

João Pedro Pirote Pereira Duarte

*Estudo da difusão do muónio/hidrogénio em HgO  
utilizando técnicas de muões*



*Dissertação de Mestrado em Física,  
Especialização em Física Experimental,  
submetida à Faculdade de Ciências e Tecnologia  
da Universidade de Coimbra*

**Coimbra - 2003**



# Índice

Índice	<i>i</i>
1. Introdução	1
1.1. O Hidrogénio na Física da Matéria Condensada	1
1.2. Hidrogénio e Muónio em semicondutores	2
1.3. Muónio no óxido de mercúrio	8
2. Fundamentos de $\mu$ SR	11
2.1. O decaimento anisotrópico do muão	12
2.2. Produção de feixes de muões polarizados	14
2.3. Sistema experimental	16
2.4. O Sinal $\mu$ SR	17
2.5. Paragem dos muões na matéria	19
3. Espectroscopia e dinâmica do Muónio	21
3.1. Espectroscopia do Muónio	22
3.1.1. Estrutura hiperfina do Muónio paramagnético	22
3.1.2. Evolução temporal da polarização do muónio	31
3.1.3. Aproximação do campo efectivo	40
3.1.4. O sinal do muónio axialmente simétrico em amostras policristalinas	43
3.1.5. Influência de spins nucleares	45
3.2. Dinâmica do Muónio	47
3.2.1. Formalismo das equações do movimento	47
3.2.2. O modelo fenomenológico de Nosov-Yakovleva	51
4. Um modelo de difusão para o Muónio no óxido de mercúrio	53
4.1. O estado de Muónio no óxido de mercúrio	54
4.2. Concepção do modelo de difusão	58

4.2.1. Considerações gerais	58
4.2.2. Formalização do modelo	60
4.2.3. Testes qualitativos e simulações	64
4.3. Análise dos resultados experimentais	68
5. Discussão e Conclusões	73
5.1. Discussão da aplicabilidade do modelo às medidas experimentais	73
5.2. Conclusões	75
5.2.1. Difusão	75
5.2.2. Localização do muão	76
5.3. Possibilidades para um futuro próximo	78
5.3.1. Melhorias ao modelo	78
5.3.2. Mais análise em campo longitudinal	79
5.3.3. Um modelo para a ionização	79
Apêndice A. Forma explícita da matriz Q não perturbada	83
Bibliografia	85

# 1. Introdução

## 1.1. O Hidrogénio na Física da Matéria Condensada

O estudo do comportamento do hidrogénio na matéria representa actualmente um importante tópico de investigação em Física da Matéria Condensada, tanto na sua vertente fundamental como aplicada [Pan91][Wal91].

No primeiro caso, o interesse nasce da simplicidade inerente ao próprio átomo de hidrogénio – tão somente um electrão ligado a um protão<sup>1</sup> – que lhe confere uma estrutura electrónica muito simples, e o torna uma sonda especialmente adequada para o estudo das propriedades fundamentais da matéria condensada [Det02]. A presença de um átomo de hidrogénio no seio de um composto constitui o defeito de impureza conceptualmente mais simples que pode existir, e a investigação acerca da forma como esse átomo interage com o material (concretizada na sua localização na rede cristalina, em fenómenos de difusão, de reacção com outros defeitos, *etc*) contribui activamente para o conhecimento das interacções fundamentais presentes nesse sistema de muitos corpos.

Na segunda vertente, o interesse deriva da intervenção directa que o hidrogénio tem em muitas aplicações industriais e tecnológicas; a evolução e desempenho dessas aplicações depende naturalmente da construção de um conhecimento esclarecido sobre a interacção do hidrogénio com os materiais envolvidos. Por exemplo, na indústria energética, que se prepara hoje para substituir o petróleo pelo hidrogénio enquanto fonte de energia combustível, existe a necessidade real de desenvolver meios de armazenamento do hidrogénio que sejam eficientes e seguros. As tecnologias que utilizam ligas de hidretos metálicos reversíveis apresentam-se como as mais promissoras para esse fim; estas observaram grandes avanços nos últimos anos graças à intensa actividade de investigação efectuada em torno da Física do hidrogénio nesses meios.

---

<sup>1</sup> Ou, obviamente, aos outros isótopos deste núcleo, o deuterão e o tritão.



**Figura 1.1** – *Célula de combustível de hidrogénio. Os avanços proporcionados pela investigação fundamental do hidrogénio em ligas metálicas são fundamentais para o avanço da tecnologia do hidrogénio enquanto fonte de energia.*

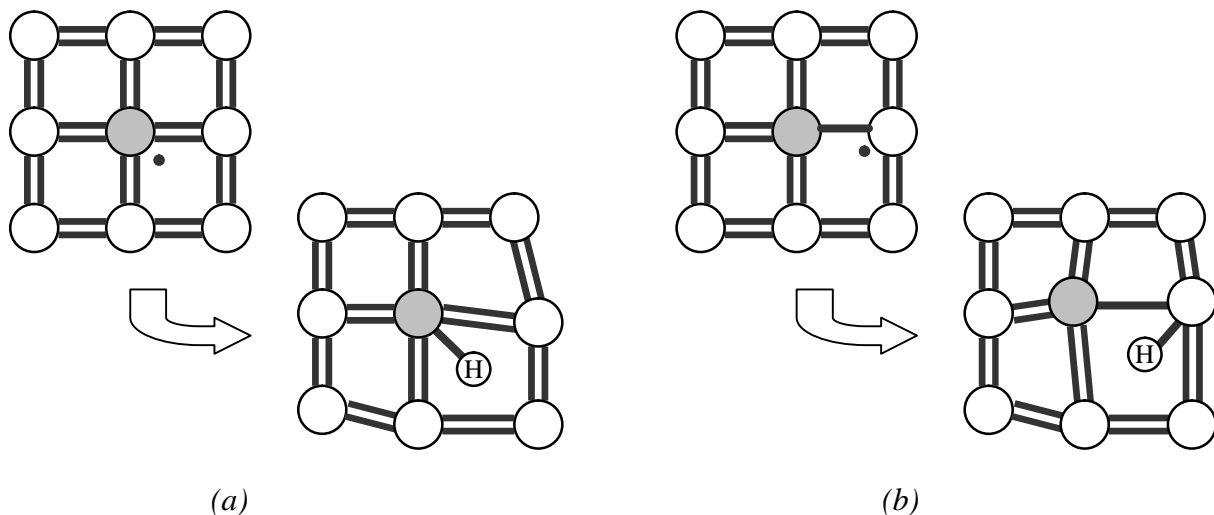
Como é natural, a investigação levada a cabo nestas duas perspectivas raramente se encontra dissociada. Bem pelo contrário, a necessidade prática de conhecer a forma segundo a qual materiais tão diversos como ligas metálicas ou semicondutores clássicos [Pat88], passando por compostos mais exóticos como calcopirites [Ott98] ou compostos orgânicos [Dua03], reagem à presença de hidrogénio no seu seio, estimula a investigação fundamental, que por seu lado produz informação capaz de contribuir para a optimização das aplicações, e muitas vezes traz a lume novos fenómenos passíveis de aplicação tecnológica.

## **1.2. Hidrogénio e Muónio em semicondutores**

O estudo do hidrogénio em semicondutores constitui um dos melhores exemplos da dinâmica que pode existir entre a física fundamental e a física aplicada. Uma boa parte do sucesso conseguido em aplicações com os semicondutores elementares do grupo IV, como o silício e o germânio, e compostos do tipo III-V, como o arseneto de gálio, deve-se ao uso da incorporação de hidrogénio como ferramenta de controlo das propriedades electrónicas desses materiais. Esta tecnologia é viabilizada graças aos estudos fundamentais empreendidos nas últimas duas décadas, que permitiram formular uma visão sistemática acerca do comportamento do hidrogénio nesses materiais, e a forma como este os influencia [Pan91].

A informação acumulada nos semicondutores elementares e compostos do tipo III-V indica que o hidrogénio actua no sentido de contrariar a condutividade desses

materiais [Wal00]. Isso acontece porque, por um lado, o hidrogénio forma complexos de carga com defeitos estruturais ou de impurezas presentes no semiconductor ao reagir com as ligações não saturadas (ou *ligações pendentes*<sup>2</sup>) introduzidas localmente pelo defeito. A tendência que o hidrogénio tem em formar esses complexos de carga, aliada à difusibilidade elevada que apresenta (devida naturalmente às suas dimensões reduzidas), resulta na passivação do comportamento eléctrico dos defeitos [Pan91].



**Figura 1.2** – Passivação de ligações pendentes pela adição de hidrogénio a um material que contém defeitos, (a) quando os defeitos são do tipo doador, e (b) quando os defeitos são do tipo aceitador.

Esta característica é altamente desejável, por exemplo, nos semicondutores utilizados em células solares: sendo esses defeitos potenciais locais de captura dos portadores de carga livres formados pela luz incidente, a sua passivação contribui para o aumento do livre percurso médio desses portadores de carga e, conseqüentemente, para um melhor desempenho naqueles dispositivos [Pan91]. Por outro lado, quando não reage com defeitos, o hidrogénio assume uma posição cristalina que favorece a sua permanência no estado ligado electrão-protão. Nesta forma isolada, o hidrogénio gera um nível electrónico no meio da banda de energias proibidas do semiconductor (o *band-gap*) com uma energia de ionização elevada, que não contribui activamente para a condutividade

<sup>2</sup> Que, quando deslocalizadas, contribuem para a condutividade eléctrica do material.

do material<sup>3</sup>; o hidrogénio forma por isso um *deep-level*, i.e. um nível profundo no *band-gap* [Pan91].

Na realidade, grande parte da informação existente acerca do hidrogénio nestes semicondutores foi obtida através de estudos indirectos levados a cabo com a espectroscopia do muão positivo,  $\mu\text{SR}$  [Pat88]. Esta técnica utiliza o muão positivo como um modelo experimental do protão<sup>4</sup>; o comportamento do hidrogénio nesses materiais é inferido daquele apresentado pelo estado ligado ( $\mu^+ - e^-$ ), denominado muónio<sup>5</sup> (Mu). Em virtude das suas características únicas, a  $\mu\text{SR}$  tem uma sensibilidade muito elevada quando comparada com outras técnicas convencionais que observam directamente o hidrogénio, como a espectroscopia de spin electrónico (ESR) ou a ressonância magnética nuclear (NMR). Além disso, e porque incide sobre os primeiros microssegundos após a implantação do muão no material, tem a capacidade de observar o muónio na sua forma isolada, algo que é extremamente difícil com as outras técnicas, nas quais o estudo é feito quando o hidrogénio se encontra no material há tempo suficiente para ter reagido com outros defeitos [Pat88][Sch85].

Os estudos de  $\mu\text{SR}$  efectuados nos semicondutores elementares do grupo IV e compostos do tipo III-V, todos de coordenação tetraédrica (estrutura do diamante para os semicondutores elementares e da zinblenda para os compostos do tipo III-V), revelaram a existência de duas posições cristalinas possíveis para a localização do muónio: a posição tetraédrica (T), situada no centro da célula unitária convencional, numa zona de vazio amplo (no caso dos compostos do tipo III-V, existem duas posições deste tipo na célula unitária, uma rodeada por catiões, a outra por aniões; nesses compostos, o muónio encontra-se apenas na posição tetraédrica rodeada por catiões); e a posição *bond-centre* (BC), na qual o muão se encontra no centro de uma ligação entre dois átomos vizinhos.

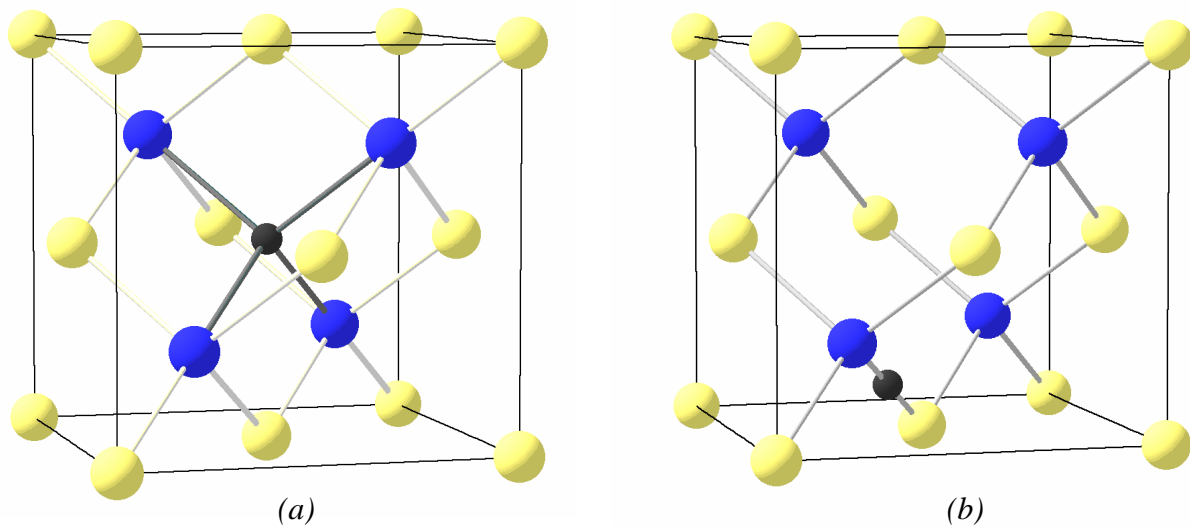
---

<sup>3</sup> A menos que a temperatura seja suficientemente alta; nessa situação, é óbvio que o nível pode estar ionizado.

<sup>4</sup> Os princípios básicos desta técnica são expostos no capítulo 2, onde se justifica a semelhança e se fornecem mais detalhes acerca da técnica.

<sup>5</sup> Esta é a designação dada pelos físicos da matéria condensada; na verdade, de acordo com a nomenclatura dada em física de partículas, dever-se-ia referir o sistema ligado  $\mu^+ - e^-$  como Muium, já que o termo Muónio designa o sistema partícula-antipartícula  $\mu^- - \mu^+$ . No entanto, razões de ordem histórica levaram a que na física da matéria condensada se generalizasse o termo Muónio para designar o sistema muão positivo-electrão.





**Figura 1.3** – Posições (a) tetraédrica (T), e (b) bond-centre (BC) na estrutura da zinblenda. A esfera cinzenta denota a posição do múon em cada um dos casos.

Na primeira, o estado de muónio, denotado por  $\text{Mu}_T^0$ , é um estado isotrópico muito semelhante ao átomo de hidrogénio isolado, tendo uma nuvem electrónica esfericamente simétrica e um valor de interacção hiperfina<sup>6</sup> situado na ordem do GHz, próximo do valor do vazio. Este estado é um aceitador, pelo que pode existir carregado negativamente ( $\text{Mu}_T^-$ ); a energia de ionização é da ordem das centenas de meV, sendo portanto um estado *deep*. Na segunda, o estado  $\text{Mu}_{BC}^0$  apresenta a simetria da ligação onde se encontra, pelo que é um estado axialmente simétrico; a sua interacção hiperfina é razoavelmente menor do que a do  $\text{Mu}_T^0$ , na ordem das dezenas de MHz, o que espelha uma reduzida densidade electrónica na posição do múon. Tal provém do facto de a nuvem electrónica do  $\text{Mu}_{BC}^0$  ser construída a partir das orbitais anti-ligantes pertencentes à ligação no meio da qual este se encontra. O  $\text{Mu}_{BC}^0$  é um dador (pode ionizar-se para o estado  $\text{Mu}_{BC}^+$ ) também *deep*, com uma energia de ionização na ordem das centenas de meV. Refira-se que embora todos os semicondutores elementares

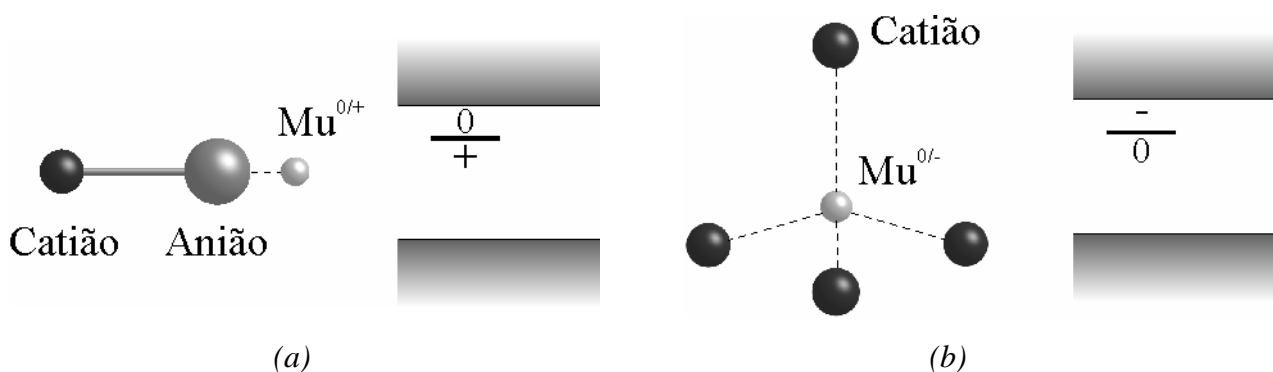
<sup>6</sup> O spin do múon e o spin do electrão encontram-se acoplados através da interacção de contacto de Fermi. Neste tipo de interacção spin-spin, o parâmetro hiperfino caracteriza a energia associada a esse acoplamento, sendo proporcional à densidade electrónica na posição do múon. No capítulo 3 discutimos a interacção hiperfina no muónio, e a forma como afecta o sinal  $\mu\text{SR}$ .

exibam ambos os estados *bond-centre* e tetraédrico, o estado *bond-centre* não se forma em todos os compostos do tipo III-V [Lic99] (e referências nele contidas).

Para além da espectroscopia dos estados de hidrogénio, é também importante o estudo dos fenómenos dinâmicos (em particular de difusão), que podem influenciar a sua interacção com os outros defeitos. Na vertente  $\mu$ SR, este assunto tem sido objecto de estudo recente nos semicondutores elementares e compostos do tipo III-V, sendo possível traçar um quadro consistente com os estudos espectroscópicos que compreende fenómenos de difusão, mudanças de estado de carga, e mudanças de posição cristalina [Cho98][Lic99]. Embora a dinâmica dos estados de muónio não possa ser directamente traduzida para o hidrogénio, em virtude da considerável diferença de massas existente entre o muão e o protão, ainda assim é razoável admitir que os estados de hidrogénio nestes materiais possam apresentar um comportamento dinâmico semelhante, embora em gamas de temperatura diferentes [Cho98][Lic99].

Presentemente, têm-se envidado esforços para atingir a mesma concepção sistemática do muónio (e, por conseguinte, do hidrogénio) nos compostos binários do tipo II-VI, como o sulfureto de cádmio ou o óxido de zinco. Para além do interesse prático existente nestes compostos (são utilizados no fabrico de células solares e de componentes optoelectrónicos, por exemplo), o estudo da física do hidrogénio nestes compostos contém em si um interesse que é ainda maior do ponto de vista fundamental: o de construir uma visão universal do comportamento do hidrogénio nos semicondutores. Embora esse estudo apareça como uma extensão aparentemente natural daquele levado a cabo nos semicondutores elementares e compostos do tipo III-V, na verdade o carácter iónico mais acentuado dos compostos do tipo II-VI demarca-os consideravelmente dos primeiros face ao hidrogénio. De facto, um dos resultados mais importantes na física dos semicondutores dos últimos anos foi a descoberta de um centro *shallow* de muónio no sulfureto de cádmio a baixa temperatura [GIL99a]. Este centro é caracterizado por uma interacção hiperfina extraordinariamente reduzida (na ordem de  $10^{-4}$  do valor do vazio), indicando que o electrão se encontra fracamente ligado ao muão positivo, numa função de onda hidrogenóide dilatada que se estende por várias células unitárias. A energia de ionização situa-se nas poucas dezenas de meV, indicando que o muónio cria um nível dador no *band-gap* facilmente ionizável, que pode contribuir activamente para a condutividade do material. A transposição deste resultado para o hidrogénio mostra que este pode actuar como um dopante de direito próprio no sulfureto de cádmio. Os resultados experimentais apontam também para que

a localização cristalográfica deste centro seja a posição de *anti-bonding*<sup>7</sup> (AB) do enxofre [Gil01a]. O estado *shallow* foi também identificado no seleneto de cádmio e no telureto de cádmio; neste último, o novo centro coexiste com um estado *deep* [Gil01a]. Pouco tempo após esta descoberta, apareceu a primeira previsão teórica de um estado *shallow* no óxido de zinco [Wal00], seguida de imediata confirmação experimental por  $\mu$ SR [Cox01a], e mais tarde por ESR [Det02]. Estes resultados desencadearam uma intensa actividade teórica sobre o hidrogénio em semicondutores, levando à previsão da existência deste tipo de estados noutros compostos do tipo II-VI e III-V; a sistemática das energias de ionização previstas sugerem que a energia total desse estado de hidrogénio relativamente ao vácuo é constante, i.e., que existe um *pinning-level* para o hidrogénio nos semicondutores [Kil02]. Caso assim seja, o tipo de estado que o hidrogénio forma, *deep* ou *shallow*, depende apenas da energia de dissolução do hidrogénio (atómico) no composto. Muito recentemente, a informação experimental existente sobre os estados de muónio nos compostos II-VI foi coligida num quadro simples, que admite a existência de um estado dador *shallow* axialmente simétrico, localizado na posição de *anti-bonding* do anião, o  $\text{Mu}_{\text{AB}}^0$ , e um estado aceitador *deep* isotrópico, localizado na posição tetraédrica relativamente aos catiões metálicos<sup>8</sup>, o  $\text{Mu}_{\text{T}}^0$  [Wei03].



**Figura 1.4** – Os estados de muónio (a) *shallow*,  $\text{Mu}_{\text{AB}}^0$ , e (b) *deep*,  $\text{Mu}_{\text{T}}^0$ , existentes nos semicondutores compostos do tipo II-VI. O primeiro é um estado dador, enquanto que o segundo é um estado aceitador.

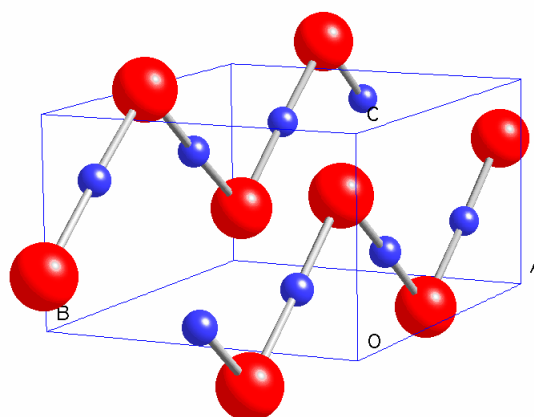
<sup>7</sup> i. e. a posição diametralmente oposta ao centro da ligação Cd-S relativamente ao átomo de enxofre.

<sup>8</sup> Embora alguns dos compostos do tipo II-VI (como o sulfureto de cádmio) não possuam a estrutura da zinblenda, mas sim a da wurtzite (que é de cariz hexagonal), existe uma posição na sua estrutura semelhante à posição tetraédrica no que toca ao ambiente próximo, i.e. uma posição rodeada por quatro catiões metálicos.

A probabilidade relativa de formação de cada um destes estados depende do composto em concreto, reflectindo directamente a relação entre energias de formação de cada um deles. Com o estabelecimento consistente da espectroscopia dos estados de muónio nos compostos do tipo II-VI, e respectiva sistematização, é possível encetar o estudo da dinâmica desses estados; este assunto é de grande actualidade, sendo objecto de intensa investigação no presente.

### 1.3. Muónio no óxido de mercúrio

No decurso do estudo sistemático empreendido nos compostos do tipo II-VI, o estado identificado no óxido de mercúrio constitui uma surpresa [Gil01b][Cox01b]. A simetria do centro é claramente axial; no entanto, os seus valores de interacção hiperfina, energia de ionização e temperatura de ionização, são intermédios entre os valores típicos do  $\text{Mu}_{\text{AB}}^0$  presente noutros compostos do tipo II-VI, e os do  $\text{Mu}_{\text{BC}}^0$  presente em compostos do tipo III-V. A justificação do contraste existente entre o óxido de mercúrio e os demais compostos do tipo II-VI é estrutural: o óxido de mercúrio possui uma estrutura muito diferente, pertencente ao sistema ortorrômbico, com coordenação não tetraédrica. Nessa estrutura, cada átomo de mercúrio encontra-se ligado a dois átomos de oxigénio, numa disposição em cadeia, sendo o ambiente electrónico local bastante diferente do existente nos compostos de coordenação tetraédrica. Embora a localização do centro de muónio detectado não esteja definitivamente estabelecida, o carácter acentuadamente iónico da ligação Hg-O desfavorece a localização no *bond-centre* dessa ligação; este facto, conjugado com a posição de *anti-bonding* do estado  $\text{Mu}_{\text{AB}}^0$  observado em outros compostos do tipo II-VI, leva a considerar a posição de *anti-bonding* do átomo de oxigénio como a localização mais provável para o muónio no óxido de mercúrio.



**Figura 1.5** – Célula unitária do óxido de mercúrio (HgO) na sua estrutura ortorrômbica.

Um aspecto interessante constatado no estudo experimental efectuado em função a temperatura prende-se com a clara existência de fenómenos de dinâmica de difusão deste estado, que se prolongam desde baixa temperatura até à temperatura de ionização. Como é natural, a construção da visão universal do hidrogénio nos semicondutores passa necessariamente pela compreensão deste fenómeno particular. O presente trabalho pretende realizar uma contribuição objectiva para essa tarefa ao estabelecer um modelo de difusão consistente que descreve e parametriza quantitativamente o dito fenómeno de difusão.



## 2. Fundamentos de mSR

O muão positivo apresenta momento magnético, o que permite que seja usado como sonda magnética em estudos da matéria. O conjunto de métodos que usam o muão positivo nesse papel é referido colectivamente como espectroscopia do muão positivo,  $\mu$ SR<sup>9</sup> (acrónimo para *Muon Spin Relaxation, Rotation, Resonance*), a qual será objecto de abordagem no presente capítulo. Trata-se de uma técnica de espectroscopia de tempo, cuja base reside nas características do decaimento do muão positivo, e nas interacções sensíveis às distribuições de densidade de spin não emparelhado que ocorrem entre este e os electrões e núcleos do material em estudo.

Esta técnica é extensamente aplicada ao estudo do hidrogénio em semicondutores. De facto, grande parte da informação experimental que existe hoje em dia sobre o hidrogénio isolado na matéria provém de estudos indirectos efectuados com a  $\mu$ SR [Yam74][Bre94]. O paralelo entre o muónio e o hidrogénio estabelece-se graças à grande semelhança de propriedades entre estes sistemas (ver tabelas 2.1 e 2.2), nomeadamente a nível da estrutura electrónica, podendo-se tomar o muão positivo como um pseudo-isótopo leve do protão. Note-se que a diferença de massas entre o muónio e o hidrogénio (que é essencialmente a diferença de massas entre o muão e o protão) pode originar diferenças nas propriedades dinâmicas dos dois sistemas na matéria; a nível estrutural (i.e., localização intersticial, estrutura electrónica, e qualquer propriedade estática em geral) e químico (reactividade, por exemplo), porém, esperam-se apenas ligeiras diferenças de comportamento. As propriedades do hidrogénio num dado material podem pois, com estes devidos cuidados, ser reportadas às do muónio nesse mesmo meio [Cho98].

Neste capítulo referimos brevemente as características fundamentais da técnica de  $\mu$ SR. A exposição é sucinta; uma descrição mais completa desta técnica pode ser

---

<sup>9</sup> Em rigor, deveríamos usar  $\mu^+$ SR, já que também existe a  $\mu^-$ SR, i.e., a espectroscopia do muão negativo. No entanto, esta última é de uso muito restrito, pelo que em geral se refere a  $\mu^+$ SR simplesmente como  $\mu$ SR.

encontrada em várias obras e artigos de revisão, para as quais o leitor é remetido [Sch85][Pat88][Bre94][Cho98].

