal de spin relativo à polarização de spin da orbital 3d), da camada 4s do ferro, na porção externa do átomo. Para um átomo de impureza não magnética situado na rede cristalina do Fe, esta polarização negativa no contorno das células persistiria através da célula da impureza. Daniel e Friedel⁹⁾ propuseram um modelo simples para relacionar esta polarização à blindagem por elétrons de condução. Tratando este problema como espalhamento de elétron livre, em que o soluto é representado por um poço quadrado, estes autores consideraram o deslocamento do fundo das bandas de condução dos elétrons com spin para cima e para baixo devido à energia de intercâmbio (exchange) destes elétrons com os elétrons d da matriz ferro-magnética. A diferença entre os deslocamentos de fase das ondas-

-s nas duas bandas de spin da impureza origina uma polarização negativa de spin, que por interação de contato de Fermi produz um campo hiperfino negativo.

Como os estados da banda de condução-s assemelham-se às funções de onda atômicas próximo ao núcleo da impureza, Shirley e Westenbarger¹⁰⁾ escreveram para expressão do campo hiperfino devido à polarização dos elétrons de condução:

$$H_{PEC} = n p H_{ns} = - n p \frac{a_{ns}}{2\gamma_I} \quad (I.20)$$

onde n é o número de ocupação da onda s na banda de condução da impureza, p é a polarização dependente da matriz, H_{ns} é o campo hiperfino produzido pelo estado atômico ns em um átomo livre e a_{ns} é a constante de estrutura hiperfina.

Shirley et al³⁾ consideraram $n = 1$ e calcularam o fator p empiricamente (na hipótese de que p absorva todos os fatores dependentes da matriz e da impureza), para os campos hiperfinos das impurezas de configuração do tipo $d^{10}s$ e $d^{10}s^2$. Os valores obtidos não verificam a previsão do modelo de Daniel-Friedel para a variação de p com o número atômico Z , talvez devido a contribuições adicionais de polarização das camadas fechadas. A relação empírica (I.21) determinada para os elementos situados à esquerda de Mn, Ru e Os na tabela periódica, reproduz com boa aproximação os dados experimentais.

$$H_{PEC} = 0,027 \mu H_{ns} = 0,027 \mu \left(- \frac{a_{ns}}{2\gamma_I} \right) \quad (I.21)$$

onde μ é o momento magnético, em magnetons de Bohr, por átomo da matriz (I.6).

A variação regular do campo magnético hiperfino com o número atômico das impurezas pertencentes às três séries de transição pode ser observada na figura I.1 para o caso da matriz Fe. O mesmo andamento apresentam os gráficos do campo magnético hiperfino em função do número atômico, para as impurezas em rede de Ni e Co. No caso de impurezas em Fe, observa-se que os campos hiperfinos (negativos) crescem em valor absoluto a partir dos elementos Mn, Ru e Os, afastando-se dos valores previstos pela polarização dos elétrons s de condução (I.21). somente a partir dos metais nobres torna-se a verificar a concordância entre os valores experimentais e os valores previstos para H_{PEC} . Este afastamento entre os valores medidos e H_{PEC} é descrito pelo termo \mathcal{H}_{PC} do Hamiltoniano (I.18), que se refere à polarização dos elétrons s das camadas fechadas pelo momento localizado na camada d da impureza. Em primeira ordem os elétrons s das camadas fechadas não originam campo hiperfino por estarem pareados. Em segunda ordem existe uma interação de intercâmbio (exchange) entre os elétrons s e os spins dos elétrons d não pareados. Para descrever este mecanismo usa-se a seguinte convenção de sinal: considera-se o campo magnético hiperfino positivo quando o mesmo é paralelo e do mesmo sentido da magnetização \vec{M} da amostra. A fim de que campos positivos correspondam a spins positivos, os spins são ditos positivos quando anti-paralelos a \vec{M} , devido à carga negativa do elétron.

A importância da contribuição da polarização dos elétrons s das camadas fechadas ficou evidente quando da determinação experimental do campo magnético hiperfino do ferro¹¹⁾. A interação de intercâmbio entre os elétrons 3d e os elétrons s das camadas fechadas causa uma repulsão dos elétrons com spins antiparalelos, que altera as funções radiais dos mesmos. Na figura I.3 apresentamos um esquema⁴⁾ dos spins, campos magnéticos e interações de intercâmbio em um íon de transição 3d.

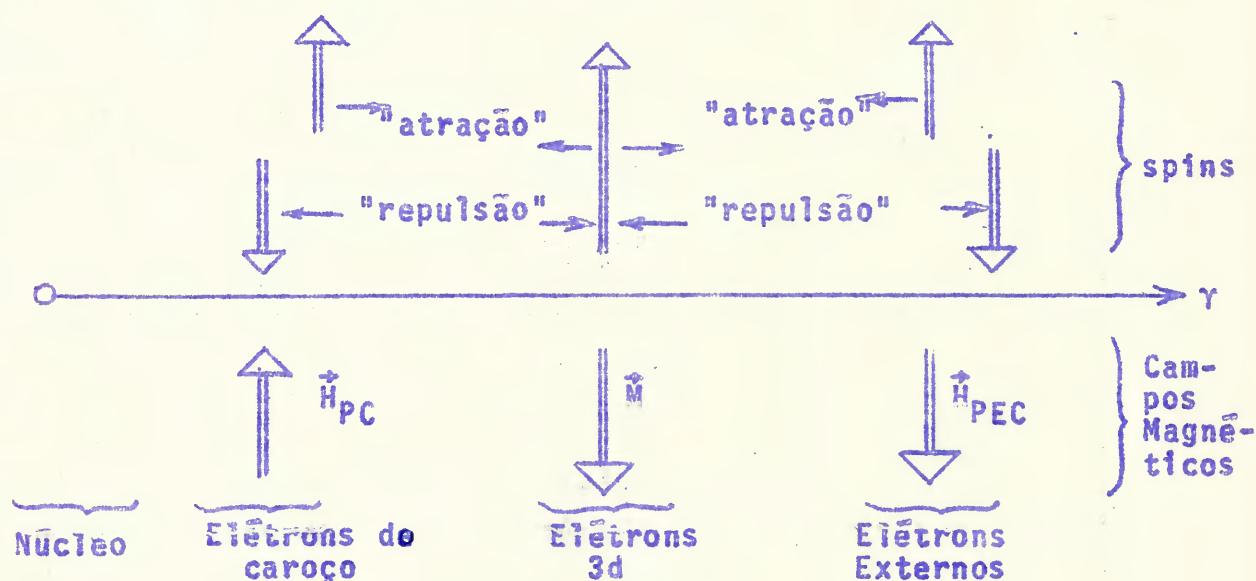


Figura I.3 - Spins, campos magnéticos e interações de intercâmbio em um íon de transição 3d.

Assim, os elétrons s das camadas fechadas produzem uma densidade de spin negativa no núcleo, da qual resulta uma contribuição negativa de campo hiperfino. O inverso é verdadeiro para os elétrons s das camadas externas. A tabela I.7 mostra os campos magnéticos hiperfinos produzidos pelos vários elétrons s, conforme cálculos de Watson e Freeman¹²⁾, para o caso do

$Mn^{++}(3d^5)$.

Elêtrons	Campo hiperfino (kOe)		
	Spin(\uparrow)	Spin(\downarrow)	Spin(\uparrow)-Spin(\downarrow)
1s	2.502.840	-2.502.870	- 30
2s	226.670	- 228.080	- 1.410
3s	31.210	- 30.470	+ 740
Total			- 700

Tabela I.7 - Campos magnéticos hiperfinos produzidos pelos vários elêtrons s do $Mn^{++}(3d^5)$, conforme cálculos de Watson e Freeman¹²⁾.

Para descrever os resultados experimentais nos casos em que existe a colaboração do termo \mathcal{H}_{PC} , Shirley et al³⁾ consideram que V_C seja suficientemente forte para atenuar o momentum angular orbital da camada d do soluto. Para rês de simetria cúbica o Hamiltoniano (I.18) fica reduzido a:

$$\mathcal{H} = 2 \frac{\beta}{\hbar} \vec{H}_{int} \cdot \vec{S} - \gamma_I \vec{H}_{PEC} \cdot \vec{I} - 2 \beta \gamma_I \langle r^{-3} \rangle K \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (I.22)$$

Pode-se supor calculado o primeiro termo (interação de intercâmbio), obtendo-se $\langle S_z \rangle$. O campo hiperfino é dado então por:

$$H_{hf} = p H_{ns} + 2 \langle S_z \rangle H_{nd} \quad (I.23)$$

onde $H_{nd} = \beta K \langle r^{-3} \rangle$ é o campo magnético hiperfino devido à polarização dos elétrons s do caroço por um elétron d não pareado. Para o grupo 4d Freeman e Watson¹³⁾ calcularam $H_{4d} = -370$ kOe. Comparando os valores experimentais do campo magnético hiperfino com a expressão (I.23), usando a relação (I.21), é possível determinar $\langle s_z \rangle$ e o valor do momento magnético de spin (μ_d), da camada d, para cada soluto.

1.4 DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DO CAMPO MAGNÉTICO HIPERFINO DE IMPUREZAS DE METAIS FERROMAGNÉTICOS

De acordo com os resultados experimentais, tal como expresso na primeira lei empírica (I.2.1), o campo magnético hiperfino em impurezas de metais ferromagnéticos é proporcional ao momento magnético por átomo da matriz. O estudo experimental sistemático da dependência com a temperatura dos campos magnéticos hiperfinos tem demonstrado que esta proporcionalidade se mantém quando a temperatura varia. Em alguns casos, porém, a curva de variação com a temperatura do campo magnético hiperfino se afasta nitidamente da curva de magnetização espontânea da rede ferromagnética ($\sigma(T)$), tal como esquematizamos na figura I.4. Para explicar este comportamento anômalo foram propostos alguns modelos que passamos a analisar.

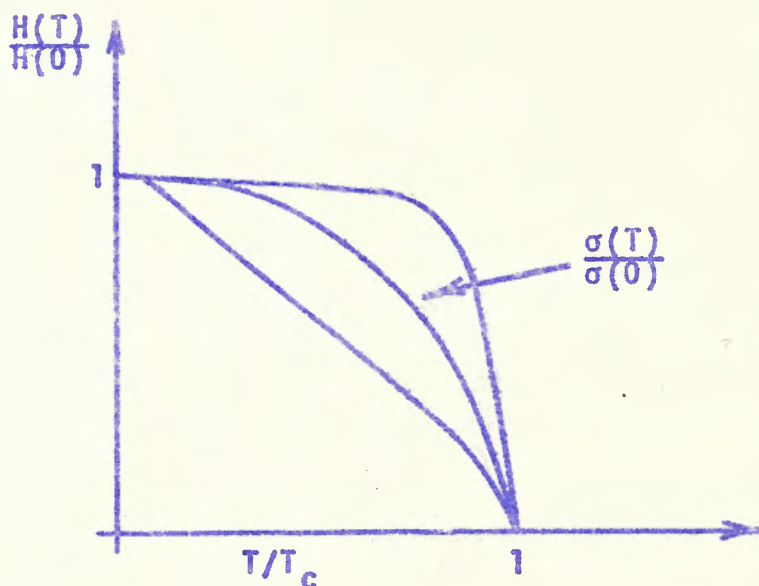


Figura I.4 - Esquema de curvas de variação com a temperatura do campo magnético hiperfino, que se desviam nitidamente da curva de magnetização ($\sigma(T)/\sigma(0)$) da matriz ferromagnética.

I.4.1 Modelo de Campo Molecular

O modelo de Campo Molecular foi proposto por Jaccarino et al¹⁴⁾ para explicar o comportamento anômalo da curva de variação com a temperatura do campo magnético hiperfino do manganês em ferro (Mn Fe). O modelo baseia-se essencialmente nas seguintes hipóteses:

- a) O átomo da impureza "anômala" possui um momentum localizado, cuja grandeza S é independente da temperatura (T).
- b) O campo magnético hiperfino da impureza em função da temperatura ($H_{hf}(T)$) é proporcional a $\langle S_z \rangle_T$ (média termodinâmica).
- c) $\langle S_z \rangle_T$ pode ser obtida pela média termodinâmica sobre os níveis de S no campo de intercâmbio (exchange) $H_{int}(T)$ produzido pelo Fe (aproximação de campo molecular).

Podemos escrever, segundo a) e b):

$$H_{hf}(T) = \alpha \langle S_z \rangle_T = \frac{H_{hf}(0)}{S} \langle S_z \rangle_T$$

Segundo c), temos:

$$\langle S_z \rangle_T = S B_S(x) \quad (I.25)$$

onde $B_S(x)$ é a função de Brillouin e

$$x = g \beta S H_{int}(T) / kT \quad (I.26)$$

sendo g o fator-g eletrônico, β o magneton de Bohr, k a constante de Boltzman e $H_{int}(T)$ é dado pela teoria do campo molecular de Weiss¹⁵⁾:

$$H_{int}(T) = \frac{3}{S+1} \cdot \frac{k T_c}{g\beta} \cdot \frac{\sigma_S(T)}{\sigma_S(0)} \quad (I.27)$$

onde $\sigma_S(T)$ é a magnetização espontânea do modelo ferromagnético de Weiss, de spin S e T_c é a temperatura crítica do mesmo. O campo de intercâmbio $H_{int}(T)$ entre o átomo da impureza e os átomos da rede ferromagnética será naturalmente diferente do que

se estabelece entre os átomos da rede pura. Para levar em consideração esta diferença, introduz-se na expressão de $H_{int}(T)$ o parâmetro ξ , bem como consideram-se os valores de $\sigma_m(T)$ obtidos experimentalmente para a matriz ferromagnética utilizada:

$$H_{int}(T) = \frac{\xi}{S} \frac{k T_c}{g\beta} \frac{\sigma_m(T)}{\sigma_m(0)} \quad (I.28)$$

Considerando-se as expressões (I.24), (I.25) e (I.28) pode-se escrever:

$$H_{hf}(T) = H_{hf}(0) B_S \left(\xi \frac{1}{\tau} \frac{\sigma_m(T)}{\sigma_m(0)} \right) \quad (I.29)$$

onde $\tau = T/T_c$.

A expressão (I.29) permite determinar para cada valor do spin S uma família de curvas em termos do parâmetro ξ . A curva de melhor ajuste aos pontos experimentais define os parâmetros S e ξ .

I.4.2 Modelo de campo molecular com contribuição do campo dos elétrons de condução

Este modelo, proposto por Low¹⁶⁾ e explorado mais amplamente por Shirley et al³⁾, é mais geral que o anterior, incluindo a colaboração para o campo magnético hiperfino devida à polarização dos elétrons S de condução. A introdução desta componente é feita segundo as hipóteses:

a) a componente do campo magnético hiperfino devida aos elétrons

de condução (H_{PEC}) é proporcional à magnetização da matriz.
 b) as contribuições para o campo magnético hiperfino devidas aos momentos localizados (H_{PC} , modelo anterior) e aos elétrons de condução (H_{PEC}) são aditivas.

De a) segue-se que:

$$H_{PEC}(T) = H_{PEC}(0) \frac{\sigma_m(T)}{\sigma_m(0)} \quad (I.30)$$

Reescrevendo a expressão (I.29), temos:

$$H_{PC}(T) = H_{PC}(0) B_S(y) \quad (I.31)$$

onde

$$y = \xi \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \frac{\sigma_m(T)}{\sigma_m(0)} \quad (I.32)$$

Considerando b), resulta a seguinte expressão para o campo magnético hiperfino:

$$H_{hf}(T) = H_{PEC}(0) \frac{\sigma_m(T)}{\sigma_m(0)} + H_{PC}(0) B_S(y) \quad (I.33)$$

Normalizando a expressão (I.33) em relação a $H_{hf}(0)$ e definindo a fração do campo hiperfino devida ao momento localizado, $f = H_{PC}(0)/H_{hf}(0)$, pode-se escrever:

$$\frac{H_{hf}(T)}{H_{hf}(0)} = (1 - f) \frac{\sigma_m(T)}{\sigma_m(0)} + f B_S(y) \quad (I.34)$$

A aplicação deste modelo às medidas da variação com

a temperatura do campo magnético hiperfino, cujo andamento se afasta da curva de magnetização da matriz, em geral não permite determinar unívocamente o spin S e os parâmetros f e ξ , obtendo-se ajustes igualmente bons para diversos valores de spin S .

I.4.3 Modelo de transição

Os modelos apresentados em I.4.1 e I.4.2 explicam os casos de comportamento anômalo da curva de variação com a temperatura do campo magnético hiperfino em impurezas de metais ferromagnéticos, em termos de um momento localizado no átomo impureza, cuja grandeza S é independente da temperatura. Este modelo aplicado ao caso de impurezas ferromagnéticas (Fe, Co, Ni), que apresentam momento localizado na orbital 3d, prevê um comportamento anômalo para as curvas de campo magnético hiperfino em função da temperatura, não verificado experimentalmente¹⁷⁻²⁰⁾. Este fato, bem como a falta de concordância entre os valores dos momentos localizados previstos pelos modelos citados e os medidos por difração de nêutrons, motivaram o desenvolvimento do modelo de transição. Campbell e Gomes²¹⁾ baseados na descrição de Friedel²²⁾ das impurezas de transição em metais ferromagnéticos, calcularam os momentos magnéticos dos átomos impureza em ligas diluídas. As curvas do momento magnético local (μ_{loc}) das impurezas em função da diferença de carga Z_f :

$$Z_f = Z(\text{impureza}) - Z(\text{matriz}) \quad (\text{I.35})$$

para impurezas pertencentes a uma das séries da tabela periódica de elementos e para uma dada matriz ferromagnética, apresentam²¹⁾ o andamento geral da curva da figura I.5.

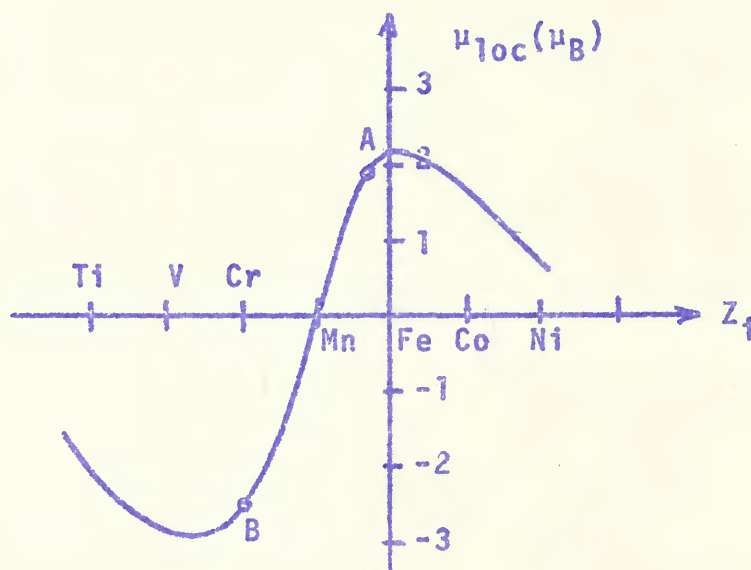


Figura I.5 - Curva do momento magnético local (μ_{loc}) para impurezas da primeira série em Fe, segundo cálculo de Campbell e Gomes²¹⁾. Pontos A e B são referidos no texto.

Neste caso, o momento magnético local (μ_{loc}) torna-se máximo para o Fe ($Z_1 = 0$), tornando-se abruptamente negativo ao redor de uma diferença crítica de carga $Z_c = -1$. Esta queda repentina é explicada pelo esvaziamento de um estado ligado da impureza contendo elétrons 5-d de spin para cima, que se move acima do nível de Fermi quando $|Z_1| > |Z_c|$. A descrição esquemática²³⁾ des-

te fato em tēmos das densidades de estados por átomo da rēde e por átomo da impureza segue, genēricamente, a figura I.6. Associada a esta diminuição do momento magnētico local da impureza ocorre tambēm a diminuição do seu campo magnētico hiperfino. A curva de resistividade residual apresenta um mǎximo para impurezas com $Z_i \approx Z_c$ devido ao forte espalhamento s-d verificado quando o estado ligado da impureza estǎ prōximo ao nīvel de Fermi dos elētrons de spin para cima²⁴). A descrição acima se refere a sistemas a 0^0K . O argumento fīsico para a descrição da dependēncia com a temperatura do momento magnētico de impurezas

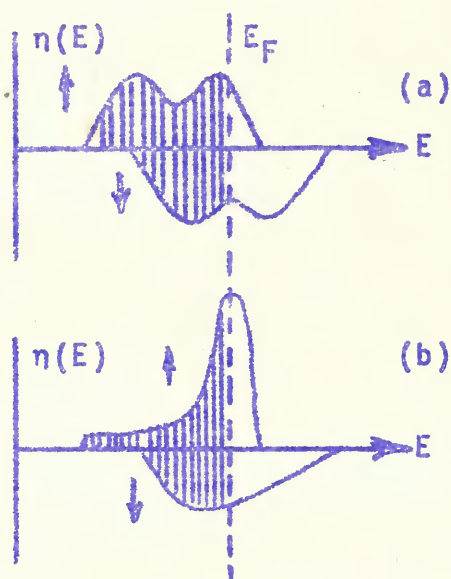


Figura I.6 - (a) Densidade de estados por átomo de Fe.

