UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INFORMÁTICA

**Ressonância Magnética Nuclear
em Supercondutores de Alto T_c**

Luiz Telmo da Silva Auler

Orientador: Prof. Dr. Cláudio José Magon

Tese apresentada ao
Instituto de Física de São Carlos,
da Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de
Doutor em Física Básica

OK

USP / IFSC / 834

8-2-881000

São Carlos
Estado de São Paulo
Dezembro de 1994

1500 — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
DOCUMENTAÇÃO

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE LUIZ TELMO DA SILVA AULER APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 14-12-1994

COMISSÃO JULGADORA:

Prof.Dr.Claudio Jose Magon

Prof.Dr.Horacio Carlos Panepucci

Prof.Dr.Valter Luiz Libero

Profa.Dra.Elisa Maria Baggio-Saitovitch

Prof.Dr.Carlos Rettori

**Esta tese é dedicada
aos meus pais Adelaide e Luiz Telmo
e à Valéria**

Agradecimentos.

A realização desta tese só foi possível graças a colaboração e ao envolvimento de muitas pessoas às quais sou imensamente reconhecido. Agradeço,

Ao Prof. Dr. Claudio José Magon, pela orientação e pela disposição de todos os meios e condições de que necessitei para a realização deste trabalho. Quero expressar ao Prof. Magon minha gratidão sincera pelo seu entusiasmo com este trabalho, e pela confiança com que sempre me incentivou e apoiou.

Ao Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez, pelo estímulo que me transmitiu para ir à Grenoble. No decorrer deste trabalho pude contar da parte do Dr. Donoso com um apoio e incentivo enormes, e a ele expresso aqui meu especial agradecimento e reconhecimento por tudo.

Ao Prof. Dr. Horácio Carlos Panepucci, por ter pessoalmente me recomendado ao Dr. Claude Berthier. Sou muito agradecido ao Prof. Panepucci por seu incentivo e apoio à minha ida para Grenoble.

Aos Professores Dr. Luiz Nunes de Oliveira, Dr. Valter Líbero, Dr. Tito Bonagamba, Dr^a. Cristina Terrile e Dr. Renê Ayres, pelo interesse e pelas discussões.

Aos demais membros do grupo de ressonância: engs. Mateus.J.Martins e Edson.Vidoto, técnicos Odir.A. Canevarollo, João.G.Silva e J.Carlos.Gazziro e a secretária Sta. Leila Lamon, agradeço pela eficiente e dedicada ajuda.

Aos colegas Pedro Luiz Frare Jr, Ruberley R. Souza e Marco A. Pagnano, pela colaboração e pelo convívio sempre agradável.

A parte experimental desta tese foi inteiramente realizada em Grenoble (França) no "Laboratoire de Spectrométrie Physique" e também no "Laboratoire de Champs Magnetiques Intenses". Passa agora à parte "internacional" destes agradecimentos agradecendo,

Ao Dr. Claude Berthier, que orientou meu estágio na França me oferecendo os melhores meios e condições para a realização deste trabalho. No convívio com o Dr. Berthier pude desfrutar de toda sua exemplar competência científica. As qualidades do Dr. Berthier extrapolam o campo profissional, ele não mediu esforços para tornar minha estada o mais proveitosa e agradável possível, me agraciando com sua inteira confiança e sincera amizade. Quero expressar aqui minha gratidão ao Dr. Berthier.

Ao Dr. Pierre Ségransan, por seu apoio e pela gentileza com que me acolheu na sala que dividimos. Além de me transmitir com entusiasmo seus conhecimentos e sua experiência, encontrei sempre no Dr. Ségransan um apoio amigo e sincero. Que ele encontre aqui a expressão de minha gratidão.

Ao Dr. Yves Berthier, por seu apoio e interesse. Sempre que precisei recebi do Dr. Berthier o mais caloroso apoio, nos planos humano e profissional. Deixo expresso aqui meu reconhecimento e minha gratidão por tudo.

Ao Dr. Mladen Horvatic, pela colaboração nas experiências e na discussão dos problemas relativos a este trabalho. O Dr. Horvatic sempre se mostrou pronto a ajudar nas experiências e a transmitir seus conhecimentos e por isso lhe sou reconhecido.

Ao Jean Alain Gillet, pela colaboração durante todo o decorrer deste trabalho. As qualidades que encontrei no meu colega, sua integridade, seu companheirismo, sua competência, e, é claro, seu "extraordinaire sense d'humeur", fizeram de nosso trabalho em conjunto uma experiência gratificante. Que ele encontre aqui a expressão de minha amizade e admiração.

Ao Pietro Carretta, pela frutífera colaboração, sempre num clima agradável e camarada. Expresso aqui minha amizade e meu reconhecimento.

Ao Dr. Yoshio Kitaoka, pelo enriquecedora colaboração. Suas qualidades científicas e sua alegria em trabalhar e transmitir seu conhecimento me marcaram muito. Sou muito grato pela experiência que me transmitiu e honrado pela amizade que expressou por mim.

Aos nossos colaboradores Drs. W. G. Clark e J. Y. Henry e a Dr^a. M. Lavagna pela colaboração e pelas discussões.

Aos pesquisadores do grupo de RMNS, Drs. Jean Pierre Boucher, P. Butaud, W. Gorecki, Y. Raymond, E. Beliorisky e Y. Charbre agradeço por toda colaboração.

Aos demais membros do grupo de RMNS, Sra. C. Andréani, Sr. R. Andréani, Sr. C. Grenier e Sr. M. Merlin, sou muito grato pela disponibilidade com que sempre me ajudaram e pelo convívio tão gentil. Em todos encontrei um calor humano que não esquecerei.

A Rogério F. de Paiva, Alexandre S. Martinez, Marc Jeannin e Phillipe Vitrou pela amizade, pela ajuda nos momentos críticos e pelo convívio alegre dos momentos descontraídos.

Ao meu amigo Luiz Carlos Sampaio Lima, à sua esposa Monique, e à pequena Isabelle, que me receberam com muito calor humano em sua casa.

Ao Deuzite e a Lílían, que foram tão gentis e calorosos comigo.

Volto ao Brasil para alguns agradecimentos especiais. Agradeço,

Aos meu pais Luiz Telmo e Adelaide, pela dedicação com que me incentivaram e apoiaram nos meus estudos. Encontrei em meus pais verdadeira obstinação por proporcionar, sem medir sacrifícios, todos os melhores meios e condições para que seus filhos estudassem. Não há medida para a minha gratidão por esta herança.

À minha irmã Mônica e ao meu pai Luiz Telmo, pelo inestimável trabalho de traduzir o que eu havia escrito em inglês, quero que encontrem aqui minha maior gratidão.

À Mariza pelo apoio e interesse no meu trabalho. Sou muito grato por sua amizade dedicada e admirador de seu elevado espírito científico.

Ao Mário e à Dulce, que na minha volta ao Brasil me receberam em sua casa como um filho, generosamente me apoiando e proporcionando todas as melhores condições para minha reestruturação no país e a redação desta tese. Expresso aqui minha imensa gratidão.

À Valéria, companheira de todos os momentos, pelo apoio e incentivo que motivaram esta tese do início ao fim, minha imensa gratidão e reconhecimento por tudo.

Ao CNPq, pela bolsa de doutoramento no Brasil e no exterior. Quero expressar meu agradecimento especial aos funcionários que me atenderam com toda atenção enquanto estive no exterior.

Abstract

The normal state ($T > T_c$) of the high T_c superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ was studied. The NMR and NQR techniques were employed in order to investigate the static and dynamic responses of the electronic spin system as function of temperature, for the following oxygen contents: $x = 0.5$ (crystal 1), 0.92 (crystal 2), 0.94 (crystal 3) e 1.0 (crystals 4 and 5). Focusing various nuclear sites the NMR could give a more rich information of the dynamical susceptibility, $\chi(q, \omega)$, probing different regions of the Brillouin Zone (ZB). With $^{17}\text{O}(2,3)$ and ^{89}Y sites the BZ center, $q \cong 0$, was studied, while with the $\text{Cu}(2)$ site it was the BZ extreme, ($q \cong Q_{\text{AF}}$), that was investigated.

In crystal 1 we have compared the NMR of the $\text{Cu}(2)$, $\text{O}(2,3)$ and Y sites. From the comparison between the Y and $\text{O}(2,3)$ magnetic hyperfine shift we have extracted the orbital contributions and the Y hyperfine coupling tensor. The ratio between the $\text{O}(2,3)$ and Y nuclear spin lattice relaxation rate was found to be temperature independent, and its value was in fair agreement with what it was expected theoretically from the coupling constants within the picture of the Milla-Rice hamiltonian. Problems such as the field intensity dependence of the spin-lattice relaxation rate (T_1^{-1}) and the anisotropy of the static susceptibility were investigated in crystal 2. Above T_c , for the $\text{Cu}(2)$ site, we have not found any field dependence of T_1 . Our results on the Y site indicate an anisotropy of both the static susceptibility and the Y coupling tensor.

An extensive comparison between the NMR and the Inelastic Neutron Diffusion (IND) results was done in the very same samples, crystals 2 and 4. In accordance to neutron data a gaussian model for $\chi''_{\text{AF}}(q, \omega)$ is proposed, in which the coherence length ξ was fixed by the IND results in crystal 2. Analysing the $\text{Cu}(2)$ nuclear spin-spin relaxation rate, $^{63}(\text{T}_{2g})^{-1}$, as function of this model, we have extracted the staggered susceptibility $\chi'(q=Q_{\text{AF}})$ in absolute units, finding a Stoner factor $\chi'(q=Q_{\text{AF}}) / \chi'(q=0) \geq 10$. From the analysis of $^{63}(\text{T}_1\text{T})^{-1}$ together with $^{63}(\text{T}_{2g})^{-1}$ we have obtained the AF characteristic energy, $\Gamma_{\text{AF}} \approx 30\text{meV}$, in excellent agreement with IND. These results provided us a powerful method to evidence the opening of a spin pseudo gap, exclusively from the NMR results. A consistent picture arised from the comparison between IND and the $\text{Cu}(2)$ NMR. In contrast, it is hard to explain the Y and, specially, the $\text{O}(2,3)$ results within this same picture. The theoretical alternatives to this puzzle are discussed.

The whole set of results we have obtained led us to propose a NMR based phenomenological phase diagram for the normal state of the superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, covering from the underdoped regime to the overdoped regime, passing through the optimal doping.

Resumo

Nesta tese investigamos o estado normal ($T > T_c$) dos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ supercondutores de alto T_c . As técnicas da RMN e RQN foram empregadas para estudar as respostas estática e dinâmica do sistema de spins eletrônicos em função da temperatura, para diversas concentrações de oxigênio: $x = 0.5$ (cristal 1), 0.92 (cristal 2), 0.94 (cristal 3) e 1.0 (cristais 4 e 5). Focalizando diferentes sítios nucleares a RMN pode fornecer uma informação mais rica da susceptibilidade dinâmica, $\chi(q, \omega)$, abrangendo diferentes regiões da Zona de Brillouin (ZB). Com os sítios do $^{17}\text{O}(2,3)$ e do ^{89}Y sensoreamos a região próxima ao centro do ZB, $q \cong 0$, enquanto que com o sítio do $\text{Cu}(2)$ exploramos o extremo do ZB, ($q \cong Q_{\text{AF}}$).

Foi realizado um estudo comparativo da RMN dos sítios do $\text{Cu}(2)$, do $\text{O}(2,3)$ e do Y sobre o cristal 1. Da comparação entre os deslocamentos hiperfinos magnéticos do Y e do $\text{O}(2,3)$ extraímos as contribuições orbitais e as constantes de acoplamento hiperfino do Y . A razão entre as relaxações spin-rêde do $\text{O}(2,3)$ e do Y mostrou-se independente da temperatura, e próxima do esperado teoricamente a partir das constantes hiperfinas no cenário do hamiltoniano de Mila e Rice. Questões como a dependência da taxa de relaxação spin-rêde (T_1^{-1}) com a intensidade do campo e a anisotropia da susceptibilidade estática de spin foram estudadas sobre o cristal 2. Acima de T_c , para o $\text{Cu}(2)$, não foi encontrada nenhuma dependência de T_1 com a intensidade do campo. Os resultados sobre o Y indicam uma anisotropia da susceptibilidade e do tensor de acoplamento hiperfino.

Uma extensa comparação entre os resultados da RMN e da Difusão Inelástica de Nêutrons (DIN) foi realizada sobre as mesmas amostras (cristais 4 e 5), fato inédito até então. Propõe-se um modelo gaussiano para $\chi''_{\text{AF}}(q, \omega)$, compatível com as experiências de nêutrons, no qual o comprimento de correlação ξ foi fixado pelos resultados da DIN sobre o cristal 2. Analisando a relaxação spin-spin do $\text{Cu}(2)$, $^{63}(\text{T}_{2g})^{-1}$, em função deste modelo, extraímos a susceptibilidade estática $\chi'(q=Q_{\text{AF}})$ em unidades absolutas e encontramos um fator de Stoner $\chi'(q=Q_{\text{AF}}) / \chi'(q=0) \geq 10$. Da análise conjunta de $^{63}(\text{T}_1\text{T})^{-1}$ e $^{63}(\text{T}_{2g})^{-1}$ obtivemos a energia característica das flutuações AF, $\Gamma_{\text{AF}} \approx 30\text{meV}$, em excelente acordo com a DIN. Estes mesmos resultados permitiram evidenciar, exclusivamente através do RMN, quando ocorre a abertura de um gap de spin. Neste trabalho mostramos que resultados da DIN são compatíveis com a RMN para o sítio do $\text{Cu}(2)$, porém, sérias dificuldades são encontradas para explicar os resultados sobre os sítios do Y e, principalmente, do $\text{O}(2,3)$. As alternativas para este problema são discutidas.

Os resultados obtidos nesta tese levaram ao estabelecimento de um diagrama de fase, segundo a RMN, do estado normal dos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ supercondutores, cobrindo do regime sub-dopado ao regime sobre-dopado, passando pela composição de dopagem ótima.

Índice:

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 : Supercondutividade	4
1. Da Descoberta à Teoria Fenomenológica	4
2. A Teoria Microscópica da Supercondutividade (BCS)	8
3. Dos SC convencionais ao alto T_c	10
Referências do Capítulo	14
CAPÍTULO 2 : Ressonância Magnética Nuclear	15
1. Deslocamento Hiperfino Magnético	15
2. Efeitos de Quadrupolo Nuclear	22
2.1. RQN pura: sem campo externo	24
2.2. Efeitos de Quadrupolo na Presença de um Campo Externo	25
3. Taxa de Relaxação Spin-Rede Nuclear (TRSR)	32
3.1. Temperatura de Spin e Equação Mestre	32
3.2. A Fórmula de Moriya para a Relaxação Magnética	36
3.3. Equação Mestre da Matriz de Densidade e Formalismo de Spin Fictício	40
3.4. Metais Comuns	46
3.5. Supercondutores	47
4. Taxa da Relaxação Nuclear Transversal	48
4.1. Decaimento do Envelope do Eco	48
4.2. O Método dos Momentos	50
4.3. As Interações Spin-Spin	51
4.4. A Contribuição de T_1 à Relaxação Transversal	53
Refências do Capítulo	54
CAPÍTULO 3 : Supercondutores de Alto T_c	56
1. Estrutura e Diagrama de Fase	56
2. Pequena Revisão dos Resultados Experimentais em HTCS	62
2.1. Resistividade	63
2.1.1. No Estado Normal	63
2.1.2. A Transição Supercondutora sob Campo Magnético	65
2.2. Susceptibilidade e Magnetização	67
2.3. Efeito Hall	68
2.4. Condutividade Ótica	69
2.5. Espectroscopias de Altas Energias	70
3. Estrutura Eletrônica	72
Referências do Capítulo	74
CAPÍTULO 4 : Excitações Magnéticas nos HTCS	77
1. Nêutrons	77
1.1. Princípios	77

1.2. Resumo dos Resultados de Nêutrons nos HTCS.....	78
1.2.1. Regime não Dopado / Fracamente Dopado (não SC).....	78
1.2.2. Regime Fortemente Dopado : Supercondutor.....	83
1.3. Comparando as Técnicas de Nêutrons e RMN.....	88
2. RMN.....	90
2.1. Resultados Importantes nos HTCS.....	90
2.2. O Hamiltoniano Padrão de Mila e Rice.....	94
2.3. Aplicação do Hamiltoniano MR.....	95
3. Cenários Teóricos Propostos.....	96
3.1. Líquido de Fermi Marginal.....	96
3.2. Líquido de Fermi quase AF.....	97
3.3. "Nesting" Dinâmico.....	100
3.3.1. Abordagens baseadas no Líquido de Fermi (LF).....	100
3.3.2. Correlações Fortes.....	101
3.4. A Separação de Carga e Spin no Contexto do Modelo t-J.....	101
3.5. Teoria da Desordem Quântica.....	103
Referências do Capítulo.....	105
CAPÍTULO 5 : Amostras e Detalhes Experimentais.....	109
1. Amostras.....	109
2. O Aparato Experimental.....	110
2.1. Espectrômetros.....	110
2.1.1. O Espectrômetro BRUKER.....	111
2.1.2. O Espectrômetro TECMAG.....	112
2.1.3. O Circuito Tanque.....	115
2.2. Magnetos SC e Controle de Temperatura.....	116
3. Os Experimentos.....	117
3.1. O Sinal de Ressonância: Precessão Livre e Eco de Spins.....	117
3.2. O Deslocamento Hiperfino Magnético (DHM).....	119
3.2.1. Caso do Cu(2).....	119
3.2.2. Caso do O(2,3).....	121
3.2.3. Caso do Y.....	122
3.3. A Taxa de Relaxação Spin-Rede: T_1^{-1}	126
3.4. A Taxa de Relaxação Spin-Spin do $^{63}\text{Cu}(2)$: T_2^{-1}	129
Referências do Capítulo.....	130
CAPÍTULO 6 : Resultados.....	131
1. Cristal 1 : $\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$	132
1.1. Sítio do Cu(2).....	132

1.2. Sítio do O(2,3)	133
1.2.1. O Deslocamento Hiperfino Magnético.....	133
1.2.2. A Taxa de Relaxação Spin-Rede	134
1.3. Sítio do Y.....	136
1.3.1. O Deslocamento Hiperfino Magnético.....	136
1.3.2. A Taxa de Relaxação Spin-Rede	136
2. Cristal 2 : $\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$	138
2.1. Sítio do Cu(2)	138
2.1.1. O Deslocamento Hiperfino Magnético.....	138
2.1.2. A Taxa de Relaxação Spin-Rede	140
2.1.3. A Taxa de Relaxação Spin-Spin	142
2.2. Sítio do Y.....	144
2.2.1. O Deslocamento Hiperfino Magnético.....	144
2.2.2. A taxa de Relaxação Spin-Rede.....	145
3. Cristal 3 : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$	147
3.1. Sítio do Cu(2)	147
3.1.1. A Taxa de Relaxação Spin Rede.....	147
3.1.2. A Taxa de Relaxação Spin Spin.....	148
3.2. Sítio do Y.....	149
3.2.1. O Deslocamento Hiperfino Magnético.....	149
4. Cristal 4 : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	149
4.1. Sítio do Cu(2)	150
4.1.1. A Taxa de Relaxação Spin Rede.....	150
5. Cristal 5 : $\text{YBa}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Cu}_3\text{O}_7$	150
5.1. Sítio de O(2,3)	151
5.1.1. A Taxa de Relaxação Spin-Rede	151
Referências do Capítulo.....	151
CAPÍTULO 7 : Análise e Discussão dos Resultados.	153
1. Dependência de T_1 com H_0 no estado normal ($T > T_c$).....	153
1.1. Anisotropia no Sítio do Cu(2).....	153
1.2. Dependência de T_1 com a Intensidade de H_0	154
2. Comparando a RMN dos sítios do ^{89}Y e do $^{17}\text{O}(2,3)$	156
2.1. Determinação de K_{orb}	156
2.2. $\chi(q=0, \omega=0)$ em Função da Temperatura	159
2.3. Anisotropia de $\chi(q=0, \omega=0)$	160
2.4. Comparação entre as TRSR do ^{89}Y e do $^{17}\text{O}(2,3)$	162
3. A Análise Conjunta das Técnicas de Nêutrons e RMN	164

3.1. $(T_1T)^{-1}$ do Sítio do Cu(2) e $\chi''(Q_{AF},\omega)$ Medido pela DIN.....	165
3.2. $(T_{2g})^{-1}$ do Sítio do Cu(2) e a Determinação $\chi'(Q_{AF})$	166
3.2.1. A Interação Spin-Spin Indireta entre os Cu(2).....	166
3.2.2. O Segundo Momento.....	167
3.2.3. O Modelo para $\chi'(q)$	169
3.2.4. O Cálculo de $\chi'(Q_{AF})$	170
3.3. Análise Conjunta de $^{63}(T_{2g})^{-1}$ e $^{63}(T_1T)^{-1}$	173
3.3.1. Determinação de Γ_{AF} e o Gap de Spin	173
3.3.2. O Gap de Spin em Outros Materiais HTCS	175
3.4. Cálculo da TRSR sobre os Sítios do $^{63}\text{Cu}(2)$ $^{17}\text{O}(2,3)$ e do ^{89}Y	177
3.4.1. Determinação de Γ_0	177
3.4.2. Discussão.....	179
4. Considerações Finais: Uma Visão Unificada dos Resultados da RMN.....	181
4.1. Do Regime Sub-Dopado ao Regime Sobre-Dopado nos YBCO.....	181
4.2. O Diagrama de Fase Segundo a RMN.	189
Referências do Capítulo.....	186
CAPÍTULO 8 : Conclusão.	189
APÊNDICE1.	191
APÊNDICE2.	192

Introdução

O tema desta tese é a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) em supercondutores de alto T_c (HTCS, do inglês). Desde o aparecimento da supercondutividade a alto T_c nos óxidos de cobre, em 1986, muitas questões foram colocadas:

- ① O que são estes materiais HTCS?
- ② Qual o papel do magnetismo neles?
- ③ Por que T_c é alto?
- ④ Por que o cobre é especial?

Ainda não há uma resposta definitiva para qualquer destas questões. Elas têm sido a motivação de um monumental esforço de pesquisa, que já têm dado muitos frutos, e no qual a técnica de RMN contribui destacadamente.

Um dos principais trunfos da RMN é o de vir formando um conjunto de resultados coerente e de qualidade sobre um amplo espectro de materiais HTC. Esta tese insere-se neste contexto. Estudamos minuciosamente a família dos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, realizando medidas de RMN e RQN em 5 monocristais com conteúdo de oxigênio na faixa onde ocorre a supercondutividade ($0.4 < x \leq 1$).

Como entendemos que é preciso primeiro elucidar o estado normal peculiar destes materiais, concentramos nossos estudos na faixa de temperatura $T > T_c$. Com este objetivo procurou-se obter um conjunto de dados o mais completo possível focalizando a RMN dos diversos núcleos importantes (^{63}Cu , ^{17}O e ^{89}Y).

Para compreender melhor o papel do magnetismo colaboramos com o grupo de nêutrons do Dr. J. Rossat-Mignot (Grenoble-Saclay(França)) realizando, de forma inédita, medidas nos *mesmos* cristais. A comparação das técnicas de RMN e nêutrons foi um dos temas principais deste trabalho. As mudanças na dinâmica dos spins em função da dopagem foram exaustivamente investigadas e caracterizadas sob o ponto de vista da RMN para a família dos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Sob este aspecto uma atenção especial foi dada ao debate sobre a abertura de um gap de spin no estado normal das composições menos dopadas.

Neste ponto o leitor inexperiente na área questionará: "*Qual o interesse do estado normal dos supercondutores de alto T_c ?*" O estudo do estado normal possui um duplo objetivo. O primeiro é referente às propriedades anômalas observadas acima de T_c : "serão estas anomalias gerais destes materiais? quais são suas causas?" Em segundo lugar, há neste materiais óxidos de cobre um mecanismo, ainda desconhecido, que leva ao alto T_c . Ora, é no estado normal que são encontradas as condições precursoras fundamentais e as interações que levam à supercondutividade. Portanto, não é espantoso ouvir dos mais renomados físicos (Anderson, Schrieffer, Pines e outros) que o estado normal destes materiais é mais interessante do que o estado supercondutor. O estado normal destes materiais apresenta-se como um cenário

totalmente novo dentro da física do estado sólido, para o qual qualquer descrição teórica é hoje incompleta. Por sua vez, o estado supercondutor é bem mais canônico sendo suas particularidades compreendidas como decorrentes do alto T_c e da estrutura destes materiais. Podemos dizer que no estado supercondutor as propriedades são mais evidentes embora também apresentem novidades. Os problemas da dinâmica de vórtices e da fusão da rede de vórtices presentes no estado supercondutor estão apoiados numa base teórica mais consistente, cujos progressos têm promovido um rápido avanço deste campo. No estado normal há uma obscuridade bem maior, pois, ele é realmente mais complexo do que o conhecimento estabelecido pode explicar. Diversas são as abordagens teóricas propostas mas todas têm sucesso apenas parcial, de modo que a polêmica é muito grande e um consenso ainda não é vislumbrado. Neste contexto as excitações de baixas energias, reveladas pelos resultados das técnicas de ressonância e nêutrons, permanecem sem uma explicação definitiva, constituindo um teste fundamental para as teorias propostas.

O leitor encontrara nos capítulos que se seguem uma apresentação detalhada deste trabalho. Por entender que a literatura é muito vasta e dispersa, sendo ainda um assunto novo que carece de abordagens introdutórias, procurei oferecer nesta tese o máximo de informação possível ao leitor. Para este fim muitos tópicos foram abordados. A RMN foi discutida em maior detalhe, enquanto que a supercondutividade e o fenômeno do alto T_c foram apresentados de forma mais genérica e ampla. Apresento agora a organização desta tese:

Capítulo 1: "Supercondutividade". Uma rápida revisão sobre o fenômeno da supercondutividade é feita, destacando tanto alguns aspectos teóricos básicos como o histórico da evolução da área.

Capítulo 2: "Ressonância Magnética Nuclear". Trata-se de um extenso e bastante detalhado capítulo que interessará sobretudo ao especialista em ressonância. O sentido deste capítulo é dissecar o máximo os aspectos teóricos envolvidos nos experimentos de ressonância realizados nos supercondutores de alto T_c , que não são triviais. Em resumo o objetivo é cobrir um pouco da carência de explicações e referências na literatura desta área. Destaco que neste capítulo o leitor encontrará, entre outros tópicos, discussões sobre: os efeitos de quadrupolo, a formulação de Moriya para a relaxação spin-rede e o formalismo de spins fictícios para calcular as leis de decaimento e a contribuição de T_1 a T_2 . Em particular os desenvolvimentos através do formalismo de spins fictícios são inéditos.

Capítulo 3: "Supercondutores de alto T_c ". Os supercondutores de alto T_c são introduzidos destacando sua estrutura, o diagrama de fase e alguns resultados experimentais ilustrativos de sua complexidade. O objetivo aqui é destacar os aspectos inconventionais dos óxidos de cobre supercondutores, que suscitam o grande interesse pelo seu estado normal ($T > T_c$).

Capítulo 4: "Excitações Magnéticas nos HTCS". O magnetismo presente nos HTCS é abordado em detalhe. Os principais resultados das técnicas de nêutrons e ressonância magnética são revisados. O hamiltoniano básico para descrever os resultados de ressonância nos HTCS,

proposto por Mila e Rice, é introduzido. Finalmente são apresentadas as principais linhas teóricas que procuram explicar o papel das excitações magnéticas nos óxidos de cobre supercondutores.

Capítulo 5: "Amostras e Detalhes Experimentais". São apresentadas as amostras monocristalinas estudadas e algumas de suas particularidades. O aparato experimental é descrito e os diferentes tipos de experimentos são comentadas.

Capítulo 6: "Resultados". Os resultados experimentais são descritos e comentados.

Capítulo 7: "Análise e Discussão dos Resultados". Os resultados são analisados sob diversos aspectos. A comparação entre os resultados sobre os sítios do ítrio e do oxigênio planar permite discutir a anisotropia da susceptibilidade estática de spin, determinar as constantes de acoplamento hiperfino e os deslocamentos hiperfinos orbitais. Os resultados de RMN são comparados, pela primeira vez, aos da difusão inelástica de nêutrons sobre os mesmos cristais. A interpretação dos resultados de ambas as técnicas mostrou-se coerente, em primeiro lugar evidenciando a abertura de um pseudo gap de spin acima de T_c nas composições subdopadas, e também levando a construção de um modelo gaussiano para a susceptibilidade dinâmica, $\chi(q, \omega)$. Com este modelo, onde o comprimento de correlação independe da temperatura, a susceptibilidade estática da sub-rêde ("staggered"), $\chi'(Q_{AF})$, e a energia característica das flutuações antiferromagnéticas, Γ_{AF} , foram calculadas a partir do tempo de relaxação spin-spin, T_{2g} , e da análise conjunta de T_1 e T_{2g} do cobre planar. Os tempos de relaxação spin-rede, dos sítios de ítrio e cobre e oxigênio planares, foram calculados teoricamente em função do modelo gaussiano e do hamiltoniano de Mila e Rice. A discrepância entre a teoria e a experiência para o sítio do oxigênio é importante e as implicações teóricas são discutidas. Finalmente, o conjunto dos resultados de RMN obtidos levaram ao estabelecimento de um diagrama de fase fenomenológico, no qual a passagem do regime subdopado ao sobredopado, passando pela dopagem ótima, é detalhadamente caracterizada.

Capítulo 8: "Conclusão". As principais conclusões são resumidas e algumas perspectivas para as pesquisas futuras são sugeridas.

CAPÍTULO 1.

Supercondutividade

1. DA DESCOBERTA À TEORIA FENOMENOLÓGICA

No início século XX a física dos estados mais fundamentais da matéria condensada pôde ser investigada graças ao domínio das técnicas de obtenção de muito baixas temperaturas, chamada criogenia. O físico holandês Kamelinh Onnes foi o pioneiro na liquefação do gás nobre Hélio, no desenvolvimento da criogenia, e na aplicação destas técnicas ao estudo das propriedades da matéria. Em 1911, quando investigava a resistividade dos metais a baixas temperaturas, Onnes fez a surpreendente descoberta de que o mercúrio simplesmente não apresentava mais resistência à passagem de corrente elétrica abaixo de 4.2K (exatamente a temperatura do Hélio líquido). A este fenômeno Onnes deu o nome de supercondutividade numa alusão óbvia ao fenómeno observado (figura 1.a).

Nos anos subsequentes a supercondutividade foi descoberta em outros elementos metálicos, dos quais o nióbio possui o mais alto T_c de 9.2K (descoberto em 1930). Um fato notável era que os metais nobres e os magnéticos não se tornavam supercondutores.

O próprio Onnes observou que a supercondutividade era instável à aplicação de pequenos campos magnéticos, mas foi somente em 1933 que Meissner e Ochsenfeld descobriram que os supercondutores expulsam o campo magnético de seu interior (figura 1.b). Este efeito, que leva o nome dos seus descobridores, revela que o supercondutor é um diamagneto perfeito. No seu interior $B = (H + 4\pi M) = 0$, e uma vez que $M = \chi H \Rightarrow \chi = -1/4\pi$.

O efeito Meissner levou ao primeiro avanço no sentido da descrição teórica da supercondutividade através do chamado modelo de London, proposto por F. e H. London em 1935. O modelo é bem simples e parte do reconhecimento de que o supercondutor não é um condutor perfeito. Isto é facilmente verificado, pois, da lei de Ohm $E = \rho J$ decorre que num condutor perfeito $\rho = 0 \Rightarrow E \equiv 0$. Neste caso a lei de Faraday $\nabla \times E = -(1/c) \partial B / \partial t$ reduz-se à $\partial B / \partial t = 0$, contrariando o que é observado no efeito Meissner. De fato, no interior do supercondutor a uma temperatura $T < T_c$ B é simplesmente nulo se o campo não for maior do que um certo valor crítico B_c , enquanto que no condutor perfeito a Lei de Faraday modificada diz que o campo seria nulo no seu interior somente se ele fosse resfriado em campo nulo.

Figura 1- a) Dependência em temperatura da resistividade num metal. b) Expulsão do campo magnético (fraco) do interior de um supercondutor

O modelo de London segrega a coexistência de dois fluidos condutores: o normal e o supercondutor. Introduzindo uma densidade de corrente supercondutora $\mathbf{J} = n_s e \mathbf{v}_s$,

$$m \frac{d\mathbf{v}_s}{dt} = e\mathbf{E} \Rightarrow \frac{d\mathbf{J}}{dt} = \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{E}. \quad 1.1.$$

Usando então a lei de Faraday estabelece-se a chamada equação de London,

$$\nabla \times \mathbf{J} + \frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{B} = 0 \quad \text{ou} \quad -\nabla^2 \mathbf{J} + \left(\frac{4\pi n_s e^2}{mc^2} = \lambda^{-2} \right) \mathbf{J} = 0 \quad \text{ou} \quad \mathbf{J} = -\frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{A}. \quad 1.2.$$

A segunda forma acima é derivada aplicando o rotacional e usando a eq. de Maxwell $\nabla \times \mathbf{E} = -(1/c) \partial \mathbf{B} / \partial t$, enquanto que a terceira forma é obtida usando que $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B}$ e $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$. A equação de London leva ao efeito Meissner, define o comprimento de London ou de penetração do campo λ , e relaciona a corrente supercondutora ao vetor potencial $\mathbf{A}$. Portanto, o campo magnético penetra num supercondutor decaindo exponencialmente no seu interior, sendo λ a distância característica até onde $B \neq 0$.

Na mesma época, em 1934, Gorter e Casimir haviam tratado a termodinâmica dos supercondutores. Pippard, em 1950, introduziria o conceito de distância de coerência vindo mais tarde a aprimorar a teoria de London. Porém, foram os russos V. Ginzburg e L. Landau (G-L) que em 1950 propuseram uma poderosa teoria fenomenológica para a supercondutividade que englobava todas as abordagens anteriores. A idéia de G-L era estender o conceito de quebra de simetria, que ocorre por exemplo nas transições magnéticas, à transição supercondutora. Este conceito é um dos pilares da física moderna e deriva da teoria das transições de fase de segunda ordem de Landau, que é absolutamente geral. O parâmetro de ordem na teoria de G-L é uma função complexa $\psi(r) = |\psi| e^{i\varphi(r)}$ de tal forma que $|\psi| \neq (=) 0$ se $T < (>) T_c$. O leitor interessado encontrará um desenvolvimento detalhado da teoria de G-L no recente livro de Cyrot e Pavuna¹

ou nas monografias clássicas de Tinkham² ou Lynton³. A seguir apresentarei uma rápida revisão destacando alguns resultados básicos.

A teoria de G-L parte do princípio de que a energia livre do SC pode ser expandida em série de potências como

$$G_s(T) = G_n(T) + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{2} \left| \left(-i\hbar \nabla - \frac{Q}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right|^2. \quad 1.3.$$

$$\alpha \propto (T - T_c) \quad e \quad \beta = \text{cte}$$

A minimização da equação acima com relação a ψ e a $\mathbf{A}$ conduz às duas equações de G-L

$$\begin{aligned} \frac{1}{2M} \left| \left(-i\hbar \nabla - \frac{Q}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right|^2 + \alpha \psi + \beta |\psi|^2 \psi &= 0 \\ \nabla^2 \mathbf{A} = -\frac{4\pi}{c} \mathbf{J} = \frac{2\pi i Q \hbar}{mc} [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] + \frac{4\pi Q^2}{mc^2} \mathbf{A} \end{aligned} \quad 1.4.$$

Considerando por exemplo a primeira equação de G-L na ausência de campo magnético e de gradientes, obtém-se que $|\psi_0|^2 = -\alpha/\beta$ (o sub-índice "0" indica $H = 0$). Uma vez que aplicando um campo crítico H_c o supercondutor transita para o estado normal,

$$G_s(T) - G_n(T) = -\frac{\alpha}{2\beta} = \frac{H_c(T)}{8\pi} \Rightarrow H_c(T) \propto 4\pi(T - T_c)\beta^{-1} \quad (T < T_c). \quad 1.5.$$

Da segunda equação de G-L, se a dependência em r de $\psi(r)$ vier exclusivamente da fase $\varphi(r)$ podemos reescrevê-la como

$$\mathbf{J} = |\psi_0|^2 \left[\frac{\hbar Q}{M} \nabla \varphi - \frac{Q^2}{Mc} \mathbf{A} \right]. \quad 1.6.$$

Aplicando o rotacional e usando que o $\nabla \times \nabla \varphi = 0$, chega-se a equação de London:

$$\mathbf{J} = -\frac{c}{4\pi} \lambda_0^{-2} \mathbf{A} \quad \text{onde} \quad \lambda_0^{-2} = \frac{4\pi Q^2 |\psi_0|^2}{mc^2}. \quad 1.7.$$

Onde identificamos $|\psi_0|^2 = n_s$. Note que obtivemos igualmente que $\lambda_0 \propto |\psi_0|^{-1} \propto (T - T_c)^{-1/2}$. Entretanto a eq.1.6 contém um termo a mais que a eq. de London, o qual implica na quantização do fluxo magnético no interior de um anel supercondutor. É fácil chegar a este resultado, bastando fazer a integral de linha da equação acima para um circuito fechado no interior do supercondutor (onde $\mathbf{J} \equiv 0$). Após um cálculo simples obtém-se que o fluxo no interior do anel é dado por $\Phi = n \Phi_0$ onde n é um inteiro e $\Phi_0 = hc / (Q=2e)$ é um quantum de fluxo magnético.

A teoria de G-L explicava toda a fenomenologia até então observada nos supercondutores e ainda introduzia o comprimento de coerência $\xi(T) = \hbar / (2M |\alpha|)^{1/2}$ (diferente daquele de Pippard) e predizia a existência de dois tipos de supercondutores. O comprimento de coerência ξ mede a distância sobre a qual o parâmetro de ordem $\psi(r)$ varia quando o sistema é perturbado. Pela teoria de G-L os comprimentos ξ e λ variam com a temperatura segundo

$(T-T_c)^{-1/2}$ (para $T < T_c$), portanto a razão entre os dois $\kappa = \lambda / \xi$ independe de T , sendo chamada de parâmetro de G-L. Pode-se relacionar $\xi(T)$, $\lambda(T)$ e o campo crítico

$$H_c(T)\lambda(T)\xi(T) = \Phi_0/2\pi\sqrt{2} . \quad 1.8.$$

Foi o também russo A. A. Abrikosov, em 1957, quem descobriu a possibilidade de existirem 2 tipos de supercondutores. Os SC do tipo I expulsam completamente o fluxo magnético do seu interior; e o do tipo II, no interior do qual a expulsão do fluxo é apenas parcial, admitem a penetração de vórtices de fluxo magnético resultando no chamado estado misto. A magnetização no interior do SC como função do campo para os dois tipos de supercondutores é mostrada na figura 2. A ocorrência de um tipo ou outro de supercondutividade decorre da teoria de G-L que admite uma solução $|\psi| \neq 0$ se $B < B_{c2}$ onde,

$$B_{c2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2(T)} \quad \text{ou} \quad B_{c2}(T) = \kappa\sqrt{2} H_c(T) . \quad 1.9.$$

Da primeira relação acima observamos que medindo o campo crítico $B_{c2}(T)$ obtém-se diretamente $\xi(T)$. Na segunda relação, se $\kappa < 1/\sqrt{2} \Rightarrow B_{c2} < B_c$, ou seja, o campo crítico B_{c2} será inferior ao campo crítico termodinâmico, e o supercondutor é do tipo I. Caso contrário, se $\kappa > 1/\sqrt{2} \Rightarrow B_{c2} > B_c$ e a supercondutividade será do tipo II. O que acontece de diferente nos dois tipos de SC é que se $\lambda \gg \xi$, custará para o supercondutor menos energia deixar o fluxo penetrar do que expulsá-lo mantendo a supercondutividade.

Figura 2 – Magnetização no interior do supercondutor como função do campo externo aplicado.

O campo crítico $B_{c1}(T)$ é aquele abaixo do qual a expulsão do fluxo é completa, que naturalmente está associado a energia necessária para introduzir um vórtice de fluxo Φ_0 ,

$$B_{c1}(T) = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2(T)} \ln \kappa . \quad 1.10.$$

Pode-se relacionar os campos críticos, através das equações 1.9-10,

$$B_{c1}B_{c2} = B_c^2 \ln \kappa . \quad 1.11.$$

A relação acima explica porque quanto maior for $B_{c2}(T)$, menor é $B_{c1}(T)$. Cabe adiantar aqui que os materiais óxidos de cobre HTC são os que possuem os mais elevados $B_{c2}(T)$ dentre os supercondutores conhecidos.

2. A TEORIA MICROSCÓPICA DA SUPERCONDUTIVIDADE (BCS)

A teoria microscópica da supercondutividade foi proposta em 1957 pelos americanos J. Bardeen, L. Cooper e R. Schrieffer, sendo conhecida como a teoria BCS⁴. O fundamental desta teoria foi mostrar que um sistema de férmions pode ser levado à condensação em pares coerentes (chamados pares de Cooper) por uma interação atrativa entre os férmions. Como ressalta Schrieffer⁵ a teoria BCS diz respeito à condensação de pares, enquanto que o mecanismo BCS refere-se ao caso particular no qual a interação atrativa entre os elétrons se dá via fônons, que se aplica bem aos supercondutores convencionais. Esta é uma distinção importante que deve-se ter em mente ao discutir a supercondutividade, pois a teoria BCS é sempre válida, o que não é verdadeiro para o mecanismo via fônons. Em outras palavras o mecanismo que leva à formação dos pares de Cooper pode ser via fônons ou via outras excitações elementares. Este é sem dúvida um dos pontos polêmicos suscitados pelos HTCS para os quais, ao que tudo indica, o mecanismo não é via fônons.

Não caberia aqui desenvolver em detalhe a teoria BCS, podendo o leitor referir-se tanto ao artigo original como às monografias dedicadas a supercondutividade^{1,2,3,4,6,7}. Lembrarei no entanto alguns pontos fundamentais à compreensão do fenômeno. O passo inicial foi dado por Cooper quando ele descobriu que os pares de elétrons ($k_{\uparrow}$, $-k_{\downarrow}$) próximos da superfície de Fermi, ou seja que satisfazem $\zeta_k (=E_k - E_F) < \hbar\omega_D$ (ω_D = frequência de Debye), se atraem. Assumindo por simplicidade um potencial $\lambda = \text{cte}$ o Hamiltoniano BCS pode ser escrito segundo o formalismo de segunda quantização como

$$\mathcal{H}_{BCS} = \sum_k \zeta_k [c_{k\uparrow}^{\dagger} c_{k\uparrow} + c_{k\downarrow}^{\dagger} c_{k\downarrow}] + \lambda \sum_{kq} [c_{q\uparrow}^{\dagger} c_{-q\downarrow} + c_{-k\downarrow}^{\dagger} c_{k\uparrow}] \quad 2.1.$$

Figura 3 – Dependência em temperatura do gap supercondutor $\Delta(T)$

O primeiro termo da equação 2.1 dá a energia cinética medida a partir da energia de Fermi, e o segundo termo dá conta da interação efetiva entre os pares de elétrons ($k_{\uparrow}$, $-k_{\downarrow}$).

Após tratar este Hamiltoniano segundo uma aproximação de Campo Médio e diagonalizá-lo, obtém-se a relação de dispersão

$$E_k = \sqrt{\zeta_k^2 + \Delta^2} . \quad 2.2.$$

Esta relação indica a existência de um gap nas excitações, não havendo excitações com energias $E_k < \Delta$. No estado fundamental BCS os pares condensados são os portadores da corrente supercondutora. Uma característica interessante do estado fundamental é que os pares não têm a ocupação bem definida próximo ao nível de Fermi.

O parâmetro Δ , chamado de gap de energia, é o parâmetro de ordem supercondutor que depende da temperatura (figura 3) e pode ser calculado de forma auto consistente pela equação

$$\frac{1}{\lambda n(E_F)} = \int_0^{\omega_D} \frac{d\zeta_k}{\sqrt{\zeta_k^2 + \Delta^2}} \operatorname{tgh} \left(\frac{\sqrt{\zeta_k^2 + \Delta^2}}{2k_B T} \right) \quad 2.3.$$

onde, $n(E_F)$ é a densidade de estados ao nível de Fermi.

Para $T = 0$, do cálculo desta integral resulta que:

$$\Delta(0) = 2\hbar\omega_D e^{-2/\lambda g(E_F)} \quad 2.4.$$

Por outro lado a $T = T_c \Rightarrow \Delta = 0$, de modo que a relação satisfeita é

$$2\Delta(0) \cong 3.5 k_B T_c . \quad 2.5.$$

Esta é a energia necessária para quebrar um par de Cooper condensado a $T=0$ criando dois elétrons (uma excitação). Os resultados acima confirmam o efeito isotópico observado experimentalmente, uma vez que $T_c \propto \omega_D \propto (M_{ion})^{-1/2}$. Note que estes resultados são válidos para o limite da aproximação BCS de interação fraca que diz:

$$\begin{aligned} \lambda_{k,k'} &= \lambda \quad \text{se } \zeta_k, \zeta_{k'} < \hbar\omega_D \\ \lambda_{k,k'} &= 0 \quad \text{se } \zeta_k, \zeta_{k'} > \hbar\omega_D \end{aligned} \quad 2.6.$$

A densidade de estados pode ser obtida usando a relação de dispersão da eq. 2.2 e o fato de que próximo ao nível de Fermi $n_s(E_k) dE_k = n_n(\zeta_k) d\zeta_k$, onde o sub-índice s e n representam supercondutor e normal, respectivamente. Mas para $k \cong k_F \Rightarrow \zeta_F \cong 0$, então

$$n_s(E_k) = n_n(0) \frac{E_k}{\sqrt{E_k^2 - \Delta^2}} . \quad 2.7.$$

No supercondutor a temperaturas $T \neq 0$ existem pares condensados e elétrons complicando consideravelmente as excitações e dando origem ao fenômeno de coerência logo abaixo de T_c . Este fenômeno ocorre porque contrariamente ao estado normal os estados $k_\uparrow$ e $-k_\downarrow$ estão correlacionados no estado supercondutor. Sendo assim espalhamento por um elétron num estado $k_\uparrow$ não é independente do espalhamento por outro elétron num estado $-k_\downarrow$. O resultado é uma interferência que pode ser construtiva ou destrutiva dependendo da natureza do espalhamento. A observação de um aumento na taxa de relaxação spin-réde logo abaixo de T_c por Hebel e Schlichter⁸ e a sua explicação como consequência deste fenômeno de coerência deu um forte suporte à teoria BCS. A mais baixas temperaturas a taxa de relaxação decai

exponencialmente devido ao decréscimo do número de elétrons disponíveis para espalhar os spins nucleares. Entretanto, é importante ressaltar que o pico de coerência, também chamado de pico de Hebel-Slichter, em muitos casos não é observado indicando que nem todos os sistemas são tão simples como proposto na teoria BCS.

Para resumir a teoria BCS explicava a origem microscópica da supercondutividade e a fenomenologia até então observada. A observação do pico de coerência e sua explicação natural em função desta teoria foi uma confirmação do seu sucesso. O mecanismo que leva a supercondutividade dita convencional é a interação elétron-elétron via fônon (vibrações da rede).

3. DOS SC CONVENCIONAIS AO ALTO T_c

Quanto aos materiais, dos anos 50 aos anos 70, dominou o cenário os compostos do tipo A_3B de estrutura chamada A15, nos quais o elemento A é em geral o Nióbio. Com estes compostos a temperatura crítica passou dos 15K, chegando a 23K para o Nb_3Ge em 1973. Por serem supercondutores do tipo II e graças a imensa corrente crítica que eles suportam, estes materiais têm sido amplamente utilizados em aplicações tais como os ímãs supercondutores para produzir campos intensos ($\approx 20T$).

Outro espetacular fenômeno ligado a supercondutividade foi descoberto em 1962 por B. Josephson⁹. Trata-se da possibilidade da corrente supercondutora atravessar uma fina camada de isolante mesmo quando a voltagem é nula. Este é um fenômeno intrínseco à supercondutividade pois o simples tunelamento requer uma voltagem aplicada. De fato a corrente através da junção está relacionada à diferença de fase entre os parâmetros de ordem $\psi(r) = |\psi|e^{i\varphi(r)}$ nos supercondutores através da relação de Josephson

$$I_J = I_0 \sin \gamma \quad \text{onde} \quad \gamma = \varphi_2 - \varphi_1, \quad 3.1.$$

onde I_0 é a corrente máxima que pode passar pela junção. Esta relação nos diz que a fase dos parâmetros de ordem dos supercondutores ajustam-se de tal forma que a corrente passe pela junção. A figura 4 mostra esquematicamente uma junção do tipo SC-Isolante-SC juntamente com o correspondente diagrama IV.

Figura 4 – Junção Supercondutor-Isolante-Supercondutor e sua curva I-V correspondente a $T=0$.

Toda uma tecnologia de dispositivos supercondutores deriva deste fenômeno. O principal dispositivo é hoje o SQUID ("Superconducting Quantum Interference Device") que vem a ser um detetor de fluxo magnético ultra sensível. Com o desenvolvimento da tecnologia de filmes finos e com a realização de alto T_c , já não é um sonho, mas sim uma promessa, o advento da eletrônica supercondutora, concorrente com a opto-eletrônica, como sucessora da atual eletrônica do silício.

A extensão da teoria BCS ao limite de acoplamento forte foi feito nos anos 60. Com isto no início dos anos 70 a supercondutividade já era considerada uma área totalmente explorada sob o ponto de vista teórico¹⁰. Embora SC já não fosse "moda" na física do estado sólido, do ponto de vista prático ela já era uma realidade e seu interesse comercial justificava a continuidade dos esforços experimentais, que, felizmente, nunca cessaram.

Graças à continuidade do interesse por novos materiais, a supercondutividade deixou de ser exclusividade dos metais e ligas. Talvez o primeiro material exótico a exibir supercondutividade foi justamente um óxido, o $\text{Na}_{0.3}\text{WO}_3$ que B.T.Mattias, em 1964, descobriu ser supercondutor abaixo da modesta temperatura de 0.5K. Posteriormente, uma série de compostos do tipo A_xWO_3 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Sr}, \text{etc}$) foi descoberta ser supercondutora, todos com $T_c < 7\text{K}$. Foi em 1973 que os óxidos deram o seu primeiro salto em T_c , atingindo 13.6K no LiTi_2O_4 . Pouco depois, em 1975, A.W.Sleight descobre outro óxido supercondutor a $T_c=13\text{K}$, o $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, que 10 anos mais tarde inspiraria as pesquisas que resultaram nos HTCS. É curioso lembrar que o composto $\text{Ba}_x\text{K}_{1-x}\text{BiO}_3$ foi descoberto ser supercondutor a 30K somente em 1988, quando T_c superiores à temperatura do nitrogênio líquido já era uma realidade. Se este composto tivesse sido descoberto nos anos 70, os óxidos já teriam estabelecido o maior T_c da época e história da supercondutividade a alto T_c teria começado uma década antes. Por capricho ou má sorte na escolha dos reagentes, este composto não foi descoberto antes e os óxidos não atraíram tanta atenção, vindo simplesmente a integrar a galeria dos supercondutores exóticos.

A descoberta de supercondutividade em materiais magnéticos, em 1977, nos chamados compostos de Chevrel $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$, onde M é um metal terra rara (TR) e X é S, Se ou Te, causou grande sensação. A temperatura crítica máxima de 15K no PbMoS_8 já era comum na época, no entanto, eles possuíam os mais altos campos críticos até então, que neste composto é de 60T. Porém, o que realmente atraiu atenção nestes sistemas era a possível coexistência do magnetismo das TR com a supercondutividade, tornando realidade um velho sonho dos físicos de confrontar estes dois fenômenos. Em alguns compostos como o ErRh_4B e o HoMo_6S_8 existe competição entre a supercondutividade e o ordenamento ferromagnético. Eles apresentam uma primeira temperatura crítica T_{c1} abaixo da qual eles são supercondutores, e uma segunda temperatura crítica T_{c2} , mais baixa, onde aparece o ordenamento ferromagnético destruindo o estado SC. Por exemplo, no ErRh_4B $T_{c1} = 8.7\text{K}$ e $T_{c2} = 0.9\text{K}$. Esta é a chamada supercondutividade reentrante¹¹. Os compostos TRMo_6S_8 também tornam-se supercondutores abaixo de T_{c1} , mas abaixo de T_{c2} o ordenamento magnético é antiferromagnético (AF). A

surpreendente novidade é a coexistência da supercondutividade com o estado AF. No caso do GdMo_6S_8 T_{c1} e T_{c2} são, respectivamente, 1.4 e 0.8K. A coexistência SC/AF nestes sistemas é permitida porque os elétrons localizados das TR interagem fracamente com os elétrons itinerantes dos Mo_6S_8 .

Diversos polímeros condutores já eram conhecidos nos anos 70, mas a excelente condutividade do TTF-TCNQ, descoberta em 1973, atraiu enorme interesse para estes sistemas (tendo, talvez, ofuscado os óxidos condutores). Os polímeros eram de fato muito atraentes pois permitiam a realização experimental de condutores quase-unidimensionais (1D)¹². Novos estados fundamentais da matéria eram esperados de tais sistemas 1D: ondas de densidade de carga (CDW) e ondas de densidade de spin (SDW). Além disto, acreditava-se na época que a condutividade 1D seria o caminho para a supercondutividade a altas temperaturas. Realmente os polímeros cumpriram o seu papel exibindo toda a variedade de estados fundamentais esperado: CDW, SDW e a supercondutividade¹³. O primeiro polímero supercondutor foi o $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, descoberto em 1980 por D.Jèrome, sob intensa pressão (6.5Kbar) e a apenas 1.2K. As condições delicadas de altas pressões e muito baixo T_c foram suplantadas por vários SC orgânicos, como por exemplo o $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$, descoberto em 1987, cujo T_c é de 11.4K à pressão normal. Nos polímeros um grande salto em T_c veio muito recentemente, em 1990, com os compostos intercalados dos também novíssimos C_{60} ¹⁴, os AC_{60} ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{etc}$), atingindo 30K no RbC_{60} . Se os polímeros de baixa dimensionalidade continuam a ter grande interesse fundamental, os novos sistemas derivados do C_{60} prometem revolucionar a química orgânica além de ter promovido os polímeros à categoria de alto T_c . Resumindo os compostos orgânicos adicionaram à questão da competição entre o magnetismo e a SC o problema da baixa dimensionalidade.

No final dos anos 70 outros materiais exóticos foram descobertos serem supercondutores: os férmions pesados. A principal característica dos férmions pesados é apresentar uma massa efetiva eletrônica muitas vezes superior à massa do elétron livre. Em 1979, F.Steglich descobriu que o CeCu_2Si_2 tornava-se supercondutor a $T_c=0.5\text{K}$. Estes sistemas possuem bandas estreitas e fortes correlações, sendo o principal interesse sobre eles os problemas teóricos suscitados. Os problemas tornaram-se ainda mais atentes e complicados quando foi observado que no UPt_3 um fraco ordenamento AF ($T_N=5\text{K}$ e $\mu \approx 10^{-3}\mu_B$) coexistia com a supercondutividade ($T_c=0.5\text{K}$). Entretanto, o mais intrigante foi a observação de um duplo salto de calor específico, o primeiro à T_c e o segundo logo abaixo ($\Delta \approx 60\text{mK}$), que deu origem a proposta da existência de um segundo estado supercondutor¹⁵. No que diz respeito à teoria estes férmions pesados supercondutores continuam a atrair considerável atenção. Contudo, no tocante a T_c nenhum destes sistemas é supercondutor acima da temperatura do Hélio superfluido ($T_\lambda=2.2\text{K}$), sendo o máximo somente 2K no UPd_2A_3 .

Finalmente, em meados da década de 80, em meio a tantos materiais supercondutores inconventionais, K.A.Muller e J.G.Bednork voltaram-se para os óxidos. Em 1986 eles comunicaram que o La_2CuO_4 dopado com Ba^{+2} substituindo o La^{+3} era supercondutor,

apresentando sinais de que a transição começava a 30K, o mais alto T_c até aquela data¹⁶. Obviamente o resultado não passou despercebido e logo foi confirmado em diversos laboratórios. A rota do ouro estava descoberta. Antes mesmo do fim daquele ano C.W.Chu anunciava ter obtido, sob pressão, $T_c > 50K$, o que lhe deu a idéia de perseguir o mesmo efeito internamente no material substituindo o La pelo Y. O resultado foi o $YBa_2Cu_3O_7$, um novo composto supercondutor a 92K, anunciado no início de 1987. Alto T_c tornava-se realidade com a quebra da barreira do nitrogênio líquido. A euforia daqueles tempos pudemos acompanhar de perto, pois, em praticamente todos os laboratórios do planeta tentou-se sintetizar as famosas pastilhas negras HTC e conseguiu-se! Muito recentemente o mais alto T_c foi descoberto na família de compostos a base do mercúrio, $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ ($n=1,2,3$), a 135K para o composto com $n=3$, que sob pressão teve T_c elevado além de 150K¹⁷!

Além do alto T_c diversas particularidades chamavam a atenção sobre os HTCS. De fato, os HTCS são todos óxidos de cobre, cuja estrutura tem forte caráter 2D e cuja unidade comum, e por isso certamente a mais fundamental, são os planos de CuO_2 . Outra característica que atraiu enorme atenção é o fato de que a supercondutividade sucede uma fase magnética, nas composições não dopadas o material é isolante, apresentando transição antiferromagnética (AF). Surge então uma questão fundamental motivadora de muitas pesquisas e acalorados debates:

"Qual o papel do magnetismo nestes sistemas?"

Não é apenas o alto T_c que torna os materiais HTCS interessantes, mas sim o fato de que eles são sistemas fortemente correlacionados. A questão da baixa dimensionalidade e do magnetismo presentes têm suscitado especulações tanto sobre novos mecanismos que levariam à supercondutividade, como sobre um novo estado da matéria condensada a $T > T_c$. Veremos em detalhe estes e outros aspectos dos óxidos de cobre HTC nos capítulos 3 e 4.

Antes de encerrar este capítulo quero destacar dois supercondutores de T_c relativamente elevado que foram descobertos já na era dos HTCS, mas que diferem destes em muitos aspectos. O primeiro é um óxido, o $Ba_{1-x}K_xBiO_3$, de $T_c=30K$, cujas diferenças com relação aos demais HTCS são: não possuem cobre, a estrutura (cúbica) não tem caráter 2D e não deriva de compostos AF. O segundo é orgânico, os intercalados AC_{60} , cujo T_c também chega a 30K quando $A=Rb$ e que não possuem nada em comum com os HTCS. Se estes sistemas não podem ser considerados verdadeiros HTC eles revelam que T_c elevado não têm fronteiras definidas, tanto no tocante a materiais, como com relação a estrutura e a T_c propriamente.

O fenômeno da supercondutividade abrange quase todo tipo de material, com estruturas de dimensão 1, 2 e 3D. O advento da supercondutividade a alto T_c , ao desafiar o conhecimento estabelecido, veio a abrir os horizontes da física do estado sólido. Seja pelos desafios teóricos, seja pela dinamização da engenharia dos materiais, seja pelas aplicações, HTCS foi de fato revolucionário.

Referências do Capítulo

- ¹M. Cyrot and D. Pavuna, "Introduction to Superconductivity in High T_c Materials", World Scientific (Singapore, 1992).
- ²M. Tinkham, "Introduction to Superconductivity", McGraw-Hill (New York, 1975).
- ³E. A. Lynton, "Superconductivity", Meuthen (London, 1971).
- ⁴J. Bardeen, L. Cooper and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- ⁵Physics Today, 55 (June 1991).
- ⁶J. R. Schrieffer, "Theory of Superconductivity", Benjamin/Cummings, 1983.
- ⁷P. G. De Gennes, "Superconductivity of Metals and Alloys", W. A. Benjamin (New York, 1966).
- ⁸L. C. Hebel and C. P. Slichter, Phys. Rev. 113, 1504 (1959).
- ⁹B. D. Josephson, Phys. Lett. 1, 256 (1962).
- ¹⁰"Superconductivity", Ed. R.D.Parks, Vols. 1& 2 (Marcel Dekker, New York, 1969).
- ¹¹"Superconductivity in Magnetic and Exotic Materials", By T.Matsubara e A.Katani, Springer Ser. Solid-State Phys. Vol.52 (Springer,Berlin,1984).
- ¹²"One Dimensional Conductors", By S.Kagoshima, H.Nagasawa e T.Sambongi, Springer Ser. Solid-State Phys. Vol.72 (Springer,Berlin,1988).
- ¹³"Organic Superconductors", By T.Ishiguro e K.Yamaji, Springer Ser. Solid-State Phys. Vol.88 (Springer,Berlin,1988).
- ¹⁴Veja uma revisão em: R. F. Hebard, Phys. B 197, 544 (1994).
- ¹⁵Veja uma revisão em: H. v Löhneysen, Phys. B 197, 551 (1994).
- ¹⁶J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B 64, 189 (1986).
- ¹⁷L. Gao et al., Phys. Rev. B 50, 4260 (1994).

CAPÍTULO 2.

Ressonância Magnética Nuclear

Os fundamentos da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) podem ser encontrados em excelentes monografias^{1,2,3}. Contudo, detalharei neste capítulo as ferramentas básicas à compreensão dos resultados desta tese.

A técnica de RMN aplicada a sólidos usa os núcleos como uma sonda local microscópica do sistema eletrônico. No que se refere ao magnetismo, podem-se relacionar os observáveis dinâmicos ou estáticos da RMN com a suscetibilidade magnética generalizada $\chi(q, \omega) = \chi'(q, \omega) + i \chi''(q, \omega)$.

1. DESLOCAMENTO HIPERFINO MAGNÉTICO.

O deslocamento hiperfino magnético é um observável estático, que mede o deslocamento da linha de ressonância com respeito ao núcleo livre ou um composto de referência (um sal diamagnético), na ausência de efeitos quadrupolares elétricos.