	$\mu^+$	Protão
Massa	206,7683 ( $\times m_e$ )	1836,15 ( $\times m_e$ )
Spin ( $s$ )	1/2	1/2
Razão giromagnética ( $\gamma$ )	$8,51607 \times 10^8$ Hz rad T <sup>-1</sup>	$2,67520 \times 10^8$ Hz rad T <sup>-1</sup>
Tempo médio de vida	2,19709 $\mu$ s	estável

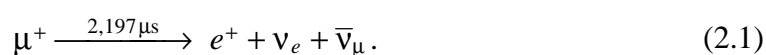
**Tabela 2.1** – *Propriedades relevantes do muão positivo e do protão;  $m_e$  é a massa do electrão.*

	Muónio	Hidrogénio
Massa reduzida	0,994187 ( $\times m_e$ )	0,999456 ( $\times m_e$ )
Raio (Estado Fund.)	0,531736 Å	0,529465 Å
Energia (Estado Fund.)	-13,5403 eV	-13,5984 eV
Constante Hiperfina	4,46330 GHz	1,42041 GHz

**Tabela 2.2** – *Propriedades do Muónio e do Hidrogénio no vácuo. Repare-se na extraordinária semelhança entre as massas reduzidas de ambos, apesar de o protão ter uma massa cerca de nove vezes superior à do muão; como consequência disso, a estrutura electrónica e dimensões de ambos são quase iguais. Note-se ainda que a diferença nas constantes hiperfinas (este parâmetro é discutido no capítulo 3) se deve apenas à diferença nas razões giromagnéticas do muão e do protão, sendo por isso a estrutura hiperfina essencialmente a mesma para os dois sistemas.*

## 2.1. O decaimento anisotrópico do muão

O muão positivo é uma partícula pretencente à família dos leptões, que decai por via da interacção fraca com um tempo médio de vida  $\tau_\mu = 2,197 \mu$ s segundo a reacção de três corpos





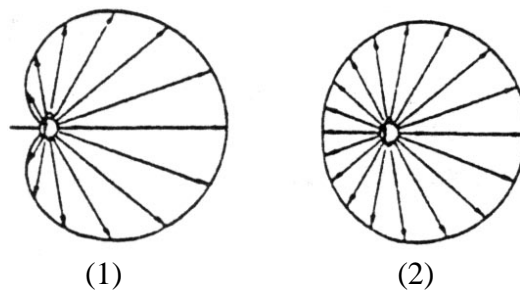
No referencial de repouso do muão, o positrão é emitido com uma energia cinética situada entre  $E_{\min} = 0$  keV (quando os neutrinos têm velocidades de sentido oposto) e  $E_{\max} = 56$  MeV (quando os neutrinos têm velocidades de igual sentido).

Uma consequência importante da natureza fraca do decaimento do muão positivo é a existência de violação da paridade, que acarreta uma anisotropia na emissão do positrão relativamente à direcção do momento angular de spin do muão. Pode-se provar ([Sch85] e referências nele contidas) que a probabilidade de emissão de um positrão com energia cinética  $E$  em unidades de energia máxima  $\varepsilon = \frac{E}{E_{\max}}$  num intervalo

$[\mathbf{e}, \mathbf{e}+d\mathbf{e}]$ , segundo um ângulo sólido  $d\Omega$  que faz um ângulo  $\theta$  com o spin do muão, é

$$dp(\theta, \varepsilon) = \frac{3-2\varepsilon}{\tau_{\mu}} \left[ 1 + \frac{2\varepsilon-1}{3-2\varepsilon} \cos\theta \right] \varepsilon^2 d\varepsilon d\Omega. \quad (2.2)$$

A integração desta expressão para todas as energias possíveis do positrão resulta numa distribuição angular que é ainda anisotrópica, com simetria axial em torno da direcção definida pelo spin do muão, cujo máximo se encontra em  $\theta = 0^\circ$  (fig. 2.1); é portanto máxima a probabilidade de emissão de um positrão com momento linear paralelo (e de igual sentido) ao do spin do muão. Este facto permite conhecer estatisticamente a direcção ( $\mathbf{e}$ , principalmente, o sentido) do spin do muão na altura do decaimento.



**Figura 2.1** – Distribuição angular dos positrões no decaimento do muão positivo, (1) com  $\mathbf{e} = 1$ , e (2) integrada para todas as energias possíveis do positrão. O spin do muão tem direcção horizontal, com sentido da esquerda para a direita.

## 2.2. Produção de feixes de muões polarizados

O spin do muão, enquanto momento angular, pode interagir e acoplar-se a campos magnéticos existentes no meio onde o muão se encontra, precessando em torno desses eixos de quantização. É possível extrair informação acerca desses campos magnéticos em virtude da anisotropia do decaimento do muão, que nos fornece um meio de conhecer a evolução temporal do spin de um conjunto de muões implantados na amostra. Essa evolução obtém-se através da simples monitorização do número de positrões emitidos em sentidos opostos de uma dada direcção; no entanto, é necessário que todos os muões desse conjunto sejam implantados com spin alinhado segundo uma direcção bem definida, isto é, que sejam totalmente polarizados. A polarização de um *ensemble* de muões num estado de spin  $|\chi\rangle$ ,  $\vec{P}_\mu$ , é definida como

$$\vec{P}_\mu = \frac{\langle \chi | \hat{S}_\mu | \chi \rangle}{\|\vec{S}_\mu\| \langle \chi | \chi \rangle} \quad (2.3)$$

em que  $\hat{S}_\mu$  é o operador momento angular de spin do muão. Note-se que o operador  $\hat{S}_\mu / \|\vec{S}_\mu\|$  não é mais do que o operador de Pauli para o spin do muão,  $\hat{\sigma}$ ; as suas componentes expressas na base de estados próprios de  $\hat{S}_{\mu z}$  são as conhecidas matrizes de Pauli

$$\hat{\sigma}_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \text{e} \quad \hat{\sigma}_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (2.4)$$

Na altura da implantação, esta grandeza tem um valor unitário, indicativo do alinhamento de todos os spins do conjunto na mesma direcção. No entanto, após a implantação na amostra,  $|\chi\rangle$  será em geral um estado misturado, i.e. uma sobreposição estatística de estados individuais de spin  $|\chi^{(n)}\rangle$ , cada qual com uma probabilidade estatística  $\Omega^{(n)} = \omega^{*(n)} \omega^{(n)}$  de ocupação desse estado:

$$|\chi\rangle = \sum_{n=1}^N \omega^{(n)} |\chi^{(n)}\rangle. \quad (2.5)$$

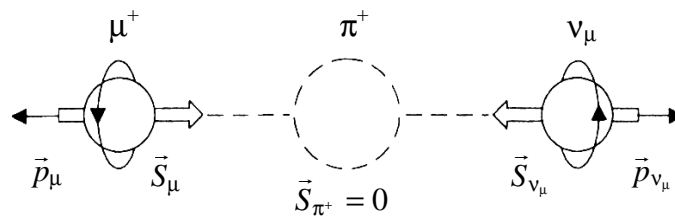
A polarização neste caso mais geral já não é necessariamente unitária, dado que cada um destes estados de spin pode estar a precessar em torno de um eixo de quantização diferente.

Os feixes de muões polarizados necessários para a  $\mu$ SR são produzidos principalmente a partir de piões positivos termalizados, em fábricas de mesões (como o *Paul Scherrer Institut* – PSI – na Suíça, ou o *Triuniversity Meson Facility* – TRIUMF – no Canadá) ou fontes de neutrões (como o ISIS no Reino Unido). O pião positivo é um mesão de spin zero, cujo modo dominante de decaimento é a reacção fraca



havendo violação da paridade. No referencial de centro de massa do pião, e dado o neutrino ser uma partícula de helicidade negativa (i.e., tem spin antiparalelo ao seu momento angular), o muão adquire também helicidade negativa em consequência das leis de conservação de momento linear e angular (de spin) aquando do decaimento. Os muões criados desta forma são recolhidos num feixe, que apresenta uma polarização de quase 100% no referencial do laboratório. A sua distribuição temporal no feixe depende da forma como os piões são produzidos: no PSI e no TRIUMF, o feixe é contínuo, o que significa que os muões chegam ao alvo essencialmente ao acaso; no ISIS, o feixe é pulsado, de modo que os muões são implantados em grupos separados por um intervalo de tempo grande relativamente ao tempo médio de vida do muão.

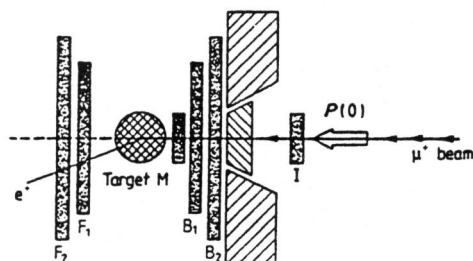
A polarização de spin naturalmente elevada que se consegue em feixes de muões, em conjunção com o decaimento anisotrópico do muão, constituem a base da  $\mu$ SR, viabilizando o muão no papel de sonda magnética da matéria condensada.



**Figura 2.2** – Decaimento do pião positivo. A helicidade do muão emitido na reacção é negativa, por imposição das leis de conservação de momento angular e linear.

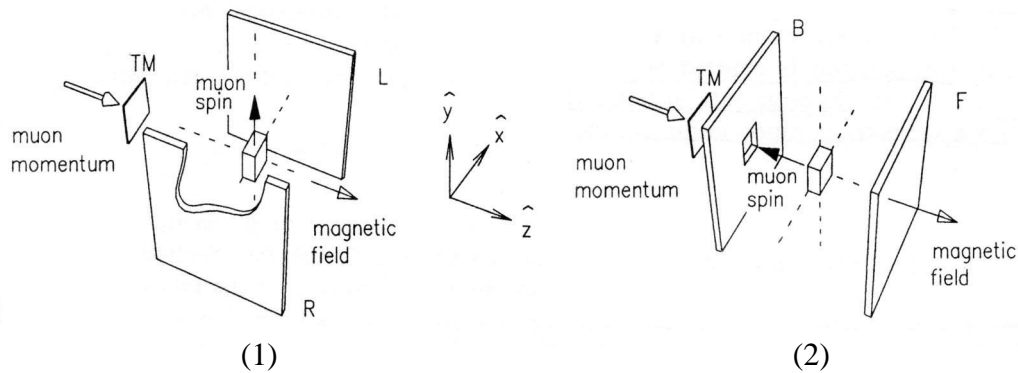
### 2.3. Sistema experimental

O arranjo experimental genérico de uma experiência de  $\mu$ SR encontra-se representado na figura 2.3 de uma forma muito simplificada:



**Figura 2.3** – Representação esquemática de um espectrómetro de  $\mu$ SR; os muões são implantados na amostra após passarem nos cintiladores I, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> e M. Os positrões provenientes do decaimento são detectados nos cintiladores F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub>.

O feixe polarizado de muões, usualmente com polarização antiparalela ao eixo do feixe, é dirigido para a amostra, onde os muões são parados. Os vários detectores que se encontram no espaço em volta da amostra detectam os muões que para ela se dirigem, bem como os positrões resultantes do decaimento dos muões. Esses detectores são normalmente cintiladores plásticos com grande resolução temporal, acoplados a fotomultiplicadores através de guias de luz, cujos sinais são tratados electronicamente com técnicas de coincidências e anti-coincidências por forma a escolher apenas acontecimentos válidos (i.e., acontecimentos na qual exista a certeza de que o positrão observado provém de um muão que se saiba ter parado na amostra). Logicamente que toda a aparelhagem electrónica utilizada depende do facto de o feixe ser contínuo ou pulsado. A experiência pode ainda ser levada a cabo na presença de um campo magnético externo, com direcção perpendicular ou paralela à polarização do feixe (fig. 2.4); no primeiro caso as experiências dizem-se de campo transversal (ou TF, do inglês *Transverse Field*), enquanto que no segundo se dizem de campo longitudinal (ou LF, do inglês *Longitudinal Field*). Em ambas as situações, a evolução temporal da polarização dos muões na amostra é usualmente monitorizada através da diferença normalizada de contagens em detectores opostos (denominada por assimetria).



**Figura 2.4** – As duas configurações de campo externo aplicado para uma experiência de  $\mu$ SR: em (1), o campo é perpendicular à polarização do feixe; em (2), o campo é paralelo à polarização do feixe. Em ambas as situações se supõe que o campo tem a direcção do eixo OZ. Os positrões são detectados nos cintiladores L e R (do inglês Left e Right) na configuração TF, e F e B (Forward e Backward) na configuração LF; TM é um cintilador que actua como contador de muões. Por vezes também existem cintiladores U e D (Up e Down), usados na configuração TF.

## 2.4. O Sinal $\mu$ SR

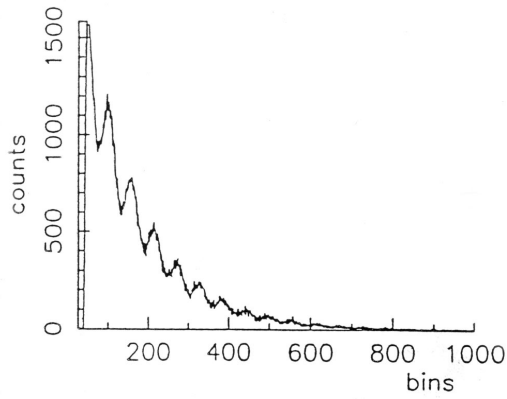
O sinal  $\mu$ SR reflecte o decaimento dos muões no interior da amostra, contendo toda a informação acerca da evolução temporal do spin desses muões. Com efeito, considerando um *ensemble* de muões polarizados implantados na amostra num dado instante inicial, no intervalo de tempo  $[t, t+dt]$  o número de positrões  $dN$  com energia compreendida no intervalo  $[e, e+de]$  emitidos segundo um ângulo sólido  $d\Omega$  numa direcção  $\hat{r}$  é dado por

$$dN(\hat{r}, t, \varepsilon) = N(t) dp(\hat{r}, t, \varepsilon) dt d\Omega d\varepsilon, \quad (2.7)$$

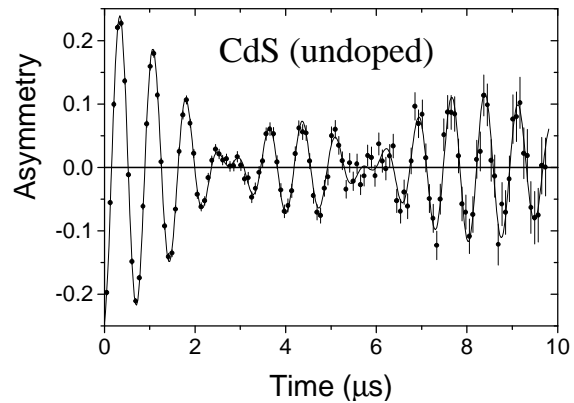
em que  $dp(\hat{r}, t, \varepsilon)$  é dada pela expressão (2.2) com  $\cos \theta = \langle \hat{\sigma}_\mu(t) \rangle \cdot \hat{r} = \vec{P}_\mu(t) \cdot \hat{r}$ , e  $N(t)$  é o número de muões presentes na amostra no instante  $t$ . Esta última quantidade obedece à lei do decaimento radioactivo  $N(t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau_\mu}}$ , em que  $N_0$  é o número de muões presentes na amostra no instante inicial. A integração sobre todas as energias possíveis para os positrões tem que ser levada a cabo salvaguardando a dependência da eficiência de detecção na energia, chegando-se ao resultado [Sch85][Vil98]

$$dN(\hat{r}, t) = \frac{\tilde{N}}{\tau_\mu} e^{-\frac{t}{\tau_\mu}} (1 + \vec{P}(t) \cdot \hat{r}) dt d\Omega \quad (2.8)$$

para o número de positrões detectados num ângulo sólido  $d\Omega$  segundo uma direcção  $\hat{r}$  no intervalo  $[t, t+dt]$ , onde  $\tilde{N}$  e  $\vec{P}(t)$  são quantidades proporcionais a  $N_0$  e  $\vec{P}_\mu(t)$ , respectivamente. Toda a informação sobre a polarização do *ensemble* de muões implantado está assim contida na distribuição angular do número de positrões emitidos, que é de facto a grandeza directamente medida na  $\mu$ SR. O factor exponencial de decaimento radioactivo pode ser facilmente suprimido, obtendo-se de uma forma imediata a evolução temporal da polarização.



**Figura 2.5** – Histograma típico de contagens do número de positrões detectados em função do tempo numa experiência de  $\mu$ SR em campo transverso.



**Figura 2.6** – Assimetria medida numa experiência de campo transverso efectuada com CdS. A existência de batimentos deve-se à soma de sinusoides de frequências diferentes, revelando a existência de um estado paramagnético.

Muitas vezes torna-se prático medir não a evolução temporal directa da polarização, mas a diferença normalizada entre o número de contagens registado em detectores situados em direcções diametralmente opostas. A grandeza assim definida é a assimetria; por exemplo, no caso em que temos uma geometria de campo longitudinal, a assimetria *Forward-Backward* define-se como

$$a(t) = \frac{N_B - N_F}{N_B + N_F} \quad (2.9)$$

De forma análoga definem-se as assimetrias *Up-Down* e *Left-Right* na geometria de campo transversal. Note-se que o valor máximo da assimetria é  $1/3$ ; este valor decorre das características da anisotropia de emissão do positrão no decaimento do múon [Sch85]. Em sistemas experimentais, este valor é diminuído devido à resolução configuração geométrica dos detectores; no GPS, por exemplo, o valor de assimetria máximo ronda os 18%.

## 2.5. Paragem dos muões na matéria

Os muões presentes nos feixes usados em experiências de  $\mu$ SR perdem nos primeiros instantes da implantação na amostra a maior parte da sua energia através de colisões inelásticas com os electrões do meio, acabando por termalizar num estado estável (ou metaestável). A profundidade de implantação depende da energia inicial dos muões; para as energias típicas dos muões produzidos em aceleradores, o alcance é de cerca de  $120 \text{ mg cm}^{-2}$  para a maioria dos materiais.

A duração típica do processo de termalização é da ordem do picosegundo, perfeitamente desprezável face ao tempo de vida do múon, o que leva a que usualmente não se observem estados de não equilíbrio com a  $\mu$ SR<sup>10</sup>[Pat88]. Um intervalo de tempo assim tão curto, conjugado com um processo de paragem predominantemente de natureza electrostática (e não magnética), leva a que despolarização sofrida no processo de paragem e termalização seja desprezável. Além disso, a quantidade de defeitos criados na rede cristalina pela implantação é suficientemente pequena para que o múon termalize numa zona situada fora da influência desses defeitos.

A parte final da termalização é caracterizada por uma interacção mais directa com os electrões livres do meio. A captura desses electrões por muões de muito baixa energia torna-se provável, em especial nos semicondutores, onde a existência de um *band-gap* acentua a localização dos estados electrónicos da banda de condução; dá-se assim a formação de muónio num dos três estados simples de carga. O tipo de muónio observado dependerá não só da estrutura electrónica do material onde se encontra, mas

---

<sup>10</sup> Embora, por vezes, em semicondutores de elevado grau de pureza e a baixas temperaturas se possam observar estados de não equilíbrio; tal deve-se à baixa concentração de electrões livres existentes no meio nestas condições, que prolonga o tempo de termalização do múon.

também das condições da experiência, tal como a temperatura ou o tipo e nível de dopagem<sup>11</sup>. A localização do muónio na estrutura cristalina é determinada principalmente pela interacção monopolar eléctrica com os átomos da rede. Nos casos em que a amostra em estudo não tem uma concentração de defeitos muito elevada, e na ausência de fenómenos de difusão, o muónio toma apenas posições intersticiais no cristal, longe de quaisquer defeitos que eventualmente existam no material. Este facto é ainda mais acentuado pela reduzida quantidade de muões implantada, típica da  $\mu$ SR. No entanto, a temperaturas elevadas os fenómenos de difusão são muito comuns; nessa situação, o muão difunde através de uma sucessão de diferentes posições, podendo ser capturado por um defeito durante o seu tempo de vida com uma probabilidade tanto maior quanto maior for a a concentração de defeitos, e a sua taxa de salto entre posições sucessivas [Cho98].

---

<sup>11</sup> De facto, a título de exemplo, podemos referir que em metais verifica-se a formação apenas do estado diamagnético  $\text{Mu}^+$ , justificada pelo elevado grau de deslocalização dos electrões de condução. Por outro lado, em semicondutores de tipo  $n$ , uma grande concentração de electrões livres justifica a frequente formação de muónio no estado  $\text{Mu}^-$ .



### 3. Espectroscopia e dinâmica do Muónio

Como já foi referido, o muónio forma-se em três estados de carga básicos: o  $\text{Mu}^0$ , de cariz paramagnético, devido ao spin não compensado do electrão, e os estados  $\text{Mu}^+$  e  $\text{Mu}^-$ , cujo comportamento é diamagnético, justificado pela inexistência de electrão no primeiro e pelo emparelhamento dos spins electrónicos no segundo. Nestes dois últimos estados, não existem interacções hiperfinas, sendo a informação acerca das suas propriedades estruturais e dinâmicas deduzida da interacção dipolar existente entre o muão e núcleos de spin não nulo presentes na amostra [Sch85]; este acoplamento é no entanto muito mais fraco do que o existente na interacção hiperfina do estado paramagnético. Por essa razão, no estado paramagnético, a interacção hiperfina entre os momentos magnéticos do muão e do electrão é a interacção dominante face à interacção dipolar com os núcleos, não só devido à pequena distância que separa o muão do electrão, mas também devido ao elevado valor da razão giromagnética do electrão, tipicamente três ordens de grandeza superior às razões giromagnéticas nucleares.

Naturalmente que quaisquer interacções estáticas e dinâmicas a que o muónio (e por conseguinte o muão) está sujeito influenciam a evolução temporal da polarização do muão. A forma como essa evolução se processa reflecte directamente o tipo e intensidade dessas interacções, residindo neste facto o princípio básico da interpretação do sinal de uma experiência de  $\mu\text{SR}$ . Neste capítulo, estudamos a influência que as interacções a que o muão pode estar sujeito têm na variação temporal da sua polarização; como veremos, as informações extraídas deste capítulo são uma ferramenta fundamental para a análise e interpretação de espectros obtidos em  $\mu\text{SR}$  efectuadas nos capítulos subsequentes.

### 3.1. Espectroscopia do Muónio

A elevada probabilidade de captura de um electrão pelo muão, formando muónio paramagnético, torna esta espécie muito importante nos semicondutores; a compreensão do comportamento do muão nesses materiais passa então obrigatoriamente pela análise deste sistema. Na presente secção discute-se a estrutura electrónica do muónio paramagnético no vazio e na matéria condensada, na ausência de fenómenos dinâmicos; o seu conhecimento é essencial para se poder calcular a evolução temporal da polarização do muónio, que não faz mais do que reflectir essa mesma estrutura sob a forma de frequências características, como se verá. Apresentam-se exemplos elucidativos de cálculo da polarização, tanto na geometria de campo transversal como de campo longitudinal, e aborda-se o sinal obtido em amostras não cristalinas no regime de campos altos em geometria transversal. Por fim, discute-se a influência que os momentos angulares de spin nucleares podem ter no comportamento do muónio.

#### 3.1.1. Estrutura hiperfina do Muónio paramagnético

No vazio, o muónio não é mais do que um sistema do tipo hidrogenóide, em tudo análogo ao hidrogénio. O hamiltoniano do sistema pode ser dividido em três partes: uma relacionada com a interacção coulombiana, outra relacionada com a interacção spin-órbita, e outra ainda relacionada com a interacção entre os momentos magnéticos de spin do sistema (a interacção hiperfina):

$$\hat{H} = \hat{H}_c + \hat{H}_{so} + \hat{H}_{hf}. \quad (3.1)$$

Restringindo-nos ao estado fundamental do sistema, a parte relativa à interacção spin-órbita é nula<sup>12</sup>, e o hamiltoniano fica naturalmente separado numa parte que actua apenas no espaço de Hilbert relativo às coordenadas espaciais, e noutra que actua apenas no espaço relativo às coordenadas de spin do sistema. Nestas condições, a parte espacial ( $\hat{H}_c$ ) pode ser resolvida separadamente de uma forma imediata; a função de onda espacial do estado fundamental do sistema tem simetria isotrópica, e em unidades S.I. é

---

<sup>12</sup> Lembremo-nos que no estado fundamental o momento angular orbital do sistema é nulo.

$$\Psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}, \quad (3.2)$$

onde  $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$  é o raio de Bohr;  $\mu = \frac{m_\mu m_e}{m_\mu + m_e}$  é a massa reduzida do muónio. A energia do estado fundamental é dada praticamente pelo valor expectável de  $\hat{H}_c$  (ver tabela 2.2), já que a interacção hiperfina é algumas ordens de grandeza menor do que a interacção coulombiana. O hamiltoniano de spin, por seu lado, pode ser escrito, no âmbito da interacção hiperfina de contacto de Fermi, como

$$\hat{H}_{hf} = \frac{2\pi}{\hbar} A \hat{S}_e \cdot \hat{S}_\mu, \quad (3.3)$$

onde  $\hat{S}_e = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_e$  e  $\hat{S}_\mu = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_\mu$  são os operadores de momento angular de spin do electrão e do muão;  $A$  é uma constante de acoplamento, denominada constante hiperfina, proporcional à densidade de probabilidade do electrão na posição do muão [Sch85], e que para o muónio no vácuo toma o valor de 4.46 GHz. Este acoplamento hiperfino dos momentos angulares de spin do electrão e do muão levanta a degenerescência no número quântico de spin total  $F$ , separando-os de uma energia  $hA = 2,93 \mu\text{eV}^{13}$  ( $h$  é a constante de Planck).

Na matéria condensada, o muónio também existe numa forma idêntica ao muónio no vácuo, vulgarmente denominada por muónio isotrópico, caracterizada por um valor para a constante hiperfina dependente do meio onde este se encontra (embora sempre menor ao valor do vazio); o estado  $\text{Mu}_T^0$  encontrado nos semicondutores elementares e compostos do tipo III-V é um exemplo de muónio que exhibe este tipo de simetria. No entanto, existe um outro estado de carga apresentado pelo muónio na matéria que não encontra análogo no vazio: é o muónio axialmente simétrico. O  $\text{Mu}_{BC}^0$ , por exemplo, apresenta um tipo de simetria axial que é resultado directo da simetria das orbitais

---

<sup>13</sup> O hamiltoniano de spin pode ser escrito em função do operador momento angular de spin total,  $\hat{F} = \hat{S}_e + \hat{S}_\mu$ , ficando  $\hat{H}_{hf} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{A}{2} \left( \hat{F}^2 - \frac{3}{2} \right)$ ; na base das funções próprias de  $\hat{F}^2$  e  $\hat{F}_z$ , o cálculo da diferença de energia entre os estados  $F = 1$  e  $F = 0$  é imediato:  $\Delta E = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\hbar^2 A}{2} (1(1+1) - 0(0+1)) = hA$ .

moleculares do material que compõem esse estado electrónico, sendo o exemplo clássico de um estado de muónio axialmente simétrico. No que se segue, estudamos a estrutura electrónica hiperfina destes dois tipos de muónio de uma forma breve, em particular no caso em que existe um campo magnético aplicado, prática comum em  $\mu$ SR, com o intuito de adquirir informações básicas que nos permitam compreender e interpretar as experiências com muónio em semicondutores.

### *Muónio Isotrópico*

O hamiltoniano de spin para um centro estacionário (i.e., sem dinâmica) de muónio (paramagnético) isotrópico na matéria em presença de um campo magnético pode ser escrito de uma forma geral como

$$\hat{H} = \hat{H}_{Mu} + \hat{H}_n, \quad (3.4)$$

em que

$$\hat{H}_{Mu} = \gamma_e \vec{B} \cdot \hat{S}_e - \gamma_\mu \vec{B} \cdot \hat{S}_\mu + \frac{2\pi}{\hbar} A \hat{S}_e \cdot \hat{S}_\mu \quad (3.5)$$

descreve as interações de Zeeman dos spins do muão e do electrão com o campo magnético  $\vec{B}$  aplicado e a interacção hiperfina entre os spins do muão e do electrão;  $\gamma_e = 1760,85 \times 10^8$  Hz rad T<sup>-1</sup> e  $\gamma_\mu$  (ver tabela 2.1) são as razões giromagnéticas<sup>14</sup> do electrão e do muão, respectivamente, e  $A$  é a constante hiperfina do acoplamento; e

$$\hat{H}_n = \sum_i \left( -\gamma_n^i \vec{B} \cdot \hat{I}^i + \frac{2\pi}{\hbar} \hat{S}_e \cdot \mathbf{A}_{shf}^i \cdot \hat{I}^i + \hat{S}_\mu \cdot \mathbf{D}^i \cdot \hat{I}^i + \dots \right), \quad (3.6)$$

que se refere às interações que envolvem os spins nucleares  $\vec{I}^i$  existentes no meio onde o muónio se encontra, compreendendo interações de Zeeman, interações superhiperfinas com o electrão (pertencente ao muónio), interações dipolares com o

---

<sup>14</sup> As unidades para as razões giromagnéticas aqui usadas decorrem da sua definição como o quociente entre a grandeza do momento dipolar magnético associado a um momento angular, e a grandeza desse mesmo momento angular.

muão, e outras interacções de ordem superior.  $\gamma_n^i$  é a razão giromagnética do núcleo  $i$ ,  $\mathbf{A}_{shf}^i$  é o tensor superhiperfino de interacção do electrão com o núcleo  $i$ , e  $\mathbf{D}^i$  é o tensor que descreve a interacção dipolar magnética entre o muão e o núcleo  $i$ .