(b) Densidade de estados locais por átomo de impureza, para Mn em Fe, a 0^0K . (Esquemático).

com $Z_i \approx Z_c$ é bastante simples. Objetivando o caso de impurezas em Fe, cujo diagrama de densidade de estados está esquematizado na figura I.6, temos, quando se eleva a temperatura, uma correspondente diminuição do momento magnético do Fe, que pode ser descrita pelo abaixamento do nível de Fermi dos elétrons de spin para cima. Tal deslocamento tem influência bem mais acentuada sobre a impureza, devido a forma da curva de distribuição da densidade de estado de spin para cima da mesma. Daí decorre o comportamento anômalo da curva de variação com a temperatura do campo magnético hiperfino de impurezas com $Z_i \approx Z_c$. No caso de impurezas com diferença de carga Z_i afastada da diferença de carga crítica Z_c a dependência com a temperatura do campo magnético hiperfino seguirá, segundo o modelo de transição, a curva de magnetização da matriz.

A idéia de uma transição, aplicável a impurezas com $Z_i \approx Z_c$, pode ser expressa em forma quantitativa considerando-se a existência de dois estados possíveis para a impureza: um estado de momento maior (A na figura I.5) caracterizado por:

$$H_{hf}^{(A)}(T)/\sigma_m(T) = \alpha \quad (I.36)$$

e um estado de momento menor (B na figura I.5) em que:

$$H_{hf}^{(B)}(T)/\sigma_m(T) = \beta \quad (I.37)$$

onde $H_{hf}^{(A)}(T)$ e $H_{hf}^{(B)}(T)$ são os valores do campo magnético hiperfino da impureza nos estados A e B, respectivamente, $\sigma_m(T)$ é a

magnetização da matriz e α e β são constantes.

Na hipótese de que a energia relativa dos dois estados varie com a temperatura, temos que o estado A é energeticamente favorecido para baixas temperaturas ($\mu_{loc} > 0$), correspondendo o estado B ao caso de temperaturas elevadas. A dependência com a temperatura da energia relativa dos dois estados A e B é suposta linear:

$$E_B - E_A = E_0 - \lambda T \quad (I.38)$$

onde E_0 e λ são parâmetros a determinar a partir dos dados experimentais. A média termodinâmica para o campo magnético hiperfino à temperatura T , é dada por:

$$H_{hf}(T) = \frac{H_{hf}^{(A)}(T) \exp(-E_A/kT) + H_{hf}^{(B)}(T) \exp(-E_B/kT)}{\exp(-E_A/kT) + \exp(-E_B/kT)} \quad (I.39)$$

considerando os valores de $H_{hf}^{(A)}(T)$ e $H_{hf}^{(B)}(T)$ dados por (I.36) e (I.37), obtêm-se:

$$H_{hf}(T) = \alpha \sigma_m(T) \left\{ \frac{1 + \beta/\alpha \exp[-(E_B - E_A)/kT]}{1 + \exp[-(E_B - E_A)/kT]} \right\} \quad (I.40)$$

Substituindo α pela expressão (I.36) para $T = 0$ e usando a (I.38), obtêm-se:

$$H_{hf}(T) = H_{hf}^{(A)}(0) \frac{\sigma_m(T)}{\sigma_m(0)} \left\{ \frac{1 + \beta/\alpha \exp[-(E_0 - \lambda T)/kT]}{1 + \exp[-(E_0 - \lambda T)/kT]} \right\} \quad (I.41)$$

introduzindo os parâmetros:

$$\gamma = \beta/\alpha, \quad e \quad (I.42)$$

$$\eta = \exp(\lambda/k) \quad (I.43)$$

e observando que a relação (I.41) para $T = 0$ dá $H_{hf}(0) = H_{hf}^{(A)}(0)$, obtêm-se:

$$H_{hf}(T) = H_{hf}(0) \frac{\sigma_m(T)}{\sigma_m(0)} \left\{ \frac{1 + \gamma\eta \exp(-E_0/kT)}{1 + \eta \exp(-E_0/kT)} \right\} \quad (I.44)$$

que é a expressão do campo magnético hiperfino em função da temperatura $H_{hf}(T)$, para o modelo de transição de Campbell²⁴). Os parâmetros γ, η e E_0 são obtidos pela determinação da curva de $H_{hf}(T)$ que melhor se ajuste aos pontos experimentais. Segundo Campbell, γ é o parâmetro mais significativo, sendo o produto $\gamma H_{hf}(0)$ igual ao campo magnético hiperfino associado ao estado B, se o mesmo persistisse a 0^oK:

$$H_{hf}^{(B)}(0) = \gamma H_{hf}(0)$$

Na figura I.7 apresentamos um esquema da curva de variação com a temperatura do campo magnético hiperfino do Ru em Ni. Neste caso o estado da impureza com campo menor corresponde a temperaturas elevadas, podendo-se interpretar $\gamma H_{hf}(0)$ como valor previsto para o campo magnético hiperfino do Tc em Ni. Observa-se boa concordância entre o valor previsto e o determinado experi-

mentalmente.

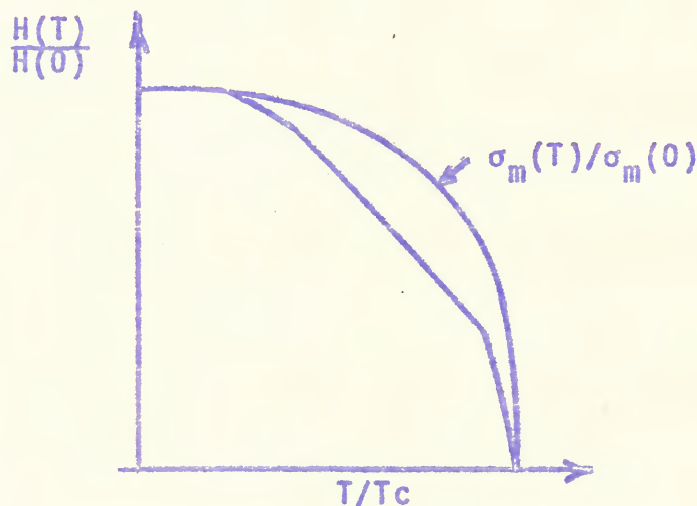


Figura I.7 - Esquema da curva de variação com a temperatura do campo magnético hiperfino do Ru em Ni.

$\sigma_m(T)/\sigma_m(0)$ corresponde à curva de magnetização do Ni.

Para o sistema OsFe, cuja curva de $H_{hf}(T)$ segue o andamento da figura I.8, o estado com campo menor é mais estável a baixas temperaturas e o estado com campo maior corresponde a temperaturas elevadas. Neste caso pode-se interpretar $\gamma H_{hf}(0)$ como valor previsto para o campo magnético hiperfino do Ir em Fe, observando-se boa concordância entre este valor e o determinado experimentalmente.

Campbell considera os parâmetros E_0 e λ provavelmente associados com a largura do estado ligado da impureza e com a sua posição em relação ao nível de Fermi, não havendo estimati-

va para os mesmos.

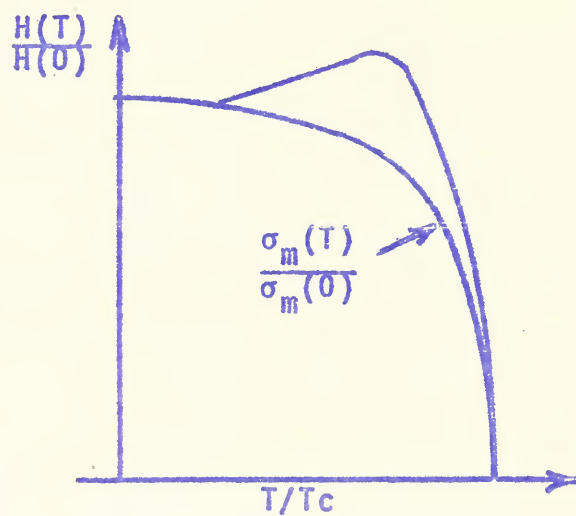


Figura I.8 - Esquema da curva de variação com a temperatura do campo magnético hiperfino do Os em Fe. $\sigma_m(T)/\sigma_m(0)$ corresponde à curva de magnetização do Fe.

CAPÍTULO II - EQUIPAMENTOS

II.1 INTRODUÇÃO

Para a obtenção dos dados experimentais contidos neste trabalho valemo-nos de um sistema eletrônico capaz de permitir a investigação da correlação entre eventos que ocorrem muito próximos no tempo.

Empregamos como método de investigação o método da correlação angular entre duas radiações gama sucessivas envolvendo um estado nuclear intermediário de vida média τ_N . A determinação experimental desta correlação é feita pela medida de coincidências entre os impulsos eletrônicos resultantes da ionização que as radiações produzem nos detectores. Cada sistema eletrônico de medida de coincidências apresenta como característica básica a sua resolução temporal $2\tau_R$. A relação entre $2\tau_R$ e τ_N indica a habilidade de um determinado sistema distinguir ou não, no tempo, a dinâmica de possíveis perturbações sobre o estado nuclear intermediário. Assim, denomina-se sistema diferencial aquele em que $2\tau_R < \tau_N$ e sistema integral o que apresente $2\tau_R > \tau_N$. Trabalhamos com um sistema eletrônico de coincidência do tipo integral, cuja descrição é feita neste capítulo.

Não é nosso propósito fazer um estudo detalhado sobre as técnicas de detecção ou dos circuitos de coincidência, mas somente apresentar os diagramas em bloco dos equipamentos e sali-

entar suas principais características. Referimo-nos, no entanto, com certo detalhe, ao circuito de controle automático do sistema eletrônico, pelo seu significado em relação aos métodos de obtenção de dados até aqui utilizados em nosso laboratório.

Incluimos, também, neste capítulo, a descrição do sistema de aquecimento e controle de temperatura da fonte radioativa, por nós projetado e utilizado durante as medidas do campo hiperfino em função da temperatura. Este sistema permitiu o aquecimento da fonte radioativa até 1073°K , com regulagem melhor do que 0.3%.

Deixamos para apresentar no Apêndice I a descrição do forno a atmosfera controlada que construímos com a finalidade de preparar as fontes necessárias à realização de nossas medidas. Projetado de modo a apresentar ampla versatilidade, o forno está acoplado a um sistema de vácuo livre de contaminações, constituindo-se de bomba para vácuo primário, do tipo de adsorção à temperatura de nitrogênio líquido, e bomba iônica de 500 ℓ/s para alto-vácuo, na faixa de 10^{-5} a 10^{-7} mm de Hg.

Finalmente, no Apêndice II, apresentamos a descrição do forno tubular que construímos para a calibração dos termopares de Cromel-Alumel usados como sensores térmicos em nosso equipamento. Este forno foi projetado de modo a permitir a obtenção de patamares de equilíbrio de fases sólido-líquido de longa duração, nas curvas de resfriamento de metais padrões. Assim, por exemplo, a duração do patamar da curva de resfriamento de 220 g de estanho chega facilmente a 20 min.

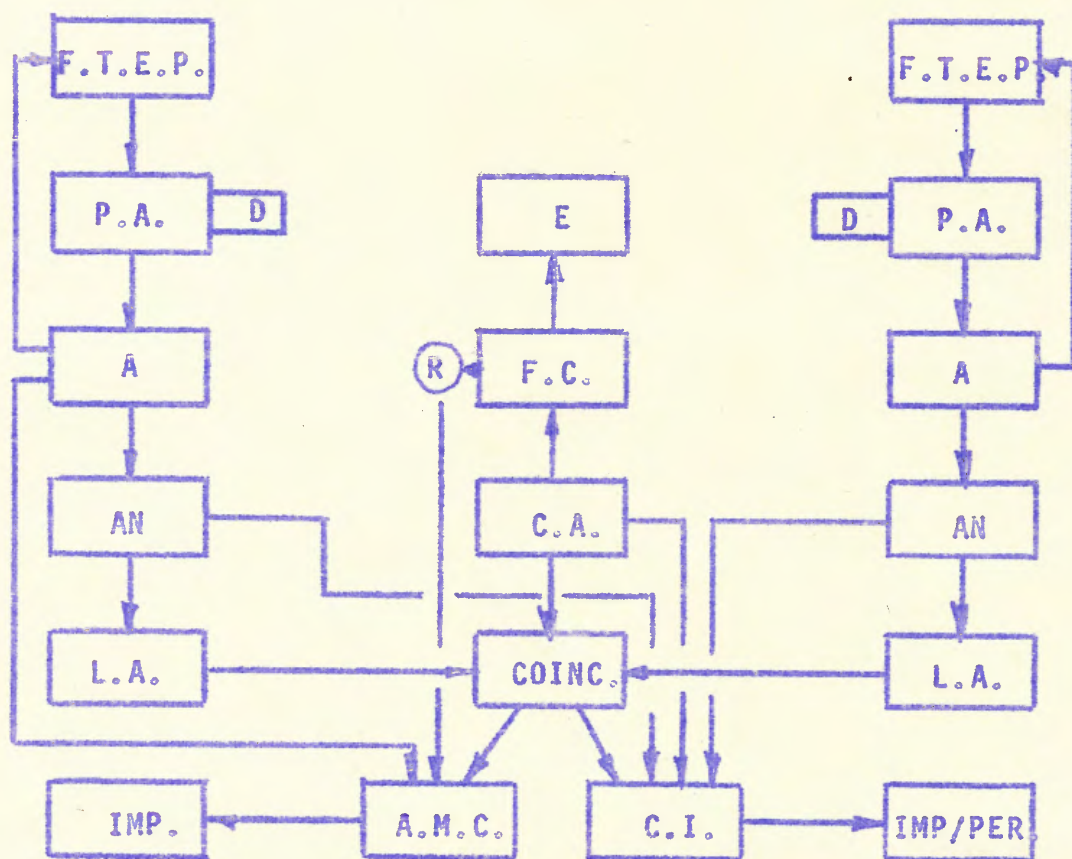
II.2 DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO ELETRÔNICO

Utilizamos um sistema eletrônico de coincidências do tipo integral, totalmente transistorizado. Na figura II.1 apresentamos o diagrama, em blocos, do sistema.

Os detectores são constituídos de cintiladores de NaI(Tl), acoplados a fotomultiplicadoras RCA 6655-A de 10 estágios. Nestes acoplamentos usamos guias de luz de Lucite de 16cm de comprimento e 4 cm de diâmetro para afastar as fotomultiplicadoras do campo magnético aplicado. Os detectores foram blindados em relação ao campo magnético e à entrada de luz, por cilindros concêntricos, sendo o externo de ferro e os internos de folhas de alta permeabilidade magnética. Ambos os detectores giram sobre suportes, em torno de um eletroímã, no plano perpendicular à direção do campo magnético entre os polos. O eletroímã é convencional, (Model L4-B-Power Supply Model TC 200-8 - Spectromagnetic Industries, California), tem forma de C, com fonte de alimentação com regulagem de uma parte em 1000 e é refrigerado à água. A intensidade do campo magnético é medida com uma bobina de teste e um galvanômetro calibrado.

Os amplificadores (tipo DD2), analisadores e fontes de alta-tensão com estabilização de picos, são de fabricação Cosmic Radiation. O circuito de coincidências é da Ortec e o analisador multicanal da Nuclear Data. O sistema eletrônico de coincidências funcionou com resolução temporal, $2\tau_R$, de 120 ns.

A fim de minimizar o efeito das flutuações eletrôni-



- FTEP = Fonte de Tensão c/Estabilização de Pico
 D = Detector
 PA = Pré-amplificador
 A = Amplificador tipo DD2
 AN = Analisador com Determinador de Cruzamento de Zero
 LA = Linha de Atraso
 E = Eletroímã
 FC = Fonte de Corrente
 CA = Contrôlê Automático
 COINC = Coincidência
 AMC = Analisador Multicanal
 CI = Contador Eletrônico de Impulsos
 IMP = Máquina Impressora
 IMP/PER = Máquina Impressora e Perfuradora de Fita
 R = Relê p/selecionamento da área de memória do multicanal

Figura II.1 - Diagrama, em blocos, do equipamento eletrônico.

cas sôbre as medidas, o sistema foi automatizado, efetuando periôdicamente as seguintes operações: bloqueio dos contadores após efetuarem medidas durante 6 min e 20 s; inversão do campo magnético; leitura dos contadores; selecionamento da área de memória do multicanal; reinício das contagens. Na figura II.2 apresentamos o diagrama, em blocos, do controle automático do sistema eletrônico, bem como os sinais gerados pelos diversos circuitos. Os circuitos que constituem os diversos blocos da Figura II.2 são fabricados pela Digital Products.

O oscilador a cristal gera sinais na frequência de 100 Kc/s, que são injetados no contador. O contador, após 6 min e 20 s, tem preenchida sua última década e entrega um sinal ao circuito monoestável. Este circuito, uma vez acionado, gera um sinal de 20 segundos de duração, que é convenientemente conformado pelo circuito engatilhador tipo Schmitt e entregue ao circuito excitador em potência. O sinal de saída deste último circuito é utilizado para o comando das operações de parada e disparo automático do sistema eletrônico.

Assim, o bloqueio dos contadores é feito pela aplicação conveniente deste sinal nos mesmos. Este mesmo sinal aplicado no circuito de coincidências como sinal de anti-coincidência, bloqueia as contagens do multicanal. Da mesma forma este sinal comanda a inversão do campo magnético e a saída dos dados dos contadores.

O selecionamento da área de memória do analisador multicanal é feito pela injeção de níveis DC convenientes, no mes-

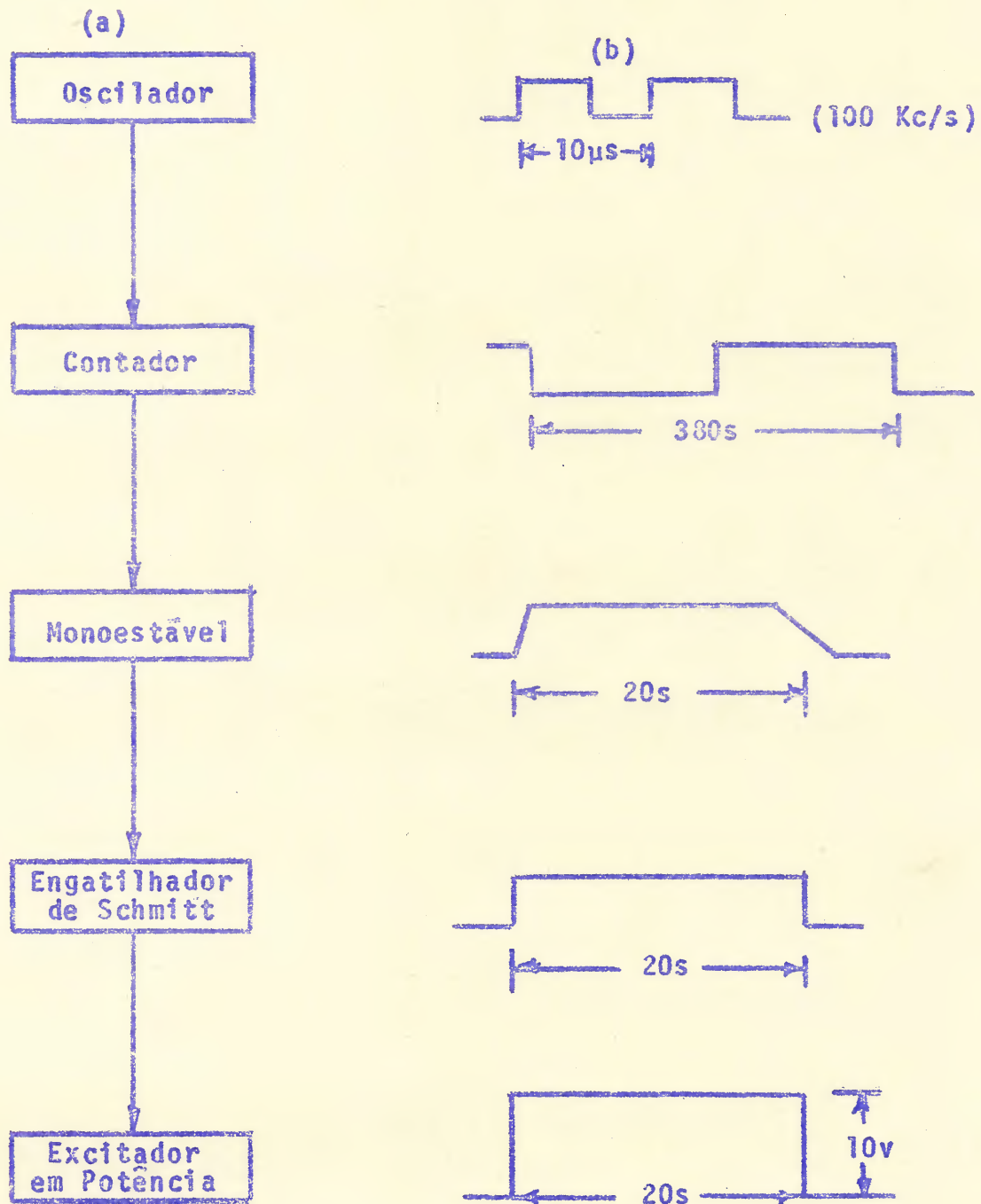


Figura II.2 - (a) Diagrama, em blocos, do controle automático do sistema eletrônico. (b) Sinais gerados pelos diversos circuitos.

mo. A escolha destes níveis é feita por um relê acionado pela fonte de corrente do eletroímã, conforme o sentido do campo magnético.

II.3 DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE AQUECIMENTO E CONTRÔLE DE TEMPERATURA DA FONTE RADIOATIVA

Para efetuar as medidas de campo hiperfino em função da temperatura construímos um sistema de aquecimento da fonte radioativa, capaz de mantê-la a vácuo, sob a ação de campo magnético polarizador, até a temperatura de 1073°K , com regulagem de temperatura melhor do que $\pm 0,3\%$. Na figura II.3 apresentamos um esquema do arranjo experimental utilizado junto ao eletroímã, em que aparece a câmara de aquecimento das fontes radioativas, seu equipamento periférico de alimentação e controle de temperatura, sistema de vácuo e sistema detetor de raios gama.

