

"EXPERIMENTOS DE RPE EM DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES DE OXIGÊNIO DO
SUPERCONDUTOR $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ E DOS
COMPOSTOS $BaCuO_{2+x}$ E Y_2BaCuO_5 "

ORIENTADOR: PROF. DR. GASTON EDUARDO BARBERIS

*Este exemplar corresponde
à redação final de tese
defendida pelo aluno
Roberto Navarro de Mesquita e
aprovada pela comissão
julgadora.*

ROBERTO NAVARRO DE MESQUITA

TESE APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS,
PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE
EM FÍSICA.

OUTUBRO DE 1991

Gaston E. Barberis

AGRADECIMENTOS :

Agradeço a todos que participaram comigo na experiência global em que estive envolvido durante minha estada na UNICAMP, e porque não, em Campinas.

Agradeço pela ajuda recebida através de apoio financeiro, através de apoio emocional, e apoio intelectual.

Se um dia viesse a viajar para bem longe e a tudo visse de tal modo, daria uma gostosa gargalhada de satisfação em me ver ali envolvido em sofrimentos e angústias, mas embebido e cercado de amor.

Existe um sonho que o brasileiro tem. Não o brasileiro "macunaimesco" e animal incentivado por instituições que ainda acham que ganham muito com uma sociedade ignorante. O sonho real do brasileiro, está guardado muito "secretamente" numa das criações mais espantosas e maravilhosas do planeta e muito provavelmente do universo : sua capacidade de amar. Este sonho se tornará realidade em breve...

Agradeço, às chances matemáticas e estatísticas cósmicas que me possibilitaram sobreviver até aqui.

|| Science ||

A scientist and a logician had met Nasrudin and wrangled with him as they walked along a road. Nasrudin was hard-pressed. The scientist said: "I cannot accept anything as existing unless I carry out a test, or unless I see it with my own eyes". The logician said: "I cannot attempt anything unless I have worked it out in theory beforehand."

Suddenly Nasrudin knelt down and started to pour something into a lake beside the road.

"What are you doing ?" they asked together

"You know how yogurt multiplies when you put it into milk ? Well, I am adding a little yogurt to this water."

"But you can't make yogurt that way !"

"I Know, I know ... but - just supposing it takes !"

|| It appears to be Thou ! ||

Nasrudin, standing utterly absorbed in the market-square, was reciting an ode :

'O my Beloved !

My whole inner being is so suffused with Thee

That whatever presents itself to my sight

Appears to be Thou !'

He wag shouted :

'And what if a fool should come into your range of vision ?'

Without pausing, as if it were a refrain, the Mulla carried on:

... It appears to be Thou !'

(The Pleasantries of the Incredible Mulla Nasrudin, by Idries Shah,
E. P. Dutton - New York - 1972)

Ã :

Hortêncio Maria do Socorro Maria do Rosário e Peter

ABSTRACT

Room-temperature X- and Q- band ESR spectra of the high- T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ and the semiconductors Y_2BaCuO_5 and $BaCuO_{2+x}$ are studied experimentally and theoretically by measuring, calculating, and fitting the powder spectra corresponding to an anisotropic Zeeman Hamiltonian for Cu^{2+} in orthorhombic and tetragonal local symmetries. ESR and x-ray studies in their corresponding oxygen-deficient stoichiometries, obtained by heat treatment under vacuum, were also done. Our results support those of Bowdeen et al. and Vier et al. in $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($R = Y, Eu$), indicating that the Cu(1) and Cu(2) atoms in the pure $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ phase are not ESR active and the small resonance observed in these compounds comes from other residual phases. The purest $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ samples that we were able to prepare still have 0.1-0.5% mass fraction of other residual copper compounds which are responsible for the observed resonance.

CAPÍTULO I

A) HISTÓRICO

B) OBJETIVOS

C) ORDEM DA TESE

A) HISTÓRICO

Este trabalho [54] se desenvolveu no contexto pós-descoberta dos cupratos cerâmicos supercondutores a alta temperatura crítica por Bednorz e Müller [01]. Era suposto então, que o mecanismo responsável pela supercondutividade nestes materiais tivesse origem nas cadeias Cu-O existentes nestes compostos e que os íons de Cobre seriam divalentes e acoplados predominantemente por troca de Heisenberg.

Neste contexto foram publicados muitos experimentos em RPE, procurando pela ressonância do $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ nestes compostos [2-4]. Apesar de muitos destes resultados exibirem os mesmos resultados para o espectro de RPE, as interpretações sobre a ressonância observada à temperatura ambiente divergiam significativamente [5-8]. Alguns autores atribuíam o sinal observado aos íons Cu^{2+} do composto supercondutor e outros a compostos de Cobre residuais do processo de obtenção das amostras. Estas, em forma de pó, eram obtidas pelo processo de difusão sólida utilizado então pela maioria dos autores.

B) OBJETIVOS

Este trabalho se inseriu nesta mesma pesquisa, porém com uma metodologia que supunha poder esclarecer definitivamente pontos até então indefinidos nos artigos publicados. Apesar de não se chegar na origem positiva de tal ressonância, obtém-se uma análise sistemática detalhada de RPE do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ e de suas fases residuais semicondutoras Y_2BaCuO_5 e BaCuO_{2+x} (que vinham sendo atribuídas como as "reais" origens dos cobres paramagnéticos observados por RPE e atribuídos erroneamente ao composto 123) em diferentes estequiometrias. Tal análise demonstra poder quantificar a possibilidade da origem deste sinal em quaisquer destes compostos, além de possibilitar a observação da relação entre a saturação de oxigênio nestes compostos e a intensidade correspondente da ressonância observada a temperatura ambiente.

O estudo portanto, pode vir a desenvolver e a comprovar vantagens de uma sistemática que permite uma detecção de fases paramagnéticas residuais (em amostras onde os experimentos de difração de raios-X não alcançam), pela determinação precisa dos valores dos fatores-g de cada um dos compostos utilizados.

O estudo das variações das formas de linha observadas pode permitir comparações qualitativas que nos indiquem a origem desta ressonância.

C) ORDEM DA TESE

* CAPITULO I	A) HISTÓRICO	- pg. 01
	B) OBJETIVOS	- pg. 02
	C) ORDEM DA TESE	- pg. 03
* CAPITULO II	A) PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	- pg. 04
	B) O EQUIPAMENTO DE RPE	- pg. 13
* CAPITULO III	A) ASPECTOS GERAIS DO FENÔMENO DE RESSONÂNCIA	- pg. 19
	B) ESPECTRO DE PÓ EM GERAL	- pg. 54
	C) ESTREITAMENTO ("NARROWING")	- pg. 71
	D) ESPECTRO DE PÓ P/Cu ²⁺	- pg. 87
* CAPITULO IV	A) RESULTADOS	- pg. 95
* CAPITULO V	A) CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	- pg. 112
* CAPITULO VI	A) REFERÊNCIAS	- pg. 116

A) PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

B) O EQUIPAMENTO DE RPE

A) PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os experimentos de RPE foram feitos à temperatura ambiente nos espectômetros convencionais "ESR Varian E-line" de bandas X e Q . As amostras foram utilizadas na forma de pó fino (10 - 30 μm) e, em todos os casos, mantidas em atmosfera seca com sílica gel.

Amostras policristalinas são obtidas basicamente por três métodos distintos: reação de difusão no estado sólido [05], processo sol-gel e coprecipitação. O primeiro, utilizado aqui, é o mesmo de grande parte dos trabalhos mencionados acima na procura da ressonância do Cu^{2+} . O método de difusão no estado sólido consiste na mistura estequiométrica dos cátions metálicos provenientes de óxidos, carbonatos, nitratos, oxalatos , etc. , seguido de calcinação e sinterização em atmosfera oxidante. A utilização de carbonatos, nitratos, oxalatos, etc., está associada aos elementos alcalino-terrosos (Ca, Sr e Ba), pois seus óxidos não são estáveis a temperatura ambiente.

Dois mecanismos fundamentais são causados ou estimulados pela calcinação [09]: a transformação de carbonatos, nitratos, oxalatos, etc. em óxidos e, simultaneamente, o início do processo de difusão para a formação do composto requerido. Para o composto $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, em geral os precursores são a ítria (Y_2O_3), o Carbonato de Bário ($BaCO_3$) e o óxido de Cobre (CuO); a reação de calcinação é gerenciada pelo Carbonato de Bário que tem sua temperatura de evaporação ao redor de $900^\circ C$ com intervalo de tempo de aproximadamente um dia.

Após a calcinação e reação, a mistura é pulverizada, prensada e o processo de sinterização do composto se inicia. O corpo prensado é levado ao forno e sua temperatura é elevada até $950^\circ C$ em atmosfera oxidante. Após um intervalo de tempo da ordem de um dia a temperatura do forno começa a ser lentamente abaixada ($\approx 50^\circ C$ / hora), até chegar à temperatura ambiente. Para a produção de boas amostras, isto é, de amostras onde o material final tenha uma estequiometria praticamente definida de fase única e homogênea, são feitas várias repetições de todo o processo descrito acima. Sob o ponto de vista do processamento cerâmico, as propriedades do material final irão depender de diversos fatores como a distribuição de tamanhos de grãos inicial, a temperatura de sinterização, o intervalo de tempo de sinterização, os tipos de prensagem (uniaxial ou isostática), etc. Existem algumas variações deste procedimento, com etapas diferentes das mencionadas aqui, porém o procedimento usual de calcinação-moagem-sinterização é preservado em todas elas.

Dependendo da proporção de fases espúrias ainda presentes na amostra, existem diferentes métodos e técnicas para a detecção destas : difratometria de raios-X (acima de 1% atômico do material), metalografia ótica quantitativa (abaixo de 0,5% atômico), microsonda eletrônica (abaixo de 0,5% atômico) e outros.

Por outro lado, o conhecimento do diagrama de fases ternário dos compostos em equilíbrio termodinâmico é importante para o estudo da convivência de fases em uma determinada amostra. A figura 1 mostra um corte na temperatura de 950°C no diagrama de fases ternário $\text{Y}_{0,5} - \text{BaO} - \text{CuO}$. A presença de diversos compostos estequiométricos estáveis pôde ser observada a esta temperatura. Além dos óxidos pertencentes aos vértices do diagrama, Y_2O_3 , BaO e CuO , e seus respectivos compostos binários, Ba_2CuO_9 , BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_9\text{Y}_4\text{O}_{44}$, existem alguns compostos de estequiometria bem definida como o supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, o composto $\text{YBa}_9\text{Cu}_{20}\text{O}_7$ e a chamada fase verde, Y_2BaCuO_5 . Existem alguns outros compostos que já foram publicados na literatura como Ba_9CuO_4 , $\text{YBa}_4\text{Cu}_9\text{O}_7$, $\text{YBa}_5\text{Cu}_{17,5-x}\text{O}_{50}$ e outros, porém não são incluídos na figura.

A necessidade do conhecimento do referido diagrama está associada ao mapeamento pleno dos possíveis campos ou regiões de convivência de fases termodinâmicas estáveis pertencentes ao sistema. Para este particular diagrama ternário os óxidos ou triângulos mostrados na figura 1 delimitam um campo ou região onde, qualquer ponto pertencente ao seu interior e que representa uma dada estequiometria deve apresentar três fases caracterizadas pelos vértices.

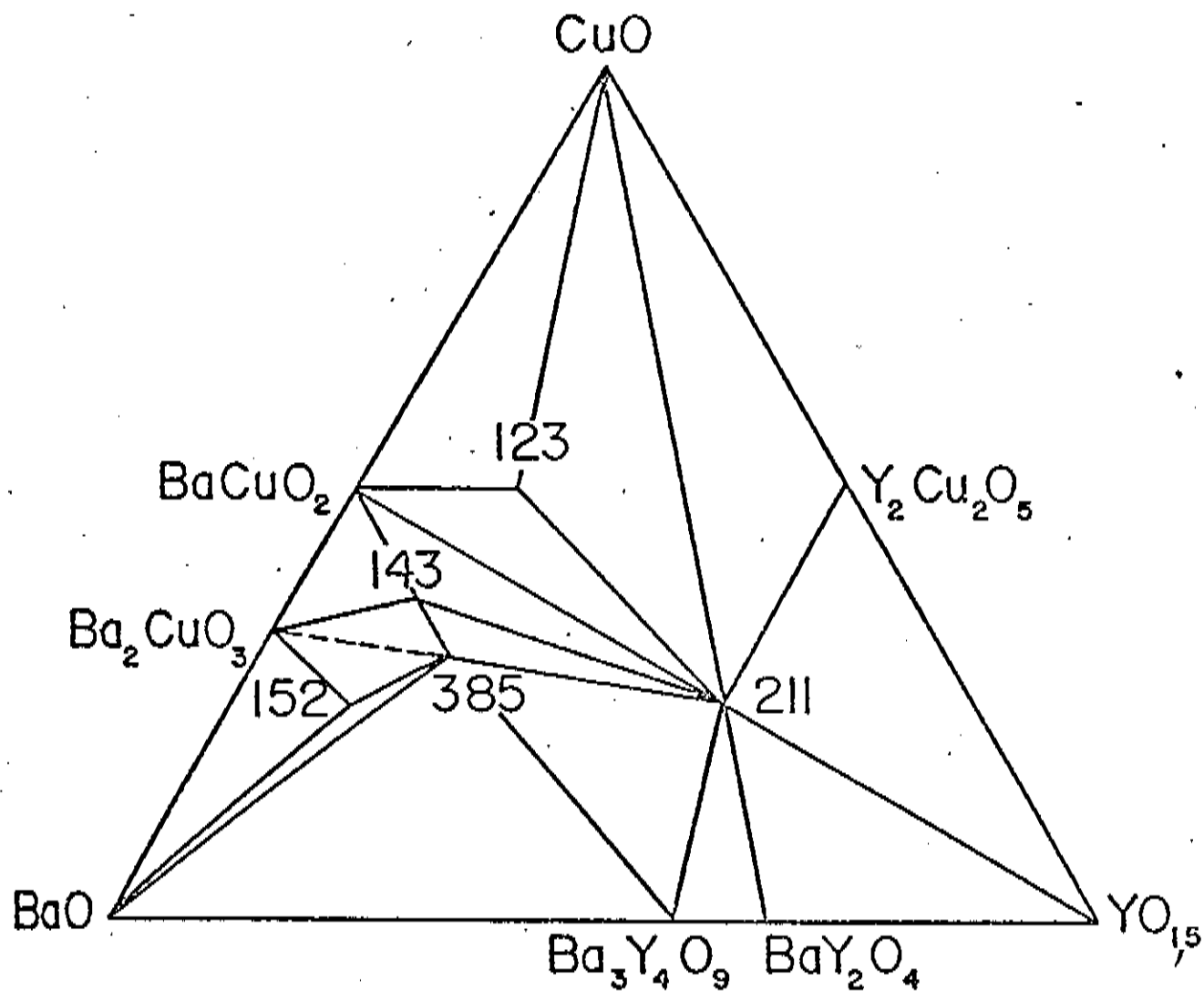
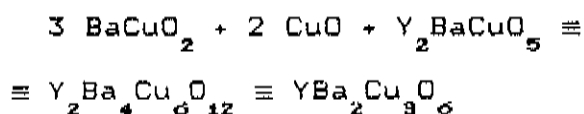


Fig.2.1- Diagrama de fase ternário $YO_{1.5}$ - BaO - CuO à temperatura de aproximadamente $900^{\circ}C$. A fase verde (Y_2BaCuO_5), a fase supercondutora ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$) e mais outros três compostos são mostrados no interior do diagrama.

A partir do diagrama de fase ternário, podemos fazer uma estimativa grosseira da estequiometria do supercondutor [10]:



Por esta estequiometria podemos notar o seguinte balanço de cargas:

Y (+3)	Ba (+2)	Cu (x)	O (-2)
(4d ¹)	(6s ²)	(4s ¹ 3d ¹⁰)	(2p ⁴)
x 1	x 2	x 3	x 6
↓	↓	↓	↓
+ 3	+ 4	+ 3x	- 12

donde :

$$3x = 12 - 7$$

$$x = 5/3 = 1,6$$

Por esta álgebra simples podemos ver que na fórmula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$, teremos :

$$3x = 13 - 7$$

$$x = 6/3 \rightarrow x = + 2$$

Portanto podemos considerar (+ 2) como a valência média presente no supercondutor.

Numa análise iônica, a estequiometria de oxigênio pode definir a valência do Cu por um argumento simples de balanceamento de carga. A supercondutividade desaparece perto da estequiometria $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ correspondente a uma valência média de + 2 para os átomos de Cu.

Numa análise metálica a estequiometria de oxigênio afeta o comportamento eletrônico pela mudança do nível de Fermi e pela alteração da estrutura de banda correspondente.

Numa análise considerando a banda rígida, a retirada de oxigênio aumenta o número de elétrons de condução e aumenta o nível de Fermi (equivalente a um decréscimo na valência média do Cu numa análise iônica). Os cálculos de estrutura de banda [11] de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ indicam que a densidade de estados cai de um fator 2 aproximadamente, quando x varia de 0 a 0,5, o suficiente provavelmente para causar uma redução de T_c [12].

Além de um deslocamento do nível de Fermi, as vacâncias de oxigênio causam uma mudança na própria estrutura de banda, já que as vacâncias suprimem um "overlap" importante nas cadeias metálicas unidimensionais Cu-O.

Os estudos iniciais com difração de neutrons da fase tetragonal, foram feitos em amostras com composições próximas a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, nas quais os átomos de oxigênio da cadeia [O(1)] (fig.2.3), foram completamente removidos [12,15]. Na maioria dos casos, estas amostras foram sintetizadas pelo resfriamento numa atmosfera inerte (Nitrogênio, Argônio ou Hélio).

O composto apresenta uma variação da concentração de oxigênio de $0 \leq x \leq 1$ [12-15] com seu comportamento mudando de supercondutor próximo a $x = 1$, até semicondutor perto de $x = 0$. Uma característica geral destes supercondutores é a proximidade de uma fase isolante antiferromagnética com a mesma estrutura cristalina. Este comportamento é exemplificado na fig.2.2 [16].

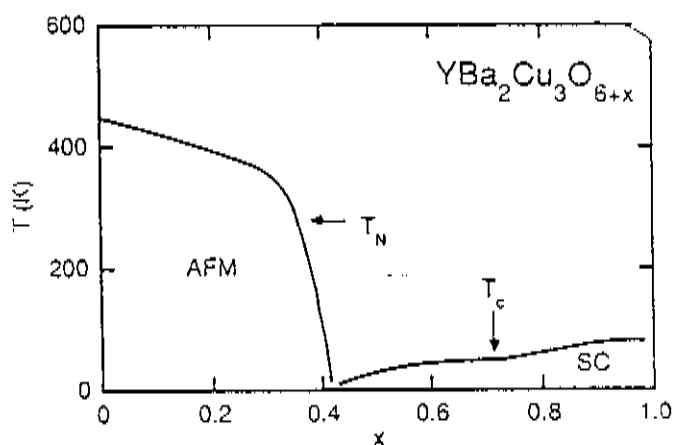


Fig.2.2- Diagrama esquemático de T x fase para o sistema YBa₂Cu₃O_{6+x}.

Sabe-se que o oxigênio é removido de entre os átomos Cu(1) nas cadeias [17,18], e para $x = 0$, os átomos de Cu(1) são isolados um do outro (sem átomos de oxigênio intermediários) numa coordenação linear característica Cu-O-Cu do Cu⁺¹ [19].

Com o aumento de x , as cadeias unidimensionais na fase ortorrômbica são rompidas por um aumento das vacâncias de oxigênio no sítio O(1) (em $(0,1/2,0)$) acompanhada por um aumento da ocupação do sítio originalmente vazio em $(1/2,0,0)$. Na transição, a ocupação dos sítios tetragonalmente equivalentes de oxigênio em $(0,1/2,0)$ e $(1/2,0,0)$ é igual a 0,25, dando origem a uma rede Cu-O bidimensional desordenada no plano basal.

Vejamos a estrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [12,20]:

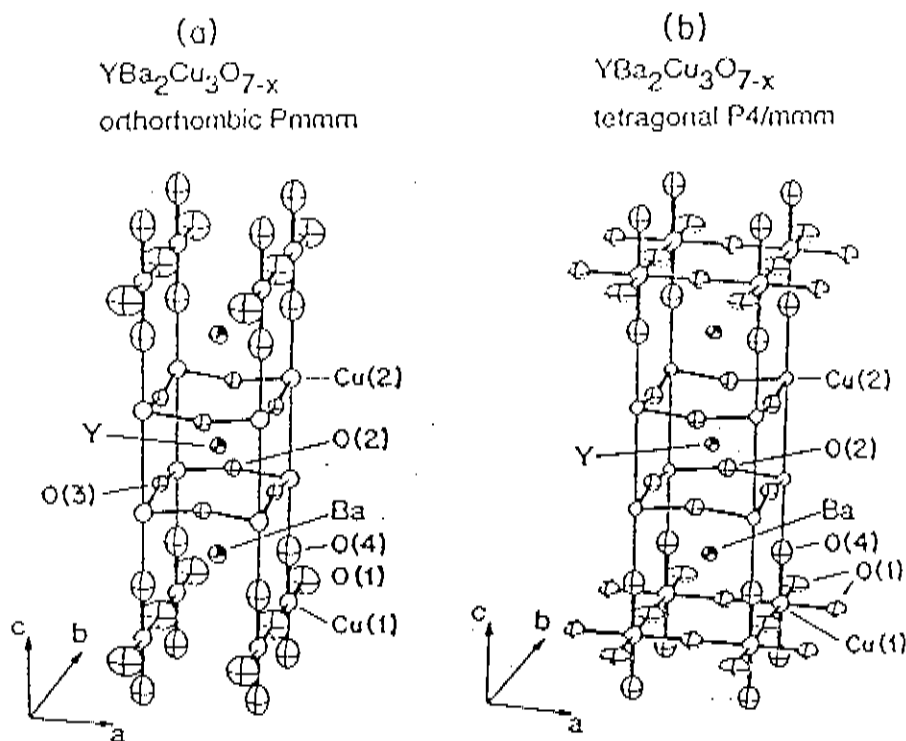


Fig.2.3- Estruturas das fases (a) ortorrômbica (Pmmm) e (b) tetragonal (P4/mmm) do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Os átomos de oxigênio em $z=0$ estão desordenados.

Vejamos a estrutura do BaCuO_{2+x} [21]:

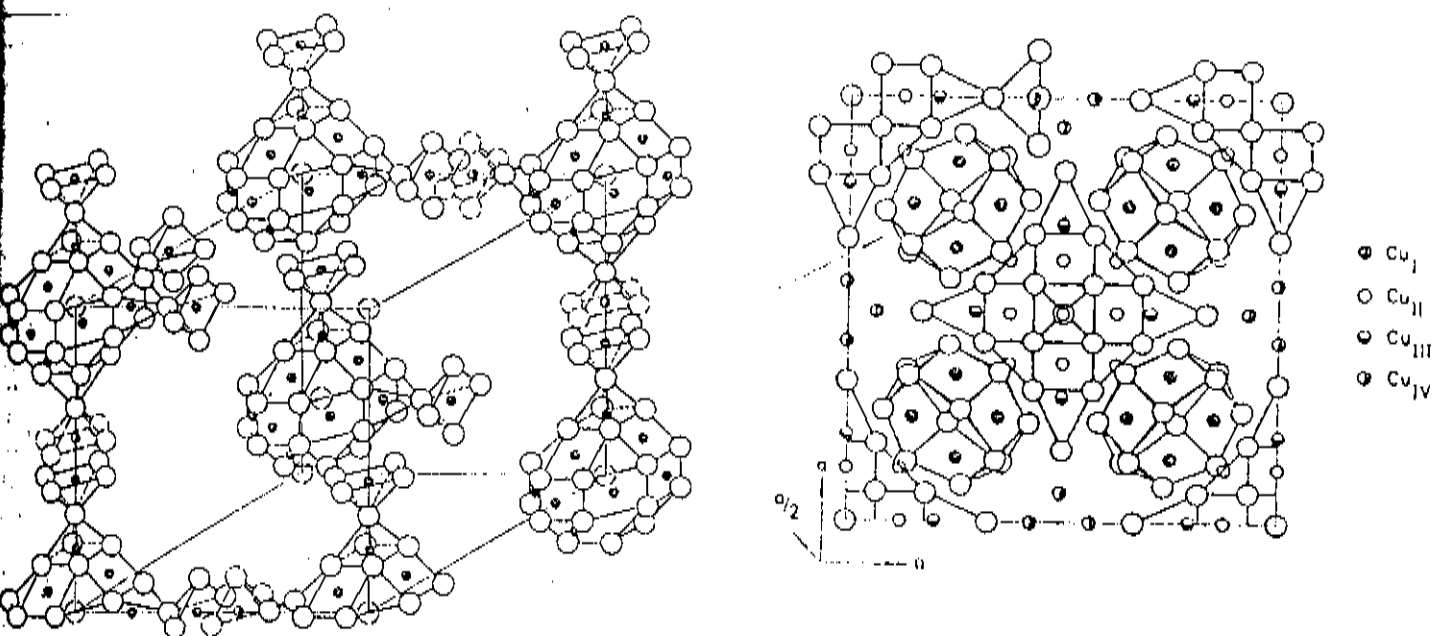


Fig. 2.4- Estrutura cristalina do BaCuO_2 em diferentes perspectivas mostrando quatro diferentes sítios de Cu.

E a estrutura do Y_2BaCuO_5 [22]:

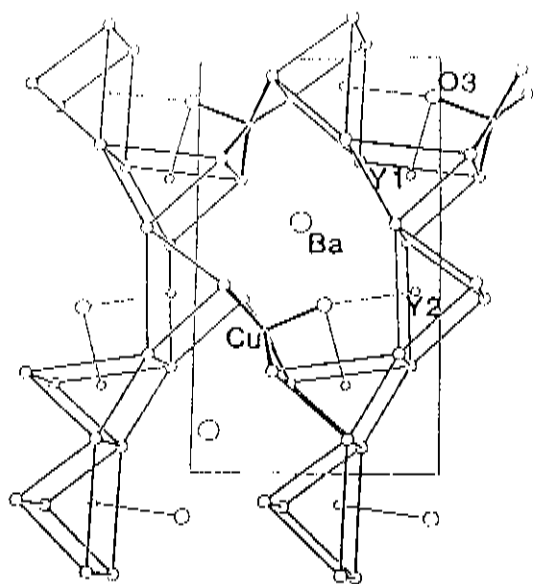


Fig.2.5- A estrutura cristalina do Y_2BaCuO_5 numa projeção aproximada no eixo c .