O nosso objectivo é conhecer a estrutura electrónica do muónio isotrópico na presença de um campo magnético externo aplicado. Para tal, é necessário resolver a equação de Schrödinger de spin, de modo a obter os valores próprios e vectores próprios de spin deste hamiltoniano. Podemos simplificar um pouco o problema, considerando que todos os núcleos na amostra apresentam spin nulo, ou que, pelo menos, a concentração dos que têm spin é tão baixa que  $\hat{H}_n$  pode ser desprezado face a  $\hat{H}_{Mu}$ . O facto de trabalharmos num espaço de Hilbert de dimensão finita é vantajoso, já que podemos considerar uma base desse espaço, e de seguida diagonalizar  $\hat{H}_{Mu}$ . Na ausência de spins nucleares, essa base pode ser constituída pelas quatro combinações possíveis de spin do electrão e do muão:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |\uparrow_e\rangle \otimes |\uparrow_\mu\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle & ; & \quad |2\rangle = |\uparrow_e\rangle \otimes |\downarrow_\mu\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle \\ |3\rangle &= |\downarrow_e\rangle \otimes |\uparrow_\mu\rangle = |\downarrow\uparrow\rangle & ; & \quad |4\rangle = |\downarrow_e\rangle \otimes |\downarrow_\mu\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (3.7)$$

com

$$\hat{S}_e^2 \begin{pmatrix} |\uparrow_e\rangle \\ |\downarrow_e\rangle \end{pmatrix} = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} |\uparrow_e\rangle \\ |\downarrow_e\rangle \end{pmatrix} \quad ; \quad \hat{S}_{ez} \begin{pmatrix} |\uparrow_e\rangle \\ |\downarrow_e\rangle \end{pmatrix} = \pm \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} |\uparrow_e\rangle \\ |\downarrow_e\rangle \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

$$\hat{S}_\mu^2 \begin{pmatrix} |\uparrow_\mu\rangle \\ |\downarrow_\mu\rangle \end{pmatrix} = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} |\uparrow_\mu\rangle \\ |\downarrow_\mu\rangle \end{pmatrix} \quad ; \quad \hat{S}_{\mu z} \begin{pmatrix} |\uparrow_\mu\rangle \\ |\downarrow_\mu\rangle \end{pmatrix} = \pm \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} |\uparrow_\mu\rangle \\ |\downarrow_\mu\rangle \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

A representação do hamiltoniano nesta base, uma matriz de elementos  $H_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \hat{H} | \beta \rangle$ , pode ser diagonalizada; nessa altura, os valores próprios da energia são os elementos da diagonal, e a representação dos vectores próprios na base considerada é dada pelas colunas da matriz que efectuou a diagonalização<sup>15</sup>. Tomando o campo magnético segundo o eixo OZ, podemos definir as quantidades

<sup>15</sup> Da álgebra linear, sabe-se que uma matriz A é diagonalizável se tem vectores próprios linearmente independentes; nesse caso, A pode ser escrita na forma  $UDU^{-1}$ , em que D é uma matriz

$$\begin{aligned}\omega_e &= \gamma_e B \\ \omega_\mu &= \gamma_\mu B\end{aligned}\tag{3.9}$$

usualmente referidas como frequências de Larmor para o electrão e o muão, já que seriam as frequências de precessão dos momentos magnéticos destas partículas isoladas na presença de um campo magnético de valor  $B$ . Atendendo ainda a que, devido às relações de comutação do momento angular, os operadores  $\hat{S}_{ex}$ ,  $\hat{S}_{ey}$ ,  $\hat{S}_{\mu x}$  e  $\hat{S}_{\mu y}$  se podem escrever como

$$\begin{aligned}\hat{S}_{ex} &= \frac{1}{2}(\hat{S}_{e+} + \hat{S}_{e-}) \quad ; \quad \hat{S}_{ey} = \frac{1}{2i}(\hat{S}_{e+} - \hat{S}_{e-}) \\ \hat{S}_{\mu x} &= \frac{1}{2}(\hat{S}_{\mu+} + \hat{S}_{\mu-}) \quad ; \quad \hat{S}_{\mu y} = \frac{1}{2i}(\hat{S}_{\mu+} - \hat{S}_{\mu-})\end{aligned}\tag{3.10}$$

onde  $\hat{S}_{e+}$ ,  $\hat{S}_{e-}$ ,  $\hat{S}_{\mu+}$  e  $\hat{S}_{\mu-}$  são os operadores de subida e descida<sup>16</sup> para o momento angular de spin do electrão e do muão, respectivamente, o hamiltoniano (3.5) pode ser reescrito como

$$\hat{H}_{Mu} = \omega_e \hat{S}_{ez} - \omega_\mu \hat{S}_{\mu z} + \frac{2\pi}{\hbar} A \left( \frac{1}{2} \hat{S}_{e+} \hat{S}_{\mu-} + \frac{1}{2} \hat{S}_{e-} \hat{S}_{\mu+} + \hat{S}_{ez} \hat{S}_{\mu z} \right).\tag{3.11}$$

O cálculo dos seus elementos de matriz na base definida por (3.7) fica assim mais facilitado, resultando em

$$[H_{\alpha\beta}] = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} \omega_e - \omega_\mu + \pi A & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_e + \omega_\mu - \pi A & 2\pi A & 0 \\ 0 & 2\pi A & -\omega_e - \omega_\mu - \pi A & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\omega_e + \omega_\mu + \pi A \end{bmatrix}\tag{3.12}$$

---

diagonal, cujos elementos são os valores próprios de  $A$ , e  $U$  é uma matriz cujas colunas são construídas a partir dos vectores próprios de  $A$ .  $U$  pode ser vista como a matriz de mudança de base da representação diagonal para a representação não diagonal de  $A$ .

<sup>16</sup> Note-se que estes operadores não preservam a norma; para o caso de um spin  $1/2$ , a aplicação de qualquer um destes operadores num vector da base tem como produto outro vector da base, mas com norma 2 (sendo excepção obviamente os casos em que o resultado é um vector nulo).

Interessa-nos obter os valores e vectores próprios desta matriz. Para isso, basta resolver a equação secular  $|H_{\alpha\beta} - E \delta_{\alpha\beta}| = 0$ , que, no nosso caso em concreto, comporta as soluções

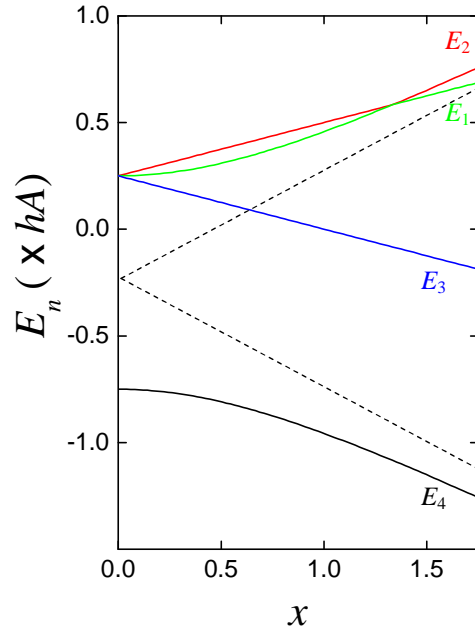
$$\begin{aligned}
 \frac{E_1}{h} &= \frac{1}{4}A + \frac{1}{2} \left( \frac{\omega_e}{2\pi} - \frac{\omega_\mu}{2\pi} \right) & |\varepsilon_1\rangle &= |1\rangle \\
 \frac{E_2}{h} &= -\frac{1}{4}A + \frac{1}{2} \sqrt{A^2 + \left( \frac{\omega_e}{2\pi} + \frac{\omega_\mu}{2\pi} \right)^2} & |\varepsilon_2\rangle &= \sin \varphi |2\rangle + \cos \varphi |3\rangle \\
 \frac{E_3}{h} &= \frac{1}{4}A - \frac{1}{2} \left( \frac{\omega_e}{2\pi} - \frac{\omega_\mu}{2\pi} \right) & |\varepsilon_3\rangle &= |4\rangle \\
 \frac{E_4}{h} &= -\frac{1}{4}A - \frac{1}{2} \sqrt{A^2 + \left( \frac{\omega_e}{2\pi} + \frac{\omega_\mu}{2\pi} \right)^2} & |\varepsilon_4\rangle &= \cos \varphi |2\rangle - \sin \varphi |3\rangle
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

sendo  $\cos 2\varphi = \frac{x}{\sqrt{1+x^2}}$ , em que  $x$  é uma medida adimensional do campo magnético definida como

$$x = \frac{\omega_e + \omega_\mu}{2\pi A} = \frac{B}{B_0}, \quad B_0 = \frac{2\pi A}{\gamma_e + \gamma_\mu}. \tag{3.14}$$

Estas são as famosas equações de Breit-Rabi, que descrevem o desdobramento dos níveis de energia do muónio na presença de um campo externo aplicado. A dependência destes níveis na intensidade do campo magnético costuma ser representada num diagrama também chamado de Breit-Rabi, como o da figura 3.1. Note-se que para campos altos, as energias  $E_2$  e  $E_4$  têm um comportamento assintótico de variação linear com o campo aplicado; além disso, o acoplamento devido à interacção hiperfina é perdido, pois nesse regime  $\cos \varphi \rightarrow 1$  e  $\sin \varphi \rightarrow 0$ , tendo-se então  $|\varepsilon_2\rangle \rightarrow |3\rangle$  e  $|\varepsilon_4\rangle \rightarrow |2\rangle$ .

**Figura 3.1** – Diagrama de Breit-Rabi para o muónio isotrópico. Foi usado um valor fictício para a relação entre  $g_e$  e  $g_m$  em benefício da clareza gráfica. As linhas a tracejado indicam as assíntotas de campo alto para as energias  $E_2$  e  $E_4$ .



### *Muónio Axialmente Simétrico*

Por vezes, o muónio paramagnético na matéria pode exibir uma função de onda electrónica com simetria axial em torno de um dado eixo. A interacção hiperfina que acopla o spin do electrão ao spin do muão gozará naturalmente das mesmas simetrias que a função de onda, não podendo ser descrita simplesmente por uma constante, como no caso do muónio isotrópico. De facto, tem que se considerar um tensor de segunda ordem, que no sistema de eixos definido pelas suas direcções próprias será diagonal, com elementos  $A_{||}$  e  $A_{\perp}$ . O hamiltoniano de spin do sistema segue a equação (3.4), mas com

$$\hat{H}_{Mu} = \gamma_e \vec{B} \cdot \hat{S}_e - \gamma_{\mu} \vec{B} \cdot \hat{S}_{\mu} + \frac{2\pi}{\hbar} \hat{S}_e \mathbf{A} \hat{S}_{\mu} \quad (3.15)$$

onde  $\mathbf{A}$  é o tensor da interacção hiperfina, para o qual supomos que o eixo de simetria faz um ângulo  $\theta$  com a direcção do campo externo aplicado  $\vec{B}$ .

Tal como fizemos para o muónio isotrópico, queremos conhecer os estados e energias do sistema na presença de um campo externo. Também aqui podemos considerar que a parte do hamiltoniano que descreve as interacções dos spins nucleares é muito menos importante do que  $\hat{H}_{Mu}$ , e diagonalizar o hamiltoniano restante usando a base de spin definida em (3.7). Para isso, é necessário notar que existem duas bases do espaço dito ‘real’ nas quais (3.15) pode ser escrito: uma base definida pela direcção do campo magnético aplicado, que terá tipicamente a direcção do eixo OZ (e que é aquela



na qual escrevemos o hamiltoniano no caso do muónio isotrópico); e a base definida pelas direcções principais do tensor hiperfino. O primeiro sistema de eixos tem a vantagem de poder ser definido no laboratório, pelo que é o que usaremos. Designe-se o primeiro sistema de eixos por OXYZ, e o segundo por OX'Y'Z'. Dada a simetria axial do tensor hiperfino em torno do seu eixo principal, que consideramos ser o eixo OZ', podemos escolher sem perda de generalidade OY' e OY de modo a serem coincidentes. O tensor hiperfino pode então ser escrito na base OXYZ mediante uma rotação de  $-\mathbf{q}$  em torno de OY'  $\equiv$  OY, representada pela matriz (ortogonal)

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{bmatrix}, \quad (3.16)$$

ficando

$$\mathbf{A} = \mathbf{R} \begin{bmatrix} A_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & A_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & A_{\parallel} \end{bmatrix} \tilde{\mathbf{R}} = \begin{bmatrix} A_{\perp} \cos^2 \theta + A_{\parallel} \sin^2 \theta & 0 & (A_{\perp} - A_{\parallel}) \sin \theta \cos \theta \\ 0 & A_{\perp} & 0 \\ (A_{\perp} - A_{\parallel}) \sin \theta \cos \theta & 0 & A_{\perp} \sin^2 \theta + A_{\parallel} \cos^2 \theta \end{bmatrix}. \quad (3.17)$$

Nesta base do espaço real (OXYZ), (3.15) toma a forma explícita

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Mu} = & \omega_e \hat{S}_{ez} - \omega_{\mu} \hat{S}_{\mu z} + \frac{2\pi}{\hbar} \left( (A_{\perp} \cos^2 \theta + A_{\parallel} \sin^2 \theta) \hat{S}_{ex} \hat{S}_{\mu x} + \right. \\ & \left. + (A_{\perp} - A_{\parallel}) \sin \theta \cos \theta \hat{S}_{ex} \hat{S}_{\mu z} + A_{\perp} \hat{S}_{ey} \hat{S}_{\mu y} + \right. \\ & \left. + (A_{\perp} - A_{\parallel}) \sin \theta \cos \theta \hat{S}_{ez} \hat{S}_{\mu x} + (A_{\perp} \sin^2 \theta + A_{\parallel} \cos^2 \theta) \hat{S}_{ez} \hat{S}_{\mu z} \right) \end{aligned} \quad (3.18)$$

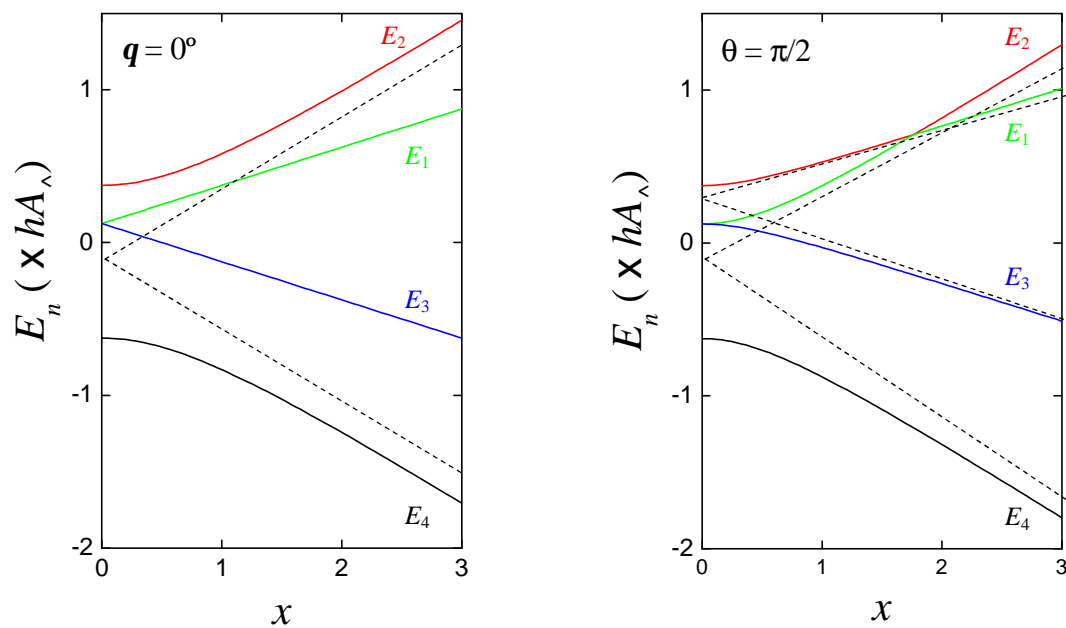
O cálculo dos elementos de matriz leva à seguinte representação matricial do hamiltoniano:

$$[H_{\alpha\beta}] = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} \omega_e - \omega_{\mu} + \pi A_{zz} & \pi A_{zx} & \pi A_{xz} & \pi(A_{xx} - A_{yy}) \\ \pi A_{zx} & \omega_e + \omega_{\mu} - \pi A_{zz} & \pi(A_{xx} + A_{yy}) & -\pi A_{xz} \\ \pi A_{xz} & \pi(A_{xx} + A_{yy}) & -\omega_e - \omega_{\mu} - \pi A_{zz} & -\pi A_{zx} \\ \pi(A_{xx} - A_{yy}) & -\pi A_{zx} & -\pi A_{xz} & -\omega_e + \omega_{\mu} + \pi A_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.19)$$

onde  $A_{xz} = A_{zx} = (A_{\perp} - A_{\parallel}) \sin \theta \cos \theta$ ,  $A_{xx} = A_{\perp} \cos^2 \theta + A_{\parallel} \sin^2 \theta$ ,  $A_{yy} = A_{\perp}$  e  $A_{zz} = A_{\perp} \sin^2 \theta + A_{\parallel} \cos^2 \theta$ . Repare-se que o caso do muónio isotrópico se resume a

uma particularização do muónio anisotrópico quando  $A_{\perp} = A_{\parallel} = A$ , como não poderia deixar de ser.

Infelizmente, a resolução da equação secular com este hamiltoniano não é possível analiticamente para um ângulo  $\mathbf{q}$  qualquer, pelo que usualmente se emprega uma técnica numérica de diagonalização para se obterem os valores próprios e vectores próprios desta matriz<sup>17</sup>. Como é natural, os valores da energia não dependerão do sistema de coordenadas escolhido, mas apenas de  $\theta$  e dos parâmetros hiperfinos. No entanto, a escolha do sistema de eixos afecta as funções próprias do hamiltoniano, que dependerão fortemente dessa escolha. A título de exemplo, apresentam-se na figura 3.2 os diagramas de Breit-Rabi para o muónio anisotrópico nos casos em que o campo magnético é paralelo ao eixo de simetria do tensor hiperfino ( $\mathbf{q} = 0^\circ$ ) e perpendicular a esse eixo ( $\mathbf{q} = 90^\circ$ )<sup>18</sup>.



**Figura 3.2** – Diagramas de Breit-Rabi para o muónio anisotrópico nos casos em que o campo magnético e o eixo de simetria do tensor hiperfino fazem entre si ângulos de  $0^\circ$  e  $90^\circ$ . Foi usado um valor fictício para a relação entre  $\mathbf{g}_e$  e  $\mathbf{g}_m$  e  $A_{\parallel} = A\sqrt{2}$ . As linhas a tracejado indicam as assíntotas de campo alto para cada estado. Note-se o levantamento da degenerescência do estado  $F = 1$  em campo zero, causado pela anisotropia do tensor hiperfino.

<sup>17</sup> Repare-se que ao diagonalizarmos uma matriz  $4 \times 4$  obtemos quatro valores próprios, possivelmente distintos, bem como quatro vectores próprios linearmente independentes, de forma análoga ao que aconteceu no caso do muónio isotrópico.

<sup>18</sup> Nestes dois casos particulares, a equação secular tem solução analítica [Pat88]

### 3.1.2. Evolução temporal da polarização do muónio

A análise da evolução temporal da polarização do muão no muónio é a chave para a interpretação dos resultados que se obtêm em  $\mu$ SR. De facto, e como se verá mais à frente, essa polarização reflecte as propriedades estáticas do muónio, como a posição cristalina, o rearranjo dos átomos vizinhos, ou a densidade de spin desemparelhado à sua volta sob a forma de frequências de precessão características; e também as dinâmicas, fruto de processos estocásticos viabilizados principalmente pela temperatura.

Consideremos um centro de muónio estático num dado material, cujo hamiltoniano  $\hat{H}$  é dado por (3.15), supondo-se portanto que não existem spins nucleares no meio, ou que a sua concentração é tão pequena que os seus efeitos não são mensuráveis. A polarização do muão, definida em (2.3) como o valor expectável do observável momento angular de spin (normalizado), evoluirá no tempo regida pelo operador evolução temporal de todo o muónio (que, no fundo, depende daquele mesmo hamiltoniano). Sendo o muónio um sistema de dois spins acoplados, a evolução temporal do spin do muão será sempre estatística, já que do ponto de vista fundamental a polarização do muão é uma quantidade respeitante a um sistema aberto contido num sistema maior e isolado (o muónio). É por isso necessário recorrer ao ferramental da mecânica quântica estatística, e em particular ao formalismo do operador densidade [Lan77][Mer67]. De acordo com (2.3), para cada instante  $t$  temos

$$\vec{P}_\mu(t) = \langle \hat{\sigma}_\mu(t) \rangle, \quad (3.20)$$

que no formalismo do operador densidade pode ser escrito como

$$\vec{P}_\mu(t) = \langle \hat{\sigma}_\mu(t) \rangle = Tr\{\hat{\rho} \hat{\sigma}_\mu(t)\}, \quad (3.21)$$

sendo  $\hat{\rho}$  o operador densidade para o sistema, e  $\hat{\sigma}_\mu(t)$  o operador de Pauli para o muão no instante  $t$ . A dependência temporal deste operador faz com que se encontre expresso na dita notação de Heisenberg, obedecendo à equação [Lan77]

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\sigma}_\mu(t) = [\hat{H}, \hat{\sigma}_\mu(t)], \quad (3.22)$$

cuja solução formal em termos do mesmo operador na notação de Schrödinger,  $\hat{\sigma}_\mu$ <sup>19</sup>, é

$$\hat{\sigma}_\mu(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{\sigma}_\mu e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}. \quad (3.23)$$

Dado que o espaço de Hilbert de spin do sistema admite uma base da forma (3.7), o operador densidade de spin do sistema pode ser expresso como o produto directo dos operadores densidade de spin do electrão e do muão,

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_e \otimes \hat{\rho}_\mu. \quad (3.24)$$

Para sistemas de spin 1/2, sabe-se que o operador densidade de spin em função da polarização toma a forma genérica [Mer67]

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} \left( \hat{1} + \vec{P}(0) \cdot \hat{\sigma} \right),$$

onde  $\vec{P}(0)$  é a polarização do sistema no instante  $t = 0$ , e  $\hat{1}$  o operador identidade do espaço de Hilbert desse sistema. Podemos então escrever

$$\hat{\rho}_e = \frac{1}{2} \left( \hat{1}_e + \vec{P}_e(0) \cdot \hat{\sigma}_e \right) \quad (3.25)$$

$$\hat{\rho}_\mu = \frac{1}{2} \left( \hat{1}_\mu + \vec{P}_\mu(0) \cdot \hat{\sigma}_\mu \right), \quad (3.26)$$

e o operador densidade de spin para o muónio vem

$$\hat{\rho} = \frac{1}{4} \left( \hat{1}_e \otimes \hat{1}_\mu + \vec{P}_e(0) \cdot \hat{\sigma}_e \otimes \hat{1}_\mu + \hat{1}_e \otimes \vec{P}_\mu(0) \cdot \hat{\sigma}_\mu + \vec{P}_e(0) \cdot \hat{\sigma}_e \otimes \vec{P}_\mu(0) \cdot \hat{\sigma}_\mu \right). \quad (3.27)$$

É válido considerar que os electrões ao serem capturados não se encontram polarizados (i.e.,  $\vec{P}_e(0) = 0$ ), apresentando uma população equipartida pelos dois estados possíveis de spin que podem tomar. O operador densidade simplifica-se, ficando

---

<sup>19</sup> Talvez seja mais claro referir que a representação de  $\hat{\sigma}_\mu$  na base de estados próprios de  $\hat{S}_{\mu z}$  é dada pelas conhecidas matrizes de Pauli.

$$\hat{\rho} = \frac{1}{4} \left( \hat{1}_e \otimes \hat{1}_\mu + \hat{1}_e \otimes \bar{P}_\mu(0) \cdot \hat{\sigma}_\mu \right). \quad (3.28)$$

Por fim, podemos determinar a evolução temporal da polarização do muão calculando o traço da quantidade  $\hat{\rho} \hat{\sigma}_\mu(t)$  na base dos estados próprios de  $\hat{H}$ ,  $\{|\varepsilon_j\rangle; j = 1, \dots, 4\}$ <sup>20</sup>:

$$Tr\{\hat{\rho} \hat{\sigma}_\mu(t)\} = \sum_{j=1}^4 \langle \varepsilon_j | \frac{1}{4} \left( \hat{1}_e \otimes \hat{1}_\mu + \hat{1}_e \otimes \bar{P}_\mu(0) \cdot \hat{\sigma}_\mu \right) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{1}_e \otimes \hat{\sigma}_\mu e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} | \varepsilon_j \rangle$$

Supondo, sem perda de generalidade, que o spin do muão se encontra inicialmente polarizado segundo a direcção  $r$  ( $r = x, y, z$ ), a componente  $s$  ( $s = x, y, z$ ) da polarização do muão varia no tempo de acordo com

$$\begin{aligned} P_\mu^s(t) &= \sum_{j=1}^4 \langle \varepsilon_j | \frac{1}{4} \left( \hat{1}_e \otimes \hat{1}_\mu + \hat{1}_e \otimes P_\mu^r(0) \hat{\sigma}_\mu^r \right) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{1}_e \otimes \hat{\sigma}_\mu^s e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} | \varepsilon_j \rangle = \\ &= \frac{1}{4} \sum_j \langle \varepsilon_j | e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{1}_e \otimes \hat{\sigma}_\mu^s e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} | \varepsilon_j \rangle + \frac{1}{4} \sum_{j,k} \langle \varepsilon_j | \hat{1}_e \otimes P_\mu^r(0) \hat{\sigma}_\mu^r | \varepsilon_k \rangle \langle \varepsilon_k | e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{1}_e \otimes \hat{\sigma}_\mu^s e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} | \varepsilon_j \rangle = \\ &= \frac{1}{4} \sum_j e^{i\omega_{jj}t} \langle \varepsilon_j | \hat{1}_e \otimes \hat{\sigma}_\mu^s | \varepsilon_j \rangle + \frac{1}{4} \sum_{j,k} e^{i\omega_{kj}t} \langle \varepsilon_j | \hat{1}_e \otimes P_\mu^r(0) \hat{\sigma}_\mu^r | \varepsilon_k \rangle \langle \varepsilon_k | \hat{1}_e \otimes \hat{\sigma}_\mu^s | \varepsilon_j \rangle, \end{aligned}$$

sendo

$$\omega_{kj} = \frac{E_k - E_j}{\hbar}; \quad (3.29)$$

lembrando-nos que o traço de um operador é um invariante do espaço de Hilbert, e sabendo que o traço das matrizes de Pauli é nulo, o primeiro somatório desaparece, ficando-se com

$$P_\mu^s(t) = \frac{1}{4} \sum_{j,k} \langle \varepsilon_j | \hat{1}_e \otimes P_\mu^r(0) \hat{\sigma}_\mu^r | \varepsilon_k \rangle \langle \varepsilon_k | \hat{1}_e \otimes \hat{\sigma}_\mu^s | \varepsilon_j \rangle e^{i\omega_{kj}t}. \quad (3.30)$$

<sup>20</sup> Aos quais estão associados os valores próprios  $E_j, j = 1, \dots, 4$ .

É esta expressão que nos permite deduzir a polarização do muão em função do tempo a partir da estrutura electrónica do muónio.

De seguida, abordam-se exemplos simples, mas poderosos a nível ilustrativo, do cálculo de  $\vec{P}(t)$  para diferentes tipos de muónio.

### *Muónio diamagnético*

Suponhamos que temos um estado de muónio diamagnético  $\text{Mu}^+$  (ou  $\text{Mu}^-$ ) implantado num dado material, com um campo magnético externo aplicado segundo a direcção do eixo OZ, continuando a considerar a hipótese de ausência de spins nucleares que possam interactuar com o momento angular de spin do muão. Dada a ionização do centro considerado, o spin do electrão é inexistente, e o hamiltoniano do sistema deriva da expressão (3.15) com  $\hat{S}_e = 0$ , vindo

$$\hat{H} = -\gamma_\mu \vec{B} \cdot \hat{S}_\mu = -\omega_\mu \hat{S}_{\mu z}. \quad (3.31)$$

O espaço de spin do sistema tem agora dimensão 2, e facilmente se vê que os vectores próprios deste hamiltoniano são os vectores próprios de  $\hat{S}_{\mu z}$  tal como são definidos em (3.8). Os valores para a energia vêm da aplicação de  $\hat{H}$  a esses mesmos vectores, dando

$$\begin{aligned} E_1 &= -\frac{\hbar}{2} \omega_\mu \quad ; \quad |\epsilon_1\rangle = |\uparrow_\mu\rangle \\ E_2 &= +\frac{\hbar}{2} \omega_\mu \quad ; \quad |\epsilon_2\rangle = |\downarrow_\mu\rangle \end{aligned} \quad (3.32)$$

Na geometria de campo transversal representada na figura 2.4, com  $\vec{P}_\mu(0) = \hat{y}$ , tem-se interesse em calcular a evolução de uma das componentes da polarização perpendiculares ao campo magnético, por exemplo  $P_\mu^x(t)$ , e a componente paralela,  $P_\mu^z(t)$ . Note-se porém que o facto de não termos electrão presente no sistema, obriga a que (3.30) seja ligeiramente alterada. De facto, o operador densidade deste sistema não é dado por (3.28), mas por (3.26); é fácil concluir que sendo assim se tem

$$P_\mu^s(t) = \frac{1}{2} \sum_{j,k} \langle \epsilon_j | P_\mu^r(0) \hat{\sigma}_\mu^r | \epsilon_k \rangle \langle \epsilon_k | \hat{\sigma}_\mu^s | \epsilon_j \rangle e^{i\omega_{kj}t}. \quad (3.33)$$

Usando esta expressão em conjunção com (3.32), obtém-se de uma forma imediata

$$P_{\mu}^x(t) = \frac{1}{2}(-i e^{i\omega_{21}t} + i e^{-i\omega_{21}t}) = \sin \omega_{21}t \quad (3.34)$$

$$P_{\mu}^z(t) = 0$$

Este resultado não faz mais do que expressar o conhecido efeito de precessão de Larmor do momento angular de spin do muão no plano XOY em torno do campo magnético aplicado, com uma frequência  $\omega_{21} = \omega_{\mu}$ . A quantidade de interesse medida na geometria TF é portanto  $P_{\mu}^x(t)$ <sup>21</sup>, que varia sinusoidalmente no tempo.

