



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Estudo de interações hiperfinas nas sondas de  $^{111}\text{Cd}$  e  $^{181}\text{Ta}$  adicionadas ao  $\text{CeO}_2$  por espectroscopia de correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  perturbada e cálculo de primeiros princípios.**

**WANDERSON LOBATO FERREIRA**

**Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientador:  
Prof. Dr. Rajendra Narain Saxena**

**São Paulo  
2020**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Estudo de interações hiperfinas nas sondas de  $^{111}\text{Cd}$  e  $^{181}\text{Ta}$  adicionadas ao  $\text{CeO}_2$  por espectroscopia de correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  perturbada e cálculo de primeiros princípios.**

**Versão Corrigida**

**Versão Original disponível no IPEN**

**WANDERSON LOBATO FERREIRA**

**Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientador:  
Prof. Dr. Rajendra Narain Saxena**

**São Paulo  
2020**

Fonte de Financiamento: CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,  
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

FERREIRA, W. . ***Estudo de interações hiperfinas nas sondas de  $^{111}\text{Cd}$  e  $^{181}\text{Ta}$  adicionadas ao  $\text{CeO}_2$  por espectroscopia de correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  perturbada e cálculo de primeiros princípios.*** 2020. 109 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Ferreira, Wanderson

Estudo de interações hiperfinas nas sondas de  $^{111}\text{Cd}$  e  $^{181}\text{Ta}$  adicionadas ao  $\text{CeO}_2$  por espectroscopia de correlação angular - perturbada e cálculo de primeiros princípios. / Wanderson Lobato Ferreira; orientador Rajendra Narain Saxena. -- São Paulo, 2020. 109 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

1. Teoria do Funcional da Densidade. 2. Correlação angular de raios gama. 3. Interações Hiperfinas. 4. Defeitos pontuais. I. Narain Saxena, Rajendra , orient. II. Título.

# Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma ajudaram na elaboração deste trabalho. Em especial gostaria de destacar nominalmente:

O Dr. **Luciano Fabrício Dias Pereira** pela paciência, prestatividade e dedicação a minha formação durante esses anos de mestrado;

O Me. **Osmar Leite Neto** pela prestatividade e valiosa contribuição ao conduzir o desenvolvimento da abordagem experimental deste trabalho, desde a preparação da amostra até as medidas PAC;

O Dr. **Gabriel A. C. Pasca** pelo incentivo e todos os conhecimentos compartilhados. Nossas discussões foram de grande importância para o desenvolvimento deste trabalho;

O Dr. **Messias de Souza Costa** por ter me introduzido aos cálculos de primeiros princípios durante a minha graduação em física e por ter me apresentado o grupo de Interações Hiperfinas;

O Prof. Dr. **Artur Wilson Carbonari** pelas aulas e conhecimentos compartilhados ao longo deste período;

O Prof. Dr. **Rajendra Narain Saxena** além de sua inestimável orientação, por fundar e estruturar o grupo de Interações Hiperfinas do IPEN, no qual foi possível desenvolver todas as minhas atividades;

O Prof. Dr. **José Mestnik Filho** (*in memoriam*) pelo seu legado e em especial por ter introduzido os cálculos de primeiros princípios ao grupo de interações hiperfinas;

O **IPEN**, pelo apoio material e técnico para a realização deste trabalho;

A **CAPES**, pelo suporte financeiro;

As amigas que tive o prazer de conviver no Laboratório de Interações Hiperfinas: Levy Scalise, Vitor Gonçalves, Rodrigo Didier, Tatiane Sales, Anastasia Burimova, Brianna Bosh, Eduardo Corrêa, Thiago Martucci, Bruno Oliveira, Arnaldo Alves, André e Breno.

Aos Meus Pais, Avós e demais familiares por todo apoio dado para que eu pudesse atingir meus objetivos.

*Wanderson Lobato Ferreira*

# Resumo

Nesta dissertação foi investigado a origem do Gradiente de Campo Elétrico (EFG) no  $\text{CeO}_2$  por meio das sondas  $^{181}\text{Ta}$  e  $^{111}\text{Cd}$ , através de Cálculos de Primeiros Princípios e espectroscopia de Correlação Angular  $\gamma - \gamma$  Perturbada diferencial no tempo (PAC). Na abordagem experimental desenvolveu-se um protocolo de preparação da amostra de  $\text{CeO}_2$  pelo processo sol-gel e caracterizou-se estruturalmente a amostra pela técnica de Difração de Raios-X (DRX). E também definiu-se um método eficiente de incorporar as sondas PAC para estudar as interações hiperfinas no  $\text{CeO}_2$ , em particular, grandezas chave como a maior componente do EFG ( $V_{zz}$ ) e parâmetro de assimetria ( $\eta$ ). Na abordagem teórica e computacional, os cálculos foram desenvolvidos no código WIEN2k, através do método *All-electron* que é baseado no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), onde o potencial de troca e correlação ( $V_{xc}$ ) foi descrito através da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) na parametrização de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

Os resultados experimentais de PAC com  $^{111}\text{Cd}$  estão em excelente concordância com a literatura, onde foi possível caracterizar dois sítios nos quais podem ser atribuídos a presença de monovacâncias (VÖ) e divacâncias de Oxigênio (2VÖ), também reportou-se um sítio de contorno de grão que está relacionado a *After effects*. Em relação as medidas de PAC com  $^{181}\text{Ta}$ , especulou-se um sítio de caráter regular associado a formação de  $\text{CeHfO}_2$  e um outro sítio relacionado defeitos de contornos de grão. O EFG calculado depende crucialmente da posição cristalográfica do complexo impureza-defeito e estão em excelente concordância com as medidas de PAC. Esses resultados de cálculo contribuíram no entendimento sobre o papel das impurezas na formação de vacâncias de oxigênio na céria. Além disso com esses cálculos foi possível obter informações de difícil determinação experimental para entender os processos estruturais e eletrônicos causados pela presença de defeitos pontuais na céria como a representação da Densidade dos Estados eletrônicos (DOS) e a computação do  $V_{zz}$  por camada eletrônica.

# Abstract

In this dissertation, the origin of the electric hyperfine interactions in  $\text{CeO}_2$  was investigated through the First Principle Calculations and Time-Differential Perturbed Angular Correlation (PAC) Spectroscopy using  $^{181}\text{Hf}$  and  $^{111}\text{In}$  as probe nuclei. In the experimental approach, a protocol for preparing the  $\text{CeO}_2$  sample was developed using Pechini Sol-Gel process. And the X-ray diffraction (XRD) technique was used for structural characterization of the sample. As well as defining an efficient method of incorporating PAC probes to study the hyperfine quantities of interest, in this case,  $V_{zz}$  and  $\eta$ . In the theoretical and computational approach, the calculations were developed in the WIEN2k code using the *All-electron* method, which is based on the Density Functional Theory (DFT) formalism, where the exchange and correlation potential ( $V_{xc}$ ) was described through of the Generalized Gradient Approximation (GGA) in the parameterization of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

The experimental results of PAC with  $^{111}\text{Cd}$  are in excellent agreement with the earlier works reported in the literature. where it was possible to characterize two sites in which they can be attributed to the presence of oxygen monovacancies ( $\text{V}\ddot{\text{O}}$ ) and oxygen divacancies ( $2\text{V}\ddot{\text{O}}$ ), and another site was also reported due to the grain-boundary and Electron-Capture-Decay After-Effects Phenomenon. For PAC measurements with  $^{181}\text{Ta}$ , we speculated a regular site related to the  $\text{CeHfO}_2$  and another site related to an unidentified impurity at grain-boundary were observed. The calculated electric field gradient (EFG) crucially depends on impurity-vacancy complex position and is in good agreement with quadrupole frequency range obtained from PAC experiments. The results improved the understanding about the role of impurities as defect traps on ceria. In addition, it was possible to obtain information that is difficult to determine experimentally to understand structural and electronic processes caused by the presence of point defects in ceria, the representation of the Density of States (DOS), and computation of  $V_{zz}$  by electron shell.

# Lista de Abreviações e Siglas

ADC	Conversor Analógico Digital (Do inglês, <i>Analog-to-Digital Converter</i> )
CFD	Discriminador por Fração Constante (Do inglês, <i>Constant Fraction Discriminator</i> )
DFT	Teoria do Funcional da Densidade (Do inglês, <i>Density Functional Theory</i> )
DOS	Densidade dos Estados Eletrônicos (Do inglês, <i>Density Of States</i> )
DRX	Difração de Raios-X
EFG	Gradiente de Campo Elétrico (Do inglês, <i>Electric Field Gradient</i> )
FP-LAPW	Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado (Do inglês, <i>Generalized Gradient Approximation</i> )
HFF	Campo Hiperfino (Do inglês, <i>Hyperfine Field</i> )
HFT	Teoria de Hartree Fock (Do inglês, <i>Hartree Fock Theory</i> )
NN	Vizinho mais próximo (Do inglês, <i>Nearest Neighbour</i> )
PAC	Correlação Angular Perturbada (Do inglês, <i>PAC</i> )
PAS	Sistema de Eixo Principal (Do inglês, <i>Principal Axis System</i> )
SCF	Campo Auto consistente (Do inglês, <i>Self Consistent Field</i> )
TPHC	Conversor de Tempo em Amplitude de Pulso (Do inglês, <i>Time to Pulse Height Converter</i> )
ZB	Zona de Brillouin

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>11</b>
1.1	Dióxido de Cério ( $\text{CeO}_2$ )	13
1.1.1	Considerações gerais	13
1.1.2	Estrutura cristalina	13
1.1.3	Trabalhos prévios sobre $\text{CeO}_2$	14
1.2	Fundamentos teóricos	19
1.2.1	Interações Hiperfinas	19
1.2.1.1	Introdução as Interações hiperfinas elétricas	20
1.2.1.2	Formalismo Clássico para interações elétricas	20
1.2.1.3	Formalismo quântico para interações elétricas	23
1.2.2	Teoria da correlação angular $\gamma - \gamma$ perturbada diferencial no tempo	31
1.2.2.1	Correlação Angular Não Perturbada	32
1.2.2.2	Correlação Angular Perturbada Diferencial no Tempo	36
1.2.3	Teoria do Funcional da Densidade	39
1.2.3.1	Problema de muitos corpos em um Sólido	39
1.2.3.2	Aproximação de Bohr-Oppenheimer	40
1.2.3.3	Teoremas de Hohenberg e Khon	41
1.2.3.4	Aproximação de um Elétron Independente	42
1.2.3.5	Equações de Khon-Sham	43
1.2.3.6	Funcionais de troca-correlação e suas correções	45
1.2.3.7	Solução das Equações de Khon-Sham	46
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>53</b>
2.1	Arranjo Experimental para medidas do EFG	53
2.1.1	Preparação de amostras de $\text{CeO}_2$	53
2.1.2	Caracterização por DRX	55
2.1.3	Sondas TDPAC: $^{111}\text{In}$ e $^{181}\text{Hf}$	55
2.1.4	Espectrômetro PAC	56
2.1.5	Tratamento de Dados das Medidas PAC	59
2.2	Implementação computacional para o calculo do EFG	61
2.2.1	Aproximação supercélula	61
2.2.2	Procedimento de Cálculo no WIEN2k	65
2.2.3	Crítérios de Convergência	68
<b>3</b>	<b>Resultados experimentais de PAC e Cálculos de DFT</b>	<b>71</b>
3.1	$\text{CeO}_2 - ^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$	71
3.1.1	Resultados e discussões das medidas de PAC	71
3.1.2	Resultados e discussões dos Cálculos de DFT	76

3.2	CeO <sub>2</sub> - <sup>181</sup> Hf/ <sup>181</sup> Ta . . . . .	90
3.2.1	Resultados e Discussões das Medidas de PAC . . . . .	90
3.2.2	Resultados e discussões dos Cálculos de DFT . . . . .	93
<b>4</b>	<b>Conclusões</b>	<b>97</b>
<b>A</b>	<b>Resultados Complementares</b>	<b>99</b>
	<b>Referências bibliográficas,</b>	<b>102</b>



# Capítulo 1

## Introdução

O estudo de impurezas ou defeitos pontuais em semicondutores é um campo amplamente investigado em física da matéria condensada. Pois entender a origem de defeitos, bem como estabelecer uma metodologia de controle de defeitos, são etapas cruciais no processo de desenvolvimento de novos materiais ou potencializar alguma propriedade de um material existente.

Nesse sentido, por meio de estudos realizados na última década no Grupo de Interações Hiperfinas do IPEN, através da técnica de espectroscopia de Correlação Angular  $\gamma - \gamma$  Perturbada diferencial em tempo (PAC) [1–4] e cálculos baseados em métodos de primeiros princípios [5, 6], tem-se evidenciado que defeitos pontuais podem estabelecer um rearranjo estrutural na matriz hospedeira modificando a estrutura eletrônica do sistema e com isso as propriedades nano e macroscópica dos materiais.

Pois grandezas hiperfinas como: O Gradiente de Campo Elétrico (EFG) e Campo Hiperfino magnético (HFF) são muito sensíveis por dependerem diretamente do grupo de simetria pontual, densidade de carga do sistema em torno do núcleo sonda, assim como do caráter das ligações ao longo das coordenações. Além disso, essas grandezas contêm informações valiosas sobre a natureza das ligações químicas do sistema, das valências, da assimetria de um dado sítio, de vacâncias, de dopagens, da superfície e interface entre dois compostos diferentes, transições de fase e etc.

Embora as abordagens investigativas baseadas no estudo das interações hiperfinas tenham sido empregadas com sucesso a décadas na determinação de tais propriedades para uma grande variedade de sistemas semicondutores. No entanto, essas abordagens podem apresentar resultados controversos, como o caso do  $\text{CeO}_2$ , um óxido binário cuja estrutura

crystalina é fundamentalmente cúbica, logo por simetria, espera-se a ausência de EFG. Porém, resultados experimentais de PAC [7, 8], em particular, medidas com a sonda  $^{111}\text{Cd}$  mostram a presença de múltiplas frequências de quadrupolo elétrico. Esta desordem local tem sido atribuída a presença de vacâncias de oxigênio.

Neste contexto, uma série de estudos sistemáticos através de Cálculos de Primeiros Princípios e Espectroscopia PAC nas sondas (Pai/filho)  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  e  $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$  foram realizados nessa dissertação a fim de investigar as origens do EFG no  $\text{CeO}_2$  e comparar com os resultados das Ref. [7, 8]. Na abordagem experimental, de modo a suplementar as medidas PAC, empregamos o processo sol-gel na preparação da amostra de  $\text{CeO}_2$  que foi caracterizada estruturalmente por Difração de Raios-X (DRX). Quanto a abordagem teórica e computacional, realizamos uma série de cálculos *ab-initio* fundamentados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), modelando-se estruturas cristalinas através do modelo supercélula para mapear defeitos pontuais através da predição do EFG nos sítios das impurezas de Cd e Ta. A rigor, foi realizado um extenso processo de otimização geométrica e variação do estado de carga em todos os modelos. Esta presente dissertação de mestrado está organizada na seguinte forma:

No decorrer do capítulo 1, descreve-se o estado da arte, trazendo desde os aspectos gerais do estudo das interações hiperfinas em óxidos semicondutores ao caso particular das interações hiperfinas na céria (também descreveu-se as características mais relevante desse sistema). E assim, introduzir os conceitos mais importantes relacionados ao EFG: DFT e Teoria da correlação angular de raios  $\gamma$  no contexto da espectroscopia PAC.

No capítulo 2 é exposto as estratégias adotadas para o desenvolvimento dessa dissertação, tanto a abordagem experimental (DRX, arranjo do espectrômetro PAC, tratamento de dados, preparação de amostras, etc.), bem como a implementação computacional para o cálculo do EFG (esquema supercélula, parâmetros de convergência, otimização geométrica, minimização de forças, etc.).

No Capítulo 3 são discutidos os resultados obtidos, fazendo-se uma comparação detalhada entre os resultados de PAC da literatura e os reportados neste trabalho no que se refere as medidas experimentais e as previsões obtidas através dos cálculos *ab-initio*. E finalmente, no capítulo 4 são apresentados as principais conclusões e perspectivas futuras.

## 1.1 Dióxido de Cério (CeO<sub>2</sub>)

### 1.1.1 Considerações gerais

Na natureza, entre os metais terras raras, o cério é o mais abundante. Apesar de sua extração ocorrer em nível traço, este pode ser encontrado em diversos minerais, como cerite (um mineral de silicato), monazita (fosfato ceroso) e bastnasita (fluorocarbonato). A concentração de cério na crosta terrestre é estimada em aproximadamente 60 ppm [9]. Quanto ao estado de oxidação este metal apresenta-se como Ce<sup>+3</sup> (ceroso), formando o Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e Ce<sup>+4</sup> (cérico) correspondendo ao CeO<sub>2</sub> (o mais estável entre os dois). Sendo que estes dois compostos possuem momento magnético nulo constituindo-se apenas na fase paramagnética.

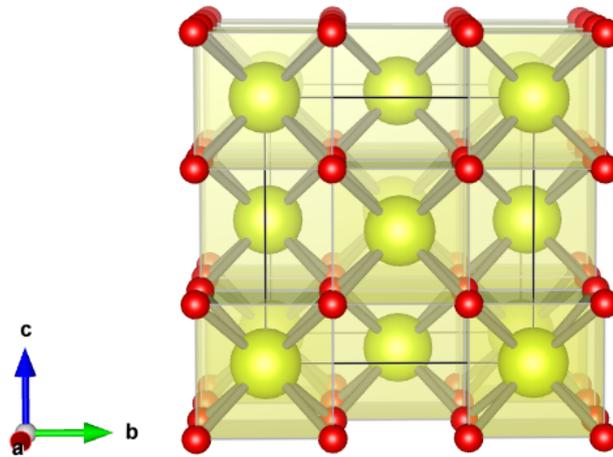
A céria é uma substância pesada, com densidade de 7,215 g/cm<sup>3</sup>, similar às outras terras raras do grupo que cristalizam na fase cúbica. O CeO<sub>2</sub> decompõe-se em altas temperaturas com relativa facilidade, dissociando-se a partir de 1873 K. E o ponto de fusão de céria está entre os mais altos de todos os óxidos refratários em 3023 K, assim como temperatura de ebulição em 3773 K, superando ao da berília e da zircônia.

A alta capacidade da céria em mudar seu estado oxidação devido a presença de defeitos primários como as vacâncias de oxigênio, aumenta a taxa de difusão de ânions implicando no aumento condutividade iônica da céria, o que torna esse composto muito atrativo para aplicações catalíticas, e como material eletrólito para aplicação em células de combustível de óxido sólido, entre outras aplicações tecnológicas [10, 11]

### 1.1.2 Estrutura cristalina

O CeO<sub>2</sub> cristaliza numa estrutura do tipo fluorita (ver Fig. 1.1) cujo o grupo de simetria espacial é o Fm-3m com quatro unidades de fórmula, ou seja, a célula unitária primitiva contém 3 átomos, o que corresponde a uma célula unitária convencional com 12 átomos. O átomo de Ce ocupa a posição de *Wyckoff* 4a (0, 0, 0) e os dois átomos de O equivalentes ocupam a posição de *Wyckoff* 8c ± (1/4, 1/4, 1/4) [12].

Nesses sítios de *Wyckoff*, os átomos obedecem a dois grupos de simetria pontual: O grupo S<sub>48</sub>=O<sub>h</sub> (m-3m), caracterizando o sítio catiônico que geometricamente possui a forma de octaedro regular e no centro desse octaedro situa-se um átomo de cério que está ligado a oito átomos de oxigênios localizados nos vértices. E o grupo S<sub>24</sub>=T<sub>d</sub> corresponde a um sítio

Figura 1.1: Estrutura cristalina do  $\text{CeO}_2$ 

aniônico na forma de um tetraedro regular, coordenado por quatro átomos de cério localizados nos vértices do tetraedro que estão ligados a um oxigênio situado no centro do mesmo.

### 1.1.3 Trabalhos prévios sobre $\text{CeO}_2$

Entre os sistemas óxidos mais comuns que cristalizam na estrutura fluorita ( $\text{ThO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), o  $\text{CeO}_2$  foi o que recebeu mais atenção na comunidade científica no que se diz respeito a suas relações de fase e pela natureza dos defeitos oriundos da perda de oxigênio. A revisão de literatura a seguir é descrita em ordem cronológica de publicação dos trabalhos.

Bevan [13] e Brauer [14], foram um dos primeiros a estudar as relações de fase do sistema  $\text{CeO}_2$ - $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Utilizando difração de raios-X eles encontraram diversas fases em baixas temperaturas. Brauer mediu a pressão de dissociação de oxigênio para a faixa de temperatura entre  $600^\circ\text{C}$  a  $1050^\circ\text{C}$  usando um método dinâmico, através das misturas de vapor de água-hidrogênio. As relações de fase e os tempos de formação foram deduzidos a partir dessas medidas.

Ray e Nowick [15] por meio de difração de Raios-X e Nêutrons focaram no estudo de fases intermediárias. Trabalhos mais recentes, reportaram um número maior de fases intermediárias. Um diagrama de fase completo foi construído por Zinkevich [16] (FIG. 1.2), onde demonstra-se que a solubilidade de oxigênio no  $\alpha\text{Ce}$  e  $\beta\text{Ce}$ . Além disso, mostra detalhes sobre as relações de fase entre  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$ . A composição das fases intermediárias exibidas no diagrama são dadas pela fórmula geral  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-2m}$  e caracterizadas pelos seguintes valores de  $n$  e  $m$ , aos pares:  $n, m = 5, 1; 7, 9, 11, 19, 31$ .

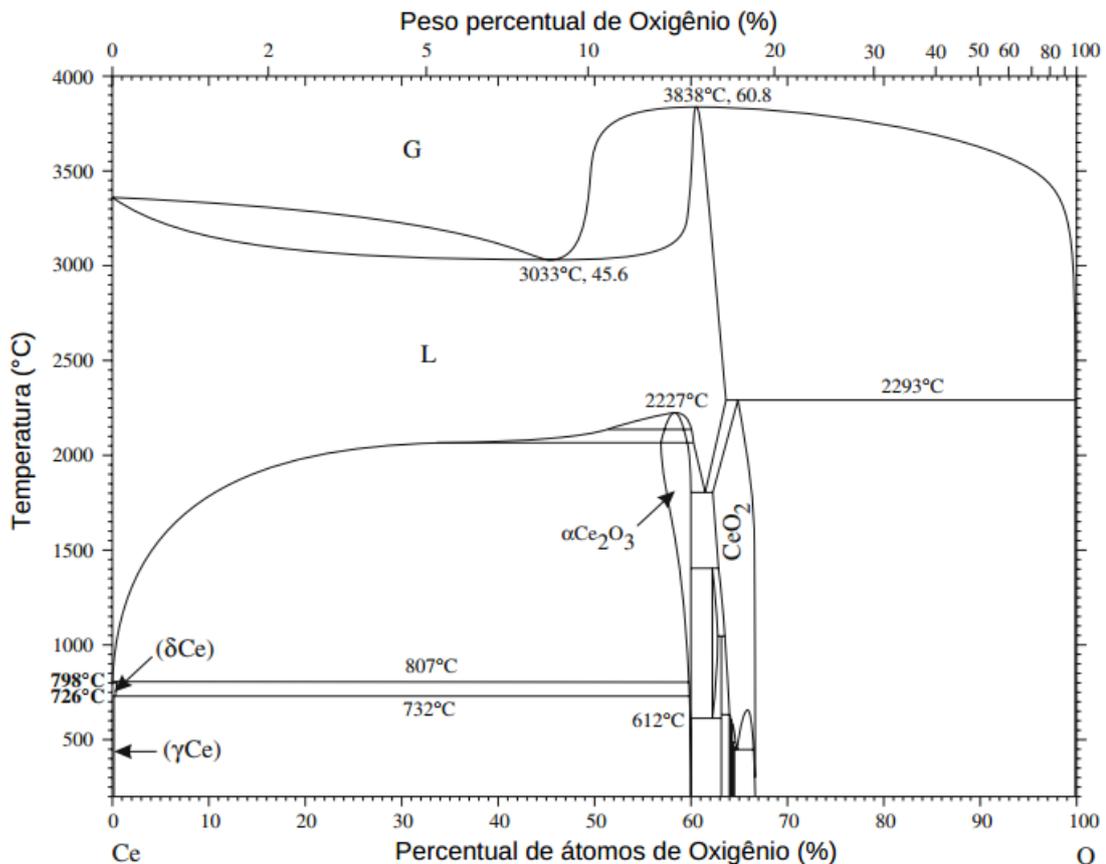


Figura 1.2: Diagrama de fases Ce-O. Adaptado da Ref. [16]

O fato é que a céria mesmo perdendo estequiometria com a incorporação de uma expressiva quantidade de vacâncias de oxigênio em sua composição, este composto não sofre transição de fase estrutural, permanecendo termodinamicamente estável até mesmo a elevadas pressões de oxigênio. O que parece ser uma grande oportunidade para estudar propriedades de estado sólido em pequenas e largas concentrações de defeitos, dada a existência de uma grande região monofásica o que possibilitaria uma avaliação bem contundente da dinâmica de defeitos nos sítios em função da temperatura e consequentemente uma caracterização bem precisa de propriedades locais.

Embora o  $\text{CeO}_2$  pareça ser um sistema ideal no mapeamento de defeitos. Não é fácil estabelecer modelos consistentes na previsibilidade das propriedades elétricas e termodinâmicas para explicar os mecanismos de defeitos no  $\text{CeO}_2$ . Apesar de que em geral a substequiometria de óxidos metálicos pode ser resultado de uma série de defeitos como vacância de cátions, oxigênios intersticiais, cátions intersticiais, entre outros. Desde os estudos pioneiros voltados para caracterização e de influência de defeitos no  $\text{CeO}_2$  já convergiam para um modelo de vacância de oxigênio.

Steele e Floyd [17] mediram a auto-difusão de oxigênio em ambas soluções de  $\text{CeO}_2$  e  $\text{CeO}_{2-y}$ , e concluíram que as vacâncias de oxigênio são claramente o defeito predominante.

Ban e Nowick [18] investigaram efeitos de reducibilidade em monocristais de céria e não encontraram mudanças significativa no tamanho macroscópico e na magnitude dos parâmetros de rede dos cristalitos de céria após a redução da estequiometria  $\text{CeO}_{2-y}$ . Um resultado consistente apenas com um modelo de vacância.

Considerando a lei da ação de massas, Blumenthal et al. [19] realizaram medidas de condutividade na céria a 1073 K em uma extensa faixa de  $p(\text{O}_2)$  e concluíram que seus dados estavam consistentes com um modelo de defeito envolvendo vacâncias de oxigênio, resultantes de impurezas e/ou deficiência de estequiometria.

Barker et al. [20] realizaram medidas em alta temperatura (973 K) e baixa pressão, mostrando uma dependência de  $[p(\text{O}_2)]^{-1/5}$ , sugerindo um mecanismo baseado na formação de monovacâncias de oxigênio (VÖ) e divacâncias de oxigênio (2VÖ) completamente ionizadas (em notação de Kroger-Vink) [21].

Com o avanço científico e tecnológico, passou-se a dar mais atenção à predição, inovação e design de materiais o que provocou um crescente interesse na céria. As abordagens teóricas passaram a ser mais empregadas, assim como técnicas experimentais robustas já bem consolidadas, foram utilizadas de forma inédita na investigação de defeitos da céria. Além disso, o fato das vacâncias de oxigênio serem classificadas como defeitos pontuais, empregar técnicas com alto poder de resolução podem ser mais apropriadas para mapear essa classe de defeito na céria.

Devido a esse progresso, questões fundamentais como a natureza da ligação química do  $\text{CeO}_2$  e conceitos chaves como a ocupação do orbital  $4f$  passaram a ser extensivamente discutidas na literatura e diversas possibilidades têm sido levadas em consideração.

Neste contexto, pode-se destacar duas possibilidades que haviam sido levantadas a respeito da ocupação do orbital  $4f$  do Ce no  $\text{CeO}_2$ . Uma possibilidade pressupõe que o  $4f$  é completamente desocupado, assim como os outros orbitais correspondentes a banda de valência ( $6s^2$  e  $5d^1$ ) evidenciando um caráter de ligação iônica entre  $\text{Ce} - \text{O}$ , onde o único elétron do  $4f$  do Ce será doado para o orbital  $2p$  do O. Nesse caso a valência e a ionicidade (quantidade de carga transferida da banda de valência) serão equivalentes. A outra possibilidade considera um modelo de estrutura de bandas onde o par  $\text{Ce} - \text{O}$  forma hibridizações, em que o orbital  $4f$  é parcialmente ocupado, evidenciando um caráter de

ligação covalente. Assim como na outra possibilidade, o  $\text{CeO}_2$  corresponde a um sistema tetravalente (todos os quatro elétrons da camada de valência participam das ligações), porém a ionicidade é menor que 4.

Em princípio, Koelling et. al [22], empregando o método LAPW determinou a estrutura de bandas do  $\text{CeO}_2$ . Os resultados mostram que o modelo que trata o  $4f$  parcialmente ocupado fornece uma boa predição da estrutura eletrônica e propriedades relacionadas ao estado fundamental do  $\text{CeO}_2$ , onde a população eletrônica do  $4f$  calculada foi de 0,5. A existência da hibridização entre a banda de  $2p$  do  $O$  com os estados  $5d$  e  $4f$  do  $Ce$  foram revelados a partir do DOS.

Wuilloud et al. [23] sugere que no  $\text{CeO}_2$ , há somente +1,92 de carga na banda de valência do átomo de  $Ce$ , menos que a metade da carga formal de +4 com a configuração de  $4f^0$ . A população do  $4f$  estimada é de aproximadamente 0,8. Correspondendo a um predominantemente caráter iônico de ligação, assim constituindo um estado de valência mista, no qual é fortemente suportado por resultados experimentais [24–26].

Considerando o ponto de vista de interesse prático, a grande mobilidade de oxigênio na rede cristalina do  $\text{CeO}_2$  é outra fenomenologia que tem sido amplamente investigada. Tal processo dinâmico está intimamente relacionado à facilidade que o cério possui em mudar seu estado de oxidação entre e  $Ce^{+4}$  ( $\text{CeO}_2$ ) e  $Ce^{+3}$  ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ), ou fundamentalmente relacionado à formação de vacâncias de oxigênio que influenciam na ocupação do  $4f$  do  $Ce$ .

Nesta perspectiva, Skorodumova et. al [27] efetuando cálculos de monte-carlo afirmaram que o processo de localização eletrônica no estado  $4f$  de átomos de cério está intimamente relacionado à formação de vacâncias, sendo esta a base para a capacidade de armazenar oxigênio deste material. No trabalho eles sugerem que na formação de uma vacância, dois elétrons remanescentes tendem a localizar-se no  $4f$  de dois átomos de  $Ce$  vizinhos mais próximos, alterando assim seu estado de valência de +4 tendendo a +3. Ou seja, a presença de  $Ce^{+3}$  é uma evidencia da formação de vacância de oxigênio. A energia de ativação necessária para mobilização de vacância de oxigênio no  $\text{CeO}_2$  puro foi estimada em 4,55 eV e apenas 0,26eV quando próxima a um par de íons  $Ce^{+3}$ . No modelo em que trata todos os átomos de  $Ce$  com valência +3 (removendo 25% de oxigênio do modelo), a energia de formação de vacâncias é de apenas -0,84 eV. Logo podemos inferir que esse tipo de defeito é fortemente potencializado pela presença de íons  $Ce^{+3}$ .

E nesse perspectiva a técnica PAC devido ao seu alto poder de resolução para monitorar as interações hiperfinas pode ser uma técnica ideal para estudar essa dinâmica de defeitos na ceria. Nessa perspectiva de formação e migração de defeitos, uma família de técnicas nucleares baseadas no monitoramento de interações hiperfinas, têm se mostrado bem eficientes no estudo desse tipo de fenomenologia. Em especial a técnica PAC, devido seu alto poder de resolução e extrema sensibilidade até mesmo a pequenas mudanças estruturais, tem sido largamente empregada desde a década de 1970 no mapeamento de defeitos e como esses defeitos interagem com estrutura atômica dos materiais.

Wang et al. [7] foram os pioneiros na investigação do  $\text{CeO}_2$  via PAC utilizando o  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  como sonda, variando a temperatura entre 77 K a 1273 surpreendentemente, para a amostra sem qualquer outro dopante extrínseco, eles relataram três diferentes frequências de interação quadrupolar, refletindo a existência de três sítios sonda inequivalentes associados a formação de complexos impureza-defeito: Uma interação denominada de sítio A foi atribuído a formação do par  $^{111}\text{Cd-VÖ}$ . E Outros dois complexos, o sítio B e sítio C relacionados a formação do par  $^{111}(\text{Cd})-2\text{VÖ}$ . E Também eles observaram evidências de uma transmutação produzida na captura eletrônica durante o decaimento ( $^{111}\text{In}(\text{EC})/^{111}\text{Cd}$ ), dando origem a um processo de relaxação eletrônica chamado de *after-effects* nos trabalhos pioneiros [28, 29]. No trabalho de Wang essa interação eles denominaram de sítio X e desaparece em 573 K.

Requejo et al. [8] efetuaram medidas de PAC no  $\text{CeO}_2$  através da sonda  $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$ . Os Dados iniciais de PAC na faixa de temperatura de 77 K a 300 K indicaram que não houve perturbação na correlação angular dos gamas, este resultado corresponde à situação onde o EFG é aproximadamente zero, indicando um ambiente preponderantemente cúbico para o  $^{181}\text{Ta}$ . Os defeitos foram promovidos através de um longo tratamento térmico 1323 K a baixa pressão de oxigênio de 0,01 Torr e as medidas do PAC revelaram a presença das duas interações atribuídas à vacâncias de oxigênio e a presença de uma possível fase romboédrica.

Nesse contexto de mapeamento de defeitos por que é interessante estudar o EFG?

A natureza das ligações químicas em óxidos e compostos intermetálicos está longe de ser totalmente compreendida. A priori, uma boa compreensão dessa fenomenologia, depende de uma descrição precisa da função densidade de elétrons  $\rho(\vec{r})$  (mais conhecida como densidade eletrônica). A reconstituição direta de  $\rho(\vec{r})$  a partir das medidas convencionais de DRX em geral possuem um nível de resolução limitado ( $\sim 3\text{Å}$ ). Técnicas espectroscópicas, como PAC,

permitem uma resolução melhor, porém fornecem apenas informações indiretas sobre  $\rho(\vec{r})$ . Por outro lado, os cálculos da estrutura eletrônica podem fornecer uma relação direta entre os dados espectroscópicos e a densidade eletrônica.

Como exemplo de estudo de caso são as fases cristalinas de um dado composto apresentarem uma composição sub-estequiométrica que influencia as propriedades de estado sólido. Por exemplo, os compostos ZnO e HfO<sub>2</sub> foram investigados por PAC [30–32] e cálculos de primeiros princípios na Tese de Pereira [33] para vários modelos de supercélula. O emprego dessas abordagens permitiu descrever com sucesso um mecanismo de defeitos cristalinos responsável pela composição sub-estequiométrica do sistema, fornecendo informações detalhadas sobre a estrutural local dos sítios catiônico. Esta abordagem metodológica não se restringe somente a sistemas com periodicidade a longo alcance, também é aplicável a estudos de superfícies [34, 35]. Isto é possível devido a alta sensibilidade do EFG com relação à estrutura local. Cada defeito, modifica o potencial eletrostático local na posição correspondente átomo de "prova", gerando seu próprio EFG característico.

Além disso, pode-se estudar, por exemplo, a ionicidade de óxidos terras raras (*RE*):  $RE_xO_y$ . O EFG será diferente para o  $RE^{+3}$  trivalente e para o  $RE^{+4}$  tetravalente. Em uma abordagem simples, isso pode ser explicado pelo fato de que uma valência diferente resulta em uma distribuição diferente dos elétrons da banda de valência e, portanto, em um grau diferente de anisotropia da densidade de carga eletrônica. E conseqüentemente, o EFG será maior ou menor.

## 1.2 Fundamentos teóricos

### 1.2.1 Interações Hiperfinas

Na natureza, núcleos atômicos estão expostos a campos elétricos e magnéticos gerados por elétrons, quer seja dos átomos sonda ou de átomos vizinhos, e/ou externos. Esses campos interagem com distribuição de carga e com o momento dipolar magnético dos núcleos sonda, perturbando seus estados nucleares. Esta perturbação é conhecida como interação hiperfina nuclear, tal fenômeno altera os níveis de energia nuclear como é o caso da interação monopolar elétrica ( $E_0$ ), ou causa desdobramentos nos estados degenerados que é de domínio da interação quadrupolar elétrica ( $E_2$ ) e da interação de dipolo magnético ( $M_1$ ). Geralmente apenas esses três tipos de interação são consideradas nos estudos das interações hiperfinas.

### 1.2.1.1 Introdução as Interações hiperfinas elétricas

Devido a natureza paramagnética do sistema de interesse deste trabalho, somente as interações hiperfinas elétricas são o tópico de interesse. No caso dos sólidos cristalinos essas interações são resultados do arranjo não simétrico da distribuição de cargas devido ao grupo pontual de simetria do cristal, e/ou devido a existência de defeitos cristalinos.

A geometria do núcleo, é melhor descrito em termos de séries de potência. Nos próximos parágrafos será explanado uma breve descrição sobre essas expansões multipolares das interações hiperfinas elétricas, especialmente discutir em detalhes a expansão que dar origem ao EFG sobre o qual pode-se extrair informações valiosas sobre a natureza física e química do objeto de estudo.

Neste trabalho, fundamentalmente lidamos com um núcleo radioativo dentro de um cristal. De forma elementar, esta situação é análoga ao clássico problema de uma carga prova sobre a influência de uma distribuição de cargas. O hamiltoniano que descreve essa interação [36]:

$$\hat{H}_I = \hat{H}(E_0) + \hat{H}(M_1) + \hat{H}(E_2) + \dots, \quad (1.1)$$

Na qual o primeiro termo corresponde ao operador hamiltoniano devido à interação monopolar elétrica, o segundo termo corresponde a interação dipolar magnética e o terceiro termo corresponde a interação quadrupolar elétrica, etc.