Neste trabalho as amostras foram preparadas por um processo de calcinação e sinterização a 950°C durante 20 hs. Este processo foi repetido de 3 a 6 vezes objetivando a melhor obtenção de amostras de uma única fase. Todas as linhas obtidas relativas ao padrão de pó da difração de raio-X das amostras utilizadas, foram indexadas de acordo com os dados publicados para as estruturas correspondentes a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 e BaCuO_{2+x} . Nenhuma fase espúria foi detectada dentro da precisão do experimento de difração de raio-X, e por este limite, podemos considerar, no mínimo, as amostras com 99% de pureza.

As amostras foram preparadas em parte por M.C. Terrile, H. Basso e O.R. Nascimento do Instituto de Física da USP - São Carlos e em parte por O. F. de Lima, S. Gama, R. F. Jardim, do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da UNICAMP, que também foram responsáveis pelo tratamento térmico a que foram submetidas as amostras. Os espectros de difração de raio-X obtidos durante o processo de acompanhamento do tratamento térmico foram de responsabilidade de I. Torriani do mesmo instituto.

B) O EQUIPAMENTO DE RPE

Nesta seção, iremos descrever o aparato de laboratório utilizado na medição da ressonância paramagnética eletrônica, de uma forma simplificada.

O principal elemento deste aparato é o espectrômetro de ressonância, em volta do qual toda a sistemática do experimento é planejada e montada.

Desde o seu surgimento no período subsequente à segunda guerra mundial, os espectrômetros de ressonância eletrônica e nuclear têm sido uma das técnicas importantes da física. Houve então um grande avanço na tecnologia dos radares (geradores de microonda, detetores a cristal, amplificadores de banda estreita para detecção em fase, etc.) e na tecnologia básica de semicondutores, . O estudo da absorção e da dispersão da radiação eletromagnética causadas pela precessão de momentos magnéticos nucleares ou eletrônicos de uma amostra, sob um campo magnético externo aplicado, tem possibilitado o acesso a informações da dinâmica magnética interna de substâncias, que muitas vezes, não têm nem mesmo suas estruturas cristalinas conhecidas.

No caso da polêmica pesquisa em que se inseriu este trabalho, onde se procurava confirmar as recentes teorias sobre a divalência e acoplamento por troca de Heisenberg dos ions de Cu^{2+} nos óxidos supercondutores de alta temperatura crítica, nenhum outro experimento seria mais direto nesta detecção. Outros experimentos como difração de neutrons [23], RMN [24], fotoemissão [25], etc, indiretamente sustentavam estas teorias.

A ressonância paramagnética eletrônica estuda basicamente sistemas que possuem um momento magnético localizado, dentre os quais se destacam aqueles relativos a ions de elementos do grupo de transição onde as camadas parcialmente cheias possuem elétrons não emparelhados. Dentre estes podemos destacar os elementos do grupo do Ferro (3d), do grupo do Paládio (4d), dos grupos das terras raras (4f) e do grupo dos actinídeos (5f).

As transições magnéticas entre os diferentes níveis de energia

separados ("splitting") por um campo externo, ocorrem pela aplicação de um campo oscilante (de microondas) perpendicular ao fixo. Podemos então definir a dependência da susceptibilidade magnética com a frequência deste campo oscilante :

$$\chi(\nu) = \chi'(\nu) - i\chi''(\nu) \quad (1)$$

Temos então uma parte real que corresponde à componente do momento magnético em fase com o campo oscilante (dispersão), e uma parte imaginária correspondente à componente retardada do momento em relação ao campo (absorção). A potência média absorvida pelo sistema de momentos magnéticos é (Poole, 1947) :

$$P = \chi'' \pi \nu H_1^2 \quad (2)$$

O princípio do espectrômetro é então, a detecção da potência absorvida em função do campo magnético H_0 (ou da frequência de microonda). Basicamente então, a descrição de seu funcionamento pode ser resumida à forma de detecção da absorção de microonda.

Uma radiação de microonda é gerada com uma frequência bem definida. Depois de atenuada, é levada até uma cavidade ressonante metálica, dentro da qual se localiza a amostra. A microonda refletida é então conduzida até um cristal detetor. A partir de então temos um sinal que pode fornecer uma função $P(H)$, desde que utilizemos uma frequência fixa, e variemos linearmente o campo estacionário. A faixa de variação deste campo geralmente está entre 0 e 10.000 Gauss, partindo-se sempre do campo zero e crescendo linearmente.

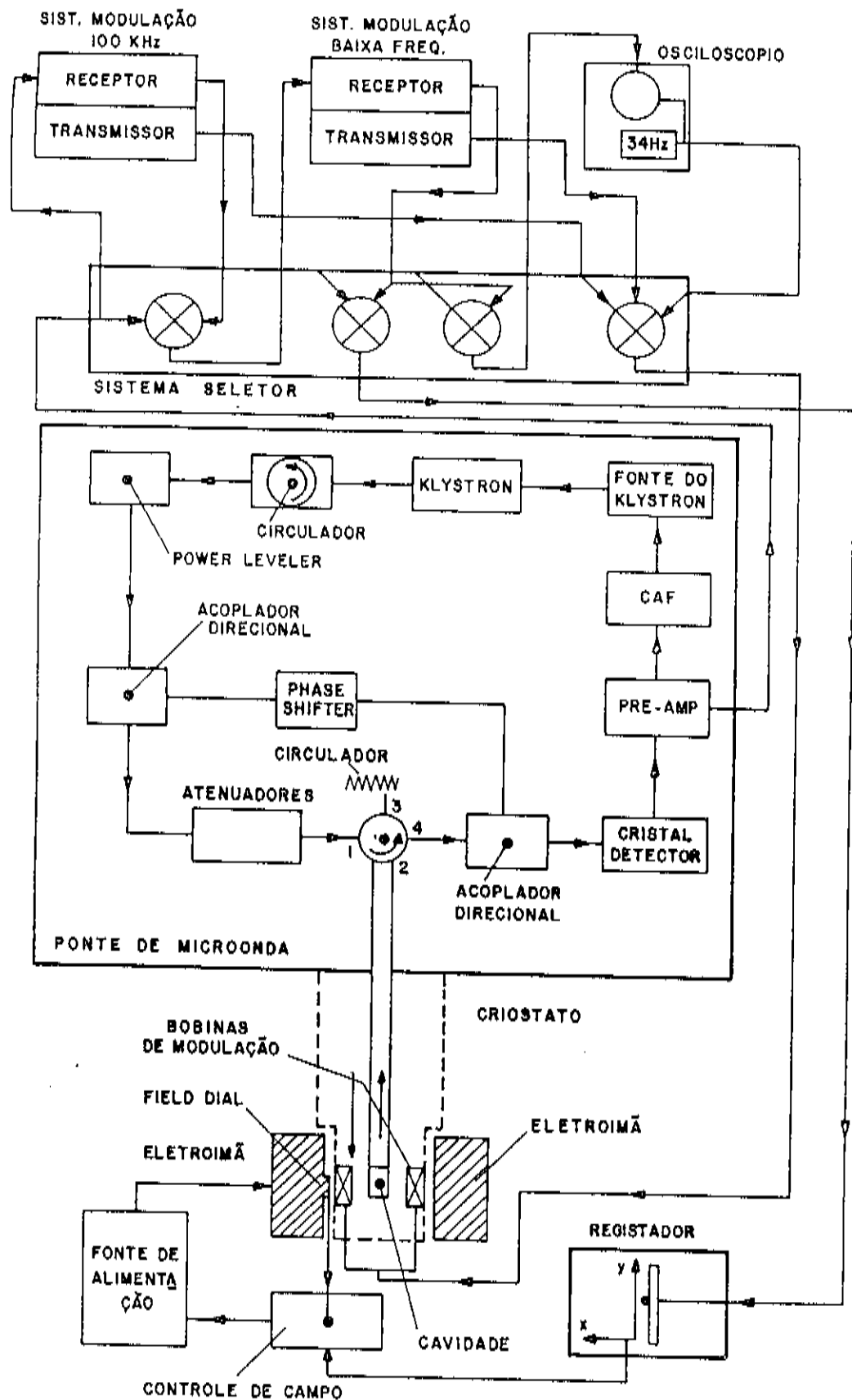


Fig.2.6- Esquema em blocos de um espectrômetro típico.

Utilizamos neste trabalho um espectrômetro Varian (E 112) unido a uma cavidade ressonante retangular E-231 com modo de operação TE 102 nos experimentos em banda-X ($\nu \cong 9,5$ GHz); e o Varian (E115) da mesma linha em banda - Q ($\nu \cong 35$ GHz) conectado a uma cavidade cilíndrica E-256 de modo TE011.

A microonda é gerada por um "Klystron" (gerador baseado numa válvula com este nome) que é então direcionada por um circulador (que permite que o sinal passe num só sentido), nivelada por um sistema de controle de potência ("power leveler"), dividida em um feixe que é atenuado e mandado para a cavidade e outro que é defasado e utilizado num acoplador direcional para a detecção do sinal refletido pela amostra. Dois sistemas de modulação de frequência estão conectados em paralelo com as bobinas de modulação (de alta e baixa frequência), permitindo a opção de um deles na modulação do campo polarizado. O sinal detectado é pré-amplificado e enviado a unidade de modulação, através de um sistema seletor que processa o sinal, convertendo-o numa diferença de potencial (d.c.) que é conectada ao eixo y do registrador.

Um outro sistema importante no espectrômetro é o Controle Automático de Frequência (CAF na figura) que consiste de um pré-amplificador, um amplificador e um detetor que controlam o potencial do refletor do "Klystron". Este aparato é utilizado na estabilização das flutuações da frequência do "Klystron" e da frequência de ressonância da cavidade. Isto é feito através da modulação da frequência de microonda por um sinal aplicado ao refletor do "Klystron", que possibilita que se obtenha no sistema de detecção um sinal modulado em

amplitude, que ao ser amplificado é comparado por detecção de fase sendo corrigido proporcionalmente ao desvio de frequência.

A maioria dos espectrômetros de RPE têm como forma de linha registrada, a derivada da linha de absorção. Isto acontece pela utilização do detetor sensível a fase ("lock-in detector"). Entre as vantagens obtidas, temos a possibilidade de maior precisão na medida na largura de linha (que neste caso é a distância entre dois picos), como pode ser visto no capítulo III, seção B.

Os experimentos foram todos feitos a temperatura ambiente, com as amostras sendo introduzidas nas cavidades ressonantes em um tubo cilíndrico de quartzo de diâmetro externo de 3mm e interno de 2,5mm.

Usamos um contador digital Hewlett-Packard, modelo 5340 A para medir a frequência constante na cavidade, fazendo pequenas correções no ajuste da ponte de microonda e fornecimento de potência. Utilizamos basicamente a frequência de 100Khz de modulação.

CAPITULO III

A) ASPECTOS GERAIS DO FENÔMENO DE RESSONÂNCIA

B) ESPECTRO DE PÓ EM GERAL

C) EFEITO DE "NARROWING" (ESTREITAMENTO)

D) ESPECTRO DE PÓ EM PARTICULAR P/ Cu^{+2}

A) ASPECTOS GERAIS DO FENÔMENO DE RESSONÂNCIA [19,26]

Em geral, um espectro de ressonância magnética é complexo, composto de linhas referentes a diferentes transições iônicas eletrônicas, que podem ser divididas ainda em subgrupos de linhas pela interação com um momento nuclear. Os campos magnéticos nos quais estas linhas ocorrem, se alteram com a frequência da radiação aplicada, e, se existe anisotropia, estes campos também dependerão da orientação do campo magnético externo com relação aos eixos do cristal. Neste caso, existem várias formas de acumular diferentes dados, que vão desde uma variação angular sistemática, até o espectro de pó do material (geralmente quando não é disponível ainda o monocristal). Porém o acúmulo destes dados pode não ter significado algum se um modelo simples não puder descrevê-los.

Um modelo simples é freqüentemente obtido a partir de considerações básicas sobre a simetria do cristal, e sobre as possíveis interações magnéticas entre o íon e seus vizinhos. Dependendo da disponibilidade destas informações, podemos ou não construir um modelo, e pela utilização de um tratamento completo do problema, deduzir um "Hamiltoniano de Spin". Com a determinação dos termos do Hamiltoniano e das direções dos eixos apropriados relativos ao do cristal (que apresente anisotropia), torna-se possível uma completa descrição dos dados experimentais. Além disto, a forma do "Hamiltoniano de Spin" pode ser freqüentemente construída com base em considerações sobre a simetria do cristal. Em todos os casos é necessário relacionar o espectro observado sob várias condições ao Hamiltoniano de Spin obtido.

O estado fundamental de um íon paramagnético é comumente constituído por um grupo de níveis eletrônicos cuja separação é de alguns números de onda, enquanto todos os outros níveis ficam consideravelmente acima. O comportamento deste grupo pode então ser representado por um spin efetivo S , onde o número total de níveis no grupo é $2S+1$, de modo idêntico ao de um multiplete comum. A partir disto, pode-se fazer a exigência de que os elementos de matriz entre os vários estados, determinados pelo Hamiltoniano total, sejam proporcionais aos de spin efetivo. O comportamento deste grupo de níveis é descrito então por um Hamiltoniano de Spin que envolve apenas o spin efetivo, e no caso da presença de interações hiperfinas, os spins nucleares, junto com um número de parâmetros ajustáveis, a serem determinados experimentalmente.

Podemos então descrever a energia de interação de um átomo paramagnético num campo magnético constante $\vec{H}_0$ pelo Hamiltoniano de spin $\mathcal{H}$ [Abragam and Pryce (1951); Bleaney and Stevens (1953)]:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{cc} + \mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}_{ss} + \mathcal{H}_{ze} + \mathcal{H}_{hf} + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_N \tag{01}$$

* de energia eletrônica $\rightarrow \mathcal{H}_{el} \approx 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (região ótica)

* de campo cristalino $\rightarrow \mathcal{H}_{cc} \approx 10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (região ótica ou infra-vermelha)

* de interação spin-órbita $\rightarrow \mathcal{H}_{so} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \approx 10^2 \text{ cm}^{-1}$

* de interação spin-spin $\rightarrow \mathcal{H}_{ss} = D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) \approx 0 - 1 \text{ cm}^{-1}$

* de interação de energia Zeeman $\rightarrow \mathcal{H}_{ze} = \beta \mathcal{H} (L + 2S) =$
 $= \beta (g_x \mathcal{H}_x S_x + g_y \mathcal{H}_y S_y + g_z \mathcal{H}_z S_z) \approx$
 $\approx 0 - 1 \text{ cm}^{-1}$

* da estrutura hiperfina $\rightarrow \mathcal{H}_{hf} = (A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z) \approx$
 $\approx 0 - 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$

* da energia de quadrupolo $\rightarrow \mathcal{H}_Q = \left\{ \frac{3eQ}{4I(2I-1)} \right\} \times \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) \left[I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] \approx$
 $\approx 0 - 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$

* energia de spin nuclear $\rightarrow \mathcal{H}_N = \gamma \hbar H \approx 0 - 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$

onde os símbolos aqui utilizados são os de uso corrente da literatura .

Na interpretação dos dados de RPE pode-se então utilizar este modelo com menor ou maior sofisticação, com menos ou mais termos, em função da complexidade do sistema a ser estudado (estrutura cristalina, condições de temperatura e pressão, propriedades específicas da amostra utilizada, etc.) e da necessidade de acuidade da análise.

A propriedade básica mais comum nas amostras que podem ser estudadas por esta técnica, é o paramagnetismo. Nas substâncias diamagnéticas os átomos e moléculas têm um momento magnético zero, e podemos caracteriza-las por uma susceptibilidade negativa, ou uma permeabilidade magnética pouco menor que a unidade. No caso do paramagnetismo, no entanto, os átomos e moléculas têm um momento magnético e a susceptibilidade é positiva ou uma permeabilidade magnética um pouco maior que a unidade.

Quando um campo magnético é aplicado a uma substância paramagnética cada magneto simples irá adquirir uma energia potencial proporcional ao produto escalar do momento do magneto pelo campo externo aplicado. O efeito desta energia é uma precessão do momento num ângulo fixo ao redor da linha de aplicação do campo magnético externo. Na ausência de um campo externo tais dipolos estão orientados aleatoriamente, mas na aplicação deste, temos uma redistribuição pelas várias orientações de tal maneira que a substância adquire um momento magnético de rede. Estas

partículas têm também movimentos térmicos, portanto qualquer alinhamento dos eixos na presença de campo, pode ocorrer por colisões, sendo a determinação da intensidade resultante da magnetização num dado campo, um problema estatístico.

Os dipolos magnéticos permanentes ocorrem apenas quando o átomo ou núcleo possui um momento angular resultante, e os dois são relacionados pela fórmula :

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{G} \quad (02)$$

onde $\vec{\mu}$ é o momento de dipolo magnético.

e $\vec{G}$ é o momento angular (um múltiplo inteiro ou semi-inteiro de $\hbar/2\pi = \hbar$ (constante de Planck))

γ é a razão giromagnética que é de ordem (e/mc) para elétrons. Quando tal dipolo é sujeito a um campo magnético $\vec{H}$, a equação de movimento é :

$$\frac{d\vec{G}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{H} = \gamma \cdot \vec{G} \wedge \vec{H} \quad (03)$$

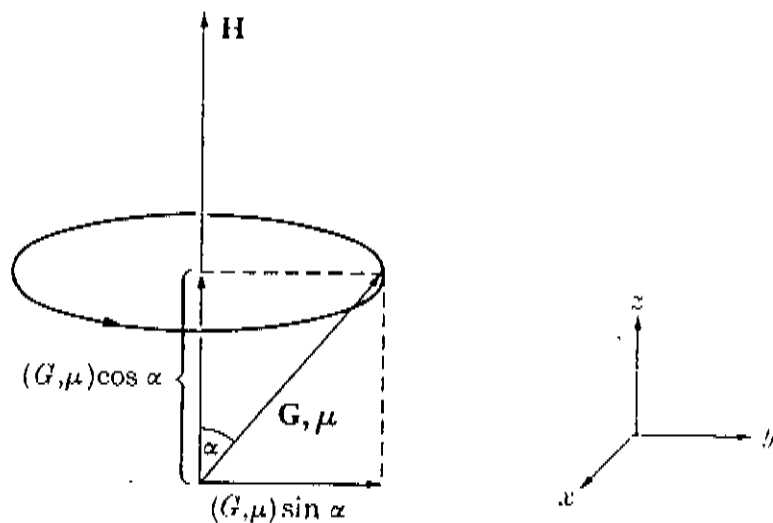


Fig.3.1- Representação esquemática do movimento do momento angular ao redor do campo externo aplicado.

que associada com a eq.(02) dá :

$$\left[\begin{array}{l} \frac{d\vec{G}}{dt} = \gamma \cdot \vec{G} \wedge \vec{H} \end{array} \right. \quad \text{ou} \quad (04)$$

$$\left[\begin{array}{l} \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \cdot \vec{\mu} \wedge \vec{H} \end{array} \right. \quad (05)$$

assumindo que o campo magnético $\vec{H}$ esteja alinhado com o eixo z de um sistema de coordenadas cartesianas, podemos escrever a solução deste problema como :

$$\left[\begin{array}{l} G_x = G \sin \alpha \cos (\omega_L t + \varepsilon) \\ G_y = G \sin \alpha \sin (\omega_L t + \varepsilon) \\ G_z = G \cos \alpha \end{array} \right. \quad (06)$$

com equações análogas para $\vec{\mu}$. O movimento dos vetores $\vec{G}$ e $\vec{\mu}$ consiste de uma "precessão" uniforme ao redor de $\vec{H}$ com velocidade angular :

$$\vec{\omega}_L = - \gamma \cdot \vec{H} \quad (07)$$

onde o sinal negativo significa que a precessão é na direção de um parafuso de "mão esquerda" avançando ao longo de $\vec{H}$ se γ é positivo, e vice-versa. O comportamento de $\vec{G}$ e $\vec{\mu}$ ao longo de $\vec{H}$ permanece fixo em intensidade, de forma que a energia do dipolo no campo $\vec{H}$ (a "energia Zeeman") :

$$W = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (08)$$

seja uma constante de movimento.

Quando um átomo ou ion livre tem um momento angular resultante no seu sistema eletrônico, ele possuirá um momento de dipolo magnético permanente. A razão giromagnética será então :

$$\gamma = - g \cdot \left(\frac{e}{2mc} \right) \quad (09)$$

onde o sinal negativo ocorre por causa da carga negativa do elétron; e e m são a carga e a massa do elétron (ambos tomados como números positivos). A quantidade g é um número puro da ordem da unidade, cujo valor depende das contribuições relativas da órbita e do

spin ao momento angular total. Se apenas o momento orbital está presente podemos escrever,

$$\vec{G} = \hbar \cdot \vec{L} \quad p/g = g_L \quad (10)$$

onde $\vec{L}$ é o número quântico do momento orbital total, e o valor de g_L é a unidade, a não ser por pequenas correções devidas a efeitos diamagnéticos e relativísticos; estes são usualmente menores do que 10^{-4} e podemos negligenciá-los como estando fora da maioria dos experimentos de estado sólido, que nos interessam. Se apenas o momento de spin está presente, escrevemos simplesmente :

$$\vec{G} = \hbar \cdot \vec{S} \quad p/g = g_S \quad (11)$$

onde $\vec{S}$ é o número quântico do momento de spin total. Fora as correções diamagnéticas e relativísticas que são da mesma ordem do caso orbital, nós temos a correção eletrodinâmica quântica :

$$g_S = 2 \cdot \left(1 + \alpha / 2\pi - \dots \right) \quad (12)$$

onde α é a constante de estrutura fina. Para muitos experimentos (mas nem todos) é suficiente tomar $g_S = 2$.

Quando tanto o momento de spin quanto o momento orbital estão presentes, o valor de g depende da natureza do acoplamento entre eles. No acoplamento L-S o momento angular resultante é associado com um

número quântico J , onde $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, e o valor apropriado de g é :

$$g_J = \frac{J(J+1)(g_L + g_S) + \{ L(L+1) - S(S+1) \} (g_L - g_S)}{2 J (J+1)} \quad (13)$$

que se reduz à fórmula de Landé usual :

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{L(L+1) - S(S+1)}{2 J (J+1)} \quad (14)$$

se colocamos $g_L = 1$ e $g_S = 2$ exatamente. O momento de dipolo magnético resultante é :

$$\vec{\mu}_J = - g_J \beta \vec{J} \quad (15)$$

onde $\beta = \left(\frac{e \hbar}{2mc} \right)$ é o magneton de Bohr (um número positivo)

A equação (14) é válida quando podemos negligenciar quaisquer interações que iriam misturar ("admix") estados de diferentes J ; isto significa que a energia associada com tais interações (tais como a interação Zeeman com um campo externo) são pequenas se comparadas com as diferenças de energia entre níveis de diferentes J . Estas diferenças de energia são predominantemente devidas ao acoplamento spin-órbita, que em sua forma mais simples pode ser representado por um termo :

$$\mathcal{H}_{so} = \lambda \cdot (\vec{L} \cdot \vec{S}) \quad (16)$$

A energia de um nível J é dada então pela fórmula de Landé,

$$W_J = \frac{1}{2} \lambda \{ J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \} \quad (17)$$

de forma que a separação entre níveis sucessivos é :

$$W_J - W_{J-1} = \lambda.J \quad (18)$$

um resultado conhecido como a regra de intervalo de Landé. Para os íons do grupo de transição, λ é da ordem de 10^2 a 10^3 cm^{-1} , de forma que em temperaturas bem abaixo da temperatura ambiente (para as quais kT é 200 cm^{-1}) apenas o nível mais baixo é ocupado.

Ao colocarmos um sistema de coordenadas girante, sendo o eixo de rotação ao longo do campo $\vec{H}$, com velocidade angular $\vec{\omega}$ relativa ao sistema estacionário no laboratório, obteremos a taxa de variação de uma quantidade vetorial $\vec{G}$ no sistema de laboratório (que se chamará $\frac{D\vec{G}}{Dt}$) através da equação:

$$\frac{d\vec{G}}{dt} = \frac{D\vec{G}}{Dt} + \vec{\omega} \wedge \vec{G} \quad (19)$$

Isto pode ser combinado com a equação de movimento e dar:

$$\begin{aligned} \frac{D\vec{G}}{Dt} &= \frac{d\vec{G}}{dt} - \vec{\omega} \wedge \vec{G} \\ &= \gamma \vec{G} \wedge \vec{H} + \vec{G} \wedge \vec{\omega} \end{aligned}$$

$$= \gamma \vec{G} \wedge (\vec{H} + \vec{\omega}/\gamma) \quad (20)$$

Portanto o movimento relativo ao sistema girante será novamente uma precessão, mas com uma velocidade angular :

$$\begin{aligned} \vec{\omega}' &= -\gamma \vec{H}' \\ &= -\gamma (\vec{H} + \vec{\omega}/\gamma) \\ &= \vec{\omega}_L - \vec{\omega} \end{aligned} \quad (21)$$

como seria esperado, a velocidade de precessão aparente é igual a diferença entre $\vec{\omega}_L$, a velocidade angular observada no sistema estacionário, e $\vec{\omega}$, a velocidade do sistema de coordenadas girante relativa a do fixo. Isto é equivalente a dizer que no sistema girante existe um campo magnético efetivo paralelo ao eixo z,

$$\vec{H}' = \vec{H} + \vec{\omega}/\gamma = \vec{H} - \vec{H}^* \quad (22)$$

onde $\vec{H}^* = -\vec{\omega}/\gamma$. Claramente se escolhermos $\vec{\omega}$ igual a $\vec{\omega}_L$, a precessão se anula e ambos $\vec{G}$ e $\vec{\mu}$ estarão em repouso no sistema girante, correspondendo a que o campo efetivo $\vec{H}'$ seja zero.

Este resultado nos possibilita deduzir simplesmente o movimento de um átomo sob a ação combinada de um campo magnético fixo $\vec{H}$, que supomos estar ao longo do eixo z de um sistema coordenado cartesiano, e um campo $\vec{H}_1$ girando com velocidade angular $\vec{\omega}$ ao redor do eixo z.