A câmara de aquecimento, cujo esquema apresentamos na figura II.4, é constituída de uma flange-base em aço inox, na qual se localizam os passadores de corrente, conexão para linha de vácuo, passadores para termopares e suporte para o bastão de alumina, em cuja extremidade se localiza o cabeçote aquecedor.

Acoplada a esta flange-base, com vedamento para alto-vácuo, temos a câmara prõpriamente dita, constituída da flange e cilindro em aço inox. Afixada à câmara vem uma ponteira em vidro pirex, com extremidade moldada e união metal-vidro em e-

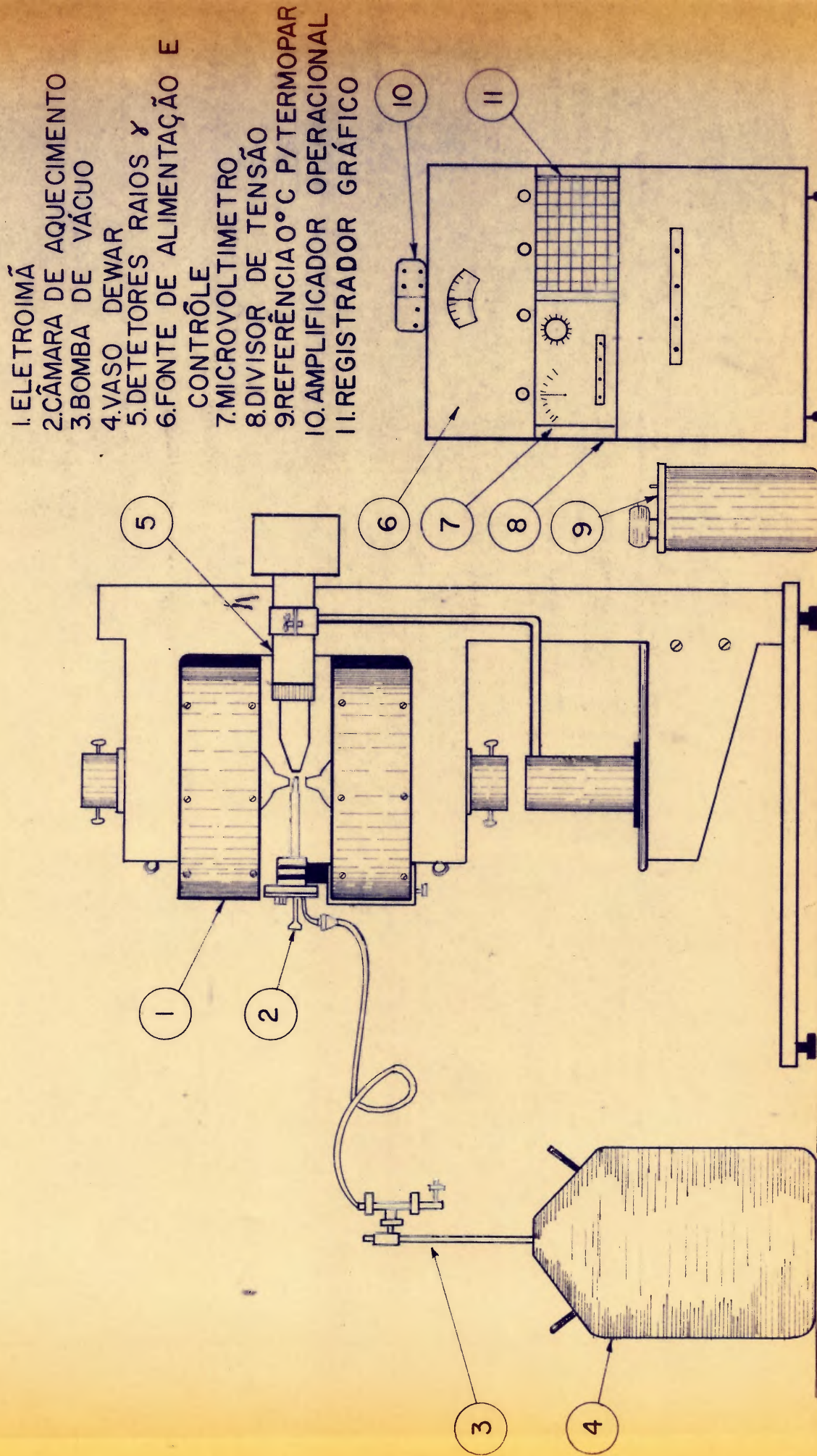


FIGURA II.3.- ESQUEMA DO ARRANJO EXPERIMENTAL JUNTO AO ELETROI MÃ

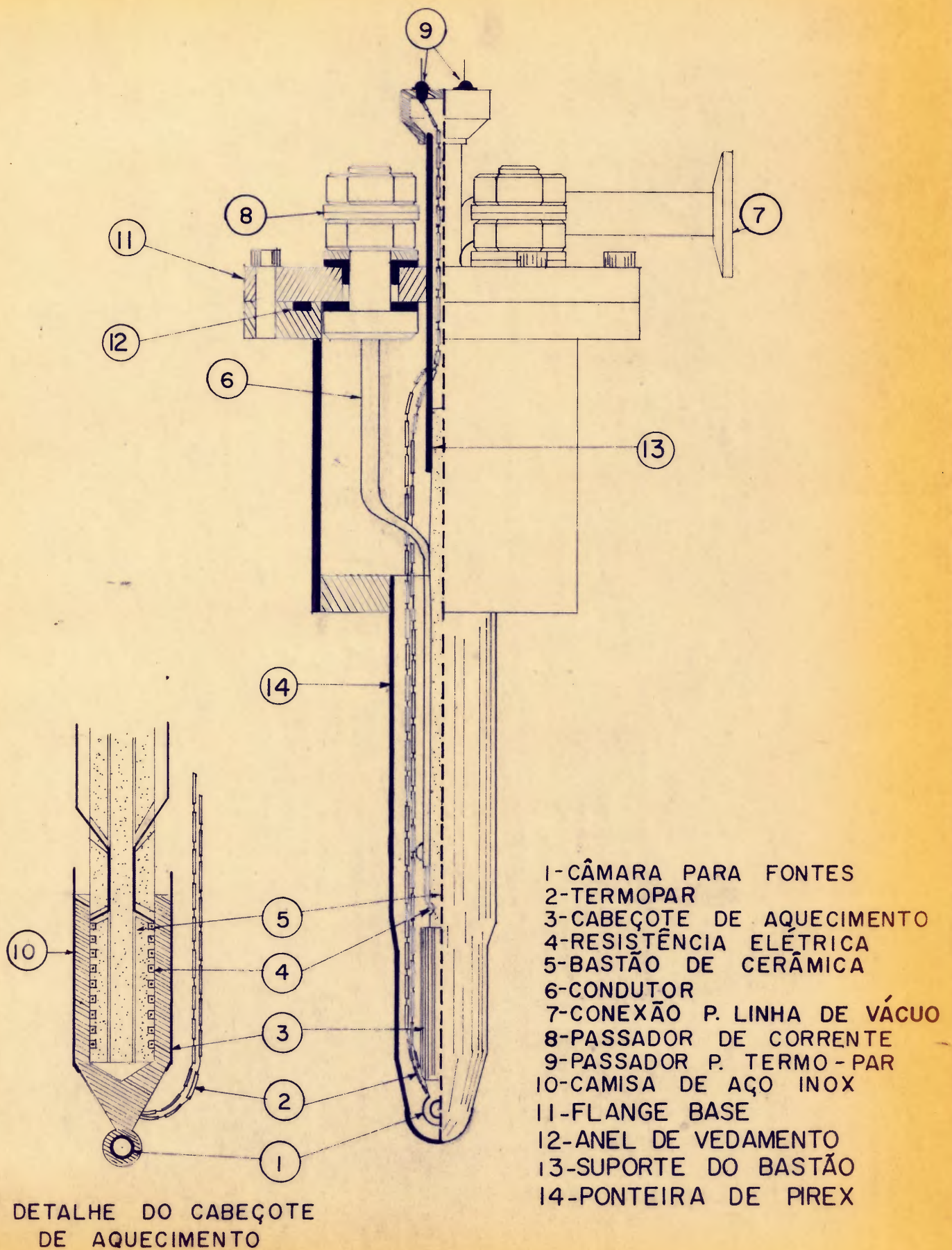


FIGURA II.4 - CÂMARA DE AQUECIMENTO DE FONTES RADIOATIVAS

poxi. O vedamento a vácuo entre as flanges é feito por um anel em viton, de seção trapezoidal.

Como suporte da resistência de aquecimento e do cabeçote aquecedor usamos um bastão de alumina, com uma das extremidades em carretel, sobre a qual aplicamos a resistência de aquecimento em fio de tântalo, bobinada de modo a compensar o campo magnético gerado pela corrente de alimentação. Envolvendo a resistência de aquecimento e tendo na extremidade livre uma câmara suporte para a fonte radioativa, vem o cabeçote aquecedor, construído em cobre e tendo uma capa de aço inox em sua região cilíndrica, de modo a diminuir a metalização do cobre em temperaturas maiores do que 550°C. A fixação do cabeçote sobre o bastão de cerâmica é feita pela aplicação de dois tirantes elásticos ancorados à flange-base.

O termopar de Cromel-Alumel, utilizado como sensor térmico do sistema de controle de temperatura, foi recravado no cabeçote, junto ao alojamento da fonte radioativa.

A câmara de aquecimento é fixa ao eletroímã por meio de um suporte centrador, ficando livre de vibrações durante o seu funcionamento.

O sistema de vácuo utilizado foi projetado de modo a garantir o funcionamento da câmara a vácuo melhor do que 10^{-3} mm de Hg. Um jogo de válvulas, adequadamente acopladas, permite a conexão da linha de vácuo do sistema a uma bomba auxiliar, para efetuar-se o pré-vácuo. A bomba de vácuo do sistema é do tipo de adsorção à temperatura do nitrogênio líquido, construída de

forma tubular, de modo a aproveitar como vaso Dewar os butijões para nitrogênio líquido disponíveis em nosso laboratório. Utilizamos como material ativo Zeolite 5A, da Varian.

A junta fria do termopar de Cromel-Alumel é mantida a 0°C em um banho de gelo fundente, convenientemente homogeneizado pela ação de um agitador.

O divisor de tensão é alimentado por uma bateria de mercúrio, de 1,35 V e 14 A.h (Mallory Duracell, RM-42R). As resistências variáveis usadas no divisor são de constantan, fabricadas por Cambridge Instrument Co. Ltd. Tanto as resistências como a bateria estão alojadas numa caixa isolada termicamente, de modo a tornar desprezíveis as variações de tensão do divisor devido à flutuações térmicas do ambiente. A aferição das tensões entregues pelo divisor é feita na mesa de aferição do Instituto de Eletrotécnica da Escola de Engenharia, com precisão de $\pm 1 \mu\text{V}$.

O amplificador operacional, modelo Dymec 2460A, amplifica a tensão de erro definida por:

$$V_E = V_D - V_{TP} \quad (1)$$

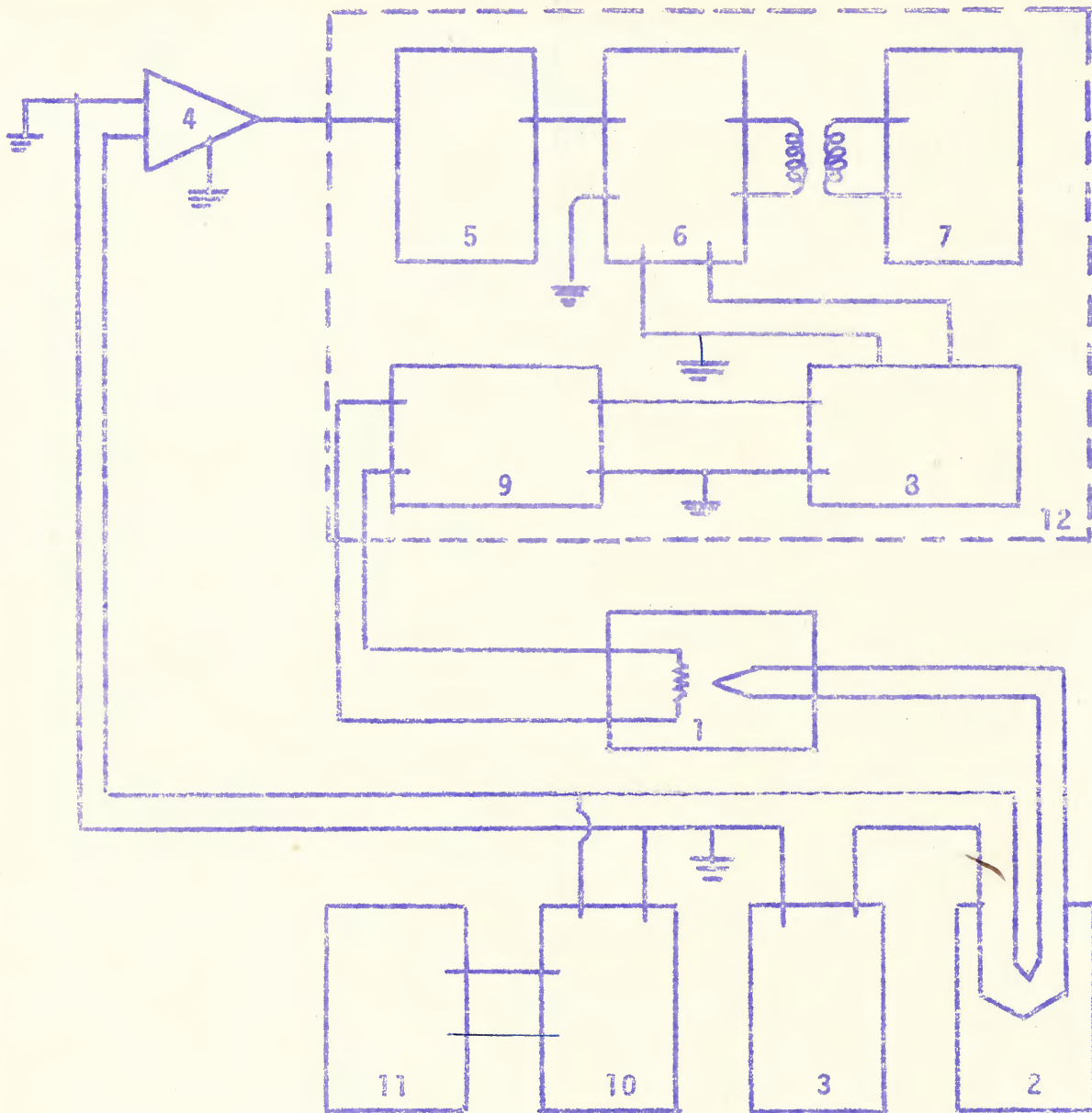
onde V_D = Tensão do divisor

V_{TP} = Tensão do termopar

A fonte de alimentação e controle entrega ao sistema de aquecimento da fonte radioativa uma tensão de base, variável de zero a 12 V, com possibilidade de ajuste de até 10^{-3} do valor máximo, mediante o uso de um Helipot. Ocorrendo qualquer a-

baixo térmico ao sistema a tensão de erro V_E torna-se diferente de zero. A soma desta tensão com a tensão de base é transformada em C.A., por intermédio de um vibrador (chopper) eletrônico acionado por um oscilador na frequência de 600 Hz e é injetada no circuito amplificador de potência, que pode entregar ao sistema aquecedor até 17,5 Watts. Um transformador de saída, de alta isolamento entre primário e secundário, com relação de transformação de 1,75:1, entrega a potência ao circuito elétrico do sistema de aquecimento desacoplando-o de qualquer nível de C.C., de modo a tornar nula a média temporal da corrente de emissão eletrônica que se estabelece entre a resistência de aquecimento e o cabeçote de cobre sobre o qual se aplica o termopar. O ganho de laço de realimentação da fonte de alimentação e controle foi calculado segundo a técnica de Oldenbourg-Sartorius²⁵). O sistema aquecedor apresenta um tempo morto de 2,3 min, e opera com regulagem de temperatura melhor do que 0,3%.

Um microvoltímetro (Hewlett-Packard, 419A DC Null Voltmeter) e um registrador gráfico (Siemens), permitem o conhecimento contínuo do comportamento do sistema em relação à regulagem da temperatura, efetuando o registro da tensão de erro V_E . Na figura II.5 apresentamos um diagrama em blocos do sistema de aquecimento e controle de temperatura, em que são detalhadas as ligações entre os diversos elementos que o constituem.



1. Câmara de aquecimento.
2. Referência 0°C para termopar.
3. Divisor de tensão.
4. Amplificador operacional
5. Fonte de tensão para potência de base.
6. Vibrador (chopper) eletrônico.
7. Oscilador.
8. Amplificador de potência
9. Transformador de saída.
10. Microvoltímetro.
11. Registrador gráfico.
12. Fonte de alimentação e de controle.

Figura II.5 - Diagrama, em blocos, do sistema de aquecimento e controle de temperatura.

CAPÍTULO III - ESTUDO DA VARIAÇÃO COM A TEMPERATURA DO CAMPO
MAGNÉTICO HIPERFINO NO Mo EM Fe⁴, PELO MÉTODO DA
CORRELAÇÃO ANGULAR

III.1 INTRODUÇÃO

Inúmeros são, atualmente, os trabalhos em que o estudo da correlação angular existente entre as direções de emissão de radiações nucleares é feito de maneira clara e completa. Por esta razão limitamo-nos a incluir neste capítulo apenas as fórmulas necessárias para a interpretação dos dados experimentais nêle contidos e citamos como referência bibliográfica os artigos de Biedenharm e Rose²⁶⁾ e de H.Frauenfelder e R.M.Steffen³¹⁾.

A expressão da função correlação angular direcional não perturbada é dada por:

$$W(\theta) = 1 + \sum_{k=2}^{k_{\max}} b_k \cos(k\theta) \quad (\text{III.1})$$

onde o somatório se estende sôbre valores pares de k, sendo, na prática, $k_{\max} = 4$.

Esta função descreve a distribuição da segunda radiação em relação à direção da primeira, no caso em que não haja perturbação do estado nuclear intermediário durante o tempo de vida do mesmo.

No caso em que a correlação angular seja perturbada

pela ação de um campo magnético H , aplicado perpendicularmente ao plano dos detectores, o eixo do spin nuclear precessionará em torno da direção do campo com a frequência de Larmor:

$$\omega = -g \frac{\beta_N}{\hbar} H \quad (\text{III.2})$$

onde g é o fator- g nuclear, β_N o magneton nuclear, \hbar a constante de Planck e H a intensidade do campo.

Durante o tempo t entre as emissões da primeira e da segunda radiação, o estado intermediário do núcleo precessiona, em torno do campo, de um ângulo $\Delta\theta = \omega t$, sendo esta rotação refletida na rotação da distribuição angular da segunda radiação. Medindo-se a correlação angular integral, em que o tempo de resolução $2\tau_R$ do circuito de coincidências é maior do que a vida média τ_N do estado nuclear intermediário ($2\tau_R > \tau_N$), obtêm-se para função correlação angular integral perturbada:

$$W(\theta, H) = 1 + \sum_{k=2}^{k_{\max}} \bar{b}_k \cos [k(\theta - \Delta\theta_k)] \quad (\text{III.3})$$

onde $k = 2, 4, \dots$, com

$$\bar{b}_k = \frac{b_k}{[1 + (k\omega\tau_N)^2]^{1/2}} \quad e \quad (\text{III.4})$$

$$\Delta\theta_k = \frac{1}{k} \text{arc tg } (k\omega\tau_N) \quad (\text{III.5})$$

Determinando-se o deslocamento $\Delta\theta_k$ da correlação angular, obtêm-

se o valor de $\omega\tau_N$, do qual pode-se extrair a intensidade do campo H, desde que se conheçam os valores de g e τ_N , segundo (III.2).

Um modo conveniente de determinar o valor do campo H consiste em fixar os dois detetores na posição θ_0 em que ocorra $\frac{dW(\theta, H)}{d\theta}$ máximo e medir o número de coincidências $W(\theta_0, +H)$ e $W(\theta_0, -H)$, com o sentido do campo para cima e para baixo, respectivamente.

Com estas contagens define-se a razão:

$$R = \frac{W(\theta_0, +H) - W(\theta_0, -H)}{\frac{1}{2}[W(\theta_0, +H) + W(\theta_0, -H)]} \quad (\text{III.6})$$

que corresponde a:

$$R = \frac{4b_2\omega\tau_N}{\left[1 + (2\omega\tau_N)^2\right] \left[1 - \frac{b_4}{1 + (4\omega\tau_N)^2}\right]} \quad (\text{III.7})$$

da qual se pode extrair $\omega\tau_N$, conhecidos b_2 e b_4 .

Para $b_4 \approx 0$ o ângulo θ_0 ótimo corresponde a $\theta_0 = 135^\circ$.

Este método é geralmente referido como método da razão integral R e apresenta a vantagem de prescindir das correções para ângulo sólido e coincidências acidentais.

