

Henrique Saitovitch

MEDIDAS DE INTERAÇÃO QUADRIPOLAR PELO MÉTODO DAS CORRELAÇÕES
ANGULARES PERTURBADAS EM SISTEMAS INTERCALADOS DE $2H-TaS_2$

Tese de

DOCTORADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

-1979-

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Tilman Butz, idealizador deste trabalho, pelo entusiasmo que transmite e pela atenção constante que dedica ao aperfeiçoamento de seus colaboradores.

Ao Dr. Anton Lerf, pelas elucidativas discussões sobre os processos químicos e estruturais cristalográficos pertinentes aos sistemas pesquisados para este trabalho.

Ao Prof. Michael Gustav Kalvius, pela simpática acolhida que me proporcionou no Departamento de Física E15 da Technische Universität München.

Ao Dr. Adelberto Vasquez, do IFUFRGS, pelos muitos esclarecimentos que sempre me trouxeram as nossas discussões sobre este e outros trabalhos.

Aos colegas e amigos do Departamento de Física E15 da Technische Universität München que, pela forma aberta e descontraída com que me acolheram, colaboraram para a tranquila evolução deste trabalho.

Ao Convênio KFA Jülich-CNPq, pela oportunidade que me proporcionou de estagiar na Alemanha.

Aos colegas e amigos do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas que, por seu estímulo e insistente cobrança, tornaram mais amena e aceleraram a composição deste trabalho.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas pelas condições que sempre proporcionou ao desenvolvimento das atividades de pesquisa.

RESUMO

Compõem este trabalho medidas de interação quadripolar (IQ) realizadas em compostos intercalados a partir da matriz hospedeira $2H-TaS_2$. Os intercalantes foram os elementos alcalinos - Li, Na, K, Cs - assim como moléculas de NH_3 (amônia) e C_6H_5N (piridina). Através da técnica das Correlações Angulares Diferenciais Perturbadas, em que o Ta^{181} funcionou como isótopo-sonda, foram medidas as IQ nos sistemas hospedeiro-intercalante em suas fases anhidra e hidratada. Dos modelos existentes para descrever o processo da intercalação, assim como as quantidade e distribuição das cargas transferidas, aquele modelo chamado iônico foi o que mais se coadunou com os nossos resultados. E neste sentido as grandezas que medimos, essencialmente frequências de interação quadripolar (FIQ) e distribuição de FIQ, δ , serviram para estabelecer melhor o modelo iônico. Foi evidenciada, ainda, a existência de uma intensa dinâmica de cargas no intervalo entre os "sandwiches" de $2H-TaS_2$ e estabelecida, nestes intercalados de $2H-TaS_2$, uma relação entre a variação da FIQ com a quantidade de carga transferida (e^-/Ta).

A tentativa de estabelecer, numericamente, as contribuições específicas dos elementos que compõem o sistema $2H-TaS_2$ -intercalante para a variação da IQ evidenciou as possíveis orbitais envolvidas na ligação hospedeiro-intercalante.

Finalmente, foi estudada a cinética da intercalação $2H-TaS_2(Li)$.

SUMMARY

This work is based on our quadrupolar interaction (QI) measurements on intercalated 2H-TaS₂ compounds. As intercalating elements we used the alkalines - Li, Na, K, Cs - as well as the NH₃ (ammonia) and C₆H₅N (pyridine) molecules. The (QI) measurements were performed via the differential perturbed angular correlation (DPAC) technique, using Ta¹⁸¹ as the probe isotope, on the hydrated and anhydrous phases of the intercalated systems.

Our results happened to be in better agreement with the ionic model, one of the accepted models used to describe the intercalation process, as well as the transferred charges quantities and its distribution in the intercalated systems. And by its side the measured quantities, quadrupole interaction frequencies (QIF) and their distributions δ , contributed to support and to improve the ionic model.

A strong charge dynamics between the 2H-TaS₂ "sandwiches" was observed and a relation between the (QIF) changes and amount of transferred charge (e^-/Ta) was established.

The attempt to specify the numerical contributions to the (QI) changes arriving from the different components of the 2H-TaS₂ intercalated systems. put in evidence the probable orbitals involved in the systems bonds.

Finally the kinetics of the intercalation process to form the 2H-TaS₂(Li)_x system was followed continuously by the (DPAC) measurements.

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
AGRADECIMENTO	iii
RESUMO	iv
SUMMARY	v
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
INTRODUÇÃO	1
<u>CAPÍTULO I - TEORIA</u>	3
1.1 - Correlação Angular Perturbada	3
1.1.1 - A Função Correlação	3
1.1.2 - Interação Quadripolar Estática (IQE)	10
1.1.3 - Função Correlação Angular (Final)	16
1.1.4 - Influência da Estrutura das Amostras na Função Correlação Angular	18
1.1.4.1 - Amostras Policristalinas	19
1.1.4.2 - Amostras com Orientação Preferencial	20
1.1.4.3 - Amostras com Imperfeições e/ou Impu- rezas na Rede Cristalina	20
1.1.5 - Resolução Temporal	22
1.1.6 - Observação Tempo-Diferencial	22
1.2 - Gradiente de Campo Elétrico (GCE) em Sólidos	23
<u>CAPÍTULO II - SISTEMAS PARA AS MEDIDAS DAS CORRELAÇÕES ANGULARES</u> ...	27
2.1 - Detetores de Radiação Gama (γ)	27
2.2 - Sistema com Dois Detetores, Um Fixo e Outro Móvel	27
2.3 - Sistemas com Quatro Detetores	31
2.4 - Calibração de Tempo	31
2.5 - Sistemas para Variação da Temperatura	33

<u>CAPÍTULO III</u> - DETALHES EXPERIMENTAIS	34
3.1 - Introdução aos Dicalcogenetos Laminares	34
3.2 - Preparação e Parâmetros Estruturais das Amostras	36
3.2.1 - Preparação do 2H-TaS ₂	36
3.2.2 - Parâmetros Estruturais do 2H-TaS ₂	38
3.2.3 - Preparação, Características e Parâmetros Estru turais do Intercalado de Piridina: TaS ₂ (C ₆ H ₅ N) _{1/2}	40
3.2.4 - Preparação, Características e Parâmetros Estru turais do Intercalado de Amônia: TaS ₂ (NH ₃) ...	42
3.2.5 - Preparação, Características e Parâmetros Estru turais dos Intercalados Alcalinos: TaS ₂ (Li,Na,K,Cs) _{1/3}	43
3.2.6 - Preparação, Características e Parâmetros Estru turais das Fases Intercaladas Hidratadas: TaS ₂ (alc) _{1/3} (H ₂ O) _y e TaS ₂ (NH ₃) _{1/3} (H ₂ O) _{2/3}	46
3.2.7 - Pequena Discussão sobre a Fenomenologia da Inter calação do 2H-TaS ₂ pelos Elementos Alkali - nos	49
3.2.8 - Parâmetros do Isótopo-Sonda Ta ¹⁸¹	52
3.2.9 - Recipientes para as Amostras	53
 <u>CAPÍTULO IV</u> - DISTRIBUIÇÕES ELETRÔNICAS NOS SISTEMAS INTERCALADOS...	 55
4.1 - Introdução	55
4.2 - Fornecimento e Transferência de Cargas	57
4.2.1 - Modelo de Superposição	57
4.2.2 - Modelo Iônico	58
 <u>CAPÍTULO V</u> - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	 64
5.1 - Introdução	64
5.2 - Resultado da IQ Medida no 2H-TaS ₂	65
5.3 - Resultado de IQ Medidos nos TaS ₂ (alcalinos) _{1/3}	65
5.4 - Resultado de IQ Medidos no TaS ₂ (Li) _x	78
5.5 - Resultados da IQ Medidos em TaS ₂ (NH ₃) e TaS ₂ (NH ₃) _{1/3} (H ₂ O) _{2/3}	90

5.6 - Resultados da IQ Medidos em $\text{TaS}_2(\text{Pi})_{1/2}$	99
<u>CAPÍTULO VI</u> - DISCUSSÃO	105
6.1 - Conclusões	105
<u>APÊNDICE A</u> - TRATAMENTO DOS DADOS	121
A.1 - Sistema de Dois Detetores	121
A.2 - Sistema com Quatro Detetores	122
A.3 - Soma dos Espectros	122
<u>APÊNDICE B</u> - INTERCALAÇÃO CONTÍNUA DO 2H-TaS_2 PELO LÍTIO	124
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	130

LISTA DE FIGURAS

<u>Fig.</u>	<u>Pág.</u>
1.1.1.1 - Coordenadas polares das direções de emissão \vec{K}_1 e \vec{K}_2	4
1.1.2.1 - Frequências de Interação Quadripolar (FIQ) em função do parâmetro de assimetria η	14
2.2.1 - Esquema de bloco da unidade de encaminhamento RU	29
2.2.2 - Esquema em bloco do sistema de medidas com dois detetores..	30
2.3.1 - Sistema de medida com quatro detetores	32
3.1.1 - Comparação entre as estruturas cristalinas dos politipos 1T-TaS ₂ e 2H-TaS ₂	34
3.1.2 - Variação da resistividade perpendicular ao eixo \hat{c} para os politipos 1T e 2H do dicalcogeneto-Ta	35
3.2.1.1 - Arranjo para obtenção do 2H-TaS ₂	37
3.2.2.1 - Aspectos estruturais do politipo 2H	39
3.2.2.2 - Distâncias interplanares no politipo 2H-TaS ₂	39
3.2.3.1 - Posição do anel Piridínico usando a dimensão do raio de van der Waals para o H	41
3.2.3.2 - Separação dos "sandwiches" de 2H-TaS ₂ com a intercalação da Piridina, acompanhado da mudança de ordenamento atômico , segundo (1120), antes e depois da intercalação	41
3.2.3.3 - Possível posição da Piridina no intervalo de "sandwiches" de TaS ₂	42
3.2.4.1 - Arranjo para a intercalação de 2H-TaS ₂ com Amônia	43
3.2.4.2 - Disposição da NH ₃ no intervalo entre os "sandwiches" do TaS ₂	43
3.2.6.1 - Esquema da reação de hidratação dos dicalcogenetos lamina - res ternários do tipo A _x MS ₂ e os possíveis arranjos dos elementos após a reação	47
3.2.6.2 - Possível arranjo dos elementos nas fases hidratadas K _{0,5} (H ₂ O) _y NbS ₂ e K _{0,3} (H ₂ O) _y TaS ₂	48

3.2.6.3 - Arranjo proposto para o intercalado hidratado (NH ₃) _{1/3} (H ₂ O) _{2/3} TaS ₂	48
3.2.7.1 - Espectros de IQ para o TaS ₂ (K) _x a partir de amostras com diferentes tratamentos térmicos	50
3.2.7.2 - Espectro de IQ para o TaS ₂ (Cs) _x com grande distribuição de frequências	51
3.2.8.1 - Características da cascata do Ta ¹⁸¹ usada para as medidas de CADP	53
3.2.8.2 - Espectro-γ do Hf ativado por neutrons. Os γ da cascata usada estão assinalados	53
4.2.1.1 - Arranjo e distribuição dos elétrons no 2H-TaS ₂ (NH ₃) segun- do o modelo de superposição	58
4.2.2.1 - Possível arranjo da NH ₃ intercalada em TaS ₂	60
4.2.2.2 - Possível arranjo da fase hidratada do TaS ₂ (NH ₃)	62
5.3.1 - Espectros de IQ para o TaS ₂ (Li) _{1/3} e TaS ₂ (Li) _{1/3} (H ₂ O) _y ...	68,69
5.3.2 - Espectros de IQ para o TaS ₂ (Na) _{1/3}	70,73
5.3.3 - Espectros de IQ para o TaS ₂ (Na) _{1/3} (H ₂ O) _y	74,76
5.3.4 - Espectros de IQ para o TaS ₂ (K) _{1/3}	77
5.4.1 - Espectros de IQ para o TaS ₂ (Li-Butil) _x	79,86
5.4.2 - Variação da ν _Q com a fração de Li intercalada	88
5.4.3 - Coletânea dos ν _Q , com variação de temperatura, medidas pa- ra os TaS ₂ (alc) _{1/3}	89
5.5.1 - Variação de ν _Q e δ com a temperatura para o TaS ₂ (NH ₃)	91
5.5.2 - Espectros de IQ para o TaS ₂ (NH ₃)	92,95
5.5.3 - Espectros de IQ para o TaS ₂ (NH ₃)	96
5.5.4 - Espectros de IQ para TaS ₂ (NH ₃) _{1/3} (H ₂ O) _{2/3}	97,98
5.6.1 - Variação de ν _Q e δ com a temperatura para o TaS ₂ (Pi) _{1/2} ...	100
5.6.2 - Espectros de IQ para o TaS ₂ (Pi) _{1/2}	101,104
6.1 - Arranjo da geometria molecular e movimento da NH ₃ interca- lada em 2H-TaS ₂	109

6.2 - Possível arranjo do NH_4^+ e NH_3 que facilita a difusão de prótons no intervalo e distribuição de potencial deste arranjo	110
6.3 - Variação das frações molares de sítios com as quatro FIQ fitadas	118

LISTA DE TABELAS

<u>Tab.</u>	<u>Pág.</u>
2.2.1 - Codificação das posições dos detetores	28
2.2.2 - Funcionamento lógico da RU pela posição da chave MPX ON	29
3.2.2.1 - Parâmetros estruturais de dicalcogenetos com a mesma coordenação metálica	39
3.2.5.1 - Parâmetros empíricos para a intercalação do 2H-TaS ₂ pelos elementos alcalinos	44
3.2.5.2 - Parâmetros cristalográficos nos intercalados alcalinos TaS ₂ (alc) _x , fases anhidras	45
3.2.6.1 - Constantes da rede hexagonal, distâncias interlaminares d(Å), alturas interlaminares Δd(Å) das fases alcalinas hidratadas do tipo (MS ₂) ^{x-} (A) ⁺ (H ₂ O) _y	47
5.3.1 - Variação da IQ com a temperatura nos intercalados alcalinos.	65
5.3.2 - Frequências de interação quadripolar (ν _Q) e distribuição de frequências (δ = 2σ/ω) medidas nos intercalados alcalinos, fases anhidra e hidratada, em diferentes temperaturas	66
5.4.1 - Frequências de interação quadripolar (ν _Q) e respectivas populações relativas medidas durante a intercalação de 2H-TaS ₂ pelo processo Li-Butil em solução de hexano ; tempo médio para cada medida ~ 12 h.	78
5.5.1 - Frequências de interação quadripolar (ν _Q) e distribuição de frequências (δ = 2σ/ω) medidos nos intercalados de Amônia, fases anhidra e hidratada, em diferentes temperaturas..	90
5.6.1 - Frequências de interação quadripolar (ν _Q) e distribuição de frequências (δ = 2σ/ω) medidos nos intercalados de Piridina, fase anhidra, em diferentes temperaturas	99
6.1 - FQ, δ, GCE deduzidos das medidas de IQ, na temperatura ambiente	114

INTRODUÇÃO

Nos últimos quinze anos a pesquisa dos dicalcogenetos laminares desenvolveu-se rapidamente. Foi descoberto o caráter supercondutor dos dicalcogenetos de Tântalo e Nióbio, ao lado de outras propriedades de caráter tecnológico, como ingredientes lubrificantes para óleos e graxas. As descobertas e desenvolvimentos vieram em um período em que existia, e ainda existe, um grande interesse por parte da comunidade científica em materiais com dimensionalidade limitada, onde os efeitos desta dimensionalidade na ocorrência e natureza de transições de fase, assim como outros fenômenos físicos, possam ser examinados experimentalmente. Do lado tecnológico os estudos eletroquímicos, catalíticos e friccionais procuram contribuir para algumas soluções de problemas energéticos.

A estrutura básica dos dicalcogenetos laminares é representada por um "sanduiche" onde uma camada metálica (Ta, Ti, Nb, Mo) está prensada por duas camadas de calcogênios (S, Se). As ligações entre os átomos dentro do "sanduiche" são do tipo covalente. A sucessão de "sanduiches", ligados entre si por ligação fraca do tipo van der Waals, forma o cristal. Esta estrutura tão peculiar confere a estes materiais um alto grau de anisotropia, que se reflete em suas propriedades físicas e químicas.

A fraqueza da ligação entre os "sanduiches" permite a intercalação entre eles de íons inorgânicos e moléculas orgânicas de grandes dimensões. Assim, o Lítio reage com a maioria dos dicalcogenetos laminares formando compostos intercalados (1,2);

os demais alcalinos seguem o seu exemplo^(3,4). E ainda, que a intercalação dos metais alcalinos, Lítio em particular, pode ser realizada eletroquimicamente com a liberação de substancial quantidade de energia⁽⁵⁾.

Em 1970 foi descoberto⁽⁶⁾ que certas moléculas orgânicas podem ser intercaladas entre os "sandwiches" do 2H-TaS_2 ; ocorria, no caso, um dramático "inchamento" dos cristais, com alteração de suas propriedades; assim, o 2H-TaS_2 , ao reagir com a Piridina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), absorve meio mol de Piridina por mol de 2H-TaS_2 , os "sandwiches" deste último se afastando de cerca de 6Å entre si para acomodar a Piridina; e a temperatura crítica de transição supercondutora, que no 2H-TaS_2 era de $0,8^\circ\text{K}$, passa a $3,5^\circ\text{K}$.

Atualmente está firmemente estabelecido que o processo de intercalação está diretamente relacionado com a capacidade de o intercalante dispor de elétrons para ceder ao hospedeiro, assim como este último deve possuir estados ainda livres para recebê-los^(7,8). E este mecanismo de oxidação-redução, essencialmente um mecanismo de redistribuição e transferência de cargas, ocorre sempre com a intercalação. Torna-se, portanto, importante a determinação da quantidade de carga transferida com a intercalação, os processos que ocorrem para o fornecimento de cargas para a transferência, a dinâmica destas cargas tanto nos "sandwiches" como nos intervalos entre eles, a relação entre as cargas envolvidas no processo de intercalação com as variações ~~de~~ propriedades físicas e químicas do hospedeiro. A elucidação destas questões foi o que nos propusemos ao desenvolver este trabalho.

CAPÍTULO I

TEORIA

1.1 - Correlação Angular Perturbada

Serão apresentadas neste capítulo algumas idéias básicas que foram pertinentes para a realização deste trabalho. Apresentações completas da teoria das Correlações Angulares Perturbadas podem ser encontradas nas referências (9) a (12). Em todo o desenvolvimento que segue foram feitas as seguintes restrições:

- só são consideradas radiações gama,
- não são considerados efeitos de polarização.

1.1.1 - A Função Correlação

O problema básico de todo o cálculo em Correlação Angular pode ser colocado da seguinte maneira: um núcleo decai de um primeiro nível excitado, I_0 , através da emissão de uma radiação R_1 em uma direção \vec{k}_1 , para um estado intermediário I_1 e daqui, através de uma segunda radiação R_2 , em uma direção \vec{k}_2 , para um estado final I_2 . A pergunta que se coloca é: qual a probabilidade relativa, $W(\theta)d\Omega$, de que R_2 seja emitida em uma direção que faz um ângulo θ em relação à direção de emissão de R_1 , dentro de um ângulo sólido $d\Omega$. Esta probabilidade $W(\theta)$ pode depender das características dos três níveis nucleares envolvidos

no decaimento $-I_0, I_1, I_2-$ e também da presença de campos eletromagnéticos atuando no núcleo que esteja se desexcitando.

À primeira vista, o aparecimento de uma função correlação anisotrópica pode surpreender pois a R_1 , emitida quando da transição $I_0 \rightarrow I_1$, com subníveis magnéticos de I_0 igualmente populados, m_i , é sempre isotrópica. Mas a observação da primeira radiação R_1 , na direção específica \vec{k}_1 , implica em que os subníveis magnéticos m_{I_1} , do estado intermediário I_1 , sejam populados de acordo com as diferentes probabilidades de transição $m_i \rightarrow m_{I_1}$. A radiação R_2 , correspondente a soma de todas as transições $m_{I_1} \rightarrow m_f$, onde m_f representa os subníveis magnéticos do estado final de decaimento I_2 , tem então uma distribuição definida e geralmente anisotrópica com respeito à direção \vec{k}_1 da radiação R_1 . A probabilidade $W(\theta)$, onde θ é o ângulo (Figura 1.1.1.1) formado pelas direções de emissão (\vec{k}_1, \vec{k}_2), pode ser escrita como (10):

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{\substack{m_i, m_a, m_b \\ m'_a, m'_b, m_f}} \langle m_f | H_2 | m_b \rangle \langle m_a | H_1 | m_i \rangle \delta_{m_a m_b} \langle m_f | H_2 | m'_b \rangle^* \langle m'_a | H_1 | m_i \rangle^* \delta_{m'_a m'_b} \quad (1.1.1.1)$$

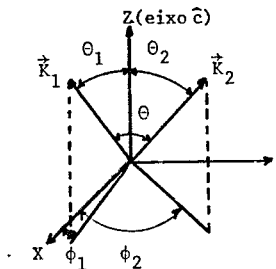


Fig. 1.1.1.1 - Coordenadas polares das direções de emissão \vec{k}_1 e \vec{k}_2 .

onde H_1 e H_2 representam as interações entre o núcleo e os campos de radiação, R_1 e R_2 . Na ausência de perturbação extra-nuclear, os estados finais $\langle m_a |$ e $\langle m'_a |$, surgirá

dos ap̄os a emissão de R_1 , são idênticos aos estados iniciais $|m_b\rangle$ e $|m'_b\rangle$, existentes imediatamente antes de R_2 :

$$W(\vec{K}_1, \vec{K}_2) = \sum_{\substack{m_i, m_a \\ m'_a, m_f}} \langle m_f | H_2 | m_a \rangle \langle m_a | H_1 | m_i \rangle \langle m_f | H_2 | m'_a \rangle^* \langle m'_a | H_1 | m_i \rangle^* \quad (1.1.1.2)$$

Como próximo passo, vamos considerar agora a existência de uma interação entre o núcleo, no seu estado intermediário de desexcitação I_1 , com campos extra-nucleares. Esta interação, que iremos representar pelo hamiltoniano K , estaria agindo desde o instante em que R_1 é emitido ($t = 0$) até o instante t da emissão de R_2 . Durante este intervalo de tempo os sub-estados $|m_a\rangle$ dão lugar a diferentes sub-estados $|m_b\rangle$, sob a influência da perturbação extra-nuclear. A função Correlação Angular Direcional Perturbada pode ser escrita:

$$W(\vec{K}_1, \vec{K}_2) = \sum_{\substack{m_i, m_f \\ m_a, m'_a \\ m_b, m'_b}} \langle m_f | H_2 | m_b \rangle \langle m_a | H_1 | m_i \rangle \langle m_f | H_2 | m'_b \rangle^* \langle m'_a | H_1 | m_i \rangle^* \quad (1.1.1.3)$$

onde os diferentes símbolos já foram descritos quando da apresentação da Eq. (1.1.1.2).

Com a ocorrência de perturbação a degenerescência dos sub-níveis é, ao menos parcialmente, levantada, sempre que o tempo de vida do nível I_1 seja o suficientemente longo para poder sofrer a interação; neste caso podem ocorrer transições entre os sub-níveis, as quais podem ser descritas através de um operador de transformação unitário, $\Lambda(t)$;

$$|m_b\rangle = \Lambda(t)|m_a\rangle \quad ; \quad |m'_b\rangle = \Lambda(t)|m'_a\rangle \quad (1.1.1.4)$$

Na medida em que os sub-estados, ou sub-níveis, formam um conjunto completo orto-normal, pode-se afirmar que:

$$\Lambda(t)|m_a\rangle = \sum_{m_b} \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle | m_b \rangle \quad (1.1.1.5)$$

$$\Lambda(t)|m'_a\rangle = \sum_{m'_b} \langle m'_b | \Lambda(t) | m'_a \rangle | m'_b \rangle$$

onde os coeficientes da expansão são os elementos de matriz do operador $\Lambda(t)$ no espaço dos sub-estados m 's. Quando K é operador hamiltoniano da interação entre o núcleo com os campos multipolares da sua vizinhança, $\Lambda(t)$ é a solução da Equação de Schrödinger:

$$\frac{\partial \Lambda(t)}{\partial t} = - \frac{i}{\hbar} K(t) \Lambda(t) \quad (1.1.1.6)$$

No caso de uma interação estática, $K(t) = K$:

$$\frac{\partial \Lambda(t)}{\partial t} = - \frac{i}{\hbar} K \Lambda(t) \implies \Lambda(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} K t} \quad (1.1.1.7)$$

Substituindo as Eqs. (1.1.1.5) nas Eqs. (1.1.1.4) e estas nas Eqs. (1.1.1.3):

$$W(\vec{K}_1, \vec{K}_2, t) = \sum_{\substack{m_i, m_f \\ m_a, m'_a \\ m_b, m'_b}} \langle m_f | H_2 | m_b \rangle \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m_a | H_1 | m_i \rangle \cdot \\ \langle m_f | H_2 | m'_b \rangle^* \langle m'_b | \Lambda(t) | m'_a \rangle^* \langle m'_a | H_1 | m_i \rangle^* \quad (1.1.1.8)$$

Aplicando aos elementos de matriz dos operadores H_1 e

H_2 os métodos da álgebra de Racah se obtêm:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ N_a, N_b}} B_{k_1}(1) A_{k_2}(2) G_{k_1 k_2}^{N_a N_b}(t) \cdot \\ \left[(2k_1+1)(2k_2+1) \right]^{-1/2} Y_{k_1}^{N_a}(\theta_1 \phi_1) Y_{k_2}^{N_b}(\theta_2 \phi_2) \quad (1.1.1.9)$$

onde $N_a = m_a - m'_a$; $N_b = m_b - m'_b$

Assim, a função Correlação fica sendo representada por um produto de fatores geométricos dependentes dos ângulos formados pelas direções de emissão de R_1 e R_2 com o eixo Z, e pelo fator de perturbação dependente do tempo, $G_{k_1 k_2}(t)$, com as restrições para k:

$$0 \leq k \leq \min(2I_1, L_1+L'_1, L_2+L'_2) \quad (1.1.1.10)$$

onde (L, L') caracterizam as multipolaridades de R_1 e R_2 . Ainda, k será sempre de ordem par quando não estiver em jogo a polarização das radiações. As funções "Y" são harmônicos esféricos, com os ângulos $(\theta\phi)$ representados na Fig. 1.1.1.1, para o caso de um mono-cristal. $B_{k_1}(1)$ são os coeficientes de orientação e $A_{k_2}(2)$ são os coeficientes de distribuição:

$$B_{k_1}(1) = \frac{F_{k_1}(L_1 L_1; I_0 I_1) + (-1)^{L_1 - L'_1} \cdot 2\delta_1 F_{k_1}(L_1 L'_1; I_0 I_1) + \delta_1^2 F_{k_1}(L'_1 L'_1; I_0 I_1)}{1 + \delta_1^2}$$

$$A_{k_2}(2) = \frac{F_{k_2}(L_2 L_2; I_2 I_1) + 2\delta_2 F_{k_2}(L_2 L'_2; I_2 I_1) + \delta_2^2 F_{k_2}(L'_2 L'_2; I_2 I_1)}{1 + \delta_2^2} \quad (1.1.1.11)$$

onde δ_1 e δ_2 são as frações de mistura, de 0 a 1, das polarida-

des de R_1 e R_2 . As expressões para os "F" podem ser encontradas em (10).