Na geometria de campo longitudinal, por seu lado, temos  $\vec{P}_{\mu}(0) = -\hat{z}$ . De igual modo podemos calcular  $P_{\mu}^x(t)$  e  $P_{\mu}^z(t)$  recorrendo a (3.33), obtendo facilmente

$$P_{\mu}^x(t) = 0 \quad (3.35)$$

$$P_{\mu}^z(t) = -1.$$

Estas expressões mostram uma polarização do muão independente do tempo, implicando que a direcção inicial do spin do muão é preservada – o que, de facto, não é mais do que o resultado clássico bem conhecido da acção de um campo magnético sobre um momento magnético que lhe é paralelo, em que o momento da força exercida pelo campo nesse momento magnético é nulo. A quantidade com interesse para ser medida nesta geometria é pois  $P_{\mu}^z(t)$ .

### *Muónio paramagnético isotrópico*

Consideremos agora um sistema paramagnético de muónio, nas mesmas condições do exemplo anterior (i.e., na ausência de spins nucleares, implantado no amostra para as experiências de campo transversal e longitudinal de acordo com a figura 2.4). O sistema é bem descrito pelo hamiltoniano (3.11), cujos estados e energias próprias são dadas por (3.13). A expressão (3.30) é válida, podendo ser calculada para ambas as geometrias TF e LF. No primeiro caso, temos

---

<sup>21</sup> Ou  $P_{\mu}^y(t)$ , que se pode mostrar ser igual a  $P_{\mu}^x(t)$  a menos de uma fase.

$$P_{\mu}^x(t) = \frac{1}{2} (\cos^2 \varphi \cos \omega_{12}t + \sin^2 \varphi \cos \omega_{23}t + \cos^2 \varphi \cos \omega_{34}t + \sin^2 \varphi \cos \omega_{14}t); \quad (3.36)$$

note-se que a evolução temporal da polarização do muão nesta situação é caracterizada por quatro frequências, correspondentes às transições entre os estados hiperfinos, obedecendo às regras de selecção para os números quânticos de spin total  $\Delta F = 0, 1$  e  $\Delta m_F = 1$ . No limite de campo alto,  $\cos \varphi \rightarrow 1$  e  $\sin \varphi \rightarrow 0$ , verificando-se o desaparecimento das frequências  $\omega_{14}$  e  $\omega_{23}$ . Este facto é coerente com o que é conhecido do regime de Paschen-Back, já que a campos altos a interacção hiperfina pode ser desprezada face às interacções de Zeeman do electrão e do muão; os spins do electrão e do muão ficam por isso desacoplados, e nessa situação ficamos apenas com as transições permitidas pelas regras de selecção para os números quânticos azimutais de spin  $\Delta m_e = 0$  e  $\Delta m_{\mu} = 1$ , que são exactamente as associadas a  $\omega_{12}$  e  $\omega_{34}$ .

Na geometria longitudinal, a evolução temporal da componente da polarização de interesse,  $P_{\mu}^z(t)$ , fica

$$P_{\mu}^z(t) = -\frac{1+2x^2}{2(1+x^2)} - \frac{1}{2(1+x^2)} \cos \omega_{24}t \quad (3.37)$$

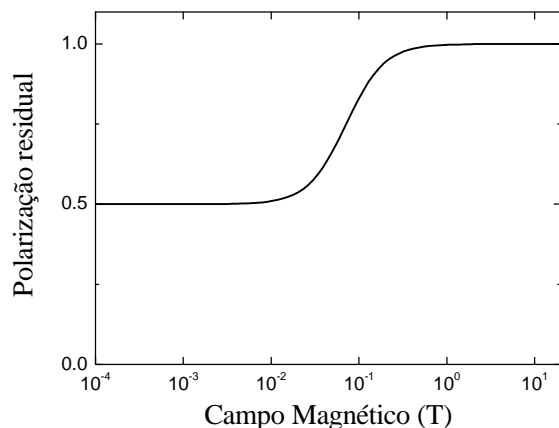
(lembremo-nos da definição de  $x$  em (3.14)). Repare-se que  $\omega_{24} = 2\pi A \sqrt{1+x^2} \geq 2\pi A$ , cujo valor típico reside na casa do GHz para os estados *deep*; a maioria das experiências de  $\mu$ SR não tem resolução temporal suficiente para detectar uma frequência tão grande, pelo que o termo oscilante acaba por ter um valor médio nulo, observando-se apenas uma polarização residual dependente do campo:

$$P_{\mu}^z(t) = -\frac{1+2x^2}{2(1+x^2)} \quad (3.38)$$

Em campo alto, esta expressão tem limite unitário, consistente com o desacoplamento total dos spins do muão e do electrão em regime de Paschen-Back, e o alinhamento dos momentos angulares de spin dos muões com o campo magnético externo aplicado. O gráfico da polarização residual em função da intensidade do campo magnético aplicado, denominado *curva de repolarização*, mostra o desacoplamento gradual à medida que o campo aumenta (fig. 3.3). Na realidade, qualquer tipo de interacção a que o muão esteja



sujeito (e não apenas a interacção hiperfina; com as interacções nucleares e de dinâmica tal também acontece) revela-se na curva de repolarização como uma recuperação de polarização residual à medida que a intensidade do campo magnético aumenta. A zona de valores em que isso acontece corresponde à intensidade do campo magnético efectivo criado pela interacção em causa na posição do muão.



**Figura 3.3** – Curva de repolarização de um estado de muónio isotrópico em função do campo magnético aplicado. O parâmetro hiperfino utilizado para representar esta curva foi o do estado  $Mu_T^0$  detectado no silício ( $A = 2006.3$  MHz).

### *Muónio paramagnético axialmente simétrico*

A evolução temporal da polarização do muónio anisotrópico nas condições dos exemplos anteriores é ligeiramente mais difícil de calcular, já que usualmente não existem expressões analíticas para os valores e vectores próprios do hamiltoniano em função do campo magnético aplicado que se possam usar directamente em (3.30). Existe portanto o problema adicional de os calcular, mas uma vez obtidos, torna-se simples calcular explicitamente a evolução temporal da polarização do muão.

Tal como acontecia para o muónio isotrópico, tanto em campo transversal como em campo longitudinal, a polarização do muão é composta por frequências características de transições entre estados hiperfinos do sistema. Esta afirmação geral é simples de provar, bastando para tal reescrever (3.30) de uma forma ligeiramente diferente. Começemos por reparar que

$$\omega_{jk} = -\omega_{kj} \Rightarrow e^{i\omega_{jk}t} = e^{-i\omega_{kj}t} = (e^{i\omega_{kj}t})^*$$

e que, dada a hermiticidade dos operadores de spin,

$$\langle \varepsilon_j | \hat{1}_e \otimes P_\mu^r(0) \hat{\sigma}_\mu^r | \varepsilon_k \rangle = \langle \varepsilon_k | \hat{1}_e \otimes P_\mu^r(0) \hat{\sigma}_\mu^r | \varepsilon_j \rangle^*.$$

Podemos então escrever

$$\begin{aligned} P_\mu^s(t) &= \\ &= \frac{1}{4} \sum_{j \geq k} \left[ \langle \varepsilon_j | \hat{1}_e \otimes P_\mu^r(0) \hat{\sigma}_\mu^r | \varepsilon_k \rangle \langle \varepsilon_k | \hat{1}_e \otimes \hat{\sigma}_\mu^s | \varepsilon_j \rangle e^{i\omega_{kj}t} + \left( \langle \varepsilon_j | \hat{1}_e \otimes P_\mu^r(0) \hat{\sigma}_\mu^r | \varepsilon_k \rangle \langle \varepsilon_k | \hat{1}_e \otimes \hat{\sigma}_\mu^s | \varepsilon_j \rangle e^{i\omega_{kj}t} \right)^* \right] = \\ &= \frac{1}{4} \sum_{j \geq k} 2 \operatorname{Re} \left( \langle \varepsilon_j | \hat{1}_e \otimes P_\mu^r(0) \hat{\sigma}_\mu^r | \varepsilon_k \rangle \langle \varepsilon_k | \hat{1}_e \otimes \hat{\sigma}_\mu^s | \varepsilon_j \rangle (\cos \omega_{kj}t + i \sin \omega_{kj}t) \right) = \\ &= \boxed{\frac{1}{2} \sum_{j \geq k} \left| \langle \varepsilon_j | \hat{1}_e \otimes P_\mu^r(0) \hat{\sigma}_\mu^r | \varepsilon_k \rangle \langle \varepsilon_k | \hat{1}_e \otimes \hat{\sigma}_\mu^s | \varepsilon_j \rangle \right| \cos(\omega_{kj}t + \varphi_j)}, \end{aligned}$$

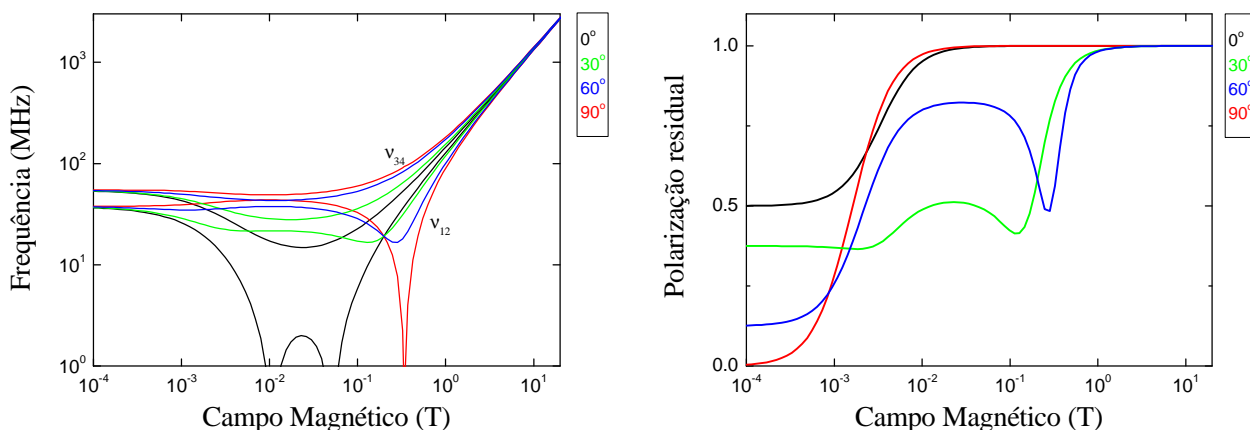
com  $\varphi_j = \arg \left\{ \langle \varepsilon_j | \hat{1}_e \otimes P_\mu^r(0) \hat{\sigma}_\mu^r | \varepsilon_k \rangle \langle \varepsilon_k | \hat{1}_e \otimes \hat{\sigma}_\mu^s | \varepsilon_j \rangle \right\}$ . Esta expressão deixa bem patente o facto de a polarização do muão em função do tempo ser em geral uma soma de seis sinusóides, cujas frequências são dadas pelas energias de transição entre estados do muónio<sup>22</sup>. As amplitudes dessas frequências são dadas pelos elementos de matriz  $\langle \varepsilon_j | \hat{1}_e \otimes P_\mu^r(0) \hat{\sigma}_\mu^r | \varepsilon_k \rangle$  e  $\langle \varepsilon_k | \hat{1}_e \otimes \hat{\sigma}_\mu^s | \varepsilon_j \rangle$ , que podem dar origem a regras de selecção, que se traduzem pela redução do número de frequências observáveis. É esse o caso tanto do muónio isotrópico como do muónio axialmente simétrico, nos quais se observam apenas quatro frequências. As frequências são função dos parâmetros hiperfinos e do ângulo existente entre o campo magnético aplicado e o eixo de simetria do tensor hiperfino, como foi discutido atrás, sendo a dependência angular um meio de distinção experimental entre o muónio axialmente simétrico e o muónio isotrópico. Note-se também que os pesos dessas frequências na projecção da polarização segundo uma das direcções OX, OY ou OZ de um determinado referencial são função da escolha desse mesmo referencial, o que é compreensível tendo em conta a anisotropia da interacção hiperfina.

Nas figuras seguintes apresentamos valores calculados para as frequências de precessão em função do campo magnético aplicado segundo diferentes orientações relativamente ao eixo de simetria de um muónio axialmente simétrico numa geometria

---

<sup>22</sup> Repare-se que é possível definir seis transições distintas entre os quatro estados de muónio existentes.

de campo transversal. Para o campo longitudinal, mostram-se curvas de repolarização para as mesmas orientações.



**Figura 3.4** – (esquerda) Valores das frequências observáveis para um muónio axialmente simétrico em campo transversal em função da intensidade do campo aplicado, para diversas orientações do eixo de simetria do muónio. (utilizaram-se os parâmetros do estado  $Mu_{BC}^0$  identificado em silício,  $A_{||} = 16.819$  MHz e  $A_{\perp} = 92.59$  MHz) (direita) Curvas de repolarização do mesmo muónio em campo longitudinal para as mesmas orientações.

Um facto notável que decorre da observação do gráfico esquerdo na figura 3.4 é a existência de um valor de campo magnético para o qual a frequência  $\omega_{12}$  (ou, equivalentemente,  $\nu_{12}$ ) é independente da orientação; esse campo, denominado *campo mágico* do muónio axialmente simétrico, assume um valor que é dado por [Pat88]

$$B_{mag} = 2\pi \frac{A_{||} + A_{\perp}}{4\gamma_{\mu}}. \quad (3.39)$$

Outro pormenor interessante reside na forma da polarização residual, que apresenta um vale a um campo onde aparentemente a repolarização estaria já completa. A diminuição de polarização verificada nesse vale deve-se a uma mistura ressonante dos spins do muão e do electrão, que ocorre num valor de campo magnético para o qual as energias dos estados próprios do hamiltoniano  $|\epsilon_1\rangle$  e  $|\epsilon_2\rangle$  são muito próximas (ver fig. 3.2). A esse campo, estes estados seriam degenerados caso o estado de muónio fosse isotrópico; a perturbação introduzida pela anisotropia da interacção hiperfina levanta no entanto essa degenerescência, e o cruzamento das curvas de energia na realidade acaba por não

existir. O levantamento da degenerescência implica uma mistura dos estados  $|\epsilon_1\rangle$  e  $|\epsilon_2\rangle$ , cujo resultado acaba por conduzir à despolarização do muão, e ao aparecimento de uma ressonância<sup>23</sup> na polarização residual em função do campo aplicado [Pat88].

### 3.1.3. Aproximação do campo efectivo

Como se pode depreender do ponto anterior, a evolução temporal da polarização muitas vezes pode ser complicada, em especial no caso do muónio axialmente simétrico, para o qual a posição dos níveis do gráfico de Breit-Rabi dependem fortemente da orientação desse muónio. Existe, no entanto, uma aproximação muito útil que pode ser feita em campo alto, mais concretamente quando no hamiltoniano geral para o muónio, (3.15), a grandeza do termo de interacção de Zeeman do electrão é muito maior do que a do termo de interacção hiperfina, ou seja,

$$\gamma_e \vec{B} \cdot \hat{S}_e \gg \frac{2\pi}{\hbar} \hat{S}_e \mathbf{A} \hat{S}_\mu .$$

Nesta situação, o spin do electrão está desacoplado do spin do muão, encontrando-se por isso, caso  $\vec{B}$  tenha a direcção do eixo OZ, num dos estados próprios de  $\hat{S}_{ez}$ , com valores próprios  $\pm \frac{\hbar}{2}$  (ver (3.8)).

Escolhendo uma base do espaço real tal que o eixo OZ tenha a direcção do campo magnético aplicado, e o eixo OY seja coincidente com o eixo OY' do referencial próprio do tensor hiperfino, esse hamiltoniano pode ser escrito segundo (3.18):

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Mu} = & \omega_e \hat{S}_{ez} - \omega_\mu \hat{S}_{\mu z} + \frac{2\pi}{\hbar} \left( (A_\perp \cos^2 \theta + A_\parallel \sin^2 \theta) \hat{S}_{ex} \hat{S}_{\mu x} + \right. \\ & + (A_\perp - A_\parallel) \sin \theta \cos \theta \hat{S}_{ex} \hat{S}_{\mu z} + A_\perp \hat{S}_{ey} \hat{S}_{\mu y} + \\ & \left. + (A_\perp - A_\parallel) \sin \theta \cos \theta \hat{S}_{ez} \hat{S}_{\mu x} + (A_\perp \sin^2 \theta + A_\parallel \cos^2 \theta) \hat{S}_{ez} \hat{S}_{\mu z} \right) \end{aligned}$$

O desacoplamento do electrão permite-nos substituir os operadores de momento angular de spin pelos respectivos valores expectáveis:

$$\hat{S}_{ex} \rightarrow \langle \hat{S}_{ex} \rangle = 0$$

---

<sup>23</sup> Em rigor dever-se-ia chamar anti-ressonância.

$$\hat{S}_{ey} \rightarrow \langle \hat{S}_{ey} \rangle = 0$$

$$\hat{S}_{ez} \rightarrow \langle \hat{S}_{ez} \rangle = \pm \frac{\hbar}{2}.$$

O hamiltoniano fica então

$$\hat{H}_{Mu} = \pm \frac{\hbar}{2} \omega_e - \omega_\mu \hat{S}_{\mu z} + \frac{2\pi}{\hbar} \left( \pm \frac{\hbar}{2} (A_\perp - A_\parallel) \sin \theta \cos \theta \hat{S}_{\mu x} \pm \frac{\hbar}{2} (A_\perp \sin^2 \theta + A_\parallel \cos^2 \theta) \hat{S}_{\mu z} \right) \quad (3.40)$$

Podemos agrupar os termos em  $\hat{S}_{\mu z}$  e  $\hat{S}_{\mu x}$ , ficando com

$$\hat{H}_{Mu} = \pm \frac{\hbar}{2} \omega_e - \gamma_\mu \hat{S}_{\mu z} \left( B \mp \frac{\pi}{\gamma_\mu} (A_\perp \sin^2 \theta + A_\parallel \cos^2 \theta) \right) - \gamma_\mu \hat{S}_{\mu x} \left( \mp \frac{\pi}{\gamma_\mu} (A_\perp - A_\parallel) \sin \theta \cos \theta \right)$$

e definindo

$$B_\parallel = \frac{\pi}{\gamma_\mu} (A_\perp \sin^2 \theta + A_\parallel \cos^2 \theta) \quad (3.41)$$

$$B_\perp = \frac{\pi}{\gamma_\mu} (A_\perp - A_\parallel) \sin \theta \cos \theta ,$$

podemos finalmente escrever

$$\hat{H}_{Mu} = \pm \frac{\hbar}{2} \omega_e - \gamma_\mu \hat{S}_{\mu z} (B \mp B_\parallel) - \gamma_\mu \hat{S}_{\mu x} (\mp B_\perp). \quad (3.42)$$

A expressão anterior pode-se separar numa parte referente ao electrão, e noutra que actua no espaço de spin do muão. Esta última não é mais do que o hamiltoniano de um muão diamagnético sujeito a um campo magnético efectivo

$$\vec{B} = \begin{cases} \vec{B}^+ = -B_\perp \hat{x} + (B - B_\parallel) \hat{z} & \text{se o electrão está no estado } |\uparrow_e\rangle \\ \vec{B}^- = +B_\perp \hat{x} + (B + B_\parallel) \hat{z} & \text{se o electrão está no estado } |\downarrow_e\rangle \end{cases}$$

cujos valores e vectores próprios são dados por

$$\begin{aligned}
 E_1^\pm &= -\frac{\hbar}{2} \omega_\mu^\pm \quad ; \quad |\epsilon_1^\pm\rangle = |\uparrow_\mu^\pm\rangle \\
 E_2^\pm &= +\frac{\hbar}{2} \omega_\mu^\pm \quad ; \quad |\epsilon_2^\pm\rangle = |\downarrow_\mu^\pm\rangle
 \end{aligned}
 \tag{3.43}$$

em que  $\omega_\mu^\pm = \gamma_\mu B^\pm$ <sup>24</sup> é a frequência de precessão (de Larmor) em cada um dos valores do campo efectivo, e  $|\uparrow_\mu^\pm\rangle$  e  $|\downarrow_\mu^\pm\rangle$  são as funções próprias de spin da componente do operador momento angular de spin do muão paralela à direcção definida pelo campo efectivo em ambos os casos.

O conceito do campo efectivo é especialmente útil em campos altos, nos quais a polarização de spin do muão num estado de muónio axialmente simétrico apresenta apenas duas frequências de precessão na geometria de campo transversal. De facto, sempre que a grandeza do campo magnético externo aplicado seja suficiente para que a componente  $\hat{x}$  (perpendicular ao campo magnético externo) do campo efectivo  $\vec{B}^\pm$  possa ser desprezada face à componente  $\hat{z}$  desse mesmo vector, i.e.

$$B_\perp = \frac{\pi}{\gamma_\mu} (A_\perp - A_\parallel) \sin \theta \cos \theta \ll B + B_\parallel = B + \frac{\pi}{\gamma_\mu} (A_\perp \sin^2 \theta + A_\parallel \cos^2 \theta) \approx B,$$

o spin do muão precessará em torno de dois campos efectivos aos quais correspondem frequências de Larmor separadas por

$$\Delta\nu(?) = \left| \frac{\gamma_\mu (B - B_\parallel) - \gamma_\mu (B + B_\parallel)}{2\pi} \right| = \frac{2\gamma_\mu |B_\parallel|}{2\pi} = |A_\perp \sin^2 \theta + A_\parallel \cos^2 \theta| \tag{3.44}$$

Esta relação mostra a dependência que o afastamento entre esse par de frequências tem com o ângulo que o eixo de simetria do estado de muónio faz com a direcção do campo magnético aplicado; é ela que, sabendo  $\mathbf{q}$ , nos permite por exemplo determinar experimentalmente os parâmetros hiperfinos do estado. Repare-se que os dois valores de campo efectivo a que o muão está sujeito estão centrados no campo magnético externo, pelo que esse par de frequências se encontra disposto simetricamente em torno da frequência de precessão de Larmor do muão no campo magnético externo aplicado.

---

<sup>24</sup> Como é óbvio,  $B^\pm = \sqrt{B_\perp^2 + (B \mp B_\parallel)^2}$ .

Também em circunstâncias de campo alto, é ainda usual utilizar uma formulação da interacção hiperfina ligeiramente diferente, onde se definem os parâmetros

$$A_{iso} = \frac{1}{3}(A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \quad (3.45)$$

$$D = \frac{2}{3}(A_{\parallel} - A_{\perp}) \quad (3.46)$$

em vez dos parâmetros  $A_{\parallel}$  e  $A_{\perp}$ . O denominado parâmetro de interacção de contacto,  $A_{iso}$ , mede a parte isotrópica da interacção hiperfina, sendo equivalente à constante  $A$  dos estados isotrópicos; por essa razão, é proporcional à densidade electrónica na posição do muão. Por seu lado, o parâmetro  $D$ , denominado parâmetro dipolar, caracteriza o carácter dipolar, e consequentemente a anisotropia, da interacção. Nesta parametrização, a separação  $A(\mathbf{q})$  das duas frequências observadas para um estado de muónio axialmente simétrico num campo transversal alto escreve-se finalmente

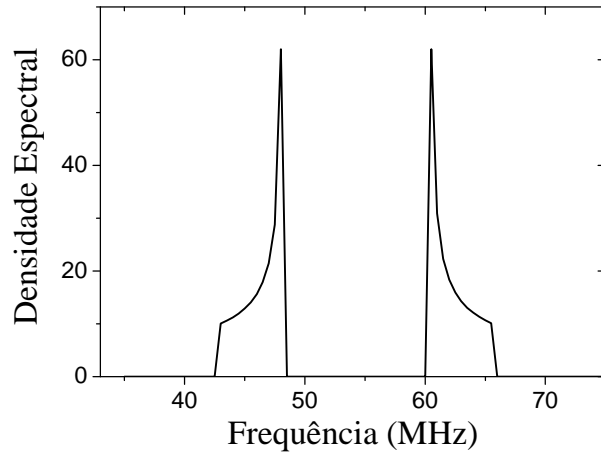
$$\Delta\nu(?) = A_{iso} + \frac{D}{2}(3\cos^2 ? - 1) = A(?) . \quad (3.47)$$

#### 3.1.4. O sinal do muónio axialmente simétrico em amostras policristalinas

Muitas vezes, as amostras de que dispomos não são cristais únicos, encontrando-se sob a forma policristalina; nessa situação, a amostra acaba por ser um enorme conjunto de pequenas cristalites orientadas aleatoriamente no espaço. Caso se forme um estado de muónio axialmente simétrico nesse material, a direcção do eixo de simetria do estado vai estar também orientado de forma aleatória. Esse facto significa que em vez de detectarmos sinais de precessão do muão com até seis frequências bem determinadas (correspondentes às seis transições possíveis entre os quatro níveis de energia do muónio), esses sinais serão compostos por uma multitude de frequências distribuídas em gamas de valores contínuas.

Em campo transversal alto, por exemplo, as duas frequências separadas por (3.47) dão lugar a duas distribuições simétricas em torno da frequência de Larmor (correspondente ao campo magnético externo), tal como mostra a figura 3.5:

**Figura 3.5** – Espectro de frequências esperado em campo transversal para um muônio axialmente simétrico numa amostra policristalina. Os parâmetros hiperfinos utilizados são os do muônio identificado no óxido de mercúrio,  $A_{iso} = 14.93 \text{ MHz}$ ,  $D = 5.2 \text{ MHz}$



A forma dessas distribuições reflecte o peso puramente geométrico que cada orientação  $\mathbf{q}$  tem em todo o ângulo sólido. É possível mostrar [Gil01b] que sendo  $\nu_0$  a frequência de Larmor correspondente à precessão do muão no campo externo, a densidade de probabilidade das duas distribuições de frequência é dada por

$$\frac{dp}{d\nu}(\nu) = \frac{1}{\sqrt{3D}} \frac{1}{\sqrt{2(|\nu - \nu_0| - A_{iso}) + D}} \quad (3.48)$$

para

$$\nu_0 - \frac{A_{\parallel}}{2} \leq \nu \leq \nu_0 - \frac{A_{\perp}}{2} \quad (\text{parte esquerda}) \quad (3.49)$$

$$\nu_0 + \frac{A_{\perp}}{2} \leq \nu \leq \nu_0 + \frac{A_{\parallel}}{2} \quad (\text{parte direita}) \quad (3.50)$$

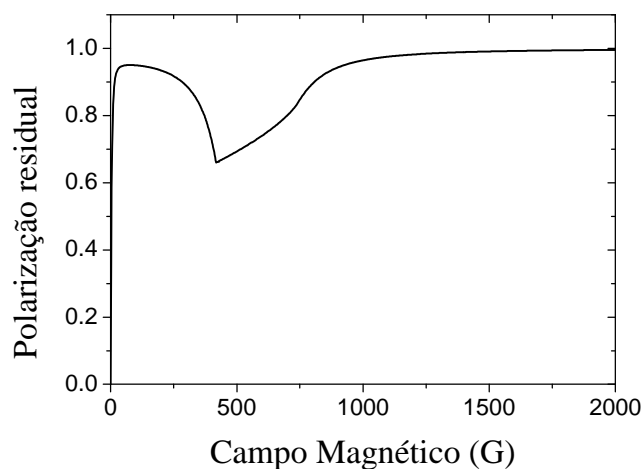
A diferença entre o valor médio (pesado por (3.48)) da distribuição de frequência da parte direita e da parte esquerda é igual a  $A_{iso}$ , enquanto que a largura de cada distribuição vale

$$\frac{|A_{\parallel} - A_{\perp}|}{2} = \frac{3}{4} D \quad (3.51)$$

Repare-se que a largura da distribuição de frequências num campo transversal alto dá uma estimativa do valor do parâmetro dipolar do estado axialmente simétrico que a origina.



A distribuição aleatória da direcção do eixo de simetria de um muónio axialmente simétrico também afecta o sinal observado em campo longitudinal. Em particular, o vale detectado na curva de repolarização assume uma forma bem peculiar, caracterizada pela sua assimetria clara, onde se destaca uma cúspide na zona de campos inferiores. Esta forma é a convolução de vales (de aspecto simétrico) centrados em campos diferentes (lembremo-nos que a posição do vale depende da orientação do eixo de simetria do muónio relativamente ao campo magnético, fig. 3.4), afectados pelo peso geométrico dessa orientação.



**Figura 3.6** – Curva de repolarização típica de um muónio axialmente simétrico numa amostra policristalina. A forma assimétrica do vale resulta da convolução de vales em diversas posições correspondentes a diferentes orientações. Os parâmetros hiperfinos são os do estado de muónio descoberto no óxido de mercúrio,  $A_{iso} = 14.93$  MHz,  $D = 5.2$  MHz

### 3.1.5. Influência de spins nucleares

Até agora, todos os exemplos e comentários que fizemos acerca do comportamento do muónio na matéria tiveram como pressuposto, em abono da simplicidade, a inexistência de núcleos com momento angular de spin não nulo na sua vizinhança. No entanto, em geral estes existem, e influenciam as propriedades do muónio, reflectindo-se na grandeza observada na  $\mu$ SR, a polarização de spin do muão. Esta secção descreve sumariamente a influência que a existência de spins nucleares tem na polarização do muão.