Na presença de um campo magnético estático externo, os núcleos se acoplam a ele através da interação Zeeman, mas o meio eletrônico também reage ao campo aplicado, tanto diamagneticamente quanto paramagneticamente, produzindo um campo local adicional na posição do núcleo que é dado por

$$H_{\text{Zeeman}} = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot (\mathbf{H}_o + \mathbf{H}_{\text{local}}) \quad 1.1.$$

Na verdade, ao ser induzido, este campo local é diretamente proporcional ao campo aplicado através do tensor de Deslocamento Hiperfino Magnético, daqui em diante simplesmente DHM,

$$\mathbf{H}_{\text{local}} = \tilde{\mathbf{K}} \cdot \mathbf{H}_o. \quad 1.2.$$

O campo local também é chamado campo hiperfino magnético pois ele é originado por interações hiperfinas magnéticas entre o momento do dipolo magnético nuclear e o momento magnético do spin (e orbital) eletrônico. Devido às rápidas flutuações, os núcleos percebem apenas uma média temporal do spin eletrônico, $\langle \mathbf{S} \rangle$. Então

$$H_{\text{HF}} = \gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \langle \mathbf{S} \rangle = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_{\text{local}} \Rightarrow \mathbf{H}_{\text{local}} = -\tilde{\mathbf{A}} \cdot \langle \mathbf{S} \rangle. \quad 1.3.$$

Se $n = N / V$ é a densidade do volume de spins, e χ_{ii} o tensor (sem dimensões) de suscetibilidade estática, podemos expressar o operador de densidade de spins como

$$-\gamma_n \hbar \langle \mathbf{S}_i \rangle = -g_n \mu_B \langle \mathbf{S}_i \rangle = n^{-1} \chi_{ii} \mathbf{H}_i \quad i = x, y, z. \quad 1.4.$$

É ainda mais natural introduzir a suscetibilidade estática de spin por sítio (cuja unidade é o volume), a qual, a partir de agora, será referida apenas como suscetibilidade,

$$\chi_{ii} \equiv n^{-1} \chi_{ii} \quad 1.5.$$

Por essas fórmulas pode-se escrever a relação entre o DHM, os tensores de acoplamento e a suscetibilidade estática

$$K_{ii} = \frac{H_{local}^i}{H_0^i} = \frac{A_{ii} \chi_{ii}}{\gamma_e \hbar} = \alpha_{ii} \chi_{ii} \quad i = x, y, z \quad 1.6.$$

Portanto, na ausência de efeitos quadrupolares, a frequência de ressonância será

$$\nu_i = \frac{\gamma_n}{2\pi} H_0 (1 + K_{ii}), \quad 1.7.$$

onde H_0 é aplicado paralelamente ao eixo principal $i = x, y, z$ do tensor DHM.

Há casos importantes onde existe um campo local interno mesmo sem um campo aplicado. Isto acontece quando o sistema possui ordem magnética como é o caso do $LaCu_2O_4$ e do $YBa_2Cu_3O_6$ antiferromagnéticos.

Focalizando a discussão no campo local, o hamiltoniano hiperfino magnético é escrito como

$$\mathcal{H}_{HF} = \frac{8\pi}{3} \gamma_n \gamma_e \hbar^2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \delta(r) + \frac{\gamma_n \gamma_e \hbar^2}{r^3} \mathbf{I} \cdot [3(\hat{r} \cdot \mathbf{S})\hat{r} - \mathbf{S}] + 2\gamma_n \hbar \mu_B \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{L}}{r^3}, \quad 1.8.$$

onde identifica-se as seguintes interações: a primeira é a de contato de Fermi, a segunda é a dipolar direta e a terceira é a orbital. As duas primeiras são devidas ao momento de spin eletrônico, e a última, ao momento orbital.

Os elétrons s , que possuem uma densidade não nula na posição do núcleo ($r = 0$), se acoplam a ele através da interação de contato de Fermi, ao passo que elétrons de outras camadas se acoplam ao núcleo através das interações dipolar e orbital. Essas contribuições originam o famoso deslocamento de Knight em metais⁴. Além disso, sempre existe um deslocamento diamagnético associado aos elétrons das camadas fechadas, que dá origem ao chamado deslocamento químico. A magnitude típica do deslocamento Knight é 10^{-3} , enquanto que os deslocamentos químicos são muito menores, da ordem de 10^{-5} . No entanto, será visto que nos $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ o deslocamento Knight varia de 10^{-2} a 10^{-5} , conforme o núcleo investigado (embora os HTCS não possam ser classificados como metais típicos, na literatura de alto T_c a nomenclatura dos metais é amplamente usada e o DHM é sempre chamado de deslocamento Knight).

Os deslocamentos químicos ocorrem porque o campo externo induz densidades de corrente que criam pequenos campos de proteção na posição do núcleo. Eles podem ser calculados e são muito importantes em amostras diamagnéticas, porém, em metais, devido a sua pequena proporção quando comparados com o deslocamento Knight, eles são geralmente negligenciados. Apesar disso, o termo deslocamento químico será encontrado com frequência na literatura referindo-se ao deslocamento diamagnético (deslocamento químico usual) mais o deslocamento orbital.

Voltando ao deslocamento Knight, vou começar analisando a contribuição orbital. É sabido que em sólidos o momento angular orbital é geralmente suprimido porque a

degenerescência orbital é levantada pelo campo cristalino. Contudo, a aplicação de um campo magnético muda a situação pois a interação Zeeman orbital mistura os estados (bandas) orbitais como um efeito de segunda ordem, levantando levemente a supressão do momento orbital^{5a} e, conseqüentemente, tornando possível um acoplamento orbital ao momento nuclear. Este acoplamento é dado por

$$\mathcal{H}_{orb} = \gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{A}_{orb} \cdot \langle \mathbf{L} \rangle = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_{orb} \Rightarrow \mathbf{H}_{orb} = -\mathbf{A}_{orb} \cdot \langle \mathbf{L} \rangle, \quad 1.9.$$

onde

$$\mathbf{A}_{orb} = \frac{2\mu_B}{\langle r^3 \rangle} \quad \text{e} \quad \langle \mu_l \rangle_i = -\mu_B \langle \mathbf{L} \rangle_i = \chi_{VV}^i H_0 \quad (i = x, y, z), \quad 1.10.$$

e χ_{VV} é a suscetibilidade paramagnética de Van Vleck,

$$\chi_{VV}^i = 2\mu_B^2 \sum_{n'} \frac{|\langle n_0 | L_i | n' \rangle|^2}{E_{n'} - E_{n_0}}, \quad 1.11.$$

cujas propriedades mais importantes para o presente trabalho é que ela independe da temperatura.

O deslocamento orbital, no espírito da equação 5, está relacionado com a suscetibilidade orbital através de

$$K_{orb}^i = \alpha_{obr} \chi_{VV}^i \quad \text{onde} \quad \alpha_{obr} = \frac{1}{\langle r^3 \rangle} \quad 1.12.$$

Discutirei agora as contribuições dos spins ao deslocamento Knight. Elas são oriundas dos termos de Fermi e dipolar do hamiltoniano hiperfino, e, conforme já foi remarcado, o primeiro para os elétrons s e o último para os elétrons não s . Por esta razão espera-se que os elétrons não s produzam deslocamentos pequenos, mas há muitos casos em que deslocamentos grandes são realmente medidos. A explicação é que uma interação de troca entre elétrons de valência não emparelhados e os elétrons s internos emparelhados polariza estes últimos. Normalmente, o campo hiperfino resultante da polarização da camada interna é bastante forte como é esperado de um acoplamento de contato Fermi, e oposto ao campo externo porque a densidade induzida de spins da camada interna é de direção oposta ao spin de elétrons de valência não emparelhados (excetuam-se os elétrons de valência da camada np com $n < 4$ e elétrons de valência ns nos quais o campo de polarização da camada interna é positivo).

Se o hamiltoniano de polarização da camada interna for escrito como

$$\mathcal{H}_{CP} = \gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{A}_{CP} \cdot \langle \mathbf{S} \rangle_d \quad 1.13.$$

com

$$\mathbf{A}_{CP} = \frac{-\kappa 2\mu_B}{\langle r^3 \rangle} \quad \text{e} \quad \langle \mathbf{S} \rangle_d = \frac{-\chi_d H_0}{2\mu_B}, \quad 1.14.$$

onde o d subscrito equivale ao elétron de valência da camada d e κ é um parâmetro sem dimensão. A contribuição da polarização da camada interna para o deslocamento Knight é

$$K_{CP} = \alpha_{CP} \chi_d \Rightarrow \alpha_{CP} = \frac{-\kappa}{\langle r^3 \rangle} \quad 1.15.$$

A contribuição dipolar normal pode ser calculada teoricamente. Para uma função de onda $3d_{x^2-y^2}$, adequada para um íon Cu^{++} em um campo cristalino tetragonal, a expressão para o tensor de acoplamento foi calculada por Abragam & Bleaney⁵ como sendo

$$\begin{aligned} A_{dip}^{\parallel} &= \frac{-4(2\mu_B)}{7\langle r^3 \rangle} \\ A_{dip}^{\perp} &= \frac{-2(2\mu_B)}{7\langle r^3 \rangle} \end{aligned} \quad 1.16.$$

O deslocamento Knight resultante é anisotrópico e dependente da temperatura

$$K_{dip}^i = \alpha_{dip}^i \chi_d \quad \Rightarrow \quad \alpha_{dip}^i = \frac{A_{dip}^i}{\langle r^3 \rangle}. \quad 1.17.$$

Uma contribuição secundária surge da interação spin-órbita que também é anisotrópica. Novamente, Abragam & Bleaney dão para o mesmo caso do Cu^{++}

$$\begin{aligned} A_{s-o}^{\parallel} &= -\frac{2\mu_B}{\langle r^3 \rangle} \left(\frac{6\lambda}{7\Delta_1} + \frac{8\lambda}{\Delta_0} \right) \\ A_{s-o}^{\perp} &= -\frac{2\mu_B}{\langle r^3 \rangle} \left(\frac{11\lambda}{7\Delta_1} \right) \end{aligned} \quad 1.18.$$

onde λ é a constante de acoplamento spin-órbita, e Δ_0 e Δ_1 são as diferenças de energia entre o estado fundamental e o primeiro e segundo estados excitados, respectivamente. Portanto,

$$K_{s-o}^i = \alpha_{s-o}^i \chi_d \quad \Rightarrow \quad \alpha_{s-o}^i = \frac{A_{s-o}^i}{2\mu_B} \quad 1.19.$$

Quando o elétron de valência está numa camada s , apenas a interação do contato Fermi toma efeito fazendo surgir o deslocamento

$$K_{Fermi} = \frac{8\pi}{3} |\Psi_s(r=0)|^2 \chi_s \quad 1.20.$$

Nos metais, os elétrons não são localizados e uma abordagem simplificada, particularmente boa para os metais mais simples (exclusivamente com bandas s no nível de Fermi), é tratá-los como quase livres na rede. De acordo com Slichter¹, escrevendo a função da onda eletrônica como funções Bloch periódicas, em vez de $|\Psi_s(r=0)|^2 \chi_s$, encontra-se o valor médio $\langle |\Psi_k(r=0)|^2 \rangle$ dos elétrons próximos à superfície de Fermi multiplicado pela suscetibilidade paramagnética de Pauli dos elétrons s condutores,

$$K_{Fermi} = \frac{8\pi}{3} \langle |\Psi_s(r=0)|^2 \rangle \chi_{s-Pauli}. \quad 1.21.$$

A suscetibilidade de Pauli é dada por

$$\chi_{s-Pauli} = \frac{1}{2} (g_s \mu_B)^2 g(E_F) \quad 1.22.$$

e a densidade de estados para os elétrons livres é $g(E_F) = \frac{mk_F}{2\pi^2 \hbar^2}$.

O deslocamento Knight, devido aos elétrons s , é isotrópico e praticamente independente da temperatura pois a densidade de estados não depende de T . Observe também que se g_e é anisotrópico a suscetibilidade também o será, mas diferentemente do caso de momentos localizados onde $\chi_i \propto g_i$, em bandas tem-se $\chi_i \propto g_i^2$.

Quando, ao lado das bandas s , as bandas d também estão presentes no nível de Fermi, a suscetibilidade de Pauli pode ser dividida em $\chi_{s\text{-Pauli}} + \chi_{d\text{-Pauli}}$, sendo cada parte proporcional à correspondente densidade de estados^{4,6}. Os elétrons d contribuirão com o deslocamento Knight através da polarização da camada interna e das interações dipolares vistas acima, juntamente com uma significativa contribuição orbital. A mudança mais importante com respeito ao caso das bandas s decorre da estreiteza das bandas d (comparável a $k_B T$) que leva a uma suscetibilidade e, por conseguinte, a um deslocamento Knight dependente da temperatura.

Antes de encerrar esta seção, eu gostaria de enfatizar o interesse na medição do deslocamento Knight. Embora a suscetibilidade macroscópica seja facilmente medida por métodos convencionais, essas medições apresentam dois pontos fracos: primeiro, qualquer impureza superpõe ao sinal de interesse, e segundo, o efeito Meissner torna muito difícil qualquer medição no estado SC. Ambos os problemas podem ser superados nas medições do deslocamento Knight, fazendo da RMN uma ferramenta importante para complementar a análise da suscetibilidade e suas componentes. O sinal de RMN devido às impurezas é deslocado do sinal real e eles não interferem. Quanto ao efeito Meissner ele não apresenta um problema sério para a RMN quando se usa uma amostra pulverizada em pequenas partículas (um pó).

No estado supercondutor, como os elétrons se tornam emparelhados para formar os pares de Cooper, espera-se que a suscetibilidade de spins diminua para zero em $T=0$. Este resultado, obtido pela primeira vez por K. Yosida⁷, é uma bonita consequência da abertura do gap supercondutor, mas é raro ser verificado experimentalmente em sistemas reais.

O cálculo de $\chi_{s\text{-SC}}$ é análogo ao da suscetibilidade de Pauli

$$\chi_{s\text{-SC}} = \frac{1}{2} (g_s \mu_B)^2 \sum_k \frac{\partial f(E_k)}{\partial E_k} \quad 1.23.$$

onde $f(E_k)$ é a distribuição de Fermi-Dirac. A diferença do supercondutor para o metal normal se dá na passagem da somatória à integral, através da densidade de estados. No metal normal o resultado é a eq. 1.22 enquanto que no caso do supercondutor obtém-se

$$\chi_{s\text{-SC}} = 4 \mu_B^2 \int_0^\infty n_s(E) \left(\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) dE \quad 1.24.$$

onde $n_s(E) = n(0) |E| / \sqrt{E^2 - \Delta^2}$ é a densidade de estados BCS (veja o capítulo 1).

Dois mecanismos distintos dão lugar a uma suscetibilidade que não desaparece a temperatura zero nos supercondutores⁸. No primeiro deles, a suscetibilidade orbital, de modo contrário ao que acontece à suscetibilidade de spins, não tem nenhum motivo para mudar substancialmente abaixo de T_c . Por essa razão, o conhecimento do deslocamento Knight quando $T = 0$ oferece um recurso para avaliar a contribuição orbital à suscetibilidade. O outro mecanismo

possível ocorre quando um forte acoplamento spin-órbita ($\lambda \gg \Delta$) induz efeitos de reversão de spins misturando ambos os estados de direção do spin. Em materiais de alto T_c este efeito é, presumivelmente, muito pequeno e o deslocamento residual é somente a contribuição orbital.

Resumindo a discussão sobre DHM e o deslocamento Knight a suscetibilidade macroscópica pode ser dividida em muitas contribuições: uma contribuição diamagnética da reação de camadas fechadas mais internas; a suscetibilidade paramagnética orbital de Van Vleck dos momentos magnéticos orbitais não suprimidos; a suscetibilidade paramagnética de spins não emparelhados, que corresponde àquela de Pauli dos elétrons de condução nos metais (note que sempre existe uma suscetibilidade diamagnética de Landau dos elétrons de condução). O resultado é que surge um deslocamento hiperfino magnético de cada contribuição da suscetibilidade: um deslocamento químico do diamagnetismo iônico e o deslocamento Knight dos outros.

2. EFEITOS DE QUADRUPOLO NUCLEAR.

O núcleo também está sujeito a interações elétricas com o seu meio eletrônico. Pode-se mostrar que núcleos com spin $I > 1/2$ possuem momento de quadrupolo nuclear, o que significa que eles não são esfericamente simétricos e, portanto, podem ser orientados por gradientes de campo elétrico. Isto é efetuado através do acoplamento de quadrupolo elétrico, cujo hamiltoniano, como será visto, pode ser escrito

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{ij} V_{ij} Q_{ij} \quad i, j = x, y, z \quad 2.1.$$

onde:

$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$ é o operador de tensor do Gradiente de Campo Elétrico (GCE) e

$Q_{ij} = e \sum_{k \text{ (protons)}} (3x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2)$ é o operador tensorial do momento de quadrupolo elétrico nuclear.

Este hamiltoniano depende da orientação, mas para vê-lo com mais clareza deve-se escrevê-lo em termos de operadores de spins nucleares. Uma maneira elegante de se chegar lá é expandir a interação eletrostática entre o núcleo e o meio eletrônico em harmônicos esféricos, como no capítulo VI de Abragam². Vou recapitular resumidamente o desenvolvimento lá encontrado. Após a expansão, o hamiltoniano eletrostático torna-se

$$\mathcal{H}_E = \sum_{L, M} A_L^M B_L^{M*}, \quad 2.2.$$

onde A_L^M e B_L^M são, respectivamente, os componentes do momento de multipolo nuclear de ordem L , e a expansão de multipolo de ordem L do potencial eletrostático produzido pelas cargas eletrônicas em torno do núcleo.

Uma vantagem dessa abordagem é que vê-se imediatamente que ambos os operadores tensoriais se transformam sob a rotação de eixos coordenados como os harmônicos esféricos Y_L^M de ordem L . O hamiltoniano de quadrupolo é o termo com $L=2$

$$\hat{Q} = \sum_{M=-2}^2 A_2^M B_2^{-M} \quad 2.3.$$

onde

$$A_2^M = (-1)^M \frac{\sqrt{6}}{2} T_2^M(r) \quad 2.4.$$

$$B_2^0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) = \frac{1}{2} V_{zz}$$

$$B_2^{\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{6}} (V_{xz} \pm i V_{yz}) \quad 2.5.$$

$$B_2^{\pm 2} = \frac{1}{2\sqrt{6}} (V_{xx} - V_{yy} \pm 2i V_{xy})$$

Na equação 2.4 encontram-se as componentes dos operadores tensoriais irreduzíveis^{9,10,11,12}, T_L^M , dados na tabela 1 juntamente com suas propriedades fundamentais. Na equação 2.5, V é o potencial eletrostático produzido pelos elétrons e V_{ii} é o tensor GCE correspondente.

Agora, pode-se facilmente tirar proveito do teorema de Wigner-Eckart (WE) que postula que as propriedades físicas de um operador de tensor estão contidas no elemento de matriz reduzida, $\langle J \| T_L \| J' \rangle$,

$$\langle J m \eta | T_L^M | J' m' \eta' \rangle = C(J L J'; m M m') \langle J \eta \| T_L \| J' \eta' \rangle, \quad 2.6.$$

onde $C(J L J'; m M m')$ é o coeficiente de Glebesh-Jordan. Então, se temos dois operadores tensoriais funções, respectivamente, das variáveis p e q , o teorema de WE relaciona os ambos os tensores

$$\langle J m \eta | T_L^M(p) | J' m' \eta' \rangle = \langle J m \eta | T_L^M(q) | J' m' \eta' \rangle \frac{\langle J \eta \| T_L(p) \| J' \eta' \rangle}{\langle J \eta \| T_L(q) \| J' \eta' \rangle}. \quad 2.7.$$

Como o segundo termo da esquerda da eq. 2.7 é apenas uma constante, os elementos de matriz de um operador tensorial podem ser computados do conhecimento dos elementos do outro e desta constante.

Esse teorema vem a ser muito útil no caso da interação de quadrupolo vista aqui. Para o tensor do momento de quadrupolo nuclear deve-se passar de operadores de espaço a operadores de spins nucleares. Uma vez que a constante necessária independe de m , m' e M , para $m = m' = I$ e $M = 0$ tem-se

$$\left\langle I I \eta \left| \sum_k e(3z_k^2 - r_k^2) \right| I I \eta \right\rangle = C \left\langle I I \eta \left| 3I_z^2 - I^2 \right| I I \eta \right\rangle. \quad 2.8.$$

Tabela 1 - Operadores Tensoriais Irredutíveis de ordem 2 e suas relações fundamentais.

Regras de comutação:		
$[J^{\pm}, T_L^M] = \sqrt{L(L+1) - M(M \pm 1)} \quad T_L^{M \pm 1}$		
$[J^z, T_L^M] = M \quad T_L^M$		
Transformação sob rotação de eixos coordenados:		
$P_{R=\{\alpha,\beta,\gamma\}} \equiv$ operador de rotação		
$D^{(L)}(R) \equiv$ representação irredutível de ordem $2L+1$ de $R(\alpha,\beta,\gamma)$		
$\tilde{T}_L^M = P_R T_L^M P_R^{-1} \equiv$ operador após a rotação		
$\tilde{T}_L^M = \sum_{M'} \langle M D_L(R) M' \rangle T_L^{M'}$		
Operadores Tensoriais Irredutíveis de ordem 2:		
	$T_2^M(I)$	$T_2^M(r)$
T_2^0	$\frac{1}{\sqrt{6}}(3I_z^2 - I(I+1))$	$\frac{1}{\sqrt{6}}(3z^2 - r^2)$
$T_2^{\pm 1}$	$\mp \frac{1}{2}(I_{\pm} I_z + I_z I_{\pm})$	$\mp(z(x \pm i y))$
$T_2^{\pm 2}$	$\frac{1}{2}(I_{\pm})^2$	$\frac{1}{2}(x \pm i y)^2$

Define-se o *momento de quadrupolo nuclear* como

$$\left\langle I I \eta \left| \sum_k e(3z_k^2 - r_k^2) \right| I I \eta \right\rangle = eQ. \tag{2.9}$$

Usando o fato de que a variável η comuta com I^2 e I_z , obtem-se

$$C = \frac{eQ}{I(2I-1)}. \tag{2.10}$$

Agora é possível expandir o hamiltoniano da equação 2.3 utilizando $C T_2^M(I)$ no lugar de $T_2^M(r)$ na equação 2.4.. Uma forma geral do hamiltoniano do acoplamento de quadrupolo para eixos de coordenadas arbitrários é

$$H_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \sum_{M=-2}^2 (-1)^M T_L^M B_L^M, \tag{2.11}$$

onde B_L^M foram redefinidos como

$$\begin{aligned} B_2^0 &= \sqrt{6} V_{zz} &= \sqrt{6} V_0 \\ B_2^{\pm 1} &= 2 (V_{xz} \pm i V_{yz}) &= 2 V_{\pm 1} \\ B_2^{\pm 2} &= (V_{xx} - V_{yy} \pm 2i V_{xy}) &= V_{\pm 2} \end{aligned} \tag{2.12}$$

A equação 11 pode ser reescrita para uma representação arbitrária das coordenadas retangulares (x, y, z) na forma

$$H_Q = \frac{1}{6} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right) Q_{ji} , \quad 2.13.$$

onde Q_{ij} , o *tensor momento de quadrupolo nuclear*, é dado por

$$Q_{ji} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left\{ \frac{3}{2} (\mathbf{I}_i \mathbf{I}_j + \mathbf{I}_j \mathbf{I}_i) - \delta_{ij} \mathbf{I}^2 \right\} . \quad 2.14.$$

Observe que este tensor tem traço nulo, e o mesmo se dá para o tensor GCE devido à equação de Laplace

$$\nabla^2 V = \sum_{i=x,y,z} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right) = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 . \quad 2.15.$$

Naturalmente é bastante interessante escolher como eixos de coordenadas os eixos principais (X,Y,Z) do GCE, que são geralmente rotulados de modo a preencher a condição

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| . \quad 2.16.$$

Definindo

$$V_{zz} = e q \quad \text{e} \quad \eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz} , \quad 2.17.$$

o hamiltoniano de quadrupolo no sistema de coordenadas dos eixos principais é reduzido a

$$H_Q = \sum_{i=X,Y,Z} \frac{e^2 q Q}{2I(2I-1)} I_i^2 V_{ii} , \quad 2.18.$$

ou então

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ 3\mathbf{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta (\mathbf{I}_+^2 + \mathbf{I}_-^2) \right\} . \quad 2.19.$$

É imediato ver uma importante consequência da equação de Laplace. Em simetria cúbica $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$ e por conseguinte, da equação 2.15, eles devem todos ser zero e o acoplamento de quadrupolo, portanto, não existe. Observe também que das definições contidas nas equações 2.16 e 2.17, o assim chamado parâmetro de assimetria η , varia de 0 a 1 conforme se afasta do caso de simetria axial ($V_{xx} = V_{yy} = -1/2 V_{zz}$).

A maioria dos núcleos existentes possuem momento de spin nuclear $I > 1/2$ e, conseqüentemente, possuem também momento de quadrupolo. Em compostos de alto T_c , este é o caso do $^{65,63}\text{Cu}(I=3/2)$, do $^{17}\text{O}(I=5/2)$, do $^{139}\text{La}(I=7/2)$ e do $^{135,137}\text{Ba}(I=3/2)$. Uma vantagem marcante é que o acoplamento de quadrupolo permite a orientação nuclear sem campo magnético externo, deste modo, os experimentos de Ressonância de Quadrupolo Nuclear (RQN) são possíveis. Graças a isto várias informações interessantes podem ser obtidas fazendo-se apenas a RQN.

Resumindo esta discussão sobre o acoplamento de quadrupolo, pode-se dizer que são necessárias cinco quantidades para descrevê-lo completamente: $e^2 q Q$, η , e os três ângulos de Euler orientando os eixos principais do GCE com relação ao referencial do laboratório. Como será visto, apenas $e^2 q Q$ e η podem ser medidos com o uso da técnica de RQN. A fim de determinar a orientação dos eixos de GCE é necessária uma orientação privilegiada definida pelo

campo magnético externo, além, é claro, de monocristais. Discutirei primeiro RQN pura ($H_0 = 0$) e, depois, a RMN na presença de efeitos de quadrupolo.

2.1. RQN pura: sem campo externo.

O hamiltoniano da equação 2.19 está escrito nas coordenadas dos eixos principais do GCE e, evidentemente, é válido tanto para amostras de pó como em monocristais. As energias características podem ser definidas resolvendo-se a equação secular

$$\det \left\{ \left\langle m \left| H_Q \right| m' \right\rangle - E \delta_{m,m'} \right\} = 0 . \tag{2.1.1.}$$

Para o caso mais simples de GCE simétrico ($\eta = 0$), H_Q é diagonal e a obtenção dos níveis de energia é imediata. Aplicando-se um campo alternado perpendicular ao eixo z, as transições de ressonância com $\Delta m = \pm 1$ são induzidas entre os níveis de quadrupolo. A energia E_m e as frequências de ressonância $h\nu_m = (E_m - E_{m+1})$ são, respectivamente,

$$E_m = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \{ 3m^2 - I(I+1) \} \tag{2.1.2.}$$
$$\nu_m = \frac{3e^2 q Q}{4I(2I-1)h} (2|m|+1)$$

Tabela 2 - Frequências puras de RQN no caso de simetria axial ($\eta = 0$).

$I = 1$	$\nu_{NQR}^1 = \frac{3}{4} \frac{e^2 q Q}{h}$
$I = 3/2$	$\nu_{NQR}^{3/2} = \frac{1}{2} \frac{e^2 q Q}{h}$
$I = 5/2$	$\nu_{NQR}^{5/2} = \nu_{NQR}^{low} = \frac{3}{20} \frac{e^2 q Q}{h} , \quad \nu_{NQR}^{high} = 2 \nu_{NQR}^{low}$

A primeira observação que se faz é que os níveis com $I_z = \pm m$ são degenerados. No espectro de RQN existirão $I-1/2$ linhas distintas de spin semi-inteiro e I linhas para spin inteiro. As frequências correspondentes são facilmente calculadas por meio da equação 2.1.2. acima e estão listadas na Tabela 2. Se $I = 3/2$ ou 1 a frequência (única) de NQR determina a quantidade eq , mas se $I > 3/2$ mais linhas estarão presentes no espectro e eq poderá ser determinado da eq. 2.1.2., desde que m seja conhecido.

No caso mais geral de simetria menor que axial, $\eta \neq 0$, uma diferença fundamental aparece entre os casos de spin inteiro e semi-inteiro. Se o spin é inteiro a degenerescência $\pm m$ será completamente removida, enquanto que para spin semi-inteiro não. De toda forma I_z deixa de ser

um bom número quântico porque o termo de assimetria $1/2 \eta (I_+^2 + I_-^2)$ mistura os estados diferindo de $\Delta m = \pm 2$.

Resolvendo o determinante da eq. 2.1.1. encontra-se as equações seculares que estão listadas na tabela 3 para $I = 1, 3/2$ e $5/2$, juntamente com as frequências de RQN. Para $I = 3/2$ só há uma raia tornando impossível determinar separadamente eq e η através da RQN pura. Veremos mais adiante que o espectro se desdobra na presença do campo magnético aplicado permitindo a determinação de todos os parâmetros do acoplamento de quadrupolo. Nos casos de $I = 1$ e $5/2$ existem, respectivamente, 3 e 2 raiais, de modo que é possível determinar eq e η diretamente da RQN.

Tabela 3 - Equações seculares e frequências de RQN para simetria menor que axial ($\eta \neq 0$).

Spin	Equação Secular	Frequências de RQN
$I = 1$	$(3x + 2)(9x^2 - 6x + (1 - \eta^2))$	$\nu_1 = \nu_{NQR}^1 (1 + \eta/3) \quad , \quad \nu_2 = \nu_{NQR}^1 (1 - \eta/3)$ $\nu_3 = \frac{2}{3} \nu_{NQR}^1 \eta$
$I = 3/2$	$x^2 - (1 + \eta^2/3) = 0$	$\nu = \nu_{NQR}^{3/2} (1 + \eta^2/3)^{1/2}$
$I = 5/2$	$x^3 - 14(1 + \eta^2/3)x^2 - \frac{160}{27}(1 - \eta^2) = 0$	$\nu^{high} = \nu_{NQR}^{5/2} \quad r \left[\cos\left(\frac{\phi}{3}\right) - \frac{1}{\sqrt{3}} \sin\left(\frac{\phi}{3}\right) \right]$ $\nu^{low} = \nu_{NQR}^{5/2} \quad r \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} \sin\left(\frac{\phi}{3}\right)$ $r = \sqrt{7(1 + \eta^2/3)} \quad , \quad \phi = \arccos[10(1 - \eta^2)/r^3]$

2.2. Efeitos de Quadrupolo na Presença de um Campo Externo

Conforme foi visto, a orientação dos eixos principais do GCE não pode ser definida em um experimento puro de RQN, tornando necessária a aplicação de um campo magnético externo para a determinação completa dos parâmetros da interação de quadrupolo. A força relativa entre o acoplamento de quadrupolo e a interação de Zeeman com o campo magnético aplicado vão determinar o tratamento adequado a ser empregado para resolver este problema.

Começemos pela situação em que $e^2qQ \gg \gamma H_0$. O hamiltoniano total é escrito como $\mathcal{H}_T = \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_Z$, tomando $\mathcal{H}_Q$ nas coordenadas dos eixos principais do GCE (que será chamado de sistema "OXYZ"). A parte Zeeman é simplesmente $\mathcal{H}_Z = -\gamma \hbar I_z H_0$ caso a direção z seja definida paralela a H_0 , mas ela também deve ser escrita no mesmo referencial no qual foi escrito $\mathcal{H}_Q$. O que deve ser feito é girar o sistema de coordenadas "oxyz" para fazê-lo coincidir com o sistema de referência "OXYZ". Uma rotação do sistema de coordenadas "oxyz" é representada pela matriz de rotação $R(\alpha = 0, \beta = -\theta, \gamma = -\varphi)$, e os componentes de um vetor **V** no novo sistema de

coordenadas V' , são dados por $V' = R \cdot V$. Então, o vetor $H_0 = (0, 0, H_0)$ torna-se $H'_0 = H_0 (\sin\theta \cos\varphi, \sin\theta \sin\varphi, \cos\theta)$ nas coordenadas dos eixos principais e o hamiltoniano Zeeman no mesmo sistema é dado por

$$\mathcal{H}_Z = -\gamma \hbar H_0 (I_Z \cos\theta + I_X \sin\theta \cos\varphi + I_Y \sin\theta \sin\varphi) . \quad 2.2.1.$$

O hamiltoniano Zeeman deveria ser tratado agora como uma perturbação da parte mais forte devida ao quadrupolo. O efeito de primeira ordem na energia de um estado de quadrupolo $|\Psi_i\rangle$ é dado por $\langle \Psi_i | \mathcal{H}_Z | \Psi_i \rangle$. Foi visto que no caso da simetria axial, $\eta = 0$, I_z é um bom número quântico, os estados de quadrupolo são $|\Psi_i\rangle = |m_z\rangle$ e existe uma degenerescência $\pm m_z$. Se I for inteiro, esta degenerescência será levantada pelo campo magnético através do termo Zeeman acima. $\mathcal{H}_Z$ é diagonal no subespaço $|\pm m_z\rangle$ e o deslocamento de energias entre os estados será

$$E_{-m} - E_m = 2\gamma \hbar H_0 m \cos\theta . \quad 2.2.2.$$

O mesmo acontece quando I é semi-inteiro (η ainda é 0), mas a fórmula da equação 2.2.2. não se aplica para $m_z = \pm 1/2$, porque $\mathcal{H}_Z$ possui elementos não diagonais no subespaço $|m_z = \pm 1/2\rangle$, resultando numa mistura desses estados. Portanto, o efeito do campo magnético será modificar os auto-estados no subespaço $|m_z = \pm 1/2\rangle$, e os novos auto-estados, geralmente chamados $|+\rangle$ e $|-\rangle$, serão uma combinação linear dos estados antigos que se reduzem a $|+1/2\rangle$ e $|-1/2\rangle$, respectivamente, quando o campo é desligado. Quando um campo alternante é aplicado, aparecerão mais transições, dependendo do ângulo entre o campo e o eixo cristalino, conforme ilustra a figura 1. Não vou entrar em mais detalhes ou discutir o caso de simetria não axial, pois isso seria enfadonho e não relevante já que nos HTCS a simetria dos sítios nucleares é quase sempre aproximadamente axial. Remeto o leitor interessado a Cohen & Reif¹³, Abragam², e Das & Hahn¹⁴.

Figura 1 - Visão esquemática dos níveis de energia e das transições para acoplamento de quadrupolo axialmente simétrico. a) no caso de campo nulo, b) o campo magnético estático levanta a degenerescência $\pm m$, e c) linhas suplementares aparecem no espectro .

Agora volto ao caso oposto quando a interação Zeeman é muito mais intensa do que o acoplamento de quadrupolo. Desta vez, é mais conveniente manter o sistema de coordenadas definido pelo campo magnético aplicado, e reescrever o termo de quadrupolo no sistema de referência "ozyz". Para simplificar, considere-se inicialmente $\eta = 0$. Neste caso basta girar o sistema de eixos principais através de uma rotação representada por $\mathbf{R}(\alpha = 0, \beta = -\theta, \gamma = 0)$.

Sendo um operador vetorial, I_z transforma-se sob uma rotação como as componentes de um vetor ordinário, e assim no novo sistema $\mathbf{R}I_z = I_x \sin\theta + I_z \cos\theta$ (note que $I_{x,y,z}$ são os operadores vetoriais no novo sistema). Opcionalmente, poder-se-ia chegar ao mesmo resultado aproveitando-se do fato de que I_z já é a componente $M = 0$ do operador tensorial irredutível (T_L^M) de ordem $L = 1$ e, portanto, ele poderia ser girado por meio da representação irredutível do grupo de rotação $D^{(1)}\{\mathbf{R}\}$. Na tabela 4, estão listados: $D^{(1)}\{\mathbf{R}\}$, o operador de spin decomposto em componentes esféricas (isto é, em termos das componentes dos operadores tensoriais irredutíveis T_L^M), com a matriz de rotação pelos três ângulos de Euler $\mathbf{R}(\alpha, \beta, \gamma)$. Em componentes esféricas $I_z = (0, 1, 0)$ e, portanto, sob uma rotação $\mathbf{R}(\alpha = 0, \beta = -\theta, \gamma = 0)$, tem-se para o operador girado

$$\tilde{I}_z = \mathbf{D}_R^{(1)} I_z = \left(\frac{\sin\theta}{\sqrt{2}}, \cos\theta, -\frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} \right). \quad 2.2.3.$$

O leitor pode facilmente verificar que este resultado em componentes esféricas reduz-se ao resultado previamente obtido nas componentes cartesianas.

Retornando ao termo de quadrupolo do hamiltoniano, após a substituição de I_z por $I_x \sin\theta + I_z \cos\theta$, e usando a relação clássica $I_{\pm} = I_x \pm i I_y$, é imediata a obtenção do hamiltoniano total na seguinte forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_T = & -\gamma \hbar H_0 I_z \\ & + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ \frac{1}{2} (3I_z^2 - I^2) (3\cos^2\theta - 1) \right. \\ & + \frac{3}{4} (I_+^2 + I_-^2) \\ & \left. + \frac{3}{2} \sin\theta \cos\theta [I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z] \right\} \end{aligned} \quad 2.2.4.$$

Uma vantagem evidente da formulação acima é que o hamiltoniano de quadrupolo é prontamente separado em termos diagonais ($\Delta m = 0$), $\mathcal{H}_Q^0$, e não diagonais ($\Delta m = \pm 1, \pm 2$), $\mathcal{H}_Q^{\pm}$. Tratando $\mathcal{H}_Q$ como uma perturbação, as correções na energia podem ser calculadas sem dificuldades

$$\begin{aligned} E_m^{(0)} &= \langle m | H_z | m \rangle = -\gamma \hbar H_0 m = -h \nu_0 m \\ E_m^{(1)} &= \langle m | H_Q^0 | m \rangle = \frac{1}{4} h \nu_Q (3\mu^2 - 1) \left(m^2 - \frac{1}{3} \right) \end{aligned} \quad 2.2.5.$$

$$\begin{aligned}
 E_m^{(2)} &= \sum_{m' \neq m} \frac{\left| \langle m' | H'_Q | m \rangle \right|^2}{E_m - E_{m'}} \\
 &= -h \left(\frac{v_Q^2}{12 v_0} \right) m \left[\frac{3}{8} (1 - \mu^2) (-2m^2 + 2a - 1) + \frac{3}{2} \mu^2 (1 - \mu^2) (8m^2 - 4a + 1) \right] \\
 \text{onde } v_0 &= \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad , \quad v_Q = \frac{3e^2 q Q}{2I(2I - 1)} \quad , \quad \mu = \cos \theta \quad , \quad a = I(I + 1).
 \end{aligned}$$

Tabela 4. Matriz de rotação R, a representação irredutível $D^{(1)}\{R\}$ e os operadores tensoriais irredutíveis T_L^M .

Matriz de Rotação :	
Representa uma rotação das coordenadas pelos ângulos de Euler:	
$1^\circ \alpha$ sobre o eixo z, $2^\circ \beta$ sobre o novo eixo y e $3^\circ \gamma$ sobre o último eixo z.	
$R(\alpha\beta\gamma) = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & \cos \alpha \cos \beta \sin \gamma + \sin \alpha \cos \gamma & -\cos \alpha \sin \beta \\ -\sin \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \alpha \sin \beta \\ \sin \beta \cos \gamma & \sin \beta \sin \gamma & \cos \beta \end{pmatrix}$	
$(x', y', z') = R(\alpha, \beta, \gamma)(x, y, z)$ são as coordenadas do vetor do novo sistema girado	
Um tensor V transforma-se sob a mesma rotação como : $V' = R V R^{-1}$	
Decomposição de I em Componentes Esféricos:	
T_L^M são os Componentes do Operador tensorial Irredutível de ordem L	
$I = \sum_{M=-1}^1 T_1^M$	
$T_1^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(I_x + iI_y) \quad T_1^0 = I_z \quad T_1^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(I_x - iI_y)$	
Representação Irredutível de ordem 3 do Grupo de Rotação $D^{(1)}$:	
$D_{\{\alpha\beta\gamma\}}^{(1)} = \begin{pmatrix} e^{-i\alpha} \frac{1+\cos\beta}{2} e^{-i\gamma} & -e^{-i\alpha} \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} & e^{-i\alpha} \frac{1-\cos\beta}{2} e^{i\gamma} \\ \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} e^{-i\gamma} & \cos\beta & -\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} e^{i\gamma} \\ e^{i\alpha} \frac{1-\cos\beta}{2} e^{-i\gamma} & e^{i\alpha} \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} & e^{i\alpha} \frac{1+\cos\beta}{2} e^{i\gamma} \end{pmatrix}$	
Os componentes esféricos do novo sistema são dados por:	
$\tilde{T}_L^M = \sum_K D_{MK}^{(L)} T_L^K$	

As alterações correspondentes no espectro de RMN serão dadas por

$$\nu_m = \frac{E_m - E_{m+1}}{h} = \nu_0 + \nu_m^{(1)} + \nu_m^{(2)} + \dots \quad 2.2.6.$$

A partir das equações 2.2.5 e 2.2.6 obtém-se as correções de primeira e segunda ordem na frequência

$$\begin{aligned} \nu_m^{(1)} &= -\nu_Q \frac{(3\mu^2 - 1)}{2} \left(m + \frac{1}{2}\right) \\ \nu_Q^{(2)} &= -\left(\frac{\nu_Q^2}{12\nu_0}\right) \left\{ \frac{3}{2} \mu^2 (1 - \mu^2) [4a - 9 - 24m^2 - 24m] + \frac{3}{2} (1 - \mu^2)^2 [-2a + 3 + 6m^2 + 6m] \right\} \end{aligned} \quad 2.2.7.$$

O principal efeito do acoplamento de quadrupolo é separar a linha de ressonância, que de outra forma seria única, em $2I+1$ linhas, como se pode ver da equação acima. Essas linhas, chamadas de satélites, são deslocadas da ressonância de Larmor ν_0 . Todavia, deve ser ressaltado que para spin semi-inteiro a linha de ressonância central, correspondente à transição $1/2 \leftrightarrow -1/2$, não é deslocada em primeira ordem. Contudo, esta linha também é afetada em segunda ordem e o deslocamento calculado a partir a equação 2.2.7. é

$$\nu_{-1/2}^{(2)} = -\frac{\nu_Q^2}{16\nu_0} (1 - \mu^2) \left(a - \frac{3}{4}\right) (9\mu^2 - 1) \quad 2.2.8.$$

O deslocamento de segunda ordem na equação 2.2.5. é uma função ímpar de m . Assim sendo, $\nu_m^{(2)} = -\nu_{-m}^{(2)}$ e a separação entre dois satélites é dada simplesmente pela fórmula de primeira ordem

$$\Delta \nu_m = \nu_m - \nu_{-m} = 2 \nu_m^{(1)} = \nu_Q \left(\frac{1}{2} + m\right) (3\mu^2 - 1). \quad 2.2.9.$$

Considerando agora o caso mais geral de um GCE de simetria menor que axial, em que $\eta \neq 0$, deve-se utilizar a formulação do hamiltoniano de quadrupolo para um sistema arbitrário de coordenadas dado pelas equações 2.11-12. Mais uma vez, o desenvolvimento segundo a teoria das perturbações dá as correções de energia,

$$\begin{aligned} E_m^{(0)} &= -\gamma \hbar H_0 m = -h\nu_0 m \\ E_m^{(1)} &= 3 \alpha V_{zz} \left(m^2 - \frac{1}{3}a\right) \end{aligned} \quad 2.2.10.$$

$$E_m^{(2)} = -2 \frac{\alpha^2}{h\nu_0} m \left\{ m^2 [8|V_1|^2 - 2|V_2|^2] - a [4|V_1|^2 - 2|V_2|^2] + |V_1|^2 - |V_2|^2 \right\}$$

onde a foi definido na eq. 2.2.5. e $\alpha = \frac{eQ}{4I(2I-1)}$.

As correções da frequência são obtidas das equações 2.2.6. e 2.2.10.

$$\begin{aligned} \nu_m^{(1)} &= -2(m+1) \frac{3\alpha V_{zz}}{h} \\ \nu_m^{(2)} &= 2 \frac{\alpha^2}{h^2 \nu_0} \left\{ (3m^2 + 3m + 1) [8|V_1|^2 - 2|V_2|^2] - a [4|V_1|^2 - 2|V_2|^2] - |V_1|^2 + |V_2|^2 \right\} \end{aligned} \quad 2.2.11.$$

As componentes tensoriais de GCE relacionam-se com as componentes do eixo principal através de uma rotação das coordenadas. Desenvolvendo $V_{\{x,y,z\}} = \mathbf{R} V_{\{X,Y,Z\}} \mathbf{R}^{-1}$ com o conjunto de ângulos de Euler $\{0, -\theta, -\varphi\}$ obtém-se

$$\begin{aligned} V_{xx} &= \cos^2 \theta V_{zz} + \sin^2 \theta \sin^2 \varphi V_{rr} + \sin^2 \theta \cos^2 \varphi V_{zz} \\ &= V_{zz} \left[\cos^2 \theta - \frac{1}{2} \sin^2 \theta + \frac{1}{2} \eta \sin \theta \cos 2\theta \right] \end{aligned} \quad 2.2.12.$$

que pode ser inserido na equação 2.1.11(a) para dar a correção de primeira ordem da frequência. Correções de ordem maior podem ser obtidas de modo semelhante.

Passando para a importante situação na qual as interações Zeeman e de quadrupolo são comparáveis, neste caso uma solução exata do hamiltoniano total é absolutamente necessária para determinar os auto-valores e as frequências de transição.

Uma observação muito importante deve ser feita neste ponto a respeito dos eixos principais dos tensores de GCE e DHM. Estes são determinados pela simetria local do sítio atômico, e podem não coincidir com os eixos principais do cristal. Mas a situação em materiais HTC não é tão complicada devido à presença de uma simetria, no mínimo, ortorrômbica e, neste caso, pode ser mostrado que os eixos principais coincidem com os eixos cristalinos a , b e c ¹⁵. Embora paralelos aos eixos cristalinos a correspondência com eixos principais X, Y e Z do GCE e DHM depende da simetria local (e da convenção para nomear os eixos).

O hamiltoniano total que deve ser diagonalizado é

$$\mathcal{H}_T = -\gamma \hbar H_0 \left\{ \mathbf{I}_X (1 + K_{XX}) \sin \theta \cos \varphi + \mathbf{I}_Y (1 + K_{YY}) \sin \theta \sin \varphi + \mathbf{I}_Z (1 + K_{ZZ}) \cos \theta \right\} \\ + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ 3 \mathbf{I}_Z^2 - \mathbf{I}^2 + \frac{1}{2} \eta (\mathbf{I}_+^2 + \mathbf{I}_-^2) \right\}.$$

2.2.13.

onde X,Y,Z são os eixos principais do GCE, e (θ, φ) são os ângulos polares que definem a direção de H_0 neste sistema.

Uma solução numérica da equação 2.2.13 é possível para $I = 3/2$ e $5/2$, que são os casos que nos interessarão mais. A solução para $I = 3/2$ [ref. 15] revela que as posições das linhas de ressonância como função de η , quando H_0 é paralelo a um dos eixos principais, são dadas por funções regulares e contínuas, conforme é mostrado na figura 2 para $I=3/2$.

Agora é possível determinar todos os parâmetros do hamiltoniano total da equação 2.2.13, simplesmente a partir de um espectro completo com H_0 paralelo a um eixo principal. O princípio do método é que, para um espectro particular, isto é, um conjunto de frequências de ressonância, corresponde uma única solução para os parâmetros eq , η , orientação do campo (α), e o deslocamento Knight ($K_{\alpha\alpha}$) (H_0 , I e Q são previamente fixados e o campo deve ser paralelo a um dos eixos de cristal).

O procedimento consiste em medir os intervalos de frequência entre as linhas satélites e a linha central $\Delta f_{\text{baixo(alto)}} (= |f_{\text{central}} - f_{\text{baixo(alto)}}|)$ e através do quociente $\Delta f_{\text{baixo}} / \Delta f_{\text{alto}}$ determinar η e a orientação de campo α . Sendo $\Delta f_{\text{baixo(alto)}}$ uma função de η e $eq = \partial^2 V / \partial z^2 (= \Delta f \text{ para } \eta=0 \text{ e } H_0 // Z)$, eq também pode ser determinado. Por fim, $K_{\alpha\alpha}$ é estimado da posição da linha central. Um refinamento dos resultados pode ser obtido por meio de um programa que diagonalize numericamente a equação 2.2.13, tendo como entradas $v_Q = e^2 q Q / 2h$, η , I , H_0 , a direção α e $K_{\alpha\alpha}$, e que retorne as posições das linhas em frequência.

Figura 2 - Posição da linha como função de η quando H_0 é paralelo a um dos eixos principais do tensor GCE no caso de $I = 3/2$.

Eu descrevi com detalhes o caso de $I = 3/2$ porque esta é a situação do $^{63,65}\text{Cu}$, os núcleos estudados com mais frequência nos HTCS. Outra aplicação interessante do programa que foi mencionado é na orientação de monocristais no campo estático. Como nesta pesquisa as amostras eram unicamente monocristais, a orientação foi sempre uma etapa crucial a ser feita antes de qualquer série de medições. Do deslocamento de segunda ordem da linha central dado na equação 2.2.8., observa-se a existência de um máximo local na frequência para a orientação $\theta = 0$ ($H_0 \parallel Z$). Mas a posição da linha central não é apenas uma função de θ , sendo também uma função do deslocamento K_{ZZ} , de forma que há dois parâmetros desconhecidos a serem encontrados. Felizmente, existem dois isótopos do cobre e duas linhas centrais finas a partir das quais é possível uma determinação simultânea de θ e K_{ZZ} . Fazendo o programa calcular o espectro de frequências para uma faixa de valores de K_{ZZ} para cada ângulo θ , basta procurar o conjunto $\{\theta, K_{ZZ}\}$ que dá a posição correta das linhas do ^{63}Cu e do ^{65}Cu medidas experimentalmente.

Até agora, os problemas de intensidades e alargamento de linhas não foram mencionados. A intensidade de linha é dada simplesmente por $|\langle \Psi_i | I_X | \Psi_f \rangle|^2$, onde Ψ_i e Ψ_f são auto-estados do hamiltoniano total. O alargamento de linhas tem duas causas diferentes: a interação magnética entre os spins nucleares e uma distribuição de ν_Q devida a impurezas, deslocamentos e desordem da rede cristalina. Observe, no entanto, que, sob campo forte, decorre da eq. 2.2.8 que a linha central (referindo-se a spin de semi-inteiro, é claro) não sofrerá com a distribuição de ν_Q , se a orientação for muito boa com $\theta \cong 0$. Isto permite mais uma pista para orientar o monocristal no campo, pois, a medida que a orientação se afasta de um alinhamento perfeito com $H_0//Z$, não só a frequência diminui mas também a largura da linha central aumenta devido à distribuição de ν_Q . Por outro lado, tanto a linha de RQN pura como as linhas satélites laterais da RMN são altamente afetadas por qualquer distribuição de ν_Q sendo geralmente muito largas ($\Delta\nu \approx 100\text{kHz} - 1\text{MHz}$).

Até mesmo amostras de HTC mais homogêneas e de boa qualidade (caracterizadas por uma transição de supercondução muito estreita) podem apresentar uma distribuição de ν_Q considerável devido à presença das vacâncias de oxigênio como nos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. O oxigênio introduzido neste sistema vai para as cadeias de CuO , criando desordem e, portanto, um ambiente de sítio não equivalente resultando em distribuições de ν_Q . Um fato interessante já observado é que o oxigênio tende a preencher as cadeias alternadamente; quer dizer, para $x = 0.5$ há uma alternância entre uma cadeia totalmente oxigenada e uma cadeia vazia (sem oxigênio). Naturalmente, a presença de impurezas é uma outra fonte de distribuição de ν_Q ao lado das vacâncias de oxigênio. Concluindo, tudo isso constitui um tema de pesquisa para o qual a RQN e a RMN têm dado uma importante contribuição.

3. TAXA DE RELAXAÇÃO SPIN-REDE NUCLEAR (TRSR) .

3.1. Temperatura de Spin e Equação Mestre.

Até o momento foram focalizados observáveis estáticos. O fenômeno da relaxação a ser tratado agora reflete a dinâmica que governa o comportamento do sistema de spins nucleares. O poder da técnica de ressonância magnética advém do emprego dos núcleos como espiões microscópicos para investigar a dinâmica eletrônica. Esses espiões praticamente não perturbam o sistema eletrônico porque a energia de acoplamento é muito pequena se comparada com a escala de energia eletrônica. Trataremos do caso onde a dinâmica eletrônica é dominada pelas excitações magnéticas do sistema de spin. A comunicação com os espiões é feita através de pulsos RF, conduzindo os núcleos para fora do equilíbrio e, posteriormente, estudando o seu caminho de volta ao equilíbrio (a relaxação).

Quando a amostra é colocada em um campo magnético surge uma magnetização nuclear dada pela lei de Curie nuclear

$$M = \chi_0 H_0 = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) H_0}{3 k_B T} . \quad 3.1.1.$$

A amostra é colocada no interior de uma bobina cujo eixo é perpendicular ao campo estático. Aplicando-se à bobina uma voltagem alternante com frequência $2\pi\nu = \omega$ próxima ao valor de ressonância $2\pi\nu_0 = \gamma H_0$, um campo oscilante transverso $H_1 \cos \omega t$ é criado e induz transições entre os níveis de Zeeman. A mudança das populações dos níveis resulta em uma reorientação da magnetização nuclear que é convenientemente visualizada em um sistema girante. Neste sistema, que gira com frequência $2\pi\nu = \omega$, o campo H_1 é estático e a magnetização precessionará em torno de sua direção (no momento, qualquer relaxação será ignorada pois o que estamos descrevendo ocorre num intervalo de tempo muito curto). Após um tempo $\tau(\gamma H_1) = \pi/2$, a magnetização recairá sobre o plano perpendicular à direção z (por definição, a direção do campo estático H_0), e diz-se que foi dado um pulso $\pi/2$. Da mesma forma, qualquer ângulo arbitrário poderia ter sido obtido e, especialmente, o pulso π , de duração 2τ , causa uma inversão da magnetização (conseqüentemente, da população também).

Após um pulso $\pi/2$, a magnetização começará a relaxar de volta à situação de equilíbrio paralela a H_0 . Ocorrem dois processos distintos, um governando a componente longitudinal e o outro governando a componente transversal da magnetização. O primeiro, chamado de relaxação longitudinal, envolve troca de energia entre o sistema nuclear e os graus de liberdade não nucleares da amostra. Ele também é chamado de processo de relaxação spin-rede e será tratado com detalhe logo adiante. O outro processo é conhecido como a relaxação transversal e, contrário ao primeiro, ocorre sem troca de energia com a rede. O principal processo que contribui para a relaxação transversal é a chamada relaxação spin-spin, que será o tema da próxima seção deste capítulo. Observe que esta pode ser a principal contribuição para a relaxação transversal mas nunca a única. A assim chamada contribuição de T_1 também está sempre presente como será visto mais adiante.

O conceito de relaxação que acabou de ser apresentado foi descrito em termos de magnetização. Apesar disso, a relaxação nuclear é igualmente medida na ausência de um campo magnético aplicado por meio da técnica de RQN, portanto, mesmo quando a magnetização é zero! A quadro que foi descrito usando a magnetização não está errado mas obviamente não se aplica quando o campo é nulo. A introdução do conceito de temperatura de spin permitirá que seja dada uma descrição alternativa da relaxação spin-rede.

Uma *temperatura de spin* é definida quando as populações dos níveis de energia obedecem a uma estatística de Boltzman

$$p_n / p_m = \exp \left[(E_m - E_n) / k_B T_s \right] . \quad 3.1.2.$$

Quando um campo magnético estático é aplicado, a magnetização será dada por

$$M = N \gamma \hbar \sum_m p_m m . \quad 3.1.3.$$

Como na prática $E_{\text{nuclear}} \ll k_B T_s$, a eq. 3.1.3. reduz-se à eq. 3.1.1. e à lei de Curie, dada por $M = C H / T_s$ é válida. Em equilíbrio com a rede, as temperaturas de spin e da rede são

iguais, $T_S = T_L$ de modo que $M_0 = C H_0 / T_L$. Deslocada do equilíbrio, a magnetização nuclear, M , relaxa de novo para o valor de equilíbrio, M_0 , trocando energia com a rede. Conforme já foi dito, este é o processo de relaxação spin-rede e ele é descrito por uma exponencial com constante de tempo T_1 , o tempo de relaxação spin-rede. Isto é resumido pela equação

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{(M_0 - M)}{T_1} \quad 3.1.4.$$

Da mesma forma, o conceito de temperatura de spin permite que se estabeleça uma equação análoga, caracterizada pela mesma constante de tempo

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{T_S} \right) = -\frac{1}{T_1} \left(\frac{1}{T_S} - \frac{1}{T_L} \right) \quad 3.1.5.$$

O poder desta formulação reside em ela ser válida mesmo na ausência de um campo aplicado (contanto que uma temperatura de spin seja definível). Seguindo-a pode-se dizer que a relaxação spin-rede ocorre a fim de termalizar as temperaturas dos spins e da rede. Antes de voltar para a demonstração da equação 3.1.5., apresento agora a *equação mestre*, que dá as populações, p_n , como função das taxas de transição $W_{n \rightarrow m}$ e $W_{m \rightarrow n}$,

$$\frac{dp_n}{dt} = \sum_m p_m W_{mn} - p_n W_{nm} \quad m = 1, 2, \dots, 2I + 1. \quad 3.1.6.$$

Esta equação pode ser transformada numa forma mais conveniente em termos de $N=2I$ novas variáveis independentes, que são as diferenças de ocupação entre níveis adjacentes. Utilizando também a condição de normalização

$$\Delta_n = p_{n+1} - p_n \quad \text{and} \quad 1 = \sum_n p_n, \quad 3.1.7.$$

após algumas manipulações, a equação mestre é escrita como uma equação matricial homogênea linear

$$\frac{d(\Delta_n(t) - \Delta_n(0))}{dt} = -A[\Delta_n(t) - \Delta_n(0)], \quad 3.1.8.$$

onde $\Delta_n(0)$ é o valor de equilíbrio da diferença de ocupação e os elementos da matriz não nulos de A (no caso de relaxação magnética^{16,17} $\mathcal{H}_{\text{pert}} = -\mu_n \cdot \delta H$) são

$$\begin{aligned} A_{m, m+1} &= [I(I+1) - m(m+1)]W \\ A_{m, m} &= -2[I(I+1) - m(m-1)]W \\ A_{m, m-1} &= [I(I+1) - (m-1)(m-2)]W \end{aligned} \quad 3.1.9.$$

A resolução da equação 3.1.8. para um simples sistema de 2 níveis ($I=1/2$) dá a conhecida exponencial com $(T_1)^{-1} = 2W$, de acordo com a equação 3.1.4.. Porém, quando estão presentes mais níveis, a solução da equação 3.1.8. é, em geral, dada por uma superposição de várias exponenciais, e muitas constantes de tempo são necessárias para caracterizar a relaxação spin-rede. No entanto, como será visto, caso uma temperatura de spin seja sempre definível isto deixa de ser válido e a relaxação, embora multi-exponencial, é determinada por uma única constante de tempo T_1 .

Demonstraremos agora a equação 3.1.5.. Visto que a relaxação spin-rede é o processo pelo qual os núcleos e a rede trocam energia, devemos calcular a mudança na energia média dos núcleos

$$\frac{d\bar{E}}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_n p_n E_n = \sum_n \frac{dp_n}{dt} E_n. \quad 3.1.10.$$

Em termos da temperatura de spin, $\beta_s = 1 / k_B T_s$,

$$\frac{d\bar{E}}{dt} = \frac{d\bar{E}}{d\beta_s} \frac{d\beta_s}{dt} \quad \text{com } \bar{E} = Tr\{\rho H_0\} \quad \text{e} \quad \rho = \frac{e^{-\beta_s H_0}}{Tr\{e^{-\beta_s H_0}\}}, \quad 3.1.11.$$

onde E_n e p_n são, respectivamente, a energia e a ocupação fracionária do sistema de spin nuclear total. Partindo do suposto que o sistema nuclear é descrito por uma temperatura de spin, as ocupações são relacionadas por

$$p_n = p_m \exp([E_n - E_m]\beta_s). \quad 3.1.12.$$

Aplicando-se o princípio do balanço detalhado ao sistema em equilíbrio com a rede, obtém-se

$$p_m^0 W_{mn} = p_n^0 W_{nm} \Rightarrow W_{mn} = W_{nm} \exp([E_n - E_m]\beta_L). \quad 3.1.13.$$

Usando-se as equações 3.1.12-13 e 3.1.6., após algumas manipulações simples, a equação 3.1.10 pode ser desenvolvida obtendo-se

$$\frac{d\bar{E}}{dt} \approx \frac{1}{2} \sum_{m,n} \frac{W_{mn} (E_n - E_m)^2}{Tr\{1\}} (\beta_s - \beta_L). \quad 3.1.14.$$

Para chegar na expressão acima usamos a expansão de temperaturas altas da função de partição,

$$Z = Tr\{e^{-\beta_s H_0}\} = Tr\left\{1 - \beta_s H_0 + \frac{(\beta_s H_0)^2}{2!} + \dots\right\} \cong Tr\{1\}. \quad 3.1.15.$$

Opcionalmente, começando pela equação 3.1.11, pode-se desenvolvê-la usando

$$p_n = \frac{e^{-\beta_s E_n}}{Z} \quad \text{e} \quad \frac{d\bar{E}}{d\beta_s} = \frac{d}{d\beta_s} \sum_n p_n(\beta_s) E_n. \quad 3.1.16.$$

Mais uma vez, após manipulações simples e usando a expansão de temperaturas altas de Z,

$$\frac{d\bar{E}}{dt} \approx - \frac{d\beta_s}{dt} \frac{\sum_n E_n^2}{Tr\{1\}}. \quad 3.1.17.$$

Por fim, substituindo este resultado na equação 3.1.14 chegamos a

$$\frac{d\beta_s}{dt} = (\beta_s - \beta_L) \left[\frac{1}{2} \frac{\sum_{m,n} W_{mn} (E_n - E_m)^2}{\sum_n E_n^2} \right] = \frac{(\beta_s - \beta_L)}{T_1}. \quad 3.1.18.$$

Esta equação define um T_1 único! Em outras palavras, a suposição de uma temperatura de spin faz com que o sistema relaxe com uma única exponencial.