No caso de medida da correlação angular integral de elemento radioativo situado em rede ferromagnética não polarizada, existe uma distribuição aleatória de campos magnéticos está-

ticos (uma para cada domínio), que acarreta uma atenuação $G_k(\infty)$ da função correlação angular²⁷⁾:

$$W(\theta) = 1 + \sum_{k=2}^{k_{\max}} \bar{b}_k \cos(k\theta) \quad k = 2, 4, \dots \quad (\text{III.8})$$

com $\bar{b}_k = b_k G_k(\infty)$, sendo

$$G_k(\infty) = \frac{1}{2k+1} \sum_{\eta=-k}^k \frac{1}{1+(\eta\omega\tau_N)^2} \quad (\text{III.9})$$

que para $k = 2$ torna-se

$$G_2(\infty) = \frac{1}{5} \left[1 + \frac{2}{1+(\omega\tau_N)^2} + \frac{2}{1+(2\omega\tau_N)^2} \right] \quad (\text{III.10})$$

Na seção III.2 apresentamos as medidas experimentais e os resultados obtidos, descrevendo a obtenção das fontes radioativas, as correlações angulares e as razões integrais R medidas em função da temperatura T, bem como os valores dos campos magnéticos hiperfinos reduzidos $H(T)/H(0)$.

Na seção III.3 é feita a interpretação dos resultados experimentais em termos dos modelos descritos nas seções I.4.1, 2 e 3.

III.2 MEDIDAS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS

III.2.1 Fonte

A fonte radioativa foi obtida através da irradiação

de molibdênio metálico com dêuterons de 24 MeV, no sincrociclotron da Comissão Nacional de Energia Atômica de Buenos Aires, Argentina.

A separação química do tecnécio foi iniciada duas semanas após o recebimento do material e constou do seguinte procedimento: o alvo foi atacado com água-régia e a solução obtida foi oxidada com HNO_3 fornecendo MoO_3 e HTcO_4 ; uma centrifugação permitiu a separação da maior parte do MoO_3 . O HTcO_4 contido no sobrenadante, juntamente com MoO_3 em solução, foi separado do último por cromatografia²⁸⁾ em coluna, usando resina troca-ânion DOWEX 1x10 (200-400 mesh) e soluções 2N de HCl e 4N de HNO_3 como eluentes. A solução nítrica contendo HTcO_4 foi levada a seco e retomada em solução de H_2SO_4 0,06N. O Tc foi eletrodepositado, a partir da solução sulfúrica, sobre cátodo de ferro (P.A.), com uma densidade de corrente de $0,8 \text{ A/cm}^2$, na temperatura ambiente, por duas horas. A fim de reduzir o TcO_2 simultaneamente eletrodepositado com o Tc, o cátodo foi aquecido a 600°C durante 12 horas, em atmosfera de H_2 . A camada de tecnécio metálico resultante foi difundida no ferro por aquecimento a 900°C , a vácuo, durante 72 horas. Após este processo a fonte resultante foi submetida ao ataque de ácido nítrico a 1x1, durante 30 s, com a finalidade de remover a atividade residual sobre a superfície do ferro. As fontes de Tc^{95} em Fe assim obtidas apresentavam a forma cilíndrica com diâmetro de 0,56 mm e altura de 6 mm, com atividade da ordem de $3 \mu\text{C}$, o que corresponde a uma população de cerca de 10^{12} átomos de Tc distribuída substitucionalmen-

te na matriz de ferro composta de cerca de 10^{20} átomos.

III.2.2 Medida da Correlação Angular da Cascata 835-204 keV

Na figura III.1 apresentamos o esquema de desintegração do Mo^{95} , segundo Chilosí et al⁽³⁰⁾, em que podemos observar as cascatas que possui o estado intermediário de 204 keV. Utilizamos em nossos cálculos a cascata de 835-204 keV por ser a mais intensa e possibilitar melhor selecionamento do pico de energia mais alta, já que empregamos detetores de NaI(Tl).

As medidas das correlações angulares aqui relatadas foram feitas com o equipamento descrito no capítulo II. O tempo de resolução $2\tau_R$ do circuito de coincidências foi de 120 ns, obtendo-se durante as medidas um nível de coincidências acidentais da ordem de 1.5%. Para as radiações de energia maior usou-se um cristal de NaI(Tl) de 5,1cm de profundidade por 4,4cm de diâmetro e, para 204 keV, um de mesmo diâmetro e 2,5 cm de profundidade. Os cristais foram protegidos por meio de cones de chumbo e as medidas feitas a 90° , 105° , 120° , 135° e 150° , para evitar o espalhamento Compton, principalmente o espalhamento para trás, bem como a contribuição do pico de aniquilação do pósitron. A distância entre a fonte e os detetores foi de 5 cm e a centragem da fonte melhor do que 1%. Com a finalidade de afastar as fotomultiplicadoras do campo magnético aplicado utilizamos guias de luz de lucite de 16 cm de comprimento e 4 cm de diâmetro. As fotomultiplicadoras foram blindadas em relação ao

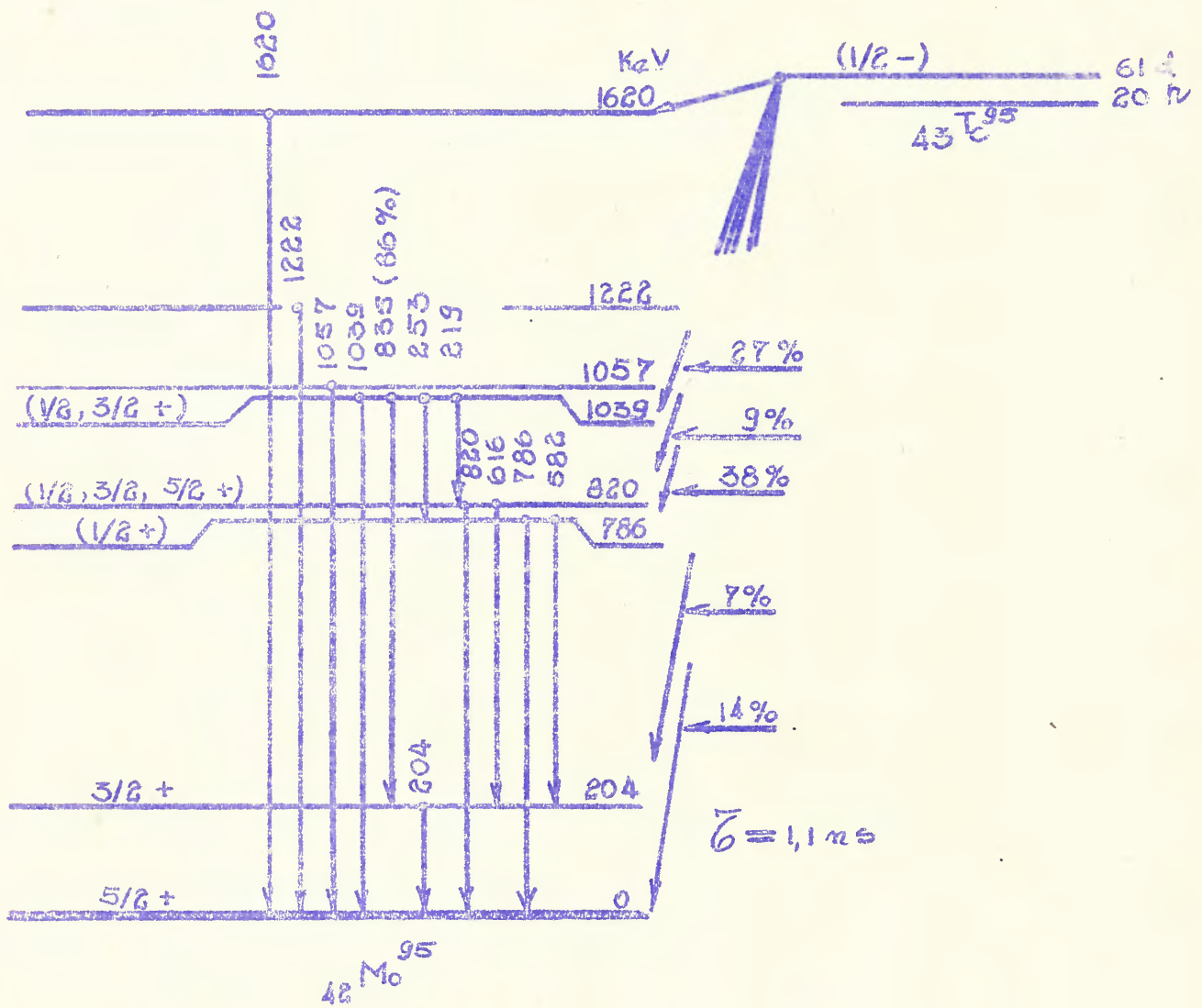


Figura III.1 - Esquema de desintegração do Mo^{95} .

campo magnético e a entrada de luz, por cilindros concêntricos, sendo o externo de ferro e os internos de fôlhas de alta permeabilidade magnética.

Selecionamos, mediante escolha adequada das janelas dos analisadores, o pico de 204 keV num dos canais laterais e os picos de 582 keV e de 835 keV, no outro canal. Na figura III.2 apresentamos os espectros dos picos de energia selecionados pelos canais laterais; na figura III.3 apresentamos o espectro de coincidências entregue pelo analisador multicanal.

Na tabela III.1 apresentamos os parâmetros das funções correlações angulares sem campo magnético aplicado (equação III.7) e com campo magnético polarizador aplicado (equação III.3), obtidos através do tratamento dos dados experimentais pelo método dos mínimos quadrados, feitas as correções de centragem, ângulo sólido e de coincidências acidentais.

As medidas da correlação angular sem campo magnético polarizador aplicado foram efetuadas após a demagnetização da fonte pelo processo da aplicação de campos magnéticos gradativamente menos intensos e de sinais alternados sobre a fonte.

Na figura III.4 apresentamos as medidas das correlações angulares sem campo aplicado e com campo magnético polarizador aplicado. As curvas traçadas entre os pontos experimentais correspondem às correlações angulares expressas pelas relações III.3 (com campo polarizador aplicado) e III.8 (sem campo aplicado), calculadas com os parâmetros contidos na tabela III.1. Dos valores de $2\Delta\theta_2$ contidos na tabela III.1 e utilizan-

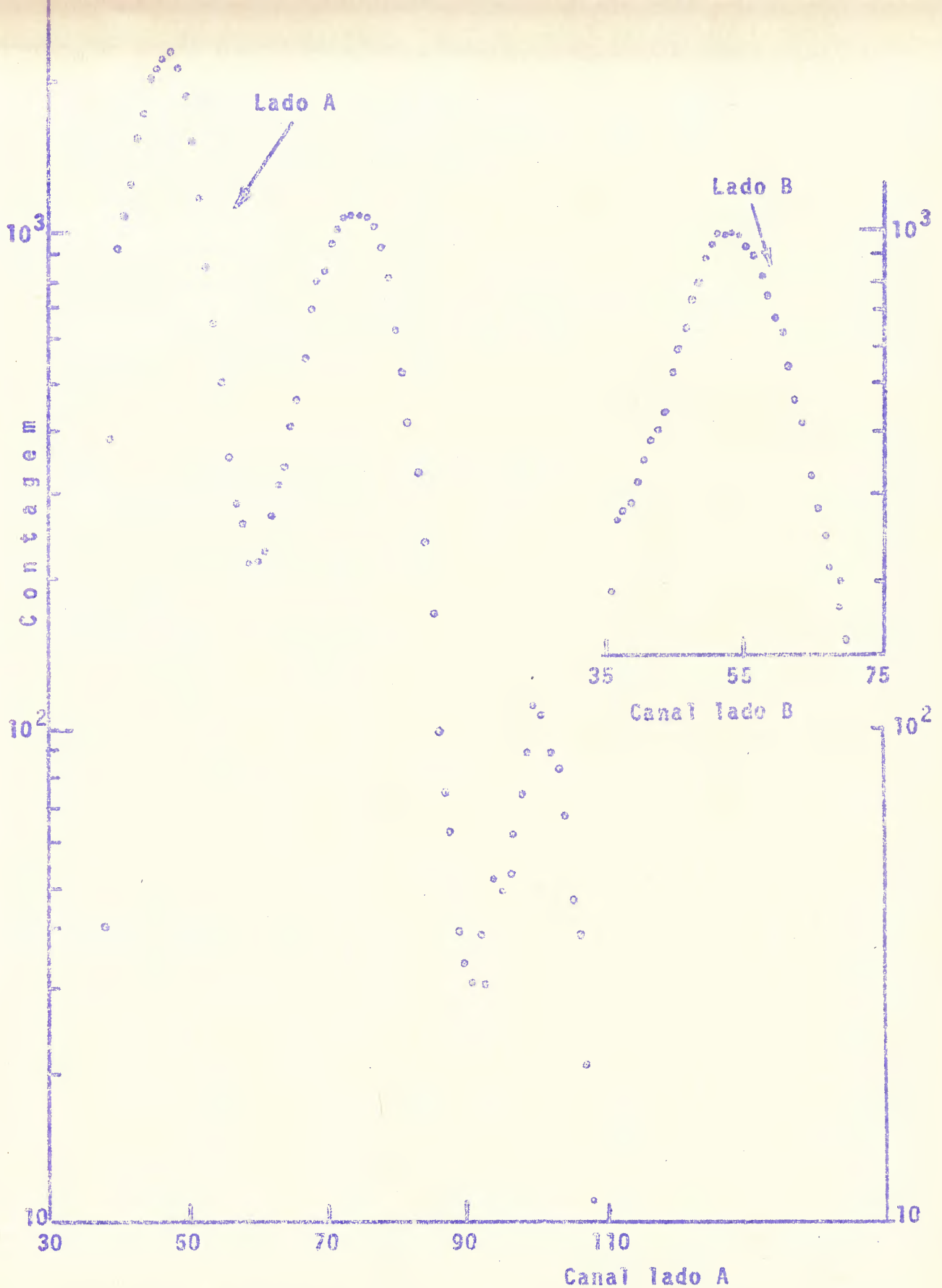


Figura III.2 - Espectros simples dos gamas do Mo⁹⁵ selecionados pelos canais laterais:
 Lado A: Detector móvel - gamas de 582, 835 e 1039 keV. Lado B: Detector fixo - gama de 204 keV.

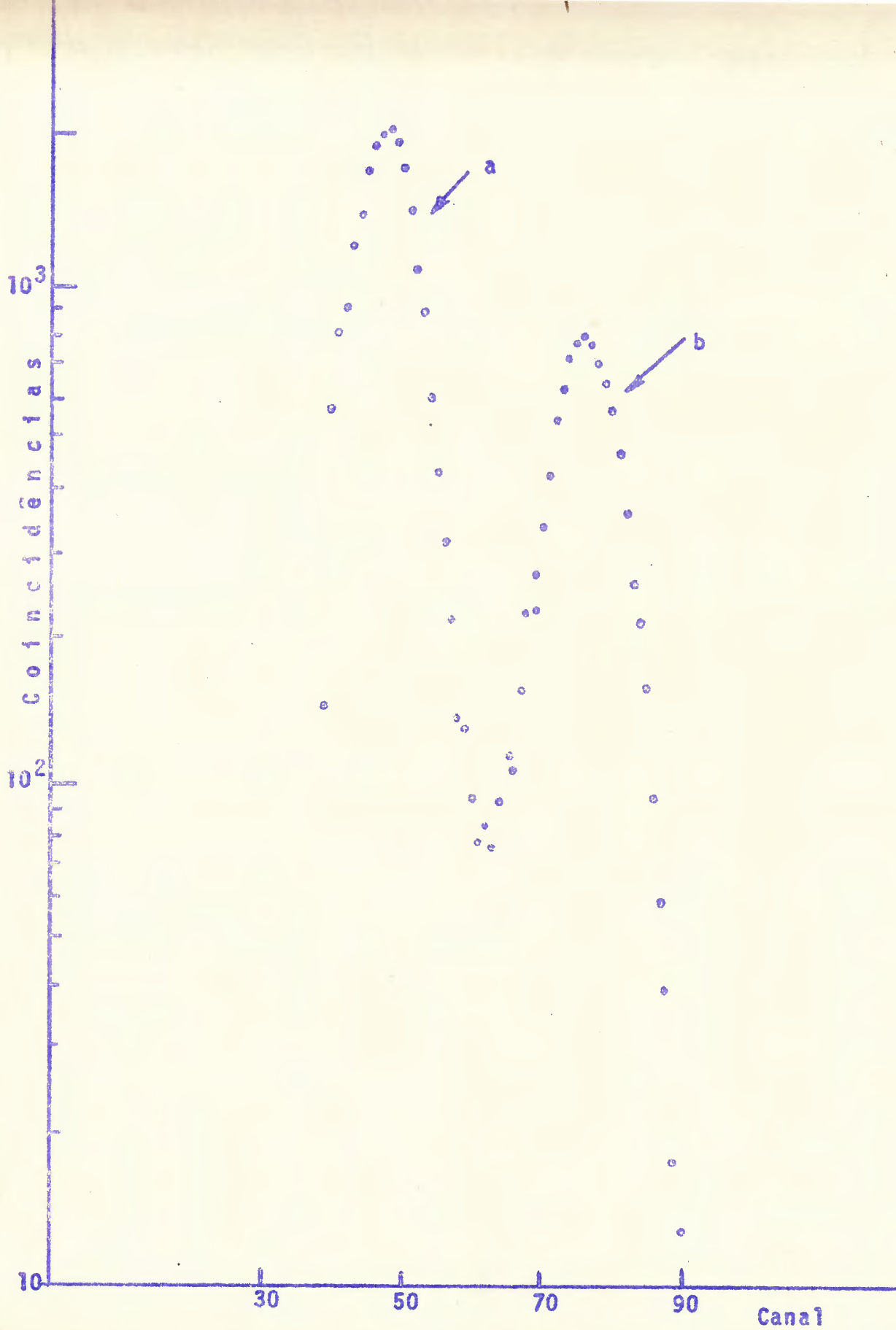


Figura III.3 - Espectro de coincidências com o gama de 204 keV do Mo⁹⁵.

a - gama de 582 keV. - b - gama de 835 keV.

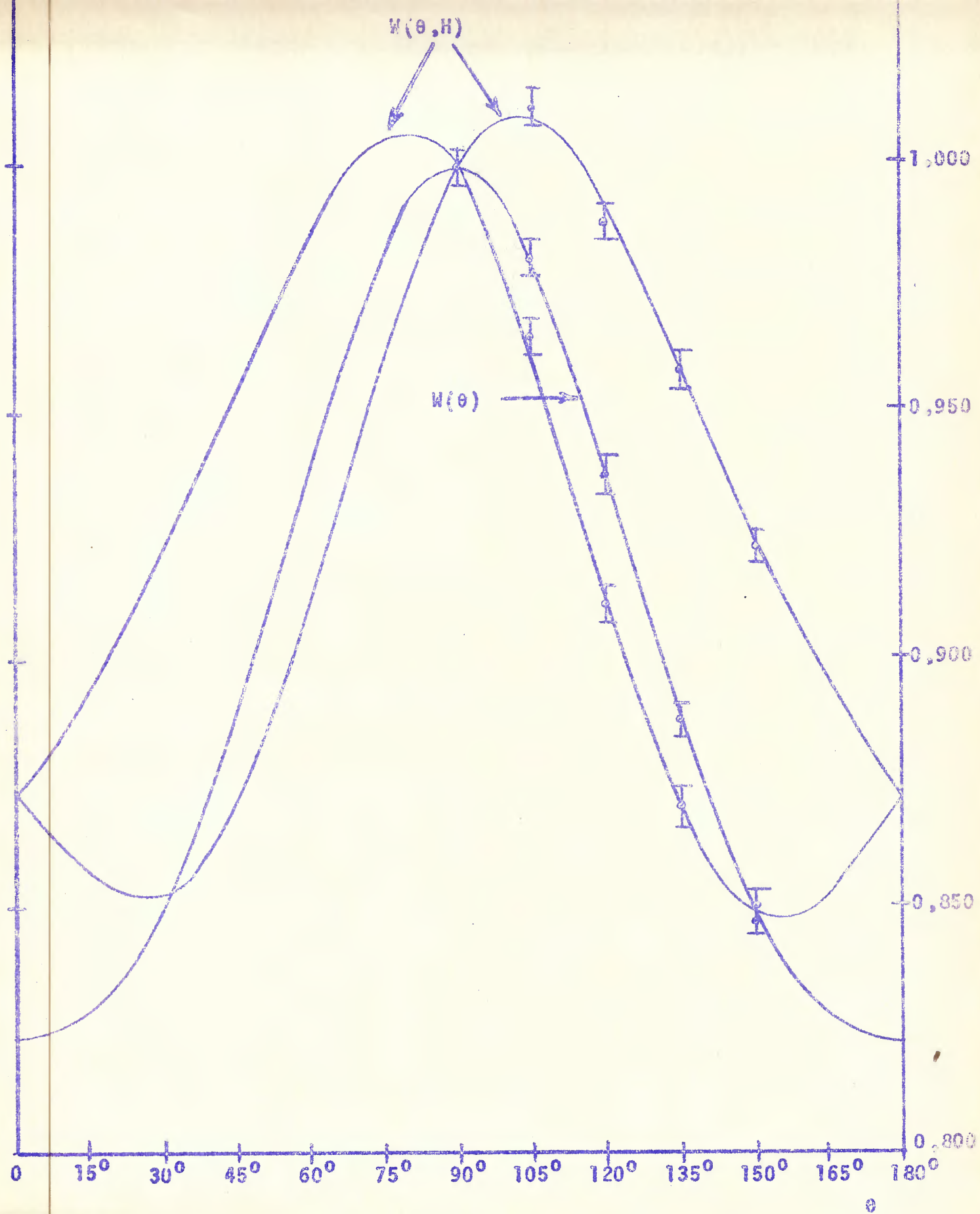


Figura III.4 - Correlações angulares medidas:
 $W(\theta)$ - sem campo magnético aplicado.
 $W(\theta, H)$ - com campo magnético polarizador aplicado, nos dois sentidos.