Como já foi mencionado, a variação temporal da correlação direcional é dada pelo fator de perturbação:

$$G_{k_1 k_2}^{N_a N_b}(t) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{2I_1 + m_a + m_b} \left[(2k_1 + 1)(2k_2 + 1) \right]^{1/2} \begin{pmatrix} I_1 & I_1 & k_1 \\ m'_a - m_a & N_a & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1 & I_1 & k_2 \\ m'_b - m_b & N_b & \end{pmatrix} \cdot \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m'_b | \Lambda(t) | m'_a \rangle \quad (1.1.1.12)$$

Para o cálculo dos fatores de perturbação necessita-se dos elementos de matriz do operador $\Lambda(t)$. Para tanto, é necessário conhecer melhor o operador K , de interação da perturbação. Vamos mostrar que a matriz que diagonaliza K é aquela cujos termos servirão para o cálculo dos elementos de matriz de $\Lambda(t)$. Para começar se resolve a equação:

$$UKU^{-1} = E \quad (1.1.1.13)$$

onde U é a matriz que diagonaliza K . E é a matriz-energia com auto-valores E_n como elementos da diagonal. Para $\Lambda(t)$ se tem:

$$\Lambda(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} Kt} = \Pi - \frac{i}{\hbar} Kt - \frac{1}{2\hbar^2} (Kt)^2 + \dots \quad (1.1.1.14)$$

$$U\Lambda(t)U^{-1} = UU^{-1} - \frac{i}{\hbar} UKU^{-1}t + \dots = \Pi - \frac{i}{\hbar} Et = e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \quad (1.1.1.15)$$

$$U^{-1}U\Lambda(t)U^{-1}U = U^{-1} e^{-\frac{i}{\hbar} Et} U = \Lambda(t) \quad (1.1.1.16)$$

Então, os elementos de matriz de $\Lambda(t)$ ficam, na representação m :

$$\langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle = \langle m_b | U^{-1} e^{-\frac{i}{\hbar} Et} U | m_a \rangle \quad (1.1.1.17)$$

Sejam $|n\rangle$ os autovetores da representação em que K é diagonal ;
introduzindo os projetores sobre este espaço:

$$\Lambda(t) = \sum_{nn'} |n\rangle \langle n | \Lambda(t) | n' \rangle \langle n' | \quad , \quad (1.1.1.18)$$

onde

$$\langle n | \Lambda(t) | n' \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \delta_{nn'} \quad (1.1.1.19)$$

$$\Lambda(t) = \sum_n |n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \langle n | \quad (1.1.1.20)$$

Levando para a eq. (1.1.1.17):

$$\begin{aligned} \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle &= \sum_n \langle m_b | n \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \langle n | m_a \rangle = \\ &= \sum_n \langle n | m_b \rangle^* e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \langle n | m_a \rangle \end{aligned} \quad (1.1.1.21)$$

Ainda segundo a eq. (1.1.1.17):

$$\begin{aligned} \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle &= \sum_{nn'} \langle m_b | U^{-1} | n \rangle \langle n | e^{-\frac{i}{\hbar} Et} | n' \rangle \langle n' | U | m_a \rangle \\ &= \sum_n \langle m_b | U^{-1} | n \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \langle n | U | m_a \rangle \end{aligned} \quad (1.1.1.22)$$

Comparando as eqs. (1.1.1.21) e (1.1.1.22), vemos que os elementos de matriz da matriz U na representação m valem $\langle m | n \rangle$.

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

Levando a eq. (1.1.1.21) na eq. (1.1.1.12) obtêm-se:

$$G_{k_1 k_2}^{N_a N_b}(t) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{2I_1 + m_a + m_b} \left[(2k_1 + 1)(2k_2 + 1) \right]^{1/2} \begin{Bmatrix} I_1 & I_1 & k_1 \\ m_a' - m_a & N_a & \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} I_1 & I_1 & k_2 \\ m_b' - m_b & N_b & \end{Bmatrix} \cdot \sum_{n n'} \langle n | m_b \rangle^* \langle n | m_a \rangle \langle n' | m_b' \rangle \langle n' | m_a' \rangle^* e^{-\frac{i}{\hbar} (E_n - E_{n'}) t} \quad (1.1.1.23)$$

1.1.2 - Interação Quadripolar Estática (IQE)

O operador hamiltoniano para a IQE, representado por K, vale:

$$K = \frac{4\pi}{5} T^{(2)} \cdot V^{(2)} = \frac{4\pi}{5} \sum_{q=-2}^{+2} (-1)^q T_q^{(2)} \cdot V_{-q}^{(2)} \quad (1.1.2.1)$$

onde $T^{(2)}$ é o tensor momento de quadripolo elétrico nuclear (MQN) e $V^{(2)}$ é o tensor gradiente de campo elétrico (GCE).

Os elementos de matriz de K, considerando a interação para o nível intermediário I_1 valem:

$$K_{mm'} = \langle I_1 m | K | I_1 m' \rangle = \frac{4\pi}{5} \sum_{q=-2}^{+2} (-1)^q \langle I_1 m | T_q^{(2)} | I_1 m' \rangle V_{-q}^{(2)} \quad (1.1.2.2)$$

Aplicando o teorema de Wigner-Eckart:

$$K_{mm'} = \frac{4\pi}{5} \sum_{q=-2}^2 (-1)^{q+I_1-m'} \begin{Bmatrix} I_1 & 2 & I_1 \\ -m & q & m' \end{Bmatrix} \langle I_1 || T^{(2)} || I_1 \rangle V_{-q}^{(2)} \quad (1.1.2.3)$$

e como o coeficiente $3j$ só é $\neq 0$ para $-m+q = m'$:

$$K_{mm'} = \frac{4\pi}{5} (-1)^{I_1-m'} \begin{Bmatrix} I_1 & 2 & I_1 \\ -m & q & m' \end{Bmatrix} \langle I_1 || T^{(2)} || I_1 \rangle V_{-q}^{(2)} \quad (1.1.2.4)$$

Usando a definição do MQN:

$$eQ = 4\sqrt{\frac{\pi}{5}} \langle I_1 I_1 | T_0^{(2)} | I_1 I_1 \rangle = 4\sqrt{\frac{\pi}{5}} \begin{pmatrix} I_1 & 2 & I_1 \\ -I_1 & 0 & I_1 \end{pmatrix} \langle I_1 || T^{(2)} || I_1 \rangle \quad (1.1.2.5)$$

e calculando os $3j$ para $q = 0, \pm 1, \pm 2$:

$$K_{mm} = \frac{eQ}{I_1(2I_1-1)} \sqrt{\frac{\pi}{5}} [3m^2 - I_1(I_1+1)] V_0^{(2)}$$

$$K_{m,m\pm 1} = \mp \frac{eQ}{2I_1(2I_1-1)} \sqrt{\frac{6\pi}{5}} (2m \pm 1) \sqrt{(I_1 \mp m)(I_1 \pm m + 1)} V_{\pm 1}^{(2)} \quad (1.1.2.6)$$

$$K_{m,m\pm 2} = \frac{eQ}{2I_1(2I_1-1)} \sqrt{\frac{6\pi}{5}} \sqrt{(I_1 \mp m - 1)(I_1 \mp m)(I_1 \pm m + 1)(I_1 \pm m + 2)} V_{\pm 2}^{(2)}$$

As componentes esféricas do tensor GCE podem ser expressas em termos de coordenadas cartesianas, em um sistema arbitrário (13):

$$V_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} V_{z'z'}$$

$$V_{\pm 1}^{(2)} = \mp \sqrt{\frac{5}{6\pi}} (V_{x'x'} \pm i V_{y'z'}) \quad (1.1.2.7)$$

$$V_{\pm 2}^{(2)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} (V_{x'x'} - V_{y'y'} \pm 2i V_{x'x'})$$

É sempre possível escolher um sistema de coordenadas XYZ, sistema de eixos principais, tal que as derivadas mistas do potencial V desaparecem:

$$\begin{aligned}
 v_0^{(2)} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} v_{zz} \quad ; \\
 v_{\pm 1}^{(2)} &= 0 \quad ; \\
 v_{\pm 2}^{(2)} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} (v_{xx} - v_{yy}) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} \eta v_{zz}
 \end{aligned}
 \tag{1.1.2.8}$$

onde η , chamado coeficiente de assimetria do GCE vale:

$$\eta = \frac{v_{xx} - v_{yy}}{v_{zz}}$$

É conveniente escolher um sistema de eixos principais de tal maneira que $|v_{xx}| \leq |v_{yy}| \leq |v_{zz}|$; esta escolha restringe η dentro do intervalo $0 \leq \eta \leq 1$, por causa da relação de Laplace:

$$v_{xx} + v_{yy} + v_{zz} = 0 \tag{1.1.2.9}$$

O tensor GCE, $v^{(2)}$, fica assim determinado por dois parâmetros, v_{zz} e η .

Definindo uma frequência de quadripolo elétrico (FQE);

$$\omega_Q = \frac{eQ v_{zz}}{4I_1(2I_1-1)\hbar} \tag{1.1.2.10}$$

os elementos de matriz representados nas Eqs. (1.1.2.6) ficam :

$$\begin{aligned}
 K_{mm} &= \hbar \omega_Q \left[3m^2 - I_1(I_1+1) \right] \\
 K_{m, m \pm 1} &= 0 \\
 K_{m, m \pm 2} &= \hbar \omega_Q \frac{\eta}{2} \left[(I_1 \mp m - 1)(I_1 \mp m)(I_1 \pm m + 1)(I_1 \pm m + 2) \right]^{1/2}
 \end{aligned}
 \tag{1.1.2.11}$$

Estas últimas relações expressam os elementos de ma-

triz do operador IQE no sistema de eixos principais do GCE. A matriz de IQE, para $I_1 = 5/2$ fica sendo⁽¹⁴⁾:

$$\frac{K}{\hbar\omega_Q} \Rightarrow \begin{matrix} & 5/2 & 3/2 & 1/2 & -1/2 & -3/2 & -5/2 \\ \begin{matrix} 5/2 \\ 3/2 \\ 1/2 \\ -1/2 \\ -3/2 \\ -5/2 \end{matrix} & \left[\begin{array}{cccccc} 10 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & 0 \\ \eta\sqrt{10} & 0 & -8 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 \\ 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & -8 & 0 & \eta\sqrt{10} \\ 0 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 10 \end{array} \right] \end{matrix} \quad (1.1.2.12)$$

Para a obtenção dos auto-valores de K, quando $\eta \neq 0$, a matriz tem de ser diagonalizada. Com a diagonalização aparece a equação cúbica:

$$x^3 - 28x(\eta^2 + 3) + 160(\eta^2 - 1) = 0 \quad (1.1.2.13)$$

cujas soluções são:

$$\begin{aligned} E_{\pm 5/2} &= 2\alpha\hbar\omega_Q \cos \left[1/3 \arccos \beta \right] \\ E_{\pm 3/2} &= -2\alpha\hbar\omega_Q \cos \left[1/3(\pi + \arccos \beta) \right] \\ E_{\pm 1/2} &= -2\alpha\hbar\omega_Q \cos \left[1/3(\pi - \arccos \beta) \right] \end{aligned} \quad (1.1.2.14)$$

com:

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

Para o caso em que $I_1 = 5/2$ e $\eta = 0$ (o que ocorre em todo o desenrolar deste trabalho), o K_{mm} das Eqs. (1.1.2.11) for

nece diretamente os auto-valores do operador de IQE:

$$\begin{aligned}
 E_{1,2} &= 10\hbar\omega_Q, \quad \text{para } m = \pm 5/2 \\
 E_{3,4} &= -2\hbar\omega_Q, \quad \text{para } m = \pm 3/2 \\
 E_{5,6} &= -8\hbar\omega_Q, \quad \text{para } m = \pm 1/2
 \end{aligned}
 \tag{1.1.2.15}$$

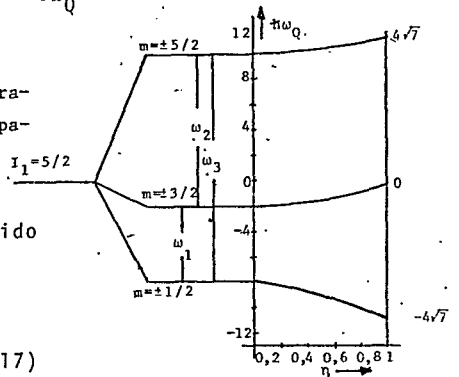
Como pode ser visto ainda das Eqs. (1.1.2.11) cada auto-valor é duplamente degenerado, já que depende de m^2 . Esta degenerescência é característica para a IQE, ocorrendo também para o caso em que $\eta \neq 0$. Para $I_1 = 5/2$ aparecem três frequências diferentes, como representação da Fig. 1.1.2.1, que com $\eta = 0$ valem:

$$\omega_1 = 6\omega_Q \quad ; \quad \omega_2 = 12\omega_Q \quad ; \quad \omega_3 = 18\omega_Q
 \tag{1.1.2.16}$$

de onde se define uma frequência básica de IQE:

$$\omega_0 = 6\omega_Q$$

Fig. 1.1.2.1 - Frequências de Interação Quadripolar (FIQ) em função do parâmetro de assimetria η (15).



Usando o valor definido para ω_Q [Eq. (1.1.2.10)]:

$$\omega_0 = \frac{6eQ V_{ZZ}}{4I_1(2I_1-1)\hbar}
 \tag{1.1.2.17}$$

esta última é a frequência de interação quadripolar que é medida diretamente no sistema de me-

didadas de Correlação Angular.

Para a apresentação e análise sistemática dos nossos dados utilizamos, ao longo deste trabalho, uma outra FIQ, independente de spin, e que se relaciona com ω_0 ; façamos:

$$\nu_Q = \frac{eQ V_{ZZ}}{2\pi\hbar} \quad (1.1.2.18)$$

$$\frac{\nu_Q}{\omega_0} = \frac{10}{3\pi} \quad ,$$

donde

$$\nu_Q = 1,061 \omega_0 \quad (1.1.2.19)$$

Da expressão para ν_Q pode-se obter V_{ZZ} :

$$V_{ZZ} = \frac{h}{eQ} \nu_Q \quad (1.1.2.20)$$

onde h é a cte. de Planck, e e é a carga do elétron. Para o caso do Ta¹⁸¹, isótopo-sonda que utilizamos para as nossas medidas, $Q = 2,51 \times 10^{-24} \text{ cm}^2(16)$; daí:

$$V_{ZZ} = 1,65 \times 10^9 \frac{\text{Volt.Seg}}{\text{cm}^2} \times \nu_Q = eq [r^{-3}] \quad (1.1.2.21)$$

Para converter ao sistema MKS é usado o fator:

$$\frac{e}{4\pi\epsilon_0} = 1,4398 \times 10^{-7} \text{ Volt.cm} \quad (1.1.2.22)$$

daí:

$$\frac{V_{ZZ}=eq}{e/4\pi\epsilon_0} = 1,146 \times 10^{16} \times \nu_Q = q [r^{-3}] \quad (1.1.2.23)$$

daí:

$$q = 1,146 \times 10^{-8} \times v_Q [\text{\AA}^{-3}] \quad (1.1.2.24)$$

1.1.3 - Função Correlação Angular (Final)

Das Eqs. (1.1.2.8) podemos concluir que para um sistema em que o GCE seja axialmente simétrico, ou seja $V_{xx} = V_{yy}$, $\eta = 0$ e o operador hamiltoniano K de IQE s̄o tem elementos de matriz na diagonal. Considerando ainda a express̄ao para o operador $\Lambda(t)$:

$$\Lambda(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} Kt} = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} Kt + \dots \quad (1.1.3.1)$$

$$\langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle = \langle m_b | m_a \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle m_b | Kt | m_a \rangle \quad (1.1.3.2)$$

Como s̄o existem os elementos K_{mm} :

$$\langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \delta_{mm_a} \delta_{mm_b} \quad (1.1.3.3)$$

Levando estes resultados para a Eq. (1.1.1.12):

$$G_{k_1 k_2}^{NN}(t) = \sum_m \left[(2k_1+1)(2k_2+1) \right]^{1/2} \begin{bmatrix} 1_1 & 1_1 & k_1 \\ m' & -m & N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1_1 & 1_1 & k_2 \\ m' & -m & N \end{bmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar} (E_m - E_{m'}) t} \quad (1.1.3.4)$$

com $N = m - m'$

Esta última express̄ao para o fator de perturbação \bar{e} levada para a Eq. (1.1.1.9), e ainda condensando $B_{k_1}(1)A_{k_2}(2)$ para $A_{k_1 k_2}$, obtemos finalmente:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{k_1 k_2} A_{k_1 k_2} G_{k_1 k_2}^{NN}(t) \left[(2k_1+1)(2k_2+1) \right]^{-1/2} Y_{k_1}^{N*}(\theta_1 \phi_1) Y_{k_2}^N(\theta_2 \phi_2) \quad (1.1.3.5)$$

Juntamos todos os fatores que pertencem a uma mesma exponencial e $i\omega_n t$, com:

$$\omega_n = \frac{E_m - E_{m'}}{h} \quad (1.1.3.6)$$

e chamando este conjunto de C_n , a Eq. (1.1.3.5) pode ser expressa na seguinte forma simplificada:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = C_0 + \sum_n C_n \cos(\omega_n t) \quad (1.1.3.7)$$

Então, a função Correlação Angular, quando existe uma IQE, pode ser expressa por uma superposição de cossenos, com uma frequência para cada diferença $E_m - E_{m'}$. Os harmônicos ω_n são múltiplos inteiros da frequência-base de IQE, ω_0 .

Para $I_1 = 5/2$, que é o caso que nós estudamos ao utilizar o Ta¹⁸¹ como isótopo-sonda, os C's valem (17):

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = C_0 + C_1 \cos(\omega_n t) + C_2 \cos(2\omega_n t) + C_3 \cos(3\omega_n t)$$

$$C_0 = 1 + A_{22} \frac{1}{4} (3\cos^2\theta_1 - 1)(3\cos^2\theta_2 - 1) \\ + A_{44} \frac{1}{64} (35\cos^4\theta_1 - 30\cos^2\theta_1 + 3)(35\cos^4\theta_2 - 30\cos^2\theta_2 + 3)$$

$$C_1 = A_{22} \frac{2.3}{7} \sin\theta_1 \cos\theta_1 \sin\theta_2 \cos\theta_2 \cos(\phi_2 - \phi_1) \\ + A_{22} \frac{3.9}{7.8} \sin^2\theta_1 \sin^2\theta_2 \cos^2(\phi_2 - \phi_1) \\ + A_{24} \frac{5.\sqrt{3}}{2.7} \sin\theta_1 \cos\theta_1 \sin\theta_2 \cos\theta_2 (3 - 7\cos^2\theta_2) \cos(\phi_2 - \phi_1) \\ - A_{24} \frac{3.5.\sqrt{3}}{2.7.8} \sin^2\theta_1 \sin^2\theta_2 (7\cos^2\theta_2 - 1) \cos^2(\phi_2 - \phi_1) \\ + A_{42} \frac{5.\sqrt{3}}{2.7} \sin\theta_1 \cos\theta_1 \sin\theta_2 \cos\theta_2 (3 - 7\cos^2\theta_1) \cos(\phi_2 - \phi_1)$$

$$\begin{aligned}
& - A_{42} \frac{3.5.\sqrt{3}}{2.7.8} \sin^2\theta_1 \sin^2\theta_2 (7\cos^2\theta_1 - 1) \cos 2(\phi_2 - \phi_1) \\
& + A_{44} \frac{5.5}{7.8} \sin\theta_1 \cos\theta_1 \sin\theta_2 \cos\theta_2 (3 - 7\cos^2\theta_1) (3 - 7\cos^2\theta_2) \cos(\phi_2 - \phi_1) \\
& + A_{44} \frac{5.5}{4.7.8} \sin^2\theta_1 \sin^2\theta_2 (7\cos^2\theta_1 - 1) (7\cos^2\theta_2 - 1) \cos 2(\phi_2 - \phi_1) \quad (1.1.3.8)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_2 = & A_{22} \frac{3.5}{7} \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 \cos(\phi_2 - \phi_1) \\
& - A_{24} \frac{5.\sqrt{3}}{2.7} \sin\theta_1 \cos\theta_1 \sin\theta_2 \cos\theta_2 (3 - 7\cos^2\theta_2) \cos(\phi_2 - \phi_1) \\
& - A_{42} \frac{5.\sqrt{3}}{2.7} \sin\theta_1 \cos\theta_1 \sin\theta_2 \cos\theta_2 (3 - 7\cos^2\theta_1) \cos(\phi_2 - \phi_1) \\
& + A_{44} \frac{2.5}{7.8} \sin\theta_1 \cos\theta_1 \sin\theta_2 \cos\theta_2 (3 - 7\cos^2\theta_2) \cos(\phi_2 - \phi_1) \\
& + A_{44} \frac{5.7}{8.8} \sin^4\theta_1 \sin^4\theta_2 \cos 4(\phi_2 - \phi_1)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_3 = & A_{22} \frac{3.5}{7.8} \sin^2\theta_1 \sin^2\theta_2 \cos 2(\phi_2 - \phi_1) \\
& + A_{24} \frac{3.5.\sqrt{3}}{2.7.8} \sin^2\theta_1 \sin^2\theta_2 (7\cos^2\theta_2 - 1) \cos 2(\phi_2 - \phi_1) \\
& + A_{42} \frac{3.5.\sqrt{3}}{2.7.8} \sin^2\theta_1 \sin^2\theta_2 (7\cos^2\theta_1 - 1) \cos 2(\phi_2 - \phi_1) \\
& + A_{44} \frac{5.9}{4.7.8} \sin^2\theta_1 \sin^2\theta_2 (7\cos^2\theta_1 - 1) (7\cos^2\theta_2 - 1) (7\cos^2\theta_2 - 1) \cos 2(\phi_2 - \phi_1) \\
& + A_{44} \frac{5.7}{8} \sin^3\theta_1 \cos\theta_1 \sin^3\theta_2 \cos\theta_2 \cos 3(\phi_2 - \phi_1)
\end{aligned}$$

Frisê-se que esta última relação para $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$ é válida somente para o caso em que $\eta = 0$.

1.1.4 - Influência da Estrutura das Amostras na Função Correlação Angular

A função Correlação Angular, como definida na Eq.

(1.1.3.7)^{com}, vale para monocristais. Modificações desta função são necessárias nos seguintes casos:

- amostras policristalinas
- amostras com orientação preferencial
- amostras com defeitos na rede cristalina e/ou impurezas
- interações dependentes do tempo (relaxação).

1.1.4.1 - Amostras Policristalinas

A teoria das Correlações Angulares, desenvolvida até aqui, foi para o caso de monocristal. Mas, na maioria dos casos, o que inclusive ocorreu neste trabalho, as medidas de IQ são realizadas em amostras policristalinas, evidentemente com os microcristais orientados aleatoriamente. Se a perturbação da correlação angular for causada por campos cristalinos cuja direção está relacionada aos eixos de simetria dos microcristais, a correlação angular é obtida fazendo-se uma média sobre as direções aleatórias dos eixos de simetria dos microcristais. Neste caso, em que todos os microcristais estão aleatoriamente desordenados, não existe nenhuma orientação definida, a não ser aquela pela direção de emissão de R_1 . Para descrever a correlação é suficiente, então, um único ângulo θ , qual seja, aquele formado pelas direções de emissão de R_1 e R_2 . Como eixo de quantização escolhe-se, geralmente, a direção de emissão de R_1 . Ainda aplicando o teorema da adição para os harmônicos esféricos, a função correlação angular para amostras policristalinas fica sendo:

$$W(\theta, t) = \sum_k A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos\theta) \quad (1.1.4.1.1)$$

com

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=-k}^k G_{kk}^{NN}(t) \quad (1.1.4.1.2)$$

onde $P_k(\cos\theta)$ são os polinômios de Legendre.