Em quais circunstâncias uma única temperatura de spin é garantida? São as interações spin-spin, que ocorrem muito mais rápido do que as interações spin-rede, que ao promoverem transições mútuas entre os núcleos, garantirão o equilíbrio térmico do sistema nuclear. Sempre que houver mais de dois níveis de energia, se eles não forem igualmente espaçados, essas transições mútuas são fortemente suprimidas. Portanto, uma distribuição Boltzman e uma temperatura de spin não serão sempre definíveis. Este é o caso de núcleos com spin $I > 1/2$ em sítios com simetria menor que cúbica, tais como o cobre e o oxigênio em supercondutores de alta temperatura, nos quais os níveis de Zeeman passam a ser espaçados irregularmente pela interação de quadrupolo. A relaxação spin-rede é, em geral, multi-exponencial e dependente das condições iniciais.

3.2. A Fórmula de Moriya para a Relaxação Magnética.

Os trabalhos de T. Moriya foram fundamentais para a compreensão da relaxação em metais^{18,19} e em cristais isolantes magnéticos. O campo magnético externo na posição do núcleo pode ser escrito como sendo $H_{loc} = \langle H_{loc} \rangle + \delta H(t)$, onde $\langle H_{loc} \rangle$ é o valor médio estatístico do campo magnético interno e $\delta H(t)$ a sua flutuação. Considerarei o acoplamento dos núcleos com a parte flutuante do campo magnético local como o único mecanismo que produz a relaxação spin-rede (diz-se então que a relaxação é exclusivamente magnética).

O hamiltoniano de perturbação que induz transições entre os estados não perturbados $|m, n\rangle$ do sistema nuclear-eletrônico é

$$\mathcal{H}_1 = -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \delta \mathbf{H}(t) \quad 3.2.1.$$

A partir da teoria da perturbação de primeira ordem, a probabilidade de encontrar o sistema em um estado $|f\rangle$ após um tempo t , quando ele estava inicialmente em um estado $|i\rangle$ é

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^t dt' \langle i | \mathcal{H}_1(t') | f \rangle \right|^2. \quad 3.2.2.$$

Ativando a perturbação em $t = 0$, a probabilidade de transição por unidade de tempo é obtida dividindo a fórmula acima por t . Substituindo a equação 3.2.1 na equação 3.2.2 e supondo que os estados nucleares não perturbados ainda são os auto-estados de Zeeman, rotulados por m , (os estados eletrônicos são rotulados de n) obtém-se

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{P_{i \rightarrow f}}{t} = \frac{\gamma^2}{t} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle mn | \mathbf{I} \cdot \delta \mathbf{H}(t') | m' n' \rangle \langle m' n' | \mathbf{I} \cdot \delta \mathbf{H}(t'') | mn \rangle, \quad 3.2.3.$$

onde $\delta \mathbf{H}(t) = e^{\frac{i H t}{\hbar}} \delta \mathbf{H} e^{-\frac{i H t}{\hbar}}$, e $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_e$ é o hamiltoniano total não perturbado.

A partir da eq. 3.2.2 reconhece-se que apenas os componentes transversais do campo flutuante contribuirão para a relaxação. Usando a relação $I_x \delta H_x + I_y \delta H_y = 1/2 \{I_+ \delta H_- + I_- \delta H_+\}$ é fácil chegar à seguinte expressão

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{\gamma^2}{4t} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' e^{i\omega_0(t'-t'')} (I-m)(I+m+1) \langle n | \delta H_+(t') | n' \rangle \langle n' | \delta H_-(t'') | n \rangle, \quad 3.2.4.$$

$$= \left| \langle m | I_- | m+1 \rangle \right|^2 \{W'\}$$

onde $m=m$ e $m'=m+1$ foram escolhidos de acordo com a regra de seleção $\Delta m = \pm 1$. Proseguindo, deve-se calcular a média sobre os graus de liberdade eletrônicos. Para fazê-lo, multiplica-se a expressão acima pela probabilidade de encontrar o sistema no estado inicial n e, depois, soma-se em n assim como em todos os estados finais n' . A soma em n' é igual à unidade (pela relação de fechamento), restando a média temporal de $\delta H_+(t')\delta H_-(t'')$, que é simbolizada por $\langle \rangle$. Como o produto $\delta H_+(t')\delta H_-(t'')$ depende apenas da diferença $\tau = t' - t''$, podemos então escrever

$$W = \frac{\gamma^2}{4t} \int_0^t dt'' \int_{-t}^{t-t''} d\tau e^{i\omega_0\tau} \langle \delta H_+(\tau+t'') \delta H_-(t'') \rangle. \quad 3.2.5.$$

Para solucionar esta integral deve-se, em primeiro lugar, reconhecer que $\langle \delta H_+(\tau+t'') \delta H_-(t'') \rangle = \langle \delta H_+(\tau) \delta H_-(0) \rangle$ e depois, com a ajuda da figura 3, obtém-se imediatamente

$$W = \frac{\gamma^2}{4t} \left\{ \int_{-t}^0 d\tau \int_{-\tau}^t dt'' e^{i\omega_0\tau} \langle \delta H_+(\tau) \delta H_-(0) \rangle + \int_0^t d\tau \int_0^{t-\tau} dt'' e^{i\omega_0\tau} \langle \delta H_+(\tau) \delta H_-(0) \rangle \right\} \quad 3.2.6.$$

$$= \frac{\gamma^2}{4t} \left\{ \int_{-t}^0 d\tau (t+\tau) e^{i\omega_0\tau} \langle \delta H_+(\tau) \delta H_-(0) \rangle + \int_0^t d\tau (t-\tau) e^{i\omega_0\tau} \langle \delta H_+(\tau) \delta H_-(0) \rangle \right\}$$

No integrando, uma vez que $t \gg t_c$, enquanto $\langle \delta H_+(\tau) \delta H_-(0) \rangle \rightarrow 0$ se $\tau \gg t_c$, o termo em τ pode ser ignorado se comparado com t . Finalmente, como t pode ser substituído por ∞ nos limites, tem-se

$$W = \frac{\gamma^2}{4} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega_0\tau} \langle \delta H_+(\tau) \delta H_-(0) \rangle = \frac{\gamma^2}{4} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega_0\tau} \langle \delta H_+(0) \delta H_-(\tau) \rangle. \quad 3.2.7.$$

Na equação acima, a média estatística $\langle \rangle$ é a *função de correlação*, dada também por

$$\langle \delta H_-(t) \delta H_+(0) \rangle = \text{Tr} \{ e^{-\beta H_+} e^{i H_+ t / \hbar} \delta H_- e^{-i H_+ t / \hbar} \delta H_+ \} / \text{Tr} \{ e^{-\beta H_+} \}. \quad 3.2.8.$$

Figura 3 - Área a ser integrada na equação 3.2.6.

A última igualdade da equação 3.2.7. resulta da definição da função de correlação que depende somente da diferença de tempo, portanto,

$$\langle \delta H_+(-\tau) \delta H_-(0) \rangle = \langle \delta H_+(0) \delta H_-(\tau) \rangle \quad 3.2.9.$$

como pode ser facilmente verificado na definição acima.

Com um cálculo semelhante ao que nos levou à equação 3.2.7., poder-se-ia obter para a transição inversa, $m+1 \rightarrow m$, o resultado

$$W_{m+1 \rightarrow m} = \left| \langle m+1 | I_+ | m \rangle \right|^2 \{W'\} \quad 3.2.10.$$

$$W' = \frac{\gamma^2}{4} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega_0\tau} \langle \delta H_-(\tau) \delta H_+(0) \rangle$$

Para o caso padrão de spin $I = 1/2$ a constante de tempo T_1 da exponencial única da relaxação spin-rede será dada por

$$\frac{1}{T_1} = W_{\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}} + W_{-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}}. \quad 3.2.11.$$

Então, a partir das equações 3.2.4 e 3.2.6-8, definindo $\{A,B\} = 1/2(AB+BA)$, resultará que

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega_0\tau} \langle \{ \delta H_+(0) \delta H_-(\tau) \} \rangle \quad 3.2.12.$$

A transformada de Fourier da função de correlação encontrada na equação 3.2.7 é a *densidade espectral*

$$J^{+-}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta H_+(0) \delta H_-(t) \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad 3.2.13.$$

Para a transformada de Fourier presente da equação 3.2.7, supondo que a função de correlação depende apenas da diferença de tempo e efetuando a troca de variável $-t \rightarrow t$, tem-se que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta H_-(t) \delta H_+(0) \rangle e^{-i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta H_-(0) \delta H_+(t) \rangle e^{i\omega t} dt = J^{-+}(-\omega). \quad 3.2.14.$$

Utilizando a definição da equação 3.2.8, após um cálculo direto, a relação entre essas duas densidades espectrais é estabelecida

$$J^{-+}(-\omega) = e^{-\beta \hbar \omega} J^{+-}(\omega). \quad 3.2.15.$$

Contando que $\beta^{-1} \gg \hbar \omega$ pode-se fazer a aproximação

$$J(\omega) = J^{+-}(\omega) \approx \int_{-\infty}^{\infty} \langle \{ \delta H_+(t) \delta H_-(0) \} \rangle e^{i\omega t} dt. \quad 3.2.16.$$

Portanto, as equações 3.2.11-12 para o tempo de relaxação spin-rede nuclear no caso de um spin $I = 1/2$ são reduzidas simplesmente a

$$(T_1)^{-1} = 2W = \frac{\gamma^2 J(\omega)}{2} \quad 3.2.17.$$

Utilizando as relações 3.2.7, 3.2.10 e 3.2.16 a expressão acima pode ser generalizada para $I > 1/2$ definindo

$$2 W_{mk} = T_1^{-1}(\omega_{mk}) \left[\left| \langle m | I_+ | k \rangle \right|^2 + \left| \langle m | I_- | k \rangle \right|^2 \right]$$

$$T_1^{-1}(\omega_{mk}) = \frac{\gamma^2 J(\omega_{mk})}{2}$$
3.2.18.

Uma vez desenvolvidos os princípios que governam a relaxação magnética, passo a considerar mais detalhadamente o hamiltoniano de perturbação e a natureza tensorial do acoplamento hiperfino

$$\mathcal{H}_p = -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \delta \mathbf{H} \quad \text{onde: } \delta \mathbf{H} = -\tilde{\mathbf{A}} \cdot \delta \mathbf{S}.$$
3.2.19.

No sistema de coordenadas X, Y, Z dos eixos principais da suscetibilidade de spin, a função de correlação pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \langle \delta H_+(t) \delta H_-(0) \rangle &= \langle \delta H_x(t) \delta H_x(0) \rangle + \langle \delta H_y(t) \delta H_y(0) \rangle \\ &= \sum_{k=X,Y,Z} (A_{Xk}^2 + A_{Yk}^2) \langle \delta S_k(t) \delta S_k(0) \rangle \end{aligned}$$
3.2.20.

Caso o núcleo acople com muitos spins eletrônicos, uma soma sobre esses spins deverá ser efetuada. Neste caso é conveniente trabalhar no espaço q introduzindo

$$\delta S(r_i) = \sum_q \delta S_q e^{iqr_i} \quad e \quad A(q) = \sum_i A(r_i) e^{-iqr_i}$$
3.2.21.

Usando a propriedade $A(q) = A(-q)$ (que surge da simetria de inversão da rede), o campo local se transforma em

$$\delta \mathbf{H} = \sum_i -\tilde{\mathbf{A}}(r_i) \cdot \delta \mathbf{S}(r_i) = \sum_q -\tilde{\mathbf{A}}(q) \cdot \delta \mathbf{S}_q$$
3.2.22.

O tempo de relaxação é reescrito da forma

$$(T_1)^{-1} = \frac{\gamma^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \sum_q \sum_{k=X,Y,Z} (A_{Xk}^2(q) + A_{Yk}^2(q)) e^{i\omega t} \langle \delta S_q^k(t) \delta S_{-q}^k(0) \rangle,$$
3.2.23.

onde foi usado o fato de que somente os componentes q e $-q$ do spin são correlacionadas.

O último ingrediente a ser acrescentado à formulação do tempo de relaxação spin-rede é o **Teorema da Flutuação-Dissipação**²⁰. Este importante teorema relaciona a parte imaginária da suscetibilidade generalizada à densidade espectral,

$$\chi''_{ii}(q, \omega) = \frac{(g_e \mu_B)^2}{2 \hbar} (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) J_{ii}(q, \omega)$$
3.2.24.

$$J_{ii}(q, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle S_q^i(t) S_{-q}^i(0) \rangle e^{-i\omega t} dt$$

Na aproximação de altas temperaturas, tem-se $1 - \exp(-\beta \hbar \omega) \approx \beta \hbar \omega$. Então, inserindo a equação 3.2.24 na 3.2.23, obtém-se a formulação final para T_1 que está relacionado à parte imaginária da suscetibilidade generalizada:

$$(T_1)^{-1} = \frac{\gamma^2 k_B T}{(g_e \mu_B)^2} \sum_q \sum_{k=X,Y,Z} (A_{Xk}^2(q) + A_{Yk}^2(q)) \frac{\chi''_{kk}(q, \omega)}{\omega}$$
3.2.25.

Tabela 5 - Expressões do NSLRR para orientação de campo paralela (//) e perpendicular (⊥) ao eixo *c*.

Tensor de Acoplamento	
$A_{zz}(q) = A_{//}(q)$ $A_{xx}(q) = A_{yy}(q) = A_{\perp}(q)$	
Flutuações Isotrópicas	Flutuações Anisotrópicas
$\chi''_{kk}(q, \omega) = \chi''(q, \omega)$	$\chi''_{zz}(q, \omega) = \chi''_{//}(q, \omega)$ $\chi''_{xx}(q, \omega) = \chi''_{yy}(q, \omega) = \chi''_{\perp}(q, \omega)$
$(T_1)^{-1}_{//} = \frac{\gamma^2 k_B T}{2 \mu_B^2} \sum_q A_{\perp}(q) ^2 \frac{\chi''(q, \omega)}{\omega}$	$(T_1)^{-1}_{//} = \frac{\gamma^2 k_B T}{2 \mu_B^2} \sum_q A_{\perp}(q) ^2 \frac{\chi''_{\perp}(q, \omega)}{\omega}$
$(T_1)^{-1}_{\perp} = \frac{\gamma^2 k_B T}{2 \mu_B^2} \sum_q \frac{(A_{\perp}(q) ^2 + A_{//}(q) ^2)}{2} \frac{\chi''(q, \omega)}{\omega}$	$(T_1)^{-1}_{\perp} = \frac{\gamma^2 k_B T}{2 \mu_B^2} \sum_q \frac{1}{2} \left(\frac{ A_{\perp}(q) ^2 \chi''_{\perp}(q, \omega)}{\omega} + \frac{ A_{//}(q) ^2 \chi''_{//}(q, \omega)}{\omega} \right)$

Se o tensor de acoplamento é diagonal, então $A_{ij} \propto \delta_{ij}$. As expressões para $(T_1)^{-1}_{\alpha}$, onde α indica a direção do campo magnético estático aplicado estão resumidas na tabela 5. Observe que no caso de T_1 medido pela técnica de RQN não existe nenhum campo aplicado, mas a direção da quantização é $Z // c$, dada pela direção do gradiente de campo elétrico máximo (caso do cobre planar).

3.3. Equação Mestre da Matriz de Densidade e Formalismo de Spin Fictício

Eu seguirei aqui o desenvolvimento dado por Petit e Korb²¹ que generalizou o tratamento dado originalmente por Abragam e Redfield para o problema da relaxação geral. O objetivo desses autores foi fornecer uma teoria unificada aplicável a uma vasta variedade de mecanismos de relaxação, mesmo nos casos em que $I > 1/2$. Embora eu vá considerar um spin arbitrário, eu restringirei-me a um mecanismo particular de relaxação, a saber, a relaxação magnética que tem sido discutida até aqui (para obter informações sobre o caso mais geral, consulte Petit e Korb). Este desenvolvimento teórico conduzirá às características da lei de decaimento da relaxação spin-rede assim como à tão chamada contribuição de T_1 à relaxação transversal.

O ponto inicial é descrever o sistema nuclear quantum-mecanicamente por um operador de densidade, enquanto que a rede origina uma perturbação aleatória. Escreve-se o hamiltoniano de interação na forma

$$\mathcal{H}_1(t) = -\gamma \hbar \sum_q F^q(t) A^q, \quad 3.3.1.$$

onde $F^q(t)$ e A^q são operadores da rede e do spin nuclear, respectivamente; o índice q significando diferentes componentes tensoriais irredutíveis. Observe que $F^q(t) = \exp(i \mathcal{H}_0 t / \hbar) F^q \exp(-i \mathcal{H}_0 t / \hbar)$.

A título de exemplo, considere o sistema YBCO onde o hamiltoniano de interação efetiva pode ser escrito como

$$\mathcal{H}_1(t) = -\gamma \hbar \left[A_z S_z(t) I_z + \frac{A_{\pm}}{2} (S_+(t) I_- + S_-(t) I_+) \right] \quad 3.3.2.$$

$$A^0 = A_z I_z, \quad A^{\pm 1} = \frac{A_{\pm} I_{\pm}}{2} \quad \text{and} \quad F^0 = S_z, \quad F^{\pm 1} = S_{\mp}$$

Na representação de interação, através de um tratamento de perturbação de segunda ordem e sob alguns pressupostos bem gerais, a derivada temporal do operador de densidade é dada por sua **equação mestre**

$$\frac{d\rho^T(t)}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \left[\mathcal{H}_1^T(t) [\mathcal{H}_1^T(t-\tau), \rho^T(t) - \rho_0] \right] \quad 3.3.3.$$

onde $X^T = \exp(i \mathcal{H}_0 t / \hbar) X \exp(-i \mathcal{H}_0 t / \hbar)$ denota o operador na representação da interação, $\rho_0 = \exp(-\mathcal{H}_0 / k_B T) / \text{Tr}\{\exp(-\mathcal{H}_0 / k_B T)\}$ e a barra significa uma média sobre os "ensembles".

Esta teoria é válida quando o tempo de correlação $t_c \ll t$, T_1 e T_2 , onde t_c é definido como o tempo de corte da função de correlação

$$g^{(q,q')}(t) = F^q(t) F^{q'*}(t+\tau) = \overline{F^q(t) F^{-q'}(t+\tau)} \quad 3.3.4.$$

Prosseguindo obtém-se

$$\mathcal{H}_1^T(t) = -\gamma \hbar \sum_{pq} F^q A^q e^{i\omega_p^q t} \quad \text{onde} \quad \omega_p^q = (E_\alpha - E_\beta) / \hbar. \quad 3.3.5.$$

Introduzindo a expressão de volta na equação mestre

$$\frac{d\rho^T(t)}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \sum_{\substack{pq \\ p'q'}} e^{i(\omega_{p'}^{q'} + \omega_p^q)t} \left[A_{p'}^{q'} [A_p^q, \rho^T(t) - \rho_0] \right] g^{(q,-q')}(t) e^{-i\omega_p^q \tau}. \quad 3.3.6.$$

A soma sobre q' pode ser eliminada utilizando o fato que as componentes tensoriais irredutíveis do operador da rede são estatisticamente independentes, portanto, $g(q,-q') = \delta(q,-q') g^q$. Além disso, a partir da definição da densidade espectral tem-se a seguinte relação

$$\int_0^\infty g(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{2} J(\omega) - i \int_0^\infty g(t) \sin \omega t dt \quad 3.3.7.$$

Utilizando-a na equação mestre, esta passa a ser

$$\frac{d\rho^T(t)}{dt} = -\frac{1}{2\hbar^2} \sum_{\substack{p,p' \\ q}} J^{(q,-q)}(\omega) e^{i(\omega_p^{-q} + \omega_{p'}^q)t} \left[A_{p'}^{-q} \left[A_p^q, \rho^T(t) - \rho_0 \right] \right], \quad 3.3.8.$$

onde foi ignorada a contribuição do termo imaginário que produziria simplesmente um deslocamento de frequência (conhecido como deslocamento dinâmico).

O valor esperado de um observável Q é dado por $\langle Q(t) \rangle = \text{Tr}\{ \rho(t) Q \}$. Contudo, é normalmente mais fácil calcular $\langle Q(t) \rangle^T = \text{Tr}\{ \rho^T(t) Q \}$ porque não é necessário considerar as variações rápidas devidas a $\mathcal{H}_0$. Ao calculá-lo, usando a equação mestre e propriedades de traços muito conhecidas, obtém-se

$$\frac{d\langle Q \rangle^T}{dt} = \text{Tr} \left\{ \frac{d\rho^T(t)}{dt} Q \right\} = \text{Tr} \left\{ A(\rho^T(t) - \rho_0) \right\}, \quad 3.3.9.$$

$$\text{onde } A = -\frac{1}{2\hbar^2} \sum_{p,q} J^{(q,-q)}(\omega_p^q) \left[A_p^{-q} \left[A_p^q, Q \right] \right] e^{i(\omega_{p'}^{-q} + \omega_p^q)_{rest} t}$$

É muito importante observar que os exponenciais em A possibilitam o aparecimento de termos de oscilação muito rápidos os quais entretanto não influenciam o comportamento de longo prazo de $\langle Q(t) \rangle^T$. O sub-índice "rest" significa a restrição para aqueles termos que satisfazem $\omega_p^q + \omega_{p'}^{-q} = 0$, os únicos que devem ser mantidos. Como $\omega_p^q = -\omega_{p'}^{-q}$, isto significa que $p = p'$, mas deve-se tomar cuidado quando $q = 0$, pois, neste caso, $\omega_p^q = 0$, e não há nenhuma restrição em p e p' .

Transformar a equação 3.3.9 em uma equação cinética semelhante à equação de Bloch

$$\frac{d\langle Q \rangle^T}{dt} = -\frac{1}{T_i} \{ \langle Q \rangle^T - \langle Q \rangle_0 \}, \quad 3.3.10.$$

que defina um tempo de relaxação T_i , não é possível para spin $I > 1/2$, porque os operadores I_x , I_y e I_z não formam uma base completa, ao contrário das matrizes de Pauli no caso de $I = 1/2$. A saída seria resolver a dependência temporal da matriz de densidade e depois computar $\langle Q(t) \rangle = \text{Tr}\{ \rho(t) Q \} = \sum_{\alpha, \alpha'} \rho_{\alpha, \alpha'}(t) Q_{\alpha', \alpha}$.

A introdução do formalismo do spin fictício permitirá definir um conjunto de base composto de $4I(I+1)$ operadores de spin $I_r^{c,d}$ mais a identidade, em termos dos quais uma equação cinética sempre pode ser definida. A vantagem é que a solução da equação cinética, em geral, é mais simples do que o cálculo da evolução temporal da matriz de densidade.

Os operadores de spin fictício $I_r^{c,d}$ são definidos como a metade do valor das matrizes de Pauli entre os estados c e d , ou seja,

$$\begin{aligned} \langle i | I_x^{c,d} | j \rangle &= \frac{1}{2} (\delta_{ic} \delta_{jd} + \delta_{id} \delta_{jc}) \\ \langle i | I_y^{c,d} | j \rangle &= \frac{-i}{2} (\delta_{ic} \delta_{jd} - \delta_{id} \delta_{jc}) \\ \langle i | I_z^{c,d} | j \rangle &= \frac{1}{2} (\delta_{ic} \delta_{jc} - \delta_{id} \delta_{jd}) \end{aligned} \quad 3.3.11.$$

Aqui, $r = x, y, z$ e $c < d \in \{1, \dots, 2I+1\}$ correspondem aos auto-estados dos níveis Zeeman $m = \{-I, \dots, +I\}$.

A relação de ortogonalidade para esses operadores de base decorre do produto escalar definido como o traço do produto de dois operadores

$$Tr\{I_s^{cd} I_r^{ef}\} = \frac{1}{2} \delta_{ce} \delta_{df} \delta_{rs} . \quad 3.3.12.$$

Observe que para $r = s = z$ existe uma redundância dos operadores I_z^{cd} no sub-espaço z . Em outras palavras, todos $I_{x,y}^{cd}$ satisfazem prontamente a relação de ortogonalidade, o contrário de I_z^{cd} . Petit e Korb escolhem os vetores de base para os sub-espaços z de tal forma que estejam de acordo com a relação acima. Portanto, qualquer operador Q pode ser expandido nesta base na forma

$$Q = a_0 1 + \sum_r \sum_{c < d} q_r^{cd} I_r^{cd} \quad 3.3.13.$$

$$a_0 = \frac{1}{2I+1} Tr\{Q\} \quad e \quad q_r^{cd} = 2Tr\{Q I_r^{cd}\} ,$$

onde q_r^{cd} define uma projeção de Q em um operador de base I_r^{cd} .

A expansão acima permite reescrever a equação 3.3.9 dando para cada componente a equação cinética desejada

$$\frac{d\langle I_r^{cd} \rangle^T}{dt} = \sum_r \sum_{e < f} -\frac{1}{T_i^{r^{cd}, s^{ef}}} \left(\langle I_s^{ef} \rangle^T - \langle I_s^{ef} \rangle_0 \right)$$

onde $\frac{1}{T_i^{r^{cd}, s^{ef}}} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{pq} J^{(q, -q)}(\omega_p^q) Tr\{[A_p^{-q}, [A_p^q, I_r^{cd}]] I_s^{ef}\} e^{i[\omega_p^{-q} + \omega_p^q]_{res} t} . \quad 3.3.14.$

$$e \quad \left(\langle I_s^{ef} \rangle^T - \langle I_s^{ef} \rangle_0 \right) = Tr\{I_s^{ef} (\rho^T - \rho_0)\}$$

O duplo comutador que aparece na eq. 3.3.9 foi desenvolvido com a ajuda das regras de comutação listadas na tabela 6 e das relações da equação 3.3.13, fornecendo

$$[A_p^{-q}, [A_p^q, I_r^{cd}]] = \sum_s \sum_{e < f} 2Tr\{[A_p^{-q}, [A_p^q, I_r^{cd}]] I_s^{ef}\} I_s^{ef} . \quad 3.3.15.$$

Tabela 6 - Regras de comutação para operadores de spin fictício.

$[I_+^{ij}, I_+^{kl}] = \delta_{jk} I_+^{il} - \delta_{il} I_+^{kj}$	$[I_z^{ij}, I_z^{kl}] = 0$	$[I_-^{ij}, I_-^{kl}] = \delta_{il} I_+^{kj} - \delta_{jk} I_+^{il}$
$[I_+^{ij}, I_z^{kl}] = \frac{1}{2} I_+^{ij} (\delta_{jk} - \delta_{jl} + \delta_{il} - \delta_{ik})$	$[I_-^{ij}, I_z^{kl}] = \frac{1}{2} I_-^{ij} (\delta_{ik} - \delta_{il} + \delta_{lj} - \delta_{jk})$	
$[I_+^{ij}, I_-^{kl}] = \delta_{jl} (1 - \delta_{ik}) [\Theta(i, k) I_+^{ik} + \Theta(k, i) I_+^{ki}] - \delta_{ki} (1 - \delta_{lj}) [\Theta(l, j) I_+^{lj} + \Theta(j, l) I_+^{jl}]$		
$+ \delta_{lj} \delta_{ik} (2 I_z^{il})$		
$\Theta(i, j) = \begin{cases} 1 & \text{se } i < j \\ 0 & \text{se } i > j \end{cases}$		

Antes de aplicar este formalismo no caso $I = 3/2$, trataremos do caso trivial de $I = 1/2$. A partir do hamiltoniano das equações 3.3.2-5 tem-se que

$$\mathcal{H}_p^T(t) = -\gamma \hbar (A^0 + A^1 e^{i\omega_d t} + A^{-1} e^{-i\omega_d t}) \quad 3.3.16.$$

Usando $J(\omega_0) = J(\omega_0)$ pode-se calcular $(T_1)^{-1}$ a partir da equação 3.3.14. Substituindo-se I_x^{cd} e I_x^{ef} por I_z chega-se a

$$(T_1)^{-1} = \frac{\gamma^2 |A_\perp|^2 J(\omega_0)}{4} 2 \text{Tr} \{ [I_+, I_-] I_z \} = \frac{\gamma^2 |A_\perp|^2 J(\omega_0)}{2} \quad 3.3.17.$$

De modo semelhante, pode-se obter $(T_2)^{-1}$ com I_x no lugar de I_z , levando a

$$(T_2)^{-1} = \gamma^2 |A_{//}|^2 J^z(0) \text{Tr} \{ I_x^2 \} + \frac{\gamma^2 |A_\perp|^2 J(\omega_0)}{4} \text{Tr} \{ I_+ I_- \} \quad 3.3.18.$$

$$(T_2)^{-1} = \frac{\gamma^2 |A_{//}|^2 J^z(0)}{2} + \frac{1}{2T_1}$$

Este é um resultado clássico cuja derivação dada aqui deve ser comparada com aquela dada por Slichter¹ (capítulo 5), na qual foi empregada a Teoria de Redfield. No cálculo da relaxação transversal há uma contribuição do mesmo processo que governa a relaxação spin-rede. Daqui em diante, ela será referida como *a contribuição de T_1 a T_2* . Esta contribuição pode ser separada em uma parte secular (ou adiabática) e uma não secular (ou não adiabática), dadas, respectivamente, pelo primeiro e segundo termo da expressão acima (eq. 3.3.18). A parte secular está associada com a distribuição do campo, e a não secular com a meia vida dos estados nucleares.

Passando para o caso $I = 3/2$, os observáveis e a matriz de densidade devem ser decompostos na base de spin fictício para aplicar a equação cinética 3.3.14. Usaremos a decomposição

$$\begin{aligned} I_x &= 3I_x^{14} + I_x^{23} \\ I_x &= \sqrt{3}(I_x^{12} + I_x^{34}) + 2I_x^{23} \\ I_y &= \sqrt{3}(I_y^{12} + I_y^{34}) + 2I_y^{23} \end{aligned} \quad 3.3.19.$$

Sob os efeitos de alto campo e de quadrupolo, um núcleo com $I=3/2$ terá normalmente o seu espectro seccionado em 3 linhas correspondentes, na presente notação, às transições 12, 34 (satélite de frequência baixa e alta, respectivamente) e 23 (linha central).

Duas importantes suposições são também feitas: primeiro, os $J(\omega)$ são independentes de ω na faixa de interesse (frequências típicas de RMN, entre 10MHz e 100MHz); segundo, os estados Zeeman não são significativamente misturados pela interação de quadrupolo. Esta última condição é inteiramente preenchida sempre que for satisfeita a desigualdade $\hbar\nu_{zz}\eta_{zz} \ll \hbar\gamma H_0$. Em supercondutores de alta temperatura, isto é sempre verdadeiro para os núcleos de oxigênio porque o seu momento de quadrupolo é muito pequeno, contrário ao cobre cujo momento de quadrupolo é bastante elevado. Neste último caso, é a simetria quase axial do sítio do cobre planar que garante a condição mencionada através de $\eta_{zz} \approx 0$. Embora esta condição do cobre

seja válida para a orientação $H_0//c$, isto não é completamente verdadeiro para $H_0 \perp c$, e a situação depende muito da força do campo magnético aplicado¹⁵.

Feitas estas observações procura-se uma expressão para a lei de decaimento da relaxação spin-rede correspondente às transições α ($= 12, 23$ ou 34). Prossegue-se como no exemplo anterior de $I=1/2$, porém, usando a decomposição da equação 3.3.19 no hamiltoniano da equação 3.3.2. Isto modifica a equação 3.3.16 para

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_p^T(t) = -\gamma \hbar \left(A (3I_z^{14} + I_z^{23}) + \frac{A_{\perp}}{2} \left[\sqrt{3} (I_+^{12} e^{i\omega_{12}t} + I_+^{34} e^{i\omega_{34}t}) + 2I_+^{23} e^{i\omega_{23}t} \right] \right. \\ \left. + \frac{A_{\perp}}{2} \left[\sqrt{3} (I_-^{12} e^{-i\omega_{12}t} + I_-^{34} e^{-i\omega_{34}t}) + 2I_-^{23} e^{-i\omega_{23}t} \right] \right) \end{aligned} \quad 3.3.20.$$

Aplicando a equação cinética 3.3.14, após o tedioso cálculo de muitos comutadores e traços, chega-se ao seguinte sistema de equações diferenciais acopladas

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \langle I_z^{12} \rangle^T \\ \langle I_z^{23} \rangle^T \\ \langle I_z^{34} \rangle^T \end{pmatrix} = W \begin{pmatrix} -6 & 4 & 0 \\ 3 & -8 & 3 \\ 0 & 4 & -6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle I_z^{12} \rangle^T - \langle I_z^{12} \rangle_0 \\ \langle I_z^{23} \rangle^T - \langle I_z^{23} \rangle_0 \\ \langle I_z^{34} \rangle^T - \langle I_z^{34} \rangle_0 \end{pmatrix} \quad 3.3.21.$$

$$\text{onde } W = \frac{\gamma^2 |A_{\perp}|^2 J^{+-}(\omega)}{4}$$

Para resolver este sistema, ele deve primeiro ser diagonalizado

$$\frac{d}{dt} \Delta I = \mathbf{R} \Delta I \Rightarrow \frac{d}{dt} \Delta I = (\mathbf{A} \mathbf{D} \mathbf{A}^{-1}) \Delta I \quad (\mathbf{D} \text{ diagonal}) \quad 3.3.22.$$

Finalmente a solução é dada por

$$\Delta I(t) = \mathbf{A} (\exp \mathbf{D} t) \mathbf{A}^{-1} \Delta I(t=0)$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & -3 \\ 1 & -1 & 2 \end{pmatrix} \quad \mathbf{A}^{-1} = \begin{pmatrix} 3 & 4 & 3 \\ 5 & 0 & -5 \\ 1 & -2 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{D} = \begin{pmatrix} -2W & 0 & 0 \\ 0 & -6W & 0 \\ 0 & 0 & -12W \end{pmatrix} \quad 3.3.23.$$

Conforme foi dito anteriormente, a relaxação spin-rede dependerá do modo como o sistema nuclear foi preparado. A solução dos casos de nosso interesse está listada na tabela 7. Estender esse formalismo ao caso $I = 5/2$ não é difícil mas é trabalhoso, e os resultados que serão usados estão na segunda metade da Tabela 7. Observe que, embora a lei de decaimento seja multi-exponencial, existe apenas uma constante de tempo $T_1 = 1 / 2W$.

Como observação final, ressalto que o sistema de equações encontradas em 3.3.21 e 3.3.23 é exatamente o mesmo que teria sido obtido da abordagem de equação de população mestre¹⁵⁻¹⁷. No entanto, o método do spin fictício apresenta uma grande vantagem sobre esse método já que ele pode ser igualmente empregado no cálculo da relaxação transversal, enquanto que o outro é limitado à relaxação longitudinal.

Tabela 7 - As expressões para a lei de decaimento da relaxação spin-rede no caso de mecanismo de relaxação magnético.

Spin	Sequência de Preparação	Transição	$F(X = 2 W t) \text{ , } 2W = 1 / T_1 \text{ , } F(0) = 1$
	$\pi \text{ or } \pi/2$	$(1/2 - 1/2)$	$(\frac{1}{10})e^{-X} + (\frac{9}{10})e^{-6X}$
$3/2$	$\pi \text{ or } \pi/2$	$(\pm 3/2 \pm 1/2)$	$NMR \Rightarrow (\frac{1}{10})e^{-X} + (\frac{3}{10})e^{-3X} + (\frac{4}{10})e^{-6X}$ $NQR \Rightarrow e^{-3X}$
	pente de saturação	$(1/2 - 1/2)$	$(\frac{4}{10})e^{-X} + (\frac{6}{10})e^{-6X}$
	$\pi \text{ or } \pi/2$	$(1/2 - 1/2)$	$(\frac{1}{35})e^{-X} + (\frac{8}{45})e^{-6X} + (\frac{50}{63})e^{-15X}$
$5/2$	$\pi \text{ or } \pi/2$	$(\pm 3/2 \pm 3/2)$	$(\frac{1}{35})e^{-X} + (\frac{3}{36})e^{-3X} + (\frac{1}{40})e^{-6X} + (\frac{25}{56})e^{-10X} + (\frac{25}{56})e^{-15X}$
	$\pi \text{ or } \pi/2$	$(\pm 5/2 \pm 3/2)$	$(\frac{1}{35})e^{-X} + (\frac{3}{14})e^{-3X} + (\frac{3}{5})e^{-6X} + (\frac{3}{7})e^{-10X} + (\frac{1}{4})e^{-15X}$

3.4. Metais Comuns

A relaxação nuclear em metais tem como principal mecanismo a interação dos momentos nucleares com os spins dos electrons de condução. A formulação que acabamos de desenvolver é bastante geral e aplicável aos metais¹⁸. Por exemplo, $Im\chi(q,\omega)$ para um sistema de eletrons sem interação é dado por

$$\chi''(q, \omega) = \frac{\pi}{2} (2\mu_B)^2 \sum_k n_k - n_{k+q} \delta(\hbar\omega - \epsilon_{k+q} + \epsilon_k) \text{ ,}$$

3.4.1.

onde n_k é o número de elétrons com vetor de onda k .

Utilizando esta expressão na fórmula geral para $(T_1)^{-1}$, as somatórias podem ser convertidas em integrais onde intervem a densidade de estados e finalmente

$$(T_1 T)^{-1} = \pi \gamma^2 k_B \hbar \left\langle |A_q|^2 \right\rangle (g(E_F))^2 \text{ .}$$

3.4.2.

Onde $\langle \rangle$ quer dizer o valor médio sobre a superfície de Fermi e $g(E_F)$ é a densidade de estados na energia de Fermi.

Como já foi visto anteriormente o deslocamento hiperfino em metais (deslocamento Knight) é proporcional à susceptibilidade de Pauli, que por sua vez é proporcional à densidade de estados na energia de Fermi

$$K = \frac{\left\langle |A_q| \right\rangle}{\gamma_e \hbar} \chi_{Pauli} \quad \text{e} \quad \chi_{Pauli} = \frac{1}{2} (\gamma_e \hbar)^2 g(E_F) \text{ .}$$

3.4.3.

A famosa *relação de Korringa* decorre imediatamente no caso mais simples onde a interação hiperfina é a interação de contato de Fermi

$$(T_1 T K^2)^{-1} = \frac{4\pi k_B}{\hbar} \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_e} \right)^2 \quad 3.4.4.$$

Entretanto, a validade desta relação é apenas aproximada mesmo para os metais mais simples onde de fato a interação hiperfina de contato é dominante. A interação de Coulomb repulsiva entre os elétrons de condução provoca um aumento tanto do deslocamento Knight quanto da taxa de relaxação¹⁸. Em metais mais complexos tais como os de transição, que possuem bandas *d* na superfície de Fermi, já vimos que o deslocamento Knight possui outras contribuições além do termo de contato. Estas contribuições são os deslocamentos hiperfinos dipolar, orbital e de polarização do núcleo ("core polarization", CP) que tornam a análise bem mais difícil²². Quanto a relaxação nuclear, ela também terá contribuições dipolar e orbital²³, e de CP²⁴. Em alguns casos é possível estender a relação de Korringa à contribuição de CP. Finalmente, é importante ressaltar que numa simetria menor que cúbica as contribuições dipolar e orbital darão origem a anisotropias da TRSR¹⁶.

3.5. Supercondutores

A relaxação spin-rede nos supercondutores pode ser calculada como nos metais. Este cálculo foi originalmente feito por Hebel e Slichter²⁵ (um artigo cuja leitura recomendo muito), no entanto o leitor encontrará um desenvolvimento especialmente claro no excelente livro de J. Winter⁴. Deixaremos os detalhes [ver ref. 8] de lado procurando discutir as implicações gerais do resultado final.

De acordo com a teoria BCS, no supercondutor, os estados $|k_\uparrow\rangle$ e $| -k_\downarrow\rangle$ são coerentes. Como consequência as transições promovidas pelo estado $|k_\uparrow\rangle$ não são mais independentes do estado $| -k_\downarrow\rangle$. No cálculo da taxa de transição intervém um novo termo que dá conta do fenômeno da coerência, chamado de *termo de coerência*

$$C_+(k, k') = \frac{1}{2} (1 \pm \Delta^2 / E_k E_{k'}) \quad 3.5.1.$$

No caso da relaxação magnética nuclear o fator de coerência apropriado leva o sinal "+" e a taxa de relaxação spin-rede no supercondutor é

$$(T_1)_{SC}^{-1} \propto \iint dE_k dE_{k'} \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta^2}{E_k E_{k'}} \right) n_s(E_k) n_s(E_{k'}) f(E_k) (1 - f(E_{k'})) \delta(E_k - E_{k'} - \hbar\omega) \quad 3.5.2.$$

Onde $n_s(E_k) = n_0 \frac{|E_k|}{(E_k^2 - \Delta^2)^{1/2}}$, se $|E_k| > \Delta$ e 0 se $|E_k| < \Delta$, é a densidade de estados

BCS e $E_k = \sqrt{(\epsilon_k - \epsilon_F)^2 - \Delta^2}$ a relação de dispersão da energia.

Note que C_+ varia de 1 a 1/2. No estado normal ($\Delta=0$) o fator de coerência não intervém e a densidade de estados é simplesmente n_0 . Usando que o produto das funções de Fermi $f(1-f) \cong -k_B T \partial f / \partial E$ e que $(f - f') \cong -\hbar \omega \partial f / \partial E$, obtém-se que a razão das taxas de relaxação supercondutora e normal é dada por:

$$R = \frac{(T_1)_{sc}^{-1}}{(T_1)_N^{-1}} = \frac{1}{\hbar \omega} \int_0^\infty dE_k \frac{(EE' + \Delta^2)(f(E) - f(E'))}{[(E^2 + \Delta^2)(E'^2 + \Delta^2)]^{1/2}} \quad E' = E + \hbar \omega \quad 3.5.3.$$

Negligenciando a diferença entre E e E' a integral acima é divergente a $E = \Delta$. Esta divergência é consequência direta da singularidade da densidade de estados BCS. A divergência pode ser naturalmente removida se $E \neq E'$, mas o valor de R assim obtido é superestimado com relação aos valores experimentais. Outra possibilidade é se Δ não for dado por um valor bem definido, por exemplo ele pode ser função de k se a superfície de Fermi não for esférica. Se as excitações elementares tiverem uma meia vida finita a singularidade na densidade de estados seria suprimida resolvendo também a divergência da integral. Em suma, a supressão do pico de coerência é perfeitamente compreensível como consequência de um destes cenários.

Deixando de lado a singularidade, isto é, supondo que ela foi removida satisfatoriamente em função de um dos casos discutidos acima, podemos discutir o comportamento geral de R em função da temperatura. O fator $(f - f')$ restringe a integração a um intervalo estreito, da ordem de $k_B T$, em torno da energia de Fermi. Próximo a T_c o gap Δ é pequeno ($< k_B T$) e a integral será dominada pela densidade de estados no estado supercondutor, que é aumentada com relação ao estado normal, resultando que $R > 1$. Aproximando-se de $T=0$ $\Delta > k_B T$, a região de integração excluirá a singularidade de $n_s(\Delta)$, abrangendo um intervalo no interior do gap onde $n_s \ll n_n$, levando a $R < 1$. De fato, para $T \ll T_c$, $R \propto \exp(-\Delta/k_B T)$ tornando possível medir o gap Δ através da RMN²⁶.

4. TAXA DA RELAXAÇÃO NUCLEAR TRANSVERSAL

4.1. Decaimento do envelope do eco.

Falamos da relaxação transversal quando há uma componente da magnetização no plano transversal ao campo externo H_0 . No caso da RQN o campo externo é zero e por conseguinte a magnetização é nula, no entanto, é possível realizar ecos de spin e medir o tempo de relaxação transversal. De fato, utilizando o formalismo dos spins fictícios mostra-se que o problema da RQN de um núcleo de $I = 3/2$ numa simetria axial ($\eta=0$) é equivalente ao de 2 spins fictícios num campo magnético fictício H' . É fácil verificar que a matriz densidade pode ser reescrita partindo de

$$\rho = \frac{e^{-\frac{\mathcal{H}_Q}{k_B T}}}{Z} \quad \text{onde} \quad \mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \{3I_z^2 - I(I+1)\}, \quad 4.1.1.$$

como simplesmente

$$\rho = \frac{e^{-\frac{\mathcal{H}'}{k_B T}}}{Z} \quad \text{onde} \quad \mathcal{H}' = -\gamma \hbar H' (\mathbf{I}_z^{13} - \mathbf{I}_z^{24}) \quad \text{e} \quad H' = \frac{e^2 q Q}{2\gamma \hbar} \quad 4.1.2.$$

Com a matriz densidade acima podemos calcular os valores esperados da magnetização como no caso da RMN. Da equivalência destes dois problemas fica claro que a RQN permite medir as relaxações longitudinal e transversal trazendo a mesma informação física obtida através da RMN. Trataremos a partir de agora de como obter informações sobre as interações spin-spin a partir da relaxação transversal.

O caso que estudaremos em detalhe é o da RMN na presença de desdobramento de quadrupolo do espectro. Aqui o formalismo de spins fictícios será novamente útil pois permitirá tratar a transição central ($1/2 \leftrightarrow -1/2$) isoladamente. Considerando então $I = 3/2$ e $\eta = 0$, o hamiltoniano que governa a evolução dos spins restrito ao sub-espço "23" (níveis $1/2$ e $-1/2$), será dado pelo Hamiltoniano Zeeman efetivo (com efeitos de deslocamento magnético hiperfino e quadrupolo) mais as interações spin-spin

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_{IS} \quad \text{onde} \quad \mathcal{H}_0 = -\gamma \hbar H_0 \sum_i I_z^{23} \quad \text{e} \quad \mathcal{H}_{II (IS)} = \mathcal{H}_{II (IS)}^{dip} + \mathcal{H}_{II (IS)}^{ind} \quad 4.1.3.$$

Note que a transição central não sente efeito de quadrupolo em primeira ordem. Os índices II e IS significam spins cuja frequência de ressonância é a mesma ou não, respectivamente; já os índices superiores "dip" e "ind" abreviam as interações dipolar direta e indireta entre os spins nucleares.

Ressalto que somente a parte secular do Hamiltoniano spin-spin acima deve ser considerada na evolução a longo termo da matriz densidade. A parte secular, também chamada adiabática, é simplesmente aquela que comuta com o Hamiltoniano não perturbado (Zeeman), ou seja que não conecta estados de energia diferente. Da teoria das perturbações o efeito da parte secular do Hamiltoniano spin-spin é causar correções de primeira ordem nos níveis de energia não perturbados. Estas correções vão provocar o alargamento do espectro de ressonância.

Deve-se calcular então a evolução da matriz densidade durante uma experiência de eco de spins. A matriz densidade, num referencial girante de frequência $\omega = \gamma H_0$ é dada por $\rho^R = R^{-1} \rho R$ onde $R = \exp(i\omega I_z t)$ e $\rho = \exp(-\mathcal{H} / k_B T) / Z$. Na aproximação de altas temperaturas

$$\rho^R = \rho \approx 1 + \mathcal{H} / k_B T. \quad 4.1.4.$$

Ao aplicar-se o pulso de $\pi/2$ ao longo do eixo x no referencial girante, a matriz densidade se transforma segundo

$$\rho^R(0) = X^{-1} \left(\frac{\pi}{2} \right) \rho^R X \left(\frac{\pi}{2} \right) \approx 1 - \frac{\gamma \hbar H_0 I_y}{k_B T}, \quad X(\theta) = e^{i\theta I_x}. \quad 4.1.5.$$

Durante o intervalo de tempo τ até o segundo pulso a matriz densidade evolui segundo o Hamiltoniano efetivo $\mathcal{H}_{ef} = -\gamma \hbar I_z (H_0 - \omega/\gamma) + \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_{IS}$,

$$\rho^R(\tau) = \exp(-i\mathcal{H}_{ef} \tau / \hbar) \rho^R(0) \exp(i\mathcal{H}_{ef} \tau / \hbar). \quad 4.1.6.$$

O pulso de π segundo o eixo girante y é então aplicado, e após decorridos mais τ segundos a matriz densidade será dada por

$$\rho^R(2\tau) = \exp(-i\mathcal{H}_{ef}\tau/\hbar) Y^{-1}(\pi) \rho^R(\tau) Y(\pi) \exp(i\mathcal{H}_{ef}\tau/\hbar). \quad 4.1.7.$$

Este pulso representado por $Y(\pi)$ não afetará ρ^R mas tem um efeito crucial sobre o hamiltoniano efetivo. Primeiramente devemos reconhecer que este pulso somente atua sobre os spins em ressonância, ou seja, cuja frequência de Larmor seja próxima da frequência de excitação, que são chamados spins "like". É importante notar que em princípio estes spins "like" possuem todos o mesmo fator giromagnético, mas destes nem todos estarão em ressonância com a mesma frequência de Larmor quando houver efeito de quadrupolo. Um pulso de π sobre a raia central do espectro alargado por quadrupolo pode ser suficientemente seletivo para não excitar os spins das raiais satélites. Sendo assim ele simplesmente inverterá os spins da raia central de modo que somente estes são os spins "like". O efeito resultante sobre o hamiltoniano efetivo será que as interações entre spins "like-unlike" ($I S$) não são refocalizadas, sendo invertidas de sinal após o pulso de π . Na evolução da matriz densidade ocorrerá uma interfência destrutiva resultando numa contribuição nula precisamente no tempo $t = 2\tau$. Concluindo, numa experiência de eco de spins as interações $I S$ não contribuem para a amplitude do eco.

A matriz densidade pode ser reescrita como

$$\rho^R(2\tau) = \exp(-i\mathcal{H}_{ef}2\tau/\hbar) \rho^R(0) \exp(i\mathcal{H}_{ef}2\tau/\hbar). \quad 4.1.8.$$

A magnetização transversal correspondente a raia central ("23") pode, em princípio, ser calculada como $M_y(2\tau) \propto \text{Tr}\{\rho^R(2\tau) I_y\}$. Experimentalmente a amplitude do eco é um sinal proporcional a $M_y(2\tau)$ ou $M_x(2\tau)$, ou seja,

$$S(2\tau) \propto G(2\tau) = \text{Tr}\left\{\exp(-i\mathcal{H}_{ef}2\tau/\hbar) I_x^{23} \exp(i\mathcal{H}_{ef}2\tau/\hbar) I_x^{23}\right\} / \text{Tr}\left\{(I_x^{23})^2\right\}. \quad 4.1.9.$$

Reconhecemos na equação acima a função de autocorrelação $G(2\tau)$. É fácil verificar que ela é uma função par pois devido à invariança do traço por permutações cíclicas obtemos que $G(t) = G(-t)$. A transformada de Fourier desta função é a forma da linha de ressonância, o espectro de absorção

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t) e^{-i\omega t} dt. \quad 4.1.10.$$

4.2. O Método dos Momentos

Infelizmente o cálculo teórico de $f(\omega)$ ou $G(t)$ é um problema muito difícil. Entretanto, o chamado método dos momentos, introduzido por Van Vleck, permite obter os termos sucessivos de uma expansão em potências de $G(t)$,

$$G(t) = G(0) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[\frac{d^n G}{dt^n} \right]_{t=0} \times t^n. \quad 4.2.1.$$

Os momentos de $f(\omega)$ são definidos como

$$M_n = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n f(\omega) d\omega \quad 4.2.2.$$

Se calcularmos as derivadas de que aparecem na expansão acima e compararmos com a definição dos momentos, chegaremos a conclusão que os dois são relacionadas segundo

$$M_n = (-i)^n \left[\frac{d^n G}{dt} \right]_{t=0} \quad 4.2.3.$$

Até aqui o problema não avançou uma vez que se não sabemos não podemos calcular suas derivadas. Mas uma vez que $G(t)$ é dada pela eq. 4.1.9., partindo daquela expressão calcula-se as derivadas obtendo

$$M_n = \left(\frac{i}{\hbar} \right)^n \frac{1}{Tr\{I_x^2\}} Tr \left\{ \overbrace{\left[H_{ef}'' \left[H_{ef}'' \dots \left[H_{ef}'' , I_x \right] \right] \right]}^{n \text{ vezes}} \right\} \quad 4.2.4.$$

Como $G(t)$ é par as derivadas ímpares à $t = 0$ são nulas. Utilizando as propriedades dos traços os momentos pares podem ser reescritos como

$$M_{2n} = \left(\frac{-1}{\hbar} \right)^n \frac{1}{Tr\{I_x^2\}} Tr \left\{ \left[\left(H_{ef}'' \right)^n , I_x \right]^2 \right\} \quad 4.2.5.$$

A grande vantagem do método dos momentos reside no fato de que os traços acima podem ser calculados com relativa facilidade para o segundo momento e mesmo para o quarto momento.

No caso simples de quando $G(t)$ é um decaimento gaussiano, cuja transformada de Fourier resulta numa forma de linha igualmente gaussiana

$$G(t) = \exp\left(-\frac{1}{2} \sigma^2 t^2\right) \quad 4.2.6.$$

$$f(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\sigma}} \exp\left(-\frac{\omega^2}{2\sigma^2}\right)$$

O tempo característico do decaimento é o *tempo de relaxação spin-spin*, $T_2 = \sigma^{-1}$. É preferível chamá-lo como tal e não como o tempo da relaxação transversal, pois como já vimos a relaxação da magnetização transversal possui também uma contribuição proveniente da relaxação spin-rede. Estamos tratando exclusivamente da contribuição das interações spin-spin à relaxação transversal, portanto da forma da linha de ressonância correspondente à situação onde a contribuição de T_1 é desprezível ou foi retirada teoricamente.

Para um decaimento gaussiano os momentos são bem definidos dados por

$$M_2 = \sigma^2 \quad M_4 = 3\sigma^4 \quad e \quad M_{2n} = 1, 3, 5, \dots, (2n-1)\sigma^{2n} \quad 4.2.7.$$

4.3. As Interações Spin-Spin.

Consideremos o hamiltoniano do sistema de spins nucleares

$$\mathcal{H} = \sum_{i\alpha} I_\alpha(r_i) A_\alpha(r_i - r_s) S_\alpha(r_s) + \sum_{i \neq j} I(r_i) \cdot D_{ij} \cdot I(r_j) \quad 4.3.1.$$

Na equação acima I e S são os spins nuclear e eletrónico, r é o vetor posição, $\alpha = x, y, z$, A é o tensor que representa a interação hiperfina elétron-núcleo e D é o tensor de interação dipolar direta. Note que escolhemos o sistema de coordenadas coincidente com os eixos principais de A para que sua representação fosse diagonal.

O Hamiltoniano dipolar pode ser escrito como

$$\mathcal{H}_{IJ}^{dip} = \frac{\gamma^I \gamma^J \hbar^2}{r^3} (A + B + C + D + E + F) , \quad 4.3.2.$$

onde

$$\begin{aligned} A &= I_z^I I_z^J (1 - 3 \cos^2 \theta) \\ B &= \frac{-1}{4} (1 - 3 \cos^2 \theta) (I_+^I I_-^J + I_-^I I_+^J) = \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta) (I_z^I I_z^J - \mathbf{I}^I \cdot \mathbf{I}^J) \\ C &= \frac{-3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi} (I_z^I I_+^J + I_+^I I_z^J) \\ D &= C^+ = \frac{-3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi} (I_z^I I_-^J + I_-^I I_z^J) \\ E &= \frac{-3}{2} \sin^2 \theta e^{-2i\phi} (I_+^I I_+^J) \\ F &= E^+ = \frac{-3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{2i\phi} (I_-^I I_-^J) \end{aligned} \quad 4.3.3.$$

Introduzimos agora os operadores de spin coletivos

$$S_\alpha(n) = \sum_q S_\alpha^q e^{iqn} \Rightarrow S_\alpha(n) = \sum_n S_\alpha^q e^{-iqn} . \quad 4.3.4.$$

O primeiro membro do hamiltoniano da eq. 4.3.1 pode ser reescrito em termos destes operadores de spin coletivos como

$$\mathcal{H}_{HF} = \sum_{iqr} I_\alpha(r_i) A_\alpha^i(q) S_\alpha(q, t) e^{iqr_i} , \quad 4.3.5.$$

onde usamos que $A_\alpha^i(q) e^{iqr_i} = \sum_n A_\alpha(r_i - n) e^{iqn}$.

O spin eletrónico dependente do tempo pode ser decomposto em duas partes: o seu valor médio no tempo $\langle S_q(t) \rangle$ mais as flutuações no tempo $\delta S_q(t)$. Por sua vez o valor médio no tempo pode em geral ser substituído pela média térmica $\langle S_q \rangle = \text{Tr}\{\rho_e S_q\}$, onde ρ_e é a matriz densidade do sistema eletrónico

$$\rho_e = \frac{1}{Z} \exp[-\beta(\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{HF})] \quad \text{onde} \quad Z = \text{Tr}\{\exp[-\beta(\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{HF})]\} . \quad 4.3.6.$$

A expressão acima pode ser aproximada para²⁷

$$\rho_e = \frac{1}{Z_0} e^{-\beta \mathcal{H}_e} \left[1 + \int_0^\beta d\lambda e^{-\lambda \mathcal{H}_e} \right] \quad \text{onde} \quad Z = \text{Tr}\{\exp[-\beta(\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{HF})]\} \quad 4.3.7.$$

Calculando então $\langle S_q \rangle$ e utilizando que $S_q(t) = \langle S_q(t) \rangle + \delta S_q(t)$, o hamiltoniano hiperfino passa a ser

$$\mathcal{H}_{HF} = \sum_{iqr} I_\alpha(r_i) e^{iqr_i} A_\alpha^i(q) \{ \langle S_\alpha(q) \rangle + \delta S_\alpha(q, t) \} + \sum_{\substack{i < j \\ \alpha \beta}} \Phi_{\alpha\beta} I_\alpha^i I_\beta^j , \quad 4.3.8.$$

$$\text{onde } \langle S_\alpha(q) \rangle = \frac{\text{Tr} \{ e^{-\beta \mathcal{H}_e} S_\alpha(q) \}}{Z_0}$$

$$\Phi_{\alpha\beta} = (-1) \sum_q A_\alpha^i A_\beta^j \chi_{\alpha\beta}(q) e^{-i q \cdot R_{ij}} \quad 4.3.9.$$

$$\chi_{\alpha\beta}(q) = \int_0^\beta d\lambda \left[\langle e^{\lambda \mathcal{H}_e} S_\alpha(q) e^{-\lambda \mathcal{H}_e} S_\beta(-q) \rangle - \langle S_\alpha(q) S_\beta(-q) \rangle \right]$$

Observe que os termos com $\langle S_q \rangle$ serão nulos na fase paramagnética se não houver campo aplicado. O segundo termo do hamiltoniano não é nada mais do que a interação indireta entre os spins nucleares, onde $\Phi_{\alpha\mu}(R_{ij})$ é o tensor da interação efetiva e $\chi_{\alpha\mu}$ é a susceptibilidade estática $\chi_{\alpha\mu}(q, \omega=0)$.

No hamiltoniano que acabamos de estabelecer o termo estático em $\langle S_q(q) \rangle$ é responsável pelo deslocamento magnético hiperfino, o termo dependente do tempo em $\delta S_q(q, t)$ provoca a relaxação spin-rede e os termos de interação spin-spin dipolar e indireta causam o alargamento homogêneo do espectro e a relaxação spin-spin.

4.4.A Contribuição de T_1 à Relaxação Transversal

Foi visto anteriormente que a relaxação spin-rede contribui à relaxação transversal através do tempo de vida médio finito dos spins num dado nível de energia. Se T_1 for curto esta contribuição pode ser significativa como é verificado para os cobres planares nos YBaCuO. Uma vez que este é o caso que nos interessará nesta tese trataremos especificamente dele aqui. Para calcular esta contribuição usaremos do mesmo formalismo dos spins fictícios e a mesma aproximação $J(\omega) = J(0)$ (chamada de caso de "extreme narrowing", ou seja flutuações muito rápidas), já empregados no calculo da relaxação longitudinal.

O procedimento de cálculo é idêntico ao de T_1 , somente substituindo $r = x$ no lugar de $r = z$ na equação cinética (eq. 3.3.14). Utilizando novamente a decomposição dada nas equações 3.3.19-20 é fácil verificar que a restrição $\omega_p^{-q} + \omega_p^q = 0$ não tem efeito sobre os comutadores do tipo $[I_x, [I_x, I_x^{cd}]]$ mas restringe os do tipo $[I_\pm, [I_\mp, I_x^{cd}]]$. Por exemplo, ao substituir $I_\pm = \sqrt{3}(I_\pm^{12} + I_\pm^{34}) + 2I_\pm^{23}$ nestes comutadores, apenas devem ser calculados aqueles que satisfazem $p = p'$, isto é, os do tipo $[I_\pm^{ef}, [I_\mp^{ef}, I_x^{cd}]]$. Desta forma, desenvolvidos os comutadores e efetuadas os cálculos dos traços pertinentes obtemos um sistema de equações linearmente independentes, onde os valores de $1/T_2^{cd}$ estão listados na tabela 8,

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \langle I_x^{12} \rangle^T \\ \langle I_x^{23} \rangle^T \\ \langle I_x^{34} \rangle^T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/T_2^{12} & 0 & 0 \\ 0 & 1/T_2^{23} & 0 \\ 0 & 0 & 1/T_2^{34} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle I_x^{12} \rangle^T - \langle I_x^{12} \rangle_0 \\ \langle I_x^{23} \rangle^T - \langle I_x^{23} \rangle_0 \\ \langle I_x^{34} \rangle^T - \langle I_x^{34} \rangle_0 \end{pmatrix} \quad 4.4.1.$$

Concluindo, a contribuição de T_1 é dada por uma exponencial cuja constante de tempo é uma combinação das taxas de relaxação $(T_1)^{-1}$ para as orientações de campo aplicado $H_0 //$ e $\perp$ ao eixo de simetria c.