Parâmetros	Sem Campo Aplicado	Com Campo Aplicado	
		Para cima	Para baixo
\bar{b}_2	$-0,098 \pm 0,004$	$-0,083 \pm 0,019$	$-0,083 \pm 0,007$
$2\Delta\theta_2$	---	$-0,580 \pm 0,061$	$+0,600 \pm 0,141$
\bar{b}_4	$+0,013 \pm 0,011$	$+0,013 \pm 0,015$	$+0,012 \pm 0,011$
$4\Delta\theta_4$	---	$-0,010 \pm 0,729$	$+0,250 \pm 0,575$

Tabela III.1 - Parâmetros da função correlação angular com e sem campo magnético polarizador aplicado.

do a relação III.5, obtemos:

$$2\omega\tau_N = 0,660 \pm 0,090 \quad (\text{III.11})$$

Considerando este valor para $2\omega\tau_N$ e o valor de \bar{b}_2 contido na tabela III.1 para a correlação angular sem campo aplicado, bem como a expressão III.10 para o coeficiente de atenuação $G_2(\infty)$, obtemos o seguinte valor para o coeficiente não atenuado:

$$b_2 = 0,117 \pm 0,006 \quad (\text{III.12})$$

A partir da medida de $2\omega\tau_N$ expressa em (III.11) e da expressão da frequência de Larmor (III.2), calculamos o valor do campo magnético efetivo sobre o núcleo do Mo em Fe:

$$H_{ef}(293^0\text{K}) = 233 \pm 37 \text{ kOe} \quad (\text{III.13})$$

Neste cálculo utilizamos os valores dos parâmetros nucleares g e τ_N , determinados por Bound e Jha³³⁾, para o nível de 204 keV do Mo⁹⁵:

$$\begin{aligned} g &= -0,26 \pm 0,02 \\ \tau_N &= 1,09 \pm 0,02 \text{ ns} \end{aligned} \tag{III.14}$$

Para determinar o sinal do campo magnético efetivo do Mo em Fe, medimos a razão integral R da correlação angular da cascata $\frac{1}{2}$ (133 keV) $\frac{5}{2}$ (482 keV) $\frac{7}{2}$ do Ta¹⁸¹, usando uma fonte líquida (solução de Hf metálico em ácido fluorídrico). Sendo conhecidos todos os parâmetros nucleares envolvidos nesta medida, foi possível determinar o sinal do campo externo aplicado, bem como o sinal do campo magnético efetivo do Mo em Fe:

$$H_{ef}(293^0\text{K}) = -233 \pm 37 \text{ kOe} \tag{III.15}$$

em concordância com o valor obtido por Bound e Jha³³⁾, $H_{ef}(323^0\text{K}) = -236 \pm 19 \text{ kOe}$.

III.2.3 Medida da razão integral R em função da temperatura

As medidas da razão integral R foram efetuadas com o mesmo equipamento utilizado para as medidas das correlações angulares, funcionando, agora, o sistema de aquecimento e controle da temperatura da fonte radioativa, bem como o sistema automático de inversão da direção do campo magnético polarizador e de tomada de dados. A descrição destes sistemas está contida

nas seções II.2 e II.3 do capítulo II.

A distância de 13 mm entre os polos e alimentado com a corrente de 0,54 A, o eletroímã apresenta um campo magnético de 2 kOe. A intensidade do campo magnético foi medida com uma bobina de teste e um galvanômetro calibrado. O campo magnético polarizador tem por função alinhar todos os domínios da amostra ferromagnética, o que ocorre após atingida a saturação da mesma. A determinação do campo magnético necessário para saturar a amostra foi feita experimentalmente, pelo levantamento da curva da razão integral R em função do campo polarizador, apresentada na figura III.5.

Na tabela III.2 apresentamos os valores experimentais da razão integral R para as diversas temperaturas em que a mesma foi determinada, bem como a razão reduzida $R(T)/R(T_0)$, com seus erros estatísticos.

Adotamos para temperatura crítica da fonte a temperatura de Curie do ferro: $T_c = 1042^{\circ}\text{K}$. Normalizamos as razões integrais em relação à razão $R(T_0)$, para $T_0 = 293^{\circ}\text{K}$.

Na figura III.6 apresentamos o gráfico dos valores da razão integral reduzida $R(T)/R(T_0)$. A curva traçada corresponde à de magnetização espontânea reduzida do ferro: $\sigma(T)/\sigma(0)$.

Podemos expressar o campo magnético efetivo reduzido $H(T)/H(T_0)$ a partir das expressões da razão integral R (III.7) e da frequência de Larmor ω (III.2), considerando $b_4 = 0$.

$$\frac{H(T)}{H(T_0)} = \frac{R(T)}{R(T_0)} \cdot \frac{\alpha(T)}{\alpha(T_0)} \quad (\text{III.16})$$

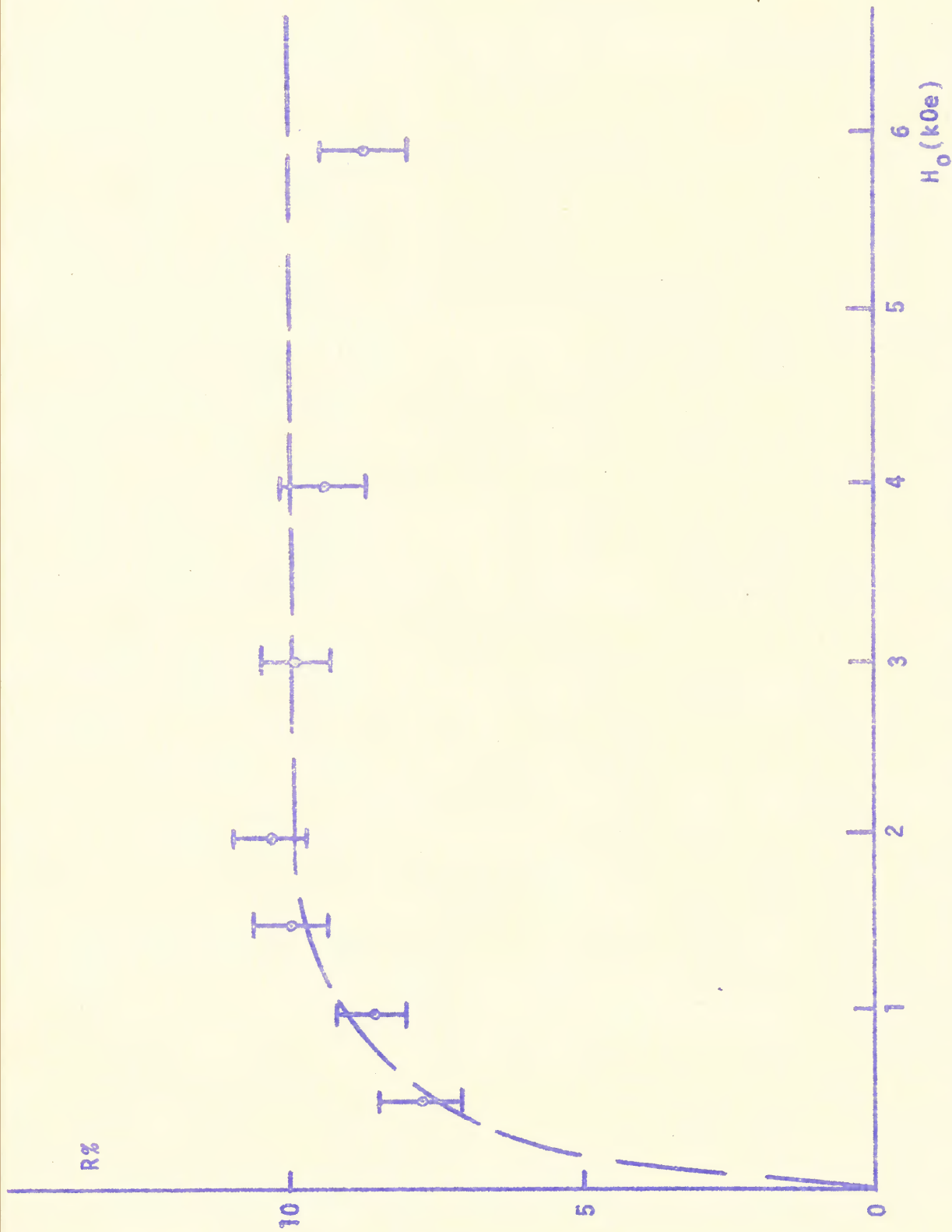


Figura III.5 - Curva de variação da razão integral R com o campo magnético H_0 por um polarizador H_0 .

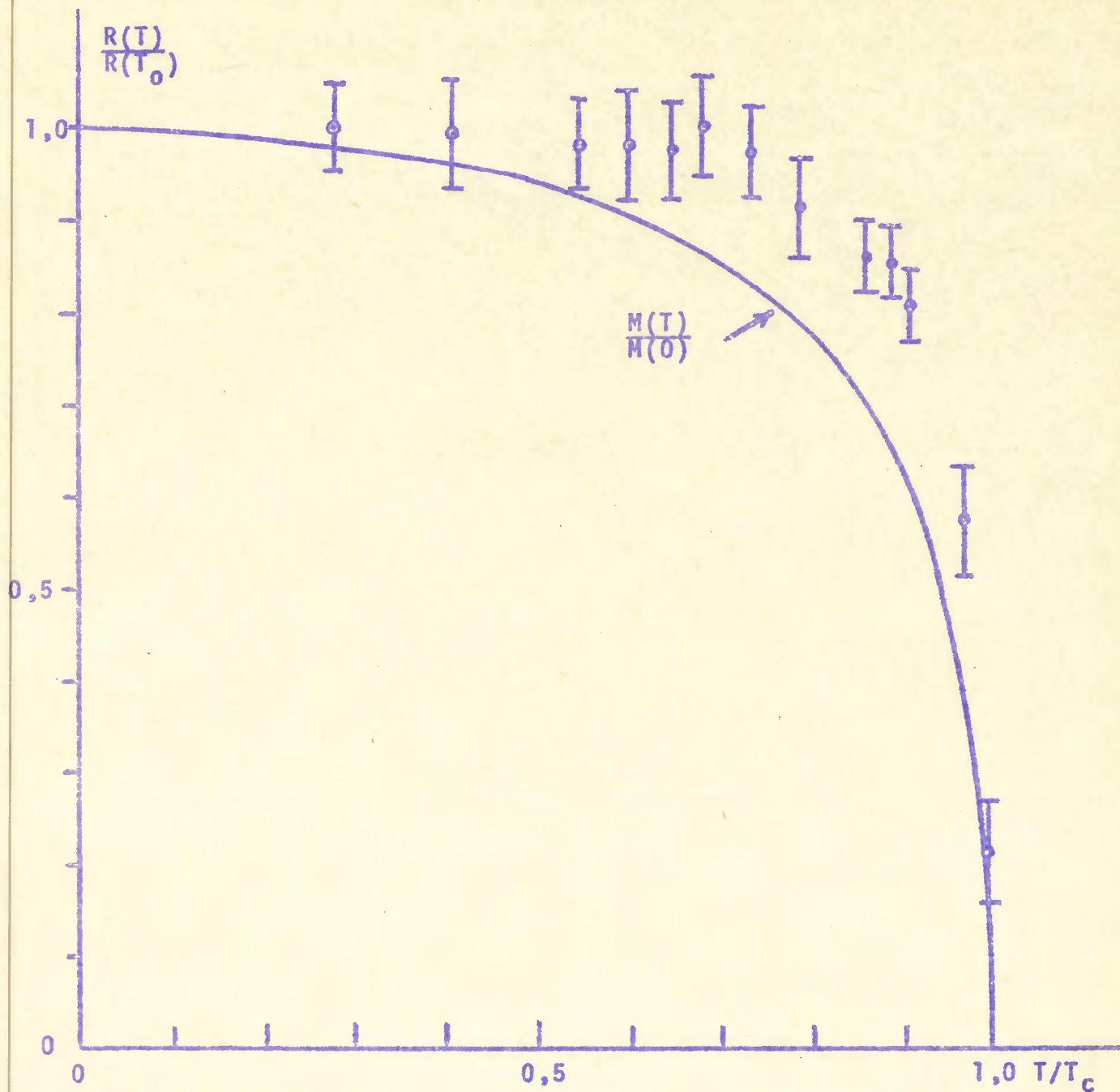


Figura III.6 - Valores experimentais da razão integral reduzida $R(T)/R(T_0)$ e seu erro estatístico. Curva traçada corresponde à magnetização espontânea reduzida $\sigma(T)/\sigma(0)$, do ferro. $T_0 = 293^{\circ}\text{K}$, $T_c = 1042^{\circ}\text{K}$.

T (°K)	$\tau =$ T/T _c	R(T) (%)	$\sigma [R(T)]$ (%)	$\frac{R(T)}{R(T_0)}$	$\sigma \left[\frac{R(T)}{R(T_0)} \right]$
293	0,281	-10,27	±0,36	1,000	±0,035
423	0,406	-10,18	±0,52	0,991	±0,050
573	0,549	-10,06	±0,39	0,980	±0,038
623	0,597	-10,03	±0,49	0,977	±0,048
673	0,645	-10,02	±0,43	0,976	±0,042
713	0,683	-10,20	±0,42	0,993	±0,041
762	0,731	- 9,97	±0,39	0,971	±0,038
823	0,789	- 9,40	±0,45	0,915	±0,044
898	0,860	- 8,84	±0,27	0,861	±0,026
923	0,884	- 8,76	±0,25	0,853	±0,024
948	0,908	- 8,30	±0,29	0,808	±0,028
1010,5	0,969	- 5,88	±0,59	0,573	±0,057
1035,5	0,993	- 2,20	±0,58	0,214	±0,056

Tabela III.2 - Valores da razão integral R(T) e seu erro estatístico $\sigma [R(T)]$, bem como da razão integral reduzida $R(T)/R(T_0)$ e seu erro, em função da temperatura absoluta T.

onde

$$\alpha(T) = 1 + \left[2\omega(T)\tau_N \right]^2 \quad (III.17)$$

Para determinar $\alpha(T)$ calculamos $2\omega(T)\tau_N$ da expressão de

$R(T)/2b_2$, obtida da (III.7):

$$\frac{R(T)}{2b_2} = \frac{2\omega(T)\tau_N}{1 + [2\omega(T)\tau_N]^2} \quad (\text{III.18})$$

em que usamos o valor de b_2 não atenuado expresso em (III.12).

Para obter o campo magnético efetivo reduzido, em função do seu valor à temperatura próxima a 0°K ($H(T)/H(0)$), extraímos da curva de magnetização reduzida do ferro (ver apêndice III) o fator de correção dado por $\sigma(T_0)/\sigma(0) = 0,975$, para $T_0 = 293^\circ\text{K}$. Na tabela III.3 apresentamos os valores de $\alpha(T)/\alpha(T_0)$, $H(T)/H(T_0)$, $H(T)/H(0)$ e seu erro estatístico $\sigma[H(T)/H(0)]$.

Com os valores de $H(T)/H(T_0)$ contidos na tabela (III.3) e de $H_{ef}(T_0) = -233 \text{ kOe}$, determinamos os campos magnéticos efetivos $H_{ef}(T)$. Calculamos o campo magnético local:

$$H_{loc}(T) = H_0 + H_{Lor}(T) + H_D(T) \quad (\text{III.19})$$

onde

$$H_0 = 2 \text{ kOe} \quad (\text{campo polarizador aplicado})$$

$$H_{Lor}(T) = \frac{4\pi}{3} \frac{\sigma(T)}{\mu_0} \quad (\text{campo de Lorentz})$$

$$H_D(T) = -4 \pi D \frac{\sigma(T)}{\mu_0} \quad (\text{campo de demagnetização})$$

em que os valores da magnetização de saturação do ferro, $\sigma(T)$, são dados por

T (°K)	$\frac{\alpha(T)}{\alpha(T_0)}$	$\frac{H(T)}{H(T_0)}$	$\frac{H(T)}{H(0)}$	$\sigma \left[\frac{H(T)}{H(0)} \right]$
293	1,000	1,000	0,975	0,088
423	0,991	0,982	0,958	0,135
573	0,979	0,959	0,935	0,072
623	0,976	0,954	0,930	0,115
673	0,975	0,952	0,928	0,097
713	0,993	0,986	0,961	0,103
762	0,971	0,943	0,919	0,084
823	0,927	0,849	0,827	0,080
898	0,894	0,769	0,750	0,038
923	0,889	0,759	0,740	0,035
948	0,868	0,701	0,684	0,037
1010,5	0,793	0,454	0,443	0,060
1035,5	0,746	0,160	0,156	0,054

Tabela III.3 - Valores de $\alpha(T)/\alpha(T_0)$, $H(T)/H(T_0)$, $H(T)/H(0)$ e seu erro estatístico.

$$\sigma(T) = 1,7 (\sigma(T)/\sigma(0)) 10^3 \text{ Oe} \quad (\text{III.20})$$

sendo os valores de $\sigma(T)/\sigma(0)$ extraídos da curva de magnetização reduzida do Fe (ver apêndice III). O fator de demagnetização D para um cilindro de 0,56 mm de diâmetro e 6 mm de altura é igual a 0,017³⁴). Na tabela III.4 apresentamos os valores de $H_{ef}(T)$.

$H_{loc}(T), H_{hf}(T) = -\{|H_{ef}(T)| + H_{loc}(T)\}$ e o erro estatístico $\sigma [H_{hf}(T)]$.

III.3 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS EM TERMOS DOS MODELOS EXISTENTES

A obtenção dos parâmetros envolvidos em cada modelo teórico estudado (seções I.4.1, 2 e 3), foi feita pela determinação da curva de melhor ajuste aos pontos experimentais. Empregamos o método dos mínimos quadrados e calculamos o índice de ajuste²⁹⁾ χ^2_v , utilizando os valores de $H(T)/H(0)$ e $\sigma [H(T)/H(0)]$ contidos na tabela III.3.

III.3.1 Modelo de Campo Molecular

Segundo o modelo de campo molecular, proposto por Jaccarino, a expressão do campo magnético hiperfino em impurezas de metais ferromagnéticos é dada pela relação:

$$H(T)/H(0) = B_s(x) \quad (I.29)$$

onde $B_s(x)$ é a função de Brillouin para spin s e

$$x = \xi \frac{1}{\tau} \frac{\sigma(T)}{\sigma(0)}$$

em que ξ é o parâmetro de interação de intercâmbio (exchange), $\tau = T/T_c$ é a temperatura reduzida (T_c = temperatura de Curie do

T (°K)	H _{ef} (T) (kOe)	H _{loc} (T) (kOe)	H _{hf} (T) (kOe)	H _{hf} (T) (kOe)
293	-233	8,6	-242	±37
423	-229	8,5	-238	±38
573	-223	8,3	-231	±33
623	-222	8,1	-230	±35
673	-222	7,9	-230	±33
713	-230	7,8	-238	±35
762	-220	7,6	-228	±32
823	-198	7,3	-205	±28
898	-179	6,7	-186	±21
923	-177	6,5	-184	±21
948	-163	6,1	-169	±19
1010,5	-106	4,5	-111	±16
1035,5	- 37	2,7	- 40	±11

Tabela III.4 - Valores de H_{ef}(T), H_{loc}(T), H_{hf}(T) e seu erro estatístico.

do ferro) e $\sigma(T)/\sigma(0)$ é a magnetização reduzida da matriz ferromagnética.

Na tabela III.5 apresentamos os parâmetros ξ determinados para cada valor de spin s ($s = 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2$) e os correspondentes índices de ajuste χ^2_v .

s	ξ	χ_V^2
1/2	1,252	0,12
1	1,957	0,11
3/2	2,433	0,13
2	2,780	0,15
5/2	3,074	0,19

Tabela III.5 - Valores de ξ e χ_V^2 para $1/2 \leq s \leq 5/2$. Modelo de Campo Molecular.

Os valores de χ_V^2 contidos na tabela III.5 indicam $s = 1$ como spin mais provável para a orbital-d incompleta do Mo em Fe, o que corresponde a um momento magnético $\mu = 2\mu_B$, por átomo de molibdênio em ferro.

O valor de $\xi = 2$ indica, segundo (I.28), que a interação de intercâmbio Mo-Fe é duas vezes maior do que a existente entre os átomos de ferro.

Na figura III.7 apresentamos a curva do campo magnético hiperfino reduzido $H(T)/H(0)$ obtido a partir da relação (I.29), para $s = 1$ e $\xi = 1,957$. Os pontos experimentais foram extraídos da tabela III.3 e a curva tracejada corresponde à de magnetização reduzida $\sigma(T)/\sigma(0)$, da matriz de ferro.

