

José Weberszpil



ESTUDOS DE INTERAÇÕES HIPERFINAS EM  $Y_2Cu_2O_5$  POR  
CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA TEMPO-DIFERENCIAL (CAPTD).

Tese de

MESTRADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

1993

## AGRADECIMENTOS

- Ao amigo e orientador Henrique Saitovitch pelas dezenas de horas, esforços e paciência utilizados nas discussões relativas a este trabalho, bem como nos diversos e envolventes assuntos da física e da vida;

- Aos amigos Paulo Roberto Jesus Silva e José Thadeu Pinto Dantas Cavalcante pelos constantes e tão importantes estímulos e auxílios dados;

- À todos os que aqui não foram citados, porém sabem de meu reconhecimento por seus valiosos préstimos;

- Ao IEN pelas irradiações realizadas para obtenção do isótopo-sonda radioativo  $^{111}\text{In}$ ;

- Por último, mas não menos importante, ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas-CBPF/CNPQ, pelas excelentes condições proporcionadas para a confecção deste trabalho a despeito da tão difícil situação atual do Brasil.

suposição de que o  $^{111}\text{In}$  substitui preferencialmente átomos de Y naqueles compostos.

## SUMÁRIO

	<u>PÁG</u>
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
SUMÁRIO	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
INTRODUÇÃO.....	1
<b>CAPÍTULO I - <u>CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA: TEORIA</u></b>	
1.1 - INTRODUÇÃO.....	4
1.2 - CORRELAÇÃO ANGULAR DIRECIONAL NÃO PERTURBADA.....	6
1.3 - CORRELAÇÃO ANGULAR DIRECIONAL PERTURBADA.....	9
1.4 - AMOSTRAS POLICRISTALINAS.....	14
1.5 - INTERAÇÃO QUADROPOLAR ELETROSTÁTICA NUCLEAR.....	14
1.6 - FUNÇÃO CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA; FORMA FINAL PARA IQEN EM AMOSTRAS POLICRISTALINAS.....	26
<b>CAPÍTULO II - <u>METODOLOGIA EXPERIMENTAL</u></b>	
2.1 - INTRODUÇÃO.....	33
2.2 - SISTEMA EXPERIMENTAL E MÉTODO DE MEDIDAS.....	33
2.3 - EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL PARA TRATAMENTO TÉRMICO.....	42
2.4 - PARÂMETROS DO ISÓTOPO-SONDA.....	44

### **CAPÍTULO III - ESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICAS**

3.1 - ESTRUTURA DO COMPOSTO $Y_2Cu_2O_5$ .....	45
3.2 - ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO $Y_2Cu_2O_5$ .....	51
3.3 - BREVE DESCRIÇÃO ESTRUTURAL DO COMPOSTO $YCuO_2$ .....	52

### **CAPÍTULO IV - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS**

4.1 - OBTENÇÃO DO $^{111}In$ .....	53
4.1.1 - EXTRAÇÃO DA ATIVIDADE ( $^{111}In$ ) SOB FORMA DE COMPLEXO HIDRATADO.....	53
4.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS POLICRISTALINAS DOPADAS COM COMPLEXO HIDRATADO DE $^{111}In$ .....	54
4.2.1 - SINTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE $Y_2Cu_2O_5$ DOPADA.....	55
4.2.2 - DOPAGEM DOS COMPOSTOS $Y_2O_3$ , $CuO$ E $In_2O_3$ .....	56
4.2.3 - SINTERIZAÇÃO DO $In_2Cu_2O_5$ DOPADO.....	56
4.3 - SINTERIZAÇÃO DA AMOSTRA POLICRISTALINA DE $Y_2Cu_2O_5$ DOPADA COM $In_2O_3$ / $^{111}In$ .....	57

### **CAPÍTULO V - TRATAMENTO DE DADOS**

5.1 - INTRODUÇÃO.....	60
5.2 - FUNÇÃO CORRELAÇÃO ANGULAR.....	61
5.3 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE RESOLUÇÃO $T_R$ DO EQUIPAMENTO.....	61
5.4 - INFLUÊNCIA DE DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIA.....	63
5.5 - INFLUÊNCIA DE MAIS DE UM SÍTIO DE OCUPAÇÃO PARA O ISÓTOPO-SONDA.....	65
5.6 - FUNÇÃO ANISOTROPIA EXPERIMENTAL.....	66
5.7 - CONSIDERAÇÕES SOBRE A FLUTUAÇÃO ESTATÍSTICA.....	68
5.8 - AJUSTE DOS PARÂMETROS.....	69

<b>CAPÍTULO VI - <u>RESULTADOS EXPERIMENTAIS</u></b>	
6.1 - INTRODUÇÃO.....	74
6.2 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	74
<b>CAPÍTULO VII - <u>CÁLCULO DE GRADIENTES DE CAMPO ELÉTRICO (GCE)</u></b>	
7.1 - GCE EM SÓLIDOS.....	88
7.2 - CÁLCULO COM MONOPOLOS.....	90
7.3 - MÉTODO DE CÁLCULO.....	91
7.4 - APLICAÇÃO DO MÉTODO DE CÁLCULO.....	92
<b>CAPÍTULO VIII - <u>DISCUSSÃO</u>.....</b>	<b>97</b>
<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>106</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>108</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>111</b>

## LISTA DE FIGURAS

<u>FIGURAS</u>	<u>PÁG</u>
1.1.1 - Sistema de coordenadas polares, com as direções de $\gamma_1$ e $\gamma_2$ .....	6
1.2.1 - Esquema da cascata dupla de decaimento nuclear radioativo, com a emissão das radiações $\gamma_1$ de multipolaridade $L_1$ e $\gamma_2$ de multipolaridade $L_2$ .....	7
1.5.1 - Autovalores do Hamiltoniano de IQEN, com suas separações energéticas e suas dependências com o parâmetro de assimetria $\eta$ .....	28
1.5.2 - Comportamento funcional da relação $\omega_2/\omega_1$ em relação ao parâmetro de assimetria $\eta$ .....	29
1.5.3 - Comportamento funcional da relação $\omega_1/\omega_0$ em relação ao parâmetro de assimetria $\eta$ .....	30
1.6.1 - Gráfico com o comportamento dos coeficientes $\sigma_{21}$ em função do parâmetro de assimetria $\eta$ .....	31
1.6.2 - Gráfico com o comportamento do fator de perturbação $G_{22}(t)$ em função de $\omega_1 t$ , para $I=5/2$ e diversos valo -	

res do parâmetro de assimetria $\eta$ .....	32
2.2.1 - Diagrama em blocos do sistema de medidas de CAPTD (sistema convencional "lento-rápido" de quatro detetores).....	40
2.2.2 - Forma do espectro de coincidências por canal, como aparece no MC.....	41
2.2.3 - Situação de observação da evolução temporal do decaimento exponencial do nível intermediário na correlação angular integral.....	42
2.2.4 - Situação de observação da evolução temporal do decaimento exponencial do nível intermediário na correlação angular diferencial.....	42
2.3.1 - Equipamento para controle de temperaturas e tratamento térmico das amostras.....	43
2.4.1 - Esquema parcial de decaimento do isótopo-sonda $^{111}\text{In}$ .....	44
3.1.1 - Estrutura tridimensional do $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ .....	47
3.1.2 - Simetria octaedral ao redor do átomo de Y no $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ .....	48



3.1.3 - Simetria quadrilátera ao redor do átomo de Cu no no $Y_2Cu_2O_5$ , indicando o arranjo em "zig-zag" das ca- deias de Cu.....	49
3.1.4 - Projeção no plano AB da estrutura do $Y_2Cu_2O_5$ , indi- cando as cadeias de Cu.....	50
3.2.1 - Gráfico da susceptibilidade magnética( $\chi_m$ ) do $Y_2Cu_2O_5$ em função da temperatura.....	51
3.2.2 - Descrição do modelo de interações magnéticas do do $Y_2Cu_2O_5$ .....	51
4.2.1.1 - Difratoograma de raios-X do $Y_2Cu_2O_5$ após a sinterização .....	58
4.2.3.1 - Difratoograma de raios-X do $In_2Cu_2O_5$ após a sinterização .....	59
6.2.1 - Espectros de anisotropia para $Y_2O_3$ em diversas temperaturas.....	80
6.2.2 - Espectros de anisotropia para $In_2O_3$ em diversas temperaturas.....	81
6.2.3 - Espectros de anisotropia para $CuO$ em diversas temperaturas.....	82 e 83

6.2.4 - Espectros de anisotropia para	
$Y_2Cu_2O_5/(^{111}In)$ em diversas temperaturas.....	84 e
	85
6.2.5 - Espectros de anisotropia para	
$Y_2Cu_2O_5/(In_2O_3/^{111}In)$ em diversas temperaturas.....	86
6.2.6 - Espectros de anisotropia para	
$In_2Cu_2O_5/(^{111}In)$ em diversas temperaturas.....	87
7.4.1 - Sistema de referência para cálculo do GCE.....	92
8.1 - Comportamento da FIQE e de $\eta$ (fração preponderante	
dos sítios) para o $Y_2Cu_2O_5/(^{111}In)$ com a temperatura	
de medida.....	104
8.2 - Difratoograma de raios-X do $Y_2Cu_2O_5$ após o tratamen-	
to térmico, em vácuo.....	105

## LISTA DE TABELAS

<u>TABELAS</u>	<u>PÁG</u>
1.6.1 - Valores dos coeficientes $\sigma_{21}$ em função do parâmetro de assimetria $\eta$ .....	27
3.1.1 - Parâmetros posicionais do $Y_2Cu_2O_5$ .....	46
6.1.1 - Resultados dos ajustes de PIH ao espectro de anisotropia para $Y_2Cu_2O_5$ e $In_2Cu_2O_5$ .....	78
6.1.2 - Resultados dos ajustes de PIH ao espectro de anisotropia para $Y_2O_3$ , $CuO$ , $In_2O_3$ .....	79
8.1 - Comparação entre valores medidos e calculados do GCE, para diversos compostos, com cargas fixas.....	102
8.2 - Comparação entre valores medidos e calculados do GCE, para $Y_2Cu_2O_5$ , com cargas variáveis.....	103

## INTRODUÇÃO

Desde a descoberta do supercondutor cerâmico com alta temperatura crítica ( $T_c$ )  $YBa_2Cu_3O_x$ ,  $x > 6.5$  (supercondutor do tipo II), um grande número de trabalhos, os mais variados, foram e vem sendo realizados com a finalidade de melhor entender a estrutura e composição<sup>[1,2,3]</sup>, dinâmica partícula-buraco<sup>[4]</sup>, assim como métodos de obtenção de amostras mais puras deste sistema<sup>[3]</sup>. Dentro deste contexto, foi verificado que o processo de sinterização do  $YBa_2Cu_3O_x$  policristalino pode vir a produzir amostras nem sempre puras<sup>[3,5,6,7]</sup>: outros compostos, formados a partir dos mesmos reagentes e a partir do mesmo tratamento térmico utilizado na sinterização do  $YBa_2Cu_3O_x$ , aparecem junto com este material. Estes outros compostos, conhecidos como "fases espúrias" ou "compostos relacionados", geralmente oxocupratos, podem interferir nas propriedades supercondutoras do sistema e devem portanto ser melhor entendidos no que concerne as condições que propiciam suas formação, caracterização e detecção na matriz de  $YBa_2Cu_3O_x$ . Este é o caso, entre outros, do  $Y_2Cu_2O_5$ .

Os primeiros trabalhos de CAPTD em  $YBa_2Cu_3O_x$ <sup>[6,8]</sup>, aí incluídos aqueles do LCA/CBPF<sup>[9]</sup>, procuraram associar as IH medidas àquelas sentidas pelo  $^{111}Cd$  no sítio do  $Cu_1$ . A persistência desta associação<sup>[6,8]</sup> levou, inclusive, alguns autores a interpretarem erroneamente os resultados, associando ao  $YBa_2Cu_3O_x$  as IH relativas a algumas das fases espúrias. Posteriormente, reavaliámos nossas interpretações e pudemos identificar as IH relativas as fases espúrias que apareciam durante a sinterização do  $YBa_2Cu_3O_x$ <sup>[5]</sup>. Esta reavaliação concluiu também que o produto final de decomposição térmica do  $YBa_2Cu_3O_x$  era o  $YCuO_2$  e não o  $YBa_2Cu_3O_6$ <sup>[6]</sup>. Uma

análise mais abrangente de todos estes resultados nos levou associar a localização do  $^{111}\text{In}$  como substitucional a sítios de Y nos diversos compostos.

Neste trabalho nos propusemos estudar, em amplo intervalo de temperaturas, as IH no  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ , bem como nos produtos de sua decomposição térmica. Para tanto foi utilizada a técnica da Correlação Angular Perturbada  $\gamma$ - $\gamma$  Tempo-Diferencial (CAPTD), a partir das medidas realizadas do  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  difundido na matriz a ser estudada. Esta técnica, pelo seu caráter local, pode detetar pequenas quantidades de impurezas em uma amostra ( $\approx 3\%$ ), que eventualmente podem alterar as propriedades da mesma, e que poderiam não ser facilmente detetáveis pela técnica usual de difratometria de raios-X.

Por haveremos utilizado o  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  como isótopo-sonda, preparamos e sinterizamos, respectivamente, os seguintes compostos com este dopante: a)  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  com o intuito de verificarmos suas eventuais formações a partir da incorporação do  $^{111}\text{In}$  por "aglomerados" destas estruturas, que poderiam estar presente como contaminantes na amostra de  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . b) a sinterização do  $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5/(^{111}\text{In})$ , que contém In como um dos seus constituintes. Também com vistas a esta localização, utilizamos dois processos de dopagem para o  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ; o primeiro, via complexo hidratado de  $^{111}\text{In}$  adicionado aos reagentes; o segundo, via  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopado previamente com  $^{111}\text{In}$ .

Para efeito de comparação com os resultados experimentais, foram realizados cálculos de GCE através do modelo de cargas pontuais em potenciais coulombianos (MCP). O controle das amostras se deu por difratometria de raios-X.

É apresentada a seguir uma breve descrição dos capítulos.

Capítulo I - visão geral da teoria das correlações angulares.

Capítulo II - metodologia experimental e método de medidas CAPTD utilizado para estudo das Interações Hiperfinas.

Capítulo III - descrição da estrutura e propriedades físicas do composto  $Y_2Cu_2O_5$ , além de uma descrição estrutural do  $YCuO_2$ .

Capítulo IV - preparação das amostras.

Capítulo V - método de tratamento de dados experimentais.

Capítulo VI - resultados experimentais, espectros CAPTD em função da temperatura, tabelas construídas a partir das frequências de interação quadripolar (derivadas a partir do ajuste de parâmetros nos espectros CAPTD)

Capítulo VII - sistemática utilizada no cálculo de GCE por modelo de cargas pontuais em potenciais coulombianos.

Capítulo VIII - discussão dos resultados experimentais, aliados aos cálculos de GCE por modelo de cargas pontuais, em potenciais coulombianos.

Conclusão

## CAPÍTULO I

### CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA: TEORIA

#### 1.1 - INTRODUÇÃO

A probabilidade de emissão de um quantum de radiação por um núcleo radioativo excitado depende do ângulo entre a direção de orientação do spin nuclear e a direção de emissão da radiação. Sob condições normais, a distribuição da radiação emitida por uma fonte ordinária é isotrópica pois os núcleos que compõem esta fonte tem seus spins randomicamente orientados no espaço. Um padrão de emissão anisotrópico de radiação somente pode ser observado a partir de uma população de núcleos que não estejam com seus spins randomicamente orientados. Um dos métodos de se observar este padrão anisotrópico consiste em selecionar somente aqueles núcleos cujos spins estão orientados em uma direção preferencial, o que pode ser feito se os núcleos decaem através de duas radiações  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , em sequência, de uma cascata nuclear. A observação de  $\gamma_1$  numa direção fixa  $\vec{\kappa}_1$  seleciona um conjunto de núcleos que, por sua vez, nos estados intermediários de suas cascatas nucleares, terão seus spins com uma orientação bem definida relativamente a direção  $\vec{\kappa}_1$  de emissão de  $\gamma_1$ . Desta forma a radiação seguinte,  $\gamma_2$ , mostrará uma "correlação angular" entre as direções de emissão de ambas as radiações. No presente trabalho são observadas somente as direções de emissão das radiações gama, caracterizando a chamada "correlação angular direcional gama-gama". No caso dos núcleos permanecerem com seus spins alinhados quando no estado intermediário da cascata nuclear, ou seja, quando não houver mudança das populações dos subníveis magnéticos durante o tempo de vida médio deste estado, a correlação é chamada "correlação angular

não perturbada (CA)". Para que isto ocorra a vida média  $\tau_N$  do nível de energia intermediário deve ser bastante curta. Em geral, quando esta condição é satisfeita podemos, na prática, usar a CA para medir propriedades dos níveis nucleares e das transições envolvidas.

É possível compreender o surgimento da emissão anisotrópica por parte das fontes macroscópicas: o conjunto de núcleos que compõem a fonte radioativa pode ser descrito por estados nucleares caracterizados por níveis de energia bem determinados; além disto, a interação dos momentos nucleares com campos externos ao núcleo, conhecida como interação hiperfina (IH), revela uma estrutura de diferentes orientações possíveis para o spin nuclear, com subníveis energéticos associados à mesma e denominada estrutura hiperfina. Desta forma, o primeiro estado da cascata que descreve os dois decaimentos nucleares sucessivos é caracterizado, entre outros parâmetros, por um nível de energia com seus subníveis magnéticos, associados ao spin deste núcleo, igualmente populados, ou seja, apresentando todas as orientações compatíveis para aquele spin nuclear, indicando uma isotropia na emissão da primeira radiação. A partir do momento em que se estabelece uma direção para a observação das emissões provindas dos núcleos que se encontram neste primeiro estado, está se populando, seletivamente, alguns subníveis de energia que são apresentados pelos núcleos no estado intermediário, fazendo com que a emissão da segunda radiação seja anisotrópica no espaço. As duas radiações emitidas são ditas sucessivas e garantidas serem provindas do mesmo núcleo se forem detetadas dentro de um intervalo de tempo  $\Delta t \approx 10\tau_N$ .

Quando a CA é alterada por campos extranucleares originados das cargas externas e/ou campos aplicados externamente e que irão atuar nos momentos nucleares, modificando a população dos subníveis magnéticos do estado nuclear intermediário, teremos a chamada " correlação angular perturbada",



elétrico dos estados excitados ou, caso esses momentos sejam conhecidos, medir os campos magnéticos hiperfinos e gradientes de campos elétricos, respectivamente, o que permite estudar a estrutura eletrônica e molecular da matéria em suas formas líquida, sólida ou gasosa.

A pergunta básica da CA é: qual a probabilidade  $W(\theta)d\Omega$  de que a partir de um núcleo que emite duas radiações gama sucessivas, de uma cascata nuclear, a segunda radiação  $\gamma_2$  seja emitida em uma direção  $\vec{k}_2$  que forma um ângulo  $\theta$  com a direção  $\vec{k}_1$  de emissão da primeira radiação  $\gamma_1$ , dentro de um ângulo sólido  $d\Omega$  (FIG.1.1.1).

A função  $W(\theta)$  é chamada de função correlação angular (CA).

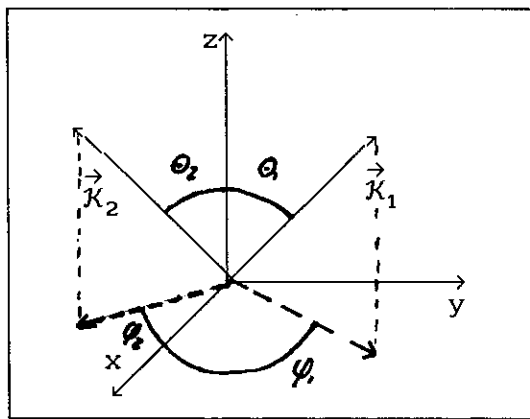


FIG.1.1.1 - Sistema de coordenadas polares, com as direções de emissão de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ .

## 1.2 - CORRELAÇÃO ANGULAR DIRECIONAL NÃO PERTURBADA

Suponhamos um conjunto de núcleos radioativos, não interagentes entre si, cujos estados nucleares possam ser descritos por uma estrutura de níveis de energia. Nas nossas descrições teremos sempre em mente uma cascata de decaimento nuclear com dois níveis excitados para as energias (FIG.1.2.1). Suponhamos ainda que o nível intermediário desta cascata não seja perturbado

Suponhamos ainda que o nível intermediário desta cascata não seja perturbado pela ação de campos extranucleares, válido se  $\tau_N \ll \hbar/\Delta E$ , onde  $\Delta E$  é a energia de interação núcleo-campo extranuclear. O nível inicial de energia daquela cascata apresenta um spin nuclear caracterizado pelo número quântico  $I_1$ , com subníveis quânticos magnéticos caracterizados por  $m_1$ . Após a emissão da radiação  $\gamma_1$ , cada núcleo passa a um estado intermediário da cascata caracterizado quanticamente pelos números  $I$  e  $m$ , com vida média  $\tau_N$ . A partir deste estado ocorre a emissão de uma segunda radiação  $\gamma_2$ , levando os núcleos a um estado final da cascata nuclear caracterizado pelos números quânticos  $I_f$  e  $m_f$  (FIG.1.2.1).

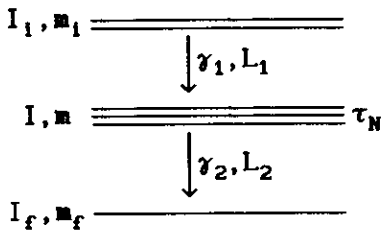


FIGURA 1.2.1 - Esquema de decaimento nuclear radioativo, com a emissão das radiações  $\gamma_1$  de multipolaridade  $L_1$  e  $\gamma_2$  de multipolaridade  $L_2$ .

A função correlação angular  $W(\vec{K}_1, \vec{K}_2)$  é tal que  $W(\vec{K}_1, \vec{K}_2)d\Omega_1d\Omega_2$  é a probabilidade de que um núcleo decaindo através da cascata  $I_1 \rightarrow I \rightarrow I_f$  emita duas radiações  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  nas direções  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$  dentro dos ângulos sólidos infinitesimais  $d\Omega_1$  e  $d\Omega_2$ .

A expressão para  $W(\vec{K}_1, \vec{K}_2)$  pode ser derivada utilizando-se a teoria das perturbações de primeira ordem [10], com os estados nucleares e transições envolvidos descritos pelas matrizes densidade  $\rho_i$  do estado inicial,  $\rho(\vec{K}_1)$  da primeira transição (a qual é fornecida pela teoria de perturbação de primeira ordem),  $\rho$  do estado intermediário (a qual não é conhecida a priori pois resulta da transição precedente),  $\rho(\vec{K}_1, \vec{K}_2)$  (fornecida pela segunda

as suas direções de emissão, e  $\rho_f$  que decreverá o estado nuclear final. A partir desta descrição, a forma mais conveniente de se expressar a função correlação angular direcional é [10]:

$$W(\vec{K}_1, \vec{K}_2) = W(\theta) = 1 + \sum_{k=2}^{k_{\text{máx}}} A_{kk} P_k(\cos\theta) \quad \text{eq. (1.2.1)}$$

-  $\theta$  é o ângulo entre  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$ ;

- o índice  $k$  é par e  $k_{\text{máx}}$  é o valor mínimo entre  $(2I, 2L_1, 2L_2)$ ;

-  $P_k(\cos\theta)$  são os polinômios de Legendre;

-  $I$  é o spin do nível intermediário;

-  $L_i$  são as ordens multipolares mais altas das radiações envolvidas (caso puro); para mistura de multipolaridade vale  $\min[(2I, 2(L_1+L_1'), 2(L_2+L_2'))]$ ; os coeficientes  $A_{kk}$  podem ser expressos como:

$$A_{kk} = A_k^{(1)} A_k^{(2)},$$

com

$$A_k^{(1)} = A_k(L_1, L_1', I_1, I, \delta_1)$$

eq. (1.2.2)

$$A_k^{(2)} = A_k(L_2, L_2', I_2, I, \delta_2)$$

sendo  $\delta_1$  a razão de mistura de multipolaridade. As ordens multipolares superiores a  $L' = L+1$  não são levadas em conta, e os coeficientes  $A_k$  podem ser expressos por:

$$A_k(L, L', I_j, I) = \left[ F_k(L, L', I_j, I) + 2\delta F_k(L, L', I_j, I) + \delta^2 F_k(L, L', I_j, I) \right] \times \frac{1}{1 + \delta^2}$$

eq. (1.2.3)

-  $\delta^2$  é a razão de misturas de intensidades de multipolaridades;

-  $F_k$  são funções de coeficientes de Clebsh-Gordan para os números quânticos presentes no argumento, sendo encontrados em tabelas [10];

-  $J = \begin{cases} i \\ f \end{cases}$  para  $A_k^{(1)}$  e  $A_k^{(2)}$ , respectivamente.

Deste modo nota-se que os coeficientes  $A_{kk}$  da correlação angular dependem, em geral, de sete quantidades relacionadas a propriedades nucleares:

$$I_1, I, I_f, L_1, L_2, \delta_1 \text{ e } \delta_2$$

Para o caso do  $^{111}\text{Cd}$  as multipolaridades das radiações envolvidas são:  $L_1 + L_1' = M_1 + E_2$  (preponderantemente  $E_2$ );  $L_2 = E_2$ . Isto implica em que tenhamos  $k_{\text{máx}} = 4$ .

Experimentalmente o maior valor para  $k$  já observado foi  $k=4$  [10]. Assim, pode-se escrever a correlação angular direcional como:

$$W(\theta, t) = A_0 + A_{22}P_2(\cos\theta) + A_{44}P_4(\cos\theta) \quad \text{eq. (1.2.4)}$$

### 1.3 - CORRELAÇÃO ANGULAR DIRECIONAL PERTURBADA

No caso de atuarem campos extranucleares (originados de todas as cargas externas ao núcleo), a matriz densidade  $\rho_a^{\rightarrow}(k_1)$  que descreve o produto final da primeira transição da cascata nuclear não é idêntico à matriz densidade  $\rho_b^{\rightarrow}(k_1)$  para o estado inicial da segunda transição. Os campos extranucleares causam modificações nas populações dos subníveis magnéticos do nível intermediário, tornando-os perceptíveis através do levantamento da degenerescência deste nível energético nuclear. Diz-se que a IH levanta a degenerescência dos níveis energéticos nucleares revelando que, na ausência de campos extranucleares ao núcleo, para um mesmo valor de energia, existem diversas orientações possíveis de spin nuclear. Sendo assim, as IH causam mudança na matriz densidade,  $\rho_a^{\rightarrow}(k_1, 0) \xrightarrow[\text{NUCLEAR}]{\text{I. EXTR.}} \rho_b^{\rightarrow}(k_1, t)$ , durante o tempo em que o núcleo, no estado intermediário, estiver exposto ao campo perturbador (sendo o tempo de interação da mesma ordem ou superior a  $\tau_N$ ). A evolução da matriz densidade representativa do nível intermediário, ou equivalentemente,

matriz densidade representativa do nível intermediário, ou equivalentemente, alteração das populações dos subníveis magnéticos é análoga a modificação da orientação do spin daquele nível nuclear: esta alteração significa que houve transições de estados nucleares entre os subníveis energéticos. A frequência destas transições é uma função da intensidade da interação e pode ser descrita, do ponto de vista semi-clássico, como sendo a frequência de precessão dos momentos angulares em torno do eixo de um campo aplicado, manifestando-se experimentalmente como uma frequência de variação da função CA. A mudança na matriz  $\rho(\vec{K}_1)$  pode ser descrita através de uma transformação unitária que depende da interação. A função CA perturbada por campos extranucleares pode ser expressa na forma[11]:

$$W(\vec{K}_1, \vec{K}_2, t) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} A_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{N_1 N_2}(t) \left[ (2k_1+1)(2k_2+2) \right]^{-1/2} \times Y_{\mathbf{k}}^{N_1*}(\vec{k}_1) Y_{\mathbf{k}}^{N_1*}(\vec{k}_2) \quad \text{eq. (1.3.1)}$$

-  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$  são as direções de emissão de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ ;

-  $Y_{\mathbf{k}}^{N_1}(\mathbf{k}_1)$  são os harmônicos esféricos;

-  $G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{N_1 N_2}(t)$  são os fatores de perturbação que descrevem a influência de uma IH na dependência temporal da correlação angular, podendo ser expresso na forma[11]:

$$G_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum (-1)^{2I+m_a+m_b} \left[ (2k_1+1)(2k_2+1) \right]^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & K_1 \\ m'_a & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & K_1 \\ m'_b & -m_b & N_2 \end{pmatrix} \times \\ \times \langle m_b | \hat{\Lambda}(t) | m_a \rangle \langle m'_b | \hat{\Lambda}(t) | m'_a \rangle^* \quad \text{eq. (1.3.2)}$$

- o operador  $\hat{\Lambda}(t)$  descreve a evolução temporal dos vetores do estado intermediário:

$$|m_b\rangle = \hat{\Lambda}(t) |m_a\rangle; \quad |m'_b\rangle = \hat{\Lambda}(t) |m'_a\rangle \quad \text{eq. (1.3.3)}$$

Então, sendo  $\hat{H}_0$  o operador Hamiltoniano que descreve a interação do

núcleo no estado intermediário com os campos externos, a equação de Schrödinger que o operador  $\hat{\Lambda}(t)$  satisfaz será:

$$\frac{\partial \hat{\Lambda}(t)}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \hat{\Lambda}(t) \quad \text{eq. (1.3.4)}$$

No caso de interação estática, isto é,  $\hat{H}_0$  não dependendo do tempo, a solução da equação de Schrödinger será da forma:

$$\hat{\Lambda}(t) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right] \quad \text{eq. (1.3.5)}$$

Para o cálculo dos fatores de perturbação necessitam-se dos elementos de matriz do operador  $\hat{\Lambda}(t)$ . Para tanto é necessário conhecer melhor o operador  $\hat{H}_0$  de interação da perturbação. Neste sentido demonstraremos que a matriz que diagonaliza  $\hat{H}_0$  é aquela cujos termos servirão para cálculo dos elementos da matriz de  $\hat{\Lambda}(t)$ :

$$U \hat{H}_0 U^{-1} = E \quad \text{eq. (1.3.6)}$$

- U é a matriz que diagonaliza  $\hat{H}_0$ ;

- E é a matriz de energia cujos elementos da diagonal principal são autovalores  $E_n$  de  $\hat{H}_0$ .

Para  $\hat{\Lambda}(t)$  tem-se:

$$U \hat{\Lambda}(t) U^{-1} = U U^{-1} - \frac{i}{\hbar} U \hat{H}_0 U^{-1} t + \dots = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} E t + \dots = e^{-i/\hbar E t} \quad \text{eq. (1.3.7)}$$

$$\implies U^{-1} U \hat{\Lambda}(t) U^{-1} U = U^{-1} e^{-i/\hbar E t} U \quad \text{eq. (1.3.8)}$$

ou seja

$$\boxed{\hat{\Lambda}(t) = U^{-1} e^{-i/\hbar E t} U} \quad \text{eq. (1.3.9)}$$

os elementos de matriz de  $\hat{\Lambda}(t)$  expressos na representação  $m$  serão:

$$\langle m_b | \hat{\Lambda}(t) | m_a \rangle = \langle m_b | U^{-1} e^{-i/\hbar E t} U | m_a \rangle \quad \text{eq. (1.3.10)}$$

Sejam  $|n\rangle$  os autoestados da representação em que  $\hat{H}_0$  é diagonal; introduzindo-se os projetores sobre este espaço:

$$\hat{\Lambda}(t) = \sum_{nn'} |n\rangle \langle n | \hat{\Lambda}(t) | n' \rangle \langle n' | \quad \text{eq. (1.3.11)}$$

onde

$$\langle n | \hat{\Lambda}(t) | n' \rangle = e^{-i/\hbar E_n t} \delta_{nn'}, \quad \text{eq. (1.3.12)}$$

$$\implies \hat{\Lambda}(t) = \sum_n |n\rangle e^{-i/\hbar E_n t} \langle n| \quad \text{eq. (1.3.13)}$$

deste modo a eq. (1.3.10) fica:

$$\langle m_a | \hat{\Lambda}(t) | m_b \rangle = \sum_n \langle m_b | n \rangle e^{-i/\hbar E_n t} \langle n | m_a \rangle = \sum_n \langle n | m_b \rangle^* e^{-i/\hbar E_n t} \langle n | m_a \rangle \quad \text{eq. (1.3.14)}$$

Fazendo uso mais uma vez do projetor no espaço  $|n\rangle$  na eq. (1.3.10) vem:

$$\begin{aligned} \langle m_b | \hat{\Lambda}(t) | m_a \rangle &= \sum_{nn'} \langle m_b | U^{-1} | n \rangle \langle n | e^{-i/\hbar E t} | n' \rangle \langle n' | U | m_a \rangle = \\ &= \sum_n \langle m_b | U^{-1} | n \rangle e^{-i/\hbar E_n t} \langle n | U | m_a \rangle \quad \text{eq. (1.3.15)} \end{aligned}$$

comparando as eqs. (1.3.14) e (1.3.15), vemos que os elementos de matriz da matriz  $U$  na representação  $m$  valem  $\langle m | n \rangle$ .

A matriz unitária específica para cada caso é aquela obtida na solução da equação  $U\hat{H}_0U^{-1} = E$ . Os elementos então obtidos,  $\langle m|n\rangle$ , são usados para obter os elementos de matriz de  $\hat{\Lambda}(t)$ .