Tabela 8. Constantes de tempo da contribuição de T_1 à relaxação transversal do cobre planar.

$$\begin{aligned} (T_2^{12})^{-1} &= (T_2^{34})^{-1} = \gamma^2 J^{+-}(\omega) \left[\frac{|A_{||}|^2}{4} + 5 \frac{|A_{\perp}|^2}{4} \right] = (T_1^{-1})_{\perp} + 2 (T_1^{-1})_{||} \\ (T_2^{23})^{-1} &= \gamma^2 J^{+-}(\omega) \left[\frac{|A_{||}|^2}{4} + 7 \frac{|A_{\perp}|^2}{4} \right] = (T_1^{-1})_{\perp} + 3 (T_1^{-1})_{||} \end{aligned}$$

Refêrencias do Capítulo

- ¹C. P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", 3rd Ed., Springer Verlag (1990).
- ²A. Abragam, "Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon, Oxford (1961, reprinted 1986).
- ³M. Goldman, "Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids", Clarendon Oxford (1970).
- ⁴J. Winter, "Magnetic Resonance in Metals", Clarendon, Oxford (1971).
- ^{5a}R. Kubo and Y. Obata, J. Phys. Soc. Jpn. 11, 547 (1956).
- ⁵A. Abragam and B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Clarendon, Oxford (1970).
- ⁶A. Narath, in "Hiperfine Interaction", Academic Press (1967).
- ⁷K. Yosida, Phys. Rev. 110, 769 (1958).
- ⁸D. E. MacLaughlin, "Magnetic Resonance in Superconductors", Solid State Physics vol.31 (1976).
- ⁹M. Thinkham, "Group Theory and Quantum Mechanics", McGraw-Hill (USA, 1964).
- ¹⁰E. P. Wigner, "Group Theory and its Application to Quantum Mechanics of Atomic Spectra", Academic Press (New York, 1959).
- ¹¹U. Fano and R. Racah, "Irreducible Tensorial Sets", Academic Press (New York, 1959).
- ¹²M. E. Rose, "Elementary Theory of Angular Momentum", John Wiley & Sons (1967).
- ¹³M. H. Cohen and F. Reif, "Quadrupole Effects in Nuclear Magnetic Resonance Studies of Solids", in Solid State Physics, vol. 5, ed. by Seitz and Turnbull (Academic Press, NY, 1957).
- ¹⁴T. P. Has and E. L. Hahn, "Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy", in Solid State Physics, Supplement 1, ed. by Seitz and Turnbull (Academic Press, NY, 1958)
- ¹⁵M. Horvatic, J. Phys.: Condens. Matter 4, 5811 (1992).

- ¹⁶A. Narath, *Phys. Rev.* **162**, 320 (1967).
- ¹⁷E. R. Andrew and D. P. Turnstall, *Proc. Phys. Soc. (London)* **78**, 1 (1961).
- ¹⁸T. Moriya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, 516 (1963).
- ¹⁹T. Moriya, *Progress in Theoretical Physics* **16**, 23 (1956); *ibid* **16**, 641.
- ²⁰R. M. White, "Quantum Theory of Magnetism", 2nd Ed., Springer Verlag (1983)
- ²¹D. Petit, J.-P. Korb, *Phys. Rev. B* **37**, 5761 (1988).
- ²²A. M. Clogston, V. Jaccarino and Y. Yafet, *Phys. Rev* **134**, A6500 (1964).
- ²³Y. Obata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, 1020 (1963).
- ²⁴Y. Yafet and V. Jaccarino, *Phys. Rev* **133**, A1630 (1964).
- ²⁵L.C. Hebel and C. P. Slichter, *Phys. Rev* **113**, 1504 (1959).
- ²⁶Y. Masuda and A. G. Redfield, *Phys. Rev.* **125**, 159 (1962).
- ²⁷W. Marshall and R. D. Lowde, *Rep. Prog. Phys.* **31**, 705 (1968).

CAPÍTULO 3.

Supercondutores de Alto T_c

Trataremos neste capítulo das propriedades dos óxidos de cobre supercondutores de alto T_c , que abreviamos por HTCS. Os HTCS têm diversas características comuns no que diz respeito à estrutura, ao diagrama de fase e às propriedades. Para entender o fenômeno HTC é preciso conhecer bem estas informações básicas. O propósito deste capítulo é oferecer uma visão geral sobre os HTCS.

1. ESTRUTURA E DIAGRAMA DE FASE

Os óxidos de cobre HTCS possuem estrutura cristalina semelhante. Na figura 1 apresento as células unitárias de alguns sistemas HTC típicos: $\text{La}_{2-x}(\text{Sr})_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, e do $\text{Bi}(\text{Tl})_2\text{Sr}(\text{Ba})_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$. Podemos destacar as características comuns:

- ① Estrutura derivada da perovsqita, de simetria tetragonal ou ortorrômbica.
- ② Sistemas de forte caráter 2D constituindo-se de planos superpostos.
- ③ Os planos de CuO_2 são os elementos comuns a todos os HTCS.

É importante ressaltar que a supercondutividade a alto T_c ocorre com a estrutura tetragonal nos $(\text{Tl,Hg})\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ e $\text{BiSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$, ortorrômbica nos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, e com ambas as estruturas no $\text{La}_{2-x}(\text{SrBa})_x\text{CuO}_4$ ^{1,2}. A estrutura cristalina não parece ser um fator determinante ao aparecimento da supercondutividade, a não ser, possivelmente, quanto ao caráter 2D dos planos integrantes. Os estudos substitucionais têm suportado esta conclusão. Por exemplo, quando substitui-se Cu por Zn nos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, estes substituem preferencialmente os cobres planares (dos planos de CuO_2) sem mudança das propriedades estruturais, no entanto, T_c é enormemente afetado pela presença de pequenas frações de Zn^{3+} . De fato esta é uma das diversas evidências de que os planos CuO_2 são as unidades fundamentais para a ocorrência da supercondutividade a alto T_c .

De forma geral a composição dos sistemas pode ser variada induzindo mudanças tanto na estrutura cristalina como na estrutura eletrônica, sendo a mais fundamental a supercondutividade a alto T_c . A alteração na composição introduz cargas livres no sistema e dizemos ele é dopado. As "dopagens" dos materiais HTCS introduzem muitos defeitos estruturais e faz com que eles sejam quimicamente inhomogêneos, possibilitando problemas como a segregação microscópica de fases diferentes⁴. Contudo, felizmente existem exceções como o $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ⁵, cujo T_c é de 81K, que é, possivelmente, o único HTCS naturalmente estequiométrico e no qual não há o problema da coexistência interna de fases quimicamente

inequivalentes. Embora a estrutura e os defeitos sejam importantes para as propriedades destes materiais⁶, estes não parecem ser os ingredientes mais fundamentais para a supercondutividade.

Figura 1. Células unitárias do: a) $\text{La}_{2-x}(\text{Sr})_x\text{CuO}_4$ b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e c) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$

Nas figuras 2 e 3 estão representados os diagramas de fase dos sistemas mais estudados: o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ e o $\text{La}_{2-x}(\text{SrBa})_x\text{CuO}_4$. Observe que a adição de oxigênio no YBCO e a substituição do La por Sr (ou Ba) no LSCO dopa o material levando de uma fase isolante/AF, chamada não dopada, a uma fase condutora/HTCS, chamada dopada. No caso do LSCO o aumento da dopagem destrói a SC resultando numa fase metálica cujas propriedades são semelhantes às de um metal normal. Em ambos os diagramas notamos que há um T_c máximo que corresponde a uma dopagem ótima. Quando T_c cresce com o aumento da dopagem ($dT_c/dx > 0$) dizemos que o regime é *sub-dopado*, e quando T_c passa a ser decrescente com a dopagem ($dT_c/dx < 0$) o regime é dito *sobre-dopado*⁷. As propriedades no estado normal ($T > T_c$) são

fundamentalmente distintas segundo esses regimes e a caracterização de ambos através da RMN foi um dos objetivos deste trabalho.

As características gerais do diagrama de fase genérico dos HTCS são as seguintes:

- ① Os sistemas não dopados são isolantes e apresentam ordenamento AF de forte caráter 2D com T_N relativamente alto ($\geq 300K$).
- ② Quando dopados a transição magnética é progressivamente destruída, podendo eventualmente ocorrer uma fase vidro de spin.
- ③ A supercondutividade somente ocorre quando não existe mais ordem de longo alcance.
- ④ Transições estruturais tetragonal-ortorrômbica podem ocorrer.
- ⑤ Conforme o sistema é dopado T_c aumenta até uma dopagem ótima para a qual T_c é máximo, caracterizando o regime sub-dopado.
- ⑥ T_c decresce para dopagens maiores que a ótima, caracterizando o regime sobre-dopado.
- ⑦ Se a dopagem for excessiva o sistema torna-se um melhor condutor mas a transição supercondutora é suprimida.
- ⑧ As propriedades do material são tanto mais semelhantes às de um metal normal quanto maior for a dopagem.

Nem todos os HTCS apresentam o diagrama de fase completo como por exemplo o LSCO. Pode ocorrer que ele cubra boa parte do diagrama como o YBCO, apenas um ponto como o $YBa_2Cu_4O_8$, ou ainda apenas o regime sobre-dopado como no BSCCO.

O caráter 2D da estrutura juntamente com a proximidade de uma fase magnética são os pontos que mais chamam a atenção nos HTCS, ao lado, é claro, do alto T_c . A questão do papel do magnetismo e de baixa dimensionalidade com relação à supercondutividade a alto T_c e às anomalias observadas no estado normal destes materiais, têm inspirado boa parte das teorias propostas, e motivado as pesquisas através das técnicas de nêutrons e ressonância.

Voltando à estrutura, a figura 3 mostra em detalhe a estrutura do $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ que é o sistema que estudamos. Destacamos nesta figura a nomenclatura do ponto de vista da RMN, e para facilitar o leitor encontrará na tabela 1 as informações mais relevantes, tais como a simetria e os vizinhos próximos, de cada sítio observável. Na tabela 2 estão listadas as posições de todos os sítios⁸. Observe que os oxigênios adicionados inserem-se no plano dos Cu(1) formando as cadeias de CuO. Na composição não dopada e totalmente dopada, as cadeias estão completamente vazias e preenchidas, respectivamente. É interessante que o preenchimento das cadeias não é aleatório, foi observado experimentalmente⁹ que com $x=0.5$ há uma alternância de cadeias cheias e vazias constituindo uma superestrutura chamada fase *orto-II*. A fase *orto-I* é aquela na qual as cadeias estão todas cheias ($x=1.0$). Neste ponto a estrutura tem implicações na dopagem do sistema, pois o ordenamento dos oxigênios nas cadeias de CuO é o fator que controla a transferência de cargas para os planos de CuO_2 ¹⁰. Dessa forma a chamada fase "60K" no diagrama de fase dos YBCO é explicada como consequência do ordenamento *orto-II*, que limita a transferência de cargas aos planos de CuO_2 e portanto o aumento de T_c ^{11,12}.

Figura 2. Diagrama de fase: a) do $\text{La}_{2-x}(\text{Sr})_x\text{CuO}_4$ e b) do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$.

Figura 3 – Detalhe da estrutura do YBa₂Cu₃O_{6+x}.

Tabela 1 – Sítios nucleares (mais importantes) no YBa₂Cu₃O_{6+x}.

Sítio	Vizinho próximo	Eixo de simetria aprox. axial	Posição
Y	2 [2O(2) + 2O(3)]	simetria cúbica	
Cu(2)	[2O(2) + 2O(3)] + O(4)	c	Plano CuO ₂
O(2)	2 Cu(2)	a	
O(3)	2 Cu(2)	b	
O(4)	Cu(2) + Cu(1)	c	Oxigênio apical
O(1)	2 Cu(1,O ₄)	b	Cadeias de CuO no YBCO ₇
Cu(1,O ₄)	2 O(4) + 2 O(1)	≈a	
Cu(1,O ₃)	2 O(4) + O(1)	nenhum	Cadeias de CuO (0 < x < 1)
Cu(1,O ₂)	2 O(4)	c	Cadeias de CuO (0 ≤ x < 1)

Tabela 2 – Posições dos sítios no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ em unidades de $[a\ b\ c]$. Os parâmetros cristalinos são $a = 3.82\text{ \AA}$, $b = 3.88\text{ \AA}$ e $c = 11.66\text{ \AA}$. (Valores obtidos por difração de nêutrons⁸)

	X	Y	Z
Ba	1/2	1/2	0.186
Y	1/2	1/2	1/2
Cu(1)	0	0	0
Cu(2)	0	0	0.356
O(4)	0	0	0.158
O(3)	1/2	0	0.378
O(2)	0	1/2	0.378
O(1)	0	1/2	0

Portanto, são os defeitos introduzidos através de substituições ou a adição de oxigênio que controlam a densidade de cargas nos HTCS¹³. A densidade de cargas por sua vez parece controlar as propriedades eletrônicas: conforme ela aumenta o sistema passa de isolante a condutor-HTCS, e se ela for excessiva ele será melhor condutor mas não supercondutor. Como consequência a temperatura crítica da transição supercondutora é extremamente sensível a densidade de cargas, ou seja ao nível de dopagem do sistema. Usualmente considera-se estes materiais como a superposição de planos de CuO_2 e planos outros dentre os quais alguns constituem-se em reservatórios de carga como ilustra a figura 4 para o YBCO. A dopagem do sistema concerne diretamente aos planos reservatórios de carga, e a compensação de cargas resulta na transferência de portadores aos planos de CuO_2 .

Na composição não dopada, tanto o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ como o La_2CuO_4 são compostos isolantes iônicos sendo possível fazer uma análise dos estados de valência de cada íon. No YBCO, atribuindo as valências Y^{+3} , Ba^{+2} e O^{-2} chega-se a conclusão que os cobres planares (Cu(2)) são divalentes, Cu^{+2} , enquanto que os das cadeias (Cu(1)) são monovalentes, Cu^{+1} . No caso do LSCO não existem as cadeias havendo somente cobres planares. Neste caso, atribuindo La^{+3} e O^{-2} resulta que o cobre é divalente, Cu^{+2} . Considerando que o cobre divalente está numa configuração $3d^9$ e o monovalente $3d^{10}$, conclui-se que o Cu(2) tem um elétron desemparelhado e spin $S=1/2$, enquanto que o Cu(1) é magneticamente inerte ($S=0$). Esta análise corrobora o cenário de spins localizados nos cobres planares como indicam as medidas de espalhamento de nêutrons e RMN.

O conceito de valência é menos significativo nos sistemas dopados mas ainda assim instrutivo. Voltando ao exemplo dos YBCO, os oxigênios adicionados nas cadeias de CuO vão aumentar a valência dos Cu(1) de +1 a +2 quando estes passam a ter coordenação 3 ou 4. Para

manter o balanço de carga nas cadeias, elétrons são removidos dos planos de CuO_2 deixando buracos que vão formar a banda condutora. Quando a valência média do cobre planar passa de +2 a $+2+\delta$ a supercondutividade ocorre. Finalmente é preciso ressaltar que a simples atribuição de valências nem sempre conduz a resultados coerentes, por exemplo ela indicaria que os BSCO seriam isolantes quando são supercondutores¹⁴.

Figura 4. Representação esquemática do YBCO.

Por fim é interessante lembrar que se a maioria dos HTCS apresentam condução por buracos, existem também aqueles nos quais a condução é feita por elétrons. Classifica-se as cerâmicas supercondutoras de cargas positivas como do tipo "p" e as de cargas negativas como do tipo "n". O primeiro tipo "n" descoberto foi o $\text{L}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ onde $\text{L} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ou Gd ¹⁵ cuja estrutura é muito semelhante à do LSCO. As propriedades eletrônicas dos HTCS do tipo "n" são similares às do tipo "p", indicando que há uma notável simetria do diagrama de fase com relação a dopagem por buracos e elétrons^{13,16}.

2. PEQUENA REVISÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS EM HTCS

A melhor forma de ter acesso a uma visão do conjunto dos resultados experimentais e teóricos sobre HTCS é consultando os "Proceedings" da grande conferência internacional sobre supercondutividade, a M2S¹⁷ (I (Interlaken-1988), II (Stanford-1989), III (Tsukuba-1991) e IV(Grenoble-94)). Outra alternativa é procurar os volumes de coleções dedicadas ao assunto como por exemplo a "Physical Properties of HTS" editada por D. M. Ginsberg (World Scientific). Recomendo ao leitor a consulta destas obras pois a literatura sobre HTCS é vastíssima. Apresentarei neste ítem alguns poucos resultados ilustrativos que comentarei sumariamente para oferecer uma perspectiva mais ampla dos problemas envolvidos na área. É meu objetivo também

que o leitor encontre aqui uma fonte de referências, ainda que limitada, sobre os resultados experimentais.

2.1. Resistividade

2.1.1. No Estado Normal

Figura 5 – Autovalores do tensor de resistividade ρ_a , ρ_b e ρ_c em função da temperatura numa amostra monocristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$. (Figura extraída da ref.18)

A resistividade é bastante ilustrativa e reveladora da complexidade dos materiais HTCS. Com o aprimoramento das técnicas de preparo e crescimento de amostras monocristalinas de alta qualidade (homogêneas e não geminadas) tornou-se possível realizar medidas precisas das propriedades anisotrópicas destes sistemas. Por exemplo a figura 5 mostra a primeira medida completa do tensor resistividade em função da temperatura num monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ realizada por Friedmann et col.¹⁸. A anisotropia é tal que $\rho_c \gg \rho_a > \rho_b$, mostrando que a condução se dá preferencialmente paralelamente aos planos de CuO_2 ($\parallel a, b$). Note que na direção $\parallel b$, além da condução através dos planos de CuO_2 , há a contribuição das cadeias de CuO condução.

Figura 6 – Dependência com temperatura da resistividade no plano, ρ_a (ρ_{ab}), e perpendicular ao plano, ρ_c , em amostras monocristalinas de a) YBa₂Cu₃O_{6+x} ($0.68 \leq x \leq 0.93$)¹⁹ e b) La_{2-x}Sr_xCuO₄ ($0.10 \leq x \leq 0.30$)²⁰. A correspondente anisotropia $\rho_c/\rho_{a,ab}(T)$ no c) YBa₂Cu₃O_{6+x} ($0.68 \leq x \leq 0.93$)¹⁹ e no d) La_{2-x}Sr_xCuO₄ ($0.10 \leq x \leq 0.30$)²⁰.

Para apreciar melhor o caráter geral da resistividade nos HTCS é preciso comparar a evolução de seu comportamento em temperatura como função da dopagem. A figura 6 mostra as medidas do estado da arte de $\rho_{c,a(a,b)}(T,x)$ em amostras monocristalinas dos sistemas YBCO¹⁹ e LSCO²⁰ realizadas pelo grupo de Uchida e colaboradores da Universidade de Tóquio. A semelhança do comportamento em ambos os sistemas é marcante e mostra que a resistividade está evidenciando propriedades gerais do HTCS e não a problemática de um sistema em particular.

Em primeiro lugar, observamos que ρ_c é sempre superior a $\rho_{a,ab}$, mas, com o aumento da dopagem, ρ_c diminui e ao mesmo tempo muda de um comportamento semicondutor ($d\rho_c/dT < 0$) a metálico ($d\rho_c/dT > 0$), na região de mais baixas temperaturas. A mais altas temperaturas ρ_c parece ser metálico mesmo nos compostos menos dopados. Por outro lado, a altas temperaturas, $\rho_{a,ab}$ é sempre linear em T apresentando uma queda a $T^* > T_c$, que ocorre a mais baixa temperatura na medida em que o sistema é mais dopado. Nos compostos fortemente dopados $\rho_{a,ab}$ é linear em T desde logo acima de T_c . A anisotropia $\rho_c/\rho_{a,ab}(T)$ diminui e tende a ser constante em temperatura com o aumento da dopagem (figura 6.c,d).

Em resumo, a resistividade tende ao comportamento metálico normal $\rho \propto T^2$ (dada pelas interações férmion-férmion num Líquido de Fermi) no regime de mais altas dopagens. No entanto, para as composições de dopagem quase ótima a relação $\rho_{a,ab}(T) = a + b T$ é verificada desde próximo a T_c até as mais altas temperaturas medidas (várias centenas de K). Nas amostras sub-dopadas o comportamento de semicondutor de ρ_c , a linearidade de $\rho_{a,ab}$ a altas temperaturas e a inflexão a T^* , são anomalias intrigantes. Os cálculos de bandas não explicam as anomalias observadas (magnitude, dependência em T e x da anisotropia, etc).

A diminuição de $\rho_{a,ab}$ a T^* foi interpretada por Bucher et al. como consequência da abertura do pseudo gap de spin indicada pelas técnicas de nêutron e RMN, onde a resistividade paralela aos planos diminuiria devido a supressão dos espalhamentos por flutuações magnéticas²¹. Entretanto, como veremos na discussão dos resultados desta tese, a RMN indica que o gap de spin se abre a temperaturas diferentes no centro ($q=0$) e no extremo ($q=Q_{AF}=(\pi/a, \pi/a)$) da zona de Brillouin. Na realidade, a inflexão a T^* na resistividade parece corresponder bem melhor a abertura do gap a $q=0$, indicada pela temperatura onde a susceptibilidade estática de spin começa a decrescer (veja cap. 7, seção 4.1). De fato, o gap de spin a $q=Q_{AF}$ não foi evidenciado nos LSCO, enquanto que o gap a $q=0$ existe tanto no YBCO como no LSCO, com a temperatura de abertura variando em função do regime de dopagem de forma semelhante a T^* . Cabe ressaltar ainda que as técnicas de nêutrons e RMN são sensíveis a $q=Q_{AF}$, ao contrário da resistividade, que é sensível somente a $q=0$. A origem teórica do gap de spin permanece o centro de muitas controvérsias como será discutido na análise dos resultados.

2.1.2. A Transição Supercondutora sob Campo Magnético

A transição supercondutora sob campo magnético aplicado revelou-se um problema importante nos HTCS. Esta questão é bem ilustrada pelos estudos de Carrington e col.²² em monocristais de $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$. Variando-se δ a dopagem pode ser aumentada nas amostras diminuindo T_c (o que é característico do regime sobre-dopado). Nas composições menos dopadas (de maior T_c) a transição é ao mesmo tempo alargada e deslocada para mais baixa temperatura pela aplicação de um campo magnético, enquanto que nas amostras mais dopadas (de menor T_c) T_c simplesmente diminui sem mudança qualitativa no comportamento de $\rho(T)$. Estes efeitos são

maiores quanto mais intenso for o campo, no entanto eles são menores se a direção do campo for paralela aos planos ($\perp c$).

O alargamento da transição supercondutora sob campo aplicado é um fenômeno típico dos HTCS e é atribuído a um novo estado onde o SC não teria resistência nula: o *líquido de vórtices*^{23,24}. Este novo estado supercondutor só é observado nos óxidos de cobre HTCS porque neles o comprimento de penetração do campo $\lambda > 1000\text{\AA}$, é muito maior do que a distância de coerência $\xi \approx 10\text{-}20\text{\AA}$ e, conseqüentemente, o parâmetro de G-L $\kappa = \lambda/\xi \approx 100\text{-}1000$ é muito grande. Tendo em vista que para ser um SC do tipo II basta que $\kappa > 1/\sqrt{2}$, os HTCS são classificados como SC do tipo II extremo. Acredita-se que com estas condições aliadas ao alto T_c , as flutuações térmicas permitem mover os vórtices dando origem ao estado líquido de vórtices. O movimento dos vórtices dissipa energia resultando numa resistividade não nula e o alargamento da transição. Ao resfriar-se mais o SC os vórtices são fixados pela presença de impurezas ("pinning of the vortex") levando a uma transição para um estado onde a resistência é realmente nula. Diferentemente dos SC do tipo II comuns os vórtices não formam uma rede regular mas congelam numa configuração aleatória dependente do material, dando origem ao estado chamado *vidro de vórtices*. Nesta segunda transição a resistividade apresenta histerese em temperatura e em campo²⁵.

Figura 7 – Dependência com temperatura da resistividade em campos magnético de 0, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 Tesla aplicado paralelamente ao eixo c do monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. A figura menor mostra uma ampliação da transição a T_m para $H = 6\text{T}$ ($\Delta T_m = 40\text{mK}$).

A transição do estado líquido à vidro de vórtices tem sido observada em amostras monocristalinas de excelente qualidade. Na figura 7 reproduzimos os resultados de Kwok e col.²⁶ sobre a dependência da resistividade em função do campo para uma amostra monocristalina e não geminada de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$. Observamos que a transição é alargada mas ocorre uma queda abrupta de ρ a uma temperatura $T_m(H)$, que é interpretada como a transição do estado líquido ($\rho > 0$) ao estado vidro de vórtices ($\rho \approx 0$).

A determinação de T_m leva ao estabelecimento de um novo diagrama de fase magnético para os HTCS diferente dos SC do tipo II convencionais (figura 8). Neste diagrama o estado misto dos SC tipo II cede ao aparecimento dos dois novos estados supercondutores que discutimos acima: a fase líquido de vórtices que é sucedida pela fase vidro de vórtices a mais baixas temperaturas nos HTCS. O problema da dinâmica dos vórtices nos HTCS constitui por si só uma nova e ativa área de pesquisa.

Figura 8 – Diagrama de fase magnético para supercondutores a) tipo II convencionais e b) do tipo HTCS.

2.2. Susceptibilidade e Magnetização

Juntamente com a resistividade a susceptibilidade ac é a medida mais usada para a determinação de T_c e a caracterização da transição. Contudo, com a extrema sensibilidade dos magnetômetros de SQUID as medidas de susceptibilidade a baixíssimos campos vem sendo cada vez mais usadas. Sob um campo muito baixo ($\approx 10^{-3}\text{T} < H_{c1}$) mede-se a susceptibilidade em função da temperatura para duas condições de resfriamento diferentes²⁷: sem campo aplicado (ZFC- "Zero Field Cooling") e sob campo aplicado (FC- "Field Cooling"). Normalizando o resultado ao de um supercondutor perfeito ($\chi = -1/4\pi$), sob o ciclo ZFC obtém-se a fração da amostra que é supercondutora ("shielding fraction") e sob o ciclo FC a fração Meissner, que vem a ser a porção da amostra que está efetivamente expulsando o campo.

Ao estudar o comportamento da magnetização sob estes dois ciclos em função do campo foi observado que χ_{FC} e χ_{ZFC} divergiam a uma temperatura $T_{irr}(H) < T_c(H)$ definindo uma linha de irreversibilidade²⁸. Naturalmente a irreversibilidade está intimamente ligada às particularidades do estado misto dos HTCS, mas é interessante que a linha de irreversibilidade é distinta da linha atribuída a transição para o estado líquido de vórtices²⁹.

A susceptibilidade é anisotrópica, no estado normal $\chi_c > \chi_{ab}$ é aproximadamente constante em temperatura, decrescendo próximo a T_c , e finalmente invertendo a anisotropia no estado supercondutor³⁰. Próximo a T_c , $\chi_c(T)$ decresce precocemente ao contrário de $\chi_{ab}(T)$, um efeito chamado de excesso de diamagnetismo que é atribuído às flutuações do parâmetro de ordem supercondutor³¹.

O comportamento da susceptibilidade em função da temperatura muda conforme a dopagem do sistema. No regime sub-dopado $\chi(T)$ é decrescente com a temperatura, aproximadamente independente de T para dopagem ótima e ligeiramente crescente no regime sobre-dopado³².

Por fim ressaltar que as medidas magnéticas são as mais usadas para caracterizar os materiais. A linha de irreversibilidade, os campos críticos $H_{c1}(T)$ e $H_{c2}(T)$, bem como os comprimentos λ e ξ são determinados por estudos deste tipo^{33,34}.

2.3. Efeito Hall

Uma das anomalias mais intrigantes observada no estado normal dos HTCS é a dependência em temperatura da constante Hall. Nos metais normais $R_H^{-1} = nqc$, onde c é a velocidade da luz, n a densidade de cargas e q a carga dos portadores de corrente, é independente da temperatura. Isto não é verificado nos HTCS³⁵ onde na realidade $R_H^{-1} \propto a + bT$. Tomando o exemplo do YBCO [ref.35], observa-se que R_H^{-1} é sistematicamente menor para os compostos menos oxigenados, indicando uma menor densidade de cargas, tornando-se também progressivamente independente da temperatura. Por outro lado o ângulo Hall obedece a relação

$$\cot \theta \left(= \frac{E_x}{E_y} = \frac{\rho_{xx}}{\rho_{xy}} = \frac{\rho_{xx}}{R_H B} = \frac{1}{\omega_c \tau} \right) \propto AT^2 + B \quad 2.3.1.$$

independentemente da concentração de oxigênio. Com a substituição de impurezas de Zn ou Ni no lugar do Cu nos planos de CuO_2 , o termo constante em T (B) muda, mas o coeficiente angular A permanece inalterado. Por outro lado R_H^{-1} e sua dependência em temperatura diminuem com o aumento da concentração de impurezas.

A primeira explicação para estes resultados foi dada por P. W. Anderson³⁶ quando ele sugeriu o ângulo Hall como a quantidade mais relevante a ser considerada. Segundo Anderson os HTCS, mais especificamente os planos de CuO_2 , são sistemas bi-dimensionais fortemente correlacionados, cuja descrição teórica apropriada é a de um Líquido de Luttinger 2D. A novidade seria a separação das excitações de carga e spin a duas dimensões, semelhantemente ao caso uni-dimensional onde de fato isto ocorre. De acordo com o modelo de Anderson a taxa de

relaxação de transporte $\tau_{tr}^{-1} \propto \sigma_{xx}^{-1} \propto T$, enquanto que a taxa de relaxação transversa τ_{tr}^{-1} é definida pelo espalhamento das excitações de spin (os spinons) que varia como $T^2 \Rightarrow \sigma_{xy} \propto \tau_{tr} \tau_H \propto T^3$. Com estes ingredientes, usando que $\rho_{xy} = \sigma_{xy} / \sigma_{xx} \sigma_{yy}$ chega-se a uma dependência quadrática com a temperatura como é observado experimentalmente,

$$\cot \theta = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xy}} = \frac{\tau_{tr}}{\omega_c \tau_{tr} \tau_H} = (\omega_c \tau_H)^{-1} \propto T^2 \quad 2.3.2.$$

As impurezas contribuem com o termo constante.

Posteriormente outras explicações foram propostas como por exemplo a baseada no modelo bi-polarônico de N. F. Mott³⁷.

2.4. Condutividade Ótica

A condutividade ótica $\sigma(\omega)$ é em geral obtida a partir da reflectividade através da relação de Kramers-Kronig. Uma boa exposição introdutória dos princípios desta técnica juntamente com uma revisão dos primeiros resultados sobre os HTCS foi feita por Timusk e Tanner³⁸.

Desde o princípio chamou a atenção o fato de que a condutividade ótica no estado normal dos HTCS decrescia com a frequência como ω^{-n} , onde $n \approx 0.7-1$, contrastando com o comportamento de Drude convencional $\sigma(\omega) \propto \omega^{-2}$. Na faixa do infra-vermelho distante ($0-2000\text{cm}^{-1}$) $\sigma(\omega)$ é dependente da temperatura mas no infra-vermelho intermediário a dependência em T é muito fraca ou inexistente³⁹. Estudos em função da dopagem mostram que ambas as contribuições aumentam com o crescimento do número de portadores⁴⁰. Duas linhas têm sido adotadas na interpretação dos resultados. A primeira considera $\sigma(\omega)$ como composta de uma contribuição de Drude mais contribuições de excitações inter-bandas. A segunda considera que abaixo de 2000cm^{-1} aplicaria-se um modelo de Drude generalizado onde tanto a massa efetiva como a taxa de espalhamento são funções da frequência⁴¹

$$\text{Drude} \mapsto \sigma(\omega) = \frac{\omega_p \tau}{4\pi(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad \text{onde} \quad \omega_p = \frac{4\pi n e^2}{m} \quad e \quad \tau = v_F / l \quad 2.4.1.$$

$$\text{Drude}^* \mapsto \sigma(\omega) = \frac{n e^2 \tau^*(\omega)}{m^*(\omega)(1 + \omega^2 \tau^*(\omega)^2)}$$

Neste caso $1/\tau^* \propto \omega$ é linear em frequência, que juntamente ao resultado da dependência linear em T da resistividade leva a uma taxa de espalhamento

$$\tau^*(\omega)^{-1} \approx 0.6[\hbar\omega + 3k_B T]. \quad 2.4.2.$$

Medidas recentes de $\sigma(\omega)$ com $E//c$ em cristais, de Homes e col.⁴² no YBCO_7 e Scützmann e col.⁴³ $\text{YBCO}_{6.7}$, reproduziram os resultados da resistividade metálica e semi-condutora, respectivamente, quando extrapolados para $\omega = 0$. Homes argumenta que seus resultados no YBCO deficiente em oxigênio mostram a abertura progressiva de um pseudo-gap na condutividade a $E_g = 200\text{cm}^{-1}$ acima de T_c , o que não ocorre numa amostra quase totalmente oxigenado também estudada. Scützmann observa que no estado supercondutor (a 6K) do

YBCO₇ $\sigma(\omega)$ apresenta um mínimo a 300cm^{-1} seguido de um pico no limite de baixas frequências. Este mínimo ele associa ao gap supercondutor obtendo $2\Delta(0) = (4-5)k_B T_c$. Resultados semelhantes foram observados em cristais do sistema LSCO mas foram interpretados diferentemente como sendo originados de uma frequência de plasma inferior ao gap supercondutor⁴⁴. Ressalto igualmente que medidas anteriores, com $E//ab$, indicaram um gap $\cong 8 k_B T_c$ ⁴¹.

2.5. Espectroscopias de Altas Energias

Dentre as técnicas de altas energias a fotoemissão ângulo-resolvida (FAR ou ARPES do inglês) têm sido das mais utilizadas no estudo da estrutura de bandas e da superfície de Fermi (SF) nos HTCS. Esta é uma técnica poderosa na investigação da estrutura eletrônica do estado normal destes materiais, mas também nos estudos do estado supercondutor. O seu emprego no entanto é bastante limitado pela exigência de superfícies perfeitas, caso contrário os resultados refletem as propriedades de fases espúreas presentes. O sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi2212) é o mais estudado pela facilidade de obter-se boas superfícies a partir de amostras monocristalinas.

Figura 9 – Esquema de bandas de um isolante de transferência de cargas: $U_{dd} > \Delta$.

Os estudos de FAR trouxeram importantes informações⁴⁵. Em primeiro lugar foi possível estabelecer que os compostos não dopados ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ e La_2CuO_4) são essencialmente isolantes de transferência de carga ("charge transfer isolants") onde a repulsão coulombiana entre os elétrons 3d $U_{dd} > \Delta$, sendo Δ a energia de transferência de carga do oxigênio para o cobre. A figura 9 apresenta um esquema de bandas deste tipo de sistema. Com a dopagem os HTCS passam a ser metálicos com buracos na banda O2p ao nível de Fermi. Este quadro foi sugerido a partir dos resultados de FAR que indicaram claramente a existência de uma banda de energia cruzando o nível de Fermi⁴⁶, caracterizando-na como de natureza predominantemente O2p⁴⁷.

Figura 10 – Curvas de distribuição de energia (EDC) nos estados normal e supercondutor de um monocristal de Bi2212 nos pontos de cruzamento da supererfície de Fermi nas direções Γ M, Γ X e Γ Y. Na figura menor os pontos de medida são mostrados na Zona de Brillouin. A correspondente EDC para a Pt é mostrada para comparação. (Figura extraída da ref.49)

Figura 11 – Superfície de Fermi do YBa₂Cu₃O_{6.9} medida por FAR [ref. 50]. As linhas tracejadas formam a SF segundo os cálculos da ADL [ref. 51]. Os pontos cheios e vazios indicam, respectivamente, o cruzamento ou não do nível de Fermi.

Voltando a questão da Superfície de Fermi (SF), Campuzano e col.⁴⁸, fizeram um estudo detalhado da SF num monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$. Foi observada uma SF centrada no ponto $S = (\pi, \pi)$ da ZB em muito bom acordo com os cálculos teóricos da estrutura de bandas feitos segundo a Aproximação de Densidade Local (ADL, "local density approximation")⁴⁹ (veja a figura 11). Estudos posteriores confirmaram estes resultados nos YBCO^{50,51}.

No estado supercondutor os estudos de FAR sobre o mesmo sistema Bi2212 revelaram a existência de um gap supercondutor da ordem de $2\Delta(0) \cong 8 k_B T_c$ ⁵². A FAR oferece ainda a possibilidade única de medir diretamente o gap em função do momento cristalino k . Medidas deste gênero foram realizadas e levaram a inequívoca conclusão de que o gap supercondutor é anisotrópico $\Delta(k) = \Delta_0 f(k)$, i.e., ele abre-se diferentemente segundo a direção no espaço- k ⁵³. A figura 10 mostra a anisotropia do gap no Bi2212, ele é máximo $\Delta_0 \cong 6k_B T_c$ na direção ΓM e inferior resolução experimental na direção ΓX . Estes resultados suportam um mecanismo de pareamento não convencional.

A SF não é universal nos HTCS. Embora não haja experimentos nos de FAR nos LSCO os cálculos teóricos (ADL) e as experiências de nêutrons são coerentes com uma SF girada de 45° com relação SF do YBCO⁵⁴.

Por fim chamo a atenção sobre alguns trabalhos de FAR muito recentes a respeito da SF do Bi2212. No primeiro Dessau e col.⁵⁵ obtiveram dois trechos de SF centrados nos pontos Γ e $X(Y)$. Por outro lado Aebi e col.⁵⁶, utilizando uma metodologia diferente, encontraram uma SF de estrutura diferente, que eles atribuem coexistência de correlações AF com a fase metálica. Estes resultados mostram que a polêmica sobre a estrutura eletrônica dos HTCS continua: serão eles AF dopados ou algo mais próximo de um líquido de Fermi?

3. ESTRUTURA ELETRÔNICA

Os aspectos que acabamos de discutir, do diagrama de fase s propriedades experimentalmente observadas, dão uma idéia da complexidade dos materiais HTCS. Embora já existam muitos resultados de excelente qualidade não se chegou ainda a um modelo definitivo da estrutura eletrônica. Contudo, é consensual que a estrutura eletrônica dos planos de CuO_2 tem papel preponderante nas propriedades destes materiais. Uma excelente revisão sobre a estrutura eletrônica dos HTCS foi feita por W. Pickett⁵⁷, embora desatualizada sua leitura ainda é muito intrutiva.

Do ponto de vista das excitações de alta energia os modelos de bandas têm tido bastante sucesso quando comparados aos resultados experimentais. O problema maior é quanto s excitações de baixas energias (nêutrons e RMN).

Como considerar os planos de CuO_2 ? Um AF dopado ou algo próximo de um líquido de Fermi? Tudo indica que trata-se de um sistema fortemente correlacionado cuja modelização passa pela adoção do modelo de Hubbard.

Na figura 12 estão representados esquematicamente os orbitais relevantes dos planos de CuO_2 , ou seja, aqueles mais próximos ao nível de Fermi: o $3d(x^2-y^2)$ do cobre e os $2p(\sigma)$ dos oxigênios. As experiências de espectroscopia de altas energias confirmam este cenário. Inspirados nestas evidências foi proposto que o modelo apropriado para descrição dos planos seria um modelo de Hubbard de três bandas. Neste modelo os orbitais $3d(x^2-y^2)$ do cobre teriam parâmetros ε_d e U_{dd} e interagiriam com os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ do oxigênio, de parâmetros ε_p e U_{pp} , através de um termo de hibridização t_{pd} e de um termo de repulsão coulombiano U_{pd} . Note que acoplamento Cu–O é feito pelos orbitais σ sendo os orbitais dz^2 dos cobres e os π dos oxigênios negligenciados.

O Hamiltoniano de Hubbard é escrito como

$$\mathcal{H} = \sum_i E_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_{i \neq j} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma,\sigma'} U_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'}^\dagger c_{j\sigma'} c_{j\sigma}, \quad 3.1.$$

Os termos a esquerda da igualdade são respectivamente: 1) a energia potencial, onde ε_i é a energia dos níveis eletrônicos do sítio i ; 2) a energia de salto, onde t_{ij} é a integral de transferência inter-atômica; e 3) o termo de interação, onde U_{ij} são as energias de Hubbard das interações eletrônicas (de curto alcance).

Figura 12 – Esquema dos orbitais ocupados ao nível de Fermi dos planos de CuO_2 .

As medidas espectroscópicas de altas energias permitiram obter estimativas dos parâmetros U_{dd} , U_{pp} e U_{pd} ⁵⁸. De fato observa-se que a interação coulombiano no mesmo sítio é muito forte.

Se o modelo de Hubbard de três bandas é aplicável às excitações de altas energias, o problema persiste em saber qual modelo explicará as excitações de baixas energias. Uma simplificação considerável ocorre quando o termo de transferência t_{pp} (oxigênio-oxigênio) é desprezível diante de t_{pd} . F. C. Zhang e T. M. Rice⁵⁹ mostraram que neste caso o buraco introduzido sobre o sítio do oxigênio vem a formar um singlete com o spin do cobre (veja a

representação na figura 13). O assim chamado singlete de Zhang-Rice é movel sobre a rede de íons Cu^{+2} tal como um buraco numa única banda efetiva. É importante ressaltar que este modelo leva a um cenário de momentos quase-localizados, pois, o movimento do singlete delocaliza o momento do cobre. Este cenário de spins quase localizados é o pressuposto do assim chamado hamiltoniano de Mila e Rice que é utilizado para descreve os resultados de RMN nos HTCS. A introdução do modelo de Mila e Rice será feita no próximo capítulo.

Finalmente, o Hamiltoniano efetivo deste singlete de Zhang-Rice reduz-se ao famoso modelo t - J

$$\mathcal{H}_{t-J} = t \sum_{i,j} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + J \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad 3.2.$$

O primeiro termo do hamiltoniano acima descreve o deslocamento do singlete, com integral de transferência efetiva t entre os cobres primeiros vizinhos, e o segundo termo é o acoplamento AF de Heisenberg dos spins dos cobres, com constante de troca J .

Figura 13 – Singlete de Zhang-Rice: representação esquemática.

Os singletos têm forte repulsão a ocupar o mesmo sítio de modo que o hamiltoniano efetivo acima nada mais é do que o Hamiltoniano de Hubbard de uma banda (U muito grande). Foi Anderson quem primeiro propôs que tal modelo se aplicaria descrição dos materiais HTC⁶⁰.

Um problema do Hamiltoniano t - J é que ele conduz a uma superfície de Fermi incompatível com os resultados experimentais da fotoemissão⁶¹. No entanto ao considerar-se as integrais de transferência até segundos vizinhos mais próximos, dada por t' , recupera-se a forma correta da superfície de Fermi⁶².

Referências do Capítulo

- ¹S.J.L.Billings,G.H.Kwei,A.C.Lawson,J.D.Thompson and H.Takagi, Phys.Rev.Lett 71, 1903(1993).
- ²P. G. Radaelli et al. Phys. Rev. B 49, 4163 (1994)
- ³L. Raffo, F. Licci e A. Migliori, Phys. Rev. B 48, 1192 (1993)
- ⁴J. H. Cho, F. C. Chou and D. C. Johnston, Phys. Rev. Lett. 70, 222 (1993)
- ⁵W. C. Lee and D. M Ginsberg, Phys. Rev. B 45 ,7402 (1992).
- ⁶A. W. Sleight, Physics Today, 24 (June 1991); J. D. Jorgensen, ibid, 34.
- ⁷T. Graf, G. Triscone, J. Muller, J. Less-Common Metals 159, 349 (1990).
- ⁸F. Beech, S. Miraglia, A. Santoro and S. Roth, Phys. Rev. B 35, 8778 (1987)

- ⁹R. J. Cava et al., *Physica C* **165**, 41 (1990)
- ¹⁰G. V. Uimin et al., *Phys. C* **192**, 481 (1992)
- ¹¹B. W. Veal and A. P. Paulikas, *Phys. C* **184**, 321 (1991)
- ¹²R. Mc Cormack, D. de Fonaine and G. Ceder, *Phys. Rev. B* **45**, 12976 (1992)
- ¹³A. W. Sleight, *Phys. C* **162-164**, 3 (1989)
- ¹⁴R. P. Gupta and M. Gupta, *Phys. Rev. B* **49**, 13154 (1994)
- ¹⁵H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1197 (1989)
- ¹⁶S. Uchida, H. Takagi and Y. Tokura, *Phys. C* **162-164**, 1677 (1989).
- ¹⁷M2S I, II, III, IV.
- ¹⁸T. A. Friedman et al., *Phys. Rev. B* **42**, 6217 (1990).
- ¹⁹K. Takenaka, K. Mizuhashi, H. Takagi and S. Ushida, *Phys. Rev B* **50**, 6534 (1994).
- ²⁰Y. Nakamura and S. Ushida, *Phys. Rev B* **47**, 8369 (1993).
- ²¹B. Bucher, P. Steiner, J. Karpinski, K. Kaldis and P. Wachter, *Phys. Rev. Lett* **70**, 2012 (1993)
- ²²A. Carrington, A. P. Mackenzie, D. C. Sinclair and J. R. Cooper, *Phys. Rev. B* **49**, 13243 (1994).
- ²³D. J. Bishop, P. L. Gammel, D. A. Huse and C. A. Murray, *Science* **255**, 165 (1992).
- ²⁴D. A. Huse, M. P. A. Fisher and D. S. Fisher, *Nature* **358**, 553 (1992).
- ²⁵H. Safar, P. L. Gammel, D. A. Huse, D. J. Bishop, J. P. Rice and D. M. Ginsberg, *Phys. Rev. Lett* **69**, 824 (1992).
- ²⁶W. K. Kwok et al., *Phys. Rev. Lett* **72**, 1092 (1994).
- ²⁷A. P. Malozemoff in "Physical Properties of HTS-I", ed. by D. M. Ginsberg (Singapore, World Scientific, 1989).
- ²⁸K. A. Muller, M. Takashige and J. G. Bednorz, *Phys. Rev. Lett* **58**, 1143 (1987).
- ²⁹H. Pastoriza, F. de la Cruz et al., *Phys. Rev. B* **46**, 9278 (1992).
- ³⁰W. C. Lee and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **41**, 1904 (1990).
- ³¹W. C. Lee, R. A. Klemm and D. C. Johnston, *Phys. Rev. Lett* **63**, 1012 (1989).
- ³²Y.-Q Song, M. A. Kennard, K. R. Poeppelmeier and W. P. Halperin, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3131 (1993).
- ³³W. C. Lee and D. M. Ginsberg, *Phys. Rev. B* **45**, 7402 (1992).
- ³⁴K. G. Vandervoort et al., *Phys Rev. B* **43**, 13042 (1991).
- ³⁵T. R. Chien, Z. Z. Wang and N. P. Ong, *Phys Rev. Lett.* **67**, 2088 (1991).
- ³⁶P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2092 (1991).
- ³⁷A. S. Alexandrov, A. M. Bratkovsky and N. F. Mott, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1734 (1994).
- ³⁸T. Timusk and D. B. Tanner, in "Physical Properties of HTS vol. I", ed. by D. M. Ginsberg (World Scientific, Singapore, 1989).
- ³⁹Z. Schlesinger et al., *Phys. C* **185-189**, 57 (1991).
- ⁴⁰J. Bouvier, N. Bontemps et al., *Phys. Rev. B* **45**, 8065 (1992).

- ⁴¹Z. Schlesinger et al., Phys. Rev. Lett **65**, 801 (1990).
- ⁴²J. Schützmann, S. Tajima, S. Miyamoto and S. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **73**, 174 (1994).
- ⁴³C. C. Homes, T. Timusk et al., Phys. Rev. Lett. **71**, 1645 (1993).
- ⁴⁴T. Tamasaku et al., Phys.Rev.Lett.**69**, 1455(1993); S.Uchida, J.Phys.Chem.Solids **53**, 1603(1992).
- ⁴⁵J. Fink et al., Phys C **185-189**, 45 (1991).
- ⁴⁶T. Takahashi et al., Phys. Rev. B **39**, 6636 (1989).
- ⁴⁷T. Takahashi et al., Nature **334**, 691 (1988).
- ⁴⁸J. C. Campuzano et al., Phys. Rev. Lett. **64**, 2308 (1990).
- ⁴⁹J. Yu, S. Massida, A. J. Freeman and D. D. Koelling, Phys. Rev. Lett A **122**, 203 (1987)
- ⁵⁰G. Mante, R. Claessen, A. Huss, R. Manzke, M. Skibowski, Th. Wolf, M. Knupfer, J. Fink, Phys. Rev. B **44**, 900 (1991).
- ⁵¹J. G. Tobin, C. G. Olson, C. Gu, J. Z. Liu, F. R. Solal, M. J. Fluss, R. H. Howell, J. C. O'Brien, H. B. Radousky, P. A. Sterne, Phys. Rev. B **45**, 5563 (1992).
- ⁵²J.-M. Imer et al., Phys. Rev. Lett. **62**, 336 (1989).
- ⁵³H. Ding, J. C. Campuzano et al., Phys. Rev. B **50**, 1333 (1994).
- ⁵⁴Q. Si, Y. Zha, K. Levin, J. P. Lu, Phys. Rev. B **47**, 9055 (1993).
- ⁵⁵D. S. Dessau, Z.-X. Shen et al, Phys. Rev. Lett. **71**, 2781 (1993)
- ⁵⁶P. Aebi, J. Osterwalder et al., Phys. Rev. Lett **72**, 2757 (1994).
- ⁵⁷W. Pickett, Rev. Mod. Phys. **61**, 433 (1989).
- ⁵⁸H. Eskes and G. Sawatzky, Phys. Rev. B **44**, 9656 (1991).
- ⁵⁹F. C. Zhang and T. M. Rice, Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988).
- ⁶⁰P. W. Anderson, in "Frontiers and Borderlines in Many-Particle Physics", Proc. of the Varenna Summer School, eds R. A. Broglia and R. J. Schrieffer, 1 (North Holland, 1988).
- ⁶¹W. E. Pickett, R. E. Cohen and H. Krakauer, Phys. Rev. B **42**, 8764 (1990).
- ⁶²T. Tanamoto, H. Khono and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Japan **61**, 186 (1992).

CAPÍTULO 4.

Excitações Magnéticas nos HTCS

Um dos objetivos deste trabalho foi comparar os resultados da técnica de nêutrons com os da RMN nos mesmos cristais. Para este fim colaboramos com o grupo de nêutrons de Grenoble (Institute Laue langevin) dos Drs. J. Rossat-Mignot e L. P. Regneault.

Neste capítulo trataremos de revisar o que é conhecido sobre o magnetismo dos HTCS. Além de revisar os resultados anteriores de nêutrons e da RMN serão introduzidos os princípios da comparação entre estas duas técnicas. O hamiltoniano padrão utilizado para interpretação dos resultados de RMN também é introduzido. Por fim discute-se sumariamente os principais modelos correntes que tentam explicar a fenomenologia observada experimentalmente.

1. NÊUTRONS

1.1. Princípios

A técnica de Espalhamento de Nêutrons¹ é muito útil para o estudo das propriedades magnéticas dos materiais. Os nêutrons, devido ao seu momento magnético, são sensíveis ao magnetismo da amostra. Obviamente eles também são sensíveis aos núcleos e mesmo aos modos de vibração da rede (fônons). Ambas as informações, a de natureza magnética e não magnética, vêm misturadas mas podem ser separadas tornando esta técnica uma das mais poderosa para a investigação da matéria condensada.

Trataremos diretamente do espalhamento magnético. A seção de choque espalhada magneticamente é dada por

$$\left(\frac{d^2 \sigma(Q, \hbar\omega)}{d\Omega dE} \right) \propto \frac{k'}{k} \sum_{\mu, \nu} (\delta_{\mu, \nu} - \hat{Q}_\mu \hat{Q}_\nu) f^2(Q) S(Q, \hbar\omega). \quad 1.1.1.$$

Onde: k e k' são, respectivamente, os vetores de onda do nêutron incidente e espalhado tal que $Q=k-k'$; $\hbar\omega$ é a energia transferida dada por $\hbar\omega = \hbar^2(k^2 - k'^2)/2m$; $f(Q)$ é o fator de forma do spin e $S(Q, E)$ é o chamado fator de estrutura dinâmica que é a transformada de Fourier temporal e espacial das funções de correlação spin-spin $\langle S^\alpha(R_i, t) S^\beta(R_j, 0) \rangle$

$$S(Q, \hbar\omega) = \sum_{\substack{\alpha \beta = \\ x y z}} (\delta_{\alpha \beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta) S^{\alpha \beta}(Q, \hbar\omega)$$
$$S^{\alpha \beta}(Q, \hbar\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \quad e^{i\omega t} \langle S_{-Q}^\alpha(t) S_Q^\beta \rangle \quad 1.1.2.$$
$$S_Q = \sum_i e^{iQ \cdot R_i} S_i$$

Observe que a natureza dipolar da interação faz com que somente sejam envolvidos as componentes de spin transversais a $\mathbf{Q}$.

Divide-se a seção de choque em uma parte elástica, ou de Bragg, e a parte inelástica. A contribuição de Bragg é dada por

$$\left(\frac{d^2 \sigma(\mathbf{Q})}{d\Omega} \right)_{\text{Bragg}} \propto \sum_{\vec{r}} |\mathbf{F}_{M\perp}(\mathbf{Q})|^2 \delta(\mathbf{Q} - \vec{r}). \quad 1.1.3.$$

Na expressão acima intervém o fator de estrutura magnético: $|\mathbf{F}_{M\perp}(\mathbf{Q})|^2 \propto f^2(\mathbf{Q}) \mu^2 g^2(\mathbf{Q})$, onde μ é o momento magnético, $f(\mathbf{Q})$ é o fator de forma magnético e $g(\mathbf{Q})$ é um fator de estrutura dependente do arranjo dos spins.

A estrutura magnética pode ser determinada através do espalhamento elástico dos momentos magnéticos dos nêutrons pelos momentos magnéticos presentes na amostra. A parte inelástica do espalhamento magnético de nêutrons (abreviaremos DIN de Difusão Inelástica de Nêutrons) é dada por

$$\left(\frac{d^2 \sigma(\mathbf{Q}, \hbar\omega)}{d\Omega dE} \right)_I \propto f^2(\mathbf{Q}) S(\mathbf{Q}, \hbar\omega). \quad 1.1.4.$$

O Teorema da Flutuação Dissipação (TFD) relaciona as flutuações parte imaginária da susceptibilidade generalizada

$$S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \hbar\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \text{Im} \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \hbar\omega). \quad 1.1.5.$$

Utilizando o TFD podemos dizer que a técnica de DIN mede diretamente $\chi''(\mathbf{Q}, \omega)$ em função de $\mathbf{Q}$ e da energia para energias intermediárias (de décimos a dezenas de meV; lembremos que $kT_{\text{amb}} \cong 26$ meV). Em resumo o espalhamento difuso permite medir as excitações magnéticas.

Por fim lembramos que as relações de Kramers-Kronig permitem obter a parte real da susceptibilidade dinâmica a um determinado vetor $\mathbf{q}$ a partir da integral da parte imaginária

$$\chi'(\mathbf{q}, \omega = 0) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega' \frac{\chi''(\mathbf{q}, \omega')}{\omega'}. \quad 1.1.6.$$

1.2. Resumo dos Resultados de Nêutrons nos HTCS

1.2.1. Regime não Dopado / Fracamente Dopado (não SC)

Os primeiros estudos de nêutrons nos sistemas não dopados evidenciaram que estes apresentavam ordenamento antiferromagnético com T_N bastante elevado. No La_2CuO_4 $T_N \cong 325\text{K}$ e no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ $T_N \cong 415\text{K}$. A estrutura magnética foi determinada pela análise dos picos de Bragg do espalhamento magnético. A figura 1.a mostra a estrutura e as principais interações de troca presentes no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Da intensidade dos picos de Bragg obtém-se os momentos magnéticos através de um modelo apropriado para o fator de forma magnético².

Os materiais puros não são AF comuns, eles são de fato a realização dos sistemas quânticos AF de Heisenberg de $S=1/2$ bi-dimensionais³. Embora as correlações dominantes sejam

as intra planares (J), existem também correlações entre os planos de CuO_2 (J'). O ordenamento a T_N ocorre devido a uma pequena anisotropia XY do acoplamento intra-planar.

A dinâmica destes sistemas foi investigada através do espalhamento difuso através ("scan A") e ao longo ("scan B") do eixo magnético do espaço-k ($1/2, 1/2, i$) (veja o espaço recíproco do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ na figura 1.b). Os sistemas puros La_2CuO_4 e do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ foram caracterizados magneticamente através das técnicas de nêutrons. Alguns exemplos dos resultados obtidos são mostrados nas figuras 2.a, 2.b e 2.c. e um sumário dos parâmetros magnéticos dos dois sistemas é fornecido na tabela 1.

Figura 1 – a) Estrutura AF do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ e as principais interações de troca presentes. b) Espaço-k.

Uma diferença fundamental do La_2CuO_4 com relação ao $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ é que neste último existem dois planos de CuO_2 próximos, que intergam magneticamente entre si (J_b). Dizemos que este é um sistema de duplo-plano enquanto que o com La_2CuO_4 é um mono-plano. Recentemente têm crescido as evidências de que as alterações trazidas pela interação inter-planos sejam fundamentais distinguindo a fenomenologia dos sistemas mono e bi-planares.

Os Cu(2) são os íons magneticamente ativos, sendo os Cu(1) inertes. Podemos então escrever o Hamiltoniano de spin para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (sistema do qual trataremos em maior detalhe)

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} J \sum_{n,k,a} (\mathbf{S}_{n,k} \cdot \mathbf{S}_{n+a,k} - \alpha_{xy} S_{n,k}^x \cdot S_{n+a,k}^x) + J_b \sum_n \mathbf{S}_{n,A} \cdot \mathbf{S}_{n+c,C} + J' \sum_n \mathbf{S}_{n,A} \cdot \mathbf{S}_{n,C}, \quad 1.2.1.1.$$

onde o índice n indica a célula unitária, $k=A, C$ indica os dois sítios da base, a e c indicam um deslocamento ao vizinho próximo na mesma célula e na célula adjacente, respectivamente.

Figura 2 – Resultados da DIN num monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.15}$ [ref.2]: a) medida a $E=\text{cte}$ ao longo do eixo magnético ("Scan B"); b) medidas a $E=\text{cte}$ através do eixo magnético ("Scan A"); c) medidas a $Q=\text{cte}$ no centro (em cima) e no extremo (em baixo) da zona magnética ao longo de Q_z .

Como ressaltamos a interação de troca dominante é a de "superexchange" intraplano J , que é responsável pela dispersão das ondas de spin paralelas aos planos de CuO_2 (c_0 é a velocidade da onda de spin). Uma pequena anisotropia do tipo XY aparece devido à interação spin-órbita. A magnitude da anisotropia é dada pelo parâmetro α_{xy} que é revelado através de um gap nas excitações propagativas perpendiculares aos planos. A interação de "exchange" inter-biplanos J_b causa um desdobramento das excitações ao longo do eixo magnético ($1/2, 1/2, l$) em modos acústico e ótico, respectivamente de energia mais baixa e maior. Ambos os modos podem ser determinados e distinguidos pelos diferentes fatores de estrutura, mas até agora o modo ótico não foi observado por estar a muito altas energias ($\geq 60\text{meV}$). O "superexchange" entre planos (via oxigênio apical) J' causa uma pequena dispersão das ondas de spin na direção Q_z .

Tabela 1 – Parâmetros magnéticos do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ e do La_2CuO_4 .

	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	La_2CuO_4
T_N	410 ± 3 (415 ± 5)	325
$m_0(\mu_B)$	0.52 ± 0.03 (0.64 ± 0.03)	0.55 ± 0.05
$c_0(\text{meV}\text{\AA})$	1000 ± 50	850 ± 30
$J(\text{meV})$	170 ± 10 (120 ± 20)	136 ± 5
$J(K)$	1975 (1394)	1580
α_{xy}	2×10^{-4} (7×10^{-4})	4×10^{-3} (3×10^{-5})
J/J	3.5×10^{-5} (3.3×10^{-4})	5×10^{-5}
J_v/J	$\geq 8.5\times10^{-2}$ ($\geq 6.6\times10^{-2}$)	–

Figura 3 – Resultados de nêutrons [refs. 6 e 7] na fase AF do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$: a) intensidade do pico de Bragg magnético (1/2 1/2 1) como função de T (normalizados para refletir μ^2 do cobre); b) valor do momento ordenado m_0 a baixa temperatura como função de T_N ; c) valor de β e T_N como função da dopagem.

Com a introdução de dopagem nos sistemas foi verificado que o magnetismo era profundamente perturbado (a partir de $x=0.2$), com T_N e o momento magnético diminuído enquanto a dinâmica dos spins era modificada. A uma concentração crítica de oxigênio $x \approx 0.42$ o ordenamento é totalmente destruído. No sistema (LaSr)CuO o ordenamento AF cede lugar a uma fase vidro de spin antes que toda ordem de longo alcance seja destruída. O grupo de Grenoble-Saclay de Rossat-Mignot^{6,7} estudou detalhadamente as alterações introduzidas pela dopagem no magnetismo do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($0 < x < 0.42$). As figuras 3.a-c ilustram a dramaticidade destas mudanças. Note a evolução do expoente crítico β de 0.25 → 0.5, refletindo a mudança de um magnetismo de caráter 2D → 3D. Também é interessante a relação linear do momento m_0 com T_N .

O sistema $\text{La}_{2-x}\text{SrCuO}_4$ apresenta temperaturas de transição mais baixas permitindo estudos mais completos da dependência em temperatura do comprimento de correlação ξ . Os resultados obtidos nos sistemas dopados ainda não são muito bem entendidos⁸, desviando das previsões teóricas de CHN [ref.3] para um sistema AF de Heisenberg 2D (sistema puro). A figura 4 mostra os resultados de Keimer e col.⁹ da dependência de ξ^{-1} com a temperatura para amostras de ordenamento AF e vidro de spin. A baixas temperaturas ξ^{-1} satura mas há um cross-over acima de $\approx 300\text{K}$ onde a dependência em temperatura de ξ^{-1} é semelhante do sistema puro.