### 1.2.1.2 Formalismo Clássico para interações elétricas

Se a distribuição de carga nuclear é colocada sobre a influência de um potencial externo causado pelos elétrons e cargas de átomos vizinhos, a energia de interação eletrostática pode ser expressa nos seguintes termos clássicos:

$$E_{el} = \int \rho(\vec{r})\phi(\vec{r})d^3r, \quad (1.2)$$

A variável  $\rho(\vec{r})$  denota a densidade de carga nuclear num ponto  $r$  com coordenadas  $\vec{r} = (x_1, x_2, x_3)$  e  $\phi(\vec{r})$  é o potencial colombiano gerados por todas as cargas (a constante de Coulomb  $k = 1/4\pi\epsilon_0$  é omitida desta descrição). A variável de integração em 1.2 é o elemento de volume  $d^3r = dx_1dx_2dx_3$ . A origem dos sistema de coordenadas é escolhida de forma a coincidir com o centro da carga nuclear. Com a definição de carga nuclear em (1.2) e assumindo que o potencial externo ao núcleo varia muito pouco sobre a região onde  $\rho(\vec{r})$  não

pode ser desprezada. Uma expressão mais conveniente pode ser obtida, expandindo  $\phi(\vec{r})$  em série de Taylor em torno de  $r = 0$ :

$$\phi(\vec{r}) = \phi_0 + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots \quad (1.3)$$

E a energia eletrostática é dada como:

$$\begin{aligned} E_{el} &= \phi_0 \cdot \int \rho(\vec{r}) d^3 r + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) x_i d^3 r + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) x_i x_j d^3 r + \dots \\ &= E_{(0)} + E_{(1)} + E_{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (1.4)$$

O primeiro termo de (1.4) faz correspondência a  $E_{(0)} = \phi_0 Z e$  ( $Z e$  é a carga nuclear total), a energia de Coulomb de uma distribuição de carga pontual (que contribui apenas para a energia potencial da rede cristalina e portanto, é irrelevante na discussão das interações hiperfinas). O segundo termo  $E_{(1)}$  representa uma interação entre o campo elétrico ( $\vec{E} = -\nabla\phi$ ) e o momento de dipolo elétrico ( $\vec{p}$ ) da distribuição de carga nuclear. Este termo,  $E_{(1)} = 0$ , é nulo visto que o momento de dipolo elétrico nuclear é nulo devido à paridade ( $\int \rho(\vec{r}) \phi(\vec{r}) d^3 r = 0$ ). Considerando que em 1.4 os termos de ordem elevada são geralmente desprezíveis dado que os momentos nucleares correspondentes e as energias de interação são da ordem infinitesimal, ficamos com o terceiro e único termo importante ( $E_{(2)}$ ):

$$E_{el}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) x_i x_j d^3 r \quad (1.5)$$

O subscrito "(2)" da Eq. 1.5 caracteriza a aproximação quadrática da energia da interação eletrostática. A integral sobre a distribuição de carga nuclear em (1.5) pode ser segregada em uma parte isotrópica e outra anisotrópica por adição e subtração de  $r^2 = \sum_i x_i^2$ :

$$\sum_{i,j=1}^3 \int \rho(\vec{r}) x_i x_j d^3 r = \frac{1}{3} \int \rho(\vec{r}) r^2 d^3 r + \frac{1}{3} \sum_{i,j=1}^3 \int \rho(\vec{r}) (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) d^3 r, \quad (1.6)$$

que leva a:

$$\begin{aligned} E_{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \phi_{ij} \cdot \int \rho(\vec{r}) x_i x_j d^3 r + \dots = E_S + E_Q \\ &= \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 \phi_{ij} \cdot \int \rho(\vec{r}) r^2 d^3 r + \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 \phi_{ij} \cdot \int \rho(\vec{r}) (x_i x_j - \delta_{ij} r^2) d^3 r. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Na Eq. 1.7,  $E_S$  é um termo monopolar que representa a parte isotrópica de  $E_{(2)}$  e depende apenas da distribuição radial de carga, e causa uma mudança nos níveis de energia dos estados nucleares mas não causa desdobramento. Em contraste a  $E_S$ , o segundo termo ( $E_Q$ ) possui uma dependência completa com respeito a distribuição de carga nuclear e surge devido ao acoplamento do EFG em relação ao momento quadrupolo ( $Q$ ) de um núcleo, sendo este o único termo da Eq. 1.7 que causa um desdobramento, produzindo a precessão de *spin* nuclear. E é definido como energia de interação de quadrupolo nuclear:

$$E_{el} = \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 \phi_{ij} \cdot Q_{ij}, \quad (1.8)$$

onde:

$$Q_{ij} = \int \rho(\vec{r})(3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) d^3 r \quad \text{com } i, j = 1, 2, 3. \quad (1.9)$$

Recorrendo as propriedades de tensores, considerando que  $\phi_{ij}$  é simétrico e seu traço é nulo ( implicando em  $\phi_{ij} = \phi_{ji}$  e  $\sum \phi_{ii} = 0$ ), portanto esse tipo de tensor pode ser definido em termos de uma dimensão D da seguinte forma:

$$\tilde{X}_{ij} = X_{ij} - \frac{1}{D} \delta_{ij} X_{kk}. \quad (1.10)$$

E considerando que  $V_{kk} = \partial V^2 / \partial V_k \partial V_k = \nabla^2 V$ , então:

$$\phi_{ij} = V_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \nabla^2 V. \quad (1.11)$$

Desde que o potencial eletrostático  $\phi_{ij}(\vec{r})$  satisfaça a equação de Poisson ( $\Delta \phi = \nabla^2 \phi = -4\pi \rho(\vec{r})$ ), especialmente em  $r = 0$  (uma vez que estamos interessados no potencial eletrostático na região núcleo), a equação de Poisson se reduz a equação de Laplace:

$$\nabla^2 \phi = \sum_k V_{kk} = -4\pi(-e) |\Psi(r)|^2 = 4\pi e |\Psi(0)|^2 = 0, \quad (1.12)$$

onde  $e |\Psi(0)|^2$  é a densidade de carga eletrônica na região do núcleo. Portanto, (1.8), fica :

$$E_{el} = \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} \cdot Q_{ij}. \quad (1.13)$$

Fisicamente, a Eq. 1.13, expressa a interação entre o tensor gradiente de campo elétrico (EFG) e a parte não esférica da distribuição de carga nuclear (o tensor de momento de quadrupolo  $Q$ ).

### 1.2.1.3 Formalismo quântico para interações elétricas

Dado que os níveis de energia ou estados nucleares podem ser descritos em termos do número quântico de momento angular ( $I$ ) e sua projeção ( $m$ ) no eixo  $z$ , é bem vantajoso calcular a interação eletrostática de quadrupolo utilizando funções de onda nucleares sobre a perspectiva da mecânica quântica. Logo, a energia de interação é então definida em termos de elementos matriciais de um hamiltoniano eletrostático:

$$E_m = \langle IM | H_{el} | IM \rangle. \quad (1.14)$$

Com

$$\hat{H}_{el} = \frac{\rho_p \rho_v}{|\vec{r}_p - \vec{r}_v|}, \quad (1.15)$$

onde  $\vec{r}_v$  e  $\vec{r}_p$  correspondem respectivamente as coordenadas eletrônicas e nucleares conforme mostrado na figura abaixo. Expandindo a Eq. 1.15 em termos polinômios de Legendre:

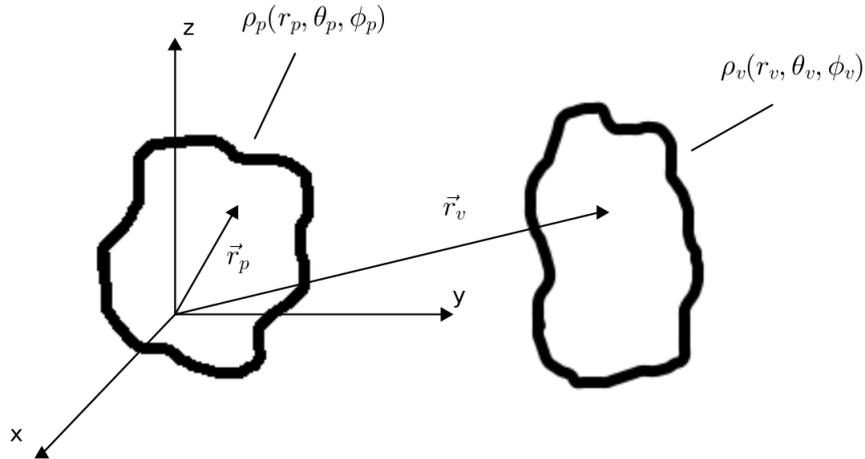


Figura 1.3: Ilustração da interação entre as distribuições de carga nuclear (índice  $p$ ) e a distribuição eletrônica vizinha (índice  $v$ )

$$\frac{1}{|\vec{r}_p - \vec{r}_v|} = \sum_k \frac{r_p^k}{r_v^{k+1}} P_k [\cos(\vec{r}_p, \vec{r}_v)] \quad ; |\vec{r}_v| > |\vec{r}_p|, \quad (1.16)$$

e aplicando o teorema da adição para harmônicos esféricos, têm-se:

$$\hat{H}_{el} = 4\pi \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2k+1} \left[ \sum_q (-1)^q \left( \sum_p \rho_p r_p^k Y_{k,q}(\theta_p, \phi_p) \right) \left( \sum_v \frac{\rho_v}{r_v^{k+1}} Y_{k,-q}(\theta_v, \phi_v) \right) \right] \quad (1.17)$$

A partir da expressão (1.17), pode-se obter os operadores tensoriais de momento elétrico  $T^{(k)}$  com suas respectivos ordens multipolares, bem como, os campos correspondentes  $V^{(k)}$ :

$$T_q^{(k)} = e \sum_p \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} r_p^k Y_q^k(\theta_p, \phi_p), \quad (1.18)$$

$$V_q^{(k)} = -e \sum_v \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{1}{r_v^{k+1}} Y_{-q}^k(\theta_v, \phi_v). \quad (1.19)$$

Desde que as ordens dos dois operadores sejam iguais, o produto escalar é definido como:

$$T^{(k)} \cdot V^{(k)} = \sum_{q=-k}^{q=+k} (-1)^q T_q^{(2)} V_{-q}^{(2)}, \quad (1.20)$$

e o hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} T^{(k)} V^{(k)} \\ &= 4\pi \left[ Z e_p \frac{1}{4\pi} V_0 + \frac{1}{3} \sum_{q=-1}^{+1} (-1)^q T_q^{(1)} V_{-q}^{(1)} + \frac{1}{5} \sum_{q=-2}^{+2} (-1)^q T_q^{(2)} V_{-q}^{(2)} + \frac{1}{7} \sum_{q=-3}^{+3} (-1)^q T_q^{(3)} V_{-q}^{(3)} \right]. \end{aligned} \quad (1.21)$$

A primeira parcela da Eq. 1.21 é o termo de Coulomb. O valores esperados dos operadores  $T^{(1)}$  and  $T^{(3)}$  são eliminados devido a conservação da paridade do núcleo e operadores de ordens elevadas como  $T^{(3)}$  e  $V^{(3)}$  podem ser negligenciados. Portanto, ficamos somente com a parcela do Hamiltoniano correspondente a interação de quadrupolo:

$$\hat{H}_{el} = \frac{4\pi}{5} T^{(2)} V^{(2)} = \frac{4\pi}{5} \sum_q (-1)^q T_q^{(2)} V_{-q}^{(2)}. \quad (1.22)$$

Levando em consideração o formalismo quântico, a densidade de carga nuclear  $\rho(\vec{r})$  clássica é substituída pelo seguinte operador:

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = e \sum_k (\vec{r} - \vec{r}_k) = e \sum_k \delta(\vec{r} - \vec{r}_k), \quad (1.23)$$

para o qual o somatório vale para todos os prótons (carga  $+e$ ). O operador correspondente ao momento quadrupolo é obtido substituindo (1.23) em (1.9)

$$\begin{aligned}\hat{Q}_{ij} &= \int \hat{\rho}(\vec{r})(3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) d^3 r \\ &= e \sum_{\text{protons}} \int (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) \delta(\vec{r} - \vec{r}_k) = e \sum_{\text{protons}} (3x_{ik} x_{jk} - \delta_{ij} r_k^2).\end{aligned}\quad (1.24)$$

Porém, é extremamente dispendioso efetuar um tratamento explícito de todos os núcleos por meio da Eq. 1.24 para um sistema de muitas partículas. Felizmente, como foi exposto nessa seção, em espectroscopia PAC, lidamos com autoestados que são caracterizadas pelo momento angular de *spin*  $I$ . E a interação de quadrupolo pode ser facilmente expressa em termos de  $I$ , pois o momento de quadrupolo obedece a certas transformações de simetria que permitem descrevê-lo como um tensor irredutível de segunda ordem. E conseqüentemente é possível empregar o teorema de Wigner–Eckart e os coeficientes de Clebsch–Gordon para substituir os operadores  $3x_i x_j - \delta_{ij} r^2$  (em coordenadas espaciais) por operadores de momento angular de *spin*  $\hat{I}^2; \hat{I}^x; \hat{I}^y; \hat{I}^z$ . Com esta elegante transformação um conveniente Hamiltoniano de *spin* pode ser obtido para interação elétrica de quadrupolo (conforme será exposto nos próximos parágrafos desta seção).

Como o tensor gradiente de campo elétrico pode ser expresso em um sistema de coordenadas cartesiano arbitrário  $(x', y', z')$ . Levando em conta a simetria do tensor

$$V_{i'j'} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial i' \partial j'} = V_{j'i'}, \quad (1.25)$$

e a equação de Laplace  $\nabla^2 = 0$ , restam-se as seguintes componentes independentes:

$$\begin{aligned}V_0^{(2)} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} V_{zz'} \\ V_{\pm 1}^{(2)} &= \mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} (V_{x'z'} \mp i V_{y'z'}) \\ V_2^{(2)} &= \mp \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} (V_{x'x'} - V_{y'y'} \pm 2i V_{y'z'}).\end{aligned}\quad (1.26)$$

Expressando  $V^{(k)}$  no eixo principal (isto é, no sistema onde a matriz tensorial  $3 \times 3$  é diagonal), as componentes tensoriais tornam-se:

$$\begin{aligned}
V_0^{(2)} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} V_{zz} \\
V_{\pm 1}^{(2)} &= 0 \\
V_{\pm 2}^{(2)} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} (V_{xx} - V_{yy}) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} \eta V_{zz},
\end{aligned} \tag{1.27}$$

onde os elementos não diagonais são anulados, ( $V_i = 0$ ). De modo que restam somente três componentes tensoriais denotadas por  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  e  $V_{zz}$  em ordem crescente de módulo, que também são conhecidas como “componentes principais do EFG”. Dado que traço do tensor é nulo, somente dois termos são independentes e caracterizam o EFG<sup>1</sup>. Por convenção escolhe-se uma das componentes principais, geralmente a maior componente em módulo que é rotulada como  $V_{zz}$  que também é conhecido como  $eQ$  ( $e$  = carga do próton) e pela grandeza adimensional conhecida como parâmetro de assimetria  $\eta$ :

$$\eta = \left| \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \right| \tag{1.28}$$

que varia entre 0 e 1, fornecendo informações sobre o desvio do EFG em relação a um estado de assimetria na distribuição de cargas da rede cristalina.

Na interpretação física, a componente principal  $V_{zz}$  é uma grandeza que mensura os desvios da densidade de elétrons em torno do núcleo com relação a simetria cúbica. O sinal do  $V_{zz}$  pode revelar aspectos sobre a geometria distribuição de carga, (veja a Fig. 1.4). Se a densidade da carga eletrônica for alongada na direção  $z$  e assumir a forma de um charuto (a chamada distribuição prolato),  $V_{zz}$  será negativo. Se a densidade de carga eletrônica for comprimida ao longo da direção  $z$  e assumir a forma de uma panqueca (a chamada distribuição oblata),  $V_{zz}$  será positivo.

Se restringirmos o Hamiltoniano a interações axialmente simétricas como costuma ocorrer em sistemas cristalinos de alta simetria como os cúbicos e hexagonais ( $V_{xx} = V_{yy}$ , ou seja,  $\eta = 0$ ), os termos não diagonais desaparecem e para esse caso especial hamiltoniano de quadrupolo  $\hat{H}_{el}$  se reduz a:

$$\hat{H}_{el} = \sqrt{\frac{\pi}{5}} T_0^{(2)} V_{zz}, \tag{1.29}$$

---

<sup>1</sup>Existem mais parâmetros que são dados implicitamente para uma caracterização mais rigorosa do EFG utilizando os ângulos de Euler que descrevem a orientação do EFG no PAS (Sistema de Eixos Principais, do inglês PAS)

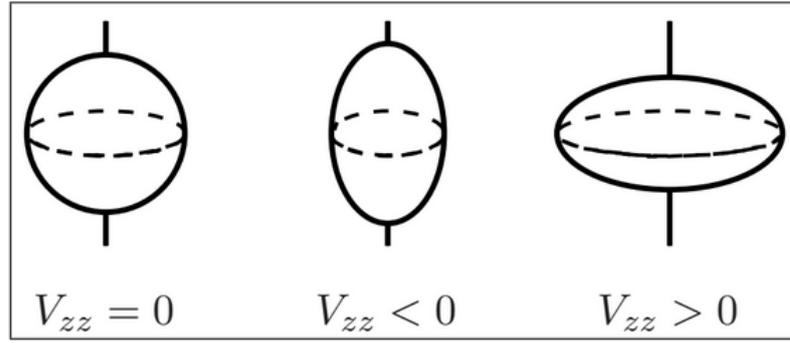


Figura 1.4: Diferentes cenários de distribuições de carga de elétrons em razão de diferentes valores de  $V_{zz}$ : Esquerda: densidade de carga cúbica de elétrons,  $V_{zz} = 0$ . Centro: Densidade de carga de elétrons prolata,  $V_{zz} < 0$ . Direita: Densidade de carga de elétrons oblata,  $V_{zz} > 0$ .

e os autovalores do hamiltoniano da interação elétrica são:

$$E_m = \langle I, m | \hat{H}_{el} | I, m' \rangle = \sqrt{\frac{\pi}{5}} V_{zz} \langle I, m | T_0^{(2)} | I, m' \rangle. \quad (1.30)$$

Para um núcleo não esférico o momento de quadrupolo é definido em termos do tensor de momento de quadrupolo (13). Em coordenadas cartesianas por questões de simetria adota-se o eixo  $z^2$  onde  $i = j$  ( $\delta_{ij} = 1$ ) e  $I = M$ . Fazendo o somatório sobre todos os prótons do núcleo ( $p$ ) e omitindo a carga ( $e$ ):

$$eQ = \left\langle I, I \left| \sum_p \rho_p (3z_p^2 - r_p^2) \right| I, I \right\rangle = 4\sqrt{\frac{5}{\pi}} \langle I, I | T_0^{(2)} | I, I \rangle. \quad (1.31)$$

Caso, o núcleo fosse esférico, isso implicaria em  $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r^2 \rangle$  e o momento de quadrupolo seria nulo.

Agora obtendo uma expressão mais generalista de (1.30) via teorema de Wigner-Eckart onde a matriz de elementos de um operador tensorial definido nos autoestados de momento angular são dados pela expressão geral:

$$\langle J, M | T_\mu^k | J', M' \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & \mu & M' \end{pmatrix} \langle J || T^k || J' \rangle \quad (1.32)$$

<sup>2</sup>Em uma base tensorial esférica o operador de quadrupolo é mais fácil de ser expresso como uma componente de ordem zero de um tensor de ordem 2

Aplicando este teorema em (1.30):

$$E_m = \langle I, m | \hat{H}_{el} | I, m' \rangle = \sqrt{\frac{\pi}{5}} V_{zz} (-1)^{I-m} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} \langle I || T^2 || I \rangle. \quad (1.33)$$

E em (1.31):

$$eQ = 4\sqrt{\frac{\pi}{5}} \langle I, I | T_0^{(2)} | I, I \rangle = 4\sqrt{\frac{\pi}{5}} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix} \langle I || T^{(2)} || I \rangle \quad (1.34)$$

Agora substituindo a Eq. (1.34) em (1.33) e introduzindo uma identidade especial dos símbolos 3-j de Wigner (substituindo o uso dos coeficientes de Clebsch-Gordan por questões de simetria no processo de adição do momento angular):

$$\begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} = (-1)^{I-m} \frac{3m^2 - I(I+1)}{\sqrt{(2I-1)I(2I+1)(I+1)(2I+3)}}. \quad (1.35)$$

Os autovalores de energia da interação quadrupolo tornam-se:

$$E_m = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQ V_{zz}. \quad (1.36)$$

E as energias de transição para dois subestados  $m$  e  $m'$  são:

$$\Delta E = (E_m - E_{m'}) = \frac{3eQ V_{zz}}{4I(2I-1)} |m^2 - m'^2| = 3 |m^2 - m'^2| \hbar \omega_Q, \quad (1.37)$$

onde nós introduzimos a frequência de interação quadrupolar  $\omega_Q$ :

$$\omega_Q = \frac{eQ V_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} = \frac{2\pi \cdot \nu_Q}{4I(2I-1)h}, \quad \text{onde } \nu_Q = \frac{eQ V_{zz}}{h}. \quad (1.38)$$

A grandeza  $\nu_Q$  independe do *spin* nuclear e é conhecida como constante de acoplamento de quadrupolo. Uma vez que  $(m^2 - m'^2) = (m+m')(m-m')$ , a quantidade é sempre um número inteiro, logo a menor frequência de transição  $\omega_0$  entre os subestados  $m$  é definida por:

$$\omega_0 = \frac{3eQ V_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} = 3\omega_Q \quad \text{para } \textit{spin} \text{ semi inteiro } I \quad (1.39)$$

$$\omega_0 = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} = 6\omega_Q \quad \text{para } spin \text{ inteiro } I. \quad (1.40)$$

Como exemplo, para o caso de interações axialmente simétricas ( $\eta = 0$ ) o desdobramento dos níveis de energia do estado intermediário de um núcleo radioativo com *spin*  $I = 5/2$  (e.g.  $^{111}\text{In}$  e  $^{181}\text{Hf}$ ) pode ser calculado através da Eq. (1.36) para diferentes estados  $m$ . Devido à dependência de  $E_Q$  com  $m^2$ ,  $+m$  e  $-m$  são estados degenerados, no qual obtêm-se:

$$\begin{aligned} E_Q(m = \pm 1/2) &= \frac{-1}{5} eQV_{zz} \\ E_Q(m = \pm 3/2) &= \frac{-1}{20} eQV_{zz} \\ E_Q(m = \pm 5/2) &= \frac{+1}{4} eQV_{zz}. \end{aligned} \quad (1.41)$$

Considerando o estado inicial da transição onde  $I = 5/2$ . A Eq. (1.38) leva a

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{40\hbar} \quad (1.42)$$

E a Fig. (1.5) mostra o desdobramento dos níveis de energia do estado intermediário para um campo axialmente simétrico onde as frequências de transição  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  e  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  são múltiplos inteiros uma da outra com a proporção de 1:2:3 ( $\omega_1 : \omega_2 : \omega_3$ ):

$$\begin{aligned} \omega_1 : \omega_Q^0 &= \frac{E(\pm 3/2) - E(\pm 1/2)}{\hbar} = \frac{3eQV_{zz}}{20\hbar} \left( \frac{2}{2} \right) = 6\omega_Q \\ \omega_2 &= \frac{E(\pm 5/2) - E(\pm 3/2)}{\hbar} = \frac{6eQV_{zz}}{20\hbar} \left( \frac{2}{2} \right) = 12\omega_Q \\ \omega_3 &= \omega_1 + \omega_2 = \frac{9eQV_{zz}}{20\hbar} \left( \frac{2}{2} \right) = 18\omega_Q \end{aligned} \quad (1.43)$$

Para o caso de um campo não axialmente simétrico ( $\eta \neq 0$ ), em geral os elementos da matriz de interação não podem ser calculados analiticamente. Portanto, a matriz de interação para o Hamiltoniano deve ser diagonalizada numericamente. O Hamiltoniano é definido por [37]:

$$\langle I, m | \hat{H}_{el} | I, m \pm 2 \rangle = \frac{1}{2} \omega_Q \eta [(I-1 \mp m)(I \mp m)(I+1 \mp m)(I+2 \pm)]^{1/2}. \quad (1.44)$$

Para avaliar os autovalores, a matriz de interação  $\langle I, m | \hat{H}_{el} | I, m \pm 2 \rangle$  deve ser diagonalizada empregando a matriz unitária no Hamiltoniano  $\hat{H}_{el}$ .

$$\hat{U} \hat{H} U^{(-1)} = \hat{U} \hat{H} U^{(T)} = \text{Autovalores } E_m \text{ da matriz diagonal} \quad (1.45)$$

Os núcleos sondas radioativos com *spin*  $I = 5/2$ , por exemplo  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  e  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ , que são de interesse para a discussão deste trabalho, têm os seguintes autovalores:

$$\begin{aligned} E_{\pm 5/2} &= -2r \cos\left(\frac{\varphi}{3}\right), \text{ com } \cos\left(\frac{\varphi}{3}\right) = \frac{q}{r^3} \\ E_{\pm 5/2} &= r \cos\left(\frac{\varphi}{3}\right) - \sqrt{3} r \text{sen}\left(\frac{\varphi}{3}\right) \end{aligned} \quad (1.46)$$

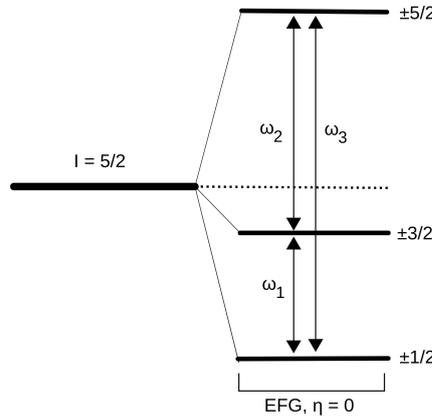


Figura 1.5: Separação dos níveis de energia do estado intermediário de um núcleo sonda com *spin*  $I = 5/2$  para o caso do EFG axialmente simétrico ( $\eta = 0$ )

Com  $r = \text{sgn}(q)\sqrt{|p|}$ ,  $p = -28(1 + \frac{\eta^2}{3})$  e  $q = -80(1 - \eta^2)$ . As frequências de interação são geralmente expressas em função de  $\omega_Q$  e por meio das funções  $g(\eta)$

$$\omega_n = \frac{20}{\pi} g_n(\eta) \omega_Q \quad (1.47)$$

Para a menor frequência de transição, num campo axialmente simétrico ( $\eta=0$ ):

$$\omega_1 = \frac{3\pi}{10} g(\eta) \frac{eQV_{zz}}{h} = \frac{3\pi}{10} g(\eta) \nu_Q \quad (1.48)$$

Quando  $\eta = 0 \Rightarrow g(\eta) = 1$ .

Na Fig. (1.6) são mostrados as funções  $g_n(\eta)$  e a razão entre as frequências de precessão em função do parâmetro de assimetria  $\eta$ . Os autovalores são exibidos na Fig. (1.7a) e existem três frequências de precessão diferentes, mostradas na Fig. (1.7b) [38].

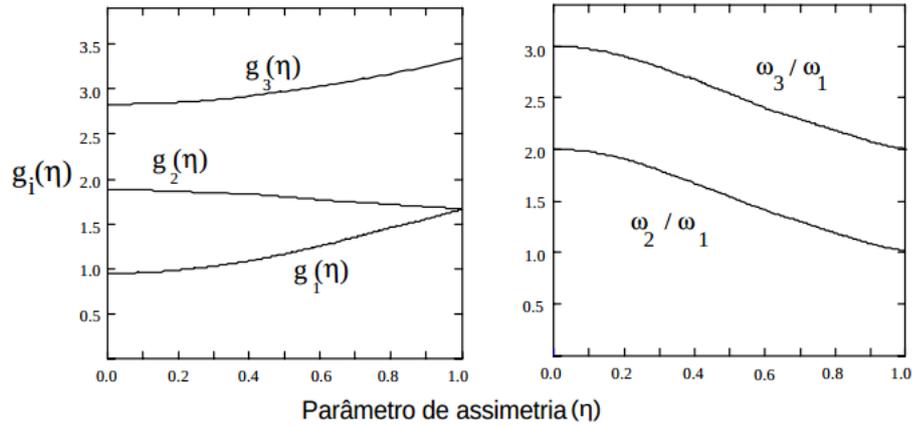


Figura 1.6: Esquerda: Autovalores correspondentes a Energia de separação  $E_M$  de um estado nuclear  $I = 5/2$  em unidades de  $\hbar\omega_q$  versus  $\eta$ . Direita: Frequências de precessão de *spin* em função de  $\eta$  (adaptado da ref. [38]).

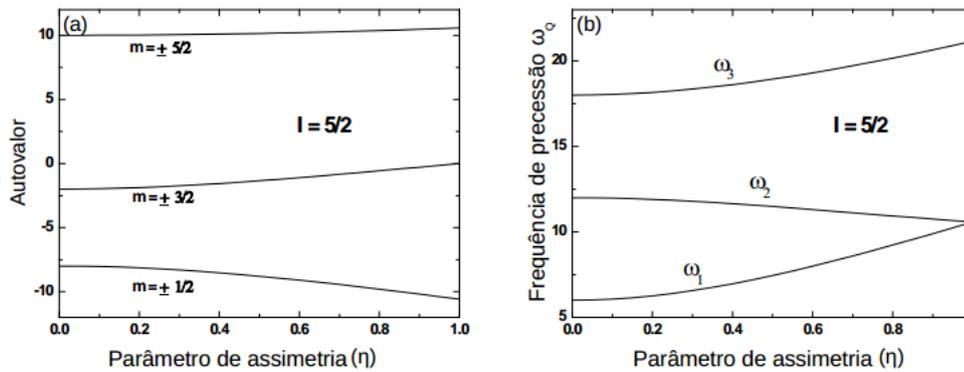


Figura 1.7: Esquerda: Parâmetro  $g(\eta)$  da eq. (1.48) usada para calcular  $\nu_q$ . Direita: Dependência da razão  $\omega_i/\omega_j$  no parâmetro  $\eta$  (adaptado da ref. [39]).

## 1.2.2 Teoria da correlação angular $\gamma - \gamma$ perturbada diferencial no tempo

O estudo da correlação angular da radiação emitida por núcleos atômicos é uma ferramenta muito importante na física. Ele fornece um método geral para a determinação das propriedades dos níveis nucleares envolvidos, das radiações emitidas e das interações responsáveis pela emissão. Os termos distribuição angular e correlação angular são usados para uma ampla classe de fenômenos em que a probabilidade  $W(\theta)$  de emissão da radiação nuclear é descrita em função do ângulo  $\theta$  entre a radiação emitida e alguma direção fixa. Se os núcleos que emitem a radiação possuem *spins* distribuídos aleatoriamente no espaço, então não há direção preferida para a emissão da radiação, ou seja, a distribuição angular da radiação emitida por núcleos não orientados será sempre isotrópica. Entretanto, em um experimento de correlação angular é necessário produzir ou selecionar núcleos que tenham uma direção preferida no espaço (núcleos orientados) para obter um padrão de emissão

anisotrópico. Existem várias maneiras de fazer isso como por exemplo submeter o sistema a baixa temperatura em um forte campo magnético ou um gradiente de campo elétrico. E todas as experiências têm o seguinte em comum: elas medem a distribuição angular de radiações de núcleos cujos *spins* estão apontando preferencialmente em uma determinada direção. Nesta subseção o enfoque será mais na física do estado sólido do que no aspecto da física nuclear da correlação angular, trataremos a teoria apenas na medida do necessário para entender a influência dos campos externos na correlação angular.

### 1.2.2.1 Correlação Angular Não Perturbada

Vamos assumir que temos um conjunto de núcleos orientados aleatoriamente no estado A, que decai por emissão sucessiva de duas radiações  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  para os níveis B e depois C (veja a Fig. 1.7).

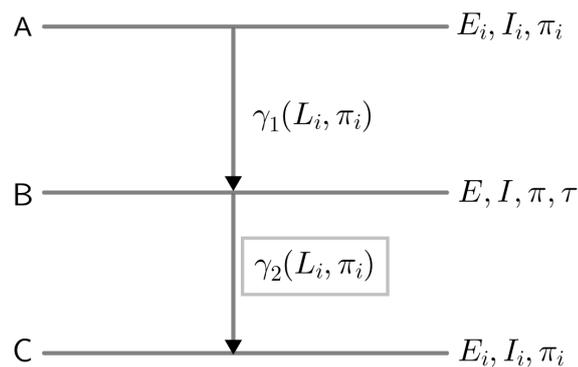


Figura 1.8: Esquema de decaimento de uma cascata gama simples e os respectivos parâmetros envolvidos nesta situação.

Também assumimos que a ausência de campos perturbativos extranucleares no sítio do núcleo radioativo, e portanto a população estados nucleares decorrentes da emissão do  $\gamma_2$  é independente do tempo e é conhecida como correlação angular  $\gamma - \gamma$  não perturbada. Nesse processo a radiação emitida produz momento angular (ou multipolaridade)  $L$  e  $L'$  decorrente do processo de transição entre os níveis nucleares.

Em seguida, mede-se a distribuição angular da segunda radiação  $\gamma_2$  em relação à primeira radiação  $\gamma_1$ . Isto é feito com um arranjo mostrado esquematicamente na FIG. 1.8, consistindo em dois detectores que subtendem um ângulo variável  $\theta$  na fonte. Na medição de correlação  $\gamma - \gamma$ : o ( $\gamma_1$ ) estabelece (em um sentido de probabilidade) o eixo de *spin* do núcleo numa direção  $k_1$ ; então, a distribuição angular do  $\gamma_2$  emitido em uma direção  $k_2$  (obviamente do mesmo núcleo) é medida em relação ao eixo de *spin*, que foi estabelecido pela primeira

medição. Definindo-se então a correlação angular da direção  $k_2$  do  $\gamma_2$  em relação a direção  $k_1$  do  $\gamma_1$ .

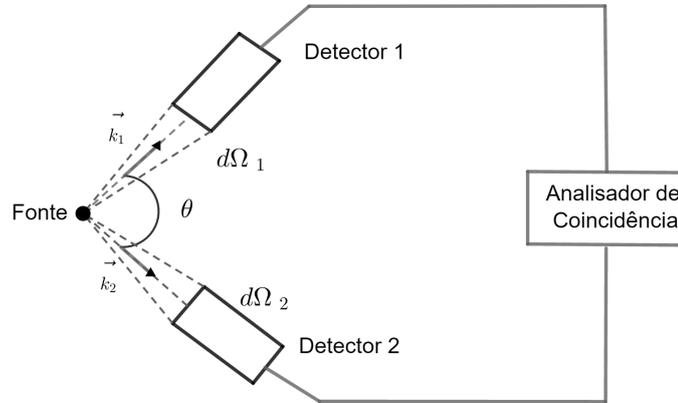


Figura 1.9: Arranjo experimental simplificado para obter-se as coincidências entre  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  de um núcleo no estado intermediário nas direções  $k_1$  e  $k_2$  dentro dos ângulos sólidos  $d\Omega_1$ , e  $d\Omega_2$ .

Nesse caso mais simples, o detector 1 aceita apenas a radiação  $\gamma_1$  e o detector 2 é sensível apenas a radiação  $\gamma_2$ . Os detectores podem contar todas as radiações que caem em seus ângulos sólidos, no entanto, o analisador de coincidência seleciona principalmente apenas pares de radiações  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  que são "geneticamente" relacionadas entre si. Isso é realizado ao aceitar um sinal do detector 1 somente se um sinal do detector 2 chegar ao mesmo tempo. Mais precisamente, apenas as radiações emitidas dentro do tempo de resolução do circuito de coincidência são aceitas. O tempo de resolução é tipicamente da ordem de  $10^{-6}$  a  $10^{-9}$  segundos. A possibilidade de coincidência ao acaso entre radiações não relacionadas pode ser reduzida a uma magnitude tolerável pela seleção adequada do tempo de resolução e da força da fonte.

Uma vez que os *spins* dos núcleos sondas possuem uma orientação preferencial para as emissões  $\gamma$  em cascata com sub-estados caracterizados por números quânticos  $m$  e  $m'$ . Tais emissões são descritas por uma função de correlação angular  $W(k_1, k_2)$ , que é definida como a probabilidade de um núcleo decair através da cascata  $I_i \rightarrow I \rightarrow I_f$  pela emissão de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  nas direções  $k_1$  e  $k_2$ .

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{m_i} \sum_{m, m'} \langle m_f | \vec{H}_2 | m \rangle \langle m | \vec{H}_1 | m_i \rangle \langle m_f | \vec{H}_2 | m' \rangle^* \langle m' | \vec{H}_1 | m_i \rangle^*, \quad (1.49)$$

onde o elemento da matriz do operador de interação  $H_1$  para a emissão de  $\gamma_1$  na direção  $k_1$  é obtido entre o estado inicial  $m_i$  e o estado intermediário  $m$  (da direita para a esquerda); da

mesma forma para o elemento da matriz de  $H_2$  entre o mesmo estado intermediário  $m$  e o estado final  $m_f$ .