Levando a eq. (1.3.14) na eq. (1.3.2) vem que [11]:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{nn'} S_{nn'}(k_1, k_2, N_1, N_2) e^{-i/\hbar(E_n, -E_n)t} \quad \text{eq. (1.3.16)}$$

onde

$$S_{nn'}(k_1, k_2, N_1, N_2) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} \left[ (2k_1+1)(2k_2+1) \right]^{1/2} \times \\ \times \langle n|m_b\rangle^* \langle n|m_a\rangle \langle n'|m_b'\rangle \langle n'|m_a'\rangle \times \\ \times \begin{pmatrix} I & I & K_1 \\ m_a' & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & K_1 \\ m_b' & -m_b & N_2 \end{pmatrix} \quad \text{eq. (1.3.17)}$$

-  $N_1 = (m_a, -m_a)$ ,  $N_2 = (m_b, -m_b)$ ;  $|m_a\rangle$  e  $|m_b\rangle$  são autovetores que descrevem os subníveis magnéticos entre os quais ocorre a transição;

-  $|n\rangle$  e  $E_n$  são respectivamente autovetores e autovalores do operador Hamiltoniano que representa a IH a ser considerada;

- as quantidades entre parênteses são os coeficientes 6j de Wigner [10].

Dentre os diversos tipos de interações do estado intermediário nuclear que podem perturbar a CA discutimos aqui somente a interação quadrupolar eletrostática nuclear (IQEN) para núcleos radioativos imersos em amostras policristalinas, pois foi o tipo de interação encontrada nos diversos compostos estudados neste trabalho.



#### 1.4 - AMOSTRAS POLICRISTALINAS

A teoria das CA desenvolvida até aqui, foi para o caso de um monocristal. Porém, na maioria dos casos, o que inclusive ocorreu neste trabalho, as medidas de CA foram realizadas em amostras policristalinas, com os microcristais orientados aleatoriamente. Se a perturbação da CA for causada por campos cristalinos cujas direções estão relacionadas aos eixos de simetria dos microcristais, a CA é obtida realizando uma média sobre as direções aleatórias daqueles eixos; neste caso não existe nenhuma direção preferencial, a não ser aquela definida pela direção de emissão de  $\gamma_1$ . Para descrever a CA é suficiente então, um único ângulo  $\theta$ , sendo este ângulo formado entre as direções de emissão das duas radiações. Como eixo de quantização escolhe-se, geralmente, a direção de emissão de  $\gamma_1$ . A função CA para amostras policristalinas fica sendo [10]:

$$W(\theta, t) = \sum_k A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos\theta) \quad \text{eq. (1.4.1)}$$

onde

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=-k}^k G_{kk}^{NN}(t) \quad \text{eq. (1.4.2)}$$

#### 1.5 - INTERAÇÃO QUADROPOLAR ELETROSTÁTICA NUCLEAR

A distribuição de cargas elétricas do núcleo atômico interage com a distribuição de cargas não nucleares (IH). Considerando um sistema de coordenadas com origem no centro do núcleo, com as densidades de carga nuclear e não nuclear, respectivamente,  $\rho_n(\vec{r}_n)$  e  $\rho_e(\vec{r}_e)$ , podemos expressar a energia de interação eletrostática na forma:

$$W = \int_n \int_e \frac{\rho(\vec{r}_n)\rho(\vec{r}_e)}{|\vec{r}_n - \vec{r}_e|} d^3r_n d^3r_e \quad \text{eq. (1.5.1)}$$

ou

$$W = \int_n V(\vec{r}_n) \rho_n(\vec{r}_n) d^3r_n \quad \text{eq. (1.5.2)}$$

-  $V(\vec{r}_n)$  é o potencial elétrico no centro do núcleo e devido as cargas externas a este núcleo, sendo dado por

$$V(\vec{r}_n) = \int_e \frac{\rho_n(\vec{r}_n)\rho_e(\vec{r}_e)}{|\vec{r}_n - \vec{r}_e|} d^3r_e \quad \text{eq. (1.5.3)}$$

Expandindo o potencial  $V(\vec{r})$  em série de Taylor em torno do centro de massa da distribuição  $\rho(\vec{r}_n)$ , em  $\vec{r}_n=0$ , vem [12,13]:

$$V(\vec{r}) = V(0) + \vec{r} \cdot \nabla V(0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} X_i X_j \frac{\partial^2 V(0)}{\partial X_i \partial X_j} + \dots \quad \text{eq. (1.5.4)}$$

onde  $\vec{r} = \vec{r}_n$

Substituindo-se a eq.(1.5.4) na eq.(1.5.2) e lembrando que  $\int \rho_n(\vec{r}_n) d^3r_n = Ze$ , obteremos que:

$$W = ZeV(0) + \nabla V(0) \cdot \int \vec{r} \rho_n(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \sum_{i,j} X_i X_j \frac{\partial^2 V(0)}{\partial X_i \partial X_j} \int X_i X_j \rho_n(\vec{r}) d^3r + \dots \quad \text{eq. (1.5.5)}$$

A convergência da série para  $W$  é rápida, uma vez que  $\rho(\vec{r})$  é a distribuição de cargas nucleares e portanto é bastante localizada numa dimensão muito pequena frente às dimensões atômicas.

Para evidenciar os termos isotrópico e anisotrópico, é conveniente reescrever a equação anterior como:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V(0)}{\partial X_i \partial X_j} \int (X_i X_j - \frac{1}{3} r^2 \delta_{ij}) \rho_n(\vec{r}) d^3 r &= \frac{1}{6} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V(0)}{\partial X_i \partial X_j} \int (3X_i X_j - r^2 \delta_{ij}) \rho_n(\vec{r}) d^3 r + \\ + \frac{1}{6} \sum_i \frac{\partial^2 V(0)}{\partial X_i^2} \int \rho_n(\vec{r}) r^2 d^3 r &\quad \text{eq. (1.5.6)} \end{aligned}$$

Usando-se a equação de Poisson, vê-se que  $\nabla^2 V = \sum_i \frac{\partial^2 V}{\partial X_i^2} = -4\pi\rho_s(0) = -4\pi e |\psi(0)|^2$

eq. (1.5.7)

-  $\rho_s(0)$  é a densidade de cargas não nucleares no ponto  $\vec{r}=0$  e originada pelos elétrons  $s$ ;

-  $|\psi(0)|^2$  representa a probabilidade não nula dos elétrons  $s$  penetrarem o volume nuclear, sendo  $\psi(0)$  a função de onda desses elétrons.

A eq. (1.5.5) pode então ser reescrita como:

$$\begin{aligned} W = V(0)Ze - \nabla V(0) \cdot \int \vec{r} \rho_n(\vec{r}) d^3 r + \frac{2\pi}{3} e |\psi(0)|^2 \int \rho_n(\vec{r}) r^2 d^3 r + \\ + \frac{1}{6} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V(0)}{\partial X_i \partial X_j} \int (3X_i X_j - r^2 \delta_{ij}) \rho_n(\vec{r}) + \dots &\quad \text{eq. (1.5.7)} \end{aligned}$$

chamando:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V(0)}{\partial X_i \partial X_j} \text{ as componentes do tensor gradiente de campo elétrico (GCE);}$$

eqs. (1.5.9)

$$Q_{ij} = \int (3X_i X_j - r^2 \delta_{ij}) \rho_n(\vec{r}) \text{ as componentes do tensor momento de quadrupolo elétrico nuclear}$$

O primeiro termo da eq.(1.5.8) representa a energia de interação do potencial devido aos elétrons e íons com o núcleo, que se comporta como uma carga pontual  $ze$  e sendo chamado de termo de monopolo elétrico  $E_0$ . Este termo é o mesmo quer o núcleo esteja em um estado excitado ou no estado fundamental. O segundo termo desta equação fornece a interação do campo elétrico extranuclear com o momento de dipolo elétrico nuclear; este termo é nulo porque os autoestados nucleares são autoestados do operador paridade e assim o momento de dipolo elétrico nuclear é zero. O terceiro termo traduz o efeito referente a penetração dos elétrons  $s$  dentro do volume nuclear, sendo independente da orientação do spin nuclear e portanto não levantando a degenerescência dos níveis nucleares. Estes três primeiros termos não são "vistos" pela CA pois não modificam as populações dos subníveis magnéticos do nível intermediário de energia da cascata nuclear, não modificando a orientação do spin daquele nível energético. O último termo daquela equação descreve a interação do  $Q_{ij}$  com o tensor do GCE  $V_{ij}$  ( $Q_{ij} \neq 0$  para núcleos com distribuição de cargas não esféricas;  $Q_{ij} = 0$  para núcleos com distribuição de cargas esfericamente simétrica). Este é o termo do hamiltoniano de interação relevante para a CA pois, como mostraremos, levanta a degenerescência dos níveis nucleares, modificando as populações dos subníveis magnéticos do nível intermediário, com a consequente modificação da CA; é o termo de interação quadrupolar elétrica nuclear (IQEN).

O termo de IQEN será:

$$W_{IQ} = \frac{1}{6} \sum_{ij} V_{ij} Q_{ij} \quad \text{eq. (1.5.10)}$$

Para analisarmos os termos de ordem superior da expanssão multipolar da energia de interação  $W$ , é conveniente expandirmos a eq.(1.4.1) da seguinte

forma [14]:

$$\frac{1}{|\vec{r}_n - \vec{r}_e|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{q=-l}^l (-1)^q \frac{1}{2l+1} \frac{r_n^l}{r_e^{l+1}} Y_l^q(\theta_n, \phi_n) Y_l^{-q}(\theta_e, \phi_e) \quad \text{eq. (1.5.11)}$$

-  $Y_l^{\pm q}$  são os harmônicos esféricos, que descrevem a distribuição angular das cargas nucleares e não nucleares.

A eq. (1.5.1) pode ser reescrita como:

$$W = \sum_l \sum_{q=-l}^l (-1)^q Q_l^q V_l^{-q} \quad \text{eq. (1.5.12)}$$

O Hamiltoniano de interação eletrotática será então definido por [15]:

$$\hat{H}_Q = \hat{Q}_1 \cdot \hat{V}_1 = \sum_{q=-1}^1 (-1)^q Q_1^q V_1^{-q} \quad \text{eq. (1.5.13)}$$

-  $\hat{Q}_1$  e  $\hat{V}_1$  são os operadores tensoriais de ordem 1, dados por:

$$\hat{Q}_1^q = \sum_{p=1} e_p r_p^2 Y_1^q(\theta_p, \phi_p) \quad \text{eqs. (1.5.14)}$$

$$\hat{V}_1^q = \sum_c \frac{e_c}{r_c^3} Y_1^q(\theta_c, \phi_c)$$

- fez-se uso do operador densidade  $\hat{\rho}(\vec{r}) = e \sum_k \delta(\vec{r} - \vec{r}_k)$ ;

-  $e_p$  são as cargas pontuais do núcleo nos pontos  $(r_p, \theta_p, \phi_p)$ ;

-  $e_c$  são as cargas pontuais devido a elétrons ou íons numa rede cristalina nas posições  $(r_c, \theta_c, \phi_c)$  em relação ao centro do núcleo;

- O operador  $\hat{Q}_1$  é chamado operador de multipolo elétrico.

Devido ao fato dos harmônicos esféricos com  $l$  ímpar mudarem de sinal

sob operações de reflexão e de que o valor esperado de  $\vec{r}_p$  entre estados com paridade definida se anula, ocorre que os termos de ordem ímpar da expansão de multipolos nucleares são nulos. Além disto, os termos de ordem superior a três são muito pequenos quando comparados aos de ordem inferior. Deste modo, o único termo de interação a ser considerado será, de acordo com a eq. (1.5.10):

$$\hat{H}_0 = \hat{Q}_2 \cdot \hat{V}_2 = \sum_{q=-1}^1 (-1)^q Q_2^q V_2^{-q} \quad \text{eq. (1.5.15)}$$

ou

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{6} \sum_{ij} Q_{ij} V_{ij} \quad \text{eq. (1.5.16)}$$

As componentes do operador tensorial  $\hat{V}_2$  podem ser escritas, em um sistema cartesiano de coordenadas, da seguinte forma<sup>[11]</sup>:

$$\begin{aligned} V_2^0 &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \sum_c e_c \left( \frac{3z_c'^2 - r_c'^2}{r_c'^5} \right) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z'^2} \right)_{r=0} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} V_{z',z'} \\ V_2^{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{5}{6\pi}} \sum_c e_c \frac{z'_c (x'_c \pm iy'_c)}{r_c'^5} = \mp \sqrt{\frac{5}{6\pi}} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x' \partial z'} \pm i \frac{\partial^2 V}{\partial y' \partial z'} \right)_{r=0} \\ &= \mp \sqrt{\frac{5}{6\pi}} \left( V_{x',z'} \pm i V_{y',z'} \right) \\ V_2^{\pm 2} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} \left( \frac{3x_c'^2 - y_c'^2 \pm 2ix'_c y'_c}{r_c'^5} \right) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x'^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y'^2} \pm \right. \\ &= \left. 2i \frac{\partial^2 V}{\partial x' \partial y'} \right)_{r=0} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} \left( V_{x',x'} - V_{y',y'} \pm 2i V_{x',y'} \right) \end{aligned} \quad \text{eqs. (1.5.17)}$$

Escolhendo um sistema de coordenadas XYZ, chamado sistema de eixos principais, tal que as derivadas mistas do potencial V desapareçam:

$$V_2^0 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} V_{zz}; \quad V_2^{\pm 1} = 0; \quad V_2^{\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} \left( V_{xx} - V_{yy} \right) \quad \text{eq. (1.5.18)}$$

No sistema de eixos principais o Hamiltoniano de IQEN dado pela eq.(1.5.13) será reescrito como:

$$\hat{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_I \hat{Q}_{11} V_{11} \quad \text{eq.(1.5.19)}$$

com

$$\hat{Q}_{11} = e \sum_k (3X_{1k}^2 - r_k^2) \quad \text{eq.(1.5.20)}$$

onde usou-se o operador densidade de carga  $\hat{\rho}(\vec{r}) = e \sum_k \delta(\vec{r} - \vec{r}_k)$ , sendo k a posição de cada próton no núcleo; os operadores  $\hat{Q}_2$  e  $\hat{V}_2$  comutam por atuarem em espaços diferentes (nuclear e extranuclear, respectivamente).

Como o núcleo atômico está em um autoestado do operador momento angular nuclear  $\hat{I}^2$ , é conveniente expressar  $\hat{Q}_{11}$  em termos de  $\hat{I}_1$  em vez de  $\hat{X}_1$ . Isto pode ser realizado através da aplicação do teorema de Wigner-Eckart<sup>[16]</sup>:

$$\langle \alpha' j' k' | \hat{Q}_{11}^m | \alpha j k \rangle = \langle j 1; k m | j 1; j' k' \rangle \times \frac{\langle \alpha' j' || \hat{Q}_1 || \alpha j \rangle}{\sqrt{2j+1}}$$

-  $\langle \alpha' j' || \hat{Q}_1 || \alpha j \rangle$  é um elemento de matriz reduzida e o primeiro termo um coeficiente de Clebsh-Gordan.

O problema é então construir um operador tensorial com as mesmas propriedades do tensor irreduzível  $\hat{Q}_1$ , através dos operadores  $\hat{I}_1$ . Como  $\hat{X}_1$  e  $\hat{I}_1$ , sendo componentes de um operador tensorial irreduzível, têm as mesmas propriedades, basta substituir  $\hat{X}_1$  por  $\hat{I}_1$  na equação para, a menos de uma constante, ter  $\hat{Q}_{11}$  (dado pela eq.1.5.20) expresso em termos de  $\hat{I}_1$  dentro do subespaço (I,  $\alpha$ ):

$$\hat{Q}_{11} = A(3\hat{I}_1^2 - \hat{I}^2); \text{ a constante A a ser determinada por:}$$

$$\langle II | \hat{Q}_{zz} | II \rangle = A[3I^2 - I(I+1)] \longrightarrow A = \frac{eQ}{I(2I-1)} \quad \text{eq. (1.5.21)}$$

-  $Q = \frac{1}{e} \langle II | \hat{Q}_{zz} | II \rangle$  é definido como o momento de quadrupolo elétrico nuclear: é o valor médio da componente  $\hat{Q}_{33}$  do operador tensorial  $\hat{Q}_2$ , calculado na representação  $m$  do autoestado de  $I_z$ , com  $m=I$  ( $Q \neq 0$  apenas para  $I \geq 1$ , pois núcleos com  $I=0$  ou  $I=1/2$  têm simetria esférica, implicando em que  $Q=0$ ).

Podemos então reescrever a eq. (1.5.16), no sistema de eixos principais do GCE, da seguinte forma:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \left[ V_{xx} \hat{I}_x^2 + V_{yy} \hat{I}_y^2 + V_{zz} \hat{I}_z^2 - \frac{\hat{I}^2}{3} (V_{xx} + V_{yy} + V_{zz}) \right] \quad \text{eq. (1.5.22)}$$

Podemos separar o potencial  $V$  em duas partes:  $V^s$ , gerado por elétrons  $s$  que podem penetrar no núcleo e  $V^{EXT}$ , gerado por outras cargas, elétrons não  $s$  e íons da rede, que não penetram na região do núcleo. Então,  $V = V^s + V^{EXT}$ , sendo que:

$$\nabla^2 V^{EXT} = 0 \quad \text{e} \quad \nabla^2 V^s = -4\pi\rho_s \quad \text{eq. (1.5.23)}$$

-  $\rho_s$  é a densidade de elétrons  $s$ .

Como a distribuição de cargas dos elétrons  $s$  é esfericamente simétrica, isto é,

$$V_{xx}^s = V_{yy}^s = V_{zz}^s \quad \text{eq. (1.5.24)}$$

e como

$$V_{xx}^{EXT} + V_{yy}^{EXT} + V_{zz}^{EXT} = 0 \quad (\text{equação de Laplace}) \quad \text{eq. (1.5.25)}$$

$\hat{H}_Q$  pode então ser escrito na forma



$$\hat{H}_0 = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \left[ V_{xx}^{EXT} \hat{I}_x^2 + V_{yy}^{EXT} \hat{I}_y^2 + V_{zz}^{EXT} \hat{I}_z^2 \right] \quad \text{eq. (1.5.26)}$$

Deste modo vemos que os elétrons *s* não contribuem para a IQEN, e sim apenas para o termo de deslocamento isomérico obtido como o terceiro termo da expansão multipolar da energia de interação eletrostática (eq.1.5.8), sendo que este termo não é "visto" pela CA perturbada como já mencionado.

O GCE é um tensor simétrico 3x3 ( $V_{ij}=V_{ji}$ ), cujas componentes na base cartesiana são definidas de acordo com a eq.(1.5.9), sendo que no sistema de eixos principais teremos:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial X_i \partial X_j} = 0 \text{ se } X_i \neq X_j.$$

Como resultado da diagonalização, este tensor passa a ter somente duas componentes independentes, pois vale a eq.(1.5.25).

Defindo o parâmetro de assimetria  $\eta$ :

$$\eta = \frac{V_{xx}^{EXT} - V_{yy}^{EXT}}{V_{zz}^{EXT}} \quad \text{eq. (1.5.27)}$$

-  $V_{ii}^{EXT}$  são as componentes do GCE devido as cargas externas, calculado no ponto  $\vec{r}=0$ .

Sendo o tensor  $GCE^{EXT}$  (originado pelas cargas extranucleares, não considerando elétrons *s*) diagonal e de traço nulo, somente dois parâmetros são necessários para determinar completamente suas componentes. Estes parâmetros são usualmente definidos como  $\eta$ , dado pela eq.(1.5.27) e  $V_{zz}^{EXT}$  que

chamaremos simplesmente de GCE.

É conveniente escolher o sistema de eixos principais (que diagonalizam o tensor GCE) de tal forma que  $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ . Esta escolha, aliada a eq.(1.5.25), restringe  $\eta$  dentro do intervalo  $0 \leq \eta \leq 1$ .

Usando as definições de  $\eta$  e  $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ , podemos reescrever a eq.(1.5.26):

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}^{EXT}}{4I(2I-1)} \left[ 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right] \quad \text{eq. (1.5.28)}$$

A solução mais simples da eq.(1.5.28) ocorre quando o GCE tem simetria axial:  $V_{xx}=V_{yy} \implies \eta=0$ .

Para cristais cúbicos  $V_{xx}=V_{yy}=V_{zz}$ ; a partir da eq.(1.5.25) obtém-se  $V_{xx}=V_{yy}=V_{zz}=0$ . Logo, para cristais cúbicos, sem imperfeições, não é observada a IQEN.

Definindo uma frequência quadrupolar elétrica nuclear (FQEN)<sup>[10]</sup>:

$$\omega_Q (\text{Mrad/seg}) = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad \text{eq. (1.5.29)}$$

Os elementos de matriz do operador de IQEN no sistema de eixos principais do GCE serão:

$$\begin{aligned} \langle \text{Im} | \hat{H}_Q | \text{Im} \rangle &= \hbar\omega_Q [3m^2 - I(I+1)] \\ \langle \text{Im} | \hat{H}_Q | \text{Im} \pm 1 \rangle &= 0 \\ \langle \text{Im} | \hat{H}_Q | \text{Im} \pm 2 \rangle &= \hbar\omega_Q \eta/2 [(I \mp m - 1)(I \mp m)(I \pm m + 1)(I \pm m + 2)]^{1/2} \end{aligned} \quad \text{eq. (1.5.30)}$$

A matriz de IQEN, para  $I=5/2$  (nível intermediário do  $^{111}\text{Cd}$ ) fica sendo<sup>[15]</sup>:

$$\frac{\hat{H}_Q}{\omega_0 \hbar} = \begin{matrix} & \begin{matrix} 5/2 & 3/2 & 1/2 & -1/2 & -3/2 & -5/2 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 5/2 \\ 3/2 \\ 1/2 \\ -1/2 \\ -3/2 \\ -5/2 \end{matrix} & \begin{bmatrix} 10 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & 0 \\ \eta\sqrt{10} & 0 & -8 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 \\ 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & -8 & 0 & \eta\sqrt{10} \\ 0 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 10 \end{bmatrix} \end{matrix} \quad \text{eq. (1.5.31)}$$

A obtenção dos autovalores de  $\hat{H}_Q$ , para  $\eta \neq 0$  é feita através da diagonalização deste operador;. o processo de diagonalização fornece a equação secular cúbica:

$$\lambda^3 - 28\lambda(\eta^2+3) + 160(\lambda^2-1)=0 \quad \text{eq. (1.5.32)}$$

As raízes desta equação são obtidas a partir do método de Cardan.

No caso do  $^{111}\text{Cd}$ , onde  $I=5/2$  para o nível intermediário de energia, ocorre o levantamento parcial da degenerescência deste nível em três subníveis, já que  $\hat{H}_Q$  depende de  $m^2$ ; sendo  $m=\pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ . As energias são então dadas por:

$$\begin{aligned} E_{\pm 5/2} &= 2\alpha\hbar\omega_0 \cos[1/3(\arccos \beta)] \\ E_{\pm 3/2} &= -2\alpha\hbar\omega_0 \cos[1/3(\pi + \arccos \beta)] \\ E_{\pm 1/2} &= -2\alpha\hbar\omega_0 \cos[1/3(\pi - \arccos \beta)] \end{aligned} \quad \text{eqs. (1.5.33)}$$

$$\text{com} \quad \alpha = \sqrt{\frac{28}{3}(3+\eta^2)}; \quad \beta = \frac{80(1-\eta^2)}{\alpha^3}$$

O comportamento das energias dadas pela eq.(1.5.33) como função de  $\eta$  está indicado na FIG.1.5.1.

A partir das eqs.(1.5.33) para as energias dos subníveis magnéticos, a IQEN dá origem a três possíveis frequências de transição entre subníveis associadas a esta interação:

$$\omega_1 = \frac{E_{\pm 3/2} - E_{\pm 1/2}}{\hbar}, \quad \omega_2 = \frac{E_{\pm 5/2} - E_{\pm 3/2}}{\hbar}, \quad \omega_3 = \omega_1 + \omega_2 = \frac{E_{\pm 5/2} - E_{\pm 1/2}}{\hbar} \quad \text{eq. (1.5.34)}$$

O comportamento funcional de  $\frac{\omega_2}{\omega_1}$  e de  $\frac{\omega_1}{\omega_0}$ , em relação a  $\eta$ , é representado nas FIGS.1.5.2 e 1.5.3, respectivamente.

Para o caso em que  $\eta=0$  e  $I=5/2$ , a matriz da eq.(1.5.31) fornece imediatamente que:

$$E_{\pm 5/2} = 10; \quad E_{\pm 3/2} = -2; \quad E_{\pm 1/2} = -8 \quad \text{eq. (1.5.35)}$$

implicando em que:

$$\omega_1 = 6\omega_0; \quad \omega_2 = 12\omega_0; \quad \omega_3 = 18\omega_0 \quad \text{eq. (1.5.36)}$$

Sendo  $\omega_1$  a menor destas três frequências é considerada como uma frequência fundamental (dai ser chamada de  $\omega_0$ ) e , em função do tempo de resolução do equipamento, a mais perceptível. Sua relação com  $\omega_0$  aparece no gráfico da FIG.1.5.3.

A relação entre  $V_{zz}^{EXT}$  e  $\omega_0$  é obtida a partir da eq.(1.5.29), com:

$$\hbar = 0,652818 \times 10^{-15} \text{ eVseg}; \quad I = 5/2; \quad eV = 1,6 \times 10^{-16} \text{ C(1V)};$$

$$Q = 0,83 \times 10^{-24} \text{ cm}^2; \quad e = 1,6 \times 10^{-16} \text{ C}; \quad \text{teremos então a relação:}$$

$$V_{zz}^{EXT} = 3,16620 \times 10^{10} \omega_0 (\text{V/cm}^2)$$

eq. (1.5.37)

### 1.6 - FUNÇÃO CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA; FORMA FINAL PARA IQEN EM AMOSTRAS POLICRISTALINAS

De acordo com a seção anterior, o termo de importância do Hamiltoniano de interação era aquele referente a IQEN. No presente trabalho utilizamos a cascata nuclear do  $^{111}\text{Cd}$  com spin do estado nuclear intermediário  $I=5/2$ , implicando no aparecimento de três frequências de transição entre os subníveis separados pela IQEN; a saber  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  e  $\omega_3$ .

Em todo este trabalho fizemos uso de amostras policristalinas onde não havia uma orientação preferencial para os microcristais constituintes das amostras. Deste modo, o fator de perturbação  $G_{kk}(t)$  fica dado por [15]:

$$G_{kk}(t) = \sigma_{k0} + \sigma_{k1} \cos(\omega_1 t) + \sigma_{k2} \cos(\omega_2 t) + \sigma_{k3} \cos(\omega_3 t) \quad \text{eq. (1.6.1)}$$

- os coeficientes  $\sigma_{ki}$  se encontram tabelados [17]

Para  $I=5/2$  e no caso do uso de  $^{111}\text{In}$ , mostraremos no CAP.V que  $k_{\text{máx}} \cong 2$ . Então teremos:

$$G_{22}(t) = \sigma_{20} + \sigma_{21} \cos(\omega_1 t) + \sigma_{22} \cos(\omega_2 t) + \sigma_{23} \cos(\omega_3 t)$$

eq. (1.6.2)

A relação entre os coeficientes  $\sigma_{21}$  e o parâmetro  $\eta$  estão na TAB.1.6.1, sendo que o gráfico está na FIG.1.6.1.

$\eta$	$\sigma_{20}$	$\sigma_{21}$	$\sigma_{22}$	$\sigma_{23}$
0,00000	0,20000	0,37142	0,28571	0,14285
0,05000	0,20061	0,37076	0,28556	0,14295
0,10000	0,20240	0,36884	0,28551	0,14323
0,15000	0,20526	0,36576	0,28527	0,14368
0,20000	0,20898	0,36173	0,28499	0,14428
0,25000	0,21334	0,35696	0,28468	0,14498
0,30000	0,21812	0,35170	0,28440	0,14576
0,35000	0,22308	0,34615	0,28416	0,14659
0,40000	0,22803	0,34052	0,28400	0,14742
0,45000	0,23282	0,33496	0,28396	0,14823
0,50000	0,23732	0,32960	0,28405	0,14901
0,55000	0,24145	0,32451	0,28430	0,14973
0,60000	0,24514	0,31975	0,28471	0,15038
0,65000	0,24837	0,31535	0,28530	0,15096
0,70000	0,25113	0,31113	0,28606	0,15145
0,75000	0,25342	0,30768	0,28701	0,15187
0,80000	0,25524	0,30439	0,28815	0,15220
0,85000	0,25662	0,30144	0,28946	0,15245
0,90000	0,25757	0,29882	0,29096	0,15263
0,95000	0,25812	0,29650	0,29262	0,15273
1,00000	0,25830	0,29446	0,29446	0,15276

TAB.1.6.1 - Valores dos coeficientes  $\sigma_{21}$  em função do parâmetro de assimetria  $\eta$ .

Um gráfico do comportamento de  $G_{22}(t) \times \omega_1 t$  para  $I=5/2$  e para diversos valores de  $\eta$  está apresentado na FIG.1.6.2.

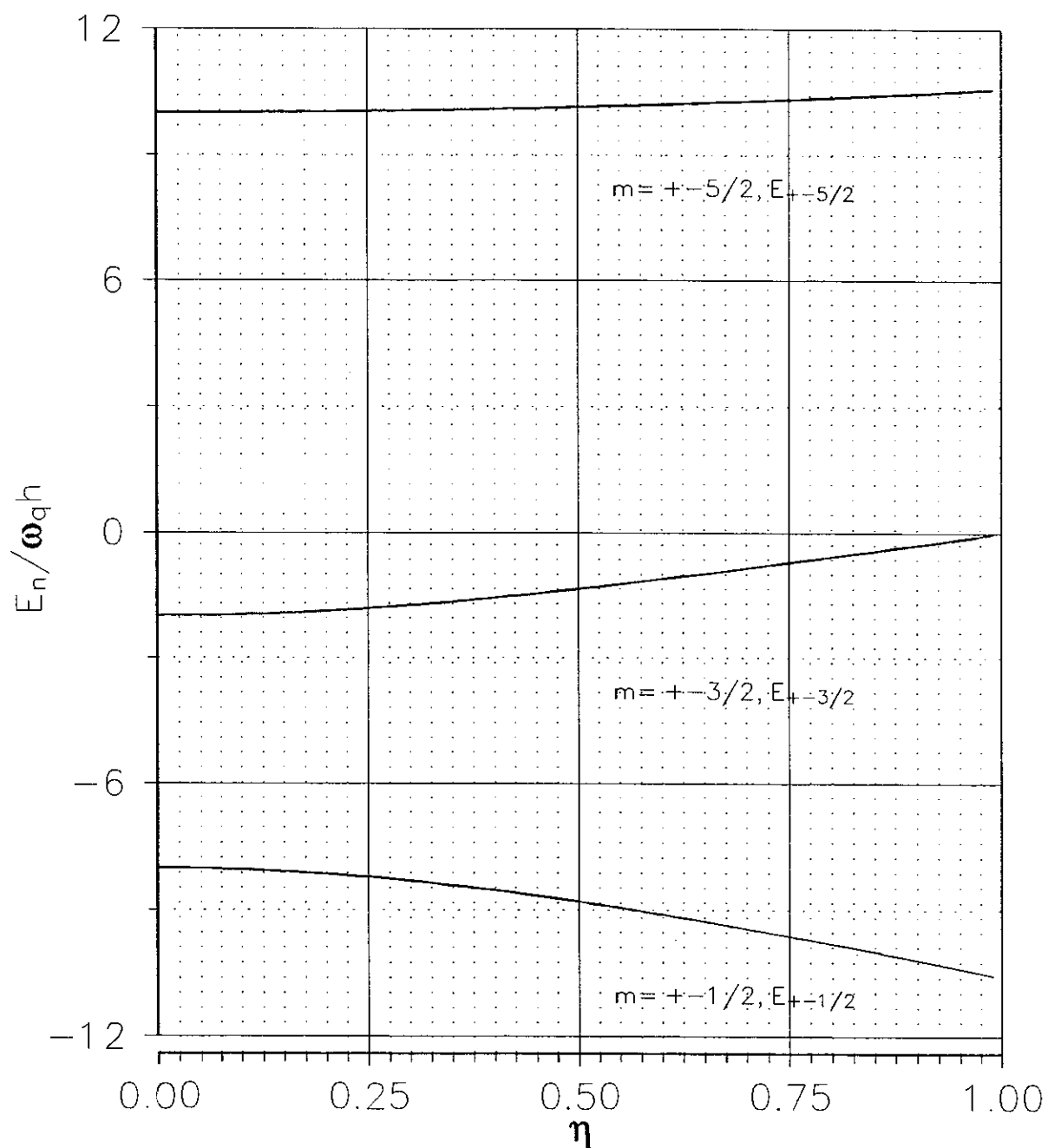


FIG.1.5.1 - Autovalores do Hamiltoniano de IQEN, com suas separações energéticas e suas dependências com o parâmetro de assimetria  $\eta$ .