Começemos por analisar o caso de um centro diamagnético, como o  $Mu^+$ . O seu hamiltoniano de spin é dado pela interacção de Zeeman entre o campo magnético externo aplicado e todo o tipo de interacções de spin muão-núcleo e núcleo-núcleo contidas no hamiltoniano nuclear (3.6). O termo dominante de interacção do spin do muão com os spins nucleares é o termo de interacção dipolar, que acopla os spins

nucleares ao spin do muão. Este acoplamento faz também com que o spin do muão passe a ser sensível à interacção de Zeeman dos núcleos com o campo magnético aplicado. A principal consequência deste acoplamento dipolar é criar um alargamento na distribuição de campos magnéticos internos na posição do muão. Este alargamento provoca uma perda de coerência na polarização, resultando num factor de amortecimento que é bem aproximado gaussianamente, ficando a polarização em campo transversal na forma [Sch85][Vi198]

$$P_{\mu}^x(t) = e^{-\frac{\sigma^2}{2}t^2} \sin \omega_{\mu}t \quad (3.52)$$

onde  $\sigma$  é a taxa de despolarização, que é sensível à distribuição de spins nucleares em volta do muão (de facto, é através desta quantidade que muitas vezes se infere a posição cristalina do muónio diamagnético). Esta grandeza também reflecte o estado dinâmico de difusão do muónio, já que em existindo fenómenos de difusão, o muão vai ocupar posições sucessivas na rede cristalina, sentindo campos dipolares flutuantes, cuja média é menor do que o campo médio existente numa posição cristalográfica definida; a taxa de despolarização sofre assim um decréscimo, referido como *motional narrowing*. Em campo zero ou longitudinal, a dispersão de campos magnéticos na posição do muão é também responsável pela perda de polarização de spin do muão ao longo do tempo.

No caso do muónio paramagnético, também se pode aplicar o que foi dito atrás acerca da interacção dipolar entre os núcleos e o muão. A despolarização é usualmente mais rápida, devido à interacção do spin do electrão (ao qual o spin do muão se encontra acoplado através da interacção hiperfina) com os spins nucleares existentes no meio. No entanto, usualmente as interacções dominantes são a hiperfina entre o muão e o electrão, e a superhiperfina entre o electrão (do muónio, claro) e os núcleos, que em campos baixos causam desdobramentos adicionais nos estados do muónio. Quando a diluição dos núcleos portadores de spin no material é razoável, sendo a grandeza da interacção hiperfina superior à da interacção superhiperfina, esses desdobramentos acabam por ser transformados num alargamento das curvas de energia dos estados do muónio. Esse alargamento promove um desfasamento cujo efeito é o aparecimento de uma relaxação nas frequências do muónio.

## 3.2. Dinâmica do Muónio

Em meios materiais, o muónio encontra-se embebido numa matriz de átomos e electrões com os quais pode interagir das mais variadas formas. Regra geral, esse tipo de interacção é, de um ponto de vista termodinâmico, irreversível. O resultado acaba por ser uma perda de coerência dos estados do muónio, e consequente despolarização do muão. Se essas interacções ocorrem numa escala de tempo que é comparável ou menor do que o tempo de vida do muão, a influência desses processos no sinal  $\mu$ SR reflecte-se num amortecimento exponencial da polarização do muão ao longo do tempo, e da variação das fases na origem das oscilações [Pat88].

Nesta secção, abordamos brevemente alguns aspectos simples da dinâmica de spin a que o muónio pode estar sujeito. As perturbações (dinâmicas) ao estado isolado do muónio que olharemos mais de perto são unicamente de natureza aleatória, sendo governadas por leis estatísticas. Esses processos dinâmicos resultam quase sempre da interacção do electrão do muónio com o meio circundante, dado que a sua razão giromagnética é bastante superior à do muão (é cerca de duzentas vezes superior), tornando-o muito mais sensível a campos magnéticos locais gerados pelas perturbações do meio. Como o muão se encontra acoplado com esse electrão, esses processos de interacção com o exterior influenciam em última análise a evolução temporal do spin do muão por via da interacção hiperfina.

### 3.2.1. Formalismo das equações do movimento

Na análise de processos dinâmicos, uma grande parte das vezes é vantajoso utilizar o formalismo das equações do movimento em vez do formalismo do operador densidade para calcular a evolução temporal do muão num estado de muónio. O formalismo das equações do movimento é menos abstracto, utilizando quantidades com as quais é muitas vezes mais fácil apelar à intuição física para a interpretação dos fenómenos.

Este formalismo baseia-se na obtenção de equações em função do tempo para todas as componentes da polarização do muão, do electrão e das polarizações mistas

[Bel81][Mei82][Pat88]. O ponto de partida é a equação de Von-Neumann para o operador densidade:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t}(t) = [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] \quad (3.53)$$

Começamos por notar que sabemos escrever o operador densidade para todo o sistema ( $\mu^+ - e^-$ ), eq. (3.27) na representação de Schrödinger<sup>25</sup>, em função das polarizações do muão, electrão e mistas:

$$\hat{\rho}(t) = \frac{1}{4} \left\{ 1 + \vec{P}_\mu(t) \cdot \hat{\sigma}_\mu + \vec{P}_e(t) \cdot \hat{\sigma}_e + \sum_{i,j} P_{ij} \cdot \hat{\sigma}_{\mu i} \cdot \hat{\sigma}_{e j} \right\}; \quad (3.54)$$

além disso, conhecemos também a forma explícita do operador hamiltoniano do muónio (num caso geral),

$$\hat{H} = -\frac{\gamma_\mu}{2} B \hat{\sigma}_{\mu z} + \frac{\gamma_e}{2} B \hat{\sigma}_{e z} + \frac{2\pi}{\hbar} \hat{\sigma}_\mu \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\sigma}_e \quad (3.55)$$

para a qual supusémos que o campo magnético externo actua segundo a direcção do eixo dos  $z$ , com grandeza  $B$ . É simples ver que através da substituição destas duas quantidades em (3.53) obtemos uma equação que relaciona as taxas de variação de todas as polarizações com os próprios valores dessas polarizações, e com os parâmetros do hamiltoniano (em especial o campo magnético externo e a interacção hiperfina). O processo de cálculo que se segue é moroso, sendo necessário ter sempre presentes as relações de comutação das matrizes de Pauli, bem como a sua independência linear. O resultado é um conjunto de 15 equações diferenciais acopladas, denominadas equações de Wansgsness-Bloch, para (i) as três componentes da polarização do muão, (ii) as três componentes da polarização do electrão e (iii) as nove componentes das polarizações mistas na forma

---

<sup>25</sup> Deixamos aqui de escrever os símbolos de produto directo, para não tornar a notação demasiadamente densa.

$$\begin{aligned}\frac{dP_{\mu i}(t)}{dt} &= f_{\mu i}(P_{\mu i}(t), \vec{P}_e(t), P_{ij}(t)) \quad (3 \text{ equações}) \\ \frac{dP_{ei}(t)}{dt} &= f_{ei}(\vec{P}_\mu(t), P_{ej}(t), P_{ij}(t)) \quad (3 \text{ equações}) \\ \frac{dP_{ij}(t)}{dt} &= f_{ij}(\vec{P}_\mu(t), \vec{P}_e(t), P_{kl}(t)) \quad (9 \text{ equações});\end{aligned} \quad (3.56)$$

Algo que deve ser notado neste conjunto de equações consiste no facto de a taxa de uma determinada componente da polarização não depender explicitamente dela própria. A solução deste sistema de 15 equações diferenciais lineares acopladas pode ser feita definindo um vector  $\mathbf{P}$  de 15 componentes, no qual as primeiras três componentes correspondem às três componentes ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ) da polarização do muão, as três seguintes às três componentes ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ) da polarização do electrão, e as nove seguintes às nove componentes das polarizações mistas,

$$\mathbf{P}(t) = \begin{bmatrix} P_{\mu x} \\ \vdots \\ P_{ex} \\ \vdots \\ P_{xx} \\ \vdots \end{bmatrix}. \quad (3.57)$$

Com esta definição, o sistema (3.56) pode ser elegantemente escrito na forma (matricial)

$$\dot{\mathbf{P}}(t) = \mathbf{Q}\mathbf{P}(t) \quad (3.58)$$

onde  $\mathbf{Q}$  é uma matriz que depende unicamente dos parâmetros do hamiltoniano e do eixo que tomámos para eixo de quantização natural desse hamiltoniano (o eixo OZ). No apêndice A mostramos a forma explícita desta matriz na situação considerada. A solução da equação (3.58) passa por transformar o sistema de equações acopladas para o sistema de eixos próprio da matriz  $\mathbf{Q}$ , i.e. por diagonalizar a matriz  $\mathbf{Q}$  [Pat88]. Nesse sistema de coordenadas, as 15 equações ficam desacopladas e a solução é trivial. A mudança de volta para as coordenadas iniciais resulta em

$$P_i(t) = \sum_{k=1}^{15} \sum_{j=1}^{15} U_{ik} e^{D_{kk}t} U_{kj}^{-1} P_j(0) \quad (3.59)$$

onde  $\mathbf{Q} = \mathbf{U} \mathbf{D} \mathbf{U}^{-1}$ , sendo  $\mathbf{D}$  a representação diagonal de  $\mathbf{Q}$ , que nas entradas diagonais tem os valores próprios de  $\mathbf{Q}$ , e  $\mathbf{U}$  a matriz diagonalizante de  $\mathbf{Q}$ <sup>26</sup>. Esta equação decreve a evolução temporal de todas as polarizações do sistema ( $\mu^+ - e^-$ ) na ausência de perturbações externas; a sua solução é equivalente à solução da equação de Von-Neumann para o operador densidade. Note-se que  $\mathbf{Q}$  é uma matriz antissimétrica, pelo que os seus valores próprios são obrigatoriamente imaginários puros (incluindo o zero); esse facto resulta numa variação temporal de cada componente de polarização do sistema que é a soma de sinudóides de seis frequências (tal como tínhamos obtido com o formalismo da matriz densidade) e três componentes contínuas; os produtos dos elementos (complexos)  $U_{ik} U_{kj}^{-1}$  com  $D_{kk} = i\omega_k$  são pares conjugados dos produtos  $U_{ik'} U_{k'j}^{-1}$  com  $D_{k'k'} = -i\omega_k$ <sup>27</sup>, o que nos permite escrever

$$P_i(t) = \sum_{j=1}^{15} \left( \sum_{\substack{k=1 \\ D_{kk}=i\omega_k}}^6 2 |U_{ik} U_{kj}^{-1}| \cos(\omega_k t + \phi_k) + \sum_{\substack{k=1 \\ D_{kk}=0}}^3 |U_{ik} U_{kj}^{-1}| \cos(\phi_k) \right) P_j(0), \quad (3.60)$$

onde  $D_{kk} = i\omega_k$  e  $D_{kk} = 0$  representam os valores próprios possíveis de  $\mathbf{Q}$ , e  $\phi_k = \arg(U_{ik} U_{kj}^{-1})$ .

Um facto curioso acerca da equação (3.58) é o de que essa equação é muito semelhante à equação de um oscilador harmónico simples; de facto, não é difícil ver (por simples derivação de (3.58) em ordem ao tempo) que a segunda derivada de cada componente do vector  $\mathbf{P}$  é proporcional à própria componente, i.e.

$$\ddot{\mathbf{P}}_i(t) \propto \mathbf{P}_i(t)$$

Deste modo se entende que a solução dessa equação seja uma sobreposição de movimentos harmónicos simples para cada componente do vector  $\mathbf{P}$ .

---

<sup>26</sup> Apesar de utilizarmos o símbolo  $\mathbf{U}$  para a matriz diagonalizante de  $\mathbf{Q}$ , tal não significa que essa matriz é unitária; bem pelo contrário, em geral a matriz  $\mathbf{Q}$  é não normal, i.e.  $\mathbf{Q}^\dagger \mathbf{Q} \neq \mathbf{Q} \mathbf{Q}^\dagger$ , o que implica imediatamente que  $\mathbf{U}^{-1} \neq \mathbf{U}^\dagger$

<sup>27</sup> Este facto decorre apenas de  $\mathbf{Q}$  ser uma matriz real

### 3.2.2. O modelo fenomenológico de Nosov-Yakovleva

O formalismo delineado nos parágrafos anteriores foi utilizado pela primeira vez por Nosov e Yakovleva [Nos65][Iva68] para construir uma teoria que modela o efeito de campos magnéticos flutuantes no muónio; esses campos flutuantes podem provir, por exemplo, do movimento relativo do muónio face a núcleos de spin não nulo, orientados aleatoriamente. Neste modelo, assume-se fenomenologicamente que o efeito desses campos magnéticos flutuantes a que o muónio está sujeito toma a forma de uma despolarização exponencial do spin do electrão do muónio com um parâmetro  $\mathbf{n}$  na exponencial i.e.

$$\vec{P}_e(t) \sim e^{-\nu t} \quad (3.61)$$

Repare-se que admitir (3.60) equivale a afirmar que todas as polarizações que envolvam o electrão (no fundo a polarização do electrão e as polarizações mistas) sofrem uma perda de polarização à taxa de  $2\mathbf{n}$  ao longo do tempo. Esta consideração é incrivelmente simples de incorporar nas equações do movimento (3.56) e (3.58). Para tal, basta que a taxa de variação de todas as polarizações que envolvem o electrão (a sua polarização e as polarizações mistas) sejam em cada instante proporcionais ao simétrico do valor dessas polarizações, com constante de proporcionalidade  $2\mathbf{n}$ <sup>28</sup>:

$$\begin{aligned} \dot{P}_i(t) &= [\mathbf{Q}\mathbf{P}(t)]_i - 2\nu P_i(t) & (i = 4, \dots, 15) \\ \vdots & & \end{aligned} \quad (3.62)$$

Neste modelo, a equação a resolver é ainda da forma de (3.58), mas com uma matriz  $\mathbf{Q}^{\text{NY}}$  perturbada relativamente à que se tem no caso não dinâmico; a única diferença que esta matriz exhibe é a presença de elementos na diagonal. Não sendo uma matriz antissimétrica, mas continuando a ser real, os seus valores próprios já não são imaginários puros, mas sim pares conjugados de parte real negativa; nas componentes

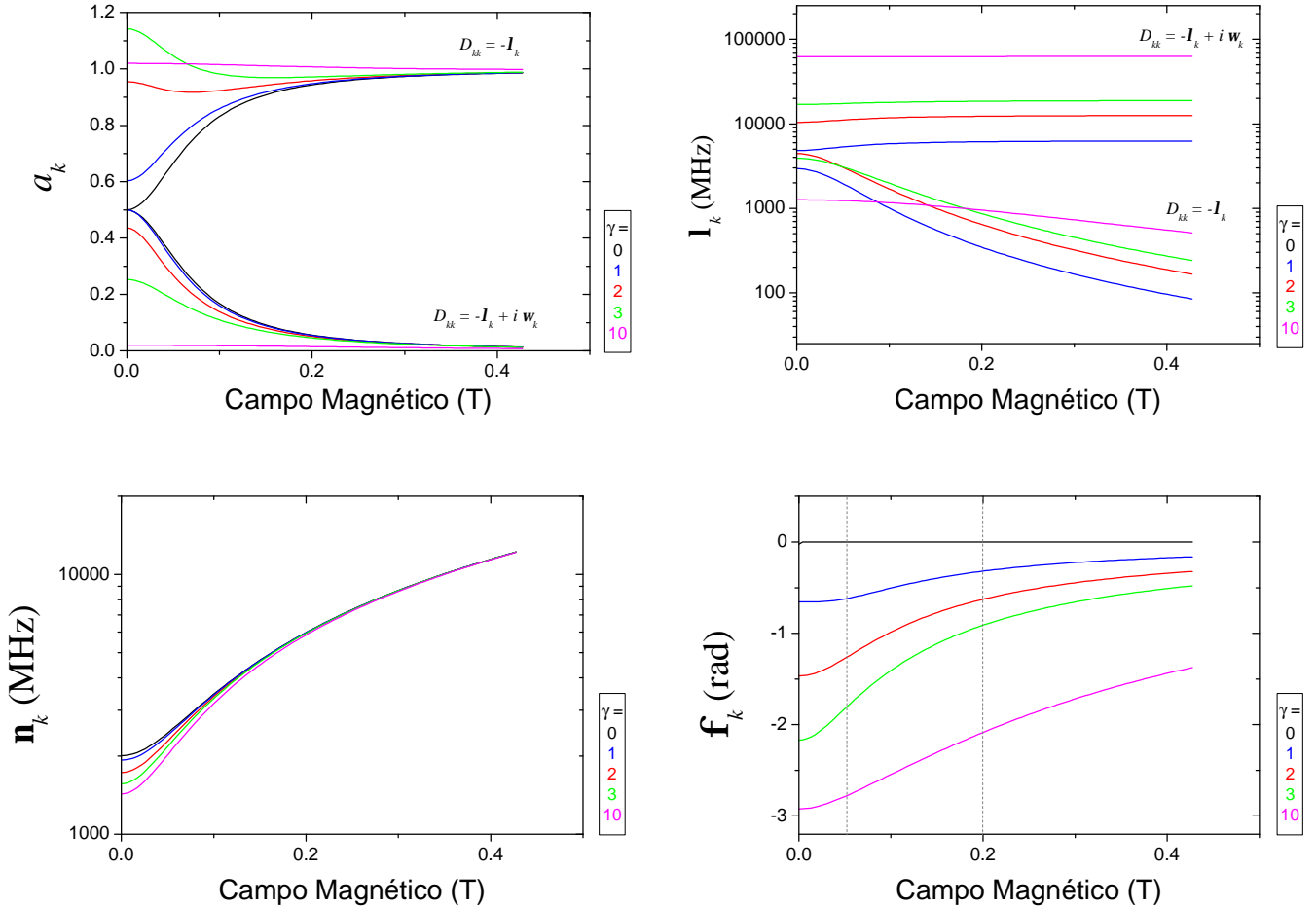
---

<sup>28</sup> O factor 2 pode parecer confuso aqui, mas de facto é necessário para que a despolarização da polarização electrónica seja proporcional a  $e^{-\mathbf{m}t}$ ; tal como (3.58) é análoga à equação de um oscilador harmónico simples, também (3.62) é análoga à equação de um oscilador amortecido. De facto, se a uma equação de oscilador harmónico,  $\ddot{x}(t) = -\omega^2 x(t)$ , juntarmos um termo dissipativo de constante  $2\mathbf{n}$ ,  $\dot{x}(t) = -\omega^2 \int x(t) dt - 2\nu x(t)$ , a solução oscilante é  $x(t) = A e^{-\nu t} \cos(\omega t + \varphi)$ , i.e., é proporcional a  $e^{-\mathbf{m}t}$ .

de  $P_i(t)$ , eq. (3.60), aparecem agora relaxações não-nulas e variações de fase nas oscilações:

$$P_i(t) = \sum_{j=1}^{15} \left( \sum_{\substack{k=1 \\ D_{kk}=i\omega_k}}^6 2 |U_{ik} U_{kj}^{-1}| e^{-\lambda_k t} \cos(\omega_k t + \varphi_k) + \sum_{\substack{k=1 \\ D_{kk}=0}}^3 |U_{ik} U_{kj}^{-1}| e^{-\lambda_k t} \cos(\varphi_k) \right) P_j(0) \quad (3.63)$$

Nas figuras seguintes apresentam-se alguns resultados de cálculos feitos com este modelo em geometria de campo longitudinal em função da taxa de despolarização de Nosov-Yakovleva  $\mathbf{n}$  para as frequências  $\omega_k$ , as taxas de relaxação  $I_k$ , amplitudes de oscilação  $a_k$  e as fases na origem  $\mathbf{f}_k$  de cada componente.

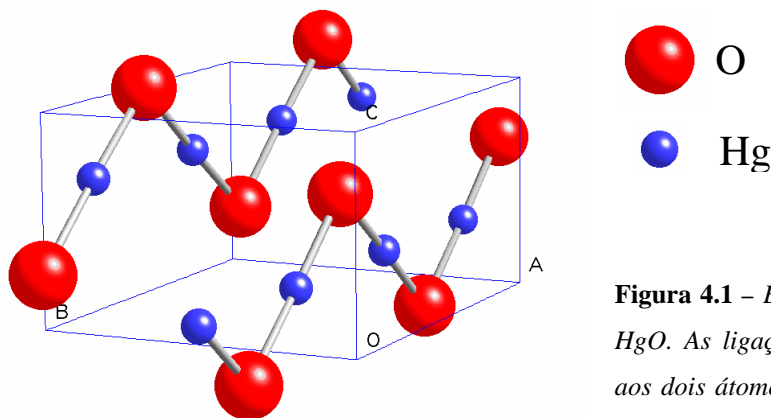


**Figura 3.7** – Gráficos da amplitude, relaxação, frequência e fase na origem das componentes da polarização de um muônio isotrópico de parâmetro hiperfino  $A = 2006.3$  MHz em campo longitudinal no modelo de Nosov-Yakovleva. O parâmetro  $\mathbf{g}$  aqui apresentado relaciona-se com a taxa de NY através de  $\mathbf{g} = 4\mathbf{n}/(2\mathbf{pA})$ . Repare-se que existem apenas duas componentes, uma não-oscilante e outra oscilante (cf. (3.37)); o gráfico das amplitudes deixa bem visível a curva de repolarização da componente não-oscilante. O amortecimento da componente não-oscilante é também menor do que o da componente oscilante a qualquer campo.



## 4. Um modelo de difusão para o Muónio no óxido de mercúrio

O óxido de mercúrio é um semicondutor pertencente à classe de compostos do tipo II-VI, caracterizado por uma energia de *band-gap* razoavelmente elevada ( $E_g = 2.19$  eV). Em condições normais de pressão, este composto apresenta uma estrutura ortorrômbica de coordenação binária, bastante diferente da dos outros compostos do tipo II-VI [Lan87]. A disposição espacial dos átomos de mercúrio e oxigénio forma uma cadeia quebrada (fig. 4.1), no centro da qual se encontram os átomos de mercúrio. Cada um destes estabelece duas ligações de igual direcção com os dois átomos de oxigénio adjacentes, enquanto que os átomos de oxigénio estabelecem ligações em direcções diferentes, separadas entre si por um ângulo de  $107,3^\circ$ .



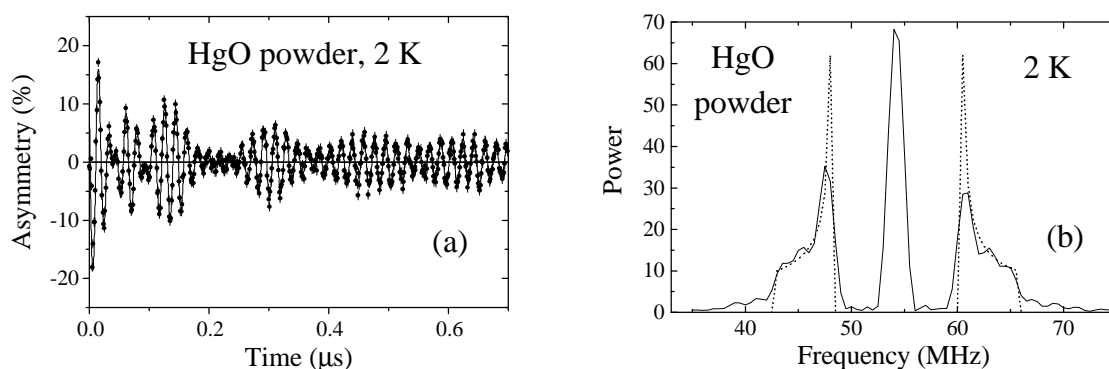
**Figura 4.1** – Estrutura em cadeia quebrada do  $HgO$ . As ligações de cada átomo de oxigénio aos dois átomos de mercúrio adjacentes fazem entre si um ângulo de  $107,3^\circ$

No presente capítulo debruçamo-nos sobre o estado paramagnético de muónio identificado pelo Grupo de Física Nuclear da Matéria Condensada neste composto. Em particular, damos atenção aos fenómenos dinâmicos presentes a baixa temperatura que, como veremos, se devem à difusão deste estado através de posições cristalinas equivalentes. A abordagem do problema passa pelo desenvolvimento de um modelo físico para o fenómeno em causa, e sua implementação matemática no âmbito do formalismo das equações do movimento para o sistema muão-electrão. Esse modelo, de carácter estatístico, permite calcular a polarização do muão em função da taxa de salto entre posições equivalentes. Por fim, procede-se à análise dos resultados experimentais obtidos em função da temperatura utilizando o modelo construído para o efeito.

#### 4.1. O estado de Muónio no óxido de mercúrio

No âmbito da caracterização sistemática dos estados de muónio existentes nos compostos do tipo II-VI, o Grupo de Física Nuclear da Matéria Condensada procedeu a medidas experimentais de  $\mu$ SR nas geometrias de campo transversal e de campo longitudinal numa amostra de óxido de mercúrio [Gil01b][Cox01b]. Em virtude da inexistência de cristais únicos deste composto, foi necessário utilizar uma amostra<sup>29</sup> que, embora de elevada pureza (99,998%), se encontrava na forma policristalina. As medidas de campo transversal foram realizadas no instrumento GPS (*General Purpose Spectrometer*) no Paul Scherrer Institut, por forma a utilizar a elevada resolução temporal proporcionada pela fonte de carácter contínuo que existe nesse instituto, enquanto que as medidas em campo longitudinal (incluindo as do campo mágico) foram levadas a cabo nos instrumentos MUSR e DEVA na instalação ISIS do Rutherford Appletton Laboratory.

As medidas efectuadas no instrumento GPS num campo transversal elevado de 4 kG revelam a presença de uma frequência de precessão de Larmor correspondente a esse campo, em conjugação com duas distribuições dispostas em torno dessa frequência. O estado é claramente anisotrópico, exibindo à temperatura de 2 K constantes hiperfinas de valores  $A_{iso} = 14.93(5)$  MHz e  $D = 5.2(1)$  MHz; estas foram deduzidas de um ajuste da assimetria em função do tempo à distribuição de frequências característica de um muónio axialmente simétrico orientado aleatoriamente, eq. (3.48).

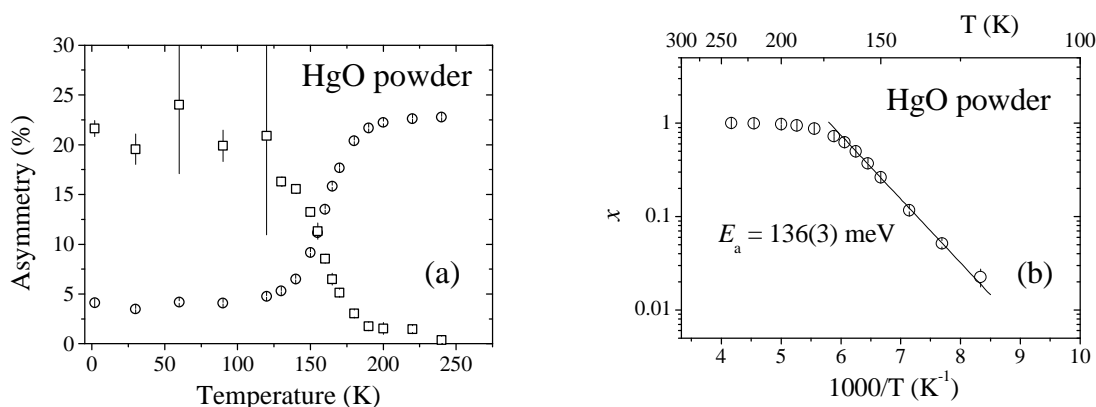


**Figura 4.2** – (a) *Espectro de tempo (com o respectivo ajuste) e (b) espectro de frequência da medida efectuada a 2 K num campo transversal de 4 kG. A curva a tracejado corresponde à distribuição de frequência da função ajustada aos dados de tempo.*

<sup>29</sup> Adquirida à firma AlfaAesar.