Figura 4 – Dependência com temperatura do inverso do comprimento de correlação ξ para diversas amostras de $\text{La}_{2-x}\text{SrCuO}_4$ ($x=0 \Rightarrow \text{AF}$, $0.2 \leq x \leq 0.4 \Rightarrow \text{vidro de spin}$) [ref.9].

1.2.2. Regime Fortemente Dopado : Supercondutor

Se a dopagem ultrapassa um valor crítico o ordenamento magnético é destruído e não há mais sinais de picos de Bragg magnéticos. No entanto, surpreendentemente, as medidas evidenciaram que as flutuações magnéticas persistiam nos sistemas supercondutores, tanto acima quanto abaixo de T_C !

No sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ as excitações são centradas no vetor de onda $\text{AF}^{10,11}$, $Q_{\text{AF}}=(\pi/a,\pi/b)$ (onde $a\approx b$ e em unidades de rede reduzidas: $2\pi/a$ $Q_{\text{AF}}=(1/2,1/2)$). Por outro lado, no sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ elas são incomensuráveis, sendo centradas em pontos simetricamente deslocados de $Q_{\text{AF}}^{12,13}$ (veja a figura 5). Curiosamente a incomensurabilidade aparece somente nas amostras supercondutoras¹⁴.

Figura 5 – Medidas de DIN no $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$ através dos pontos incomensuráveis (indicados na figura menor) para diversas energias.

Consideraremos mais especificamente o sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. As excitações magnéticas persistem nas amostras supercondutoras ($x>0.4$) mesmo abaixo de T_C . Por exemplo as figuras 6.a-d mostram os resultados de DIN do grupo de Grenoble-Saclay numa amostra de $x=0.51$ ($T_C=51\text{K}$). São medidas ao longo e através do eixo magnético, e também medidas a Q_{AF} em função da energia. Estudos semelhantes foram estendidos a concentrações de oxigênio mais elevadas (inclusive a O_7)^{15,16,17,18,19,20,21}.

Figura 6 – Medidas de DIN no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.51}$. Variação de q transversal ao eixo magnético: a) a $T=1.7$ K para diversas energias e b) para $E=4(6)$ meV a temperaturas diferentes. c) varredura de q ao longo do eixo magnético ($E=10$ meV, $T=5$ K). d) varredura em função da energia a $q=Q_{AF}$.

Podemos destacar alguns pontos comuns dos resultados de DIN nos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ supercondutores:

- 1) Excitações magnéticas persistem centradas comensuradamente a Q_{AF} . Elas são de caráter puramente relaxacional (não há modos propagativos).
- 2) Os bi-planos permanecem acoplados.

3) Os espalhamentos em q são aproximadamente gaussianos, de largura a meia altura (Δq) independentes (ou muito fracamente dependente) da energia e de T .

4) A meia largura a meia altura, Δq , aumenta com a concentração de oxigênio. Assumindo um modelo apropriado para $\chi''(q, \omega)$ pode-se calcular o comprimento de correlação ξ (veja figuras 7).

Figura 7 – Largura a meia altura, Δq , do pico a $q=Q_{AF}$ (fig 6.a,b) em função: a) da energia e b) da temperatura no composto $YBa_2Cu_3O_{6.5}$. c) Δq em função da concentração de oxigênio nos $YBa_2Cu_3O_{6+x}$.

O mais interessante no entanto é transformar a medida da seção de choque em função da energia a $q = Q_{AF}$ na parte imaginária da susceptibilidade generalizada, $\chi''(Q_{AF}, E)$. Um detalhado estudo deste tipo foi realizado pelo grupo de Rossat-Mignot, cujos resultados reproduzimos nas figuras 8.a-e. O mais notável aspecto a ser destacado destas figuras é a abertura de um pseudo gap de spin a $T^* > T_c$ para amostras de $0.5 < x < 1$. O pseudo gap caracteriza-se pela diminuição brusca das excitações de baixas energias. Nesta faixa de concentração a RNM mostra que a relaxação do Cu(2) passa por um pico alargado acima de T_c , que como discutiremos adiante corrobora a abertura do pseudo gap.

A figura 9.a mostra $\chi''(Q_{AF}, E)$ a muito baixa temperatura ($2-5K \ll T_c$) para diversas concentrações x desde a fase AF até a SC. As mudanças no espectro mostram uma contínua supressão das excitações de baixas energias com o aumento da dopagem. No regime mais dopado (O_7) as correlações magnéticas são fortemente atenuadas. Se definirmos E_g como a energia característica abaixo da qual o gap de baixas energias se abre, observamos uma relação linear entre E_g e a concentração x (figura 9.b).

Na tabela 2 recapitulamos os parâmetros obtidos através da DIN nos cristais estudados pelo grupo de Rossat-Mignot. T^* é a temperatura abaixo da qual o pseudo gap se abre. Ela é obtida pelo máximo de $\chi''(Q_{AF}, E)$ em função de T , com $E < E_g$ (veja a figura 8.c). A energia característica das flutuações de spin, Γ , é obtida de $\chi''(Q_{AF}, E)$ temperatura ambiente, onde usualmente assume-se que $\chi''(Q_{AF}, \omega) = \chi'(Q_{AF}) \omega \Gamma / (\omega^2 + \Gamma^2)$. Γ assim obtido não parece depender da concentração. Δq é a meia largura obtida da varredura em q transversal ao eixo magnético, mas para determinarmos o comprimento de correlação, ξ/a , necessitamos de um modelo da dependência em q de $\chi''(q, E)$. A forma mais adequada parece ser mais uma gaussiana ou uma lorentziana ao quadrado no lugar da usual lorentziana. Na tabela 3 recapitulamos as possíveis depências em q de $\chi''(q, E)$ com as correspondentes fórmulas para extrair ξ/a .

Figura 8 – $\chi''(Q_{AF}, E)$ para diversas temperaturas em monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$: a) $x=0.5$; b) $x=0.51$; c) $x=0.69$; d) $x=0.92$; e) $x=1.0$. Note a diminuição nas excitações de baixas energias acima de T_C para $x=0.69$ e $x=0.92$.

Figura 9 – a) $\chi''(Q_{AF}, E)$ no estado supercondutor ($T \ll T_c$) de monocristais de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$.
b) E_g (definido no texto) em função da concentração de oxigênio (x).

Tabela 2 – Parâmetros determinados por DIN em cristais de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$.
(Rossat-Mignot e col.)

$x \rightarrow$	0.51	0.69	0.92	1.0
$T_c(K)$	47	60	91	89
$\Delta q(u.r.r.)$	0.10	$\cong 0.11$	0.2	0.3
$\xi/a(\text{Lorentz})$	2.25	2.05	1.12	< 0.8
$E_g(\text{meV})$	4	16	28	26
$T^*(K)$	70	150	130	100
$\Gamma(\text{meV})$	28	28	30	30

Tabela 3 – $\chi''(q,E)$ com a correspondente fórmula para extrair ξ/a .

	$\chi''(q,E)$	$(\xi/a)^2$
Lorentziana :	$\chi''(q,\omega) \propto 1/(1+q^2\xi^2)$	$1/(2\pi^2\Delta q^2)$
Lorentziana ² :	$\chi''(q,\omega) \propto 1/[1+q^2\xi^2]^2$	$(\sqrt{2}-1)/(2\pi^2\Delta q^2)$
Gaussiana :	$\chi''(q,\omega) \propto [\exp(-q^2\xi^2/2)]$	$2\ln 2/(2\pi^2\Delta q^2)$

Recentemente, Regnault²², do grupo de Rossat-Mignot, sugeriu que os resultados da amostra de $x = 1$ deveriam ser revistos pois as correlações são muito fracas. No entanto, o conjunto dos resultados permite concluir que no regime intermediário de dopagem, $0.6 \leq x \leq 0.92$, um pseudo gap de spin se abre a uma temperatura $T^* > T_c$.

Antes de encerrar este item chamo a atenção do leitor para os recentes estudos de espalhamento de nêutrons em mostras dopadas com impurezas de Zn no lugar do Cu(2): (LaSr)(CuZn)O²³ e YBa(CuZn)O^{24,25}. A dopagem com Zn diminui T_c e segundo os resultados de DIN a dinâmica de spins também é afetada. Em especial o pseudo gap observado nos YBaCuO de x intermediário é suprimido quando a dopagem em Zn destrói a supercondutividade [ref.23]. Mesmo se $T_c > 0$ a dinâmica é bastante alterada com um significativo aumento das correlações na região de baixas energias, contrastando com a amostra sem Zn onde não eram observadas estas correlações [ref.24]. Certamente a continuidade deste tipo de estudo trará informações importantes para elucidar esta questão do gap de spin e o papel do magnetismo nos HTCS.

1.3. Comparando as Técnicas de Nêutrons e RMN

A taxa de relaxação spin-rede pode ser expressa como uma média ponderada da parte imaginária da susceptibilidade, $\chi''(q,\omega)$, sobre a zona de Brillouin (ver capítulo sobre a RMN). Esta formulação é conhecida como a fórmula de Moriya

$$(T_1 T)^{-1} \propto \sum_q |A(q)|^2 \frac{\chi''(q,\omega)}{\omega} .$$

1.3.1.

Entretanto, é importante salientar que as frequências de RMN ω_0 são tipicamente da ordem de 10–100MHz, ou seja $\cong \mu\text{eV}$, enquanto que as energias típicas de nêutrons são de dezenas de meV. Considerando que ω_0 é muito inferior às energias medidas por nêutrons, como ilustra esquematicamente a figura 10, então $\chi''(q,\omega_0)/\omega_0 \cong \lim_{\omega \rightarrow 0} \chi''(q,\omega)/\omega$. Portanto, a RMN é sensível à derivada na origem de $\chi''(q,\omega)$ medido diretamente por nêutrons.

Figura 10 – Representação esquemática da dependência em ω de $S(Q_{AF}, \omega)$ e $\chi''(Q_{AF}, \omega)$.

O fator de forma na fórmula de Moriya depende essencialmente da simetria do núcleo focalizado. De fato, os diferentes fatores de forma dos núcleos de Cu(2), O(2,3) e Y são os grandes responsáveis pela diferenças nas taxas de relaxação destes núcleos. Por exemplo o Cu(2) tem um fator de forma tal que privilegia a região próxima a Q_{AF} , enquanto que o nos casos do O(2,3) e do Y o fator de forma é nulo a Q_{AF} . Desta forma, se $\chi''(q, \omega)$ for fortemente aumentado a Q_{AF} resulta que a taxa de relaxação do Cu(2) será

$$^{63}(T_1T)^{-1} \propto \lim_{\omega_0 \rightarrow 0} \frac{\chi''(Q_{AF}, \omega_0)}{\omega_0} \quad 1.3.2.$$

A equação acima nos põe diante de uma primeira possibilidade de comparar os resultados de nêutrons e RMN. A derivada a mais baixa energia de $\chi''(q, \omega)$ medido por nêutrons pode ser comparada a $^{63}(T_1T)^{-1}$. Embora as escalas de energias sejam muito diferentes, se o comportamento de $\chi''(q, \omega)$ for único a baixas energias esperamos que

$$^{63}(T_1T)^{-1} \cong \left. \frac{\chi''(Q, E)}{E} \right|_{E_{\text{nêutrons}} \rightarrow 0} \quad 1.3.3.$$

De forma geral a dependência em energia de $\chi''(q, \omega)$ é dada por

$$\chi''(Q_{AF}, E) = \chi'(Q_{AF}) \frac{\omega \Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2}, \quad 1.3.4.$$

onde Γ é a energia característica das flutuações do spin eletrônico. Ela é dada pela posição do máximo de $\chi''(Q_{AF}, \omega)$ (figura 10). No limite de baixas energias $\chi''(Q_{AF}, \omega) / \omega \approx \chi'(Q_{AF}) / \Gamma$. No capítulo da RMN é mostrado que é possível obter $\chi'(Q_{AF})$ de forma independente a partir da relaxação transversal, $(T_{2g})^{-1}$, do Cu(2). Através da RMN do Cu(2) podemos obter uma informação sobre o valor de Γ e sua dependência em temperatura uma vez que

$$\left. \begin{aligned} ^{63}(T_1T)^{-1} &\propto \lim_{\omega_0 \rightarrow 0} \frac{\chi''(Q_{AF}, \omega_0)}{\omega_0} \cong \frac{\chi'(Q_{AF})}{\Gamma} \\ ^{63}(T_{2g})^{-1} &\propto \chi'(Q_{AF}) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Gamma \propto \frac{^{63}(T_1T)}{^{63}(T_{2g})} \quad 1.3.5.$$

Uma segunda possibilidade de comparação RMN e nêutrons surge com respeito à energia Γ obtida por ambas as técnicas. O modelo RPA da eq.1.3.4 só é válido enquanto não

houver um regime de pseudo-gap, portanto, a dependência em T de Γ obtido pela RMN poderá indicar a abertura de um pseudo-gap. Quando Γ crescer a T^* , desviando do regime constante em T , significa que um pseudo-gap está se abrindo a esta temperatura. A RMN pode assim fornecer, por si só, mais uma evidência da abertura do gap de spin, corroborando os resultados de nêutrons que mostram inequivocamente a existência deste gap (seção anterior).

2. RMN

No capítulo da RMN o leitor encontrará toda a teoria básica necessária a compreensão dos resultados de ressonância. A revisão que apresentarei aqui não é exaustiva nem demasiadamente detalhada. O objetivo é introduzir os resultados capitais que junto aos resultados de nêutrons formará a base dos modelos correntes que serão apresentados a seguir.

2.1. Resultados Importantes nos HTCS

A técnica da RMN funciona como uma sonda local microscópica na medida em que núcleos e sítios diferentes podem ser focalizados. Ela é sensível tanto a flutuações dos campos locais, através da relaxação spin-rede, como ao valor médio do campo local (estático), através do deslocamento hiperfino magnético (DHM).

Figura 11 – Dependência em T de $(T_1 T)^{-1}$ do: a) O(2,3) e b) Cu(2) no YBa₂Cu₄O_{7-y} ($H_0 // c$).

A RMN tem sido amplamente utilizada no estudo do estado normal ($T > T_c$) dos materiais HTCS^{26,27,28}. Logo de início ficou claro que os Cu(2) possuíam um caráter quase-localizado mesmo nas composições metálicas^{29,30}. Mas sem dúvida um dos mais importantes resultados da RMN nos YBaCuO foi evidenciar que a relaxação spin-rede do cobre planar (chamado Cu(2)) é fortemente aumentada com relação à relaxação do oxigênio planar (chamado O(2,3))^{31,32,33} (veja figuras 11.a-b).

A importância do papel dos fatores de forma³⁴ associados aos diversos sítios nucleares foi logo reconhecida como a responsável por esta anomalia. A principal conclusão tirada a partir destes resultados foi a importância das correlações AF³⁵ que aumentam a relaxação do Cu(2) mas que devido à simetria, refletida nos fatores de forma, são fortemente suprimidas no sítio de O(2,3).

Alternativamente foi suscitada a possibilidade de coexistirem duas bandas ao nível de Fermi, uma essencialmente do cobre e outra do oxigênio. Esta hipótese foi descartada a partir das medidas do deslocamento hiperfino magnético (o Knight Shift nos metais) que revelaram-se coerentes com um único líquido de spin responsável pela susceptibilidade local. A grande evidência em favor deste quadro é que, após retirada uma contribuição constante orbital, a dependência em temperatura do deslocamento hiperfino é a mesma para os sítios do Cu(2)³⁶, do O(2,3)^{30,37,38} e do Y³⁹.

Uma eventual contribuição da banda O(2p) à susceptibilidade poderia ser detectada fazendo a análise que segue. O DHM do O(2,3) pode ser decomposto em uma parte isotrópica mais uma parte axial

$$^{17}K^{spin}(\theta) = ^{17}K_{iso}^{spin} + (3\cos^2\theta - 1)^{17}K_{ax}^{spin}, \quad 2.1.1.$$

onde θ é o ângulo entre o campo aplicado e o eixo da ligação Cu-O-Cu (no plano) e

$$\begin{aligned} ^{17}K_{iso}^{spin} &= \frac{2f_s A_{2s}}{2\mu_B} \chi_{Cu}^s \\ ^{17}K_{ax}^{spin} &= \frac{2f_p A_{2p}}{2\mu_B} \chi_{Cu}^s + \frac{A_{2p}}{2\mu_B} \chi_{O(2p)}^s \end{aligned} \quad 2.1.2.$$

As constantes hiperfinas $A_{2p(2s)}$ estão associadas ao spin desemparelhado nos orbitais 2p e 2s do oxigênio. A hibridização com os orbitais do Cu(2) dá origem às frações $f(s)$ e $f(p)$ de polarização dos orbitais O(2s) e O(2p).

Se $\chi_{O(2p)} = 0$ então tanto a parte axial como a isotrópica do DHM são proporcionais a χ_{Cu} , o que de fato é verificado como ilustra a figura 12. A conclusão lógica é de que um só fluido de spin, o dos cobres, é responsável pela dependência em T do DHM de todos os sítios. Na verdade os orbitais 3d do Cu(2) e O(2p) não são independentes. Estando fortemente hibridizados eles formam uma única banda efetiva, possivelmente através da formação dos singletos de Zhang-Rice.

Os resultados da RMN chamam a atenção sob diversos aspectos.

- a) A Lei de Korringa $(T_1 T K^2)^{-1} = \text{cte}$, válida para metais simples (descritos teoricamente como um líquido de Fermi) não é verificada no estado normal $T > T_c$ dos HTCS. No entanto há uma tendência ao comportamento de Korringa nas amostras mais fortemente dopadas (sobredopadas).
- b) De forma geral uma lei de Korringa modificada $(T_1 T K)^{-1} = \text{cte}$ está em melhor acordo com os resultados experimentais sobre os sítios do Y^{40} e do $O(2,3)^{41}$. Nas amostras O_7 a imprecisão experimental torna difícil distinguir esta lei de um verdadeiro comportamento de Korringa. Os resultados mais recentes revelam no entanto importantes desvios desta lei no sítio do Y^{42} .
- c) Não há picos de coerência (chamado também de Hebel-Slichter) a T_c .
- d) $(T_1 T)^{-1}$ apresenta diferentes dependências em temperatura e ordem de grandeza para os sítios de Cu, O e Y.

Figura 12 – Várias componentes do DHM do Cu(2) e do O(2,3) em função de T (eixos verticais diferentes). Note que uma mesma dependência em temperatura da susceptibilidade estática é obtida dando suporte a existência de um único fluido de spin.

A análise cuidadosa dos resultados da relaxação do Cu(2) em função da dopagem em oxigênio nos YBaCuO trouxe à luz mais um fato importante^{43,44}. Se a amostra é completamente oxigenada (O_7), $^{63}(T_1 T)^{-1}$ apresenta uma queda acentuada a T_c , por outro lado, se ela não é estequiométrica, $^{63}(T_1 T)^{-1}$ apresenta um máximo alargado a T^* acima de T_c . Este comportamento reflete uma diminuição das flutuações magnéticas e é chamado de pseudo gap de spin ou

simplesmente gap de spin. Naturalmente este gap de spin está associado ao gap observado a $q=Q_{AF}$ nas medidas de DIN, como pudemos mostrar ao realizar medidas de RMN nos mesmos cristais investigados por nêutrons⁴⁵. O fenômeno de gap de spin foi observado em outros sistemas HTC tais como o $YBa_2Cu_4O_8$ ⁴⁶ (note que neste sistema não há a desordem das cadeias de CuO como no $YBa_2Cu_3O_{6+x}$) o $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_2O_8$ ⁴⁷ e o $Tl_2Ba_2CuO_y$ ⁴⁸. Excepcionalmente ele não ocorre no $YBa_2Cu_3O_7$. Contudo, veremos na análise dos resultados que só é possível evidenciar a abertura de um gap de spin através, exclusivamente, da RMN, comparando $^{63}(T_1T)^{-1}$ com $^{63}(T_{2g})^{-1}$.

Nos sistemas $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ a existência do pseudo-gap não é clara⁴⁹ mas no composto com Tl é bastante evidente que $^{63}(T_1T)^{-1}$ decresce antes de T_c . Recentes estudos do sistema $YBa_2Cu_4O_8$ dopado com Zn⁵⁰ indicaram a supressão do pseudo-gap, com $^{63}(T_1T)^{-1}$ crescendo continuamente até T_c sem, contudo, afetar a susceptibilidade estática (o DHM). No momento não é bem entendida a origem do pseudo gap e este será um ponto central da discussão dos resultados desta tese.

A relaxação do O(2,3) e do Y apresenta uma evolução mais gradual em função da dopagem. Nos sistemas sub-dopados $^{89,17}(T_1T)^{-1}$ decresce continuamente com a temperatura, um comportamento que tem sido associado à abertura de um gap de spin a $q = 0$. Segundo as medidas do DHM a susceptibilidade estática tem essencialmente este mesmo comportamento. Nos sistemas mais dopados a dependência em T é fraca, ligeiramente crescente, inflexionando um pouco antes de T_c .

Figura 13 - a) $^{63}(T_1)^{-1}$ e b) $^{63}(T_1T)$ em função de T para diversas amostras de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$.

Podemos destacar mais os seguintes pontos a serem explicados por qualquer teoria proposta.

- 1) A dependência em temperatura de $^{63}(T_1T)^{-1}$ muda drasticamente em função da dopagem no $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{6+x}$. Nos compostos O_{7-x} há um regime de pseudo gap de spin.
- 2) A dependência em temperatura de $^{89,17}(T_1T)^{-1}$ é muito semelhante à da susceptibilidade estática χ_0 , mudando continuamente em função da dopagem no $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{6+x}$. Conforme a dopagem decresce χ_0 deixa de ser aproximadamente constante em T para ser decrescente com a temperatura de inflexão aumentando com a dopagem.

Antes de passar a discutir o hamiltoniano padrão utilizado para interpretar os resultados da RMN nos HTCS chamo a atenção do leitor para a figura 13. Nesta figura, extraída do trabalho de Imai, Slichter e col.⁵¹, está graficado $^{63}(T_1)^{-1}$ em função de T para diversas amostras de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, cobrindo as fases SC e isolante AF. É notável que todas as curvas convergem no limite de altas temperaturas para o mesmo comportamento de um isolante paramagnético onde $(T_1)^{-1} \propto J^{-1}$.

2.2. O Hamiltoniano Padrão de Mila e Rice.

O conjunto dos resultados da relaxação e do DHM levou ao estabelecimento de um hamiltoniano padrão para a descrição da RMN dos diversos sítios nucleares nos HTCS.

No estabelecimento do hamiltoniano efetivo o principal fato mais relevante que levou a considerar-se momentos quase-localizados nos sítios de Cu(2) foi a anisotropia da relaxação do Cu(2), que era muito alta e incompatível com a anisotropia dipolar de um modelo de bandas⁵². Por outro lado, o comportamento anômalo do DHM (grande e positivo) do Cu(2) exigia que fosse considerada uma interação hiperfina transferida dos vizinhos próximos (VP)⁵³.

Para interpretar o comportamento anômalo do DHM e da taxa de relaxação spin rede Mila e Rice⁵⁴ consideraram os spins como "quase-localizados" nos Cu(2). Lembre que esta idéia de spins quase localizados está intimamente ligada ao cenário do singlete de Zhang-Rice movendo-se num plano de spins localizados nos cobres, os quais são deslocalizados quando o singlete passa naquele sítio (veja o capítulo 3 seção 3). Mila e Rice ressaltaram também a importância de uma interação hiperfina transferida entre os Cu(2) e seus vizinhos próximos (Cu(2), O(2,3) e Y). Esta interação dá origem a um DHM positivo e isotrópico no Cu(2) e O(2,3) mas negativo no Y.

O Hamiltoniano efetivo de Mila-Rice (MR) é dado por

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{Cu}(2)} &= \sum_i {}^{63}\gamma \hbar \mathbf{I}_i \cdot \left\{ \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{S}_i + \sum_{\delta=4VP} \tilde{\mathbf{B}} \cdot \mathbf{S}_{i+\delta} \right\} \\ \mathcal{H}_{\text{O}(2,3)} &= \sum_i {}^{17}\gamma \hbar \mathbf{I}_i \cdot \sum_{\delta'=2VP} \tilde{\mathbf{C}} \cdot \mathbf{S}_{i+\delta'} \\ \mathcal{H}_Y &= \sum_i {}^{89}\gamma \hbar \mathbf{I}_i \cdot \sum_{\delta''=8VP} \tilde{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{S}_{i+\delta''} \end{aligned} \quad 2.2.1.$$

Na equação acima consideramos:

- 1) Um único fluido de spin: o dos cobres planares ($S=1/2$).
- 2) Cada espécie nuclear interage com os spins eletrônicos dos cobres planares vizinhos próximos através dos tensores de interação hiperfino:

$\tilde{A}$ é o tensor de interação hiperfina sobre o mesmo sítio ("on site") de Cu(2). O elétron no orbital 3d do cobre dá origem a uma interação anisotrópica.

$\tilde{B}$ é o tensor de interação hiperfina transferida dos 4 cobres VP ao Cu(2), que é isotrópico.

$\tilde{C}$ é o tensor de interação hiperfina transferida dos 2 cobres VP sobre o sítio de O(2,3).

$\tilde{D}$ é o tensor de interação hiperfina transferida sobre o Y. Os 8 cobres VP interagem com o Y via os orbitais 2p dos oxigênios.

O modelo acima é exato no limite isolante mas é questionável ao assumir spins quase-localizados na fase metálica, que é um conceito ainda controverso. Porém, ele tem tido bastante sucesso em explicar as anisotropias sobre o sítio de Cu(2) na fase metálica. A independência das constantes hiperfinas com a dopagem, da fase isolante a SC de maiores T_c , suporta este cenário⁵⁵.

A aplicabilidade deste Hamiltoniano tem sido bastante questionada à luz dos resultados mais recentes. Esta questão será discutida a partir da análise dos nossos resultados.

2.3. Aplicação do Hamiltoniano MR

A partir do hamiltoniano de Mila-Rice fica evidente escrever os observáveis da RMN discutidos no capítulo da RMN.

O Deslocamento Hiperfino Magnético (veja cap 2, seção 1).

De forma geral o DHM é dado por $K_{\alpha\alpha}(T) = K_{\alpha\alpha}^{spin}(T) + K_{\alpha\alpha}^{orb}$, onde a parte orbital em geral não depende de T. De acordo com o hamiltoniano de MR o DHM é dado por:

$$Cu(2) \quad (H_0 \parallel c) \quad : \quad {}^{63}K_{\parallel}^s = \frac{A_c + 4B}{2\mu_B} \chi_s \quad 2.3.1.$$

$$Cu(2) \quad (H_0 \perp c) \quad : \quad {}^{63}K_{\perp}^s = \frac{A_{cb} + 4B}{2\mu_B} \chi_s$$

$$O(2,3) \quad (H_0 \parallel \alpha) \quad : \quad {}^{17}K_{\alpha\alpha}^s = \frac{2C_{\alpha\alpha}}{2\mu_B} \chi_s \quad 2.3.2.$$

$$Y \quad (H_0 \parallel \alpha) \quad : \quad {}^{89}K_{\alpha\alpha}^s = \frac{8D_{\alpha\alpha}}{2\mu_B} \chi_s$$

De fato, D e C podem ser anisotrópicos como indicamos acima, da mesma forma a própria susceptibilidade de spin.

Os fatores de forma da relaxação (veja cap 2, seção 3.2).

$$Cu(2) \quad (H_0 \parallel c) \quad : \quad |{}^{63}A_{\parallel}(q)|^2 = [A_c + 2B(\cos(q_a a) + \cos(q_b a))]^2$$

$$Cu(2) \quad (H_0 \perp c) \quad : \quad |{}^{63}A_{\perp}(q)|^2 = \frac{1}{2} \left\{ [A_{cb} + 2B(\cos(q_a a) + \cos(q_b a))]^2 + [A_c + 2B(\cos(q_a a) + \cos(q_b a))]^2 \right\} \quad 2.3.3.$$

$$O(2,3) \quad (H_0 \parallel \gamma) \quad : \quad \left| {}^{17}A_{\gamma\gamma}(q) \right|^2 = \left(C_{\alpha\alpha}^2 + C_{\beta\beta}^2 \right) \left[1 + \left(\cos(q_a a) + \cos(q_b a) \right) / 2 \right]$$
$$Y \quad (H_0 \parallel \gamma) \quad : \quad \left| {}^{89}A_{\gamma\gamma}(q) \right|^2 = 4 \left(D_{\alpha\alpha}^2 + D_{\beta\beta}^2 \right) \left(1 + \cos(q_a a) \right) \left(1 + \cos(q_b b) \right) \left(1 + \cos(q_c c) \right)$$

As constantes hiperfinas acima são expressas em unidades de campo magnético (kOe). Elas podem ser determinadas da análise da dependência dos diagramas K versus χ . Esta tarefa é bastante delicada pois implica em estimar as diversas contribuições à susceptibilidade. Na tabela 3 estão listados os valores das constantes hiperfinas. Note que elas são fracamente dependentes da dopagem e que a incerteza na sua determinação é superior a 10%.

Tabela 3 – Constantes de acoplamento hiperfino no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{6+x}$ em kOe. Na literatura é comum encontrá-las em unidades de kOe/μ_B : "X" $[\text{kOe}/\mu_B] \rightarrow 2 \times \text{"X"} [\text{kOe}]$.

D=-4.2 (Takigawa)					
"60K" (Yoshinari et al.)			"90K" (Yoshinari et al.)		
C _{zz} =157			C _{zz} =148		
C _{yy} =90			C _{yy} =87		
C _{xx} =96			C _{xx} =102		
A _c = -334			A _c = -360		
A _{ab} = 75	(MPT)		A _{ab} = 36	(Berthier et al.)	
B = 83.2			B = 80,		
			A _c = -440		
			A _{ab} = 24	(Shimizu et al.)	
			B = 93		

3. CENÁRIOS TEÓRICOS PROPOSTOS.

Não tenho a pretensão de explicar os modelos teóricos em detalhe nem de ser exaustivo quanto a literatura disponível. Ofereço ao leitor apenas um sumário dos modelos mais relevantes à interpretação dos resultados da RMN e nêutrons.

3.1. Líquido de Fermi Marginal.

Partindo de uma perspectiva mais conservadora as propriedades dos HTCS não envolveria uma física fundamentalmente nova. O cenário chamado de Líquido de Fermi Marginal (LFM) foi proposto por Varma e col.⁵⁶ inspirado nos resultados do espalhamento linear em frequência (infra-vermelho, Raman, fotoemissão). No LFM as propriedades das quase-partículas determinam o comportamento observado nestes materiais. Segundo Varma a função de resposta a baixa energia seria dada por

$$\chi''(q, \omega) \propto \frac{\omega}{T} N(0) \text{ para } \omega < T,$$

3.1.1.

onde $N(0)$ é a densidade de estados no nível de Fermi. A expressão acima contrasta com o caso de um líquido de Fermi normal onde

$$\chi''(q, \omega) \propto \frac{\omega}{v_F q} N(0). \quad 3.1.2.$$

A teoria do LFM leva a uma taxa de espalhamento $\tau \propto \omega + kT$ em bom acordo com a experiência (resistividade e infra-vermelho). Num líquido de Fermi normal $\tau \propto \omega^2 + kT^2$.

Com respeito à RMN e à DIN, Littlewood e col.⁵⁷ obtiveram os seguintes resultados segundo o cenário do LFM:

- i) os picos de nêutrons são produzidos por efeitos da Superfície de Fermi (SF) (comensuráveis a $q=Q_{AF}$ no YBCO e incomensuráveis no LSCO).
- ii) a dependência em ω e T destes picos são devidas ao tempo de vida das quase-partículas.
- iii) a razão entre as taxas de relaxação do cobre e do oxigênio é grande e compatível com o valor experimental no LSCO. A relaxação do oxigênio não é do tipo Korringa.
- iv) a susceptibilidade estática, $\text{Re}(\chi)$, não possui dependência em temperatura significativa.

Concluindo, a teoria do LFM tem um sucesso apenas parcial quando comparado aos resultados de nêutrons e RMN para as amostras sobre-dopadas. O seu mais grave problema é justamente a incapacidade em explicar os diferentes regimes em função da dopagem.

3.2. Líquido de Fermi quase AF.

Este modelo, mais conhecido como MMP⁵⁸, (Millis, Monien e Pines) é uma abordagem fenomenológica onde o sistema de spins nos HTCS seria considerado como um líquido de Fermi correlacionado antiferromagneticamente (AF). As excitações de baixas energias dominantes seriam os paramagnons AF a $q=Q_{AF}$. É suposto que o sistema é quase, porém não muito, AF. Por ser o modelo mais discutido na interpretação das experiências de RMN reproduzo aqui sua fundamentação.

Como ponto de partida é assumido que a dinâmica de spins é descrita por um único fluido de spin. Nos planos de CuO_2 existiria apenas um grau de liberdade de spin ($S=1/2$) por célula unitária, que é centrado nos sítios de cobre planar ($\text{Cu}(2)$) correlacionados antiferromagneticamente entre si (hamiltoniano de MR).

A dinâmica de spins seria dada por

$$\chi''(q, \omega) = \chi''_{QP}(q, \omega) + \chi''_{AF}(q, \omega), \quad 3.2.1.$$

onde $\chi''_{QP}(q, \omega)$ e $\chi''_{AF}(q, \omega)$ são as contribuições das quase-partículas e das correlações AF, respectivamente.

Para escrever explicitamente $\chi(q, \omega)$, MMP inspiraram-se na expressão de campo médio para χ de um sistema com interações (J_q) em função da susceptibilidade $\bar{\chi}$ do sistema sem interações,

$$\chi(q, \omega) = \frac{\bar{\chi}(q, \omega)}{1 - J_q \bar{\chi}(q, \omega)}. \quad 3.2.2.$$

Para o sistema sem interações

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \bar{\chi}''(q, \omega) = \pi \frac{\omega}{\Gamma_q} \bar{\chi}'(q, \omega = 0) = \pi \frac{\omega}{\Gamma_q} \bar{\chi}_q, \quad 3.2.3.$$

onde Γ_q é uma energia característica das flutuações de spin no vetor de onda q . Inserindo a eq. acima na eq. 3.2.2., após algumas manipulações simples chega-se à contribuição próxima de $q = Q_{AF}$

$$\chi''_{AF}(\tilde{q}, \omega) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \chi''(\tilde{q}, \omega) = \pi \frac{\omega}{\Gamma_q} \bar{\chi}_q \frac{(\xi/\xi_0)^4}{(1 + \tilde{q}^2 \xi^2)^2 + (\pi^2 \omega^2 / \Gamma_q^2)(\xi/\xi_0)^4}. \quad 3.2.4.$$

Na expressão acima ξ é o comprimento de correlação AF e $\tilde{q} = (q - Q_{AF})$. Negligenciando as dependências em q de Γ_q e $\bar{\chi}_q$ reescrevemos a contribuição AF como

$$\chi_{AF}(\tilde{q}, \omega) = \frac{\chi_{Q_{AF}}}{1 + \tilde{q}^2 \xi^2 - i(\omega/\omega_{SF})}, \quad 3.2.5.$$

onde reconhecemos a susceptibilidade estática a $q = Q_{AF}$

$$\chi_{Q_{AF}} = \bar{\chi}(\xi^2/\xi_0^2), \quad 3.2.6.$$

e a energia característica das flutuações de spin a $q = Q_{AF}$

$$\omega_{SF} = \frac{\Gamma}{\pi} (\xi_0^2/\xi^2). \quad 3.2.7.$$

As eqs. 3.2.6 e 3.2.7 nos levam aos expoentes críticos do modelo. De $\omega_{SF} \approx \xi^{-z}$ obtemos o expoente crítico dinâmico $z = 2$, enquanto que de $\chi_{Q_{AF}} \approx \xi^{2-\eta}$ chegamos ao expoente crítico da susceptibilidade $2-\eta = 2 \Rightarrow \eta = 0$.

A contribuição AF é válida somente na região próxima ao extremo da ZB. Sendo assim é esperado que no limite de longos comprimentos de onda ($q \approx 0$) χ'' será comparável à contribuição do sistema sem interações. Como a $\chi''_{AF}(\tilde{q}, \omega)$ é muito pequeno neste limite MMP adiciona uma contribuição de quase-partículas independente de q $\chi''_{QP} = \bar{\chi} \omega \pi / \Gamma$, justificando a eq. 3.2.1.,

$$\chi''(q, \omega) = \pi \frac{\omega}{\Gamma} \bar{\chi} \left[1 + \beta \frac{(\xi/a)^4}{(1 + \tilde{q}^2 \xi^2)^2} \right]. \quad 3.2.8.$$

A dinâmica de spins seria governada pelo modelo acima. O fator $\beta = (a/\xi_0)^4$ mede a intensidade relativa da contribuição AF. Por sua vez ξ_0^{-1} pode ser interpretado como o vetor de onda no qual χ_{AF} começa a dominar sobre χ_{QP} .

A eq. 3.2.8. costuma ser colocada na forma

$$\frac{\chi''(q, \omega)}{\omega} = \pi \left\{ \frac{\bar{\chi}}{\Gamma} + \frac{\chi_{AF}(\tilde{q})}{\Gamma_{AF}(\tilde{q})} \right\}, \quad 3.2.9.$$

onde

$$\chi_{AF}(\tilde{q}) = \bar{\chi} \frac{\sqrt{\beta} (\xi/a)^2}{1 + \tilde{q}^2 \xi^2} \quad \text{e} \quad \Gamma_{AF}(\tilde{q}) = \Gamma \frac{(1 + \tilde{q}^2 \xi^2)}{\sqrt{\beta} (\xi/a)^2}. \quad 3.2.10.$$

Para completar o modelo resta saber qual a dependência em temperatura do comprimento de correlação ξ . Considerando que as correlações não são fortes suficientes para levar a uma transição magnética, MMP postularam uma dependência em T dada por

$$\left(\frac{\xi(T)}{a} \right)^2 = \left(\frac{\xi(T=0)}{a} \right)^2 \frac{T_x}{T + T_x} \quad (T > T_c). \quad 3.2.11.$$

T_x é identificada como uma escala de temperatura, se $T \gg T_x \Rightarrow \xi^2 \sim 1/T$.

Este modelo foi inicialmente empregado na interpretação dos resultados de RMN dos sistemas $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.58}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.64}$ ⁵⁹ e $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ⁶⁰. A base da interpretação consistia em aplicar χ'' dada pela eq. 3.2.8. no cálculo dos tempos de relaxação do ^{63}Cu , do ^{17}O e do ^{89}Y ,

$$^n(T_1 T)^{-1} = \frac{\gamma^2 k_B}{2 \mu_B} \sum_q |^n A_q|^2 \frac{\chi''(q, \omega_n)}{\omega_n}. \quad 3.2.12.$$

A partir do DHM calculava-se a susceptibilidade de spin $\bar{\chi} = \chi_0$. Fazendo os ajustes dos resultados experimentais pelas fórmulas 3.2.9-12. estimava-se então os parâmetros $\xi/a(T)$, β e T_x . MMP fizeram os cálculos assumindo $\xi/a \gg 1$, neste limite

$$^{17}(T_1 T)^{-1} \approx \frac{\chi_0(T)}{\Gamma(T)} \quad \text{e} \quad ^{63}(T_1 T)^{-1} \approx \frac{\chi_0(T)}{\Gamma(T)} \beta \left(\frac{\xi(T)}{a} \right)^2. \quad 3.2.13.$$

Calculava-se $\xi/a(T)$ a partir da razão

$$^{17/63}R = \frac{^{17}T_1}{^{63}T_1} \approx c \times \left(\frac{\xi(T)}{a} \right)^2. \quad 3.2.14.$$

Como veremos mais adiante

$$^{63}(T_{2g})^{-2} \approx \int \left(\frac{\chi_{Q_{AF}}}{1 + q^2 \xi^2} \right)^2 d^2 q \Rightarrow ^{63}(T_{2g})^{-2} \approx \frac{\chi_{Q_{AF}}^2}{\xi^2} \approx \xi^2. \quad 3.2.15.$$

Portanto a razão $(T_{2g})^2 / (T_1 T)$ deveria ser independente da temperatura neste cenário.

Resumindo, o modelo MMP propõe que as anomalias observadas por RMN resultam da concorrência da dependência em temperatura dos seguintes fatores: Γ , χ_0 e ξ .

Embora este modelo explicasse todos os resultados da RMN ele não era compatível com os resultados de nêutrons como destaca Berthier e col.⁶¹. A maior objeção é que segundo as medidas de nêutrons ξ não varia significativamente com a temperatura, além de ser mais curto do que a teoria MMP infere a partir da RMN. Outro ponto fraco é que o modelo não prevê a abertura de um gap de spin como é observado nos sistemas sub-dopados.

Tendo em vista as críticas, Millis e Monien⁶² procederam a uma revisão do modelo MMP. Nesta revisão, eles consideraram para χ'' tanto a forma original lorentziana (eq. 3.2.8.), como uma forma alternativa gaussiana

$$\chi''(q, \omega) = \pi \frac{\omega}{\Gamma} \bar{\chi} \left[1 + \beta \left(\xi/a \right)^4 e^{-q^2 \xi^2} \right]. \quad 3.2.16.$$

O problema central consistia em descobrir até que ponto os resultados da RMN implicariam numa variação de ξ com a temperatura. Para isto eles re-analisaram os resultados do

sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.64}$ admitindo duas possibilidades para cada um dos modelos de χ'' considerados:

- i) β variando com T (no original MMP $\beta=\text{cte}$) enquanto que ξ é independente de T .
- ii) a situação inversa, $\xi(T)$ para $\beta=\text{cte}$.

Como conclusão eles em primeiro lugar admitem que os resultados da RMN implicam na abertura de um pseudo-gap de spin. Por outro lado eles não conseguem reconciliar as previsões do modelo para as grandezas medidas por RMN com os resultados de espalhamento de nêutrons.

Finalmente, quero ressaltar que o modelo MMP guarda muita semelhança com o modelo proposto por Moriya, Takahashi e Ueda⁶³ (MTU). O cenário MTU também é um líquido de Fermi quase AF, mas as abordagens diferem quanto a $\xi(T)$, que é postulado por MMP enquanto que MTU a obtém de forma auto-consistente.

3.3. "Nesting" Dinâmico.

Neste tipo de abordagem a geometria da superfície de Fermi tem papel preponderante nas propriedades dos HTCS, que são considerados sistemas essencialmente bidimensionais (2D).

Com a existência de largos trechos de SF paralelos há a possibilidade do que chamamos "nesting": num espalhamento por uma excitação de $q = Q_{\text{nest}}$ a quase-partícula é levada ao outro lado da SF. O principal efeito do "nesting" da SF é o aparecimento de singularidades ou estruturas na dependência em q na função de resposta do sistema, $\chi''(q, \omega)$.

3.3.1. Abordagens baseadas no Líquido de Fermi (LF).

Foram Virosztek e Ruvalds⁶⁴ os primeiros a explorar esta possibilidade para os HTCS lançando o modelo de um líquido de Fermi "nested". Inspirados nesta idéia Bulut e col.⁶⁵ calcularam a aproximação RPA de $\chi(q, \omega)$ a partir do modelo de Hubbard com U (repulsão coulombiana) pequeno.

Um estudo mais completo foi realizado por Si e col.⁶⁶ num cenário que eles chamam de LF quase-localizado. Partindo do chamado modelo $d-p$, que é o hamiltoniano de Hubbard com 3 bandas (Cu_d e $\text{O}_{p(x,y)}$) no limite de correlação grande (U) sobre o sítio de Cu, Si e col. calcularam a SF dos sistemas LSCO e YBCO. As SF encontrada para o LSCO é da forma de "diamante", enquanto que a do YBCO é girada de 45° , como nos resultados de foto-emissão e nos cálculos de LDA. Para obter $\chi(q, \omega)$ eles consideraram ainda uma interação de troca (J_q) entre as quase-partículas. Neste contexto eles conseguiram explicar as dependências em q e com a dopagem dos picos vistos por nêutrons: comensurável a Q_{AF} no YBCO e incomensurável no LSCO. Segundo este cenário haveria uma escala de energia abaixo da qual o sistema se comportaria como um líquido de Fermi canônico, o que se aproxima dos resultados nos sistemas sobre-dopados. A mais séria limitação desta abordagem é a impossibilidade de explicar os resultados dos sistemas menos dopados onde há um regime de gap de spin acima de T_c .

3.3.2. Correlações Fortes.

Sérias objeções foram levantadas quando os resultados de fotoemissão mostraram que a superfície de Fermi (SF) do YBCO era rotacionada de 45° com relação àquela prevista pelo modelo t - J mais simples^{67,68}. No entanto, a consideração do termo de salto entre segundos vp , t' , é suficiente para restabelecer a SF correta. De fato, a inclusão de t' não só corrige os problemas da SF e explica a estrutura em q dos picos observado por nêutrons no YBCO e no LSCO, como leva à dependência em temperatura correta do deslocamento Knight em função da dopagem^{69,70}.

Diferentemente do caso de correlações fracas estes modelos t - J ^{64,65,71} (sem t') prevêem a existência de um gap de spin nas excitações magnéticas. No entanto, eles também não explicam os resultados experimentais do regime mais fracamente dopado.

Partindo do modelo t - t' - J o grupo de Fukuyama⁶⁹ obtêm melhor acordo qualitativo com os resultados de nêutrons. No mesmo cenário o grupo de Lavagna^{70,72} têm estudado os efeitos do pareamento supercondutor no estado RVB acima de T_c . Considerando uma simetria d para o pareamento SC este último grupo obteve como resultados que:

- i) há sempre uma fase de gap de spin ocorrendo abaixo de T_m , que decresce quando a dopagem aumenta, enquanto que a energia de corte E_g cresce com a dopagem.
- ii) o comportamento do deslocamento Knight (χ) abaixo da temperatura ambiente é quase independente de T no regime sobre dopado, enquanto que no regime sub-dopado ele é sempre decrescente.
- iii) o comprimento de correlação ξ decresce com a dopagem e não varia significativamente com a temperatura.
- iv) existe uma ressonância a mais altas frequências em $\chi''(q,\omega)$ para $T \ll T_c$.

É impressionante constatar que todos estes resultados estão de acordo semi-quantitativo com as experiências da RMN e da DIN. Resta confrontar quantitativamente as predições deste modelo com os resultados da relaxação spin-rede dos núcleos de ^{63}Cu , ^{17}O e ^{89}Y .

3.4. A Separação de Carga e Spin no Contexto do Modelo t - J .

Logo em seguida à descoberta da SC a alto T_c , P. W. Anderson⁷³ sugeriu que a descrição teórica destes sistemas deveria ser baseada em fortes correlações eletrônicas e na proximidade do estado isolante de Mott. Ele propôs que a abordagem mais simples considerando uma única banda seria suficiente modelizar os HTCS.

O estado resultante da proposta de Anderson é o RVB (do inglês "Resonating Valence Bond"), que é completamente diferente do estado líquido de Fermi dos metais normais⁷⁴. No estado RVB, tal como no líquido de Luttinger uni-dimensional, os canais de carga e spin estariam desacoplados. Existiriam dois tipos de quase-partículas, os holons e os spinons, que carregariam carga e spin, respectivamente. Entretanto, spinons e holons não são completamente

independentes, eles estão acoplados através da restrição de que a soma do número de ambos sobre cada sítio seja igual a 1 (esta restrição é chamada de campo de "gauge").

Vimos que os HTCS possuem três bandas próximas ao nível de Fermi e portanto modelo mais completo seria o hamiltoniano de Hubbard com 3 bandas. Zhang e Rice⁷⁵ num trabalho fundamental mostraram a possibilidade de reduzir o problema mais complicado do hamiltoniano de Hubbard com 3 bandas a uma única banda efetiva. Os buracos introduzidos nos oxigênios formariam com o spin do cobre um singlete que seria móvel sobre o plano onde os spins de cobre interagiriam entre si via interação de troca. O hamiltoniano efetivo resultante é chamado o modelo t - J ,

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j,s} t_{ij} \tilde{c}_{is}^+ \tilde{c}_{js} + \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad 3.4.1.$$

onde $\tilde{c}_{is} = \tilde{c}_{is}(1 - n_{i,-s})$ exclui a dupla ocupação, J é assumido somente para os sítios vp e t_{ij} tem valor t para vp, mas também considera-se t' para segundos vp e t'' para terceiros vp. O modelo t - J é solúvel para 1-D mas o caso 2-D é bem mais complicado⁷⁶.

Suzumura e col.⁷⁷ estudaram o modelo t - J na aproximação de campo médio utilizando um formalismo chamado de bosons escravos. Com este formalismo os operadores eletrônicos são expressos como $c_{is} = f_{is} b_i^+$, onde $f_{is}(b_i)$ são os operadores de aniquilação de férmions (bósons) que representam os spinons (holons). A partir destes estudos estabeleceu-se um diagrama de fase em função da dopagem do sistema (figura 14.a) num cenário onde os spinons e holons estão desacoplados.

Posteriormente Nagaosa e Lee⁷⁸ desenvolveram esta mesma abordagem em termos da teoria de Ginzburg-Landau, modificando ligeiramente o diagrama de fase de campo médio (figura 14.b). Neste caso existem dois parâmetros de ordem correspondentes ao pareamento de férmions e de bosons, os quais são agora acoplados via campo de gauge.

Analisemos primeiramente o diagrama de fase de campo médio (figura 14.a). Existem 4 fases separadas por duas linhas de temperaturas de transição, $T_D(0)$ e $T_{BE}(0)$, abaixo da qual existe, respectivamente, pareamento de spinons ($\psi \neq 0$) e condensação de holons ($\phi \neq 0$). A fase SC é aquela onde há simultaneamente o pareamento de spinons e a condensação de holons ($\psi \neq 0$ e $\phi \neq 0$). A fase onde os holons e os spinons estão livres ($\psi = 0$ e $\phi = 0$) é o estado RVB uniforme, também chamado de "metal estranho"⁷⁹. Quando há condensação de holons sem o pareamento de spinons ($\psi = 0$ e $\phi \neq 0$) o sistema é um líquido de Fermi. Finalmente, se o inverso ocorre, ou seja, pareamento de spinons sem condensação de holons ($\psi \neq 0$ e $\phi = 0$) ocorrerá a fase do gap de spin.

Em resumo o que este cenário prevê se aproxima do que é observado nos HTCS:

- 1) a existência de um T_C máximo em função da dopagem
- 2) a existência de regimes diferentes em função da dopagem. No regime sub-dopado, quando T decresce o sistema passa de um metal estranho a uma fase com um gap de spin, enquanto que no regime sobre-dopado ele passa a uma fase líquido de Fermi.

Figura 14 – Diagrama de fase no cenário de separação de carga e spin: a) na aproximação de campo médio e b) modificado pelo acoplamento do campo de gauge.

A inclusão dos efeitos dos campos de gauge leva a duas alterações fundamentais no diagrama de fase (figura 14.b): primeiro as temperaturas de transição ($T_D(0)$ e $T_{BE}(0)$) são abaixadas, e em segundo lugar elas deixam de ser transições para ser temperaturas de "cross-over". A única transição verdadeira é a supercondutora quando $T < T_D$ e $T < T_{BE}$. Como consequência a fase "metal estranho" é ampliada podendo haver a transição diretamente desta ao estado SC.

Recentemente Ubbens e Lee⁸⁰ mostraram que a formação de pares de spinons é fortemente suprimida pelas flutuações do campo de gauge. Como consequência, no regime subdopado, a fase gap de spin desaparece. No entanto, eles propõem que quando há o acoplamento entre planos de CuO_2 adjacentes a fase de gap de spin sobrevive às flutuações⁸¹. Consequentemente, para os sistemas com um plano de CuO_2 o diagrama de fase t - J se aplicaria sem a fase gap de spin. Para os sistemas de dois planos de CuO_2 a fase gap de spin ocorreria a baixas dopagens quando as correlações interplanares são fortes.

3.5. Teoria da Desordem Quântica

Uma nova abordagem foi proposta por Sokol e Pines⁸² baseada tão somente em argumentos de escala ("scaling"). A idéia central, lançada por Sachdev e Ye⁸³, é de que as propriedades magnéticas destes sistemas derivam de um sistema quântico AF de Heisenberg bi-dimensional ($S=1/2$), cuja realização seriam os compostos não AF não dopados. O problema deste tipo especial de magnetismo presente nos planos de CuO_2 foi estudado teoricamente por Chakravarty, Halperin e Nelson⁸⁴.

Sokol e Pines entendem que é possível estender o modelo até o nível dos compostos sobre-dopados como mostra a figura 15. O papel da dopagem seria o de introduzir portadores de carga nos planos criando desordem no sistema magnético, diminuindo ξ e atenuando as excitações magnéticas (ondas de spin). A dopagem faz o sistema passar de isolante à metálico, mas as ondas de spin permaneceriam propagativas no regime quântico crítico de expoente dinâmico $z = 1$. Se a desordem for muito grande as flutuações de spin tornam-se puramente relaxativas e no regime sobre-amortecido o expoente crítico dinâmico passa a ser $z = 2$. As propriedades a altas temperaturas dos HTCS (no estado normal $T > T_c$) refletem o acoplamento das quase-partículas com as flutuações de spin. A abertura de um gap de spin está associada à passagem para o regime quântico desordenado.

Figura 15 – Diagrama de fase magnético ($T > T_c$) segundo o modelo da desordem quântica.

O interessante é que a distinção entre os diversos regimes em questão pode ser feita através dos resultados da RMN. De forma bastante geral pode-se estabelecer as seguintes relações

$$(T_1 T)^{-1} \approx \xi^{-\eta} \bar{\omega}^{-1}, \quad (T_2)_g^{-1} \approx \xi^{1-\eta} \quad e \quad \frac{T_1 T}{T_2 g} \approx \xi \bar{\omega}, \quad 3.5.1.$$

onde ξ e $\bar{\omega}$ são, respectivamente, o comprimento de correlação e uma energia. O expoente η vem do expoente crítico da susceptibilidade $\chi_q = \chi_Q g(\xi \bar{q})$, $\chi_Q \propto \xi^{2-\eta}$ e $\bar{q} = |q - Q|$.

Segundo esta interpretação as amostras sub-dopadas a altas temperaturas estariam num regime quântico crítico onde o expoente dinâmico $z = 1$ e $\bar{\omega} \approx \xi^{-1} \approx T$, então $\xi \sim T^{-1}$. Uma

vez que tanto $(T_{2g})^{-1} \sim \xi^{1-\eta}$ como $(T_1 T)^{-1} \sim \xi^{1-\eta}$ resulta que a razão $(T_1 T) / (T_{2g}) = \text{cte}$. Abaixo de T^* o comprimento de correlação ξ satura tornando-se independente de T , caracterizando a entrada no regime quântico desordenado, cuja principal característica é a abertura de um pseudo gap de spin. Como consequência do gap de spin a razão $(T_1 T) / (T_{2g}) \neq \text{cte}$ abaixo de T^* .

Por outro lado, as amostras sobre-dopadas estariam no regime sobre-amortecido onde $z = 2$, então $\bar{\omega} \approx \xi^{-z} \approx T$ e $\xi \sim T^{-1/2}$. Note que $(T_1 T)^{-1} \approx \bar{\omega}^{-1} \approx \xi^z \propto T^{-1}$ tanto para $z = 1$ como para $z = 2$. Entretanto, os regimes quântico crítico e sobre-amortecido podem ser distinguidos através de $(T_{2g})^{-1}$. Para $z = 2$, $(T_{2g})^{-1} \sim \xi^{1-\eta} \propto T^{-1/2}$ enquanto que no caso de $z = 1$ $(T_{2g})^{-1} \sim \xi^{1-\eta} \propto T^{-1}$. Portanto, no regime sobre-amortecido a razão $(T_1 T) / (T_{2g})^2 = \text{cte}$ e $(T_1 T) / (T_{2g})$ deve variar com a temperatura.

Referências do Capítulo

- ¹S. W. Lovesey, "Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter", Clarendon (Oxford, 1984).
- ²S. Shamoto, M. Sato, J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb and G. Shirane, Phys. Rev. B **48**, 13817 (1993).
- ³S. Chakravarty, B. I. Halperin and D. R. Nelson, Phys. Rev. B **39**, 2344 (1989).
- ⁴J. Rossat-Mignot et al., in "Selected Topics in Superconductivity", Frontiers in Solid State Sciences V.1, eds L.C.Gupta and M.S.Multani, World Scientific (1993).
- ⁵S. M. Hayden, G. Aeppli et al., Phys. Rev. Lett. **66**, 821 (1991).
- ⁶J. Rossat-Mignot, P. Burlet, M. J. Jurgens, C. Vettier, L. P. Regnault et al., Journal de Physique **49**, C8 2119 (1988).
- ⁷M. J. Jurgens, P. Burlet, C. Vettier, L. P. Regnault, J. Y. Henry, J. Rossat-Mignot et al., Phys. B **156-157**, 846 (1989).
- ⁸G. Shirane, R. J. Birgeneau, Y. Endoh and M. A. Kastner. Phys. B **197**, 158 (1994).
- ⁹B. Keimer, N. Belk, R. J. Birgeneau, A. Cassanho, et al., Phys Rev. B **46**, 14034 (1992).
- ¹⁰J. Rossat-Mignot et al., Phys. B **163**, 4 (1990).
- ¹¹J. Rossat-Mignot et al., Phys. B **169**, 58 (1991).
- ¹²T. R. Thurston, R. J. Birgeneau et al., Phys. Rev. B **46**, 9128 (1992).
- ¹³S-W. Cheong, G. Aeppli et al., Phys. Rev. Lett. **67**, 1791 (1991).
- ¹⁴Y. Yoshizawa et al., J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 3686 (1989).
- ¹⁵P. Bourges, P. M. Gehring et al., Phys. Rev. B **43**, 8690 (1991).
- ¹⁶J. M. Tranquada, P. M. Gehring, G. Shirane, S. Shamoto and M. Sato, Phys. Rev. B **46**, 5561 (1992).
- ¹⁷J. Rossat-Mignot et al., Phys. Scripta **T45**, 74 (1992).
- ¹⁸B. J. Sternlieb, G. Shirane, J. M. Tranquada, M. Sato and S. Shamoto, Phys. Rev. B **47**, 5320 (1993).

- ¹⁹M. Sato, S. Shamoto, T. Kiyokura, K. Kakurai, G. Shirane, B. J. Sternlieb and J. M. Tranquada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 263 (1993).
- ²⁰J. Rossat-Mignot et al., *Phys. B* **192**, 109 (1993).
- ²¹H. A. Mook, M. Yathiraj, G. Aeppli, T. E. Mason and T. Armstrong, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3490 (1993).
- ²²L. P. Regnault et al., (preprint).
- ²³M. Matsuda, R. J. Birgeneau et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 443 (1993).
- ²⁴K. Kakurai, S. Shamoto, T. Kiyokura, M. Sato, J. M. Tranquada and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **48**, 3485 (1993).
- ²⁵H. Harashima, S. Shamoto, T. Kiyokura, M. Sato, K. Kakurai and G. Shirane, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 4009 (1993).
- ²⁶C. H. Pennington and C. P. Slichter, in "Physical properties of HTS", ed. by D. M. Ginsberg (World Scientific, Singapore, 1990), Vol. 2.
- ²⁷R. E. Walstedt and W. W. Warren Jr, *Science* **248**, 1082 (1990).
- ²⁸*Appl. Mag. Res.* **3**, 383-750 (1992) (Special Issue edited by M. Mehring).
- ²⁹M. Horvatic, P. Ségransan, C. Berthier, Y. Berthier, P. Butaud, J. Y. Henry, M. Couach and J. P. Chaminade, *Phys. Rev. B* **39**, 7332 (1989).
- ³⁰C. H. Pennington, D. J. Durand, C. P. Slichter, J. P. Rice, E. D. Bukowski and D. M. Ginsberg, *Phys. Rev. B* **39**, 274 (1989); **39**, 2902 (1989).
- ³¹P. C. Hammel, M. Takigawa, R. H. Heffer, Z. Fisk, and K. C. Ott, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1992 (1989).
- ³²P. Butaud, M. Horvatic, Y. Berthier, P. Ségransan, Y. Kitaoka, C. Berthier and H. Katayama-Yoshida, *Phys. C* **166**, 301 (1990).
- ³³M. Takigawa, A. P. Reyes, P. C. Hammel, J. D. Tompson, R. H. Heffer, Z. Fisk and K. C. Ott, *Phys. Rev. B* **43**, 247 (1991).
- ³⁴E. P. Marshall, in "Proceedings of the XVIth Congress Ampère, Bucharest, 1970, ed. by I. Ursu (publishing House of Academy of Romania, Romania, 1971).
- ³⁵P. C. Hammel et al., *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1992 (1989).
- ³⁶T. Shimizu, H. Yasuoka, T. Tsuda, K. Koga and Y. Ueda, *Bull. Mag. Res.* **12**, 39 (1990).
- ³⁷Y. Kitaoka, Y. Berthier, P. Butaud, M. Horvatic, P. Ségransan, C. Berthier, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe and T. Takahashi, *Phys. C* **162-4**, 265 (1990).
- ³⁸Y. Yoshinari, H. Yasuoka, Y. Ueda, K. Koga and K. Kosuge, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 3698 (1990).
- ³⁹H. Alloul, T. Ohno and P. Mendels, *Phys. Rev. Lett* **63**, 1700 (1989).
- ⁴⁰H. Alloul, P. Mendels, H. Casalta, J. F. Marucco and J. Arabski, *J. Less. Comm. Metals* **164-5**, 1022 (1990).
- ⁴¹M. Horvatic, C. Berthier, Y. Berthier, P. Butaud, W. G. Clark, J. A. Gillet, P. Ségransan, J. Y. Henry and M. Couach, *Phys. C* **185-9**, 1139 (1991).