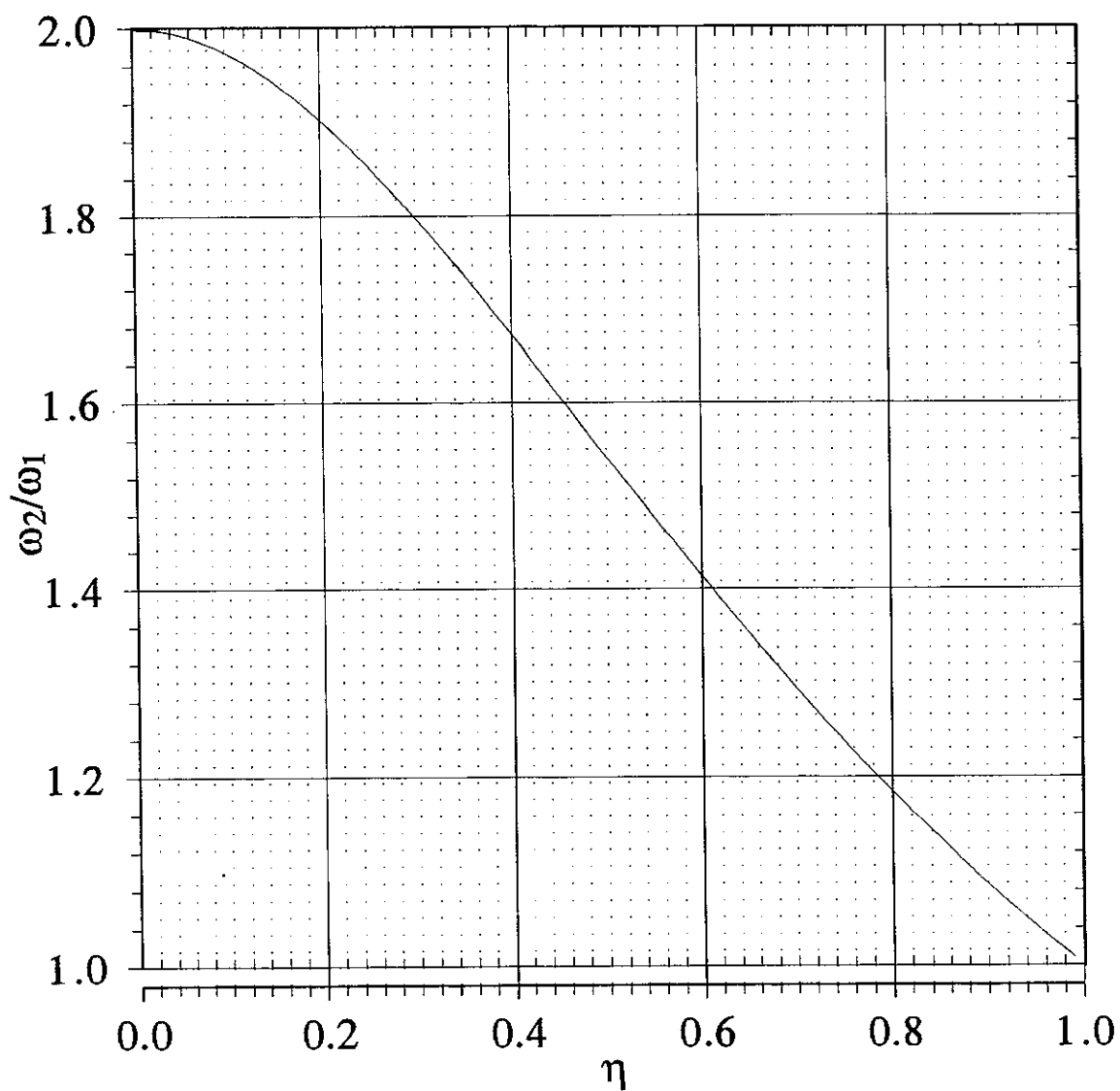


FIG.1.5.2 - Comportamento funcional da relação  $\omega_2/\omega_1$  em relação ao parâmetro de assimetria  $\eta$ .



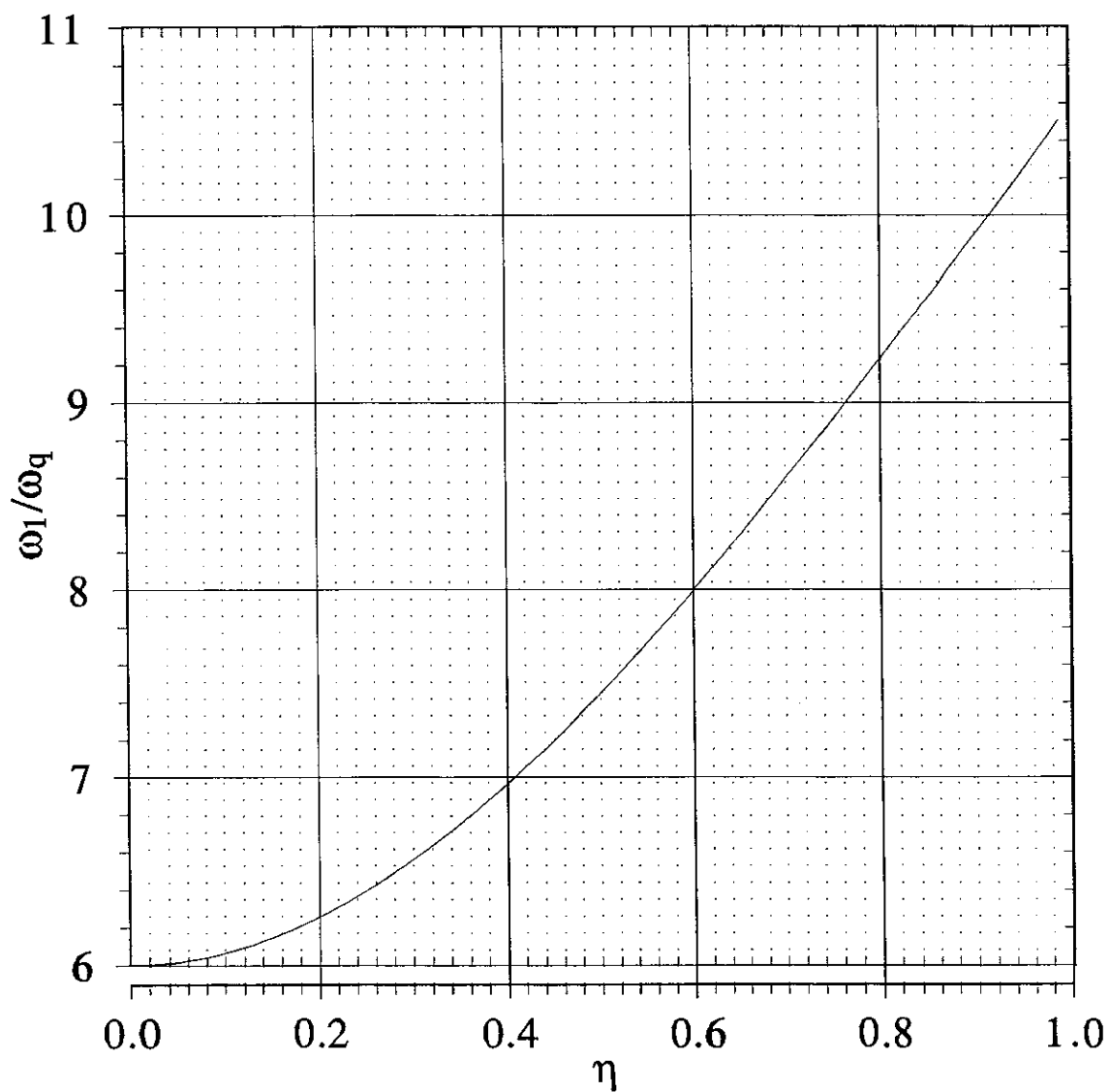


FIG.1.5.3 - Comportamento funcional da relação  $\omega_1/\omega_0$  em relação ao parâmetro de assimetria  $\eta$ .

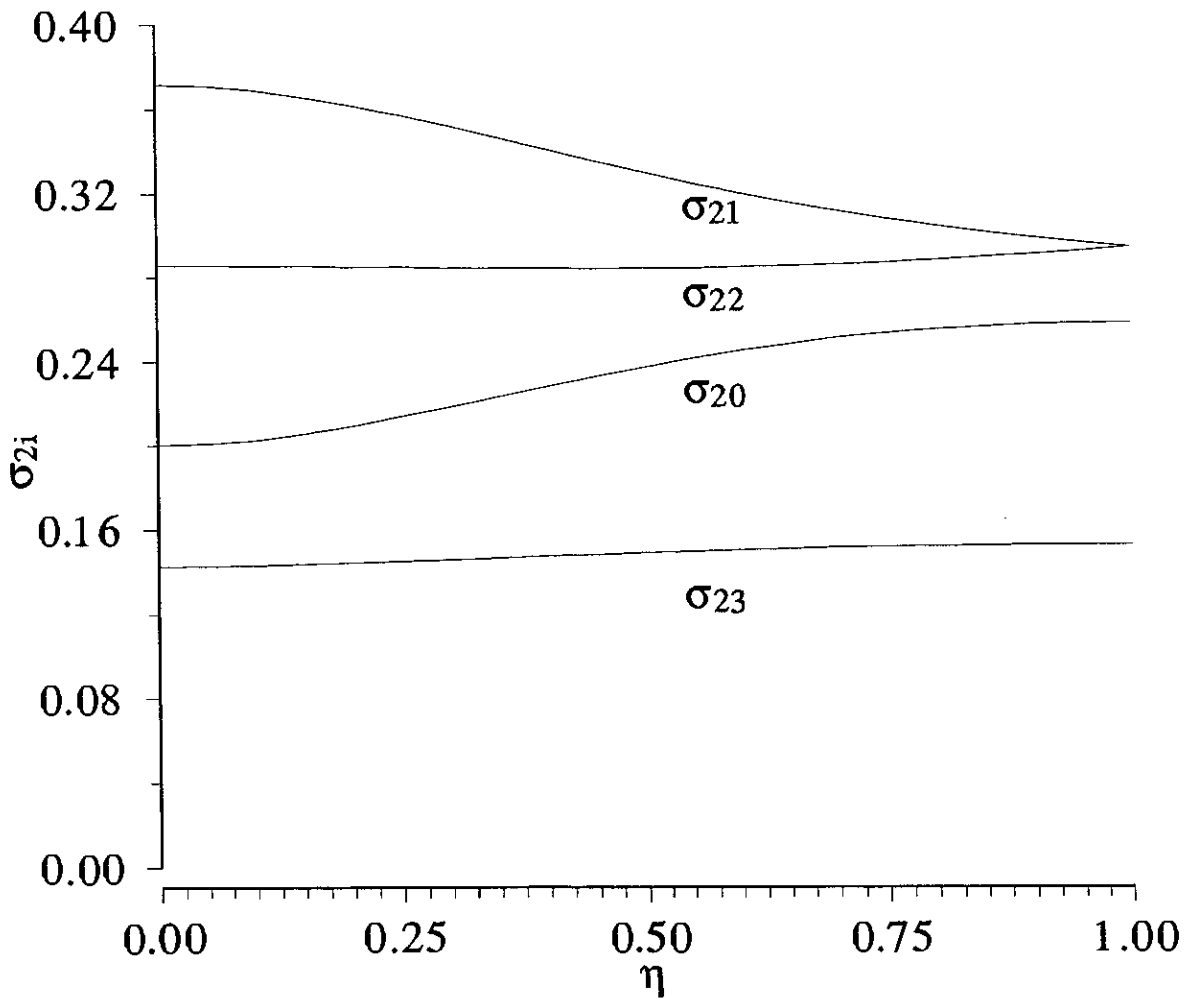


FIG.1.6.1 - Gráfico com o comportamento dos coeficientes  $\sigma_{2i}$  em função do parâmetro de assimetria  $\eta$ .

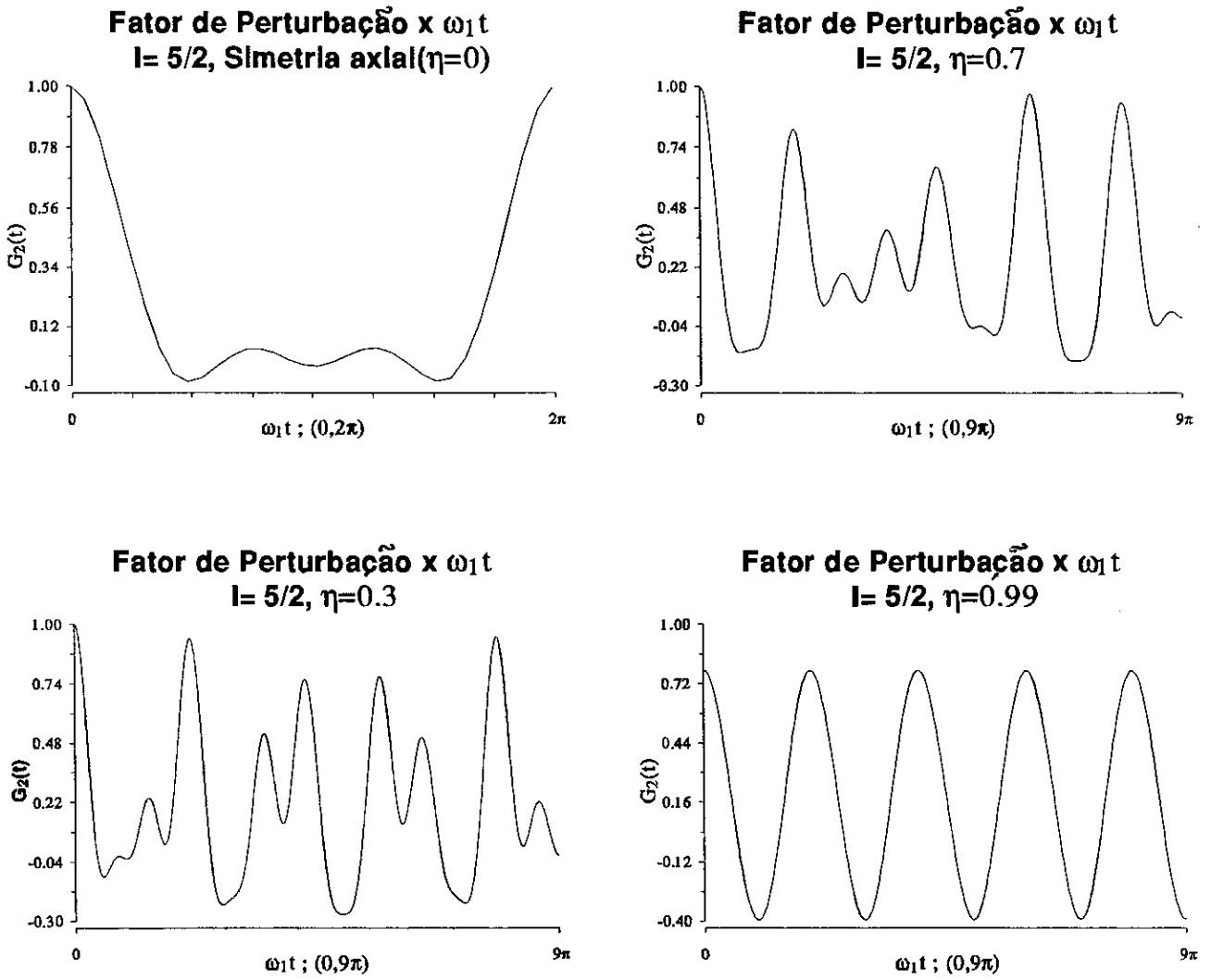


FIG. 1.6.2 - Gráfico com o comportamento do fator de perturbação  $G_{22}(t)$  em função de  $\omega_1 t$ , para  $I=5/2$  e diversos valores do parâmetro de assimetria  $\eta$ .

## CAPÍTULO II

### METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 2.1 - INTRODUÇÃO

A grandeza medida nos experimentos é a taxa de coincidências entre duas radiações em sequência,  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , de uma cascata de decaimento nuclear como função do ângulo formado pelas direções de emissão destas radiações. No presente trabalho utilizamos o método tempo-diferencial para as medidas de CA perturbada. A Correlação Angular Perturbada Tempo-Diferencial (CAPTD) experimental  $W(\theta, t)$  dependerá então do ângulo  $\theta$  formado entre as direções de emissão de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , bem como do tempo decorrido entre as detecções destas radiações.

#### 2.2 - SISTEMA EXPERIMENTAL E MÉTODO DE MEDIDAS

Na FIG.2.2.1 é apresentado um diagrama em blocos do equipamento utilizado nas medidas de CAPTD (sistema convencional "lento-rápido" de quatro detetores); é um sistema de contagem de coincidências entre partículas emitidas a partir de uma fonte externa, capaz de armazenar as coincidências relativas a quatro sub-espectros de CAPTD (dois para  $\theta=90^\circ$  e dois para  $\theta=180^\circ$ ), sendo constituído pelos seguintes elementos:

1) quatro detetores ( $DET_i$ ,  $i=1,2,3,4$ ) dispostos segundo uma circunferência, espaçados por ângulos de  $90^\circ$ , sendo a amostra a ser estudada, com o isótopo-prova nela difundido, colocada no centro geométrico desta circunferência. Cada detetor é constituído por:



a) cristal cintilador de NaI(Tl), que coleta a radiação emitida pela fonte externa fornecendo como na saída, através da interação da radiação com o material constituinte do cristal detetor, um feixe de fótons na região do UV com características de intensidade (Nº de fótons proporcional a energia da radiação) e tempo (instante da emissão) da radiação incidente. Este cristal é acoplado a uma fotomultiplicadora (FM) através de uma pasta óptica especial (THORN EMI, Optical Coupling Compound, Mode S/N).

b) fotomultiplicadora (FM), que coleta o feixe de fótons proveniente do cristal cintilador e o converte em feixe de elétrons, que portam as informações energéticas e temporais da radiação inicial; os sinais provenientes do 6º dinodo foram escolhidos para análise da informação temporal, referente aos instantes das detecções das radiações. As FM eram do tipo RCA-8575 e RCA-8850.

2) divisores de voltagem/pré-amplificadores, montados na base de cada FM. Os divisores de tensão suprem as FM com a voltagem conveniente; os pré-amplificadores moldam adequadamente os sinais eletrônicos provenientes dos dinodos de cada FM, transmitindo estes sinais aos circuitos seguintes ao processamento, convencionalmente chamados de circuito "lento" (relacionado ao processamento dos sinais relacionadas as energias das radiações). Os sinais provenientes dos anodos das FM são conduzidos diretamente ao chamado circuito "rápido" (relacionado ao processamento dos sinais com as informações sobre as diferenças entre os instantes de detecção de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ ).

3) circuito ou ramo "lento", que recebe os sinais provenientes das saídas dos pré-amplificadores, correspondentes aos dinodos das FM, processando-os e enviando-os ao circuito encaminhador de múltiplas coincidências lentas (C), fornece um pulso de saída quando os pulsos correspondentes a  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  satisfizerem as condições de energia (no monocanal) e de tempo (em C). É constituído por:

a) amplificadores espectrocópico ( $AE_1$ ), em número de quatro, cada um correspondendo a um pré-amplificador, recebem os sinais da saída de cada pré-amplificador (saídas correspondentes as dos dinodos das FM) amplificando-os e moldando-os convenientemente para enviá-los aos circuitos subsequentes (analisadores monocanais).

b) analisadores monocanais ( $AmC_1$ ), um para cada  $AE_1$ , recebem os sinais moldados pelos correspondentes amplificadores e os discriminam, isto é, só apresentam um pulso lógico na saída quando a amplitude do sinal de entrada estiver dentro de limites (correspondentes a energia da radiação- $\gamma$  desejada) escolhidos por controle externo.

c) circuito encaminhador múltiplo de coincidências ((C)+ encaminhador), recebe os sinais dos  $AmC$  e só libera um sinal de saída se os sinais de entrada estiverem dentro de uma "janela" de tempo  $\Delta t$  (relacionado ao tempo de vida médio  $\tau_N$  do nível intermediário do isótopo-sonda em questão). Este circuito só permite a coincidência de um par de eventos (correspondentes a detecção primeiramente de  $\gamma_1$  e em seguida, de  $\gamma_2$ ) por vez, exclusivamente (as coincidências: 1-2 ou 1-3 ou 4-2 ou 4-3), desabilitando as demais possíveis coincidências durante o intervalo de tempo  $\Delta t$  ( $\Delta t \approx 10\tau_N$ ;  $\tau_N$  sendo a vida média do nível intermediário).

4) circuito ou ramo "rápido", que recebe os sinais provenientes dos anodos das FM e que portam as informações temporais, sendo constituído por:

a) circuitos discriminadores de tempo a fração constante ( $DR_1$ ), em número de quatro sendo cada um correspondente a um detetor, que recebem os sinais provenientes dos anodos da FM e quase que imediatamente após a chegada destes pulsos em suas entradas, liberam um pulso de saída com largura e amplitudes padrões, proporcional a diferença no tempo entre os pulsos que chegam a dois destes discriminadores.

b) conector de soma, em número de dois (conectores em T), que recebem

pulsos que chegam a dois destes discriminadores.

b) conector de soma, em número de dois (conectores em T), que recebem os pulsos dos discriminadores, servindo de conectores para linhas de pulso e permitindo opções de análise das coincidências pelo sistema ( a saber: 1-2 ou 1-3, 4-2 ou 4-3).

c) linha de retardo (LR), que retarda de um tempo  $t$  os pulsos provenientes dos discriminadores  $FC_2$  ou  $FC_3$  (sendo que estes discriminadores fornecem os convencionalmente chamados pulsos de "término" de registro de coincidência ao conversor tempo-amplitude CTA) em relação aos discriminadores  $FC_1$  ou  $FC_4$  (que fornecem os convencionalmente chamados pulsos de "início" de registro de coincidência para o CTA; equipamento descrito em seguida.

d) conversor tempo-amplitude (CTA), que transforma a diferença no tempo entre os pulsos que chegam em sua entrada de "início" e de "término" em pulsos de saída cujas amplitudes são proporcionais aquela diferença fornecendo, deste modo, uma saída proporcional a  $t_0+t$ ; a diferença de tempo entre os pulsos de "início" e "término" não deve exceder a um intervalo  $\Delta t$ , a ser determinado por controle externo, no CTA, de acordo com  $\tau_N$  (que é o tempo de vida do nível nuclear intermediário, que dá origem a  $\gamma_2$ ). Se após um tempo  $\Delta t$  de chegada de um pulso de "início" no CTA não houver a chegada de um pulso de "término" no mesmo, o CTA não liberará sinal de saída e um novo ciclo de análise se iniciará.

3) analisador multicanal (MC), que recebe os sinais provenientes dos circuitos "lento" e "rápido" (o sinal de saída da coincidência lenta, com duração de aproximadamente  $3 \mu$  seg, abre uma "porta" para que o MC processe e analise o sinal proveniente do CTA e correspondente ao mesmo evento), registrando as coincidências em 1024 canais. O grupo em que será armazenada a coincidência é determinado pelo circuito "lento", sendo que o canal em que

conversor analógico-digital que transforma a amplitude do pulso de saída do CTA (que é proporcional a diferenças de tempo entre os instantes das emissões de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ ) em um endereço de memória de um destes 256 canais, em que será registrada a contagem de coincidências, sendo que a cada canal de registro do MC corresponderá um intervalo de tempo (convencionalmente chamado de "calibração do sistema").

### CICLO DE OPERAÇÃO

Conforme o diagrama em blocos do sistema experimental (FIG.2.2.1), os setores 1-4 e 2-3 liberam os pulsos correspondentes a  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , respectivamente. Aqueles pulsos correspondentes a  $\gamma_1$  acionam a porta "início" do C; já os correspondentes a  $\gamma_2$  acionam a porta "término". Paralelamente a chegada de um pulso correspondente a  $\gamma_1$  no circuito "lento", ocorre a chegada do mesmo no circuito "rápido", através de DR<sub>1</sub> ou DR<sub>4</sub>, acionando o "início" do CTA. Após a chegada do sinal correspondente a  $\gamma_2$ , proveniente de DR<sub>2</sub> ou DR<sub>3</sub>, é acionado o "término" de ciclo do CTA, que por sua vez libera um sinal de saída com amplitude proporcional a diferença no tempo entre as chegadas de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  no CTA. Este sinal é então encaminhado ao MC que o registra em um de seus canais (de acordo com a diferença de tempo entre as chegadas de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ ) de um de seus 4 subgrupos (determinado pela presença de uma das coincidências lentas 1-2 ou 1-3 ou 4-2 ou 4-3). Novo ciclo é iniciado. Ao final de um determinado tempo de operação (tempo de medidas), o que se obtém é o armazenamento no MC das coincidências de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  referentes às detecções de radiação feitas concomitantemente nos conjuntos de detetores DET<sub>1</sub>-DET<sub>2</sub>, DET<sub>1</sub>-DET<sub>3</sub>, DET<sub>4</sub>-DET<sub>2</sub> e DET<sub>4</sub>-DET<sub>3</sub>, fornecendo quatro espectros de correlação angular respectivamente: dois de 90° e dois de 180°. A representação gráfica de um destes espectros de coincidências versus



canal, para um determinado ângulo entre detetores, está na FIG.2.2.2 Cada ponto nesta figura representa uma coincidência, com distância temporal entre cada ponto sendo dada pela calibração do sistema.

As coincidências registradas são: a) coincidências efetivas, correspondentes às radiações provenientes de um mesmo núcleo, sendo que o registro destas coincidências só é considerado a partir de um instante inicial definido como "tempo zero ( $t_0$ )"; b) coincidências acidentais, relacionadas à possibilidade de que  $\gamma_2$  não tenha vindo do mesmo núcleo que emitiu  $\gamma_1$ , sendo esta contribuição aleatória e, portanto, distribuída igualmente por todo o intervalo de tempo de registro de coincidências (intervalo determinado através de ajuste no CTA)

Devido ao fato de que o tempo de resolução do equipamento de medida é finito, existirá uma incerteza  $\tau_R$  no registro de cada coincidência, ou seja, se as duas radiações são emitidas pela fonte externa nos tempos  $t$  e  $t + dt$  (sendo  $dt < \Delta t$ , onde  $\Delta t$  é a "janela" de tempo para que as radiações  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  sejam consideradas sucessivas;  $\Delta t \approx 10\tau_N$ ,  $\tau_N$  sendo a vida média do estado intermediário da cascata nuclear  $\gamma-\gamma$ ), o registro destes intervalos de tempo terá uma indefinição de:  $t \pm 1/2\tau_R$  e  $t + dt \pm 1/2\tau_R$ , tal que os eventos dentro da faixa de tempo  $\tau_R$  são indistinguíveis. Deste modo, o que realmente é observado é a convolução entre o espectro de coincidências e uma curva gaussiana no tempo;  $\tau_R$  definido como sua largura a meia altura.

Dependendo da comparação entre  $\tau_R$  e  $\tau_N$ , teremos diferentes situações que tem como limites [11]:

a)  $\tau_N \ll \tau_R$  (método integral) - neste caso não se pode estabelecer em detalhe a evolução temporal da dinâmica do estado intermediário; as medidas de coincidências só podem ser feitas em função do ângulo  $\theta$  dos detetores, sendo que o fator de perturbação  $G_{22}$  medido representa uma média no tempo do fator de perturbação real. Registra-se apenas o comportamento integrado da

sendo que o fator de perturbação  $G_{22}$  medido representa uma média no tempo do fator de perturbação real. Registra-se apenas o comportamento integrado da CA, caracterizando a CA integral no tempo  $W(\theta)$  (FIG.2.2.3).

b)  $\tau_N \gg \tau_R$  (método diferencial) - neste caso se pode observar detalhes da evolução temporal da função CA, ou seja, é possível a observação de detalhes da dinâmica do estado intermediário da cascata nuclear através do decaimento exponencial no tempo deste nível, podendo se determinar o fator de perturbação  $G_{22}(t)$  como função do tempo. Na realidade registra-se uma convolução entre o decaimento exponencial e a gaussiana representativa do tempo de resolução finito do equipamento (FIG.2.2.4).

A determinação de  $\tau_R$  e  $t_0$  (FIG.2.2.4) é feita através da análise do espectro de coincidências das duas radiações de aniquilação elétron-pósitron do isótopo  $^{22}\text{Na}$ . Por serem estas duas radiações emitidas simultaneamente, deveríamos ter (se o tempo de resolução do equipamento fosse infinitamente pequeno) o número de contagens coincidentes em um único canal, bem definido, de cada grupo, tempo este correspondendo a  $t_0$ . No entanto o que se obtém é uma curva gaussiana, já mencionada, denominada curva "pronta", de onde se extrai  $\tau_R$ , com  $t_0$  sendo o ponto central desta curva. Em nosso equipamento o  $\tau_R$  estimado para as energias da cascata do  $^{111}\text{Cd}$  (172KeV-247KeV) foi da ordem de 3,5 nseg.

Vale notar que o que é medido experimentalmente é a contagem de coincidências, por canal, entre  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  como função do ângulo  $\theta$  formado pelos detetores. Como os detetores abarcam um ângulo sólido finito, estes números  $C(\theta, t)$  são uma média da CA verdadeira,  $W(\theta, t)$ , sobre os ângulos  $\phi$  distribuídos ao redor de  $\theta$  (levando-se ainda em conta o decaimento exponencial da amostra radioativa). Desta forma, o número de coincidências  $C(\theta)$  deve ser corrigido e normalizado de maneira a obtermos a função  $W(\theta, t)$  que poderá ser comparada com a expressão teórica, a fim de que se possa

sendo que o fator de perturbação  $G_{22}$  medido representa uma média no tempo do fator de perturbação real. Registra-se apenas o comportamento integrado da CA, caracterizando a CA integral no tempo  $W(\theta)$  (FIG.2.2.3).

b)  $\tau_N \gg \tau_R$  (método diferencial) - neste caso se pode observar detalhes da evolução temporal da função CA, ou seja, é possível a observação de detalhes da dinâmica do estado intermediário da cascata nuclear através do decaimento exponencial no tempo deste nível, podendo se determinar o fator de perturbação  $G_{22}(t)$  como função do tempo. Na realidade registra-se uma convolução entre o decaimento exponencial e a gaussiana representativa do tempo de resolução finito do equipamento (FIG.2.2.4).

A determinação de  $\tau_R$  e  $t_0$  (FIG.2.2.4) é feita através da análise do espectro de coincidências das duas radiações de aniquilação elétron-pósitron do isótopo  $^{22}\text{Na}$ . Por serem estas duas radiações emitidas simultaneamente, deveríamos ter (se o tempo de resolução do equipamento fosse infinitamente pequeno) o número de contagens coincidentes em um único canal, bem definido, de cada grupo, tempo este correspondendo a  $t_0$ . No entanto o que se obtém é uma curva gaussiana, já mencionada, denominada curva "pronta", de onde se extrai  $\tau_R$ , com  $t_0$  sendo o ponto central desta curva. Em nosso equipamento o  $\tau_R$  estimado para as energias da cascata do  $^{111}\text{Cd}$  (172KeV-247KeV) foi da ordem de 3,5 nseg.

Vale notar que o que é medido experimentalmente é a contagem de coincidências, por canal, entre  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  como função do ângulo  $\theta$  formado pelos detetores. Como os detetores abarcam um ângulo sólido finito, estes números  $C(\theta, t)$  são uma média da CA verdadeira,  $W(\theta, t)$ , sobre os ângulos  $\phi$  distribuídos ao redor de  $\theta$  (levando-se ainda em conta o decaimento exponencial da amostra radioativa). Desta forma, o número de coincidências  $C(\theta)$  deve ser corrigido e normalizado de maneira a obtermos a função  $W(\theta, t)$  que poderá ser comparada com a expressão teórica, a fim de que se possa

extrair a informação desejada. Porém, pelo fato de realizarmos neste trabalho medidas relativas, foi dispensável este tipo de correção. Deste modo:  $W(\theta, t)_{EXP} = e^{-t/\tau_N} W(\theta, t)$ , daqui em diante chamada de função correlação angular.

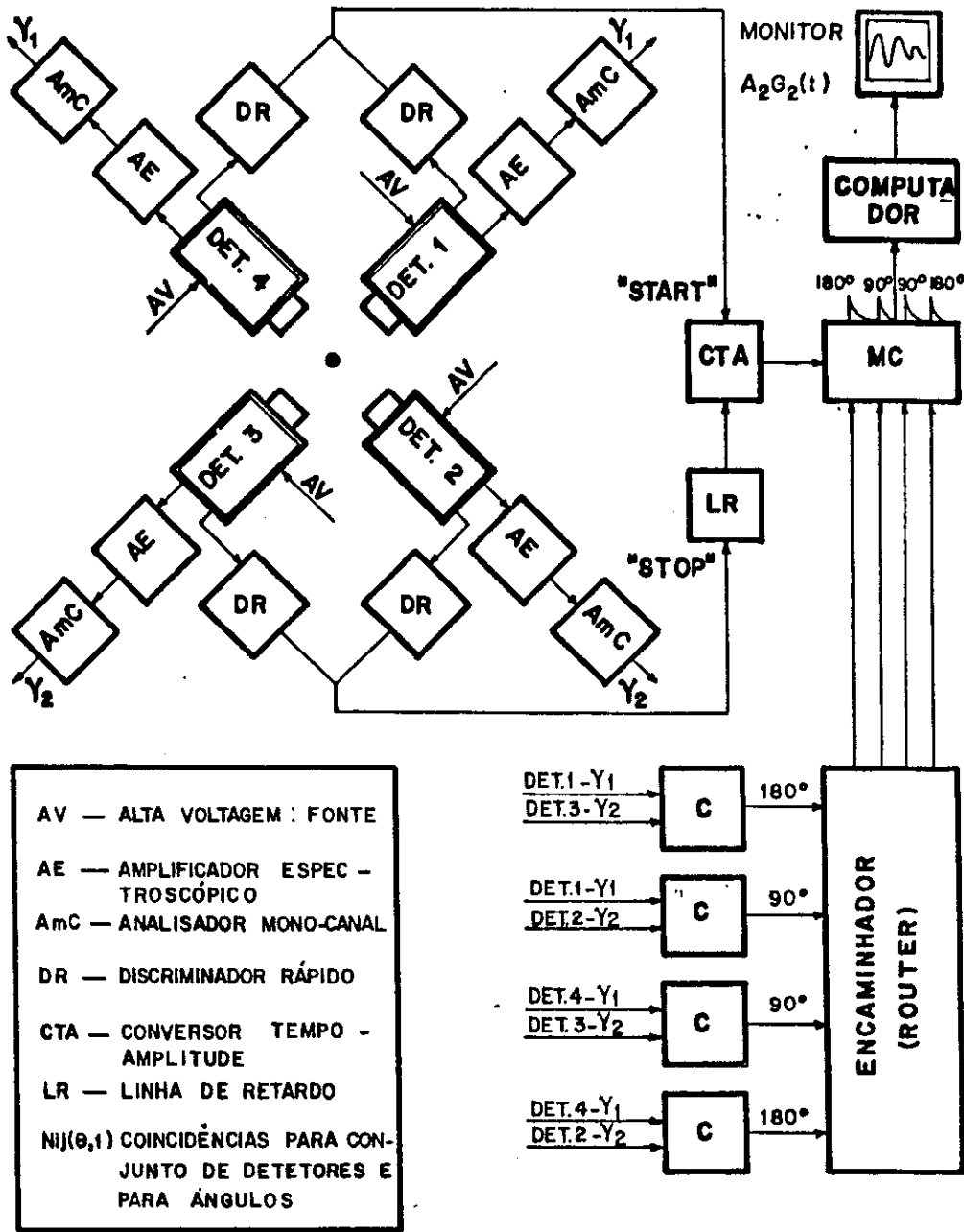


FIG. 2.2.1 - Diagrama em blocos do sistema de medidas de CAPTD (sistema convencional "lento-rápido" de quatro detetores).