A Eq. 1.49 pode ser simplificada através da fatoração das partes angulares dos elementos de matriz por meio do teorema de Wigner-Eckart e um teorema adicional para harmônicos esféricos. Logo, a probabilidade de detecção em coincidência (contagem) do  $\gamma_2$  em um ângulo sólido em relação ao  $\gamma_1$  é dado por [37]:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = W(\theta) = \sum_{k(par)}^{k_{max}} A_{kk} P_k \cos(\theta). \quad (1.50)$$

Onde  $k$  é o índice de soma com  $0 \leq k \leq \text{Min}\{2I, 2L_1, 2L_2\}$ . E  $P_k \cos(\theta)$  são os polinômios de Legendre que refletem a dependência angular em  $W(\theta)$  que assumem somente valores pares devido a conservação de paridade na transição dos estados nucleares. Geralmente para determinar a correlação angular entre dois ângulos fixos, adota-se ângulos notáveis, assim os polinômios assumem valores simples (por exemplo:  $P_2 \cos 90^\circ = -1/2$  e  $P_2 \cos 180^\circ = 1$ ). E os coeficientes de anisotropia ( $A_{kk}$ ) estão relacionados com os parâmetros envolvidos na transição como os *spins* dos níveis envolvidos na transição, paridade e multipolaridade da radiação:

$$A_{kk} = A_k(\gamma_1)A_k(\gamma_2) \text{ ou } A_{kk} = A_k(L_1, L'_1; I_i, I)A_k(L_2, L'_2; I_f, I). \quad (1.51)$$

Cada coeficiente de anisotropia é definido em termos de  $f_k$ :

$$A_k = f_{k_1} f_{k_2}. \quad (1.52)$$

Onde  $f_{k_1}$  é um fator que depende apenas das propriedades da primeira transição do nível A para o nível B e da mesma forma  $f_{k_2}$  depende apenas das propriedades da transição do nível B para o nível C. Se mais de duas radiações forem emitidas no decaimento radioativo e se um número de radiações não observadas ocorrer entre  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , a Eq. 1.52 deve ser modificada para

$$A_k = f_{k_1} \left( \prod_i U_{k_i} \right) f_{k_2}. \quad (1.53)$$

Os coeficientes  $U_{k_i}$ ; dependem apenas das transições não observadas; Fórmulas explícitas para estes coeficientes são dadas em termos de funções de Racah que podem ser

consultados na Ref. [40]. Se somente um momento angular estiver envolvido na emissão do  $\gamma_1$  (e.g.. no caso da radiação multipolar pura), os coeficientes  $f_{k_i}$  podem ser escritos como:

$$f_{k_i} = b_{k_i} F_{k_i}. \quad (1.54)$$

Em 1.54,  $b_{k_i}$  é o chamado "parâmetro de partículas" que é normalizado em termos de unidade de fótons (fórmulas e tabelas de dados desse parâmetros podem ser consultados em [40]). O termo  $F_{k_i} = F_{k_i}(L_i, L'_i; I_i, I)$  são os coeficientes de Ferentz-Rozenzweig que dependem do momento angular  $L_i$  da radiação  $\gamma_1$  emitida referente aos *spins*  $L_i$  do nível A ou C e do *spin*  $I$  do nível B. Se houver radiações não observadas entre  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , então, em  $I$ ,  $F_{k_i}$  será o *spin* final da primeira transição e em  $F_{k_2}$ ,  $I$  é o *spin* inicial da segunda transição. Os coeficientes  $F$  são calculados numericamente e podem ser consultados nas REF.[41, 42] para uma grande variedade de valores de  $L_i$ ,  $I_i$  e  $I$ .

Se o  $\gamma_1$  não é uma radiação multipolar pura (e.g.. dipolo-quadrupolo), ou seja, se as regras de seleção permitem a presença de mais de um momento angular, então a Eq. 1.53 se torna mais complicada. Normalmente, apenas o menor valor de momento angular possível ( $L = L_{min}$ ) e o maior valor ( $L' = L_{min} + 1$ ) são importantes. Nesse caso, 1.53 torna-se [39]:

$$f_{k_i} = \frac{b_{Lk_i} F_{Lk_i} + \delta^2 b_{L'k_i} F_{L'k_i} + 2\delta b_{LLk_i} F_{LL'k_i}}{1 + \delta^2} \quad (1.55)$$

onde  $\delta$  é a razão de mistura multipolar para o caso de transições nucleares que envolve multipolaridades mistas  $L$ 's (para o caso de transições puras  $\delta = 1$ );  $b_{LLk_i}$  e  $F_{LL'k_i}$  são respectivamente generalizações dos parâmetros de partícula  $b_{k_i}$ , e coeficientes  $F_{k_i}$  introduzidos anteriormente.

Na maioria dos experimentos os coeficientes de anisotropias de ordem  $k = 2$  e  $k = 4$  são mais do que o suficiente para descrever a correlação angular e geralmente é normalizada em relação à  $A_{00}$ . Nesse caso, a função  $W(\theta)$  fica:

$$W(\theta) = 1 + A_{22} P_2 \cos(\theta) + A_{44} P_4 \cos(\theta). \quad (1.56)$$

Assim, através da correlação angular direcional não perturbada pode-se mensurar diversas propriedades nucleares como *spins*, ordens de multipolo, razões de mistura, etc. O termo correlação angular engloba a correlação direcional e a correlação de polarização. Na correlação direcional, apenas as direções das duas radiações são observadas; na correlação de

polarização determina-se também a polarização linear ou circular de uma ou de ambas as radiações.

Como o núcleo está sujeito a ação de campos extranucleares a meia vida do estado intermediário deve ser muito curta ( $\sim 10^{-12}$  s) para que o fenômeno de correlação ocorra e assim a direção do *spin* não seja alterada antes da emissão do  $\gamma_2$ . Além disso as seguintes condições devem ser levadas em consideração para que as expressões de correlação angular mencionadas anteriormente sejam válidas: É restrita somente as direções de duas radiações. Sem levar em conta seus estados polarização. As expressões devem ser modificadas caso os detectores sejam capazes de medir a polarização. O estado intermediário do núcleo radioativo deve ser curto o suficiente para que a orientação deste nível intermediário não seja perturbada. Cada um dos três níveis ( $I_i, I, I_f$ ) devem permanecer isolados e devem ter bons números quânticos de *spin* a paridade. As radiações  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  devem produzir multipolos puros ( $L_1 = L'_1$  e  $L_2 = L'_2$ ). Se a regra de seleção permitir mais que um momento angular a Eq. 1.56 torna-se mais complicada podendo produzir distribuições angulares contendo números ímpares de  $\cos(\theta)$ .

### 1.2.2.2 Correlação Angular Perturbada Diferencial no Tempo

Assumindo agora que o estado intermediário tenha um tempo de vida finito, mas excluindo qualquer interação com algum campo extranuclear que possa levar à precessão do núcleo em seu estado intermediário, a função de correlação angular dependente do tempo resulta em:

$$W(\theta, t) \propto e^{-t/\tau_N} \sum_{k_{par}}^{k_{max}} A_k(\gamma_1) A_k(\gamma_2) P_k \cos(\theta), \quad (1.57)$$

que decai exponencialmente com  $\tau_N$  ( $\tau$  é a meia vida da sonda), mas deixa a correlação angular imperturbável, ou seja, não há dependência de tempo na parte angular.

Na realidade, os núcleos sondas experimentam interações hiperfinas magnéticas ou elétricas, devido a presença de campos perturbativos extranucleares criados por exemplo, por defeitos no cristal hospedeiro. Uma vez conhecido o tempo decorrido entre a criação do estado intermediário com a re-população de sub-estados  $m_a$  após a emissão do  $\gamma_1$  e o tempo de transição para um novo sub-estado  $m_b$  antes da emissão do  $\gamma_2$ . A evolução temporal dessa transição pode ser representada por um operador unitário  $\Lambda(t)$  que descreve a evolução temporal dos vetores de estado  $m_a$ :

$$|m_a\rangle \rightarrow \Lambda(t) |m_a\rangle = \sum_{m_b} |m_b\rangle \langle m_b | \Lambda(t) | m_a\rangle. \quad (1.58)$$

Substituindo  $|m\rangle$  da Eq. 1.49 por  $\Lambda(t)|m_a\rangle$  da Eq. 1.58, introduz-se a função de correlação angular dependente do tempo:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) \propto e^{-t/\tau_N} \sum_{m_i, m_f} \sum_{m, m'} \langle m_f | \vec{H}_2 | m_b \rangle \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m_a | \vec{H}_1 | m_i \rangle \langle m_f | \vec{H}_2 | m_b \rangle^* \langle m_b | \Lambda(t) | m'_a \rangle^* \langle m'_a | \vec{H}_1 | m_i \rangle^* \quad (1.59)$$

Os elementos de matriz  $\langle m' | H_i | m \rangle$  podem ser substituídos por expressões mais convenientes [40]. E fazendo a expansão das somatórias em  $m_i$  e  $m_j$ , a função de correlação angular diferencial perturbada diferencial no tempo pode ser obtida:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) \propto e^{-t/\tau_N} \sum_{k_1, k_2, N_1, N_2} A_k(1)A_k(2)G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) \frac{Y_{k_1}^{N_1}(\theta_1, \phi_1)Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2)}{\sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)}} \quad (1.60)$$

A expressão acima pode ser utilizada desde que o  $\gamma_2$  é observado dentro do tempo  $t$  e  $t + dt$  após a emissão do  $\gamma_1$ . Os termos dos harmônicos esféricos  $\theta$  e  $\phi$  caracterizam a direção de observação dos  $\gamma$ 's em relação ao arbitrário eixo de quantização  $z$ ; e o termo  $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$  é o fator de perturbação definido por:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} \sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)} \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m'_b | \Lambda(t) | m'_a \rangle^* \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m'_a & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m'_b & -m_b & N_2 \end{pmatrix} \quad (1.61)$$

É importante mencionar que a Eq. 1.61, vai assumir diferentes formas, que dependem principalmente: Do tipo de interação perturbativa envolvida, valores de *spins* da transição em cascata, número de cristalitos do sistema de estudo e simetria axial. Diversas expressões para o fator de perturbação podem ser consultadas em [38, 39]. Neste trabalho, as expressões para os fatores de perturbação correspondem a interação quadrupolar elétrica em amostras policristalinas com e sem simetria axial.

Considerando que a função perturbação pode ser escrita na forma

$$G_{kk}(t) = \sum_{n=0}^{n_{max}} s_{kn} \cos(\omega_n t) \quad (1.62)$$

onde os parâmetros  $s_{kn}$  são as amplitudes das frequências de transição  $\omega_n$ . Para amostras policristalinas, com  $I = 5/2$ ,  $k_{max} = 2$  e  $\eta = 0$  a função de correlação angular se reduz a

seguinte forma

$$W(\theta, t) = 1 + A_{22}G_{22}(t)P_2 \cos(\theta). \quad (1.63)$$

Com o correspondente fator de perturbação

$$G_{kk}(t) = s_{20} + \sum_{n=1}^3 s_{2n} \cos(n\omega_0 t) \quad (1.64)$$

As amplitudes das frequências de transição são normalizadas e determinadas principalmente pelo *spin* I do estado intermediário. Para sistemas policristalinos que experimentam EFG's simétricos ( $\eta = 0$ ), com núcleos sondas de  $I = 5/2$ , os parâmetros  $s_{2n}$  são [39]:  $s_{20} = 1/5$ ,  $s_{21} = 13/35$ ,  $s_{22} = 10/35$  e  $s_{23} = 5/35$ . No caso do EFG sem simetria axial ( $\eta > 0$ ), o operador hamiltoniano na Eq. 1.44 precisa ser diagonalizado para cada  $\eta$  devido aos operadores de momento angular  $I_+$ ,  $I_-$  e  $I_z$ . Como resultado, as frequências de transição  $\omega_n$  e suas amplitudes  $s_{kn}$  mudam com o parâmetro de assimetria. Para este caso  $G_{kk}(t)$  tem a seguinte forma:

$$G_{kk}(t) = \sum_{n=0}^{n_{max}} s_{kn}(\eta) \cos(n\omega_1(\eta)t). \quad (1.65)$$

E a função de correlação:

$$W(\theta, t) = \sum_{k=par}^{k_{max}} A_{kk} \gamma_a G_{kk}(\eta, t) P_k \cos(\theta). \quad (1.66)$$

Em teoria, a derivação da função de correlação angular é somente válida para fontes e detectores que possuem uma idealizadas a forma de ponto material (conforme ilustrado na Fig. 1.9). No entanto, em um experimento real tanto a fonte como os detectores possuem dimensões finitas com suas respectivas particularidades. Por isso, as medidas dos coeficientes de anisotropia devem ser corrigidas. Considerando ao tamanho finito e a geometria do detector os coeficientes de anisotropia teóricos são multiplicados por um parâmetro de ajuste conhecida como fator de atenuação  $Q_{kk}$ . Definindo-se então um coeficiente de anisotropia efetivo (experimental):

$$A_{kk}^{eff} = A_{kk} Q_{kk} \quad (1.67)$$

Onde:

$$A_k = A_k(\gamma_1) A_k(\gamma_2) \quad (1.68)$$

$$Q_k = Q_k(\gamma_1) Q_k(\gamma_2)$$

Com o fator de atenuação definido por:

$$Q_k(\gamma_i) = \frac{J_k(i)}{J_0(\gamma_i)} \quad (1.69)$$

A função  $j_k(i)$  ( $k = 0, 2, 4, \dots$ ) é dada por:

$$J_k(i) = \int_0^{\beta_m} P_k(\cos\beta) \varepsilon(\beta) (\sin\beta) d\beta. \quad (1.70)$$

Aqui,  $P_k(\cos\beta)$  são os polinômios de Legendre e  $\varepsilon(\beta)$  é a eficiência do detector, que depende do ângulo sólido  $\beta$  subtendido pelo detector. Diversos modelos para o fator de atenuação podem ser consultados na Ref. [43].

### 1.2.3 Teoria do Funcional da Densidade

Neste capítulo, serão revisados os principais conceitos de DFT e suas possibilidades de implementação computacional em termos da metodologia *All Electron* para o cálculo do EFG.

#### 1.2.3.1 Problema de muitos corpos em um Sólido

Predizer propriedades de sistemas multieletrônicos a nível quântico é um dos problemas mais complicados da natureza. E por definição, estimar o valor esperado de qualquer observável, requer a resolução da equação de Schrödinger. No entanto, a solução analítica do problema é inviável, até mesmo considerando o sistema num estado estacionário (que não evolui no tempo e corresponde a um estado não transiente onde tensão, corrente, temperatura, etc, permanecem constantes). Nessa situação a Eq. de Schrödinger tem a seguinte forma:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n) = E\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n) \quad (1.71)$$

O operador hamiltoniano  $\hat{H}$  em 1.71 contém os termos que descrevem a dinâmica de interação das partículas do sistema:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_n + \hat{V}_{ne} \quad (1.72)$$

Os três primeiros termos da Eq. 1.72 representam respectivamente: Energia cinética dos núcleos, energia cinética dos elétrons, energia potencial devido a interação coulombiana

(repulsão) elétron-elétron. Os dois últimos representam a interação coulombiana núcleo-núcleo e núcleo-elétron. Explicitando os termos:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2} \sum_I \frac{\nabla_{\vec{R}_I}^2}{M_I} - \frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I \neq J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (1.73)$$

Onde  $M_I$  é a massa do núcleo na posição  $\vec{R}_I$  e  $m_e$  representa a massa do elétron na posição  $\vec{r}_i$ . Considerando que a função de onda  $\Psi$  para um sistema quântico de  $N$  partículas é uma função de três variáveis espaciais independentes ( $3N$ ), resolver a equação de Schrödinger para um sistema de muitas partículas não é possível na prática. Para superar esse desafio, é necessário fazer aproximações que tornem o problema solúvel, porém sempre ponderando com relação ao grau de precisão aceitável. Essas aproximações serão discutidas brevemente nas subseções a seguir.

### 1.2.3.2 Aproximação de Bohr-Oppenheimer

Primeiro de tudo, analisando a dinâmica de partículas de um sólido é notável que razão entre as massas dos elétrons e dos núcleos é desprezível. Por exemplo, o  $^1\text{H}$  possui o mais leve de todos os núcleos, e este é aproximadamente 1800 vezes mais pesado que o seu único elétron. Portanto, o núcleo pode ser tratado como uma partícula estacionária, assim é válido desacoplar o movimento nuclear frente ao movimento eletrônico. Isso diminui drasticamente o tempo de cálculo para uma possível solução do problema, pois o termo correspondente ao operador energia cinética dos núcleos na Eq. 1.73 torna-se desnecessário e o termo da interação coulombiana núcleo-núcleo se reduz a uma constante e a função de onda passa a depender somente das posições e *spins* dos elétrons. Logo, pode-se rotular o termo de interação núcleo-elétron como um potencial externo estático no qual os elétrons se movem, satisfazendo a equação de Schrödinger multieletrônica:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{ext} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (1.74)$$

Contudo, a solução do problema continua inviável devido as fortes correlações decorrentes da interação elétron-elétron. Para tornar a equação solúvel, são necessárias mais aproximações. Um dos métodos mais utilizados em DFT é o uso de um princípio variacional, que será mostrado em seções posteriores.

### 1.2.3.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A DFT tem como objetivo fundamental prever as propriedades do estado fundamental de um sistema quântico empregando funcionais da densidade de carga eletrônica que dependem somente de três variáveis espaciais. Isso trouxe mudanças de paradigma nos cálculos da estrutura eletrônica. Dado que a maioria dos métodos até o final da década de 70 baseavam-se na Teoria de Hartree-Fock (HFT) num formalismo variacional empregando-se funções de onda de muitas variáveis. Além disso a DFT trouxe maior precisão nos cálculos de estrutura eletrônica, utilizando-se recursos computacionais modestos. As bases da teoria foram estabelecidas por P.Hohenberg e W.Kohn, através de dois teoremas. A prova matemática dos teoremas podem ser consultadas nos trabalho original publicados em 1964 [44]. O primeiro teorema estabelece a seguinte proposição:

Existe a correspondência um a um entre densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$  e potencial externo  $\hat{V}_{ext}$  para um sistema de muitos elétrons a menos de uma constante aditiva<sup>3</sup>. Ou seja, o valor esperado do  $\hat{V}_{ext}$  calculado a partir de  $\rho(\vec{r})$  é equivalente ao obtido univocamente por meio de  $[\Psi]$ . Consequentemente,  $\rho(\vec{r})$  é um funcional do  $\hat{V}_{ext}$ , ou seja,  $\rho = \rho[\hat{V}_{ext}]$ . Todavia, não está claro que o recíproco também é verdadeiro, ou seja, não só o  $\hat{V}_{ext}$  define  $\rho(\vec{r})$  como o  $\rho(\vec{r})$  determina o  $\hat{V}_{ext}$ . Os teoremas de Hohenberg e Kohn, comprovam matematicamente a existência do funcional que nao existe a possibilidade de um outro  $\hat{V}_{ext}$  diferente de  $\hat{V}_{ext} + \text{constante}$ , dar origem a mesma densidade  $\rho(\vec{r})$ . Generalizando o teorema, supõem-se que, as medidas de todos os observáveis correspondentes ao estado fundamental também são funcionais de  $\rho(\vec{r})$ :

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O(\rho). \quad (1.75)$$

O segundo teorema propõe que: A energia  $E(\rho)$  de um sistema atinge o valor mínimo, quando sua  $\rho(\vec{r})$  corresponde a verdadeira  $\rho(\vec{r})$  do estado fundamental  $E_0(\rho)$ , caracterizado por um  $\hat{V}_{ext}$ :

$$\underbrace{\langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_e | \Psi \rangle}_{\hat{F}_{HK}[\rho]} + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = E[\rho] \quad (1.76)$$

<sup>3</sup>A prova do teorema é feita por reducao ao absurdo, considerando o estado fundamental como não degenerado. Pelo contrário, ou seja, levando em consideração o caso degenerado o teorema se referia a qualquer densidade do estado fundamental.

Rescrevendo 1.76 de uma forma mais conveniente:

$$\hat{F}_{HK}[\rho] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r = E[\rho] \quad (1.77)$$

O termo  $\hat{F}_{HK}[\rho]$  é conhecido como funcional universal, pois é o único utilizado para qualquer sistema multieletrônico, Sendo este, um funcional independente do  $\hat{V}_{ext}$ . Quando é fornecida uma densidade arbitrária  $\rho(\vec{r})$ , a Eq.1.76 fornecerá um valor esperado de  $\langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_e | \Psi \rangle$ .

Como a princípio, a  $\rho(\vec{r})$  que corresponda a  $E_0[\rho]$  é desconhecida. É necessário efetuar um cálculo variacional onde uma  $\rho(\vec{r})$  de partida associada a um  $\hat{V}_{ext}$  é estabelecida e provavelmente fornecerá um autovalor  $E[\rho] > E_0[\rho]$ . Uma vez que a  $\rho(\vec{r})$  do estado fundamental for implementada em 1.76 então  $E[\rho] = E_0[\rho]$ .

#### 1.2.3.4 Aproximação de um Elétron Independente

Nos teoremas de Hohenberg e Khon não se estabelece uma metodologia para obter  $E_0[\rho]$  diretamente a partir de  $\rho(\vec{r})$  sendo ainda necessário resolver por meio da função de onda  $\Psi$ . Em 1965 Khon e Sham [45] na tentativa de contornar o problema, presumiram a existência de um potencial mono eletrônico efetivo ( $V_{eff}$ ) de simetria esférica a ser determinado para cada elétron, resolvendo o problema do sistema constituído por partículas interagentes a partir de um sistema auxiliar constituído por partículas fictícias não interagentes, tornando o problema de muitos corpos em vários problemas de um corpo (semelhante problema quântico do átomo de hidrogênio), onde  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \Leftrightarrow \Phi_i$ . E o  $V_{eff}$  no qual os elétrons se movem é definido a partir dos seguintes termos:

$$V_{eff} = V_H(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}(\vec{r}) \quad (1.78)$$

Em 1.78, o termo  $V_H(\vec{r})$  expressa a interação eletrostática clássica repulsiva entre elétrons de um sistema não interagente (termo de Hartree). Na aproximação de um elétron independente, as funções de onda dos elétrons são descorrelacionados, em outras palavras, a posição de um elétron não afeta na posição do outro. Desta forma, em a complexidade do termo cinético do problema de muitos corpos foi transferida para o desconhecido potencial de troca e correlação

$V_{xc}$  que a partir de agora inclui todas as interações de muitas partículas:

$$V_{xc} = \overbrace{V_e[\rho] - V_H[\rho]}^{V_x} + \overbrace{T_e[\rho] - T_0[\rho]}^{V_c} \quad (1.79)$$

O primeiro termo ( $V_x$ ) é uma aproximação puramente quântica, resultante do princípio de Pauli, como consequência da antissimetrização da função de onda denominado de potencial de troca, estabelecendo a diferença entre o termo de interação repulsiva de um sistema real para o seu equivalente (termo de Hartree). E o segundo termo ( $V_c$ ) é o potencial de correlação, incorporando a diferença termo cinético de um sistema real para o termo cinético de um sistema de partículas não interagentes.

Assim, o funcional universal  $\hat{F}_{HK}[\rho]$  pode ser rescrito da seguinte forma:

$$F_{HK}[\rho] = T_0[\rho] + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r'}_{V_H} + (V_e[\rho] - V_H[\rho]) + (T_e[\rho] - T_0[\rho]) \quad (1.80)$$

### 1.2.3.5 Equações de Khon-Sham

Conforme exposto no segundo teorema de Hohenberg e Kohn é necessário minimizar o funcional da energia total. Uma vez que:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \Phi_i(\vec{r})\Phi_i^*(\vec{r}). \quad (1.81)$$

A probabilidade de encontrarmos um elétron no ponto  $r$  ( $\rho(\vec{r})$ ), é dada pelo quadrado do módulo de  $\Phi_i(\vec{r})$  em termos de  $n$  funções ortonormais. Substituindo (3.10) em (3.8) e rescrevendo-se  $T_e[\rho]$ ,  $V_H$  e  $V_{ext}$  em termos de  $\Phi_i(\vec{r})$ . A eq. de Schrödinger em sua explicita é dado por:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar}{2m} \int \Phi_i(\vec{r})\nabla^2\Phi_i^*(\vec{r})d(\vec{r}) + \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \int \Phi_i(\vec{r})\Phi_i^*(\vec{r})\Phi_i(\vec{r}')\Phi_i^*(\vec{r}')d(\vec{r})d(\vec{r}') \\ & + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \Phi_i(\vec{r})V_{ext}\Phi_i^*(\vec{r})d(\vec{r}) = E[\rho(\vec{r})]. \end{aligned} \quad (1.82)$$

Para que a energia seja minimizada para  $N$  elétrons deve-se considerar a condição (restrição) de ortogonalidade. Tendo essa condição em vista, para minimizar  $E[\rho(\vec{r})]$  utiliza-se o método

de Lagrange, resolvendo-se a seguinte equação variacional:

$$\frac{\delta(E[\rho(\vec{r})] - \varepsilon N)}{\delta\rho(\vec{r})} = 0 \implies \frac{\delta(E[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} = \frac{\delta(\varepsilon N)}{\delta\rho(\vec{r})}. \quad (1.83)$$

Define-se  $\varepsilon$  como um de multiplicador de Lagrange, convém fazer o procedimento variacional em termos de  $\Phi_i$  e  $\Phi_i^*$  devido à ortonormalidade, pode-se variar somente um desses termos, então  $\delta\rho(\vec{r}) = \delta[\Phi_i^*(\vec{r})]\Phi_i(\vec{r})$ . Considerando que  $N = \int \rho(\vec{r})d(\vec{r})$ . A Eq. 1.83 é dada por:

$$\frac{\delta(E[\rho(\vec{r})])}{\delta[\Phi_i^*(\vec{r})]}\Phi_i = \frac{\delta\left(\varepsilon_i \int \Phi_i(\vec{r})\Phi_i^*(\vec{r})d(\vec{r})\right)}{\delta[\Phi_i^*(\vec{r})]}\Phi_i(\vec{r}) \quad (1.84)$$

Aplicando 1.82 em 1.84, obtêm-se:

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}(\vec{r}) \right] \Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (1.85)$$

E o  $V_{eff}$  no qual os elétrons se movem é resultado de três componentes:

$$V_{eff} = V_H(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}(\vec{r}) \quad (1.86)$$

De modo que a principal Eq. de Khon-Sham tem a seguinte definição:

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2(\vec{r}) + V_{eff} \right] \Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \implies \left[ \hat{H}_{KS} \right] \Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}). \quad (1.87)$$

A função ortonormal é chamada de orbital de Khon-Sham, representando um autoestado de um elétron sendo autofunção do operador  $\hat{H}_{KS}$ . Em 1.87 é uma equação de autovalores  $\varepsilon_i$  não lineares que determina os níveis de energia, que podem ser ocupados (estado fundamental) pelos elétrons. É importante mencionar que os efeitos térmicos (estados desocupados) não são tratados na DFT clássica. Entretanto, existem extensões na DFT para tratar estados excitados. O potencial de troca e correlação, o qual não pôde ser incluído no procedimento de minimização via orbitais, é definido pela seguinte derivada funcional:

$$V_{xc} = \frac{\delta(E_{xc}[\rho])}{\delta\rho(\vec{r})}. \quad (1.88)$$

### 1.2.3.6 Funcionais de troca-correlação e suas correções

A priori, embora a DFT seja exata, a energia de troca e correlação de troca ainda não foi identificada numa forma exata. Portanto, encontrar uma forma aproximada para este funcional é crucial para obter-se resultados com boa margem de precisão. A Aproximação da densidade Local (LDA) foi o primeiro funcional de troca e correlação proposto, sendo introduzido pelos próprios Kohn e Sham, no mesmo artigo onde descreveram as equações bases da DFT. Este funcional é a aproximação mais simples e um dos mais amplamente empregados em DFT. De acordo com a LDA:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d^3r \quad (1.89)$$

Onde  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  é a energia de troca e correlação por elétron para um gás de elétrons homogêneo de densidade  $\rho(\vec{r})$ . Dado que esta expressão implicitamente é formada a partir da junção de dois termos, o termo correspondente ao funcional de troca  $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$  pode ser calculado de forma exata (dado que o sistema é aproximado a um gás homogêneo) a partir da HFT:

$$\varepsilon_x = -\frac{(3\pi\rho(\vec{r}'))^{4/3}}{4\pi^3} \quad (1.90)$$

Utilizando a EQ. 1.88, o potencial de troca é dado por:

$$V_x^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})} \left[ -\int \frac{(3\pi\rho(\vec{r}'))^{4/3}}{4\pi^3} d^3r' \right] = -\frac{4(3\pi^2)^{4/3}\rho(\vec{r})^{1/3}}{12\pi^3} = -\frac{(3\pi^3\rho(\vec{r}))^{1/3}}{\pi} \quad (1.91)$$

De fato o termo de correlação é o mais difícil de obter uma aproximação. Este pode ser estimado via cálculos de Monte Carlo [46–48]. Na maioria dos códigos os resultados numéricos de Monte Carlo geralmente são obtidos a partir das parametrização de Perdew e Zunger [49].

Apesar da simplicidade, a LDA mostrou-se bem-sucedido na descrição das propriedades do estado fundamental para uma ampla gama de sistemas físicos. No entanto, a LDA geralmente dar resultados imprecisos por exemplo subestimar o comprimento das ligações químicas fornecendo resultados imprecisos cálculo de energia de reações químicas, como as energias de ligação e ativação de moléculas e sólidos são superestimadas [50, 51].

Alguns desses problemas foram superadas em maioria com a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) [52, 53] que leva em consideração a não homogeneidade da densidade de elétrons do sistema. Nesse caso a energia de troca e correlação é dada por:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3r \quad (1.92)$$

Para este funcional existem centenas de parametrizações. Neste trabalho foi empregado o GGA na parametrização PBE96 [54] sendo uma das mais populares. Onde a energia de troca e correlação são calculadas a partir das seguintes expressões:

$$E_x^{PBE} = \int \rho \varepsilon_x \left[ 1 + k - \frac{k}{1 + \beta\pi^2 s^2/3k} \right] d^3r \quad (1.93)$$

$$E_x^{PBE} = \int \left[ \rho \varepsilon_c + \rho c_0 \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{(1 + At^2)\beta t^2/c_0}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right\} \right] d^3r \quad (1.94)$$

Onde:

$$s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2\rho(\vec{r})k_F(\vec{r})}, \quad t(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2\rho(\vec{r})k_s(\vec{r})}, \quad k_s = \sqrt{4k_F/\pi} \quad (1.95)$$

### 1.2.3.7 Solução das Equações de Khon-Sham

Assim como num típico problema em mecânica quântica, um método viável de resolver as equações de Khon-Sham, consiste em reescrever os orbitais genéricos na forma de combinação de soluções linearmente independentes. Antes de tudo, é necessário levar em conta que estamos lidando com o problema quântico de muitos corpos em um sólido cristalino, onde átomos alocam-se em pontos de uma rede, ligando-se quimicamente para formar uma estrutura cristalina com um arranjo periódico que se repete no espaço. Devido a esse arranjo a rede cristalina possui (no mínimo) simetria translacional que impõem que o potencial efetivo assuma um caráter periódico. E isso implica que a solução deve considerar diversos aspectos que são de escopo da física do estado sólido. Esses aspectos são bem discutidos no Cap. 6 da REF. [55] e no Cap.9 da Ref. [56].

$$|\Phi_i^{\vec{k}}\rangle = \sum_{\alpha=1}^M C_{i\alpha}^{\vec{k}} |\phi_\alpha\rangle \quad (1.96)$$

Na Eq. acima, o orbital de Kohn-Sham é descrito em termos do vetor de onda  $\vec{k}$ , um número quântico que caracteriza o espaço cristalino.  $M$  denota o número de funções de base  $\phi_\alpha^{\vec{k}}$ . A quantidade  $C_{i\alpha}^{\vec{k}}$  é um coeficiente variacional devido à combinação linear. Depois de escolhida a função de base (e.g.. ondas planas), é necessário determinar os autovalores  $\varepsilon$  e os

coeficientes  $C_{i\alpha}^{\vec{k}}$ . Substituindo-se a Eq. 1.96 em 1.87 e adicionando a função de base escolhida pela esquerda da Eq.1.87 como um fator multiplicativo e efetuar uma integração, obtêm-se a equação de Khon-Sham-Roothaan que determinam esses valores:

$$\begin{aligned} \widehat{H}_i^{\vec{k}} \sum_{\alpha}^M C_{i\alpha}^{\vec{k}} \phi_{\alpha}^{\vec{k}} &= \varepsilon_i^{\vec{k}} \sum_{\alpha}^M C_{i\alpha}^{\vec{k}} \phi_{\alpha}^{\vec{k}} \\ \sum_{\alpha}^M C_{i\alpha}^{\vec{k}} \left\langle \phi_{\alpha}^{\vec{k}} \left| \widehat{H}_i^{\vec{k}} \right| \phi_{\beta}^{\vec{k}} \right\rangle &= \varepsilon_i^{\vec{k}} \sum_{\alpha}^M C_{i\alpha}^{\vec{k}} \left\langle \phi_{\alpha}^{\vec{k}} \left| \phi_{\beta}^{\vec{k}} \right\rangle \right. \\ \sum_{\alpha}^M \widehat{H}_{\alpha\beta}^{\vec{k}} C_{i\alpha}^{\vec{k}} &= \varepsilon_i^{\vec{k}} \sum_{\alpha}^M S_{\alpha\beta}^{\vec{k}} C_{i\alpha}^{\vec{k}} \Rightarrow \sum_{\alpha}^M \left( \widehat{H}_{\alpha\beta}^{\vec{k}} - \varepsilon_i^{\vec{k}} S_{\alpha\beta}^{\vec{k}} \right) C_{i\alpha}^{\vec{k}} = 0 \end{aligned} \quad (1.97)$$

Com:

$$\widehat{H}_{\alpha\beta}^{\vec{k}} = \int \phi_{\alpha}(\vec{r}) \widehat{H} \phi_{\beta}^*(\vec{r}) d(\vec{r}); \quad S_{\alpha\beta}^{\vec{k}} = \int \phi_{\alpha}(\vec{r}) \phi_{\beta}^*(\vec{r}) d(\vec{r}) \quad (1.98)$$

que pode ser dada na forma de uma equação matricial que é conhecida como equação secular:

$$\mathbf{HC} = \varepsilon \mathbf{SC} \quad (1.99)$$

Onde H é a matriz Hamiltoniana, C é a matriz de coeficientes, S é a matriz de recobrimento e  $\varepsilon$  é a energia dos orbitais (matriz diagonal). A diagonalização da Eq. 1.99 consiste em computar os elementos do somatório por meio do produto das matrizes para cada ponto  $\vec{k}$ . Ao concluir uma diagonalização para um conjunto específico de pontos  $\vec{k}$ , mais precisamente da 1ª Zona de Brillouin (ZB) por questões de simetria, obtêm-se os autovalores que caracterizam níveis de energias discretos<sup>4</sup>, formando-se bandas de energia no espaço cristalino. Entretanto, é necessário incluir toda a ZB estendida do sólido. Considerando que nesse contexto estamos lidando com sistema que configuram estados quânticos mistos. Uma forma eficiente de fazer a descrição por meio da matriz densidade. De maneira pratica a integral da densidade eletrônica (Eq. 1.81) é substituída por pelo seguinte somatório finito em uma malha de pontos  $\vec{k}$ :

$$\widehat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} W_{\vec{k}} \sum_{i=1}^{N_{\vec{k}}} f_i^{\vec{k}} \Phi_i^{\vec{k}} \Phi_i^{*\vec{k}}. \quad (1.100)$$

Em 1.100,  $W_{\vec{k}}$  são os pesos estatísticos do somatório que representam o conhecimento incompleto do estado. E  $f_i^{\vec{k}} \Phi_i^{\vec{k}}$  descreve a ocupação das bandas. Na base expandida

<sup>4</sup>Devido as condições de periodicidade os autovalores do hamiltoniano de Khon-Sham são semelhantes aos autovalores referentes a um hamiltoniano de uma partícula livre confinada em uma caixa com volume finito apresentando níveis de energia discretos.

(conforme 1.96), a matriz densidade tem os seguintes elementos :

$$\rho_{\alpha\beta} = \sum_{i=1} f_i^{(\vec{k})} C_{i\alpha}^{(\vec{k})} C_{i\beta}^{*(\vec{k})}. \quad (1.101)$$

No processo de expansão da equação de Khon-Sham-Roothaan, o somatório em  $M$  pode ser infinito, mas na prática, deve-se truncar essa expansão, adotando um conjunto limitado de funções de base, ponderando-se entre tempo e precisão na construção de uma solução. Dependendo da base escolhida, muitas funções serão necessárias requerendo grande esforço computacional. Uma boa estratégia, consiste em construir funções (soluções) com diferentes bases para um tratamento mais adequado tomando-se como parâmetro a localização eletrônica. Por exemplo, ondas planas como base são apropriadas para descrever os elétrons mais deslocalizados, os quais experimentar um  $V_{eff}$  que varia suavemente. Para elétrons mais localizados, os quais estão fortemente ligados ao núcleo são melhores descritos por funções do tipo atômica. As soluções obtidas a partir do conjunto de funções de base são geradas a partir do processo conhecido por SCF (Ver FIG. 1.10), onde obtêm-se a matriz densidade que corresponde a energia do estado fundamental.