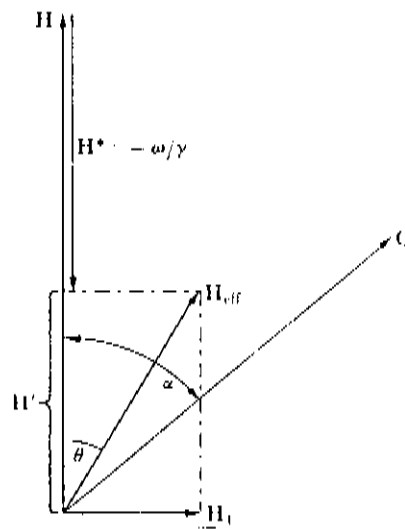


FIG. 3.2- Representação esquemática dos campos magnéticos definidos, e do momento angular $\vec{G}$.

É claro que ao mudarmos para um sistema coordenado que também gira ao redor do eixo z com velocidade angular $\vec{\omega}$, então o campo $\vec{H}_1$ será representado neste sistema por um vetor constante normal ao eixo-z como na figura acima. Ao mesmo tempo o campo constante $\vec{H}$ deve ser substituído por um campo efetivo $\vec{H}' = \vec{H} - \vec{H}^*$, onde $\vec{H}^* = -\vec{\omega}/\gamma$. O acoplamento agindo no momento magnético, referente ao sistema girante, é agora :

$$\frac{D\vec{G}}{Dt} = \gamma \vec{G} \wedge (\vec{H}' + \vec{H}_1) = \gamma \vec{G} \wedge \vec{H}_{\text{eff}} \quad (23)$$

onde $\vec{H}_{\text{eff}}$ é a resultante de $\vec{H}'$ e $\vec{H}_1$, adicionados vetorialmente como mostrado na figura acima. Esta equação de movimento é novamente a mesma que a equação de movimento original (02). Em consequência disto, $\vec{G}$ e $\vec{\mu}$ referentes ao sistema girante, vão se submeter a uma precessão ao redor de $\vec{H}_{\text{eff}}$ com velocidade angular $-\gamma \vec{H}_{\text{eff}}$.

Consideremos primeiro o caso particular onde $\vec{\omega} = \vec{\omega}_L$, de forma que $\vec{H}' = 0$ e $\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H}_1$, e suponhamos que o campo girante $\vec{H}_1$ é ligado repentinamente no tempo $t=0$, quando o momento magnético $\vec{\mu}$ está alinhado ao longo de $\vec{H}$. O movimento do momento magnético é então uma precessão ao redor de $\vec{H}_1$ com velocidade angular $-\gamma\vec{H}_1$, e a cada meio ciclo deste movimento ele muda de paralelo a $\vec{H}$ para anti-paralelo e de volta novamente. No sistema girante esta rotação ocorre no plano normal a $\vec{H}_1$. Em geral $H_1 \ll H$, de forma que a precessão ao redor de $\vec{H}_1$ ocorre numa velocidade muito mais lenta do que aquela na qual $\vec{H}_1$ gira no sistema de laboratório. Portanto, no último sistema, o movimento de $\vec{G}$ e $\vec{\mu}$ consiste de uma rápida rotação ao redor de $\vec{H}$ num ângulo α para $\vec{H}$ que varia lentamente de 0 a Π e de volta novamente.

Quando a frequência de rotação de $\vec{H}_1$ não é igual a frequência de precessão natural $\vec{\omega}_L$, o momento magnético $\vec{\mu}$ precessiona (no sistema de coordenadas girantes) ao redor do campo $\vec{H}_{\text{eff}}$. Este campo faz um ângulo θ com $\vec{H}$, onde:

$$\tan \theta = \frac{H_1}{H'} = \frac{H_1}{(H-H^*)} = \frac{H_1}{(H + \omega/\gamma)} \quad (24)$$

e de considerações geométricas simples o valor do ângulo α no tempo t (supondo $\alpha = 0$ em $t = 0$) será:

$$\begin{aligned} \cos \alpha &= \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cdot \cos(\gamma H_{\text{eff}} t) \\ &= 1 - 2\sin^2 \theta \sin^2(1/2 \cdot \gamma \cdot H_{\text{eff}} \cdot t) \end{aligned} \quad (25)$$

onde,

$$\gamma \cdot H_{\text{eff}} = \{ (\omega - \omega_L)^2 + \gamma^2 H_1^2 \}^{1/2}$$

O maior valor alcançado por α é claramente 2θ , se $H_1 \ll H$ (como normalmente é o caso) este valor é grande apenas quando estamos correspondentemente próximos ao preenchimento da condição $\omega = \omega_L$. Isto é claramente um efeito de ressonância, e a possibilidade de estar apto a mudar apreciavelmente a orientação do momento magnético $\vec{\mu}$ com respeito ao campo fixo $\vec{H}$ pela aplicação de um pequeno campo girante $\vec{H}_1$ constitui o fenômeno da "ressonância magnética". Quando $\omega = \omega_L$, o momento magnético $\vec{\mu}$, suposto inicialmente paralelo a $\vec{H}$, pode ser completamente revertido pela aplicação de um campo girante $\vec{H}_1$; no caso ideal isto vai ocorrer não importando o quão pequeno seja o valor de $\vec{H}_1$, apesar de que a velocidade da mudança é obviamente proporcional a H_1 .

Tal mudança na orientação do momento magnético com respeito a $\vec{H}$ (isto é, uma mudança no valor de α) leva à possibilidade de detecção da ressonância magnética de uma ou mais maneiras. No método do feixe molecular de Rabi para partículas a reorientação é detectada pela mudança no caminho da molécula num campo não homogêneo. Para a matéria num sistema agregado, a ressonância magnética é usualmente detectada por um método eletromagnético. Num método de transição, deve-se suprir ou tomar energia do sistema de dipolos de modo a respectivamente aumentar e diminuir o valor médio do ângulo α . Isto representa uma troca de energia armazenada com a fonte da radiação eletromagnética. Num método de estado fixo, deve-se suprir potência de forma a manter o

Ângulo α num valor maior que o valor de equilíbrio térmico. Esta potência pode ser detetável ou através da dissipação extra que ela representa no sistema eletromagnético, ou através de seu aparecimento como calor resultante numa elevação de temperatura no estado agregado da matéria. Um método de indução magnética também foi usado (por Bagguley, 1955), no qual o sinal é induzido pelo momento magnético oscilatório do sistema, surgindo da precessão forçada ao redor de $\vec{H}$, onde este momento oscilatório aumenta como α aumenta em direção a $\pi/2$. Nos métodos de spin-echo, o sinal observado é novamente induzido ou por uma precessão livre ou forçado pelo momento magnético.

Reverendo então o fenômeno acima descritos, numa análise quântica simples, de forma a definir os parâmetros e termos utilizados neste trabalho, temos que quando um átomo sem interação hiperfina nuclear é colocado num campo magnético fixo $\vec{H}$ (o qual nós tomamos como paralelo ao eixo z), a interação com seu momento de dipolo é descrita pelo Hamiltoniano :

$$\mathcal{H} = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\gamma \cdot \hbar \cdot (\vec{J} \cdot \vec{H}) = -\gamma \cdot \hbar \cdot H \cdot J_z \quad (26)$$

Esta equação é válida também para o caso onde $\vec{J}$ se reduz simplesmente a $\vec{L}$ ou $\vec{S}$, e também se nós repusermos $\vec{J}$ por $\vec{I}$, já que o valor apropriado de $\vec{I}$ é inserido em cada caso.

Aqui vamos considerar $\vec{J}$ como representando um momento angular, ou eletrônico ou nuclear, para um átomo sem interação hiperfina.

O único elemento de matriz de J_z é :

$$\langle M | J_z | M \rangle = M ,$$

onde M é o número quântico magnético apropriado para J . Portanto a energia num estado estacionário é :

$$W = - \gamma \cdot \hbar \cdot H \langle M | J_z | M \rangle = -\gamma \cdot \hbar \cdot H \cdot M \quad (27)$$

como dado pela teoria clássica.

Agora, se um campo magnético oscilatório é aplicado no plano normal a $\vec{H}$, com componentes H_x , H_y , existirá uma perturbação adicional descrita pelo Hamiltoniano :

$$\mathcal{H}' = - (H_x \mu_x + H_y \mu_y)$$

Se o campo oscilatório consiste de um campo girante com componentes

$$\begin{cases} H_x = H_1 \cos \omega t \\ H_y = H_1 \sin \omega t \end{cases}$$

podemos escrevê-lo como:

$$\mathcal{H}' = - 1/2 \cdot H_1 \cdot \{ \mu_+ \exp (-i\vec{\omega}t) + \mu_- \exp (i\vec{\omega}t) \} \quad (28)$$

onde $\mu_+ = \mu_x + i\mu_y$ e $\mu_- = \mu_x - i\mu_y$

Como a perturbação é oscilatória, se usa a teoria de perturbação dependente do tempo para avaliar seu efeito.

Se a função de onda total é escrita como uma soma sobre todos os estados $|u_n\rangle$:

$$\psi = \sum a_n |u_n\rangle \cdot \exp(-iW_n t / \hbar) \quad (29)$$

onde a_n é a amplitude e W_n a energia do n-ésimo estado, então os coeficientes obedecem a relação:

$$\frac{da_k}{dt} = (i\hbar)^{-1} \sum_n \mathcal{H}_{kn} \cdot a_n \cdot \exp\{i(W_k - W_n) \cdot t / \hbar\} \quad (30)$$

onde $\mathcal{H}_{kn}$ é o elemento de matriz da perturbação entre os estados k e n ,

$$\mathcal{H}_{kn} = \langle u_k | \mathcal{H}' | u_n \rangle$$

No nosso caso os únicos elementos de matriz que surgem são aqueles entre os estados M e $M \pm 1$, que são:

$$\begin{cases} \langle M+1 | \mu_+ | M \rangle = \langle M+1 | \Psi \cdot \hbar \cdot J_+ | M \rangle = \Psi \cdot \hbar \{ J(J+1) - M(M+1) \}^{1/2} \\ \langle M-1 | \mu_- | M \rangle = \langle M-1 | \Psi \cdot \hbar \cdot J_- | M \rangle = \Psi \cdot \hbar \{ J(J+1) - M(M-1) \}^{1/2} \end{cases} \quad (31)$$

que levam à regra de seleção $M \leftrightarrow M \pm 1$ ou $\Delta M = \pm 1$.

Se supusermos que o sistema está inicialmente no estado $J_z = M$, de

forma que todos os coeficientes a_n são inicialmente zero exceto a_M , que é a unidade, então desde que

$$(W_{n\pm 1} - W_n) / \hbar = \mp \psi.H ,$$

para pequenos valores de perturbação nós temos aproximadamente,

$$\frac{da_{n\pm 1}}{dt} = \frac{1}{2} i.\psi.H_1 \langle M \pm 1 | J_{\pm} | M \rangle \exp \left[i. \{ (W_{n\pm 1} - W_n) \mp \hbar \omega \}.t / \hbar \right] =$$

$$\frac{da_{n\pm 1}}{dt} = \frac{1}{2} i.\psi.H_1 \langle M \pm 1 | J_{\pm} | M \rangle \exp \{ \mp i.(\psi.H + \omega).t \} \quad (32)$$

Isto é facilmente integrado, e leva a probabilidade $(aa^*)_{M\pm 1}$ de encontrar o sistema nos estados $M\pm 1$ depois de um tempo t .

$$(aa^*)_{M\pm 1} = (\psi.H_1)^2 \langle M \pm 1 | J_{\pm} | M \rangle^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} (\psi.H + \omega).t}{(\psi.H + \omega)}$$

$$= (\psi.H_1)^2 \langle M \pm 1 | J_{\pm} | M \rangle^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} (\omega - \omega_L).t}{(\omega - \omega_L)}$$

(33a)

A probabilidade de transição por unidade de tempo ω é dada pela derivada de tempo $\frac{d(aa^*)}{dt}$ integrada sobre uma função de distribuição de frequência de Larmor.

$$w = (\psi \cdot H_1)^2 < M \pm 1 | J_{\pm} | M >^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin(w - w_L)}{2(w - w_L)} f(w_L) dw_L$$

$$= (\pi/2) \cdot (\psi \cdot H_1)^2 < M \pm 1 | J_{\pm} | M >^2 \cdot f(w), \quad (33b)$$

onde se supõe que $f(w_L)$ tem um espectro grande, mas a única contribuição significativa a integral vem da região onde $w_L \cong w$. A quantidade $f(w)$, conhecida como "função de forma", é normalizada pela condição $\int_0^{\infty} f(w) dw = 1$, e descreve a distribuição de níveis de energia entre os quais a transição está acontecendo. Para o caso de $J = 1/2$, Rabi (1937) mostrou que uma solução exata é :

$$(aa^*) = \frac{(\psi \cdot H_1)^2}{(\psi \cdot H + w)^2 + (\psi \cdot H)^2} \sin^2 \left[\frac{1}{2} \{ (\psi \cdot H + w)^2 + (\psi \cdot H)^2 t \} \right] \quad (34)$$

para a probabilidade de encontrar o sistema no estado $M = -1/2$ no tempo t se ele estava no estado $M = \pm 1/2$ em $t=0$. Desde que para $J = 1/2$ os elementos de matriz de $J_{\pm}$ são apenas unitários, a eq.(34) é similar a eq.(46) a não ser por um termo adicional $(\psi \cdot H_1)^2$ adicionado a $(\psi \cdot H + w)^2$.

É claro por estas equações que a probabilidade de uma transição só é grande se $(\psi \cdot H + w)$ for próximo a zero. Isto corresponde à condição de ressonância deduzida das equações clássicas, mas é possível uma correlação muito mais detalhada entre as aproximações clássicas e quanto-mecânicas.

Como mostraram Rabi, Ramsey e Schwinger (1954), a equação clássica de movimento também é válida na mecânica quântica :

$$\frac{d\vec{G}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{H} = \psi . \vec{G} \wedge \vec{H} \quad (35)$$

A taxa de variação de uma quantidade como $\vec{G}$ é dada por:

$$-i . \hbar . \left[\frac{d\vec{G}}{dt} \right] = \mathcal{H}\vec{G} - \vec{G}\mathcal{H} \quad (36)$$

onde $\mathcal{H}$ é o Hamiltoniano que para o nosso sistema é:

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} . \vec{H} = -\psi . \vec{G} . \vec{H}$$

portanto:

$$-i . \hbar . \left[\frac{d\vec{G}}{dt} \right] = - \psi \{ (\vec{G} . \vec{H}) . \vec{G} - \vec{G} . (\vec{G} . \vec{H}) \} \quad (37)$$

que não se anula porque os componentes de $\vec{G}$ não comutam um com o outro, apesar de comutarem com $\vec{H}$. A chave no lado direito tem a componente x :

$$\begin{aligned} & G_z H_x G_x - G_x G_z H_z + G_y H_y G_x - G_x G_y H_y = \\ &= (G_z G_x - G_x G_z) H_z - (G_x G_y - G_y G_z) H_y = \\ &= i\hbar (G_y H_z - G_z H_y) \end{aligned} \quad (38)$$

pelas relações de comutação para os componentes de $\vec{G}$. A última expressão é exatamente $i\hbar (\vec{G} \wedge \vec{H})_x$ de forma que obtemos de novo a eq.(02).:

$$\frac{d\vec{G}}{dt} = \psi.(\vec{G} \wedge \vec{H}) \quad (39)$$

Objetivando compreender a anisotropia dos ions paramagnéticos no fenômeno da ressonância, vamos tomar o caso de um ion com fator-g anisotrópico, porém sem "splitting" inicial dos níveis eletrônicos e sem qualquer estrutura hiperfina. Podemos então utilizar um Hamiltoniano contendo só o termo de Zeeman. Analisando o termo eletrônico de Zeeman do Hamiltoniano, onde:

$$\beta. \vec{H}. \overleftrightarrow{g}. \vec{S} = \beta. \left[g_{xx} H_x S_x + g_{yy} H_y S_y + g_{zz} H_z S_z + g_{xy} H_x S_y + \right. \\ \left. + g_{yx} H_y S_x + g_{yz} H_y S_z + g_{zy} H_z S_y + \right. \\ \left. + g_{zx} H_z S_x + g_{xz} H_x S_z \right] \quad (40)$$

temos o tensor :

$$\overleftrightarrow{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix}$$

Se escolhermos um sistema onde os eixos (x,y,z) são os eixos principais, este se reduz a:

$$\beta \cdot \vec{H} \cdot \overleftrightarrow{g} \cdot \vec{S} = \beta \cdot (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) \quad (41)$$

onde temos :

$$\overleftrightarrow{g} = \begin{bmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{bmatrix}$$

onde g_x é a abreviação de g_{xx} , g_y é a de g_{yy} , etc.

Se o campo $\vec{H}$ está numa direção que tenha cossenos diretores (l,m,n) com respeito aos eixos principais (x,y,z) do tensor- g , o Hamiltoniano fica:

$$\mathcal{H} = \beta \cdot H (l \cdot g_x S_x + m \cdot g_y S_y + n \cdot g_z S_z) \quad (42)$$

Se tivéssemos um g isotrópico poderíamos mudar para um novo conjunto de eixos (x_e, y_e, z_e) , onde z_e é paralelo ao campo $\vec{H}$, e o Hamiltoniano se reduziria a :

$$\mathcal{H} = g \cdot \beta \cdot H (l S_x + m S_y + n S_z) = g \cdot \beta \cdot H \cdot S_z^{\uparrow} \quad (43)$$

Desta forma os níveis seriam então claramente um conjunto de $(2S+1)$ níveis igualmente espaçados em energia por $g\beta H$, e as transições permitidas seriam aquelas em que a componente S_z muda de uma unidade de forma que requeira um quantum :

$$h\nu = g\beta H \quad (44)$$

Relacionando com a situação onde anisotropia está presente, não podemos eliminar os termos fora da diagonal na matriz de energia pela mudança do conjunto de eixos onde z_0 é paralelo a H . No entanto o Hamiltoniano pode ser escrito na forma:

$$\mathcal{H} = g\beta H \cdot (l'S_x + m'S_y + n'S_z) \quad (45)$$

onde $gl' = g_x l$, etc.

e fazendo a "normalização", onde $(l'^2 + m'^2 + n'^2) = 1$, o Hamiltoniano se iguala àquele para um íon com um fator de espalhamento espectroscópico ("splitting") g num campo $\vec{H}$ com cossenos diretores (l', m', n') . Portanto temos, da mesma maneira, $(2S + 1)$ níveis e a condição de ressonância será :

$$h\nu = g\beta H \quad \text{onde} \quad g^2 = l'^2 g_x^2 + m'^2 g_y^2 + n'^2 g_z^2 \quad (46)$$

Esta simplificação é obtida pela diagonalização da matriz-energia através da mudança para um novo conjunto de eixos- z_0 com cossenos

diretores (l', m', n') com respeito aos eixos principais do tensor g.

Já para a análise da probabilidade de transição para um ion com g anisotrópico temos uma dificuldade bem maior do que para o caso isotrópico. Neste último, é possível escolher o eixo-z como o campo magnético fixo H e então podemos ter uma análise simplificada que nos forneça a estimativa da intensidade e largura de linha, através de uma análise utilizando equações macroscópicas com uma excelente concordância.

Apresentamos então a fórmula desenvolvida por Bloembergen, Purcell e Pound (1948) para intensidade e largura de linha no caso nuclear com uma pequena extensão :

$$w_{ij} = \frac{\pi H_1^2}{2 \hbar^2} |\mu_{ij}|^2 f(w) \quad (47)$$

onde o w_{ij} é o número de transições por segundo entre os níveis de energia W_i e W_j que são induzidas por um campo oscilatório de amplitude H_1 e frequência angular w .

Este campo oscilante induz transições entre os estados i e j com probabilidade igual em ambas as direções, e em cada transição a mudança de energia é $\hbar w$. Existirá, em geral, uma absorção de energia desde que o estado de menor energia normalmente tem a maior população, e o número total de transições em ambas as direções é proporcional à população do estado inicial. A absorção de rede da energia por segundo (supondo nenhuma quebra do equilíbrio térmico) é:

$$\frac{dW}{dt} = w_{ij} \cdot (\hbar\omega) \cdot (N_i - N_j)$$

$$= N_i \cdot w_{ij} \cdot (\hbar\omega) \cdot \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{\hbar\omega}{kT} \right) \right\} \quad (48)$$

onde N_i e N_j são as populações dos estados mais baixos e mais altos respectivamente.

Da eq.(32), temos que :

$$\frac{dW}{dt} = \frac{N_i \Pi \omega H_1^2}{2\hbar} \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{\hbar\omega}{kT} \right) \right\} |\mu_{ij}|^2 f(\omega) \quad (49)$$

Para um duplete simples de estado fundamental, o número total de íons é:

$$N = N_i + N_j = N_i \cdot \left\{ 1 + \exp \left(- \frac{\hbar\omega}{kT} \right) \right\}$$

e :

$$\frac{dW}{dt} = n \cdot \tan \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \frac{\Pi \omega^2 H_1^2}{2kT} |\mu_{ij}|^2 f(\omega) \quad (50)$$

Em muitos experimentos :

$$\left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right) \ll 1$$

que só se igualaria a unidade para uma radiação de n° de onda equivalente a 1 cm^{-1} numa temperatura de $1,43^\circ\text{K}$, de forma que assumindo,

$$\left\{ 1 - \exp \left(- \frac{\hbar\omega}{kT} \right) \right\} \cong \frac{\hbar\omega}{kT}$$

temos que a potência absorvida seria:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{N_i \pi \omega^2 H_1^2}{2kT} \cdot |\mu_{ij}|^2 f(\omega) \quad (51)$$

A ressonância magnética é observável apenas numa substância que contenha um número suficiente de dipolos magnéticos permanentes; se estes são eletrônicos então a ressonância pode ser detetável até com 10^{11} dipolos, e em casos especiais menos ainda.

Numa radiação polarizada circularmente, o sistema de spin está absorvendo energia do campo magnético numa taxa:

$$\frac{dW}{dt} = \left\{ H_x \frac{dM_x}{dt} + H_y \frac{dM_y}{dt} \right\} = \omega \cdot \chi'' \cdot H_1^2 \quad (52)$$

e esta absorção de potência levanta a temperatura do sistema de spin ao ponto em que $\left(\frac{dW}{dt} \right)$ se iguala a taxa em que a energia é transferida da rede de spin para a rede cristalina. Combinando a eq. (50) com a (52) temos a parte imaginária da susceptibilidade,

$$\chi''_{ij} = \frac{N_i \pi \omega |\mu_{ij}|^2 f(\omega)}{2kT} \quad (53)$$

Esta fórmula é geral e pode ser comparada com a que é deduzida das equações macroscópicas numa base clássica para o caso de um campo magnético rotativo.

Para fazer esta comparação nós supusemos que todos os estados têm a mesma energia no campo magnético zero, de forma que utilizamos um sistema com momento angular J e função de partição :

$$z = \sum \exp \left(-\frac{W_j}{kT} \right)$$

que pode ser aproximada por:

$$z = 2J + 1, \quad e \quad N_i = N / (2J + 1),$$

onde N é o número total de spins.

Para um campo girante os elementos de matriz μ_{ij} são $(\gamma\hbar)$ vezes $|J_{\pm}|$ entre os estados $M \pm 1$ e M, e portanto temos para a transição $M \leftrightarrow M - 1$,

$$\chi''_{M,M-1} = \frac{N \cdot \pi \cdot \omega \cdot \gamma^2 \hbar^2 \{ J(J+1) - M(M-1) \}}{2 (2J + 1) \cdot kT} f(\omega) \quad (54)$$

As equações macroscópicas são aplicáveis a uma substância onde todas as transições ocorrem na mesma frequência, desde que os níveis de energia sejam separados por quantidades iguais a $\gamma\hbar H$.

Portanto a eq.(54) pode ser somada por todas as transições usando a relação :

$$\sum_{-J+1}^J \{ \{ J (J+1) - M (M-1) \} \} = \frac{2}{3} J (J+1) (2J+1) \quad (55)$$

No caso de um campo linearmente polarizado temos que se o campo magnético é de amplitude H_1 e é polarizado linearmente ao longo de uma direção cujos cossenos são (l_1, m_1, n_1) com respeito aos eixos Cartesianos x, y, z , a interação com o momento de dipolo magnético pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= - (l_1 \mu_x + m_1 \mu_y + n_1 \mu_z) . H_1 . \cos \omega t \\ &= - \frac{1}{2} (l_1 \mu_x + m_1 \mu_y + n_1 \mu_z) . H_1 . \{ \exp (i \omega t) + \exp (- i \omega t) \} \quad (56) \end{aligned}$$

Portanto μ_{ij} é o elemento de matriz do momento de dipolo

$$\mu_{ij} = \langle u_j | (l_1 \mu_x + m_1 \mu_y + n_1 \mu_z) | u_i \rangle$$

entre os estados i e j .

A potência absorvida $\left(\frac{dW}{dt} \right)$ é dada pela equação:

$$\left(\frac{dW}{dt}\right) = \frac{N_i \cdot \Pi \cdot \omega \cdot H_1^2}{2\hbar} \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{kT}\right) \right\} \quad (57)$$

Como antes, devemos supor que o campo magnético fixo é direcionado ao longo do eixo z, de forma que as probabilidades de transição envolvam apenas os elementos de matriz de μ_+ , μ_- .

O operador de momento de dipolo para o campo oscilatório linear pode ser escrito como :

$$\frac{1}{2} (l_1 - im_1) \cdot \mu_+ + \frac{1}{2} (l_1 + im_1) \cdot \mu_- + n_1 \mu_z$$

e o quadrado do elemento de matriz para a transição $M \leftrightarrow M - 1$ é:

$$|\mu_{ij}|^2 = \frac{1}{4} (l_1^2 + m_1^2) \cdot \langle M-1 | \mu_- | M \rangle^2 \quad (58)$$

é óbvio que isto terá seu valor máximo se $l_1^2 + m_1^2 = 1$, isto é, se o campo oscilatório estiver no plano xy, normal a direção do campo fixo.

Se esta condição é satisfeita, e escolhemos a direção do eixo-z de forma que ela coincida com a de H_1 , o Hamiltoniano oscilatório se reduz a :

$$|\mu_{ij}|^2 = -\frac{1}{4} \gamma \cdot H_1 \cdot (J_+ + J_-) \left\{ \exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t) \right\} \quad (59)$$

No caso de g isotrópico é possível escolher o eixo-z como aquele de campo magnético fixo $\vec{H}$, e a análise anterior pode ser aplicada, se

substituímos ϕh por $-g\beta$. Então as componentes do operador na eq.(56) tais como $l_1 \mu_x$ são substituídas por $l_1 g \beta S_x$, e para a transição $M \leftrightarrow M - 1$, temos :

$$|\mu_{M,M-1}|^2 = \frac{1}{4} (l_1^2 + m_1^2) \cdot g^2 \cdot \beta^2 \cdot \langle M-1 | S_- | M \rangle^2$$

$$= \frac{1}{4} \cdot g_1^2 \cdot \beta^2 \cdot \langle M-1 | S_- | M \rangle^2 \quad \text{onde } (l_1^2 + m_1^2) \cdot g^2 = g_1^2 \quad (60)$$

O valor de g_1 é claramente um máximo se $\vec{H}_1$ é normal a $\vec{H}$, quando $(l_1^2 + m_1^2) = 1$ e $g_1 = g$.