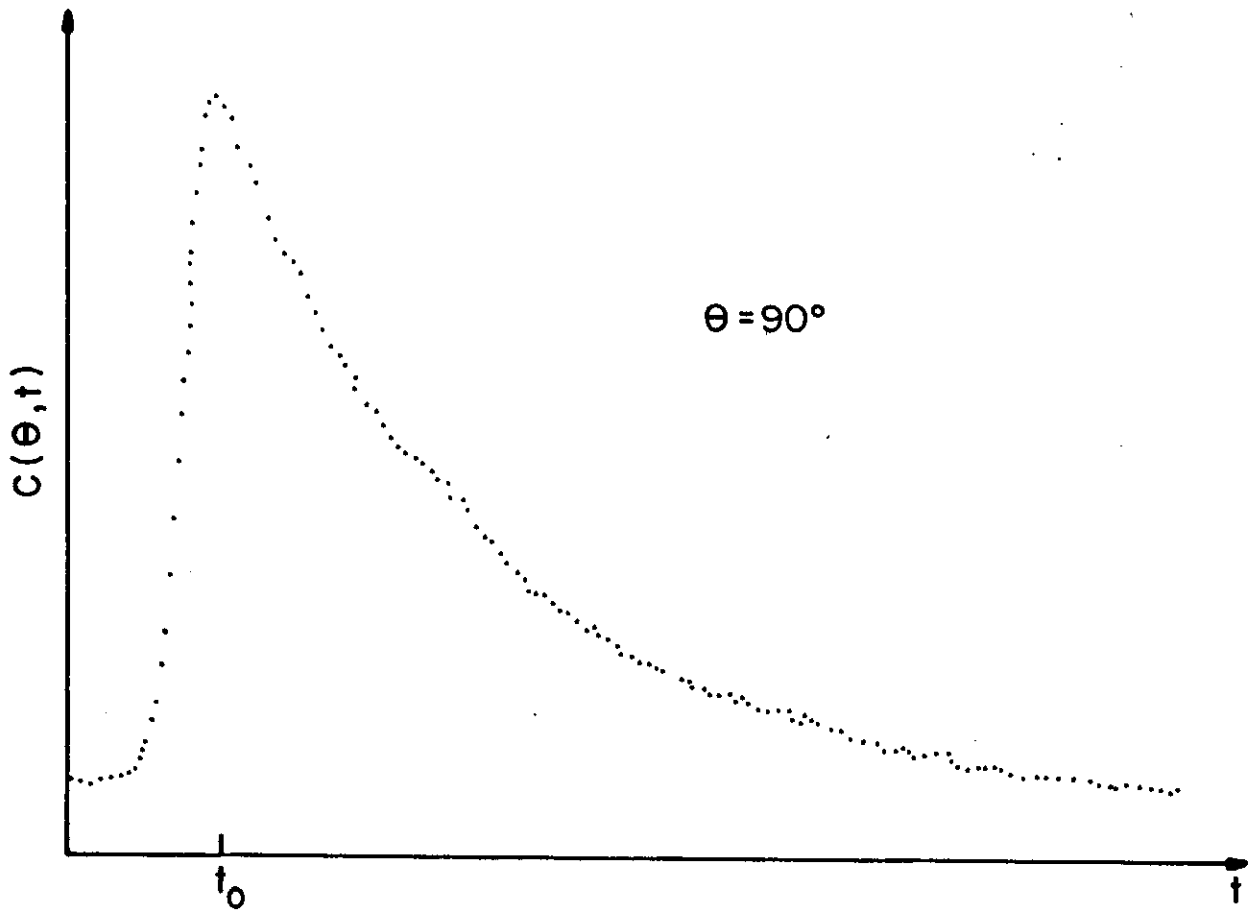


FIG.2.2.2 Forma do espectro de coincidências por canal, como aparece no MC.

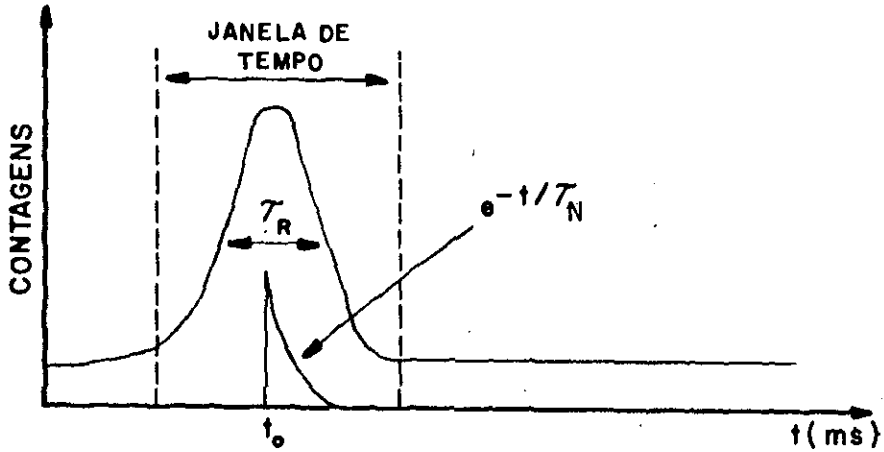


FIG. 2.2.3 - Situação de observação de evolução temporal do decaimento exponencial do nível intermediário na correlação angular integral.

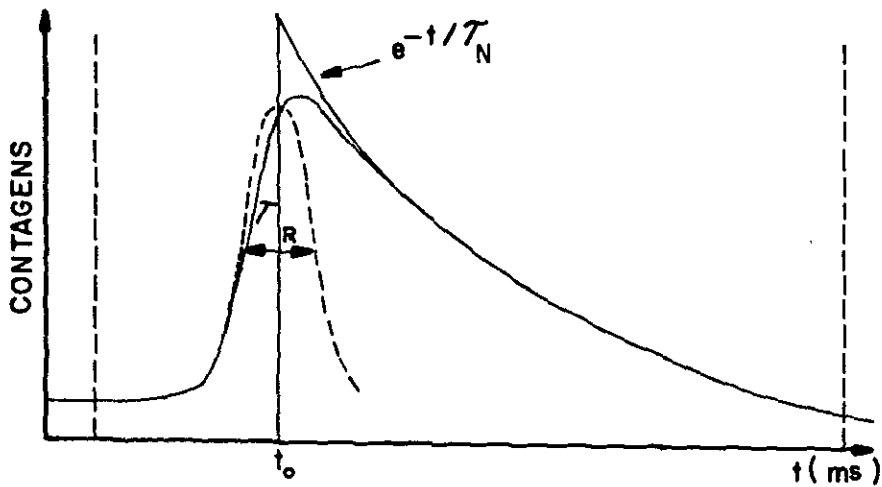


FIG. 2.2.4 - Situação de observação de evolução temporal do decaimento exponencial do nível intermediário na correlação angular diferencial.

### 2.3 - EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL PARA TRATAMENTO TÉRMICO

A FIG.2.3.1 esquematiza o equipamento utilizado para variar a temperatura das amostras estudadas. O equipamento consistia em um pequeno forno de resistência elétrica (confeccionado no CBPF), circundado por cimento refratário e envolto por armação de alumínio, sendo este forno alimentado por fonte de corrente controlada por um Variac. No centro deste forno havia uma abertura onde era colocado o tubo de quartzo que continha uma das amostras; a este tubo era ligada uma bomba de vácuo externa, com sistema de "armadilhamento" para a bomba difusora, por intermédio da qual se fazia vácuo no tubo ( $< 10^{-5}$ Torr). Para medir as temperaturas era utilizado um termopar de cobre-constantan posicionado no centro da abertura do forno, sendo este termopar conectado a um milivoltímetro, onde era monitorada a voltagem de saída correspondentemente as temperaturas da medida.

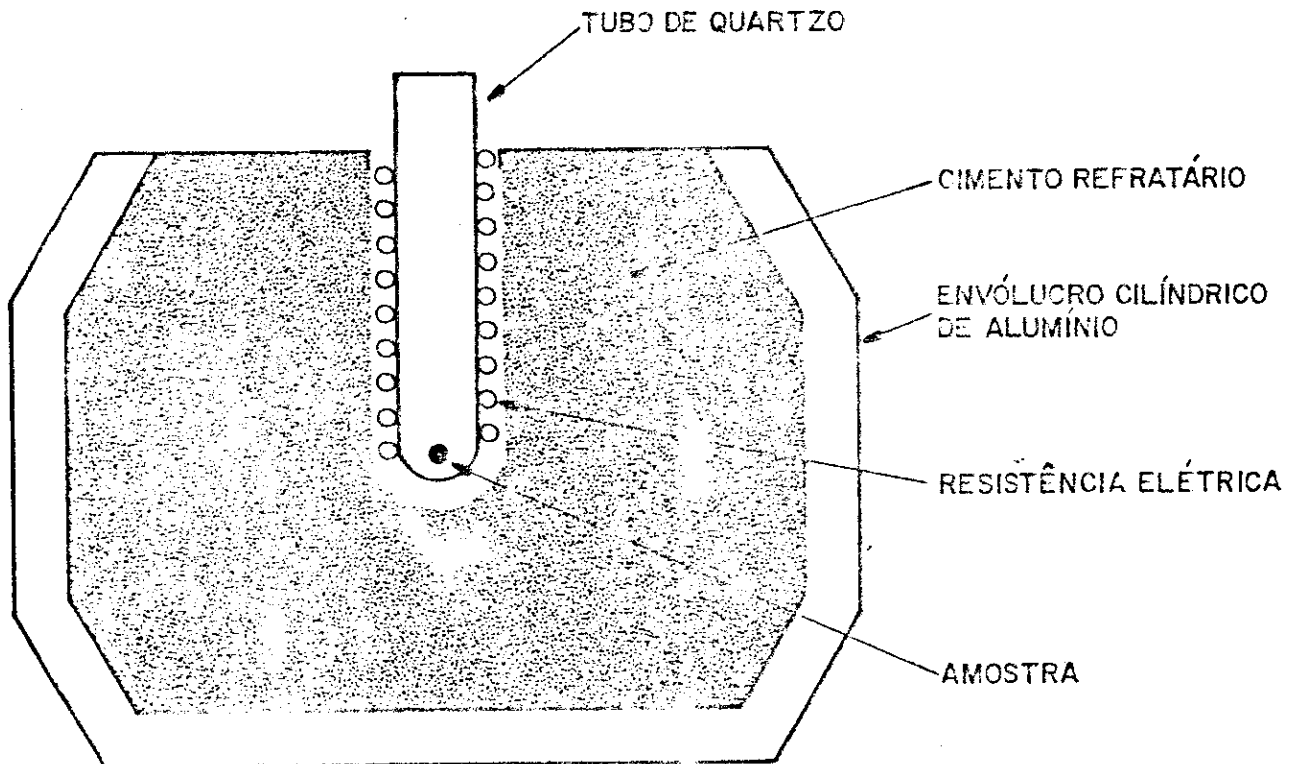


FIG.2.3.1 Equipamento para controle de temperaturas e tratamento térmico das amostras

### 2.4 - PARÂMETROS DO ISÓTOPO-SONDA $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$

O isótopo-sonda utilizado em todos os experimentos foi o  $^{111}\text{Cd}$ , que é o produto do decaimento nuclear do  $^{111}\text{In}$  (FIG.2.3.1). O  $^{111}\text{In}$  tem meia vida de 2,81 dias, decaindo por captura eletrônica para o nível  $7/2^+$  do  $^{111}\text{Cd}$ ; em seguida decai para o estado final  $1/2^+$  passando pelo nível intermediário  $5/2^+$ , sendo a sequência da sua cascata de decaimento com energias de 172KeV-247KeV respectivamente.

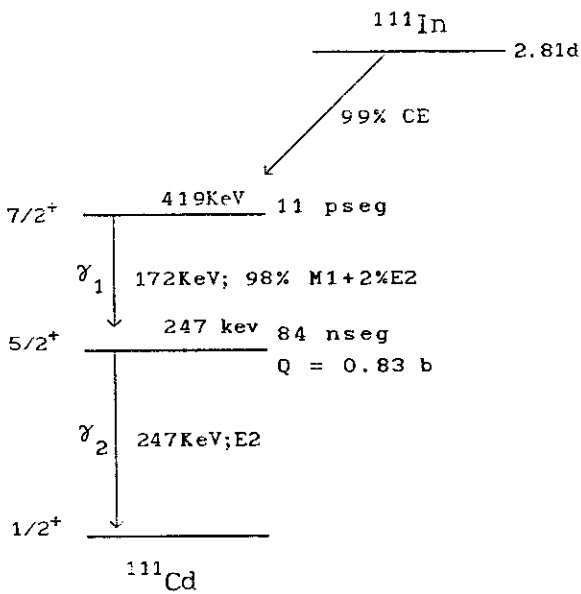


FIG. 2.4.1 - Esquema parcial de decaimento do isótopo-sonda  $^{111}\text{In}$ .

Este isótopo é particularmente favorável a medidas de CAPTD pois a cascata pela qual decai é única, com o nível intermediário apresentando um momento de quadrupolo elétrico grande,  $Q=0,83 \text{ barn}$ , e meia vida de  $84 \times 10^{-9} \text{ seg}$ . Os coeficientes de CA para este isótopo são [10]:

$$A_2 = -0,17 \pm 0,002 \text{ e } A_4 = 0,002 \pm 0,003.$$



## CAPÍTULO III

### ESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICAS

#### 3.1 - ESTRUTURA DO $Y_2Cu_2O_5$

O  $Y_2Cu_2O_5$ , conhecido como "fase azul", devido à sua coloração característica, aparece como um dos mais frequentes contaminantes do composto cerâmico supercondutor  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  [3], tendo tido sua estrutura cristalina determinada por difratometria de raios-X, que indicava ser este composto isoestrutural a  $Ho_2Cu_2O_5$  e  $In_2Cu_2O_5$  [18,19].

Sua célula unitária possui simetria ortorrômbica, com parâmetros de rede [20]:

$$a = (10,832 \pm 0,005)\text{Å}, \quad b = (12,491 \pm 0,005)\text{Å} \quad c = (3,495 \pm 0,005)\text{Å}$$

$$V = 4972,9 \text{ Å}^3; \quad z = 4 (\text{átomos por célula primitiva})$$

O grupo espacial gerador da célula unitária é o  $Pn2_1a$ , com as seguintes operações de simetria geradoras das coordenadas atômicas:

$u, v, w; -u, 1/2+v, -w; 1/2-u, 1/2+v, 1/2+w; 1/2+u, v, 1/2-w$ . A Célula unitária possui um total de 36 átomos com os parâmetros atômicos posicionais apresentados na tabela 3.1.1.

TABELA 3.1.1 - *Parâmetros posicionais do  $Y_2Cu_2O_5$  (em frações dos parâmetros de rede).*

átomos	x.10 <sup>4</sup>	y.10 <sup>4</sup>	z.10 <sup>4</sup>
1	2062(2)	0(0)	2260(4)
Y <sub>2</sub>	410(2)	3297(1)	2251(4)
Cu <sub>1</sub>	4891(2)	1132(3)	8364(7)
Cu <sub>2</sub>	2611(2)	2157(3)	6605(7)
O <sub>1</sub>	1739(19)	3511(16)	7311(30)
O <sub>2</sub>	3241(14)	673(12)	7221(34)
O <sub>3</sub>	1237(15)	1620(13)	3305(28)
O <sub>4</sub>	4272(13)	2634(11)	7779(34)
O <sub>5</sub>	4263(19)	4726(16)	2271(45)

Existem dois sítios distintos para o Itrio, sendo ambos localizados no centro de octaedros distorcidos de Oxigênio. Cada octaedro compartilha uma aresta com dois dos seus vizinhos mais próximos e um vértice com outros seis (FIG. 3.1.1 e FIG.3.1.2).

Os dois sítios distintos para o Cobre são rodeados por quatro átomos de Oxigênio, três dos quais são coplanares e o quarto está cerca de 33° acima do plano, formando quadriláteros distorcidos. Existem cinco sítios não equivalentes de Oxigênio.

Os dois sítios não equivalentes de Cobre formam uma unidade ~~dimérica~~ e são mantidos juntos através de duas pontes assimétricas de Oxigênio. Esta unidade se liga a duas outras, em cada lado do eixo  $\vec{a}$ , através de uma ponte de um único Oxigênio. O resultado destas ligações é um arranjo em "zig-zag", paralelo ao eixo  $\vec{a}$ , de cadeias de Cobre interligadas por pontes de Oxigênio; estas cadeias são interligadas através de cadeias de Itrio-Oxigênio. Em resumo, a estrutura deste composto pode ser descrita em termos da cadeia unidimensional de  $Cu_2O_5$  ao longo do eixo  $\vec{a}$ , os átomos de Itrio ocupando sítios octaédricos entre cadeias (FIG. 3.1.3 e FIG. 3.1.4).

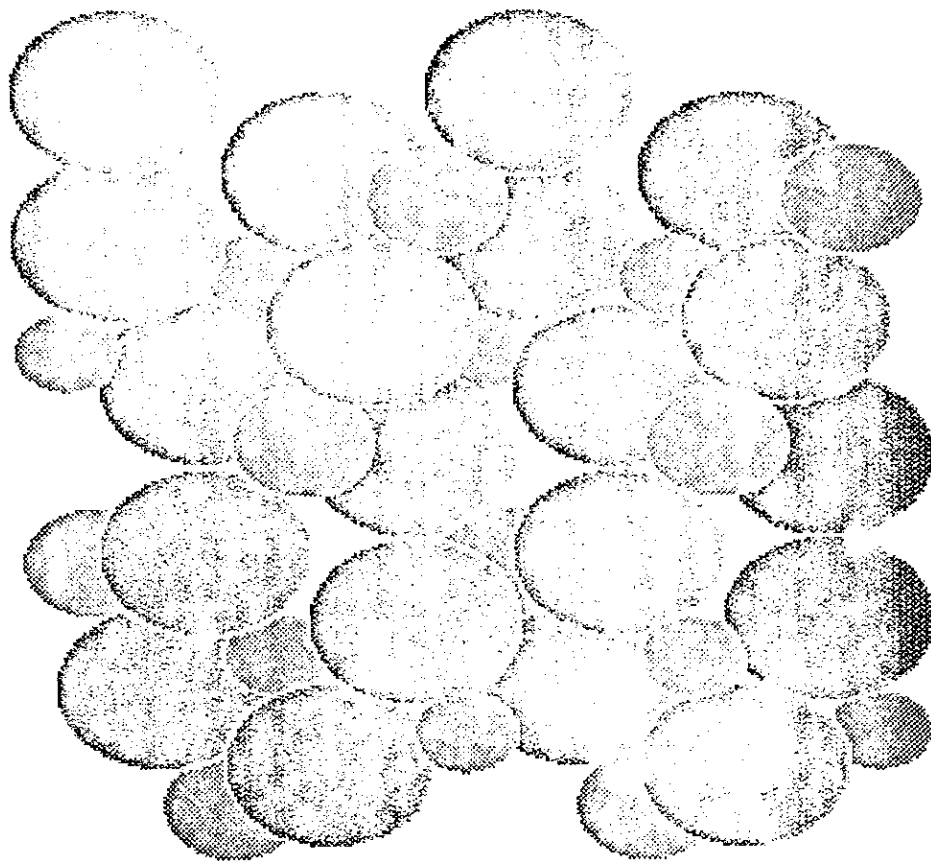


FIG.3.1.1 - Estrutura tridimensional do  $Y_2Cu_2O_5$ , sendo os átomos: O, Y e Cu, correspondendo às esferas grandes, médias e pequenas, respectivamente.

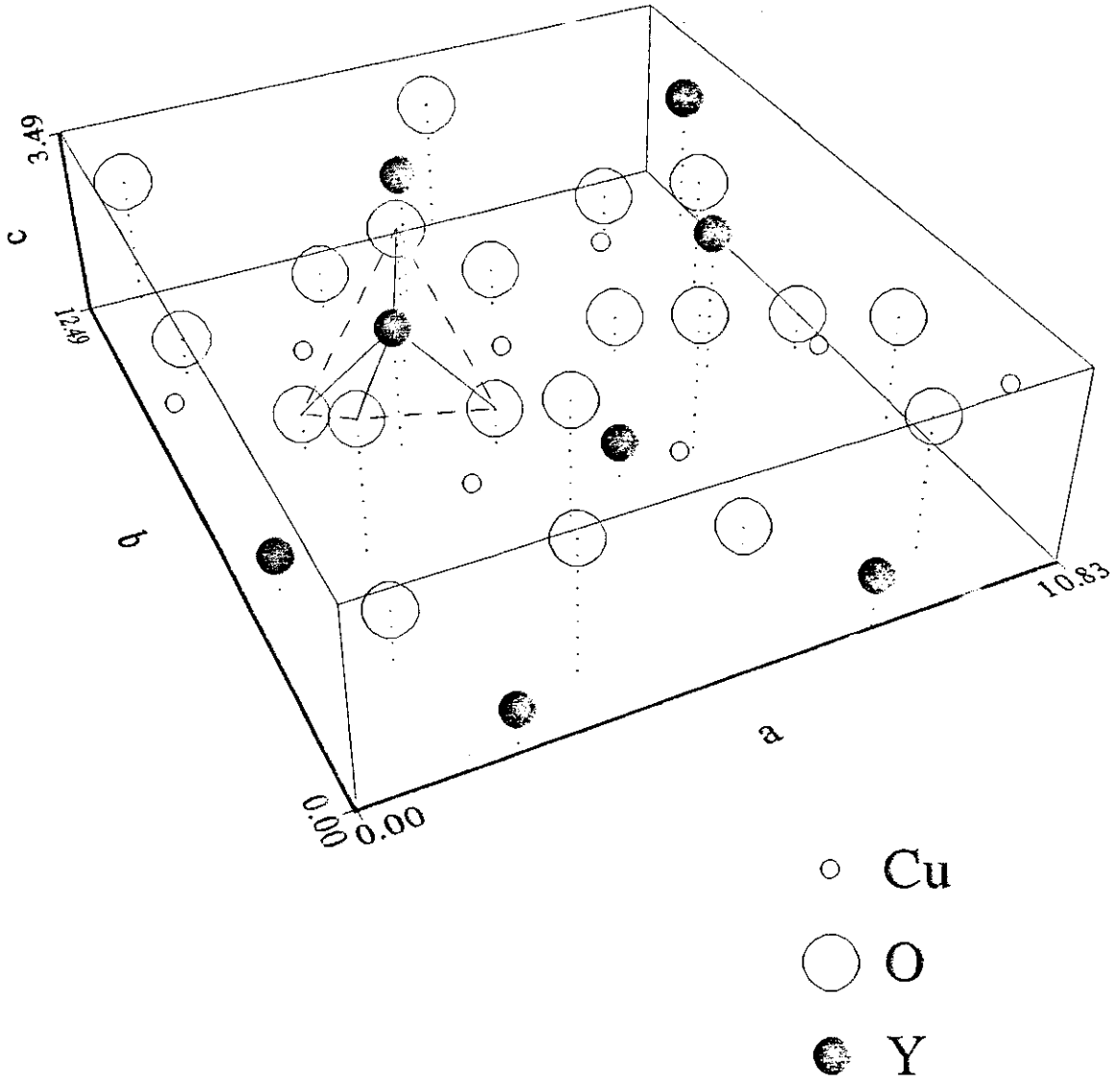


FIG.3.1.2 - Simetria octaedral ao redor do átomo de Y no  $Y_2Cu_2O_5$

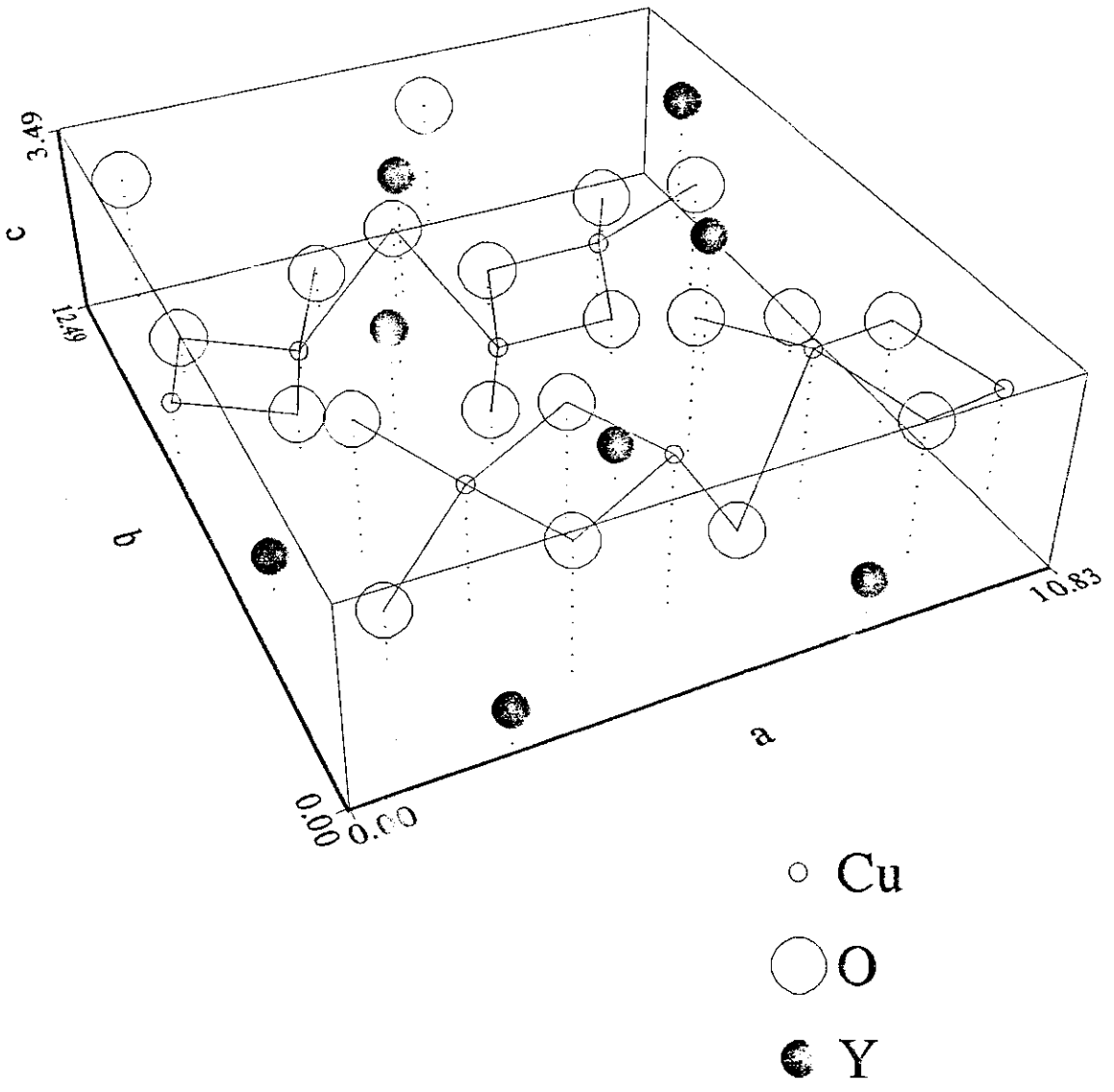


FIG.3.1.3 - Simetria quadrilateral ao redor do átomo de Cu no  $Y_2Cu_2O_5$ , indicando o arranjo em "zig-zag" das cadeias de Cu.

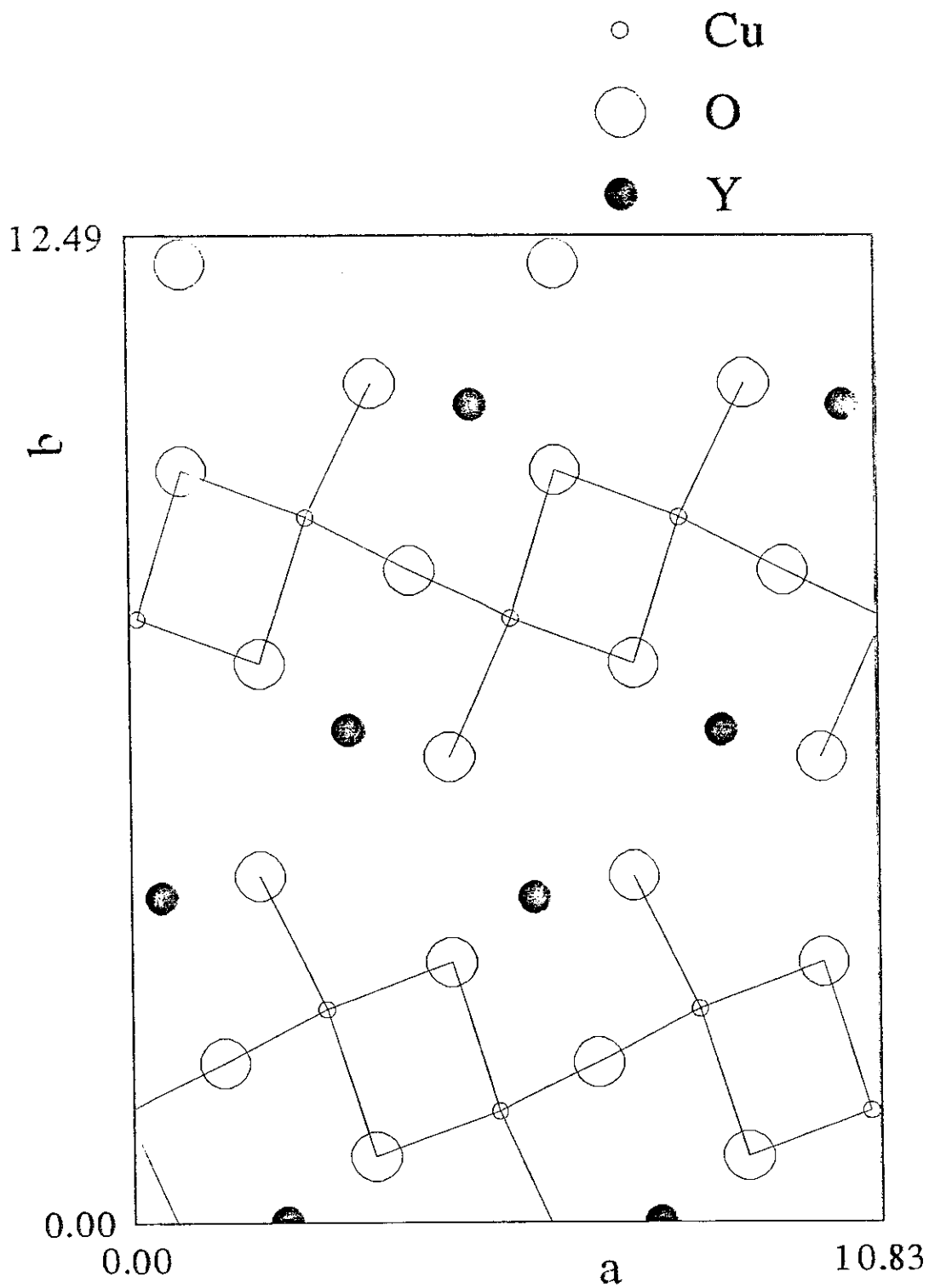


FIG.3.1.4 - Projeção no plano  $ab$  da estrutura do composto  $Y_2Cu_2O_5$ , indicando as cadeias de Cu.

### 3.2 - ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO $Y_2Cu_2O_5$

Este composto é um dos poucos oxocupratos que exibem interações ferromagnéticas. Medidas de susceptibilidade magnética [21] mostraram um momento magnético efetivo para o Cobre ( $Cu^{+2}$ ) maior do que é esperado para o íon livre, indicando a presença de interações magnéticas de troca. A partir do valor máximo de  $\chi_m$  entre 10-12K (FIG.3.2.1), a susceptibilidade apresenta um comportamento Curie-Weiss indicando a existência de interação ferromagnética (FM); abaixo de 10K a diminuição dos valores de  $\chi_m$  apontam para o aparecimento de interação antiferromagnética (AF) [21].

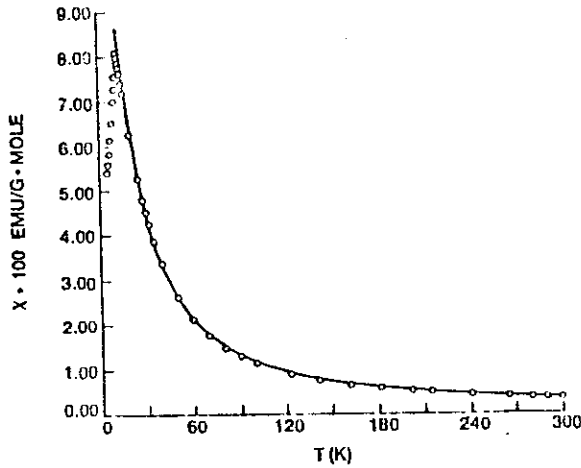
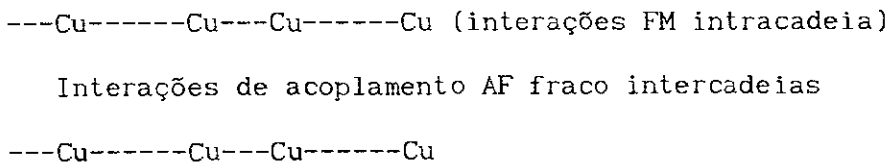


FIGURA 3.2.1 - Gráfico da susceptibilidade magnética (em  $\times .100$  EMU.G.MOL) em função da temperatura [21].