- ⁴²H. Alloul, A. Mahajan, H. Casalta and O. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1171 (1993).
- ⁴³M. Horvatic, P. Ségransan, C. Berthier, Y. Berthier, P. Butaud, J. Y. Henry, M. Couach and J. P. Chaminade, *Phys. Rev. B* **39**, 7332 (1989).
- ⁴⁴M. Horvatic, P. Butaud, P. Ségransan, Y. Berthier, C. Berthier, J. Y. Henry and M. Couach, *Phys. C* **166**, 151 (1990).
- ⁴⁵M. Horvatic, T. Auler, C. Berthier, Y. Berthier, P. Butaud, W. G. Clark, J. A. Gillet, P. Ségransan, J. Y. Henry and M. Couach, *Phys. Rev. B* **47**, 3461 (1993).
- ⁴⁶M. Bankay, M. Mali, J. Ross and D. Brinkmann, *Phys. Rev. B* **50**, 6416 (1994).
- ⁴⁷R. E. Walstedt, R. F. Bell and D. B. Mitzi, *Phys. Rev. B* **44**, 7760 (1991).
- ⁴⁸S. Kambe, H. Yasuoka, A. Hayashi and Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **47**, 2825 (1993).
- ⁴⁹S. Oshugi, Y. Kitaoka, K. Ishida, G-q. Zheng and K. Asayama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 700 (1994).
- ⁵⁰G. Zheng, Y. Kitaoka, K. Asayama, K. Kodoma and Y. Yamada, (preprint).
- ⁵¹T. Imai, C. P. Slichter, A. P. Paulikas and B. Veal, *Phys. Rev. B* **47**, 9158 (1993).
- ⁵²R. E. Walstedt, W. W. Warren Jr, et al., *Phys. Rev. B* **38**, 9299 (1988).
- ⁵³H. Monien, D. Pines and C. P. Slichter, *Phys. Rev. B* **41**, 11120 (1990).
- ⁵⁴F. Mila e T. M. Rice, *Phys. C* **157**, 561 (1989); F. Mila e T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **40**, 11382 (1989).
- ⁵⁵H. Alloul, T. Ohno and P. Mendels, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1700 (1989).
- ⁵⁶C. M. Varma, P. B. Littlewood, S. Shmitt-Rink, E. Abrahams and A. E. Ruckenstein, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1996 (1989).
- ⁵⁷P. B. Littlewood, J. Zaanen, G. Aeppli and H. Monien, *Phys. Rev. B* **48**, 487 (1993).
- ⁵⁸A. J. Millis, H. Monien and D. Pines, *Phys. Rev. B* **42**, 167 (1990).
- ⁵⁹H. Monien, D. Pines and M. Takigawa, *Phys. Rev. B* **43**, 258 (1991).
- ⁶⁰H. Monien, P. Monthoux and D. Pines, *Phys. Rev. B* **43**, 275 (1991).
- ⁶¹C. Berthier et al., *Appl. Mag. Reson.* **3**, 449 (1992).
- ⁶²A. J. Millis and H. Monien, *Phys. Rev. B* **45**, 3059 (1993).
- ⁶³T. Moriya, Y. Takahashi and K. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** 2905 (1990).
- ⁶⁴A. Virosztek and J. Ruvalds, *Phys. Rev. B* **42**, 4064 (1992).
- ⁶⁵N. Bulut, D. Hone, D. J. Scalapino and N. E. Bickers, *Phys. Rev. B* **41**, 1797 (1990).
- ⁶⁶Q. Si, Y. Zha, K. Levin and J. P. Lu, *Phys. Rev. B* **47**, 9055 (1993).
- ⁶⁷T. Tanamoto, K. Kukobi and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60** 3072 (1991).
- ⁶⁸D. R. Grempel and M. Lavagna, *Solid State Comm.* **83**, 598 (1992).
- ⁶⁹T. Tanamoto, H. Kohno and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 1886 (1992).
- ⁷⁰M. Lavagna and G. Stemmman, *Phys. Rev. B* **49**, 4235 (1994).
- ⁷¹S. V. Maleyev, *J. Phys.* **2**, 181 (1992).

- ⁷²G. Stemmann, C. Pépin and M. Lavagna, *Phys. Rev. B* **50**, 4075 (1994).
- ⁷³P. W. Anderson, *Science* **235**, 1196 (1987).
- ⁷⁴Boa revisão em: N. Nagaosa, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1493 (1992).
- ⁷⁵F. C. Zhang and T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **37**, 3754 (1988).
- ⁷⁶Veja revisão em: T. M. Rice in "Physics and Chemistry of Oxide Superconductors", Eds. Y. Iye and H. Yasuoka (Springer Verlag, Berlin, 1992).
- ⁷⁷Y. Suzumura , Y. Hasegawa and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 2768 (1988).
- ⁷⁸N. Nagaosa and P. A. Lee, *Phys. Rev. B* **45**, 966 (1992).
- ⁷⁹N. Nagaosa and P. A. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2450 (1990).
- ⁸⁰M. U. Ubbens and P. A. Lee, *Phys. Rev. B* **49**, 6853 (1994).
- ⁸¹M. U. Ubbens and P. A. Lee, *Phys. Rev. B* **50**, 438 (1994).
- ⁸²A. Sokol and D. Pines, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2813 (1993).
- ⁸³S. Sachdev and J. Ye, *Phys. Rev. Lett* **69**, 2411 (1992).
- ⁸⁴S. Chakravarty, B. Halperin and D. R. Nelson, *Phys. Rev. B* **39**, 2344 (1989).

CAPÍTULO 5.

Amostras e Detalhes Experimentais

1. AMOSTRAS

Os experimentos desta tese foram realizados sobre monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ crescidos no "C.E.N.-Grenoble/D.R.F" (França) pelo Dr. J. Y. Henry¹. Vamos discutir agora as particularidades destas amostras. Em primeiro lugar, elas eram todas geminadas ao longo de (1,1,0), isto é, se imaginamos os domínios empilhados um sobre o outro, de um domínio ao outro há uma permuta entre os eixos a e b . Outro aspecto particular destes cristais é a sua porosidade, que permite uma oxigenação mais eficiente e facilita a obtenção de uma melhor homogeneidade do conteúdo de oxigênio na amostra.

Algumas amostras eram pequenos pedaços dos cristais maiores utilizados nas medidas de nêutrons pelo grupo do Dr. Rossat-Mignot (I.L.L.-Grenoble), e outras foram enriquecidos com o isótopo ^{17}O para permitir a medida de RMN sobre este núcleo (o isótopo mais abundante ^{16}O não tem spin nuclear). Um resumo das características gerais dos cristais estudados é apresentado na tabela 1.

Um ponto a ser destacado é a presença de impurezas de Sr substituindo o Ba em alguns cristais. A presença do Sr foi acidental devido a má qualidade do Ba utilizado no preparo das amostras, que continha uma pequena porcentagem de Sr quando deveria ser de altíssima pureza. O principal efeito observado é a redução de T_c com relação à composição equivalente sem Sr. As impurezas devem interferir no mecanismo de transferência de carga mas ainda não é bem claro como. Foi observado também um alargamento da transição supercondutora das amostras com Sr ($\Delta \approx 2\text{K}$) que não pode ser associado à inhomogeneidade da concentração de oxigênio na amostra. Se fosse este o caso uma distribuição do deslocamento hiperfino magnético e do gradiente de campo elétrico seriam visíveis alargando as linhas de ressonância em função da temperatura, o que não foi observado. De fato, a comparação dos nossos resultados com os da literatura sobre amostras semelhantes (sem Sr) mostra que eles são completamente compatíveis. Consideramos portanto que as amostras dopadas com Sr são bem representativas do conteúdo de oxigênio, apenas com uma ligeira diferença na dopagem que resulta numa pequena diminuição de T_c .

Na tabela 1 os valores de T_c foram dados para $H_0 = 0$, medidos pelo desacoplamento da frequência da sonda de RMN. As dimensões fornecidas são aproximadas pois as amostras não eram paralelepípedos perfeitos. Note que os cristais 4 e 5 diferem quanto a composição pela concentração de impurezas de Sr na amostra 5, o que abaixa seu T_c com relação ao do cristal 4. O

cristal 3 possui o T_c mais elevado da família dos YBCO, caracterizando a chamada a dopagem ótima. Quanto ao cristal 1 e 2 trata-se da mesma amostra que foi re-tratada em oxigênio, passando de $x = 0.92$ a $x = 0.5$, e enriquecida com ^{17}O .

Tabela 1 – Características gerais das amostras estudadas.

Nome	Composição	T_c (K)	^{17}O	Dimensões (mm ³)
Cristal 1	$\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$	48	Sim	$2.8 \times 1 \times 0.75$
Cristal 2	$\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$	90	Não	$2.8 \times 1 \times 0.75$
Cristal 3	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$	93	Não	$6 \times 2 \times 2$
Cristal 4	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	91	Não	$3 \times 1 \times 2$
Cristal 5	$\text{YBa}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Cu}_3\text{O}_7$	89	Sim	$2 \times 0.9 \times 0.25$

Os pormenores com reserpto à preparação e à caracterização das amostras podem ser encontrados na ref. 1. Uma explicação detalhada do processo de oxigenação das amostras é descrita por Horvatic e col.² Por exemplo, para a obtenção de uma estequiometria $x=0.5$ como a do cristal 1, coloca-se o cristal juntamente com dois outros de $x=1$ e 0 e faz-se um tratamento térmico adequado. Medindo a mudança de peso dos cristais obtém-se a concentração de oxigênio.

A RMN também permite uma caracterização da qualidade das amostras através da espectroscopia dos diferentes sítios. O grau de ordenamento das cadeias de CuO pode ser estudado³ medindo-se a intensidade relativa da raia dos Cu(1-2O) com relação a raia do Cu(2). A presença de impurezas faz aumentar a distribuição de gradientes de campo elétrico alargando o espectro de RQN e as raia sâtelites do espectro de RMN. Veremos adiante que as raia (centrais) que observamos sâo sempre finas indicando a boa qualidade dos cristais. Outro estudo interessante é o da troca isotópica do oxigênio, que conforme o tratamento térmico empregado pode ocorrer igualmente sobre todos os sítios ou preferencialmente sobre os planos⁴.

2. O APARATO EXPERIMENTAL

2.1. Espectrômetros

Foram dois os espectrômetros utilizados: um BRUKER CXP-100 modificado, e um outro de elementos separados que foi baseado no receptor TECMAG. O princípio de funcionamento de ambos é bem diferente. O BRUKER é um espectrômetro homodino, cuja faixa

de operação vai de 1-120MHz, enquanto que o TECMAG é um super-heterodino projetado para cobrir o intervalo de 10-400MHz.

2.1.1. O Espectrômetro BRUKER

Na figura 1 está esquematizado o espectrômetro BRUKER, que sofreu um série de modificações. Em primeiro lugar, ele foi adaptado para ser pilotado através de um computador PC que programa o seu sequenciador (Z17C). Outra implementação importante foi a possibilidade de um chaveamento feita por "hardware" para aumentar as possibilidades das seqüências de pulsos (veja figura 2).

O espectrômetro BRUKER requer um série de regulagens e ajustes para cada frequência de trabalho, desde o ajuste da fase e da amplitude das 4 vias de emissão, até a sintonia do pré-amplificador, passando pela regulação da quadratura e do ganho das duas vias de recepção.

Figura 1 – Esquema do espectrômetro BRUKER.

A digitalização dos resultados é feita pelo NICOLET 12/70 que permite taxas de amostragem $\leq 20\text{MHz}$ ("dwell time" $\geq 0.05\mu\text{s}$). Com o NICOLET também é possível efetuar a transformada de Fourier dos dados adquiridos. Outra facilidade do NICOLET é a inversão do sinal de entrada através de um simples "trigger" adicional. Este recurso é utilizado em todas as

medidas pois, sistematicamente, faz-se a inversão de fase do pulso de excitação, de tal forma que a Precessão Livre (PL) ou o Eco de Spins (ES) é invertido. Sendo assim, para acumular coerentemente o ES ou a PL é preciso inverter o sinal de entrada do NICOLET. Este método é útil pois ajuda a suprimir o "ringing" da bobina sonda enquanto o sinal é acumulado.

Na figura 2 está apresentado o esquema do "hardware" que permite o chaveamento da fase da emissão. A sua necessidade vem da complexidade da sequência de medida de T_1 (que apresentaremos mais adiante) que ultrapassa o limite máximo de programação do sequenciador.

As sequências programadas permitem que as medidas de T_1 e T_2 sejam feitas automaticamente com 15 tempos variáveis. O resultado é armazenado num disquete para as análises posteriores.

Figura 2 – Esquema do "hardware" de chaveamento de fase. Por exemplo, ao programar-se um emissão por "+X", através da simples conexão de cabos obtém-se a alternância "+X / -X".

2.1.2. O Espectrômetro TECMAG

O espectrômetro TECMAG é constituído de alguns elementos comerciais e de outros projetados e construídos⁵ no próprio "Laboratoire de Spectrométrie Physique" (LSP). Diferentemente do BRUKER este é um espectrômetro super-heterodino, que permite trabalhar numa faixa mais ampla de frequência mas realizando sempre a detecção numa frequência intermediária fixa.

Figura 3 – Esquema do espectrômetro TECMAG. Os elementos marcados com "LSP" foram desenvolvidos no "Laboratoire de Spectrométrie Physique".

Figura 4 –Esquema do circuito de desacoplamento e circuito tanque.

O esquema do TECMAG está apresentado na figura 3. Notamos que seu funcionamento é bem distinto do BRUKER. O TECMAG não requer regulagem alguma de fase, ganho, ou quadratura da detecção. De um lado esta é uma boa simplificação mas por outro lado isto exige que se use sequências em que a fase e a recepção sejam permutadas ciclicamente. Este tipo de sequência, que leva o nome de "CICLOPS", corrige os eventuais problemas de diferenças

de ganho e imperfeição na quadratura dos canais de detecção através da realização de médias (veja figura 5).

Figura 5 – Princípio do funcionamento da alternância de fase na sequência CICLOPS. Em a) um sinal de PL detectado em fase, "u", e quadratura, "v", para as quatro fases do pulso de excitação. b) Diagrama ilustrativo de como a magnetização nuclear M e os eixos " u' v' ", estão mudando com a alteração da fase. O sistema da detecção, " u v ", é fixo mas a posição de M e do sistema " u' v' " são determinados pela fase da excitação. Para acumular o sinal coerentemente é preciso armazená-lo alternando o sinal (+/-) e o canal de memória (A/B). O resultado é uma média que corrige, ao mesmo tempo, qualquer imperfeição na quadratura e no ganho de " u v ", a fase da emissão, e também elimina o "ringing".

Tanto o sequenciador como o sistema de aquisição foram projetados e construídos no LSP. Naturalmente o programa de pilotagem do espectrômetro também foi desenvolvido no LSP⁶ e segue o mesmo princípio daquele do BRUKER, com experiências automatizadas e arquivamento dos dados em disquetes para processamento posterior.

Um elemento comum a ambos os espectrômetros é o "descoplador", cujo esquema está apresentado na figura 4. Este componente tem a função de evitar que a impulsão de RF de alta potência vá para o sistema de recepção. Por outro lado, quando sinal da amostra é emitido o desacoplador deve garantir que ele vá para o receptor. Isto é feito por um simples circuito com a ajuda de chaves não lineares, constituídas de diodos cruzados, que se abrem à alta tensão mas se fecham ao sinal de baixa tensão. A adição de um circuito equivalente à um cabo de $\lambda/4$ (o filtro Π) ajuda na recepção do sinal da amostra filtrando as frequências muito diferentes de ν_0 . A situação durante a transmissão dos pulsos de RF é alterada pelo fechamento da chave que curto-circuita o segundo capacitor do filtro Π para a terra. Se o circuito restante for ressonante à frequência ν_0 ele apresentará uma alta impedância favorecendo a transmissão da potência para o circuito tanque cuja impedância é de 50Ω . Para cada faixa de frequência é necessário um circuito de desacoplamento previamente sintonizado. O leitor interessado encontrará uma discussão mais rica desta problemática no excelente livro de Fukushima e Roeder⁷ sobre os aspectos experimentais da RMN.

2.1.3. O Circuito Tanque

O circuito tanque é aquele que transmite os impulsos de excitação para a amostra e detecta o sinal posteriormente emitido por esta. Na parte inferior da figura 4 está esquematizado o circuito tanque utilizado (existem outros como é discutido na ref. 7). Trata-se de um circuito ressonante LC em série, ao qual adiciona-se uma capacitância C' em paralelo para transformá-lo para a impedância 50Ω das linhas de transmissão. A amostra é colocada dentro da bobina (L), que é feita individualmente para cada cristal de modo a maximizar o fator de preenchimento. Muitas vezes as bobinas eram tão diminutas (mais de 50 espiras num comprimento de 5 mm) que era preciso fazê-las sob binoculares de aumento. A frequência de trabalho depende do núcleo a ser observado e do campo aplicado H_0 . A condição de ressonância e de adaptação a 50Ω do circuito tanque são, respectivamente:

$$C = \frac{1}{\omega_0^2 L}$$

$$C' = \frac{1}{\omega_0 \sqrt{r \times 50}}$$

2.1.3.1.

Para focalizar o núcleo de cobre era indesejável que o fio da bobina fosse do mesmo material. O mais interessante neste caso foi a utilização de fio de solda (uma liga cujos principais elementos são estanho e chumbo), cuja baixa rigidez mecânica permite uma importante redução do "ringing" (o tempo que a bobina leva em ressonância após os pulsos de RF). Outra providência tomada era a colagem da bobina com ARALDITE, à qual adiciona-se um pouco de ZrO_2 para garantir a rigidez a baixas temperaturas. Colar a bobina é útil tanto para dar rigidez às bobinas muito delicadas como também para a redução do "ringing". Outra utilidade da bobina colada é a facilitação da orientação da amostra. Com a bobina colada numa forma cilíndrica, era possível

colocá-la num suporte apropriado de forma a girá-la em torno de dois eixos, permitindo a orientação da amostra.

2.2. Magnetos SC e Controle de Temperatura

As experiências foram realizadas em dois laboratórios equipados com facilidades bem distintas: no LSP e no "Laboratoire de Champs Intenses de Grenoble" (LCIG). A tabela 2 resume as principais características do campo magnético disponível em cada um destes laboratórios.

Também os criostatos e o aparato de controle de temperatura eram próprios de cada magneto supercondutor. Os dados referentes ao controle de temperatura e aos criostatos estão resumidos na tabela 3, também em função de cada laboratório.

A temperatura não era controlada diretamente sobre a amostra mas sim sobre uma massa de cobre próxima. A temperatura de um sensor mais próximo da amostra era consultada antes e depois das medidas. Durante as medidas este sensor era desconecado e os terminais curto circuitados.

Tabela 2 – Características dos campos magnéticos disponíveis no LSP e no LCIG.

	LSP	LCIG
Bobina SC	Oxford máx 8.5 T	Oxford máx 15 T (4.2K) máx 17 T (2.2K)
Homogeneidade de H_0	($\varnothing$ 10mm) $\approx$ 1 ppm	($\varnothing$ 7mm) < 10 ppm
Acesso ao centro:	$\varnothing$ 51mm a 35cm (T = amb)	$\varnothing$ 30mm a 150cm (T = 4.2K)
Modo de funcionamento:	Pesistente, H_0 = 5.75 T	Controlada pela Corrente H_0 = 0 - 17 T
Potência:	2 V / 50 A	12 V / 120 A
Fonte de Corrente:	Oxford	BRUKER 12/120 SC6 (sob encomenda)
Estabilidade de corrente:	Modo Persistente	$\approx$ 1 ppm (curto tempo)
Consumo de N_2 líquido:	7 litros /dia	não utiliza
Consumo de He líquido:	0.3 litros /dia	25 a 80 litros /dia
Material	Nb-Ti	Nb-Ti e Nb_3Sn

Tabela 3 – Características do sistema de controle de temperatura.

	LSP	LCIG
Criostato:		
Modelo:	Oxford CF200	Oxford Variable Temperature Insert
Faixa de temperatura:	4.2 K - 400	2.2 K - 300 K
Parede externa em:	T amb	He líquido
Funcionamento:	Fluxo de He, c/gás de troca He	Fluxo de He direto sobre a amostra
Fonte de Hélio	Container Externo	Banho de He circundante
Comprimento	58 cm	170 cm
Controle de Temperatura:		
Controlador:	Oxford TC 3120	Oxford ITC 4
Facilidades:	Prop. / Int. / Deriv.	Prop. / Int. / Deriv.
Sensor utilizado:	Termopar Au/Fe	Resistor Pt / "Carbon Glass"

3. OS EXPERIMENTOS

Durante este trabalho as técnicas da RMN e da RQN foram empregadas sobre diversos núcleos e sob campos de 0 - 15 T. As frequências de ressonância variaram de 10 a 120 MHz e as larguras das raias de 0.2 kHz a mais de 1 MHz. Foram medidos tempos de relaxação spin-rede na faixa de ≈1 ms (no Cu(2)) a mais de 120 s (no Y).

3.1. O Sinal de Ressonância: Precessão Livre e Eco de Spins.

A medida de ressonância começa pela aplicação de um pulso de excitação que desloca a magnetização do seu equilíbrio e do registro do sinal induzido na volta ao equilíbrio. Este sinal induzido é a Precessão Livre (PL) e o pulso de excitação pode ser, no caso mais simples, um pulso de $\pi/2$. Este é o caso mais simples porque no caso de um espectro de RMN com alargamento de quadrupolo ($I > 1/2$), uma excitação seletiva sobre uma raia satélite que produza o maior sinal induzido não é de $\pi/2$. De fato, isto decorre do problema geral de dois níveis acoplados por um campo de RF⁸.

O valor exato do ângulo que produz a máxima magnetização transversal depende da raia excitada segundo $A = \sqrt{I(I + 1) - m(m - 1)}$, pois, a taxa de transição é dada por

$$W_{m\ m-1} \propto H_1^2 |\langle m|I_+|m - 1\rangle|^2 = H_1^2 [I(I + 1) - m(m - 1)]. \quad 3.1.1.$$

Da equação acima define-se um campo fictício

$$H'_1 = H_1 \sqrt{I(I+1) - m(m-1)},$$

e um conjunto de spins fictícios dentro do sub-espaco $\{ |m\rangle, |m-1\rangle \}$

$$I_{x,y} = \sqrt{I(I+1) - m(m-1)} I'_{x,y} \quad e \quad I_z = I'_z. \quad 3.1.2.$$

A condição de máxima magnetização transversal após o pulso passa ser dada por

$$\gamma H'_1 \tau = \pi / 2 \Rightarrow \gamma H_1 \tau = \frac{\pi}{2 \sqrt{I(I+1) - m(m-1)}}. \quad 3.1.3.$$

Em outras palavras, no caso da excitação da transição $m \leftrightarrow m-1$ de um spin $I > 1/2$, a duração τ' do pulso equivalente ao de $\pi/2$ para um spin $I = 1/2$ será dada por

$$\tau' [m \leftrightarrow m-1] = \frac{\tau_{\pi/2}^{[I=1/2]}}{\sqrt{I(I+1) - m(m-1)}}. \quad 3.1.4.$$

Entretanto, se $I > 1/2$ e a simetria for cúbica, não há desdobramento de quadrupolo do espectro de RMN, como é o caso do Cu e do Al metálicos que possuem $I = 3/2$. Devido à fraqueza dos sinais nas cerâmicas supercondutoras era comum procurar regular o bom valor de τ sobre o cobre metálico, por exemplo, antes de tentar se observar o sinal na amostra. Conhecido τ calculava-se o τ' para a transição a ser observada em função da eq. 3.1.4. O procedimento de regular τ sobre um núcleo mais abundante é muito útil quando o sinal é difícil de ser observado, sendo necessário um tempo longo para a acumulação de muitas médias.

A PL possui dois tipos de contribuição que levam ao seu decaimento: as reversíveis no tempo, tal como a inhomogeneidade do campo externo e do campo local no núcleo; e as irreversíveis no tempo, que são devidas às interações spin-spin e ao tempo de vida dos estados nucleares. A contribuição reversível, também chamada inhomogênea, leva a um tempo de relaxação T_2^* enquanto que a contribuição irreversível, chamada homogênea, conduz a $T_2 > T_2^*$.

Figura 6 – Ilustração da produção de um eco de spins pela sequência de pulsos de $\pi/2 - \pi$.

De forma geral o decaimento inhomogêneo é muito rápido e a PL é dominada por T_2^* dificultando as medidas. Felizmente, o decaimento inhomogêneo pode ser recuperado com o método do eco dos spins. Através da aplicação de um segundo pulso de π após o pulso de $\pi/2$, os spins são revertidos e a magnetização, que havia desaparecido, reaparece no tempo $t = 2\tau$ com amplitude proporcional a $\exp\{-t / T_2\}$, onde τ é a separação entre os pulso de $\pi/2$ e π . A explicação é que o pulso de π , invertendo os spins, faz com que coerência perdida no intervalo de tempo de $0 - \tau$ seja recuperada entre $\tau - 2\tau$, produzindo o eco de spins (figura 6).

3.2. O Deslocamento Hiperfino Magnético (DHM)

O Deslocamento Hiperfino Magnético (DHM) para $H_0 = \text{cte}$ é calculado com relação à frequência do núcleo num sal de referência ou com relação ao núcleo isolado (os efeitos de quadrupolo devem ser corrigidos). A discussão teórica das contribuições e das expressões do DHM o leitor encontrará no capítulo 2 seção 1, e os efeitos de quadrupolo são discutidos na seção 2 deste mesmo capítulo.

Uma vez que as linhas eram muito inhomogêneas adquiria-se sempre o sinal de eco de spin. Quando as raia eram suficientemente finas extraía-se a posição da linha de ressonância fazendo a Transformada de Fourier (TF) do eco de spin.

Se as raia são largas o pulso não excita todos os spins e a TF não fornece a forma da linha. A espectroscopia neste caso é feita integrando o eco de spin em função da frequência (ou do campo). Variando a frequência o acoplamento do circuito tanque deve ser refeito a cada ponto (eventualmente a sintonia do pré amplificador também precisa ser refeita). Como a integral do eco é proporcional ao número de spins ressonantes este procedimento restitui a forma da linha de ressonância.

3.2.1. Caso do Cu(2)

No caso do sítio Cu(2) focalizamos preferencialmente o isótopo ^{63}Cu ($I=3/2$ e $^{63}\gamma = 1128.5 \text{ Hz/G}$) por ser o mais abundante (69.1%).

A espectroscopia da raia central do Cu(2) é conveniente para aferir a orientação da amostra. Isto era facilitado porque a frequência de ressonância da raia central possui um máximo local para a orientação $H_0 // c$, e, ao mesmo tempo, a largura a meia altura da raia é minimizada (devido à supressão dos efeitos de quadrupolo explicados no capítulo da RMN, veja cap. 2, seção 2.2). Para estimar o ângulo entre o eixo c e o campo H_0 é útil fazer também a espectroscopia do ^{65}Cu ($I = 3/2$ e $^{65}\gamma = 1209.0 \text{ Hz/G}$) de modo a se obter-se duas equações com duas incógnitas: K_c (o DHM $//c$) e o ângulo θ (entre H_0 e c). Com um programa que diagonaliza o hamiltoniano completo, Zeeman mais de quadrupolo, calcula-se o conjunto solução $\{K_c, \theta\}$ que fornece as frequências corretas das raia $^{63,65}\text{Cu}$. Geralmente obtia-se orientações com $\theta \leq 4^\circ$.

Figura 7 – Exemplos de espectroscopia do $^{63}\text{Cu}(2)$ no cristal 2: a) raia de RQN, b) raia satélite (1/2,3/2) para $H_0 // c$ e $\nu_0 = 100\text{MHz}$, c) e d) a raia central (1/2,-1/2) para as orientações $H_0 (= 5.75\text{T}) // ab$ e $// c$, respectivamente.

Para a orientação $H_0 // ab$ o alargamento de quadrupolo é considerável e a espectroscopia deve ser feita pelo método da integração do eco ponto a ponto. Como a medida do DHM nestas condições é bem imprecisa somente o medimos para $H_0 // c$. Na figura 7 são mostrados diversos exemplos de espectroscopia do Cu(2).

3.2.2. Caso do O(2,3)

Figura 8 – Exemplos de espectroscopia (TF do eco de spin) da raia central (1/2, -1/2) e satélite do O(2,3): a) no cristal 1 e b) no cristal 5. $H_0(=15T) // c$.

A RMN do oxigênio só pode ser realizada em amostras enriquecidas isotopicamente com ^{17}O (cuja abundância natural é de apenas 0.039%) pois o isótopo ^{16}O não possui spin nuclear. Mesmo enriquecido isotopicamente o baixo fator giromagnético, $^{17}\gamma = 577.19 \text{ Hz/G}$, torna o sinal do oxigênio bastante fraco. Além disto, por ter $I = 5/2$ o espectro de RMN do oxigênio é desdobrado pela interação de quadrupolo em 5 raia. A técnica da RQN é praticamente inacessível no caso do oxigênio, cujo momento de quadrupolo é muito pequeno (do espectro de RMN foi medido nos YBCO $v_{NQR} = \frac{3}{20} (eQ) \frac{\partial^2 V}{\partial c^2} = -0.36 \text{ MHz}$). Por outro lado, a fraqueza dos efeitos de quadrupolo diante da interação Zeeman favorece a RMN resultando em linhas estreitas que podem ser obtidas da TF do eco de spin.

Na figura 8 são mostrados as espectroscopias da raia central e satélite do O(2,3) nos cristais 1 e 5. Note que a estreiteza das raia permite resolver os sítios O(2) e O(3) na raia satélite (1/2, 3/2) do cristal 5 com $H_0 // c$, o que só é possível nas amostras monocristalinas.

Nas medidas realizadas no magneto SC de 15T o valor do campo H_0 não é bem determinado porque ele funciona sob controle de corrente da fonte BRUKER, cuja estabilidade em uma hora é de apenas 10 ppm. Neste caso a forma mais precisa de determinar o valor do campo é usando como marcador do campo no momento da medida a ressonância de um núcleo, cujo DHM seja bem conhecido. Nas medidas do DHM do sítio do O(2,3) no cristal 1 utilizamos a raia do O(4) (plano de BaO) como referência para marcar o campo. O DHM do sítio O(4) já foi precisamente determinado e é independente da temperatura⁹, enquanto que o DHM do O(2,3) é fortemente dependente de T. Com uma única espectroscopia determinava-se as posições das raia centrais do O(4) e do O(2,3), permitindo extair o DHM deste último em função do conhecimento do DHM do primeiro. Este procedimento foi utilizado enquanto as duas linhas não se sobrepunham, impedindo as medidas.

3.2.3. Caso do Y

O núcleo do ^{89}Y é bastante difícil de ser observado embora o spin $I = 1/2$ e a abundância de 100% sejam bastante interessantes. A dificuldade na realização das medidas sobre o Y vêm da concorrência de três fatores: o seu baixo fator giromagnético $^{89}\gamma = 208.6 \text{ Hz/G}$, o fato das amostras serem muito pequenas ($\leq 50\text{mg}$) e os longos tempos de relaxação spin-rede (de 10 a 120s). Em resumo, o ^{89}Y tem um sinal muito fraco sobre o qual não é possível acumular muitas médias sem atingir um tempo de experiência proibitivo.

Figura 9 – Sequência de CPMG: o longo T_2 permite que se aplique diversos pulsos π adquirindo vários ecos de um só vez.

Figura 10 – Exemplo da sequência CPMG aplicada para o ^{89}Y no cristal 2. $H_0 = 15\text{T} // ab$.

Figura 11 – Espectros do ^{89}Y no cristal 2, obtidos pela TF do eco adquirido com a sequência CPMG: a) $H_0 = 15\text{T} // ab$ e b) $//c$.

Felizmente, o longo T_2 do sítio do Y permite reverter um pouco das limitações que acabamos de discutir. O longo T_2 torna-se possível a utilização da sequência de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)¹⁰ para acumular uma série de ecos de spin numa mesma aquisição. Para medir T_1 é preciso esperar um tempo longo até que o sistema relaxe de volta ao equilíbrio (cerca de $4 \times T_1$) antes de repetir a aquisição, mas com a sequência CPMG diversos ecos são registrados no tempo de uma única aquisição. A técnica é bem simples, sendo o T_2 homogêneo muito longo aplicam-se diversos pulsos de π e os correspondentes ecos de spin são registrados de uma só vez (veja figura 9). No processamento dos dados os ecos são somados fornecendo um sinal mais intenso e uma melhor relação Sinal/Ruído (S/R), reduzindo consideravelmente o tempo total da

experiência. Na figura 10 é mostrado um exemplo do sinal adquirido com esta sequência no cristal 2.

Os espectros do Y são obtidos através da TF do eco de spin. Dois exemplos da espectroscopia do sítio do Y no cristal 2 são mostrados na figura 11. Para medir o DHM do Y o problema da indeterminação de H_0 exigiu a utilização de um núcleo marcador do campo. Para o caso do Y a solução encontrada foi utilizar o núcleo ^{109}Ag como referência ($^{109}\gamma = 208.6 \text{ Hz/G}$). Uma pequena quantidade de prata metálica foi então adicionada no interior da bobina sonda, juntamente com a amostra. Como numa única espectroscopia não era possível observar as raías do ^{89}Y e do ^{109}Ag , simultaneamente, o procedimento para a determinação do DHM do Y consistiu-se de três espectroscopias. Fazia-se: 1º) a espectroscopia do ^{109}Ag , 2º) a espectroscopia do ^{89}Y e 3º) novamente a espectroscopia do ^{109}Ag . O tempo total da operação era de no máximo meia hora. As duas espectroscopias do ^{109}Ag eram necessárias para avaliar a deriva do campo durante o processo, que era a principal fonte da incerteza nas medidas do DHM do Y.

Figura 12 – Experiência de determinação do centro de homogeneidade e do valor do campo do magneto supercondutor através da ressonância do ^2D em D_2O . x_0 é uma distância ao longo do eixo da bobina.

O DHM do Y é expresso com relação a posição da linha de ressonância do ^{89}Y no YCl_3 . Para determinar esta frequência recorreremos ao magneto SC de 5.75T do LSP que opera em modo persistente de corrente, portanto, altamente estável. Antes de tudo realizamos uma determinação do centro de homogeneidade da bobina e do valor de seu campo através da espectroscopia do ^2D numa amostra de D_2O . Os resultados deste experimento estão resumidos na

figura 12, onde a frequência e a meia largura da raia do ^2D (ν_0 e $\Delta\nu_0$) são graficados como função da posição da amostra no eixo vertical da bobina (x_0). O valor encontrado do campo foi $H_0 = 57506.11$ Gauss. Fazendo a espectroscopia do ^{89}Y no YCl_3 (à temperatura ambiente) extraímos o $^{89}\gamma_{\text{ref}} = ^{89}\nu_{\text{ref}} / H_0 = 0.2085878$ KHz/G, com o qual pode-se calcular a frequência de referência do DHM do Y se é conhecido o valor exato do campo sob o qual foram realizadas as medidas. Por sua vez, o valor do campo aplicado deve ser extraído da frequência de ressonância do ^{109}Ag metálico (o nosso marcador do campo).

Figura 13 – K_{Ag} em função da temperatura. A linha tracejada é o resultado do ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados.

Para determinar o valor do campo H_0 a partir da frequência de ressonância da prata metálica era preciso conhecer o deslocamento Knight da prata (K_{Ag}) com precisão de ppm, o que não era encontrado na literatura. Por esta razão foi necessário medir K_{Ag} em função da temperatura, o que foi realizada no magneto de 5.75T para tirar proveito da estabilidade do campo. Como o deslocamento Knight da prata é expresso em função da frequência de ressonância do Ag no sal AgNO_3 , realizamos a espectroscopia do ^{109}Ag neste composto e obtivemos $^{109}\gamma_{\text{ref}} = ^{109}\nu_{\text{ref}} / H_0 = 0.1981290$ KHz/G. Medindo a frequência do ^{109}Ag em função da temperatura é imediato calcular $K_{\text{Ag}} = (\nu_{\text{metal}} / \nu_{\text{ref}}) - 1$, cujos resultados são mostrados na figura 13. Uma relação linear é muito bem obedecida permitindo extrair $K_{\text{Ag}}(T)$ para qualquer temperatura entre 75 e 300K. Agora, da frequência do ^{109}Ag metálico a uma dada temperatura podemos calcular a frequência do ^{89}Y no YCl_3 sob o mesmo campo aplicado usando a fórmula

$${}^{109}\text{Cl}_3 \nu = {}^{89}\gamma_{\text{ref}} \times \left[H_0 = \left(\frac{{}^{109}\nu_{\text{metal}}(T)}{{}^{109}\gamma_{\text{ref}} [1 + K_{\text{Ag}}(T)]} \right) \right]. \quad 3.2.3.1.$$

Finalmente, o DHM do Y é dado por

$${}^{89}K(T) = \frac{{}^{89}\nu(T) - {}^{109}\text{Cl}_3 \nu}{{}^{109}\text{Cl}_3 \nu}. \quad 3.2.3.2.$$

3.3. A Taxa de Relaxação Spin-Rede: T_1^{-1}

As medidas da relaxação spin rede foram realizadas com uma sequência diferencial de inversão e recuperação. Este tipo de sequência tem a vantagem de automaticamente fornecer $M_0 - M(t)$, definindo a linha de base do decaimento e reduzindo o número de parâmetros a serem ajustados a apenas dois: T_1 e a amplitude inicial.

Um problema da sequência de medida de T_1 é a criação de ecos parasitas que sobrepõem-se ao sinal do eco principal quando o tempo variável t é curto. Estes ecos parasitas estimulados ("stray stimulated echoes") são produzidos pelo ligeiro desajuste da duração pulsos, que não são exatamente de π ou $\pi/2$, e pela inhomogeneidade de H_1 no interior da bobina (veja a ilustração na figura 14.a).

A solução para eliminar os ecos-parasitas é a combinação da inversão do sinal adquirido e da fase dos pulsos. A inversão da fase do primeiro pulso de π (de inversão da magnetização) troca o sinal dos ecos parasitas, mas o sinal do eco principal não muda de sinal, pois, ele é determinado pelo segundo par de pulsos ($\pi/2 - \pi$). Note que a sequência diferencial também ajuda a eliminar o "ringing" da bobina. A combinação de todos estes fatores leva à sequência completa, ilustrada na figura 14.c, na qual o sinal é adquirido coerentemente enquanto que os ecos-parasitas e o "ringing" são suprimidos. Ressalto que a sequência diferencial é muito apropriada para medidas longas, pois o seu resultado é insensível às flutuações lentas de M_0 . Estas flutuações podem ocorrer se o ganho do receptor ou do emissor mudar ligeiramente devido, por exemplo, à mudança da temperatura ambiente.

A sequência diferencial foi utilizada para medir T_1 sobre todos os sítios investigados. O número de pontos adquiridos era $N \leq 15$, o que mostrou-se suficiente para um bom ajuste da função de decaimento. A função de decaimento, embora multiexponencial nas raia desdobradas por quadrupolo ($I = 3/2$ do ${}^{63}\text{Cu}$ e $I = 5/2$ do ${}^{17}\text{O}$), envolve apenas um tempo característico $T_1 = (2W)^{-1}$ (veja discussão no cap.2, seção 3.1). Portanto, apenas dois parâmetros precisam ser ajustados: T_1 e a amplitude $A(t=0)$. No capítulo 2, seção 3.3, foi mostrado em detalhe que a expressão destas funções varia segundo as condições de preparo da magnetização e qual a raia observada (veja a tabela 7 na seção 3.3 do cap. 2).

Figura 14 – Sequência diferencial para medir T_1 : a) inversão e recuperação com diferencial e formação de ecos parasitas para t curto. b) Princípio da medida de T_1 . c) Para a eliminação dos ecos parasitas e alterna-se a fase do pulso de inversão da parte (1) para a parte (2) da sequência. Note que ao fazer a diferencial elimina-se o "ringing" da bobina.

No caso do $^{63}\text{Cu}(2)$ as medidas foram realizadas sobre a raia central. Eventualmente foram feitas medidas sobre a raia satélite a campo mais alto. Tanto neste caso como no caso da RQN, e também da RMN com H_0/ab , as raia eram muito largas ($\Delta\nu \geq 200\text{kHz}$) e os pulsos excitavam apenas uma fração dos spins ($H_1 \approx 100\text{kHz}$). Mesmo nesta situação os ajustes mostraram-se muito bons.

No caso do $^{17}\text{O}(2,3)$ as medidas de T_1 eram realizadas sobre a raia satélite de baixa frequência (1/2,3/2) para evitar a superposição com os outros sítios de oxigênio, o que ocorre na raia central.

Figura 15 – Sequência de medida de T_1 diferencial com CPMG. Um tempo de ajuste t_{20} é adicionado ao final da sequência para que ela seja módulo 20ms. O objetivo é que o registro do sinal com sinal "+" ($S(t_{var})$) e "-" ($S(t_{longo})$) seja feito sobre a mesma fase da rede (50Hz). $C_1 \equiv \#$ ecos da CPMG.

No caso do ^{89}Y o decaimento é mono-exponencial por tratar-se de spin $I = 1/2$, mas as medidas são complicadas pelo sinal fraco e pelos longos tempos de relaxação. Para melhorar a relação S/R num mesmo tempo de medida (que durava de 10 – 36 horas), foi introduzida a sequência CPMG dentro da sequência diferencial (veja figura 15).

Um problema inerente às medidas sobre o Y é a realização de poucas médias (≤ 40) e o longo tempo de registro (20ms). Nestas condições a linha de base registrada fica modulada pela

oscilação da rede (50Hz, na França). A solução para este problema é a sincronização da sequência com a rede, ou seja, garantir que o registro seja sempre disparado sobre a mesma fase da rede. Porém, dentro da sequência diferencial o sinal é acumulado duas vezes, uma com sinal "+" e a outra com "-". Por esta razão, também é preciso que internamente à sequência o registro seja síncrono com a rede. Para sincronizar a soma "+" / "-" com a rede a sequência como um todo deve ser múltipla de 20ms (módulo 20ms, que é o período da oscilação da rede). Resumindo, para eliminar a oscilação da rede sobre o sinal sincroniza-se o disparo da sequência com a rede e garante-se que a sequência seja módulo 20 ms. A figura 15 ilustra como é feito o ajuste módulo 20ms da sequência diferencial de medida de T_1 com CPMG.

3.4. A Taxa de Relaxação Spin-Spin do $^{63}\text{Cu}(2)$: T_2^{-1}

Figura 16 – Sequência para medir T_2 . Note que embora " τ_{var} " varie a posição do eco de spin no registro é fixa, facilitando o processamento automático dos dados.

As medidas de $^{63}T_2^{-1}$ foram realizadas sobre o decaimento do envelope do eco de spin, e a sequência empregada é ilustrada na figura 16. Como é explicado no capítulo 2 existem duas contribuições a T_2 , a primeira é a chamada contribuição de T_1 (veja cap. 2, seção 3.3 e 4.4) e a segunda é a contribuição das interações spin-spin (veja cap. 2, seção 4.1-3). A contribuição de T_1 , calculada teoricamente na seção 4.4 do capítulo 2, é exponencial, depende da raia excitada e é dada por uma combinação de $(T_1^{-1})_{\parallel}$ com H_0 // e $\perp$ ao eixo c . Se a raia excitada é a central $^{63}T_2^{-1} = (T_1^{-1})_{\parallel} + 3 (T_1^{-1})_{\perp}$. Para isolar a contribuição das interações spin-spin basta extrair dos dados o decaimento devido a $\exp\{-t / T_{2*}\}$. Um exemplo deste procedimento é fornecido na figura 17. O valor de T_{2*} teórico (a partir dos T_1 medidos) concorda muito bem com o valor obtido do ajuste com a função $f(t) = \exp\{-t / T_{2*}\} \times \exp\{-(t / T_{2g})^2 / 2\}$. Na figura 17 observa-se que após a correção da contribuição de T_1 o decaimento devido às interações spin-spin é puramente gaussiano (veja capítulo 2 da RMN e o capítulo 7 das discussões).

Figura 16 – Decaimento do envelope do eco do ⁶³Cu(2) no cristal 2. A linha tracejada é o ajuste por um decaimento gaussiano.

Referências do Capítulo

¹J. Y. Henry, não publicado.

²M. Horvatic et al., Phys. Rev. B **48**, 13848 (1993).

³M. Horvatic et al., Phys. Rev. B **39**, 7332 (1989).

⁴M. Horvatic et al., Phys. C **159**, 689 (1989).

⁵P. Ségransan e R. Adréanni, (não publicado).

⁶P. Ségransan, (não publicado)

⁷E. Fukushima and S.B.W. Roeder, "Experimental pulse NMR", Addison-Wesley (USA, 1981).

⁸A. Abragam, seção II.F em "Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon (Oxford, 1961, reprinted 1986).

⁹M. Horvatic, Y. Berthier, P. Butaud, Y. Kitaoka, P. Ségransan, C. Berthier, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe and T. Takahashi, Phys. C **159**, 689 (1989).

¹⁰Veja discussão na seção I.C.2 da ref. 7

CAPÍTULO 6.

Resultados

A exposição dos resultados será feita por amostra estudada e seguirá ordem crescente da concentração de oxigênio. Na tabela 1 abaixo o leitor encontrará um resumo das experiências realizadas. Ao todo foram 5 amostras monocristalinas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ com concentrações de oxigênio variando de $0.5 \leq x \leq 1.0$. As concentrações estudadas nos permitiram cobrir toda a parte metálica/SC do diagrama de fase desta família HTC: do regime sub-dopado próximo à fase AF ($x=0.5$), até o mais distante da instabilidade AF ($x=1.0$), no regime sobre-dopado, passando pela concentração de "cross-over" de um regime ao outro ($x \approx 0.94$). Algumas amostras eram pequenos pedaços dos cristais utilizados nas medidas de nêutrons do grupo de Rossat-Mignot (Institute Laue Langevin - Grenoble). Esta colaboração permitiu uma inédita comparação dos resultados de ambas as técnicas sobre amostras comuns.

Tabela 1 – Resumo das experiências realizadas. O sub-índice *c* ou *ab* indica $H_0 // c$ ou *ab*.

Mono-cristal	T_c	Nêutrons	Núcleo	Experimentos
$\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ Cristal 1	48K	Não	$^{63}\text{Cu}(2)$	$(T_1)_c (H_0 = 9.8 \text{ T})$
			^{89}Y	$(T_1)_c, K_c (H_0 = 15 \text{ T})$
			^{17}O	$(T_1)_c, K_c (H_0 = 15 \text{ T})$
$\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ Cristal 2	90K	Sim		$(T_1)_c, (T_2)_c, K_c, (T_1)_{ab}$ $(H_0 = 5.75 \text{ T})$
			$^{63}\text{Cu}(2)$	$(T_1)_c (H_0 = 12 \text{ T})$
			^{89}Y	$(T_1)_0 (\text{NQR}, H_0 = 0)$ $(T_1)_c, K_c, (T_1)_{ab}, K_{ab}$ $(H_0 = 15 \text{ T})$
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ Cristal 3	93K	Não	$^{63}\text{Cu}(2)$	$(T_1)_c \text{ e } (T_2)_c (5.75 \text{ T})$
			^{89}Y	$K_c (H_0 = 15 \text{ T})$
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Cristal 4	91K	Sim	$^{63}\text{Cu}(2)$	$(T_1)_c (H_0 = 10.4 \text{ T})$
$\text{YBa}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Cu}_3\text{O}_7$ Cristal 5	89K	Não	$^{17}\text{O}(2,3)$	$(T_1)_c (H_0 = 15 \text{ T})$

Detalhes experimentais sobre as técnicas de medida e alguns exemplos de espectros observados são fornecidos no capítulo 5. Chamo a atenção do leitor para o fato de que as expressões do decaimento e a obtenção do deslocamento hiperfino magnético não são triviais na presença de efeitos de quadrupolo ($I > 1/2$), que é o caso do cobre e do oxigênio investigados aqui. Por esta razão, no capítulo 2, que trata da RMN, os desenvolvimentos e as discussões são bastante detalhadas. Para extrair a informação física relevante que é mostrada neste capítulo (T_1 , T_2 , e K) é imprescindível o conhecimento do conteúdo do capítulo 2. Este é um assunto que interessará ao especialista na técnica da RMN, mas, provavelmente, não ao teórico interessado na interpretação dos resultados aqui apresentados.

1. CRISTAL 1 : $\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$

Este cristal foi enriquecido com o isótopo ^{17}O permitindo um conjunto de medidas sobre os principais sítios nucleares de interesse: Cu(2), O(2,3) e Y.

1.1. Sítio do Cu(2)

Figura 1 – Dependência em temperatura de $^{63}(\text{T}_1\text{T})^{-1}$ no $\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$.

A taxa de relaxação spin-rede do Cu(2) é um poderoso indicador do regime ao qual pertence a amostra em estudo. Com este intuito $^{63}(T_1T)^{-1}$ foi medido no cristal 1 e os resultados estão na figura 1. As medidas foram feitas sobre a raia do satélite Cu(2) a campo mais alto (1/2–3/2) para minimizar a superposição com a raia do Cu(1) que é significativa sobre a raia central. Por esta razão uma excelente relação sinal ruído é de difícil obtenção resultando numa certa dispersão dos resultados.

Observamos na figura 1 que $^{63}(T_1T)^{-1}$ cresce quando a temperatura decresce, passando por um máximo alargado em torno de $T^*=130K \gg T_c(=48K)$. Este é um comportamento típico das amostras do regime sub-dopado, associado à abertura de um gap de spin.

1.2. Sítio do O(2,3)

1.2.1. O Deslocamento Hiperfino Magnético

Figura 2 – Dependência em temperatura do DHM do sítio de O(2,3) com $H_0//c$ ($^{17}K_c$) no $YBa_{1.93}Sr_{0.07}Cu_3O_{6.5}$.

A dependência em temperatura da susceptibilidade estática local de spin, $\chi_s(q=0,T)$ foi medida através do DHM (K). Sobre o sítio do Cu(2) isto não é possível para $H_0//c$, pois, as constantes hiperfinas são tais que $A_{||} + 4B = 0$ (ver definições no cap.4, seções 2.2 e 2.3), de

modo que a contribuição de spin do DHM, $^{63}K_s$, é nulo. Por outro lado, sobre o sítio de O(2,3) é perfeitamente possível este tipo de experimento.

As medidas de ^{17}K foram realizadas sobre a raia central do espectro do O(2,3) sob um campo aplicado de 15T (a metodologia empregada está descrita e comentada no capítulo 5, seção 3.2.2). O resultado do deslocamento da frequência de ressonância do O(2,3) com relação à frequência do núcleo de oxigênio isolado está graficado na figura 2. Note que as correções devido ao deslocamento de quadrupolo de segunda ordem foram desprezados uma vez que estão dentro do limite da incerteza experimental.

Na figura 2 observamos que $^{17}K_c$ tende a ser constante acima da temperatura ambiente, decrescendo continuamente abaixo desta. As medidas não puderam ser efetuadas abaixo de 100 K por uma limitação da metodologia de medida (discutida no cap. 5, seção 3.2.2).

1.2.2. A Taxa de Relaxação Spin-Rede

Como sabemos o Cu(2) é sensível à dinâmica dos spins próximo a $q=Q_{AF}$, mas o oxigênio e o ítrio filtram esta contribuição através do fator de forma $|^{17,89}A(Q_{AF})|^2=0$. Portanto, os sítios de O(2,3) e Y provam a parte imaginária da susceptibilidade dinâmica ($\chi''(q,\omega)$) nas regiões da ZB mais afastadas de Q_{AF} (veja cap. 4, seção 2.3).

Medimos $^{17}(T_1T)^{-1}$ (figura 3) com o intuito de estudar $\chi''(q,\omega)$ na região próxima ao centro da ZB ($q=0$). Estas medidas foram realizadas sobre a raia satélite (1/2–3/2) para evitar o problema da superposição com raias dos outros sítios de oxigênio (O(4) e O(1)). Com um campo magnético aplicado intenso de 15T obtivemos uma relação S/R muito boa.

Na figura 3 notamos que o comportamento de $^{17}(T_1T)^{-1}$ contrasta com o do sítio do Cu(2), sendo continuamente decrescente com T e apresentando uma ligeira inflexão abaixo da temperatura ambiente. Esta inflexão está presente também em $^{17}K_c(T)$ e leva a crer numa saturação ou num máximo alargado a mais altas temperaturas. Note que a ordem de grandeza de T_1 do oxigênio é bem menor do que do cobre.

O comportamento de $^{17}(T_1T)^{-1}$ em função da temperatura é na verdade o mesmo de $^{17}K_c(T)$. Isto é claramente mostrado na figura 4 onde $^{17}K_c$ é graficado em função de $^{17}(T_1T)^{-1}$ com a temperatura como parâmetro implícito. Uma relação linear entre as duas quantidades é bem verificada em toda faixa de temperatura estudada, o que não é esperado de um metal normal (veja cap2, seção 3.4) para o qual vale a relação de Korringa $K^2T_1T = \text{cte}$. Diremos que $KT_1T=\text{cte}$ é uma relação de Korringa modificada.

Figura 3 – Dependência em temperatura de $^{17}(T_1T)^{-1}$ (sítios O(2,3)) no $\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ ($H_0 = 15\text{T}$)

Figura 4 – $^{17}K_c$ em função de $^{17}(T_1T)^{-1}$ tendo T como parâmetro implícito no $\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$. A linha pontilhada é o resultado de um ajuste linear.

1.3. Sítio do Y

1.3.1. O Deslocamento Hiperfino Magnético

Da mesma forma que para o oxigênio, a dependência em temperatura da susceptibilidade estática de spin, $\chi_s(q=0, T)$ pode ser obtida do DHM do sítio de Y.

As medidas sobre o sítio do Y ($I=1/2$) foram realizadas sob o mais alto campo aplicado (15T) para melhorar a relação S/R. O deslocamento da frequência do Y com relação à sua frequência na solução de YCl_3 está graficado na figura 5 como função da temperatura.

Figura 5 – Dependência em temperatura do DHM do sítio de Y ($^{89}K_c$) com $H_0(15T) // c$ no $YBa_{1.93}Sr_{0.07}Cu_3O_{6.5}$.

Observamos que $^{89}K_c$ tem o mesmo comportamento que $^{17}K_c$. Ele é continuamente decrescente com a temperatura e apresenta uma tendência a saturar pouco acima de 300K. Abaixo de T_c $^{89}K_c$ satura devido à não correção do campo demagnetizante no interior da amostra, que é significativo no estado SC.

1.3.2. A Taxa de Relaxação Spin-Rede

O sítio de Y deve experimentar uma dinâmica semelhante àquela do sítio do O(2,3). De fato, a comparação entre $^{17}(T_1T)^{-1}$ e $^{89}(T_1T)^{-1}$ (figura 2) permitirá investigar a validade do cenário proposto pelo hamiltoniano de Mila-Rice e dos modelos teóricos correntes.

Figura 6 – Dependência em temperatura de ${}^{89}(T_1 T)^{-1}$ no $YBa_{1.93}Sr_{0.07}Cu_3O_{6.5}$ ($H_0 = 15T$).

O sinal do Y sofre de duas limitações graves: 1) seu baixíssimo fator giromagnético ${}^{89}\gamma = 0.2086 \text{ kHzG}^{-1}$ e 2) os elevados tempos de relaxação. A soma destes dois fatores resulta numa baixa relação S/R e na impossibilidade de acumular muitas médias para melhorá-lo. Para superar estas limitações tiramos proveito da possibilidade de utilizar um campo magnético intenso de 15T e também nos servimos da sequência de CPMG (veja cap. 5, seção 3.2.3) para adquirir vários ecos de uma só vez. Com esta sequência ganhamos ao menos um fator 2 na relação S/R, o que significa um fator 4 no tempo das experiências que duravam tipicamente 12–24 horas. Note que o T_1 do Y é ainda mais longo que o do oxigênio, chegando a 129s a 100K.

Os resultados de ${}^{89}(T_1 T)^{-1}$ como função de T estão graficados na figura 6. ${}^{89}(T_1 T)^{-1}$ decresce continuamente conforme T diminui, como no sítio do O(2,3), mas, ao contrário deste, não há uma tendência saturante acima da temperatura ambiente. Na figura 7 observamos que a relação de Korringa modificada $(K T_1 T) = \text{cte}$, verificada no sítio de O(2,3), não é bem obedecida para o Y, sofrendo um desvio significativo a altas temperaturas.

Figura 7 - $^{89}\text{K}_c$ em função de $^{89}(T_1 T)^{-1}$ tendo T como parâmetro implícito no $\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$. A linha reta é uma guia para os olhos.

2. CRISTAL 2 : $\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$

Este foi o cristal que mais detalhadamente estudamos. Ele era um pequeno pedaço de um cristal maior utilizado nas medidas de nêutrons.

2.1. Sítio do Cu(2)

2.1.1. O Deslocamento Hiperfino Magnético

O DHM do cobre planar sofre de duas limitações. Se por um lado as medidas com $H_0 // c$ são facilitadas pela estreiteza da raia central do Cu(2) (figura 8) (porque os efeitos de quadrupolo são de segunda ordem) é, todavia, impossível de medir-se $^{63}\text{K}_{s,c}$. A razão é que $^{63}\text{K}_c(T) = ^{63}\text{K}_{s,c}(T) + ^{63}\text{K}_{orb,c}$ é dominado pela contribuição orbital, pois, as constantes hiperfinas são tais que $A_c + 4B = 0$, de modo que $^{63}\text{K}_{s,c} = (A_c + 4B) \chi_{s,c} = 0$ (veja cap. 4, seção 2.3). Sob a orientação $H_0 // ab$ o alargamento quadrupolar é de primeira ordem, tornando muito larga a raia central e as medidas muito mais trabalhosas e imprecisas¹. Nós optamos por não realizá-las pois realizaríamos uma medida equivalente sobre o sítio do ítrio.

Figura 8 – Dependência em temperatura da largura a meia altura ($\Delta\nu_{1/2}$) da raia central do Cu(2) no $\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ (H_0 (5.7T) //c).

Figura 9 – $^{63}K_c(T)$ em função de T no $\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ (H_0 (5.7T) //c).

Os resultados de $^{63}\text{K}_c(\text{T})$ estão graficados na figura 9. O valor obtido de $^{63}\text{K}_{\text{orb},c} = (1.27 \pm 0.05)\%$ está em excelente acordo com a literatura^{1,2,3}.

2.1.2. A Taxa de Relaxação Spin-Rede

Sobre este cristal realizamos um conjunto bastante completo de medidas de $^{63}\text{T}_1$. Estudamos tanto a anisotropia como a possível dependência com a intensidade do campo aplicado de $^{63}\text{T}_1$, sobretudo para $\text{T} > \text{T}_c$.

Figura 10 – a) $^{63}(\text{T}_1 \text{T})^{-1}$ e b) $^{63}\text{T}_1$ em função da temperatura para o sítio do Cu(2) no $\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ (RMN com $\text{H}_0 = 5.7 \text{ T}$, orientação indicada na figura).

Na figura 10.b mostramos nossos resultados da taxa de relaxação spin-rede para as condições de campo nulo e campo aplicado paralelo e perpendicular ao eixo cristalino c . Na figura 10.a os dados são mostrados na forma $^{63}(\text{T}_1 \text{T})^{-1}$. Além da anisotropia chama atenção o fato das medidas da RQN ($\text{H}_0 = 0$) e da RMN com $\text{H}_0 // c$ reproduzirem-se muito bem. A dependência com o campo aplicado será comentada mais adiante.

Figura 11 – $^{63}(T_1T)^{-1}$ em função de T para o sítio do Cu(2) para campos $H_0 = 0, 5.7$ e 12T no $\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$.

Comentaremos agora a dependência em temperatura. Observamos na figura 10.b que $^{63}(T_1T)^{-1}$ cresce quase linearmente com a temperatura abaixo de ambiente e passa por um máximo em torno $T^* \cong 130\text{K}$. Abaixo desta temperatura $^{63}(T_1T)^{-1}$ decresce com uma ligeira mudança de regime a T_c , onde T_1 parece cair mais abruptamente (o efeito é maior para $H_0 // ab$). Para a orientação $H_0 // c$ notamos uma segunda mudança de regime abaixo de 70K , provavelmente devida a um novo mecanismo de relaxação ligado aos vórtices no estado SC. O máximo de $^{63}(T_1T)^{-1}$ acima de T_c é associado à abertura de um pseudo-gap de spin evidenciado pelas medidas de nêutrons na mesma amostra⁴. Esta vem a ser a mais marcante característica das composições do regime sub-dopado⁵. O interessante é que esta é, ao nosso conhecimento, a única amostra de YBCO pertencente à fase "90K" tipicamente sub-dopada. Possivelmente a sub-dopagem foi conseguida por acaso através das impurezas de Sr no lugar do Ba.

Optamos por não nos dedicarmos às medidas no estado SC, embora muitas informações interessantes possam ser obtidas através da RMN. Escolhemos direcionar nossa pesquisa ao estado normal ($T > T_c$) anômalo dos HTCS. Ressalto que as dificuldades da RMN no estado SC são maiores em amostras monocristalinas onde a perda de sinal é grande e os problemas experimentais são aumentados. Por exemplo, as medidas de RQN tornaram-se impossíveis pouco abaixo de T_c devido à concorrência da perda do sinal e de um enorme "ringing".

Passemos ao problema da dependência com a intensidade do campo aplicado. Borsa e col.⁶ relataram recentemente que tais efeitos ocorreriam no estado normal do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e do $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$. Realizamos medidas de $^{63}\text{T}_1$ de campo nulo (RQN) a campos aplicados de 5.7 e 12T. A figura 11 mostra nossos resultados nos quais nenhum efeito significativo do campo é observado. Um problema a ser destacado é a sobreposição dos espectros de RQN do Cu(2) e do cobre das cadeias duplamente coordenado Cu(1, O_2). Esta raia do Cu(1, O_2) relaxa muito mais lentamente que o Cu(2), pois o Cu(1) duplamente coordenado está numa configuração $3d^{10}$ não magnética ($S=0$)^{7,8}. A interferência dos sinais do Cu(2) com o do sítio de Cu(1, O_2) nos obrigou a fazer um ajuste dos dados com duas exponenciais nas medidas de RQN. Este problema não interferiu nas medidas da RMN, pois, com uma escolha judiciosa do campo o DHM permitiu separar as duas raia, minimizando a interferência. Acreditamos que este pode ter sido um problema mal resolvido nos experimentos de Borsa. Naturalmente este problema não ocorre no LSCO onde não existem cadeias de CuO, neste caso a dependência com o campo pode realmente existir.