Para analisar a posição quando a anisotropia está presente, nós supomos que temos um campo oscilatório linearmente polarizado $H_1 \cos \omega t$, que está numa direção com cossenos (l, m, n) com respeito aos eixos principais do tensor-g. O "Hamiltoniano Oscilatório" é então:

$$\mathcal{H}_1 = \beta \cdot (l_1 g_x S_x + m_1 g_y S_y + n_1 g_z S_z) \cdot H_1 \cdot \cos \omega t \quad (61)$$

Isto deve ser referido ao sistema de eixos (x_e, y_e, z_e) no qual o Hamiltoniano é diagonal. Podemos escrever o resultado formalmente como:

$$\mathcal{H}_1 = \beta \cdot H_1 \cdot (g_{1x} S'_x + g_{1y} S'_y + g_{1z} S'_z) \cdot \cos \omega t \quad (62)$$

$$= \beta \cdot H_1 \cdot \left(\frac{1}{2} (g_{1x} - i g_{1y}) S'_+ + \frac{1}{2} (g_{1x} + i g_{1y}) S'_- + g_{1z} S'_z \right) \cdot \cos \omega t \quad (63)$$

O quadrado do elemento de matriz para a transição $M \leftrightarrow M - 1$ é :

$$|\mu_{M,M-1}|^2 = \frac{1}{4} \cdot g_1^2 \cdot \beta^2 \cdot \langle M-1 | S'_- | M \rangle^2 \quad (64)$$

onde, depois de alguma redução, pode ser mostrado que se obtém um valor de g_1 análogo ao dado acima (eq.60) dado por:

$$g_1^2 = (g_{1x})^2 + (g_{1y})^2$$

$$g_1^2 = (l_1^2 + g_x^2 + m_1^2 g_y^2 + n_1^2 g_z^2) - g^{-2} (l_1 l g_x^2 + m_1 m g_y^2 + n_1 n g_z^2)^2 \quad (65)$$

onde g é dado pela equação (46). Uma forma alternativa disto é:

$$g_1^2 g^2 = g_x^2 g_y^2 \cdot (l_1 m - l m_1)^2 + g_y^2 g_z^2 \cdot (m_1 n - m n_1)^2 + g_z^2 g_x^2 \cdot (n_1 l - n l_1)^2 \quad (66)$$

Para encontrar a direção ótima de $\vec{H}_1$ destas equações nós observamos que, da eq.(66), g_1 se anula se $l_1 = l$, $m_1 = m$, $n_1 = n$, isto é : se $\vec{H}_1 // \vec{H}$.

Isto também vem do fato de que (62) se transformaria como (45) em um único termo contendo apenas S'_z .

Portanto concluímos que $\vec{H}_1$ deveria ser normal a $\vec{H}$ para ter o máximo efeito, desde que qualquer componente paralelo a $\vec{H}$ deveria ser não efetivo. (Isto não significa em geral que o coeficiente de $H_1 S'_z$ seja zero).

O valor de g_1 vai ainda depender da orientação de $\vec{H}_1$ no plano normal a $\vec{H}$, de forma que vai existir uma orientação de $\vec{H}_1$ que dá maior intensidade.

Este comportamento pode ser entendido mais claramente se considerarmos um caso especial:

Vamos supor que $\vec{H}$ esteja confinado ao plano $y=0$, e que está num ângulo θ com o eixo-z.

Manteremos a condição geral de que g_x, g_y, g_z são diferentes, mas se fizermos $g_x=g_y=g_z$ de forma que o eixo z seja um eixo de simetria, o tratamento irá se aplicar geralmente, desde que possamos sempre escolher nosso eixo-x de forma que $\vec{H}$ fique no eixo-zx.

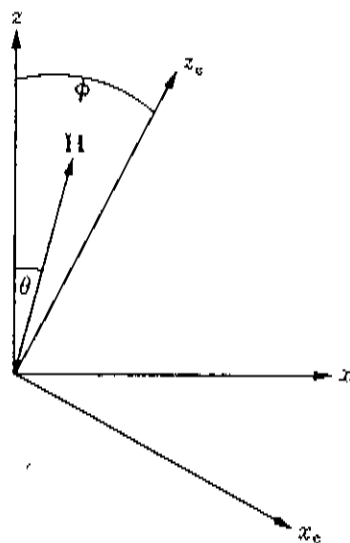


Fig.3.3- Esquema representativo do sistema de coordenadas (x_e, z_e) .

As equações relacionando os dois sistemas (onde as aspas indicam componentes no sistema (x', z')) são :

$$\left\{ \begin{array}{l} S_z = S'_z \cos \phi - S'_x \sin \phi = (g_z/g) \cdot S'_z \cos \theta + (g_x/g) \cdot S'_x \sin \theta \\ S_x = S'_x \cos \phi + S'_z \sin \phi = (g_z/g) \cdot S'_x \cos \theta + (g_x/g) \cdot S'_z \sin \theta \\ S_y = S'_y \end{array} \right. \quad (67)$$

Se mudarmos para um conjunto de eixos (x, y, z) rotacionados sobre o eixo-y por um ângulo ϕ (veja a fig.3.2), isto requer a transformação:

$$\left\{ \begin{array}{l} S_z = S'_z \cos \phi - S'_x \sin \phi \\ S_x = S'_z \sin \phi + S'_x \cos \phi \end{array} \right. \quad (68)$$

Então:

$$\mathcal{H} = \beta H \cdot (g_x S_x \sin \theta + g_z S_z \cos \theta)$$

$$\mathcal{H} = \left\{ \begin{array}{l} S'_x \cdot (g_x \sin \theta \cos \phi - g_z \cos \theta \sin \phi) + \\ + S'_z \cdot (g_x \sin \theta \sin \phi + g_z \cos \theta \cos \phi) \end{array} \right\} \quad (69)$$

e podemos então fazer o coeficiente de S'_x se anular pela escolha do ângulo ϕ tal que:

$$\tan \phi = \left[g_x / g_z \right] . \tan \theta \quad (70)$$

Se definirmos g pela equação:

$$g^2 = g_x^2 . \sin^2 \theta + g_z^2 . \cos^2 \theta \quad (71)$$

que é claramente um caso especial da eq.(46), então temos :

$$\begin{cases} \sin \phi = \left[g_x / g \right] \\ \cos \phi = \left[g_z / g \right] \end{cases} \quad (72)$$

e o Hamiltoniano se reduz a forma :

$$\mathcal{H} = g . \beta . H . S'_z \quad (73)$$

Supondo que H_1 é aplicado numa direção que faz um ângulo η com o eixo y , e que sua projeção no plano xz faz um ângulo θ_1 com o eixo z , as componentes de $\vec{H}_1$ são $H_x = H_1 \sin \eta . \sin \theta_1$, $H_y = H_1 \cos \eta$ e $H_z = H_1 \sin \eta . \cos \theta_1$. Na transformação para os eixos (x_e, y_e, z_e) , o Hamiltoniano oscilatório se torna:

$$\mathcal{H}_1 = \beta \cdot H_1 \cdot \cos(\omega t) \cdot \begin{cases} S'_x \cdot \left[g_x g_z / g \right] \cdot \sin \eta \cdot \sin(\theta_1 - \theta) + \\ + S'_y \cdot g_y \cos \eta + \\ + S'_z \cdot g^{-1} (g_x^2 \sin \theta \cdot \sin \theta_1 + g_z^2 \cdot \cos \theta \cdot \cos \theta_1) \sin \eta \end{cases} \quad (74)$$

Disto, o valor de g_1 é encontrado como:

$$g_1^2 = \left[g_x g_z / g \right]^2 \cdot \sin^2 \eta \cdot \sin^2(\theta_1 - \theta) + g_y^2 \cdot \cos^2 \eta \quad (75)$$

É claro desta equação que o melhor valor de θ_1 é $\theta \pm \pi/2$, isto é, o campo oscilante deveria estar no plano normal a $\vec{H}$.

O melhor valor de η é então ou 0 ou $\pi/2$, dependendo se $|g_y|$ é maior ou menor do que $\left| \left[g_x g_z / g \right] \right|$.

Com simetria axial ($g_x = g_y = g_{\perp}$, $g_z = g_{//}$), esta condição se reduz a fazer $\eta = 0$ se $|g_{\perp}| > |g_{//}|$ e $\eta = \pi/2$ se $|g_{\perp}| < |g_{//}|$, desde que g sempre fique entre $|g_{//}|$ e $|g_{\perp}|$.

Note que se $g_x = g_y = 0$ então $g_1 = 0$, correspondendo ao fato de que não existem transições permitidas.

Se um espectro de ressonância paramagnética é completamente isotrópico, pode ser examinado em um pó (sob cujo termo nós incluímos uma amostra policristalina) sem perda de resolução.

Para este propósito a simetria cúbica local no íon é uma condição necessária, mas não suficiente.

No pó, o espectro de qualquer íon que seja anisotrópico irá naturalmente se "espalhar", o que por consequência irá causar a perda de detalhe numa extensão considerável, e a informação disponível praticamente será perdida. A informação que pode ser aproveitada vem normalmente dos limites do espectro espalhado, já que estes normalmente pertencem a íons cuja orientação é tal que o campo magnético fica ao longo de um dos eixos principais das partes do tensor do Hamiltoniano de spin.

Pouca (ou quase nenhuma) análise se faz do espectro de pó de íons com menos do que simetria axial, e utilizaremos esta simetria neste trabalho.

O número de íons para que o campo magnético faça um ângulo entre θ e $\theta + d\theta$ com o eixo único é então proporcional a $\sin\theta d\theta$.

Desde que o espectro não é afetado por reversão do campo magnético podemos restringir o alcance dos ângulos entre 0 e $\pi/2$, em cujo caso o fator de proporcionalidade é 1.

Supondo que o espectro é observado numa frequência constante e campo magnético variável, necessitamos relacionar o ângulo θ com o campo magnético no qual a linha de espectro para um íon neste ângulo seria observada.

Para isto, consideremos a princípio, um íon com fator g anisotrópico de simetria axial, para o qual, $g^2 = g_{//}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$, e desta relação, temos:

$$\begin{aligned}
 g_{//}^2 \cdot \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \cdot (1 - \cos^2 \theta) &= g^2 \quad \rightarrow \\
 \rightarrow \cos^2 \theta \cdot (g_{//}^2 - g_{\perp}^2) + g_{\perp}^2 &= g^2 \quad \rightarrow \\
 \Rightarrow \cos^2 \theta &= \frac{g^2 - g_{\perp}^2}{g_{//}^2 - g_{\perp}^2} \quad \rightarrow \\
 \rightarrow \cos \theta &= \sqrt{\frac{g^2 - g_{\perp}^2}{g_{//}^2 - g_{\perp}^2}} \quad (75)
 \end{aligned}$$

considerando, $h\nu = g\beta H \Rightarrow g = h\nu/\beta H \Rightarrow g = kH^{-1} \Rightarrow g^2 = k^2 H^{-2}$ logo :

$$\cos \theta \propto \sqrt{\frac{H^{-2} - H_{\perp}^{-2}}{H_{//}^{-2} - H_{\perp}^{-2}}}$$

Diferenciando, temos :

$$\frac{d(\cos\theta)}{d\theta} \propto \frac{d}{dH} \left[\frac{H^{-2} - H_{\perp}^{-2}}{H_{//}^{-2} - H_{\perp}^{-2}} \right]^{1/2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \sin\theta \cdot d\theta \propto \frac{1}{2} \left[\frac{H^{-2} - H_{\perp}^{-2}}{H_{//}^{-2} - H_{\perp}^{-2}} \right]^{-1/2} \cdot \left[\frac{-2H^{-3} \cdot (H_{//}^{-2} - H_{\perp}^{-2}) - (H^{-2} - H_{\perp}^{-2}) \cdot (0)}{(H_{//}^{-2} - H_{\perp}^{-2})^2} \right] \cdot dH \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \sin\theta \cdot d\theta \propto \frac{1}{2} \left[\frac{H^{-2} - H_{\perp}^{-2}}{H_{//}^{-2} - H_{\perp}^{-2}} \right]^{-1/2} \cdot \frac{-2H^{-3} \cdot (H_{//}^{-2} - H_{\perp}^{-2})}{(H_{//}^{-2} - H_{\perp}^{-2})^2} \cdot dH \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \sin\theta \cdot d\theta \propto \frac{-H^{-3} \cdot (H^{-2} - H_{\perp}^{-2})^{-1/2}}{(H_{//}^{-2} - H_{\perp}^{-2})^{1/2}} \cdot dH$$

$$\Rightarrow \sin\theta \cdot d\theta \propto \frac{-H^{-3} \cdot dH}{\{(H_{//}^{-2} - H_{\perp}^{-2})(H^{-2} - H_{\perp}^{-2})\}^{1/2}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \sin\theta \cdot d\theta \propto \frac{dH}{H^3 \{ H_{//}^{-2} H^{-2} - H_{//}^{-2} H_{\perp}^{-2} - H_{\perp}^{-2} H^{-2} + H_{\perp}^{-4} \}^{1/2}} \Rightarrow$$

$$\begin{aligned}
\text{sen}\theta . d\theta &\propto \frac{dH}{H^3 \left\{ H_{\perp}^{-4} \left[\frac{H_{\parallel}^{-2} \cdot H}{H_{\perp}^{-4}} - \frac{H_{\parallel}^{-2}}{H_{\perp}^{-2}} - \frac{H^{-2}}{H_{\perp}^{-2}} + 1 \right] \right\}^{1/2}} \rightarrow \\
\text{sen}\theta . d\theta &\propto \frac{H_{\perp}^2 \cdot dH}{H^3 \left\{ H_{\parallel}^{-2} \left[\frac{H^{-2}}{H_{\perp}^{-4}} - \frac{1}{H_{\perp}^{-2}} - \frac{H^{-2}}{H_{\parallel}^{-2} \cdot H^{-2}} + \frac{1}{H_{\parallel}^{-2}} \right] \right\}^{1/2}} \rightarrow \\
\text{sen}\theta . d\theta &\propto \frac{H_{\parallel} \cdot H_{\perp}^2 \cdot dH}{H^3 \left\{ H^{-2} \left[\frac{1}{H_{\perp}^{-4}} - \frac{1}{H^{-2} \cdot H_{\perp}^{-2}} - \frac{1}{H_{\parallel}^{-2} \cdot H_{\perp}^{-2}} + \frac{1}{H^{-2} \cdot H_{\parallel}^{-2}} \right] \right\}^{1/2}} \rightarrow \\
\text{sen}\theta . d\theta &\propto \frac{H_{\parallel} \cdot H_{\perp}^2 \cdot dH}{H^2 \left\{ H_{\perp}^4 - H^2 \cdot H_{\perp}^2 - H_{\perp}^2 \cdot H_{\parallel}^2 + H^2 \cdot H_{\parallel}^2 \right\}^{1/2}} \rightarrow \\
\text{sen}\theta . d\theta &\propto \frac{H_{\parallel} \cdot H_{\perp}^2 \cdot dH}{H^2 \left\{ (H_{\parallel}^2 - H_{\perp}^2) \cdot (H^2 - H_{\perp}^2) \right\}^{1/2}} \quad (76)
\end{aligned}$$

Esta é uma função de distribuição permitida apenas na orientação

aleatória dos cristaizinhos e é equivalente a dada por Sands (1955).

Pode ser modificada para o fato de que a probabilidade de transição também seja uma função do ângulo (Bleaney 1960) ou em outras palavras permitir a anisotropia em g_1^2 . A equação (75) mostra que a intensidade é um máximo quando o campo de microonda é normal ao campo fixo, e nós suporemos que ele está orientado assim. Então, na eq.(75),

$$\sin(\theta_1 - \theta) = 1$$

e numa média sobre η para um pó nós temos que,

$$\langle \sin^2 \eta \rangle = \langle \cos^2 \eta \rangle = 1/2 \quad (77)$$

de forma que o valor médio de g_1^2 seja:

$$g_1^2 = \frac{g_{\perp}^2 \cdot (g_{//}^2 + g^2)}{2g^2} \quad (78)$$

Isto pode ser relacionado como antes, ao campo no qual a ressonância ocorre, e para a segurança de se obter uma expressão para a distribuição de intensidade que é não dimensional, nós obtemos:

$$(g_{//}^2 + g_{\perp}^2)/g^2 = (H^2 + H_{//}^2)/H_{//}^2 \quad (79)$$

Na multiplicação desta expressão pela eq.(76) nós encontramos para a distribuição de intensidade :

$$\text{intensidade de potência} \propto \frac{H_{\perp}^2 \cdot (H^2 + H_{//}^2) \cdot dH}{H_{//} \cdot H^2 \cdot \{(H^2 - H_{\perp}^2) \cdot (H_{//}^2 - H_{\perp}^2)\}^{1/2}} \quad (80)$$

O principal comportamento desta função é o infinito em $H = H_{\perp}$ (veja fig.(3.4) que surge porque nenhum mecanismo de largura de linha foi incluído. Várias tentativas foram feitas para remediar estas deficiências (veja, por exemplo, Searl, Smith, e Wyard 1961; Ibers e Swalen 1962) que dão boa concordância com o experimento para pequena anisotropia. Com uma anisotropia maior, um conhecimento próprio da forma de linha (que pode ser uma função do ângulo) se torna muito mais importante, particularmente em substâncias concentradas.

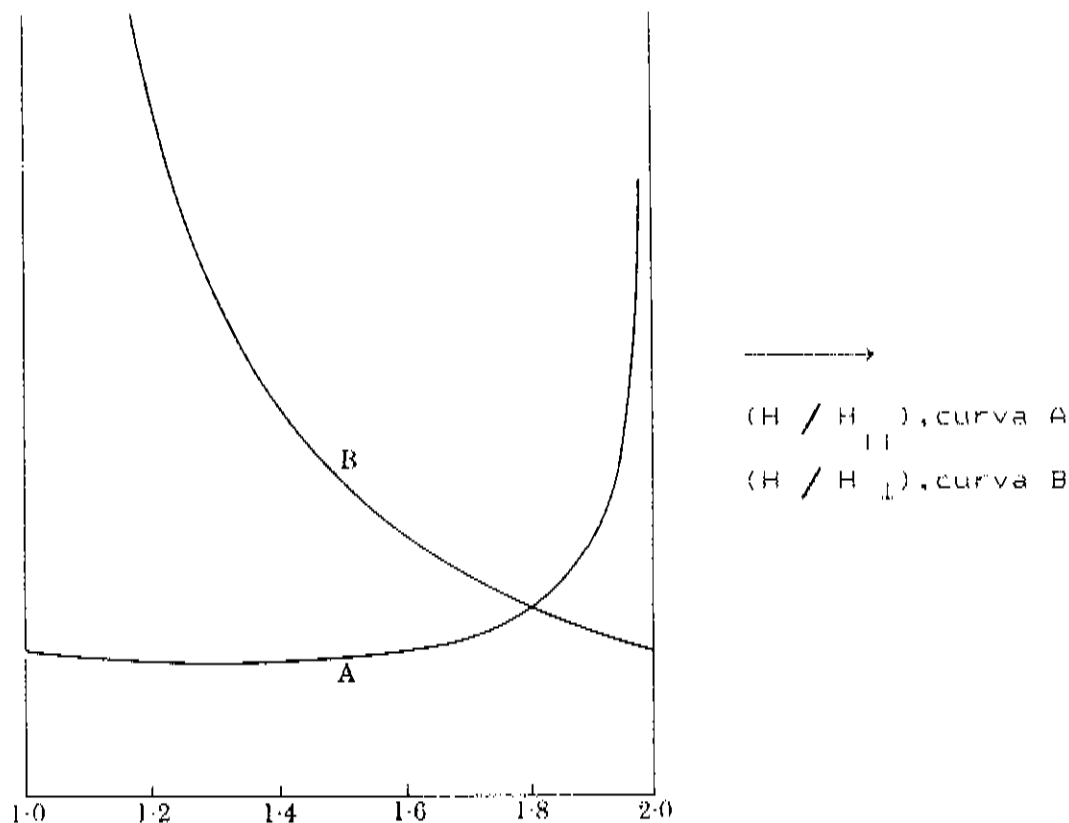


FIG.3.4- Distribuição de intensidade relativa no espectro de um pó para um íon com $S=1/2$ e um fator-g simétrico axialmente (eq.(80)). Na curva A, $H_{//} = H_{\perp} / 2$; na curva B, $H_{//} = 2 H_{\perp}$.

Vamos considerar o caso em que o fenômeno pode ser descrito utilizando o seguinte Hamiltoniano de Spin para substâncias paramagnéticas, com estrutura fina e ausência de spin nuclear:

$$\mathcal{H} = \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} + \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} \quad (81)$$

onde $\vec{D}$ e $\vec{g}$ são tensores que são constantes para um dado orbital, β é o magneton de Bohr e $\vec{H}$ a intensidade do campo magnético aplicado. Se o spin eletrônico total S é $1/2$, o primeiro termo, que representa o "splitting" de campo zero, se anula [degenerescência de Kramers, Kramers (1930)]. Então o campo magnético de ressonância vai ser :

$$H' = \frac{h \nu}{g' \beta} \quad (82)$$

Fazendo valor de H' depender da orientação do cristal de acordo com a seguinte expressão:

$$g' = \left(g_1^2 \cos^2 \theta_1 + g_2^2 \cos^2 \theta_2 + g_3^2 \cos^2 \theta_3 \right)^{1/2} \quad (83)$$

Aqui, os θ_i são ângulos entre a direção do campo magnético e os eixos coordenados nos quais o tensor g é diagonal, e os g_i são as componentes diagonais de g . Este sistema de coordenadas não precisa ser

o mesmo que o dos eixos de simetria do cristal, mas corresponde aos eixos de simetria para o campo elétrico local.

Quando a substância paramagnética está na forma de um pó ou suspensa num sólido amorfo, a forma de linha da absorção vai, em geral, ser assimétrica por causa da orientação aleatória das moléculas na substância. Sands (1955) obteve uma forma de linha de ressonância por supor uma distribuição aleatória de orientações (80), e fazendo então a média do campo magnético da ressonância para todas as orientações. No entanto, Sands supôs que o campo elétrico cristalino tinha no mínimo, simetria tetragonal, e portanto fez $g_2 = g_3 = g_{\perp}$. Para efeito de estudo da forma de linha, vamos utilizar um método similar supondo três componentes diferentes do tensor g : $g_1 \geq g_2 \geq g_3$ [Bloembergen e Rowland (1953); Cohem e Poole (1958); Knevbühl (1960)]. Um cálculo mais acurado levaria em conta a variação da probabilidade de transição com o fator g [Bleaney (1960)].

A orientação de uma molécula particular na amostra pode ser especificada por dois ângulos θ_1 e θ_2 desde que todos os θ_i não são independentes. É mais conveniente, no entanto, escolher um par alternado de variáveis independentes u e ψ para especificar a orientação. Estas são definidas por :

$$\begin{cases} u = \cos \theta_1 \\ \cos^2 \theta_2 = (1-u^2) \sin^2 \psi \end{cases} \quad (84)$$

onde θ e ψ são dois dos ângulos de Euler descrevendo a orientação dos eixos moleculares. A especificação do terceiro ângulo é desnecessária desde que as rotações ao redor da direção do campo magnético aplicado são imateriais. Estes parâmetros são ilustrados na fig.(3.5). Obtemos então :

$$g' = \left[(g_1^2 - g_3^2) u^2 + (g_2^2 - g_3^2)(1 - u^2) \sin^2 \psi + g_3^2 \right]^{1/2} \quad (85)$$

Calculemos agora a probabilidade $p(u_1, \psi_1)$ de que uma molécula assuma uma orientação u_1, ψ_1 de forma que $u \leq u_1 \leq u + du$ e $\psi \leq \psi_1 \leq \psi + d\psi$. Chamando $p(u_1, \psi_1) = p(u_1)p(\psi_1 | u_1)$ onde $p(u_1)$ é a probabilidade de que $u \leq u_1 \leq u + du$ e $p(\psi_1 | u_1)$ é a probabilidade de que, para um dado u_1 , $\psi \leq \psi_1 \leq \psi + d\psi$.

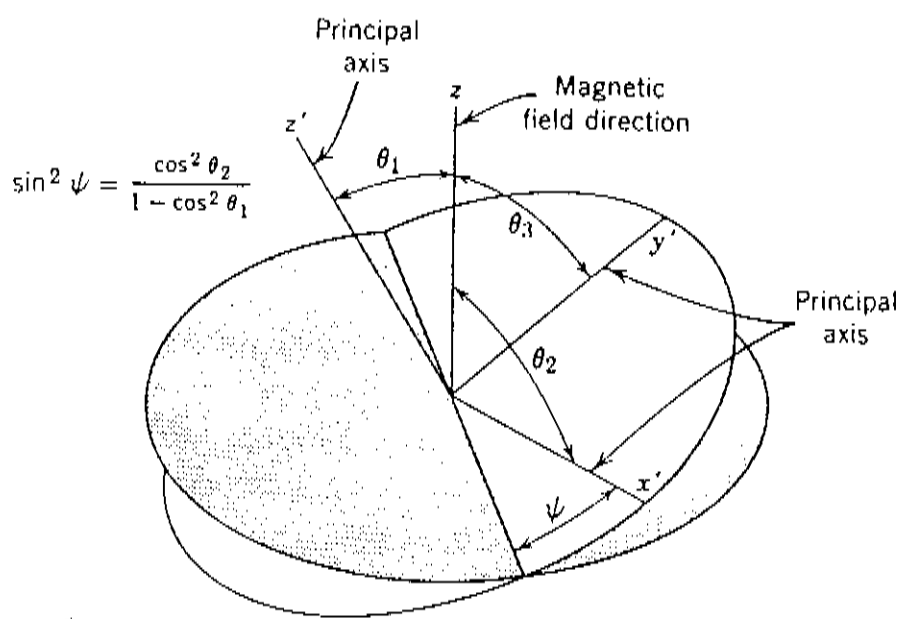


Fig.3.5- Ilustração dos ângulos usados para especificar a orientação de um cristal [Kohin e Poole (1958)].