O comportamento magnético do composto seria devido, essencialmente [21] a interações FM intracadeia de CuO e o comportamento AF a interações intercadeias CuO-CuO, conforme a FIG. 3.2.2.

FIGURA 3.2.2: - Descrição do modelo de interações magnéticas do  $Y_2Cu_2O_5$ .



Caracterização elétrica [22] indica que o  $Y_2Cu_2O_5$  é um semicondutor, com largura de banda de 0.95eV (vide TAB.2 da ref.22).

### 3.3 - BREVE DESCRIÇÃO ESTRUTURAL DO COMPOSTO $YCuO_2$

Este composto ternário possui célula hexagonal [23], sendo a célula unitária gerada pelo grupo de simetria  $P6_3/mmc$ , cujas operações são:

$$Y:(2a) : 0, 0, 0; 0, 0, 1/2$$

$$Cu:(2c) : 1/3, 2/3, 1/4; 2/3, 1/3, 3/4$$

$$O:(4f) : 1/3, 2/3, z; 2/3, 1/3, -z; 2/3, 1/2, 1/2+z; 1/3, 2/3,$$

$$1/2-z. \quad : z = 0.0893$$

#### Parâmetros de rede:

$$a = b = 3,5206 \text{ \AA} \quad , \quad c = 11,418 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \quad \gamma = 120^\circ; \quad V = 122,56 \text{ \AA}^3;$$

$$Z = 2(\text{densidade de pontos por célula primitiva})$$

Os íons  $Cu^+$  são linearmente coordenados por dois íons  $O^{2-}$ , enquanto os íons  $Y^{3+}$  são octaedricamente coordenados por seis íons  $O^{2-}$ . O octaedro de  $YO_6$  compartilha seis lados com outros  $YO_6$ , enquanto o íon  $Cu^+$  tem o papel de combinar estas camadas. O empacotamento das camadas lembra a estrutura hcp [23].

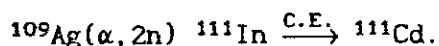


## CAPÍTULO IV

### PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 4.1 - OBTENÇÃO DO $^{111}\text{In}$

A partir de irradiação com partículas  $\alpha$ , (feixe de  $8\mu\text{A}$ , 2hs de duração) de uma lâmina de prata metálica (DEGUSSA 99,99%; 20mm  $\varnothing$  - 0,2mm espessura) no ciclotron IEN/CNEN, o isótopo-sonda era ativado através da reação nuclear:



Cerca de 48hs após a irradiação, quando era iniciada a manipulação do material, a intensidade da fonte era de  $\approx 3\text{mC}$ , e os isótopos com meia-vida curta já haviam decaído (por ex.  $^{109}\text{Ag}(\alpha, 4n) ^{109}\text{In}$ ;  $T_{1/2} \approx 4,3\text{hs}$ ).

##### 4.1.1 - EXTRAÇÃO DA ATIVIDADE ( $^{111}\text{In}$ ) SOB FORMA DE COMPLEXO HIDRATADO

Diluição da área irradiada da lâmina: a área irradiada, constituída por um disco enegrecido ( $\approx 3\text{mm} \varnothing$ ), era recortada e dissolvida a  $80^{\circ}\text{C}$ , em 1 ml de  $\text{H}_2\text{NO}_3$  a 65% , diluído com 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, em um Becher de 10 ml, quando passava de sua coloração inicial amarelada à incolor; esta mudança (monitorada com papel indicador) indicava evaporação quase que total do ácido.

Precipitação da prata: A solução era diluída com o acréscimo de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, até cerca de tres vezes o seu volume inicial; para que a prata pudesse precipitar sem arrastar consigo o  $^{111}\text{In}$ , que deveria ficar em

solução, eram adicionadas, com uma pipeta fina, cerca de 4 gotas de HCl a 37%, até o embranquecimento da solução (devido a formação de AgCl); após o que, esta era decantada e filtrada (filtro de papel), para um Becher de 100ml. Novamente, o Becher de 10ml e o precipitado eram lavados no mesmo filtro, a fim de liberar o  $^{111}\text{In}$  que ainda estivesse retido\*. A solução era então seca completamente (para obter neutralidade) sem que houvesse ebulição (para não haver perda de atividade por evaporação de  $^{111}\text{In}$ ). As paredes do Becher eram lavadas com metanol ( $\approx 4\text{ml}$ ) e o volume era minimizado através de aquecimento brando. Como resultado final era obtido um complexo hidratado de  $^{111}\text{In}$  ativo.

#### 4.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS POLICRISTALINAS DOPADAS COM COMPLEXO HIDRATADO DE $^{111}\text{In}$

A partir dos óxidos, em forma de pó policristalino (ALDRICH CHEMICAL COMPANY, 99,99%),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (coloração branca),  $\text{CuO}$  (coloração preta) e  $\text{In}_2\text{O}_3$  (coloração amarelada, preparado no CBPF a partir do In metálico) foram dopados os compostos  $\text{Y}_2\text{O}_3/^{111}\text{In}$ ;  $\text{In}_2\text{O}_3/^{111}\text{In}$ ;  $\text{CuO}/^{111}\text{In}$ ; tal que a quantidade de dopante ( $^{111}\text{In}$ ) não ultrapassa  $10^{-7}$  átomos %, substituídos na estrutura (apêndice A).

Devido as semelhanças físico-químicas do Itrio (Y) e do Índio (In), a saber : Y (Raio Iônico = 0.93,  $N^\circ$  de oxidação = +3); In (Raio Iônico = 0.81,  $N^\circ$  de oxid. = +3); era então esperado que o  $^{111}\text{In}$ , quando adicionado a um composto a base de Y, se incorporasse a estrutura deste composto, substitucionalmente ao Y. Trabalhos recentes, através de cálculos de GCE em  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  [5,7], indicavam a mesma suposição.

\*  
Todas as etapas foram monitoradas com contador Geiger Müller Thyac 3

Objetivando a obtenção dos compostos dopados com o complexo hidratado de  $^{111}\text{In}$  (isótopo ativo), foram sinterizados  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5/(^{111}\text{In})$  e  $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5/(^{111}\text{In})$ .

#### 4.2.1 - SINTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ DOPADA

Os reagentes eram misturados estequiometricamente até um total de  $\approx 200\text{mg}$  e a mistura homogeneizada em um moinho de bolas de ágata (BOEHEL & CO), durante 1h.

Em um almofariz de ágata, parte da atividade, sob a forma de complexo hidratado de  $^{111}\text{In}$ , foi adicionada à mistura dos óxidos reagentes, sendo esta mistura homogeneizada com uma espátula. A amostra era então transferida para uma barquinha de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (4cm de extensão x 1cm de largura x 1cm de altura), a qual era colocada dentro de um tubo de quartzo (1,5 cm de diâmetro x 1 m de comprimento), sendo o conjunto aquecido a  $970^\circ\text{C}$  durante 24hs em um forno (LINDBERG HEVI-DUTY). Durante todo o processo de sinterização a amostra era oxigenada através de um fluxo de  $\text{O}_2$  desumidificado; a monitoração de intensidade deste fluxo era feita através de passagem do  $\text{O}_2$  por uma coluna de água (a exaustão do gás se traduzia por aproximadamente 3 bolhas por segundo)\*. O decréscimo de temperatura se deu numa taxa de  $50^\circ\text{C/h}$  e a amostra foi retirada quando a temperatura atingiu  $\approx 80^\circ\text{C}$ .

Ao final da preparação a amostra, sob forma de pó policristalino, apresentou a coloração azul, característica deste composto. A sua caracterização por difratometria de raios-x coincidiu com aquela da ficha

\*  
Nestas preparações, seguimos os mesmos procedimentos quando da sinterização do  $\text{YBaCuO}$ .

ASTM (FIG. 4.2.1.1).

#### 4.2.2 - DOPAGEM DOS COMPOSTOS: $Y_2O_3$ , CuO e $In_2O_3$

O  $^{111}In$  foi misturado aos óxidos policristalinos  $Y_2O_3$  (50mg), CuO (50mg) e  $In_2O_3$  (20mg), as misturas foram colocadas então em barquinhas individuais de alumina. Repetimos os mesmos passos da preparação anterior, sendo que a sinterização se deu 500°C por 12hs para os dois primeiros compostos, e a 750°C por 15hs para o  $In_2O_3$ ; sem fluxo de  $O_2$  (observou-se que o uso de  $O_2$  não alterava o resultado).

Vale ressaltar que a sinterização e estudo das IH no  $In_2O_3$  teve por objetivo caracterizá-lo com vistas a uma eventual precipitação deste reagente nos demais compostos.

Os difratogramas de raios-x indicaram que não houve alterações estruturais nos compostos, o que já era esperado em face da pequena quantidade de impurezas introduzidas ( $^{111}In$ ).

#### 4.2.3 - SINTERIZAÇÃO DO $In_2Cu_2O_5$ DOPADO

Os reagentes ( $In_2O_3$  e CuO) eram misturados estequiometricamente até um total de  $\approx$  200mg; procedíamos então de modo idêntico a preparação do  $Y_2Cu_2O_5$  ativado com  $^{111}In$ . A temperatura sugerida para sinterização deste composto<sup>[19]</sup>, entre 700°C e 800°C, se mostrou muito baixa\* para uma boa formação deste composto (verificada por inclusive por difratometria de raios-X); a coloração verde característica só apareceu após sinterização a

\* Foram realizadas duas tentativas infrutíferas de sinterização (a 700°C e a 800°C).

970°C. A análise por difratometria de raios-X (FIG. 4.2.3.1) confirmou a formação do composto (ficha ASTM).

#### 4.3 - SINTERIZAÇÃO DA AMOSTRA POLICRITALINA DE $Y_2Cu_2O_5$ DOPADO COM $In_2O_3/(^{111}In)$

Amostra de  $Y_2Cu_2O_5$  foi dopada através da mistura aos reagentes com  $In_2O_3$  ( $\approx 1,8mg$ ) ativado previamente com  $^{111}In$ . Deste modo era esperado que através da substituição, nesta reação de síntese, de pequena quantidade de  $Y_2O_3$  por impurezas de  $In_{2(1-x)}O_3In_{2x}^{111}$  ( $x < 10^{-7}$ ), que o  $^{111}In$  ocupasse preferencialmente um sítio do Y. Quimicamente isto significa :  $Y_{2(1-d)}O_3In_{2d}$ , sendo  $In = Indio$  (inativo) +  $^{111}In$  (ativo). O valor  $d$  foi calculado como  $\approx 10^{-2}$  (apêndice A).

O procedimento de dopagem e sinterização do composto foi semelhante ao das preparações anteriores; a diferença residindo na adição do  $In_2O_3$ , previamente sinterizado com o complexo ativo de  $^{111}In$ , aos reagentes. As quantidades dos óxidos reagentes foram as mesmas anteriormente utilizadas (descontados os 1,8mg de  $Y_2O_3$  que foram substituídos por  $In_2O_3/^{111}In$ ).

Vale notar que para o  $In_2Cu_2O_5$  os dois processos de introdução da atividade são equivalentes ( $In_2O_3$  é um dos reagentes).

Os espectros  $R(t)$  resultantes das medidas na temperatura ambiente, que ao lado da difratometria de raios-X foram utilizados para caracterização dos compostos citados, serão apresentados e discutidos nos capítulos VI e VIII.

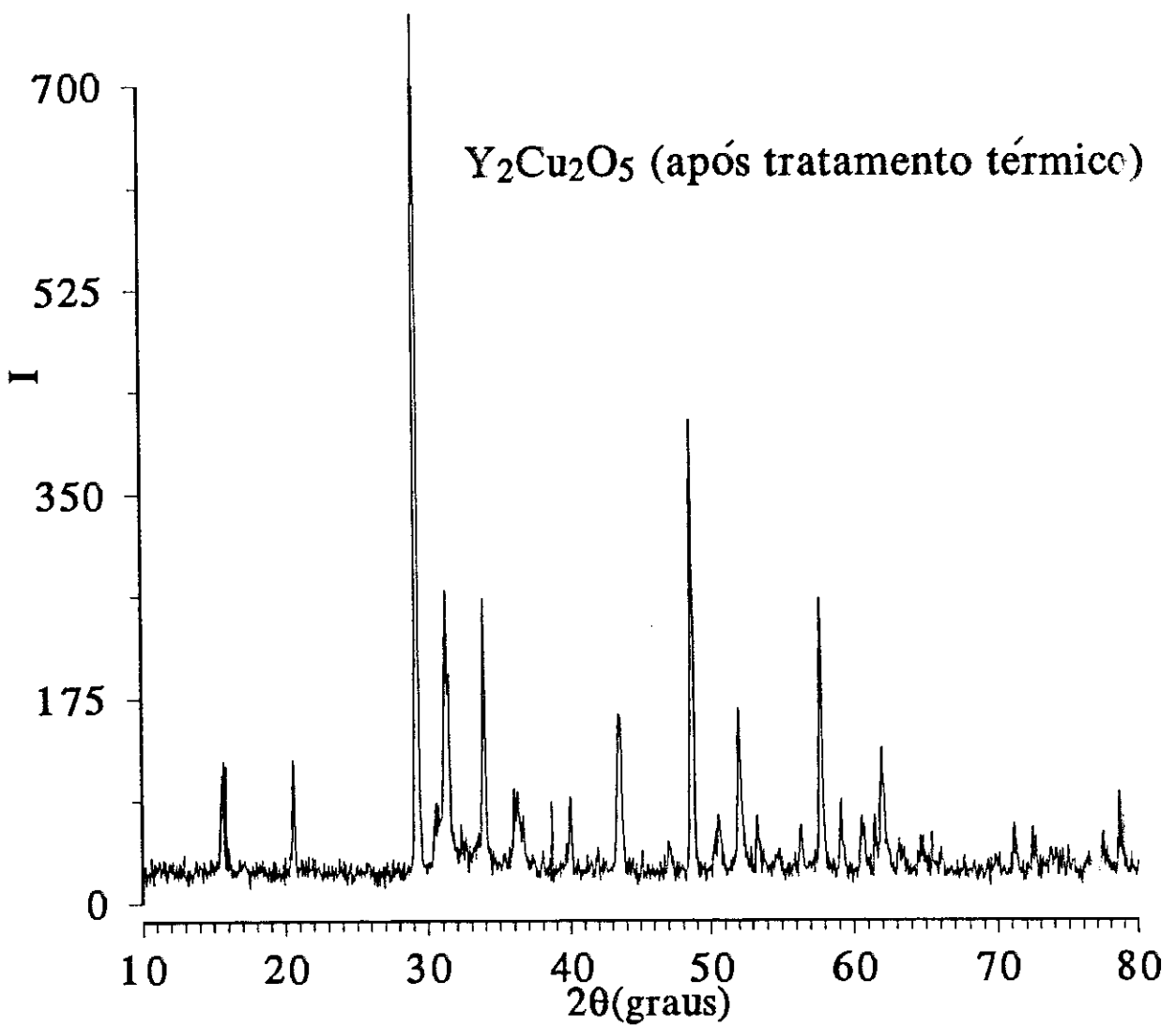


FIG.4.2.1.1 - Difratoograma de raios-X do Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> após a sinterização

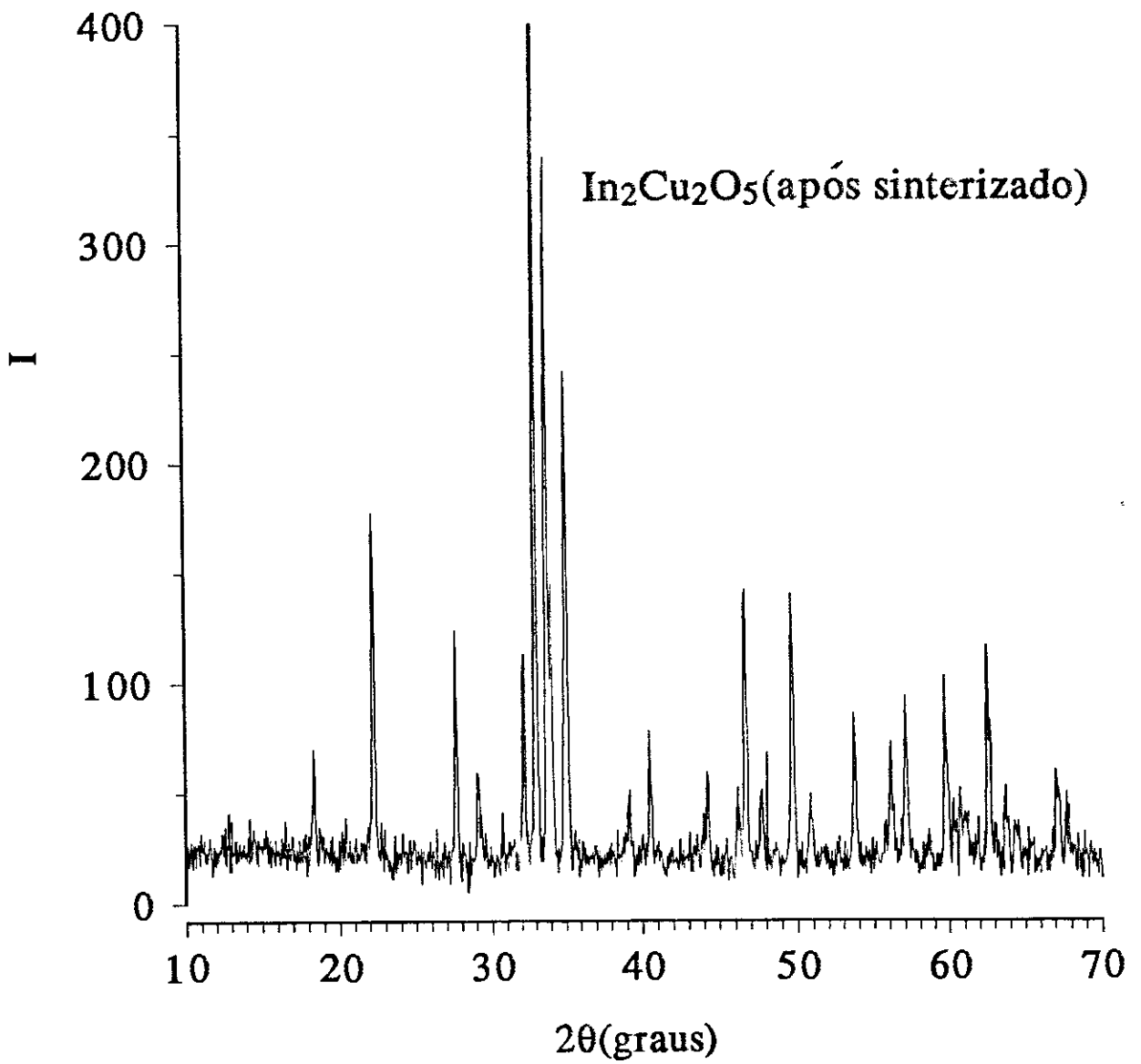


FIG.4.2.3.1 - Difratoograma de raios-X do In<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> após a sinterização

## CAPÍTULO V

### TRATAMENTO DE DADOS

#### 5.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo é apresentada a sistemática utilizada no tratamento dos dados experimentais.

Três aspectos estão envolvidos na avaliação de um experimento de CA[10]: a) testes devem estabelecer que o equipamento funciona convenientemente; b) um procedimento para levantamento de dados fidedignos deve ser desenvolvido; c) os dados "crus" devem ser corrigidos para todos os desvios de ajuste (erros sistemáticos). Alguns procedimentos são:

i) determinação da estabilidade, resolução em energia, calibração de energia, linearidade de resposta, enfim, os ajustes necessários do equipamento; para tanto usa-se um gerador de pulsos e rádio-isótopos com radiações-gama bem caracterizadas.

ii) a atuação do MC e do sistema de coincidências é testada como função da intensidade da fonte. Esta intensidade é monitorada no MC através do "tempo morto", que é uma fração do menor intervalo de tempo, entre as chegadas de dois sinais de coincidências no MC, que o sistema é capaz de procesar.

iii) o tempo de resolução  $\tau_R$  do sistema de coincidências é observado como função da intensidade e energia da fonte (através da curva "pronta")

iv) a intensidade máxima da fonte é determinada a partir do "tempo morto" e da razão entre coincidências acidentais e as coincidências efetivas



(tanto o "tempo morto" como a razão coincidências acidentais/coincidências efetivas ficaram em  $\approx 10\%$ ).

## 5.2 - FUNÇÃO CORRELAÇÃO ANGULAR

Na expressão da função correlação angular para  $^{111}\text{Cd}$  (eq.(1.2.4)) o termo de maior ordem da expansão que pode ser determinado experimentalmente é aquele com coeficiente  $A_{44}$ . No entanto, para que a avaliação deste termo seja possível é necessário, no mínimo, a determinação de valores da função correlação para três ângulos distintos (três equações a três incógnitas:  $A_0, A_{22}$  e  $A_{44}$ ;  $A_0$  realaciona-se a  $\tau_N$ ). As nossas medidas são realizadas para apenas dois ângulos ( $90^\circ$  e  $180^\circ$ ; CAP.II), o que permite determinar os termos  $A_0$  e  $A_{22}$  da expansão 1.4.1. Este fato é justificado uma vez que  $A_{44} \ll A_{22}$  e que ainda seria atenuado pelo termo  $G_{44}(t)$ , é perfeitamente aceitável a nossa expressão:

$$W(\theta, t) = e^{-t/\tau_N} \left[ 1 + A_2 G_{22}(t) P_2(\cos\theta) \right] \quad \text{eq. (5.2.1)}$$

- $A_2 = A_{22}$ ; com  $G_{22}(t)$  definido pela eq. (1.6.2);
- $A_2 G_{22}(t)$  função Anisotropia Perturbada;
- $\tau_N$  vida média do nível intermediário.

## 5.3 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE RESOLUÇÃO $\tau_R$ DO EQUIPAMENTO

O fato do tempo de resolução do equipamento ser finito implica em uma indefinição temporal (CAP.II) que, por sua vez, implica em que haja apenas uma probabilidade de que um dado evento (coincidência), que ocorre em um instante  $t'$ , seja registrado num instante posterior  $t$ . Esta probabilidade é suposta ter a forma gaussiana:

$$P(t-t') = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\tau_R} \exp\left[-\frac{(t-t')^2}{2\tau_R^2}\right] \quad \text{eq. (5.3.1)}$$

Deste modo, quando a FIQEN  $\omega_0$  é da ordem de  $1/\tau_R$  [24] a função correlação angular experimental será expressa como a convolução das eqs. (5.2.1) e (5.3.1):

$$N(\theta, t) = \frac{\int_0^{\infty} P(t-t') W(\theta, t') dt'}{\int_0^{\infty} P(t-t') dt'} \quad \text{eq. (5.3.2)}$$

Deste modo, fazendo uso das eqs. (5.2.1) e (5.3.1) na eq. (5.3.2), a função correlação experimental poderá ser expressa como:

$$N(\theta, t) = N_0 e^{-t/\tau_N} \left[ 1 + A_2 G_{22}(t) e^{-\frac{1}{2} \tau_R^2 \omega_n^2} P_2(\cos(\theta)) \right] \quad \text{eq. (5.3.3)}$$

-  $N_0$  é uma constante;

- os  $\omega_n$  são funções da frequência quadripolar  $\omega_0$  e do parâmetro  $\eta$  (através das eqs. (1.5.30) e (1.5.31)).

Para chegar a eq. (5.3.3) também foram levadas em conta as considerações [24, 25]:

- na medida diferencial, o tempo de resolução deve ser menor que a vida média do nível intermediário  $\tau_N$  do nuclídeo ( $\tau_R \ll \tau_N$ ) e o período da perturbação deve ser maior que  $\tau_R$  ( $\omega_n \tau_R \ll 1$ )

- o resultado da convolução 5.3.2 altera os termos em  $\cos(\omega_n t)$  de  $G_{22}(t)$  para  $\cos[\omega_n(t - \tau_R^2/\tau_N)]$ . Este termo pode ser aproximado para  $\cos(\omega_n t)$

pois  $\omega_n \tau_R^2 / \tau_N$  é desprezível para medidas diferenciais.

$$- \int_0^{\infty} \approx \int_{-\infty}^{\infty} \text{para } t \gg \tau_R \text{ pois } P(t-t') \text{ é pequena para } -\infty < t < 0$$

O efeito da resolução temporal finita é observada nos espectros experimentais através da atenuação de todo o espectro igualmente, sendo a forma final dos espectros equivalente a uma distribuição de Poisson.

### 5.4 - INFLUÊNCIA DA DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIAS

Nos sólidos, em geral, podem ocorrer variações dos campos cristalinos causadas por imperfeições da rede cristalina ou centros de impurezas. De fato o processo de decaimento radioativo tranforma o isótopo-sonda ( $^{111}\text{In}$ ), inserido na rede cristalina do composto em estudo, em uma impureza ( $^{111}\text{Cd}$ ), que nem sempre é constituinte do composto. Além disso, "o momentum" de recuo transmitido ao átomo pelo processo de decaimento pode deslocá-lo de sua posição original na rede cristalina podendo, deste modo, ocorrer variações em torno de valores do GCE. Estas variações do GCE, de núcleo a núcleo, resultam em uma distribuição de probabilidade  $P(\omega - \omega_0)$  em torno da FIQEN básica  $\omega_0$  que seria apresentada caso a rede cristalina fosse regular e não houvesse centros de impurezas. A referida distribuição de frequências pode ser assumida como uma distribuição gaussiana [10]:

$$P(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\delta\omega_0} \frac{1}{\tau_R} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\delta^2\omega_0^2}\right] \quad \text{eq. (5.4.1)}$$

-  $\delta = \frac{\sigma}{\omega_0}$  é a largura relativa da distribuição, sendo  $\sigma$  sua largura ou

desvio padrão;

-  $\omega_0$  é o valor central da distribuição.

Assim a função correlação angular experimental observada será a convolução da probabilidade dada pela eq.(5.4.1) com a função dada pela eq.(5.3.3) (a qual já traduz os efeitos de resolução temporal):

$$N'(\theta, t) = \frac{\int_0^{\infty} P(\omega - \omega_0) N(\theta, t) d\omega}{\int_0^{\infty} P(\omega - \omega_0) d\omega} \quad \text{eq. (5.4.2)}$$

fazendo com que a função correlação experimental seja modificada para:

$$N(\theta, t) = N_0 e^{-t/\tau_N} \left[ 1 + A_2 G_{22}(t) e^{-\frac{1}{2} \tau_R^2 \omega_n^2} e^{-\frac{1}{2} \delta^2 \omega_n^2 t^2} P_2(\cos\theta) \right] \quad \text{eq. (5.4.3)}$$

Redefinindo-se a função anisotropia para:

$$\overline{A_2 G_{22}} = A_2 G_{22}(t) e^{-\frac{1}{2} \tau_R^2 \omega_n^2} e^{-\frac{1}{2} \delta^2 \omega_n^2 t^2} \quad \text{eq. (5.4.4)}$$

a eq.(5.4.3) ficará expressa como:

$$N(\theta, t) = N_0 e^{-t/\tau_N} \left[ 1 + \overline{A_2 G_{22}}(t) P_2(\cos\theta) \right] \quad \text{eq. (5.4.5)}$$

O efeito de uma distribuição de frequências é observado nos espectros experimentais através de um amortecimento das oscilações.

### 5.5 - INFLUÊNCIA DE MAIS DE UM SÍTIO DE OCUPAÇÃO PARA O ISÓTOPO-SONDA

A constatação da existência de mais de um GCE dentro do material policristalino, a partir do aparecimento de mais de uma frequência  $\omega_0$ , equivale a existência de mais de um sítio de ocupação para os isótopos-sonda e, deste modo, a função anisotropia será uma combinação linear das funções anisotropia para cada sítio, ou seja:

$$A_2 G_{22}(t) = \sum_i \alpha_i \left[ A_2 \overline{G_2}(t) \right]^i \quad \text{eq. (5.5.1)}$$

- os coeficientes  $\alpha_i$  dão a percentagem dos diferentes sítios ocupados pelo isótopos-sonda.

Pode existir um compromisso entre a distribuição de frequências em torno de um sítio e o número de diferentes sítios, uma vez que um desvio muito grande em torno de um determinado valor de frequência pode ser encarado como um novo valor de frequência, ou seja, um novo sítio de ocupação. Assim, uma grande distribuição de FIQEN pode ser associada a um número muito grande de sítios e vice-versa, sendo difícil a distinção destes casos experimentalmente.

Utilizando-se a expressão para o fator de perturbação  $G_{22}(t)$  dado pela eq. (1.6.2), teremos para forma final da função CAPTD experimental:

$$N(\theta, t) = N_0 e^{-t/\tau_N} \left\{ 1 + \sum_i \alpha_i \left[ A_2 P_2(\cos(\theta)) \left( \sigma_{20} + \sum_{n=1}^3 \sigma_{2n} \cos(\omega_n t) \times \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \times e^{-\frac{1}{2} \tau_R^2 \omega_n^2} e^{-\frac{1}{2} \delta^2 \omega_n^2 t^2} \right) \right] \right\} \quad \text{eq. (5.5.2)}$$

-  $A_2 = -0,17$  e os  $\sigma_{2n}$  dados pela TAB.1.6.1.

### 5.6 - FUNÇÃO ANISOTROPIA EXPERIMENTAL

De acordo com o CAP.II, ao final das medidas, dispõem-se de quatro espectros de correlação angular (dois correspondentes a  $\theta = 90^\circ$  e dois correspondentes a  $\theta = 180^\circ$ ). A normalização dos dados é iniciada com a correção dos espectros em relação às coincidências acidentais: calcula-se a média dos valores do número de coincidências apresentados nos canais de registro do MC anteriores aquele correspondente ao tempo  $t_0$  ( $t_0$  sendo determinado pela curva "pronta"), subtraindo-se do valor do número de coincidências de cada canal o resultado da média. Assim a função correlação angular efetiva será:

$$N(\theta, t) = C(\theta, t) - \text{acidentais} \quad \text{eq. (5.6.1)}$$

-  $C(\theta, t)$  é o valor do número total de coincidências de cada canal.

Visto que as informações que nos interessam são aquelas provenientes de  $G_{22}(t)$ , procura-se definir uma grandeza chamada função anisotropia experimental, de modo a que se possa isolar o termo  $A_2 G_{22}(t)$ , eliminando-se a exponencial de decaimento; além de compensar as possíveis diferenças de eficiências dos detetores. Esta função, simbolizada por  $R(t)$ , será [26]:

$$R(t) = \frac{2}{3} \left[ \frac{N_1(180^\circ, t) N_2(180^\circ, t)}{N_1(90^\circ, t) N_2(90^\circ, t)} - 1 \right] \quad \text{eq. (5.6.2)}$$

- os índices 1,2 referem-se aos diferentes espectros obtidos para cada ângulo.

A expressão anterior é calculada canal a canal, o parâmetro de tempo dado pela calibração, sendo que os espectros devem ser multiplicados de acordo com o seguinte processo: analisa-se quais os canais que para cada

espectro corresponde ao  $t_0$ ; se estes canais não forem coincidentes translada-se três dos espectros, canal por canal, do número de canais que corresponde à diferença entre os seus canais de tempo  $t'_0$  e o canal  $t_0$  do quarto espectro, sendo tomado como referência o espectro que apresenta o canal  $t_0$  mais próximo do primeiro canal do espaço de memória reservado ao grupo de canais do MC ao qual pertence o espectro. Então procede-se às multiplicações dos espectros, canal por canal.

A relação entre a eq.(5.6.2) e a função anisotropia (eq.(5.5.1)) é obtida observando-se que [27]:

$$\sqrt{\frac{N_1(180^\circ, t) N_2(180^\circ, t)}{N_1(90^\circ, t) N_2(90^\circ, t)}} = \frac{1 + A_2 G_{22}(t)}{1 - \frac{A_2 G_{22}(t)}{2}} = \frac{2 + 2A_2 G_{22}(t)}{2 - A_2 G_{22}(t)} \text{ eq. (5)}$$

onde usou-se que  $P_2(90^\circ) = -1/2$ ,  $P_2(180^\circ) = 1$ , além da eq.(5.4.5)

Fazendo-se as seguintes considerações na expressão 5.6.3:

$$2 \gg A_2 G_{22}(t), \quad 3A_2 G_{22}(t) > A_2 G_{22} ,$$

vem que:

$$\sqrt{\frac{N_1(180^\circ, t) N_2(180^\circ, t)}{N_1(90^\circ, t) N_2(90^\circ, t)}} \cong 1 + \frac{3}{2} A_2 G_{22}(t) \implies \boxed{R(t) \cong A_2 G_{22}(t)} \quad \text{eq. (5.6.4)}$$

Nesta expressão para  $R(t)$  as diferentes eficiências  $\epsilon$  dos detetores são canceladas devido a presença, no numerador e denominador da eq.(5.6.2), de cada termo de eficiência para cada detetor. Da mesma eq.(6.6.4) o fator de perturbação pode ser extraído diretamente, uma vez que  $R(t)$  é função das coincidências,  $A_2$  sendo um coeficiente (anisotropia não perturbada, que é um parâmetro nuclear).

### 5.7 - CONSIDERAÇÕES SOBRE A FLUTUAÇÃO ESTATÍSTICA

A distribuição de Poisson é aquela adequada para descrever a dispersão dos dados colhidos em experimentos de contagem de eventos, onde chamaremos de "observações" o número de eventos detetados por unidade de tempo[28].