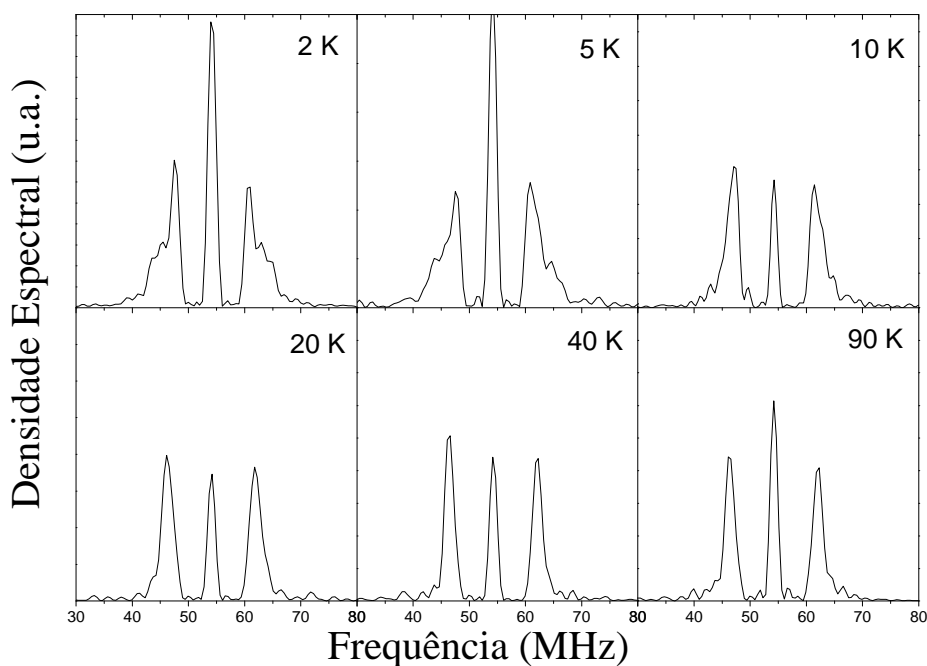
No que respeita à localização cristalina, o estado poderá estar numa posição de *bond-centre* ou de *anti-bonding*, dado que em ambas as situações há simetria axial. Em conformidade com o que é aceite nos outros compostos do tipo II-VI, onde tudo indica que os estados axialmente simétricos ocupam posições AB, é razoável admitir que, apesar de este estado não ser um estado *shallow*, a sua localização se encontra na posição de *anti-bonding* do anião, i.e. do oxigénio.

Uma variação com a temperatura mostra que este muónio paramagnético desaparece gradualmente entre os 100 K e os 200 K, por ionização; a variação de amplitude da fracção paramagnética com a temperatura permite deduzir uma energia de ionização de 136(3) meV para o estado, mostrando que é claramente um estado profundo.



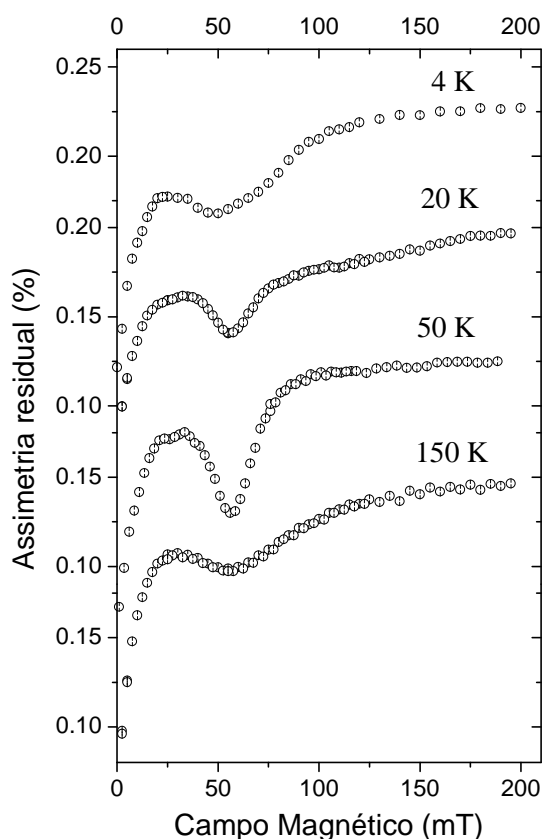
**Figura 4.3** – (a) Variação das amplitudes paramagnética e diamagnética com a temperatura em campo transversal (b) Diagrama de Arrhenius para a fracção de estados ionizados, e respectivo ajuste a um processo activado pela temperatura.

Todavia, o comportamento mais impressionante com a temperatura ocorre na zona situada entre os 10 K e os 100 K; nessa gama de temperaturas, as distribuições de frequência satélites da frequência de Larmor sofrem um processo de estreitamento com o aumento da temperatura; esse processo é equivalente a uma diminuição aparente da anisotropia do estado.



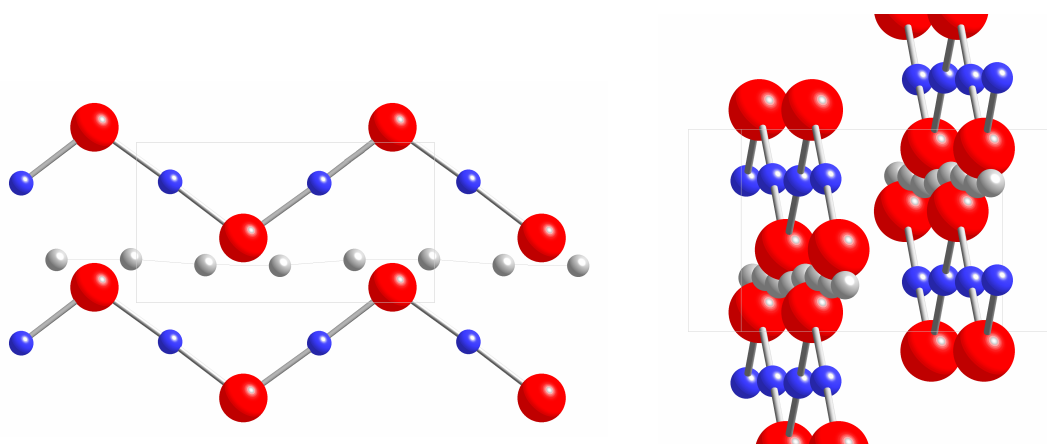
**Figura 4.4** – *Diminuição aparente de anisotropia no estado de muônio: as distribuições de frequência características de campo alto para uma amostra policristalina ficam mais estreitas.*

As medidas em campo longitudinal confirmam a mesma interpretação: o vale observado na curva de repolarização em torno dos 600 G, para o qual é possível discernir a baixa temperatura a forma característica de um muônio axialmente simétrico numa amostra policristalina, adquire um aspecto mais simétrico à medida que a temperatura aumenta.

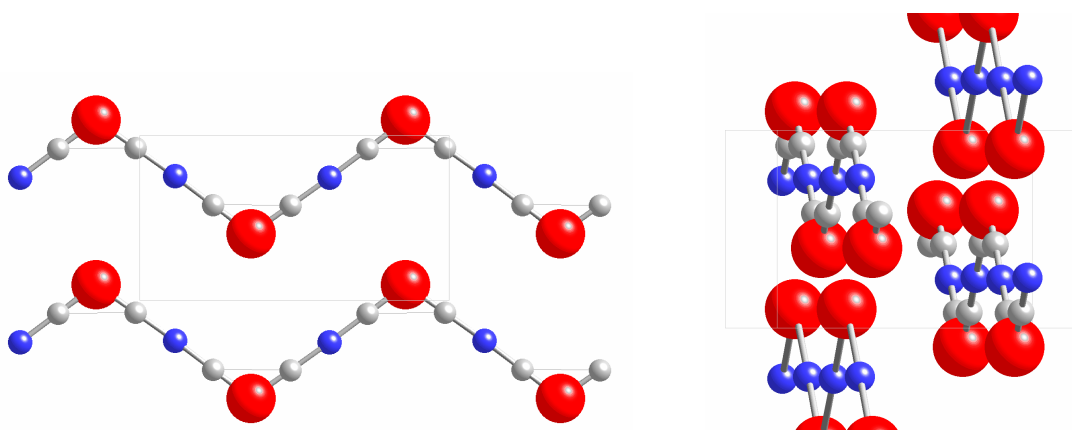


**Figura 4.5** – *Curvas de repolarização do muônio paramagnético encontrado no óxido de mercúrio a diferentes temperaturas. À temperatura mais baixa é visível a forma característica para o vale de uma amostra policristalina..*

A inspecção cuidada da estrutura do óxido de mercúrio revela que uma possível difusão através de posições (cristalograficamente) equivalentes, mas de eixos de simetria com direcções diferentes, pode ser o fenómeno responsável pela aparente diminuição de anisotropia. Note-se que este efeito ocorre tanto para a difusão através de posições *bond-centre* como através de posições *anti-bonding*. Um facto importante decorrente da evolução observada no campo transversal de 4 kG é a de que à temperatura em que o estreitamento se inicia, i.e. 10 K, a taxa de salto deve tomar um valor da ordem da largura das distribuições de frequência, ou seja, 5 MHz<sup>30</sup>.



**Figura 4.6** – Possível caminho de difusão do muónio através das posições de *anti-bonding* do oxigénio. O eixo de simetria do muónio tem a direcção das ligações; uma difusão rápida através das posições indicadas pode resultar na diminuição aparente de anisotropia desse estado.



**Figura 4.7** – Possível caminho de difusão do muónio através das posições *bond-centre*. Tal como para as posições de *anti-bonding*, uma difusão rápida através das posições *bond-centre* pode resultar na diminuição aparente de anisotropia desse estado.

<sup>30</sup> Só quando a taxa de salto tem um valor da ordem da anisotropia é que o desfaseamento entre frequências diferentes na distribuição de frequências se torna apreciável.

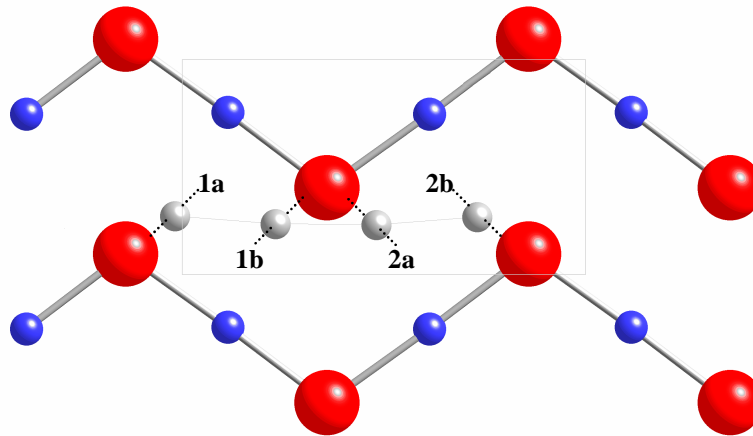
## 4.2. Concepção do modelo de difusão

### 4.2.1. Considerações gerais

Os dados experimentais expostos atrás apontam para a existência de um fenómeno de difusão através das posições de *anti-bonding* do oxigénio numa gama alargada de temperaturas, que se inicia a cerca de 10 K, e se estende até ao início da ionização do estado de muónio, a cerca de 100 K. A compreensão deste fenómeno exige um modelo explicativo que encaixe nos dados experimentais obtidos, e que permita determinar a variação da taxa de salto entre as posições sucessivas do caminho de difusão com a temperatura a partir desses dados. Esse modelo tem que obedecer *a priori* aos aspectos qualitativos que sobressaem dos dados experimentais, nomeadamente:

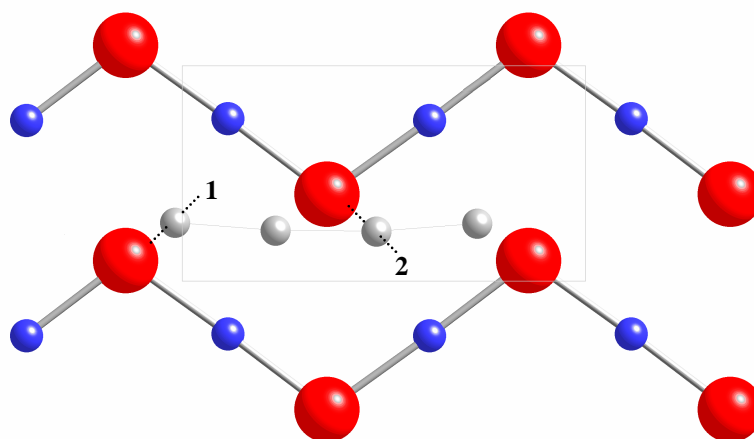
- O principal parâmetro que incluir deve estar directamente associado à taxa de salto entre posições sucessivas ao longo do caminho de difusão;
- Deve reproduzir o estreitamento do espectro de frequências em campo transversal (elevado) para uma amostra policristalina com o aumento da taxa de salto;
- Ao início visível dos efeitos da difusão num campo transversal de 4 kG deve corresponder uma taxa de salto da ordem da largura da distribuição de frequências obtida, i.e. 5 MHz;

O formalismo das equações do movimento explanado no capítulo anterior, como se verá, permite rapidamente construir um modelo que compreende uma transição reversível entre dois estados de muónio diferentes. Numa perspectiva simplificada do fenómeno, esta é de facto a situação que reconhecemos na difusão através de qualquer um dos caminhos identificados nas figuras 4.6 e 4.7. Nesses caminhos, o muónio ocupa posições que ostentam duas direcções distintas para o seu eixo de simetria (separadas pelo ângulo definido pela estrutura quebrada da cadeia,  $107,3^\circ$ ); a essas duas direcções correspondem dois tensores hiperfinos escritos de forma diferente relativamente ao referencial do laboratório, apesar de serem idênticos quando escritos nos seus eixos próprios. A observação atenta dos caminhos de difusão revela que a transição entre posições sucessivas num canal se pode dar entre duas posições com eixos de igual direcção, ou duas posições com eixos de direcções diferentes:



**Figura 4.8** – Identificação das diferentes posições tomadas pelo muónio na difusão. Os saltos entre posições adjacentes dão-se alternadamente entre posições com o mesmo eixo de simetria, e posições com eixos de simetria diferentes.

Em abono da simplicidade, supomos que as polarizações do muão e do electrão não se alteram quando o salto ocorre entre duas posições cujos eixos de simetria têm a mesma direcção, i.e. as posições 1a e 1b. Esta suposição é razoável face à blindagem que os átomos de oxigénio (que não possuem spin nuclear) proporcionam às posições de *anti-bonding* relativamente aos átomos de mercúrio, que seriam os únicos responsáveis pela despolarização tanto do muão como do electrão durante o salto<sup>31</sup>. Assim sendo, o problema é simplificado para uma simples transição entre dois estados de muónio de tensores hiperfinos diferentes. Note-se que esta abordagem equivale a ignorar metade das posições do caminho de difusão.

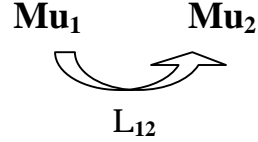


**Figura 4.9** – Visão mais simplificada do processo de difusão – as posições 1a e 1b podem considerar-se como um único estado 1, o mesmo acontecendo com as posições 2a e 2b (estado 2).

<sup>31</sup> Os spins nucleares dos átomos de mercúrio criam eixos de quantização orientados aleatoriamente cujo efeito seria o da despolarização dos spins do muão e do electrão.

#### 4.2.2. Formalização do modelo

Suponhamos que temos um muónio que inicialmente se encontra num estado  $\text{Mu}_1$ , de tensor hiperfino  $A_1$ , e que esse muónio pode transitar sem sofrer qualquer tipo de perturbação para um estado  $\text{Mu}_2$  de tensor hiperfino  $A_2$  com uma probabilidade por unidade de tempo  $\Lambda_{12}$ . Repare-se que num contexto estatístico, a probabilidade  $\Lambda_{12}$  é idêntica à taxa (temporal) de transição entre o estado  $\text{Mu}_1$  e o estado  $\text{Mu}_2$ .



Se esta grandeza ( $\Lambda_{12}$ ) for nula, a evolução temporal do operador densidade do estado  $\text{Mu}_1$ ,  $\hat{\rho}_1(t)$ , é governada pela equação de Von-Neumann [Lan97],

$$-i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}_1(t)}{\partial t} = [\hat{H}_1, \hat{\rho}_1(t)], \quad (4.1)$$

onde  $\hat{H}_1$  é o operador hamiltoniano do estado  $\text{Mu}_1$ . Com base nesta equação, é imediato notar que num instante  $t + dt$ <sup>32</sup>, o operador densidade toma um valor dado por

$$\hat{\rho}_1(t + dt) = \hat{\rho}_1(t) + \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}_1, \hat{\rho}_1(t)] dt; \quad (4.2)$$

a evolução da densidade (estatística) dos estados próprios de  $\hat{H}_1$  depende apenas do próprio hamiltoniano do estado  $\text{Mu}_1$ , como seria de esperar<sup>33</sup>. No entanto, se  $\Lambda_{12} \neq 0$ , nesse mesmo instante  $t + dt$ , o operador densidade, atendendo ao seu significado estatístico, terá perdido uma fracção do seu valor para o estado  $\text{Mu}_2$  igual a  $\Lambda_{12} dt$ , i.e.

$$\hat{\rho}_1(t + dt) = \hat{\rho}_1(t) + \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}_1, \hat{\rho}_1(t)] dt - \Lambda_{12} dt \hat{\rho}_1(t). \quad (4.3)$$

<sup>32</sup> onde  $dt$  é infinitesimal

<sup>33</sup> Note-se que o operador densidade não faz mais do que representar a população estatística do estado  $\text{Mu}_1$  em cada um dos estados quânticos próprios do seu hamiltoniano [Lan97].



Se considerarmos agora que a transição  $Mu_2 \rightarrow Mu_1$  é também possível, e que se dá com uma probabilidade por unidade de tempo  $\Lambda_{21}$ , no mesmo intervalo de tempo  $dt$  o operador densidade do estado  $Mu_2$ ,  $\hat{\rho}_2$ , terá transferido uma fracção  $\Lambda_{21} dt$  do seu valor para o operador densidade do estado  $Mu_1$ ; essa transferência salda-se por um ganho de densidade  $\Lambda_{21} dt \hat{\rho}_2(t)$  por parte de  $\hat{\rho}_1$ , pelo que no instante  $t + dt$  se tem

$$\hat{\rho}_1(t + dt) = \hat{\rho}_1(t) + \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}_1, \hat{\rho}_1(t)] dt - \Lambda_{12} dt \hat{\rho}_1(t) + \Lambda_{21} dt \hat{\rho}_2(t) \quad (4.4)$$

A taxa de variação temporal do operador densidade do estado  $Mu_1$  fica finalmente

$$\frac{\partial \hat{\rho}_1}{\partial t} = \frac{\hat{\rho}_1(t + dt) - \hat{\rho}_1(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}_1, \hat{\rho}_1(t)] - \Lambda_{12} \hat{\rho}_1(t) + \Lambda_{21} \hat{\rho}_2(t) \quad (4.5)$$

De forma perfeitamente análoga, para o estado  $Mu_2$  temos também

$$\frac{\partial \hat{\rho}_2}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}_2, \hat{\rho}_2(t)] - \Lambda_{21} \hat{\rho}_2(t) + \Lambda_{12} \hat{\rho}_1(t) \quad (4.6)$$

Tendo em conta a relação existente entre o operador densidade e as polarizações do muão, electrão e polarizações mistas num sistema de muónio, eq. (3.27), obtemos imediatamente a partir de (4.5) e (4.6) num cálculo em tudo análogo ao efectuado no ponto 3.2.1., dois conjuntos de equações diferenciais acopladas entre si que relacionam cada uma das componentes dessas polarizações no estado  $Mu_1$  com as componentes no estado  $Mu_2$ :

$$\begin{aligned} \dot{P}_i^{(1)}(t) &= \sum \left( Q_{ij}^{(1)} P_j^{(1)}(t) - \Lambda_{12} \delta_{ij} P_j^{(1)}(t) + \Lambda_{21} \delta_{ij} P_j^{(2)}(t) \right) \\ \dot{P}_i^{(2)}(t) &= \sum \left( Q_{ij}^{(2)} P_j^{(2)}(t) - \Lambda_{21} \delta_{ij} P_j^{(2)}(t) + \Lambda_{12} \delta_{ij} P_j^{(1)}(t) \right) \end{aligned} \quad (4.7)$$

(i = 1, ..., 15)

onde  $Q^{(1)}$  e  $Q^{(2)}$  são as matrizes  $Q$  não perturbadas descritas em 3.2.1. para o estado  $Mu_1$  e o estado  $Mu_2$ , respectivamente, e  $\delta_{ij}$  representa o delta de Kronecker.

Este conjunto de equações pode ser vez resolvido de forma elegante em semelhança com o que foi feito no ponto 3.2.1: define-se um vector coluna  $\mathbf{P}$  de 30 entradas, que na primeira metade contém  $\mathbf{P}^{(1)}$ , e na segunda parte contém  $\mathbf{P}^{(2)}$ ,

$$\mathbf{P}(t) = \begin{bmatrix} \mathbf{P}^{(1)} \\ \mathbf{P}^{(2)} \end{bmatrix}, \quad (4.8)$$

e uma matriz  $\mathbf{Q}$  estendida dada por

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} \mathbf{Q}^{(1)} - \Lambda_{12}\mathbf{I} & \Lambda_{21}\mathbf{I} \\ \Lambda_{12}\mathbf{I} & \mathbf{Q}^{(2)} - \Lambda_{21}\mathbf{I} \end{bmatrix}, \quad (4.9)$$

onde  $\mathbf{I}$  é a matriz identidade; as equações (4.7) ficam na forma matricial

$$\dot{\mathbf{P}}(t) = \mathbf{Q}\mathbf{P}(t) \quad (4.10)$$

A solução destas equações segue o mesmo processo indicado no ponto 3.2.1, passando pela diagonalização da matriz  $\mathbf{Q}$ ; todavia, desta feita esperamos não seis, mas um máximo de doze frequências, e não três, mas um máximo de seis componentes não oscilantes.

No caso concreto da difusão do muónio paramagnético no óxido de mercúrio, os estados  $\text{Mu}_1$  e  $\text{Mu}_2$  são cristalograficamente indistinguíveis, pelo que as taxas de transição  $\Lambda_{21}$  e  $\Lambda_{12}$  devem ser idênticas, e em particular iguais à taxa de salto,  $\Lambda$ . O magnetismo nuclear presente no material devido aos isótopos de mercúrio que exibem spin<sup>34</sup>, pode gerar campos magnéticos locais flutuantes que despolarizam o electrão do muónio quando este se encontra num dos estados  $\text{Mu}_1$  ou  $\text{Mu}_2$ ; essa despolarização pode ser modelada incluindo uma taxa de relaxação electrónica *à la* Nosov e Yakovleva,  $\mathbf{n}$ , substituindo em (4.9) as matrizes  $\mathbf{Q}^{(1)}$  e  $\mathbf{Q}^{(2)}$  pelas versões perturbadas  $\mathbf{Q}^{\text{NY}(1)}$  e  $\mathbf{Q}^{\text{NY}(2)}$  dadas por (3.61). Note-se que esta taxa parametriza a despolarização do electrão devido à interacção hiperfina numa situação estática; no entanto, espera-se que o seu valor reflecta ainda a despolarização electrónica devido a essa interacção numa situação dinâmica, dado que acaba por ser o único factor despolarizante no salto entre posições com eixos de simetria de igual direcção (os pares 1a e 1b, e 2a e 2b na figura 4.8). Por fim, consideramos que as populações iniciais dos dois estados são iguais; nessa situação, a polarização inicial, devidamente normalizada, é

---

<sup>34</sup> 16,87% de isótopos <sup>199</sup>Hg ( $s = 1/2$ ), e 13,18% de isótopos <sup>201</sup>Hg ( $s = 3/2$ )

$$\begin{cases} P_1^{(1)}(0) = \frac{1}{2} \\ P_1^{(2)}(0) = \frac{1}{2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} P_1(0) = \frac{1}{2} \\ P_{16}(0) = \frac{1}{2} \end{cases} \quad (\text{geometria TF}) \quad (4.11)$$

$$\begin{cases} P_3^{(1)}(0) = \frac{1}{2} \\ P_3^{(2)}(0) = \frac{1}{2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} P_3(0) = \frac{1}{2} \\ P_{18}(0) = \frac{1}{2} \end{cases} \quad (\text{geometria LF}) \quad (4.12)$$

Atendendo ao exposto no capítulo 3, e às propriedades da matriz estendida  $\mathbf{Q}$  (que são facilmente inferidas a partir das propriedades das matrizes  $\mathbf{Q}$  de um só estado, ponto 3.2.1.), podemos escrever as expressões que utilizamos para calcular a polarização do muão em função do tempo (para uma dada orientação dos eixos de simetria de  $A_1$  e  $A_2$  relativamente ao campo magnético externo aplicado) na geometria de campo transversal,

$$P_{\mu x}(t) = P_1^{(1)}(t) + P_1^{(2)}(t) = P_1(t) + P_{16}(t)$$

⇓

$$P_{\mu x}(t) = \sum_{k=1}^6 |U_{1k} U_{k1}^{-1} + U_{16k} U_{k16}^{-1}| e^{-\lambda_k t} \cos(\phi_k) + \sum_{k=1}^{12} |U_{1k} U_{k1}^{-1} + U_{16k} U_{k16}^{-1}| e^{-\lambda_k t} \cos(\omega_k t + \phi_k)$$

(4.13)

e na geometria de campo longitudinal,

$$P_{\mu z}(t) = P_3^{(1)}(t) + P_3^{(2)}(t) = P_3(t) + P_{18}(t)$$

⇓

$$P_{\mu z}(t) = \sum_{k=1}^6 |U_{3k} U_{k3}^{-1} + U_{18k} U_{k18}^{-1}| e^{-\lambda_k t} \cos(\phi_k) + \sum_{k=1}^{12} |U_{3k} U_{k3}^{-1} + U_{18k} U_{k18}^{-1}| e^{-\lambda_k t} \cos(\omega_k t + \phi_k)$$

(4.14)

Note-se que a diagonalização da matriz  $\mathbf{Q}$  num caso geral só pode ser feita numericamente, pelo que não existe uma expressão analítica exacta para estas funções.

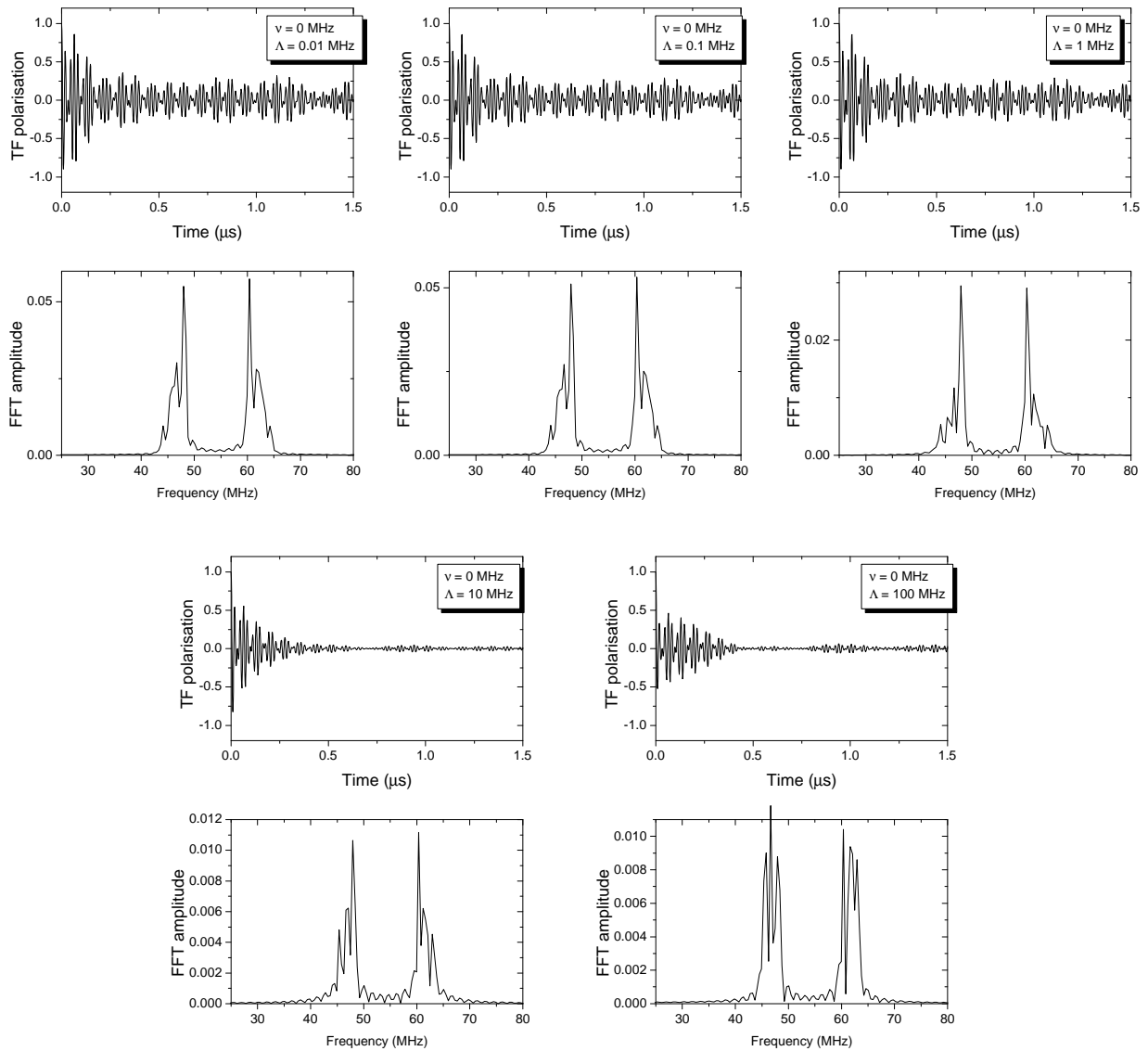
### 4.2.3. Testes qualitativos e simulações

O formalismo conducente ao cálculo das funções (4.13) e (4.14) foi implantado num conjunto de rotinas numéricas que serviram de base numa primeira fase para testar qualitativamente a adequação do modelo aos dados experimentais concretos, e posteriormente para proceder a ajustes aos dados experimentais utilizando o programa AMUSE, desenvolvido pelo Grupo de Física Nuclear da Matéria Condensada. Repare-se que as expressões (4.13) e (4.14) calculam a evolução temporal da polarização do muão para uma dada orientação dos tensores hiperfinos  $A_1$  e  $A_2$ . A sua orientação relativa é determinada pela estrutura do óxido de mercúrio, e os seus valores na representação diagonal são os mesmos; no entanto, e como a amostra utilizada é policristalina, é necessário considerar todas as orientações possíveis do objecto  $A_1+A_2$  (devidamente pesadas pelo respectivo ângulo sólido) relativamente à direcção do campo magnético externo aplicado, o que implica integrar as expressões (4.13) e (4.14) sobre essas orientações. Este cálculo acaba por ser bastante pesado<sup>35</sup>, dado que para cada orientação é necessário efectuar uma diagonalização da matriz  $\mathbf{Q}$ .