Os efeitos da perturbação nas amostras policristalinas não altera a forma da função correlação angular; resulta tão somente em uma atenuação dos coeficientes de $P_k(\cos\theta)$.

1.1.4.2 - Amostras com Orientação Preferencial

Ao se trabalhar com uma amostra policristalina com parte de seus microcristais orientados segundo uma direção preferencial, o que ocorreu com diversas de nossas amostras de intercalados laminares deve-se, em princípio, fazer uma soma sobre a função correlação angular de monocristal que cubra todas as orientações de microcristais da amostra em questão. Normalmente, porém, isto torna-se impossível uma vez que não se conhece a função de distribuição de orientação dos microcristais. A frequência das oscilações medidas, porém, não se altera; mas a amplitude das oscilações obedece agora a novos limites, e os coeficientes C_n devem ser tratados como parâmetros variáveis⁽¹⁸⁾.

1.1.4.3 - Amostras com Imperfeições e/ou Impurezas na Rede Cristalina

Imperfeições e/ou impurezas na rede cristalina levam a uma distribuição do GCE. Em sistemas axialmente simétricos pode mesmo acontecer que a simetria axial local seja distorcida,

o que leva a distribuições no parâmetro ω_n . Para levar tempo conta estas distribuições no cálculo da função Correlação Angular é necessário convolucioná-la com uma função, realisticamente escolhida, que represente uma distribuição do GCE, $F(\omega - \omega_n)$. Assim, a nova função Correlação se expressa:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = C_0 + \sum_n C_n \int_0^{\infty} F(\omega_n - \omega') \cos(\omega' t) d\omega' \quad (1.1.4.3.1)$$

Se $F(\omega - \omega_n)$ for simétrico em relação a ω_n , a convolução leva a um amortecimento das oscilações da anisotropia, dependentes do tempo, e que podem ser incorporadas à função Correlação através de uma f_n :

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = C_0 + \sum_n C_n f_n(t) \cos(\omega_n t) \quad (1.1.4.3.2)$$

com

$$f_n = e^{-\frac{1}{2}(\sigma t)^2}, \quad \text{para } F \text{ distribuição Gaussiana}$$

$$f_n = e^{-\frac{1}{2} \sigma t}, \quad \text{para } F \text{ distribuição Lorentziana}$$

onde σ é a largura da distribuição. O limite inferior da integração na Eq. (1.1.4.3.1) é zero, visto que frequências negativas são excluídas. Para o cálculo dos coeficientes de atenuação $f_n(t)$, porém, o limite $-\infty$ é utilizado como aproximação para o limite inferior, uma vez que $\omega_n \gg \sigma$ e a função distribuição, para baixas frequências, é praticamente nula.

1.1.5 - Resolução Temporal

Geralmente a resolução temporal de um sistema de medi-
das implica em que dois eventos que tenham ocorrido ao mesmo
tempo não sejam registrados simultaneamente. Por isto se define
uma função de resolução temporal, $P(t)$, onde $P(t)dt$ dá a proba-
bilidade de que dois eventos, ocorridos simultaneamente, sejam
registrados em um intervalo entre t e $t+dt$. Portanto, o que se
mede na realidade não é a função Correlação como expressa na
Eq. (1.1.3.7) mas sua convolução com $P(t)$:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \frac{\int_{-t}^{\infty} P(t') e^{-(t+t')/\tau} \left\{ C_0 + \sum_n C_n \cos[\omega_n(t+t')] \right\} dt'}{\int_{-t}^{\infty} P(t') e^{-(t+t')/\tau} dt'} \quad (1.1.5.1)$$

Para funções $P(t)$ realistas, a integral da Eq.(1.1.5.1)
é raramente solúvel analiticamente. Escolhendo a forma gaussi-
ana para $P(t)$, aquela integral se torna analiticamente solúvel .
Uma consequência importante que advém do fato de a resolução
temporal ser finita é que todas as amplitudes C_n , com o aumento
da largura de $P(t)$ e aumento das frequências, se atenuam. Esta
atenuação, contudo, é independente do tempo, ao contrário do que
ocorre com as atenuações que têm por causa impurezas e/ou defei-
tos na rede cristalina.

1.1.6 - Observação Tempo-Diferencial

Quando se mede a taxa de coincidências para um deter-
minado ângulo θ , onde θ é o ângulo definido na Fig. 1.1.1.1 ,

de tal maneira que esta taxa seja uma função da diferença tempo-
ral entre os registros de R_1 e R_2 , obtêm-se uma taxa de conta-
gens de coincidências atenuada pela função $e^{-t/\tau}$:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = e^{-t/\tau} \left[C_0 + \sum_n C_n \cos(\omega_n t) \right] \quad (1.1.6.1)$$

onde τ é o tempo de vida do nível observado.

Este tipo de medida é chamado de tempo-diferencial. To-
das as medidas que compõem este trabalho foram deste tipo.

1.2 - Gradiente de Campo Elétrico (GCE) em Sólidos

O GCE em sólidos é produzido por:

- distribuição espacial dos íons na rede cristalina;
- anisotropia da distribuição dos elétrons de condução (em se tratando de metais) na rede cristalina;
- distorção da coroa eletrônica em torno do íon.

Se tivermos na rede cristalina um eixo de simetria axial, \bar{z} , e se considerarmos que cada ponto desta rede é o centro de uma distribuição de carga $\rho(r)$ o valor do GCE, V_{zz} , vale (19):

$$V_{zz} = \sum_i \left[\frac{1}{3} r^2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 \cdot 2 \cdot P_2(\cos \theta) \phi(r) \right]_{\substack{r=r_i \\ \theta=\theta_i}} \quad (1.2.1.1)$$

onde o potencial usado é um potencial central que obedece à lei de Poisson:

$$\nabla^2 \phi(r) = -4\pi\rho(r) \quad (1.2.1.2)$$

A soma se estende por todos os pontos da rede cristalina, ou seja, é considerado válido o princípio de superposição linear. Na Eq. (1.2.1.1) r_i representa a distância da origem do sistema de coordenadas até o íon i , sendo θ_i o ângulo formado pelo eixo \hat{z} com a linha que vai da origem do sistema de coordenadas até a posição do íon i . Expandindo a função potencial $\phi(r)$ em harmônicos esféricos percebe-se, ao aplicar a lei de Poisson, que são contribuem para o GCE os componentes da expansão com $\ell = 2$ (*). Uma vez que a forma exata do potencial $\phi(r)$ não é conhecida, divide-se o GCE em duas partes:

— aquela proveniente da contribuição da rede cristalina, q_{rede} ;

— aquela proveniente dos elétrons de condução, $q_{e\ell}$, em se tratando de metais;

e se experimenta calculá-las isoladamente.

O GCE total fica sendo a soma:

$$q_{\text{tot}} = q_{\text{rede}} + q_{e\ell} \quad (1.2.1.3)$$

Na medida em que o íon que contém o núcleo-sonda sofre a ação de um GCE, as camadas eletrônicas pertencentes a este íon são distorcidas pela presença desta inhomogeneidade, distorção esta que se traduz também pelo aparecimento de um GCE que deve ser computado ao GCE total. Segundo Cohen⁽²⁰⁾, a influência desta distorção pode ser descrita como:

(*) Daí porque em um sistema cúbico o GCE é nulo já que, por razões de simetria, este sistema não possui componentes com $\ell = 2$.

$$eq_{tot} = \int_0^{\infty} [1-\gamma(r)] [eq_{rede}(r)+eq_{e\ell}(r)] dr \quad (1.2.1.4)$$

onde $\gamma(r)$ é o fator de Sternheimer. Este fator está tabelado, para o caso de íons livres, em Feiock⁽²¹⁾. Dos trabalhos de Pelzl⁽²²⁾ e Das^(*) pode-se considerar que não há grande diferença para os valores de $\gamma(r)$ em um e outro casos, sempre que não haja superposição entre os volumes iônicos. Para os elementos de transição, onde efeitos de superposição podem ocorrer, espera-se maiores atenuações. O valor de $\gamma(r)$ oscila bruscamente quando considerado dentro e fora do volume iônico, sendo o seu valor pequeno no primeiro caso e bastante maior no segundo. Ainda, dentro do volume iônico, $\gamma(r)$ é representado por R e fora do volume iônico por γ_{∞} . Usando estas representações:

$$eq_{tot} = (1-\gamma_{\infty}) \cdot (eq_{rede} + \tilde{q}_{e\ell}) + (1-R) \cdot e\tilde{q}_{e\ell} \quad (1.2.1.5)$$

onde $\tilde{q}_{e\ell}$ representa a contribuição ao GCE dos elétrons de condução dentro do volume iônico, enquanto $\tilde{q}_{e\ell}$ representa a contribuição dos mesmos elétrons fora do volume iônico. Os elétrons de condução que se situam dentro do volume iônico podem ser considerados como elétrons de valência.

Para o cálculo do GCE nos compostos $TaS_2(NH_3)$ e $TaS_2(Li)$ consideramos, além de todas as contribuições descritas até aqui e mais aquela proveniente das amônias e lítios intercalados, o que fez com que o GCE fosse calculado a partir da expressão:

(*) Das T.P. - comunicação pessoal através de T. Butz.

$$q = q_{rede}(1-\gamma_{\infty}) + q_{val}(1-R) + q_{el}(1-R) + q_i(1-\gamma_{\infty}) \quad (1.2.1.6)$$

onde q_{rede} , q_{val} , q_{el} representam as contribuições dos íons de Ta e S, a contribuição dos elétrons de valência e de condução locais e q_i representa a contribuição do intercalado, cada contribuição multiplicada pelo fator de Sternheimer correspondente.

CAPÍTULO II

SISTEMAS PARA AS MEDIDAS DAS CORRELAÇÕES ANGULARES

2.1 - Detetores de Radiação Gama (γ)

Para a detecção da radiação γ foram utilizadas fotomultiplicadoras do tipo XP2020, RCA8575 e RCA8850, montadas com cristais cintiladores de NaI(Tl) com dimensão de 1,75"Ø x 2". Na medida em que a resolução temporal do sistema é tanto melhor quanto menor o tempo de subida dos pulsos, foram usados amplificadores, regulados de tal maneira, que a radiação γ com energia mais baixa, no caso 133 KeV, proporcionasse um pulso de saída no anodo com 0,5V de amplitude, em 50 Ω . A amplitude deste pulso rápido, contudo, não é proporcional à energia da radiação. Os pulsos proporcionais às energias, com tempo de subida maiores, eram tirados do 6º dinodo das fotomultiplicadoras.

2.2 - Sistema Com Dois Detetores, Um Fixo e Outro Móvel

Este sistema estava montado em uma chapa de alumínio com 80 cmØ, com uma circunferência dentada de latão à sua volta. Dois detetores, firmemente presos a suportes de alumínio montados em plataformas também de alumínio, uma fixa e outra móvel, acopladas ao eixo central da chapa-mesa circular. A plataforma móvel possuía um motor que acionava um sistema de rodas

dentadas, com uma delas adaptada à circunferência dentada de la
tão. Através de um dispositivo eletrônico a plataforma móvel era
levada a mudar sua posição em relação à plataforma fixa, perma-
necendo em cada posição por um tempo pré-determinado regulável.
Todas as nossas medidas foram realizadas nas posições 180^o e
90^o. Nas duas saídas POS1 e POS2, do sistema que acionava o mo-
tor, seus pulsos estabeleciam a posição do detetor móvel, segun-
do a Tab. 2.2.1:

Tab. 2.2.1 - Codificação das posições dos detetores. As saídas POS1 e POS2 da alimentação do motor estão ligadas, respectivamente, às en-
tradas AB e CD da RU.

Para os sinais vale: L = alto ; 0 = baixo

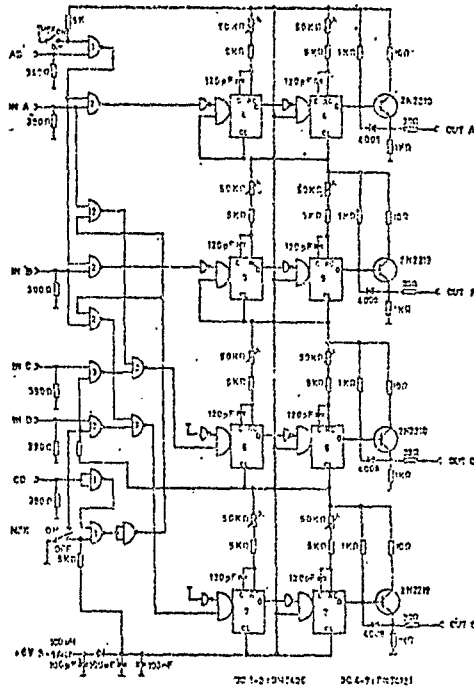
POS1 = AB	POS2 = CD	CARACTERÍSTICAS
0	0	não funcional em virtude da cons- trução do motor
L	0	o detetor se encontra na posição 1, os dados são armazenados nos sub-grupos C e D
0	L	o detetor se encontra na posição 2, os dados são armazenados nos sub-grupos A e B
L	L	o detetor está se movendo, não há armazenamento

Na unidade de encaminhamento (RU), representada na
Fig. 2.2.1, era necessário colocar a chave MPX na posição ON ,
e conectar as entradas AB e CD, da mesma RU, com os pontos POS1
e POS2 do sistema de alimentação do motor. A RU se encarregava
também de encaminhar os espectros de coincidências medidos nas
diferentes posições dos detetores para as suas correspondentes
sub-memórias do MC. Na Tab. 2.2.2 está mostrado como era feito
este encaminhamento. As medidas em cada posição tinham uma dura-
ção, 16 minutos, bem menor que o tempo de meia-vida do isótopo-
sonda, 42 dias, para bem "distribuir" quaisquer instabilidades

Fig. 2.2.1 - Esquema de bloco da unidade de encaminhamento RU.

eletrônicas.

A esquematização em bloco deste sistema está na Figura 2.2.2. Os sinais do anodo vão para um conversor tempo-amplitude (CTA), passando antes por um conformador rápido de pulso (CTF); antes de



chegar ao STOP do CTA, o pulso sofre um atraso que corresponde à metade do tempo de resolução do CTA. Os pulsos de saída do CTA são proporcionais à diferença dos tempos entre a chegada de um

Tab. 2.2.2 - Funcionamento lógico da RU pela posição da chave MPX ON. A,B,C,D representam os sinais lógicos; podem assumir os valores 0 = baixo e L = alto.

Alimentação de entrada		Entrada				Saída			
AB	CD	INA	INB	INC	IND	OUTA	OUTB	OUTC	OUTD
0	0	A	B	C	D	A	B	A	B
L	L	A	B	C	D	0	0	0	0
L	0	A	B	C	D	0	0	A	B
0	L	A	B	C	D	A	B	0	0

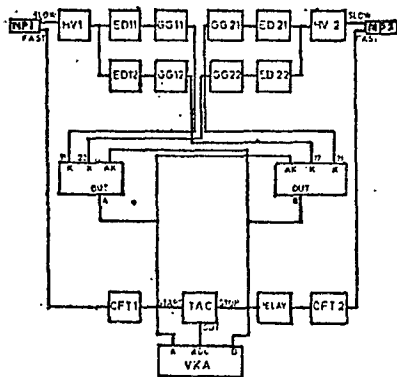


Fig. 2.2.2 - Esquema em bloco do sistema de medidas com dois detectores.

- VKA: Analisador Multi-Canal
- ED : Analisador Mono-Canal
- HV : Amplificador
- K : Sistema de Coincidências
- AK : Sistema de Anticoincidências
- MP : Fotomultiplicadora
- GG : Conformador de Pulso
- CTF: Conformador Rápido de Pulso

evento no DET1 e a chegada de um evento no DET2 .

O atraso do pulso que vai ao STOP do CTA faz com que eventos PROMPT correspondam a um pulso de saída do CTA com metade da sua amplitude máxima.

Os sinais lentos passam por um pré-amplificador, amplificador e analisador mono-canal, que "limita" o espectro total de energia àquela radiação γ com que se vai trabalhar e, daí, para um conformador de pulso (GG) que dimensiona o pulso para que tenha uma largura um pouco superior ao tempo de resolução do CTA. Os pulsos dos GG's são combinados em coincidências segundo a esquematização:

$$133 \text{ KeV}(\text{DET } 1) \times 480 \text{ KeV}(\text{DET } 2)$$

$$133 \text{ KeV}(\text{DET } 2) \times 480 \text{ KeV}(\text{DET } 1)$$

Com estas combinações quatro sub-memórias do MC são ativadas, duas para cada posição. O MC utilizado era um Hewlett-Packard, com 1024 canais.

Os pulsos que saiam do CTA iam para o conversor analógico digital (CAD) e eram armazenados, proporcionalmente às suas

amplitudes, nos canais da sub-memória correspondentes àquela posição. Esta sub-memória, por sua vez, era ativada pelos pulsos que vinham das coincidências lentas (K).

Eram obtidos dois espectros de coincidências simultaneamente - a função correlação angular é simétrica - espelhados em relação a um ponto de tempo $t = 0$ comum.

O tempo de resolução deste sistema (FHM) para o Na^{22} , nas energias do Ta^{181} , era de 2,8 nseg.

2.3 - Sistemas Com Quatro Detetores

A esquematização em bloco deste sistema está na Fig. 2.3.1. Os quatro detetores permaneciam fixos e os espectros de coincidências eram registrados nos quatro sub-grupos, com 256 canais cada, da memória de um MC Hewlett-Packard de 1024 canais, segundo as relações:

$$133 \text{ KeV}(\text{DET } 1) \times 480 \text{ KeV}(\text{DET } 3) \rightarrow 180^\circ$$

$$133 \text{ KeV}(\text{DET } 1) \times 480 \text{ KeV}(\text{DET } 4) \rightarrow 90^\circ$$

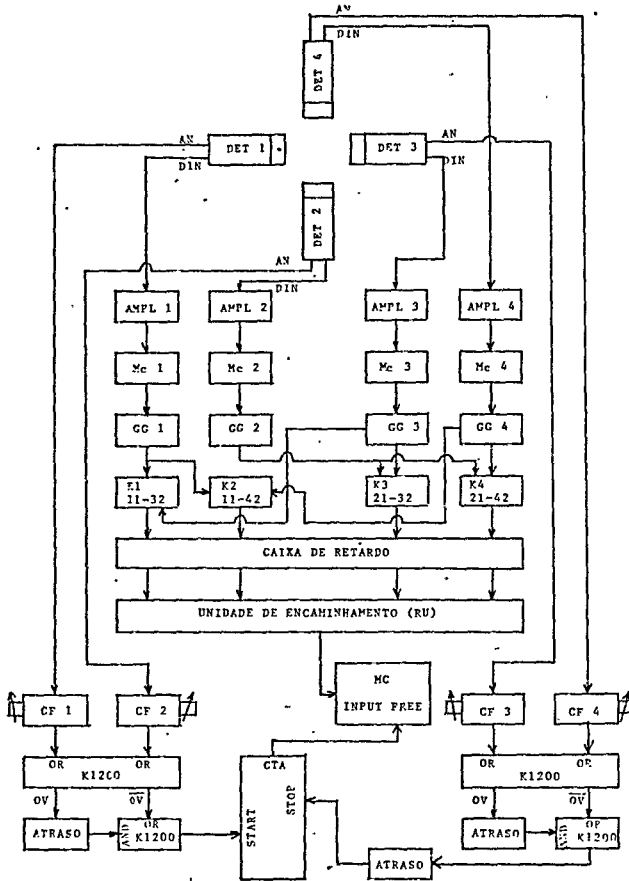
$$133 \text{ KeV}(\text{DET } 2) \times 480 \text{ KeV}(\text{DET } 3) \rightarrow 90^\circ$$

$$133 \text{ KeV}(\text{DET } 2) \times 480 \text{ KeV}(\text{DET } 4) \rightarrow 180^\circ$$

O START do CTA era sempre acionado pelos pulsos do DET1 e DET2, e o STOP sempre pelos pulsos dos detetores DET3 e DET4.

2.4 - Calibração e Tempo

Com a utilização de um Conversor Tempo-Amplitude(CTA)



DET: Detetores
 AMPL: Amplificadores
 Mc: Analisadores Mono-Canal
 GG: Conformadores de Pulso
 K: Coincidências

CF: Conformadores Rápidos de Pulso
 CTA: Conversor Tempo-Amplitude
 MC: Analisador Multi-Canal
 AN: Saídas de Anodo
 DIN: Saídas de Dinodo

Fig. 2.3.1 - Sistema de medida com quatro detetores.

combinado com o Conversor Analógico Digital (CAD) do MC, é necessário fazer uma calibração em tempo, ou seja, achar o equivalente em tempo correspondente à distância entre dois canais do MC. Esta calibração era feita com um Time Calibrator 462 ORTEC, que produz pulsos com uma diferença de tempo entre as emissões de N.t, onde N são números inteiros estatisticamente distribuídos, e t é um tempo bem determinado. A estabilidade do aparelho é de $\sim 10^{-3}$. A variação da linearidade era sempre inferior a 2%.

2.5 - Sistemas Para Variação da Temperatura

As temperaturas de $4,2^{\circ}\text{K}$, 77°K e 200°K eram obtidas mergulhando diretamente o recipiente com as amostras em He líquido, N líquido e em uma mistura de gelo seco com metanol, respectivamente. As temperaturas intermediárias, acima de 77°K , eram conseguidas através de um "dedo frio", controlada por um sistema de realimentação; uma corrente permanente mantinha o recipiente com a amostra na temperatura desejada, e uma corrente intermitente controlava os desvios desta temperatura. A medida, assim como o controle da temperatura da amostra, era realizado através de um termo-par de cobre-constantan.

A temperatura de 50°K foi obtida mergulhando-se o "dedo frio" diretamente em He líquido. Esta foi a temperatura mais baixa que conseguimos desta maneira.

CAPÍTULO III

DETALHES EXPERIMENTAIS

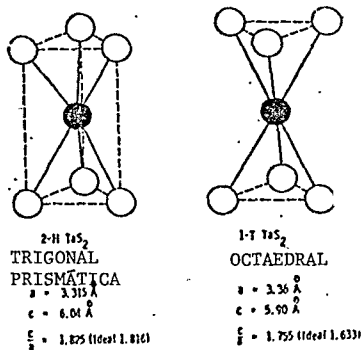
3.1 - Introdução aos Dicalcogenetos Laminares

Os dicalcogenetos laminares do tipo MX_2 , onde M = metal e X = calcogênio, formam uma família bem definida química e estruturalmente. São formados pela superposição de planos constituídos por átomos arranjados de forma hexagonalmente compacta (não cerradamente compacta), na sequência X-M-X, formando um "sanduiche". O cristal é formado pela superposição de "sandwiches", fracamente ligados entre si por ligação do tipo "van der Waals", enquanto que as ligações dentro dos "sandwiches" são do tipo covalente.

A coordenação do átomo metálico, dentro de um "sanduiche", nos dicalcogenetos laminares pode ser do tipo octaedral ou trigonal prismática, conforme disposições na Fig. 3.1.1 (23).

Fig. 3.1.1 - Comparação entre as estruturas cristalinas dos politipos 1T-TaS₂ e 2H-TaS₂.

Uma mesma composição estequiométrica dos dicalcogenetos laminares, como por exemplo MX_2 , pode se apresentar sob diferentes estruturas politípicas; assim, o



politipo 1T apresenta uma coordenação octaédrica pura; já os politipos 2H, 3R e 4Hc apresentam coordenação trigonal prismática; e os politipos 4Hb e 6R apresentam coordenação mista. A passagem de um politipo a outro depende essencialmente do tratamento térmico durante as suas sínteses.

À esta diferenciação politípica estão associadas marcantes variações das propriedades físicas. Assim, 2H-TaS₂ é um metal, passando inclusive a supercondutor na temperatura de 0,8°K, enquanto 1T-TaS₂ é um semi-condutor. Ainda, em função de

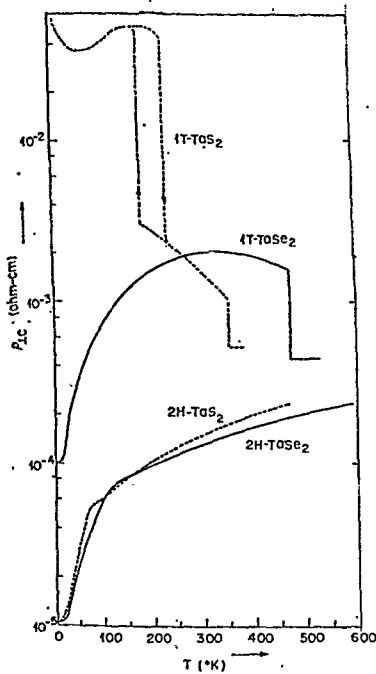


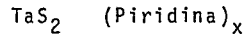
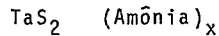
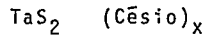
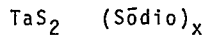
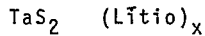
Fig. 3.1.2 - Variação da resistividade perpendicular ao eixo C para os politipos 1T e 2H do dicalcogeneto -Ta.

suas estruturas apresentarão características tão anisotrópicas uma mesma grandeza, resistividade por exemplo, tem valores muito distintos quando medida paralelamente e perpendicularmente aos planos laminares. Mesmo variações intra-politípicas, como mudança de um dos átomos constituintes, apesar de variações pequenas no espectro de raios-X, apresentam variações marcantes nas propriedades eletromagnéticas, como está ilustrado na Fig. 3.1.2 (24).