Em nossos experimentos, os "pontos-dados" experimentais são as coincidências armazenadas no MC. Estatisticamente cada coincidência representa um evento com pequena probabilidade  $p$  de ocorrência frente ao número de eventos totais  $n$  que são as emissões da fonte radioativa:  $p \ll 1$ ,  $p \ll n$ . Para tais experimentos, as medidas flutuam de observação a observação, não por causa de qualquer imprecisão na medida do intervalo de tempo ou pela inexatidão da contagem de eventos que ocorre neste intervalo, mas porque a distribuição randômica de amostras de eventos, que por sua vez estão distribuídos randômicamente no tempo, contém números de eventos que flutuam de amostragem a amostragem. Em cada intervalo de tempo existe uma probabilidade finita, não nula, de se observar qualquer número inteiro de eventos. A probabilidade para se observar qualquer número específico de contagens é dada pela distribuição de Poisson, com o erro estando associado, em nossos experimentos, ao número de eventos (coincidências) registrados em cada canal; este erro é dado pelo desvio padrão desta distribuição[28]:

$$\sigma_{\theta}^i = \frac{\sqrt{N_i(\theta, t)}}{N_i(\theta, t)} = \frac{1}{\sqrt{N_i(\theta, t)}} \quad \text{eq. (5.7.1)}$$

-  $i = 1, 2$  e  $\theta = 90^\circ$  e  $180^\circ$



Procura-se, então, estabelecer o erro de cada ponto da função anisotropia  $R(t)$ . Para tanto, a lei de propagação de erros fornece<sup>[28]</sup>:

$$\sigma(t) = \left\{ \sum_1^2 N_1^2(180^\circ, t) \left[ \frac{\partial R(t)}{\partial N_1(180^\circ, t)} \right]^2 \left[ \sigma_{180^\circ}^1(t) \right]^2 + N_1^2(90^\circ, t) \left[ \frac{\partial R(t)}{\partial N_1(90^\circ, t)} \right]^2 \left[ \sigma_{90^\circ}^1(t) \right]^2 \right\} \quad \text{eq. (5.7.2)}$$

Utilizando-se na expressão acima as expressões para  $\sigma_\theta^1$  (eq(5.7.1)) e  $R(t)$  (eq. (5.6.2)) teremos:

$$\sigma(t) = \frac{1}{3} \left[ \frac{N_1(180^\circ, t) N_2(180^\circ, t)}{N_1(90^\circ, t) N_2(90^\circ, t)} \right]^2 \left\{ \frac{1}{N_1(180^\circ, t)} + \frac{1}{N_2(180^\circ, t)} + \frac{1}{N_1(90^\circ, t)} + \frac{1}{N_2(90^\circ, t)} \right\}^2 \quad \text{eq. (5.7.3)}$$

### 5.8 - AJUSTE DOS PARÂMETROS CAPTD

O ajuste dos parâmetros do espectro de anisotropia da eq. (5.6.2) com a função anisotropia dada pela eq. (5.5.1) foi realizada através de um programa computacional, utilizando o método dos mínimos quadrados para funções não lineares, cujos parâmetros relevantes são:  $(\omega_0)_i$ ,  $\delta_i$ ,  $\alpha_i$ ,  $\eta_i$ ; onde  $i$  = número de diferentes sítios ocupados pelo isótopo-sonda; a relação entre os  $\omega_n$  e  $\omega_0$  é dada pelas eq. (1.5.30) e eq. (1.5.31); os coeficientes  $\sigma_{2n}$  são fornecidos na TAB.1.6.1.

O "método de mínimos quadrados" é construído com base na hipótese de que a descrição ótima de um conjunto de dados é aquela que minimiza a soma ponderada dos quadrados dos desvios dos dados experimentais em relação a

função de ajuste. Para se obter o valor da função anisotropia seria necessário o levantamento de um número infinito de pontos desta função de ajuste. Como isto não é possível, cada ponto experimental de que se dispõem faz parte de uma distribuição em torno do valor ideal naquele ponto. Esta distribuição é assumida ser gaussiana e pode ser representada por[28]:

$$P(t) = \frac{1}{\sigma(t)\sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{R(t) - A_2G_{22}(t)}{\sigma(t)} \right]^2 \right\} \quad \text{eq. (5.8.1)}$$

-  $\sigma(t)$ ,  $R(t)$  e  $A_2G_{22}(t)$  são dados, respectivamente, pela eqs.(5.7.3), (5.6.2) e (5.5.1).

A probabilidade do espectro de anisotropia vir a representar a função anisotropia experimental é[28]:

$$P = \prod_t P(t) = \prod_t \left[ \frac{1}{\sigma(t)\sqrt{2\pi}} \right] \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_t \left[ \frac{R(t) - A_2G_{22}(t)}{\sigma(t)} \right]^2 \right\} \quad \text{eq. (5.8.2)}$$

Para um número infinito de pontos medidos esta probabilidade vale 1; no entanto, como não se tem este tipo de medida, a probabilidade efetiva é sempre  $< 1$ ; os parâmetros, no entanto, devem ser sempre ajustados no sentido de maximizar esta probabilidade. De acordo com a eq.(5.8.2), maximizar  $P$  é o mesmo que minimizar a expressão:

$$\chi^2 = \sum_t \left[ \frac{R(t) - A_2G_{22}(t)}{\sigma(t)} \right]^2 \quad \text{eq. (5.8.3)}$$

Então, os parâmetros, a partir de um valor inicial, devem ser variados em

conjunto até que se atinja um valor mínimo para  $\chi^2$ . O "método dos mínimos quadrados" consiste então em determinar valores dos parâmetros  $p_i$  da função  $A_2G_{22}(t)$  que fornecerão um mínimo para  $\chi^2$  dado pela eq.(5.8.3). Diversos métodos existem com a finalidade de se obter uma convergência mais rápida na minimização de  $\chi^2$ , sendo aqui utilizado o "método de expansão de primeira ordem". Este método consiste em expandir a função de ajuste  $A_2G_{22}(t)$  em série de Taylor até a primeira ordem no parâmetro  $p_1$ , em torno de um ponto:

$$A_2G_{22}(t) = A_2G_{22}(t') \Big|_0 + \sum_{j=1}^n \left[ \frac{\partial A_{22}G_{22}(t)}{\partial p_1} \Big|_0 \right] \quad \text{eq. (5.8.4)}$$

- n= número total de pontos com as derivadas assumidas sendo efetuados em um ponto inicial sugerido para ajuste.

Com as aproximações anteriores  $\chi^2$  pode ser expresso explicitamente como função dos incrementos dos parâmetros  $p_i$ ,  $\delta p_i$ :

$$\chi^2 = \sum_t \frac{1}{\sigma(t)^2} \left\{ R(t) - A_2G_{22}(t') \Big|_0 + \sum_{j=1}^n \left[ \frac{\partial A_{22}G_{22}(t)}{\partial p_1} \Big|_0 \right] \right\}^2 \quad \text{eq. (5.8.5)}$$

Definindo um novo conjunto de dados,  $R(t)' = R(t) - A_{22}G_{22}(t) \Big|_0$ , este poderá ser ajustado com a função linear:

$$A_{22}G_{22}(t)' = \sum_{j=1}^n \frac{\partial(A_2G_{22}(t))}{\partial p_j} \Big|_0 \delta p_j \quad \text{eq. (5.8.6)}$$

de coeficientes  $p_j' = \delta p_j$  e funções de ajuste:

$$X_j = \frac{\partial(A_2G_{22}(t))}{\partial p_j} \Big|_0, \text{ ou seja: } A_2G_{22}(t)' = X_j p_j' \quad \text{eq. (5.8.7)}$$

Neste caso minimizar  $\chi$  em relação ao parâmetro  $p_j$  será equivalente a minimizar a nova função em relação ao incremento de parâmetro  $\delta p_j$ :

$$\frac{\partial(A_2G_{22}(t))'}{\partial \delta p_j} = \left. \frac{\partial(A_2G_{22}(t))}{\partial p_j} \right|_0 \quad \text{eq. (5.8.8)}$$

A cada iteração do processo computacional os parâmetros  $p_i$  são incrementados de quantidades  $\Delta p_i$  ( $i=1, \dots, n$ ), dadas pela equação matricial [28]:

$$A \delta p = B \quad \text{eq. (5.8.9)}$$

$$\text{com } A_{jk} \cong \sum_t \frac{1}{\sigma(t)^2} \left. \frac{\partial(A_2G_{22}(t))}{\partial p_j} \right|_0 \left. \frac{\partial(A_2G_{22}(t))}{\partial p_k} \right|_0 \quad \text{eq. (5.8.10)}$$

$$\text{e } B_j = \frac{\partial \chi^2}{\partial p_j} \quad \text{eq. (5.8.11)}$$

O programa utilizado permitia a opção de escolha de quais dos parâmetros ficariam fixos e quais ficariam livres durante o processo de ajuste, com precisão até a segunda casa decimal, sem um número máximo de iterações.

Após finalizado o ajuste dos parâmetros, isto é, após atingido o valor mínimo para  $\chi^2$ , estima-se para cada parâmetro, em primeira aproximação, um desvio padrão dado por [28]:

$$\sigma_j(t) = \sum_t \sigma(t)^2 \left[ \frac{\partial A_2G_{22}(t)}{\partial p_j} \right]^2, j=1, \dots, n \quad \text{eq. (5.8.12)}$$

A partir da convergência do ajuste, faz-se necessário utilizar critérios de verificação da qualidade do ajuste, sendo considerado aceitável quando:

$$1) \chi_v^2 = \frac{s^2}{\sigma^2} = \frac{\chi^2}{\zeta}, \text{ é o chamado chiquadrado reduzido, } s \text{ é a variância, } \sigma$$

o desvio padrão total,  $\zeta$  é o número de graus de liberdade ( $\zeta = N - (n+1)$ ), onde  $N$  é o número total de pontos experimentais e  $(n+1)$  é o número total de parâmetros, incluindo a constante, utilizados no ajuste).

2) Ao mesmo tempo, para cada parâmetro variável:

$$\left\| \chi^2(p_i + \sigma_i) \pm \chi_1(p_i) \right\| \cong 1, \quad \sigma_i \text{ sendo dado pela eq. (5.8.12).}$$

## CAPÍTULO VI

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### 6.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados das medidas de CAPTD em  $Y_2Cu_2O_5$ , ajustados conforme sistemática apresentada no cap V. Os parâmetros destes ajustes estão na TAB.6.1.1. Da mesma forma são apresentados os resultados referentes a  $Y_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $In_2O_3$  (TAB. 6.1.2) e  $In_2Cu_2O_5$  (TAB. 6.1.1). Estes compostos, estudados em carácter complementar, objetivavam a obtenção de padrões CAPTD para, a partir da explicitação destas possíveis fases espúrias, caracterizar o  $Y_2Cu_2O_5$ .

O intervalo de temperaturas em que realizamos nossos experimentos está bem além daquele em que ocorra qualquer ordenamento magnético significativo<sup>[21]</sup>: de fato, não verificamos qualquer interação magnética nos espectros medidos.

#### 6.2 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

##### a) $Y_2O_3/(^{111}In)$

Na FIG.6.2.1 são apresentados os espectros CAPTD, medidos no intervalo  $23^\circ C - 700^\circ C - 23^\circ C$ , em vácuo  $< 10^{-5} Torr$ , ajustados com modelos de um ou dois sítios de interação. Nestes espectros, observam-se oscilações temporalmente atenuadas, características de interação quadripolar elétrica nuclear (IQEN).

A estrutura cristalina do  $Y_2O_3$ <sup>[29]</sup> ("bixbita") consiste de íons de

Itrio (Y) coordenado por seis íons de Oxigênio (O) em duas geometrias diferentes: um sítio octaedral distorcido (assimétrico) e outro octaedral não distorcido (simétrico), numa relação 3:1.

O ajuste dos espectros CAPTD (TAB.6.1.2) mostrou a inexistência de variações significativas dos PIH com a temperatura. Este ajuste implicou na escolha de grandes distribuições de FIQEN ( $\delta \approx 20\%$ ). Contrariando a relação existente entre os dois sítios cristalográficos os nossos ajustes apresentaram uma fração simétrica bem mais ponderável ( $f \approx 80$ ) do que a assimétrica sugerindo, apesar da preponderância de sítios cristalográficos assimétricos do Y (3:1), uma "preferência" do  $^{111}\text{In}$  na ocupação de sítios octaedrais mais simétricos como mencionado em estudos de IH para o mesmo tipo de isótopo-sonda em  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [30]. Constata-se que após a temperatura de  $700^\circ\text{C}$ , ocorre uma diminuição no valor da FIQEN associada ao sítio assimétrico (o menos populado), indicando o efeito de uma possível recristalização (recozimento), ou apenas de reposicionamento do isótopo-sonda na estrutura. As distribuições de frequências podem ser associadas a pequenas variações de simetria local entre os sítios ocupados pelo  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ , na matriz deste composto.

b)  $\text{In}_2\text{O}_3/(^{111}\text{In})$

Os espectros CAPTD aparecem na FIG.6.2.2 e os PIH são apresentados TAB.6.1.2 Estes espectros apresentam um padrão de oscilações mais bem definido e menos atenuado que os do  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , indicando uma menor largura de distribuição de FIQ ( $\delta \approx 3\%$ ). Conforme a tabela e os espectros CAPTD, constatamos que também para este composto não há alterações significativas para os PIH no intervalo de temperaturas medidas; acreditamos que tenham ocorrido efeitos de recozimento: recristalização e/ou redistribuição (mudança de frações de sítios ocupados  $f^I$ ) e reposicionamento do isótopo-

sonda (nova definição na localização, refletida por menores distribuições de frequências ou alterações nos valores dos parâmetros  $\eta$ ) na estrutura. Também para este composto (isomorfo ao  $Y_2O_3$ ), o ajuste dos parâmetros indica a existência de um sítio assimétrico ( $\eta \approx 0.7$ ) e um outro mais simétrico ( $\eta \approx 0.2$ ), numa relação  $\approx 1:1$  (após recozimento), indicando também aqui uma "preferencia" (não tão acentuada como no  $Y_2O_3$ ) do  $^{111}In$  para ocupação de sítios octaedrais simétricos.

c)  $CuO/(^{111}In)$

Os espectros CAPTD e os PIH, com pequena variação nas diversas medidas, estão apresentados na FIG.6.2.3 e TAB.6.1.2, respectivamente. As altas distribuições de FIQ sugerem a existência de diferentes simetrias para o entorno do  $^{111}In/^{111}Cd$ , fato que pode ser associado às diferentes propriedades químicas entre os cátion  $Cu^{+2}$  do  $CuO$  e o  $^{111}In^{+3}$ . A  $1000^\circ C$  apresenta um comportamento de interação dinâmica (relaxação), indicando uma possível fusão do composto. Retornando a  $23^\circ C$ , após  $1000^\circ C$ , ocorre uma diminuição da FIQ e de sua distribuição ( $\delta \approx 26$ ).

d)  $Y_2Cu_2O_5/(^{111}In)$

Os espectros CAPTD (FIG.6.2.4) e os PIH (TAB.6.1.1) não variam significativamente em relação a medida inicial em  $23^\circ C$ : podem ter ocorrido efeitos de recozimento na estrutura deste composto. As medidas a  $700^\circ C$  indicam um padrão CAPTD muito diferente do inicial (antes do tratamento térmico), confirmado pela próxima medida em  $23^\circ C$  e apresentando PIH completamente diversos daqueles para o  $Y_2Cu_2O_5$ .

e)  $Y_2Cu_2O_5/(In_2O_3/^{111}In)$

O composto sinterizado com  $In_2O_3$ , apresentou comportamentos para os padrões CAPTD (FIG.6.2.5) nas temperaturas de medida, análogos aos do composto que fôra dopado apenas com  $^{111}In$ ; é o que indicam os PIH (TAB. 6.1.1). Uma diferença notória entre os dois processos de dopagem está no



aumento do parâmetro de distribuição de FIQ  $\delta$ .

f)  $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5/(^{111}\text{In})$

Este composto, isomorfo a  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ , apresentou um comportamento para os espectros CAPTD (FIG.6.2.6) e PIH (TAB. 6.1.1), face a um tratamento térmico nas temperaturas de medida, análogo ao  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  no que se refere a alteração dos espectros com a temperatura de medida e ao espectro final após tratamento térmico, apresentando porém uma distribuição de frequências bem menor que para o caso do  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ , fato que pode ser explicado pela identidade química entre o isótopo-sonda( $^{111}\text{In}$ ) e o In do  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Tabela 6.1.1 - Parâmetros de Interação Hiperfina (PIH) dos compostos  $Y_2Cu_2O_5/^{111}In$ ,  $Y_2Cu_2O_5/In_2O_3/^{111}In$  e  $In_2Cu_2O_5/^{111}In$  em vácuo.

T=temperatura (em °C), f=fração relativa de ocupação de sítios (em %),  $\omega_0$ =frequência quadripolar elétrica (em Mrad/seg),  $\eta$ =parâmetro de assimetria (adimensional),  $\delta$ =parâmetro de distribuição relativa de frequências (em %),  $\lambda$ =Parâmetro de relaxação (em  $seg^{-1}$ ), índice I,II= sítio 1 e 2 respectivamente.

$Y_2Cu_2O_5/(^{111}In)$

T	f <sup>I</sup>	$\omega_0^I$	$\eta^I$	$\delta^I$	f <sup>II</sup>	$\omega_0^{II}$	$\eta^{II}$	$\delta^{II}$
23	51(1)	23.1(.1)	0.96(.01)	5(1)	49(1)	25.4(.1)	1.0(.01)	5(1)
570	77(1)	23.5(.1)	1(F)	4(0)	23(3)	14.2(2)	0.78(.02)	6(3)
23**	95(1)	24.9(.2)	0.87(.01)	5(1)	5(2)	11.3(.3)	0.64(.05)	0(.03)
700	56(1)	22.5(.2)	1(F)	7(1)	44(2)	14.7(.1)	0.78(.01)	3(1)
23●●	81(1)	21.8(.1)	0.10(F)	1(0)	19(4)	44.3(1)	0.20(.05)	3(2)
23●	100(3)	21.9(.1)	0.05(.01)	1(0)				

23\*\* : Após 570°C; 23●● : após 700°C, fitado com modelo de dois sítios;  
23● : após 700°C, fitado com modelo de um sítio.

$Y_2Cu_2O_5 /(^{111}In/In_2O_3)$

T	f <sup>I</sup>	$\omega_0^I$	$\eta^I$	$\delta^I$	f <sup>II</sup>	$\omega_0^{II}$	$\eta^{II}$	$\delta^{II}$
23	50(F)	20.8(.6)	1(F)	18(5)	50(F)	24.8(.6)	0.91(.08)	9(3)
700	58(1)	23.0(.1)	1(.67)	8(1)	42(2)	14.7(.1)	0.78(.01)	6(1)
23●●	69(1)	24.8(.2)	1(F)	20(4)	31(4)	12.9(.3)	0.92(.01)	1(1)
23●	100(1)	22.1(.1)	0.14(.03)	5(1)				

23●●, 23● : modelos de dois e um sítios, após 700°C.

$In_2Cu_2O_5/(^{111}In)$

T	f <sup>I</sup>	$\omega_0^I$	$\eta^I$	$\delta^I$	f <sup>II</sup>	$\omega_0^{II}$	$\eta^{II}$	$\delta^{II}$
23	26(0)	19.4(.1)	0.25(.01)	1(0)	74(3)	15.6(.1)	0.67(.01)	6(1)
700	48(1)	19.4(.1)	.23(.01)	1(0)	52(4)	15.9(.5)	0.50(.01)	1(0)
23*	67(0)	19.8(.1)	0.07(.01)	0(0)	33(3)	15.5(.2)	0.72(.02)	6(1)

\* após 700°C

Tabela 6.1.2 -Parâmetros de Interação Hiperfina (PIH) dos compostos  $Y_2O_3$ ,  $In_2O_3$  e  $CuO$ .

$T$ =temperatura (em  $^{\circ}C$ ),  $f$ =fração relativa de ocupação de sítios (em %),  $\omega_0$ =frequência de interação quadripolar elétrica (em Mrad/seg),  $\eta$ =parâmetro de assimetria (adimensional),  $\delta$ =parâmetro de distribuição relativa de frequências (em %),  $\lambda$ =Parâmetro de relaxação (em  $seg^{-1}$ ), índice I,II= sítio 1 e 2 respectivamente.

$Y_2O_3/(^{111}In)$

T	$f^I$	$\omega_0^I$	$\eta^I$	$\delta^I$	$f^{II}$	$\omega_0^{II}$	$\eta^{II}$	$\delta^{II}$
23	81(1)	23.5(.4)	0.00( F )	15(2)	19(18)	27.7(2)	0.4(.1)	13(11)
700	100(2)	22.9(.4)	0.0 ( F )	13(2)				
23*	80(1)	22.9(.4)	0.0 ( F )	10(3)	20(14)	11.4(6)	0.4(F)	21(10)

\* após 700 $^{\circ}C$

$In_2O_3/(^{111}In)$

T	$f^I$	$\omega_0^I$	$\eta^I$	$\delta^I$	$f^{II}$	$\omega_0^{II}$	$\eta^{II}$	$\delta^{II}$
23	25(0)	25.1(.2)	0.35(.2)	3(1)	75(4)	18.85(.1)	0.69(.01)	6(1)
700	27(1)	25.4(.2)	0.21(.03)	3(1)	73(3)	19.2(.1)	0.70(.01)	4(0)
23*	45(1)	24.0(.4)	0.20(.05)	8(2)	55(7)	18.7(.1)	0.74(.01)	3(1)

\* após 700 $^{\circ}C$

$CuO(^{111}In)$

T	$f^I$	$\omega_0^I$	$\eta^I$	$\delta^I$	$f^{II}$	$\lambda$
23	100(2)	33.7(.1)	0.75(.04)	30(F)		
700	100(2)	31.4(2)	0.66(F)	35(F)		
850	100(2)	39.1(3)	0(F)	38(9)		
1000	59(5)	9.6(2.2)	0.52(.24)	39(16)	41(0)	0.03(0.01)
23*	100(0)	13.6(.5)	0.52(.04)	26(2)		

\* após 1000 $^{\circ}C$

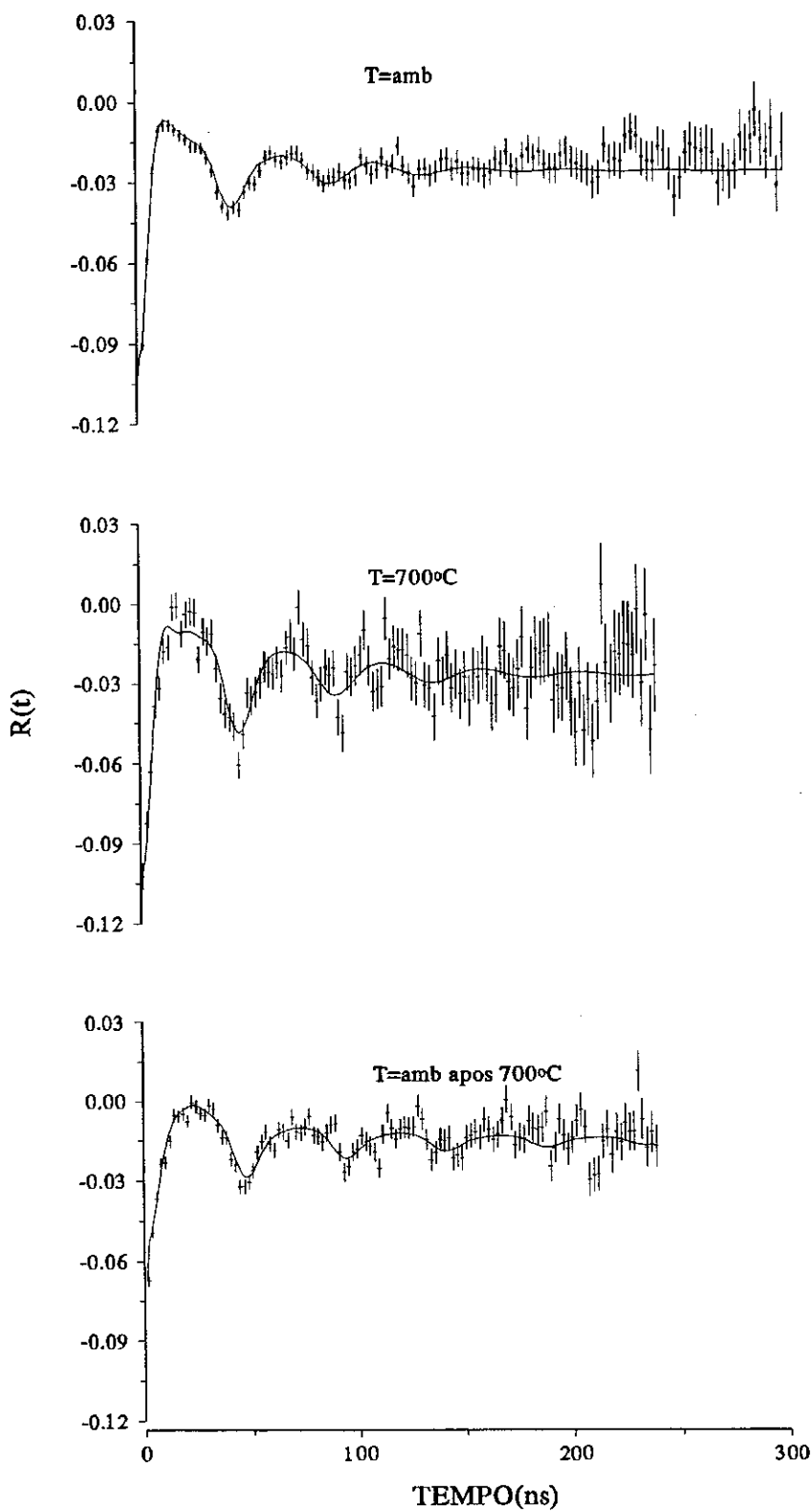


FIG.6.2.1 - Espectros de anisotropia para  $Y_2O_3$  em diversas temperaturas

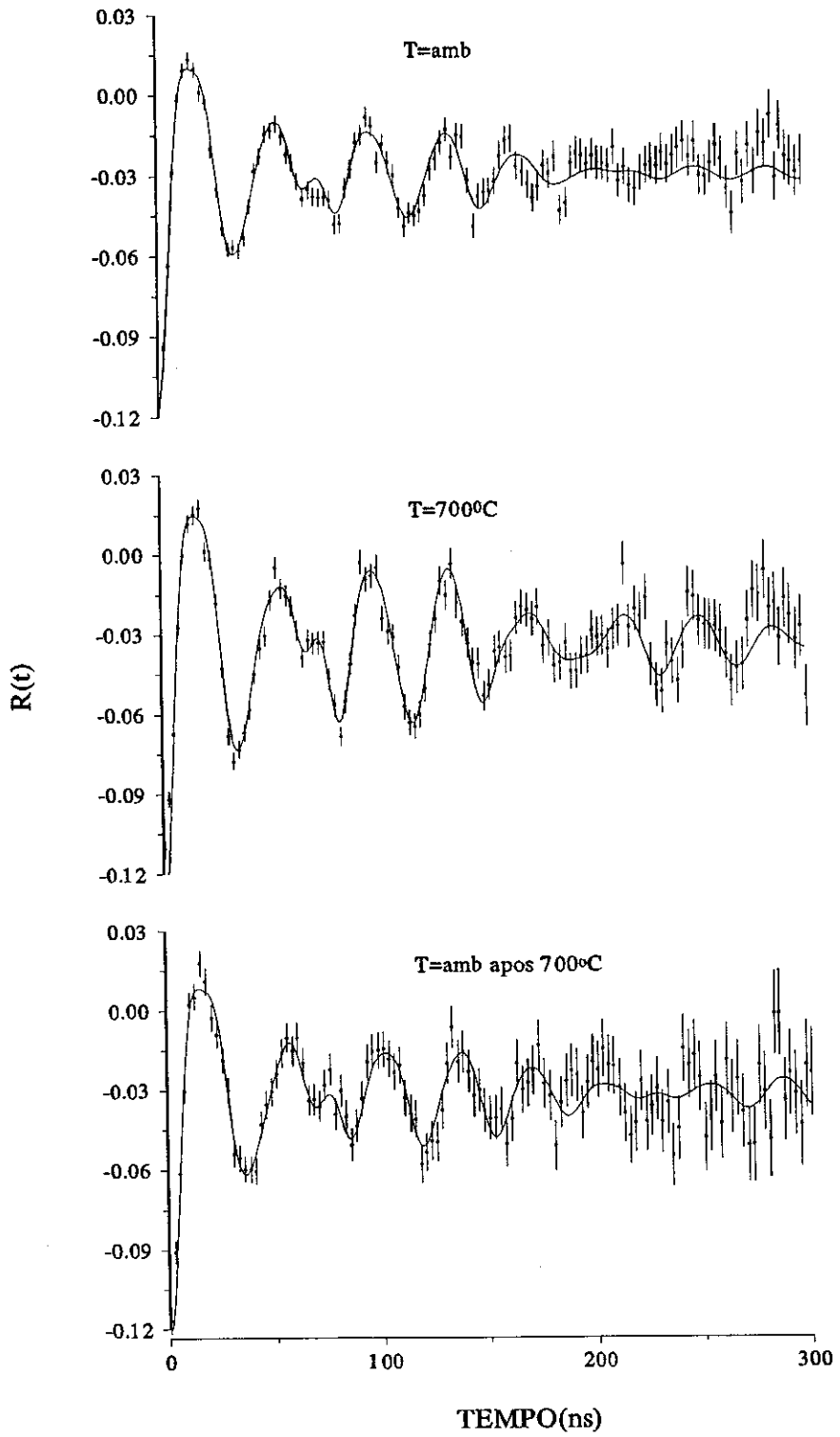


FIG.6.2.2 - Espectros de anisotropia para  $In_2O_3$  em diversas temperaturas

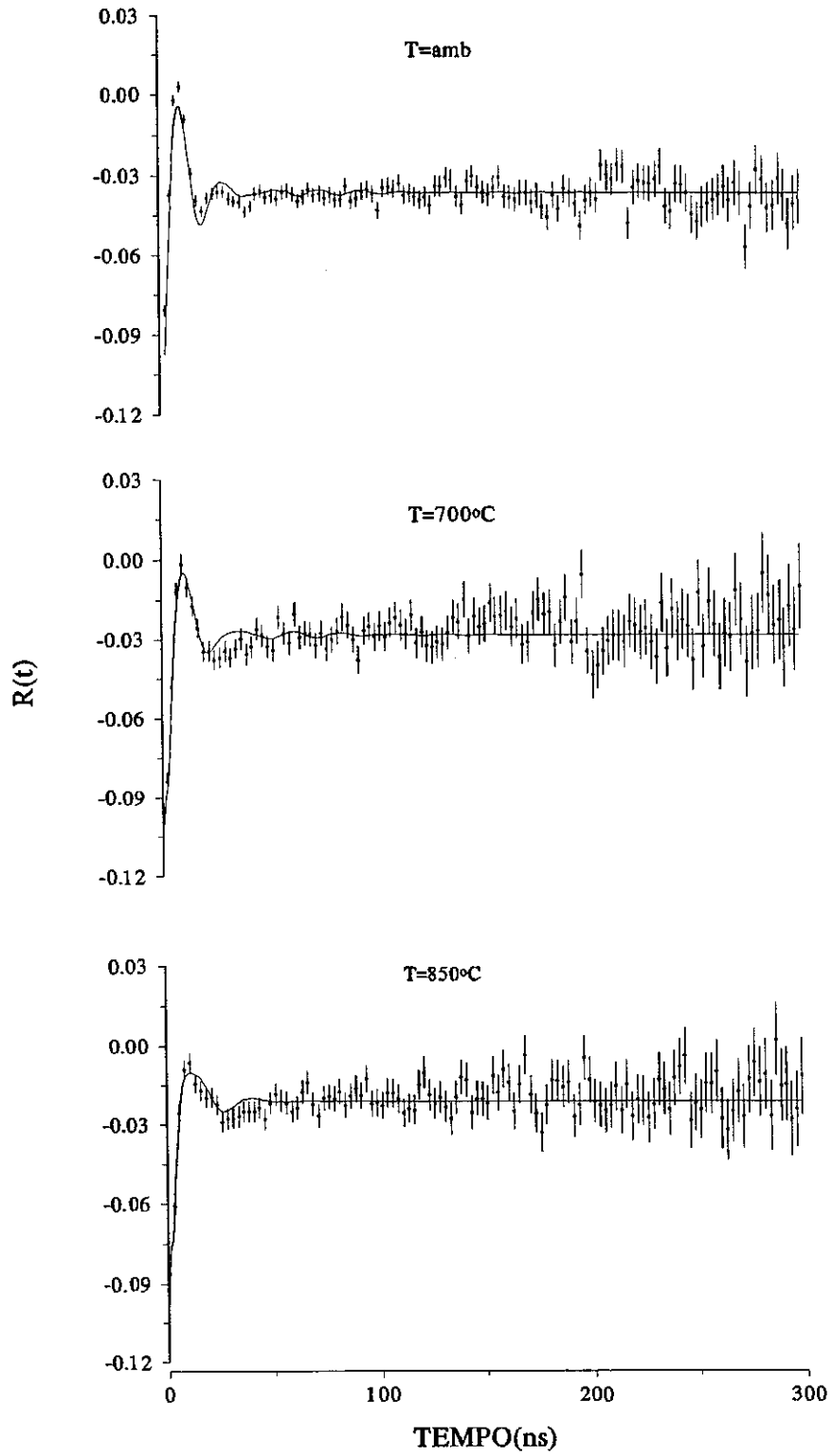


FIG.6.2.3 - Espectros de anisotropia para CuO em diversas temperaturas

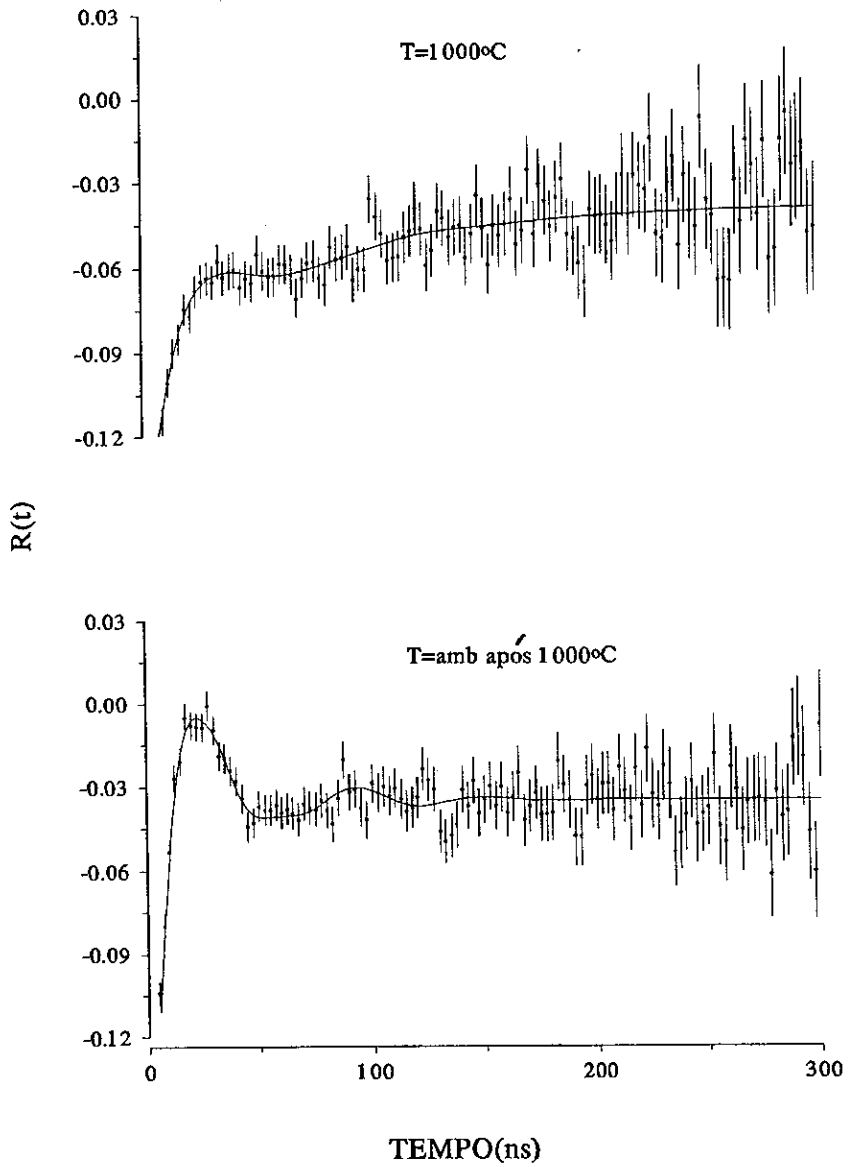


FIG.6.2.3 - Espectros de anisotropia para em CuO emdiversas temperaturas (CONT.)