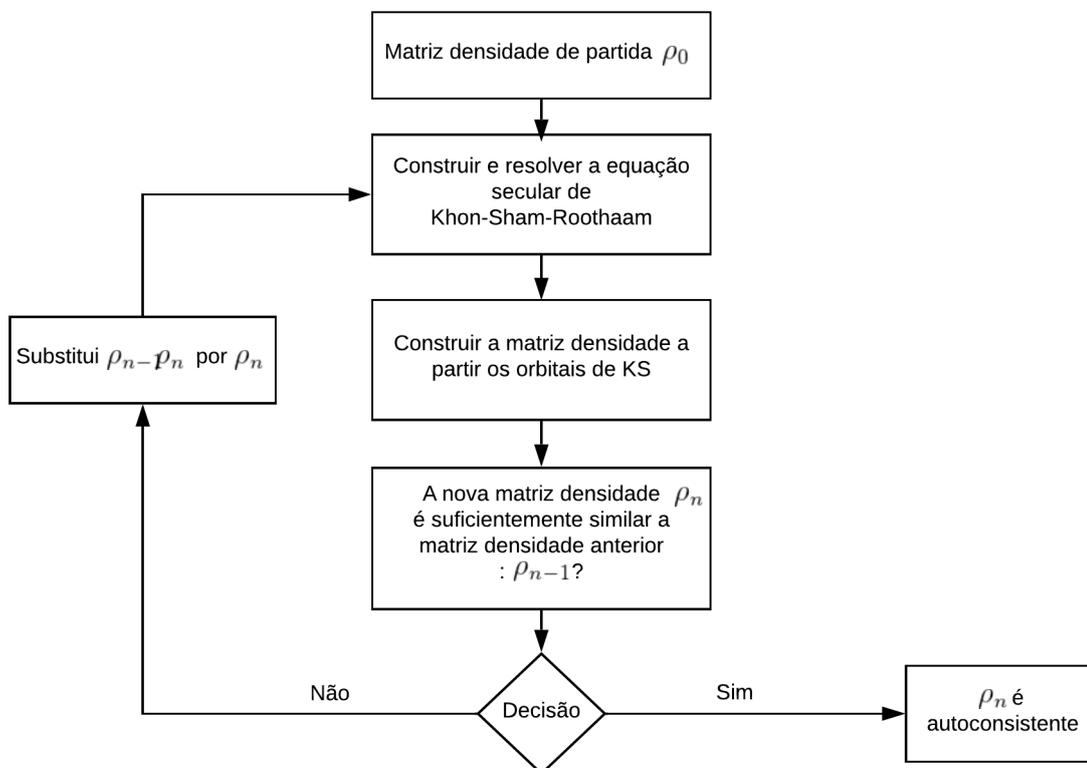


Figura 1.10: Fluxograma do ciclo SCF.

Como já foi mencionado anteriormente, os orbitais de Khon-Sham, para um cristal sob ação de um potencial periódico, devem ser descritos, por meio de uma base para a realização dos cálculos. Com este propósito, ao longo da historia foram desenvolvidos diversos métodos para construção das funções de base como: PP (*Pseudopotencial*), LMTO (*linear muffin-tin orbital*), APW (*Augmented Plane Waves*). A diferença marcante entre esses métodos está na quantidade de orbitais por átomo e no alcance destes orbitais sobre as bandas eletrônicas. Neste trabalho foi empregado as funções de base LAPW e APW+lo, uma combinação de bases originarias da família APW, que pertence a classe *All-electron*, como o próprio nome sugere, todos elétrons são incluídos na construção de uma solução. No *All-electron*, é necessário definir uma energia geralmente entre  $-6,0 Ry$  a  $-9,0 Ry$ , para separar os elétrons em "estados de caroço" (ficam abaixo da energia de separação) e "estados de valência" (ficam acima da energia de separação), essa energia intermediaria representa outros estados chamados de semi-caroço. Uma abordagem mais aprofundada a respeito dessas funções de base pode ser consultada nas Ref. [34, 57]. Na família de funções APW o espaço cristalino é dividido em duas regiões distintas como pode-se observar na figura abaixo.

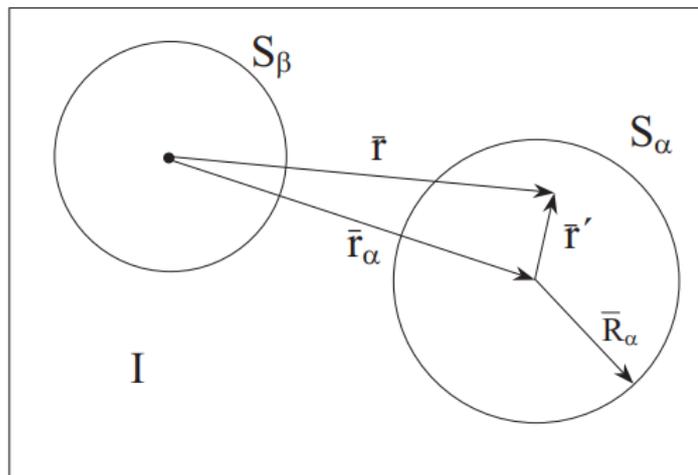


Figura 1.11: Divisão do espaço cristalino nas regiões de *muffin-tin* e intersticial, para dois átomos. O ponto preto é a origem do sistema de coordenadas que não necessariamente precisa coincidir com o núcleo atômico.

A região constituída por esferas ( $S_\alpha$  e  $S_\beta$ ) é denominada de "*muffin-tin*", sobrepostas aos átomos, os raios de *muffin-tin* ( $R_{mi}$ ) devem possuir um tamanho apropriado de tal forma que as esferas não se toquem. Enquanto que, a região ( $I$ ), conhecida como interstício, representa o local não preenchido pelas esferas. Dois tipos de funções de base são aplicadas em cada região. Para a expansão da autofunção na região intersticial onde o potencial efetivo é aproximadamente constante, são utilizadas ondas planas para a solução. Na região das

esferas o potencial efetivo é central, variando rapidamente por causa da proximidade com núcleo, a expansão da autofunção é feita por meio de funções do tipo atômica. No APW puro:

$$\phi_i^{\vec{k}'}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{V} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{a,(\vec{k}+\vec{K})} u_l^a(r', E) Y_{l,m}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha, S_\beta \end{cases} \quad (1.102)$$

O primeiro argumento em 1.102, temos uma expressão que representa ondas planas, com  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K}$ , onde  $\vec{K}$  é o vetor de translação da rede cristalina e  $V$  é o volume da célula unitária. O segundo argumento é constituído por funções do tipo atômicas, contendo o termo radial  $u_l^a(r', E)$  com uma energia ( $E$ ) equivalente ao próprio autovalor da equação radial de Schrödinger.  $Y_{l,m}(\hat{r}')$  é o termo angular expandido em harmônicos esféricos. O coeficiente de ajuste harmônico  $A_{l,m}^{a,(\vec{k}+\vec{K})}$  deve ser determinado de tal forma que assegure a continuidade e a suavidade das funções atômicas na região de *muffin-tin*.

No método APW a diagonalização é feita para calcular diferentes autovalores de uma determinada banda estacionária sendo este processo deve ser realizado para todas as bandas, o que implica em resultados com alta precisão, mas um procedimento auto-consistente com autovalores não lineares deve ser realizado para cada ponto  $\vec{k}$  definido na 1ª ZB, tornando a tarefa inviável mesmo para átomos com alguns orbitais.

Na tentativa de aprimorar o método APW, Andersen [58], propôs a linearização desta base para reduzir o número de diagonalizações. Isto foi feito expandindo a função radial em série de Taylor adotando uma energia de referência  $E_0$ . Truncando-se a expansão no termo de ordem linear:

$$u_l^a(r', E) = u_l^a(r', E_0) + (E - E_0) \dot{u}_l^a(r', E) + O(E - E_0)^2. \quad (1.103)$$

Onde por conveniência o argumento  $(E - E_0)$ , deve ser definido a partir das condições de contorno do problema (definido a partir do coeficiente  $B_{l,m}^{a,(\vec{k}+\vec{K})}$ ). O termo quadrático  $O(E - E_0)^2$  denota a margem de erro cometida ao efetuar-se a expansão em 1.103 para  $u_l^a(r', E)$ . É imprescindível escolher um bom conjunto de energias de linearização  $E_0$ , pois uma única diagonalização para cada ponto  $\vec{k}$  da 1ª ZB é efetuada, e o autovalor  $E_0$  representa várias bandas com mesmo número quântico  $l$ , nesse esquema o tempo de diagonalização do hamiltoniano será drasticamente reduzido, entretanto a precisão nos resultados poderá ser comprometida. Diante disso, escolher uma energia de linearização no centro da banda de interesse é mais vantajoso onde o erro será diminuído. Então, generalizando ( $E_0$  por  $E_{1,l}^a$ ). A

expansão da base LAPW fica definida por:

$$\phi_i^{\vec{k}'}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{V} e^{i(\vec{k}+\vec{K})} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left[ A_{l,m}^{a,(\vec{k}+\vec{K})} u_l^a(r', E_{1,l}^a) + B_{l,m}^{a,(\vec{k}+\vec{K})} \dot{u}_l^a(r', E_{1,l}^a) \right] Y_{l,m}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha,\beta} \end{cases} \quad (1.104)$$

Inicialmente com intuito de melhorar o alcance da linearização da base LAPW frente aos estados eletrônicos, Andersen [58], propôs o conceito de orbitais locais (LO's). Estes orbitais constituem energias de linearização particulares, destinadas a conjunto de estados específicos que possuem os mesmos números quânticos principais ( $n$ ), entretanto possuem números quânticos ( $l$ ) diferentes, como por exemplo, os estados de semicarço  $5s$  e  $5p$  do átomo de  $Ce$ , que não estão completamente confinados nas esferas atômicas. Nesse contexto, Sjöstedt et. al [59], desenvolveram o APW+lo, um conjunto de duas funções de base com a precisão do APW e a eficiência do LAPW+LO. Uma delas é o próprio APW (Eq. 1.102), para uma energia fixa. E a outra base é um incremento com orbitais locais para aumentar flexibilidade:

$$\phi_{a,lo}^{\vec{l},m}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left[ A_{l,m}^{a,lo} u_l^a(r', E_{1,l}^a) + B_{l,m}^{a,lo} \dot{u}_l^a(r', E_{1,l}^a) \right] Y_{l,m}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_a \end{cases} \quad (1.105)$$

As mesmas energias de linearização  $E_{1,l}^a$  para calcular  $u_l$  e  $\dot{u}_l^a$ , são aplicadas tanto nas funções radiais do APW como nos lo's. Isso, não é uma condição necessária, sendo possível adotar uma energia diferente para os orbitais locais. No trabalho de Schwarz [60] é demonstrado por meio de uma série de cálculos, a convergência superior do APW+lo em relação a base LAPW+lo.

As funções de base descritas anteriormente constituem um importante aprimoramento em relação a APW, no que se refere a representação do potencial cristalino na rede recíproca e consequentemente da densidade de carga. Nos primórdios do APW puro, considerava-se o potencial com total simetria esférica na região de *muffin-tin*. Porém, Weinert [61], desenvolveu uma forma de eliminar esta restrição quanto ao tratamento do potencial ao considerar todas as suas particularidades. Descrevendo assim, o potencial completo (*Full-Potential*) para todos os elétrons do sistema.

O  $k_{max}$ ,  $l_{max}$  e  $G_{max}$  são os principais parâmetros que interferem nas funções de base, sendo que os dois primeiros são mais importantes. Além disso, são cruciais na eficiência e

qualidade da cálculo. O  $K_{max}$  é o maior é o valor do vetor de onda  $|\vec{k}|$  na expansão das funções de base na região intersticial. O  $l_{max}$  é o maior valor de  $l$  para a expansão das funções de base dentro da esfera de *muffin-tin*. E o  $G_{max}$  representa a magnitude do maior vetor  $G$  para a expansão em Fourier da densidade eletrônica<sup>5</sup>(ver Eq. (14) e Eq. (15) da Ref. [62]). A seguinte relação define o número de funções de base:

$$R_{MT} \times K_{max} = l_{max}. \quad (1.106)$$

---

<sup>5</sup>Em DFT os funcionais são funções de  $\rho(\vec{r})$  no espaço real e como as expansões para a construção da solução são efetuadas no espaço recíproco em termos dos vetores  $G$ . A conexão entre o espaço real e o espaço recíproco é feito por meio de uma transformada rápida de Fourier.

# Capítulo 2

## Metodologia

### 2.1 Arranjo Experimental para medidas do EFG

No desenvolvimento da abordagem experimental deste trabalho foi estabelecido o seguinte protocolo: 1) Preparação das amostras de  $\text{CeO}_2$  pelo processo Sol-Gel e Inserção da sonda radioativa ( $^{111}\text{Cd}$  ou  $^{181}\text{Ta}$ ); 2) Caracterização estrutural das amostras de  $\text{CeO}_2$  por DRX; 3) Medidas das interações hiperfinas no espectrômetro PAC e 4) Tratamento matemático para análise de dados.

#### 2.1.1 Preparação de amostras de $\text{CeO}_2$

Na rota de síntese da amostra de  $\text{CeO}_2$  utilizamos o processo sol-gel. As razões para a escolha dessa técnica são várias, desde a sua relativa simplicidade se comparada a outras técnicas, aliada aos elevados valores de pureza e homogeneidade que podem ser obtidas nas amostras.

No processo de sintetização, foi desejado obter-se 500mg de policristal de  $\text{CeO}_2$ . Levando em conta a massa molar de 172,15g/mol desse composto, aferiu-se uma massa de 407,04mg de *Ce* metálico, com pureza 99,99%. Como o *Ce* oxida rapidamente é importante mencionar que a matriz metálica utilizada nesse trabalho foi armazenada em uma solução de óleo mineral para preservar a pureza da matéria prima. Na FIG 2.1, representa-se de forma esquemática um protocolo estabelecido por meio para a confecção do  $\text{CeO}_2$ .

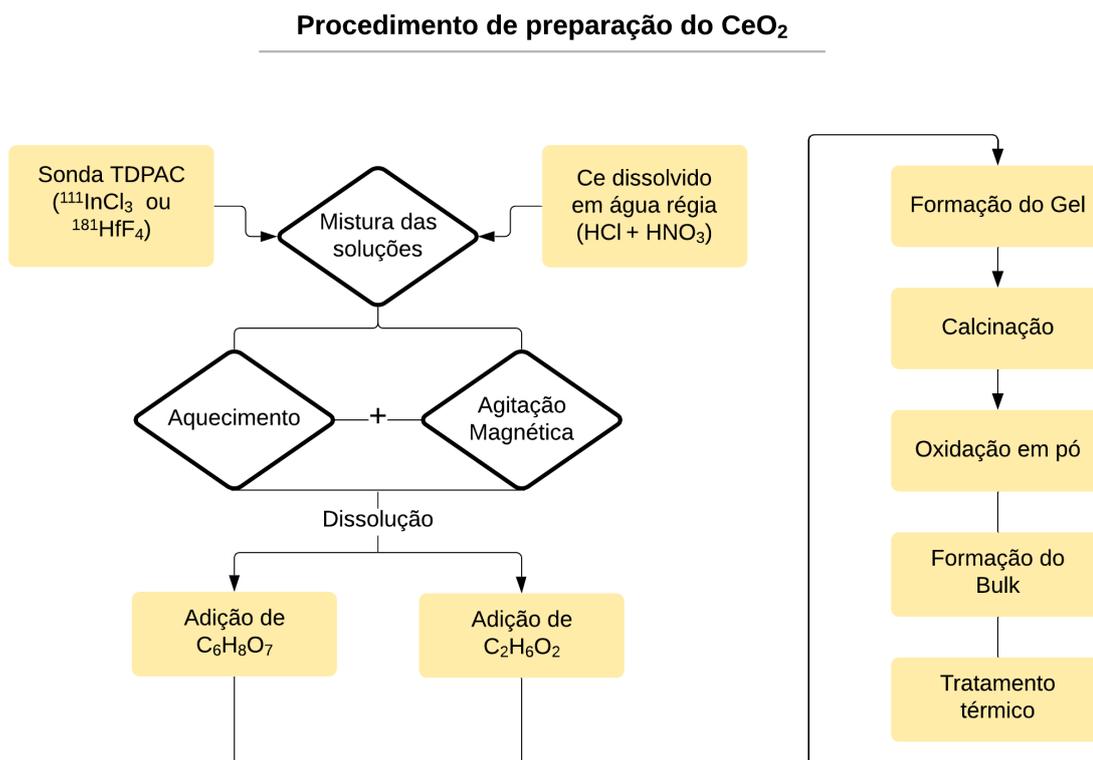


Figura 2.1: Fluxograma da preparação de CeO<sub>2</sub> cuja a rota de síntese foi realizada pelo processo sol-gel.

Conforme o fluxograma, o Ce metálico foi dissolvido em Água Régia sob agitação magnética. Foi desejado obter-se 500 mg de amostra de CeO<sub>2</sub>. Após a dissolução por completo da mistura, adicionou-se 500 mg de ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) e 40 ml de etilenoglicol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) para não ocorrer a decantação do composto (o que poderia comprometer a homogeneidade da amostra e até dificultando que os núcleos sondas adentrassem na estrutura do material). Feito isso, o composto é mantido em agitação magnética em temperatura de 373 K, formando uma matriz orgânica cuja a quantidade excedente de água foi evaporada lentamente até que se forme o gel. Porém, somente após o processo de sinterização com a queima do material orgânico que o CeO<sub>2</sub> é formado. Para isso, é efetuado uma calcinação em 823 K, por 12 h, para formação do CeO<sub>2</sub> em forma de pó. Posteriormente, a amostra é prensada a 4 ton durante 60 s para a formação da pastilha. E finalmente, um tratamento térmico a 1273 K por 10 h foi efetuado para remoção de materiais orgânicos indesejados e para melhor difusão da sonda nos sítios cristalinos da amostra. Após a caracterização por DRX a amostra utilizada para as medições de PAC foi preparada usando o mesmo procedimento acima, exceto que aproximadamente 50 micro Curie de solução de

cloreto de índio radioativo ( $^{111}\text{InCl}_3$ ) ou Fluoreto de háfnio radioativo  $^{181}\text{HfF}_4$  foram adicionados à solução antes da formação do gel.

### 2.1.2 Caracterização por DRX

Neste trabalho as medidas de DRX, foram realizadas no laboratório de DRX no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN. O tratamento de dados dos resultados do difratograma foram analisados pelo método de Rietveld, através do método dos mínimos quadrados para ajustar uma função pseudo-voigt (composição de função lorentziana e gaussiana para ajustar os picos) no difratograma, a partir das informações cristalográficas da estrutura a ser ajustada, como grupo espacial, parâmetros de rede entre outras características do composto investigado. O software GSAS II (programa dedicado pra análise de dados de cristalografia) foi utilizado para fazer os ajustes Rietveld. A partir do difratograma (Vide resultados complementares) pode-se determinar se a amostra confeccionada cristalizou na fase desejada.

### 2.1.3 Sondas TDPAC: $^{111}\text{In}$ e $^{181}\text{Hf}$

A escolha de um núcleo sonda radioativo para fornecer a cascata  $\gamma - \gamma$  é uma etapa crucial e requer consideração de diversos fatores como: O nível de complexidade e viabilidade de sua preparação; Método de inserção da sonda no material a ser investigado; e as propriedades nucleares da sonda.

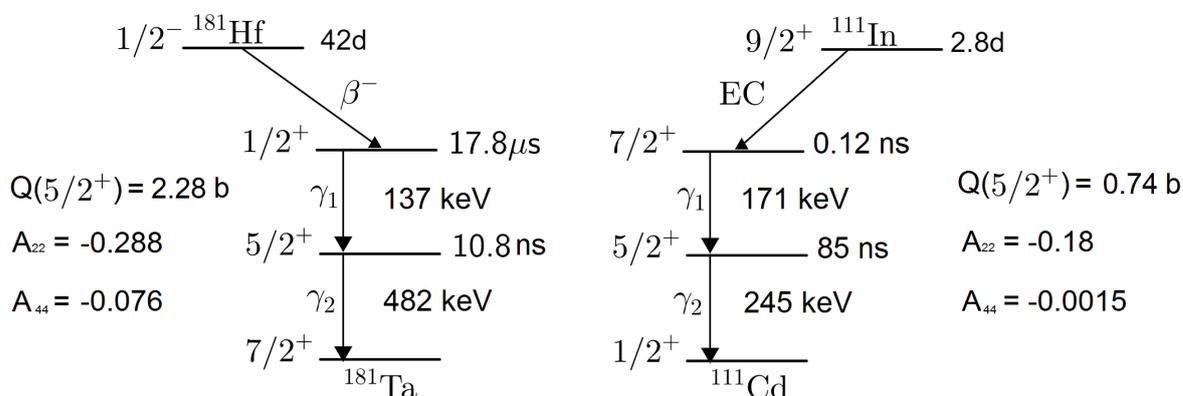


Figura 2.2: Aspectos relevantes do esquema de decaimento das sondas tdpac (pai/filho) utilizadas nesse trabalho:  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  e  $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$

As sondas (pai/filho) mais utilizadas em espectroscopia PAC foram adotadas neste trabalho, no caso o  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  e  $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$ . Na Fig. 2.2 são mostrados o esquema de

decaimento esses isótopos, juntamente com os parâmetros cruciais que por meio destes, defini-se o tempo de realização do experimento PAC, além da sua disponibilidade, isto é, a possibilidade de produção do isótopo em questão ou obtê-lo comercialmente. Os valores de momento quadropolar foram obtidos na Ref. [63].

Uma observação à respeito da duração do estado intermediário do  $^{181}\text{Ta}$ , que por ser relativamente pequena requer uma resolução de tempo menor que  $1\text{ns}$  do equipamento, que pode ser alcançada utilizando-se detectores de fluoreto de Bário  $\text{BaF}_2$ . Neste trabalho, o  $^{111}\text{Cd}$  foi obtido no centro de radiofármacos do IPEN. E o  $^{181}\text{Hf}$  foi obtido no reator IEA-RI do IPEN a partir da captura de nêutrons térmicos do  $^{180}\text{Hf}$ .

#### 2.1.4 Espectrômetro PAC

As medidas PAC nas amostras deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Interações Hiperfinas do IPEN. Os seguintes equipamentos auxiliares foram acoplados ao espectrômetro para efetuar as investigações experimentais: Um Forno de resistência convencional e um dispositivo para refrigeração a gás nitrogênio foram acoplados ao espectrômetro para medidas em alta e baixa temperatura, respectivamente.

As medidas PAC deste trabalho foram feitas num espectrômetro analógico do Laboratório de Interações Hiperfinas do IPEN, com quatro detectores cintiladores de  $\text{BaF}_2$  (que possuem tipicamente uma resolução de tempo de  $0,5\text{ns}$ ) que estão acoplados a fotomultiplicadores (uma vez que a emissão dos " $\gamma$ 's" por parte dos cintiladores é relativamente fraca e precisam ser convertidos em pulsos elétricos para a contagem em coincidência; portanto, eles precisam ser amplificados).

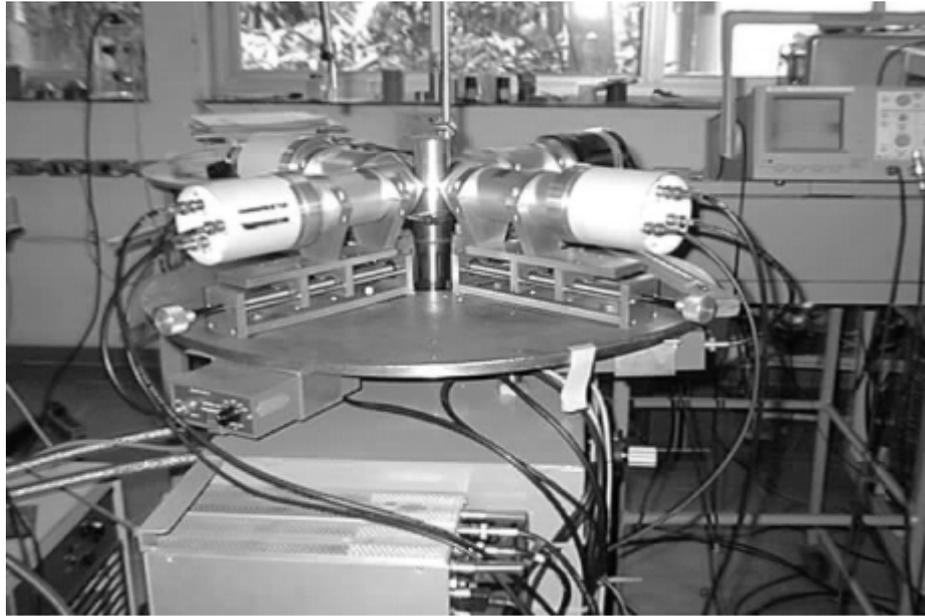


Figura 2.3: Espectrômetro de PAC formado com quatro detectores cônicos de  $\text{BaF}_2$ .

Conforme pode-se observar na FIG. (2.3). Os detectores estão dispostos simetricamente e formam ângulos de  $90^\circ$  entre si. Sendo que cada detector esta fixado a um suporte que possui um mecanismo de ajuste em relação ao suporte do porta amostra. A eletrônica do espectrômetro é ilustrada na FIG. 2.4, na qual possui logica do tipo *slow-fast* para a realização das contagens em coincidência.

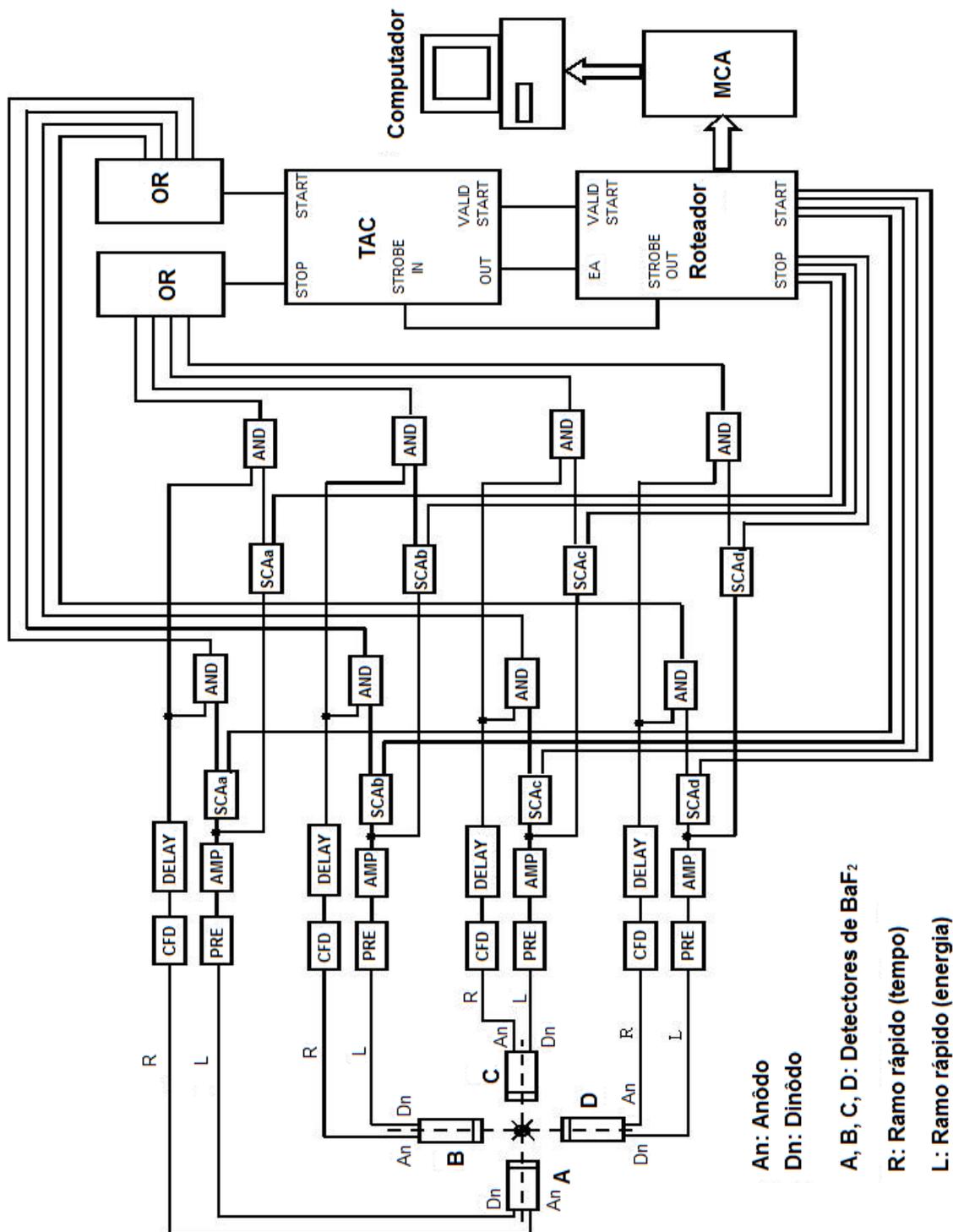


Figura 2.4: Esquema dos detectores BaF<sub>2</sub> usados para as medidas TDPAC e o diagrama de blocos do sistema eletrônico para aquisição de dados.

Cada detector gera dois sinais simultâneos para cada radiação: O *start* (que corresponde ao  $\gamma_1$ ) e *stop* (correspondente  $\gamma_2$ ). O par de sinais, obviamente é dividido entre dois ramos. O sinal proveniente do ânodo do fotomultiplicador é para a análise da energia do  $\gamma$  (*slow*). E o

sinal oriundo do anodo do fotomultiplicador é destinado para a análise do tempo de chegada (*fast*).

O sinal relativo a energia entra num amplificador (AMP), no qual é dividido em dois, sendo posteriormente armazenados em dois monocanais, que discriminam os pulsos de *start* e de *stop*. O sinal relativo ao tempo é muito pequeno para ser processado pelo mesmo discriminador do sinal da energia. Então o sinal do tempo é transmitido para um Discriminador *Constant Fraction* (CFD). A amplitude dos pulsos de entrada e saída do CFD são independentes, sofrendo assim um atraso de cerca de  $1\mu\text{s}$ , que é um tempo suficiente para que os monocanais analisem o sinal referente à energia do  $\gamma$ .

Em seguida, os sinais relativo aos pulsos *start* e *stop* que estavam no AMP e no CFD, respectivamente são transmitidos para uma unidade de coincidência. Os sinais *start* e *stop* são enviados de forma simultânea para um *mixer* e um *routing* que faz as combinações em pares de detetores que receberam o  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  provenientes de uma mesma cascata. E posteriormente transmitidos para um conversor de tempo em altura de pulso (TPHC), cuja altura do pulso é diretamente proporcional a diferença de tempo relativa a emissão do  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , que posteriormente é transmitido para um Conversor Analógico Digital (ADC). E finalmente os sinais são enviados para um Analisador multicanal acoplado a um Computador PC que acumula aos espectros de coincidência. Conforme o posicionamento dos detetores do espectrômetro utilizado nesse trabalho e considerando que cada detector captura simultaneamente os sinais de "*start*" e "*stop*", é possível obter-se até 12 espectros de coincidência (8 espectros a partir da combinação de detetores posicionados em  $90^\circ$  e outros 4 espectros referentes a combinação de  $180^\circ$ ).

### 2.1.5 Tratamento de Dados das Medidas PAC

A taxa de contagem de coincidências de uma combinação de dois detetores depende das eficiências dos detetores  $\varepsilon_i$ , do ângulo sólido  $\Omega_i$  que cobre os detetores, do ângulo  $\theta$  entre os dois detetores e da atividade da fonte  $N_0$ . Assim, a contagem de coincidências pode ser escrita como [64]

$$N(\theta, t) = N_0 \varepsilon_1(\beta) \varepsilon_2(\beta) \Omega_1 \Omega_2 e^{-t/\tau} W(\theta, t) + B \quad (2.1)$$

Em que  $B$  é o "*Background*" de coincidências acidentais devido a uma cascata  $\gamma_1 - \gamma_2$  que atingem os detetores dentro do intervalo de resolução, mas que não são oriundos do mesmo núcleo é

proporcional ao quadrado da atividade da fonte:

$$B = N_0^2 \varepsilon_1(\beta) \varepsilon_2(\beta) \Omega_1 \Omega_2 \quad (2.2)$$

Os primeiros passos no tratamento de dados consiste na separação dos espectros, com alinhamento adequado do tempo zero de cada espectro, a remoção da coincidência acidental "B" e finalmente, o calculo da média geométrica para cada angulo  $\theta$  entre pares de detectores é obtida para formar e somar os espectros de coincidência a  $90^\circ$  e  $180^\circ$ . A equação para contagens de coincidências reais pode então ser escrita como:

$$\overline{N(\theta, t)} = \left[ \prod_{i=1}^n (N_i(\theta, t) - B_i) \right]^{1/n} \quad (2.3)$$

O próximo passo é remover o termo de decaimento exponencial da EQ. (2.3), e assim obter algebricamente a função perturbação ( $G_{22}(t)$ ) experimental a partir da função  $R(t)$ :

$$R(t) = A_{22} \sum_i Q_{22}^i G_{22}^i(t) = 2 \left[ \frac{\overline{N(180^\circ, t)} - \overline{N(90^\circ, t)}}{\overline{N(180^\circ, t)} + 2\overline{N(90^\circ, t)}} \right] \quad (2.4)$$

As frequências de transição  $\omega_n$  podem ser obtidas ajustando-se a função de perturbação experimental à função de perturbação teórica (Eq. 1.66 e 1.67), nesse caso para amostras policristalinas). Na prática,  $G_{22}(t = 0) \neq 1$  devido à incerteza no fator de atenuação  $Q_{22}$  e/ou efeitos de altas taxas de contagem. Portanto, todas as medidas são normalizadas para  $G_{22}(t = 0) = 1$ . Considerando que os núcleos das sondas situados nos diferentes sítios da rede cristalina podem experimentar diferentes EFG's, os dados experimentais podem tratados por um ajuste de mínimos quadrados que leva portanto a uma função perturbação experimental modificada:

$$G_{22}^i(t) = e^{-\lambda t} \left( \sum_i f_i \sum_{n=1}^3 S_{2n}(\eta_i) \cos [g_{2n}(\eta_i) v_{Q,t}] \exp [-g_{2n}(\eta_i) \delta_i t] \sigma (g_{2n}(\eta_i) v_{Q, \tau_R}) \right). \quad (2.5)$$

O coeficiente  $g_{2n}(\eta_i)$  descreve o desdobramento de quadrupolo do estado intermediário dos núcleos da sonda. A fração ( $f_i$ ) reflete a ocupação dos sítios de sonda não equivalentes na estrutura da amostra investigada. As imperfeições da estrutura cristalina (defeitos, impurezas, etc.) muitas vezes levam ao amortecimento do fator de perturbação medido, isto é, a distribuição do EFG. Isso é descrito pela largura da função de distribuição de

frequência ( $\delta$ ) que geralmente assume a forma de uma gaussiana ou lorentziana. O parâmetro de atenuação dinâmica ( $\lambda$ ) é atribuído às flutuações do EFG que ocorrem na escala de tempo de observação da interação hiperfina. Para interações em regime estático,  $\lambda = 0$ . Os dados obtidos para a função  $R(t)$  nas medidas deste trabalho são ajustados com auxílio dos programas "TDPAC" e "PACFIT", que foram desenvolvidos no laboratório de interações hiperfinas.

## 2.2 Implementação computacional para o cálculo do EFG

Quanto a metodologia de cálculo para o mapeamento de defeitos no  $\text{CeO}_2$ . O protocolo inicial consistiu em modelar computacionalmente a célula unitária pura do  $\text{CeO}_2$  (isto é, sem a presença de defeitos) para termos uma representação inicial da densidade eletrônica de partida para o ciclo SCF. Feito isso, implementou-se uma série de cálculos de otimização para obter-se uma célula energeticamente estável e parâmetros de convergência satisfatórios. Por fim, diversas configurações de defeitos pontuais foram modelados por meio da aproximação supercélula e um extenso processo de otimização estrutural, a minimização da energia total foi efetuado em todas as supercélulas com intuito de estimar as posições de equilíbrio que correspondam a células energeticamente estáveis e assim garantir uma predição confiável do EFG.

### 2.2.1 Aproximação supercélula

Na tentativa de representar as quebras de periodicidade em sólidos, um recurso amplamente utilizado em cálculos de estrutura eletrônica é o método supercélula [65, 66]. Quando a aperiodicidade é local, como a presença de defeitos pontuais em semicondutores, esta aproximação é muito conveniente.

Neste esquema, considera-se por exemplo uma célula unitária simples com vetor da rede recíproca sendo replicado periodicamente no espaço cristalino por meio de uma transformação linear e simétrica dos vetores primitivos da rede, originando uma grande célula unitária denominada supercélula contendo a configuração cristal e impureza.

Os modelos iniciais levaram em conta somente a dopagem substitucional das sondas utilizadas na medidas de PAC (Cd e Ta). Essa situação corresponde a um estudo de caso onde defeito extrínseco não gera de fato quebras de simetria no cristal. Por meio do programa

SGROUP pôde-se considerar um modelo de supercélula com a rede de bravais idêntica a original (tipo F) que corresponde uma célula cúbica, cujo o grupo pontual do sítios substitucional corresponde ao grupo pontual  $m\bar{3}m$  que por definição de simetria impõem um EFG nulo. Em cristalografia existem 5 grupos pontuais que impõem um EFG nulo: três tetraédricos ( $23$ ,  $-43m$  e  $m\bar{3}$ ) e dois octaédricos ( $432$  e  $m\bar{3}m$ ) ou em notação de Schönflies: T, Td, Th, O e Oh, respectivamente. Portanto, para evitar uma série de cálculos que já nascem com um EFG nulo, no caso modelou-se diversos tipos de supercélula com um elevado grau de liberdade variacional (FIG. 2.5), No caso da supercélula contendo somente a impureza e/ou a monovacância de oxigênio, escolheu-se modelos triclinicos, cuja rede de bravais é do tipo P que contem somente o grupo pontual  $C_1$ , possuindo assim, somente a operação de simetria pontual de identidade ( $E$ ), ( $C_1=E$ ). Essas supercélulas são oriundas da modelagem de uma supercélula padrão com condições de contorno periódicas contendo 96 átomos, provendo da duplicação da célula unitária simples com 4 unidades de fórmula (12 átomos) nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$  ( $2 \times 2 \times 2$ ), o que corresponde a 96 átomos (32 átomos de Ce e 64 átomos de O). Na sequência, modelou-se um defeito extrínseco, onde o átomo de Ce situado origem do sistema de coordenadas de eixo do cristal foi substituído por um átomo de Cd ou Ta, correspondendo a uma concentração de dopante de 3%.