No nosso trabalho utilizamos o politipo 2H-TaS₂, isoladamente e intercalado com diferentes materiais.

3.2 - Preparação e Parâmetros Estruturais das Amostras

As amostras utilizadas neste trabalho foram todas preparadas por nós mesmos, desde o 2H-TaS_2 até os seus intercalados que foram:



tanto em suas fases anhidras como hidratadas.

3.2.1 - Preparação do 2H-TaS_2

Não existe um método definitivo e consagrado para a obtenção do 2H-TaS_2 . O método que utilizamos^(*) parte dos elementos que vão compor o material, S e Ta, em relação estequiométrica com excesso de 5% de S, segundo a relação:

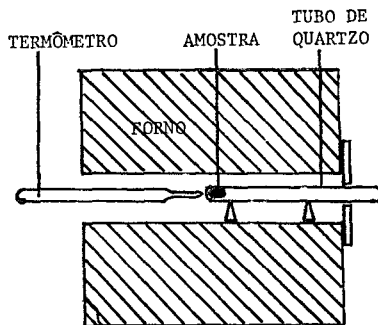
$$\text{gramas}_S = \text{gramas}_{\text{Ta}} \times \frac{2,05 \times 32,064}{180,948} \quad (3.2.1.1)$$

O Ta, cortado em tiras com dimensão de 50mm x 5mm x 50 μ é colocado em um tubo de quartzo de 200mm x 20mm \emptyset , junto com o S em excesso; para dopar o composto sintetizado com o isótopo-sonda Ta^{181} , coloca-se ainda junto ao S e Ta acima citados, uma peque

(*) O método foi desenvolvido no Anorg. Chem. Inst. der Universität Münster, RFA, pelo grupo do Prof. R. Schöllhorn.

na quantidade de Hf ativado, não superior a 300 ppm em relação à quantidade total de material. O tubo é selado em vácuo e ausência de umidade em seu interior, adicionando antes 1mg de iodo por cm^3 de volume interno do tubo. A preparação do 2H-TaS_2 é feita através de uma reação de transporte químico cujo princípio pode ser visto, por exemplo, em Schäfer⁽²⁵⁾. A sequência de variação da temperatura, com o tubo permanecendo cerca de 1 cm fora do forno conforme Fig. 3.2.1.1, é a seguinte^(*):

Fig. 3.2.1.1 - Arranjo para obtenção do 2H-TaS_2 .



- i - temperatura ambiente \rightarrow 500°C - 550°C , com passo de 250°C / 12 horas;
- ii - deixar em 500°C - 550°C por cerca de 12 horas;
- iii - 500°C - 550°C \rightarrow 900°C , em um sô passo;
- iv - deixar cerca de 48 horas em 900°C ;
- v - 900°C \rightarrow 800°C , em um sô passo;
- vi - deixar cerca de 48 horas em 800°C ;
- vii - remover o tubo mais para fora, em cerca de 5 cm, e deixar assim por cerca de 3 horas;
- viii - pôr o tubo por completo dentro do forno e reduzir a temperatura, em um sô passo, de 800°C \rightarrow 600°C ;
- ix - deixar cerca de 12 horas em 600°C ;

(*) Comunicação particular de A. Lerf.

- x - $600^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}$, em um sō passo;
- xi - deixar cerca de 12 horas em 500°C ;
- xii - desligar o forno e deixar esfriar lentamente.

O produto final consiste de pequenos cristais, em forma laminar, os maiores com cerca de $5\text{mm}\varnothing$, com cor cinza-azulada, com brilho metālico.

O forno utilizado para a s̄ntese era um forno de tubo com controle de temperatura, e o arranjo estā representado na Fig. 3.2.1.1

3.2.2 - Parāmetros Estruturais do 2H-TaS_2

O politipo 2H-TaS_2 apresenta em cada "sanduche" do cristal os ātomos de S colocados nos v̄rtices de um prisma trigonal, com um ātomo de Ta no centro deste prisma. Contudo, desde que cada "sanduche" estā deslocado de 60° com respeito ao "sanduche" adjacente, a distāncia repetitiva ē de dois "sanduches", o que faz com que sejam necessārios dois "sanduches" para a definiçāo da cēlula unitāria, o que estā representado pelo nūmero dois na fōrmula estequiomētrica; o H representa a estrutura dentro dos "sanduches", e que ē hexagonal.

Os parāmetros cristalogrāficos, assim como a representaçāo estrutural de alguns dicalcogenetos metālicos estāo na Tab. 3.2.2.1 e Figs. 3.2.2.1 - 3.2.2.2⁽²⁶⁾;

As distāncias inter-planares, aliadas ao raio covalente dos enxofres⁽²⁷⁾, mostram que o intervalo entre dois "sanduches" ē bastante pequeno⁽²⁸⁾.

A fraqueza da ligaçāo entre os "sanduches", do tipo

Tab. 3.2.2.1 - Parâmetros estruturais de dicálcogenetos com a mesma coordenação metálica.

	a [Å]	c/a	Ângulos Dentro do "Sanduíche"		Distâncias Dentro do "Sanduíche"		Altura do Intervalo ht [Å]	Distâncias Entre os "Sanduíches"	
			XXM c	XXM c	X-M [Å]	ht [Å]		X-X [Å]	M-M [Å]
NbS ₂	3.31	1.796	79° 00'	84° 10'	2.47	3.14	2.80	3.39	5.94
TaS ₂	3.31	1.825							
NbSe ₂	3.45	1.821	80° 10'	82° 50'	2.60	3.36	2.91	3.52	6.27
TaSe ₂	3.436	1.847	80° 20'	82° 46'	2.59	3.35	3.00	3.59	6.35

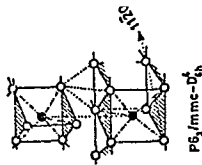


Fig. 3.2.2.1 - Aspectos estruturais do politipo 2H.

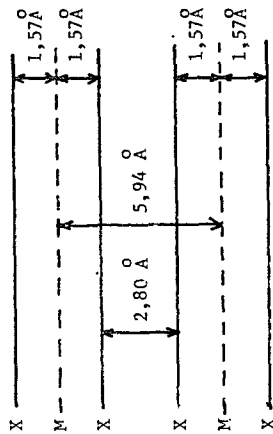
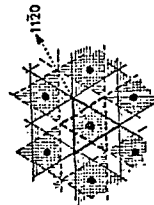


Fig. 3.2.2.2 - Distâncias interplanares no politipo 2H-TaS₂.



"van der Waals", permite a intercalação de compostos os mais variados entre os mesmos podendo o intervalo, nestas oportunidades, adquirir grandes dimensões.

As intercalações, ao menos no caso dos intercalados alcalinos parecem não alterar a estrutura tridimensional do hospedeiro quanto à sua justaposição atômica⁽²⁸⁾.

3.2.3 - Preparação, Características e Parâmetros Estruturais do Intercalado de Piridina: $TaS_2(C_6H_5N)_{1/2}$

Esta intercalação se processa nas etapas:

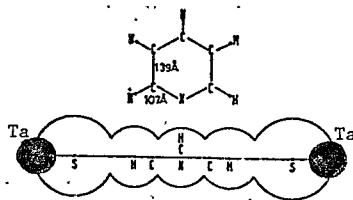
- i - coloca-se Piridina anhidra em contato com $2H-TaS_2$, em um tubo de quartzo;
- ii - faz-se vácuo no tubo enquanto este está mergulhado em Nitrogênio líquido, de tal forma que a Piridina esteja congelada;
- iii - fecha-se o tubo, em vácuo, e se o mantém, na temperatura de $100^{\circ}C$, durante 1 - 3 dias.

Segundo Parry⁽²⁹⁾ a intercalação da Piridina acarreta as seguintes transformações no $2H-TaS_2$:

- os átomos de Ta mudam sua sequência de justaposição de CC para CB; a justaposição dos átomos de S passa para AA;
- os "sandwiches" se deslocam de tal maneira que os S de dois "sandwiches" adjacentes modelam o intervalo segundo um arranjo trigonal prismático, que passa a ser a coordenação da Piridina no intervalo;

- os anéis moleculares da Piridina estão orientados perpendicularmente aos planos atômicos do TaS_2 , e com o átomo de nitrogênio (N) colocado no meio do intervalo, a 6 \AA do plano dos Ta⁽³⁰⁾, conforme Fig. 3.2.4.1;
- a composição estequiométrica do intercalado, segundo determinação por análise química, é $TaS_2(Pi)_{1/2}$.

Fig. 3.2.3.1 - Posição do anel Piridínico usando a dimensão do raio de van der Waals para o H.



Há um grande aumento de volume com a intercalação⁽³¹⁾, com os parâmetros de rede passando para: $a = 3,326 \text{ \AA}$; $c = 12,02 \text{ \AA}$.

Ainda segundo Parry⁽²⁹⁾, por razões estruturais e para que os dipolos das Piridinas se coloquem com sentidos opostos quando lado a lado em um mesmo plano, o $2H-TaS_2$ primitivo se rearranja, Figs. 3.2.3.2 – 3.2.3.3, o que faz com que os sítios do intervalo passem a ser trigonais prismáticos, com a Piridina se colocando de tal maneira que seu átomo de N esteja sempre o mais próximo possível de um átomo de Ta.

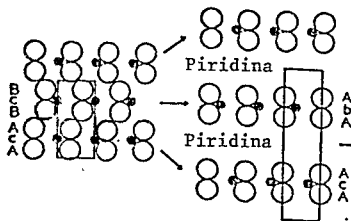
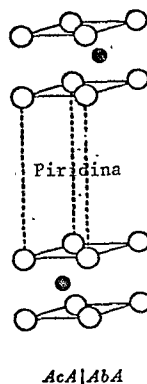


Fig. 3.2.3.2 - Separação dos "sandwiches" de $2H-TaS_2$ com a intercalação da Piridina, acompanhado da mudança de ordenamento atômico, segundo seção $(11\bar{2}0)$, antes e depois da intercalação.

Fig. 3.2.3.3 - Possível posição da Piridina no intervalo do "sanduíche" de TaS_2 .



3.2.4 - Preparação, Características e Parâmetros Estruturais do Intercalado de Amônia: $TaS_2(NH_3)$

A intercalação do 2H- TaS_2 pela Amônia é feita a $-70^{\circ}C$, em atmosfera de Amônia dentro de uma ampola de quartzo selada, sob exclusão de oxigênio (O_2) e água (H_2O), em um arranjo como o da Fig. 3.2.4.1. A transferência da NH_3 se dá por condensação no tubo 1, onde ela é também desumidificada.

Também nesta intercalação os "sanduíches" se rearranjam de tal maneira que os S se superpõem, com os Ta agora se distribuindo alternadamente segundo a sequência $AbA(NH_3)AcA(NH_3)$.

A composição estequiométrica do intercalado, obtida por análise química, é $TaS_2(NH_3)$ e a reação se processa com visível aumento de volume do 2H- TaS_2 hospedeiro⁽³²⁾.

Gamble⁽³²⁾ mostrou ainda que o eixo C3 da NH_3 está colocado paralelamente aos planos atômicos do TaS_2 , Fig. 3.2.4.2, já que movimentos em torno deste eixo, registrados por medidas de NMR, exigiram esta disposição estrutural. Os parâmetros cristalográficos do $TaS_2(NH_3)$ são: $a = 3,32 \text{ \AA}$; $c = 9,08 \text{ \AA}$ ⁽³³⁾.

Wittingham⁽³⁴⁾ coloca as NH_3 na coordenação trigonal prismática em relação aos S de dois "sanduíches" adjacentes, com os átomos de N possivelmente na mesma linha vertical dos áto-

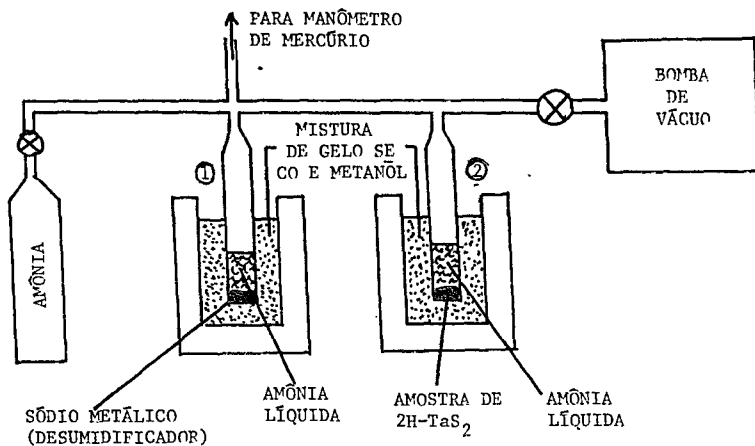
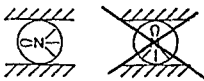


Fig. 3.2.4.1 - Arranjo para a intercalação de 2H-TaS_2 com Amônia^(*).

mos de Ta. O arranjo seria, possivelmente o mesmo da fase hidratada, Fig. 3.2.6.3, com as NH_3 ainda não substituídas por H_2O , conforme (34).

Fig. 3.2.4.2 - Disposição da NH_3 no intervalo entre os "sandwiches" do TaS_2 .



3.2.5 - Preparação, Características e Parâmetros Estruturais dos Intercalados Alcalinos: $\text{TaS}_2(\text{Li, Na, K, Cs})_{1/3}$

Até o momento não existe um método definitivo para in

(*) O arranjo experimental da Fig. 3.2.4.1, assim como o processo de intercalação foi sugerido, em comunicação pessoal, por H.D. Zagefka, da Anorganisch Chemisches Institut der Universität Münster, RFA.

tercalar os metais alcalinos em 2H-TaS_2 . Para as nossas intercalações utilizamos o método do sal fundente⁽²⁸⁾, e que consiste em fundir o cloreto ou iodeto alcalinos anhydros correspondentes em contato com o 2H-TaS_2 , em um tubo de quartzo selado em vácuo. As temperaturas exigidas para que ocorra a intercalação, assim como as relações quantitativas entre o 2H-TaS_2 e o sal alcalino dependem do alcalino específico a ser intercalado. O forno utilizado era do tipo Simon-Müller, com cerca de 10cm do tubo de quartzo permanecendo fora do forno e sendo resfriado por um jato de ar, de maneira a manter esta parte do tubo em uma temperatura não superior a 50°C . Os parâmetros para a intercalação dos alcalinos, segundo nossa própria experiência, estão na Tab. 3.2.5.1

Tab. 3.2.5.1 - Parâmetros Empíricos para a intercalação do 2H-TaS_2 pelos Elementos Alcalinos.

Alcalino	Relação (em gramas) sal alc./ 2H-TaS_2	Temperatura Ideal ($^\circ\text{C}$)	Tempo de Aquecimento (horas)
Lítio (Li)	5:1	800	12
Sódio (Na)	10:1	950	20
Potássio (K)	10:1	800	6
Césio (Cs)	8:1	800	20

Determinações químicas dão para a composição estequiométrica dos intercalados alcalinos, obtidos através do método do sal fundente, $\text{TaS}_2(\text{alcalino})_{1/3}$.

Um outro método que utilizamos para a intercalação do Li foi o de colocar o 2H-TaS_2 em contato com uma solução de Li-

-Butil em Hexano, à temperatura ambiente, em vácuo, em um sistema previamente limpo com Ar a fim de evitar a presença de H_2O com consequente hidratação do intercalado. Com este método o processo de intercalação é lento (se prolonga por cerca de 100 horas) e a composição final é $TaS_2(Li)$.

A intercalação do $2H-TaS_2$ pelos alcalinos altera os parâmetros cristalográficos do primeiro, principalmente na sua dimensão c , que agora passa a contar com o diâmetro do íon intercalado. Matsumoto⁽⁴⁾ determinou os parâmetros cristalográficos para os $2H-TaS_2(Na,K)_{1/3}$. Jellinek⁽³⁵⁾ determinou os parâmetros para os $TaS_2(Li,Na,K)_{2/3}$ (usou o metal alcalino puro para as intercalações em lugar dos seus sais, como no nosso caso). Lerf^(*) também se ocupou com a determinação dos parâmetros cristalográficos dos intercalados alcalinos; desta vez, porém, com $1/3$ de fração intercalada. Os parâmetros medidos estão na Tab. 3.2.5.2.

Tab. 3.2.5.2 - Parâmetros cristalográficos nos intercalados alcalinos $TaS_2(alc)_x$, fases anhidras.

Intercalado	a_M	c_M	a_J	c_J	a_L	c_L
$TaS_2(Li)_x$	-	-	3,33	6,44	3,33	6,42
$TaS_2(Na)_x$	3,34	7,18	3,345 3,337	7,27	3,34	7,345
$TaS_2(K)_x$	3,32	8,12	3,33	8,10	3,34	8,15
$TaS_2(Rb)_x$	-	-	-	-	3,35	8,60
$TaS_2(Cs)_x$	-	-	-	-	3,35	9,0

Nota: as dimensões dos parâmetros estão em Å.

(*) Comunicação pessoal.

Considerando que os diâmetros iônicos dos metais alcalinos (Li = 1,36 Å; Na = 1,94 Å; K = 2,66 Å; Rb = 2,96 Å; Cs = 3,38 Å) ⁽²⁷⁾ são maiores do que os aumentos da dimensão c no 2H-TaS₂ (vide Seção 3.2.2), podemos imaginar como os íons alcalinos estão compactamente distribuídos nos sítios delimitados pelos enxofres de dois "sanduíches" adjacentes que, em caso de que ocorra um giro de 60° de um "sanduíche" em relação a outro, é de natureza trigonal prismática; em caso de permanecer a sequência original quando da intercalação, é octaedral. Sabe-se que a primeira disposição ocorre em todas as fases intercaladas hidratadas assim como nos intercalados de NH₃ e Piridina; já a segunda disposição se apresenta no 2H-TaS₂(Li), quando esta intercalação é feita por um processo gradual pelo Li-Butil em Hexano ⁽²⁾, com o Li ficando na mesma linha vertical dos Ta. Quanto à situação dos outros intercalados alcalinos anidros, esta é ainda duvidosa: é aceito que vale para estes o mesmo que para o 2H-TaS₂(Li).

Ainda, a estequiometria TaS₂(alcalino)_{1/3} leva a crer que haja uma alternância de dois sítios vazios para um ocupado, nos supostos sítios octaedrais.

3.2.6 - Preparação, Características e Parâmetros Estruturais das Fases Intercaladas Hidratadas: TaS₂(alc)_{1/3}(H₂O)_y e TaS₂(NH₃)_{1/3}(H₂O)_{2/3}

Para obter a fase hidratada, em todos os intercalados assinalados, basta permitir que as fases anidras correspondentes fiquem expostas ao ar, já que todas elas são altamente

higroscópicas.

Os parâmetros cristalográficos dos intercalados alcalinos hidratados são bem melhor conhecidos do que os de suas correspondentes fases anhidras. A Tab. 3.2.6.1 apresenta alguns destes valores (36).

Tab.3.2.6.1 - Constantes da rede hexagonal, Distâncias Interlaminares $d(\text{Å})$, Alturas Interlaminares $\Delta d(\text{Å})$ das Fases Alcalinas Hidratadas do tipo $(\text{MS}_2)^{x-}(\text{A})_x^+(\text{H}_2\text{O})_y$.

A^+	$A^+_{0.1}(\text{H}_2\text{O})_y[\text{TiS}_2]^{0.1-}$				$A^+_{0.1}(\text{H}_2\text{O})_y[\text{NbS}_2]^{0.1-}$				$A^+_{0.1}(\text{H}_2\text{O})_y[\text{TaS}_2]^{0.1-}$			
	a	c	d	Δd	a	c	d	Δd	a	c	d	Δd
Li ⁺	3.38	11.40	11.40	5.69	3.35	22.82	11.41	5.46	3.33	23.29	11.65	5.60
Na ⁺	3.43	11.43	11.43	5.72	3.34	23.37	11.69	5.74	3.33	23.63	11.82	5.77
K ⁺	3.45	8.86	8.86	3.15	3.35	17.81	8.91	2.96	3.35	18.18	9.09	3.04
NH ₄ ⁺	3.45	8.83	8.83	3.12	3.34	17.95	8.98	3.03	3.34	17.94	9.07	2.92
Rb ⁺	3.46	8.91	8.91	3.20	3.33	17.96	8.98	3.03	3.33	18.18	9.09	3.04
Cs ⁺	3.46	9.19	9.19	3.48	3.34	18.36	9.18	3.23	3.32	18.53	9.27	3.22

No caso dos intercalados alcalinos hidratados não se conhece muito bem a localização das H₂O no intervalo, assim como sua concentração. Lerf (36) sugere as disposições das Figs. 3.2.6.1 - 3.2.6.2. A quantidade

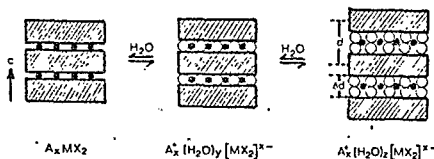
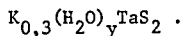
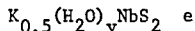


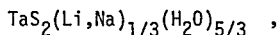
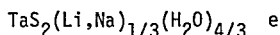
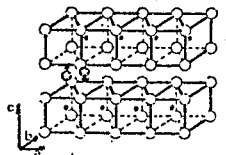
Fig. 3.2.6.1 - Esquema da reação de hidratação dos dicálcogenetos laminares ternários do tipo $A_x\text{MS}_2$ e os possíveis arranjos dos elementos após a reação.

de H₂O intercalada parece estar relacionada com o raio iônico do alcalino em questão; assim, para o K e Cs, a H₂O intercalada completaria a composição estequiométrica até $\text{TaS}_2(\text{K,Cs})_{1/3}(\text{H}_2\text{O})_{2/3}$. Já para os casos de Li e Na, com raios iônicos menores, sabe-se que a composição estequiométrica pode atingir até

Fig. 3.2.6.2 - Possível arranjo dos elementos nas fases hidratadas



• Ta, Nb
○ S
K Posições possíveis
Possíveis desvios da posição ideal.



sanduichando os íons

a) Perspectiva (1120) da célula unitária

b) Arranjo estrutural

alcalinos intercalados⁽³⁴⁾. Como os sítios disponíveis dentro do intervalo são bem definidos, é de se supor que as H₂O se coloquem também dentro dos prismas formados pelos S.

Na hidratação do TaS₂(NH₃) boa parte da NH₃ é substituída por H₂O. Segundo Wittingham⁽³⁴⁾, as moléculas de H₂O se colocam em sítios trigonais prismáticos, onde antes havia NH₃. Por análise térmico diferencial (ATD) foi constatado⁽³⁴⁾ que 2/3 das NH₃ são substituídas por H₂O, estabelecendo-se uma estrutura em que cada molécula de NH₃ fica completamente cercada por moléculas de H₂O, conforme arranjo da Fig. 3.2.6.3

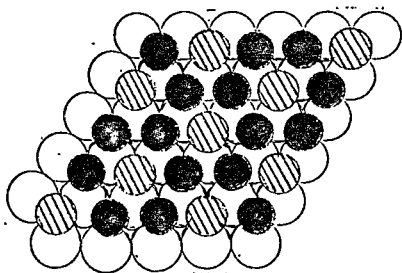


Fig. 3.2.6.3 - Arranjo proposto para o intercalado hidratado (NH₃)_{1/3}(H₂O)_{2/3}TaS₂

S ○ ; Amônia ⊗ ; água ●

Para a fase hidratada do TaS₂(Pi)_{1/2} não se conhecem as posições das H₂O, inclusive, muito pouco é conhecido sobre a fase hidratada do TaS₂(Pi)_{1/2}, não havendo nada concludente.

3.2.7 - Pequena Discussão Sobre a Fenomenologia da Intercalação do 2H-TaS₂ Pelos Elementos Alcalinos

A intercalação do 2H-TaS₂ pelos alcalinos parece que se torna mais difícil na medida que aumenta o número atômico do alcalino. Assim, para a intercalação do K grandes precauções tiveram de ser tomadas quanto ao tempo da preparação; mesmo assim, o espectro de IQ, Fig. 3.2.7.1, aliado ao pequeno valor da anisotropia no instante $t = 0$, $A(0)$, sugerem a existência de uma grande distribuição de estruturas para os micro-cristais. Isto não impede, contudo, a determinação da frequência de IQ, em média. No caso do Cs, a intercalação parece ter sido francamente ruim, como aparece na Fig. 3.2.7.2, onde fica evidenciada uma grande distribuição de frequências. É possível que a dimensão do raio iônico influencie no processo de intercalação; assim, nas intercalações de Li e Na, com raios iônicos 0,68 Å e 0,97 Å respectivamente as intercalações foram bastante boas. Já nas intercalações de K e Cs, com raios iônicos de 1,48 Å e 1,69 Å, os resultados não foram tão bons. Possivelmente ocorre a dificuldade de acomodar nos sítios do intervalo do 2H-TaS₂ íons com raio acima de um determinado valor. Contudo, NH₃ e Piridina, moléculas com dimensões bem superiores aos raios iônicos alcalinos, intercalam bastante bem.