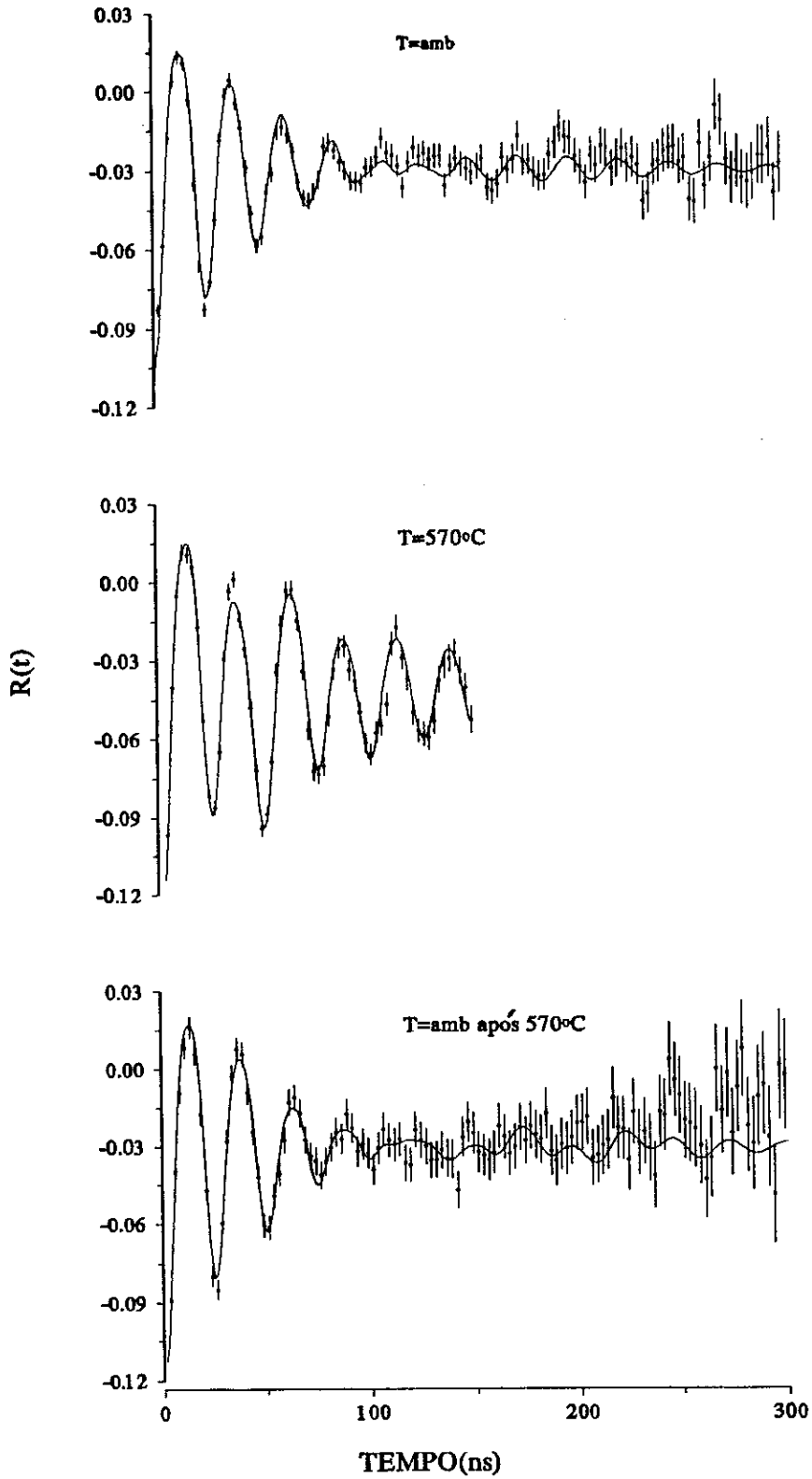


FIG.6.2.4 - Espectros de anisotropia para  $Y_2Cu_2O_5/(^{111}In)$  em diversas temperaturas.



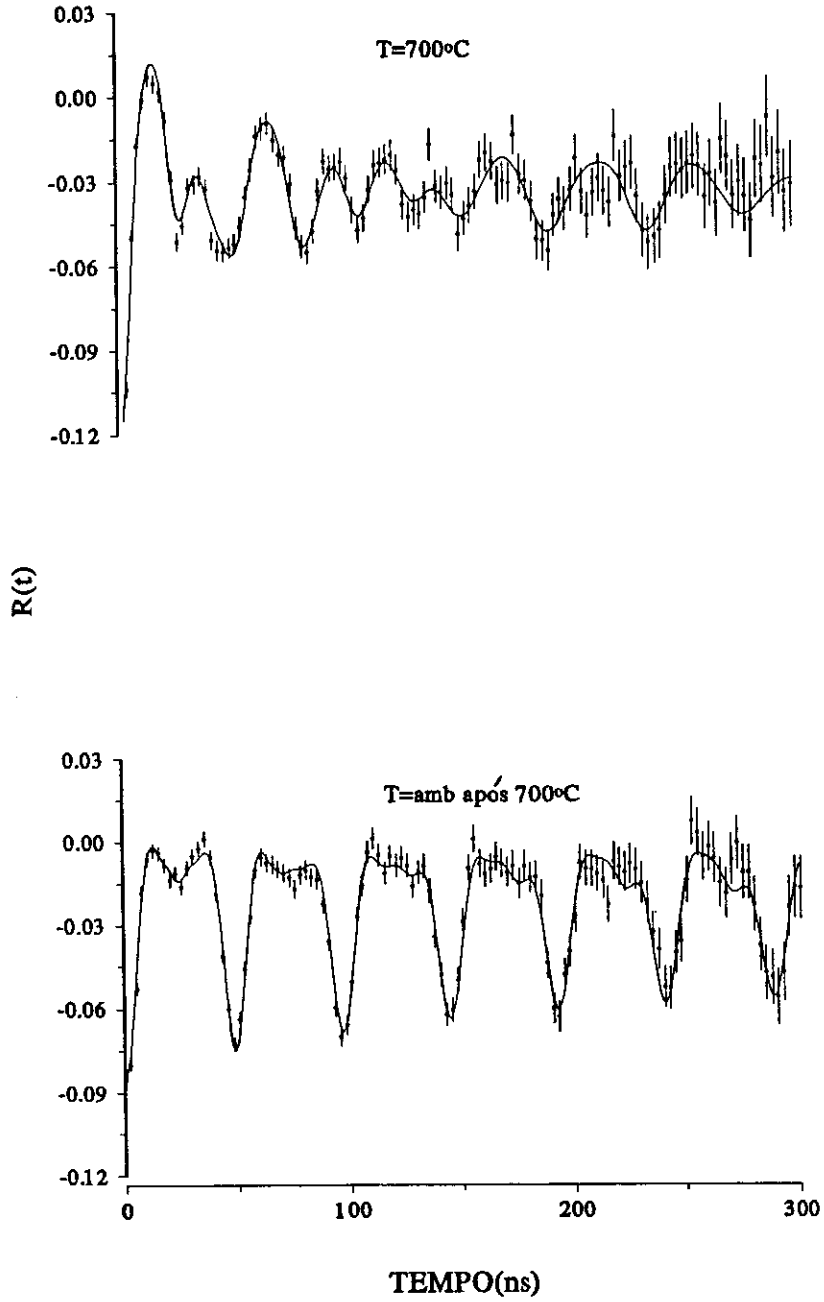


FIG.6.2.4 - Espectros de anisotropia para  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5/(^{111}\text{In})$  em diversas temperaturas(cont).

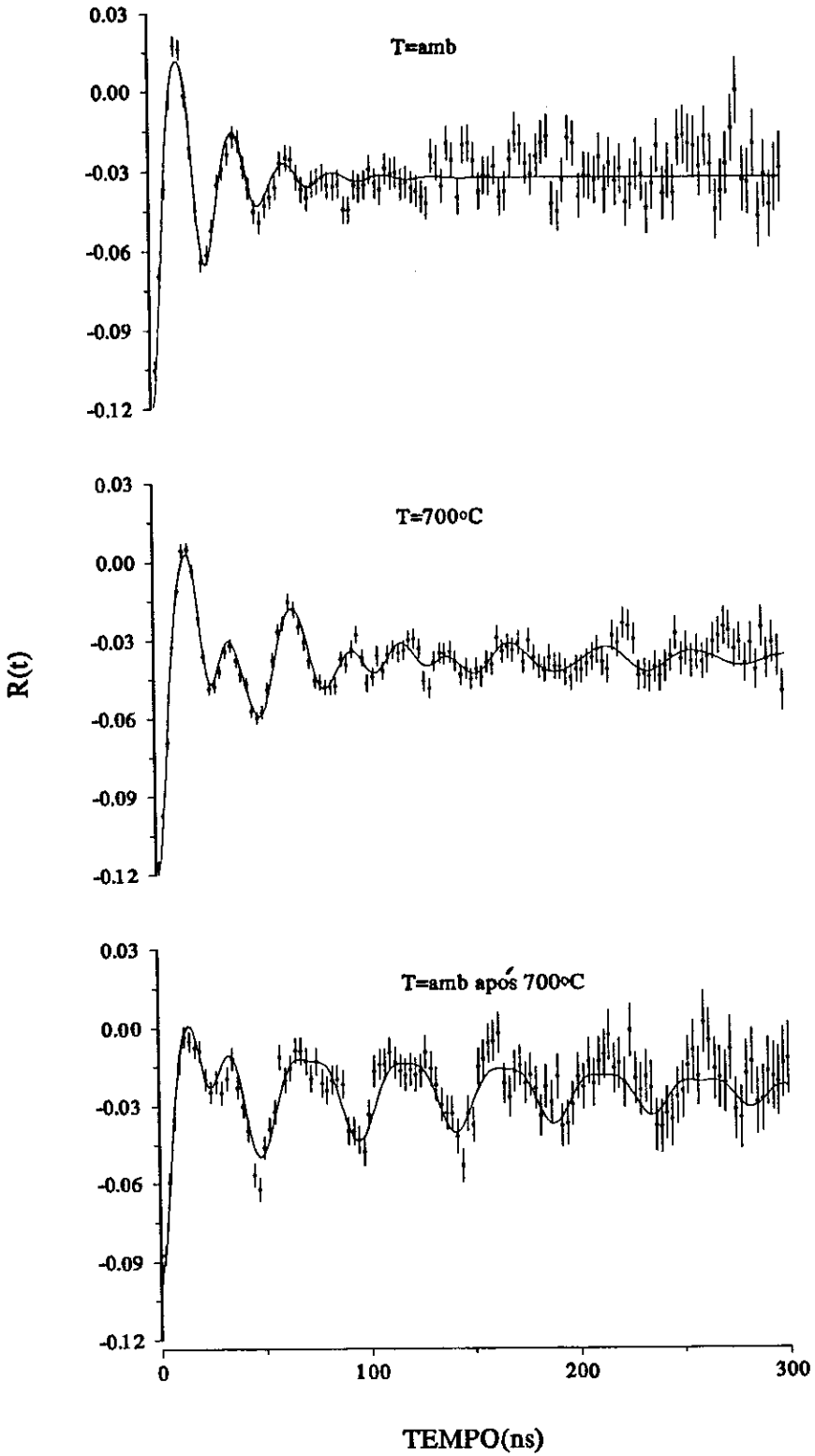


FIG.6.2.5 - Espectros de anisotropia para  $Y_2Cu_2O_5/(In_2O_3/^{111}In)$  em diversas temperaturas.

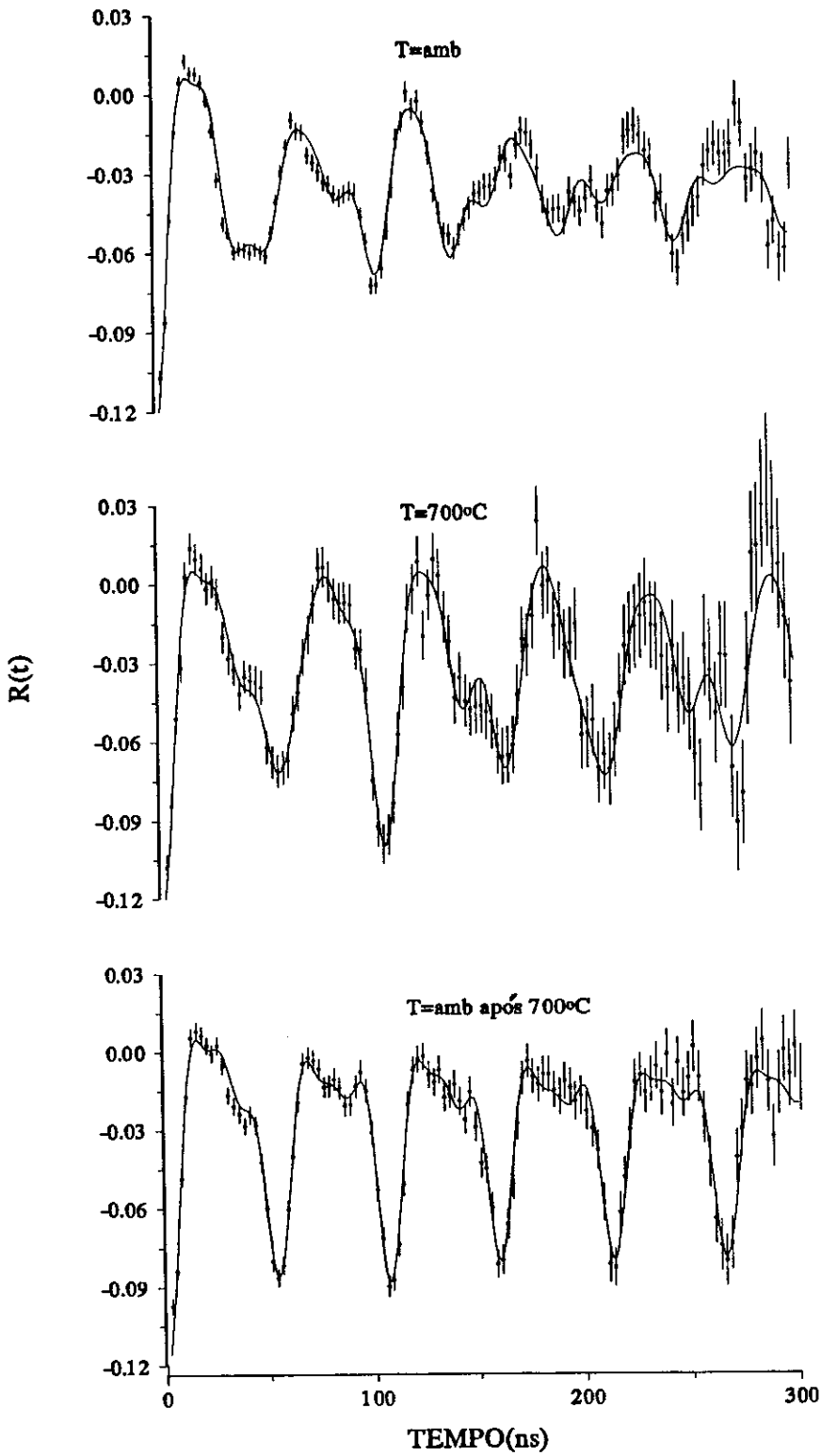


FIG.6.2.6 - Espectros de anisotropia para  $In_2Cu_2O_5/(^{111}In)$  em diversas temperaturas.

## CAPÍTULO VII

### CÁLCULO DE GRADIENTES DE CAMPO ELÉTRICO (GCE)

Neste capítulo é apresentada a sistemática utilizada para o cálculo de GCE atuante em núcleos de  $^{111}\text{Cd}$  em uma estrutura policristalina. O modelo utilizado para tanto foi o de cargas pontuais em potenciais coulombianos (MCP). O programa computacional utilizado<sup>[15]</sup> fazia uso de modificação das somas para cálculo do GCE<sup>[31,32]</sup>.

A interpretação das origens dos GCE em cerâmicas é um assunto complexo, principalmente pelas expressões complicadas que podem assumir os potenciais referentes às densidades de cargas. No entanto algumas aproximações podem ser tentadas para os cálculos; destas, a mais comumente usada, é o MCP; este modelo, mesmo com suas limitações, pode dar uma imagem, qualitativa é verdade, a respeito das origens do GCE. Tendo uma validade maior no caso de compostos puramente iônicos permite, mesmo assim, vislumbrar indicações de variações dos graus de ionicidade.

#### 7.1 - GCE EM SÓLIDOS

O GCE que atua sobre um núcleo de um átomo situado num ponto de uma rede cristalina é produzido <sup>[27]</sup> por:

- distribuição espacial dos íons que formam a rede cristalina, em torno do ponto considerado,
- anisotropia da distribuição dos elétrons de condução (em se tratando

de metais),

- da própria distorção da coroa eletrônica do átomo ao qual pertence o núcleo.

Procuramos calcular o GCE ( $V_{zz}$  e  $\eta$ ) que atua sobre um núcleo radioativo de um átomo com camadas eletrônicas fechadas (simetria esférica). Assim sendo, não se esperaria contribuições do GCE provenientes das camadas eletrônicas do átomo em questão. No entanto, a eventual presença de um campo externo (associado a rede cristalina) polariza as camadas fechadas, fazendo com que surja uma contribuição efetiva ao GCE a partir desta distorção da distribuição de cargas. Tal contribuição, que é uma correção a carga externa atuante no sítio atômico é representada pelo chamado "fator de antiblindagem de Sternheimer" [33], simbolizado por  $\gamma_{\infty}$ .

Seja  $V_{ij\text{ext}}$  o valor original de qualquer componente do GCE no sítio atômico; daí [15]:

$$V_{ij\text{efetivo}} = (1 - \gamma_{\infty}) V_{ij\text{ext}} \quad \text{eq. (7.1.1)}$$

-  $V_{ij\text{efetivo}}$  é o valor efetivo de qualquer componente do GCE sobre o núcleo;  $\gamma_{\infty} \cong -31$  ( $^{111}\text{In}$ ).

Diversos modelos, levando em consideração diferentes fatores, podem ser usados para cálculo do  $V_{ij\text{ext}}$ :

- i) cargas pontuais ocupando sítios da rede cristalina;
- ii) dipolos e quadripolos elétricos nestes mesmos sítios;
- iii) efeitos de superposição de orbitais de covalência.

Notemos que i e ii se referem a uma expansão multipolar do campo elétrico externo ao átomo. No presente trabalho nos restringiremos à determinação da ordem de grandeza do GCE, supondo um modelo de cargas pontuais. Não efetuaremos cálculos utilizando dipolos e quadripolos, embora suas contribuições possam não ser desprezíveis. Estas contribuições dependem

fortemente das posições dos átomos na rede e, para os compostos estudados, não se conheciam as posições reais restando estimá-las através das estruturas ideais (sem distorções, deslocamentos, vacâncias, etc). Assim sendo, pareceu-nos sem sentido tentativas de cálculos mais apurados e que dependem fortemente de fatores que não conhecíamos com a precisão necessária.

## 7.2 - CÁLCULO COM MONOPOLOS

Suponhamos uma rede cristalina (rede espacial mais a base) em cujos pontos estão localizadas cargas elétricas de valor bem determinado. As componentes do GCE em um ponto do interior da rede, que representa a origem das coordenadas num sistema de eixos principais (O átomo onde se quer calcular o GCE define a origem do sistema de coordenadas) em relação ao qual se descreve o problema, são (CAP. I):

$$V_{ij} = \sum_c q^{(c)} \frac{3x_i^{(c)}x_j^{(c)} - r^{(c)}\delta_{ij}}{r^{(c)5}} \quad \text{eq. (7.2.1)}$$

O somatório exclui as cargas presentes na origem;  $i, j = 1, 2, 3$ ;  $(x_1, x_2, x_3)^{(c)}$  descreve a posição da  $c$ -ésima carga  $q^{(c)}$  em relação à origem;

$$r^{(c)} = [x_1^2 + x_2^2 + x_3^2]^{1/2}; \quad V_{ij} = \frac{\partial V}{\partial x_i \partial x_j}, \quad \text{sendo } V = \text{potencial eletrostático.}$$

Determinar o GCE no ponto interior da rede, onde se localiza o átomo definido como origem, resume-se em efetuar os somatórios da eq.(7.2.1) para cada componente do GCE, sempre procurando utilizar um maior número possível de pontos de rede. No entanto, a convergência dos somatórios é laboriosa e lenta. No presente trabalho utilizamos um processo de transformação das expressões de soma para a eq.(7.2.1) [31, 32].

### 7.3 - MÉTODO DE CÁLCULO

Suponhamos  $f(x)$  uma função bem comportada (contínua, existindo as duas primeiras ordens de derivada), que aproxima lentamente de zero quando seu argumento  $x$  tende a infinito;  $f(0)$  podendo ser finita ou infinita. Então a soma:

$$S = \sum_{n=1}^{\infty} f(n) \quad \text{eq. (7.3.1)}$$

se existir, converge lentamente.

A fim de se otimizar a velocidade de convergência, introduz-se a função auxiliar  $F(x)$  tal que  $F(0)$  seja finita e sendo que  $F(x)$  converge a zero muito rapidamente quando seu argumento  $x$  tende a infinito. Podemos então, transformar o somatório 7.2.1 em:

$$S = \sum_{n=1}^{\infty} f(n)F(n) + \sum_{n=1}^{\infty} f(n) \{1 - F(n)\} \quad \text{eq. (7.3.2)}$$

O primeiro somatório da eq.(7.3.2) terá uma convergência rápida, enquanto o segundo somatório apresenta a mesma velocidade de convergência do somatório inicial da eq.(7.3.1).

Utilizando uma propriedade das transformadas de Fourier para uma função sem descontinuidades até sua derivada de ordem segunda: "a transformada de Fourier de uma função bem comportada, é uma função que se aproxima muito rapidamente de zero quando o argumento tende ao infinito":

seja  $\bar{f}(K) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x)e^{-iKx} dx$ , se  $K \rightarrow \infty \Rightarrow \cos(Kx)$  e  $\sin(Kx)$  assumem todos os valores possíveis  $\Rightarrow F(x)e^{-iKx}$  assume todos os valores possíveis (positivos e negativos)  $\Rightarrow$  a soma destes valores tende a zero. Assim sendo, se escolhe

$F(x)$  tal que a transformada de Fourier de  $f(x) \{1 - F(x)\}$  tenha rápida convergência, ou seja, a soma no espaço recíproco convergirá rapidamente. As condições que  $F(x)$  deve satisfazer não a determinam completamente, sendo a escolha conveniente para cada caso.

#### 7.4 - APLICAÇÃO DO MÉTODO DE CÁLCULO

Consideraremos nossa origem como o ponto onde queremos determinar o GCE.

seja:

$$\vec{r}_{\lambda j} = \vec{r}_{\lambda} + \vec{r}_j \quad \text{eq. (7.4.1)}$$

o vetor que define a posição de qualquer carga pontual na rede cristalina em relação à origem;  $\vec{r}_{\lambda}$ ,  $\vec{r}_j$  definem um ponto de rede espacial e as coordenadas de um átomo da base desta rede colocada em  $\vec{r}_{\lambda}$ , respectivamente (FIG.7.4.1).

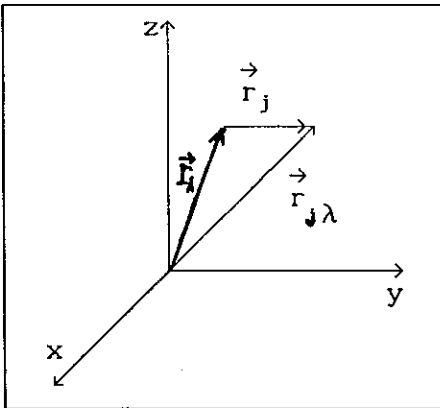


FIGURA 7.4.1 - Sistema de referência para cálculo do GCE

Considerando-se particularmente a componente  $V_{zz}$  do tensor GCE, uma vez que para as demais o desenvolvimento do cálculo é análogo, teremos para a eq. (7.2.1):



$$V_{zz} = \sum_c \frac{3z_c^2 - r_c^2}{r_c^5} \quad \text{eq. (7.4.2)}$$

Escrevendo-se a expressão anterior em função dos harmônicos esféricos, têm-se (CAP.I):

$$V_{zz} = \sqrt{\frac{16\pi}{5}} \sum_{\lambda, j} \frac{q_j Y_2^0(\theta_{\lambda j}, \phi_{\lambda j})}{r_{\lambda j}^3} \quad \text{eq. (7.4.3)}$$

-  $(r_{\lambda j}, \theta_{\lambda j}, \phi_{\lambda j})$  são as coordenadas de  $\vec{r}_{\lambda j}$ ;

-  $Y_2^0$  é o harmônico esférico de ordem 2.

A expressão anterior pode ser reescrita como:

$$V_{zz} = \sqrt{\frac{16\pi}{5}} \int \frac{\rho(\vec{r})}{r^3} Y_2^0 d\vec{r} \quad \text{eq. (7.4.4)}$$

com a densidade eletrônica  $\rho$  sendo dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\lambda j} \left\{ q(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\lambda j}) - q(0) \delta(\vec{r}) \right\} \quad \text{eq. (7.4.5)}$$

sendo  $\delta(\vec{r} - \vec{r}_{\lambda j})$  a "distribuição delta de Dirac"; o somatório exclui as cargas que estão na origem do sistema de coordenadas.

Fazendo uso da função auxiliar [15, 31, 32]:

$$F(r) = \frac{\Gamma(5/2, fr^2)}{\Gamma(5/2)} \quad \text{eq. (7.4.6)}$$

-  $\Gamma(n, x)$  é a "função gama incompleta", definida

$$\text{por: } \Gamma(n, x) = \int_x^{\infty} e^{-t} t^{n-1} dt \quad \text{eq. (7.4.7)}$$

sendo  $\Gamma(n) = \Gamma(n, 0)$ ;  $f$  é um fator convenientemente escolhido de modo a se conseguir uma convergência rápida da soma.

Substituindo-se a eq.(7.4.6) e eq.(7.4.4) na eq.(7.3.2), a equação (7.4.4) será transformada para:

$$V_{zz} = \sqrt{\frac{16\pi}{5}} \left\{ \int \frac{\rho(\vec{r}) Y_2^0(\vec{r})}{r^3} \frac{\Gamma(5/2, fr^2)}{\Gamma(5/2)} d\vec{r} + \int \frac{\rho(\vec{r}) Y_2^0(\vec{r})}{r^3} \left[ 1 - \frac{\Gamma(5/2, fr^2)}{\Gamma(5/2)} \right] d\vec{r} \right\} \quad \text{eq. (7.4.8)}$$

se chamarmos:

$$\gamma(n, x) = \Gamma(n) - \Gamma(n, x) = \int_0^x e^{-t} t^{n-1} dt \quad \text{eq. (7.4.9)}$$

teremos

$$V_{zz} = \sqrt{\frac{16\pi}{5}} \frac{1}{\Gamma(5/2)} \left\{ \int \frac{\rho(\vec{r}) Y_2^0(\vec{r})}{r^3} \Gamma(5/2, fr^2) d\vec{r} + \int \frac{\rho(\vec{r}) Y_2^0(\vec{r})}{r^3} \gamma(5/2, fr^2) d\vec{r} \right\} \quad \text{eq. (7.4.10)}$$

considerando a segunda integral da eq.(7.4.10) e a relação para  $\rho(\vec{r})$ :

$$S = \int \frac{\rho(\vec{r}) Y_2^0(\vec{r})}{r^3} \gamma(5/2, fr^2) d\vec{r} = - \int \frac{q(0) \delta(\vec{r}) Y_2^0(\vec{r})}{r^3} \gamma(5/2, fr^2) d\vec{r} + \int \sum_{\lambda, j} \frac{q(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\lambda j})}{r^3} d\vec{r} \quad \text{eq. (7.4.11)}$$

A primeira integral da eq.(7.4.11) vale zero devido ao fato de que  $\gamma(5/2,0)=0$ . Apliquemos aqui a fórmula de Parseval que diz:

$$\int \overline{F(\vec{h})} G^*(\vec{h}) d\vec{h} = \int f(\vec{r}) g(\vec{r}) d\vec{r} \quad (* \text{ significa conjugação complexa}) \quad \text{eq. (7.4.12)}$$

Pode ser demonstrado [31,32] que:

$$FT_3 \left\{ \frac{\gamma(5/2, fr^2) Y_2^0(\vec{r})}{r^3} \right\} = - f^{3/2} \exp(-fh^2) Y_2^0(\theta_{\vec{h}}, \phi_{\vec{h}}) \quad \text{eq. (7.4.13)}$$

e

$$FT_3 \left\{ \sum_{\lambda_j} q(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\lambda_j}) \right\} = \sum_j q_j \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \frac{1}{V_a} \sum_{\lambda} \delta(\vec{h} - \vec{h}_{\lambda}) \quad \text{eq. (7.4.14)}$$

- $FT_3$  indica transformada de Fourier tridimensional;
- $\vec{h}$  é o vetor posição no espaço de Fourier (recíproco);
- $V_a$  é o volume da célula unitária no espaço direto;
- $\vec{h}_{\lambda}$  são os vetores do espaço recíproco.

Assim sendo, teremos para a eq(7.4.11), utilizando as eqs.(7.4.12), (7.4.13) e (7.4.14):

$$S = - \int \sum_j q_j \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \frac{1}{V_a} \sum_{\lambda} \delta(\vec{h} - \vec{h}_{\lambda}) f^{3/2} \exp(-fr^2) Y_2^0(\theta_{\vec{h}}, \phi_{\vec{h}}) d\vec{h} \quad \text{eq. 7.4.15}$$

ou

$$S = - \frac{f^{3/2}}{V_a} \sum_{\lambda} Y_2^0(\theta_{\vec{h}}, \phi_{\vec{h}}) \exp(-fr^2) G_{\lambda} \quad (\text{excuidas as cargas na origem}) \quad \text{eq. (7.4.16)}$$

sendo  $G_{\lambda} = \sum_j q_j \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \quad \text{eq. (7.4.17)}$

Voltando a expressão inicial para  $V_{zz}$  na eq.(7.4.10) e utilizando as

eqs. (7.4.5), (7.4.16), (7.4.17) e efetuando a primeira integral, teremos finalmente para  $V_{zz}$ :

$$V_{zz} = \sqrt{\frac{16\pi}{5}} \frac{1}{\Gamma(5/2)} \left\{ \sum_{\lambda, j} \frac{q_j Y_2^0(\vec{r}_{\lambda j})}{r^3} \Gamma(5/2, fr_{\lambda j}^2) d\vec{r} - \frac{f^{3/2}}{V_a} \sum_{\lambda} Y_2^0(\theta_{h\lambda}, \phi_{h\lambda}) \exp(-fr^2) G_{\lambda} \right\} \quad \text{eq. (7.4.18)}$$

$V_{xx}$  e  $V_{yy}$  têm expressões análogas.

Empregando-se a notação  $\vec{r}_{ij} = a\vec{\rho}_{ij}$ , onde  $a$  é o parâmetro de comprimento da célula unitária e  $\vec{\rho}_{ij}$  é uma quantidade adimensional; pode-se escrever para as componentes do GCE [15]:

$$V_{ij} = \frac{4}{3a^3} \pi^{-1/2} \left\{ \sum_{\lambda, k} q_k \frac{\Gamma(5/2, f\rho_{\lambda k}^2)}{\rho_{\lambda k}^5} (3\rho_i\rho_j - \rho_{\lambda k} \delta_{ij}) - \frac{f^{3/2}}{V_a} \sum_{\lambda} G_{\lambda} \exp(-fr_{\lambda}^2) \frac{(3h_{i\lambda}h_{j\lambda} - h_{\lambda}^2 \delta_{ij})}{h_{\lambda}^2} \right\} \quad \text{eq. (7.4.19)}$$

-  $i, j = 1, 2, 3$

Nota-se que o primeiro somatório da equação anterior envolve todos os átomos da rede, enquanto o segundo é realizado somente sobre pontos da rede recíproca.