2.1.3. A Taxa de Relaxação Spin-Spin

A taxa de relaxação spin-spin $^{63}(\text{T}_{2g})^{-1}$ foi medida para extrair a susceptibilidade estática $\chi'(Q_{AF})$. A sua medida requer a extração da contribuição de T_1 a T_2 como já foi discutido anteriormente. Uma vez que $^{63}(\text{T}_{2g})^{-1}$ depende da soma sobre todos os spins (o segundo momento, veja cap. 2, seção 4.2), um problema importante neste tipo de medida é garantir que todos os spins "like" sejam excitados de forma uniforme. Se isto não ocorre as medidas de $^{63}(\text{T}_{2g})^{-1}$ são subestimadas pois parte dos spins não contribuem efetivamente. Para garantir uma excitação uniforme é necessário que o campo H_1 do pulso de excitação cubra inteiramente a raia excitada, ou seja, a linha central do $^{63}\text{Cu}(2)$ (em kHz, $^{63}\gamma H_1 = 1/4 \tau$, τ = duração do pulso de $\pi/2$).

Pudemos mostrar diretamente o efeito de H_1 sobre o valor de $^{63}(\text{T}_{2g})^{-1}$ realizando uma série de medidas a $T=120\text{K}$ (onde raia do Cu(2) já é bem mais larga) nas quais variou-se a largura dos pulsos de excitação (H_1). O resultado deste experimento está na figura 12 onde graficamos o $^{63}(\text{T}_{2g})^{-1}$ medido como função de H_1 . Note que o valor medido de $^{63}(\text{T}_{2g})^{-1}$ converge no limite de maiores H_1 garantido a correção dos dados que obtivemos.

Com um H_1 insuficiente a contribuição indireta de T_2 é a mais afetada pois seu alcance é maior que a contribuição dipolar. Consequentemente, não só a magnitude mas também a dependência em temperatura de $^{63}(\text{T}_{2g})^{-1}$ é subestimada quando H_1 é muito pequeno. Este problema foi verificado medindo-se $^{63}(\text{T}_{2g})^{-1}$ como função da temperatura com diferentes intensidades de H_1 (figura 13). A menor relação $H_1 / \Delta_{\nu/2}$ foi conseguida fazendo a medida sobre a raia satélite que é bastante alargada ($\Delta_{\nu/2} \cong 0.120\text{T}$).

Figura 12 – $^{63}(T_{2g})^{-1}$ medido como função da intensidade H_1 no $\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$. $\Delta \nu_{1/2}$ é a largura a meia altura da raia central do Cu(2) a $T=120\text{K}$.

Figura 13 – $^{63}(T_{2g})^{-1}$ em função da temperatura medido com diversas intensidades de H_1 no $\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$.

Figura 14 – $^{63}(T_{2g})^{-1}$ em função da temperatura no $\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$.

Na figura 14 mostramos os resultados finais da dependência em temperatura de $^{63}(T_{2g})^{-1}$. Observamos que $^{63}(T_{2g})^{-1}$ cresce continuamente conforme T diminui, satura em torno de 100K e depois decai, contrastando com o comportamento de $^{63}(T_1T)^{-1}$. O mesmo tipo de contraste entre $^{63}(T_{2g})^{-1}$ e $^{63}(T_1T)^{-1}$ foi observado em amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.63}$ ⁹ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ¹⁰. Porém, Imai e col.¹¹ obtiveram um comportamento similar para $^{63}(T_{2g})^{-1}$ e $^{63}(T_1T)^{-1}$, sempre crescente a T decrescente, de ambiente até 100K, para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$. Veremos na discussão dos resultados que a comparação entre $^{63}(T_{2g})^{-1}$ e $^{63}(T_1T)^{-1}$ é importante porque ela permitirá determinar, exclusivamente através da RMN, quando o gap de spin está se abrindo.

2.2. Sítio do Y

Para complementar as informações sobre a susceptibilidade dinâmica com dados da região próxima a $q=(0,0)$ foram realizadas medidas sobre o ítrio.

2.2.1. O Deslocamento Hiperfino Magnético

A metodologia de medida sobre o núcleo do Y e seus problemas já foram discutidos, portanto, apresentaremos diretamente os resultados.

Figura 15 – ^{89}K vs T no $\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ ($H_0 = 15\text{T}$)

O DHM foi medido em função da temperatura para as duas orientações de campo $H_0 // c$ e $// ab$. Os resultados graficados na figura 15 não deixam dúvidas quanto a anisotropia de ^{89}K . Esta anisotropia foi relatada pela primeira vez por Carretta e Corti¹² e, posteriormente, confirmada por outros grupos^{13,14}. Quanto a dependência em temperatura ela apresenta uma tendência saturante a mais altas temperaturas mas é continuamente decrescente abaixo de 200K. Este comportamento é intermediário entre amostras menos oxigenadas e amostras completamente oxigenadas (O_7).

2.2.2. A taxa de Relaxação Spin-Rede

Da mesma forma que para o DHM, $^{89}(\text{T}_1\text{T})^{-1}$ foi medido para as orientações de campo $H_0 // c$ e $H_0 // ab$ e os resultados obtidos estão graficados na figura 16. Notamos que a anisotropia de $^{89}\text{T}_1$ é bem menor do que a do DHM. O comportamento continuamente decrescente, ao contrário do DHM, não dá sinais de estar saturando próximo à temperatura ambiente. Estes resultados estão em bom acordo com os relatados recentemente por Takigawa e col.¹³ e Alloul e col.¹⁴.

A figura 17 mostra ^{89}K em função de $^{89}(\text{T}_1\text{T})^{-1}$ para a orientação do campo aplicado paralela ao eixo c . Da mesma forma que no cristal 1 e nas referências 11 e 12, encontramos que a proporcionalidade entre $^{89}(\text{T}_1\text{T})^{-1}$ e ^{89}K só é verificada a mais baixas temperaturas.

Figura 16 – ${}^{89}(T_1 T)^{-1}$ vs T no $\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$. ($H_0 = 15\text{T}$).

Figura 17 – ${}^{89}\text{K}$ vs ${}^{89}(T_1 T)^{-1}$ no $\text{YBa}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$. A linha reta é uma guia para os olhos ($H_0 = 15\text{T}$).

3. CRISTAL 3 : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$

Este cristal não possui impurezas de Sr substituindo o Ba. Sua concentração em oxigênio é tal que o T_c é o máximo da família dos YBaCuO e por isto o chamamos de cristal otimamente dopado. A dopagem ótima marca a transição do regime sub-dopado para o regime sobre-dopado. Este cristal apresentou, além do máximo T_c , o maior salto de calor específico na transição observado até hoje¹⁵.

3.1. Sítio do Cu(2)

3.1.1. A Taxa de Relaxação Spin Rede

Figura 18 – $^{63}(T_1T)^{-1}$ em função da temperatura para o sítio do Cu(2) no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$. $H_0=5.7\text{T} // c$.

Como sabemos o comportamento de $^{63}(T_1T)^{-1}$ caracteriza o regime de dopagem da amostra através da existência, ou não, de um máximo acima de T_c , que vimos ser típico das amostras sub-dopadas. Os resultados das medidas de $^{63}(T_1T)^{-1}$ em função de T para a amostra otimamente dopada estão graficados na figura 18. Observamos que $^{63}(T_1T)^{-1}$ cresce conforme T diminui, saturando pouco acima de 100K e decaindo acentuadamente abaixo de T_c . Notamos que não há máximo acima de T_c , embora $^{63}(T_1T)^{-1}$ sature entre 120 e 100K antes de decair a T_c .

É interessante que nossos resultados sobre este cristal superpõem-se exatamente sobre os da amostra de $x=0.9$ de Imai e col.¹¹. Entretanto, ressalto que possuímos bem mais pontos, o que permite apreciar com excelente precisão a dependência em temperatura de $^{63}(T_1T)^{-1}$ até pouco abaixo de T_c .

Chamo a atenção do leitor para o fato do comportamento de $^{63}(T_1T)^{-1}$ ser muito diferente entre os cristais 2 e 3 enquanto que T_c e as concentrações de oxigênio são bem próximos. Isto indica que devemos considerar o cristal 2 como levemente sub-dopado e o cristal 3, de dopagem ótima, marca a transição ao regime sobre-dopado.

3.1.2. A Taxa de Relaxação Spin Spin

Figura 19 – $^{63}(T_2)^{-1}$ em função de T para o sítio do Cu(2) no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$. $H_0=5.7\text{T} // c$.

Para a análise da questão da abertura do pseudo-gap é importante obter-se uma informação de $\chi'(Q_{AF})$ e Γ_{AF} através de $^{63}(T_{2g})^{-1}$. A figura 19 mostra que os resultados de $^{63}(T_{2g})^{-1}(T)$ sobre este cristal apresentaram numa dependência em temperatura muito semelhante àquela que foi obtida no cristal 2. $^{63}(T_{2g})^{-1}$ é suavemente crescente a T decrescente saturando entre 100 e 110K. Este comportamento não difere qualitativamente da dependência em T de $^{63}(T_1T)^{-1}$. Comparando estes resultados aos de $^{63}(T_{2g})^{-1}$ no cristal 2, observamos que na amostra ligeiramente sub-dopada $^{63}(T_{2g})^{-1}$ é um pouco maior que na amostra otimamente dopada (cristal 3). Isto é consistente com $\chi'(Q_{AF})$ maiores nas amostras menos dopadas, portanto mais próximas

da fase magnética. Também para $^{63}(T_{2g})^{-1}$ os nossos resultados reproduzem muito bem os de Imai e col.¹¹.

3.2. Sítio do Y

3.2.1. O Deslocamento Hiperfino Magnético

Figura 20 – $^{89}\text{K}_c$ em função da temperatura no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$.

Com o intuito de tornar mais rico o estudo do cristal otimamente dopado, medimos o DHM do Y para obtermos a dependência em temperatura da susceptibilidade estática de spin, $\chi_s(q=0)$. Os resultados obtidos estão graficados na figura 20. É notável que $^{89}\text{K}_c$ não depende de T acima de 150K, decrescendo suavemente abaixo desta temperatura. O comportamento de $^{89}\text{K}_c(T)$ da amostra de dopagem ótima é intermediário entre o da amostra ligeiramente sub-dopada (cristal 2) e o das amostras completamente oxigenadas (O_7) [refs. 13 e 14], nas quais $^{89}\text{K}_c(T)$ é ligeiramente crescente decaindo pouco acima de T_c .

4. CRISTAL 4 : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Este cristal completamente oxigenado e sem impurezas de Sr era um pedaço do cristal utilizado nas medidas de espalhamento de nêutrons.

4.1. Sítio do Cu(2)

4.1.1. A Taxa de Relaxação Spin Rede

O nosso objetivo com este cristal era novamente comparar a RMN e a técnica de nêutrons. Para isto medimos $^{63}(T_1T)^{-1}$ em função da temperatura, cujos resultados são apresentados na figura 21. O comportamento observado é típico das amostras sobre-dopadas, com $^{63}(T_1T)^{-1}$ crescente a T decrescente, com uma queda brusca a T_c . Este tipo de comportamento assegura que a abertura de pseudo-gap de spin ocorre a T_c , na transição supercondutora. Infelizmente, estas foram as únicas medidas que pudemos realizar sobre este cristal.

Figura 21 – $^{63}(T_1T)^{-1}$ vs T para o sítio do Cu(2) no $YBa_2Cu_3O_7$. $H_0=10.4T // c$.

5. CRISTAL 5 : $YBa_{1.92}Sr_{0.08}Cu_3O_7$

Este cristal completamente oxigenado, com impurezas de Sr e enriquecido com ^{17}O , foi muito estudado, anteriormente, por nosso grupo¹⁶. O estudo que realizamos aqui visou saber se $^{17}T_1$ apresentava alguma dependência com a intensidade do campo.

5.1. Sítio de O(2,3)

5.1.1. A Taxa de Relaxação Spin-Rede

Figura 22 – $^{17}(T_1T)^{-1}$ vs T para o sítio de O(2,3) no $YBa_{1.92}Sr_{0.08}Cu_3O_7$. Orientação e valor de H_0 indicados na figura.

Esta é uma amostra tipicamente sobre dopada sem sinais da abertura de um spin-gap acima de T_c [ref. 16]. Com a orientação do campo paralela ao eixo cristalino c medimos $^{17}(T_1T)^{-1}$ em função da temperatura a um campo aplicado de 15T. Os resultados obtidos estão graficados na figura 22 juntamente com os resultados anteriores a 5.7T. Notamos que os resultados coincidem dentro da incerteza experimental.

Abaixo de T_c o grupo de Illinois têm relatado a existência de um importante efeito da intensidade do campo aplicado, tanto para o sítio do Cu(2) como para o do O(2,3)¹⁷. Nós ainda não tivemos a oportunidade de fazer um estudo deste gênero abaixo de T_c , mas acreditamos que reunimos os melhores meios para fazê-lo no futuro ($H_0 = 0 - 17$ T).

Referências do Capítulo

- ¹R. E. Walstedt, R. F. Bell, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak and G. P. Espinosa, Phys. Rev. B **45**, 8074 (1992)
- ²T. Shimizu, H Yasuoka, T. Tsuda, K. Koga and Y. Ueda, Bull. Mag. Res. **12**, 39 (1990)

-
- ³T. Shimizu, H. Aoki, H. Yasuoka, T. Tsuda, Y. Ueda, K. Yoshimura and K. Kosuge, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 3710 (1993)
 - ⁴J. Rossat Mignot et al, Phys C **185-189**, 86 (1991)
 - ⁵M. Horvatic, T. Auler, C. Berthier, Y. Berthier, P. Butaud, W. G. Clark, J. A. Gillet, P. Ségransan and J. Y. Henry, Phys. Rev. B **47**, 3461 (1993)
 - ⁶F. Borsa, A. Rigamonte, C. Corti, Z. Ziolo, Ok-Bae Hyun and D. R. Torgeson, Phys. Rev. Lett. **68**, 698 (1992)
 - ⁷M. Horvatic, P. Ségransan, C. Berthier, Y. Berthier, P. Butaud, J. Y. Henry, M. Couach, J. P. Chaminade, Phys. Rev. B **39**, 7332 (1989).
 - ⁸W. W. Warren, R. E. Walstedt, G. F. Brennet, R. J. Cava, B. Batlogg, R. L. Rupp, Phys. Rev. B **39**, 831 (1989).
 - ⁹M. Takigawa, Phys. Rev. B **49**, 4159 (1994)
 - ¹⁰Y. Itoh, H. Yasuoka et al., J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 1287 (1992)
 - ¹¹T. Imai, C. P. Slichter, A. P. Paulikas and B. Veal, Phys. Rev. B **47**, 9158 (1993)
 - ¹²P. Carretta and M. Corti, Phys. Rev. Lett **68**, 1236 (1992)
 - ¹³M. Takigawa, W. H. Hults and J. L. Smith, Phys. Rev. Lett **71**, 2650 (1993)
 - ¹⁴H. Alloul, A. Mahajan, H. Casalta and O. Klein, Phys. Rev. Lett. **70**, 1171 (1993)
 - ¹⁵E. Janod et al., to appear in the Proceedings of the M²S - HTCS IV, Grenoble, 5-9 July 1994.
 - ¹⁶M. Horvatic et al., Phys. Rev. B **48**, 13848 (1993)
 - ¹⁷J. A. Martinalde et al., Phys. Rev. B **47**, 9155 (1993)

CAPÍTULO 7.

Análise e Discussão dos Resultados

Os resultados serão discutidos segundo vários ângulos. Ressalto, no entanto, que os principais pontos de nosso trabalho são a comparação com nêutrons, a análise conjunta T_1 e T_2 e o "crossover" entre os regimes sub-dopado e sobre-dopado. Lembro que nossos estudos limitaram-se ao sistemas SC da família dos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ no seu estado normal ($T > T_c$).

1. DEPENDÊNCIA DE T_1 COM H_0 NO ESTADO NORMAL ($T > T_c$)

1.1. Anisotropia no Sítio do Cu(2)

Esta questão da anisotropia de $^{63}\text{T}_1$ já foi amplamente discutida na literatura^{1,2}. A sua explicação coerente com os resultados do DHM (^{63}K) foi o principal suporte do modelo de Mila-Rice³. Para explicar estas anisotropias Mila e Rice propõem um cenário de momentos quase-localizados nos cobres, que são correlacionados antiferromagneticamente entre si. Vamos reproduzir aqui esta análise com o intuito de aferir nossos resultados do cristal 2 com a literatura.

Na figura 1 encontram-se graficadas as quocientes entre os $^{63}\text{T}_1$ medidos pela RMN com $H_0 // c$ (ab) e pela RQN ($H_0=0$). Se analisamos primeiro a anisotropia $^{63}\text{R} = ^{63}(\text{T}_1)_c / ^{63}(\text{T}_1)_{ab}$ notamos que ela é muito fracamente dependente de T e seu valor médio é de 3.4 ± 0.2 , em bom acordo com a literatura onde ^{63}R varia de 3.2 a 3.7.

A Taxa de Relaxação Spin Rede (TRSR) é analisada em termos da expressão de Moriya para a relaxação (veja cap. 2, seção 3.2),

$$^{63}(\text{T}_1 T)^{-1}_\alpha = \frac{k_B ^{63}\gamma^2}{2\mu_B^2} \sum_{\mathbf{q}} |^{63}A_\alpha(\mathbf{q})|^2 \frac{\chi''(q, \omega_n)}{\omega_n} \quad 1.1.1.$$

onde α é a orientação de $H_0 // (\perp) c$ e $|^{63}A_\alpha(\mathbf{q})|^2$ é o fator de forma correspondente aos campos flutuantes transversais (veja cap. 4, seção 2.3)

$$\begin{aligned} (H_0 // c) : |^{63}A_{//}(q)|^2 &= [A_{ac} + 2B(\cos(q_a a) + \cos(q_b a))]^2 \\ (H_0 \perp c) : |^{63}A_{\perp}(q)|^2 &= \frac{1}{2} \left\{ \begin{aligned} &[A_{ab} + 2B(\cos(q_a a) + \cos(q_b a))]^2 + \\ &[A_c + 2B(\cos(q_a a) + \cos(q_b a))]^2 \end{aligned} \right\}. \quad 1.1.2. \end{aligned}$$

O valor de ^{63}R é dado pela razão das somatórias em q de $\chi''(q, \omega_n) / \omega_n$ (que assumimos ser isotrópico). No entanto, se a parte imaginária da susceptibilidade dinâmica for dominada pelas contribuições a $q = Q_{AF}$, então ^{63}R será bem aproximado por

$${}^{63}R = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{(A_c - 4B)^2}{(A_{ab} - 4B)^2} \right\}. \quad 1.1.3.$$

Escolhendo as constantes de acoplamento hiperfino relatadas por a) Berthier e col.: $A_c = -360 \text{ kOe}$, $A_{ab} = -36 \text{ kOe}$ e $B = 80 \text{ kOe}$, ou b) Shimizu e col.: $A_c = -440 \text{ kOe}$, $A_{ab} = -24 \text{ kOe}$ e $B = 93 \text{ kOe}$, obtemos ${}^{63}R_a = 3.4$ e ${}^{63}R_b = 3.22$ em bom acordo com o valor experimental. Esta análise nos permite concluir que ${}^{63}R$ é coerente com momentos quase-localizados nos $\text{Cu}(2)$ e flutuações AF.

Figura 1 – Dependência com a temperatura da razão entre as TRSR para o sítio do $\text{Cu}(2)$ no cristal $2(x=0.92)$. $\text{RMN } H_0/c = {}^{63}(T_1)_c$, $\text{RMN } H_0/ab = {}^{63}(T_1)_{ab}$ e $\text{RQN} = {}^{63}(T_1)_0$.

Quanto ao estado supercondutor, onde a anisotropia ${}^{63}R$ têm sido muito estudada, não analisamos ainda nossos resultados. Chamo a atenção para a utilidade destas medidas pois elas permitem inferir informações importantes sobre o estado SC^4 . Além de desenvolver uma acentuada dependência em T abaixo de $T_c^{5,6}$, ${}^{63}R$ apresenta uma dependência com a intensidade do campo aplicado⁷. As interpretações mais recentes destes resultados sugerem a persistência das flutuações AF no estado SC e uma simetria $d_{x^2-y^2}$ do estado pareado⁸.

1.2. Dependência de T_1 com a Intensidade de H_0

Na figura 1 também podemos observar que os resultados sobre o sítio do $\text{Cu}(2)$ no cristal 2 indicam que ${}^{63}(T_1)_c(H) = {}^{63}(T_1)_c(0)$, ou seja, os resultados da RQN reproduzem os da

RMN com $H_0 // c$. As medidas que realizamos a 12T de campo aplicado também não mostraram qualquer dependência significativa com a intensidade de H_0 .

Em resumo os resultados de $^{63}T_1$ no estado normal mostraram-se independentes da intensidade do campo aplicado. Esta conclusão contradiz o que relata Borsa e col.⁹ para uma amostra de $YBa_2Cu_3O_7$. Acreditamos que dois fatores podem contribuir para esta discordância. Em primeiro lugar Borsa apresenta os resultados acima de T_c em função da temperatura reduzida T / T_c o que achamos injustificável. Isto pode criar uma falsa dependência em campo porque T_c depende do campo aplicado. Em segundo lugar, se a amostra por eles estudada for ligeiramente sub-estioiquiométrica, uma contribuição espúrea dos sítios Cu(1-O2) pode superpor-se aos Cu(2) falsamente alongando T_1 . Em nossa amostra, o cristal 2 quase totalmente oxigenado, uma considerável contribuição deste tipo foi cuidadosamente retirada com o intuito de isolar a contribuição dos Cu(2).

Considendo o sítio do oxigênio planar O(2,3), os resultados de $^{17}(T_1T)_c$ a campos aplicados de 5.7 e 15T, sobre o cristal 5, concordam entre si dentro da incerteza experimental. Portanto, podemos dizer que $^{17}T_1$ independe da intensidade do campo aplicado no estado normal de nossa amostra de $YBa_2Cu_3O_7$.

Não conhecemos estudos deste gênero sobre o oxigênio acima de T_c , porém, recentemente J. A. Martinalde e col.¹⁰ o fizeram abaixo de T_c . Os resultados por eles obtidos indicam uma dependência com a intensidade do campo tanto no sítio do Cu(2) como nos sítios O(2,3). Estes resultados merecem ser confirmados tanto pela dificuldade técnica em obtê-los como pela importância das conclusões deles inferidas sobre o estado SC. Em particular, a baixas temperaturas, uma dependência das TRSR com a temperatura ao cubo indica um caráter não convencional da simetria do pareamento supercondutor.

Finalmente, deve ser ressaltado que Borsa também relata um efeito do campo também para uma amostra de $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$. Não trabalhamos com este composto no qual não existem as cadeias de CuO (e, portanto, os sítios de Cu(1)). O efeito do campo neste sistema depende de T e parece ser mais significativo. Recentemente, Kambe e col.¹¹ fizeram um estudo sobre o $Tl_2Ba_2CuO_y$ e constataram, tanto acima como abaixo de T_c , uma significativa dependência em frequência das taxas de relaxação spin-rede dos núcleos do Tl e do Cu. Este resultado, juntamente a outros resultados ligados a questão do gap de spin acima de T_c , sugere que as diferenças entre os compostos de um plano CuO_2 (como o $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ e o $Tl_2Ba_2CuO_y$) e dois planos (como o $YBa_2Cu_3O_7$) devem ser mais fundamentais do que pensava-se.

A intensidade do campo tem um efeito sobre a relaxação spin-rede de sistemas unidimensionais e, possivelmente, também é importante em sistemas 2D. Uma vez que o magnetismo nos sistemas HTCS têm forte caráter 2D, eles seriam candidatos a apresentar tais efeitos. Os resultados até agora obtidos sugerem que os sistemas com um plano de CuO_2 apresentam um efeito do campo, mas os bi-planares não. Talvez a diferença venha do fato dos compostos de dois planos serem menos anisotrópicos (e menos 2D). Sem dúvida a questão da

dependência com a intensidade do campo ainda está longe de ter sido razoavelmente explorada e voltará a atrair considerável atenção.

2. COMPARANDO A RMN DOS SÍTIOS DO ^{89}Y E DO $^{17}\text{O}(2,3)$

Como já foi discutido na revisão dos resultados da RMN nos HTCS (cap. 4, parte 2) a interpretação dos resultados é coerente com a existência de um só líquido de spin, os momentos quase-localizados dos Cu(2). Este cenário é descrito pelo hamiltoniano de Mila-Rice, que foi apresentado no cap. 4, seções 2.2 e 2.3. Vamos agora explorar nossos resultados segundo este hamiltoniano comparando a RMN do ^{89}Y e do $^{17}\text{O}(2,3)$.

2.1. Determinação de K_{orb}

Como já foi discutido, as constantes de acoplamento hiperfino são assumidas não dependentes da dopagem do sistema (cap. 2 seção 2.3). O DHM do Y e do O(2,3) é composto de uma parte dependente e outra independente de T,

$$^{17,89}(K)_{\alpha\alpha}(T) = ^{17,89}(K)_{\alpha\alpha}^{\text{spin}}(T) + ^{17,89}(K)_{\alpha\alpha}^{\text{orb}}, \quad 2.1.1.$$

as quais são relacionados, respectivamente, à susceptibilidade de spin $\chi_s(q=0, \omega=0)$ (dependente de T) e à susceptibilidade orbital χ_{orb} (de Van Vleck, independente de T). A relação é feita através das constantes de acoplamento hiperfino

$$^{17}(K)_{\alpha\alpha}^{\text{spin}}(T) = \frac{2C_{\alpha\alpha}}{2\mu_B} \chi_{\alpha\alpha}^{\text{spin}}(T) \quad e \quad ^{89}(K)_{\alpha\alpha}^{\text{spin}}(T) = \frac{8D_{\alpha\alpha}}{2\mu_B} \chi_{\alpha\alpha}^{\text{spin}}(T) \quad 2.1.2.$$

$$^{17,89}(K)_{\alpha\alpha}^{\text{orb}} \propto \chi_{\alpha\alpha}^{\text{orb}}$$

Para extrair $\chi_s(0,0)(T)$ é necessário estimar a contribuição orbital K_{orb} . Como χ_{orb} é independente de T e no supercondutor $\chi_s(0,0)(T=0)=0$, uma forma de estimar K_{orb} é medir K no limite de $T \rightarrow 0$, e assumir o valor residual como K_{orb} .

Na prática medir K no estado supercondutor é complicado pela dificuldade de se determinar H_0 no interior da amostra. Devido às correntes demagnetizantes do SC, o campo no interior da amostra pode diferir muito do campo externo aplicado H_0 . Avaliar o campo demagnetizante não é evidente pois é necessário uma referência interna à amostra¹².

A solução adotada por Takigawa e col.¹³ foi medir a parte axial do DHM, $^{17}K_{\text{ax}}$, que por ser uma diferença, $(K_{\parallel} - K_{\perp}) / 3$ ($\parallel$ e $\perp$ à ligação Cu-O), automaticamente cancela qualquer correção diamagnética. Para uma amostra de $x=0.64$, no limite $T \rightarrow 0$ obteve-se $^{17}K_{\text{ax}}(T) = ^{17}K_{\text{orb,ax}}$ e da relação $^{17}K_{\text{orb,c}} \propto ^{17}K_{\text{ax}}$ finalmente chegou-se ao valor $^{17}K_{\text{orb,c}} = -(0.014 \pm 0.1\%)$.

Figura 2 – ^{17}K vs $^{17}(\text{T}_1\text{T})^{-1}$ no cristal 1 e em outros cristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. As retas são os resultados do ajuste por uma função linear. K_{orb} é obtido do valor extrapolado para $(\text{T}_1\text{T})^{-1} = 0$ como é explicado no texto.

Outra forma de fazê-lo é assumindo como válida a lei empírica $\text{KT}_1\text{T} = \text{cte}$, que, conforme já foi ressaltado no cap. 4 (seção 2.1) e no capítulo dos resultados, é muito bem observada nos sítios de oxigênio (figura 2). Feito um ajuste linear dos dados de K em função de $(\text{T}_1\text{T})^{-1}$, a contribuição orbital, K_{orb} , é dada pelo valor extrapolado para $(\text{T}_1\text{T})^{-1} = 0$, pois, neste ponto a contribuição de spin é nula, $\text{K}_{\text{spin}} = 0$. Analisando desta forma os resultados para o oxigênio da amostra de $x=0.5$ (cristal 1), obtivemos $^{17}\text{K}_{\text{orb,c}} = (0.01 \pm 0.01\%)$ como mostra a figura 2. Na mesma figura analisamos os resultados das amostras $x=0.64$ [ref. 13] e $x=0.52$ [ref. 37] e obtivemos que $^{17}\text{K}_{\text{orb,c}}$ concorda perfeitamente entre nossa amostra ($x=0.5$) e a de Takigawa ($x=0.63$), e é muito próximo de $^{17}\text{K}_{\text{orb,y}}$ da amostra de ($x=0.52$).

A relação $\text{KT}_1\text{T} = \text{cte}$ é muito bem verificada para o oxigênio planar em outros sistemas HTCS tais como o $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ¹⁴ e o $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ¹⁵. Sua explicação segundo modelo MMP é atribuída à filtragem perfeita das flutuações AF sobre o sítio do oxigênio (veja cap. 4, seção 3.2). Note, no entanto, que este argumento não é satisfatório na medida em que a filtragem perfeita não é de fato garantida pelo fator de forma do oxigênio. Além disto, sobre o sítio do Y, para qual o fator de forma é um filtro mais eficiente, vimos que há desvios significativos da proporcionalidade entre T_1T e K a altas temperaturas. Em resumo, esta lei é verificada

experimentalmente para o oxigênio mas no momento não há explicação teórica satisfatória para tal comportamento. Voltaremos a este assunto na discussão da relaxação spin-rede.

Figura 3 – $^{89}K_c$ em função $^{17}K_{spin,c}$ para o cristal 1. A linha reta é o resultado de um ajuste linear. O valor de $^{89}K_{orb,c}$ é obtido do valor extrapolado para $^{17}K_{spin} = 0$ como é explicado no texto.

Visto que nossos resultados (figs. 7 e 17 do cap. 6), assim como os de Takigawa e col.¹⁶ e Alloul e col.¹⁷, mostraram que a relação KT_1T não é bem obedecida no sítio do Y, determinaremos $^{89}K_{orb}$ de uma forma alternativa. Aproveitar-nos-emos do cenário de um único líquido de spin, responsável pelos DHM de todos os núcleos (Y, Cu(2) e O(2,3)), para extrair $^{89}K_{orb}$ da proporcionalidade entre $^{89}K_c$ e $^{17}K_c$.

Uma vez que $^{17}K_{orb}$ já foi determinado, podemos isolar a susceptibilidade de spin

$$^{17}K_{spin,c} = (^{17}K_c - ^{17}K_{orb,c}) = \frac{2C_c}{2\mu_B} \chi_{spin}. \quad 2.1.3.$$

Podemos então escrever

$$^{89}K_c = \alpha (^{17}K_c - ^{17}K_{orb,c}) + ^{89}K_{orb,c} \quad \text{onde} \quad \alpha = \frac{4D_c}{C_c}. \quad 2.1.4.$$

A figura 3 mostra $^{89}K_c$ em função $^{17}K_{spin,c}$ de onde tiramos $^{89}K_{orb,c} = 135 \pm 15$ ppm. Este valor concorda com a estimativa de Alloul e col.¹⁷ e é um pouco inferior a $^{89}K_{orb,c} = 160 \pm 10$ ppm relatado por Takigawa e col.¹⁶.

O coeficiente angular da figura 3 dá a razão entre as constantes de acoplamento hiperfino do ítrio e do oxigênio: $\alpha = 4D_c / C_c = 0.2148$. Usando o valor $C_c = 96$ kOe da ref.36 obtemos $D_c = 5.1 \pm 0.2$ kOe. Takigawa e col. encontraram $\alpha = 4D_c / C_c = 0.176$, o que levaria a $D_c = 4.2 \pm 0.2$ kOe. Se partirmos do valor $C_c = 113$ kOe relatado por Takigawa, obteríamos para nossos resultados $D_c = 6.1 \pm 0.2$ kOe e para os Takigawa $D_c = 5.0 \pm 0.2$ kOe. A discrepância entre nós e Takigawa com respeito a α é considerável. Acreditamos que talvez a origem do problema venha do fato de Takigawa ter realizado as medidas sobre o ^{89}Y e sobre o ^{17}O com dois anos de intervalo, podendo a amostra ter mudado ligeiramente o conteúdo de oxigênio (x) entre as duas medidas. De nossa parte reconhecemos que nossas medidas são menos precisas que as de Takigawa. Por fim, lembro que D_c calculado acima é composto da soma das constantes de acoplamento hiperfino e dipolar: $D_c = D_{c,\text{HF}} + D_{c,\text{dip}}$.

2.2. $\chi(q=0, \omega=0)$ em Função da Temperatura

Figura 4 – Dependência em temperatura de $\chi(q=0, \omega=0)$ calculado a partir de $^{89}\text{K}_c$.

Uma vez conhecidos $^{89,17}\text{K}_{\text{orb},c}$ e as constantes de acoplamento C_c e D_c podemos calcular a susceptibilidade estática de spin $\chi(q=0, \omega=0)$ a partir dos resultados de $^{89,17}\text{K}_c$.

Considerando o núcleo n e a orientação do campo $H_0 // \alpha$, a conversão dos resultados é feita multiplicando $^n\text{K}_{\text{spin},\alpha} = (^n\text{K}_\alpha - ^n\text{K}_{\text{orb},\alpha})$ por uma constante,

$$\chi_\alpha \left(\frac{\text{emu}}{\text{mol Cu}(2)} \right) = ^nK_{\text{spin},\alpha} \times \left(\frac{2\mu_B N_a}{^nA_\alpha} \right), \quad 2.2.1.$$

onde N_a é o número de Avogadro e A_α é a constante de acoplamento hiperfino. Sendo assim, para o

$$^{17}\text{O}(2,3) \text{ com } H_0 \parallel c \Rightarrow ^{17}A_c = \left(\frac{\mu_B N_a}{C_c} \right) = 0.05818 [\text{mol Cu}(2) \text{ cm}^{-3}], \quad 2.2.2.$$

$$\text{e } ^{89}\text{Y} \text{ com } H_0 \parallel c \Rightarrow ^{89}A_c = \left(\frac{\mu_B N_a}{4D_c} \right) = -0.27377 [\text{mol Cu}(2) \text{ cm}^{-3}].$$

O resultado destes cálculos para nossas amostras está graficado na figura 4. Note que a susceptibilidade também possui um índice α , pois, ela também deve ser anisotrópica.

2.3. Anisotropia de $\chi(q=0, \omega=0)$

A anisotropia de $\chi(q=0, \omega=0)$ é uma questão que tem sido considerada recentemente. Walstedt e col.¹⁸ calcularam teoricamente $g_c/g_{ab} = 1.13$ para os cobres planares, levando a uma anisotropia $\chi_c/\chi_{ab} = 1.27$, segundo a relação típica de bandas $\chi_\alpha \propto g_\alpha^2$. Os fatores g_α não foram medidos e uma forma indireta de se checar a anisotropia de $\chi(q=0, \omega=0)$ é comparando $^{89}K_c$ e $^{89}K_{ab}$, pois,

$$^{89}K_c = \frac{(8D_c + D_{c,dip})}{(8D_{ab} + D_{ab,dip})} \frac{\chi_c}{\chi_{ab}} ^{89}K_{ab} + cte. \quad 2.3.1.$$

O coeficiente angular relaciona as anisotropias de χ e D enquanto a constante está associada à anisotropia de $^{89}K_{orb}$. Calculamos as constantes de acoplamento dipolar entre os spins de cobre e o ítrio a partir da estrutura cristalina,

$$H_0 \parallel c \Rightarrow D_{c,dip} = (-8) \times \frac{1-3\gamma^2}{r^3} \times 2\mu_B \cong -720 \text{ Oe} \quad 2.3.2.$$

$$H_0 \parallel ab \Rightarrow D_{ab,dip} = (-8) \times \frac{1-3\alpha^2}{r^3} \times 2\mu_B \cong 360 \text{ Oe}$$

onde (α, β, γ) são os cossenos diretores do vetor r que liga o Cu(2) ao Y.

As medidas de $^{89}K_c$ e $^{89}K_{ab}$ foram realizados sobre o cristal 2. Graficando os resultados como $^{89}K_c$ vs $^{89}K_{ab}$ (figura 5) obtém-se um coeficiente angular

$$\alpha = \frac{(8D_c + D_{c,dip})}{(8D_{ab} + D_{ab,dip})} \frac{\chi_c}{\chi_{ab}} = 1.58 \pm 0.25. \quad 2.3.3.$$

Na figura 5, além de nossos resultados, estão graficados os dados de outros grupos para amostras de diferentes concentrações de oxigênio, x . Notamos que o coeficiente angular é muito próximo para todas as amostras. Se o consideramos independente da dopagem, uma pequena diferença nos $^{89}K_{orb}$ explicaria o termo constante diferente entre as amostras. No entanto, reconhecemos que a precisão experimental é ainda insuficiente para tirar conclusões definitivas. Porém, considerando esta anisotropia como correta, encontraríamos $D_c = 5.0 \text{ kOe}$ e $D_{ab} = 4.2 \text{ kOe}$ (descontada as constantes de acoplamento dipolar).

Figura 5 – $^{89}\text{K}_c$ vs $^{89}\text{K}_{ab}$ em diversas amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. A linha reta é o resultado do ajuste linear pelos dados do cristal 2.

A anisotropia $D_c/D_{ab} = 1.19$ está de acordo com o que obteve Takigawa [ref.16], mas difere da conclusão de Alloul [ref. 17], que concluiu que D era isotrópico. Realmente a incerteza no coeficiente angular torna qualquer conclusão questionável. Se a anisotropia de fato existe, ela indica que o acoplamento hiperfino do ítrio envolveria uma contribuição dos orbitais não- s deste núcleo. Infelizmente, as incertezas em g_α e D_α também contribuem para que uma análise deste tipo tenha pouco confiabilidade.

Passando à anisotropia da taxa de relaxação $A = {}^{89}(T_1)_{ab}^{-1} / {}^{89}(T_1)_c^{-1}$, esta foi medida por nós no cristal 2 ($x=0.92$) e por Alloul e Takigawa [refs. 16-17] em cristais de $x=0.6$ e $x=1$. Como nossos resultados apresentam uma dispersão grande, inviabilizando uma boa análise, preferimos basear a discussão que segue nos dados de Alloul e Takigawa. Os resultados de ambos os grupos apontam para uma pequena anisotropia, constante em temperatura, e independente da concentração de oxigênio da amostra: $A = 1.20 \pm 0.03$ (Takigawa) e $A = 1.16 \pm 0.02$ (Alloul). A questão que nos colocamos agora é explicar esta anisotropia. Para analisá-la consideraremos duas possibilidades de flutuações: anisotrópicas e isotrópicas.

1) Flutuações anisotrópicas.

Ignorando a contribuição dipolar à relaxação do Y, mas considerando a possibilidade de flutuações anisotrópicas (veja cap. 2, seção 3.2, e cap 4, seção 2.3),

$$A = \frac{{}^{89}(T_1)_{ab}^{-1}}{{}^{89}(T_1)_c^{-1}} = \frac{\sum_q f^2(q) (D_c^2 \chi_c''(q, \omega) + D_{ab}^2 \chi_{ab}''(q, \omega)) \omega}{\sum_q f^2(q) (2D_{ab}^2 \chi_{ab}''(q, \omega)) \omega} \quad 2.3.4.$$

Assumiremos, como no modelo de MMP, que os fatores de forma $f^2(q)$ filtram a contribuição AF. Para $\omega \rightarrow 0$ podemos escrever $\chi''_\alpha(q=0, \omega) / \omega \cong \chi_\alpha(0) \tau_\alpha$, onde τ é o tempo de correlação do spin eletrônico. Então, da expressão acima pode-se obter a relação

$$2A - 1 \cong \left(\frac{D_c}{D_{ab}} \right)^2 \left(\frac{\chi_c(0)}{\chi_{ab}(0)} \right) \frac{\tau_c}{\tau_{ab}}, \quad 2.3.5.$$

Usando o valor experimental $A = 1.2$, supondo $\chi_c / \chi_{ab} = 1.27$ (cenário de bandas) e da anisotropia das constantes hiperfinas $D_c / D_{ab} = 1.19$, encontramos uma considerável anisotropia do tempo de correlação $\tau_c / \tau_{ab} = 0.8$.

2) Flutuações isotrópicas.

Neste caso

$$A \cong \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{D_c}{D_{ab}} \right)^2 + 1 \right\}, \quad 2.3.6.$$

e da anisotropia $D_c / D_{ab} = 1.19$ deduzimos $A_{\text{teor}} = 1.21$. Isto significa que, se as flutuações magnéticas são isotrópicas, a pequena anisotropia da relaxação do ítrio seria explicada exclusivamente pela anisotropia das constantes hiperfinas.

Antes de encerrar a discussão sobre a susceptibilidade local de spin, chamo a atenção do leitor sobre o trabalho de Shimizu e col.¹² que estudaram a susceptibilidade de spin e orbital nos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Eles mediram ${}^{63}\text{K}_\alpha$ e a susceptibilidade macroscópica χ_α e calcularam em detalhe as diversas contribuições para extrair $\chi_{\alpha, \text{spin}}$. Os parâmetros iônicos foram derivados indiretamente permitindo calcular $g_c / g_{ab} = 1.14$, em bom acordo com Walstedt [ref. 15]. No entanto, eles concluem que a anisotropia da susceptibilidade de spin dos cobres planares varia com a concentração de oxigênio, sendo nula para $x=1$ e para x decrescente, surpreendentemente, $\chi_c < \chi_{ab}$.

No momento só podemos concluir que mais estudos serão necessários para elucidar o problema da anisotropia de χ_{spin} . Da mesma forma, a anisotropia do tensor de acoplamento hiperfino do Y é polêmica e exigirá um grande esforço experimental para diminuir a imprecisão experimental.

2.4. Comparação entre as TRSR do ${}^{89}\text{Y}$ e do ${}^{17}\text{O}(2,3)$

Millis e Monien¹⁹ (MM) sugeriram que a razão entre as relaxações do oxigênio e do ítrio, definida como $R = {}^{17}(T_1)^{-1} / {}^{89}(T_1)^{-1}$, seria um teste fundamental para os modelos fenomenológicos como MMP. Segundo a análise de MM, tanto para $\chi''(q, \omega)$ lorentziano como gaussiano:

i) se R cresce quando T decresce $\Rightarrow$ o comprimento de correlação deve depender de T , $\xi(T)$, enquanto que o fator β (definido no modelo MMP, cap. 4, seção 3.2) seria independente de T ;

ii) caso R fosse constante em temperatura, β é quem dependeria de T e ξ seria constante.

As primeiras medidas comparando o ítrio e o oxigênio sobre a mesma amostra foram publicadas recentemente por Takigawa e col.¹⁶ que encontraram R ligeiramente crescente a T decrescente. Realizamos o mesmo tipo de medida no cristal 1 ($x=0.5$) e, diferentemente de Takigawa, não encontramos R dependente da temperatura, como pode ser observado na figura 6. Os valores de R , no entanto, são bem próximos dos relatados por Takigawa. Mesmo considerando que nossas medidas são menos precisas, não consideramos que a dependência em temperatura encontrada por Takigawa seja significativa. Lembramos que Takigawa realizou suas medidas sobre o Y e sobre o O(2,3) com 2 anos de intervalo e, provavelmente, o conteúdo de oxigênio das amostras é próximo mas não era mais o mesmo. Acreditamos que por esta razão ele determinou as constantes de acoplamento hiperfino do ítrio (D_α) de forma errônea, explicando-se assim o problema que ele tem ao calcular R teoricamente.

Utilizando a expressão de Moriya e os fatores de forma dados no cap. 4 (seção 2.3) podemos calcular R de forma exata, obtendo

$$R = \left[\frac{(C_a^2 + C_b^2)}{8D_{ab}^2} \frac{17}{89} \gamma^2 \right] \frac{\sum_q \left[1 + \frac{1}{2} (\cos q_x a + \cos q_y b) \right] \chi''(q, \omega) / \omega}{\sum_q (1 + \cos q_y b) + (1 + \cos q_x a) \chi''(q, \omega) / \omega}, \quad 2.4.1.$$

que é sempre maior que o fator entre colchetes, que chamaremos R_{teor} . Usando as constantes hiperfinas $C_a = 154.2$ kOe, $C_b = 94.5$ kOe e $D_{ab} = 4.2$ kOe encontramos $R_{\text{teor}} = 1460$, enquanto que o valor médio experimental é $R = 1575$. Takigawa parte de $C_a = 172$ kOe, $C_b = 100$ kOe e $D_{ab} = 3.9$ kOe, encontrando $R_{\text{teor}} = 2510$ muito superior ao valor experimental. Nossa explicação para esta discordância é que Takigawa parte de um valor para D_{ab} incorretamente determinado. Tomando como boas as constantes hiperfinas do oxigênio da amostra de Takigawa (corretamente determinados), encontramos para nossos dados $D_{ab} = 5.1$ kOe, levando a $R_{\text{teor}} = 1770$.

Para explicar $R_{\text{teor}} \gg R$ Takigawa invocou a possibilidade de que a relaxação do ítrio é aumentada pela contribuição dipolar (desprezada no modelo de Mila-Rice) via acoplamento entre bi-planos. Realmente, os resultados da técnica de nêutrons indicam a existência de correlações entre bi-planos de CuO_2 e algumas teorias^{20,21} sugerem um papel relevante para este acoplamento. Contudo, segundo sugerimos, o problema inicial de Takigawa quanto ao valor de R de fato não existiria, não havendo porque invocar a contribuição dipolar para explicar a relaxação do Y. Outro argumento vem dos resultados mais recentes da DIN²², os quais indicam que a correlação intra-biplanos nos compostos $x=1.0$ depende da temperatura, mas no composto $x=0.64$ ela é constante em T . Isto faz com que a explicação de Takigawa entre em contradição com as evidências mais diretas da técnica de nêutrons, pois seus resultados para R sugerem justamente o contrário, que o acoplamento seria mais dependente da temperatura na concentração $x=0.64$.

Figura 6 – Razão entre as relaxações do $^{17}\text{O}(2,3)$ e do ^{89}Y ($R = ^{17}(T_1)^{-1} / ^{89}(T_1)^{-1}$) para $\text{H}_2\text{O}/\text{c}$ no cristal 1 ($x=0.5$). A linha corresponde aproximadamente aos resultados de Takigawa para amostras de $x=0.64$ e $x=1$.

Resumindo, encontramos que o valor de R , aproximadamente constante em temperatura, é bem explicado pelas constantes de acoplamento hiperfino dentro do cenário do hamiltoniano de Mila-Rice. Nossa conclusão é contrária à de Takigawa, pois, como explicamos ele deve ter comparado medidas em amostras com conteúdo de oxigênio ligeiramente diferente. As constantes hiperfinas do ítrio que ele deduz seriam então incorretas, o que explicaria tanto a discrepância com relação às constantes hiperfinas como o problema quanto ao valor de R_{teor} . Por conseguinte divergimos também quanto a importância da contribuição dipolar, que segundo nossos resultados seria muito pequena.

3. A ANÁLISE CONJUNTA DAS TÉCNICAS DE NÊUTRONS E RMN

Esta é a parte principal desta tese. Comparamos os nossos resultados de RMN aos da DIN do grupo de Rossat-Mignot realizando medidas sobre os mesmos cristais. Além disto, pela primeira vez interpretamos os resultados das taxas de relaxação spin-rede dos diversos núcleos segundo as restrições impostas pelos resultados da DIN sobre amostras semelhantes.

3.1. $(T_1T)^{-1}$ do Sítio do Cu(2) e $\chi''(Q_{AF}, \omega)$ Medido pela DIN.

Como já foi explicado no capítulo 4 sobre as excitações magnéticas (seção 1.3), o fator de forma do Cu(2), aliado ao aumento de $\chi''(q, \omega)$ a $q = Q_{AF}$, faz com que a taxa de relaxação spin-rede seja aproximadamente dada por

$$^{63}(T_1T)^{-1} \propto \sum_q |^{63}A_q|^2 \frac{\chi''(q, \omega_0)}{\omega_0} \approx \lim_{\omega_0 \rightarrow 0} \frac{\chi''(Q_{AF}, \omega_0)}{\omega_0}. \quad 3.1.1.$$

Por sua vez a DIN evidenciou que $\chi''(q, \omega)$ tem um pico a $q = Q_{AF}$. Os estudos em função da temperatura mostraram que as flutuações de mais baixas energias ($E < E_g$) são suprimidas abaixo de uma temperatura $T^* > T_c$ nas amostras sub-dopadas. Na realidade ocorre uma transferência de densidade espectral de baixas energias para mais altas energias, um fenômeno chamado a abertura de um pseudo-gap de spin. O que acontece com os spin é que eles estão formando pares (singletos de spin) como na transição supercondutora, que é um gap de spin e de carga. Porém, na amostra completamente oxigenada, sobre-dopada, o gap de spin se abre a T_c , como era esperado. Nas amostras muito próximas da fase magnética, a situação sob o ponto de vista da técnica de nêutrons ainda não é clara.

Figura 7 – Comparação entre a dependência em T de $^{63}(T_1T)^{-1}$ (■) do Cu(2) e $\chi''(Q_{AF}, \hbar\omega)$ (○) medido pela DIN a baixa energia (E indicada na figura). a) cristal 4 ($x=1$) e b) cristal 2 ($x=0.92$).

Realizamos medidas de $^{63}(T_1T)^{-1}$ em cristais que eram pequenos pedaços das amostras estudadas por DIN pelo grupo de Rossat-Mignot²³. A primeira, o cristal 2 com $x=0.92$ ($T_c=90K$), era ligeiramente sub-dopada, e a segunda, o cristal 4 com $x=1$ ($T_c=91K$) completamente oxigenada.

Na figura 7 comparamos, nos cristais 2 e 4, $^{63}(T_1T)^{-1}$ com os dados da DIN de $\chi''(Q_{AF}, \hbar\omega)$ a baixas energias ($\hbar\omega=10$ e 15 meV). Em primeiro lugar, notamos, para as duas amostras, que a semelhança dos resultados de RMN e difusão inelástica de nêutrons confirma que a relaxação do Cu(2) é dominada por $\chi''(Q_{AF}, \omega_0)$. Todavia, ambas as técnicas determinaram um comportamento em temperatura fundamentalmente diferente entre as duas amostras, embora T_c seja muito próximo. Esta diferença para a qual chamamos a atenção é a temperatura T^* na qual as curvas experimentais passam por um máximo. No cristal 2, sub-dopado, $T^* \cong 130K$, e no cristal 4, sobre-dopado, $T^* \cong T_c$. Mais uma vez observamos que a RMN e a DIN indicam a mesma temperatura T^* para cada amostra estudada. Segundo os estudos da DIN T^* corresponde à temperatura onde o pseudo gap de spin se abre a baixas energias.

Concluimos então que o comportamento da relaxação spin-rede do cobre planar reflete a dinâmica de spins a $q = Q_{AF}$. O estado normal anômalo dos $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ é caracterizado pela abertura de um gap de spin a $T^* > T_c$ nas amostras sub-dopadas ($0.5 < x < 0.94$), e a $T^* \cong T_c$ nas amostras sobre-dopadas ($0.94 < x \leq 1$). Os resultados de $(T_1T)^{-1}$ do sítio do Cu(2) refletem a abertura ou não do gap de spin evidenciado por nêutrons²⁴.

Se a abertura de um pseudo-gap é um fato bem comprovado do ponto de vista experimental, sua explicação teórica ainda é controversa. Como esta questão do gap de spin será central na análise que segue deixaremos para discuti-la mais adiante.

3.2. $(T_2g)^{-1}$ do Sítio do Cu(2) e a Determinação $\chi'(Q_{AF})$

3.2.1. A Interação Spin-Spin Indireta entre os Cu(2)

O comportamento anômalo de $^{63}T_2$ do sítio do Cu(2) foi destacado pela primeira vez por Pennington e col²⁵. Eles logo interpretaram o alto valor de $^{63}T_2$ e a sua dependência em temperatura como consequência da interação spin-spin indireta, ou seja, via sistema eletrônico de spins²⁶.

Já tivemos a oportunidade de discutir um pouco esta contribuição indireta à relaxação spin-spin no capítulo 2 (seção 4.3). Vamos agora detalhar o caso dos Cu(2) nos YBCO.

Partimos do hamiltoniano efetivo para o núcleo do Cu(2) na posição r_i

$$\mathcal{H} = \sum_r {}^{63}\gamma \gamma_e \hbar^2 \mathbf{I}(r_i) \cdot \tilde{\mathbf{G}}(r, r_i) \cdot \mathbf{S}(r), \quad 3.2.1.1.$$

onde o tensor de interação hiperfino é dado por

$$G(r, r_i) = A_i \delta_{r, r_i} + \sum_{\Delta} {}^{4VP} B \delta_{r, r_i + \Delta}, \quad i = ab \text{ ou } c. \quad 3.2.1.2.$$

Definimos então um campo efetivo criado pelo núcleo na posição r_1 sobre o spin eletrônico na posição r

$$H_z = \gamma \hbar I(r_1) G_z(r, r_1) . \quad 3.2.1.3.$$

Um outro spin eletrônico num sítio r' será polarizado por este campo local através da susceptibilidade estática não local, $\chi(r', r)$, segundo a expressão

$$-\gamma_e \hbar S_z(r') = \sum_r \chi(r', r) H_z(r) . \quad 3.2.1.4.$$

Este segundo spin por sua vez interage com outro spin nuclear no sítio r_2

$$\mathcal{H} = \gamma \gamma_e \hbar^2 I_z(r_2) \sum_{r'} G_z(r_2, r') S_z(r') . \quad 3.2.1.5.$$

Usando as equações 3.2.1.2-3 pode-se escrever

$$S_z(r') = \frac{-\gamma}{\gamma_e} \sum_r \chi(r', r) G_z(r, r_1) I_z(r_1) . \quad 3.2.1.6.$$

Introduzindo a equação acima na eq. 3.2.1.4 obtemos o hamiltoniano efetivo da interação spin-spin indireta entre dois núcleos do Cu(2)

$$\mathcal{H}_{ind} = - \underbrace{(\gamma \hbar)^2 \sum_{r, r'} G_z(r, r_1) \chi(r', r) G_z(r_2, r') I_z(r_1) I_z(r_2)}_{a_{12}^z} . \quad 3.2.1.7.$$

A susceptibilidade estática não local, $\chi(r, r')$, cuja unidade é volume (cm^3 ou $\text{emu}/\text{Cu}(2)$), é a transformada de Fourier da susceptibilidade estática $\chi'(q)$,

$$\chi(r', r) = \sum_q e^{iq(r'-r)} \chi'(q) , \quad 3.2.1.8.$$

que é adimensional (usualmente expressa em emu/cm^3).

O cálculo de a_{12} também pode ser feito no espaço recíproco. Introduzindo $\chi(r, r')$ dada pela eq. 3.2.1.8 na eq. 3.2.1.6, obtemos

$$a_{12}^z = -(\gamma \hbar)^2 \sum_q e^{iq(r_2-r_1)} \chi'(q) \sum_{r'} e^{iq(r'-r_2)} G_z(r_2, r') \sum_r e^{iq(r-r_1)} G_z(r, r_1) . \quad 3.2.1.9.$$

Portanto,

$$a_{12}^z = -(\gamma \hbar)^2 \sum_q e^{iq(r_2-r_1)} \chi'(q) |G_z(q)|^2 . \quad 3.2.1.10.$$

Poderíamos calcular as componentes transversais, $a^{x,y}$, da mesma forma mas, como discutiremos logo adiante, estes termos não devem ser considerados no cálculo do segundo momento. Soma-se a isto o fato deles serem bem menores que a^z (veja cap 4, seção 2.3).

3.2.2. O Segundo Momento

Como base ao desenvolvimento a seguir o leitor encontrará uma discussão sobre o decaimento do envelope do eco e o método dos momentos no capítulo 2 (seções 4.1-2). Experimentalmente, descontada a contribuição exponencial de T_1 , o decaimento do envelope do eco dos Cu(2) é gaussiano. A constante de tempo neste caso é a raiz quadrada do segundo momento $(T_{2g})^{-1} = (M_2)^{-1/2}$.

O segundo momento é dado por

$$\left(T_{2g}\right)^{-2} = M_2^{\text{dip}} + M_2^{\text{interf}} + M_2^{\text{ind}}, \quad 3.2.2.1.$$

onde decomposemos M_2 em três componentes, as contribuições dipolar e indireta puras e a interferência dipolar-indireta, dadas, respectivamente, por

$$\begin{aligned} M_2^{\text{dip}} &= \frac{-1}{\hbar^2} \frac{\text{Tr}\left\{\left[H_{II}^{\text{dip}}, I_x^{23}\right]^2\right\}}{\text{Tr}\left\{\left(I_x^{23}\right)^2\right\}}, \\ M_2^{\text{ind}} &= \frac{-1}{\hbar^2} \frac{\text{Tr}\left\{\left[H_{II}^{\text{ind}}, I_x^{23}\right]^2\right\}}{\text{Tr}\left\{\left(I_x^{23}\right)^2\right\}}, \\ \text{e } M_2^{\text{interf}} &= \frac{-2}{\hbar^2} \frac{\text{Tr}\left\{\left[H_{II}^{\text{dip}}, I_x^{23}\right]\left[H_{II}^{\text{ind}}, I_x^{23}\right]\right\}}{\text{Tr}\left\{\left(I_x^{23}\right)^2\right\}}. \end{aligned} \quad 3.2.2.2.$$

Lembramos que no cálculo do segundo momento somente deve ser considerada a parte secular dos hamiltonianos. Em outras palavras, contribuirão apenas os termos que comutam com o hamiltoniano Zeeman não perturbado.

Vamos nos deter um momento para considerar o caso da raia central do Cu(2). Devido à existência de dois isótopos de cobre (^{63}Cu e ^{65}Cu) e os efeitos de quadrupolo, é muito pouco provável que dois Cu(2) possuam uma mesma configuração de outros Cu(2) vizinhos. Como consequência há uma grande distribuição de energias Zeeman entre os Cu(2) da linha de ressonância central, o que significa que ela é muito inhomogênea. Neste caso a contribuição ao segundo momento da parte transversal das interações spin-spin, do tipo $a_{12}^{x,y} (I_1^+ I_2^- + I_2^+ I_1^-)/2$, será fortemente suprimida, pois serão não seculares²⁷. Sendo assim, tanto para a interação dipolar direta como para a interação indireta, os termos de flip mútuo de spins não devem ser considerados no cálculo do segundo momento.

Tendo em vista a discussão acima os hamiltonianos dipolar e indireto ficam reduzidos a

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{II}^{\text{dip}} &= \sum_{i < j} b_{ij}^z I_i^{23} I_j^{23}, \text{ onde } b_{ij}^z = \left(^{63}\gamma \hbar\right)^2 \left\{ \left(\frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}}{r_{ij}^3} \right) \right\}, \\ \text{e } \mathcal{H}_{II}^{\text{ind}} &= \sum_{i < j} a_{ij}^z I_i^{23} I_j^{23}, \text{ onde } a_{ij}^z \text{ é dado pela eq. 3.2.1.7 ou 3.2.1.10.} \end{aligned}$$

Calculados os traços dos comutadores envolvidos no segundo momento o resultado final que desejamos é

$$\left(T_{2g}\right)^{-2} = a(^{63}\text{Cu}) \left(^{63}\gamma^2 \hbar\right)^2 \frac{1}{8} \left\{ \sum_k \alpha_{ik}^2 + \sum_k \beta_{ik}^2 + 2 \sum_k \alpha_{ik} \beta_{ik} \right\}, \quad 3.2.2.3.$$

onde $a(^{63}\text{Cu}) = 0.691$ é a abundância deste isótopo do cobre e o fator $1/8$ provém dos traços dos comutadores. Os três termos entre parênteses são, respectivamente, a contribuição indireta, dipolar e de interferência onde definimos $\alpha_{ij}, \beta_{ij} = a_{ij}^z, b_{ij}^z / \left(^{63}\gamma \hbar\right)^2$.

O cálculo da contribuição dipolar pura é muito simples de ser feito uma vez que os parâmetros cristalinos são bem conhecidos,

$$\left(T_{2g}\right)_{dip}^{-2} = [0.691] \frac{\gamma^4 \hbar^2}{8} \sum_i \frac{(1 - \cos^2 \theta_{oi})}{r_{oi}^3} \cong 1 \times 10^6 s^{-2} (1ms^{-2}). \quad 3.2.2.4.$$

Este valor é da ordem de 100 vezes inferior ao valor experimental de $(T_{2g})^{-2}$.

3.2.3. O Modelo para $\chi'(q)$

Vimos nos ítem 3.2.1 e 3.2.2 que o segundo momento está diretamente relacionado ao acoplamento spin-spin indireto, que é proporcional à uma somatória de $\chi'(q)$ sobre a zona de Brillouin.

O nosso objetivo será adotar um modelo teórico para $\chi'(q)$, coerente com os resultados da técnica de nêutrons, e calcular o segundo momento através da eq. 3.2.2.3. Desta forma poderemos estimar $\chi'(Q_{AF})$ (em unidades absolutas) a partir dos valores experimentais de $(T_{2g})^{-1}$.