É importante mencionar que dependendo do tipo de defeito a ser considerado no modelo de supercélula, a rede cristalina tende a mudar ligeiramente da original. Entretanto em um bom modelo de supercélula, o arranjo cristalino local como as distâncias e o número (se não houver vacâncias) de vizinhos dos sítios cristalinos não mudam em relação a célula original. Assim os resultados de EFG nos modelos deste trabalho não são influenciados por uma representação diferente da rede de bravais da célula original.

Existe uma infinidade de posições cristalográficas para a criação de defeitos complexos. Analisamos os casos em que a monovacâncias e a divacâncias de oxigênio estão localizadas respectivamente em 1NN, 2NN e 1NN do íon Cd. Para modelagem de monovacâncias (Fig. 2.6a), quando  $V\ddot{O}$  está localizada em 1NN (111), o Cd é coordenado por sete oxigênios equivalentes primeiros vizinhos, quando a  $V\ddot{O}$  localizado em 2NN (112), o Cd é coordenado por oito oxigênios equivalentes primeiros vizinhos. Para modelagem de divacância (Fig. 2.6b), a supercélula com  $V\ddot{O}$  em 1NN é adotada para modelagem de uma nova supercélula padrão, na qual essa monovacância é considera como fixa (esfera cinza na Fig. 2.6). Porém, devido às transformações de simetria, ele foi alocado do plano (111) para

(11 $\bar{1}$ ). A nova supercélula possui uma operação de simetria a mais que sua predecessora ( $C_s = \{\sigma_h, \sigma_h^2 = E\}$ ), e o Cd fica coordenado por sete átomos de oxigênio em configurações geométricas inequivalentes: Um átomo de oxigênio está localizado no plano ( $\bar{1}\bar{1}1$ ). Três átomos de oxigênio coordenados nos planos (111) e outros três átomos de oxigênio no plano ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ). Assim, é necessário remover apenas um oxigênio de cada plano para o mapeamento completo das divacâncias.

Um comentário importante a respeito do número de pontos- $k$ . Dado que todas as supercélulas provêm da duplicação da célula protótipo e os cálculos consideram o espaço cristalino recíproco, os vetores de onda  $\vec{K}$  são inversamente proporcionais aos vetores de rede ( $\vec{K} = 2\pi/2a$ ) e conseqüentemente tamanho da ZB da supercélula é duas vezes menor que a ZB da célula pura. Assim nas supercélulas deste trabalho são necessários um número menor de pontos- $k$  na ZB para integração. Nesse caso pelo método de Monkhorst [67], são levados em conta 4 pontos- $k$  no processo de amostragem da ZB.

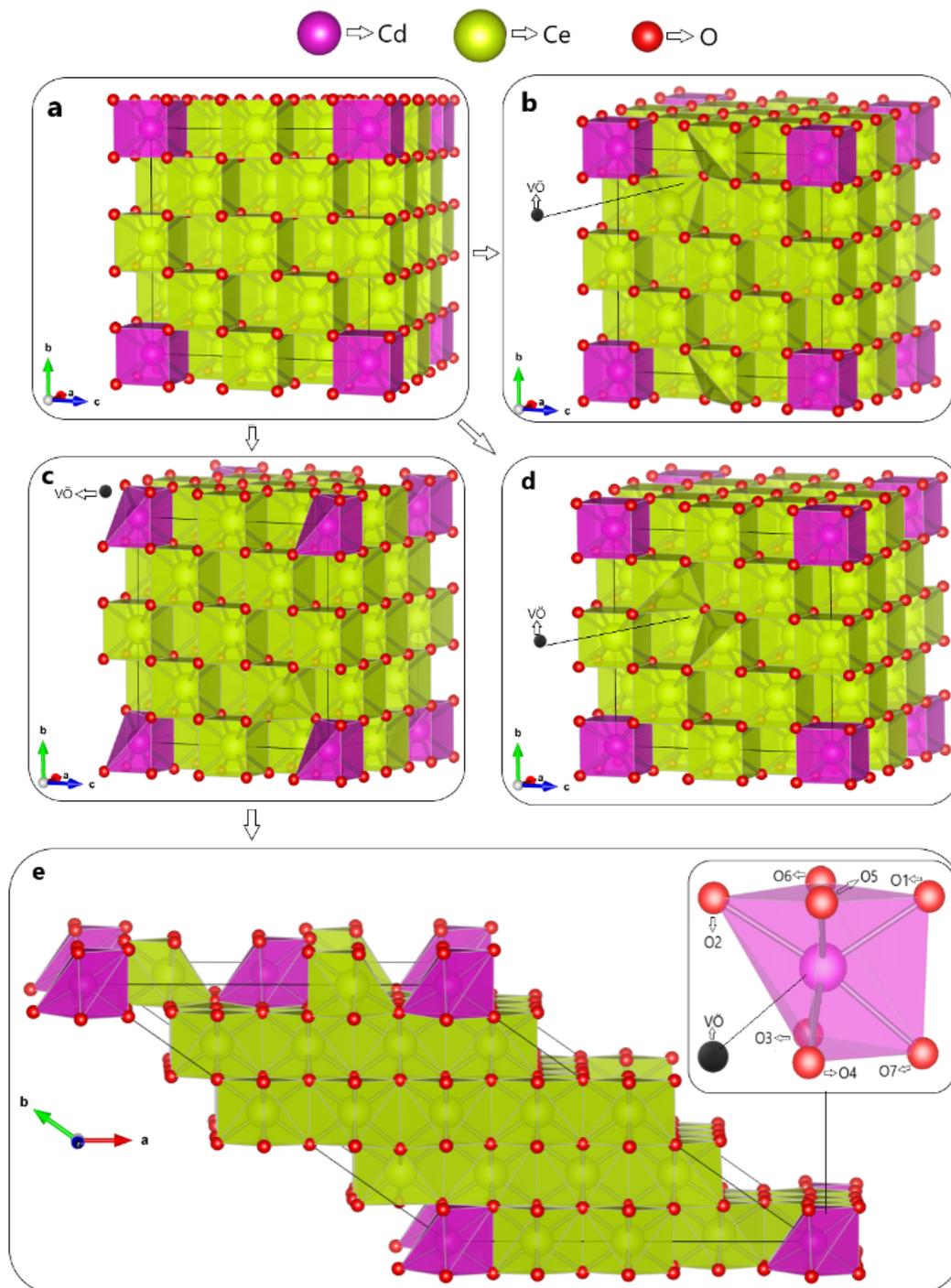


Figura 2.5: Modelos de supercélula contendo diferentes arranjos de vacâncias de oxigênio

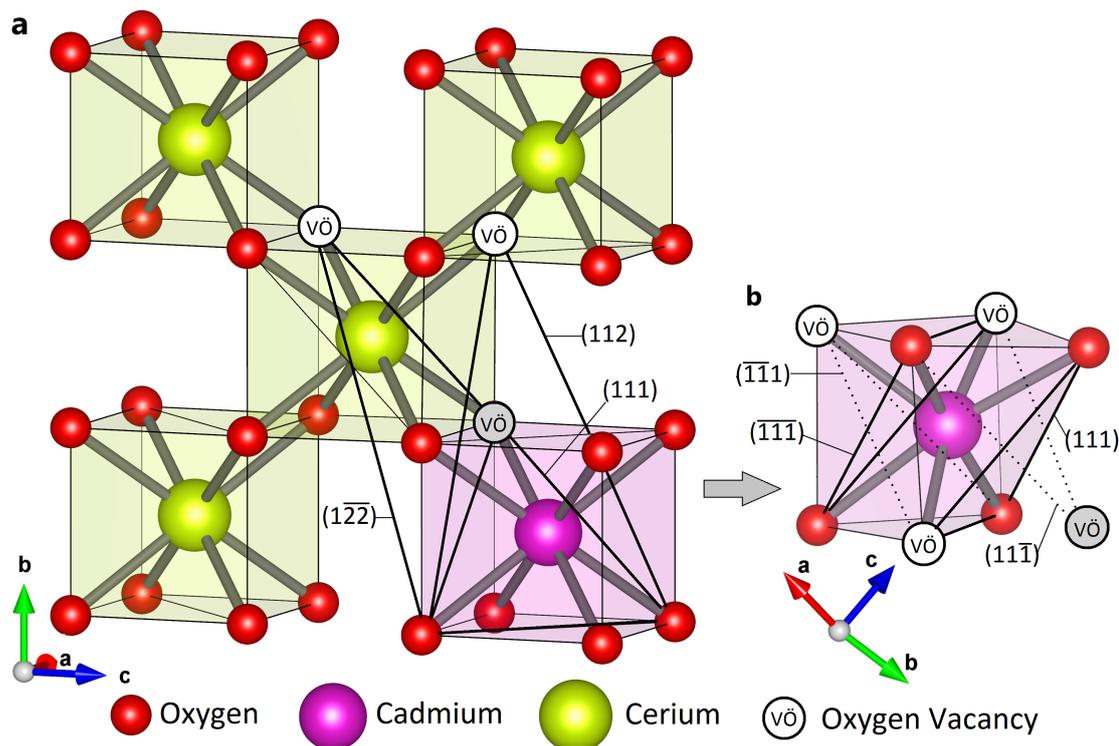


Figura 2.6: Representação destacada dos sítios de impureza das supercélulas ilustradas na Fig. 2.5. a) sítio de impureza da supercélula com possibilidade de formação de monovacâncias em diversas coordenações aniônicas, 1NN, 2NN, 3NN... b) sítio de impureza da supercélula com divacâncias de oxigênio em 1NN.

## 2.2.2 Procedimento de Cálculo no WIEN2k

Todos os cálculos deste trabalho foram realizados na base FP-LAPW/APW+lo por meio do pacote computacional WIEN2K, e este possui uma extensa documentação, que pode ser acessada na Ref.[68]. O WIEN2k é constituído por programas que correspondem a etapa de inicialização (NN, SGROUP, SYMMETRY, LSTART, KGEN e DSTART) e aos programas correspondentes ao ciclo SCF (LAPW0, LAPW1, LAPW2, LCORE e MIXER). Todos esses programas são escritos em linguagem Fortran 90 e unidos por scripts escritos em linguagem C, desempenhando individualmente uma tarefa específica.

Antes de tudo, é necessário criar um arquivo de informações cristalográficas sobre o sistema de estudo, nessa etapa efetua-se uma revisão bibliográfica sobre propriedades gerais do sólido (como parâmetro de rede, posições de *wickoff*, magnetismo, diagrama de fases cristalinas) assim como as particularidades de interesses (defeitos substitucionais, vacâncias, superfícies, etc.). No WIEN2K a extensão desse arquivo é o "*struct*".

Em seguida os programas de inicialização podem ser executados sequencialmente, gerando os dados necessários para o cálculo principal. O procedimento consiste na execução

dos seguintes programas:

**x nn:** Determina os primeiros vizinhos de todos os átomos e suas respectivas distâncias e avalia uma possível superposição das esferas de *muffin-tin*.

**x sgroup:** Calcula o grupo pontual e espacial da estrutura cristalina.

**x symmetry:** Gera um novo *struct* com as operações de simetria definidas a partir da escolha do grupo espacial que caracteriza a estrutura, bem como o grupo pontual dos sítios atômicos. E também gera as expansões *LM* (coeficientes de Gaunt) para os harmônicos de rede assim como a matriz de rotação local entre o PAS e o sistema do cristal.

**x lstart:** Produz a densidade eletrônica inicial dos átomos constituintes, defini-se a energia de separação que determina quais orbitais serão tratados como estados caroço, semi-caroço ou valência para definir o tipo de função de base apropriada. Além disso, defini-se o tipo de funcional de troca e correlação.

**x kgen:** Estabelece o número de pontos-*k* na ZB.

**x dstart:** Gera a densidade eletrônica para os ciclos autoconsistentes a partir da superposição das densidades de cada átomo constituinte.

Após a finalização dos programas executados na fase inicial obtêm-se a densidade eletrônica inicial do sistema para o cálculo SCF, em seguida os programas do ciclo são executados para calcular soluções das equações de Kohn-Sham. Esta tarefa inclui as seguintes operações:

**LAPW0:** Gera o potencial efetivo a partir da densidade eletrônica com o somatório dos potências coulombiano e de troca e correlação.

**LAPW1:** Determina as autofunções e autovalores associados às bandas de valência.

**LAPW2:** Calcula a densidade de carga da banda de valência a partir dos valores próprios.

**CORE:** Determina os estados associados a *muffin-tin*, bem como a densidade de carga.

**MIXER:** Sobrepõe as densidades de caroço, semi-caroço e valência na densidade total e combina a resultante com as densidades obtidas nos ciclos anteriores, de forma a facilitar a convergência.

A análise dos dados experimentais de EFG pode ser demasiadamente complicada. Por muito tempo, a computação do EFG em sólidos foi amplamente realizada através do Modelo de Cargas Pontuais (PCM) [69] onde o EFG é descrito em termos eletrostáticos por meio de cargas positivas, cujo os íons estão situados nos sítios de uma rede não cúbica. De fato, se a função

de onda é conhecida para o Hamiltoniano da interação quadrupolar os elementos tensoriais do EFG podem ser calculados diretamente (e.g.  $V_{zz} = qr^{-3}(3\cos^2\theta - 1)$ ).

No entanto, as características das ligações químicas e as propriedades estruturais do material estudado é completamente negligenciada. Atualmente, é bem aceito que o cálculo do EFG a partir dos métodos de primeiros princípios fundamentados DFT são em quase todos os aspectos superiores ao PCM. Como exemplo, o método FP-LAPW tem sido empregado de forma bem sucedida desde 1985 [70] na interpretação dos resultados experimentais. Outras abordagens também tem sido empregadas como o FP-LMTO [71], FP-KKR [72], PAW/GI-PAW [73].

Geralmente, o EFG é implementado em códigos computacionais em termos de coordenadas esféricas, cuja a matriz com os elementos tensoriais do EFG é construída a partir da Eq. 1.10, por meio de uma expansão em série de Taylor de 2ª ordem com os harmônicos esféricos de Laplace.

$$V_{ij} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r^2} \begin{pmatrix} V_2^2(\vec{r}) - \frac{1}{\sqrt{3}} V_0^2(\vec{r}) & V_{-2}^2(\vec{r}) & V_1^2(\vec{r}) \\ V_{-2}^2(\vec{r}) & -V_2^2(\vec{r}) - \frac{1}{\sqrt{3}} V_0^2(\vec{r}) & V_{-1}^2(\vec{r}) \\ V_1^2(\vec{r}) & V_{-1}^2(\vec{r}) & \frac{2}{\sqrt{3}} V_0^2(\vec{r}) \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

No PAS, esta matriz deve ter traço nulo com as cinco componentes independentes do momento angular  $V_m^l$  ( $l = 2, m = 0, \pm 1, \pm 2$ ). Utilizando a Eq. 1.19, a expressão geral para a principal componente do EFG pode ser expressa em termos da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ :

$$V_{zz} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} 2 \lim_{r \rightarrow 0} [V_0^2(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \frac{(3\cos^2\theta - 1)}{2r^3} d\vec{r} = \int \rho(\vec{r}) \frac{2P_2(\cos^2\theta)}{r^3} d\vec{r} \quad (2.7)$$

Onde  $P_2(\cos^2\theta)$  é um polinômio de Legendre de 2ª ordem.

No WIEN2k,  $\rho(\vec{r})$  é expresso em termos de funções simétricas conhecidas como harmônicos de rede (combinações lineares de harmônicos esféricos):

$$\rho_M^L(\vec{r}) = \sum_{E < E_F} \sum_{lm} \sum_{l'm'} R_m^l(\vec{r}) R_{m'l'}(\vec{r}) G_{LL'}^{Mmm'}. \quad (2.8)$$

O termo  $R_m^l$  são funções radiais com momento angular  $l$  ou  $l'$  e  $G_{LL'}^{Mmm'}$  são os coeficientes de Gaunt (uma integral sobre um produto de harmônicos esféricos) que restringem ainda mais o número de contribuições para o  $V_{zz}$ . No caso para desciação do EFG só interessa  $\rho_0^2$  (com  $L = 2$

e  $M = 0$ ), apenas  $l = l' = 1$  e  $l = l' = 2$  (e as menos expressivas,  $l = 0, l' = 2$  e  $l = 1, l' = 3$ ) fornecem números de Gaunt diferentes de zero. Em ordem, tais contribuições são rotuladas, respectivamente como  $p-p$ ,  $d-d$ , ( $s-d$  e  $p-f$ ) para o EFG. Isto é, para elétrons com um forte caráter- $p$  têm-se duas vezes a contribuição  $p$  (ou  $p-p$ ), que se combinam para fornecer uma densidade que representa uma densidade eletrônica  $p$  "pura").

Para uma dada densidade de carga, o potencial de Coulomb  $V_0^2$  é resolvido numericamente através da equação de Poisson, cuja a solução do problema de contorno é obtida pelo método proposto por Weinert [74]. Isso produz o coeficiente  $V_0^2$  para calcular o  $V_{zz}$  [75]:

$$V_0^2 = -C_0^2 \int_0^R \frac{\rho_0^2(\vec{r})}{r} dr + C_0^2 \int_0^R \frac{\rho_0^2(\vec{r})(r/R)^5}{r} dr + \frac{5C_0^2}{R^2} \sum_K V(K)J_2(KR)Y_0^2(K), \quad (2.9)$$

com  $C_0^2 = 2(4\pi/5)^{1/2}$ , sendo  $J_2(KR)$  a função esférica de Bessel de ordem 2. O primeiro termo da Eq. (2.9) é a contribuição não esférica dos elétrons de valência e semi-carço para o  $V_{zz}^{val}$  (somente a contribuição na esfera de *muffin-tin*) que corresponde ao argumento da integral da Eq. (2.7). O segundo termo surge ao resolver-se o problema de contorno para garantir a continuidade do potencial em  $r = R$ . E o ultimo termo tem origem na densidade de carga externa às esferas atômicas. Os dois últimos termos da Eq. (2.9) representam a contribuição da rede cristalina ( $V_{zz}^{rede}$ ).

É importante mencionar que as contribuições  $V_{zz}^{val}$  e  $V_{zz}^{rede}$  são formalmente exatas e portanto não são as mesmas contribuições do PCM, uma vez que os efeitos de hibridização entre as cargas da sonda e seu vizinhos são completamente negligenciadas nesse modelo.

### 2.2.3 Critérios de Convergência

Os parâmetros que mais influenciam no EFG são: O número de funções de base ( $R_{MT} \times K_{max}$ ), o número de pontos- $k$  na ZB, a acurácia dos critérios de convergência, o funcional de troca e correlação (LDA, GGA, etc.), a estrutura (i.e. volume, razão  $c/a$ , posições atômicas, grupo pontual de simetria). O ciclo SCF é finalizado, somente se os critérios de convergência estabelecidos forem atingidos então a densidade eletrônica após sucessivos ciclos correspondera a energia do estado fundamental do sistema. Para o gerenciamento do ciclo SCF no WIEN2k é possível escolher entre três critérios de convergência, em ordem de predominância:

- cc (e)**: Convergência em carga entre as duas últimas interações do ciclo SCF.
- fc (mRy/a.u)**: Convergência baseada na magnitude da força total sobre os átomos entre as três últimas interações do ciclo SCF (Exceto para sítios cristalinos que possuem grupo pontual cúbico).
- ec (Ry)**: Convergência baseada na energia total do sistema entre as três últimas interações do ciclo SCF.

Definir valores apropriados é essencial para expressar um equilíbrio entre precisão e tempo de computação do EFG. Neste trabalho, o funcional de correlação e troca adotado foi o GGA na parametrização PBE. A energia total do sistema foi utilizada como referência para obtenção de valores ótimos dos parâmetros mencionados anteriormente.

Outra propriedade crucial são as forças totais sobre os átomos (Forças de Hellman-Feynman + Correções de Pulley) que constituem o sólido. Com o intuito de obter-se as posições de equilíbrio, um "*reverse-communication trust-region Quasi-Newton method*" da biblioteca PORT [76] foi empregado para determinar-se as posições atômicas de equilíbrio (i.e, onde energia total dos sistema é mínima) de todos os modelos de supercélulas desse trabalho.

Nesse método desenvolve-se o ciclo SCF para posições atômicas fixas, assim que os critérios de convergência forem satisfeitos, calcula-se as forças e caso estas não estejam dentro da tolerância estabelecida, os átomos são movidos para um novo conjunto de posições fixas e contrói-se um novo ficheiro .struct, extrapolando-se a densidade do ciclo scf anterior para o novo cálculo SCF. Este processo deve ser repetido, conforme o fluxograma da FIG. 2.7, gerando-se diversos arquivos "structs" conforme o necessário, até que as forças sobre os átomos esteja abaixo da tolerância estabelecida.

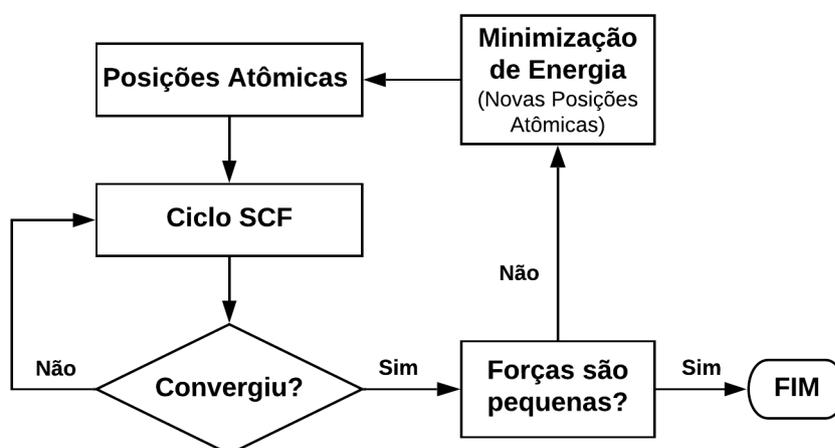


Figura 2.7: Esquema de minimização de parâmetros internos por meio do método PORT.

Para uma grandeza sensível como o EFG, geralmente uma tolerância de força menor ou igual a 5 mRy/bohr é o ideal. Nesse processo pode ocorrer a superposição das esferas de Muffin-Tin, caso isso ocorra, deve-se efetuar uma redução sutil dos mesmos (e recomeçar todo o processo de minimização) uma vez que é sempre desejável ter-se os maiores  $R_{mt}$  possíveis, pois quanto menor for o  $R_{mt}$ , maior será a região intersticial e conseqüentemente um maior número de ondas planas serão utilizadas como funções de base, elevando o custo computacional.

No PORT calcula-se a energia total e não as forças diretamente ( $F_i = -dE_{tot}/d\vec{r}_i$ ). Caso a energia e as forças não sejam "compatíveis", e.g. devido a um mal critério de convergência no ciclo SCF,  $R_{MT}K_{max}$  pequeno ou uma baixa amostragem de k-points, o PORT pode falhar. No WIEN2k existem outros métodos alternativos de otimização numérica e.g. NEW1, NEWT, BFGS e o altamente recomendado MSRa1 que varia as posições atômicas e a densidade eletrônica de forma simultânea [77].

## Capítulo 3

# Aplicação da Técnica PAC e Cálculos de DFT para investigação do EFG

### 3.1 CeO<sub>2</sub> - <sup>111</sup>In/<sup>111</sup>Cd

#### 3.1.1 Resultados e discussões das medidas de PAC

Considerando que o CeO<sub>2</sub> cristaliza num sistema cristalino cúbico não deveria-se esperar perturbações na correlação angular da cascata  $\gamma - \gamma$  do estado intermediário do <sup>111</sup>Cd que produzissem interações de frequência de ordem quadrupolar. Tendo em vista isso, investigamos razões físicas para existência dessas interações hiperfinas. É bem entendido que a céria constituída por íons trivalentes de Ce<sup>+3</sup> potencializam a deficiência de oxigênio. Portanto, é bem favorável considerar um cenário que o EFG na céria seja devido a presença de vacâncias de oxigênio nos sítios sonda conforme sugerido por Wang et al. [7].

Na FIG. 3.1 são mostrados os espectros referentes as medidas PAC com <sup>111</sup>Cd incorporado na rota de síntese da amostra. Uma característica importante nos espectros é rápida queda da anisotropia seguido de um forte amortecimento na amplitude de oscilação próximo à origem da escala de tempo. Esse comportamento em PAC é atribuído a interações dinâmicas decorrentes de flutuações de carga que produzem EFG dependente do tempo. Por Tal comportamento estocástico foi incluído no modelo de ajuste de acordo com a Eq. (2.5) onde caracterizamos três frequências de quadrupolo que correspondem a núcleos-sonda que ocuparam três diferentes tipos de sítios catiônicos da amostra de céria. Os sítios A e B apresentam frequências de quadrupolo bem definidas, nos quais atribuímos suas respectivas

frações de  $^{111}\text{Cd}$  relativas a ocupação substitucional de dois sítios catiônicos localizados nas regiões mais internas do grão de céria. Já o sítio X tem uma frequência altamente distribuída na qual tem sua fração de  $^{111}\text{Cd}$  ocupando de forma substitucional sítios catiônicos associados a defeitos de superfícies.

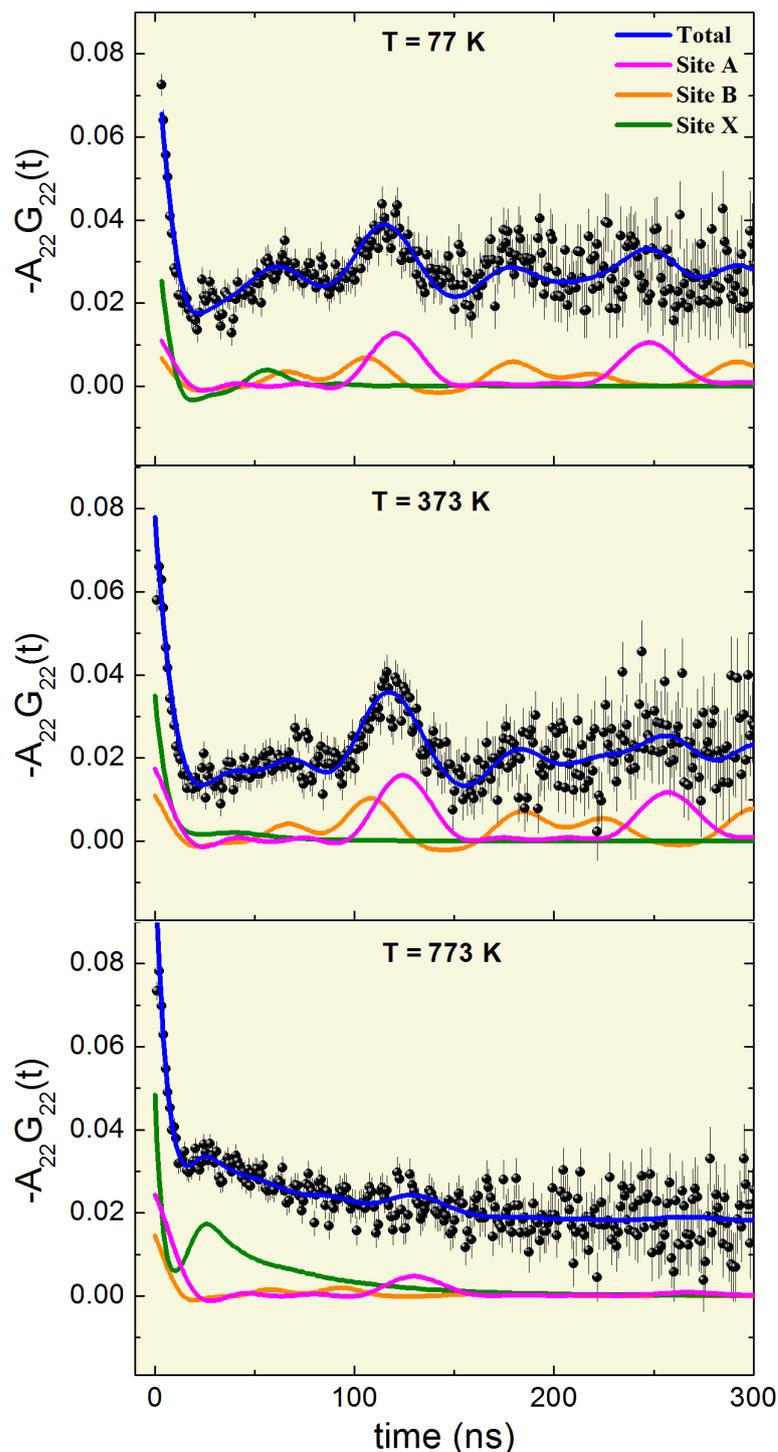


Figura 3.1: Espectros PAC correspondentes ao  $^{111}\text{Cd}$  introduzido na amostra de  $\text{CeO}_2$  durante o procedimento de síntese. As linhas sólidas representam os ajustes da função perturbação teórica.

Na Tab. 3.1 são listados os parâmetros hiperfinos obtidos a partir das medidas do PAC. Onde o resultado experimental do sitio A ( $f = 17,4\%$ ) está em excelente concordância com o sitio A reportado por Wang et al. [7], onde à temperatura ambiente, obtiveram um fator de acoplamento quadrupolar de  $\nu_q = 53,05$  MHz com  $\eta = 0$ . Esse sitio axialmente simétrico foi associado à monovacância de oxigênio aprisionada na primeira ou segunda vizinhança aniônica dos núcleos-sonda. Levando em conta que o  $^{111}\text{Cd}^{+2}$  comporta-se como uma impureza duplamente aceitadora ao ocupar a posição do  $\text{Ce}^{+4}$ , com efeito da diferença de valência entre essas duas espécies atômicas, é plausível sugerir que ocorrerá a formação de dois buracos de elétron. Assim, como um efeito compensatório, uma vacância de oxigênio na primeira coordenação é formada para estabilizar o sistema. Quanto a baixa magnitude da frequência quadrupolar para esse sitio pode ser atribuída as dimensões relativamente reduzidas da sonda que permite uma grande relaxação local.

Tabela 3.1: parâmetros hiperfinos em função da temperatura obtidos a partir das medidas de PAC correspondentes ao  $^{111}\text{Cd}$  introduzido na amostra de  $\text{CeO}_2$  durante o procedimento de síntese.

Sítio	T(K)	$f(\%)$	$\nu_Q(\text{MHz})$	$\eta$	$\delta(\%)$	$\lambda(\text{MHz})$
A	77	17.4	51.96	0	5	0.02
B	77	11.7	59.18	0.36	4.65	0.4
X	77	70.9	64.74	0.63	68.3	43.97
A	373	17.4	50.18	0	5	0.92
B	373	11.7	55.89	0.36	4.65	0.4
X	373	70.9	63.41	0.63	68.3	46.75
A	773	17.4	48.4	0	5	11.72
B	773	11.7	64.63	0.36	4.65	19.73
X	773	70.9	120.49	0.63	68.3	20.46

Quanto ao sitio B que reportamos, em temperaturas não tão elevadas está em excelente concordância com o sitio B de Wang et al. [7], apresentando  $\nu_q = 60,43$  MHz e  $\eta = 0,35$ . Os autores especularam que o sitio B, considerando sua baixa frequência de quadrupolo poderia ser a  $\text{V}\ddot{\text{O}}$  do sitio A com uma outra  $\text{V}\ddot{\text{O}}$  situada em outra coordenação, ou mesmo as duas vacâncias localizadas em uma mesma coordenação mais distante. É válido ressaltar que este sitio no trabalho de Wang só é caracterizado quando a céria é dopada com Ítrio ou quando é efetuado um tratamento térmico por 0,5 h a 1473 K em pressão de  $p(\text{O}_2) = 5$  mTor.

E por fim, a fração correspondente ao majoritário sitio X ( $f=70.9\%$ ), cujo o EFG observado bem como sua alta distribuição indicam que os núcleos-sonda ocuparam regiões

distorcidas, muito provavelmente nos contornos de grão (ver Fig. 3.2). Certas evidências experimentais suportam essa hipótese. É bem entendido que os contornos de grão de  $\text{CeO}_2$  possuem concentrações expressivas de vacâncias de oxigênio, elétrons e buracos de elétrons [78–81]. Além do mais, Wang et al. [7], utilizando amostras de  $\text{CeO}_2$  calcinadas a 1273 K, efetuou medidas PAC a 1073K onde esperavam obter um padrão de espectro predominantemente cúbico (EFG nulo), porém o espectro apresentou um forte amortecimento próximo a origem da escala de tempo de observação. Porém, quando a amostra foi calcinada durante 6h a uma temperatura de 1873K o tamanho médio do grão cresceu na ordem de  $10 \mu\text{m}$  e o espectro a 1073K revelou que a fração majoritária dos núcleos-sonda passaram a ocupar posições catiônicas de um ambiente cristalino cúbico.

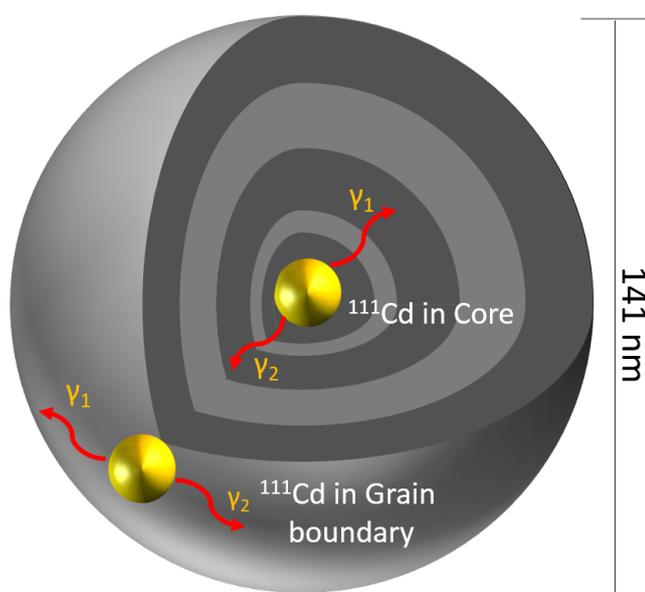


Figura 3.2: Representação esquemática do grão de céria com  $^{111}\text{Cd}$  localizado no núcleo (refletindo a existência do Sítio A e no Sítio B) e no contorno do grão (refletindo a existência do Sítio X).

Agora levando em conta a natureza estocástica desses sítios, isto é, efeitos dinâmicos e a dependência dos parâmetros hiperfinos com a temperatura (ver Tab. 3.1), uma vez que os portadores de cargas vão obter energia térmica suficiente para vencer a barreira de potencial criada pelos núcleos sonda. Até 373 K nota-se que para todos os sítios o parâmetro de relaxação ( $\lambda$ ) muda muito pouco, indicando que os portadores permanecem aprisionados no sítio da impureza. No entanto, a 773 K, os valores de  $\lambda$  variam significativamente e os espectros apresentaram forte amortecimento nos sítios. Este resultado revela uma dependência temporal do EFG devido a mobilização dos portadores de cargas no sítios sonda. Dada a natureza de condutividade mista da céria, no caso do sítio A e do sítio B, o EFG é

governado pela presença vacâncias de oxigênio aprisionadas nos sítios sondas situados no interior do grão de céria, onde a periodicidade inerente a rede cristalina cúbica favorece um situação de equilíbrio local onde os elétrons liberados pelas vacâncias de oxigênio compensam os buracos oriundos da natureza duplamente aceitadora do  $^{111}\text{Cd}^{+2}$ . No caso do sítio B, a quantidade de elétrons deixada pelo par de vacâncias de oxigênio será maior que a quantidade de buracos, essas cargas excedentes deverão localizar-se em íons de Ce vizinhos a impureza. Todo esse mecanismo de compensação fomentado pela elevada cristalinidade no interior do grão faz com que o *hopping* de vacâncias de oxigênio ocorra entre sítios sonda equivalentes, o que justifica o fato do  $\nu_Q$  praticamente não mudar com a elevação da temperatura de medida. Já no cenário do sítio X devido a menor cristalinidade ocorre uma situação física instável. Com o aumento da temperatura, a vacâncias de oxigênio serão aniquiladas do sítio sonda, gerando um desequilíbrio devido a concentração de defeitos eletrônicos que potencializarão o fenômeno de *after-effects* durante o processo de captura eletrônica na transmutação do  $^{111}\text{In}$  para o  $^{111}\text{Cd}$ , que deixa o núcleo da sonda em um estado altamente ionizado, afetando a correlação angular e, portanto, gerando expressivas variações em  $\nu_Q$ .

Após a medida em 773 K, testou-se a reversibilidade do processo, efetuando-se uma nova medida com a mesma amostra em temperatura ambiente. Constatamos que o espectro deste ensaio é bem similar com a medida inicial, apenas com uma pequena diferença entre os espectros que pode ser justificada devido as medidas em alta temperatura se equipararem a um processo de *annealing*. Assim, o sistema sofre um rearranjo estrutural, modificando sutilmente a anisotropia do padrão de emissão da cascata gama dos núcleos-sonda.

Um outro objetivo importante deste trabalho foi determinar um método mais eficiente de incorporar os núcleos-sonda no  $\text{CeO}_2$ . Inicialmente, tentou-se por meio de difusão que consistiu em adicionar a solução de  $^{111}\text{InCl}_3$  na superfície da amostra seguido de um tratamento térmico. No entanto, os espectros da FIG. 3.3. mostram que a difusão não foi bem sucedida. Assim, diante dessa problemática, decidimos não realizar a segunda tentativa pelo método de difusão e optamos por incorporar a sonda no processo de síntese, no qual obteve-se melhores resultados.