O programa computacional, empregado no cálculo do GCE, utilizava a eq. (7.4.19) para obtenção dos valores externos ( $V_{ij\text{ext}}$ ) das componentes do GCE. Os valores efetivos do GCE ( $V_{ij\text{efet}}$ ) eram obtidos considerando-se o fator de Sternheimer para o isótopo-sonda  $^{111}\text{In}$  [eq. (7.1.1)].

## CAPÍTULO VIII

### DISCUSSÃO

Conforme já mencionado na Introdução desta tese, os estudos de IH aqui apresentados tiveram como origem os trabalhos que realizamos sobre o  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  [5,9], a partir da preocupação em identificar possíveis fases contaminantes sinterizadas juntamente com aquele composto e caracterizá-las sob um prisma de IH. Além deste enfoque, os oxocupratos estudados neste trabalho vêm despertando atenção no que se refere a variação de propriedades estruturais de rede de compostos isomorfos: o conjunto de espectros vibracionais da série dos óxidos de cobre-lantanídeos ( $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ) explicitam estas propriedades [22]; ao lado disto, mais recentemente, os compostos que apresentam em suas estruturas uma superposição de cadeias de Cu-O [34], que também ocorrem no  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ , vem despertando atenção uma vez que todo supercondutor de alto  $T_c$ , até o presente, apresenta este tipo de arranjo em sua estrutura.

No caso de estudos de materiais dopados (que é o nosso caso, com  $^{111}\text{In}$  como dopante) a dopagem, mesmo que em quantidades mínimas (apêndice A), pode introduzir problemas específicos de impureza, principalmente quando nem o isótopo-mãe nem o isótopo-filho são constituintes do composto de interesse. Em geral, um sítio substitucional para o isótopo-sonda é desejável: esta situação é mais provável se o isótopo-sonda é um dos constituintes do material em estudo. Por outro lado, durante uma sinterização, o isótopo-sonda pode preferir sítios nos , ou em um dos, reagentes; daí que, se a

reação for incompleta, aparecerem os PIH característicos dos reagentes.

Para uma caracterização sem ambiguidades, realizamos medidas CAPTD em  $Y_2Cu_2O_5/(^{111}In)$  (FIG.6.2.4) e no  $Y_2Cu_2O_5/(In_2O_3/^{111}In)$  (FIG.6.2.5) onde, para o segundo composto, o padrão CAPTD indica uma atenuação das oscilações da anisotropia em relação às observadas para o composto dopado apenas com  $^{111}In$ . Este tipo de atenuação é característico de uma distribuição de frequências  $\delta$ , admitida ser gaussiana para efeito de analiticidade. Esta distribuição é provavelmente resultante de uma pequena distorção da rede cristalina do  $Y_2Cu_2O_5$  devido a difusão de  $In_2O_3/(^{111}In)$ , que participa na reação de síntese do  $Y_2Cu_2O_5$  em quantidades superiores àquelas relativas a preparação (dopagem) com  $^{111}In$  sob forma de complexo hidratado. Vale ressaltar que, em geral, mesmo para os casos dos compostos dopados apenas com  $^{111}In$ , aparecem atenuações da anisotropia uma vez que: a) o In, na maioria dos casos, não é constituinte dos compostos nos quais está difundido; b) devido as diferenças químicas entre o isótopo-sonda e o átomo substituído; c) pela localização intersticial do isótopo-sonda; d) localização do isótopo-sonda em defeitos da rede cristalina. O fato do  $Y_2Cu_2O_5/(^{111}In)$  ter apresentado uma  $\delta$  menor nos levou a adotá-lo como o padrão para o estudo do comportamento dos PIH. Os resultados das medidas no  $Y_2Cu_2O_5/(In_2O_3/^{111}In)$  reforçam a suposição da localização do  $^{111}In$  em sítios do Y, uma vez que o  $In_2O_3$  é isomorfo ao  $Y_2O_3$  e o In é quimicamente muito semelhante ao Y.

A partir da análise dos PIH (TABS 6.1.1 e 6.1.2), o procedimento de manter fixo o parâmetro  $\eta$ , quando do ajuste da função anisotropia, é justificado para casos em que haja um  $\delta \geq 10\%$  onde, a partir deste valor, ocorre uma significativa variação da frequência de ajuste para o espectro CAPTD em torno de um valor central  $\omega_0$ . O parâmetro  $\eta$  é definido a partir do tensor GCE (eq.1.5.19), o qual esta associado a FQEN  $\omega_0$  [eq.(1.5.26)]; dai

que uma  $\delta \geq 10\%$  implica em uma distribuição do parâmetro  $\eta$  em torno de um valor central  $\eta_0$ , que pode apenas assumir valores pequenos ( $0 \leq \eta \leq 1$ ). Deste modo, qualquer  $\delta$  mais acentuada implicaria em uma faixa de variação de  $\eta$  comparável ao próprio valor central deste parâmetro.

A dependência da FQEN e de  $\eta$  (da fração preponderante dos sítios) com a temperatura de medida, para o  $(Y_2Cu_2O_5/^{111}In)$ , aparece no gráfico da FIG.8.1. Nele pode-se acompanhar a evolução dos referidos parâmetros, partindo da temperatura ambiente TA (simbolizada com +), em seguida acompanhando a elevação da temperatura para  $570^\circ C$ , retornando para a TA, daí subindo até  $700^\circ C$  e finalizando com a medida a TA.

Com a constatação da acentuada mudança do padrão CAPTD e dos PIH do  $Y_2Cu_2O_5$  após o tratamento térmico, em vácuo (FIG.6.2.4), propusemo-nos "confirmar" a presença de outros compostos neste material. Para tanto, realizamos um estudo CAPTD mais detalhado, de seus reagentes  $Y_2O_3$ ,  $CuO$ , e possíveis precipitados  $In_2O_3$ ,  $In_2Cu_2O_5$ . Este estudo visava comprovar que este modo de sinterização de um oxocuprato, ai incluído o  $YBa_2Cu_3O_x$ , pode levar ao, aparecimento de várias fases [5,6,7], difíceis de serem detectadas por difratometria de raios-X, em razão de suas pequenas quantidades. A persistência de um dos espectros CAPTD, impossível de ser associado aos reagentes e/ou aos possíveis precipitados, nos levou a admitir o aparecimento de um outro composto; os PIH inferidos deste espectro coincidiam com aqueles associados ao composto obtido a partir de tratamento térmico semelhante realizado com o  $YBa_2Cu_3O_x$  e suposto como sendo  $YBa_2Cu_3O_6$  [6]; suposição esta evidentemente equivocada uma vez que, conforme nossos resultados [5,9], estes PIH estavam associados a uma fase que provinha do  $Y_2Cu_2O_5$  que não inclui Ba em sua composição. Tendo em vista todos estes resultados, realizamos uma análise por difratometria de raios-X (FIG.8.2) que identificou as presenças de  $Y_2O_3$  (preponderante), e de  $YCuO_2$  (a ausência

de CuO foi associada a sua evaporação, confirmada pelo avermelhamento do tubo de quartzo). Realmente, o YCuO<sub>2</sub> já havia sido encontrado, tanto obtido a partir do Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [35] como a partir do próprio YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> [36,3], sempre em atmosfera pobre em oxigênio. Nesta última referência vale salientar que, a partir de uma análise termogravimétrica, o Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> era obtido a partir do YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> em um patamar de 500°C e o YCuO<sub>2</sub> a partir de um patamar de 750°C, demonstrando, o que também está de acordo com este trabalho, uma relação entre todos estes compostos. É interessante observar que, apesar da preponderância do Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na decomposição térmica do Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o isótopo-sonda <sup>111</sup>In estava agregado praticamente em sua totalidade no YCuO<sub>2</sub> (com grande probabilidade substitucionalmente ao Y); esta aparente propriedade migratória do <sup>111</sup>In já havia sido observada em estruturas "bixbita" [30] e associada a sua "preferência" por sítios com simetria octaedral; esta tendência é reforçada pelos nossos resultados com o YCuO<sub>2</sub>, onde o sítio do Y apresenta também uma simetria octaedral. O porque desta possível preferência é um problema que ainda continua em aberto.

Nos cálculos de GCE, que fez uso do modelo de cargas pontuais em potenciais coulombiano (MCP), realizado para Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, In<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e YCuO<sub>2</sub>, sempre tomando o <sup>111</sup>In substitucionalmente ao Y, foram atribuídas as valências: Y<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, O<sup>2-</sup>, Cu<sup>1+,2+</sup>; para o YCuO<sub>2</sub> foram atribuídas também cargas fracionárias representativas do seu grau de ionicidade.

Os valores dos parâmetros de GCE medidos e calculados pelo MCP estão na TAB.8.1 e TAB.8.2: os valores calculados dos parâmetros de GCE para YCuO<sub>2</sub> estão na mesma ordem de grandeza daqueles para o Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> após o tratamento térmico (representado na TAB.8.1 por Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(c)), o que vem reforçar a suposição da presença do YCuO<sub>2</sub> e da localização do <sup>111</sup>In no sítio de Y pertencente a estrutura deste composto.



O comportamento do  $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ , no que se relaciona as modificações dos espectros com a temperatura, é bastante semelhante aos do  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ , apesar das diferenças dos espectros para cada composto (FIG.6.2.6 e FIG.6.2.4). A existência de uma FQEN da ordem de 24 Mrad/seg com  $\eta = 0,25$  na TA (TAB.6.1), aliada aos cálculos de GCE para este composto, indicam que uma pequena quantidade de  $\text{In}_2\text{O}_3$  pode não ter reagido completamente durante a sinterização, formando um "agregado" no interior da estrutura do  $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . No entanto na TA, após o tratamento térmico, os espectros finais, assim como os PIH, para ambos os compostos são muito semelhantes (FIGS. 6.2.6 e 6.2.4), indicando que uma possível decomposição térmica com formação de algum outro composto possa ter ocorrido: sugerimos a provável existência do composto  $\text{InCuO}_2$ , porém a quantidade de material que dispunhamos era insuficiente para uma análise de raios-X.

O composto  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5/(\text{In}_2\text{O}_3/^{111}\text{In})$  apresentou um comportamento, para os espectros CAPTD, análogo aos do  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5/^{111}\text{In}$ . Este fato, aliado aos resultados similares para o  $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  bem como aos cálculos de GCE efetuados neste trabalho e para o  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  [5] (onde se consideraram as possíveis vacâncias de O), indicam que a localização assumida para o isótopo-sonda na estrutura do  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  como sendo substitucional aos sítios de Y é a mais adequada para a descrição do comportamento dos PIH destes compostos.

TABELA 8.1 - Comparações entre GCE e  $\eta$  (parâmetro de assimetria), medidos em temperatura ambiente, com os calculados via modelo de cargas pontuais normais ( $Y^{+3}$ ,  $Cu^{+3,+1}$ ,  $O^{-2}$ ) com origem nos sítios de Ítrio.

$V_{ZZ}$  = componente máxima do tensor G.C.E diagonalizado (em  $10^{17}$  V/cm<sup>2</sup>);  
 $\eta$  = parâmetro de assimetria.

COMPOSTO	MEDIDOS				CALCULADOS			
	$V_{ZZ}^I$	$\eta^I$	$V_{ZZ}^{II}$	$\eta^{II}$	$V_{ZZ}^I$	$\eta^I$	$V_{ZZ}^{II}$	$\eta^{II}$
$Y_2O_3$	7.45(.13)	0(F)	8.78(.7)	0.4(.1)	10.2	0	3.8	0.47
$In_2Cu_2O_5$	6.15(.03)	0.25(.01)	4.94(.03)	0.67(.01)	4.63	0.87	5.43	0.94
$Y_2Cu_2O_5$ (A)	7.33(.03)	0.96(.01)	14.10(.05)	1(.01)	6.42	0.17	4.91	0.59
$Y_2Cu_2O_5$ (B)	7.89(.1)	0.87(.01)	4.89(.13)	0.64(.05)	6.42	0.17	4.91	0.59
$Y_2Cu_2O_5$ (C)	6.94(.05)	0.06(.01)						
$YCuO_2$					10.18	0.10		

(A) Medido em TA após sinterização

(B) Medido em TA após recozimento a 570°C

(C) Medido em TA após 700°C.

TABELA 8.2 - Cálculos de G.C.E e parâmetro de assimetria para temperatura ambiente, via modelo de cargas pontuais alteradas, no  $YCuO_2$ , com origem no sitio do Y.

$V_{zz}$  = Componente máxima do G.C.E diagonalizado ( $10^{17}$  V/cm<sup>2</sup>),  $\eta$  = Parâmetro de assimetria.

CARGAS:	$V_{zz}$	$\eta$
Y: 3 Cu: 0.98 O: -1.99	9.97	0.10
Y: 2.98 Cu: 0.98 O: -1.98	9.97	0.10
Y: 3 Cu: 0.95 O: -1.975	9.65	0.10
Y: 2.8 Cu: 1.2 O: -2	12.3	0.08
Y: 2.6 Cu: 0.78 O: -1.69	7.91	0.11

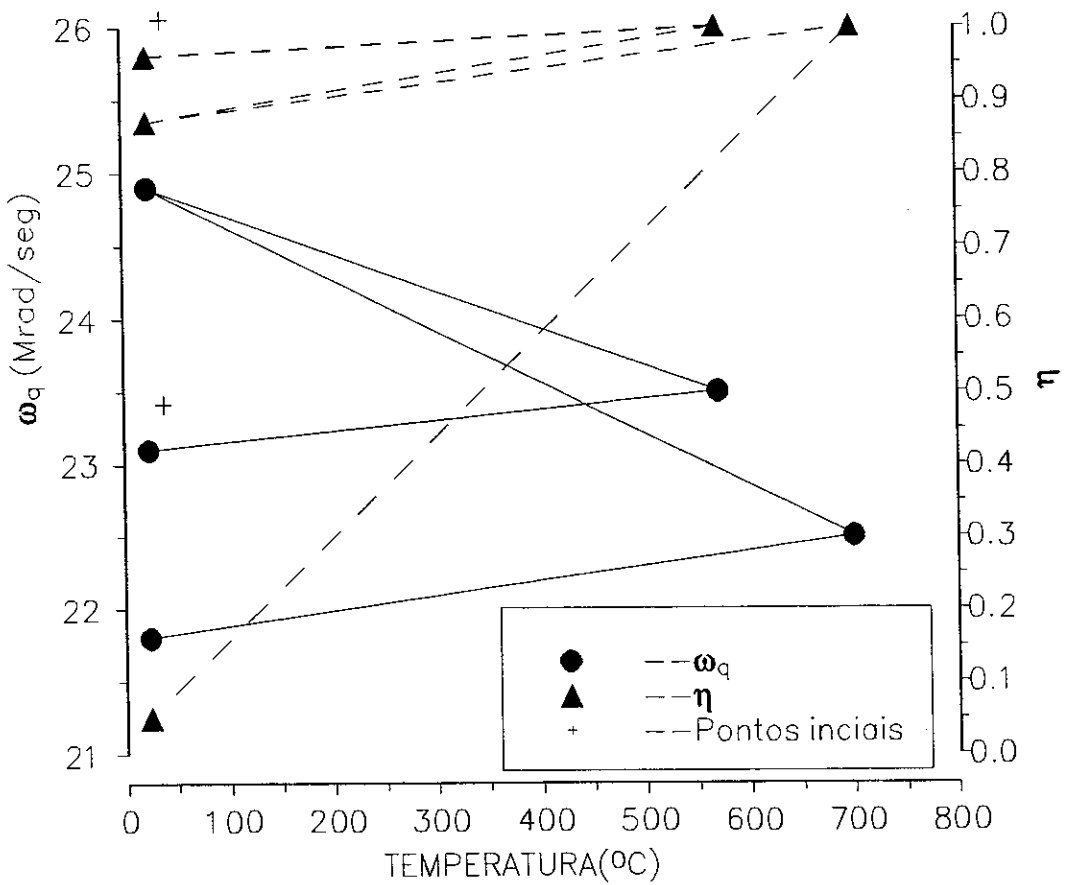


FIG.8.1 - Comportamento da FIQE e de  $\eta$  (fração preponderante dos sítios) para o  $Y_2Cu_2O_5/(^{111}In)$  com a temperatura de medida.

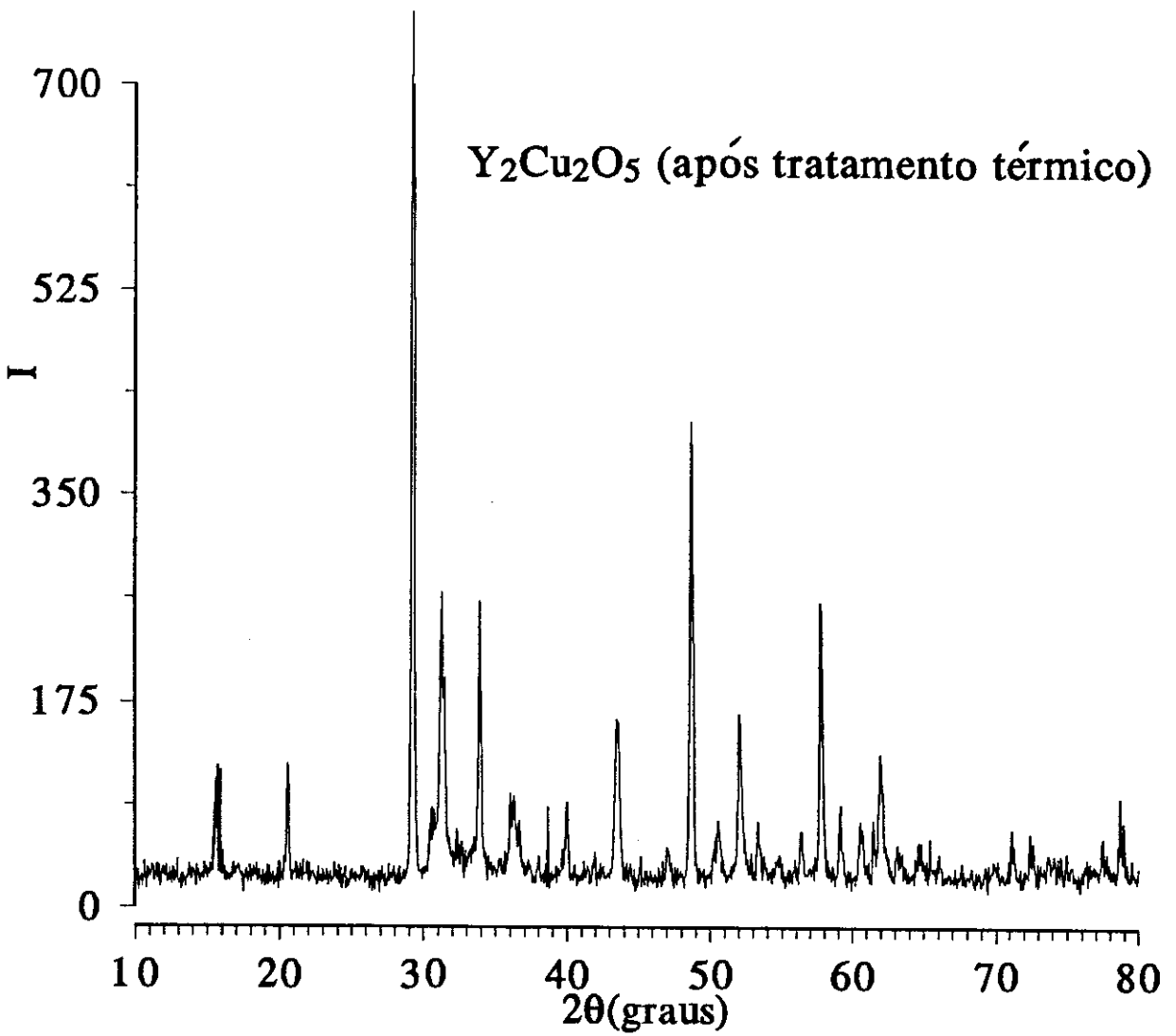


FIG.8.2 - Difratoograma de raios-X do  $Y_2Cu_2O_5$  após o tratamento térmico, em vácuo.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizados estudos de IH no  $Y_2Cu_2O_5$ , em seu isomorfo  $In_2Cu_2O_5$ , em seus reagentes iniciais  $Y_2O_3$  e  $CuO$ , além do  $In_2O_3$ . Para tanto foram realizadas medidas de CAPTD nos referidos compostos, em diversas temperaturas, em vácuo. Estes estudos tiveram por intenção entender as condições que levam ao aparecimento de impurezas numa amostra do composto supercondutor  $YBa_2Cu_3O_x$  quando de sua sinterização ou tratamento térmico e deste modo, podem interferir em suas propriedades físicas.

A partir da análise dos parâmetros de IH inferidos das medidas de CAPTD, além dos cálculos de GCE, obtivemos:

1) O isótopo-sonda utilizado localiza-se substitucionalmente ao Y na estrutura do  $Y_2Cu_2O_5$ ;

2) A partir do tratamento térmico a  $700^\circ C$ , em vácuo, o composto  $Y_2Cu_2O_5$  decompõem-se nos seus reagentes iniciais  $Y_2O_3$  e  $CuO$ , além de propiciar o aparecimento do  $YCuO_2$ ;

3) A formação do  $YCuO_2$  foram associadas as seguintes condições: baixa pressão de oxigênio, formação a partir da deposição de filmes finos de  $YBa_2Cu_3O_x$ ;

4) O  $YCuO_2$  agregou toda a atividade, sendo que também para este composto o isótopo-sonda localizou-se substitucionalmente ao Y;

5) A agregação de toda a atividade por parte do  $YCuO_2$  indicou uma tendência migratória do isótopo-sonda;

6) O comportamento do  $In_2Cu_2O_5$ , face ao mesmo tratamento térmico a que foi submetido o  $Y_2Cu_2O_5$ , sugere a formação do  $InCuO_2$ ;

7) O aparecimento do  $YCuO_2$  (ou possivelmente do  $InCuO_2$ , devido ao uso do  $^{111}In$ ) indica que impurezas de  $Y_2Cu_2O_5$  ou de  $In_2Cu_2O_5$  presentes em  $YBa_2Cu_3O_x$  podem dar origem a outras impurezas derivadas das primeiras quando o  $YBa_2Cu_3O_x$  é submetido a um tratamento térmico. Sendo assim, as associações das IH relativas a estas impurezas e ao  $YBa_2Cu_3O_x$  devem ser cuidadosamente analisadas, a fim de que não se cometam equívocos;

8) Os cálculos de GCE sugeriram para o  $YCuO_2$ , um grau de ionicidade no que se refere às variações das valências dos seus átomos constituintes.

APÊNDICE A

CÁLCULO DA QUANTIDADE DE DOPANTE

Dois métodos de dopagem foram utilizados, a saber: ( $^{111}\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$ ) e  $^{111}\text{In}$  sob forma de complexo hidratado. Este apêndice apresenta uma estimativa das quantidades de dopantes utilizados no processo de dopagem dos compostos estudados.

a)  $^{111}\text{In}$  sob forma de complexo hidratado:

A meia vida do isótopo-sonda  $^{111}\text{In}$  é:

$$T_{1/2} = \frac{0,693}{\lambda} = 2.81 \text{ dias} \quad \text{A. (1)}$$

onde  $\lambda$  é a constante de decaimento radioativo deste isótopo.

$$\text{Deste modo } \lambda = 2,85 \times 10^{-6} \text{ seg} \quad \text{A. (2)}$$

A atividade de um material radioativo é definida como:

$$A(t) = \frac{dN(t)}{dt} = \lambda N_0, \quad \text{A. (3)}$$

-  $\frac{d}{dt}$  é uma derivação total em relação ao tempo;

-  $N_0$  é o número de átomos radioativos no instante inicial  $t_0 = 0$ ;

-  $N(t)$  é o número de átomos radioativos remanescentes em um instante  $t$  posterior ao inicial  $t_0$ .



Ao iniciarmos com a manipulação do material ativo, este tinha uma atividade de  $\approx 2,9\text{mCi}$ ; onde  $1\text{mCi} = \approx 3,7 \times 10^7$  desintegrações/seg.

a.1) Cálculo da massa e quantidade de átomos de  $^{111}\text{In}$  correspondentes a atividade de  $2,9\text{mCi}$ :

O átomo grama de  $^{111}\text{In}$  vale 111 gramas e contém nº de Avogrado ( $6,02 \times 10^{23}$ ) átomos. Então, uma massa de  $X_g$  gramas de  $^{111}\text{In}$  conterà  $N_0$  átomos:

Massa de $^{111}\text{In}$	nº de átomos	$\implies N_0 = X_g \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos}}{111\text{g}}$	A. (4)
111g	$6,02 \times 10^{23}$		
$X_g \text{g}$	$N_0$		

para a atividade  $A(t)$  de  $2,9\text{mCi}$  ( $2,9 \times 10^{-3} \times 3,9 \times 10^7$  desint./seg) teremos uma massa de  $^{111}\text{In}$  correspondente, calculada a seguir:

$$A(t) = 2,9 \times 10^{-3} \times 3,9 \times 10^7 = N_0 \lambda \tag{A. (5)}$$

com  $N_0$  sendo dado por (3). Substituindo-se (3) em (4) e isolando-se  $X_g$ , vem:

$X_g = 6,9 \times 10^{-12} \text{ gramas}$	A. (6)
--	--------

onde utilizou-se o valor de  $\lambda$  dado por A. (2)

O número de átomos de  $^{111}\text{In}$  ( $X_{\text{In}}$ ) correspondente a massa  $X_g$  será:

Massa de $^{111}\text{In}$	nº de átomos de $^{111}\text{In}$	$\implies$
111g	$6,02 \times 10^{23}$	
$6,9 \times 10^{-12}$	$X_{\text{In}}$	

$$\longrightarrow X_{In} = 3,74 \times 10^{10} \text{ átomos} \quad A. (7)$$

Supondo agora que esta quantidade  $X_{In}$  de dopante seja introduzida em 100mg de  $Y_2O_3$  (cuja molécula grama vale 226g), podemos calcular o número de átomos de Y que compõem estas 100mg de material:

$$6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas de } Y_2O_3 \longrightarrow 2 \times 6,02 \times 10^{23} \text{ átomos de Y,}$$

Massa de $Y_2O_3$	nº de átomos de Y
226g	$2 \times 6,02 \times 10^{23}$
$100 \times 10^{-3}$	$X_Y$

$\longrightarrow$

$$\longrightarrow X_Y = 5,33 \times 10^{20} \text{ átomos de Y} \quad A. (8)$$

Logo, a relação entre o número de átomos de  $^{111}In$  (correspondente a atividade de 2,9mCi) e o número de átomo de Y em  $Y_2O_3$  será:

$$\frac{X_{In}}{X_Y} \approx 10^{-10} \quad A. (9)$$

Um limite razoável desta relação seria  $\approx 10^{-7}$ .

a.2)  $(^{111}In)In_2O_3$ :

Utilizando-se uma quantidade de  $\approx 2$ mg de  $In_2O_3$  como dopante em 100mg de  $Y_2O_3$ , obtém-se, com cálculos análogos aos realizados anteriormente, uma relação entre átomos In e de Y:

$$\frac{X_{In}}{X_Y} \approx 10^{-2} \quad A. (10)$$

- (8) - P.Singh, M.N.Nyayate, S.H.Devare and H.G.Devare, - "Quadrupolar Relaxation and Hopping Motion of Oxygen in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ", Phys. Rev. B39 (1984) 2308.
- (9) - H.Saitovitch, P.R.J.Silva - "Measurements of the Electric Field Gradient at Cadmium in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  and  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ", Notas de Física CBPF-NF-018/90.
- (10) - H.Frauenfelder and R.M.Steffen, - "Angular Correlation" in Alpha-Beta-and-Gama Ray Spectroscopy, ed. K.Siegbanh, North-Holland, 2 (1974) Cap.XIX.
- (11) - R.M.Steffen and H.Frauenfelder, - "Perturbed Angular Correlations", ed E.Karlsson, E.Matthias, K.Siegbanh, North-Holland, (1964)CapI.
- (12) - J.P.T.Sousa, - "Efeito Mössbauer da Hematita Crepitante", Tese de Mestrado-CBPF(1981).
- (13) - J.D.Jackson, - "Classical Electrodynamics, ed. Gordon and Sons Inc., New York (1974) Cap4.
- (14) - M.A.Preston, - " Physics of the Nucleus", (1962) CapXII.
- (15) - A.Vasquez, - "Estudo Experimental de Interações Quadripolares Estáticas e Dinâmicas em Sólidos pela Correlação Angular Gama-Gama", Tese de Doutorado-IF-UFRGS(1973).
- (16) - J.J.Sakurai, - "Modern Quantum Mechanics", ed. Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc.(1985) CapIII.
- (17) - K.Alder,H.Albers-Schönberg,E.Heer, T.B.Novey, "The Measurement of Nuclear Moments of Excited States by Angular Correlation Methods", Helv. Phys. Acta 26 (1953) 761.
- (18) - H.R.Freund and H.K. Müller Buschbaum, - "On Oxocuprates, XXIII About  $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ", Z. Naturforsch 32b (1977) 609.
- (19) - Von H.R.Freund and HK.Müller-Buschbaum, "Zur Kenntniss von  $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ", - Z.Anorg.Allg.Chem. 441 (1978) 103.

- (20) - R.Famery and F.Queyroux, - "Structure Refinement of  $Y_2Cu_2O_5$  from Single Crystal X-Ray Diffraction Data", Mat. Res. Bull 24 (1989) 275.
- (21) - B.L.Ramakrishna E. W. Ong and Z.Iqbal - "Magnetic Properties of  $Y_2Cu_2O_5$ ", Solid State Communicatios 68 N°8 (1988) 775.
- (22) - N.V.Portniknov, K.I.Petrov, B.V.Asanov and I.I.Olikov, - "The Vibrational Spectra and Electrophysical Properties of Double Copper Lanthanide Oxides  $Ln_2Cu_2O_5$ " Russ.J.Chem. 29 (1984) 1271.
- (23) - T. Ishiguro, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, - "A New Delafossite-Type Compound  $CuYO_2$ ", Journal of Solid State Chem. 49 (1983) 232.
- (24) - R.Béraud, I.Berkes, J.Danière, G.Marest and R.Rouny, - "Effect of Finite Time-Resolutin on Perturbed Angular Correlation Measurements", J.Nucl. Instr.& Methods 69 (1969) 41.
- (25) - J.D.Rogers and A.Vasquez, - " Data Reduction in Perturbed Angular Correlation Experiments", Nucl. Instr. & Methods 130 (1975) 539.
- (26) - A.R.Arends, C.Hohenemser, F.Pleiter, H.DE Waard, - "Data Reduction Methodology for Perturbed Angular Correlation Experiments", Hyp. Int. 8 (1980) 191.
- (27) - H.Saitovich, - "Medidas de Interação Quadripolar pelo Método das Correlações Angulares em Sistemas Intercalados de  $2H-TaS_2$ ", Tese de doutorado-CBPF(1979).
- (28) - P.R.Bevington, - "Data Reduction and Error Analysis fo the Physical Sciences", McGraw-Hill (1969).
- (29) - R.W.G.Wyckoff, - "in Crystal Structures", Intercience, vol.II.(1968).
- (30) - A.F.Pasquevich. - "Preferencial Site Occupation of Indium in  $\beta$ - $Ga_2O_3$ ", Hyp. Int. 60 (1990) 791.
- (31) - B.R.A.Nijboer, F.W.DE Wette," - On the Calculation of Lattice Sums", Physica 24 (1957) 309.

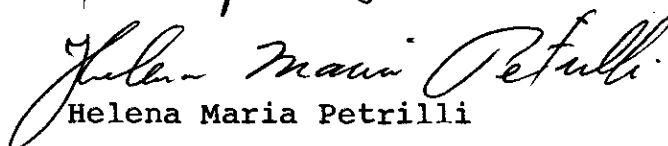
- (32) - F.W.De Wette, B.R.A.Njboer, - "The Electrostatic Potential in Multipole Lattices" *Physica* 24 (1958) 1105.
- (33) - R.M.Sternheimer, - "Shielding and Antishielding Effects for Various Ions and Atomic Systems", *Phys. Rev.* n<sup>o</sup>1 146 (1966) 146.
- (34) - Hideki Matsuo, Yoji Koike, Takashi Noji, Norio Kobayashi, Yoshitami Saito, - "Carrier Doping and Resistive and Magnetic Anomalies in Partially Substituted  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ ", *Physica C* 196 (1992) 276.
- (35) - T.Ishiguro, N.Ishizawa, N.Mizutani, M.Kato, - "A New Delafossite-Type Compound  $\text{CuYO}_2$ ", *J.Sol.State Chem.* 49 (1983) 232.
- (36) - A. F. Marshall, V. Matijasevic, P. Rosenthal, K. Shinohara, R.H.Hammond, - "Microstructure of Cu- And Y-rich  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Thin Films: Identification of the  $\text{CuYO}_2$  Phase", *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1158.

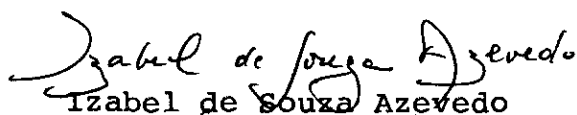
"ESTUDOS DE INTERAÇÕES HIPERFINAS EM  $Y_2Cu_2O_5$  POR CORRELAÇÃO ANGULAR  
PERTURBADA TEMPO-DIFERENCIAL (CAPTD)"

JOSE WEBERSZPIL

Tese de Mestrado apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:

  
Henrique Saitovitch - Presidente

  
Helena Maria Petrilli

  
Izabel de Souza Azevedo

  
Ademarlaudo França Barbosa - Suplente

Rio de Janeiro, 27 de abril de 1993