Supondo orientação aleatória, ambos $p(u_1)$ e $p(u_1|\psi_1)$ são constantes quando multiplicados por du e $d\psi$ respectivamente. Então a probabilidade normalizada é :

$$4\pi p(u,\psi) = du d\psi$$

Agora é necessário integrar esta distribuição de probabilidade sobre a forma de linha das linhas componentes. Vamos tomar $Y(H-H')$ como sendo o fator de forma de linha para a absorção num cristal simples , onde H é o campo magnético aplicado e $H' = H'(u,\psi)$ é o campo para o máximo de ressonância de um cristal simples como dado nas eqs. (81) e (82). Supondo que Y não depende explicitamente da orientação, vai ser normalizado como :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (H-H') dH = 1$$

Então, para um grupo de cristais orientados aleatoriamente, a integral normalizada $I(H)$ é dada por :

$$\begin{aligned} I(H) &= \frac{1}{4\pi} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} Y(H-H') du d\psi \\ &= \frac{2}{\pi} \int_0^1 \int_0^{\pi/2} Y(H-H') du d\psi \end{aligned} \quad (86)$$

Para fazer esta integração usamos a eq.(84) para mudar as variáveis independentes de u, ψ para u, g' , e integraremos então primeiramente na variável n . Isto pode ser alcançado colocando $d\psi = (d\psi / dg')dg'$. Para um valor fixo de g' , os limites de integração para u devem evoluir pelo mapeamento da área de integração sobre o plano u, g' (fig.3.6). A integral portanto se decompõe em duas dependendo se g' é menor ou maior que g_2 . Escrevemos então :

$$I_A(g') = (1/g')(d\psi / dg')du \quad \text{para} \quad g_2 \leq g' \leq g_1$$

$$\text{e} \quad I_B(g') = (1/g')(d\psi / dg')du \quad \text{para} \quad g_3 \leq g' \leq g_2$$

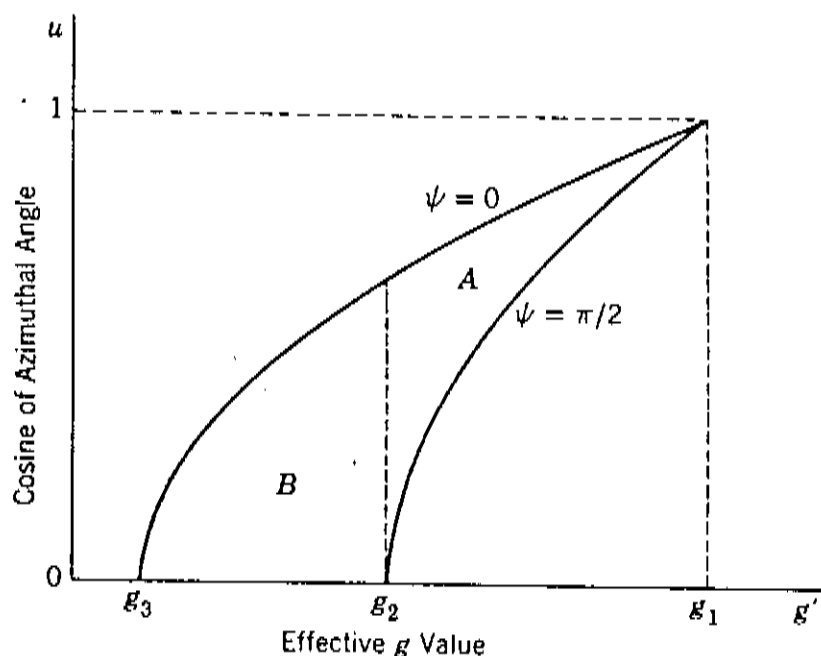


Fig.3.6- Mapeamento do plano u, g' mostrando as regiões A e B, sobre as quais a integração é feita.[Kohin e Poole (1958)].

Portanto, na região A, $u(\psi = \pi/2) \leq u \leq u(\psi = 0)$. Por meio de transformações sutis, ambas integrais podem ser convertidas a integrais elípticas do primeiro tipo K. Obtemos então:

$$\left\{ \begin{array}{l} I_A(g') = \left(\frac{1}{a_g K} \right) \left(\frac{b_g}{a_g} \right) \\ I_B(g') = \left(\frac{1}{b_g K} \right) \left(\frac{a_g}{b_g} \right) \end{array} \right. \quad (87)$$

onde,

$$a_g = \left[(g_2^2 - g_3^2)(g_1^2 - g^2) \right] \quad (88a)$$

$$b_g = \left[(g_1^2 - g_2^2)(g^2 - g_3^2) \right] \quad (88b)$$

A equação (87) pode ser usada para obter a distribuição de probabilidade como uma função de g.

Se recolocarmos todos os valores de g na eq.(87) pelos valores apropriados de H, a intensidade normalizada será dada por:

$$I(H) = \frac{2H_1 H_2 H_3}{\pi} \left\{ \int_{H_1}^{H_2} \frac{I_A(H')}{(H')^2} Y(H-H') dH' + \int_{H_2}^{H_3} \frac{I_B(H')}{(H')^2} Y(H-H') dH' \right\} \quad (89)$$

onde o fator $2H_1 H_2 H_3 / (H')^2$ aparece se fizermos esta suposição. Agora, supondo que as linhas componentes são extremamente finas, podemos escrever isto assim :

$$Y(H-H') = \delta(H-H') \text{ onde } \delta(H-H') \text{ é a função delta de Dirac}$$

Então :

$$I(H') = \frac{2H_1 H_2 H_3}{\pi H'^2} \left\{ \begin{array}{ll} (1/a_H) K(a_H/b_H) & H_1 \leq H' \leq H_2 \\ (1/b_H) K(b_H/a_H) & H_2 \leq H' \leq H_3 \\ 0 & \text{outro} \end{array} \right. \quad (90)$$

onde:

$$a_H = [(H_3^2 - H_2^2) (H'^2 - H_1^2)]^{1/2} \quad (91a)$$

$$b_H = [(H_2^2 - H_1^2) (H_3^2 - H'^2)]^{1/2} \quad (91b)$$

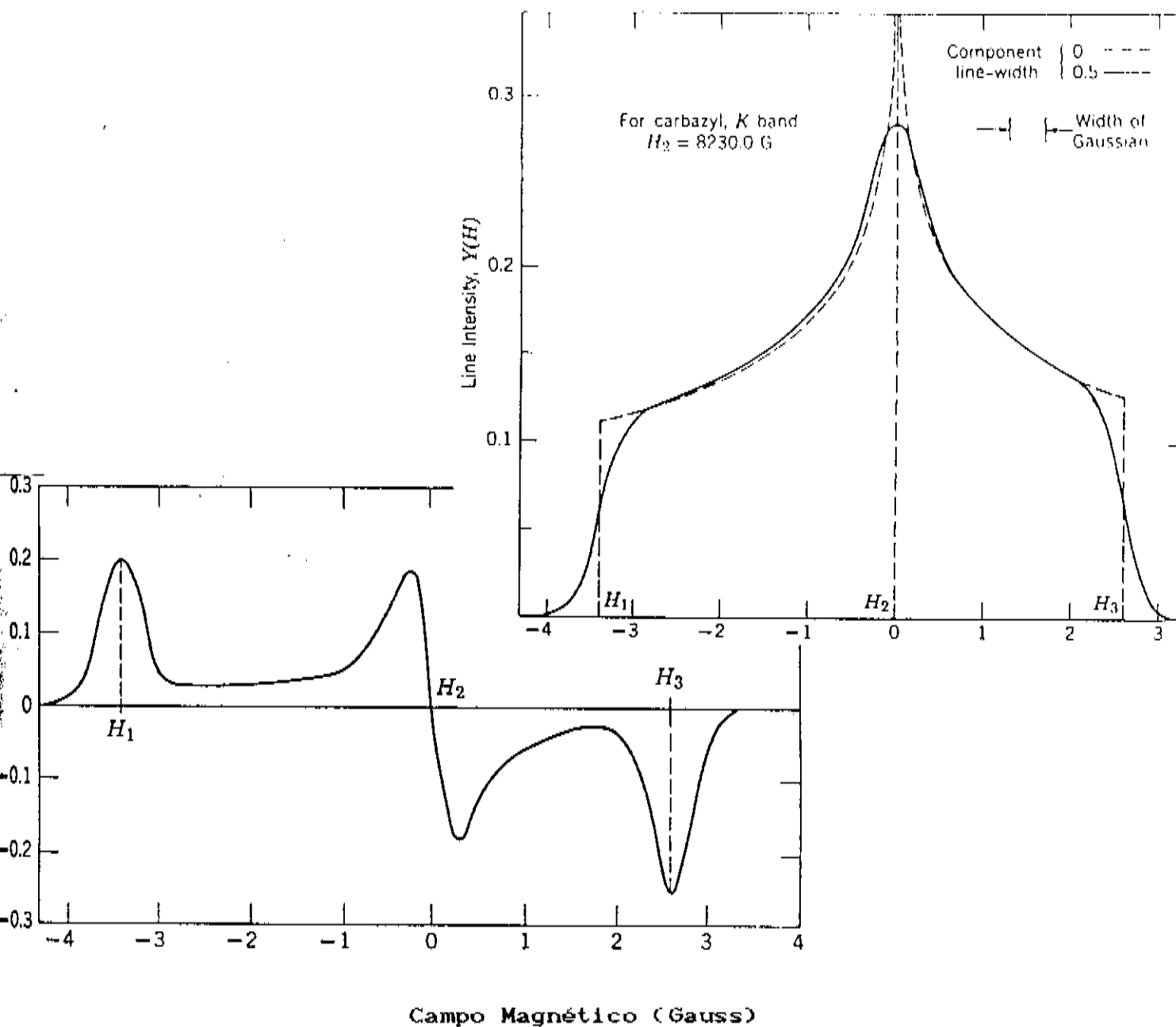
Esta forma de linha foi plotada na fig.(3.7) usando carbazyl (N-picryl-9-amino-carbaryl) como um exemplo. Os valores como parâmetros são tomados de Kikuchi e Cohen (1954). Os três fatores $g: g_1, g_2, g_3$ são relacionados com as intensidades de campo magnético H_1, H_2 e H_3 pela relação :

$$H_1 = h\nu/g_1\beta \quad ; \quad H_2 = h\nu/g_2\beta \quad ; \quad H_3 = h\nu/g_3\beta \quad (92)$$

onde $h\nu$ é o quantum de energia de microonda. Estas relações podem ser usadas para deduzir fatores g do espectro padrão de pó.

Se a componente da forma de linha não pode ser suposta como extremamente fina, então as integrais na eq.(89) podem ser calculadas numericamente sem dificuldade. O pico infinito é tão fino que a área perdida por cortá-la depois de $k=\pi$ é negligenciável. O efeito geral de integrar sobre uma linha de largura não nula, é abaixar e alargar o pico, arredondando os "ombros". Isto é ilustrado na fig.(3.7) para o carbazyl, onde se supôs uma forma de linha Gaussiana tendo largura de 0,50.

Esta descrição de forma de linha para uma substância paramagnética é particularmente útil para a determinação dos valores principais de g de uma substância quando ainda não é disponível o cristal simples. Isto também é verdade no caso de muitos radicais livres formados diretamente em sólidos por raios ultra-violeta, raios-X, raios gama, ou condensados nos sólidos antes de sua formação numa descarga elétrica. Em ambos os casos, os radicais livres deveriam estar orientados aleatoriamente nos campos cristalinos. Os três componentes do tensor g podem ser mais facilmente obtidas pelo exame da derivada da absorção, como é feito normalmente nos espectrômetros de ressonância de spin eletrônico (Fig. 3.8).



Figs.3.7 e 3.8- (a) Forma de linha calculadas para o carbazyl supondo: componentes de largura de linha nulas e não nulas, (b) derivada da linha.[Kohin e Poole (1958)].

Se a componente da largura de linha é menor do que a separação entre as componentes do tensor g , a derivada vai ter um máximo muito próximo a g_1 e g_2 e vai cruzar os eixos bem agudamente próximo a g_2 . As componentes do tensor g podem então serem obtidas de uma forma completamente acurada. Quando as componentes da largura de linha se tornam mais largas no entanto, os picos em g_1 e g_2 tendem a se tornar obscuros, como mostrado na fig.(3.9) para o caso axial onde $g_1 = g_2 = g_{\perp}$ e $g_3 = g_{\parallel}$.

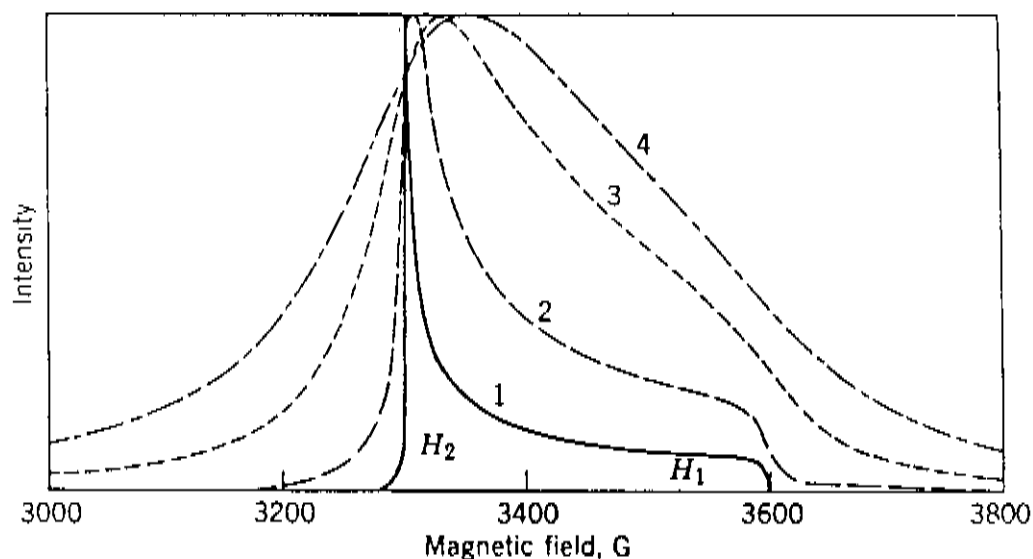


Fig.3.9- O efeito de aumentar a componente da largura de linha no cálculo do espectro de pó para um padrão de pó simetricamente axial. Larguras de linha Lorentzianas:(1)1G;(2)10G;(3)50G;(4)100G;[Ibers e Swalen (1962)].

Se a molécula anisotrópica rotaciona aleatoriamente com um tempo de correlação que seja muito menor do que o recíproco do espalhamento do espectro em unidades de frequência $\left(\frac{h}{|g_1 - g_2| \cdot \beta \cdot H} \right)$, então uma única linha ressonante é obtida no fator g médio g_0 dado por :

$$g_0 = \frac{1}{3} (g_1 + g_2 + g_3) \quad (93)$$

O tempo de correlação é o tempo médio que uma molécula leva através de um ângulo correspondente a um raio ou de uma distância equivalente ao seu diâmetro.

Se existe um eixo de simetria magnético, então o spin vai ser caracterizado por $g_{//}$ ao longo do eixo e $g_{\perp}$ em ângulos retos ao eixo. Com simetria axial, os três fatores g do caso geral podem ser relacionados a $g_{//}$ e $g_{\perp}$ da seguinte forma :

$$\left. \begin{array}{l} g_1 = g_{//} \\ g_2 = g_3 = g_{\perp} \end{array} \right\} \quad g_{\perp} < g_{//} \quad (94)$$

$$\left. \begin{array}{l} g_1 = g_2 = g_{\perp} \\ g_3 = g_{//} \end{array} \right\} \quad g_{//} < g_{\perp} \quad (95)$$

Os dois casos surgem pela nossa suposição de que $g_1 \geq g_2 \geq g_3$. A forma de linha para $g_{//} < g_{\perp}$ tem a forma mostrada na figura (3.10):

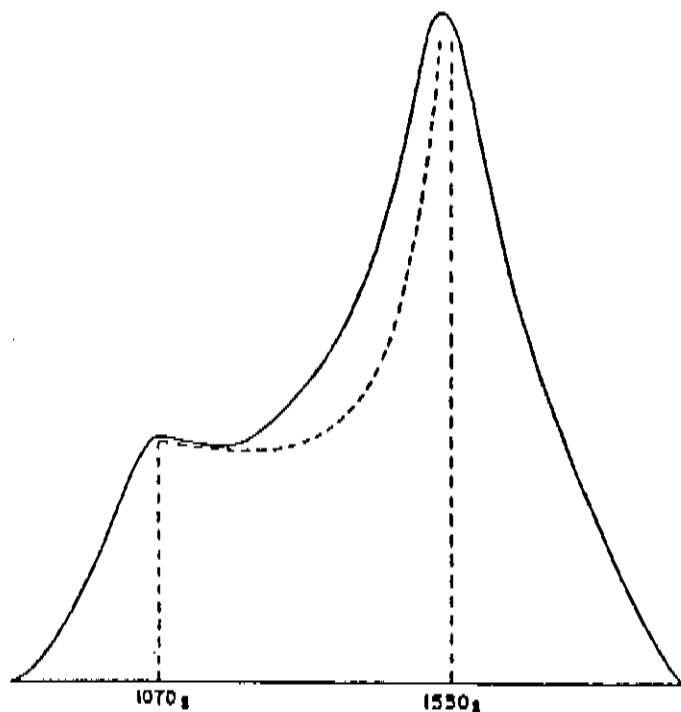


Fig.3.10- Forma de linha da função delta para um fator g simetricamente axial comparada com um espectro experimental para uma amostra de vidro, [Sands (1955)].

C) EFEITO DE "NARROWING" (ESTREITAMENTO) [19,27]

O fenômeno de estreitamento ("narrowing") é um aspecto único das larguras de linha da ressonância magnética. Ele assume duas formas: o "motional narrowing" (estreitamento de movimento), que é causado por

movimentos dos átomos em gases, líquidos e mesmo em alguns sólidos; e o "exchange narrowing" (estreitamento de troca), que é causado pelas interações de troca de momentos magnéticos eletrônicos.

A teoria de interação de troca pode ser encontrada em revisão feita por Anderson (1963), usaremos seu clássico artigo [27] onde faz clara a teoria deste fenômeno na forma de linha de ressonância.

Uma suposição comum é que a principal interação é da forma :

$$\mathcal{H}_{ex} = J_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) \quad (96)$$

onde $\vec{S}_i$ e $\vec{S}_j$ são os spins verdadeiros e não os spins efetivos. Quando $S > 1/2$, esta equação pode ser apenas o termo inicial de uma expressão em série na qual os termos (mais elevados) como $(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)^2$ ocorrem; não consideramos o efeito de tal termo nesta introdução (já que nos íons de Cu^{+2} estudados neste trabalho o magnetismo tem origem principalmente no spin $1/2$).

Na maioria dos cristais paramagnéticos a interação de troca não é do tipo simples que tem origem na superposição direta das funções de onda eletrônicas discutidas por Heisenberg e Dirac, mas sim devida à super-troca. A teoria de Anderson (1959) que foi estendida por Moriya (1960) para incluir o acoplamento spin-órbita, de forma que a energia de troca não assume a forma escalar simples da eq.(96) ("troca isotrópica"), mas se torna "anisotrópica". Moriya mostrou que além do termo escalar podem existir outros termos como:

$$\vec{D} \cdot [\vec{S}_i \wedge \vec{S}_j] \quad (97)$$

$$\vec{S}_i \cdot \mathcal{J} \cdot \vec{S}_j \quad (98)$$

Estes termos podem ser abrangidos pela forma :

$$\mathcal{H} = \vec{S}_i \cdot \mathcal{J}_{pq} \cdot \vec{S}_j = \sum_{p,q} S_{ip} S_{jq} \quad (99)$$

fazendo com que $\mathcal{J}_{pq}$ tenha a forma de um tensor geral que não seja necessariamente simétrico, onde $p,q = x,y,z$ e S_i e S_j são os spins efetivos para os íons i e j . Os sufixos (i,j) para $\mathcal{J}_{pq}$ foram omitidos por simplicidade, mas este parâmetro pode ser diferente para cada par de íons.

O termo (99) foi proposto em termos de simetria por Dzialoshinski (1958) e se anula para pares de íons embebidos numa rede sob certas condições de simetria. Moriya mostrou que tal termo é da ordem de $(\Delta g/g)$ vezes a energia de supertroca, enquanto que a grandeza da interação (98) é da ordem de $(\Delta g/g)^2$ vezes a troca isotrópica, na suposição de que o estado fundamental é um singlete orbital e o acoplamento spin-órbita é pequeno comparado com o "splitting" (espalhamento, desdobramento) do campo cristalino dos estados orbitais.

O mecanismo, em princípio é o mesmo tanto para o "motional" como para o "exchange narrowing". Para que possamos compreender este mecanismo é necessária uma compreensão de quais interações podem e quais não podem afetar a linha de ressonância magnética diretamente. A linha

é resultado de uma precessão do momento magnético da amostra, e portanto nenhuma interação não-magnética pode afetá-la diretamente. Este é o porque destas interações (tais como troca, efeitos elétricos dipolares, etc.) estarem "inconscientes" da direção do momento magnético, sendo escalares magnéticos, ou, em linguagem quântica, eles comutam com as componentes do momento magnético e, pela equação de movimento de Heisenberg, não podem afetar seu movimento. Apenas interações magnéticas, tais como interações dipolares, acoplamento spin-órbita ou interações hiperfinas dos núcleos e elétrons, podem ter um efeito direto. Estas interações, no entanto, são afetadas pelas interações não-magnéticas que não podem afetar diretamente a linha, e isto produz o fenômeno do "narrowing".

Freqüentemente as interações magnéticas são fracas comparadas com outras interações no Hamiltoniano. Estas outras interações não-magnéticas controlam os movimentos dos elétrons e átomos, e estes movimentos podem ser bem rápidos e completamente independentes do fenômeno magnético. As interações magnéticas, desde que dependem da posição dos elétrons e dos átomos, irão variar no tempo de alguma forma que é controlada pelos movimentos eletrônicos.

A linha de ressonância sofre um efeito médio no tempo destas interações. Quando os movimentos atômicos ou eletrônicos são rápidos o bastante, este efeito médio pode ser muito menor do que de outra forma. Portanto o efeito de alargamento das interações magnéticas é reduzido, a linha é potencialmente reduzida e isto é chamado de fenômeno de "narrowing" (estreitamento).

A largura observada da linha pode conter duas partes de informação: o tamanho das interações magnéticas ; e a velocidade e a grandeza dos movimentos do tipo não-magnéticos.

Parâmetro hiperfino x energia de troca ("exchange energy")

Pode ser mostrado em geral, que o espectro de uma radiação de qualquer sistema quanto-mecânico é dado por :

$$I(\omega) = \text{Traço} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \mu(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (100)$$

onde $\mu(t)$ é a matriz de momento do dipolo radiante na representação de Heisenberg :

$$i\hbar \frac{d\mu}{dt} = H\mu - \mu H \quad (101)$$

onde H é o Hamiltoniano completo.

Qualquer problema que envolva o tipo de "narrowing" (estreitamento) que tentamos abordar aqui tem o Hamiltoniano dividido em tres partes :

$$H = H_o + H_p + H_m$$

onde H_o = Hamiltoniano não perturbado que causa as diferenças de energia que dão origem as linhas espectrais observadas.

$H_p \rightarrow$ Hamiltoniano de perturbação : geralmente inclui apenas interações dipolares entre os momentos, podendo também envolver outras interações, como o "splitting" de hiperfina (que não comuta com H_0 e portanto pode mudar as frequências radiadas pelo sistema numa faixa mais ou menos conhecida). Esta parte do Hamiltoniano causa o alargamento das linhas estreitas simples de uma estrutura fina.

$H_m \rightarrow$ Hamiltoniano de movimento: comuta tanto com H_0 como com μ e portanto não pode ter efeito direto sobre a radiação emitida ou absorvida pelo sistema. Por outro lado, H_m não comuta com H_p e, portanto, pela relação :

$$i\hbar \dot{H}_p = [H, H_p] = [H_0, H_p] + [H_m, H_p] \quad (102)$$

H_m pode causar uma dependência temporal de H_p . É esta dependência que "estrita" o alargamento de linha que H_p causaria.

No caso usual de estreitamento de troca, H_0 é a interação dos momentos magnéticos de um conjunto de átomos com o campo externo:

$$H_0 = \sum_j \vec{\mu}_j \cdot \vec{H} = g \beta \sum_j \vec{S}_j \cdot \vec{H}$$

onde g é o fator de Landé, β o magneton de Bohr, $\vec{H}$ o campo externo e $\vec{S}$ o spin.

H_p é a energia de interação dipolar-dipolar dos momentos

$$H_{dd} = g^2 \beta^2 \sum_{j,k} \frac{1}{r_{jk}^3} \left(\vec{S}_j \cdot \vec{S}_k - \frac{3 (\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{jk}) (\vec{S}_k \cdot \vec{r}_{jk})}{r_{jk}^2} \right) \quad (103)$$

onde θ_{jk} é o ângulo entre $\vec{r}_{jk}$ e o eixo z, ao longo do qual supomos o campo externo aplicado. Também foi suposto $H_0 \gg H_P$.

O Hamiltoniano de movimento ("motional") no caso de estreitamento de troca ("exchange narrowing") é considerado como sendo o Hamiltoniano de troca de Heisenberg,

$$H_m = H_{ex} = \sum_{j,k} J(\vec{r}_{jk}) \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k \quad (104)$$

que comuta com o vetor de spin do sistema $\sum \vec{S}_j$, e ambos portanto, com sua componente z, que é proporcional a H_0 , e com suas componentes x e y, que é o momento de dipolo radiante, $\mu\omega$ na eq.(100). Não comuta com o Hamiltoniano dipolo-dipolo.