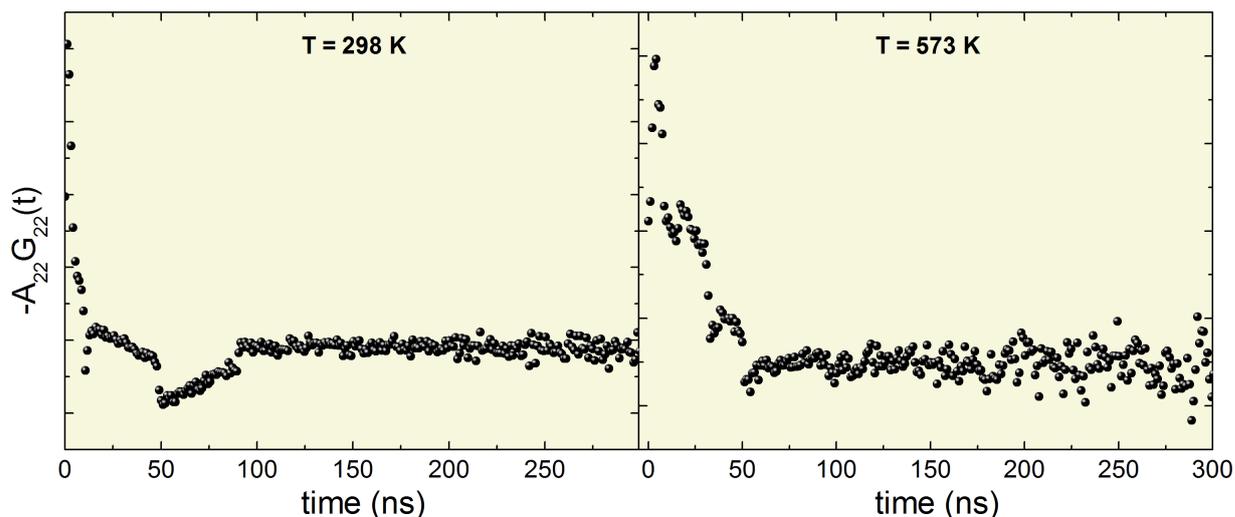


Figura 3.3: Espectro PAC correspondente ao  $^{111}\text{Cd}$  introduzido na amostra de  $\text{CeO}_2$  via processo de difusão

### 3.1.2 Resultados e discussões dos Cálculos de DFT

Para melhor elucidar os resultados de PAC, desenvolvemos cálculos de propriedades estruturais e eletrônicas a partir da metodologia APW+lo. Todos os valores referentes ao  $V_{zz}$  (a componente principal do EFG) estão em unidades de  $10^{21} \text{Vm}^{-2}$ . O termo  $V_{zz}^{tot}$  é a quantidade a ser comparada com o valor experimental de  $V_{zz}$  extraído dos resultados do PAC. Neste trabalho, o cálculo de  $V_{zz}^{tot}$  corresponde ao total da soma das contribuições orbitais:  $V_{zz}^{pp}$ ,  $V_{zz}^{sd}$ ,  $V_{zz}^{dd}$  (i.e.  $V_{zz}$  vem de elétrons com forte caracter  $d$ , portanto você tem duas vezes  $d$  ou  $dd$ , que representa uma densidade de elétrons "puramente"  $d$ ). Como mencionado anteriormente, a abordagem de supercélula foi usada para investigar defeitos pontuais que dão origem ao EFG na céria. Na análise do EFG, foram considerados dois conjuntos de parâmetros internos estruturais: as posições atômicas experimentais (supercélula não relaxada) e as posições atômicas de equilíbrio na DFT (supercélula relaxada). Como na céria o  $\text{Cd}^{+2}$  se comporta como uma impureza aceitadora e duplamente ionizada (valência da impureza é menor que a do íon que a mesma substituiu), esse defeito extrínseco gera lacunas de carga, que podem (ou não) induzir uma recombinação na densidade de elétrons que afete fortemente o EFG no sítio da impureza, pondo em dúvida o real estado de carga da impureza no cálculo que melhor represente os resultados experimentais. Portanto, para a análise de EFG, um estudo de compensação de carga (núcleo *versus* elétrons) foi considerado.

Em relação ao sistemático mapeamento de defeitos pontuais, o desenvolvemos por ordem de complexidade. Em princípio, simulamos o cenário mais idealizado em que um átomo de Ce foi substituído por Cd na supercélula sem a presença de qualquer defeito

Tabela 3.2: Distâncias interatômicas,  $d(\text{Cd}-\text{O}_n)$  em unidades de Å, entre Cd e O-1NN na supercélula de  $\text{Ce}_{0,97}\text{Cd}_{0,03}\text{O}_2$  considerando dois estados de carga.

$d(\text{Cd} - \text{O}_n)$	célula não relaxada			célula relaxada		
	$q = 0$	$q = -1$	$q = -2$	$q = 0$	$q = -1$	$q = -2$
$d(\text{Cd} - \text{O}_1)$		2,37		2,42	2,44	2,46
$d(\text{Cd} - \text{O}_2)$		2,37		2,42	2,44	2,46
$d(\text{Cd} - \text{O}_3)$		2,37		2,42	2,44	2,46
$d(\text{Cd} - \text{O}_4)$		2,37		2,42	2,44	2,46
$d(\text{Cd} - \text{O}_5)$		2,37		2,42	2,44	2,46
$d(\text{Cd} - \text{O}_6)$		2,37		2,42	2,44	2,46
$d(\text{Cd} - \text{O}_7)$		2,37		2,42	2,44	2,46
$d(\text{Cd} - \text{O}_8)$		2,37		2,42	2,44	2,46

intrínseco, e.g. vacâncias de oxigênio. Conforme descrito anteriormente, consideramos em nossos cálculos um "estado de carga neutro" ( $q = 0$ ) e dois estados "carregado", nos quais em um deles adicionamos  $1e^-$  e no outro  $2e^-$  (respectivamente,  $q = -1$  e  $q = -2$ ). Para este ensaio nossas previsões mostram que o EFG é nulo na impureza e independe dos estados de carga considerados. Dada a sensibilidade dessa grandeza hiperfina, postulamos que na ausência de vacâncias de oxigênio no *bulk*, o sítio da impureza apresenta nenhuma desordem local significativa que possa gerar EFG. Este resultado é visto com mais clareza na Tab. (3.2), onde os comprimentos das ligações na impureza após o relaxamento estrutural aumentam isotropicamente, preservando assim a simetria cúbico-octaédrica do sítio catiônico. O aumento dos comprimentos das ligações está relacionada ao fato do raio iônico do  $\text{Ce}^{+4}$  (0,97 Å) numa coordenação de oito ânions, ser menor que o raio iônico do  $\text{Cd}^{+2}$  (1,1 Å) [82]. Portanto, neste contexto, é útil entender como os níveis de impureza afetam a estrutura de bandas, fornecendo assim, informações sobre o comportamento do EFG. A composição dos estados eletrônicos totais, bem como suas projeções são mostrados e discutidos a seguir.

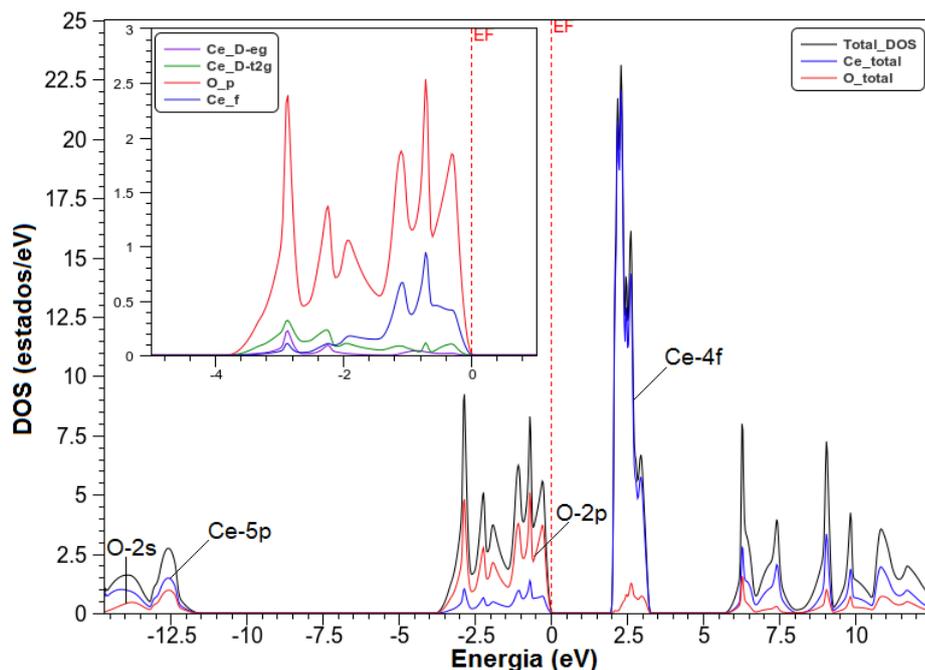


Figura 3.4: TDOS do  $\text{CeO}_2$  e PDOS de alguns de estados eletrônicos de  $\text{Ce}$  e  $\text{O}$  (gráfico menor). A linha tracejada representa a energia de Fermi. O máximo de energia permitido para o topo da banda banda de valência (Energia de Fermi) foi definido como energia zero,  $E - E_F$ .

A FIG. 3.4, representa a Densidade dos estados eletrônicos total (TDOS) do  $\text{CeO}_2$  puro e algumas projeções (PDOS) relativas ao Cério e Oxigênio (gráfico menor). Nesta figura, observa-se que a banda ocupada de mais baixa energia é constituída pelos estados  $\text{O-2s}$  e  $\text{Ce-5p}$ . O estado  $\text{O-2p}$  é o principal formador da banda ocupada de mais alta energia (banda característica do  $\text{CeO}_2$ ) que define o máximo da banda de valência, possui uma largura de  $\sim 4 \text{ eV}$ , estando em excelente concordância com resultados experimentais[23, 83], bem como resultados de cálculos[22]. Enquanto que a banda estreita, que define o mínimo da banda de condução é formada principalmente pelo proeminente e delocalizado estado  $\text{Ce-4f}$ . O *gap* de energia entre a banda característica e a banda delocalizada de mais alta energia (constituída por estados  $\text{Ce-5d-6s}$ ), está em boa concordância com o valor de  $\sim 6 \text{ eV}$  reportado na literatura. Já o *gap* tradicional de energia entre o topo da banda de valência e mínimo da banda de condução é  $\sim 2 \text{ eV}$ , reproduzindo a característica de semiconductor de *gap* largo da céria, porém tal valor é subestimado em relação ao experimental de  $3 \text{ eV}$ , o que já é um resultado esperado para funcionais puros como LDA e GGA (Ref. [57]). Em relação ao PDOS (gráfico menor), como esperado, nota-se uma pequena contribuição de estados de caráter  $\text{Ce-4f}$  para a formação da banda característica, assim como o prevalente estado  $\text{O-2p}$  contribui para a formação da banda de caráter  $\text{Ce-4f}$ . Essa hibridização de estados é

responsável pela ionicidade menor que 4 do Ce [22], demonstrando assim uma natureza covalente da ligação entre Ce e O. Em relação ao desdobramento dos estados da referida banda característica, observa-se que os níveis que compõe o  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ) são totalmente degenerados, pois os três são verificados na mesma faixa de energia e são igualmente populados. Os níveis  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ ) também apresentam o mesmo comportamento do  $t_{2g}$ .

Tabela 3.3: Predição dos parâmetros hiperfinos na supercélula de  $Ce_{0,97}Cd_{0,03}O_{1,97}$  com a estrutura relaxada e não relaxada, considerando a possibilidade de formação de VÖ na 1NN e 2NN.  $V_{zz}$  está em unidades de  $10^{21} Vm^{-2}$ .

EFG	célula não relaxada		célula relaxada	
	VÖ em (111)	VÖ em (112)	VÖ em (111)	VÖ em (112)
$V_{zz}^p$	2,83	0,51	1,29	2
$V_{zz}^d$	3,84	0,12	1,47	0,55
$V_{zz}^{sd}$	-0,19	-0,02	-0,09	-0,04
$V_{zz}^{tot}$	<b>6,48</b>	<b>0,63</b>	<b>2,67</b>	<b>2,49</b>
$\eta$	0	0,12	0	0,52

PAC (Neste trabalho): Sítio A  $\{V_{zz} = 2,59 ; \eta = 0\}$   
PAC Wang et al. [7]: Sítio A  $\{V_{zz} = 2,65 ; \eta = 0\}$

Tabela 3.4: Distâncias interatômicas  $d(Cd-O_n)$  do Cd em relação a O-1NN para a supercélula  $Ce_{0,97}Cd_{0,03}O_{1,97}$  com a estrutura relaxada e não relaxada, considerando a possibilidade de formação de VÖ na 1NN e 2NN.  $d(Cd-O_n)$  está em unidade de Å.

$d(Cd - O_n)$	célula não relaxada		célula relaxada	
	VÖ em (111)	VÖ em (112)	VÖ em (111)	VÖ em (112)
$d(Cd - O_1)$	2,37	2,37	2,36	2,41
$d(Cd - O_2)$	-	2,37	-	2,42
$d(Cd - O_3)$	2,37	2,37	2,39	2,43
$d(Cd - O_4)$	2,37	2,37	2,39	2,46
$d(Cd - O_5)$	2,37	2,37	2,39	2,46
$d(Cd - O_6)$	2,37	2,37	2,44	2,46
$d(Cd - O_7)$	2,37	2,37	2,44	2,46
$d(Cd - O_8)$	2,37	2,37	2,44	2,73

Agora em relação ao DOS na presença da impureza, FIG. 3.5, observa-se que além do esperado aumento dos número de estados (pois a supercélula tem um número muito maior de espécies atômicas, vide gráfico menor), o íon de O tem seus estados  $2p$  diretamente

hibridizados com os estados  $4d$  do Cd (ver Fig. 3.6), apresentando uma boa diluição de seu nível mais prevalente no sólido. Nesse contexto, chama-se atenção para um nível de impureza de caráter Cd- $5s$  definido na faixa de energia de  $5eV$ , no qual é estreito, intenso e delocalizado, com aspecto de pico aceitador de elétrons. Um outro aspecto importante a ser discutido é que os níveis de impureza praticamente não influenciam o *gap* de energia tradicional, preservando assim o caráter semiconductor, tal como observado no DOS da célula pura (FIG. 3.4). Esta similaridade pode ser enxergada com mais nitidez na projeção dos estados de caráter  $d$  do Cd (Fig. 3.6), onde os níveis  $t_{2g}$ ,  $e_g$  assim como nos níveis do Ce na célula pura, coexistem na mesma faixa de energia e são igualmente populados.

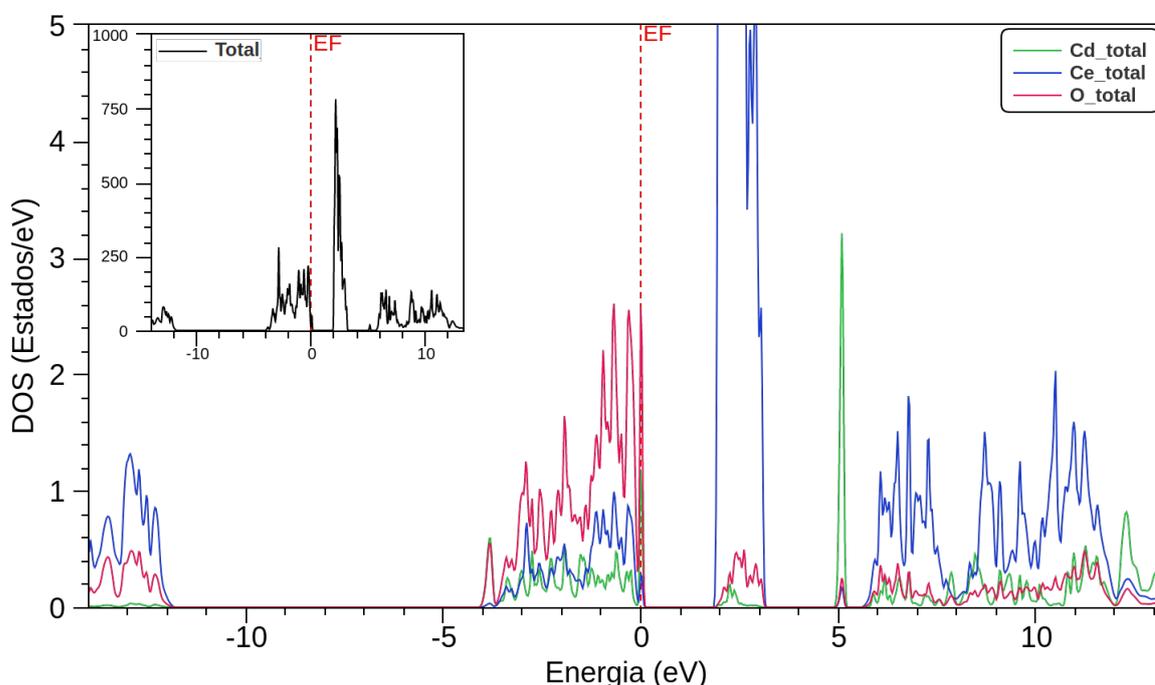


Figura 3.5: TDOS da supercélula de  $Ce_{0,97}Cd_{0,03}O_2$  (gráfico menor) e projeções de um íon de Ce, Cd e O, no estado de carga 0.

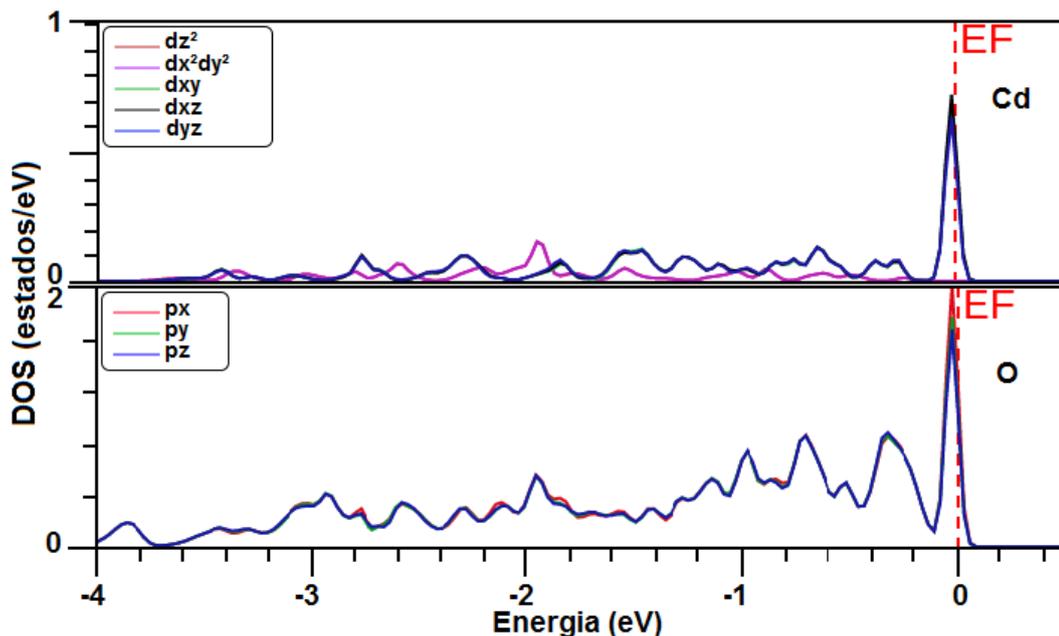


Figura 3.6: PDOS de alguns átomos do  $Ce_{0,97}Cd_{0,3}O_2$  no estado de carga 0. No caso, os subníveis  $d$  do Cd com os subníveis  $p$  de um íon  $O$  1NN do Cd.

Agora como próximo passo, damos sequência ao mapeamento de defeitos, modelando monovacâncias de oxigênio (V $\ddot{O}$ ) na célula. Considerando que nossos resultados de PAC, assim como os cálculos já expostos previamente, validam um mecanismo de compensação de carga via recombinação densidade de elétrons, onde a carga residual oriunda da V $\ddot{O}$  compensa a falta de carga gerada pelo defeito substitucional (Ce por Cd), portanto, não assumimos diferentes possibilidades de estado de carga para estes ensaios. E também somente a presença do Cd não quebras na simetria cúbica da supercélula, isto é, poderíamos manter o mesmo conjunto de operações de simetria com todos os oxigênios primeiros vizinhos ao Cd como equivalentes. Todavia, por conveniência, consideramos a maior liberdade variacional possível (até pra facilitar o processo de relaxação estrutural), escolhendo um grupo pontual triclínico. Assim, apenas a remoção de um oxigênio por coordenação é necessário para mapeá-la completamente.

Os resultados de computação do EFG (consulte a Tab. 3.3) preveem com sucesso a hipótese experimental de monovacância de oxigênio aprisionada por um Cd na 1NN, com valor de  $V_{zz} = 2,67 \times 10^{21} Vm^{-2}$  e  $\eta = 0$ . Wang et al. [7] sugeriram que o valor modesto obtido de  $V_{zz} = 2,65 \times 10^{21} Vm^{-2}$  poderia ser justificado por um grande relaxamento da rede devido ao pequeno tamanho do Cd. Nesse sentido, como podemos ver na Tab. 3.3, previmos um  $V_{zz} = 6,48 \times 10^{21} Vm^{-2}$  para supercélula com posições atômicas experimentais, com o processo de minimização de energia, o relaxamento introduzido no sítio da impureza diminui o valor

de  $V_{zz}$  em  $\sim 143\%$ . Tal resultado é consistente com o aumento das distâncias Cd – On observadas na Tab. 3.4, em termos eletrostáticos, a presença de VÖ induz um aumento na repulsão Coulombiana entre Cd e On. Também observamos que ao modelarmos a VÖ em uma coordenação mais distantes do sítio sonda (no caso em 2NN), como esperado ocorre a diminuição do  $V_{zz}^{tot}$ . Considerando a decomposição do tensor EFG por camada eletrônica (Tab. 3.3). As maiores diferenças são encontradas na contribuição  $V_{zz}^p$  e  $V_{zz}^d$ , isso se deve ao fato desses estados interagirem fortemente com os estados de caráter O-2p (vide qualquer DOS de nossas supercelulas). Logo, qualquer defeito que possa gerar anisotropias na densidade de carga da primeira coordenação aniônica, vai afetar diretamente esses estados prevalentes do Cd que participam diretamente da hibridização na banda de energia característica do composto, causando assim mudanças expressivas no EFG da impureza. Também verificamos que perdemos a total simetria axial com  $\eta \neq 0$  quando vacância esta situada na 2NN. Uma vez que esse oxigênio removido da 2NN era compartilhado com o Cd, o outro oxigênio compartilhado entre o Cd e Ce, no caso, o  $O_8$  esta situado numa direção oposta a vacância da 2NN, e é atraído pelo referido Ce vizinho e se distância do Cd de tal forma que temos um aumento nas distâncias em cerca de 15% no referido Oxigênio (nos demais é em torno de 10%), e considerando a extrema sensibilidade do EFG com a distância, essa discrepância é suficiente para obtermos um sítio sonda axialmente simétrico de  $\eta = 0,52$ .

A titulo comparativo com os cálculos prévios da DOS (sistema sem vacâncias), os gráficos das FIG. 3.7 e FIG. 3.8 mostram que a monovacância praticamente não altera o *gap* de energia de  $\sim 2$  eV. Porém, o referido defeito pontual intensificou os picos da banda característica, essa alteração nos níveis de energia dos elétrons é um indicio de distorções na estrutura cristalina que levam a anisotropias na distribuição de carga dos sistema gerando um EFG diferente de zero.

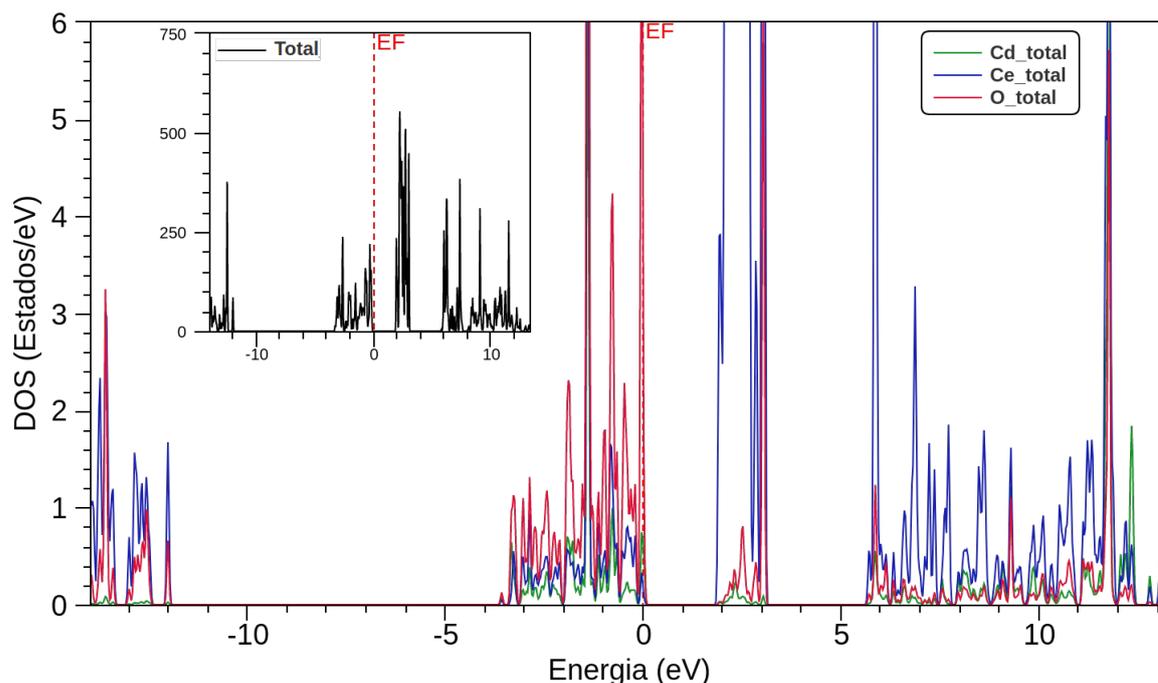


Figura 3.7: TDOS da supercélula de  $\text{Ce}_{0,97}\text{Cd}_{0,3}\text{O}_{1,97}$  e projeções de um ion de  $\text{Ce}$ ,  $\text{Cd}$  e  $\text{O}$ . A VÖ está situada em 1NN.

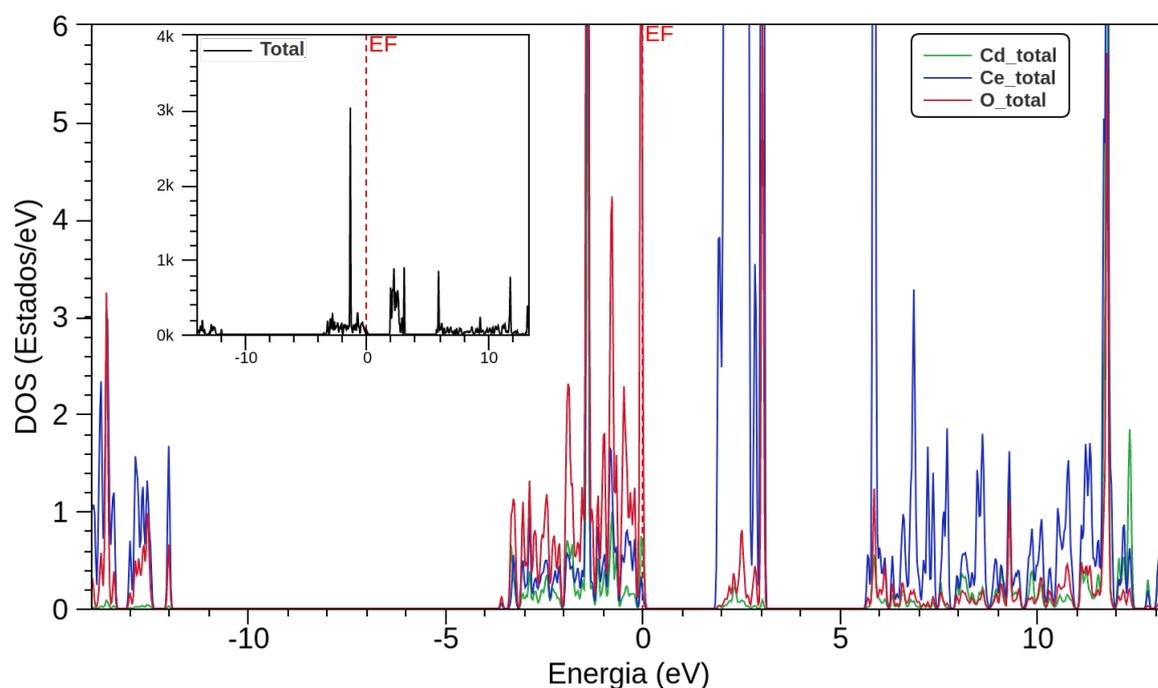


Figura 3.8: TDOS da supercélula de  $\text{Ce}_{0,97}\text{Cd}_{0,3}\text{O}_{1,97}$  e projeções de um ion de  $\text{Ce}$ ,  $\text{Cd}$  e  $\text{O}$ . A VÖ está situada em 2NN.

Dando sequência ao mapeamento de defeitos, modelamos supercélulas com diferentes arranjos de divacâncias de oxigênio (2VÖ). A partir dos resultados do PAC especulou-se a formação desses complexos de divacâncias em torno do sítio sonda. É possível considerar dezenas de possibilidades de 2VÖ, que podem ser em posições mais favoráveis, e.g. 1NN:1NN,

1NN:2NN, 1NN:3NN ou em posições mais complicadas, por exemplo 2NN: 2NN, 3NN: 3NN. Conforme ilustrado na FIG. 2.6 e FIG. 2.7, consideramos a priori a configuração onde o par de vacâncias está mais próximo da impureza (1NN:1NN), onde tem-se três conjuntos de posições para formação de divacâncias a serem considerados para obtermos um mapeamento completo da coordenação. Na predição dos parâmetros hiperfinos, além do estado de carga neutro,  $q = 0$ , também levamos em conta estados carregados no limite em que a soma de cargas nucleares e eletrônicas devem ser canceladas, no caso, efetuamos dois ensaios removendo uma carga  $q = +1$  e no outro duas cargas,  $q = +2$  da supercélula de  $\text{Ce}_{0,97}\text{Cd}_{0,3}\text{O}_{1,94}$ . Os resultados do EFG nos sítios da impureza estão listados na Tab. 3.5.

Do ponto de vista experimental, os cálculos listados na tabela acima preveem com sucesso o EFG em todos os sítios associados a divacâncias de oxigênio. No qual presumimos que nos cenários onde a divacância esta situada em  $(11\bar{1}):(111)$  e  $(11\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}1)$  estão, respectivamente, em excelente acordo com o assimétrico Sitio B (experimentalmente o sinal de  $V_{zz}$  é desconhecido) e o quase axialmente simétrico ( $\eta < 0,1$ ) Sitio C reportados nos resultados de PAC. Nesse cenário verificamos que devido às interações vacância-vacância, em geral os efeitos de relaxação não são tão expressivos na computação do EFG, exceto para a supercélula com sítio sonda mais assimétrico, onde o valor de  $\eta$  tem grande diminuição com o processo de relaxação estrutural. Por outro lado, valores de EFG, em especial o  $V_{zz}$  no sítio sonda dependem fortemente das posições cristalográficas das vacâncias, onde tais modificações estruturais exercem grande influência na distribuição de cargas de caráter-p, sendo minoritária quando o par de vacâncias esta situado em  $(11\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}1)$  e passa ser dominante quando divacância esta no plano  $(11\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}1)$ . Vale destacar a grande contribuição ao  $V_{zz}$  proveniente da camada  $d$  que em tese deveria ser completamente ocupada e assim sua participação ao  $V_{zz}$  deveria ser zero (simetria esférica). Entretanto, em todos os cálculos é notável que está camada não está completamente populada como o esperado. Essa diminuição na quantidade de cargas vem da forte hibridização entre estados na banda característica, no qual induz uma anisotropia na distribuição de cargas da camada  $d$  do íon sonda, gerando contribuições expressivas ao  $V_{zz}$ .

Correlacionando o EFG com distâncias interatômicas listadas na Tab. 3.6, após o processo de relaxação estrutural, o plano de divacâncias  $(11\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}1)$  é a configuração que possui as distâncias mais isotrópicas na primeira coordenação do sitio sonda, no qual é o sítio mais simétrico conforme os valores de  $\eta$  listados na Tab. 3.6, Enquanto que a configuração

Tabela 3.5: Predição dos parâmetros hiperfinos no sítio do Cd nas supercélulas de  $\text{Ce}_{0,97}\text{Cd}_{0,03}\text{O}_{1,94}$  com a estrutura não relaxada e relaxada considerando a possibilidade de formação de divacâncias de oxigênio na 1NN e diversos estados de carga.  $V_{zz}$  é definido em unidades de  $10^{21} \text{V}/\text{m}^2$ .

EFG	célula não relaxada			célula relaxada		
	$q = 0$	$q = +1$	$q = +2$	$q = 0$	$q = +1$	$q = +2$
$2\text{V}\ddot{\text{O}}$ em $(11\bar{1}) : (111)$						
$V_{zz}^p$	-1,32	-1,91	-1,92	-1,54	-1,46	-1,13
$V_{zz}^d$	-2,37	-2,82	-2,82	-2,09	-2,06	-2,02
$V_{zz}^{sd}$	0,09	0,14	0,14	0,01	0,09	0,09
$V_{zz}^{tot}$	-3,6	-4,58	-4,59	-3,53	-3,43	-3,06
$\eta$	0,87	0,97	0,97	0,26	0,33	0,37
$2\text{V}\ddot{\text{O}}$ em $(11\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$						
$V_{zz}^p$	4,29	2,57	4,04	3,31	4,22	4,24
$V_{zz}^d$	3,28	3,44	4,32	2,98	2,84	2,84
$V_{zz}^{sd}$	-0,23	-0,18	-0,24	-0,21	0,14	0,14
$V_{zz}^{tot}$	6,48	5,83	8,12	6,08	7,2	7,22
$\eta$	0,05	0,09	0,05	0,03	0,15	0,13
$2\text{V}\ddot{\text{O}}$ em $(11\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$						
$V_{zz}^p$	4,64	9,23	7,46	7,64	7,5	7,68
$V_{zz}^d$	4,23	0,62	4,03	3,96	3,87	4
$V_{zz}^{sd}$	-0,19	0,08	-0,28	-0,28	-0,27	-0,28
$V_{zz}^{tot}$	8,62	9,93	11,21	11,32	11,1	11,4
$\eta$	0	0,04	0,04	0,02	0,03	0,01
PAC neste trabalho: Sítio B $\{V_{zz} = 3,07 ; \eta = 0,36\}$						
PAC Ref. [16]: Sítio B $\{V_{zz} = 3,01 ; \eta = 0,35\}$						
Sítio C $\{V_{zz} = 11,43 ; \eta = 0\}$						

$(11\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ , apresenta as distâncias interatômicas menos isotrópicas, portanto possui os maiores valores de  $\eta$ . Além disso, com o processo de relaxação, ao contrário dos ensaios sem vacâncias e com monovacância onde temos um efeito de interação colombiana repulsiva entre o Cd e os íons de O, já nesses ensaios com divacâncias as distâncias diminuem, ou seja, temos um efeito atrativo. Este resultado pode ser explicado pelo fato da perda de dois oxigênios o sítio sonda passa a ser coordenado por seis oxigênio, seguindo uma tendência geral já observada em óxidos binários dopados com Cd com diferentes estruturas cristalinas,

Tabela 3.6: Distâncias interatômicas  $d(\text{Cd}-\text{O}_n)$  do Cd em relação a O-1NN para a supercélula  $\text{Ce}_{0,97}\text{Cd}_{0,03}\text{O}_{1,94}$  com a estrutura relaxada e não relaxada, considerando diferentes possibilidades de estados de carga.  $d(\text{Cd}-\text{O}_n)$  está em unidade de Å.

$d = \text{Cd} - \text{O}_n$	célula não relaxada			célula relaxada		
	$q = 0$	$q = +1$	$q = +2$	$q = 0$	$q = +1$	$q = +2$
$2\text{VÖ}$ em $(11\bar{1}) : (111)$						
$d(\text{Cd} - \text{O}_2)$		2,39		2,35	2,35	2,36
$d(\text{Cd} - \text{O}_3)$		2,39		2,35	2,35	2,36
$d(\text{Cd} - \text{O}_4)$		2,39		2,36	2,36	2,36
$d(\text{Cd} - \text{O}_5)$		2,44		2,36	2,36	2,37
$d(\text{Cd} - \text{O}_6)$		2,44		2,37	2,36	2,37
$d(\text{Cd} - \text{O}_7)$		2,44		2,37	2,37	2,37
$2\text{VÖ}$ em $(11\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$						
$d(\text{Cd} - \text{O}_1)$		2,35		2,32	2,32	2,31
$d(\text{Cd} - \text{O}_3)$		2,39		2,34	2,32	2,32
$d(\text{Cd} - \text{O}_4)$		2,39		2,36	2,34	2,35
$d(\text{Cd} - \text{O}_5)$		2,44		2,36	2,36	2,36
$d(\text{Cd} - \text{O}_6)$		2,44		2,38	2,37	2,36
$d(\text{Cd} - \text{O}_7)$		2,44		2,38	2,37	2,37
$2\text{VÖ}$ em $(11\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$						
$d(\text{Cd} - \text{O}_1)$		2,35		2,31	2,32	2,32
$d(\text{Cd} - \text{O}_2)$		2,39		2,31	2,32	2,32
$d(\text{Cd} - \text{O}_3)$		2,39		2,38	2,38	2,37
$d(\text{Cd} - \text{O}_4)$		2,39		2,38	2,38	2,37
$d(\text{Cd} - \text{O}_5)$		2,44		2,39	2,40	2,41
$d(\text{Cd} - \text{O}_7)$		2,44		2,39	2,40	2,41

nas quais a impureza do Cd tenta reconstruir o comprimento da ligação Cd-ONN de 2,35 Å do seu óxido mais estável, o CdO [12], onde o sítio catiônico é coordenado por seis ânions.