Em verdade, o método de intercalação que utilizamos para os alcalinos, método do sal fundente, também poderia apresentar problemas uma vez que mostrou bons resultados para a intercalação do 2H-TaS₂ puro, enquanto que o 2H-TaS₂ que utilizamos é dopado com Hf na razão de, no máximo, 300 ppm que, se não apresentam problemas para IQ, podem talvez influir nos comple-

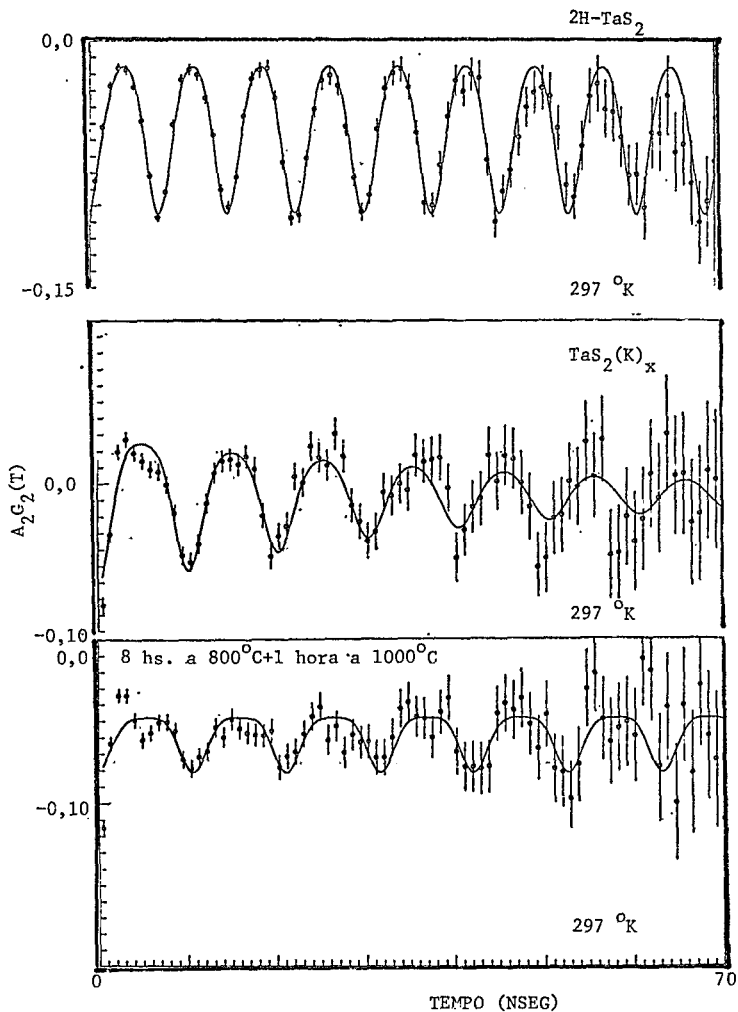


Fig. 3.2.7.1 - Espectros de IQ para o $TaS_2(K)_x$ a partir de amostras com diferentes tratamentos térmicos.

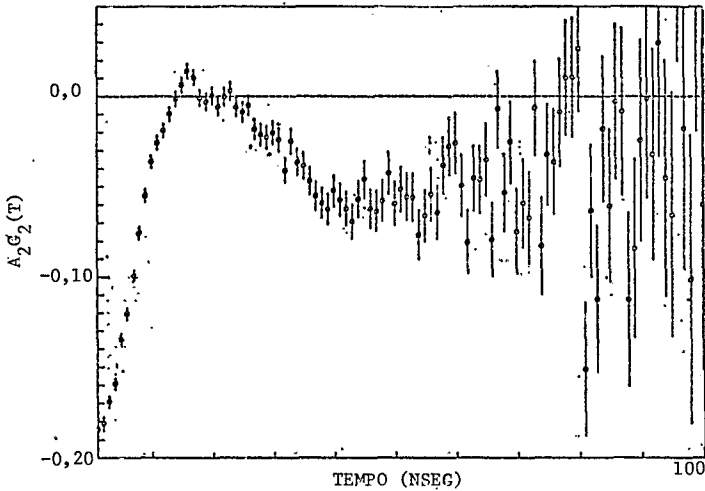
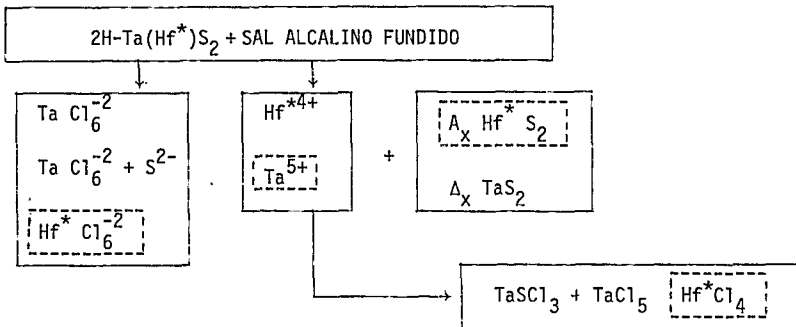


Fig. 3.2.7.2 - Espectro de IQ para o $TaS_2(Cs)$ com grande distribuição de frequências.

xos que poderiam se formar durante o processo de intercalação. Este processo químico está longe de ser conhecido em todos os seus pormenores. Alguns autores aceitam os seguintes passos (28):



Os compostos de Hf, formados a partir da impureza que utilizamos como isótopo-sonda, que se formam durante o processo de intercalação podem ter propriedades de fusão e volatilização

diferentes daqueles compostos de Ta que se formam durante o mesmo processo.

O máximo de 1/3 obtido na formação de $TaS_2(\text{alcalino})_{1/3}$ ainda não tem causa conhecida. Isto, talvez, possa ser atribuído ao fato de que nas temperaturas em que a intercalação ocorre, sempre por volta de 900°C , os íons possuem grande mobilidade, estabelecendo-se um equilíbrio ocupação-desocupação de sítios na faixa de 1/3 dos mesmos. Contrastando com este valor a intercalação lenta do Li, à temperatura ambiente, atinge à marca de completicidade $2H-TaS_2(Li)$. Por outro lado, as altas temperaturas utilizadas pelo método do sal fundente poderiam ocasionar defeitos na estrutura cristalina do $2H-TaS_2$, o que poderia ser a causa de boa parte da atenuação das anisotropias medidas, quando comparadas com a anisotropia não atenuada do $2H-TaS_2$.

3.2.8 - Parâmetros do Isótopo-Sonda Ta^{181}

O isótopo-sonda utilizado em todas as medidas que constam deste trabalho foi o Ta^{181} , que é o produto do decaimento do Hf^{181} , conforme representação da Fig. 3.2.8.1. Para as medidas de IQ utilizamos a correlação angular da cascata 133 KeV - 482 KeV. Para a obtenção do Hf^{181} foi irradiado o metal Hf natural por cerca de 30 dias, com neutrons térmicos em fluxo de aproximadamente 10^{14} neutrons/seg.cm², no Reator de Pesquisa FR2 em Karlsruhe, RFA. A alta atividade específica obtida, cerca de 5 milicuries, possibilitava o emprego de concentrações mínimas de Hf ativado nas amostras, de 50 ppm a 300 ppm. Além da ativação do Hf^{181} , eram ativados também o Hf^{180m} ($T_{1/2}=5,5$ horas)

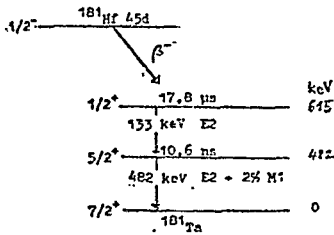


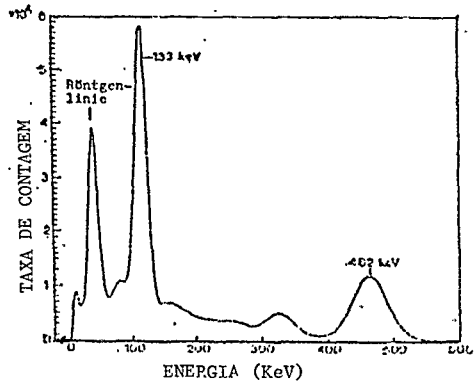
Fig.3.2.8.1 - Características da cascata do Ta^{181} usada para as medidas de CADP.

e o Hf^{175} ($T_{1/2} = 70$ dias). Para que o Hf^{180m} não interferisse nas medidas estas s̄o eram iniciadas, no m̄nimo, duas semanas ap̄s o t̄rmino da irradiaç̄o, com o que este is̄otopo j̄a havia decaido de todo. Por outro lado, o Hf^{175} n̄o tem nenhuma inflūncia sobre as medidas feitas com o Ta^{181} , uma vez que suas energias de transiç̄o est̄o longe das deste ũltimo is̄otopo, cujo espectro de energias est̄a na Fig. 3.2.8.2.

Fig. 3.2.8.2 - Espectro- γ do Hf ativado por neutrons. Os γ da cascata usada est̄o assinalados.

Os valores dos produtos dos coeficientes de orientaç̄o e distribuiç̄o angulares s̄o (37):

$$\begin{aligned}
 A_{22} &= -0,268 & A_{42} &= -0,318 \\
 A_{24} &= -0,062 & A_{44} &= -0,072
 \end{aligned}$$



3.2.9 - Recipientes Para as Amostras

Para as medidas das fases anhidras era usado como re-

ci^opi^oente o pr^oprio tubo de quartzo em que as mesmas eram preparadas para evitar que sofressem hidrata^oo. Para variar a temperatura das amostras, nestes casos, o tubo de quartzo era encaixado, justo, em uma manga de cobre que, por sua vez, estava ligada ao n^ocleo met^olico envolvido pela resist^oncia de aquecimento.

As fases hidratadas eram mantidas no pr^oprio tubo de quartzo em que eram sintetizadas ou eram transferidas para recipiente de cobre j^o descritos no par^ografo anterior.

CAPÍTULO IV

DISTRIBUIÇÕES ELETRÔNICAS NOS SISTEMAS INTERCALADOS

4.1 - Introdução

A peculiaridade estrutural dos dicalcogenetos laminares, "sandwiches" fracamente ligados entre si, sugere de imediato que estes compostos são mais ou menos favoráveis para propiciarem a intercalação de outros elementos nos intervalos dos "sandwiches" que os compõem. Os mecanismos de intercalação, no entanto, são pouco conhecidos, bem como a distribuição eletrônica que se estabelece para a formação do sistema intercalante-intercalado. Existem algumas evidências de que tanto o hospedeiro como intercalante devem apresentar algumas características para que ocorra o processo. Assim, elementos reconhecidamente doadores de elétrons intercalam com relativa facilidade, como é o caso dos alcalinos. Por outro lado, o hospedeiro deveria ter uma estrutura de banda tal que apresentasse estados passíveis de serem populados pelas cargas que lhe seriam doadas pelo intercalante. Assim, alguns dicalcogenetos, como é o caso do $2H-TaS_2$, são mais facilmente intercalados que outros politipos como, por exemplo, o $1T-TaS_2$.

Com base nestas evidências é geralmente aceito que o mecanismo de intercalação ocorre simultaneamente com a transferência de cargas do intercalado para o hospedeiro, mais especifi

camente para o seu plano metálico; por exemplo, o intercalado de Sn, $TaS_2(Sn)_x$, apresenta um espectro fotoelétrico que evidencia a diminuição da carga positiva dos íons de Ta (7). Hooley (38) sugere um mecanismo de intercalação do grafite que, com algumas reservas por se tratar de compostos diferentes, possa ser estendido para os dicalcogenetos metálicos: a intercalação se iniciaria a partir da adsorção do intercalante nos planos mais externos do hospedeiro; daí, ocorreria uma transferência de cargas para os planos imediatamente mais próximos com a consequente transformação da estrutura de bandas do grafite, de tal forma que as ligações se enfraqueceriam o suficiente para permitir a intercalação. Efetivamente, a partir de uma série de experiências este autor demonstrou que, para o caso dos alcalinos, a intercalação se inicia a partir dos planos mais externos para os mais equatoriais, sendo que vai sendo freada a medida que se aproxima destes últimos.

No caso da intercalação do $2H-TaS_2$ pela NH_3 , esta em fase gasosa, Acrivos (39) também parece ver evidências de que a intercalação se inicia nos planos mais externos do $2H-TaS_2$. Scruby (29) supõe que, no caso de intercalantes orgânicos, influencia na intercalação o potencial das moléculas orgânicas dentro do hospedeiro, a afinidade eletrônica entre intercalante e hospedeiro, a forma da molécula intercalante, a energia da rede cristalina do hospedeiro. Assim, na intercalação da Piridina, considerações eletrostáticas exigem que seus momentos de dipolo se coloquem em sentidos opostos um em relação aos outros para moléculas imediatamente próximas; isto deve levar a uma estrutura intercalar em que há população igual de moléculas com orientação oposta (29). Em particular, moléculas de Piridina vizinhas

teriam átomos de N associados com superfícies opostas que compõem o intervalo.

4.2 - Fornecimento e Transferência de Cargas

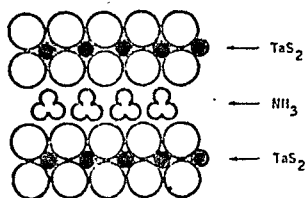
O processo de intercalação parece ser complementar àquele de doação e transferência de cargas; no caso de $2H-TaS_2$, para o plano do Ta. No caso dos alcalinos é conhecido, em todos os processos reativos que os envolvem, a sua predisposição em doar seu elétron único que fica fora das camadas fechadas que correspondem ao gás inerte com número atômico imediatamente inferior ao alcalino correspondente⁽⁸⁾. Mas, tanto a NH_3 , como a Piridina são conhecidas como sendo fracas doadoras de carga e, no entanto, também cedem elétrons quando de suas intercalações. Uma tentativa para explicar o mecanismo de doação de cargas, assim como a sua distribuição no sistema intercalado, foi aquela de Acrivos⁽⁴⁰⁾.

4.2.1 - Modelo de Superposição

Nesta proposição, os orbitais dos elétrons não pareados do N da NH_3 e Piridina se superpõe com os orbitais dos elétrons de condução do Ta, segundo esquematização da Fig.4.2.1.1. Este modelo apresenta algumas inconsistências:

- os orbitais do N "cruzarem" uma zona altamente negativa como a dos S;
- o fato de a NH_3 e Piridina "doarem" seus elétrons para os Ta,

Fig. 4.2.1.1 - Arranjo e distribuição dos elétrons no $2H-TaS_2(NH_3)$ segundo o modelo de superposição.



quando é conhecido que o N, nas condições em que se encontra nas duas moléculas, é mau doador;

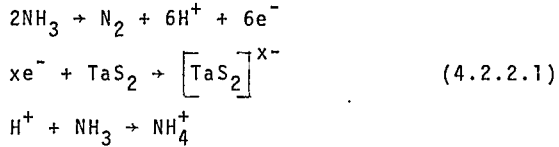
- o modelo supõe que o eixo C3 da NH_3 seja perpendicular aos planos laminares quando constatações mais recentes, a partir de medidas de NMR, mostram que o eixo C3 está colocado paralelamente aos planos laminares ⁽⁴¹⁾;
- este modelo assume a imobilidade da NH_3 no intervalo quando, mais recentemente ⁽⁴¹⁾ foi evidenciada sua mobilidade.

No caso da Piridina, o modelo de superposição supõe as mesmas características da NH_3 no que concerne aos elétrons não pareados do N. Quanto à imobilidade da Piridina, sugerida pelo modelo, esta realmente existe; porém, mais em função de a Piridina ser uma molécula grande, com conseqüente difícil mobilidade, do que propriamente por virtude do modelo.

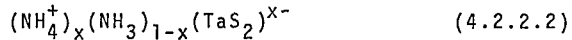
4.2.2 - Modelo Iônico

Mais recentemente foi sugerido ⁽⁴²⁾ um mecanismo para explicar o aparecimento e transferência de cargas quando da intercalação, tanto para a NH_3 como Piridina, em $2H-TaS_2$. Segundo este modelo tanto a NH_3 quanto a Piridina, quando em contato com o $2H-TaS_2$, em determinadas condições de temperatura e ambientais específicas, seriam em parte oxidadas, a partir de duas NH_3 ou/e de duas Piridinas, formando um amonium, NH_4^+ , ou/e Piridinium, Py^+ ,

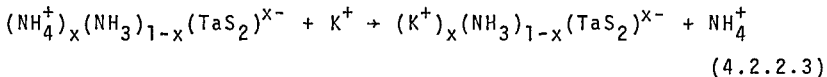
respectivamente. Este modelo foi sugerido a partir de resultados obtidos por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (neste caso foi usado $^{15}\text{NH}_3$). A reação que deve ocorrer, para a intercalação da NH_3 , seguiria as seguintes etapas:



Os elétrons assim liberados iriam para a banda de condução do Ta e os prótons correspondentes, em uma exata compensação de cargas, permaneceriam no intervalo, junto das NH_3 , de tal maneira que a composição final do sistema intercalante-intercalado seria:



Que o NH_4^+ é um produto final da reação, os proponentes do modelo iônico demonstraram pela reação de troca de íons:



Então, a intercalação do 2H-TaS_2 pela NH_3 está ligada a uma reação de oxidação-redução; o composto que se forma pode ser considerado como um polieletrólito, com cargas negativas no plano dos Ta, e com o intervalo mantendo os cátions NH_4^+ . Ainda, o modelo iônico, além de proporcionar as cargas para a transferência, coloca o eixo C3 das NH_3 paralelamente aos planos laminares: cada cátion NH_4^+ ficaria ladeado por moléculas de solvata

ção de NH_3 , com o orbital de seus elétrons não pareados direcionados para o cátion NH_4^+ , conforme Fig. 4.2.2.1. E mais ainda, efeitos de anisotropia observados no mecanismo de relaxação spin-rede⁽³²⁾ não poderiam ser explicados

a partir de uma estrutura rígida. Em verdade, a ausência de picos correspondentes

a uma super-rede quando da difração de neutrons em $\text{TaS}_2(\text{NH}_3)$ favorecem uma situação de mobilidade para as NH_3 ⁽⁴³⁾; finalmente, sô moléculas solvatan

tes podem ser extraídas irreversivelmente de uma rede cristalina, e isto ocorreu com o $\text{TaS}_2(\text{NH}_3)$: Acrivos⁽⁴⁴⁾ e Dines⁽⁴⁵⁾ já haviam notado que, após a amônia ser intercalada em 2H-TaS_2 , sô parte dela sofria desintercalação quando em vácuo. O primeiro mediu um valor de 1/2 para a quantidade de amônia desintercalada e o segundo mediu o valor de 2/3. Esta desintercalação parcial, difícil de ser explicada pelo modelo de superposição, onde as amônias são consideradas como permanecendo íntegras dentro do intervalo, aceita facilmente a análise do modelo iônico. A existência, no intervalo, de estruturas do tipo $\text{H}^+(\text{NH}_3)$ e/ou $(\text{NH}_4^+)(\text{NH}_3)_2$ permite que as amônias não degradadas sejam desintercaladas, permanecendo aquelas no intervalo. E ainda, estas estruturas são de formação fortemente exotérmica e sô começam a se decompor em vácuo e temperatura de cerca de 100°C.

Em verdade, a formação de NH_4^+ já havia sido sugerida quando da adsorção de NH_3 em sílica-gel⁽⁴⁶⁾. Neste caso o próton para a formação do NH_4^+ viria de um grupo silanol da superfície da sílica-gel, ou de uma molécula de H_2O residual. Em se tratando do 2H-TaS_2 , não existem os grupos silanol e a presença de H_2O residual é bastante improvável, pois a presença destas

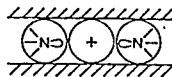


Fig. 4.2.2.1 - Possível arranjo da NH_3 intercalada em TaS_2 .

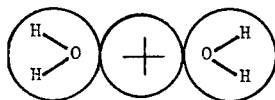
se manifestaria como uma variação da IQ nas medidas para o $2H-TaS_2$. O que parece acontecer é que o $2H-TaS_2$ funciona como uma espécie de catalisador para a reação de oxidação das NH_3 ; sua estrutura peculiar em lâminas facilitaria a aproximação e reação das NH_3 . A razão de só parte das NH_3 se oxidarem permanece ainda obscura. O que pode estar ocorrendo é que as características estruturais e eletrônicas das superfícies das lâminas de TaS_2 facilitam a reação das amônias, até que se estabeleça um equilíbrio, e a reação seja interrompida.

Para a formação da fase intercalada hidratada do $TaS_2(NH_3)$, duas das NH_3 originariamente intercaladas seriam substituídas por H_2O , de tal maneira que cada NH_3 restante ficaria cercada por um anel de moléculas de H_2O ⁽³⁴⁾, sendo que tanto as H_2O como as NH_3 estariam em uma coordenação trigonal prismática em relação aos S. A semelhança, para as fases hidratada e anhidra, dos parâmetros cristalográficos e as análises termogravimétricas indicam que as H_2O intercaladas têm pouca influência, ou nenhuma, na ligação das NH_3 restantes com o hospedeiro; formam tão somente um anel de solvatação em torno das NH_3 de tal forma que, quando as NH_3 são desintercaladas, também as H_2O são expelidas. Deve existir, portanto, uma forte interação entre as NH_3 e a H_2O . O modelo iônico é também favorável à hidratação: as amônias não degradadas são substituídas, parte delas, porém, que assumiram uma estrutura iônica quando da intercalação, permanecem no intervalo.

Apesar de Schöllhorn⁽⁴²⁾ haver determinado um valor para $x = 0,10$ na estrutura $(NH_4^+)_x(NH_3)_{1-x}(TaS_2)^{x-}$ foi achado, por análise química⁽³⁴⁾, que 2/3 das NH_3 são substituídas por H_2O , o que daria $x = 1/3$. Este último valor pode explicar o fa

to conhecido de 2/3 das NH_3 intercaladas podem ser extraídas do $\text{TaS}_2(\text{NH}_3)$ ⁽⁴⁷⁾, e que 2/3 das NH_3 podem ser substituídas por H_2O ⁽³⁴⁾; 1/3 do intercalado seria constituído por NH_4^+ , que não pode ser substituído por solvente neutro, como é o caso da H_2O , e não pode ser removido sem destruir toda a estrutura, por causa da neutralidade da carga total do sistema. Por outro lado, outros cátions, como o caso já mencionado do K^+ , substituem NH_4^+ com facilidade. A fase hidratada do $\text{TaS}_2(\text{NH}_3)$ estaria arranjada como na Fig. 4.2.2.2.

Fig.4.2.2.2 - Possível arranjo da fase hidratada do $\text{TaS}_2(\text{NH}_3)$.

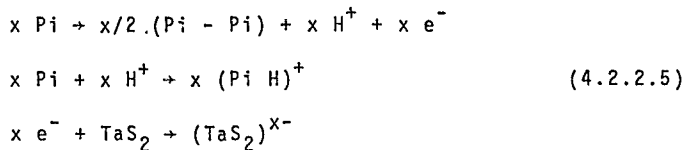


A disparidade das frações de NH_3 e NH_4^+ sugeridas acima podem provir de:

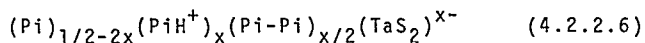
- i - Schöllhorn⁽³⁵⁾ intercalou a amônia na temperatura ambiente e Butz⁽⁴²⁾ na temperatura de -70°C ;
- ii - o 2H-TaS_2 da Ref. (35), como foi constatado posteriormente^(*) não era puro, mas uma mistura dos politipos 2H-TaS_2 e 6R-TaS_2 .

Para a intercalação da Piridina ocorreria uma reação de oxidação-redução com a conseqüente formação de Piridinium onde, pela união de duas Piridinas, são liberados dois elétrons que são transferidos para o plano dos Ta e dois prótons que permaneceriam no intervalo, ligados a Bipyridina formada⁽⁴⁸⁾:

(*) Comunicação pessoal através de A. Lerf.



A oxidação de uma parte das moléculas de Piridina durante a intercalação dá origem à formação de Bpiridina e de prótons que são aceitos pelas moléculas de Piridina da vizinhança ou pelas próprias Bpiridinas recém formadas. Quanto aos elétrons provenientes deste processo de redução, passam para a banda de condução do "sanduiche", no caso do Ta. Uma representação idealizada da intercalação pela Piridina pode ser dada pela fórmula iônica:



A nova estrutura pode ser descrita como consistindo por camadas do TaS_2 suportando elétrons delocalizados, com Pi^+ e Bpiridinas solvatados por moléculas neutras de Pi no intervalo.

Beal⁽⁴⁹⁾, através de medidas de ressonância de plasma pôde determinar que ocorre a transferência, quando da intercalação de Piridina em 2H-TaS_2 , de $0,25 \text{ e}^-/\text{Ta}$. Como veremos mais adiante neste trabalho, nossos resultados favorecem o modelo iônico para a intercalação, concordam com o valor $x = 0,33$ no caso da intercalação da NH_3 e, a partir do valor de carga transferida determinado por Beal, estabelece a relação quantitativa Pi^+/Pi que deve existir no intervalo do 2H-TaS_2 quando da intercalação da Piridina.

CAPÍTULO V

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 - Introdução

Esta apresentação consiste essencialmente nos valores das frequências de interação quadripolar (FIQ), ν_Q , e nas distribuições destas frequências em torno de um valor médio, $\delta = 2\sigma/\omega$, nas diferentes temperaturas em que foram efetuadas as medidas. As FIQ aparecem sob a forma de variações da anisotropia da correlação angular da cascata 133 KeV - 482 KeV do isótopo-sonda Ta¹⁸¹.

As variações oscilantes da anisotropia, no caso do 2H-TaS₂, na medida em que não são atenuadas, sugerem que a matriz que utilizamos para as intercalações possuía uma boa estrutura cristalina, onde a FIQ era bem determinada, e sem distribuição de frequências significativa.

Cada série de espectros, correspondentes às IQ medidas em um intercalado específico vem encimada, para efeito de comparação, pelo espectro da variação da anisotropia no 2H-TaS₂. São visíveis as variações na frequência das oscilações, sempre para menor, em relação àquela da matriz. Na maior parte dos espectros existe também um $\delta \neq 0$.