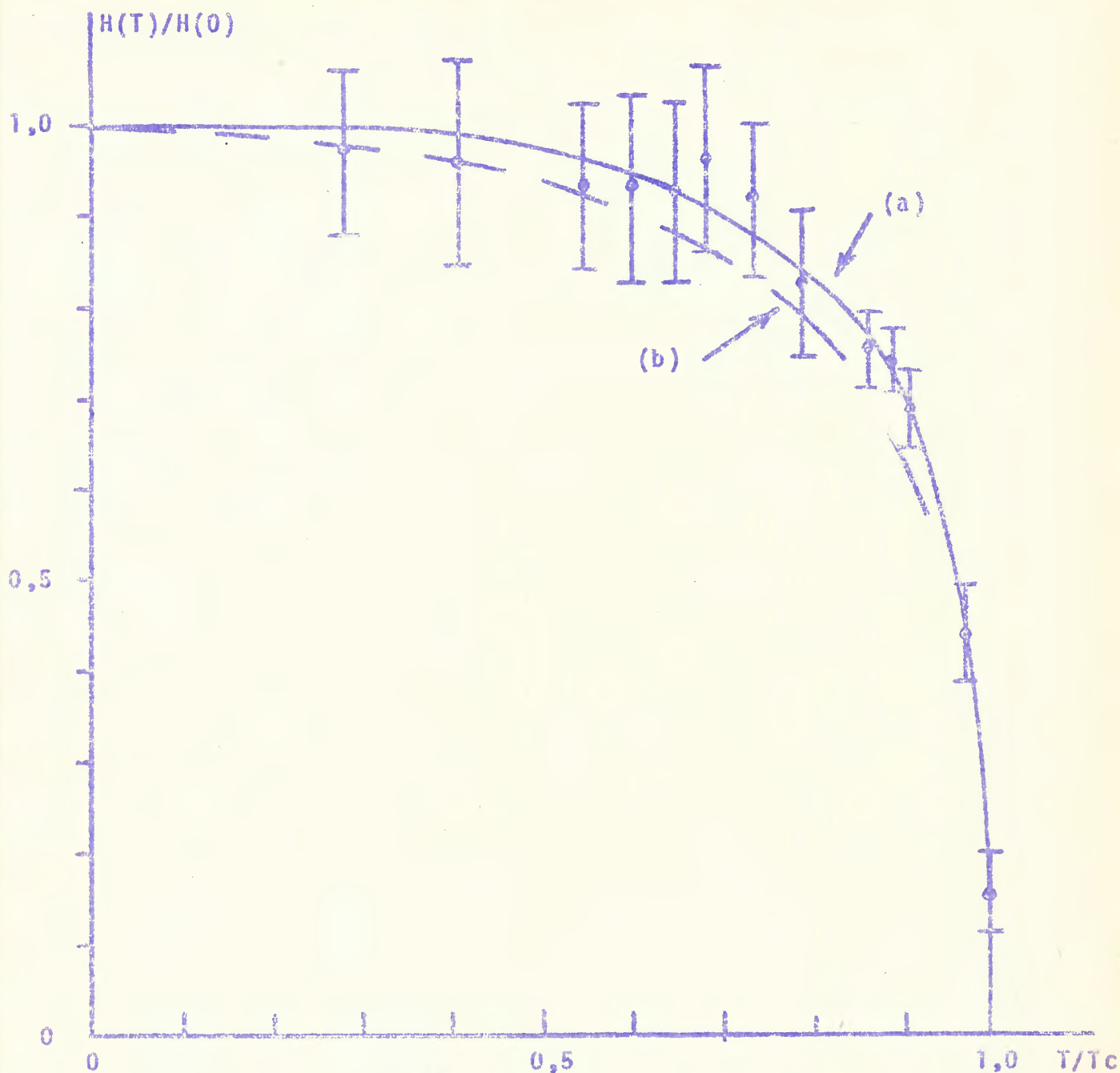


Figura III.7 - Campo magnético efetivo reduzido $H(T)/H(0)$.

(a) $H(T)/H(0)$ segundo o modelo de campo molecular, para $s=1$ e $\xi=1,957$.

(b) Magnetização reduzida $\sigma(T)/\sigma(0)$, para a matriz Fe.

III.3.2 Modelo de Campo Molecular com contribuição dos elétrons de condução

Este modelo introduz a colaboração do campo hiperfino devido aos elétrons s de condução polarizados (H_{PEC}), complementando, assim, o modelo de Campo Molecular. A expressão obtida para o campo magnético hiperfino é dada em termos da função de Brillouin, que inclui os parâmetros s e ξ do modelo anterior, bem como da magnetização reduzida $\sigma(T)/\sigma(0)$ da matriz ferromagnética. O parâmetro $f = H_{PC}(0)/H_{hf}(0)$ descreve a fração do campo hiperfino devido ao momento localizado.

$$H(T)/H(0) = f B_s(x) + (1 - f) \frac{\sigma(T)}{\sigma(0)} \quad (I.34)$$

Apresentamos na tabela III.6 os parâmetros ξ e f determinados para cada valor de spin s ($s = 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2$) e os correspondentes índices de ajuste χ_v^2 .

s	ξ	f	χ_v^2
1/2	1,514	0,50	0,11
1	2,290	0,55	0,11
3/2	3,138	0,45	0,11
2	3,557	0,47	0,11
5/2	3,960	0,46	0,11

Tabela III.6 - Valores de ξ e f para $1/2 < s < 5/2$. Modelo de Campo Molecular com colaboração dos elétrons de condução.

Conforme já havíamos referido na seção I.4.2, este modelo não permite a determinação unívoca do spin s e dos demais parâmetros envolvidos, já que é possível obter índices de ajuste χ^2_{ν} igualmente bons para os vários spins testados.

Observa-se, contudo, que a fração f do campo hiperfino devido ao momento localizado mantém-se aproximadamente igual a 50%, para todos os valores de spin.

Na figura III.8 apresentamos o campo magnético hiperfino $H(T)/H(0)$ expresso pela (I.34), calculado utilizando os parâmetros correspondentes a $s = 1$, contidos na tabela III.6.

III.3.3 Modelo de transição

O modelo de transição, proposto por Campbell e Gomes, descreve o campo magnético hiperfino em impurezas de metais ferromagnéticos, como função da temperatura absoluta T , pela relação:

$$H_{hf}(T) = H_{hf}(0) \frac{\sigma(T)}{\sigma(0)} \left\{ \frac{1 + \gamma n \exp(-E_0/kT)}{1 + n \exp(-E_0/kT)} \right\} \quad (I.44)$$

onde $\sigma(T)/\sigma(0)$ é a magnetização reduzida da matriz ferromagnética, n , γ e E_0 são parâmetros determinados pela curva de melhor ajuste aos pontos experimentais.

Na tabela III.7 apresentamos os valores obtidos para os parâmetros n , γ e E_0 , bem como do índice de ajuste.

A anomalia apresentada pelo campo magnético hiperfino do Mo em Fe é semelhante a que se verifica no caso de Os em Fe,

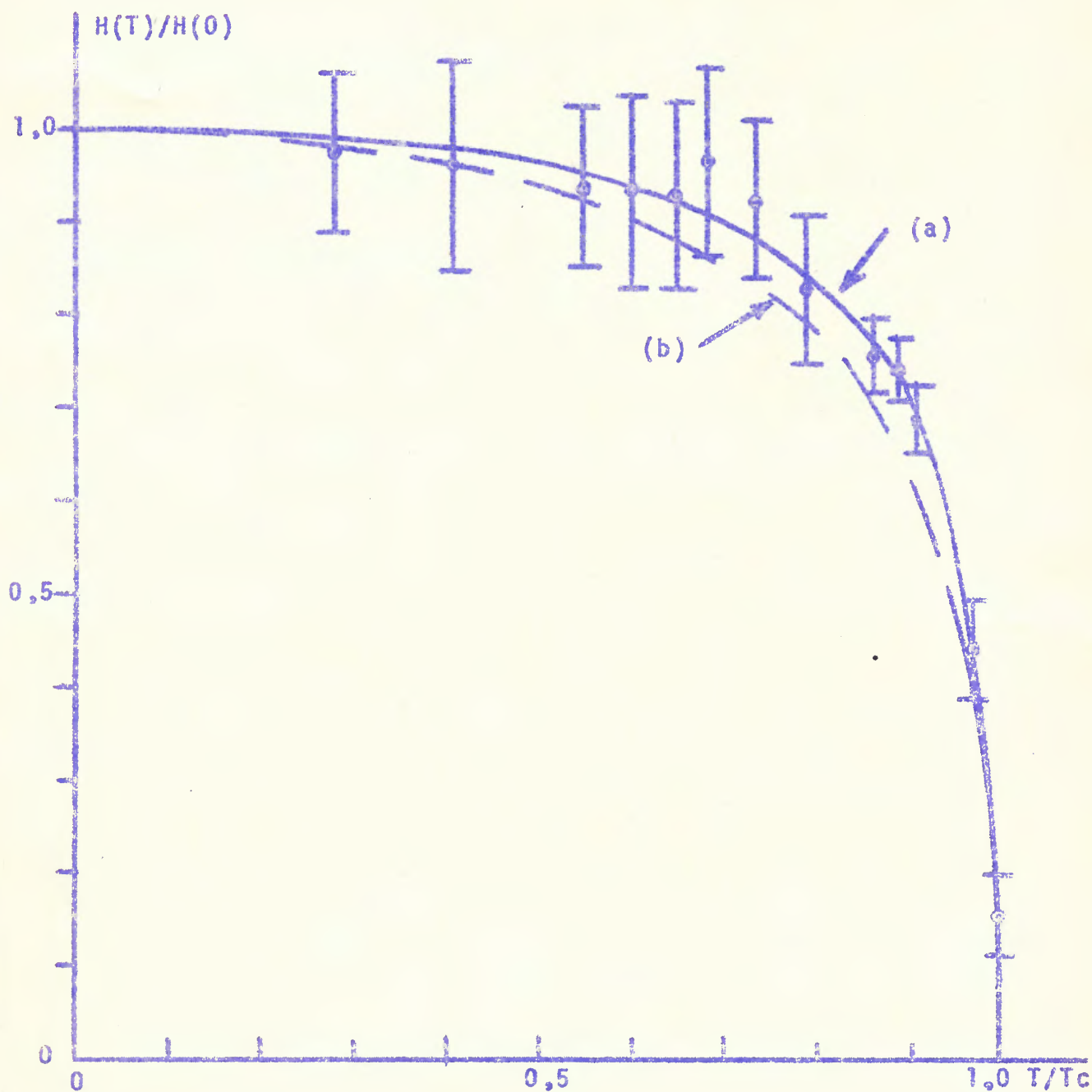


Figura III.3 - Campo magnético efetivo reduzido $H(T)/H(0)$
 (a) $H(T)/H(0)$ segundo o modelo de campo molecular com contribuição dos elétrons de condução, para $s = 1$, $\xi = 2,29$ e $f = 0,55$.
 (b) magnetização reduzida $\sigma(T)/\sigma(0)$, p/matriz Fe.

η	γ	E_0 (eV)	χ^2_{ν}
10	1,3	2,16	0,18

Tabela III.7 - Parâmetros η , γ , E_0 e índice de ajuste χ^2_{ν} , para o modelo de transição.

utilizada como exemplo na seção I.4.3. Em termos do modelo de transição pode-se interpretar o produto $\gamma H_{hf}(0)$ como valor previsto para o campo magnético hiperfino do Tc em Fe:

$$\widetilde{H}_{hf}(\text{Tc Fe}) = \gamma \widetilde{H}_{hf}(\text{Mo Fe}) = -303 \pm 37 \text{ kOe}$$

que fica dentro do erro experimental do valor medido por Fox et al³⁵⁾, $\widetilde{H}_{hf}(\text{Tc Fe}) = -298 \pm 10 \text{ kOe}$. Na figura III.9 apresentamos a curva do campo magnético hiperfino reduzido $H(T)/H(0)$ dada pela relação (I.44), em que usamos os parâmetros contidos na tabela III.7. Os pontos experimentais foram extraídos da tabela III.3 e a curva tracejada corresponde à de magnetização reduzida $\sigma(T)/\sigma(0)$, da matriz de ferro.

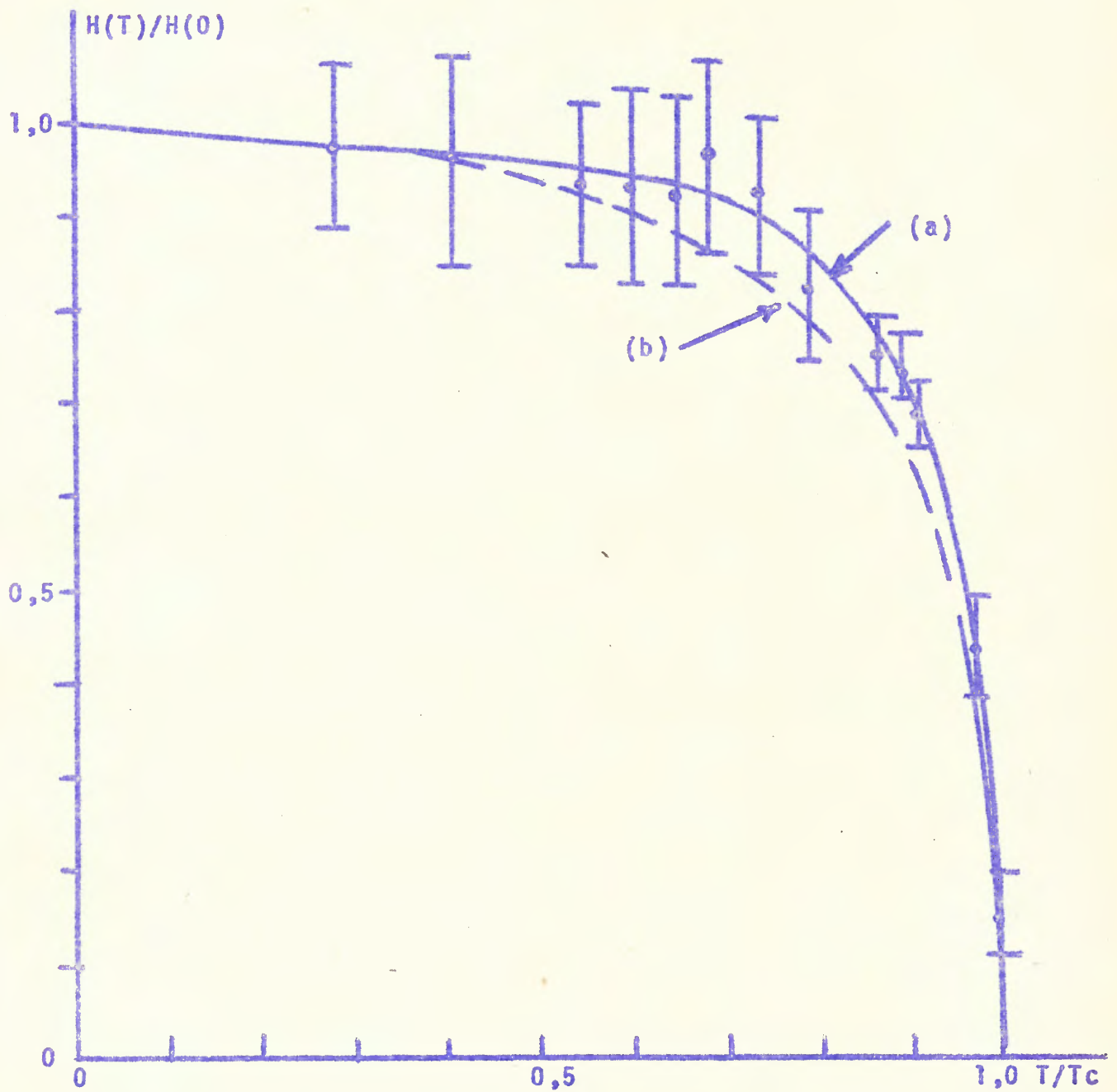


Figura III.9 - Campo magnético efetivo reduzido $H(T)/H(0)$.
 (a) $H(T)/H(0)$ segundo o modelo de transição, para $\eta = 10$, $\gamma = 1,3$ e $E_0 = 2,16$ eV.
 (b) Magnetização reduzida $\sigma(T)/\sigma(0)$, para a matriz Fe.

CAPÍTULO IV - CONCLUSÃO

Neste trabalho investigamos o comportamento do campo magnético hiperfino no Mo^{95} em matriz de ferro, como função da temperatura, através da medida de correlação angular perturbada gama-gama e procuramos analisar os resultados em termos de modelos existentes.

No que se refere à parte experimental, o sistema eletrônico utilizado foi do tipo convencional, totalmente transistorizado, com tomada de dados e inversão do campo magnético polarizador automatizadas. Utilizamos a técnica da medida de espectros de coincidências: a) em função do ângulo, com ou sem campo magnético aplicado e b) a ângulo fixo (135°) e alternando periodicamente o sentido do campo magnético aplicado. No primeiro caso obtivemos os coeficientes da correlação angular da cascata 835-204 keV do Mo^{95} , bem como o valor do campo magnético hiperfino à temperatura ambiente do Mo em Fe. Empregamos o procedimento b) para determinação do campo magnético hiperfino como função da temperatura. A regulação da temperatura da fonte radioativa foi melhor do que 0,3%. Os dados obtidos foram tratados por computador.

As medidas do campo magnético hiperfino no MoFe , como função da temperatura $H(T)/H(0)$, não seguem o andamento da curva de magnetização do ferro $\sigma(T)/\sigma(0)$, obtendo-se para valor do parâmetro de ajuste de $\sigma(T)/\sigma(0)$ aos pontos experimentais:

$$\chi_V^2 = 1,5.$$

A interpretação das medidas de $H(T)/H(0)$, em termos dos modelos existentes, foi feita mediante a determinação das curvas de melhor ajuste aos pontos experimentais, por mínimos quadrados. Segundo o modelo de Campo Molecular, existe no Mo um momentum localizado $s = 1$, ao qual se associa o momento magnético $\mu = 2\mu_B$, por átomo de Mo em Fe; o parâmetro $\xi \approx 2$ indica ser a interação de intercâmbio Mo-Fe duas vezes maior do que a existente entre os átomos de Fe. O modelo de Campo Molecular com colaboração dos elétrons de condução não decide o valor do momentum localizado S , mas aponta $f \approx 50\%$ como participação do campo dos elétrons de condução no cômputo do campo hiperfino para $\frac{1}{2} \leq S \leq \frac{5}{2}$. O modelo de transição prevê corretamente o valor do campo magnético hiperfino do Tc em ferro ($H_{hf}(TcFe) = -303kOe$) e indica para valor da energia de intercâmbio (exchange) entre as duas configurações estáveis ao redor da diferença crítica de carga (Z_c): $E_0 = 2,4 kTc$. A constante de Boltzmann efetiva ($\lambda = k_{ef}$) obtida é igual a $10 k$. Na tabela IV.1 apresentamos os parâmetros determinados para os sistemas $MoFe$ e $RuNi^3$). Estes dois sistemas apresentam o mesmo efeito de cargas (ambos com $Z_f = -2$) e o mesmo efeito de nós (impureza 4d em matriz 3d). A discrepância existente entre os valores de γ está, pois, ligada ao efeito da rede.

O estudo sistemático do campo magnético hiperfino como função da temperatura $H(T)/H(0)$, para sistemas impureza-matriz adequadamente escolhidos, permitirá observar a influência,

isoladamente, de cada um dos fatores envolvidos no problema, segundo o modelo de transição.

Sob o ponto de vista de estudo sistemático dos campos magnéticos hiperfinos em impurezas de metais ferromagnéticos, apresentam-se como áreas praticamente abertas à investigação as relativas ao estudo da influência da concentração do soluto e da pressão aplicada à amostra.

Uma das dificuldades que o estudo dos campos magnéticos hiperfinos em impurezas de metais ferromagnéticos apresenta, refere-se à obtenção de amostras nos casos em que o elemento impureza não é solúvel nos referidos metais. A técnica de implantação é então utilizada, obtendo-se amostras em que a impureza em geral localiza-se substitucionalmente na rede cristalina da matriz à temperatura ambiente, conforme estudos recentes de Feldman et al³⁶). Nos casos em que as amostras são obtidas por processos metalúrgicos clássicos, nem sempre a impureza localiza-se substitucionalmente, podendo-se medir um campo médio sobre uma distribuição de n átomos substitucionais e m átomos intersticiais, sendo $N = n + m$ o número total de átomos do elemento impureza. Sendo esta distribuição dos átomos-impureza função do processo de obtenção da amostra, costuma-se medir várias vezes o campo hiperfino com uma mesma amostra, submetendo-a a recozimento entre uma medida e outra. Atualmente, porém, é possível realizar o estudo acurado da distribuição dos átomos da impureza na rede cristalina da matriz, pelo emprego da técnica de "channeling", utilizando-se monocristais. Pode-se obter o mape-

amento da distribuição da impureza na rede, segundo cada eixo cristalino³⁶), com precisão.

Conforme assinalamos no texto (tabela I.4), há vários resultados experimentais que se afastam bastante dos valores previstos pelas leis empíricas. Considerando os problemas experimentais assinalados acima, torna-se interessante o reestudo destes casos pela aplicação, sempre que possível, de várias técnicas de medidas, bem como a comparação dos resultados das medidas feitas com amostras preparadas por processos metalúrgicos clássicos, com os de amostras obtidas por implantação.

Impureza	Matriz	Z _i	E ₀	k _{ef}	γ
Mo (4d)	Fe (3d)	-2	2,4 kTc	10 k	1,3
Ru (4d)	Ni (3d)	-2	1,9 kTc	10 k	0,3

Tabela IV.1 - Parâmetros do modelo de transição para os sistemas MoFe e RuNi.

APÊNDICE I

FORNO DE ATMOSFERA CONTROLADA

A.I.1 Introdução

Com a finalidade de preparar as fontes radioativas necessárias à realização do presente trabalho, construímos um forno de atmosfera controlada, cuja câmara foi projetada de modo a apresentar ampla versatilidade em seu emprego podendo operar como câmara de metalização, difusão, fusão, fusão em moldes, crescimento de cristais, etc. A câmara do forno está acoplada a um sistema de vácuo livre de contaminação, constituído por uma bomba de adsorção à temperatura de nitrogênio líquido, para o pré-vácuo e de uma bomba iônica para alto-vácuo, com vazão de 500 ℓ/s na faixa de 10^{-5} a 10^{-8} mm de Hg. A blindagem térmica atual, constituída de lâminas de molibdênio, permite atingir $1.700^{\circ}C$, com a potência de 2,2 kV, a vácuo. Uma linha de admissão de gás inerte permite operar em regime de alta pressão, uma vez reforçados os sistemas de fixação das tampas da câmara do forno.