Como referimos, este modelo só é realista se reproduzir o estreitamento das distribuições de frequência em campo transversal alto. Para avaliar este comportamento, simularam-se espectros de tempo para diferentes taxas de salto  $\Lambda$  num campo de 4 kG; em seguida, determinou-se a distribuição espectral em frequência de cada espectro utilizando o algoritmo FFT. Os resultados, mostrados na figura 4.10, evidenciam claramente o estreitamento sucessivo das distribuições (esquerda e direita) para taxas de difusão superiores a 1 MHz. Este valor, que é da ordem do parâmetro dipolar, também se encaixa no esperado para o início dos efeitos visíveis de difusão nos dados de campo transversal, indicando que o modelo tem um comportamento qualitativo que descreve os dados experimentais.

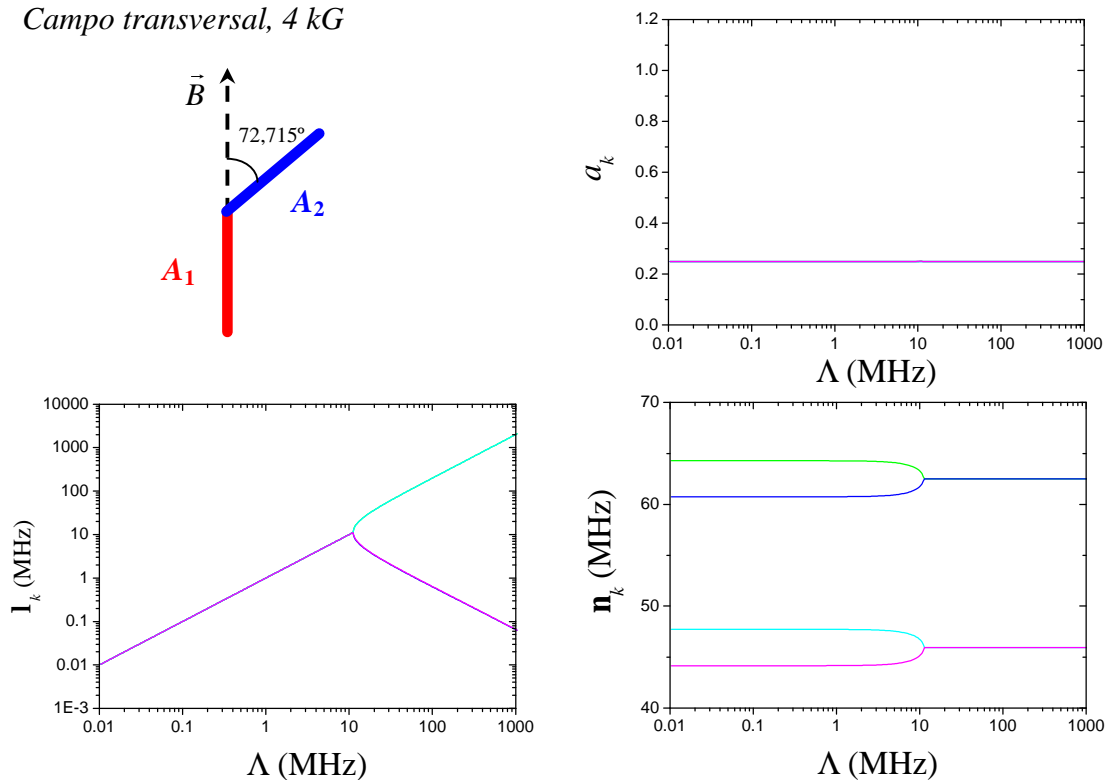
---

<sup>35</sup> Em especial em campo transversal, onde é necessário integrar segundo três ângulos distintos; no campo longitudinal, questões de simetria permitem efectuar a integração apenas segundo dois ângulos.

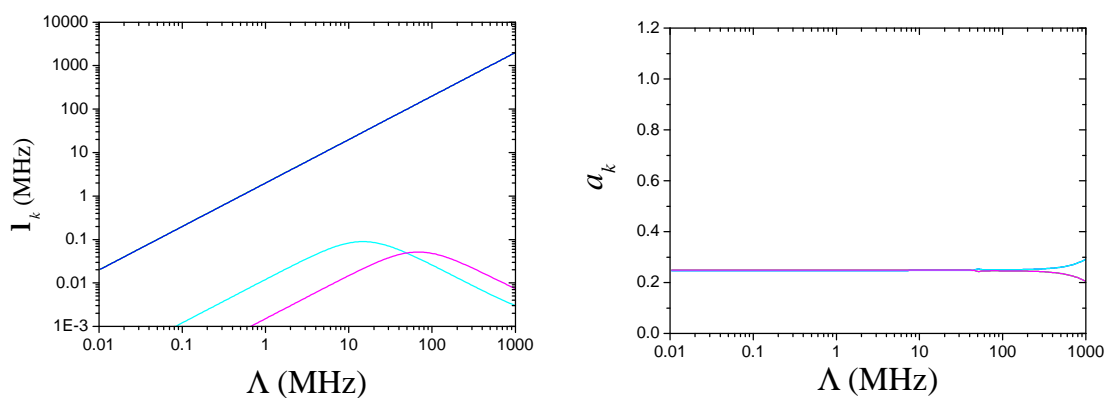


**Figura 4.10** – Espectros de tempo e respectivas distribuições de frequência (calculadas com um algoritmo FFT) resultantes de simulações feitas com diferentes taxas de salto num campo transversal de 4 kG . O estreitamento das distribuições é notório acima de 1 MHz; além disso, observa-se uma simetrização progressiva das distribuições.

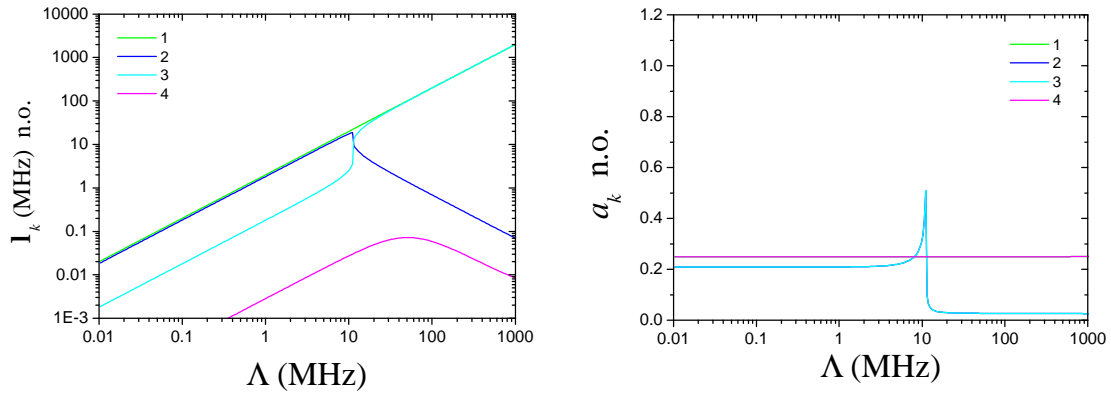
Por forma a adquirir sensibilidade ao comportamento do modelo com o aumento da taxa de salto, e conduzir eficientemente a análise, procedeu-se também à simulação do sinal esperado (decomposto nas suas componentes oscilantes e não-oscilantes) nas condições das medidas experimentais efectuadas. As figuras seguintes mostram alguns dos resultados dessas simulações, obtidos para a orientação particular dos eixos de simetria dos tensores  $A_1$  e  $A_2$  indicada.

*Campo transversal, 4 kG*

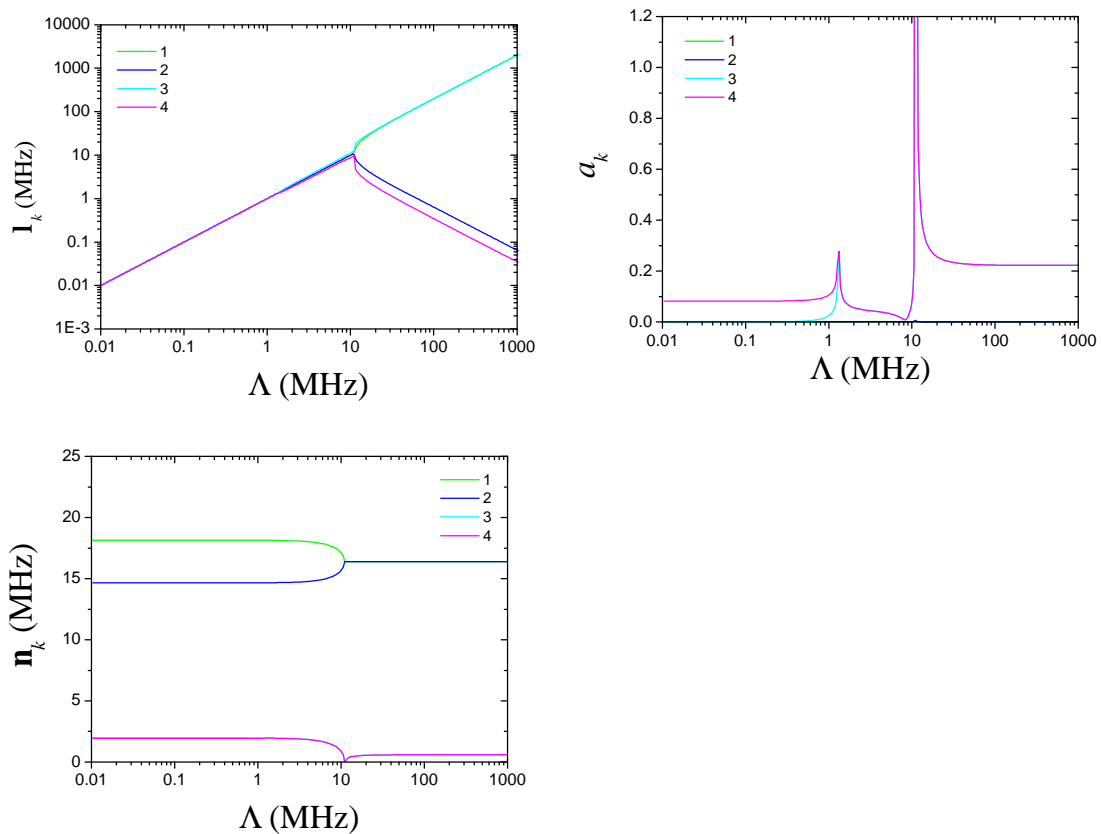
**Figura 4.11** – Gráficos das amplitudes, relaxações e frequências das componentes observadas na evolução temporal da polarização num campo transversal de 4 kG. Refira-se que são quatro componentes, todas de igual amplitude, e relaxações idênticas duas a duas após *c.* 10 MHz.

*Campo longitudinal, 1 kG*

**Figura 4.12** – Gráficos das amplitudes e relaxações das componentes não-oscilantes observadas na evolução temporal da polarização num campo longitudinal de 1 kG. Refira-se que são quatro componentes, todas de igual amplitude nas taxas de salto menores. As componentes oscilantes têm todas amplitudes desprezáveis. A orientação dos tensores hiperfinos é a mesma do caso anterior.

*Campo longitudinal, campo mágico*

**Figura 4.13** – Gráficos das amplitudes e relaxações das componentes não-oscilantes observadas na evolução temporal da polarização no campo longitudinal mágico. Refira-se que as componentes 2 e 3 têm sempre a mesma amplitude, bem como as 1 e 4. A orientação dos tensores hiperfinos é a mesma do caso anterior



**Figura 4.14** – Gráficos das amplitudes, relaxações e frequências das componentes oscilantes observadas na evolução temporal da polarização no campo longitudinal mágico. A componente 1, apesar de representada, tem amplitude desprezável na gama de taxas de salto considerada.

### 4.3. Análise dos resultados experimentais

A compreensão do fenómeno de difusão, no âmbito do modelo desenvolvido, resume-se essencialmente à extracção da dependência dos parâmetros  $\Lambda$  e  $n$  com a temperatura. Como é natural, os dados de campo transversal são à partida os que maior informação contêm<sup>36</sup>, pelo que a sua análise parece constituir um bom ponto de partida. Todavia, as simulações patentes no ponto anterior indicam que num campo transversal de 4 kG, o espectro de tempo calculado com esse modelo é muito pouco sensível a variações na taxa de salto,  $\Lambda$ . Apenas na zona de colapso das frequências, situado numa região estreita de taxas de salto em torno dos 10 MHz, se observa uma variação acentuada de frequências e relaxações das diversas componentes. A comparação de simulações de espectros de tempo para diversas taxas de salto em casos de orientações bem definidas dos tensores  $A_1$  e  $A_2$ , e no caso policristalino, mostra que a sensibilidade do espectro à taxa de salto é ainda mais reduzida nos dados policristalinos. Sendo  $\Lambda$  um parâmetro que corresponde em princípio a um processo activado pela temperatura, é de esperar que a sua variação seja exponencial com a temperatura; por essa razão, a capacidade de o determinar com precisão apenas numa exígua região de valores torna os dados de campo transversal pouco adequados a uma análise quantitativa da difusão. A falta de sensibilidade à variação da taxa de salto fora da zona de colapso é também visível nos dados experimentais, onde se observa uma clara diferença na disposição dos batimentos entre os espectros de 5 K e de 10 K, mas apenas diferenças subtis entre o espectro de 10 K e todos os espectros até cerca de 100 K (as mudanças verificadas a partir desta temperatura devem-se ao início do fenómeno de ionização); Tentativamente foram feitos alguns ajustes, que só confirmaram o facto de não se conseguir uma determinação de  $\Lambda$  suficientemente precisa.

---

<sup>36</sup> simplesmente porque de um ponto de vista de ajuste experimental, é mais simples ajustar um sinal com oscilações, mesmo que amortecidas, do que um sinal composto primariamente por exponenciais decrescentes, como é o caso do sinal de campo longitudinal.



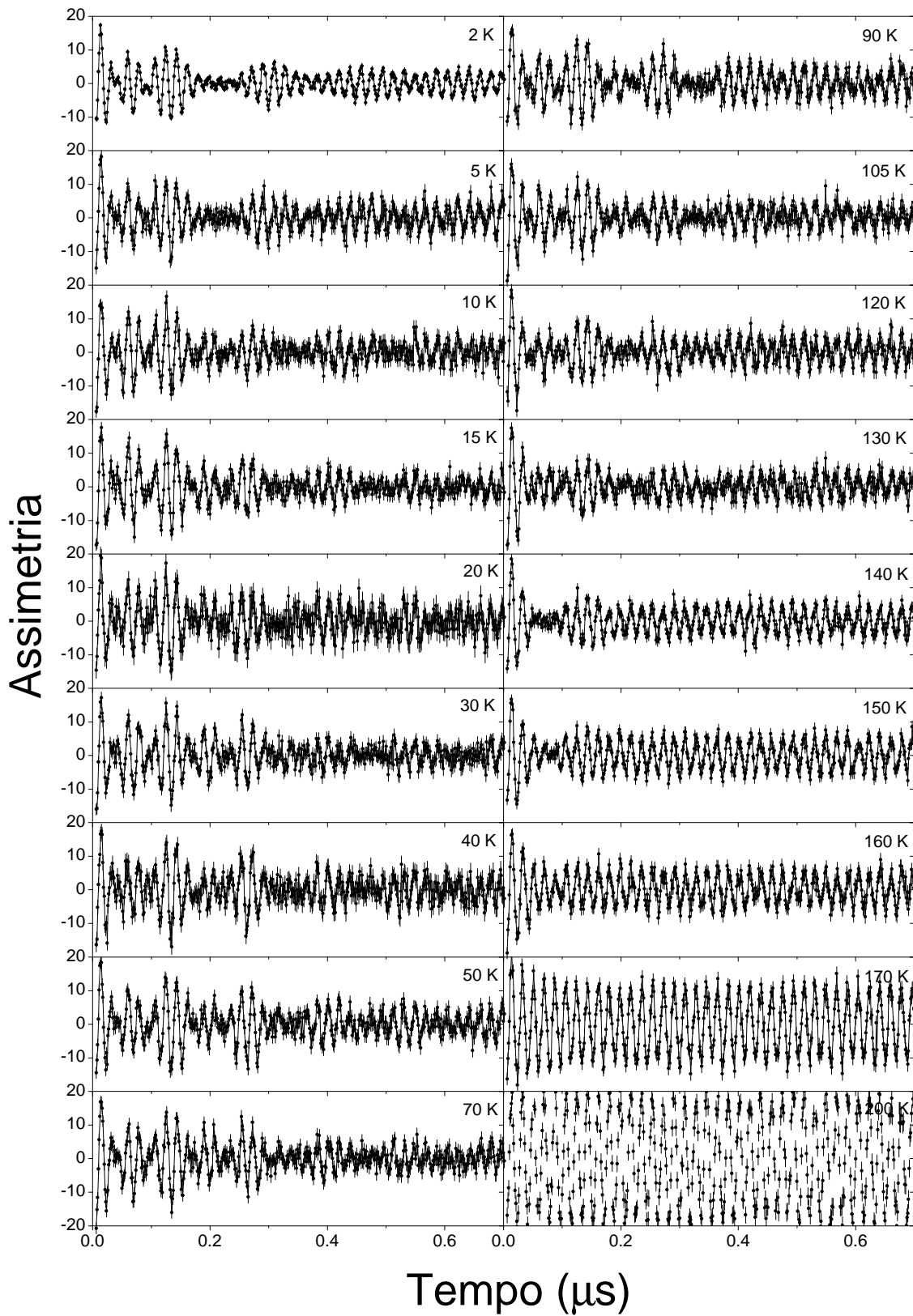
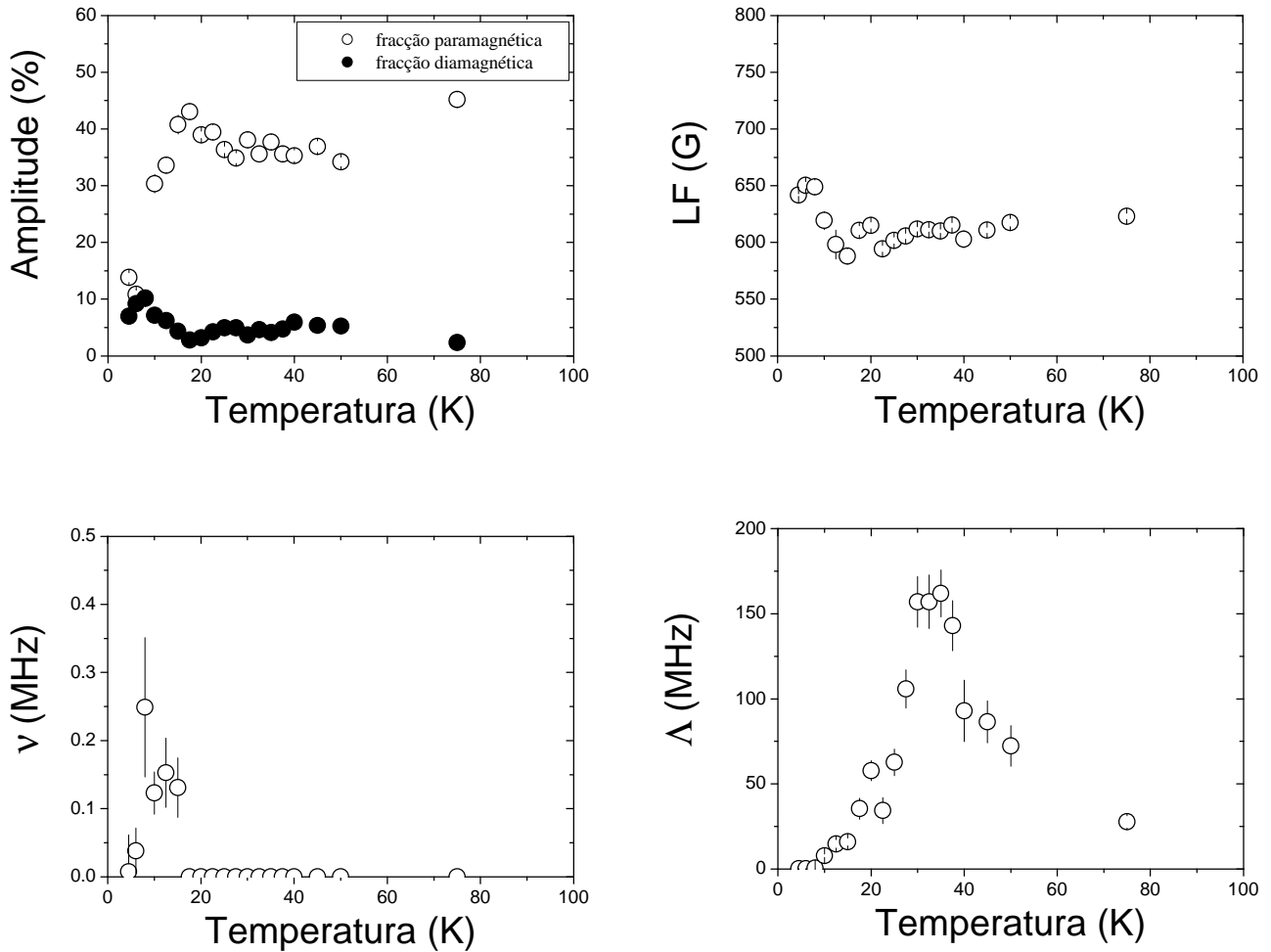


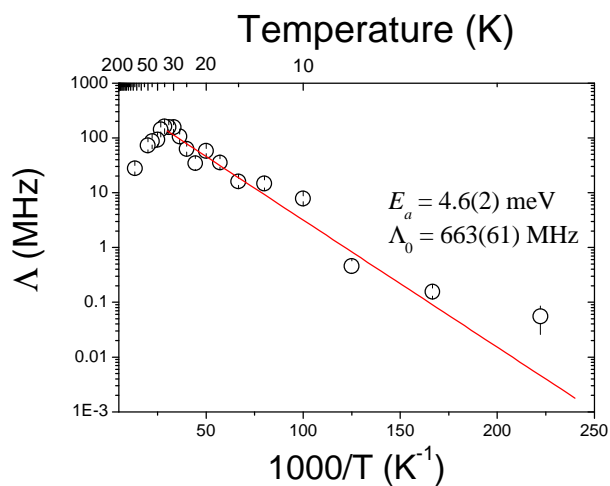
Figura 4.15 – Espectros de tempo obtidos em campo transversal de 4 kG a diversas temperaturas.

A extracção da variação da taxa de salto  $\Lambda$  com a temperatura deve por isso ser feita preferencialmente nos dados de campo longitudinal. Esses dados consistem em curvas de repolarização medidas em função da temperatura nos instrumentos MUSR e DEVA no RAL. Todavia, e tendo mais uma vez em conta as simulações apresentadas no ponto anterior, também aqui existe um problema de sensibilidade, já que em geral o espectro é constituído por exponenciais decrescentes, sem oscilações (especialmente nos campos mais altos, que são também potencialmente os mais interessantes por não evidenciarem tanto os efeitos da interacção superhiperfina), ou então frequências muito amortecidas devido aos efeitos de desfasamento resultantes das diferentes frequências de precessão correspondentes às orientações aleatórias do eixo de simetria do muónio relativamente ao campo externo que existem em amostras policristalinas.

Há no entanto um valor de campo para o qual este último efeito de desfasamento é o mais reduzido possível. Esse campo é o campo mágico do muónio axialmente simétrico, no qual a frequência  $\nu_{12}$  é a mesma independentemente da orientação relativa do eixo de simetria do muónio e do campo (cf. figura 3.4). Fazendo medidas a este campo, eliminamos em parte o efeito de amortecimento provocado pela distribuição de frequências inerente a um espectro de uma amostra policristalina, e conseguimos ajustar oscilações moderadamente amortecidas (há oscilações de amortecimento reduzido e amplitude razoável – ver as simulações do ponto anterior) que contêm claramente mais informação do que simples exponenciais decrescentes, levando a uma determinação com maior precisão dos valores de taxa de salto. As medidas no campo mágico foram efectuadas no instrumento MUSR; foi nestas medidas que se despendeu o maior esforço de análise. Na função de ajuste utilizaram-se duas componentes: uma correspondente ao estado paramagnético, para a qual se utilizou a função (4.14) integrada para todo o espaço, e na qual se fixaram os valores das constantes hiperfinas, e uma fracção constante correspondente a muões que formam estados diamagnéticos no material (cf. ponto 3.1.2, evolução temporal do muónio diamagnético em campo longitudinal). A análise foi feita apenas até à temperatura de 75 K, dado que a partir desta temperatura os efeitos da ionização começam a mascarar a difusão.



**Figura 4.16** – Resultados obtidos para a variação dos diversos parâmetros do modelo com a temperatura, após ajuste aos dados do campo longitudinal.



**Figura 4.17** – Diagrama de Arrhenius para a taxa de salto,  $\Delta$ . O segmento de recta a vermelho mostra o resultado de um ajuste na zona de temperaturas baixas ( $< 30$  K) a uma lei de activação.

A representação da taxa de salto  $\Lambda$  num diagrama de Arrhenius (fig. 4.17) mostra que o aumento desta quantidade na zona situada entre os 10 K e os 30 K aparenta ser um processo activado pela temperatura. Assim sendo, a sua dependência na temperatura é dada por

$$\Lambda(T) = \Lambda_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (4.15)$$

onde  $E_a$  é a energia de activação do processo, e  $\Lambda_0$  é um factor pré-exponencial. O ajuste desta expressão ao diagrama de Arrhenius mostra que ao processo de difusão em causa corresponde uma energia de activação e um factor pré-exponencial de valores

$$E_a = 4.6(2) \text{ meV}$$

$$\Lambda_0 = 663(61) \text{ MHz}$$

## 5. Discussão e Conclusões

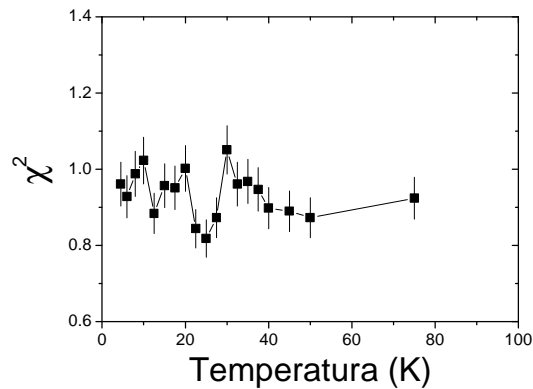
Neste capítulo discutimos os resultados obtidos no capítulo anterior, quer do ponto de vista da adequação do modelo aos dados experimentais, como das conclusões que se podem extrair da análise desses dados com o dito modelo. Essas conclusões, como veremos, não se cingem apenas à difusão do estado de muónio paramagnético, abordando também a localização deste estado no óxido de mercúrio. O capítulo é finalizado com a exposição de algumas considerações acerca de possíveis extensões e melhoramentos a este trabalho, em particular no que concerne à modelação do processo de ionização.

### 5.1. Discussão da aplicabilidade do modelo às medidas experimentais

Uma questão obviamente pertinente para a análise efectuada no capítulo anterior prende-se, como é natural, com a adequação ou não do modelo de difusão desenvolvido neste trabalho aos dados experimentais. Em termos qualitativos, mostrou-se no capítulo anterior que esse modelo consegue reproduzir as observações simples efectuadas em função da temperatura para campo transversal alto, nomeadamente no que toca ao estreitamento das distribuições satélite de frequência. O facto mais relevante dessa primeira abordagem qualitativa é a demonstração de que o modelo contém intrinsecamente a ordem de grandeza certa (cerca de 5 MHz) para o início visível da difusão; tal indica claramente que o modelo desenvolvido consegue descrever, pelo menos em primeira aproximação, a física do processo de uma forma correcta.

Os valores de qui-quadrado reduzido obtidos na análise com o campo mágico são também um bom fio condutor para atestar a razoabilidade do modelo face aos dados experimentais. Estes situam-se todos em torno do valor 1, como se pode verificar na figura 5.1. Note-se que no campo mágico o sinal contém oscilações que são apenas moderadamente amortecidas, perfeitamente observáveis com a resolução de tempo conseguida nos instrumentos do RAL; a fiabilidade do qui-quadrado enquanto parâmetro quantificador da qualidade de ajuste (e, portanto, do significado estatístico

dos dados experimentais face ao modelo) nesta situação não padece por isso de problemas de insensibilidade<sup>37</sup> que são muitas vezes inerentes a espectros de carácter puramente exponencial.