5.2 - Resultado da IQ Medida no 2H-TaS₂

5.2 - Resultado da IQ medida no 2H-TaS₂

O espectro da CADP para o 2H-TaS₂ vem encimando todos os conjuntos de espectros medidos para as diferentes intercalações. Deste espectro podem ser tirados a FIQ e o δ , que apresentaram os valores:

$$\nu_Q(2H-TaS_2) = 870 \text{ MHz} \quad ; \quad \delta = 0\% \quad ; \quad \text{temperatura ambiente}$$

Na matriz que apresentou os valores acima para a IQ foram feitas todas as intercalações.

5.3 - Resultados de IQ Medidos nos TaS₂(Alcalinos)_{1/3}

Estes valores, para as fases hidratada e anhidra, estão registrados na Tab. 5.3.2 e foram extraídos da análise dos espectros da variação da anisotropia, que vão da Fig. 5.3.1 até a Fig. 5.3.4. Esta análise já foi apresentada no Capítulo I.

Dentro de uma fase específica, a variação da IQ é pequena. A Tab. 5.3.1 registra esta variação:

Tab. 5.3.1 - Variação da IQ com a temperatura nos intercalados alcalinos.

Intercalado Alcalino	ν_Q (MHz)	$\Delta\nu_Q/ T$ (KHz/ ^o K)
TaS ₂ (Li) _{1/3}	21,98 ± 0,25	- 75,00
TaS ₂ (Na) _{1/3}	20,62 ± 0,17	- 70,37
TaS ₂ (Na) _{1/3} (H ₂ O) _y	46,48 ± 0,47	-158,63

$$\Delta\nu_Q = \nu_Q(4,2^{\circ}\text{K}) - \nu_Q(297^{\circ}\text{K})$$

$$\Delta T = 4,2^{\circ}\text{K} - 297^{\circ}\text{K}$$

Tab. 5.3.2 - Frequências de interação quadripolar (ν_Q) e distribuição de frequências ($\delta = 2\sigma/\omega$) medidas nos intercalados alcalinos, fase anidra e hidratada, em diferentes temperaturas.

Intercalado Alcalino	Temperatura (°K)	ν_Q (MHz)	$\delta = 2\sigma/\omega$ (%)
TaS ₂ (Li) _{1/3}	297,0	682,11 (2,86)	0,0 (fixo)
	4,2	714,09 (4,77)	3,18 (0,66)
	77,0	686,21 (3,54)	1,92 (0,59)
	—	453,12 (20,67)	30,94 (5,84)
	200,0	701,14 (4,38)	2,98 (0,62)
	297,0	694,60 (3,85)	3,72 (0,54)
TaS ₂ (Li) _{1/3} (H ₂ O) _y	297,0	651,97 (2,55)	0,0 (fixo)
TaS ₂ (Na) _{1/3}	297,0	627,37 (2,01)	2,4 (0,34)
	4,2	647,99 (2,86)	2,41 (0,43)
	50,0	642,02 (3,92)	2,96 (0,58)
	77,0	653,68 (1,91)	2,28 (0,30)
	115,0	647,99 (2,86)	2,41 (0,43)
	140,0	643,13 (3,28)	3,42 (0,49)
	175,0	640,49 (2,75)	2,60 (0,41)
	200,0	640,35 (3,49)	2,10 (0,52)
	250,0	629,55 (3,49)	1,86 (0,54)
	290,0	623,72 (4,56)	2,6 (0,71)
TaS ₂ (Na) _{1/3} (H ₂ O) _y	297,0	644,34 (2,78)	0,0 (fixo)
	77,0	657,58 (3,60)	0,89 (0,53)
	4,2	690,82 (3,80)	0,0 (fixo)
	110,0	661,33 (6,96)	0,0 (fixo)
	130,0	661,06 (10,17)	8,96 (1,5)
	160,0	661,17 (6,36)	5,4 (0,96)
	200,0	661,86 (4,35)	2,6 (0,68)
	230,0	652,03 (4,45)	0,0 (fixo)
	260,0	646,17 (4,31)	0,0 (fixo)
	280,0	643,95 (4,56)	0,0 (fixo)
	300,00	634,46 (4,66)	0,0 (fixo)
	360,00	634,77 (5,72)	0,0 (fixo)
	385,0	648,25 (8,90)	0,0 (fixo)
TaS ₂ (K) _{1/3}	297,0 (KI)	680,31 (4,46)	5,83 (0,66)
	297,0	665,47 (5,29)	4,49 (0,82)

Segundo os valores da Tab. 5.3.2 as FIQ ν_Q diminuem, a partir daqueles valores medidos a 4,2°K até aqueles valores medidos na temperatura ambiente. Todos os valores de ν_Q estão dentro de uma faixa de cerca de 80 MHz. As fases alcalinas hidratadas,

na temperatura ambiente, possuem seus valores de ν_Q bastante pr6ximos entre si, dentro de uma faixa da ordem de 15 MHz.

As Fis. 5.3.1 - 5.3.4 s6o de espectros de correla76o angular tempo-diferencial perturbada (ECATDP) para a IQ nuclear do Ta nos diferentes intercalados alcalinos, fases anhidra e hidratada, que estudamos, em diferentes temperaturas. As linhas s6lidas representam o resultado do ajuste, por m6nimos quadrados, para as fun76es de correla76o angular apresentados no Cap6tulo I.

Todas as s6ries de figuras dos (ECATDP) dos intercalados vem encimadas pela figura do (ECATDP) do 2H-TaS₂ puro, ou seja, n6o intercalado, para efeitos de compara76o.

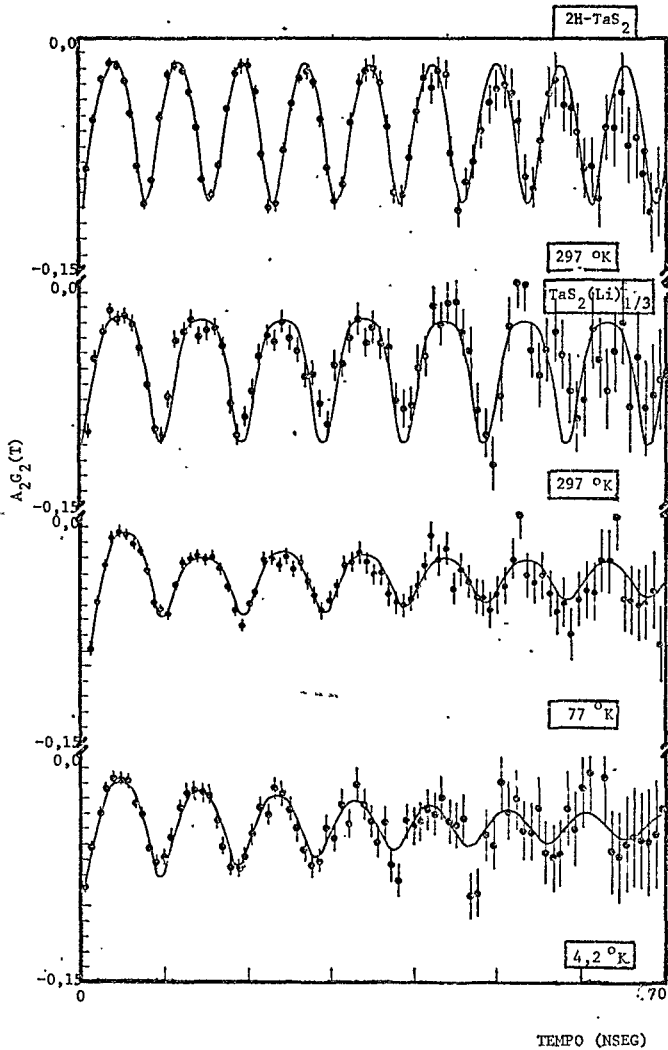


Fig. 5.3.1 - $TaS_2(Li)_{1/3}$ e $TaS_2(Li)_{1/3}(H_2O)_y$

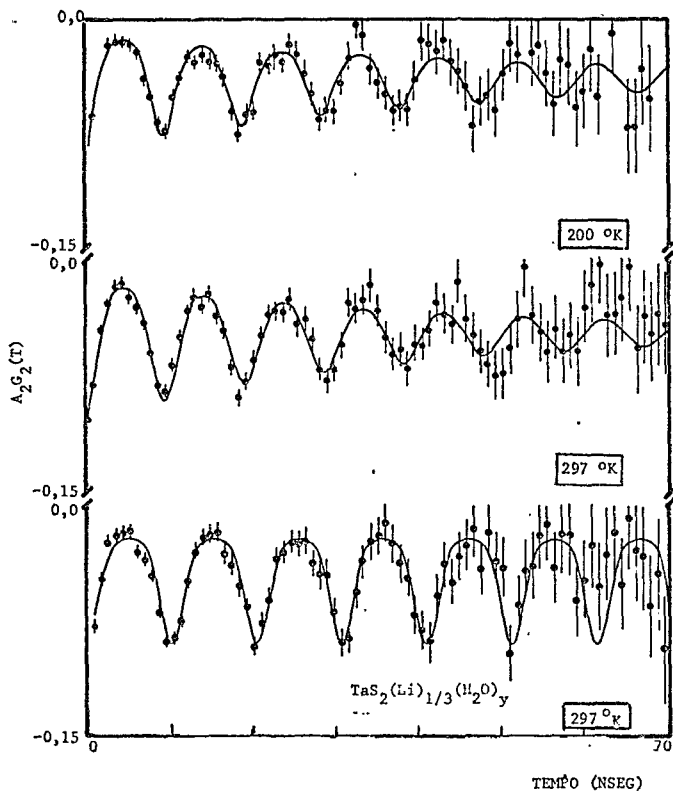


Fig. 5.3.1

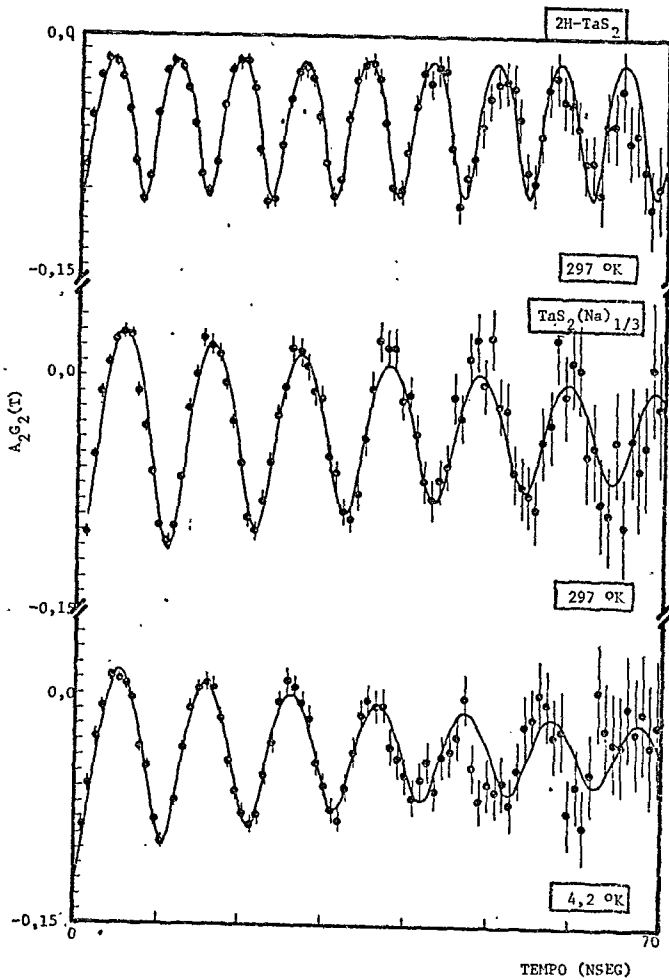


Fig. 5.3.2 - $TaS_2(Na)_{1/3}$

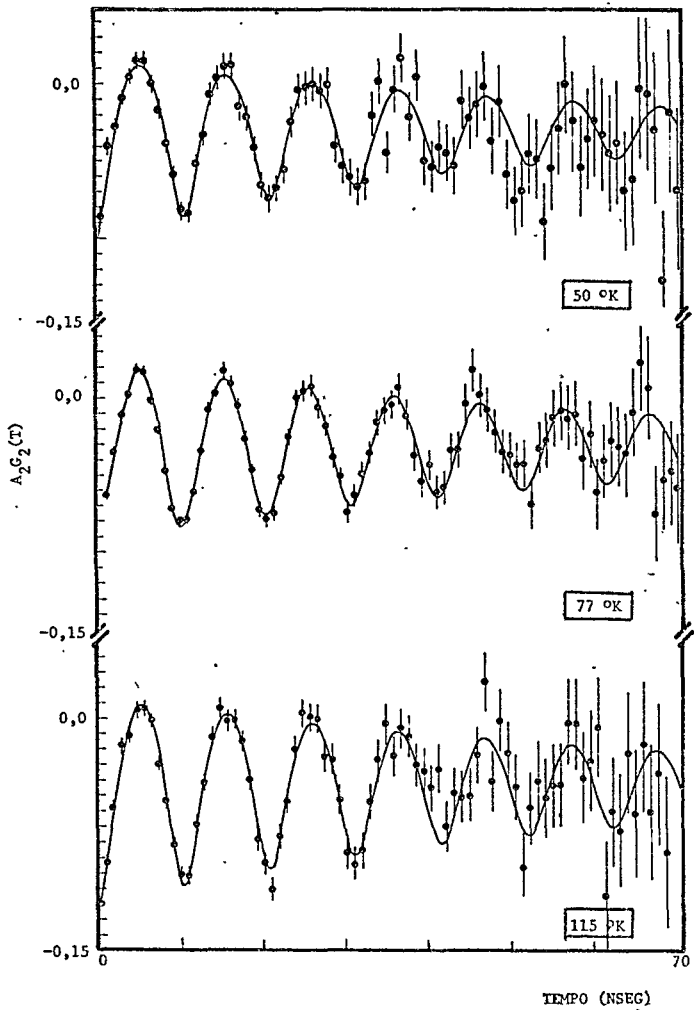


Fig. 5.3.2

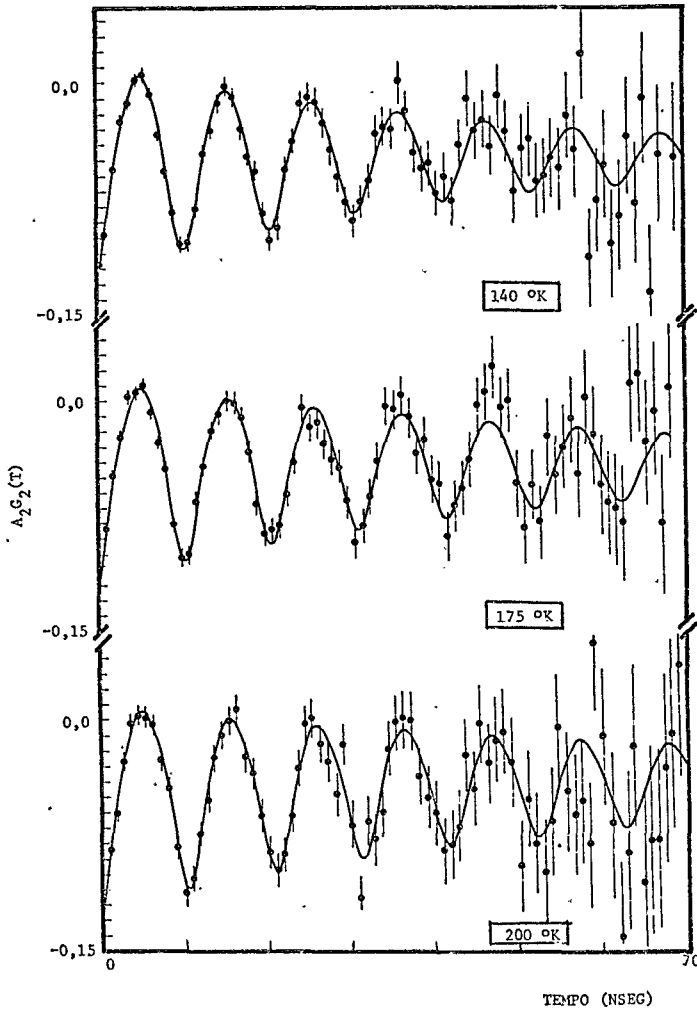


Fig. 5.3.2

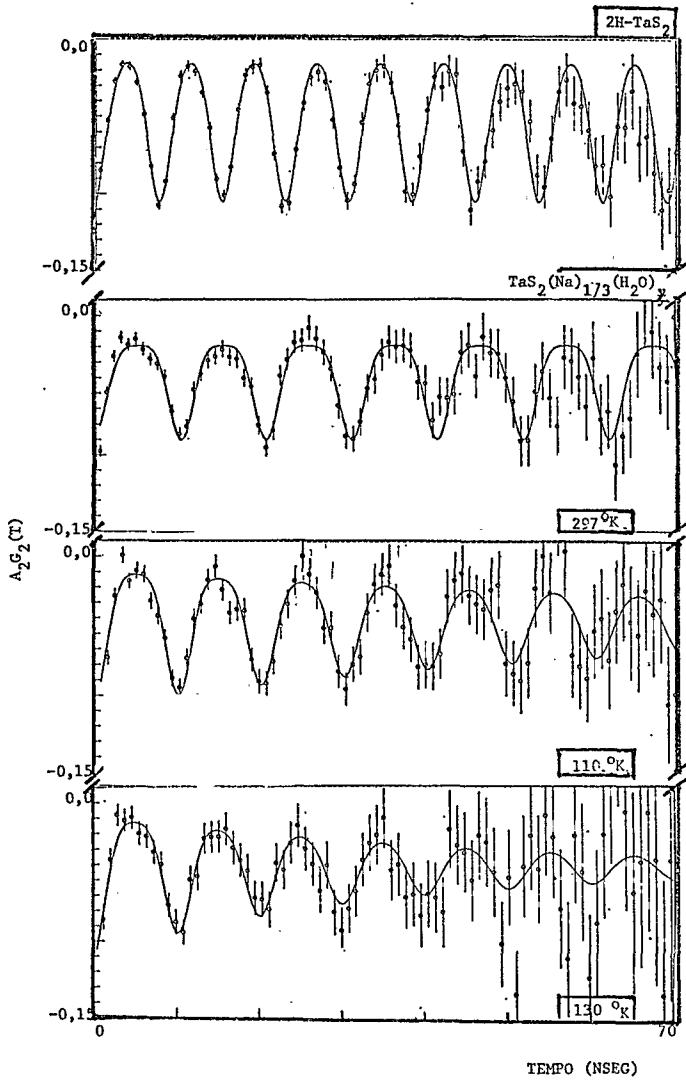


Fig. 5.3.3 - $TaS_2(Na)_{1/3}(H_2O)_y$

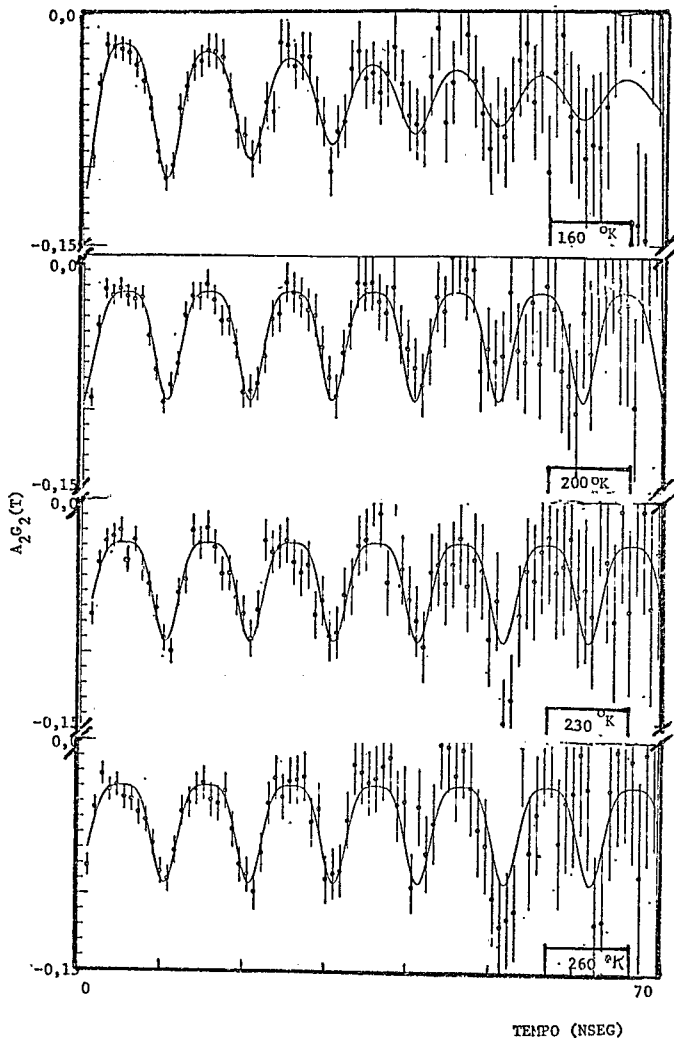


Fig. 5.3.3

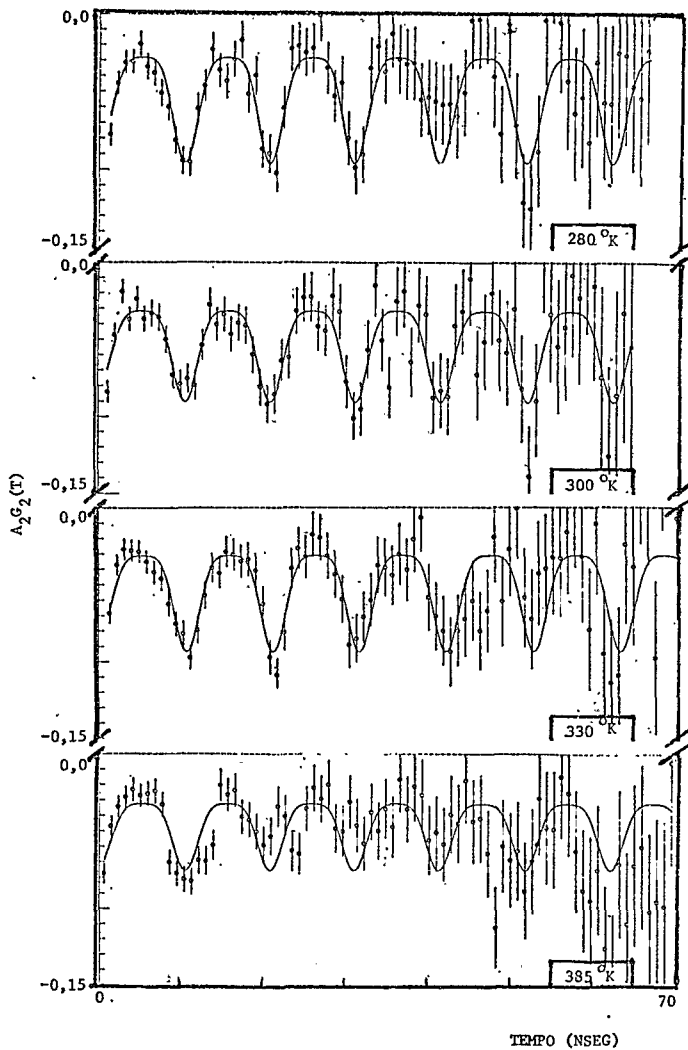


Fig. 5.3.3

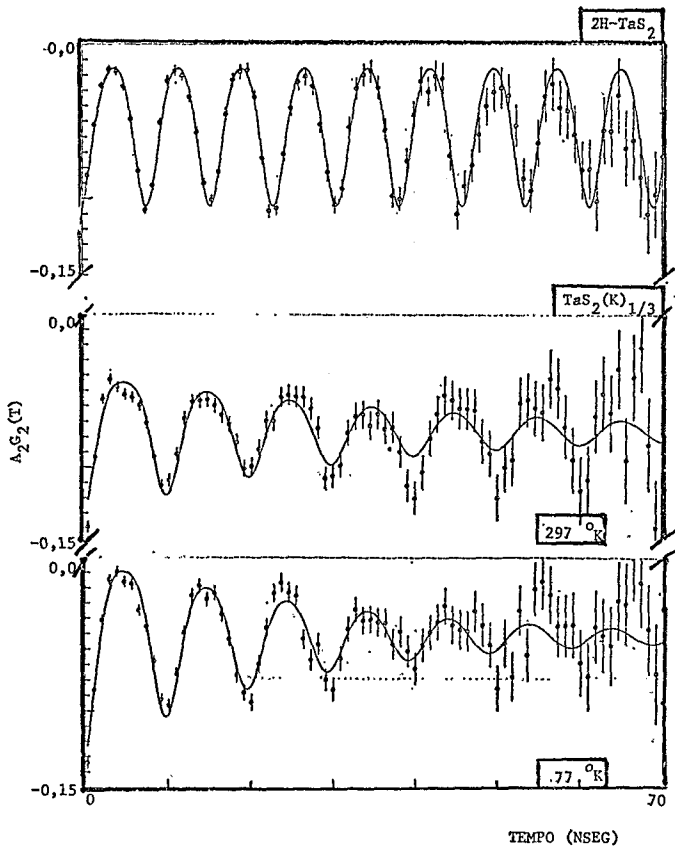


Fig. 5.3.4 - TaS₂(K)_{1/3}

5.4 - Resultados de IQ Medidos no $TaS_2(Li)_x$

Os valores da FIQ v_Q estão na Tab. 5.4.1. Estes valores foram obtidos a partir da análise dos espectros que compõem a Fig. 5.4.1.