Qual o modelo apropriado para $\chi'(q)$? A DIN tem acesso direto à $\chi''(q, \omega)$ próximo a $q = Q_{AF}$. No contexto da aproximação RPA (no apêndice 1 o leitor encontrará algumas considerações teóricas a respeito da susceptibilidade dinâmica e da aproximação RPA) e no limite de baixas energias

$$\frac{\chi''(q, \omega)}{\omega} = \frac{\chi'(q)}{\Gamma_{AF}(q)} = \frac{\chi'(Q_{AF}) f^{-1}(\tilde{q}\xi)}{\Gamma_{AF} f(\tilde{q}\xi)}, \quad \tilde{q} = q - Q_{AF}. \quad 3.2.3.1.$$

Na equação acima $\chi'(Q_{AF})$ é a susceptibilidade da sub-rede ("staggered susceptibility"), Γ_{AF} é a frequência característica de flutuação AF dos spins eletrônicos, e ξ é o comprimento de correlação, ou seja a distância de alcance das correlações AF. Γ_{AF} e ξ podem ser medidos diretamente através da DIN, mas $\chi'(Q_{AF})$ é obtido, via relação de Kramers-Kronig, em unidades arbitrárias.

Na revisão dos resultados de nêutrons de Rossat-Mignot e col. ressaltamos que a dependência em q observada (a mais altas temperaturas) é bem reproduzida por uma gaussiana,

$$\chi''(q, \omega) = \frac{\omega \chi'(Q_{AF})}{\Gamma_{AF}} e^{-\frac{\xi^2 |\tilde{q}|^2}{2}}. \quad 3.2.3.2.$$

Da expressão acima chegamos finalmente ao modelo que procurávamos,

$$\chi'(q) = \chi'(Q_{AF}) e^{-\frac{\xi^2 |\tilde{q}|^2}{2}}, \quad \tilde{q} = q - Q_{AF}. \quad 3.2.3.3.$$

Chamamos a atenção do leitor para o fato de que, a rigor, o ξ correto a ser considerado é $(\xi/\sqrt{2})$ pois $\chi'(q) \propto \sqrt{f^{-2}(\xi q)}$ (eq. 3.2.3.1).

Destacamos na revisão dos resultados de nêutrons (cap. 4, seção 1.2) que Δq , a largura a meia altura, era independente tanto da temperatura como da energia. Usando o valor experimental $\Delta q = 0.2$ (u.r.r. = unidades reduzidas de rede: $1 = 2\pi/a$) medido pela DIN no nosso

crystal 2 ($x=0.92$), obtemos $\xi/a = 1.325$. De agora em diante usaremos ξ no lugar de ξ/a e q em unidades de $1/a$.

Uma vez que possuímos um modelo teórico para $\chi'(q)$, podemos calcular a susceptibilidade estática não local $\chi'(r,r')$. Esta última é dada pela transformada de Fourier inversa da primeira,

$$\begin{aligned} TF\{f(x)\} &\equiv F(q) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-iqx} \, dx, \\ TF^{-1}\{F(q)\} &\equiv f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(q) e^{iqx} \, dq. \end{aligned} \quad 3.2.3.4.$$

Obtemos assim,

$$\chi'(r,r') = \frac{\chi'(Q_{AF})}{2\pi\xi^2} e^{iQ_{AF}(r-r')} e^{-\frac{|(r-r')|^2}{2\xi^2}}. \quad 3.2.3.5.$$

A susceptibilidade estática não local acima é decrescente com a distância e oscilante devido ao termo $e^{iQ_{AF}(r-r')}$.

3.2.4. O Cálculo de $\chi'(Q_{AF})$

Possuímos agora todos os ingredientes necessários para calcular $\chi'(Q_{AF})$ em função de $(T_{2g})^{-1}$.

Inserindo o modelo de $\chi'(r,r')$ na expressão da constante de acoplamento spin-spin indireto (eq. 3.2.1.7), obtém-se

$$\alpha_{ij} = -\frac{\chi'(Q_{AF})}{2\pi\xi^2} \left\{ \begin{aligned} &A_c^2 \Phi(r_i, r_j) + \\ &A_c B \sum_{\Delta} \Phi(r_i, r_j + \Delta) + A_c B \sum_{\Delta'} \Phi(r_i + \Delta', r_j) + \\ &B^2 \sum_{\Delta, \Delta'} \Phi(r_i + \Delta', r_j + \Delta) \end{aligned} \right\}, \quad 3.2.4.1.$$

onde $\Phi(r_i, r_j) = e^{iQ_{AF}(r_i-r_j)} e^{-(r_i-r_j)^2/2\xi^2}$ e $\Delta(\Delta')$ são os sítios vizinhos próximos do sítio $i(j)$.

Com α_{ij} acima podemos calcular o segundo momento dado pela eq. 3.2.2.3. Efetuadas as somatórias sobre a rede

$$(T_{2g})^{-2} = a(^{63}Cu) \left\{ \left(\frac{\chi'(Q_{AF})}{2\pi\xi^2} \right)^2 A + \left(\frac{\chi'(Q_{AF})}{2\pi\xi^2} \right) B + C \right\}. \quad 3.2.4.2.$$

Os fatores A, B e C resultam, respectivamente, das contribuições indireta, dipolar e de interferência:

$$A = \frac{(^{63}\gamma^2 \hbar)^2}{8} \sum_j (\alpha_{ij})^2, \quad B = \frac{(^{63}\gamma^2 \hbar)^2}{4} \sum_j (\alpha_{ij} \beta_{ij}) \quad \text{e} \quad C = \frac{(^{63}\gamma^2 \hbar)^2}{8} \sum_j (\beta_{ij})^2. \quad 3.2.4.3.$$

Alternativamente, poderíamos fazer o mesmo cálculo no espaço recíproco (espaço- q) usando a expressão de α_{ij} em função de $\chi'(q)$ (eq. 3.2.1.10.). Este desenvolvimento foi adotado por Takigawa²⁸ e Thelen e Pines²⁹ e o reproduzimos no apêndice 2. De fato, calculando $\chi'(Q_{AF})$

no espaço direto e recíproco e obtivemos o mesmo valor (considerando-se apenas a contribuição indireta).

O procedimento para extrair $\chi'(Q_{AF})$ é simples:

- ① Fixamos $\xi/a = 1.325 / \sqrt{2}$ em função do modelo gaussiano de $\chi'(q)$ e dos resultados de DIN sobre o cristal 2 (assumimos o mesmo valor para o cristal 3).
- ① Calculamos numericamente os fatores A, B e C efetuando as somatórias pertinentes sobre a rede até que os valores convirjam (5 parâmetros de rede a é suficiente).
- ② Para cada valor experimental de $T_{2g}(T)$ resolvemos a equação 3.2.4.2. e extraímos $\chi'(Q_{AF}, T)$.

Os resultados desta análise vão ser apresentados agora. Na figura 8.a está graficado $\chi'(Q_{AF})$ em função do comprimento de correlação, calculado para o cristal 2 ($x=0.92$) a $T=200K$. Observamos que considerar-se apenas a contribuição da interação indireta ao segundo momento é uma excelente aproximação, como já era esperado. Para se ter uma idéia da grandeza relativa dos os parâmetros A e B, eles são graficados na figura 8.b como função de ξ/a .

Figura 8 – a) $\chi'(Q_{AF})$ e b) os termos A e B calculados como função de ξ/a .

Considerando apenas o termo em A na eq. 3.2.4.2, ou seja, somente a contribuição indireta, a dependência em temperatura de $\chi'(Q_{AF})$ foi calculada para os cristais 2 e 3 e os resultados são mostrados na figura 9. Note que foi suposto que $\Delta q = 0.2$, medido para o cristal 2, também era válido para a amostra 3. Nestes mesmos cristais a comparação entre $\chi'(Q_{AF})$ e $\chi'(0)$, extraído do DHM do ^{89}Y , nos permitiu estimar o fator de aumento de Stoner, $\chi'(Q_{AF})/\chi'(0)$. Esta

comparação está resumida na tabela 1. Encontramos, para ambos os cristais, que o fator de Stoner é da ordem de 10, sendo um pouco maior e mais dependente em T no cristal 2, ligeiramente subdopado.

Figura 9 – $\chi'(Q_{AF})$ vs T para os cristais 2 e 3. $\xi/a = 1.325$.

Tabela 1 – Comparação entre $\chi'(0)$ e $\chi'(Q_{AF})$ (dados em 10^{-4} emu/mol do Cu(2)).

	Cristal 3 [x=0.94] (Cristal 2 [x=0.92])		
	T = 275K	T = 200K	T = 100K
$\chi'(0)$	0.72 (0.72)	0.72 (0.72)	0.62 (0.45)
$\chi'(Q_{AF})$	10.3 (11.8)	11.3 (13.1)	13.0 (16.0)
$\frac{\chi'(Q_{AF})}{\chi'(0)}$	14 (16)	16 (18)	21 (35)

Imai e col.³⁰ fizeram este mesmo tipo de análise para uma amostra de x=0.9. É interessante que os seus resultados de T₁ e T₂ superpõem-se quase perfeitamente aos do nosso cristal 3, que, no entanto, são bem mais detalhados. A principal diferença entre nossa análise e a

que Imai e col. fizeram é que eles consideraram, além da gaussiana, uma contribuição independente de q para $\chi'(q)$. O fator de Stoner por eles obtido foi semelhante ao nosso, de 10-20 para $\xi/a = 1-2$. Recentemente, Takigawa²⁸ fez este tipo de estudo para uma amostra de $x=0.64$, obtendo um fator de Stoner bem mais elevado, da ordem de 100. Embora Takigawa considere como modelo uma Lorentziana, e não uma gaussiana, isto que altera pouco os resultados. O importante é que a amostra $x=0.64$, da fase "60K", é mais magnética que as amostras da fase "90K", resultando num fator de Stoner maior.

3.3. Análise Conjunta de $^{63}(T_{2g})^{-1}$ e $^{63}(T_1T)^{-1}$

3.3.1. Determinação de Γ_{AF} e o Gap de Spin

Uma vez que possuímos um modelo para $\chi''(q, \omega)$ e obtivemos $\chi'(Q_{AF})$, podemos completar as informações sobre as flutuações magnéticas calculando a energia característica das flutuações antiferromagnéticas, Γ_{AF} .

Segundo o modelo RPA

$$\frac{\chi''(Q_{AF}, \omega)}{\omega} = \frac{\chi'(q)}{\Gamma(q)}, \quad 3.3.1.1.$$

onde:

$$\chi'(q) = \frac{\chi'(Q_{AF})}{[1 - J(q)\chi'_0(q)]} = \chi'(Q_{AF}) f^{-1}(\xi q) \quad 3.3.1.2.$$

$$\text{e } \Gamma(q) = \Gamma(Q_{AF}) [1 - J(q)\chi'_0(q)] = \Gamma(Q_{AF}) f(\xi q)$$

A dependência em q vem do fator $[1 - J\chi'_0] = f(\xi q)$. Em função dos resultados da DIN adotamos como modelo uma gaussiana centrada a $q = Q_{AF}$, de modo que

$$[1 - J\chi'_0]^{-2} = f^{-2}(\xi q) = \exp\left[-\frac{\xi^2(|q - Q_{AF}|^2)}{2}\right]. \quad 3.3.1.3.$$

Portanto, o fator $f^{-1}(\xi q)$ amplifica $\chi'(q)$ a $q = Q_{AF}$ e o inverso dele suprime a frequência $\Gamma(q)$ no mesmo vetor de onda.

A taxa de relaxação spin-rede está relacionada à $\chi''(q, \omega)$ através da fórmula de Moriya (veja cap 2, seção 3.2 e cap. 4, seção 2.3)

$$^{63}(T_1T)^{-1}_{||c} = \frac{^{63}\gamma^2 k_B}{2\mu_B^2} \sum_q |G_{||c}(q)|^2 \frac{\chi''(q, \omega_0)}{\omega_0}. \quad 3.3.1.4.$$

Uma vez que já determinamos $\chi'(Q_{AF})$ a partir de $(T_{2g})^{-1}$, extendendo a análise, dentro do modelo gaussiano e da aproximação RPA, podemos determinar $\Gamma(Q_{AF})$ a partir dos resultados experimentais de $(T_1T)^{-1}$. Neste contexto

$$^{63}(T_1T)^{-1}_{||c} = \frac{^{63}\gamma^2 k_B}{2\mu_B^2} \sum_q |G_{||c}(q)|^2 \frac{\chi'(Q_{AF})}{\Gamma_{AF}} e^{-\frac{\xi^2|\vec{q}|^2}{2}}. \quad 3.3.1.5.$$

Na equação acima ξ/a é $\sqrt{2}$ vezes maior ($\Rightarrow \xi/a = 1.325$) do que no cálculo de $\chi'(Q_{AF})$, porque também estamos considerando a dependência em q de $\Gamma(q)$.

Passando a somatória da equação acima à uma integral, calculamos numericamente a frequência característica

$$\Gamma_{AF} = \frac{63 \gamma^2 k_B}{2 \mu_B^2} (T_1 T)^c \frac{1}{\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi |G_c(q)|^2 \frac{\chi'(Q_{AF})}{N_A} e^{-\frac{\xi^2 \cdot q^2}{2}} dq_x dq_y. \quad 3.3.1.6.$$

Para cada temperatura utilizamos o valor experimental de $(T_1 T)^{-1}$ e o valor calculado de $\chi'(Q_{AF})$. Os resultados desta análise para os cristais 2 e 3 estão graficados na figura 10.

Figura 10 – Γ_{AF} calculado para os cristais 2 e 3. A linha reta indica o valor experimental de Γ_{AF} determinado diretamente pela DIN no cristal 2.

Observamos na figura 10 que o comportamento de Γ_{AF} a mais altas temperaturas é semelhante em ambos os cristais, sendo aproximadamente constante em temperatura. Nesta faixa de temperatura os valores absolutos que encontramos estão em excelente acordo com o valor $\Gamma_{AF} = 30 \text{ meV}$ obtido, independentemente, pela técnica de nêutrons. Para o cristal 3, conforme a temperatura abaixa, notamos que Γ_{AF} desvia um pouco da linearidade, mas é somente a T_c que ocorre um brusco aumento devido ao gap supercondutor. É importante ressaltar que não estamos medindo o gap mas sim constatando que as flutuações AF são afetadas pela supercondutividade. Este comportamento contrasta com o do cristal 2, no qual Γ_{AF} começa a crescer lentamente desde $T^* \cong 150 \gg T_c$. Isto indica que, na amostra ligeiramente sub-dopada, uma mudança de regime na dinâmica dos spins eletrônicos está ocorrendo acima da transição supercondutora.

O aumento de Γ_{AF} abaixo de T^* corresponde a uma diminuição do

$$\lim_{\omega_n \rightarrow 0} \frac{\chi''(Q_{AF}, \omega_n)}{\omega_n} = \frac{\chi'(Q_{AF})}{\Gamma(Q_{AF})}. \quad 3.3.1.7.$$

A evolução a baixas temperaturas de $\chi''(Q_{AF}, \omega_n)/\omega_n$ resulta da transferência de excitações magnéticas de baixas energias para mais altas energias. Este fenômeno é conhecido como a abertura pseudo-gap de spin (ou gap de spin).

Resumindo, a partir da análise conjunta de $(T_1T)^{-1}$ e T_{2g}^{-1} concluímos que um gap de spin se abre abaixo de $T^* \cong 150K$ no cristal 2, contrastando com cristal 3, para o qual o gap se abre a $T^* = T_c$. Como foi discutido na revisão dos resultados da DIN, a abertura de um gap de spin acima de T_c foi evidenciada tanto para o cristal 2 como para outras amostras sub-dopadas. Finalmente, ressaltamos que *para extrair uma conclusão sobre a abertura do pseudo gap de spin, exclusivamente através da RMN, é imperativo analisar conjuntamente $(T_1T)^{-1}$ e T_{2g}^{-1} do cobre planar.*

3.3.2. O Gap de Spin em Outros Materiais HTCS

Resumindo a análise anterior, a RMN sobre o sítio do Cu(2) foi interpretada em termos de um modelo coerente com os resultados da DIN. Os resultados quantitativos desta análise concordam com a técnica de nêutrons: um gap de spin se abre abaixo de $T^* \cong 150K$ no cristal 2 e $\Gamma_{AF} \cong 30meV$ ($T > T^*$).

O nosso cristal 3 tem $T_c = 93K$, que é o máximo para a família dos YBCO, correspondendo então à dopagem ótima. O cristal 2 é ligeiramente subdopado e, ao nosso conhecimento, é a única amostra pertencente à fase "90K" na qual foi observada um gap de spin acima de T_c . A abertura de um pseudo gap de spin acima de T_c foi observada em diversas amostras subdopadas de YBCO (ver revisão de nêutrons no cap 4, seção 1.2). Mostramos, através da comparação entre $(T_1T)^{-1}$ e T_{2g}^{-1} no cristal 3, que o gap de spin já não se abre acima de T_c para a dopagem ótima e superior a esta.

A situação sobre outros sistemas HTCS é bem menos clara em função da carência de dados das técnicas de nêutrons e RMN. No LSCO, que também apresenta os regimes sub e sobre-dopados, a abertura do gap de spin não nunca foi evidenciada, nem por nêutrons nem por RMN.

As famílias do Bi e do Tl são diferentes dos YBCO e dos LSCO em dois aspectos: 1) a possibilidade de variar o número de planos de CuO_2 de 1 a 3 com o consequente aumento de T_c ; e 2) são consideradas como exclusivamente sobredopadas pois T_c diminui com o aumento da dopagem. Estudos de $^{63}(T_1T)^{-1}$ no $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_2O_8$ evidenciaram a mudança de um regime de gap de spin a um regime sem gap de spin quando a dopagem do sistema foi aumentada³¹. No sistema $Tl_2Ba_2CuO_y$, $^{63}(T_1T)^{-1}$ apresenta um máximo acima de T_c como se houvesse um gap de spin³². No entanto, recentemente foram feitas medidas de T_{2g}^{-1} e o comportamento observado foi basicamente o mesmo de $^{63}(T_1T)^{-1}$, indicando que na realidade não há a abertura de um gap de spin acima de T_c ³³.

A principal diferença entre estes dois materiais é que o Bi2222 tem dois planos de CuO_2 , enquanto que o $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_y$ tem apenas um. Uma conclusão parcial seria associar a ocorrência do gap de spin acima de T_c exclusivamente com os sistemas bi-planares subdopados, tais como os YBCuO e o Bi2222. Esta sugestão foi feita pela primeira vez num modelo teórico proposto por Millis e Monien²⁰. Mais recentemente, Ubbens e Lee²¹ também propuseram uma teoria onde o regime de gap de spin só ocorreria nos HTCS bi-planares. No capítulo sobre as excitações magnéticas vimos que diversas teorias propõem a existência de um regime de gap de spin no estado normal dos HTCS.

Uma outra perspectiva na investigação do regime de gap de spin tem sido oferecida pelo estudo de substituições nos YBCO. Um dos primeiros estudos de RMN relevante neste sentido foi realizado no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ com Pr substituindo o Y³⁴. A substituição de Pr induz uma drástica mudança no comportamento de $^{63}(\text{T}_1\text{T})^{-1}$, que passa a apresentar um máximo acima de T_c , típico do regime de gap de spin. A susceptibilidade de spin revelada pelo $^{63}\text{K}_{\text{ab}}$ passa a decrescer mais acentuadamente com T na medida em que aumenta o conteúdo de Pr. É claro que para assegurar-se que um gap de spin está de fato se abrindo acima de T_c deveria-se medir também $^{63}(\text{T}_2\text{g})^{-1}$.

Outra substituição interessante é a do Zn no lugar do Cu, pois, há indícios de que ela ocorre preferencialmente nos cobres planares, afetando diretamente a unidade central dos HTCS. Estes sistemas vem sendo estudados regularmente pela RMN^{35,36} e, mais recentemente, também por nêutrons³⁷. Entretanto, os resultados da RMN mais interessantes são os de Zheng e col.³⁸, no $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, no qual eles observaram a supressão do gap de spin nas amostras dopadas com Zn. Isto é claramente indicado pelo crescimento contínuo de $^{63}(\text{T}_1\text{T})^{-1}$ de ambiente até T_c . O interessante é que, nas mesmas amostras onde o gap de spin foi suprimido, nenhuma mudança no comportamento da susceptibilidade estática a $q=0$ foi notada, pois, $^{63}\text{K}_{\text{ab}}$ manteve-se inalterado com a dopagem. Note que é mais evidente assegurar que um gap de spin não ocorre do que o contrário. Se $^{63}(\text{T}_1\text{T})^{-1}$ cresce continuamente até T_c não há, seguramente, gap de spin, por outro lado, se $^{63}(\text{T}_1\text{T})^{-1}$ apresenta um máximo acima de T_c é necessário que se compare $^{63}(\text{T}_1\text{T})^{-1}$ com $\text{T}_{2\text{g}}^{-1}$ para concluir sobre a abertura do gap de spin. Os resultados de Zheng mostram que a abertura, ou não, do gap de spin a Q_{AF} não se reflete em mudanças na susceptibilidade estática ($\chi'(0)$), ou seja, a dinâmica a $q=Q_{\text{AF}}$ seria independente da dinâmica a $q=0$. Resumindo, estes resultados são muito importantes sob dois aspectos: 1º) a substituição do Cu por Zn altera fundamentalmente a dinâmica dos spins nos planos de CuO_2 (T_c também é bastante afetado); e 2º) há um desacoplamento do que ocorre em diferentes regiões da zona de Brillouin (o gap de spin não se abriria uniformemente para todo q).

Concluindo, tudo indica que o regime de gap de spin observado em sistemas HTCS sub-dopados está intimamente ligado a presença de bi-planos de CuO_2 . Para esclarecer este ponto as pesquisas futuras da RMN deverão se voltar aos sistemas de um e três planos de CuO_2 .

Ressalte-se que a ocorrência do gap de spin é uma diferença sutil entre os sistemas HTCS, e talvez não por coincidência os maiores T_c ocorrem em sistemas de múltiplos planos.

3.4. Cálculo da TRSR sobre os Sítios do $^{63}\text{Cu}(2)$, $^{17}\text{O}(2,3)$ e do ^{89}Y .

O modelo que desenvolvemos para χ'' foi baseado nos resultados da DIN e na RMN do Cu(2). Queremos agora, com este modelo e dentro do cenário proposto pelo hamiltoniano de Mila-Rice, calcular teoricamente as taxas de relaxação dos núcleos do $^{63}\text{Cu}(2)$, $^{17}\text{O}(2,3)$ e do ^{89}Y .

As taxas de relaxação são calculadas segundo a fórmula de Moriya (cap. 2, seção 3.2)

$$^{63,17,89}(T_1 T)^{-1}_c = \frac{k_B^{63,17,89} \gamma^2}{2\mu_B^2} \sum_{\mathbf{q}} \left| ^{63,17,89}A_c(\mathbf{q}) \right|^2 \frac{\chi''(\mathbf{q}, \omega_n)}{\omega_n}, \quad 3.4.1.$$

onde os fatores de forma segundo o modelo de Mila-Rice (cap 4, seção 2.3) são

$$\begin{aligned} \left| ^{63}G_c(\mathbf{q}) \right|^2 &= \left[A_{\perp} + 2 B(\cos q_x + \cos q_y) \right]^2 \\ \left| ^{17}G_c(\mathbf{q}) \right|^2 &= (C_a^2 + C_b^2) \left[1 + \frac{1}{2}(1 + \cos q_x a)(1 + \cos q_y b) \right] \\ \left| ^{89}G_c(\mathbf{q}) \right|^2 &= 4 (2D_{ab}^2) (1 + \cos q_x a)(1 + \cos q_y b) \end{aligned} \quad 3.4.2.$$

Ao calcular as TRSR procederemos como no modelo MMP, decompondo χ'' em duas contribuições: χ''_{AF} das flutuações AF e χ''_{QP} das quase partículas. No limite $\omega \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \frac{\chi''_{QP}(\mathbf{q}, \omega)}{\omega} &= \frac{\chi'(0,0)}{\Gamma_0} \\ \frac{\chi''_{AF}(\mathbf{q}, \omega)}{\omega} &= \frac{\chi'(Q_{AF}, 0)}{\Gamma_{AF}} e^{-\frac{\omega^2}{2} [(q_x - \pi)^2 + (q_y - \pi)^2]} \end{aligned} \quad 3.4.3.$$

χ''_{AF} acima é nosso modelo gaussiano (ele é bi-dimensional pois assumimos que os bi-planos de CuO_2 não estão correlacionados). Para o cristal 2 ($\kappa=0.92$) as medidas da DIN fixaram o comprimento de correlação $\xi/a=1.325$, independente da temperatura. Das análises de ^{89}K , $^{63}(\text{T}_{2g})^{-1}$ e $^{63}(\text{T}_1\text{T})^{-1}$ extraímos, respectivamente, $\chi'(0,0)$, $\chi'(Q_{AF}, 0)$ e Γ_{AF} , restando apenas a determinar Γ_0 para que completar os parâmetros do modelo. Com as eqs. 3.4.1-3 calcularemos então as taxas de relaxação.

3.4.1. Determinação de Γ_0

Foi ressaltado anteriormente que para o sítio do $^{17}\text{O}(2,3)$ a relação $KT_1T = cte$ (Korringa modificada) é muito bem obedecida no regime sub-dopado^{13,39,40}. Por outro lado, é difícil distinguir entre esta lei de Korringa modificada e a própria lei de Korringa no regime sobre-dopado⁴⁰. Quanto ao sítio do Y, nossos resultados no cristal 2 e os dos grupo de Takigawa¹⁶ e Alloul¹⁷, não deixam dúvidas quanto ao desvio da relação $KT_1T = cte$, a mais altas temperaturas.

Segundo o modelo MMP, a lei empírica $KT_1T = cte$ seria consequência da filtragem perfeita das flutuações AF pelo fator de forma do sítio O(2,3). O problema é que esta filtragem

deveria ser melhor ainda sobre o sítio do Y, visto que o seu fator de forma é ainda mais restrigente às flutuações AF. Por que então a relação KT_1T não é bem verificada para o Y?

Existe uma contribuição dipolar à relaxação do Y que é desprezada no hamiltoniano de Mila e Rice, mas que poderia ser significativa diante de D pequeno. Porém, ao compararmos as TRSR do $^{17}\text{O}(2,3)$ e do ^{89}Y concluímos que a contribuição dipolar não seria importante para explicar a razão entre as duas taxas. No entanto, temos que considerar a hipótese de que o desvio com relação a $KT_1T = cte$ para o sítio do Y possa vir da contribuição dipolar.

Se consideramos o acoplamento dipolar entre o Y e os cobres vizinhos próximos, o fator de forma para H_Y/c passa a ser dado por

$$|^{89}A_c(q)|^2 = 64 \left[\cos^2 \frac{q_z c^*}{2} \left[D_{ab}^2 \cos^2 \frac{q_x a}{2} \cos^2 \frac{q_y b}{2} + D_{d1}^2 \sin^2 \frac{q_x a}{2} \sin^2 \frac{q_y b}{2} \right] + D_{d2}^2 \sin^2 \frac{q_z c^*}{2} \left[\cos^2 \frac{q_x a}{2} \sin^2 \frac{q_y b}{2} + \sin^2 \frac{q_x a}{2} \cos^2 \frac{q_y b}{2} \right] \right], \quad 3.4.1.1.$$

onde c^* é a distância entre os dois planos de CuO_2 adjacentes e as constantes hiperfinas são $D_{ab} = 4.2$ kOe (deduzida da comparação entre ^{89}K e ^{17}K) e as constantes dipolares (calculadas a partir dos parâmetros cristalinos) $D_{d1} = 0.301$ kOe e $D_{d2} = 0.237$ kOe.

O fator de forma dipolar admite as flutuações AF devido aos termos $\sin^2 q_x$. Entretanto, o acoplamento intra-biplanos também pode ter um papel importante, pois, o termo $\cos^2 q_z$ contribuiria para filtrar as flutuações AF. Contudo resta o termo em D_{d2} que deve contribuir sempre, quer os bi-planos estejam ou não correlacionados.

Pensando em termos do modelo MMP e da filtragem perfeita das contribuições AF que ocorreria para o O(2,3),

$$\left. \begin{aligned} {}^{17}(T_1 T)^{-1} &\approx \lim_{\substack{\omega \rightarrow 0 \\ q \rightarrow 0}} \frac{\chi''_{QP}(q, \omega)}{\omega} = \frac{\chi'(0,0)}{\Gamma_0} \\ {}^{17}K &\propto \chi'(0,0) \end{aligned} \right\} \Rightarrow (K T_1 T)^{-1} \propto \frac{1}{\Gamma_0} \quad 3.4.1.2.$$

Ou, seja tudo se passa como se o tempo de correlação $\tau_0 = 1/\Gamma_0$ fosse independente da temperatura. Uma forma de estimar Γ_0 para o nosso cristal 2 é supor que a filtragem é muito boa para o sítio do Y abaixo de 200K. Desta forma determinamos $\Gamma_0 = 75$ meV para o cristal 2 a $T = 200\text{K}$. Fazendo o mesmo cálculo para o cristal 1 ($x=0.5$) partindo do O(2,3) encontramos $\Gamma_0 = 88$ meV, enquanto que a partir do Y encontramos um valor ligeiramente inferior $\Gamma_0 = 80$ meV (ambos calculados para $T = 200\text{K}$). Note que Γ_0 não varia muito de uma amostra para a outra, embora o cristal 1 pertença à fase "60K" e o cristal 2 à fase "90K". Também podemos comparar nossos valores com $\Gamma_0 = 82$ meV calculado por Walstedt⁴¹ para o sistema $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$. Enfim, Γ_0 parece não variar com a dopagem.

Note que o valor de Γ_0 calculado acima é subestimado, pois ao calculá-lo estamos negligenciando a contribuição de χ''_{AF} . Outra alternativa para determinar Γ_0 é considerarmos a expressão completa $\chi'' = \chi''_{AF} + \chi''_{QP}$. Com as eqs. 3.4.1-3 calcula-se ${}^{89}(T_1 T)^{-1}$ e exige-se que ele seja igual ao valor experimental. Fazendo este cálculo para $T = 200\text{K}$ encontramos

$\Gamma_0 = 108.5$ meV. Este valor por sua vez é super-estimado porque usamos χ'_{AF}/Γ_{AF} determinado negligenciando χ''_{QP} .

O problema de termos χ'_{AF}/Γ_{AF} superestimado perturbaria significativamente as TRSR calculadas teoricamente. Para contornar este problema, usando $\Gamma_0 = 108.5$ meV, calculamos $^{63}(T_1T)^{-1}$ a $T = 200K$ e introduzimos um fator de normalização N sobre a contribuição AF. Para restituir o valor experimental de $^{63}(T_1T)^{-1}$ a $T = 200K$ foi encontrado $N = 0.756$, que será usado para todos os cálculos que se seguem.

Por fim, escolhemos usar $\Gamma_0 = 92$ meV, que é o valor médio dos valores super e subestimados.

3.4.2. Discussão

Com todos os parâmetros do modelo de χ'' determinados, calculamos teoricamente $(T_1T)^{-1}$ para os sítios do $^{63}Cu(2)$, $^{17}O(2,3)$ e ^{89}Y no cristal 2, e os resultados estão apresentados na figura 11.

Figura 11 – Comparação entre os resultados teóricos e experimentais de $(T_1T)^{-1}$ no cristal 2 ($\chi=0.92$): a) para o sítio do Cu(2), b) para os sítios de Y e O(2,3). Em c) a razão teórica $R^{17/89}$ é comparada com a faixa onde se encontram os resultados experimentais.

Para o sítio do Cu(2) (figura 11.a) a teoria reproduz muito bem os resultados experimentais, como era esperado, uma vez que os parâmetros do modelo partiram destes mesmos resultados. A abertura do pseudo gap de spin a $T^* \cong 150\text{K}$ é responsável pelo gradual decréscimo de $^{63}(T_1T)^{-1}$ abaixo desta temperatura.

Quanto ao Y a teoria restitui valores de $^{89}(T_1T)^{-1}$ bem próximos da experiência. Porém, uma inspeção cuidadosa da figura 11.b permite constatar que a dependência em temperatura difere entre os resultados teórico e experimental. A teoria apresenta um comportamento bem mais próximo de $^{89}K_c(T)$ (ou seja, $\chi_{0,c}(T)$) do que é observado na realidade.

Embora não tenhamos os resultados experimentais sobre o oxigênio para este cristal, os resultados calculados teoricamente são bastante instrutivos. Em primeiro lugar, observamos que a dependência em temperatura de $^{17}(T_1T)^{-1}$ apresenta uma clara semelhança com o comportamento de $^{63}(T_1T)^{-1}$. Isto só foi observado numa amostra perfeitamente oxigenada (com $x=1.0$, sobre-dopada), o cristal 5 [veja também refs. 24,40]. Outro problema é que os valores encontrados para $^{17}(T_1T)^{-1}$ são superiores aos valores esperados, como é evidenciado na figura 11.c, onde graficamos $R^{17/89}$ teórico. Encontramos valores de $R^{17/89}$ bem superiores aos valores experimentais (resultados desta tese para o cristal $x=0.5$ e de Takigawa para $x=0.63$ e $x \cong 1.0$), pois a teoria fornece $^{17}(T_1T)^{-1}$ aumentado de um fator da ordem de 2 com relação aos resultados experimentais esperados. É bastante claro que o fator de forma do O(2,3) não filtra suficientemente as flutuações AF ocasionando este problema.

A incapacidade de explicar o comportamento de $^{17}(T_1T)^{-1}$ através do modelo de Mila-Rice foi ressaltada recentemente por Horvatic e col.[ref. 40], no caso dos YBCO, e Walstedt e col. [ref. 41], para o caso dos LSCO. A análise que acabamos de fazer reforça este problema e a conclusão de que o hamiltoniano de Mila-Rice não dá conta da dinâmica dos sítios do Y e do O(2,3). Questinamos então a hipótese inicial de que a relaxação de todos o núcleos, inclusive o oxigênio, seria promovida *apenas* pelas flutuações do spins do cobre. Este cenário, de um único fluido de spin, quando colocado de forma coerente com os resultados da DIN, tem grandes dificuldades em explicar a relaxação spin-rede do Y e do O(2,3).

Para explicar a relaxação do oxigênio parece inevitável invocar mais um grau de liberdade, associado exclusivamente aos oxigênios. Barriquand e col.⁴² propuseram o movimento dos singletos de Zhang e Rice como os responsáveis por um mecanismo de relaxação adicional. Analisando a anisotropia de $^{17}(T_1T)^{-1}$ Horvatic e col.[ref. 40] sugeriram a possibilidade de uma contribuição adicional à relaxação do oxigênio, proveniente de quase-partículas sem spin numa banda p (dando origem a uma relaxação exclusivamente orbital).

Para reconciliar a teoria com a experiência podemos invocar uma dependência em temperatura de Γ_0 de modo que o aumento das flutuações AF quando T decresce seria compensado pela diminuição da contribuição das QP⁴³. Para um líquido de Fermi $\Gamma_0 \sim E_F / \hbar \sim 1 / \hbar D(E_F)$, então a dependência em T de Γ_0 seria, possivelmente, atribuída às singularidades da

densidade de estados, $D(E_F)$. O interessante é que desta forma recuperaríamos a relação de Korrington para a contribuição das quase-partículas, pois $\Gamma_0 \propto 1 / \chi(0,0)$.

Outra direção, sugerida por Takigawa [ref. 28], seria que um gap de spin uniforme em q estaria se abrindo desde mais altas temperaturas. Representando a dependência com a temperatura e com a energia do gap por uma função $f(T, \omega)$, independente de q , a dinâmica de baixas energias seria dada por

$$\frac{\chi''(q, \omega)}{\omega} = f(T, \omega) \frac{\chi'_0}{\Gamma_0} [1 + \beta g(\tilde{q}\xi)]. \quad 3.4.2.1.$$

O problema deste cenário é que ele vai contra os resultados de Zheng e col. [ref. 38] nos compostos com Zn substituindo o Cu.

Concluindo, os resultados da RMN sobre o Cu(2) foram explicados de forma coerente com os resultados da DIN, assumindo um modelo gaussiano de χ''_{AF} , com ξ constante em temperatura, e a abertura de um gap abaixo de T^* . Por outro lado, o mesmo cenário não explica satisfatoriamente o comportamento das TRSR do Y e, principalmente, do O(2,3). Duas alternativas são propostas dentro de uma abordagem fenomenológica: Γ_0 pode depender de T , ou o cenário de um só fluido de spin é insuficiente e o hamiltoniano de Mila-Rice não é completo para descrever os resultados da RMN.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS:

UMA VISÃO UNIFICADA DOS RESULTADOS DA RMN.

4.1. Do Regime Sub-Dopado ao Regime Sobre-Dopado nos YBCO.

As amostras que estudamos pertencem a região supercondutora do diagrama de fase dos YBCO. Classificamos as amostras segundo a dopagem (δ) como sub-dopadas se $dT_c/d\delta > 0$ e sobre-dopadas quando $dT_c/d\delta < 0$. Na concentração para a qual se dá a passagem de um regime ao outro T_c é máximo e a dopagem é dita ótima. Sendo assim:

- ① o cristal 1 ($x=0.5$ e $T_c=48K$) é sub-dopado,
- ② o cristal 2 ($x=0.92$ e $T_c=90$) é ligeiramente sub-dopado,
- ③ o cristal 3 ($x=0.94$ e $T_c=93K$) é otimamente dopado, e
- ④ os cristais 4 e 5 ($x=1.0$, $T_c=91$ e $89K$, respectivamente) são sobre-dopados.

Os nossos resultados da RMN dos sítios do Cu(2), O(2,3) e Y permitiram obter uma informação bastante completa da susceptibilidade dinâmica nos $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ^{44,45}. Vamos agora destacar quais são as características fundamentais evidenciadas pela RMN segundo o regime de dopagem da amostra.

Começando pelo regime sub-dopado (figura 12), vimos que a susceptibilidade estática de spin, sensorizada por $^nK(T)$, decresce continuamente quando T diminui desde uma temperatura

T_m , passando por T_c sem mudanças significativas. As taxas de relaxação spin-rede do Y e do O(2,3), expressas como $(T_1T)^{-1}$, têm aproximadamente o mesmo comportamento que o deslocamento hiperfino magnético. Para o sítio do O(2,3) a lei de Korringa modificada $KT_1T = cte$ é muito bem verificada. No sítio do Cu(2) o comportamento de $(T_1T)^{-1}$ é muito diferente, crescendo quando T decresce, desde ambiente até uma temperatura T^* , abaixo da qual passa a decrescer suavemente. O decréscimo de $\chi(0,0)$ é explicado por diversas abordagens teóricas como consequência da abertura de um gap de spin à temperatura T_m 20,21,46,47,48,49,50. A anomalia do $(T_1T)^{-1}$ do Cu(2) é devida à estrutura em q de $\chi''(q,\omega)$, que é aumentada no vetor de onda AF ($q = Q_{AF} = (\pi/a, \pi/b)$). Se esta anomalia é simplesmente consequência de efeitos da superfície de Fermi ou da presença da persistência de correlações AF é ainda objeto de polêmica⁵¹.

Figura 12 – Resultados da RMN no cristal 1 ($x=0.5$): a) $^{17}, ^{89}, ^{63}(T_1T)^{-1}$ e b) $^{17}, ^{89}K_c$ em função da temperatura. ($H_0//c$). A linha pontilhada indica T_c .

O decréscimo de $^{63}(T_1T)^{-1}$ abaixo de T^* *pode* estar relacionado com a abertura de um pseudo-gap de spin a $q=Q_{AF}$, que promove a transferência das excitações magnéticas de baixas energias para energias mais altas. Este fenômeno é claramente visível através dos resultados da difusão inelástica de nêutrons, tendo sido observado no cristal 2^{22,23} e em outras amostras subdopadas de YBCO⁵². Por outro lado, *somente* com a análise conjunta de $^{63}(T_1T)^{-1}$ e $^{63}(T_{2g})^{-1}$ é

possível evidenciar a abertura do gap de spin a partir da RMN⁵³. No regime sub-dopado $^{63}(T_1T)^{-1}/^{63}(T_2g)^{-1}$ é aproximadamente constante acima de T^* , desviando deste comportamento quando o gap de spin se abre.

Figura 13 – Resultados da RMN nas amostras da fase "90K" (cristais 2, 3, 4 e 5). Dependência em temperatura de: a) $^{63}(T_1T)^{-1}$, b) $^{17,89}(T_1T)^{-1}$, c) $^{63}(T_{2g})^{-1}$ e d) $^{89,17}K_c$. O T_c das amostras é indicado pela faixa tracejada (c-2: 90K, c-3: 93K e c-4(5) 89K). (H_0/c)

Uma questão relevante é saber se o gap de spin se abre igualmente para todo q ou se há um desacoplamento entre a dinâmica de spin a $q \sim 0$ e $q \sim Q_{AF}$. A diferença entre T_m e T^* , sugere que esta última possibilidade é o que de fato está ocorrendo.

Figura 14 – Dependência em temperatura de a) $^{63}(T_1T)^{-1}/^{63}(T_{2g})^{-2}$ e b) $^{63}(T_1T)^{-1}/^{63}(T_{2g})^{-1}$ para os cristais 2 (■) e 3(○). (H_0/c)

A passagem para o regime sobre-dopado ocorre na fase "90K" como mostram os nossos resultados nos cristais 2, 3, 4 e 5 (veja figura 13). No regime sobre dopado, $K(T)$ passa a ser crescente a T decrescente, vindo a decrescer a T^m pouco superior, ou igual, a T_c (cristal 5). As relaxações do Y e do O(2,3) seguem aproximadamente o comportamento de $\chi(0,0)$, são constantes ou fracamente crescentes quando T decresce e descem a $\sim T_c$. É muito difícil determinar para qual expoente n a relação $K^n T_1 T = cte$ é melhor satisfeita no sítio do O(2,3), se $n = 1$, ou 2 como na lei de Korringa. Sobre o sítio do Cu(2), $(T_1 T)^{-1}$ é continuamente crescente quando T decresce até T_c , onde decai abruptamente. Isto indica que o gap de spin se abre junto com a transição supercondutora ($\Rightarrow T^* = T_c$).

Precisamente à dopagem ótima (cristal 3) o comportamento é exatamente intermediário entre o que acabamos de ver para os regimes sub e sobre-dopado. ^{89}K é constante em temperatura e decresce suavemente abaixo de $T^m = 140K$. A relaxação spin-rede do Cu(2) apresenta uma tendência saturante entre 110K e T_c , um comportamento intermediário entre o que foi verificado para os cristal 2 e 4 (figura 13.a). No entanto, o comportamento de $^{63}(T_{2g})^{-1}$ é qualitativamente o mesmo que o da mostra ligeiramente sub-dopada (cristal 2), diferindo somente quanto aos valores, que são maiores quanto menos dopado é o composto. A interpretação de $^{63}(T_{2g})^{-1}$ nos revela que $^{63}(T_{2g})^{-1} \propto \chi'(Q_{AF})$ e, portanto, quanto mais próxima da fase magnética, mais curto é T_{2g} . Um fato interessante é que para a dopagem ótima o gap de spin já não se abre

mais acima de $T_c (= T^*)$. Infelizmente, para o regime sobredopado, não é possível dizer com segurança se $^{63}(T_1 T)^{-1/63}(T_{2g})^{-1}$ ou $^{63}(T_1 T)^{-1/63}(T_{2g})^{-2}$ é constante acima de T_c (figura 14), como sugere o modelo da desordem quântica proposto por Sokol e Pines⁴⁹. Ressaltemos, no entanto, que a contribuição das quase partículas pode interferir numa análise deste tipo e o ideal seria extrai-la para comparar somente a contribuição AF.

4.2. O Diagrama de Fase Segundo a RMN.

Figura 15 – Diagrama de fase do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ segundo os resultados da RMN. T_m e T^* são definidos no texto.

Na figura 15 apresentamos um diagrama de fase baseado nos nossos resultados da RMN na família dos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (incluímos também a amostra $x=0.64$ de Takigawa). No estado normal ($T > T_c$) dos compostos sub-dopados distinguimos duas linhas de "crossover". Em ordem decrescente de temperatura a primeira é T_m , a temperatura abaixo da qual a susceptibilidade estática $\chi(0,0)$ passa a ser decrescente, e a segunda é T^* , a temperatura onde o pseudo-gap se spin começa a se abrir. Abaixo desta linha é a região chamada de gap de spin. Na parte sobre-dopada do diagrama de fase as mudanças de comportamento se passam na transição supercondutora de modo que $T_m=T^*=T_c$. Para a dopagem ótima encontramos que $T_m > T^* = T_c$.

O que prevêm os modelos teóricos?

O diagrama de fase geral segundo o modelo t - J , num cenário de separação de cargas e de spin, apresenta muitas semelhanças com os resultados que acabamos de descrever. Um modelo alternativo é o da desordem quântica [ref. 49] segundo o qual o gap de spin se abriria quando o sistema passa de um regime quântico crítico a um regime quântico desordenado. No regime sobre-dopado a desordem é muito grande e as excitações magnéticas seriam puramente relaxativas (regime sobre-amortecido) persistindo havendo apenas o gap supercondutor. Recentemente, Ubbens e Lee²¹ sugeriram que o responsável pelo aparecimento do gap de spin no regime sub-dopado dos sistemas com dois planos seria o acoplamento entre os bi-planos de CuO_2 . As abordagens de Tanmoto, Kohno e Fukuyama⁵⁰ e Stemmman, Pépin e Lavagna⁴⁸, partindo do modelo t - J , combinam correlações AF e efeitos da superfície de Fermi num cenário onde carga e spin estão desacoplados (estado RVB). Destaco especialmente o trabalho de Stemmman e col.⁴⁸, que obtiveram notáveis progressos incluído os efeitos do acoplamento supercondutor forte (estado pareado de simetria d). Eles encontram $^{63}(\text{T}_1\text{T})^{-1}$, $\chi(0,0)$, T^* e $T_m = T^{\text{RVB}}$ em função da dopagem, qualitativamente de acordo com o que acabamos de descrever.

Referências do Capítulo

- ¹H. Monien, D. Pines and C. P. Slichter, Phys. Rev. B. **41**, 11120 (1990).
- ²A. J. Millis, H. Monien and D. Pines, Phys. Rev. B. **42**, 167 (1990).
- ³F. Mila and T. M. Rice, Phys. C **157**, 561 (1989).
- ⁴N. Bulut and D. J. Scalapino, Phys. Rev. Lett **68**, 706 (1992).
- ⁵S. E. Barret, J. A. Martinalde, D. J. Durand, C. H. Pennington, C. P. Slichter, T. A. Friedmann, J. P. Rice and D. M. Ginsberg, Phys. Rev. Lett **66**, 108 (1991).
- ⁶M. Takigawa, J. L. Smith and W. L. Hults, Phys. Rev. B **44**, 7764 (1991).
- ⁷J. A. Martinalde et al., Phys. Rev. Lett **68**, 702 (1992).
- ⁸D. Thelen, D. Pines and J. P. Lu, Phys. Rev B **47**, 9151 (1993).
- ⁹F. Borsa, A. Rigamonte, M. Corti, J. Ziolo, O-B. Hyun, D. R. Torgeson, Phys. Rev. Lett. **68**, 698 (1992).
- ¹⁰J. A. Martinalde et al., Phys. Rev. B **47**, 9155 (1993).
- ¹¹S. Kambe, H. Yasuoka, A. Hayashi and Y. Ueda, Phys. Rev. Lett. **73**, 197 (1994).
- ¹²T. Shimizu, H. Yasuoka et al., J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 3710 (1993).
- ¹³M. Takigawa et al., Phys. Rev. B **43**, 247 (1991).
- ¹⁴I. Mangelschots, et al., Phys. C **194**, 277 (1992).
- ¹⁵R. E. Walstedt, B. S. Shastry and S-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **72**, 3610 (1994).
- ¹⁶M. Takigawa, W. L. Hults and J. L. Smith, Phys. Rev. Lett. **71**, 2650 (1993).
- ¹⁷H. Alluol, A. Mahajan, H. Casalta and O. Klein, Phys. Rev. Lett. **70**, 1171 (1993).
- ¹⁸R. E. Walstedt et al., Phys. Rev. B **45**, 8074 (1992).
- ¹⁹A. J. Millis and H. Monien, Phys. Rev. B **45**, 3059 (1992).
- ²⁰A. J. Millis and H. Monien, Phys. Rev. Lett. **70**, 2810 (1993).

- ²¹M. U. Ubbens and P. A. Lee, *Phys. Rev. B* **50**, 438 (1994)
- ²²L. P. Regnault, et al.; "Proceedings of the M2HTCS", Grenoble, 5-9 July 1994.
- ²³J. Rossat-Mignot et al., *Phys. Scr.* **T45**, 74 (1992).
- ²⁴M. Horvatic, T. Auler, C. Berthier, Y. Berthier, P. Butaud, W. G. Clark, J. A. Gillet, P. Ségransan and J. Y. Henry, *Phys. Rev. B* **47**, 3461 (1993).
- ²⁵C. H. Pennington, D. J. Durand, C. P. Slichter, J. P. Rice, E. D. Bukoswki and D. M. Ginsberg, *Phys. Rev. B* **39**, 274 (1989).
- ²⁶C. H. Pennington and C. P. Slichter, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 381 (1991).
- ²⁷J. P. Ansermet, C. P. Slichter and J. H. Sinfelt, *J. Chem. Phys.* **88**, 5963 (1988).
- ²⁸M. Takigawa, *Phys. Rev. B* **49**, 4159 (1994).
- ²⁹D. Thelen and D. Pines, *Phys. Rev. B* **49**, 3528 (1994).
- ³⁰T. Imai, C. P. Slichter et al., *Phys. Rev. B* **47**, 9158 (1993).
- ³¹R. E. Walstedt, R. F. Bell and D. B. Mitzi, *Phys. Rev. B* **44**, 7760 (1991).
- ³²S. Kambe, H. Yasuoka, A. Hayashi and Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **47**, 2825 (1993).
- ³³Y. Itoh, H. Yasuoka, A. Hayashi and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 22 (1994).
- ³⁴A. P. Reyes, D. E. MacLaughlin, M. Takigawa, P. C. Hammel, R. H. Heffer, J. D. Thompson and J. E. Crow, *Phys. Rev. B* **43**, 2989 (1991).
- ³⁵H. Alloul, P. Mendels, H. Casalta, J. F. Marucco, J. Arabski, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3140 (1991).
- ³⁶R. E. Walstedt et al., *Phys. Rev. B* **48**, 10646 (1993).
- ³⁷H. Harashina et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 4009 (1993).
- ³⁸G. Zheng, T. Odaguchi, T. Mito, Y. Kitaoka, K. Asayama and Y. Kodama, (preprint)
- ³⁹Y. Yoshinari, H. Yasuoka, Y. Ueda, K. Koga, K. Kosuge, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 3698 (1990).
- ⁴⁰M. Horvatic, C. Berthier, Y. Berthier, P. Ségransan, P. Butaud, W. G. Clark, J. A. Gillet and J. Y. Henry, *Phys. Rev. B* **48**, 13848 (1993).
- ⁴¹R. E. Walstedt, B. Shastry and S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3610 (1994).
- ⁴²F. Barriquand, P. Odier and D. Jérôme, *Phys. C* **177**, 230 (1991).
- ⁴³T. Auler, C. Berthier, Y. Berthier, P. Carretta, J. A. Gillet, M. Horvatic, P. Ségransan and J. Y. Henry, to appear in the Proceedings of the M²S-HTCS IV, Grenoble, 5-9 July, 1994.
- ⁴⁴C. Berthier, J. A. Gillet, T. Auler, Y. Berthier, M. Horvatic, P. Ségransan and J. Y. Henry, *Phys. Scripta* **T49**, 131 (1993).
- ⁴⁵C. Berthier, M. Horvatic, P. Carretta, Y. Berthier, P. Ségransan, J. A. Gillet, T. Auler and J. Y. Henry, to appear in the Proceedings of the M²S-HTCS IV, Grenoble, 5-9 July, 1994.
- ⁴⁶T. M. Rice, in "The Physics and Chemistry of Oxide Superconductors", Eds. Y. Iye and H. Yasuoka (Springer Proceedings in Physics vol. 60, Berlin, 1992).
- ⁴⁷Raimundo R. do Santos, *Phys. Rev. B* **50**, 635 (1994).
- ⁴⁸G. Stemman, C. Pépin and M. Lavagna, *Phys. Rev. B* **50**, 4075 (1994).

- ⁴⁹A. Sokol and D. Pines, Phys. Rev. Lett. **71**, 2813 (1993).
- ⁵⁰T. Tanamoto, H. Kohno and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 1886 (1992).
- ⁵¹Q. Si, Y. Zha, K. Levin and J. P. Lu, Phys Rev. B**47**, 9055 (1993).
- ⁵²B.J.Sternleib, G.Shirane, J.M.Tranquada, M.Sato, M.Shamoto, Phys.Rev.B**47**, 5320 (1993).
- ⁵³J. A. Gillet, T. Auler, M. Horvatic, C. Berhtier, Y. Berthier, P. Ségransan, and J. H. Henry, to appear in the Proceedings of the M2SHTSC, 5-9 July 1994.

CAPÍTULO 8.

Conclusão

O conjunto dos nossos resultados levou ao estabelecimento de um diagrama de fase, segundo a RMN, para os $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Foi revelada uma contínua evolução dos observáveis estático e dinâmico do regime subdopado ($dT/d\delta > 0$) ao regime sobredopado ($dT/d\delta < 0$). A principal característica do regime sub-dopado é a abertura de um gap de spin a $T^* > T_c$, contrastando com o regime sobre-dopado onde o gap se abre a T_c . Para a composição otimamente dopada (c-3) o comportamento é exatamente intermediário entre os dois regimes mas mostramos que o gap de spin se abre a T_c .

Um quadro bastante detalhado da fase normal dos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ supercondutores emergiu deste trabalho e do conjunto dos resultados da RMN em materiais HTCS. O sistemático estudo destes sistemas pela RMN aponta para diferenças até então ignoradas entre as composições com um e dois planos CuO_2 . A mais notável delas é a existência do gap de spin nos regime sub-dopado dos sistemas de bi-plano (como o YBCO), que não é observada nos sistemas mono-planos (como o LSCO). Também há indícios de que, acima de T_c , as TRSR dependem da intensidade do campo nos mono-planos, diferentemente do que observamos no YBCO bi-planar. Sem dúvida este é um problema que motivará novos estudos nos quais a RMN ainda poderá contribuir muito.

Da comparação entre a RMN e nêutrons sobre o cristal 2 mostramos que as duas técnicas estão em bom acordo quanto a dinâmica dos núcleos de Cu(2). Todavia, os resultados sobre os sítios do Y e, especialmente, do O(2,3) não são explicados dentro do mesmo cenário. O desacordo para o oxigênio é bastante intrigante, pois, as flutuações AF dos spin de cobre deveriam contribuir muito efetivamente para a sua relaxação, em contradição com a experiência, que indica a validade da relação de Korringa modificada $KT_1T = \text{cte}$. A explicação para este problema ainda é uma questão em aberto.

A análise teórica dos resultados nos levou a questionar o quadro onde os spins quase-localizados nos cobres planares seriam os únicos responsáveis pela relaxação dos oxigênios. Uma contribuição exclusiva aos oxigênios parece ser necessária para explicar a TRSR do O(2,3). Outra possibilidade é admitir Γ_0 crescente a temperatura decrescente, de tal forma que a diminuição da contribuição das quases partículas compensaria o aumento das flutuações AF. Isto significaria que há um desacoplamento entre a dinâmica no centro e no extremo da zona de Brillouin, como é sugerido pelo estudo dos compostos com Zn substituindo o Cu e pela diferença entre T^* e T_m .

Dentre as direções das pesquisas futuras, acredito que a investigação dos sistemas nos quais há a possibilidade de variar-se o número de planos receberá uma atenção especial.

Alguns modelos teóricos, inspirados na RMN e na DIN, sugerem que o acoplamento entre os planos de CuO_2 adjacentes pode ser importante para as propriedades anômalas do estado normal dos HTCS e mesmo para a supercondutividade. Não seria absurdo especular sobre um papel relevante do acoplamento entre planos para o alto T_c , pois, afinal, os compostos com maior número de planos apresentam maiores T_c . Dentre estes destaca-se a família dos óxidos de cobre a base do Hg, o mais novo recordista de alto T_c .

Outra direção promissora é o estudo dos sistemas com substituições, tal como a do Cu por Zn, que tem sido bastante enriquecedor e por isto seria importante ampliá-lo. Evidentemente, um desafio que permanece é o estudo do estado supercondutor, cujas propriedades necessitamos compreender melhor.

Por fim, lembro que nas composições mais fortemente dopadas as flutuações magnéticas são bastante suprimidas, tornando praticamente impossíveis as medidas de nêutrons. Por esta razão a RMN ganha importância no estudo destes compostos, ainda muito pouco estudados.

As questões fundamentais "*qual o papel do magnetismo?*" e "*qual o mecanismo que leva à supercondutividade nos óxidos de cobre?*" permanecem sem uma resposta definitiva, apesar todo trabalho e esforço já realizado. A RMN vêm contribuindo junto com a DIN e outras técnicas a tornar mais claro o complexo cenário que envolve a supercondutividade a alto T_c . Acredito que muitos mistérios ainda não foram revelados e outros foram simplesmente vislumbrados. Todavia, o conjunto dos resultados da RMN, para o qual esta tese contribuiu, constitui um teste fundamental para qualquer modelo teórico da dinâmica de baixas energias nos materiais HTCS.

APÊNDICE I.

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE $\chi(Q, \omega)$

Supomos que a função de correlação dos spins eletrônicos sem interações pode ser escrita como

$$\langle S_\alpha(-q) S_\alpha(q, t) \rangle = \langle S_\alpha(-q) S_\alpha(q) \rangle e^{-\Gamma|t|} \quad 1.1.$$

onde Γ^{-1} é o tempo de relaxação eletrônico.

O *Teorema da Flutuação Dissipação*¹ relaciona χ'' com a Transformada de Fourier (TF) da função de relaxação

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle S_\alpha(-q) S_\alpha(q, t) \rangle dt = \frac{2}{(g_s \mu_B)^2} \frac{\hbar}{1 - e^{-\hbar\omega\beta}} \chi''_{\alpha\alpha}(q, \omega) . \quad 1.2.$$

Partindo do TFD acima é possível mostrar que a susceptibilidade estática é dada por

$$\langle S_\alpha(-q) S_\alpha(q) \rangle = \frac{\chi'_{\alpha\alpha}(q)}{g_s^2 \mu_B^2} k_B T , \quad 1.3.$$

e efetuando a TF da eq. 1.2 obtemos

$$\chi''_{\alpha\alpha}(q, \omega) = \omega \chi'_{\alpha\alpha}(q) \frac{\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} . \quad 1.4.$$

Podemos então expressar a susceptibilidade dinâmica do sistema sem interação como

$$\chi_0(q, \omega) = \frac{\chi_0(q, 0)}{1 + i \omega / \Gamma} . \quad 1.5.$$

Se consideramos agora o sistema com uma interação de troca entre os spins (J), segundo a aproximação RPA² (do inglês "Random Phase Aproximation", que nada mais é do que o campo médio sobre o espaço- q) a susceptibilidade passará a ser

$$\chi(q, \omega) = \frac{\chi_0(q, \omega)}{1 - \chi_0(q, \omega) J(q)} . \quad 1.6.$$

Substituindo a eq. 1.5 na eq. 1.6 obtemos

$$\chi(q, \omega) = \frac{\chi'(q)}{1 - i \omega / \Gamma(q)} , \quad 1.7.$$

¹R. M. White, "Quantum Theory of Magnetism", 2nd Ed., Springer-Verlag (1983), Capítulo 1.

²R. M. White, "Quantum Theory of Magnetism", 2nd Ed., Springer-Verlag (1983), Capítulo 4.

onde,

$$\chi'(q) = \frac{\chi'_0(q)}{[1 - J(q)\chi'_0(q)]} \quad \text{e} \quad \Gamma(q) = \Gamma_0(q)[1 - J(q)\chi'_0(q)] \quad . \quad 1.8.$$

O fator $[1 - J(q)\chi'_0(q)]^{-1} > 1$ aumenta χ' e diminui Γ . No limite de baixas energias

$$\chi(q, \omega) = \chi'(q) + i\omega \frac{\chi'(q)}{\Gamma(q)} \quad \Rightarrow \quad \chi''(q, \omega) = \omega \frac{\chi'(q)}{\Gamma(q)} \quad . \quad 1.9.$$

Esta é a expressão RPA para a susceptibilidade dinâmica que o leitor encontrará muitas vezes na literatura e nesta tese.

APÊNDICE II.

CÁLCULO DE M_2 NO ESPAÇO- q .

Este cálculo é particularmente simples quando negligencia-se as contribuições dipolar pura e de interferência. Neste caso, o segundo momento é dado pela contribuição indireta

$$\begin{aligned} (T_{2g})_{ind}^{-2} &= a(^{63}\text{Cu})(^{63}\gamma^2 \hbar)^2 \frac{1}{8} \sum_{r \neq 0} |\alpha^r(r)|^2 \\ &= a(^{63}\text{Cu})(^{63}\gamma^2 \hbar)^2 \frac{1}{8} \left\{ \sum_r |\alpha^r(r)|^2 - |\alpha^r(0)|^2 \right\}, \end{aligned} \quad 2.1.$$

O primeiro termo entre parenteses pode ser simplificado,

$$\begin{aligned} \sum_r (\alpha^r(r))^2 &= \sum_r \left\{ (-1) \sum_q |G_z(q)|^2 \chi'(q) e^{-iq \cdot r} \right\} \left\{ (-1) \sum_{q'} |G_z(q')|^2 \chi'(q') e^{iq' \cdot r} \right\}, \\ \text{então } \sum_r (\alpha^r(r))^2 &= \sum_{q, q', r} |G_z(q)|^2 \chi'(q) |G_z(q')|^2 e^{-i(q-q') \cdot r}. \end{aligned} \quad 2.2.$$

Usando que $\sum_r e^{-i(q-q') \cdot r} = \delta(q - q')$ obtemos

$$\sum_r (\alpha^r(r))^2 = \sum_q G_z(q)^4 \chi'(q)^2. \quad 2.3.$$

Finalmente, o segundo momento passa a ser dado simplesmente por

$$(T_{2g})_{ind}^{-1} = [0.691] \frac{^{63}\gamma^4 \hbar^2}{8} \left(\sum_q G_z(q)^4 \chi'(q)^2 - \left(\sum_q |G_z(q)|^2 \chi'(q) \right)^2 \right). \quad 2.4.$$