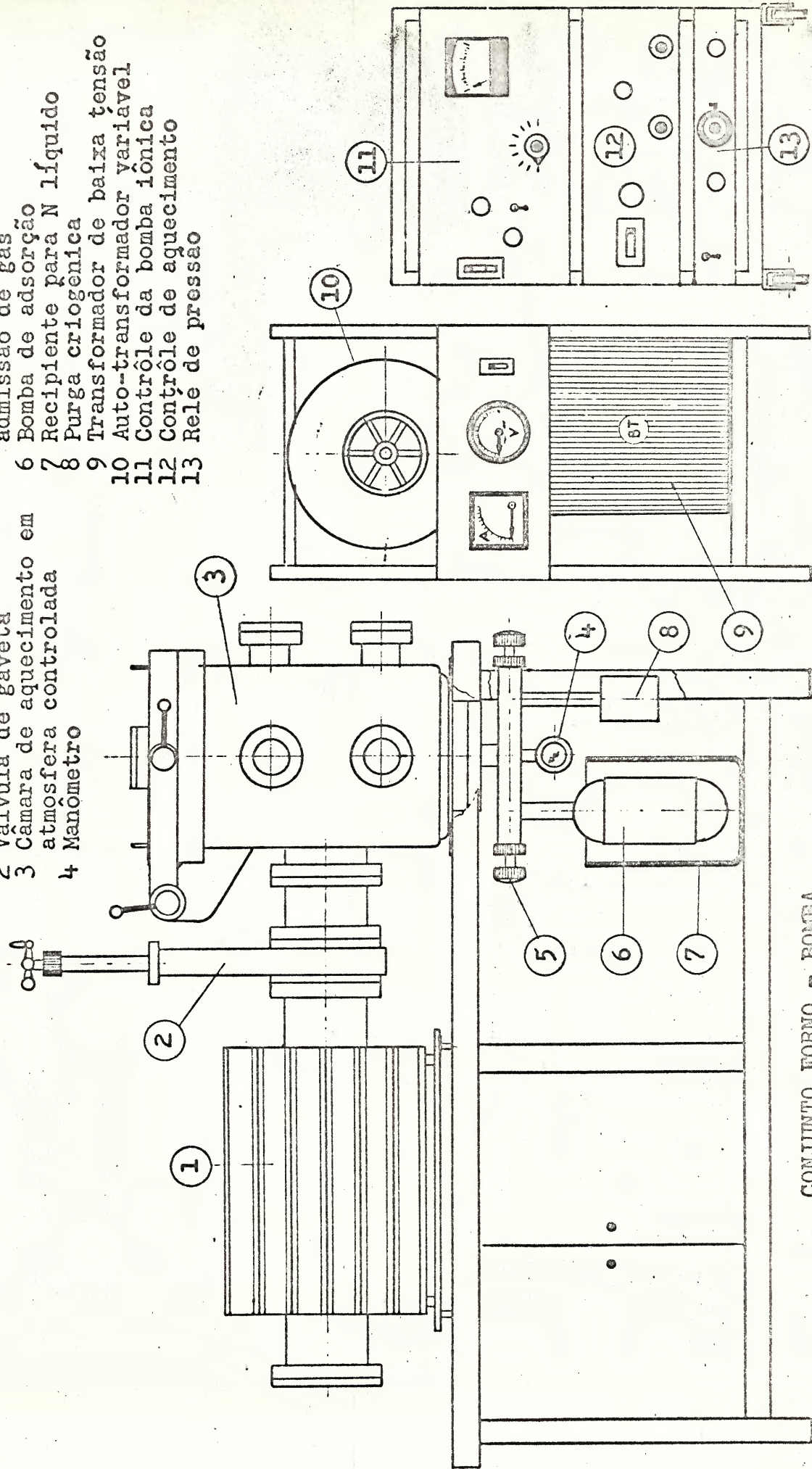
A.I.2 Descrição do forno e do seu equipamento periférico

Na figura A.I.1 temos uma vista do sistema constituído pela câmara do forno e seu equipamento periférico.

Na figura A.I.2 apresentamos o diagrama, em blocos, do equipamento usado para operar o forno à atmosfera controlada,

- 1 Bomba iônica 500 l s⁻¹
- 2 Válvula de gaveta
- 3 Câmara de aquecimento em atmosfera controlada
- 4 Manômetro

- 5 Válvulas para vácuo primário e admissão de gás
- 6 Bomba de adsorção
- 7 Recipiente para N líquido
- 8 Purga criogenica
- 9 Transformador de baixa tensão
- 10 Auto-transformador variavel
- 11 Controlê da bomba iônica
- 12 Controlê de aquecimento
- 13 Rele de pressão



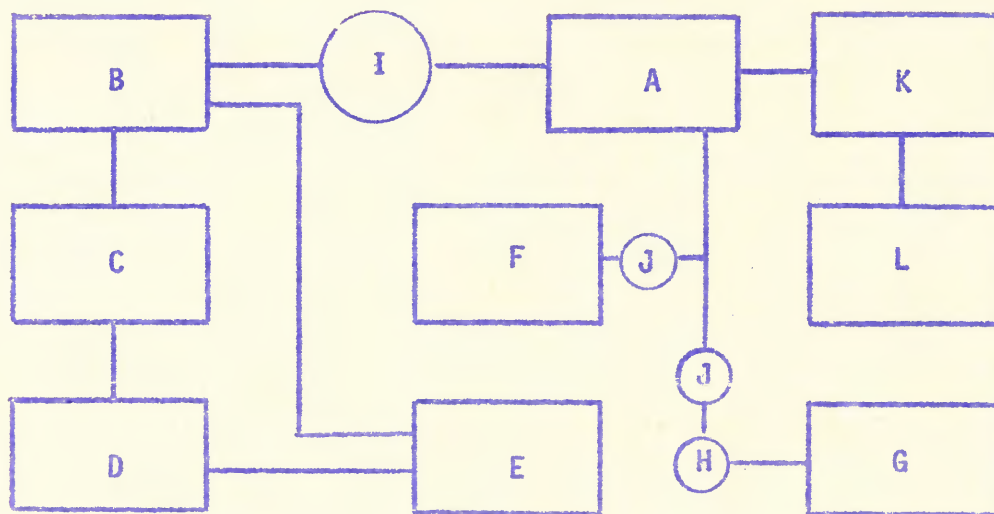
CONJUNTO FORNO -- BOMBA

UNIDADE DE ALIMENTAÇÃO UNIDADE DE CONTROLÊ

FIGURA A.I.1

CÂMARA DE FUSÃO EM ATMOSFERA CONTROLADA, COM EQUIPAMENTO PERIFÉRICO

Escala 1 : 10



- A - Forno de atmosfera controlada
- B - Bomba iônica (alto-vácuo)
- C - Unidade de alimentação e controle da bomba iônica
- D - Unidade de controle de pressão da bomba
- E - Unidade de alimentação para aquecimento da bomba
- F - Bomba criogênica de adsorção (vácuo primário)
- G - Reservatório de gás inerte
- H - Purga criogênica (p/gás inerte)
- I - Torneira de 6"
- J - Torneiras de 1 1/2"
- K - Transformador de 3kVA
- L - Auto-transformador variável

Figura A.I.2 - Diagrama, em blocos, do equipamento usado para operar o forno de atmosfera controlada.

que passamos a descrever.

A) Câmara do forno - construída em aço inox, apresenta as seguintes dimensões internas: diâmetro = 30 cm e altura = 45 cm.

Para acoplamento com o sistema de vácuo a câmara apresenta duas aberturas de 6" de diâmetro, uma na parte inferior, em que se conecta a bomba criogênica de adsorção e a admissão de gás inerte, outra na parte lateral inferior, acoplada à torneira de isolamento da bomba iônica. Ainda na parte lateral da câmara existem seis aberturas de 2" de diâmetro, metade na parte inferior e as demais na superior, dispostas de maneira simétrica. Estas aberturas foram projetadas de modo a permitir o seu uso como janelas de inspeção ou aberturas de acesso de passadores de corrente, passadores de termopares, mecanismos de comando, etc. A tampa de acesso ao interior da câmara de forno está assentada em flange de 30 cm de diâmetro interno, situada na parte superior da câmara. Esta tampa é articulada, de modo a facilitar o seu manejo, apresentando um visor de 2" de diâmetro em seu centro e dois sistemas de comando. Um destes comandos aciona o anteparo de proteção do visor da tampa e o outro ajusta a posição da tampa de isolamento térmico da zona aquecida do forno.

Tanto a câmara do forno como a sua tampa de acesso possuem paredes duplas, entre as quais circula água de refrigeração. A câmara do forno pode ser utilizada com o seu eixo na posição horizontal, o que será conveniente em trabalhos de me-

talização, etc. A vedação das aberturas da câmara é feita por anéis de viton de seção trapezoidal.

Nas figuras A.I.3 e A.I.4 apresentamos as vistas lateral e em planta da câmara do forno e da zona aquecida do mesmo. Apresentamos na tabela A.I.1 a descrição das peças numeradas nas figuras A.I.3 e A.I.4.

B) Zona aquecida do forno - constituída pela resistência de aquecimento e blindagem térmica em molibdênio, alojadas dentro de um cilindro de aço inox. A resistência de aquecimento é do tipo camisa aquecedora cilíndrica, fixada a duas hastes de molibdênio. Estas hastes são ancoradas em terminais de cobre presos convenientemente às paredes do cilindro. No centro da zona aquecida, suportado por um cilindro de molibdênio, situa-se o cadinho. Este sistema de suspensão apresenta a necessária blindagem térmica para o fundo do forno. O isolamento térmico da parte superior da zona aquecida é feito por uma tampa constituída de radiadores de molibdênio, fixada na tampa de acesso da câmara do forno. O ajuste da posição da tampa blindada pode ser feito mediante rotação ou avanço e recuo de sua haste suporte. A fim de permitir a determinação da temperatura do cadinho, por processos óticos, a tampa blindada apresenta um orifício de 5mm de diâmetro, no seu centro. Com a blindagem atual, em molibdênio, a temperatura máxima de trabalho do forno a vácuo fica limitada, pela metalização do molibdênio, em 1700°C.

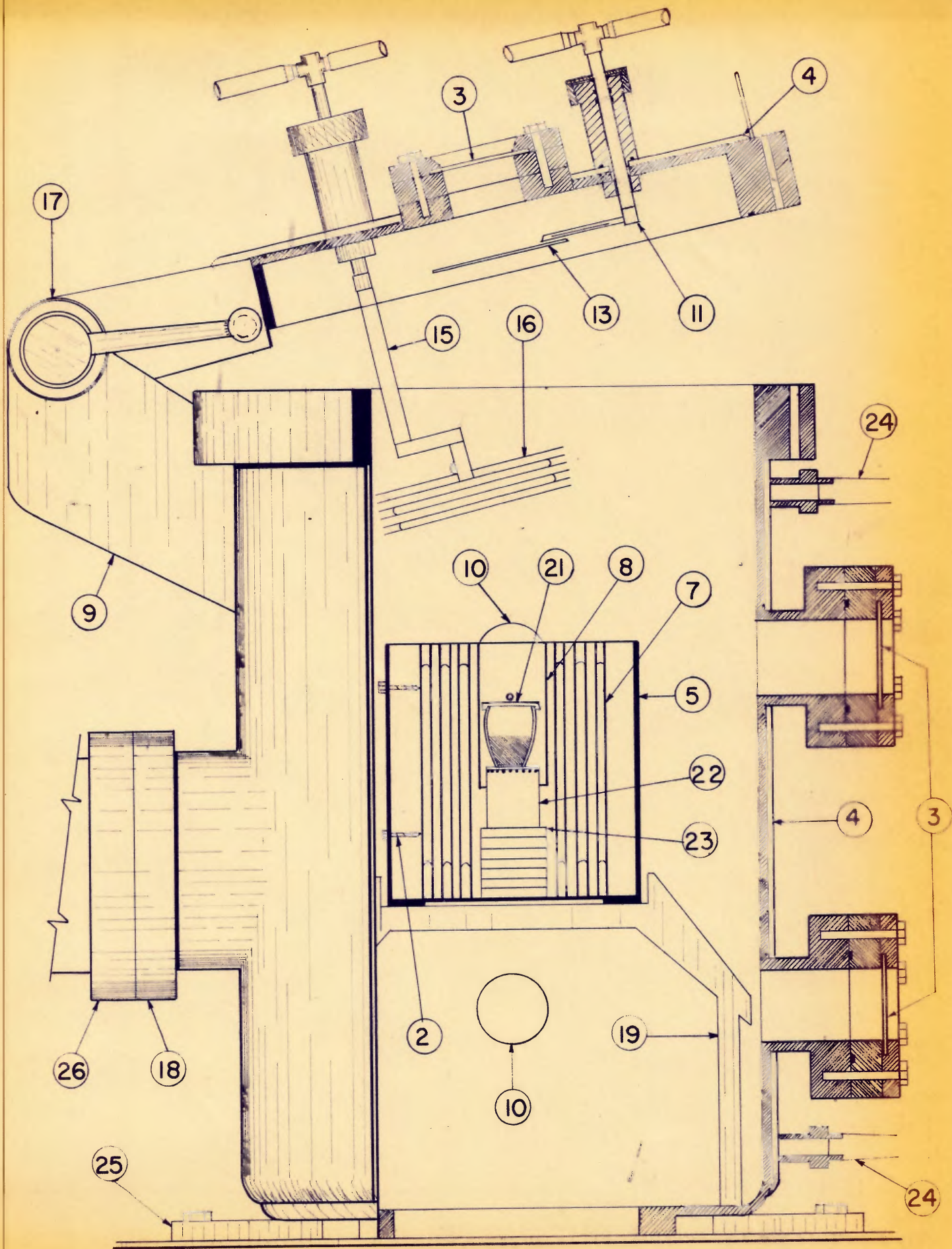


FIGURA AI.3 - VISTA LATERAL DO FORNO

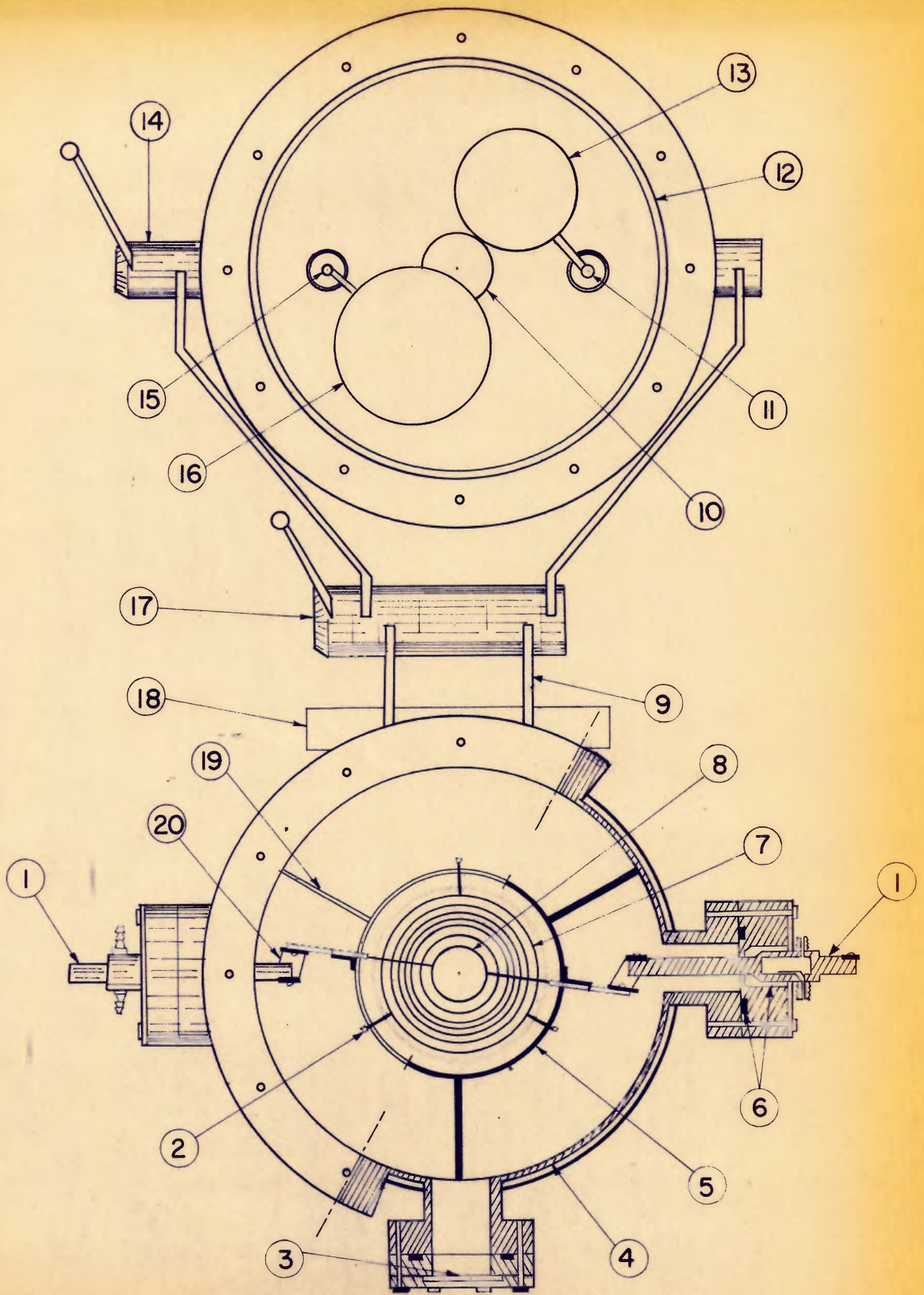


FIGURA A.I.4 - PLANTA DO FORNO

Peça nº	Descrição
1	Passador de corrente
2	Parafuso centrador da blindagem térmica
3	Visor
4	Parede dupla
5	Cilindro de aço inox
6	Juntas para vedamento a vácuo
7	Blindagem térmica
8	Camisa aquecedora
9	Hastes de sustentação da dobradiça da tampa superior
10	Aberturas para inspeção e comando
11	Haste de comando da tampa do visor
12	Canaleta para anel de vedamento
13	Tampa de proteção do visor superior
14	Dobradiça de giro da tampa superior
15	Haste de comando da tampa da zona aquecida
16	Tampa da zona aquecida do forno
17	Dobradiça de abertura da tampa superior
18	Flange lateral de 6" D.I.
19	Tripê de sustentação da zona aquecida do forno
20	Cordoalha de cobre
21	Cadinho com tampa
22	Cilindro suporte do cadinho
23	Blindagem térmica do fundo da zona aquecida
24	Tubos para água de refrigeração
25	Sapatas de fixação
26	Flange do tubo de conexão com a torneira de isolamento da bomba iônica

Tabela A.I.1 - Descrição das peças numeradas nas figuras A.I.3 e A.I.4

C) Sistema elétrico - A ligação elétrica entre os terminais de cobre junto ao cilindro aquecido e os passadores de corrente é feita em cordoalha flexível de cobre, permitindo a livre dilatação do conjunto aquecido. Os passadores de corrente são afixados em flanges especiais, com isolamento elétrico e vedamento em peças de teflon. A fim de impedir o superaquecimento destas peças, os passadores são refrigerados à água. O dimensionamento da cordoalha de cobre e dos passadores de corrente foi feito de modo a limitar em 600°C a temperatura máxima das peças de ancoragem da resistência aquecedora.

O equipamento de alimentação de corrente elétrica é composto de um auto-transformador monofásico de 220V de entrada e saída variável de zero a 240V, com corrente máxima de 13A. A tensão entregue por este auto-transformador excita o primário de um transformador de baixa tensão de saída. Mediante a conveniente conexão dos bornes do transformador, pode-se selecionar três faixas de operação, conforme a tabela A.I.2.

Tensão de Saída (volts)	Corrente Máxima (Amperes)
0 a 3	1.000
0 a 6	500
0 a 12	250

Tabela A.I.2 - Faixas de operação do transformador.

A utilização de um sistema de aquecimento alimentado por baixa tensão é conveniente para as operações em atmosfera rarefeita, quando facilmente se atinge a tensão de ruptura do gás residual, provocando centelhamento capaz de causar danos ao forno.

D) Sistema de vácuo - A fim de evitar a contaminação dos materiais com óleo das bombas convencionais, utilizou-se um sistema de vácuo livre de contaminações, constituído de bomba de adsorção para pré-vácuo e bomba iônica para alto-vácuo.

A bomba de adsorção à temperatura de nitrogênio líquido (VacSorb Pump, Varian Associates, Model nº941-5610) tem capacidade para adsorver um volume de 100 l de ar nas condições normais de temperatura e pressão, reduzindo a pressão da câmara a menos de 10^{-2} mm de Hg. A conexão da bomba com a câmara do forno é feita com tubulação de aço inox, de 1 1/2" de diâmetro interno. O isolamento entre a bomba e a câmara é feito por uma torneira de 1 1/2", em ângulo reto.

A bomba iônica de 500 l/s de vazão na faixa compreendida entre 10^{-5} e 10^{-8} mm de Hg (VacIon Pump Varian Associates Model nº 912-6019), está conectada a uma torneira de isolamento do tipo gaveta, de 6" de diâmetro interno. Esta torneira se acopla a um tubo biflangeado ligado à câmara do forno. O vedamento de todas as conexões da linha de vácuo é feito em anel de cobre.