Com intuito de explorar composição dos estados eletrônicos devido a inserção da 2VÖ, bem como a variação do estado de carga, a seguir serão apresentados e discutidos os resultados de TDOS e PDOS dos referidos modelos. Conforme os gráficos das Fig. 3.09-3.14, Os três modelos de supercélulas, no estado de carga  $q = 0$ , partilham em comum um efeito de localização de todas as bandas, onde o mínimo da banda de condução, isto é, a banda de caráter Ce-4f sofre um deslocamento em energia e passa a ser definido no nível de fermi, conferindo ao sistema um comportamento metálico. No entanto, quando as duas cargas excedentes são removidas (+2) em todos os três modelos de supercélula ocorre um efeito de

delocalização em todos os níveis e o *gap* de energia entre o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução em todos os referidos modelos de supercélula, apresentam valores praticamente idênticos ao *gap* da célula pura ( 2 eV), e também pode-se notar que a presença do *Cd* não forma níveis de impurezas anti-ligantes (isoladas), mostrando assim uma boa diluição da sonda na supercélula assim como nos modelos anteriores. Nota-se que com a delocalização das bandas ao removermos duas cargas do sistema melhora a predição do EFG com relação aos resultados experimentais. Porém, de forma geral a variação do estado de carga, mesmo com a falta de *gap* no estado de carga neutro, não foi crucial para obtermos uma boa predição dos parâmetros hiperfinas, apesar de como já foi aqui salientado, a dificuldade em determinar o tamanho correto do *gap* para óxidos metálicos é intrínseca das aproximações ao funcional de troca e correlação, que exibem valores subestimados.

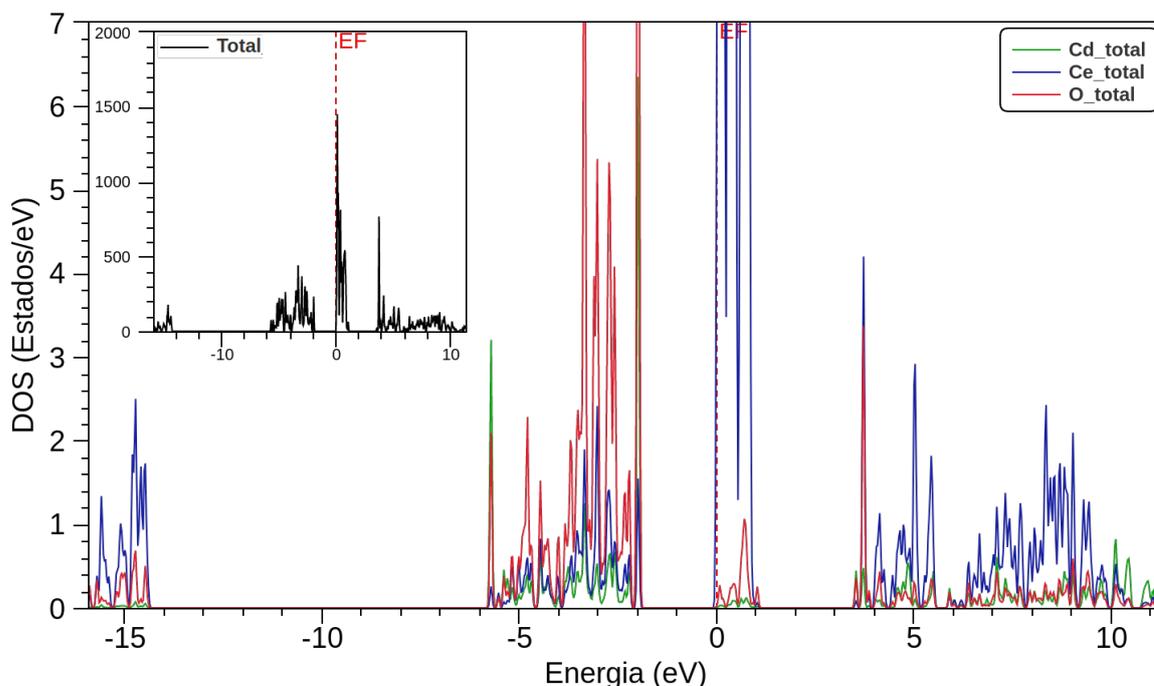


Figura 3.9: TDOS da supercélula de  $\text{Ce}_{0,97}\text{Cd}_{0,3}\text{O}_{1,94}$  no estado de carga  $q = 0$ . A  $2V\ddot{O}$  está situada em 1NN no plano  $[11\bar{1}] : [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ .

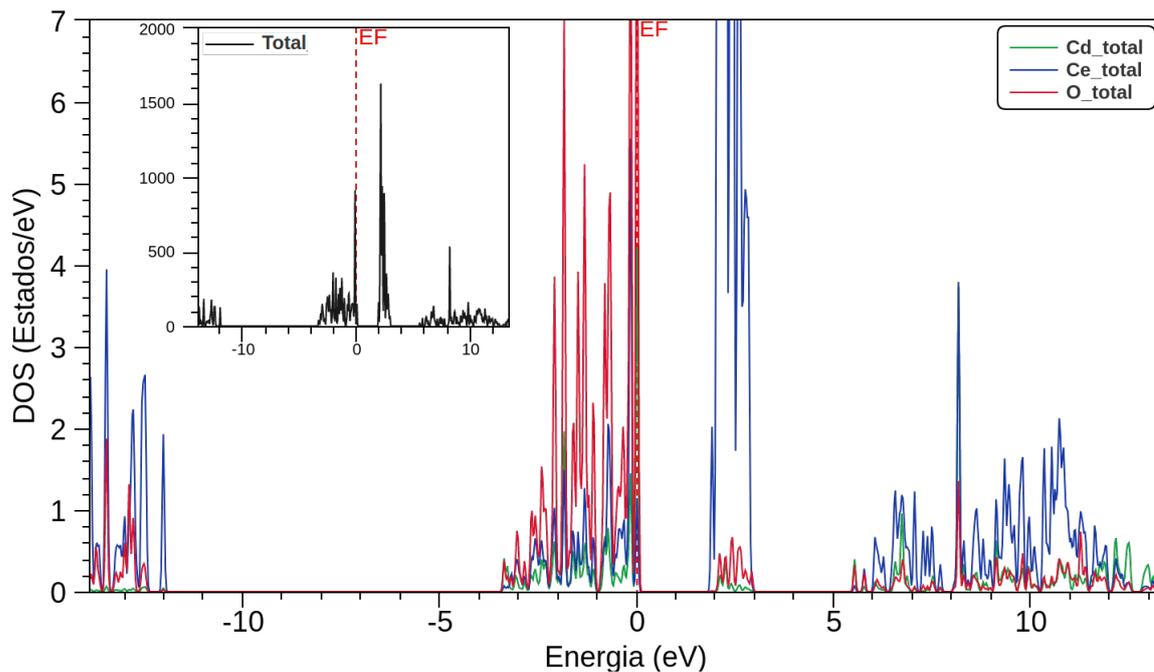


Figura 3.10: TDOS da supercélula de  $\text{Ce}_{0,97}\text{Cd}_{0,3}\text{O}_{1,94}$  no estado de carga  $q = +2$ . A 2VÖ está situada em 1NN no plano  $[11\bar{1}] : [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ .

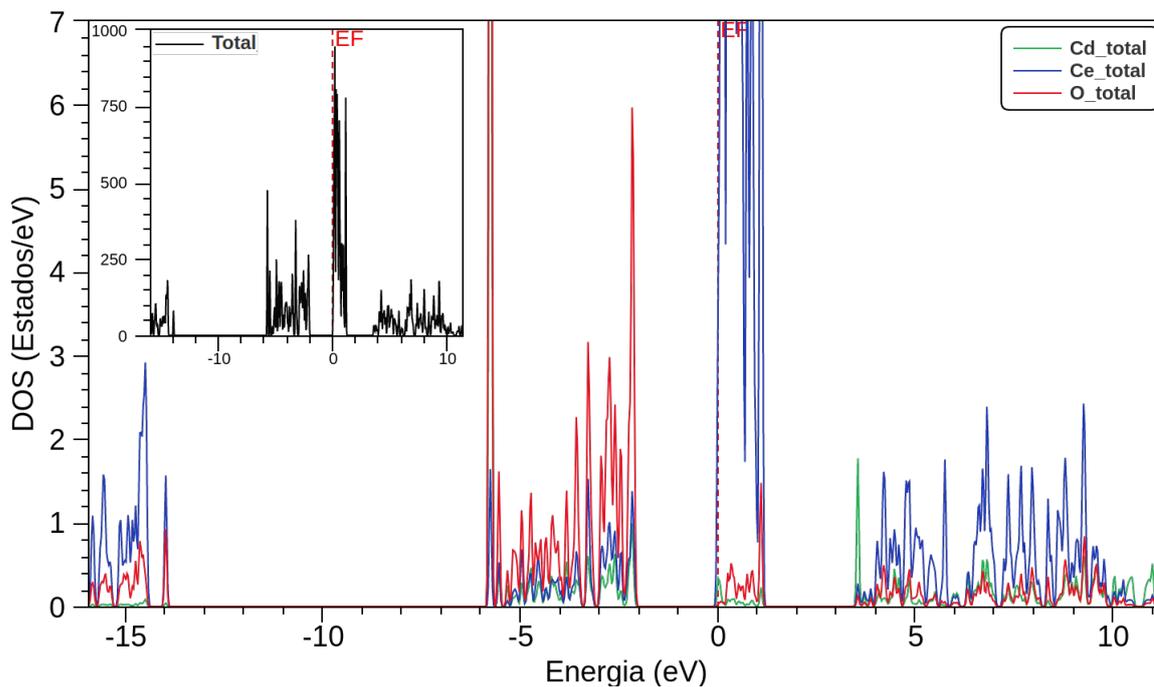


Figura 3.11: TDOS da supercélula de  $\text{Ce}_{0,97}\text{Cd}_{0,3}\text{O}_{1,94}$  no estado de carga  $q = 0$ . A 2VÖ está situada em 1NN no plano  $(11\bar{1}) : (111)$ .

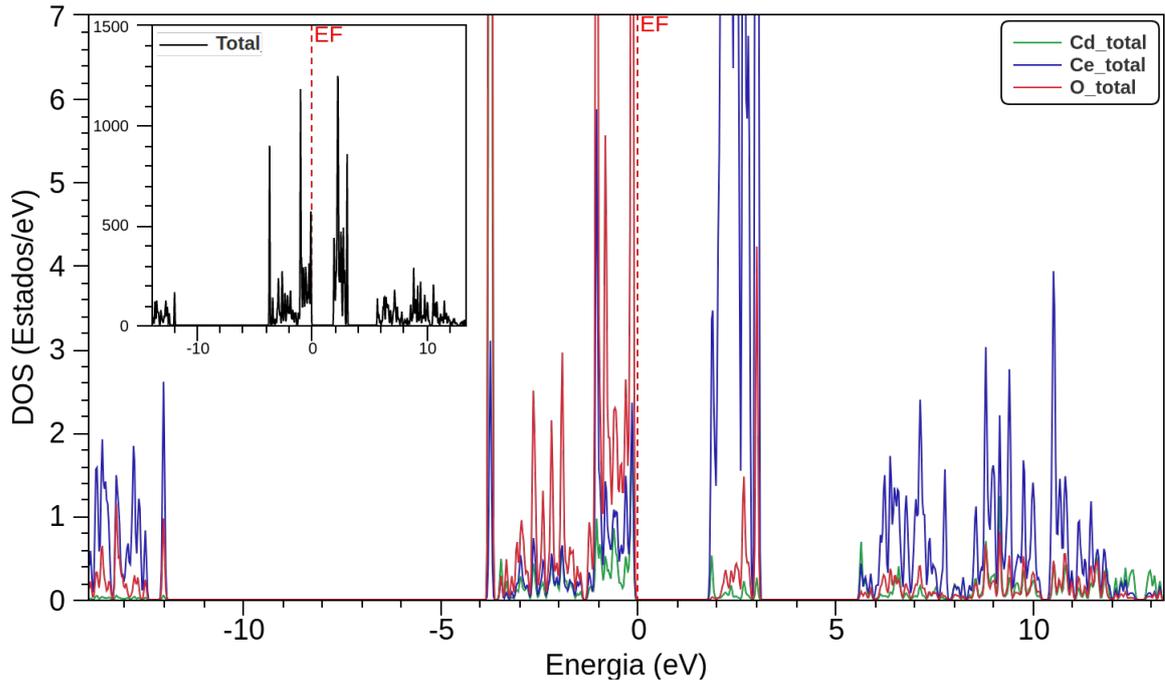


Figura 3.12: TDOS da supercélula de  $\text{Ce}_{0,97}\text{Cd}_{0,3}\text{O}_{1,94}$  no estado de carga  $q = +2$ . A 2VÖ está situada em 1NN no plano  $(11\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ .

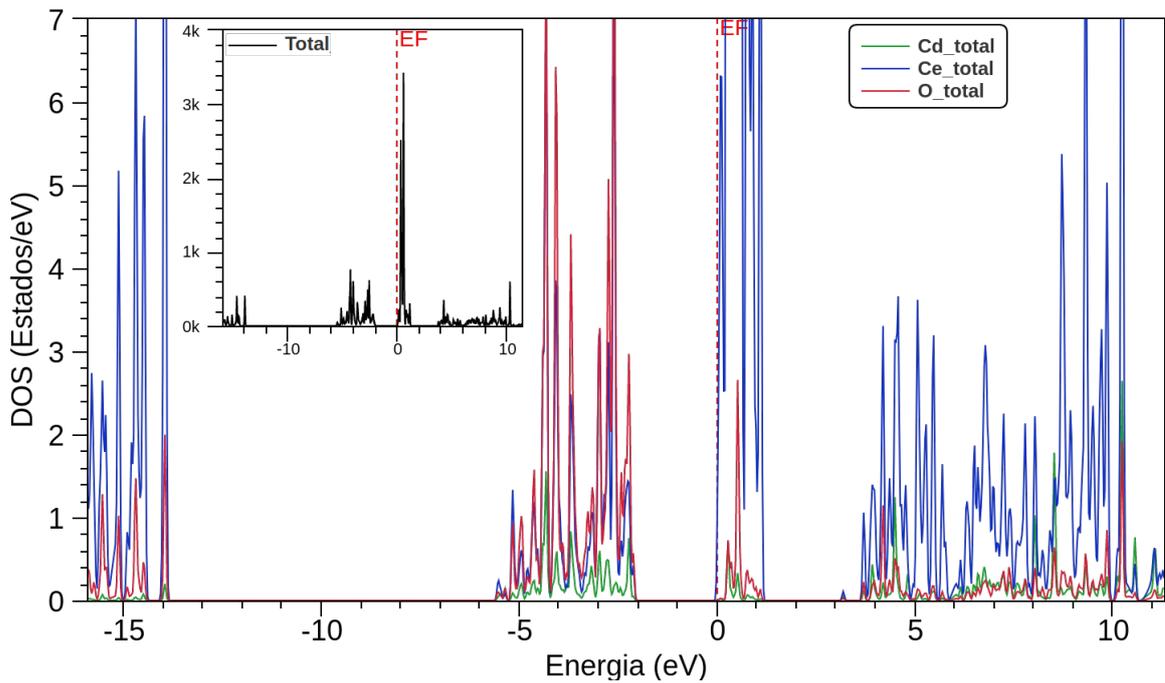


Figura 3.13: TDOS da supercélula de  $\text{Ce}_{0,97}\text{Cd}_{0,3}\text{O}_{1,94}$  no estado de carga  $q = 0$ . A 2VÖ está situada em 1NN no plano  $(11\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ .

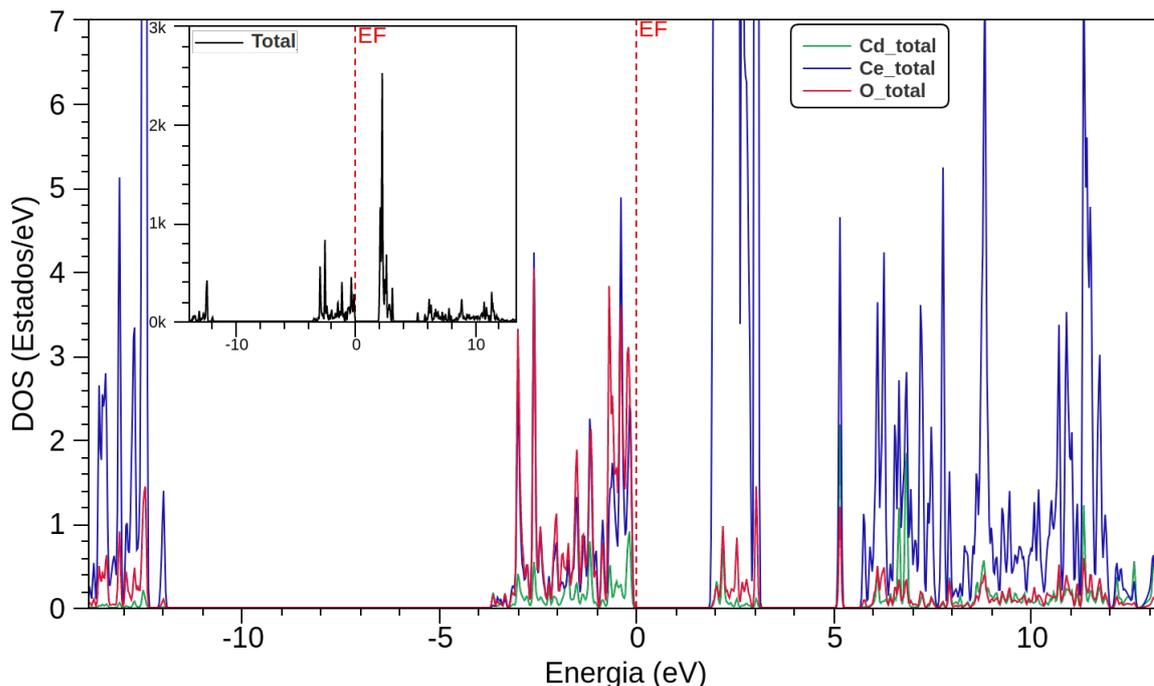


Figura 3.14: TDOS da supercélula de  $\text{Ce}_{0,97}\text{Cd}_{0,3}\text{O}_{1,94}$  no estado de carga  $q = +2$ . A  $2V\ddot{O}$  está situada em 1NN no plano  $(11\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}1)$ .

## 3.2 $\text{CeO}_2$ - $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$

### 3.2.1 Resultados e Discussões das Medidas de PAC

Para investigação de defeitos pela técnica PAC, o  $^{181}\text{Hf}$  pode ser o núcleo de prova mais vantajoso, uma vez que o isótopo pai tem a mesma valência do  $\text{Ce}^{+4}$ . Com efeito a sonda não influenciaria na dinâmica de vacâncias de oxigênio até decair para o  $\text{Ta}^{+5}$ , uma vez que essa sonda é livre de *aftereffects*. Assim, com base nesses pressupostos, tal dopagem substitucional não potencializaria a formação de vacâncias de oxigênio.

Portanto, afim de esclarecer essas questões, realizamos medidas PAC utilizando o núcleo-sonda de  $^{181}\text{Ta}$  que foi introduzido na amostra de  $\text{CeO}_2$  durante o processo de síntese. Os espectros e os parâmetros hiperfinos desse ensaio são mostrados na Fig. 3.15 e Tab. 3.9, respectivamente. De antemão para fomentar uma primeira discussão desses resultados, será explanado a seguir uma breve revisão de literatura.

Para efeitos de conhecimento, somente Requejo et al. [8] estudou a céria pura por PAC utilizando o  $^{181}\text{Ta}$  como sonda. Para efetuar as medições os autores utilizaram uma amostra comercial na forma de partilha, onde os mesmos efetuaram dois tipos de ensaios experimentais: No primeiro ensaio nenhum tratamento térmico especial foi utilizado, e os

resultados de PAC indicaram um ambiente cristalino predominantemente cúbico. Já num outro ensaio, conseguiu-se introduzir defeitos cristalinos na amostra de Céria, através de um longo tratamento térmico a temperatura de 1323K sobre uma pressão contínua de 0,01 Torr. Nesta condição, os autores caracterizaram em baixas temperaturas dois sítios, um dominante com uma fração de 87%,  $\nu_q = 41,54 \pm 5,6 \text{ MHz}$  e  $\eta = 0,7 \pm 0,24$  que foi associado a uma vacância na 2ª coordenação do sítio sonda, tal resultado é razoavelmente com nossos resultados de computação de EFG referente supercélula com a monovacância de oxigênio situada na 2ª coordenação aniônica do Cd. Quanto ao outro sítio reportado, especulou-se que o mesmo poderia estar associado à presença de mais uma fase cristalina na amostra. Todavia, considerando a extensa região monofásica da céria, a existência de uma nova fase é pouco provável. O sítio em questão cuja fração de é 13%,  $\nu_q = 62 \text{ MHz}$  e  $\eta = 0,35$  está em boa concordância com as simulações dessa dissertação, especificamente ao modelo de supercélula correspondente ao arranjo de divacâncias de oxigênio  $2V\ddot{O}$  no plano  $(11\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ . Em suma, o confronto dos resultados experimentais de Requejo et al. [8] e os cálculos deste trabalho apontam que a diferença de valência entre as sondas  $^{111}\text{Cd}$  e  $^{181}\text{Ta}$  é crucial para potencializar a formação e/ou aprisionamento de vacâncias de oxigênio em temperaturas não tão altas.

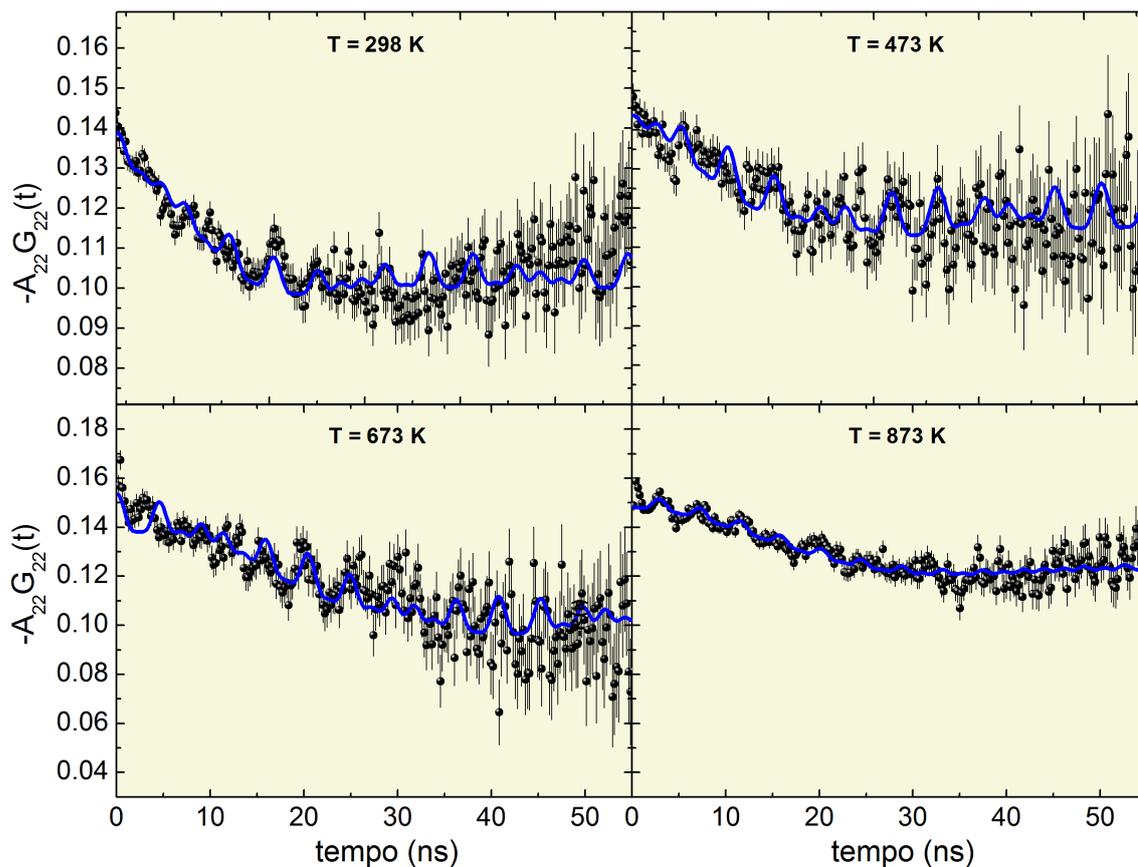


Figura 3.15: Espectros PAC correspondentes ao  $^{181}\text{Ta}$  introduzido na amostra de  $\text{CeO}_2$  durante o procedimento de síntese

Tabela 3.7: Parâmetros hiperfinos em função da temperatura obtidos a partir das medidas de PAC correspondentes ao  $^{181}\text{Ta}$  introduzido na amostra de  $\text{CeO}_2$  durante o procedimento de síntese.

Sítio	T(K)	f(%)	$\nu_Q$ (MHz)	$\eta$	$\delta$ (%)
Y	298	17,4	920,26	0,69	0
Z	298	82,6	95,25	0	13,2
Y	473	24,9	916,41	0,69	0
Z	473	75,1	57,02	0	13,2
Y	673	24,9	888,84	0,74	0
Z	673	75,1	40,22	0	13,2
Y	873	24,9	833,92	0,74	0
Z	873	75,1	45,71	0	13,2

Agora retomando a discussão dos parâmetros hiperfinos (Tab. 3.7), com base na faixa de temperatura de medidas, não esperava-se corroborar a existência de defeitos que rompessem a periodicidade da rede cristalina, isto é, uma quebra na simetria cúbica, dando a origem a valores de EFG diferente de zero. Numa primeira análise dos resultados observa-se

um sítio minoritário e assimétrico de alta frequência e um outro sítio majoritário que é simétrico e de baixa frequência. Além disso ambos os sítios apresentam uma boa distribuição de frequência ( $\delta$  relativamente pequeno), indicando que a sonda ocupou um ambiente cristalino. Um outro resultado importante é que os parâmetros hiperfinos são bem estáveis com a mudança de temperatura, porém, ao contrário das medidas com  $^{111}\text{Cd}$ , os espectros não apresentam uma rápida queda na anisotropia seguida de um amortecimento no início do tempo de observação, que é um indicio de interação dinâmica, no caso um fenômeno de *hopping* que é um resultado esperado para sítios associados a portadores de cargas como as vacâncias de oxigênio. Logo é difícil acreditar que o sítio Y e sítio Z que caracterizamos esteja associado a vacâncias de oxigênio. O referido sítio Y apresenta uma elevada frequência quadrupolar e a frequência quadrupolar tem uma certa similaridade com a do sítio regular de  $\text{HfO}_2$ [32] pode ser associado a formação de um composto de  $\text{CeHfO}_2$ [84] no *bulk*. Em relação ao sítio Z, tal como foi observado em nossas medidas com  $^{111}\text{Cd}$ , reportamos uma fração majoritária de sítio sonda localizada no contorno de grão, assim atribuímos este resultado a defeitos de superfície associados a uma impureza não identificada.

### 3.2.2 Resultados e discussões dos Cálculos de DFT

Levando em conta os resultados experimentais e também a extrema dificuldade em minimizar as supercélulas de  $\text{Ce}_{0,97}\text{Ta}_{0,03}\text{O}_{1,97}$  e  $\text{Ce}_{0,97}\text{Ta}_{0,03}\text{O}_{1,94}$ , por completeza apresentamos a seguir os resultados de cálculos em supercélulas contendo somente defeitos extrínsecos.

De posse dos parâmetros de convergência otimizados, uma supercélula triclinica com 96 átomos foi construída para a modelagem de defeitos (ver figura 2.6), onde um íon sonda de  $\text{Ta}^{+5}$  ocupou a posição de um íon de  $\text{Ce}^{+4}$ . Dado que o Tântalo tem um elétron a mais que o cério, comportando-se como uma impureza doadora (valência da impureza é maior que a do íon que a mesma substituiu), a inserção desse dopante na matriz hospedeira gera um excesso de carga no sistema e isso é muito importante a ser levado em consideração nas simulações, pois uma grandeza sensível como o EFG pode sofrer variações expressivas devido a possíveis mudanças na simetria da distribuição de carga. Assim, para compreender os efeitos da incorporação do Ta, bem como variação do estado de carga na estrutura de bandas do sistema, a densidade dos estados eletrônicos são mostradas nas Fig. 3.16-3.17.

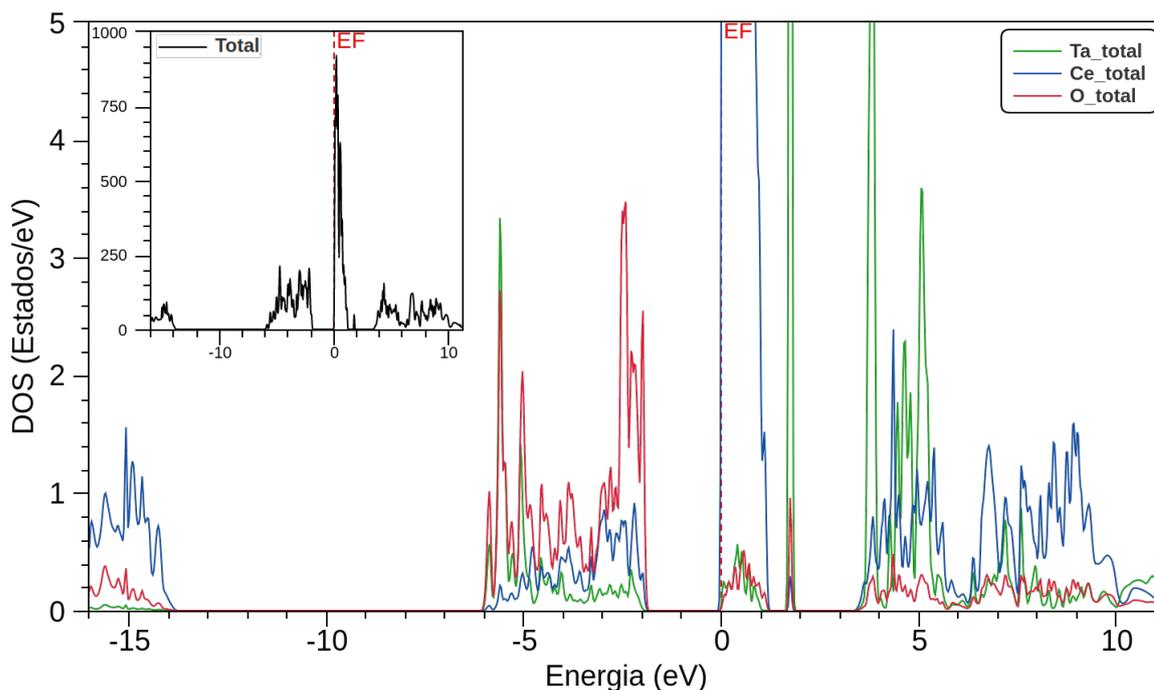


Figura 3.16: DOS total da supercélula  $\text{Ce}_{0,97}\text{Ta}_{0,03}\text{O}_2$  e o estado de carga 0 (gráfico menor) e projeção sobre os íons de Ta, Ce e O. A linha tracejada representa a energia de Fermi. O máximo de energia permitido para o topo da banda banda de valência (Energia de Fermi) foi definido como energia zero,  $E - E_F$ .

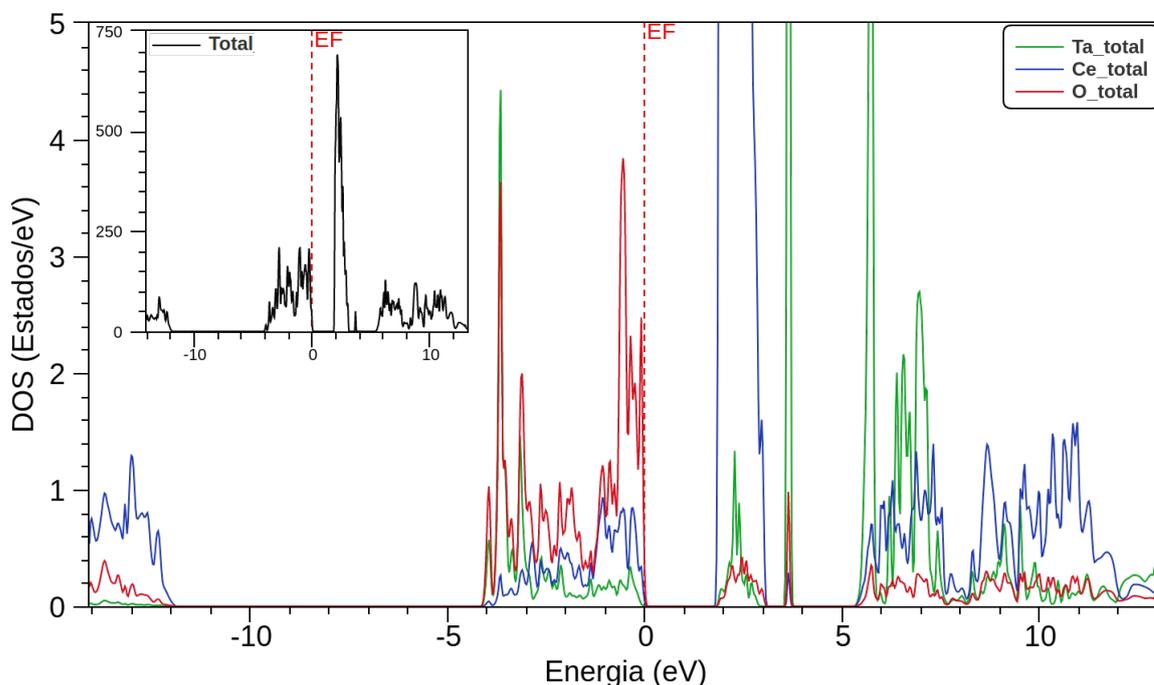


Figura 3.17: DOS total da supercélula  $\text{Ce}_{0,97}\text{Ta}_{0,03}\text{O}_{1,97}$  e o estado de carga -1 (gráfico menor) e projeção sobre os íons de Ta, Ce e O.

Numa primeira análise da Fig. 3.17, comparando-a com os gráfico da célula pura (Fig. 3.4), o efeito da dopagem do Ta provoca uma localização de todas as bandas, assim como foi observado nos DOS referentes as supercélulas de  $\text{Ce}_{0,97}\text{Cd}_{0,03}\text{O}_{1,94}$ . Com efeito da remoção de

uma carga, Fig. 3.18, as bandas sofrem uma delocalização, onde o topo da banda de valência passa a ser definida no nível de Fermi e o mínimo da banda de condução é definida na mesma faixa de energia da célula pura, constituindo assim o mesmo valor do gap de energia. Prosseguindo, com a densidade projetada do estado  $d$  do Tântalo e do estado  $p$  do Oxigênio (que são as componentes prevalentes), tanto no estado de carga neutro (Fig. 3.19) e carregado (Fig. 3.20) todos os níveis assim como na projeção de DOS dos cálculos com Cd, coexistem na mesma faixa de energia e estão igualmente populados. Uma outra constatação importante é que assim como foi observado na densidade dos estados das supercélulas com divacâncias, tudo indica que o excesso de elétrons no sistema esta associado a um efeito de localização das bandas, independente se exista ou não vacâncias de oxigênio. Por outro lado nos ensaios com divacâncias a aniquilação de elétrons provoca uma diminuição da repulsão coulombiana entre  $Cd$  e  $O$ , já neste ensaio ocorre um aumento da repulsão coulombiana entre  $Ta$  e  $O$ , conforme os valores das distâncias listados na Tab. 3.8 Esse resultado pode ser explicado pela diferença de raio iônico entre os cátions, no caso o raio iônico do Ta é  $0,74 \text{ \AA}$  e do Ce é  $0,97 \text{ \AA}$ , enquanto que a do Cd é  $1,1 \text{ \AA}$  [82].