Para calcular a intensidade do espectro, lembrando que estamos considerando só uma linha espectral, de forma que só precisamos considerar o elemento de $\mu\omega$ que conecta dois níveis não perturbados de H_0 , E_i e E_j . Temos então :

$$I_{i \rightarrow j}(\omega) = \left| \int \mu_{ij}(\omega) e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (105)$$

Explicitando a dependência no tempo de $\mu_{ij}(\omega)$:

$$\mu_{ij}(\omega) = \mu_{ij}(\omega) \exp(i\omega_{ij}^{(0)} t) \quad (106)$$

onde:

$$\hbar\omega_{ij}^{(0)} = E_i - E_j$$

logo:

$$i\hbar \frac{d\mu'}{dt} = [H_m + H_P, \mu]$$

$$= H_P \mu' - \mu' H_P +$$

$$i\hbar \dot{\mu}_{ij'} = [H_P \mu' - \mu' H_P]_{ij}$$

$$= (H_P)_{ii} \mu_{ij'} - \mu_{ij'} (H_P)_{jj} +$$

$$+ \dot{\mu}_{ij'}(t) = i \Delta\omega_{ij}(t) \mu_{ij'}(t) \quad (107)$$

Aqui $\Delta\omega_{ij}(t)$ é definida como :

$$\Delta\omega_{ij}(t) = \frac{H_P(t)_{ii} - H_P(t)_{jj}}{\hbar} \quad (108)$$

e o elemento de matriz (107) é facilmente integrado pra dar:

$$\mu'_{ij}(\omega) = \mu_{ij}^{(0)}(t) \exp \left(i \int_0^t \Delta\omega_{ij}(t') dt' \right) \quad (109)$$

inserindo na fórmula (105), temos:

$$I_{ij}(\omega) \cong \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(-i(\omega - \omega_{ij}^{(0)})t - i \int_0^t \Delta\omega_{ij}(t') dt' \right) dt \right|^2 \quad (110)$$

onde $\Delta w_{ij}(t)$ é uma função aleatória de tempo; seus valores em qualquer tempo dependem dos valores dos elementos diagonais de H_p neste tempo, e estes valores vão mudar de uma forma aleatória numa velocidade controlada pelo Hamiltoniano de movimento, H_m , como vemos da equação de tempo para H_p (não existe dependência temporal devida a H_0 porque estes são elementos diagonais):

$$i\hbar \dot{H}_p = [H_m, H_p] \quad (111)$$

A razão para supor a aleatoriedade é que nos casos importantes o efeito de H_p de volta em H_m pode ser negligenciado, de modo que os movimentos abrangidos em H_m aparecem para as quantidades magnéticas como não relacionadas. Estas são as idéias básicas do modelo de modulação de frequência aleatória do fenômeno de "narrowing" (estreitamento).

Definindo o desvio de fase como sendo:

$$\eta(t) = \int_0^t \Delta w_{ij}(t') dt' \quad (112)$$

temos que a eq.(110) se torna,

$$I(\omega) \cong \left| \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\omega t - \eta(t))} dt \right|^2 \quad (113)$$

Usando a forma de função de correlação da integral de Fourier, pode-se mostrar que :

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{-i\omega(t'+\tau)} \cdot \eta(t') \cdot \eta(t'+\tau) \quad (114a)$$

ou :

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} \cdot \varphi(\tau) \quad (114b)$$

$\varphi(\tau)$ é chamada de "função de correlação" (ou auto-correlação) e

pode ser escrita como:

$$\varphi(\tau) = \langle e^{-i\omega(t'+\tau)} \cdot \eta(t') \rangle_{\text{media sobre } t} \quad (115)$$

que pela eq.(109), é o mesmo que :

$$\varphi(\tau) = \langle \mu_{ij}^{*}(t+\tau) \mu_{ij}(t) \rangle_{\text{media sobre } t} \quad (116)$$

Isto representa a "memória média" da função μ_{ij} no tempo $t+\tau$ para o qual seu estado foi para um tempo τ mais cedo.

É sabido que o produto da largura de frequência do espectro de uma função com a extensão de tempo desta função é quase sempre a unidade:

$$\Delta\omega\Delta\tau \cong 1 \quad (117)$$

Portanto sabemos que se $\varphi(\tau)$ cair consideravelmente para, por exemplo, $1/e$ de seu valor em $\tau=0$, pelo tempo T , então a largura de $I(\omega)$, a sua transformada de Fourier é grosseiramente:

$$\Delta\omega \cong \frac{1}{T} \quad (118)$$

Para ter uma estimativa grosseira para T , voltamos a eq.(115) usando η da eq.(112) e :

$$\varphi(\tau) = \langle \exp \left(i \int_t^{t+\tau} \Delta\omega_{ij}(t') dt' \right) \rangle_{\text{média sobre } t} \quad (119)$$

A média acima pode ser escrita pela divisão do intervalo τ em n passos igualmente espaçados, tais que τ/n seja muito pequena comparada a velocidade de mudança de $\Delta\omega$. A média é então :

$$\exp \left(i \int_t^{t+\tau} \Delta\omega(t') dt' \right) = \exp \left(i \sum_{m=1}^n \tau/n \Delta\omega \left(t + m \cdot \tau/n \right) \right) \quad (120)$$

Somando o produto da média acima por suas respectivas probabilidades, e depois de algumas transformações chegamos em:

$$\varphi(\tau) = W_1 \cdot \frac{\exp \left(\tau \left(i\Delta\omega + \Pi \right) \right)}{\dots} \cdot \frac{1}{\dots}$$

ou:

$$\varphi(t) = \sum_{\Delta w_1 \Delta w_2} \frac{w_1}{1} (\Delta w_1) \left(\frac{\exp(\tau (i\Delta w + \Pi))}{1} \right) \Delta w_1 \Delta w_2 \quad (121)$$

E a eq.(121) é a solução geral do problema. A questão a partir daqui é diagonalizar a matriz $(i\Delta w + \Pi)$ por meio de uma matriz de transformação $\underline{T}$:

$$\underline{T}^{-1} \cdot (i\Delta w + \Pi) \cdot \underline{T} = \underline{\Lambda} \quad (122)$$

onde $\underline{\Lambda}$ é a matriz diagonal. Ao encontrarmos $\underline{\Lambda}$ e $\underline{T}$, podemos transformar os dois vetores $\underline{w}$ e $\underline{1}$ por meio de $\underline{T}$ dentro de sistema coordenado no qual seus autovetores individuais são contidos em $\underline{w}$ e $\underline{1}$.

A transformada de Fourier nos mostra então que $I(w)$ é uma soma de distribuições (Laplacianas) de ressonâncias, com frequência central dada por partes imaginárias de $\underline{\Lambda}$, e larguras pelas partes reais negativas.

Os dois casos opostos de estreitamento extremo e de ausência de estreitamento surgem facilmente deste formalismo. Para o estreitamento pequeno, poderíamos negligenciar transições relativas a diferenças de frequência, de forma que $i\Delta w \gg \Pi$. Então a matriz já é diagonal de modo que não é necessário usar $\underline{T}$, e os autovalores são só $i\Delta w$. Obtemos então uma função como solução que é o próprio espectro com o qual se começou que equivale a uma distribuição estacionária de frequências:

$$I(w) = \sum_{\Delta w} W_1(\Delta w) \delta_{w, \Delta w} = W_1(w) \quad (123)$$

No caso de estreitamento extremo, podemos logo desprezar $\frac{i\Delta w}{\pi}$ com relação a $\frac{\pi}{\pi}$. E agora sabemos sem outra especificação apenas um valor de π : nominalmente, o autovalor zero, que corresponde ao autovetor direito $\underline{1}$ e ao autovetor esquerdo $\underline{W}_1$. Isto pode ser escrito na notação soma da seguinte forma :

$$\sum_{\Delta w_1} W_1(\Delta w_1) \frac{\pi}{\pi} \Delta w_1 \Delta w_2 = (\underline{W}_1 \cdot \underline{\pi}) \Delta w_2 = 0 \quad (124a)$$

e

$$\sum_{\Delta w_2} \frac{\pi}{\pi} \Delta w_1 \Delta w_2 = (\underline{\pi} \cdot \underline{1}) \Delta w_1 = 0 \quad (124b)$$

Esta é uma situação especial: ela nos mostra que os vetores que nós temos comumente em (121), para este caso são os autovetores do único autovalor que sabemos exatamente, de modo que a matriz transformação $\underline{T}$ tem coeficientes que não se anulam para este autovalor, e

$$\varphi(\tau) = 1 \quad (125)$$

Isto é claramente uma linha infinitamente aguda com a frequência central : $I(w) = \delta(w)$.

Interação Zeeman x interação de troca (ou super-troca)

Numa interação entre íons não similares, suporemos spin 1/2 para ambos, e por simplificação, que os eixos principais do tensor g sejam idênticos, mas os fatores-g principais não. Permitindo que a interação spin-spin seja anisotrópica a princípio, ao aplicarmos um campo magnético externo ao H_z ao longo do eixo z, teremos o Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \beta H_z (g_{iz} S_{iz} + g_{jz} S_{jz}) + \mathcal{J}_x S_{ix} S_{jx} + \mathcal{J}_y S_{iy} S_{jy} + \mathcal{J}_z S_{iz} S_{jz} \quad (126)$$

E a matriz energia será :

$$\begin{array}{l|cccc} \begin{array}{l} | + + \rangle \\ | + - \rangle \\ | - + \rangle \\ | - - \rangle \end{array} & \begin{array}{l} +g_z \beta H_z + 1/4 \mathcal{J}_z \\ 0 \\ 0 \\ 1/4 (\mathcal{J}_x - \mathcal{J}_y) \end{array} & \begin{array}{l} 0 \\ +\delta g_z \beta H_z - 1/4 \mathcal{J}_z \\ 1/4 (\mathcal{J}_x + \mathcal{J}_y) \\ 0 \end{array} & \begin{array}{l} 0 \\ 1/4 (\mathcal{J}_x + \mathcal{J}_y) \\ -\delta g_z \beta H_z - 1/4 \mathcal{J}_z \\ 0 \end{array} & \begin{array}{l} 1/4 (\mathcal{J}_x - \mathcal{J}_y) \\ 0 \\ 0 \\ +g_z \beta H_z + 1/4 \mathcal{J}_z \end{array} \end{array} \quad (127)$$

Temos aqui duas possibilidades. Caso as diferenças em energia Zeeman sejam grandes quando comparadas com a integração entre os dois íons, estas aparecem nos elementos de matriz fora da diagonal entre os estados $|+ - \rangle$ e $|- + \rangle$ e as transições permitidas são aquelas nas quais as componentes-z do spin de um íon é revertido e ocorre em :

$$h\nu = +g_{iz}\beta H_z \pm 1/2 \mathcal{J}_z \quad \bullet \quad h\nu = +g_z\beta H_z + 1/2 \mathcal{J}_z \quad (128)$$

Para analisar o comportamento desta relação entre o efeito Zeeman e o de troca ("exchange"), fazemos a restrição de que a interação é simples e isotrópica de forma que $\mathcal{J}_x = \mathcal{J}_y = \mathcal{J}_z = \mathcal{J}$. Se então definimos um parâmetro $x = 1/4 \mathcal{J} / \delta g_z H_z$ podemos avaliar o comportamento do espectro em função de x , desde a ausência de interação de troca até uma interação forte.

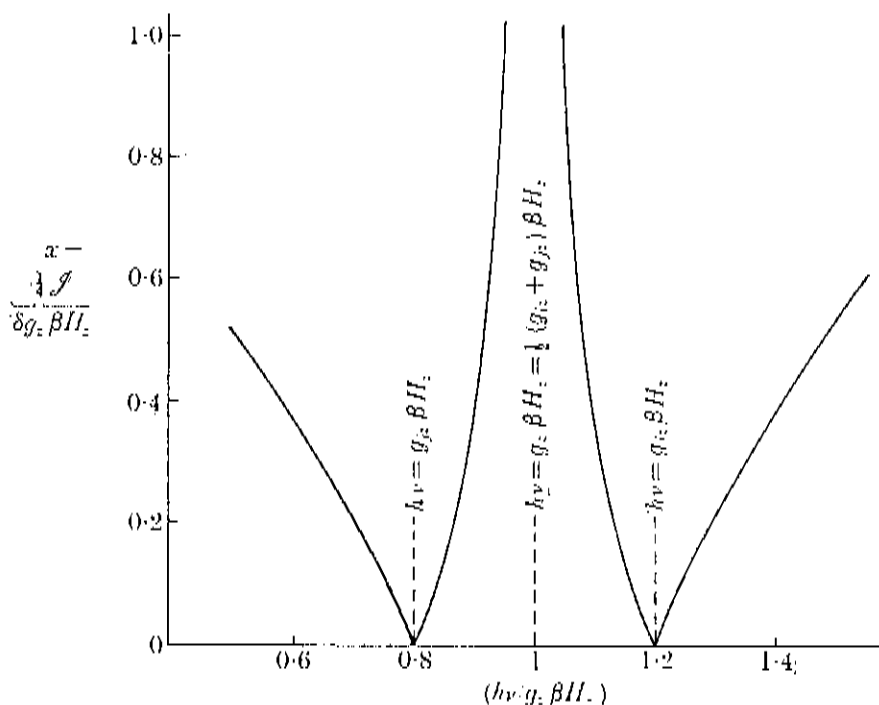


Fig.3.11- Espectro de um par de íons não similares com interação de troca isotrópica.

Quando x cresce as transições externas divergem (e se tornam fracas) enquanto as transições internas convergem para a frequência média $h\nu = +g_z\beta H_z = 1/2 (g_{iz} + g_{jz}) \beta H_z$

Fisicamente a situação pode ser interpretada pela condição de que quando os ions não são idênticos eles precessionam em diferentes velocidades no campo magnético externo e não existe efeito de ressonância se a interação entre eles for pequena comparada com a diferença nas velocidades de precessão. Se esta inequação é revertida e a interação for grande, existe uma alta taxa de "flipping" de spin mútuo cuja frequência é da ordem de $1/4 (g_x + g_y)h^{-1}$, que é rápida comparada com as frequências de precessão no campo externo. Este campo portanto só vê uma média dos dois ions, e a linha espectral é observada na média dos dois g 's.

Exporomos brevemente a abordagem teórica utilizada na reprodução e ajuste dos espectros observados experimentalmente. Baseamos nosso modelo nas características básicas já conhecidas da estrutura cristalina dos compostos estudados que sugerem o tipo de interações magneto-dinâmicas originadoras das formas de linha observadas.

Os compostos utilizados aqui têm, no mínimo, dois ions de Cu^{2+} em diferentes sítios da mesma célula unitária, como pode ser visto no capítulo II, fig.2.3.

Parece que o momento localizado $p_{\text{eff}} = 0,3 \mu_B$ / átomo de cu [28] pode ser associado ao ion Cu^{2+} no sítio do Cu(1). Ao fazermos isto, estamos aproximadamente na metade do momento esperado para que todos os Cu(1) fossem Cu^{2+} e totalmente localizados. Se não existem mecanismos de fonons agindo [29], o sítio do Cu(1) e o oxigênio associado poderiam apresentar excitons ou magnons [20].

A estrutura hiperfina do cobre é conhecida pode ter sido a primeira a ser detetada por ressonância paramagnética eletrônica. Num campo cristalino octaedral, o estado orbital D se divide ("splita") num dubleto Γ_3 e num triplete Γ_5 , sendo o primeiro o de mais baixa energia. Temos então o Cu^{2+} localizado em Cu(1) no estado 2D , $L = 2$, $S = 1/2$. Nos preocuparemos aqui, com a forma na qual os níveis de energia dos elétrons - d se separam sob a ação do campo ligante. Podemos determinar isto em grande parte, por considerações de simetria. Utilizamos então um uma interação de campo ligante na forma do operador de spin :

$$H_{\text{ligante}} = \sum_{k=2,4} \sum_{q=-k}^k B_k^q O_k^q$$

aplicado aos elétrons magnéticos como uma perturbação.

No grupo 3d a energia de campo ligante é maior que o acoplamento spin-órbita, e comparável com as interações eletrostáticas dentro do íon que dão origem ao acoplamento LS.

Num campo cúbico com distorção tetragonal, o operador equivalente do Hamiltoniano é:

$$B_4 (O_4^0 + 5 O_4^4) + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0,$$

onde a intensidade do campo cúbico é representada por B_4 e os outros dois termos representam a distorção tetragonal de 2° e 4° grau, respectivamente.

Se o campo tetragonal de 2° grau tem o mesmo sinal que o campo de 4° grau ($B_2^0 / B_4^0 > 0$), o sinal do campo de 2° grau determina qual dos dois estados orbitais, $| 2^0 \rangle$ ou $| 0 \rangle$, será o mais baixo, como pode ser visto da fig.3.12 [19].

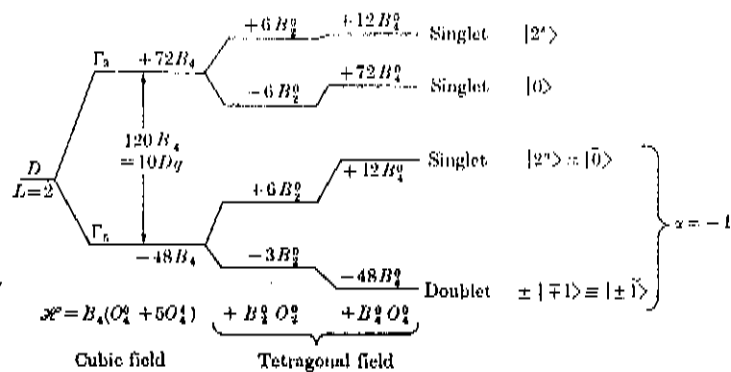


Fig.3.12- Separação (splitting) de um estado D num campo cúbico e em campos tetragonais de segundo e quarto graus. Na direita os estados são dados em termos de $|1_z \rangle$, onde $\tilde{l}$ é o momento orbital fictício.

Se os dois estados orbitais estão bem separados, o singlete inferior com sua degenerescência dupla de spin vai se comportar como um dubleto de spin em primeira aproximação. No entanto, o acoplamento spin-órbita mistura alguns dos estados Γ_5 com o estado fundamental, fazendo com que os valores de g fujam do valor de spin livre e introduzindo alguma anisotropia.

A alta concentração de íons Cu^{2+} não leva a linhas alargadas pelas interações dipolares magnéticas ou de troca antissimétrica, pois a interação de troca de Heisenberg comuta com a interação Zeeman e é muito mais forte do que as outras e estreita a linha como foi visto na seção anterior.

Nas estruturas tetragonais, ortorrômbica e monoclinicas, que são as

relevantes para os supercondutores de alta temperatura crítica, o dubleto Γ_9 se divide ("splita") nos singletos $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} e os singletos se tornam mais fáceis de ser detectados do que em simetrias octaédricas ou trigonais. A proximidade entre os sítios de $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ sugere um acoplamento de troca (ou super-troca) entre eles. Este acoplamento foi suposto o suficientemente forte para que colapsasse o espectro hiperfino em uma única linha, e gerasse, ao mesmo tempo em cada célula, o comportamento de um único íon na interação Zeeman com o campo externo. Estas duas propriedades consideradas em conjunto, possibilitam descrever o fenômeno da ressonância unificada de todo o sistema, da mesma forma que descreveríamos a ressonância de um simples íon [27,30-32].

Então, em cada célula, consideraremos a matriz-g se transformando como um tensor :

$$\vec{g} = (\vec{g}_A + \vec{g}_B) / 2 \quad (129)$$

onde A e B representam dois sítios de Cu^{2+} de uma célula [30,32].

Ao estender estas considerações por todos os sítios, a energia do sistema pode ser escrita como:

$$\hat{H} = \mu_B \cdot \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (130)$$

para um spin efetivo de $1/2$. Podemos notar então que o Hamiltoniano total do sistema leva em conta a interação Zeeman do campo

externo com todos os íons simultaneamente (através do spin efetivo).

Fazemos então algumas suposições para calcular o espectro :

(i) Supomos que a forma de linha é Lorentziana :

$$f(H) \propto [(H - H')^2 + b^2]^{-1} \quad (131)$$

onde b é a largura da linha a meia altura, e H' o campo de ressonância. Esta suposição é feita baseada em que na presença de interação de troca, esta forma é quase Lorentziana [27];

(ii) Três eixos ortogonais x,y, e z são escolhidos de forma que coincidam com os eixos principais do tensor-g;

(iii) A largura de linha é tomada como sendo isotrópica.

(iv) O coeficiente de absorção K considerado proporcional a:

$$K \propto g_{\perp}^2 \left[(g_{\parallel} / g)^2 + 1 \right]$$

que para a simetria axial pode ser escrito [33,34]:

$$K \propto \left[(g_x g_z / g)^2 + g_y^2 \right] \quad (132)$$

onde $g_x = g_y = g_{\perp}$ e $g_z = g_{\parallel}$

A forma de linha para nossa ressonância será dada então por :

$$I(H) = \gamma \int_0^{\pi/2} K P(H, \theta, \phi) \sin\theta d\theta \quad (133)$$

Esta equação foi calculada como função de quatro parâmetros : os três fatores-g principais, g_x, g_y, g_z e a largura de linha ΔH (ou b), que é a largura de linha a meia altura da linha Lorentziana considerada.

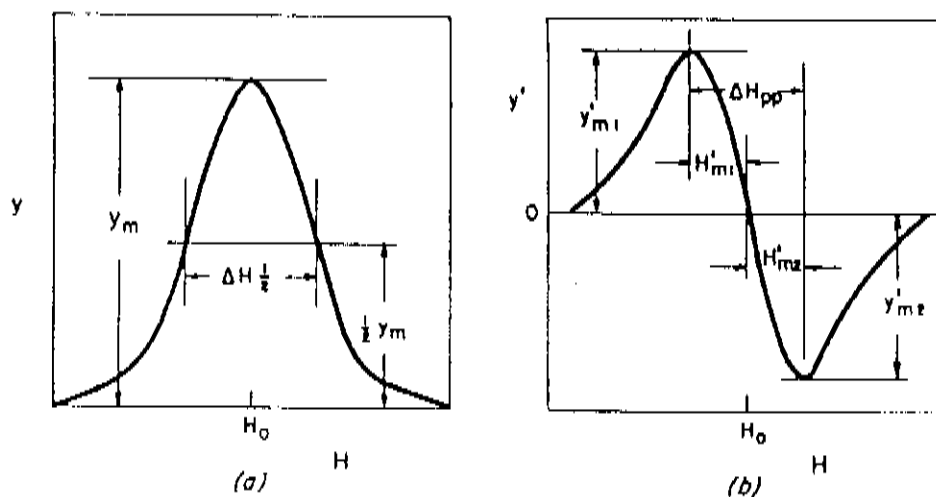


Fig.3.13- Definição dos parâmetros das formas de linha da absorção (a) e da derivada da absorção (b).

Com a condição de ressonância $h\nu = g\beta H$ e as definições:

$$H_{\perp} = h\nu/g_{\perp} \quad \text{e} \quad H_{//} = h\nu/g_{//}\beta \quad (134)$$

e usando a relação :

$$g^2 = g_{//}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$$

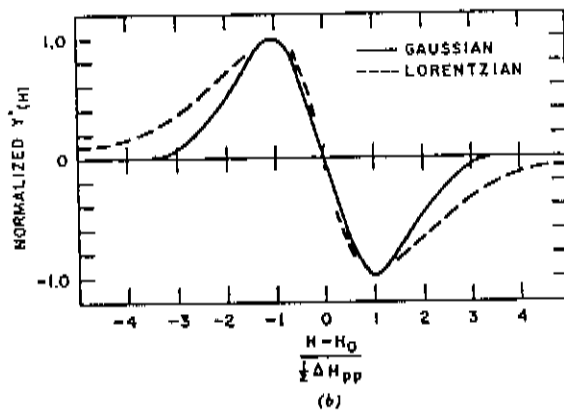
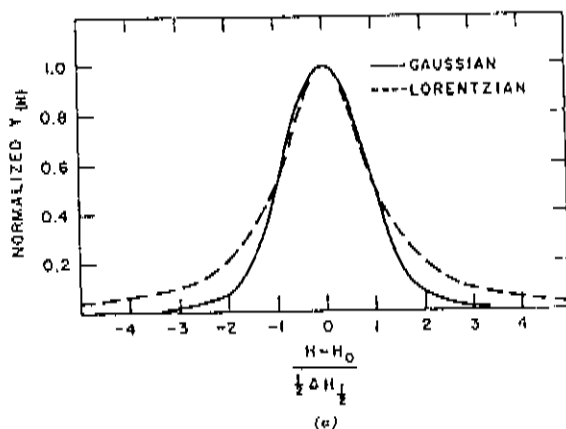


Fig.3.14- (a) Curvas de absorção Lorentziana e Gaussiana com a mesma largura de linha de meia amplitude. (b) Curvas das primeiras derivadas da absorção Lorentziana e Gaussiana com a mesma largura de linha pico a pico.

e considerando $P(H, \theta, \phi) = f(H) g(\theta, \phi)$, podemos então encontrar a variação desta função na nossa integral, onde:

$$K \propto H_{\perp}^{-2} \cdot \left[\left(\frac{H'}{H} \right)^2 + 1 \right]$$

$\sin\theta \, d\theta$ é proporcional ao valor dado pela relação de Sands (79)

Com estas relações de proporcionalidade e um fator γ de ajuste da altura do espectro, podemos obter uma expressão para $I(H)$ em relação explícita com os parâmetros escolhidos.

Trocando variáveis de integração e substituindo as relações de proporcionalidade na eq.(133) temos então que :

$$I(H) = \gamma \int_{H_{//}}^{H_{\perp}} H_{\perp}^{-2} \cdot \left[\left(\frac{H'}{H} \right)^2 + 1 \right] [(H - H')^2 + b^2]^{-1} \frac{H_{//} H_{\perp}^2 \, dH}{H' \{ (H_{//}^2 - H_{\perp}^2) (H'^2 - H_{\perp}^2) \}^{1/2}} \quad (135)$$

que após algumas passagens algébricas simples ,pode ser escrita como :

$$I(H) = \gamma \int_{H_{//}}^{H_{\perp}} \frac{(H'^2 H_{\perp}^2 + 1) \, dH'}{[(H - H')^2 + b^2] H' (H'^2 - H_{\perp}^2)^{1/2}} \quad (136)$$

Utilizando o método de ajuste dos mínimos quadrados obtemos o melhor ajuste da expressão à forma obtida experimentalmente.

A) RESULTADOS

A) RESULTADOS

Fizemos o acompanhamento de espectros de RPE para cada uma das amostras em suas respectivas concentrações de oxigênio. Estas, foram calculadas a partir das perdas e ganhos fracionais de massa depois de cada fase do tratamento térmico [35].

O fator multiplicativo mostrado em cada espectro das várias figuras corresponde a sensibilidade relativa necessária para observar o espectro de RPE da mesma massa do Y_2BaCuO_5 . Estes fatores já levam em conta o ganho do espectrômetro, a amplitude de modulação, o Q da cavidade de ressonância, a massa da amostra, etc. Não foi necessário nenhuma correção pelo efeito "skin depth", já que o tamanho do grão do pó

utilizado nos experimentos é menor que o "skin depth" correspondente a condutividade destes materiais (da ordem de $40\ \mu\text{m}$).