**Figura 5.1** – Valores de qui-quadrado obtidos nos ajustes de campo mágico apresentados no capítulo 4.

No entanto, um facto que denuncia uma patologia clara no modelo encontra-se nos valores de amplitude obtidos para a fracção paramagnética nos ajustes de campo mágico (fig. 4.16). Sendo a assimetria total no instrumento MUSR (onde os dados foram adquiridos) cerca de 25%, é notório que os valores de cerca de 38% ajustados para essa fracção, tendo em conta os valores de amplitude da fracção diamagnética, são o dobro do que deveriam. Tal significa que a amplitude das componentes oscilantes de relaxação baixa calculadas com este modelo é menor do que deveria ser. Este erro sistemático, no entanto, não afecta de forma determinante o valor da taxa de difusão  $\Lambda$ , dado que no âmbito das simulações levadas a cabo com o modelo, esta aparenta depender fortemente das taxas de relaxação do sinal, mas fracamente das amplitudes de cada componente.

<sup>37</sup> seria mais correcto dizer *scaling*

## 5.2. Conclusões

### 5.2.1. Difusão

A análise das medidas experimentais obtidas no campo mágico, levada a cabo no ponto 4.3, indica que o fenómeno dinâmico observado entre os 10 K e o início do processo de ionização do estado de muónio existente no óxido de mercúrio é de facto um fenómeno de difusão, pautado por um percurso em que o muónio assume posições cristalograficamente equivalentes. O facto de em campo transversal não se observar uma variação significativa da parte isotrópica da interacção hiperfina nessa região de temperatura (visível na distância constante existente entre os centros das distribuições de frequência satélites características do regime de Paschen-Back), corrobora a ideia de que o muónio difunde através de sítios que do ponto de vista de densidade electrónica são extraordinariamente semelhantes.

Um facto que também sobressai imediatamente dessa análise reside no decréscimo da taxa de salto a partir dos 30 K; note-se que, dada a gama de valores em que esse decréscimo toma lugar – todos acima de 10 MHz – em campo transversal esta particularidade não é observada. No pico de difusão, situado a 30 K, a taxa de salto toma um valor próximo dos 200 MHz, indicando que o muónio muda de posição cerca de 400 vezes durante o seu tempo médio de vida, sendo por isso altamente móvel a essa temperatura. O decréscimo verificado dessa temperatura em diante deve-se provavelmente a uma mudança drástica na forma como o muónio se desloca no interior do óxido de mercúrio. Uma possível explicação para este fenómeno poderia ser a existência de um fenómeno de captura por um defeito presente no material. Todavia, um pequeno cálculo exclui essa hipótese: de facto, tomando um modelo simples de passeio aleatório a uma dimensão [Fey77], pode-se chegar rapidamente à conclusão de que a distância típica percorrida pelo muão nesses 400 saltos é<sup>38</sup>  $d = \sqrt{400} \times 3,3 \text{ \AA} \approx 60 \text{ \AA}$ . Para que o muónio encontrasse um defeito de impureza ou estrutural ao fim dessa distância, tendo em conta a ordem de grandeza das dimensões da célula unitária do óxido de mercúrio, seria necessário que a concentração de defeitos fosse muito superior à permitida pela pureza da amostra utilizada. As fronteiras de grão encontram-se também postas de parte pelo valor reduzido dessa distância. É então natural que o

---

<sup>38</sup> usamos aqui a distância entre duas posições sucessivas na mesma cadeia que têm eixos de simetria de igual direcção, i.e. cerca de 3,3 Å.

decréscimo da taxa de difusão se possa dever a uma mudança de regime de difusão – ou porque o fenómeno passa de difusão unidimensional para difusão tridimensional, ou porque há simplesmente uma mudança no carácter físico fundamental da difusão (pode ser a passagem de um regime de difusão quântico para um regime clássico, por exemplo).

Os valores obtidos no ajuste entre os 10 K e os 30 K ao diagrama de Arrhenius para a energia de activação e o factor pré-exponencial,  $E_a = 4.6(2)$  meV e  $\Lambda_0 = 663(61)$  MHz, são valores típicos de um regime de difusão de tunelamento incoerente assistido por fonões [Fer93][Sto98]. Em particular, o valor relativamente pequeno de  $E_a$  indica que a energia elástica necessária para criar uma configuração (de modos vibracionais da rede – i.e. fonões) favorável ao tunelamento é reduzida [Sto98]. Além disso, também o factor pré-exponencial toma um valor também pequeno, quando comparado com valores típicos da ordem do GHz. Ambos estes factos são curiosos, dado que indicam que a intensidade das ligações não é tão grande como o que seria de esperar num material iónico. Esta observação mostra que a densidade electrónica no espaço internuclear Hg-O aparenta ser reduzida, o que favorece os elevados valores de interacção hiperfina que o muónio paramagnético no HgO apresenta<sup>39</sup>.

### 5.2.2. Localização do muão

Para além dos aspectos de difusão do estado de muónio, a análise do capítulo anterior fornece-nos também dados que suportam a localização do estado paramagnético de muónio na posição de *anti-bonding* do oxigénio. Como se discutiu aquando da construção do modelo de difusão, a quantidade  $n$  parametriza a interacção superhiperfina; de facto, esta quantidade mede (com as devidas condicionantes de aplicação do modelo) a taxa de despolarização a que o electrão do muónio está sujeito devido à interacção com os núcleos portadores de spin existentes no meio. Naturalmente que para baixas frequências de salto<sup>40</sup>, essa taxa é certamente da ordem de grandeza da interacção superhiperfina existente entre o electrão e esses núcleos.

<sup>39</sup> por se ter uma maior densidade electrónica nos espaços vazios à volta das ligações.

<sup>40</sup> A taxas de salto grandes, espera-se que a aleatoriedade de direcção dos campos gerados pelos núcleos se traduza na redução do valor efectivo da intensidade do campo magnético médio sentido pelo electrão do muão – é o regime de *motional narrowing* [Vil02]. Este regime é atingido no HgO aos



O parâmetro de interacção superhiperfina é, tal como o parâmetro de interacção hiperfina que acopla o spin do electrão ao spin do muão, proporcional à densidade electrónica na posição do núcleo. Se a interacção é isotrópica, a dependência desse parâmetro na densidade electrónica é explicitamente dada por [Sch85]

$$A_{shf} = \frac{4}{3} \hbar \gamma_n \gamma_e |\psi(\vec{r})|^2, \quad (5.1)$$

onde  $\gamma_n$  e  $\gamma_e$  são as razões giromagnéticas do núcleo e do electrão, e  $|\psi(\vec{r})|^2$  é a densidade electrónica na posição  $\vec{r}$  do núcleo. Admitindo que a função de onda do electrão em torno do muónio é hidrogenóide, eq. (3.2), onde a origem das posições se encontra na posição do muão, obtém-se de imediato uma expressão para a distância  $r$  a que o núcleo que gera a interacção superhiperfina no electrão do muónio se encontra da posição do muão; essa expressão é

$$r = \frac{a_0}{2} \ln \left( \frac{4\hbar \gamma_n \gamma_e}{3\pi a_0^3 A_{shf}} \right). \quad (5.2)$$

No HgO, apenas o elemento mercúrio apresenta isótopos que têm spin, somando uma percentagem isotópica de cerca de 30% (tabela 5.1). Conhecendo um valor aproximado da interacção superhiperfina, podemos estimar a ordem de grandeza da distância a que o muão se encontra dos núcleos de mercúrio. Os resultados obtidos na análise do capítulo anterior (figura 4.16) mostram-nos que a interacção superhiperfina se encontra numa ordem de grandeza de 0,1 MHz; utilizando para razão giromagnética média dos núcleos de mercúrio o valor (ver tabela 5.1)

$$\bar{\gamma}_n = \sqrt{(4,84579 \times 10^7)^2 + (-1,78877 \times 10^7)^2} = 5,16540 \times 10^7 \text{ Hz rad T}^{-1}$$

chegamos a um resultado  $r \approx 6,3 \text{ \AA}$ . Tendo em conta as distâncias características da estrutura em cadeia do HgO, um valor desta ordem de grandeza para a separação média entre o muão e os cerca de 30% de núcleos de mercúrio presentes no material parece pôr de parte uma localização intersticial do muão no *bond-centre*, favorecendo a posição de *anti-bonding*, que se encontra mais afastada dos núcleos de mercúrio; de facto, na posição *bond-centre*, em cerca de um terço das posições o muão ficaria a uma distância do núcleo de mercúrio bastante menor do que este valor, da ordem do 1  $\text{\AA}$ .

	<sup>199</sup> Hg	<sup>201</sup> Hg
Fracção Isotópica	16,87%	13,18%
Spin (s)	1/2	3/2
Razão giromagnética (γ)	$4,84579 \times 10^7$ Hz rad T <sup>-1</sup>	$-1,78877 \times 10^7$ Hz rad T <sup>-1</sup>
Momento quadrupolar (Q)	-	0,386 b

**Tabela 5.1** – *Propriedades (magnéticas) dos isótopos do mercúrio de spin não nulo.*

### 5.3. Possibilidades para um futuro próximo

Embora este trabalho contribua no sentido de esclarecer os processos dinâmicos observados para o muónio paramagnético no óxido de mercúrio, a descrição desses processos encontra-se ainda longe de estar concluída. Nesta última secção, identificamos possíveis direcções em que esse estudo poderá prosseguir, delineando alguns planos de acção para as abordagens sugeridas.

#### 5.3.1. Melhorias ao modelo

Um aspecto claro que necessita de ser melhorado no modelo prende-se com a aparente má reprodução de amplitudes relativas das componentes do sinal. Uma forma possível de colmatar esse problema passa por utilizar explicitamente a sucessão de quatro estados (figura 4.8) no caminho de difusão. A duplicação de estados idênticos na matriz estendida **Q** poderia resultar numa maior coerência global das oscilações no percurso de um ciclo completo de estados, o que resultaria num peso maior nas componentes oscilantes de baixa relaxação no campo mágico, sem prejuízo das quantidades dinâmicas (valores de frequências, relaxações), que permaneceriam essencialmente as mesmas.

Outra ideia possível consiste em considerar caminhos diferentes de difusão, por exemplo entre cadeias justapostas, através de posições que ressoam semelhanças com a posição T dos compostos de coordenação tetraédrica. Todavia, esse caminho põe o problema de restringir os eixos de simetria de posições sucessivas ao longo do percurso a direcções cujo ângulo que fazem entre si é pequeno; os efeitos de diminuição aparente

de anisotropia serão à partida menores, e o início visível dos efeitos de difusão deverá aparecer a taxas de salto mais altas.

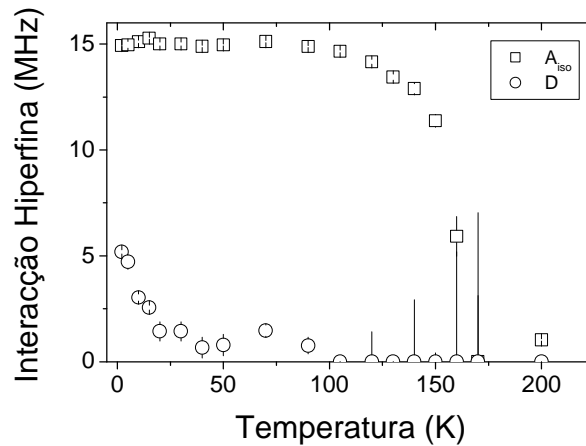
Por fim, pode melhorar-se a parametrização da interacção superhiperfina (se bem que tal só deva ser importante para campos longitudinais fracos e campos transversais) por forma a atestar a importância que possa eventualmente ter no equilíbrio das amplitudes das componentes oscilantes e não oscilantes. Esta abordagem envolve a dedução da forma da matriz  $Q$  não perturbada para um sistema de dois spins  $1/2$  (muão e electrão) e um spin nuclear; note-se que essa matriz terá dimensões consideravelmente superiores às que temos num sistema de dois spins (nesta situação teremos 63 polarizações diferentes em vez de 15), pelo que a sua diagonalização acrescentará um grande esforço computacional às integrações necessárias para o cálculo da polarização do muão em amostras policristalinas.

### 5.3.2. Mais análise em campo longitudinal

O problema de falta de precisão na determinação da taxa de salto numa situação genérica de campo longitudinal pode ser atenuado se se efectuarem ajustes simultâneos a vários espectros de tempo obtidos à mesma temperatura, mas em campos de intensidades diferentes, utilizando como parâmetro comum de ajuste a taxa de salto. Esta análise requer no entanto uma boa parametrização da interacção superhiperfina, que é especialmente importante a baixos valores de campo; a inclusão desta zona de campos é obrigatória caso se pretendam resultados conclusivos, dado que nessa região as relaxações das componentes da polarização do muão (no âmbito do modelo de difusão desenvolvido neste trabalho) são mais facilmente discerníveis.

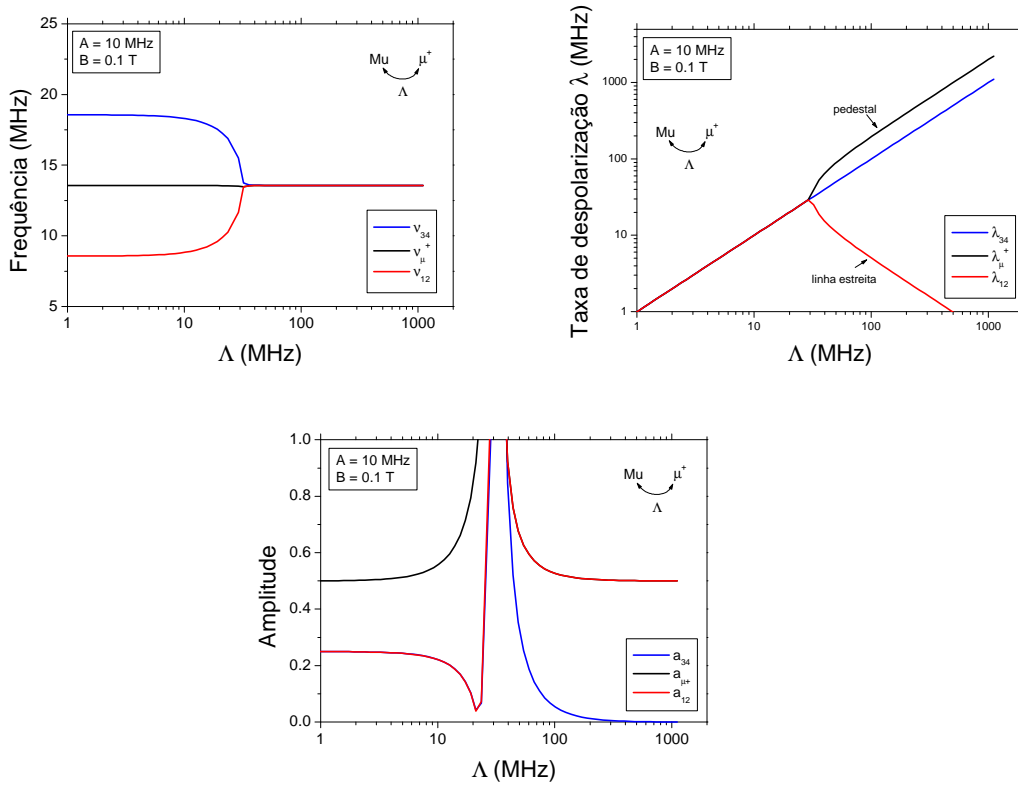
### 5.3.3. Um modelo para a ionização

Uma questão da dinâmica do muónio paramagnético no óxido de mercúrio que fica totalmente em aberto é a parametrização do fenómeno de ionização. Ajustes feitos aos dados de campo transversal alto com um modelo policristalino simples [Gil01b], onde a dinâmica de difusão é parametrizada na diminuição de um parâmetro de anisotropia efectiva,  $D_{ef}$ , mostram que após o início do processo de ionização, o parâmetro hiperfino  $A_{iso}$  diminui visivelmente, acompanhado por um aumento da relaxação de todo o sinal paramagnético (figura 5.2)



**Figura 5.2** – *Variacão da interaco hiperfina com a temperatura na zona de ionizao do munio observado no oido de mercúrio.*

Este processo aparenta ser qualitativamente bem descrito por um modelo em que o munio se ioniza, cedendo o seu electrão para a banda de conduo do material, mas recapturando imediatamente a seguir um outro electrão proveniente dessa mesma banda de conduo. Este processo d-se, como  natural, com uma taxa que aumenta com a temperatura. A formalizao deste modelo  rapidamente feita com os resultados do ponto 4.2.2, admitindo que um dos estados  o munio paramagnético que está a sofrer o processo de ionizao, e que o outro estado  um estado diamagnético, i.e. sem interaco hiperfina ( $A_2 = 0$ ); a taxa  $\Lambda$   a taxa de transio (reversível) entre o estado ionizado e o estado não-ionizado. Todavia,  necessário introduzir uma alterao importante a esses resultados, já que quando o electrão  recapturado, este encontra-se em princípio despolarizado; tal pode ser feito substituindo a matriz identidade  $\mathbf{I}$  nos quadrantes não-diagonais da matriz  $\mathbf{Q}$  estendida (eq. (4.9)) por uma matriz  $\mathbf{R}$  diagonal cujos elementos não-nulos estão apenas nas primeiras três entradas da diagonal (correspondentes às componentes da polarizao do muão); a forma desta matriz traduz a não transferência de polarizao electrónica do estado diamagnético para o estado paramagnético. Nas figuras seguintes, mostram-se os resultados obtidos em funo da taxa de transio  $\Lambda$  com este modelo simples para um estado de munio isotrópico de constante hiperfina 10 MHz em campo transversal forte; o comportamento de confluência das frequências de Paschen-Back  precisamente o observado nos dados experimentais, o mesmo acontecendo como o aumento da relaxao das componentes do sinal paramagnético.



**Figura 5.3** – Dependência da frequência, relaxação e amplitude das componentes do sinal obtido por aplicação do formalismo de salto entre estados delineado no capítulo anterior a uma situação de transição reversível entre um estado paramagnético de muónio e um estado diamagnético.

O fenómeno de diminuição aparente da interacção hiperfina na zona de temperaturas em que se dá a ionização é também visível noutros semicondutores do tipo II-VI, nomeadamente no sulfureto de cádmio. O estabelecimento de um modelo para os fenómenos dinâmicos observados durante o processo de ionização constitui por isso um importante objectivo a alcançar num futuro próximo.



## A. Forma explícita da matriz $Q$ não perturbada

O processo de cálculo da matriz  $Q$  para um estado de muônio genérico foi apresentado no capítulo 3. Neste apêndice escrevemos a sua forma explícita, dado que a sua expressão para um tensor hiperfino qualquer não foi encontrada na literatura. Poder-se-ia também proceder à sua dedução; todavia, a morosidade e extensão do cálculo não justifica tal reprodução detalhada.

$Q =$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	*	$\omega_\mu$								$-a_{31}$	$-a_{32}$	$-a_{33}$	$a_{21}$	$a_{22}$	$a_{23}$
2		*					$a_{31}$	$a_{32}$	$a_{33}$			$-a_{11}$		$-a_{12}$	$-a_{13}$
3			*				$-a_{21}$	$-a_{22}$	$-a_{23}$	$a_{11}$	$a_{12}$	$a_{13}$			
4				*	$-\omega_e$			$-a_{13}$	$a_{12}$		$-a_{23}$	$a_{22}$		$-a_{33}$	$a_{32}$
5					*		$a_{13}$		$-a_{11}$	$a_{23}$		$-a_{21}$	$a_{33}$		$-a_{31}$
6						*	$-a_{12}$	$a_{11}$		$-a_{22}$	$a_{21}$		$-a_{32}$	$a_{31}$	
7							*	$-\omega_e$		$\omega_\mu$					
8								*			$\omega_\mu$				
9									*			$\omega_\mu$			
10										*	$-\omega_e$				
11											*				
12												*			
13													*	$-\omega_e$	
14														*	
15															*

Notas acerca da expressão:

- $*$  = 0; a matriz é antissimétrica, logo só se escreveu o triângulo superior; os elementos do triângulo inferior obtêm-se através de  $Q_{ji} = -Q_{ij}$
- O campo magnético tem direcção do eixo  $z$ , i.e.  $\vec{B} = B \hat{z}$
- As frequências de Larmor do muão e do electrão são respectivamente  $\omega_\mu = \gamma_\mu B$  e  $\omega_e = \gamma_e B$
- O tensor hiperfino encontra-se escrito na forma

$$A = \frac{1}{\pi} \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}$$





---

## Bibliografia

- [Ash76] Ashcroft, Neil W., e Mermin, N. David, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, Orlando (1976)
- [Bel81] Belousov, Y.M., Gorelkin, V.N., e Smilga, V.P., *Polarization precession and relaxation of positive muons in polycrystals and single crystals with diamond or zinblend structure*, Soviet Physics JETP **54** (1981) 343
- [Bre94] Brewer, J., *Muon Spin Rotation/Relaxation/Ressonance*, in *Encyclopedia of Applied Physics*, **11** (1994) 23, VCH Publishers, Inc.
- [Cho98] Chow, K.H., Hitti, B. e Kiefl, R.F.,  *$\mu$ SR on Muonium in Semiconductors and Its Relation to Hydrogen*, in *Semiconductors and Semimetals 51A: Identification of Defects in Semiconductors* (Ed. Vol. 51 M. Stavola; Eds. R.K. Willardson e E.R. Weber), Academic Press, Boston (1998)
- [Cox01a] Cox, S.F.J., Davis, E.A., Cottrell, S.P., King, P.C.J., Lord, J.S., Gil, J.M., Alberto, H.V., Vilão, R.C., Piroto Duarte, J., Campos, N. Ayres de, Weidinger, A., Lichti, R.L., e Irvine, S.J.C., *Experimental Confirmation of the Predicted Shallow Donor Hydrogen State in Zinc Oxide*, Physical Review Letters **86** (2001) 2601
- [Cox01b] Cox, S.F.J., Davis, E.A., King, P.C.J., Gil, J.M., Alberto, H.V., Vilão, R.C., Piroto Duarte, J., Campos, N. Ayres de, e Lichti, R.L., *Shallow versus deep hydrogen states in ZnO and HgO*, J. Phys.: Condens. Matter **13** (2001) 9001
- [Det02] Detlev, M.H., Hofstaetter, A., Leiter, F., Zhou, H., Henecker, F., Meyer, B., Orlinskii, S.B., Schmidt, J., e Baranov, P., *Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide*, Physical Review Letters **88** (2002) 045504

- [Dua99] Duarte, João Pedro P.P., *Estudo do Hidrogénio em Calcopirites e compostos do tipo II-VI com técnicas de Fotoluminescência e Espectroscopia do Muão Positivo*, Relatório de Seminário, Dep. Física da Universidade de Coimbra, Coimbra (1999)
- [Dua03] Duarte, J. Pirote, *Muoniated radicals in the organic semiconductor zinc-phthalocyanine*, *Physica B – Phys. Condens. Matter* **326** (2003) 94
- [Fer93] Ferreira, L.P., *Estudo do comportamento e influência do hidrogénio e seus isótopos em algumas ligas metálicas, por técnicas de PAC e de mSR*, Tese de Doutoramento em Física, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra (1993)
- [Fey77] Feynman, R.P., Leighton, R.B. e Sands, M., *The Feynman Lectures on Physics*, vol. I, Addison-Wesley, Reading MA (1977)
- [Gil99a] Gil, J.M., Alberto, H.V., Vilão, R.C., Pirote Duarte, J., Mendes, P.J., Ferreira, L.P., Campos, N. Ayres de, Weidinger, A., Krauser, J., Niedermayer, Ch., e Cox, S.F.J., *Novel Muonium State in CdS*, *Physical Review Letters* **83** (1999) 5294
- [Gil99b] Gil, J.M., Mendes, P.J., Ferreira, L. P., Alberto, H.V., Vilão, R.C., Campos, N. Ayres de, Weidinger, A., Tomm, Y., Niedermayer, Ch., Yakushev, M.V., Tomlinson, R.D., Cottrell, S.P., e Cox, S.F.J., *Modelling Hydrogen in CuInSe<sub>2</sub> and CuInS<sub>2</sub> Solar Cell Materials using implanted Muons*, *Physical Review B* **59** (1999) 1912
- [Gil00] Gil, J.M., Alberto, H.V., Vilão, R.C., Duarte, J. Pirote, Mendes, P.J., Campos, N. Ayres, Weidinger, A., Krauser, J., Niedermayer, Ch., e Cox, S.F.J., *Shallow level muonium centre in CdS*, *Physica B - Condensed Matter* **289-290** (2000) 563
- [Gil01a] Gil, J.M., Alberto, H.V., Vilão, R.C., Pirote Duarte, J., Mendes, P.J., Ferreira, L.P., Campos, N. Ayres de, Weidinger, A., Krauser, J., Niedermayer, Ch., e Cox, S.F.J., *Shallow donor muonium states in II-VI semiconductor compounds*, *Physical Review B* **64** (2001) 075205

- 
- [Gil01b] Gil, J.M., Alberto, H.V., Vilão, R.C., Pirotto Duarte, J., Campos, N. Ayres de, Weidinger, A., Davis, E.A., e Cox, S.F.J., *Muonium states in HgO*, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) L613
- [Hem86] Heming, M., e Roduner, E., *Avoided level crossing nMR of organic free radicals*, *Hyperfine Interactions* **32** (1986) 727
- [Iva68] Ivanter, I.G., e Smilga, V.P., *Theory of the Muonium mechanism of depolarisation of  $m^+$  mesons in media*, *Soviet Physics JETP* **27** (1968) 301
- [Kil02] Kiliç, Ç., e Zunger, A., *n-type doping of oxides by hydrogen*, *Applied Physics Letters* **81** (2002) 73
- [Lan97] Landau, L., e Lifshitz, E., *Física Teórica*, Vol. 3, Butterworth-Heinemann, Oxford (1997)
- [Lan87] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1987)
- [Lic99] Lichti, R.L., *Dynamics of Muonium Diffusion, Site Changes, and Charge-State Transitions*, in *Semiconductors and Semimetals 61: Hydrogen in Semiconductors II* (Eds. R.K. Willardson e E.R. Weber), Academic Press, Boston (1999)
- [Mag93] Magalhães, Luís T., *Álgebra Linear como Introdução à Matemática Aplicada*, 3ª Ed., Texto Editora, Lda., Lisboa (1993)
- [Mei82] Meier, P.F., *Spin dynamics of transitions between muon states*, *Physical Review A* **25** (1982) 1287
- [Mer67] Merzbacher, E., *Quantum Mechanics*, 7ª Ed., John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque (1967)
- [Nos65] Nosov, V.G., e Yakovleva, I.V., *Depolarisation of  $m^+$  mesons in condensed media*, *Nuclear Physics* **68** (1965) 609

- [Ott98] Otte, K., Lippold, G., Grambole, D., Herrmann, F., Schlemm, H., Schindler, A., e Bigl, F., *Hydrogen incorporation into Cu-III-VI<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **513** (1998) 275
- [Pan91] Pankove, J.I, e Johnson, N.M. (Eds. Vol.34), *Semiconductors and Semimetals 34: Hydrogen in Semiconductors* (Eds. R.K. Willardson, A.C. Beer), Academic Press, Boston (1991)
- [Pat88] Patterson, B.D., *Muonium States in Semiconductors*, Reviews of Modern Physics **60** (1988) 69
- [Pre99] Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., Flannery, B.P., *Numerical Recipes in Fortran 77*, vol.1, Cambridge University Press (1999)
- [Sch85] Schenk, A., *Muon Spin Rotation Spectroscopy*, Adam Hilger Ltd, Bristol (1985)
- [Sto98] Storchak, V.G, Prokof'ev, N.V, *Quantum diffusion of muons and muonium atoms in solids*, Reviews of Modern Physics **70** (1998) 929
- [Vil98] Vilão, Rui C. E. S., *Hidrogénio e Muões em Calcopirites usadas em Células Solares*, Relatório de Seminário, Dep. Física da Universidade de Coimbra, Coimbra (1998)
- [Vil02] Vilão, Rui C. E. S., *Estudo das interações do hidrogénio com defeitos estruturais sem semicondutores do tipo calcopirite utilizando técnicas de muões*, Dissertação de Mestrado em Física, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra (2002)
- [Wal91] Van de Walle, C.G., *Theory of Isolated Interstitial Hydrogen and Muonium in Crystalline Semiconductors*, in *Semiconductors and Semimetals 34: Hydrogen in Semiconductors* (Eds. Vol. 34 J.I. Pankove, N.M. Johnson; Eds. R.K. Willardson, A.C. Beer) Academic Press, Boston (1991)
- [Wal00] Van de Walle, C.G., Physical Review Letters **85** (2000) 1012

- [Wei03] Weidinger, A., Gil, J.M., Alberto, H.V., Vilão, R.C., Piroto Duarte, J., Ayres de Campos, N., e Cox, S.F.J., *Shallow donor versus deep acceptor state in II-VI semiconductor compounds*, *Physica B – Phys. Condens. Matter* **326** (2003) 124
- [Yam74] Yamazaki, T., Nagamine, K., Crowe, K., e Brewer, J., *msR Newsletter* **1** (1974)