Para o funcionamento da bomba iônica utilizamos uma

fonte de alimentação de alta tensão (VacIon Pump Control Unit, Varian Associates Model nº 921-0025), cuja tensão de saída máxima é de 7 kV em corrente contínua. Um instrumento situado no painel da fonte permite a leitura da tensão e corrente entregue pela mesma, bem como da pressão existente no interior da bomba iônica.

Um aquecedor interno de 1,5 kW permite acelerar a des-gaseificação da bomba iônica após a mesma ter sido exposta ao ar. Este aquecedor é alimentado por uma unidade de controle (Pump Heater Control Unit, Varian Associates Model nº 924-0029), que o desliga automaticamente sempre que a temperatura da bomba ultrapasse 250°C ou que a fonte de alta tensão deixe de funcionar. Esta última hipótese ocorrerá se houver vazamento durante a operação de aquecimento, já que uma unidade de controle de pressão (Pressure Relay, Varian Associates Model nº 924-0031) desliga a fonte de alta tensão caso a pressão da bomba ultrapasse 10^{-2} mm de Hg.

E) Linha de admissão de gás inerte

Conectada à parte inferior da câmara do forno, paralela ao sistema de pré-vácuo, a linha de admissão de gás inerte se compõe de uma torneira em ângulo reto, de 1 1/2" de diâmetro interno, filtro criogênico para o gás admitido, reservatório de gás e manômetro.

F) Medidores de pressão e temperatura

A medida de pré-vácuo (10^{-1} a 10^{-3} mm de Hg) é feita por intermédio de um medidor Leybold-Heraeus, Modelo 126-25 Br 1, acoplado à linha de pré-vácuo. A medida de alto-vácuo é efetuada pela fonte de alta tensão, através da leitura da corrente de alimentação da bomba iônica, utilizando-se a curva de calibração fornecida pelo fabricante.

A determinação da temperatura da zona aquecida pode ser feita por observação da radiação emitida pelo cadinho, ou pela determinação da tensão entregue por termopar aplicado à zona de interesse. No primeiro caso, a radiação atravessa o visor da tampa da câmara do forno, é refletida por um espelho convenientemente localizado e colhida pela objetiva de um pirômetro ótico (750° a 2.000°C) ou de um medidor de infra-vermelho (Infrascopes Mark 1, Barnes Engineering Co., de 400° a 2.400°C). A leitura da tensão de termopar é feita em um microvoltímetro (Hewlett-Packard, 419A DC Null Voltmeter); utiliza-se termopar de Cromel-Alumel para temperaturas até 1.100°C , e termopar de W + 3% Re - W + 25% Re na faixa de 1.000° a 2.400°C .

A.1.3 Funcionamento do forno a Vácuo

Efetuada a operação de carga do material a fundir e posterior fechamento da câmara do forno, inicia-se a operação de pré-vácuo. Verifica-se, inicialmente, se as torneiras de iso-

lamente estão fechadas. Procede-se, a seguir, ao carregamento, com nitrogênio líquido, do recipiente de imersão da bomba de adsorção. Após dez minutos de resfriamento da bomba, abrem-se as torneiras de isolamento, iniciando-se o pré-vácuo da câmara do forno e da bomba iônica. A pressão cairá a 10^{-2} mm de Hg em cerca de 15 minutos. Pode-se, então, iniciar o aquecimento do forno, na velocidade máxima de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Após cerca de 30 min de aquecimento, coloca-se em funcionamento a fonte de alta tensão da bomba iônica. Observa-se pelos visores da câmara do forno a luminosidade azul ou violeta, característica da descarga elétrica em gases à pressão reduzida. O tempo necessário para que se dê o arranque da bomba iônica é função da desgaseificação do material contido no forno, podendo variar de 30 a 45 minutos, aproximadamente. Durante este período observa-se o aquecimento de alguns pontos da bomba iônica, devido a descargas localizadas. A pressão cai lentamente a princípio, aumentando a velocidade de queda a partir de 10^{-3} mm de Hg. Ao atingir 10^{-4} mm de Hg procede-se ao fechamento da torneira de pré-vácuo, evitando que a bomba iônica passe a operar sobre a bomba de adsorção. Alcançada a pressão de trabalho, prossegue-se o aquecimento do forno à velocidade de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até atingir a temperatura desejada, mantendo-se sempre ligada a bomba iônica. O resfriamento do forno deve ser conduzido a velocidade compatível com o material cerâmico utilizado. À temperatura de 300°C efetua-se o fechamento da torneira de isolamento da bomba iônica e desliga-se a fonte de alta tensão. Para efetuar a abertura da câmara do

forno admite-se ar na mesma, através de uma torneira da linha de admissão de gás.

Na tabela A.I.3 apresentamos os dados relativos à potência de alimentação e pressão de trabalho do forno para várias temperaturas.

Temp. (°C)	Corrente (A)	Potência (W)	Pressão (mm de Hg)
820	150	200	$2,2 \times 10^{-7}$
1070	200	520	5×10^{-7}
1300	250	975	$8,5 \times 10^{-7}$
1510	300	1500	2×10^{-6}
1675	340	2140	2×10^{-5}

Tabela A.I.3 - Potência de alimentação e pressão de trabalho do forno, para várias temperaturas.

APÊNDICE II

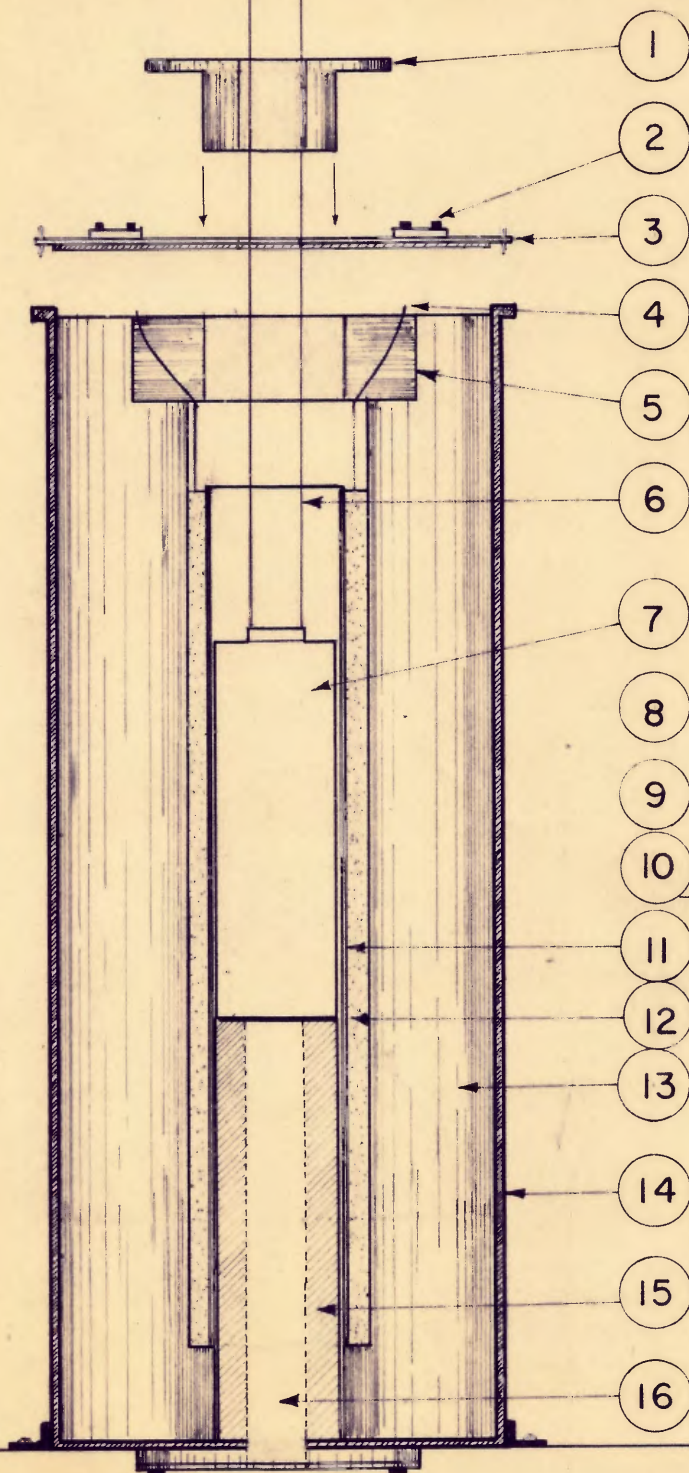
FORNO PARA CALIBRAÇÃO DE TERMOPARES

Trata-se de um forno tubular, projetado para operar até 1.100°C continuamente, podendo alcançar 1.250°C durante breve intervalo de tempo. Na figura A.II.1 apresentamos uma vista em corte do forno, onde pode-se observar os detalhes de sua estrutura. A fusão dos elementos padrões é feita em cadinhos de grafite (fig. A.II.1), em que penetra um tubo de quartzo que contém o termopar. Na tabela A.II.1 apresentamos a relação dos pontos de calibração utilizados, bem como as tensões e potências elétricas necessárias para atingi-los.

Elemento	Temp. Fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Tensão (V)	Potência (W)
Sn	231,9	43,6	104
Pb	327,3	52,5	150
Zn	419,5	60,0	196
Al	660,1	76,0	315

Tabela A.II.1 - Temperaturas de fusão dos padrões de calibração, tensões e potências elétricas correspondentes.

O forno deve ser alimentado por tensão estabilizada. Para obter o patamar de equilíbrio de fases da curva de resfri-



- 1. TAMPA MÓVEL DO FORNO
- 2. BORNES DA RESISTÊNCIA DE AQUECIMENTO
- 3. TAMPA FIXA DO FORNO
- 4. RESISTÊNCIA DE AQUECIMENTO.
- 5. PEÇA DE AJUSTE
- 6. TUBO DE QUARTZO PARA TERMOPAR
- 7. CADINHO DE GRAFITE
- 8. PÓ DE GRAFITE
- 9. METAL FUNDIDO
- 10. AGULHA DE GRAFITE

- 11. TUBO CERÂMICO COM RESISTÊNCIA DE AQUECIMENTO
- 12. ISOLANTE TÉRMICO EM PÓ
- 13. PEÇA CERÂMICA DE ISOLAMENTO TÉRMICO
- 14. TUBO METÁLICO
- 15. SUPORTE DO CADINHO
- 16. ORIFÍCIO PARA TERMOPAR AUXILIAR

FIGURA A. II. 1

-VISTA EM CORTE DO FORNO DE CALIBRAÇÃO DE TERMOPARES

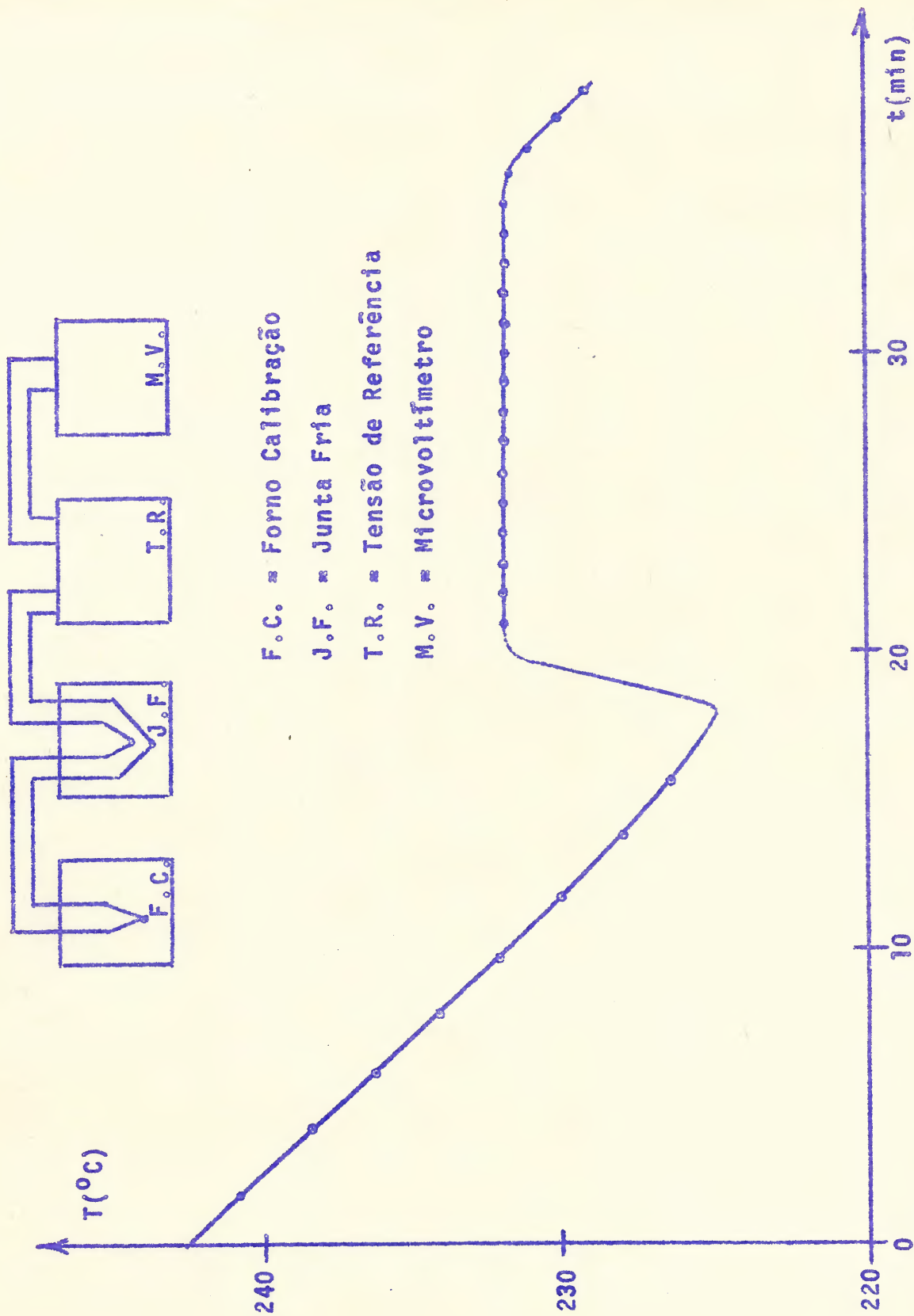


Figura II.2

amento do metal fundido, eleva-se a temperatura do forno a cerca de 10°C acima da temperatura de fusão do padrão em estudo. Utiliza-se um termopar auxiliar já calibrado para a determinação desta medida. Atendida a temperatura desejada procede-se à substituição do termopar auxiliar pelo termopar a calibrar. A seguir ajusta-se a tensão de alimentação do forno ao valor capaz de equilibrá-lo termicamente cerca de 2°C abaixo da temperatura de fusão do metal. Isto pode ser feito facilmente, sabendo-se que a resistência de aquecimento do forno é de $18,3\Omega$ (praticamente constante na faixa de trabalho) e que a variação de 1 W corresponde um abalo de 2°C na temperatura do forno. A tensão entregue pelo termopar é comparada com a tensão de referência obtida de uma pilha de Hg (Mallory Duracell, RM-42R, 1,35V, 14A.h) através de um divisor de tensão. A tensão de erro é medida num micro-voltímetro (Hewlett Packard, 419A DC Null Voltmeter). Na figura II.2 apresentamos um diagrama em blocos do sistema de calibração de termopares, bem como a curva de resfriamento do estanho, em que pode-se observar o fenômeno da superfluência.

APÊNDICE III

MAGNETIZAÇÃO ESPONTÂNEA REDUZIDA $\sigma(T)/\sigma(0)$ DO MODELO FERROMAGNÉTICO DE WEISS E DO Fe

Na tabela A.III.1 apresentamos a magnetização espontânea reduzida $\sigma(T)/\sigma(0)$ em função da temperatura reduzida T/T_c , do modelo ferromagnético de Weiss, para spins $1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, 3$ e $7/2$, obtidos graficamente. Incluímos, também, os valores de magnetização espontânea do Fe, extraídos da curva de magnetização³²⁾ em função da temperatura, por interpolação gráfica.

T/Tc (°K)	Modelo de Weiss para spin						
	1/2	1	3/2	2	5/2	3	7/2
0,10	0,994	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
0,20	0,985	1,000	1,000	0,998	0,995	0,990	0,990
0,30	0,975	0,990	0,985	0,980	0,975	0,965	0,960
0,40	0,960	0,975	0,965	0,955	0,939	0,930	0,920
0,50	0,942	0,957	0,917	0,907	0,880	0,879	0,865
0,60	0,903	0,906	0,857	0,835	0,820	0,810	0,800
0,70	0,853	0,827	0,765	0,750	0,730	0,725	0,715
0,80	0,777	0,713	0,650	0,630	0,615	0,605	0,600
0,90	0,625	0,555	0,470	0,450	0,440	0,430	0,420
0,95	0,476	0,400	0,325	0,300	0,275	0,250	0,240
1,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela A:III.1 - Magnetização espontânea reduzida $\sigma(T)/\sigma(0)$ em função da temperatura reduzida T/T_c , para o modelo ferromagnético de Weiss e para Fe.

REFERÊNCIAS

1. B. N. Samoilov; V. V. Sklyarevskii; E. P. Stepanov, Soviet Physics JETP, 36 (1959) 448.
2. F. Keffer, In: Flügge, S., ed. - Handbuch der Physik, Berlin, Springer Verlag, 1968. v. 18/2, p.1.
3. D. A. Shirley; S. S. Rosenblum; E. Matthias, Physical Review, 170 (2): 363, 1968.
4. R. L. Mössbauer; M. J. Clauser, In: A. J. Freeman and R. B. Frankel - Hyperfine Interactions. New York, Academic Press, 1967. p.497.
5. A. E. Balabanov; N. N. Delyagin, Soviet Physics JETP, 27(5): 752, 1968.
6. L. D. Landau and E. M. Lifshitz - Quantum Mechanics: non relativistic theory. Oxford [etc] Pergamon Press, 1965. p.241.
7. A. J. Freeman and R. E. Watson, In: G. T. Rado and H. Suhl - Magnetism. New York, Academic Press, 1963. v. 2/A, p.167.
8. B. Bleaney, In: A. J. Freeman and R. B. Frankel - Hyperfine interactions. New York, Academic Press, 1967. p.1.
9. E. Daniel; J. Friedel, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 24 (1963) 1601.
10. D. A. Shirley; G. A. Westenbarger, Physical Review, 138A (1965) 170.
11. S. S. Hanna; J. Heberle; G. J. Perlow; R. S. Preston; D. H. Vincent, Physical Review Letters, 4 (1960) 513.
12. R. E. Watson; A. J. Freeman, Physical Review, 123(1961)2027.

13. A. J. Freeman, B. Bagus e R. E. Watson, Colloq. Intern. Centre Natl. Rech. Sci. (Paris) n° 164 (1966).
14. V. Jaccarino; L. R. Walker; G. K. Wertheim, Physical Review Letters, 13 (1964) 752.
15. J. Samuel Smart - Effective field theories of magnetism. London, W. B. Saunders, 1966. p.27.
16. G. G. Low, Physics Letters, 21 (5): 497, 1966.
17. T. Kushida; A. H. Silver; Y. Koi; A. Tsujimura, Journal of Applied Physics, 33 (3): 1079, 1962.
18. R. L. Streever; L. H. Bennett; R. C. La Force; G. F. Day, Journal of Applied Physics, 34 (1963) 1050.
19. Y. Koi; A. Tsujimura; T. Hihara, Journal of Physical Society of Japan, 19 (1964) 1493.
20. K. Johansson; E. Karlsson; L. O. Norlin; P. N. Tandon; H. C. Jain, In: E. Matthias and D. A. Shirley - Hyperfine structure and nuclear radiations. Amsterdam, North-Holland, 1968. p.471.
21. I. A. Campbell and A. A. Gomes, Proceedings of the Physical Society, 91 (1967) 319.
22. J. Friedel, Il Nuovo Cimento, 7, Suppl. 2 (1958) 287.
23. I. A. Campbell; A. A. Gomes, Solid State Communications, 6 (1968) 395.
24. I. A. Campbell; Journal of Physics C: Solid State Physics, 3 (1970) 2151.
25. Oldenbourg-Sartorius, Handbook of automation, computation and control, v.3.

26. L. C. Biedenharn; M. E. Rose, Review of Modern Physics, 25 (3): 729, 1953.
27. S. G. Cohen, In: A. J. Freeman and R. B. Frankel, ed. - Hyperfine interactions. New York, Academic Press, 1967.p.553.
28. E. H. Huffman et al, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 3 (1956) 49.
29. P. R. Bevington, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, New York [etc] McGraw-Hill Book Company, 1969, pg. 188.
30. G. Chilosi; E. Eichler; N. K. Aras, Nuclear Physics, A123 (1969) 327.
31. H. Frauenfelder; R. M. Steffen, In: K. Siegbahn - Alpha-beta and gamma ray spectroscopy. Amsterdam, North Holland, 1965. v.2, p.997.
32. R. Becker and W. Döring - Ferromagnetismus.
33. P. Bond and S. Jha, Physical Review C, 2 (5) (1970) 1887.
34. S. Chikazumi, Physics of Magnetism, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1964, p.22.
35. R. A. Fox, P. D. Johnston, C. J. Sanctuary and N. J. Stone, In: G. Goldrin and R. Kalish, ed. - Hyperfine Interactions in Excited Nuclei. New York, Gordon and Breach Science Publishers, 1971, v.4, p.1242.
36. L. C. Feldman, E. N. Kaufman, D. W. Mingay and W. M. Augustyniak, Physical Review Letters, 27 (1971) 1145.