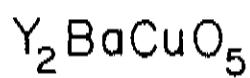
Na fig.4.1 mostramos o acompanhamento da amostra chamada de "fase verde" (Y_2BaCuO_5). Nesta figura vemos os espectros de RPE obtidos pela amostra em quatro fases diferentes de seu tratamento de desoxigenação e reoxigenação. Utilizando o fator $\alpha = \Delta m / \Delta m_0$ para definir as perdas fracionais de massa. Pelos números apresentados na figura para este fator, podemos notar que apesar das pequenas perdas de massa observadas depois de cada tratamento de desoxigenação, não podemos atribuir estas perdas a deficiência de oxigênio porque durante a reoxigenação α ainda se mantém crescendo. Provavelmente uma pequena quantidade de Carbonato de Bário existia na amostra original, requerendo mais tempo para que a reação se completasse.

Pode-se observar que não houve mudanças significativas no espectro a não ser por pequenas diferenças nas condições de uso do espectrômetro.

Os experimentos de raio-X não revelaram qualquer outra fase nesta série de amostras.

Fig.4.1- Espectro de pó de banda-X ($9.08\ \text{GHz}$) do Y_2BaCuO_5 a $T=297\text{K}$ depois de (a) recém-preparada, (b) e (c) desoxigenadas durante 20h a 300 e 350°C , respectivamente, (d) reoxigenada durante 12h a 450°C . O parâmetro $\alpha = \Delta m / \Delta m_0$ indica as perdas fracionais de massa.

ABSORPTION DERIVATIVE



$T=297\text{ K}$

a)

$\alpha=0$

x 1

b)

$\alpha=-0.0146$

x 2

c)

$\alpha=-0.0225$

x 1

d)

$\alpha=-0.0297$

x 1

2.2 2.4 2.6 2.8 3.0 3.2 3.4 3.6 3.8
MAGNETIC FIELD (KGAUSS)

FIG.4.1

Na figura 4.2 mostramos o acompanhamento de espectros de RPE da amostra BaCuO_{2+x} obtidos em quatro fases diferentes de seu tratamento de desoxigenação e reoxigenação. Durante este processo observamos uma clara perda de massa nas fases do tratamento correspondentes às figuras 4.2b e 4.2c e que são as fases de desoxigenação. Da mesma forma, observamos o acréscimo da massa na quantidade exata correspondente à perda total detectada na desoxigenação [35]. As concentrações de oxigênio mostradas na fig. 4.2 foram obtidas tomando a menor concentração como sendo BaCuO_2 [36].

Observamos claramente que neste caso existe um aumento de intensidade e largura de linha do espectro na fase de desoxigenação e um subsequente decréscimo da intensidade da ressonância para a amostra reoxigenada.

As concentrações de oxigênio foram obtidas tomando a amostra de menor concentração como sendo BaCuO_2 . O espectro correspondente a esta amostra não foi mostrado porque é semelhante àquele da figura 4.2c.

O experimento de difração raio-X desta série de amostras mostram que as amostras de BaCuO_{2+x} ricas em oxigênio não apresentam nenhuma mudança estrutural quando se muda x.

Fig.4.2- Espectro de pó de banda-X (9.08 GHz) do BaCuO_{2+x} a $T=297\text{K}$ depois de (a) recém-preparada, (b) e (c) desoxigenadas durante 20h a 300 e 350°C, respectivamente, (d) reoxigenada durante 12h a 450°C.

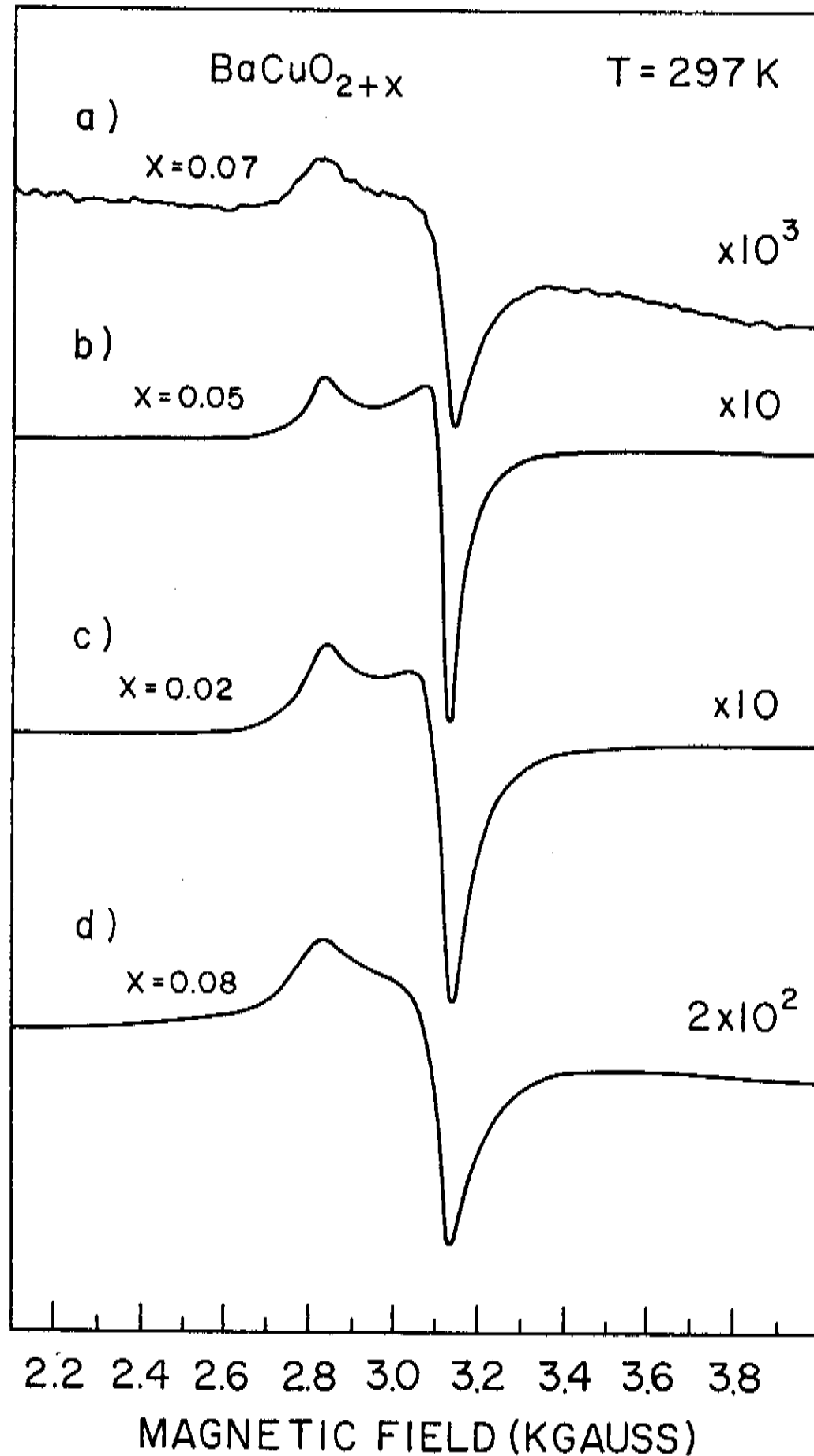


FIG.4.2

Na fig.4.3 , temos uma descrição da evolução temporal do espectro de RPE em banda X de $\text{BaCuO}_{2.07}$. Os dados foram tomados num período de 2 meses enquanto a amostra foi mantida numa atmosfera seca de sílica gel. A mudança da forma de linha e aumento da intensidade indicam que $\text{BaCuO}_{2.07}$ pode reagir provavelmente para formar algum composto cujo espectro é claramente diferente de BaCuO_{2+x} .

Os experimentos de raio-X nesta amostra também mostraram evolução temporal, revelando que outras fases surgiram depois de alguns meses.

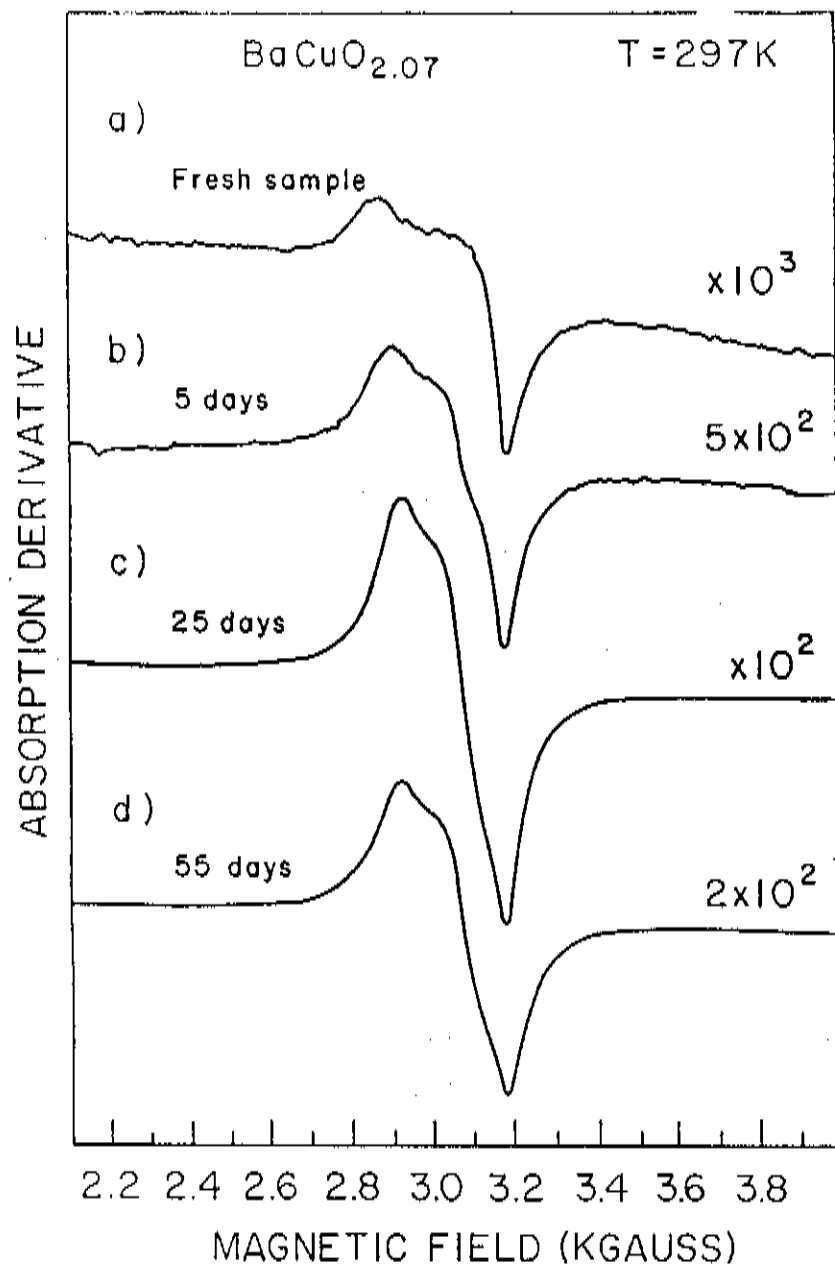


Fig.4.3- Evolução temporal do espectro de pó do $\text{BaCuO}_{2.07}$ depois de (a) recém preparada, (b) 7 dias, (c) 25 dias e (d) 60 dias.

Observamos nas figs.4.4 e 4.5 nossas duas amostras do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ com diferentes tempos de tratamento de desoxigenação e reoxigenação. A figura 4.4 apresenta a amostra que foi calcinada três vezes e sinterizada numa atmosfera de oxigênio a 950°C , durante um total de 120 hs numa atmosfera oxidante.

As sinterizações foram feitas em estágios de 20hs nas duas amostras. Podemos assim, claramente identificar pelos espectros que o tratamento térmico mais longo produziu uma amostra com menor ressonância.

A intensidade observada ressonância na amostra da fig.4.5 comparada com a da "fase verde" (Y_2BaCuO_5) da fig.4.1, nos permite estimar que ainda exista ao redor de 0.1% de fração de massa de fases espúrias nas amostras mais puras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Na verdade, regiões muito pequenas de uma fase secundária puderam ser observadas através de microscopia ótica nas amostras polidas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Esta provou ser uma técnica simples e útil para detecção de fases secundárias.

Dentro da precisão de nossos experimentos de difração de raio-X, nenhuma outra fase além da fase ortorrômbica de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ pôde ser detectada nas duas amostras (correspondentes às figs.4.4 e 4.5). Mas a conhecida mudança estrutural de ortorrômbica para tetragonal foi clara em ambas as séries de amostras quando a deficiência de oxigênio foi aumentada [37].

Fig.4.4- Espectro de pó de banda-X (9.08 GHz) do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ a $T=297\text{K}$ depois de (a) recém-preparada (calcinada e sinterizada a 950°C durante um total de 60hs em períodos de 20h), (b) e (c) desoxigenada durante 20h a 300 e 350°C , respectivamente, (d) reoxigenada durante 12h a 450°C .

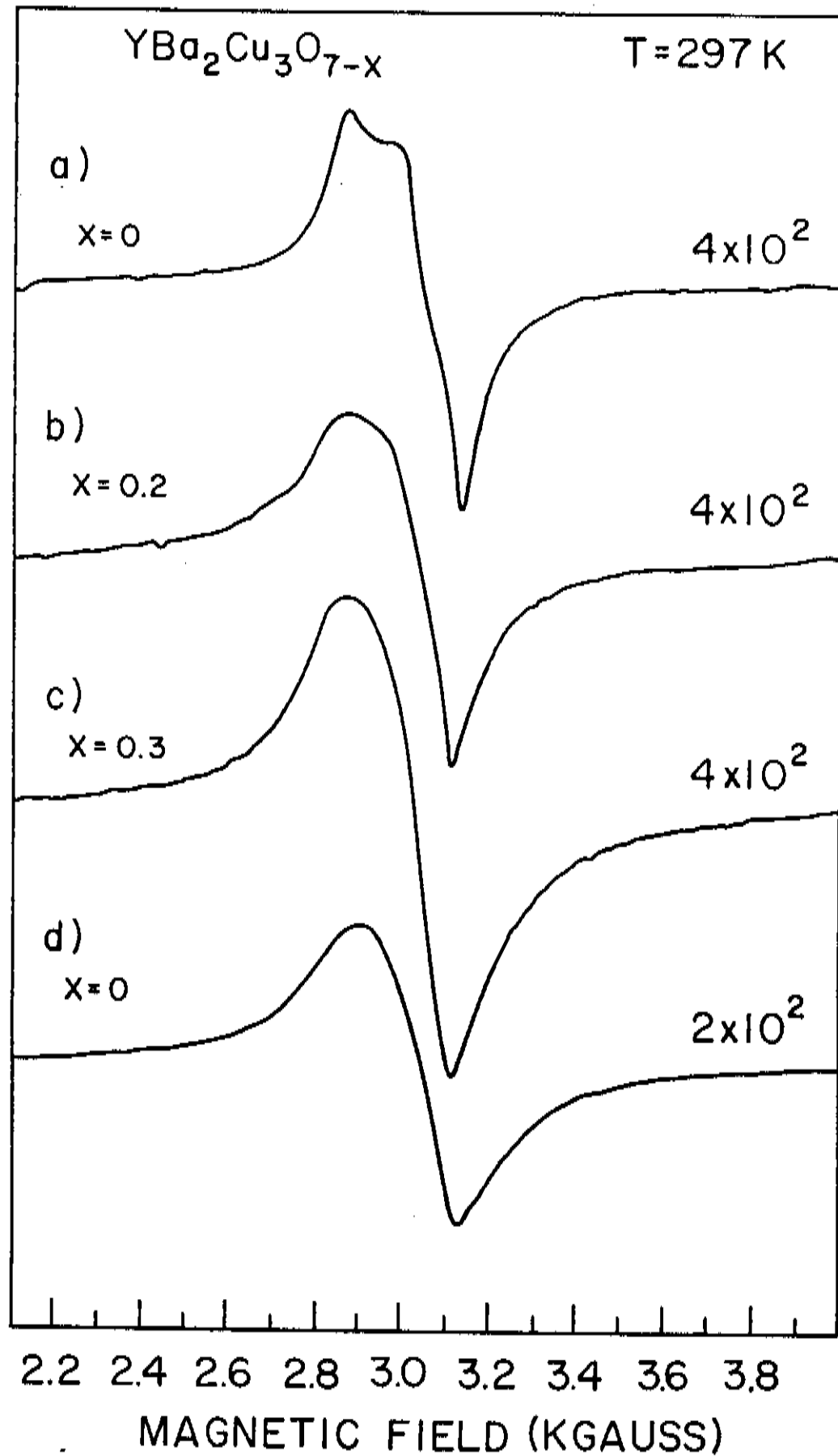


FIG.4.4

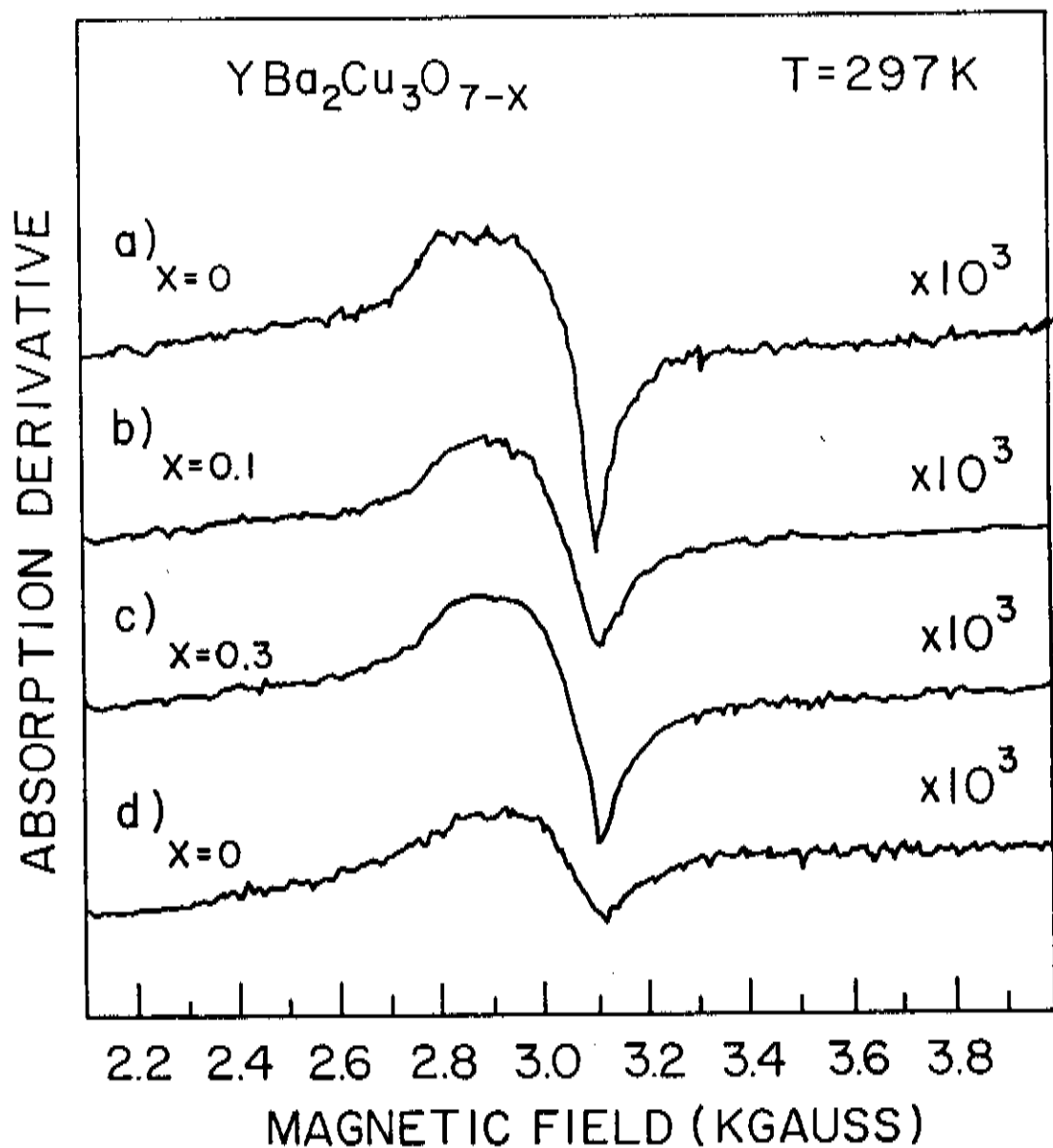


Fig.4.5- Espectro de pó de banda-X (9.08 GHz) do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ a $T=297\text{K}$ depois de (a) recém-preparada (calcinada e sinterizada a 950°C durante um total de 120hs em períodos de 20h), (b) e (c) desoxigenada durante 20h a 300 e 350°C , respectivamente, (d) reoxigenada durante 12h a 450°C .

Partindo da forma de linha (eq.136) vista no fim do capítulo III, a derivada da absorção obtida teoricamente, foi ajustada pelo método dos mínimos quadrados ao espectro experimental. Foram feitos experimentos em banda Q para as amostras utilizadas no ajuste ("fitting"). Os resultados destes ajustes são mostrados nas figuras por círculos fechados superpostos ao espectro experimental. A intensidade da ressonância observada corresponde aproximadamente ao número total de íons de Cu^{2+} contidos na amostra , de acordo com os dados publicados [38, 39].

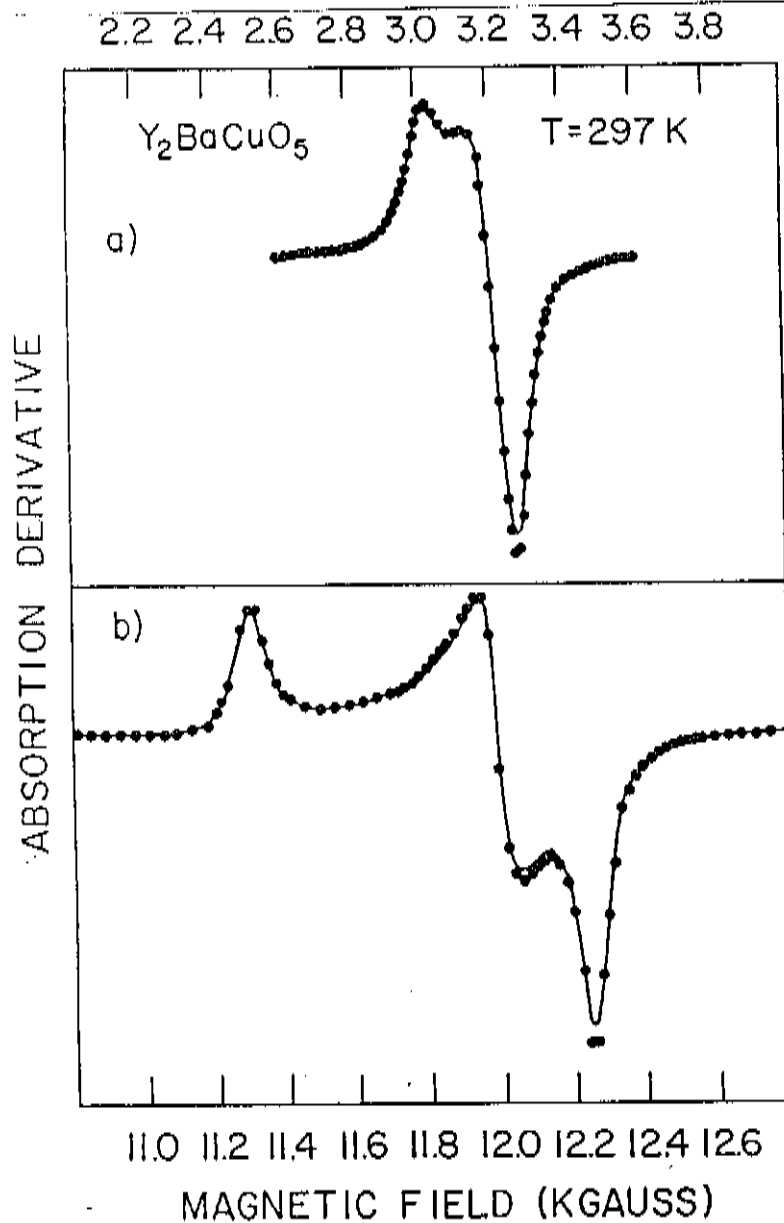


Fig.4.6- Espectro de pó do Y_2BaCuO_5 a $T=297\text{K}$. (a) banda-X (9,50 GHz) e (b) banda-Q (35.0GHz). Os valores do ajuste teórico estão na Tabela I.