Tab. 5.4.1 - Frequências de interação quadripolar (v_Q) e respectivas populações relativas medidas durante a intercalação de $2H-TaS_2$ pelo processo Li-butyl em solução de hexano; tempo médio para cada medida ~ 12 h.

Medida Nº	$P_1(867,08MHz)$	$P_2(617,98MHz)$	$P_3(496,08MHz)$	$P_4(377,36MHz)$
0	1,00	0,00	0,00	0,00
1	0,632(24)	0,247(27)	0,115(32)	0,006(24)
2	0,264(30)	0,395(34)	0,275(33)	0,066(32)
3	0,190(34)	0,297(37)	0,390(36)	0,123(29)
4	0,134(32)	0,232(34)	0,436(32)	0,208(29)
5	0,115(30)	0,228(36)	0,401(34)	0,256(26)
6	0,081(32)	0,189(34)	0,492(30)	0,338(28)
7	0,050(24)	0,218(24)	0,362(24)	0,370(24)
8	0,032(25)	0,168(26)	0,382(25)	0,418(26)
9	0,00 (25)	0,141(25)	0,382(25)	0,477(25)
10	0,00 (30)	0,107(31)	0,374(31)	0,519(30)
11	0,00 (23)	0,074(22)	0,377(23)	0,549(21)
12	0,00 (26)	0,087(26)	0,356(26)	0,557(26)
13	0,00 (25)	0,082(22)	0,262(26)	0,656(24)
14	0,00 (26)	0,066(25)	0,311(25)	0,673(24)
15	0,00 (26)	0,061(25)	0,261(26)	0,678(26)
16	0,00 (25)	0,081(25)	0,248(24)	0,671(26)
17	0,00 (25)	0,014(25)	0,236(25)	0,750(24)
18	0,00 (27)	0,044(27)	0,191(27)	0,765(26)
19	0,00 (30)	0,005(30)	0,225(29)	0,770(25)
20	0,00 (30)	0,00 (30)	0,220(30)	0,780(30)
21	0,00 (30)	0,036(27)	0,145(27)	0,819(26)
22	0,00 (15)	0,00 (15)	0,136(15)	0,866(13)

As Figs. 5.4.1 são de espectros de correlação angular

tempo-diferencial perturbada para IQ nuclear do Ta na intercalação gradual do $\text{TaS}_2(\text{Li-butil})_x$, em diferentes frações de intercalação. As linhas sólidas representam o resultado do ajuste, por mínimos quadrados, para as funções de correlação angular apresentadas no Capítulo I.

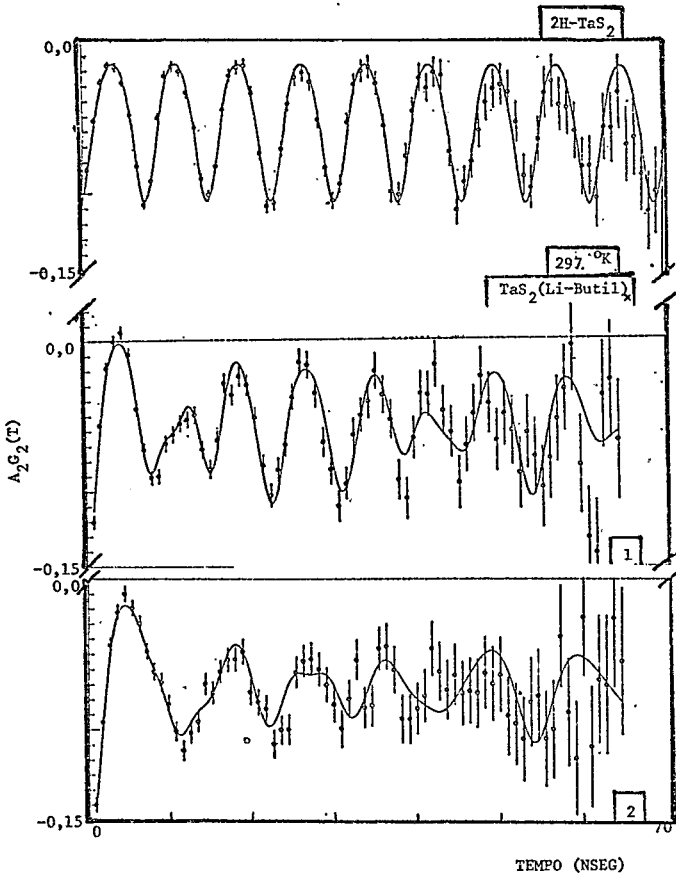


Fig. 5.4.1 - $\text{TaS}_2(\text{Li-Butil})_x$.

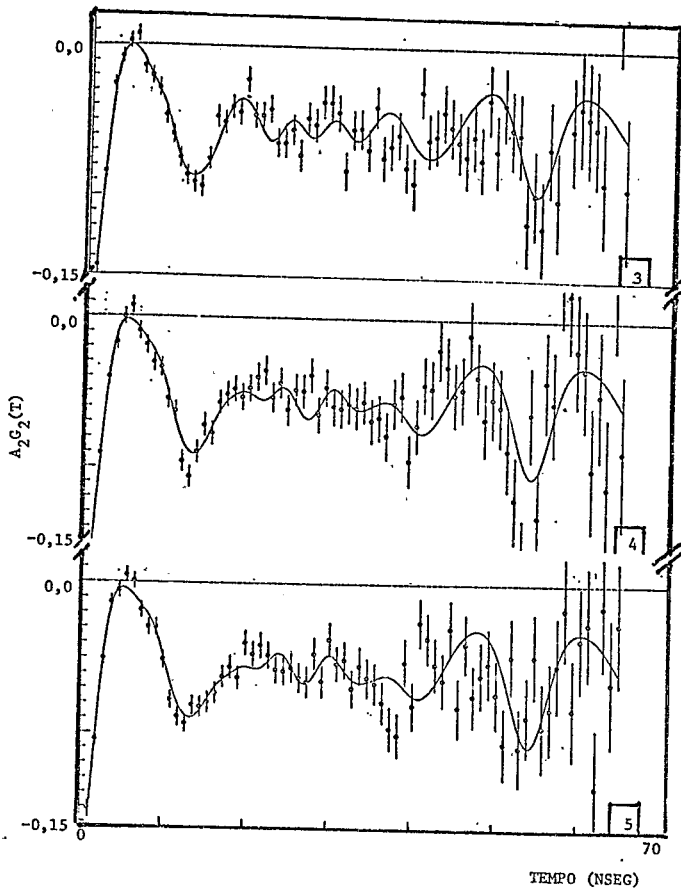


Fig. 5.4.1

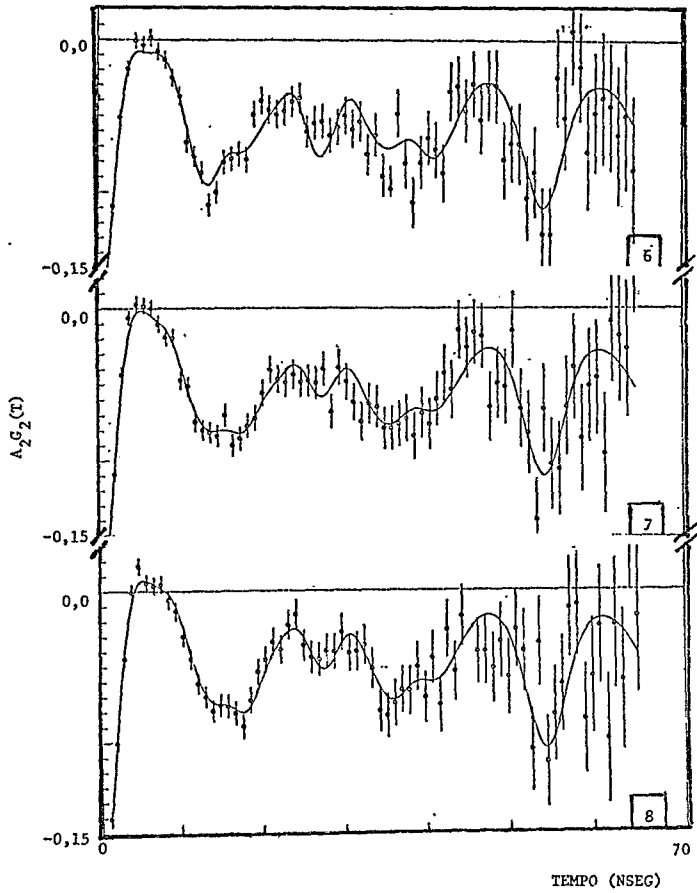


Fig. 5.4.1

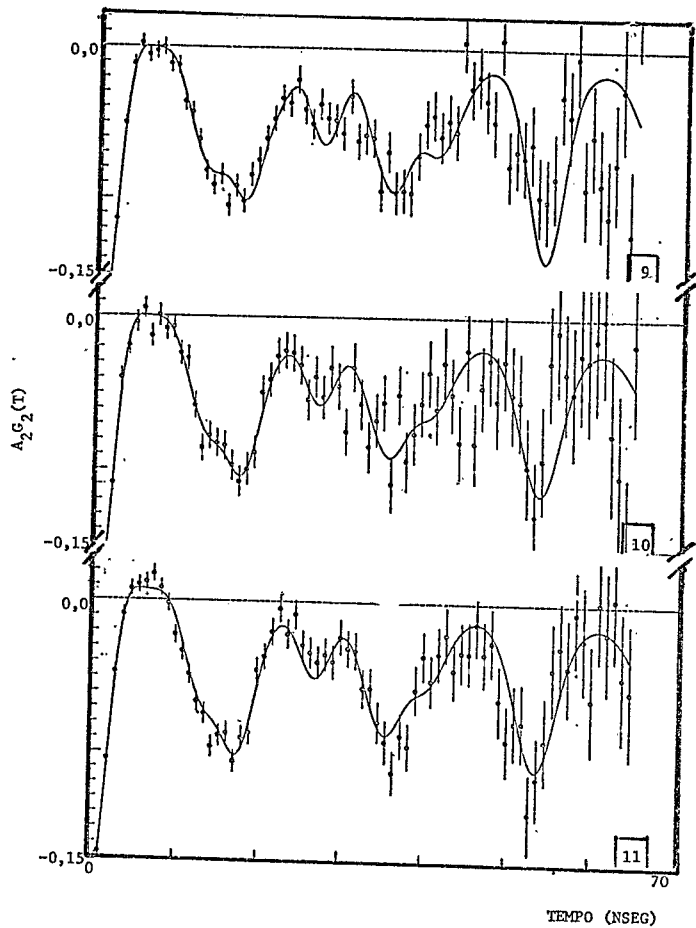


Fig. 5.4.1

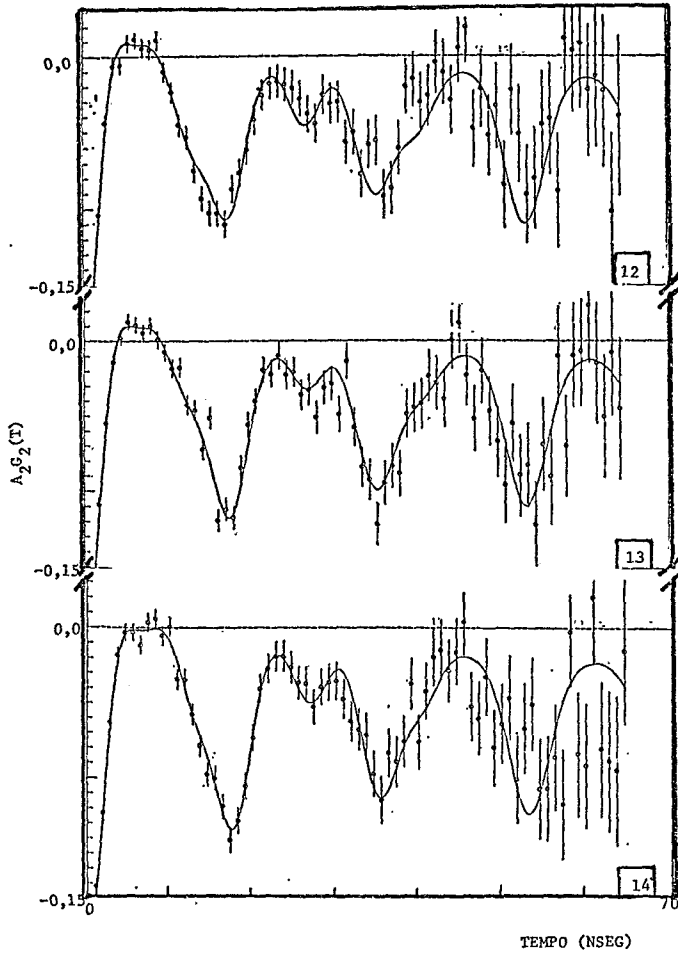


Fig. 5.4.1

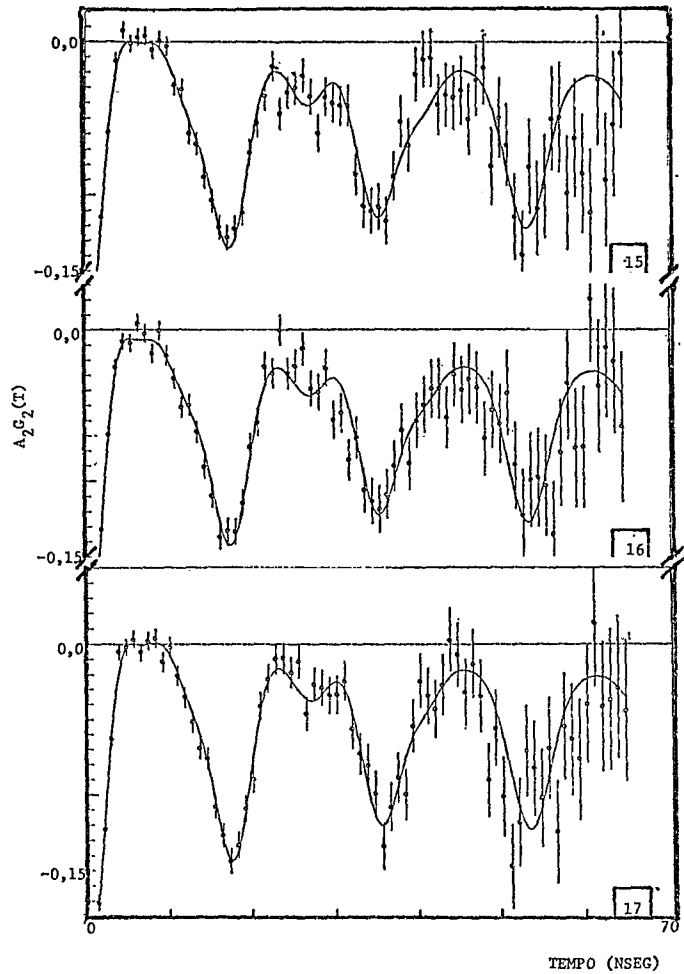


Fig. 5.4.1

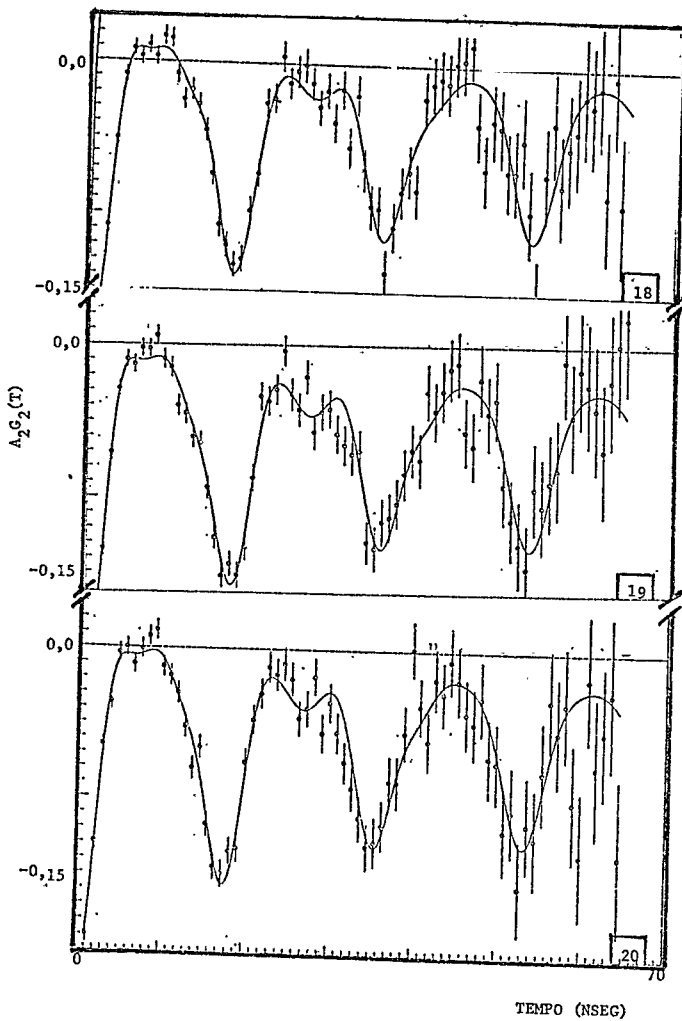


Fig. 5.4.1

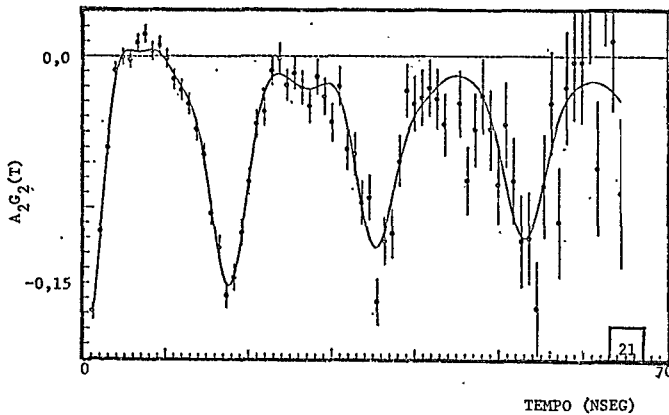


Fig. 5.4.1

As medidas para a intercalação gradual do Lítio foram sendo tomadas à medida em que a intercalação se ia desenrolando; o tempo médio de cada uma era de 12 horas. Os primeiros dez espectros são bastante complexos, sugerindo uma mistura de frequências. Consideramos, de início, que quatro seriam as frequências que estariam compondo a mistura:

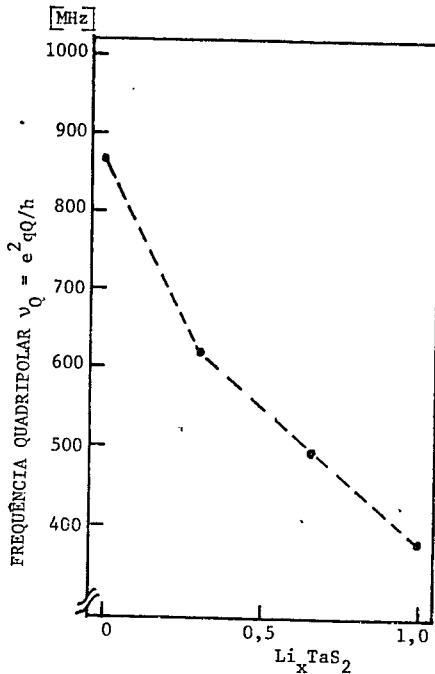
- a primeira aquela correspondente à IQ no $2H-TaS_2$ ainda não intercalado;
- a segunda seria aquela correspondente à intercalação de $x=1/3$;
- a terceira aquela correspondente a $x = 2/3$ de intercalação de Li;
- a quarta seria aquela correspondente à intercalação total, ou seja, $TaS_2(Li)$.

As duas frequências intermediárias são valores médios pois, como a intercalação se processa continuamente, é difícil "congelar" as frações $x = 1/3$ e $x = 2/3$ da intercalação. De qual quer maneira, tínhamos de considerar um número finito de frequências, e a escolha de frequências relacionadas com as frações acima nos parecem razoáveis, uma vez que devem existir efetivamente durante a intercalação, e já possuíamos o valor para ν_Q obtido da intercalação de $\text{TaS}_2(\text{Li})_{1/3}$ pelo método do sal fundente, e a fração $x = 2/3$ já foi determinada nesta intercalação⁽³⁵⁾. A análise posterior e contínua dos dados se encarregaria de "escolher" os melhores valores em torno das duas frequências intermediárias.

Acompanhando os espectros da Fig. 5.4.1 nota-se que a população de sítios com a $\nu_{Q_1} = 867\text{MHz}$ (correspondente ao 2H-TaS_2 ainda não intercalado) vai diminuindo, até desaparecer por completo na altura da sétima medida (três dias e meio); enquanto isto, a população dos sítios com $\nu_{Q_2} = 618\text{MHz}$ vai crescendo até a segunda medida, quando começa a decrescer até desaparecer na altura da oitava medida (quatro dias). A população de sítios, representadas pelos coeficientes na (1.1.3.8), com a $\nu_{Q_3} = 496\text{MHz}$ crescendo até por volta da sexta medida (três dias) e daí decai, mantendo-se em valores baixos até as últimas medidas; a população de sítios com $\nu_{Q_4} = 377\text{MHz}$ vai crescendo das primeiras às últimas medidas. As ν_{Q_1} e ν_{Q_4} correspondem a frações de intercalação bem determinadas, quais sejam, $x = 0$ e $x = 1$, respectivamente. A ν_{Q_2} corresponde à fração intercalada $x = 1/3$ e, realmente, o seu valor é bastante semelhante àquele medido para o $\text{TaS}_2(\text{Li})_{1/3}$, conforme Tab. 5.3.1. Na Fig. 5.4.2, onde relacionamos ν_Q com fração de Li intercalado, as ν_{Q_1} , ν_{Q_2} e ν_{Q_4} que de -

Fig. 5.4.2 - Variação da ν_Q com a fração de Li intercalada.

terminamos não estão longe de uma relação linear. Com este resultado, acreditando na continuidade desta relação por todo intervalo, $x = 0$ a 1 , a ν_{Q3} também não está longe desta relação linear. O interessante desta relação é que ela nos fornece



uma "calibração da quantidade de carga transferida a partir de ν_Q medida; válida, é verdade, para $\text{TaS}_2(\text{Li})_x$.

O fato de nas últimas medidas, quando a intercalação já deveria ter-se completado, ainda existir uma mistura de frequências correspondentes a dois sítios distintos, sugere que se tenha estabelecido um regime de equilíbrio em que sítios vão sendo intercalados \rightleftharpoons desintercalados, uma vez que o sistema todo está em equilíbrio dentro da solução de Li-Butil em Hexano. Silbernage⁽⁵⁰⁾ já havia notado esta saturação na IQ na medida em que vai aumentando a fração de Li intercalada no $\text{TaS}_2(\text{Li})_x$.

A Fig. 5.4.3 reúne os valores da variação de ν_Q com a temperatura para os intercalados alcalinos 2H-TaS_2 .

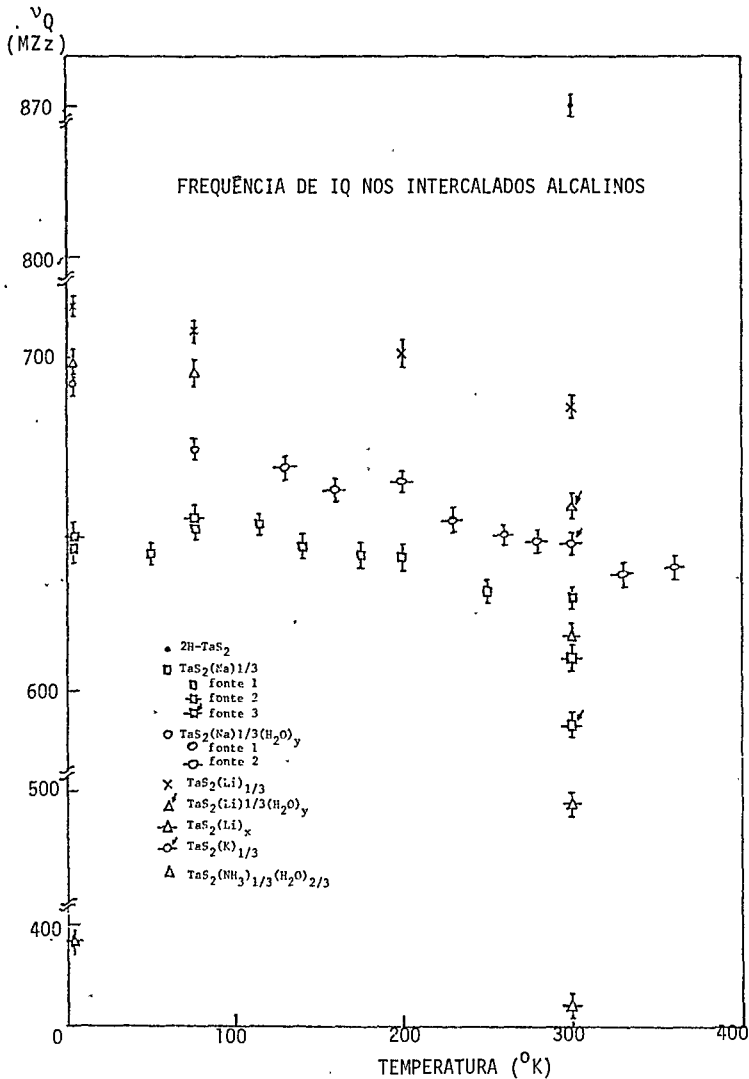


Fig. 5.4.3 - Coletânea dos v_Q , com variação de temperatura, medidos para os $TaS_2(alc)_{1/3}$.