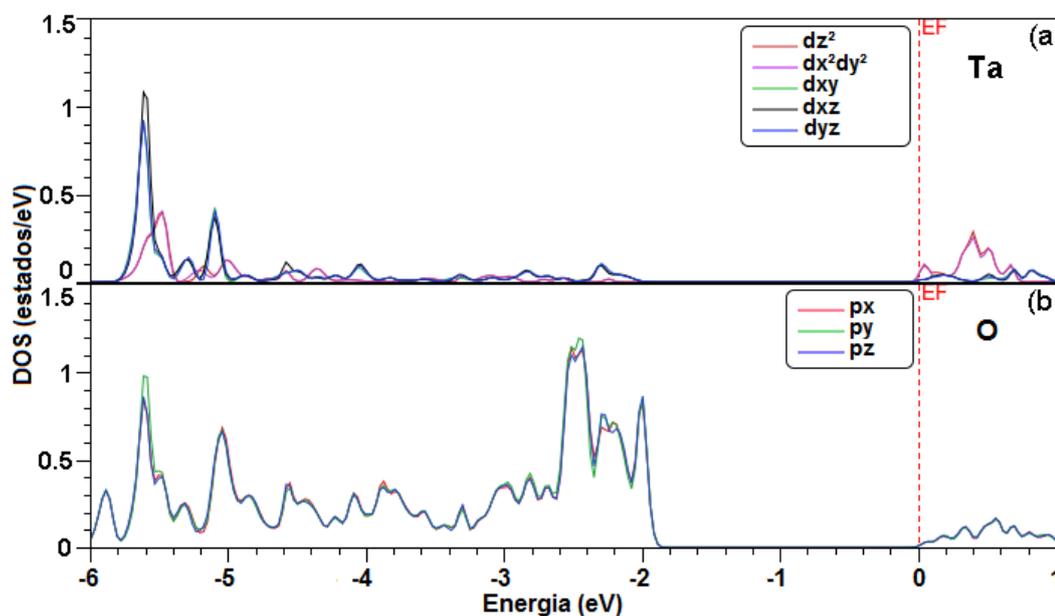


Figura 3.18: DOS projetado de alguns átomos da supercélula neutra ( $q = 0$ ) de  $Ce_{0,97}Ta_{0,3}O_{1,97}$ . No caso, os estados degenerados  $d$  do Ta (FIG. 3.38.a) com os estados degenerados  $p$  de um átomo de O (FIG. 3.38.b) situado na primeira coordenação do sítio sonda. A linha tracejada representa a energia de Fermi

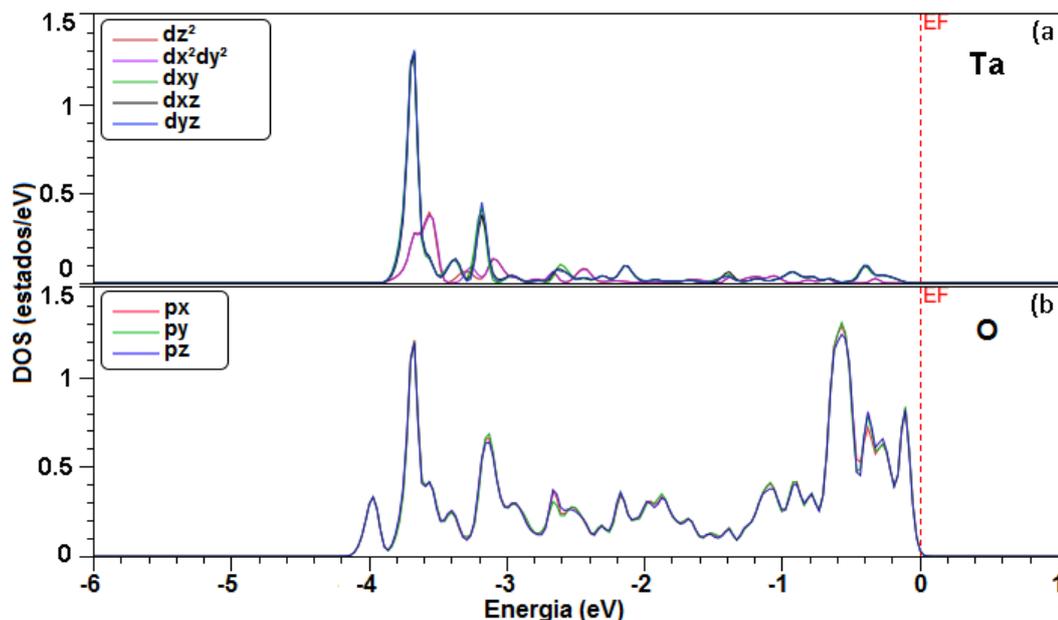


Figura 3.19: PDOS de alguns átomos da supercélula carregada ( $q = +1$ ) de  $Ce_{0,97}Ta_{0,03}O_{1,97}$ . No caso, os estados degenerados  $d$  do Ta (FIG. 3.39.a) com os estados degenerados  $p$  de um átomo de O (FIG. 3.39b) situado na primeira coordenação do sítio sonda.

Tabela 3.8: Distâncias interatômicas,  $d(Cd-O_n)$  em unidades de Å, entre Cd e O-1NN na supercélula de  $Ce_{0,97}Ta_{0,03}O_2$  considerando dois estados de carga.

$d(Cd - O_n)$	célula não relaxada		célula relaxada	
	$q = 0$	$q = +1$	$q = 0$	$q = +1$
$d(Cd - O_1)$	2,37	2,37	2,17	2,19
$d(Cd - O_2)$	2,37	2,37	2,17	2,19
$d(Cd - O_3)$	2,37	2,37	2,17	2,19
$d(Cd - O_4)$	2,37	2,37	2,17	2,19
$d(Cd - O_5)$	2,37	2,37	2,17	2,19
$d(Cd - O_6)$	2,37	2,37	2,17	2,19
$d(Cd - O_7)$	2,37	2,37	2,17	2,19
$d(Cd - O_8)$	2,37	2,37	2,17	2,19

Agora em relação a computação do EFG, assim como na supercélula de  $Ce_{0,97}Cd_{0,03}O_2$  obteve-se quantias inexpressivos no sítio da impureza. Portanto os resultados dessas simulações concordam com o resultado reportado por Requejo et al. [8], em que a valência da impureza não potencializa o aprisionamento de vacâncias de oxigênio.

# Capítulo 4

## Conclusões

Por meio de medidas de PAC e Cálculos de Primeiros Princípios estudamos a estrutura eletrônica do  $\text{CeO}_2$  no contexto das interações hiperfinas, dando enfoque no estudo do EFG através de duas diferentes impurezas substitucionais adicionadas ao sistema. A priori, a principal motivação da realização do trabalho foi compreender o porquê dos resultados de PAC (considerando que a amostra é cúbica) apresentarem múltiplas frequências de ordem quadrupolar nos sítios sonda. Com isto o objetivo geral consistiu em desenvolver uma metodologia de mapeamento de defeitos pontuais, especificamente as vacâncias de oxigênio.

Os resultados de DRX demonstraram a eficácia do processo Sol-Gel para sintetizar a amostra de céria, a partir da qual medidas PAC com o  $^{111}\text{Cd}$  e  $^{181}\text{Ta}$  foram realizadas. Inicialmente foi feito a introdução da sonda pelo método de difusão. Com isto esperava-se que os núcleos ocupassem, na sua maioria (devido à afinidade química) os sítios dos átomos de Ce da amostra. No entanto esse método mostrou-se ineficiente, pois os espectros indicaram que a sonda não adentrou à estrutura do material como desejado. Com isto, preferimos focar na introdução da sonda no processo de síntese, método pelo qual tivemos êxito.

Em relação as medidas de PAC com  $^{111}\text{Cd}$  caracterizamos três sítios em regime de interação dinâmica: Dois complexos impureza-defeito situados no *bulk* que já foram observados na literatura [7], o sítio A e sítio B nos quais atribuímos respectivamente à presença de monovacâncias ( $\text{V}\ddot{\text{O}}$ ) e divacâncias de Oxigênio ( $2\text{V}\ddot{\text{O}}$ ) situadas na primeira coordenação aniônica do núcleo-sonda. E por fim, uma fração correspondente ao majoritário sítio X, associamos a vacâncias de oxigênio em contornos de grão, este sítio é fortemente influenciado por *after-effects*. Já para medidas utilizando o  $^{181}\text{Ta}$  em contrapartida aos

resultados da Ref. [8] em que para a amostra de  $\text{CeO}_2$  foi evidenciado um ambiente cúbico sob condições normais de temperatura e pressão, caracterizamos dois sítios sob regime de interação estática: O sítio Y que especulamos estar associado a formação de compostos de  $\text{CeHfO}_2$  e o majoritário sítio Z que sugerimos está associado a uma impureza não identificada nos contornos de grão.

A partir dos Cálculos de Primeiros Princípios desenvolvidos neste trabalho, foi possível compreender de forma mais aprofundada sobre os processos estruturais e eletrônicos causados por defeitos pontuais, onde mostramos o papel preponderante de impurezas de caráter aceitador na formação de complexos de vacâncias de oxigênio que dão origem ao EFG na céria, aspecto que até agora que foi muito pouco explorado na literatura. Assim a precisão e confiabilidade dos cálculos de EFG, nos permitiu elucidar nossos resultados experimentais, bem como da literatura [7, 8], prevendo a existência de  $V\ddot{O}$  e  $2V\ddot{O}$  nos sítios da impureza, sendo estas causadoras de EFG em estruturas cúbicas.

Postulamos que a distribuição de carga de caráter  $Cd-5p$  e  $Cd-4d$  são as contribuições que governam o EFG na céria, e são extremamente sensíveis à concentração de vacâncias bem como à coordenação nos quais elas pertencem. Tal resultado, conforme os gráficos de DOS, deve-se a forte hibridização desses estados na banda característica do composto com estados de caráter  $O-2p$ . Além disso, o DOS permitiu observar que uma excelente predição do *gap* de energia não é crucial para a computação do EFG.

Na sequência deste trabalho, a priori seria interessante, eliminar a contribuição relativa aos contornos de grão, efetuando um tratamento térmico à temperaturas mais elevadas e assim obtermos um grão maior. Quanto aos resultados com  $^{181}\text{Ta}$ , considerando o contexto de mapeamento de vacâncias de oxigênio é necessário reavaliar a metodologia de preparação de amostra para evitar a formação desses indesejados sítios de caráter regular. Também seria interessante utilizar o  $^{140}\text{La}$  para efetuar medidas de PAC e avaliar uma possível coexistência entre HFF e as vacâncias de Oxigênio. Nessa perspectiva também realizar cálculos com polarização de *spin* para computar o HFF em supercélulas com vacâncias de oxigênio. Para esta investigação deveremos melhorar o *gap* nas curvas de densidade de estados (devido as falhas intrínsecas da parametrização do funcional de troca e correlação), usando a correlação local ( $U$ ) para os cátions dessas supercélulas em cálculos futuros, em especial um tratamento mais rigoroso do estado  $4f$  do  $Ce$ .

# Apêndice A

## Resultados Complementares

Neste apêndice são mostrados e discutidos alguns resultados complementares que não foram incluídos no corpo da dissertação.

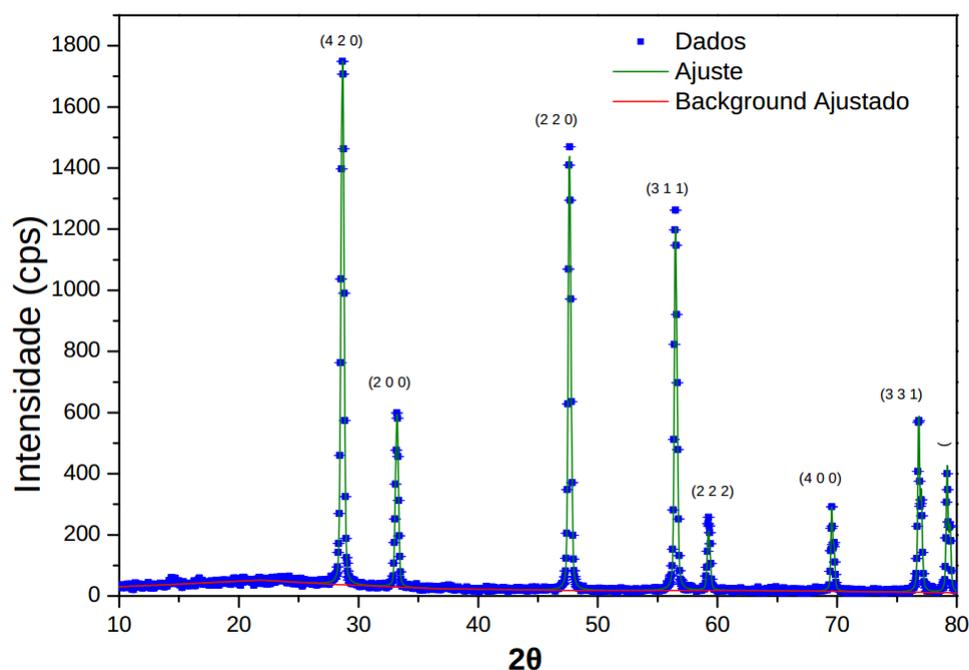


Figura A.1: Espectro de Raios-X do composto CeO<sub>2</sub>, após o período de tratamento térmico.

A Fig. A.1 exibe o difratograma da amostra de CeO<sub>2</sub> confeccionada para este trabalho. O software GSASII foi utilizado para fazer o refinamento de Rietveld que leva em consideração as informações cristalográficas da estrutura para fazer o ajuste do difratograma (como grupo espacial, parâmetros de rede e outras características dos elementos do composto) onde identificou-se que os picos correspondem a uma única fase, como se é esperado. A partir dos dados de refinamento no GSASII, utilizou-se a equação de Scherrer [85] e o tamanho estimado do cristalito foi de 141nm o que caracteriza a amostra como sendo

do tipo pastilha (ou *bulk*). O parâmetro de rede obtido para essa amostra foi de 5,404 Å, diferindo no máximo 0,6% em relação a resultados da literatura [86].

Em relação aos cálculos de otimização da célula unitária pura adotou-se o valor  $cc=10^{-5}$  como parâmetro de convergência do ciclo SCF. A figura A.2 exibe os gráficos do

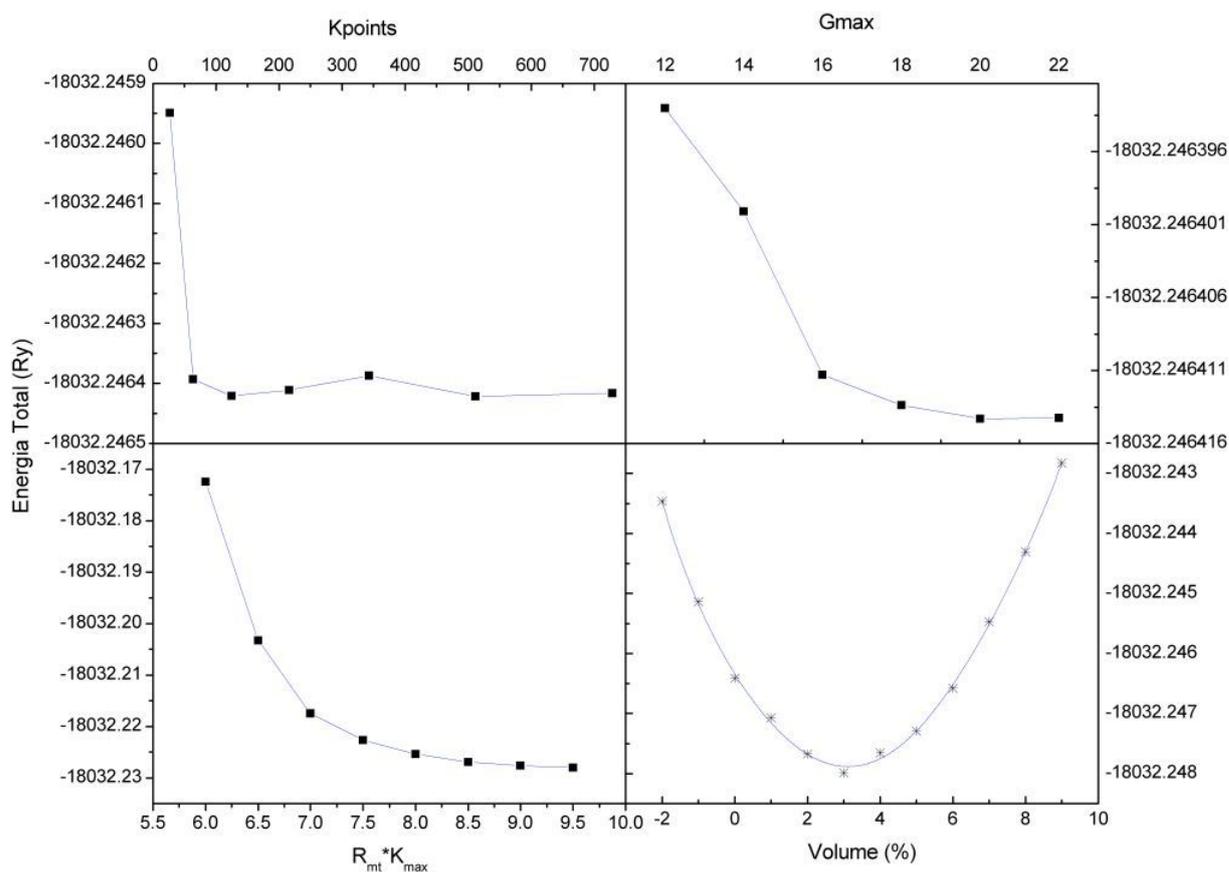


Figura A.2: Gráficos correspondentes aos cálculos de otimização.

parâmetros de convergência em função da energia total do sistema. Numa primeira análise, observamos que o ponto de saturação da curva corresponde a uma amostragem 27 pontos-*k* por toda a ZB que corresponde a uma malha do tipo  $3 \times 3 \times 3$ . Todavia, seria redundante efetuar todo processo de diagonalização do ciclo SCF por todos esses 27 pontos-*k*. Por questões de simetria o conjunto completo de autofunções e autovalores são idênticos para diversos pontos-*k*, e somente a diagonalização na ZB irreduzível é o suficiente e conforme o método de amostragem Monkhorst implementado no programa KGEN, foram 12 o números reais de pontos-*k* diagonalizados para a malha de  $3 \times 3 \times 3$ .

Portanto, a partir de 12 pontos-*k*, desenvolveu-se cálculos de convergência para obter-se valores otimizados de  $R_{mt} \times K_{max}$  e  $G_{max}$ , conforme a Fig. A.2 é possível checar um balanço mínimo satisfatório da saturação da energia total quando  $R_{mt} \times K_{max}$  e  $G_{max}$  são respectivamente iguais a 7 e 16. De certa forma, poderia-se adotar-se valores maiores dos

parâmetros de convergência para aplicação do método supercélula. entretanto ao levar-se em conta os recursos computacionais disponíveis, isso tornaria a tarefa de cálculo inviável.

Os parâmetros de rede experimentais utilizados para a montar a célula protótipo raramente serão os que minimizam a energia total dos sistema para estabilizar a estrutura. Por este motivo, é necessário fazer a otimização do volume, variando-se o parâmetro de rede. Em termos percentuais, o aumento de 3% dos parâmetros de rede corresponde a célula energeticamente estável.

Finalmente, considerando os resultados obtidos nos testes de convergência com a célula unitária original, estes valores obtidos foram extrapolados para a montagem de supercélulas com e sem vacâncias de oxigênio, dopadas com Cd e Ta, tornando assim desnecessário o procedimento de otimização (descrito anteriormente) para as supercélulas.

## Referências bibliográficas,

- [1] R. N. Attili, R. N. Saxena, A. W. Carbonari, J. Mestnik Filho, M. Uhrmacher e K. P. Lieb. “Delafossite oxides  $ABO_2$  ( $A = Ag, Cu; B = Al, Cr, Fe, In, Nd, Y$ ) studied by perturbed-angular-correlation spectroscopy using a  $^{111}Ag(\beta^-)^{111}Cd$  probe”. Em: *Phys. Rev. B* 58 (5 ago. de 1998), pp. 2563–2569. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.2563. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.2563>.
- [2] F. H. M. Cavalcante, M. R. Gomes, A. W. Carbonari, L. F. D. Pereira, D. A. Rossetto, M. S. Costa, L. M. Redondo, J. Mestnik-Filho, R. N. Saxena e J. C. Soares. “Characterization of nanostructured  $HfO_2$  films using Perturbed Angular Correlation (PAC) technique”. Em: *Hyperfine Interactions* 198.1 (jun. de 2010), pp. 41–45. ISSN: 1572-9540. DOI: 10.1007/s10751-010-0250-z. URL: <https://doi.org/10.1007/s10751-010-0250-z>.
- [3] F. Cavalcante, A. Carbonari, R. Malavasi, G. Cabrera-Pasca, R. Saxena e J. Mestnik-Filho. “Investigation of spin transition in  $GdCoO_3$  by measuring the electric field gradient at Co sites”. Em: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320.14 (2008), e32–e35. ISSN: 0304-8853. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.02.033>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885308000784>.
- [4] E. L. Correa, B. Bosch-Santos, F. H. M. Cavalcante, B. S. Correa, R. S. Freitas, A. W. Carbonari e M. P. A. Potiens. “Properties of  $Gd_2O_3$  nanoparticles studied by hyperfine interactions and magnetization measurements”. Em: *AIP Advances* 6.5 (2016), p. 056112. DOI: 10.1063/1.4943601. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.4943601>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.4943601>.
- [5] E. L. Muñoz, M. E. Mercurio, M. R. Cordeiro, L. F. Pereira, A. W. Carbonari e M. Rentería. “Dynamic hyperfine interactions in  $^{111}In(^{111}Cd)$ -doped ZnO semiconductor: PAC results supported by ab initio calculations”. Em: *Physica B: Condensed Matter* 407.16 (2012). Frontiers of Condensed Matter V (FCM 2010), pp. 3121–3124. ISSN: 0921-4526. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.12.041>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452611012348>.
- [6] C. Sena, M. S. Costa, G. A. Cabrera-Pasca, R. N. Saxena e A. W. Carbonari. “TDPAC measurements in pure and Fe-doped  $In_2O_3$ ”. Em: *Hyperfine Interactions* 221.1 (maio de 2013), pp. 105–110. ISSN: 1572-9540. DOI: 10.1007/s10751-012-0679-3. URL: <https://doi.org/10.1007/s10751-012-0679-3>.

- [7] R. Wang, J. A. Gardner, W. E. Evenson e J. A. Sommers. "Oxygen-vacancy complexes in cerium oxide studied by  $^{111}\text{In}$  time-differential perturbed-angular-correlation spectroscopy". Em: *Phys. Rev. B* 47 (2 jan. de 1993), pp. 638–651. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.638. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.638>.
- [8] F. Requejo, A. Bibiloni, C. Massolo e K. Freitag. "DEFECT DYNAMICS IN PURE CeO<sub>2</sub> STUDIED BY PERTURBED ANGULAR CORRELATIONS USING  $^{181}\text{Hf}$ ". Em: *Modern Physics Letters B* 8.05 (1994), pp. 329–337.
- [9] B. Mason e C. B. Moore. "Principles of geochemistry". Em: (1985).
- [10] I. Naik e T.-Y. Tien. "Small-polaron mobility in nonstoichiometric cerium dioxide". Em: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 39.3 (1978), pp. 311–315.
- [11] A. Younis, D. Chu e S. Li. "Oxygen level: the dominant of resistive switching characteristics in cerium oxide thin films". Em: *Journal of Physics D: Applied Physics* 45.35 (ago. de 2012), p. 355101. DOI: 10.1088/0022-3727/45/35/355101. URL: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/35/355101>.
- [12] R. W. G. Wyckoff. *Crystal structures*. Vol. 1. Interscience Publishers, 1965.
- [13] D. Bevan. "Ordered intermediate phases in the system CeO<sub>2</sub>-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". Em: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 1.1 (1955), pp. 49–59. ISSN: 0022-1902. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(55\)80067-X](https://doi.org/10.1016/0022-1902(55)80067-X). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002219025580067X>.
- [14] G. Brauer e K. Gingerich. "Über die oxyde des cers—V: Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen an ceroxiden". Em: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 16.1 (1960), pp. 87–99. ISSN: 0022-1902. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(60\)80091-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(60)80091-7). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022190260800917>.
- [15] S. Ray, A. Nowick e D. Cox. "X-ray and neutron diffraction study of intermediate phases in nonstoichiometric cerium dioxide". Em: *Journal of Solid State Chemistry* 15.4 (1975), pp. 344–351. ISSN: 0022-4596. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90290-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90290-X). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002245967590290X>.
- [16] M. Zinkevich, D. Djurovic e F. Aldinger. "Thermodynamic modelling of the cerium-oxygen system". Em: *Solid State Ionics* 177.11-12 (2006), pp. 989–1001.
- [17] B. Steele e J. Floyd. *OXYGEN SELF-DIFFUSION AND ELECTRICAL TRANSPORT PROPERTIES OF NONSTOICHIOMETRIC CERIA AND CERIA SOLID SOLUTIONS*. Rel. téc. Imperial Coll. of Science e Tech., London, 1971.
- [18] R. S. Roth e S. J. Schneider. *Solid State Chemistry: Proceedings*. Vol. 364. National Bureau of Standards, 1972.

- [19] R. Blumenthal e J. Garnier. “The electrical conductivity and thermodynamic behavior of SrO-doped nonstoichiometric cerium dioxide”. Em: *Journal of Solid State Chemistry* 16.1-2 (1976), pp. 21–34.
- [20] E. H. Baker, M. Iqbal e B. Knox. “Conductivity measurements on ceria at high oxygen pressures”. Em: *Journal of Materials Science* 12.2 (1977), pp. 305–310.
- [21] F. Kröger e H. Vink. “Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids”. Em: *Solid state physics*. Vol. 3. Elsevier, 1956, pp. 307–435.
- [22] D. Koelling, A. Boring e J. Wood. “The electronic structure of CeO<sub>2</sub> and PrO<sub>2</sub>”. Em: *Solid state communications* 47.4 (1983), pp. 227–232.
- [23] E. Wuilloud, B. Delley, W.-D. Schneider e Y. Baer. “Spectroscopic Evidence for Localized and Extended f-Symmetry States in Ce O 2”. Em: *Physical review letters* 53.2 (1984), p. 202.
- [24] T. K. Sham, R. A. Gordon e S. M. Heald. “Resonant inelastic x-ray scattering at the Ce L<sub>3</sub> edge of CePO<sub>4</sub> and CeO<sub>2</sub>: Implications for the valence of CeO<sub>2</sub> and related phenomena”. Em: *Phys. Rev. B* 72 (3 jul. de 2005), p. 035113. DOI: 10 . 1103 / PhysRevB . 72 . 035113. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.035113>.
- [25] A. Fujimori. “4f- and core-level photoemission satellites in cerium compounds”. Em: *Phys. Rev. B* 27 (7 abr. de 1983), pp. 3992–4001. DOI: 10 . 1103 / PhysRevB . 27 . 3992. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.27.3992>.
- [26] A. Fujimori. “Mixed-valent ground state of CeO<sub>2</sub>”. Em: *Phys. Rev. B* 28 (4 ago. de 1983), pp. 2281–2283. DOI: 10 . 1103 / PhysRevB . 28 . 2281. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.28.2281>.
- [27] N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov e B. Johansson. “Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria”. Em: *Phys. Rev. Lett.* 89 (16 set. de 2002), p. 166601. DOI: 10 . 1103 / PhysRevLett . 89 . 166601. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.89.166601>.
- [28] A. Bibiloni, C. Massolo, J. Desimoni, L. Mendoza-Zélis, F. Sánchez, A. Pasquevich, L. Damonte e A. Lopez-Garcia. “Time-differential perturbed-angular-correlation study of pure and Sn-doped In 2 O 3 semiconductors”. Em: *Physical Review B* 32.4 (1985), p. 2393.
- [29] D. Lupascu, S. Habenicht, K.-P. Lieb, M. Neubauer, M. Uhrmacher e T. Wenzel. “Relaxation of electronic defects in pure and doped La 2 O 3 observed by perturbed angular correlations”. Em: *Physical Review B* 54.2 (1996), p. 871.
- [30] P. Gardner e W. Prestwich. “Quadrupole interaction of 181Ta in HfO<sub>2</sub>”. Em: *Canadian Journal of Physics* 48.12 (1970), pp. 1430–1435.
- [31] R. Wang, A. W. Sleight, R. Platzler e J. A. Gardner. “Nonstoichiometric Zinc Oxide and Indium-Doped Zinc Oxide: Electrical Conductivity and 111In-TDPAC Studies”. Em: *Journal of Solid State Chemistry* 122.1 (1996), pp. 166–175.

- [32] M. Forker, P. De la Presa, W. Hoffbauer, S. Schlabach, M. Bruns e D. Szabó. “Structure, phase transformations, and defects of Hf O 2 and Zr O 2 nanoparticles studied by Ta 181 and Cd 111 perturbed angular correlations, H 1 magic-angle spinning NMR, XPS, and x-ray and electron diffraction”. Em: *Physical Review B* 77.5 (2008), p. 054108.
- [33] L. F. PEREIRA. “Estudo do gradiente de campo elétrico e da estrutura eletrônica do ZnO dopado com Co e Cd e do HfO2 dopado com Ta por cálculos de primeiros princípios”. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, 2011.
- [34] S. Cottenier, V. Bellini, M. Çakmak, F. Manghi e M. Rots. “Coordination dependence of hyperfine interactions at impurities on fcc metal surfaces. I. Electric-field gradient”. Em: *Physical Review B* 70.15 (2004), p. 155418.
- [35] G. Darriba, R. Faccio e M. Renteria. “Electric field gradient study on pure and Cd-doped In (111) surfaces: Correlation between experiments at the atomic scale and first-principles calculations”. Em: *Physical Review B* 99.19 (2019), p. 195435.
- [36] J. Christiansen. *Hyperfine interactions of radioactive nuclei*. Vol. 31. Springer Science & Business Media, 2012.
- [37] W. D. Hamilton. “Electromagnetic interaction in nuclear spectroscopy”. Em: (1975), pp. 505–643.
- [38] T. Wichert. “Perturbed angular correlation studies of defects”. Em: *Semiconductors and Semimetals*. Vol. 51. Elsevier, 1999, pp. 297–405.
- [39] T. Butz. “Analytic perturbation functions for static interactions in perturbed angular correlations of  $\gamma$  rays”. Em: *Hyperfine Interactions* 52.3 (1989), pp. 189–228.
- [40] S. Devons e L. Goldfarb. “Angular correlations”. Em: *Kernreaktionen III/Nuclear Reactions III*. Springer, 1957, pp. 362–554.
- [41] M. Ferentz e N. Rosenzweig. “Argonne National Laboratory Report ANL-5324”. Em: *Lemont Illinois* (1955).
- [42] M. Rose, N. Dismuke, C. Perry e P. Bell. *Beta and gamma ray spectroscopy*, ed. K. Siegbahn. 1955.
- [43] M. Rose. “The analysis of angular correlation and angular distribution data”. Em: *Physical Review* 91.3 (1953), p. 610.
- [44] P. Hohenberg e W. Kohn. “Inhomogeneous Electron Gas”. Em: *Phys. Rev.* 136 (3B nov. de 1964), B864–B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [45] W. Kohn e L. J. Sham. “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”. Em: *Phys. Rev.* 140 (4A nov. de 1965), A1133–A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [46] D. M. Ceperley e B. Alder. “Ground state of the electron gas by a stochastic method”. Em: *Physical Review Letters* 45.7 (1980), p. 566.

- [47] G. Ortiz e P. Ballone. “Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas”. Em: *Physical Review B* 50.3 (1994), p. 1391.
- [48] P. Gori-Giorgi, F. Sacchetti e G. B. Bachelet. “Analytic static structure factors and pair-correlation functions for the unpolarized homogeneous electron gas”. Em: *Physical Review B* 61.11 (2000), p. 7353.
- [49] J. P. Perdew e A. Zunger. “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”. Em: *Physical Review B* 23.10 (1981), p. 5048.
- [50] S. Goedecker e C. Umrigar. “Critical assessment of the self-interaction-corrected–local-density-functional method and its algorithmic implementation”. Em: *Physical Review A* 55.3 (1997), p. 1765.
- [51] J. F. Dobson, G. Vignale e M. P. Das. *Electronic density functional theory: recent progress and new directions*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [52] A. D. Becke. “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”. Em: *Physical review A* 38.6 (1988), p. 3098.
- [53] C. Lee, W. Yang e R. G. Parr. “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”. Em: *Physical review B* 37.2 (1988), p. 785.
- [54] J. P. Perdew, K. Burke e Y. Wang. “Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system”. Em: *Physical Review B* 54.23 (1996), p. 16533.
- [55] J. Kohanoff. *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [56] R. M. Martin e R. M. Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2004.
- [57] D. J. Singh e L. Nordstrom. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [58] O. K. Andersen. “Linear methods in band theory”. Em: *Physical Review B* 12.8 (1975), p. 3060.
- [59] E. Sjöstedt, L. Nordström e D. Singh. “An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method”. Em: *Solid state communications* 114.1 (2000), pp. 15–20.
- [60] K. Schwarz, P. Blaha e G. K. Madsen. “Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences”. Em: *Computer Physics Communications* 147.1-2 (2002), pp. 71–76.
- [61] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert e A. Freeman. “Total-energy all-electron density functional method for bulk solids and surfaces”. Em: *Phys. Rev. B* 26 (1982), p. 4571.

- [62] F. Tran e P. Blaha. “Implementation of screened hybrid functionals based on the Yukawa potential within the LAPW basis set”. Em: *Physical Review B* 83.23 (2011), p. 235118.
- [63] N. Stone. “Table of nuclear electric quadrupole moments”. Em: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 111 (2016), pp. 1–28.
- [64] G. Schatz e A. Weidinger. “Nuclear condensed matter physics. Nuclear methods and applications”. Em: (1996).
- [65] A. Dobrotvorskii e R. Evarestov. “Vestnik Leningradsk. Univ. 22, 45 (1972)”. Em: *Phys. stat. sol.(b)* 66 (1974), p. 83.
- [66] R. Evarestov, M. Petrashen e E. Ledovskapa. “The translational symmetry in the molecular models of solids”. Em: *physica status solidi (b)* 68.1 (1975), pp. 453–461.
- [67] H. J. Monkhorst e J. D. Pack. “Special points for Brillouin-zone integrations”. Em: *Physical review B* 13.12 (1976), p. 5188.
- [68] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka e J. Luitz. “wien2k”. Em: *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties* (2001).
- [69] R. Raghavan, E. Kaufmann e P. Raghavan. “Universal Correlation of Electronic and Ionic Field Gradients in Noncubic Metals”. Em: *Physical Review Letters* 34 (1975), pp. 1280–1283.
- [70] P. Blaha, K. Schwarz e P. Herzig. “First-Principles Calculation of the Electric Field Gradient of  $\text{Li}_3\text{N}$ ”. Em: *Phys. Rev. Lett.* 54 (11 mar. de 1985), pp. 1192–1195. DOI: 10.1103/PhysRevLett.54.1192. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.54.1192>.
- [71] D. Novikov, A. J. Freeman, N. Christensen, A. Svane e C. Rodriguez. “LDA simulations of pressure-induced anomalies in  $c/a$  and electric-field gradients for Zn and Cd”. Em: *Physical Review B* 56.12 (1997), p. 7206.
- [72] M. Ogura e H. Akai. “The full potential Korringa–Kohn–Rostoker method and its application in electric field gradient calculations”. Em: *Journal of Physics: Condensed Matter* 17.37 (2005), p. 5741.
- [73] T. Charpentier. “The PAW/GIPAW approach for computing NMR parameters: A new dimension added to NMR study of solids”. Em: *Solid state nuclear magnetic resonance* 40.1 (2011), pp. 1–20.
- [74] M. Weinert. “Solution of Poisson’s equation: Beyond Ewald-type methods”. Em: *Journal of Mathematical Physics* 22.11 (1981), pp. 2433–2439.
- [75] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl e P. Blaha. “Charge distribution and electric-field gradients in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ”. Em: *Physical Review B* 42.4 (1990), p. 2051.
- [76] L. Marks. *Optimization Notes*. 2004 (accessed November 3, 2019). URL: [http://susi.theochem.tuwien.ac.at/reg\\_user/textbooks/Optimization-Notes.pdf](http://susi.theochem.tuwien.ac.at/reg_user/textbooks/Optimization-Notes.pdf).

- [77] P. Bendt e A. Zunger. “Simultaneous Relaxation of Nuclear Geometries and Electric Charge Densities in Electronic Structure Theories”. Em: *Phys. Rev. Lett.* 50 (21 maio de 1983), pp. 1684–1688. doi: 10.1103/PhysRevLett.50.1684. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.50.1684>.
- [78] H. Hojo, T. Mizoguchi, H. Ohta, S. D. Findlay, N. Shibata, T. Yamamoto e Y. Ikuhara. “Atomic structure of a CeO<sub>2</sub> grain boundary: the role of oxygen vacancies”. Em: *Nano letters* 10.11 (2010), pp. 4668–4672.
- [79] J. Malleshappa, H. Nagabhushana, B. D. Prasad, S. Sharma, Y. Vidya e K. Anantharaju. “Structural, photoluminescence and thermoluminescence properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles”. Em: *Optik* 127.2 (2016), pp. 855–861.
- [80] S. Mochizuki e F. Fujishiro. “The photoluminescence properties and reversible photoinduced spectral change of CeO<sub>2</sub> bulk, film and nanocrystals”. Em: *physica status solidi (b)* 246.10 (2009), pp. 2320–2328.
- [81] B. Feng, I. Sugiyama, H. Hojo, H. Ohta, N. Shibata e Y. Ikuhara. “Atomic structures and oxygen dynamics of CeO<sub>2</sub> grain boundaries”. Em: *Scientific reports* 6 (2016), p. 20288.
- [82] L. H. Ahrens. “The use of ionization potentials Part 1. Ionic radii of the elements”. Em: *Geochimica et cosmochimica Acta* 2.3 (1952), pp. 155–169.
- [83] F. Marabelli e P. Wachter. “Covalent insulator CeO<sub>2</sub>: optical reflectivity measurements”. Em: *Physical Review B* 36.2 (1987), p. 1238.
- [84] C. Zhao, C. Zhao, M. Werner, S. Taylor e P. Chalker. “Advanced CMOS gate stack: Present research progress”. Em: *ISRN Nanotechnology 2012* (2012).
- [85] A. Patterson. “The Scherrer formula for X-ray particle size determination”. Em: *Physical review* 56.10 (1939), p. 978.
- [86] M. Wołczyrz e L. Kepinski. “Rietveld refinement of the structure of CeOCl formed in Pd/CeO<sub>2</sub> catalyst: Notes on the existence of a stabilized tetragonal phase of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in LaPdO system”. Em: *Journal of Solid State Chemistry* 99.2 (1992), pp. 409–413. ISSN: 0022-4596. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90330-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90330-X). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002245969290330X>.

A presente dissertação de mestrado deu origem ao seguinte trabalho científico:

Detailed Study on the role of Oxygen Vacancies Formation on Hyperfine Properties of CeO<sub>2</sub> from Ab Initio DFT Calculations and TDPAC Measurements.

W.L. Ferreira, L.F.D. Pereira, O.F.S. Leite Neto, M.S. Costa, G.A. Cabrera Pasca, A.W. Carbonari, R.N. Saxena.

Submetido ao Physical Review B.