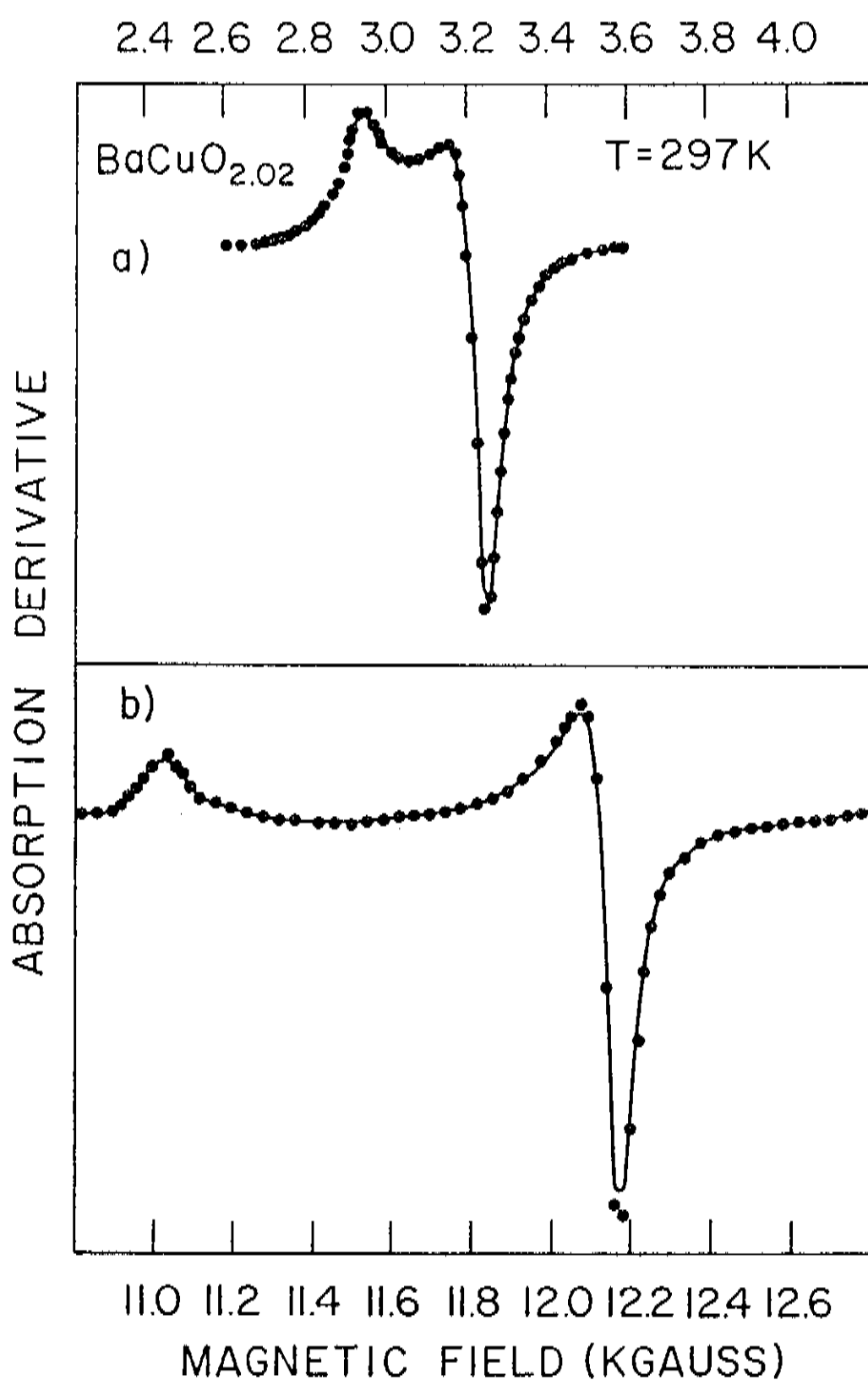


Fig.4.7- Espectro de pó do BaCuO_{2.02} (amostra da figura 4.2c) a T=297K. (a) banda-X (9,50 GHz) e (b) banda-Q (35.0GHz). Os valores do ajuste teórico estão na Tabela 1.

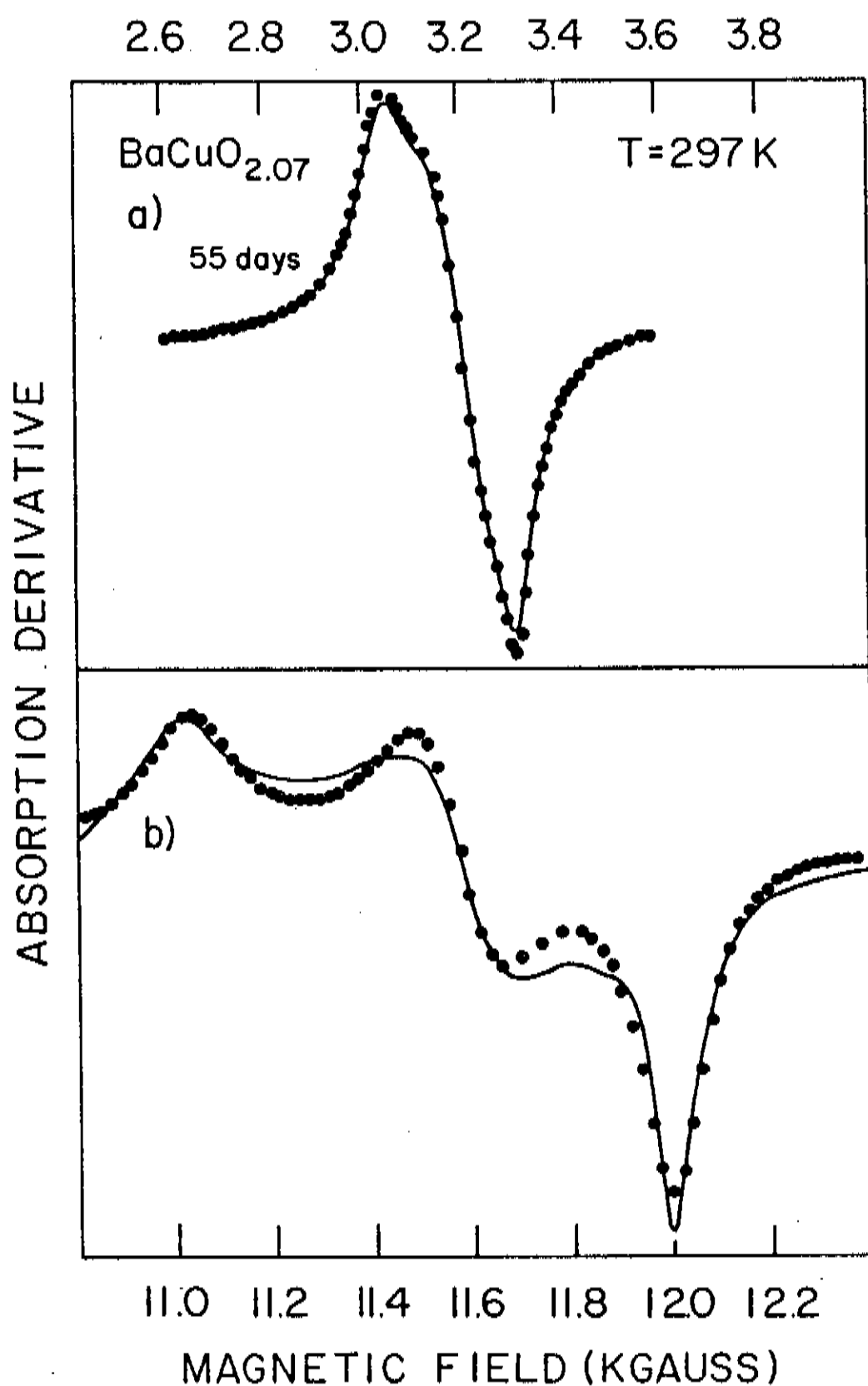


Fig.4.8- Espectro de pó do BaCuO_{2.07} (amostra da figura 4.3-d) a T=297K. (a) banda-X (9,50 GHz) e (b) banda-Q (34.51GHz). Os valores do ajuste teórico estão na Tabela I.

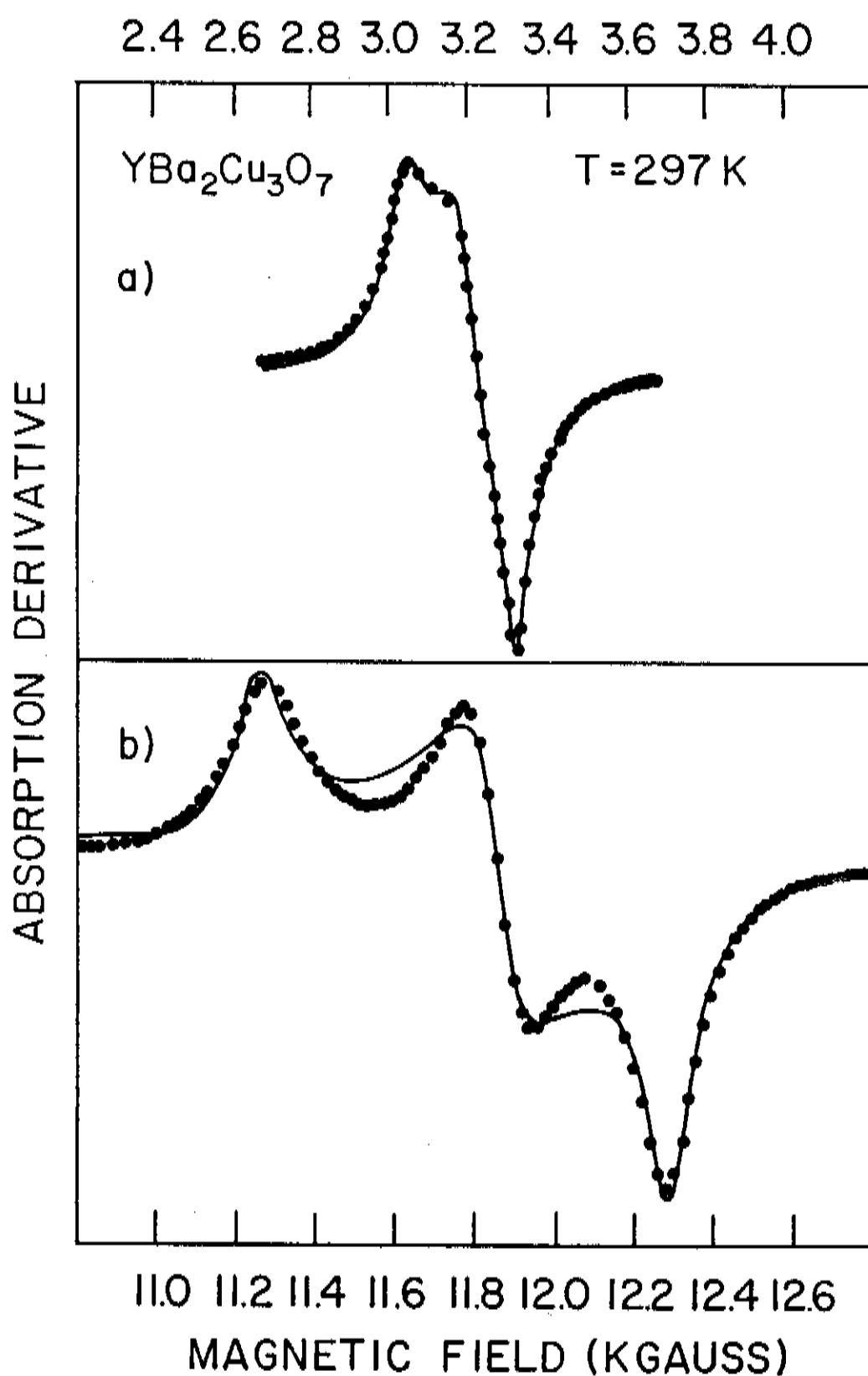


Fig.4.9- Espectro de pó do YBa₂Cu₃O₇ (amostra da figura 4.4-a) a T=297K. (a) banda-X (9,50 GHz) e (b) banda-Q (34.84GHz). Os valores do ajuste teórico estão na Tabela I.

Pequenas diferenças nas figuras 4.8 e 4.9 poderiam ser minimizadas se incluíssemos uma largura de linha dependente com o ângulo ΔH (θ, ϕ), mas isto não foi feito porque o número de parâmetros e tempo de computação não melhoram em nada a compreensão do problema.

A largura de linha ΔH necessária para ajustar o espectro experimental em banda Q é maior do que em banda X, indicando que a largura de linha é alargada de maneira não homogênea. Esta não homogeneidade deve ser devida a uma distribuição dos valores de g causada pela não homogeneidade nos sítios de Cu^{2+} .

Table 1 - Fitting parameters for the ESR powder spectra					
Sample	Microwave Band	g_x	g_y	g_z	$\Delta H(\text{Gauss})$
Y_2BaCuO_5	Q	2.08 ± 0.01	2.12 ± 0.02	2.25 ± 0.01	70 ± 10
	X	2.08 ± 0.01	2.12 ± 0.02	2.25 ± 0.01	25 ± 5
$\text{BaCuO}_{2.02}(\text{Fresh})$	Q	2.055 ± 0.005	2.055 ± 0.005	2.24 ± 0.01	100 ± 10
	X	2.055 ± 0.005	2.055 ± 0.005	2.24 ± 0.01	40 ± 5
$\text{BaCuO}_{2.07}(\text{Old})$	Q	2.05 ± 0.02	2.12 ± 0.02	2.22 ± 0.02	202 ± 20
	X	2.05 ± 0.02	2.12 ± 0.02	2.22 ± 0.02	68 ± 5
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Q	2.05 ± 0.02	2.09 ± 0.03	2.24 ± 0.02	188 ± 20
	X	2.05 ± 0.02	2.09 ± 0.03	2.24 ± 0.02	65 ± 8

A proximidade entre parâmetros obtidos para a ressonância das figs.4.8 e 4.9 sugere que o sinal de RPE observado em muitas amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, possam vir de outros compostos de Cobre originados provavelmente em BaCuO_{2+x} . Fica claro que qualquer composto espúrio de Cobre com uma simetria local ortorrômbica para os átomos de Cu que estejam numa fração de massa de ordem de 0.1 - 0.5% , de acordo com nossas estimativas pela intensidade relativa de RPE, pode ser responsável pela ressonância observada.

Nosso cálculo de espectro de pó pode também reproduzir facilmente a ressonância sem estrutura, tal qual aquela mostrada na fig.4.4c., apenas aumentando a largura de linha residual.

A) CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A) CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Em resumo, nossos resultados indicam que tanto na fase pura do supercondutor de alta temperatura crítica, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, como em sua fase tetragonal com deficiência de oxigênio, a ressonância devida aos íons de Cobre não é observável.

As ressonâncias que foram atribuídas a $\text{Cu}^{2+} (3d^9)$ nestes compostos são, no entanto, devidas à presença destes íons em outras fases espúrias que ainda deviam existir nas amostras utilizadas, numa fração de massa da ordem de 0.1 -0.5% . Podemos afirmar ainda, que os valores de g obtidos pelo ajuste teórico aos espectros observados neste trabalho, mostram que é um equívoco associar estes espectros a átomos de Cobre presentes nas fases de Y_2BaCuO_5 ou de BaCuO_{2+x} como foi sugerido nas ref.[6 e 7], apesar da concordância com relação a origem em pequenas porcentagens de fases residuais do processo de produção das amostras. Estas pequenas concentrações de fases espúrias dificilmente seriam detectadas por experimentos de difração de raio-X, mas poderiam ser suficientes para dar origem às ressonâncias observadas (como mostram as

relações das intensidades observadas) e ao pequeno momento medido para o Cu em experimentos de susceptibilidade [28] em torno de $(0,1 - 0,5) \mu_B$.

Como todas as amostras foram mantidas em atmosfera seca, e apesar disto, houve evolução temporal tanto dos espectros de RPE como dos padrões de difração de raio-X nas amostras de $BaCuO_{2+x}$, concluímos que este composto é muito instável. Nenhuma instabilidade semelhante foi observada nos compostos $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ e Y_2BaCuO_5 . Além disto, a amostra "envelhecida" de $BaCuO_{2,07}$ apresentou valores de g muito próximos aos obtidos para o supercondutor mais puro (vide tabela 1), sugerindo que seja deste tipo o composto espúrio ainda presente nas amostras "puras" de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Não pudemos no entanto, determinar que composto era este, pois tal amostra teve origem na instabilidade apresentada pelo $BaCuO_{2,07}$ em atmosfera seca. Os experimentos de raio-X mostraram o surgimento de várias fases espúrias neste caso..

É interessante notar que a intensidade de ressonância para a amostra de $BaCuO_{2,09}$ recém-preparada é também muito pequena quando comparada com a da "fase verde". Portanto, analogamente ao $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ saturado de oxigênio, os íons de Cu também não dão origem a uma linha de RPE neste composto. Além disto, o aumento e diminuição respectivos da intensidade da ressonância relativa para amostras desoxigenadas e reoxigenadas de $BaCuO_{2+x}$, sugerem que deve haver sítios de átomos de Cu na estrutura de rede, com oxigênios primeiros vizinhos fracamente ligados aos átomos de Cu, levando à observação da ressonância de $Cu^{2+}(3d^9)$ nestes sítios.

O fato de que nas amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ com deficiência de oxigênio, a intensidade da ressonância não aumenta com as perdas de oxigênio (ver figs 4.4 e 4.5), indica que neste caso as vacâncias de oxigênio não dão origem a tal sítio atômico de Cu.

Portanto sugerimos que, em geral, quando átomos de oxigênio ocupam posições da rede próximas o suficiente aos átomos de Cu em compostos metálicos e semicondutores, os orbitais $\text{Cu} (3d) - \text{O} (p)$ poderiam misturar-se ("admix") [40], causando deslocalização dos elétrons do $\text{Cu} (3d)$. Além disto, o acoplamento spin-órbita poderia levar a uma relaxação spin-rede mais rápida e a uma distribuição de valores de g, que poderiam ser responsáveis pela ausência de ressonância nestes compostos [41].

A ausência do sinal de RPE para os átomos de Cobre presentes nas amostras mais puras do supercondutor, tanto na forma de pó [6-8] como na forma de monocristais "não gêmeos" ("untwined") [42-44], não tem encontrado uma explicação definitiva. Uma explicação razoável seria a formação do par $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ com estados fundamentais de singletos de spin, construindo o estado chamado "ligação de valência de curto alcance" ("short-range-valence-bond") ou RVB [45]. Esta explicação tem sido contestada pela ausência de ressonância dos estados excitados dos tripletos de $S = 1$, que deveriam ser populados ainda a temperatura ambiente [46].

Na maioria dos vários sistemas com compostos antiferromagnéticos bidimensionais já estudados, os sinais de RPE são observados apenas para temperaturas bem acima de T_N [47-49].

Quando a temperatura é reduzida, a largura de linha decresce lentamente por volta de $3T_N$ passando por um mínimo em $2T_N$ e em seguida aumenta anormalmente quando se aproxima de T_N por temperaturas superiores. O fato de que nenhum sinal de RPE para o Cu é detectado nestes compostos, mesmo para temperaturas de ordem de 600 K [40], sugere que : ou as correlações antiferromagnéticas são fortes mesmo para $T \gg 2T_N$, ou existem outros mecanismos operativos que alargam o sinal de EPR do Cu além dos limites detectáveis. Existem muitas evidências de que existem fortes correlações (2D) magnética entre os átomos de Cu no plano Cu-O, na maioria dos cupratos cerâmicos precursores dos supercondutores de alta temperatura crítica [50-52].

Nosso laboratório prossegue experimentos nestes compostos supercondutores, baseados no conhecimento de que a dopagem com buracos (através do Sr, Ba, O) ou com elétrons (Ce, Th) diminui a temperatura de Neel, e acima de uma certa temperatura, obtém-se supercondutores tipo p ou n [53], possibilitando o estudo por RPE das interações elétricas e magnéticas pela introdução substitucional destas impurezas (magnéticas ou não) nos sítios dos átomos de Cu e das terras raras.

A) REFERÊNCIAS :

- [01] * J.G. Bednorz and Müller, Z. Phys. **B69**, 189 (1986).
- [02] * C. Rettori, D. Davidov, I. Belaish, and J. Felner, Phys.Rev. **B36**, 4028 (1987).
- [03] * D. Shaltiel, J. Genossar, A. Grayevsky, Z. H. Kalman, B. Fisher, and N. Kaplan, Solid State Commun. **63**, 987 (1987).
- [04] * F. Mehran, S. E. Barnes, T. R. Mc Guire, W. J. Gallagher, R. L. Sundstrom, T. R. Dinger, D. A. Chance, Phys.Rev. **B36**, 740 (1987).
- [05] * J. H. Castilho, P. A. Venegas, G. E. Barberis, C. Rettori, R. F. Jardim, S. Gama, D. Davidov, and I. Felner, Solid State Commun. **64**, 1043 (1987).
- [06] * D. C. Vier, S. B. Oseroff, C. T. Salling, J.F. Smyth, S. Schultz, Y. Dalichaouch, B. W. Lee, M. B. Maple, Z. Fisk, and J. D. Thompson, Phys. Rev. **B36**, 8888 (1987).
- [07] * G. J. Bowdeen, P. R. Elliston, K. T. Wan, S. X. Dov, K. E. Easterling, A. Boodillon, C.C. Sorrel, B.A. Cornell, and S. Separovic, J. Phys. **C20**, L545 (1987).
- [08] * R. Bartucci, E. Colavita, L. Sporetelli, G. Balestrino, and S. Barbanera, Phys. Rev. **B37**, 2313 (1988).
- [09] * R.F. Jardim, Tese de Doutorado (1989).
- [10] * P.E. Sulewski, T. W. Woh, J. T. Mc Whirter, and A. J. Sievers, Phys. Rev. **B36**, 10 (1987).

- [11] * S. Massida, J. J. Yu, A. J. Freeman, and D. D. Koeling, Phys. Lett. **A122**, 198 (1987).
- [12] * J. D. Jorgensen, B. W. Veal, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, A. Umezawa, L. J. Nowicki, and A. P. Paulikas, Phys. Rev. **B36**, 5731 (1987).
- [13] * I. K. Schuller, D. G. Hinks, M. A. Beno, D. W. Capone II, L. Soderholm, J. P. Locquet, Y. Broynseraede, C. U. Segre, and K. Zhang, Solid State Commun. **63**, 385 (1987).
- [14] * P. K. Gallagher, H. M. O'Bryan, S. A. Sunshine, and D. W. Murphy, Mater. Res. Bull. **22**, 995 (1987).
- [15] * A. Santoro, S. Miraglia, F. Beech, S. A. Sunshine, D. W. Murphy, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak, Mater. Res. Bull. **22**, 1007 (1987).
- [16] * M. B. Maple, High Temperature Superconducting Compounds: Processing and Related Properties, edited by S. H. Whang and DasGupta, The Minerals, Metals and Materials Society, **3** (1989).
- [17] * R. Beyers, G. Lim, E. M. Engler, R. J. Savoy, T. M. Shaw, T. R. Dinger, W. T. Gallagher, and R.L. Sandstrom, Appl. Phys. Lett. **50** 1918 (1987).
- [18] * F. Beech, S. Miraglia, A. Santoro, and R.S. Roth, Phys. Rev. **B36**, 8778 (1987).
- [19] * A. Abragam and B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Claredon Press, Oxford (1970).

- [20] * T. Siegrist, S. Sunshine, D.W. Murphy, R.J. Cava, and M. Zahurak, Phys. Rev. **B35**, 7137 (1987).
- [21] * R. Kipka and Hk. Müller-Buschbaum, Z.Naturforsch. **32B**,121 (1977).
- [22] * R. M. Hazen, L.W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, H. K. Mao, C. G. Hadidiacos, P. H. Hor, R. L. Meng, and C.W. Chu, Phys. Rev. **B35**, 7238 (1987).
- [23] * J. M. Tranquada, A. H. Moudden, A. I. Goldman, P. Zolliker, D. E. Cox, G. Shirane, S. K. Sinha, D. Vaknin, D. C. Johnston, M. S. Alvarez, A. J. Jacobson, J. T. Lewandowski and J. M. Newsam, Phys.Rev. **B38**, 2477 (1988).
- [24] * C. H. Pennington, D. J. Durand, C. P. Slichter, J. P. Rice, E. D. Bukowski and D. M. Ginsberg, Phys. Rev. **B39**, 2902 (1989).
- [25] * J. A. Yarmoff, D. R. Clarke, W. Drube, U. O. Karisson, A. Taleb-Ibrahimi and F. J. Himpsel, Phys. Rev. **B36**, (1987)
- [26] * C. P. Poole Jr., Electron Spin Resonance, Interscience Publishers (1967)
- [27] * P. W. Anderson, J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 307 (1954).
- [28] * R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. Van Dover, D.W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak, and G. P. Espinosa, Phys. Rev. Lett. **58**, 1676 (1987).
- [29] * P. W. Anderson, Science **235**, 1196 (1987).
- [30] * I. Servant, J. S. Bissey, and M. Maini, Physica B (Utretch) **106**, 343 (1981).

- [31] * H. A. Farach, E. F. Strother and C. P. Poole Jr., J. Phys. Chem. Solids 31, 1491 (1970).
- [32] * R. Calvo and M. A. Mesa, Phys. Rev. B28, 1244 (1983).
- [33] * B. Bleaney, Proc. Phys. Soc. London Sect.A63, 407 (1950); Philos. Mag. 42, 441, (1951).
- [34] * J. A. Ibers and J. D. Swalen, Phys. Rev. 127, 1914 (1962).
- [35] * D. F. de Lima (comunicação particular).
- [36] * H. M. Migeon, M. Zanne, F. Jeannot, and C. Gleitzer, Rev. Chim. Miner. 14, 498 (1987).
- [37] * I. K. Schuller, D. G. Hinks, M. A. Beno, D. W. Capone II, L. Soderholm, J. P. Locquet, Y. Broynseraede, C. U. Segre, and K. Zhang, Solid State Commun. 63, 385 (1987).
- [38] * T. Kobayashi, H. Katsuda, K. Hayashi, M Tokumoto, and H. Ihara, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L670 (1988).
- [39] * Kenichi Kojima, Kohji Ohbayashi, Masayuki Udagawa, and Tadamiki Hihara, Jpn. J. Appl. Phys.26, L766 (1987).
- [40] * L. F. Mattheiss, Phys. Rev. Lett. 58, 1028 (1987).
- [41] * L. L. Hirst, Z. Phys. 241, 9 (1971).
- [42] * F. Mehran, S.E. Barnes, T.R. Mc Guire, T. R. Dinger, D. L. Kaiser and F. Holtzberg, Solid State Comm. 66, 299 (1988).
- [43] * J. Albino, O. de Aguiar, A.A. Menovsky, J. van den Berg and H. B. Brom, J. Phys. C21, L237 (1988).
- [44] * F. J. Owens, B. L. Ramakrishna and Z. Iqbal, Physica C 156, 221 (1988).

- [45] * S. A. Kivelson, D. S. Rokhsar, and J. P. Sethna, Phys. Rev. B35, 8865 (1987).
- [46] * F. Mehran, S. E. Barnes, G. V. Chandrashekhar, T. R. McGuire and M. W. Shafer, Solid State Commun. 67, 1187 (1988).
- [47] * L. J. de Jongh e A. R. Miedena, Adv. Phys. 23, 1 (1974).
- [48] * P. M. Richards and M. B. Salamon, Phys. Rev. B32, 9 (1974).
- [49] * H. van der Vlist, A. F. M. Arts e H. W. de Nijn, Phys. Rev. B30, 5000 (1984).
- [50] * F. Mehran and P. W. Anderson ,Solid State Commun. 71, 29 (1989)
- [51] * R. J. Cava, B. Batlogg, K. M. Rabe, E. A. Rietman, P. K. Gallagher and L. W. Rupp Jr., Physica C156, 523 (1988)
- [52] * R. James, K. K. Singh, S. D. Burnside and P. P. Edwards, Solid State Commun., 79, 241 (1991).
- [53] * T. Tokura, H. Takagi and S. Uohida, Nature 337, 345 (1989).
- [54] * R. N. de Mesquita, J. H. Castilho, G. E. Barberis, C. Rettori, I. Torriani, U. F. de Lima, S. Gama e R.F. Jardim, Phys.Rev. B39, 6694 (1989).