5.5 - Resultados da IQ Medidos em $TaS_2(NH_3)$ e $TaS_2(NH_3)_{1/3}(H_2O)_{2/3}$

Os valores de ν_Q e δ para os intercalados de NH_3 , fases hidratada e anhidra, estão na Tab. 5.5.1, e foram obtidos da análise dos espectros que compõem as Figs. 5.5.2, 5.5.3 e 5.5.4. Nota-se, e isto está registrado na Fig. 5.5.1, uma diminuição marcante no valor da IQ no intervalo de temperatura 4,2^oK a 80^oK. No mesmo intervalo também o δ tem uma variação notável. Após 80^oK, os valores de ν_Q e δ seguem pendentes mais suaves.

Tab. 5.5.1 - Frequências de interação quadripolar (ν_Q) e distribuição de frequências ($\delta = 2\sigma/\omega$) medidos nos intercalados de amônia, fases anhidra e hidratada, em diferentes temperaturas.

Intercalado de Amônia	Temperatura (°K)	ν_Q (MHz)	$\delta = 2\sigma/\omega$ (%)	
$TaS_2(NH_3)$	297,0	685,15(2,65)	1,60(0,37)	
	4,2	786,33(0,65)	7,2 (0,78)	
	77,0	723,39(2,59)	2,92(0,35)	
	125,0	702,65(2,44)	1,24(0,34)	
	160,0	704,58(2,54)	1,16(0,35)	
	180,0	698,00(1,97)	1,09(0,27)	
	200,0	694,55(3,07)	1,33(0,42)	
	220,0	694,48(2,03)	0,76(0,28)	
	240,0	692,72(2,3)	0,46(0,31)	
	260,0	685,21(2,33)	1,41(0,3)	
	280,0	687,31(3,28)	1,94(0,45)	
	297,0	^{27%} →799,66(14,2)	5,40(2,2)	
		^{73%} →687,94(13,2)	0,49(0,32)	
		200,0	709,06(1,91)	1,55(0,26)
$TaS_2(NH_3)_{1/3}(H_2O)_{2/3}$	297,0	636,74(2,45)	1,21(0,23)	
	297,0	653,49(1,15)	1,06(0,17)	
	4,2	698,27(4,16)	5,25(0,61)	
	77,0	693,38(3,40)	5,26(0,51)	
		110,0	687,15(3,12)	2,76(0,52)

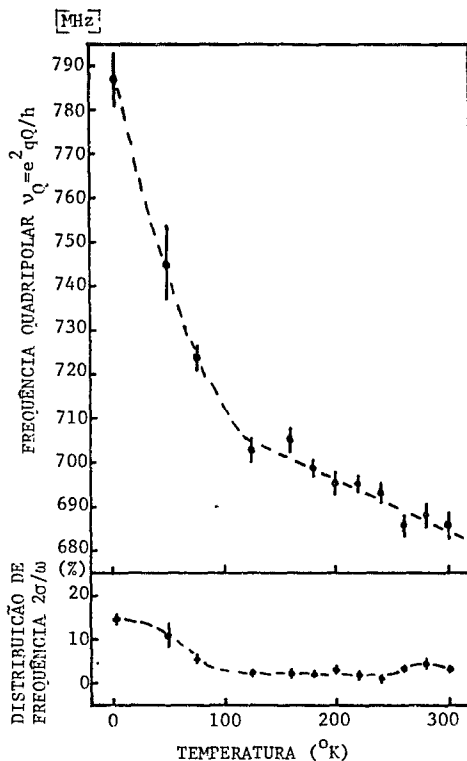


Fig. 5.5.1 - Variação de ν_Q e δ com a temperatura para o $TaS_2(NH_3)$.

As Figs. 5.5.2 a 5.5.4 são de espectros de correlação angular tempo-diferencial perturbada para a IQ nuclear do Ta nos intercalados de Amônia, fases anhidra e hidratada, em diferentes temperaturas. As linhas sólidas representam o resultado do ajuste, por mínimos quadrados, para as funções de correlação angular apresentadas no Capítulo I.

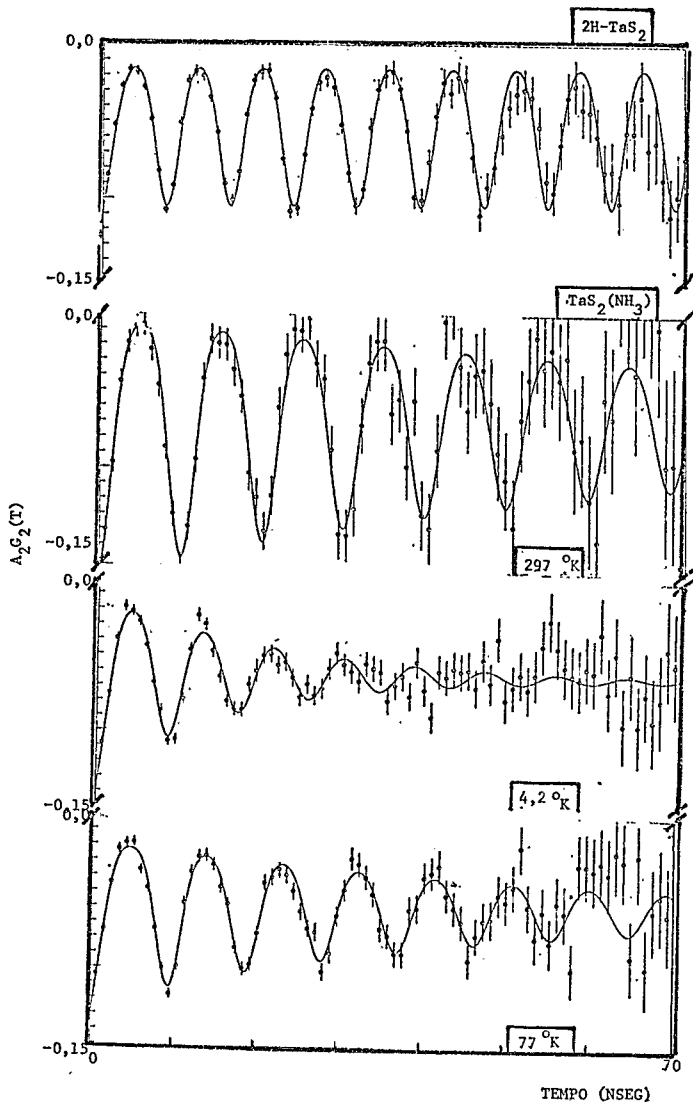


Fig. 5.5.2 - TaS₂(NH₃).

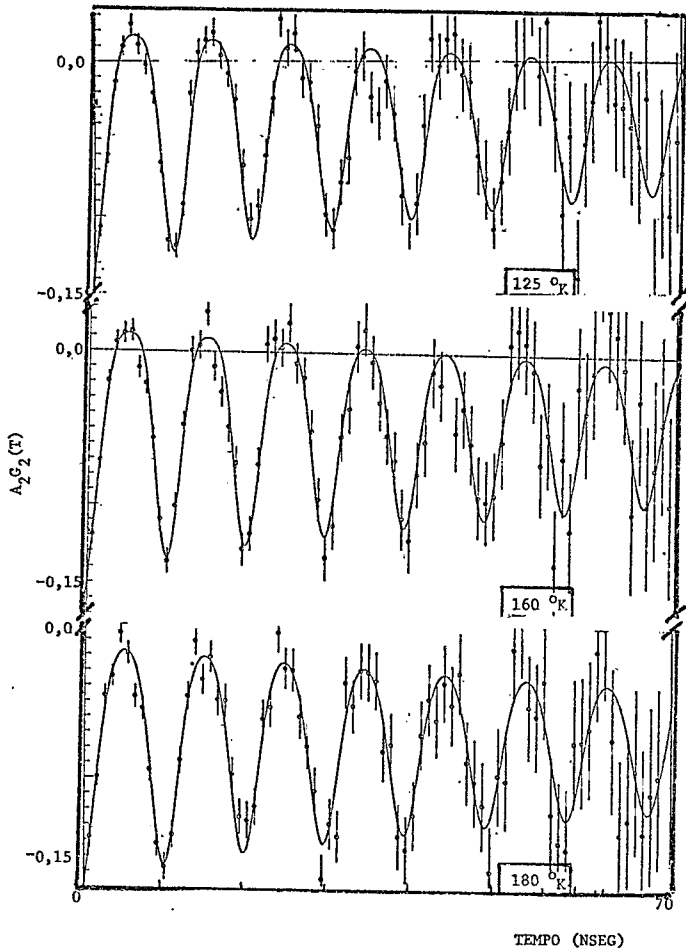


Fig. 5.5.2

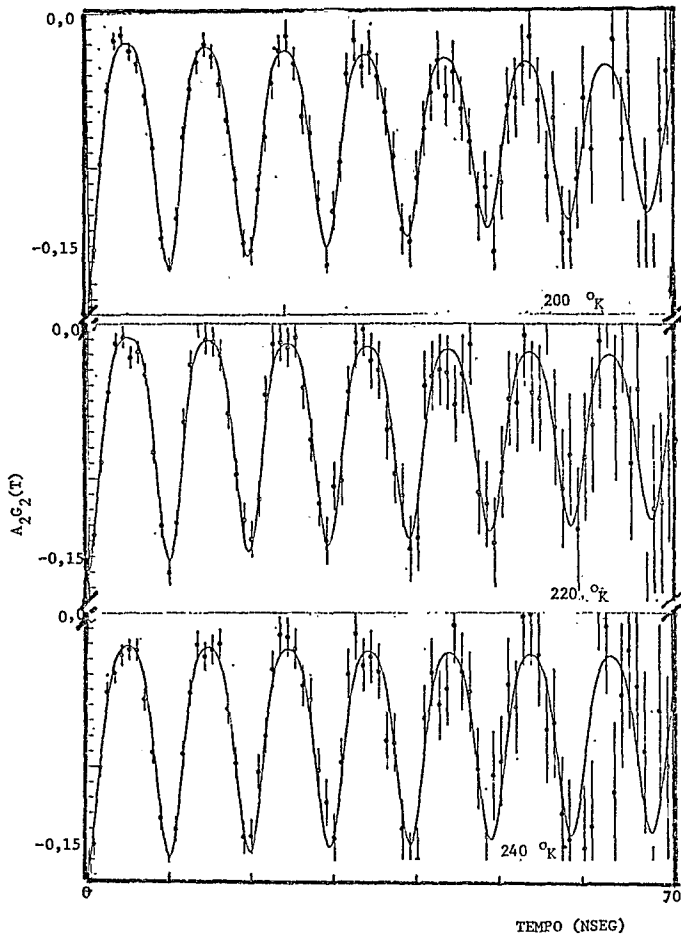


Fig. 5.5.2

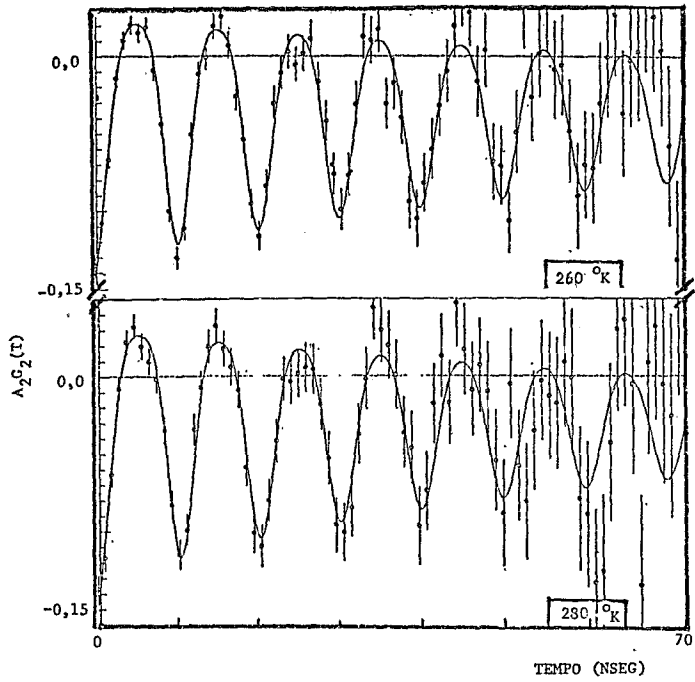


Fig. 5.5.2

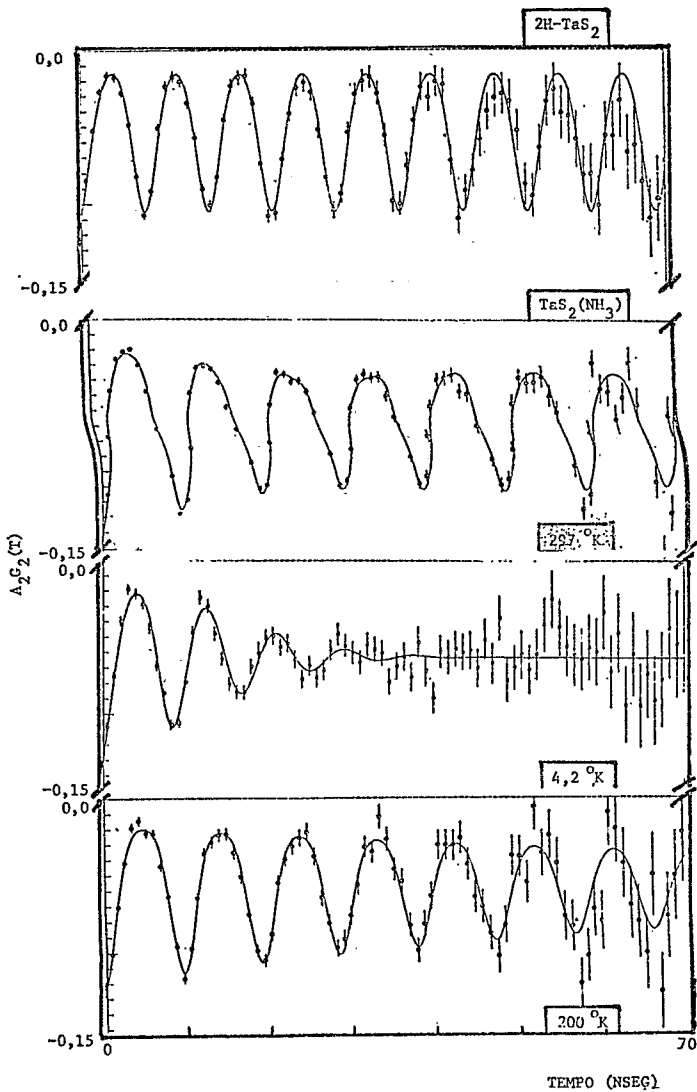


Fig. 5.5.3 - $TaS_2(NH_3)$.

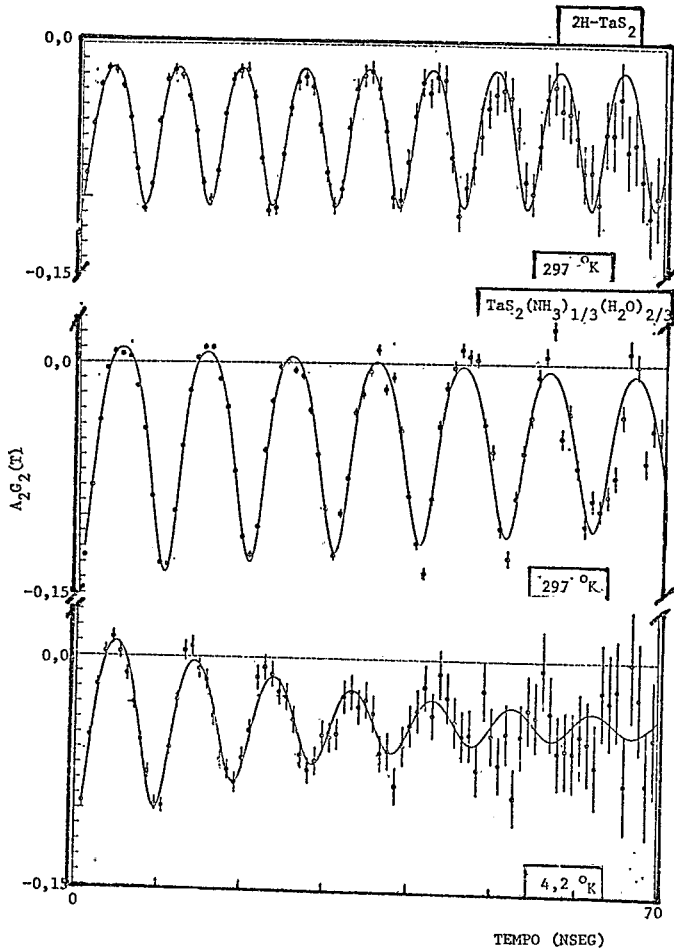


Fig. 5.5.4 - TaS₂(NH₃)_{1/3}(H₂O)_{2/3}

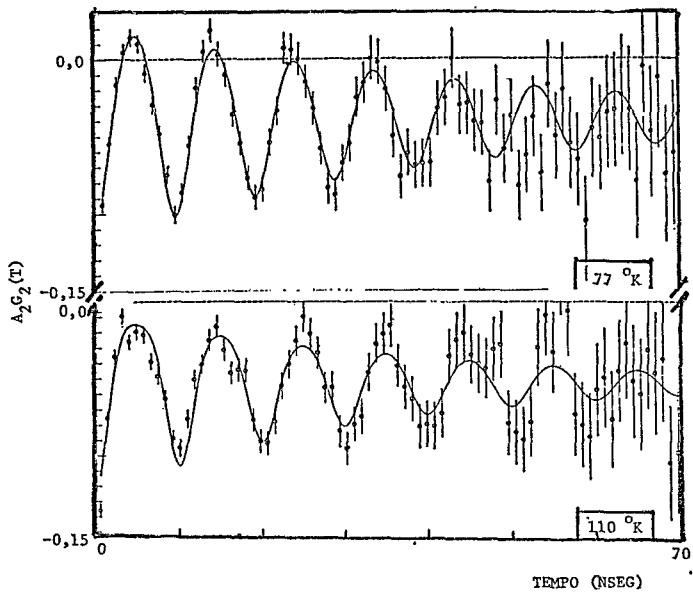


Fig. 5.5.4

5.6 - Resultados da IQ Medidos em $TaS_2(Pi)_{1/2}$

Os valores para ν_Q e δ estão na Tab. 5.6.1. Foram extraídos da análise dos espectros que compõem a Fig. 5.6.2. Também no caso da Piridina, como no da NH_3 , ν_Q e δ diminuem muito no intervalo de 4,2 °K a 80 °K, para seguirem pendentes mais suas após 80 °K. Estes valores estão registrados na Fig. 5.6.1

Tab. 5.6.1 - Frequência de interação quadripolar (ν_Q) e distribuição de frequências ($\delta = 2\sigma/\omega$) medidos nos intercalados de Piridina, fase anhidra, em diferentes temperaturas.

Intercalado de Piridina	Temperatura (°K)	ν_Q (MHz)	$\delta = (2\sigma/\omega)$ (%)
$TaS_2(Pi)_{1/2}$	297,0	720,06(1,73)	0,86(0,22)
	4,2	818,85(4,66)	3,47(0,54)
	50,0	821,58(12,82)	4,90(1,50)
	77,0	747,30(2,75)	1,99(0,35)
	120,0	748,80(1,66)	1,22(0,21)
	160,0	741,95(1,63)	1,11(0,20)
	180,0	735,19(2,57)	2,14(0,35)
	200,0	746,03(1,32)	0,84(0,17)
	220,0	727,59(3,30)	1,33(0,47)
	230,0	734,19(1,27)	1,17(0,65)
	250,0	733,31(1,59)	1,07(0,20)
	275,0	723,08(3,07)	2,40(0,42)

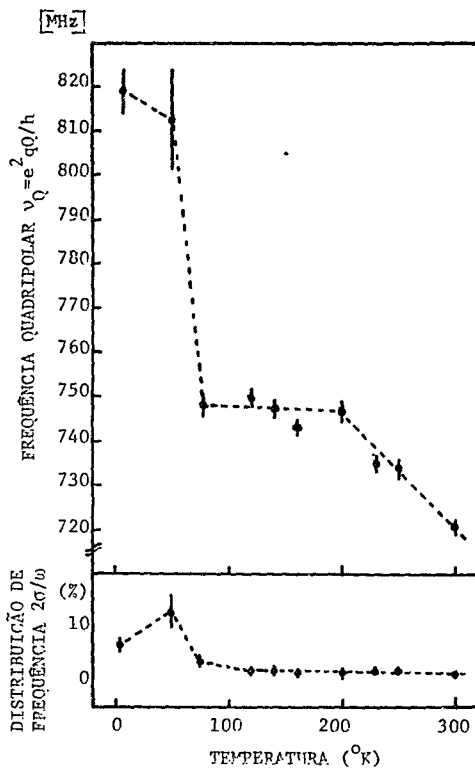


Fig. 5.6.1 - Variação de ν_Q e δ com a temperatura para o $TaS_2(Pi)_{1/2}$.

As Figuras 5.6.2 são de espectros de correlação angular tempo-diferencial perturbada para a IQ nuclear do Ta em intercalado de Piridina, em diferentes temperaturas. As linhas

sólidas representam o resultado do ajuste, por mínimos quadrados, para as funções de correlação angular apresentadas no Capítulo I.

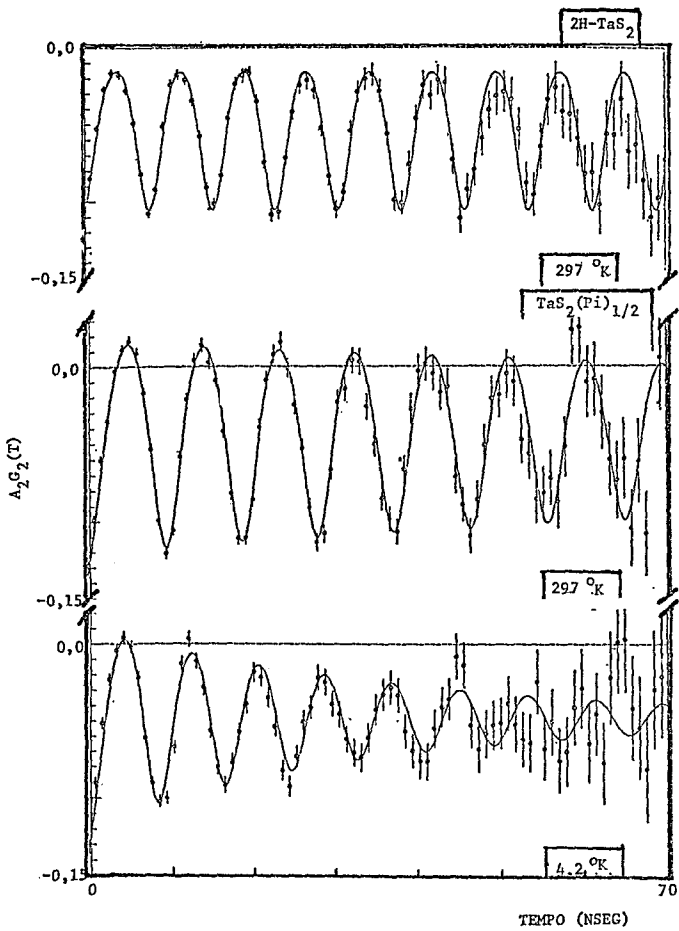


Fig. 5.6.2 - TaS₂(Pi)_{1/2}.

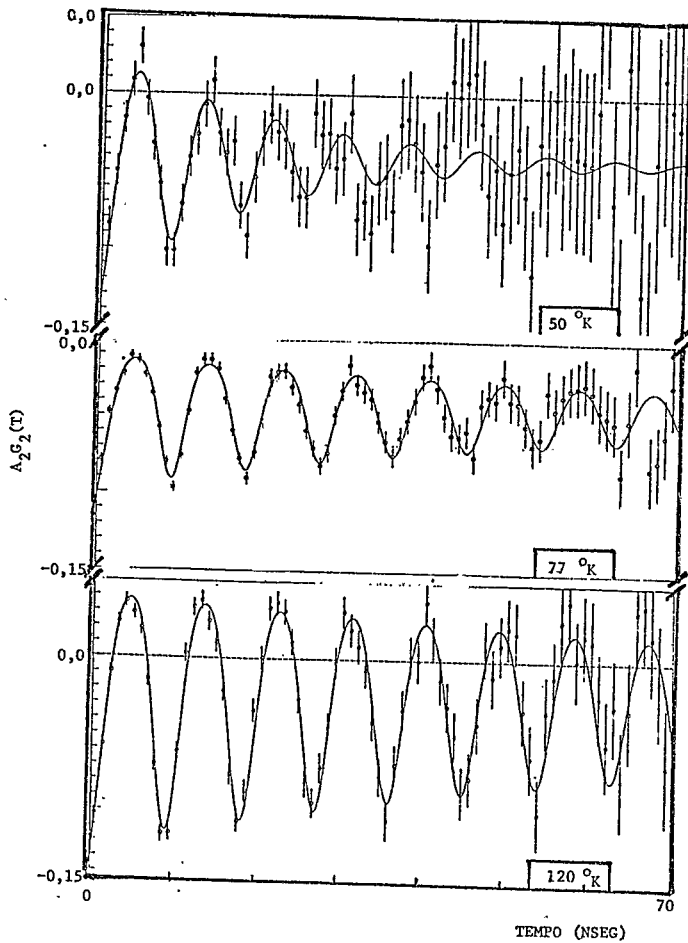


Fig. 5.6.2

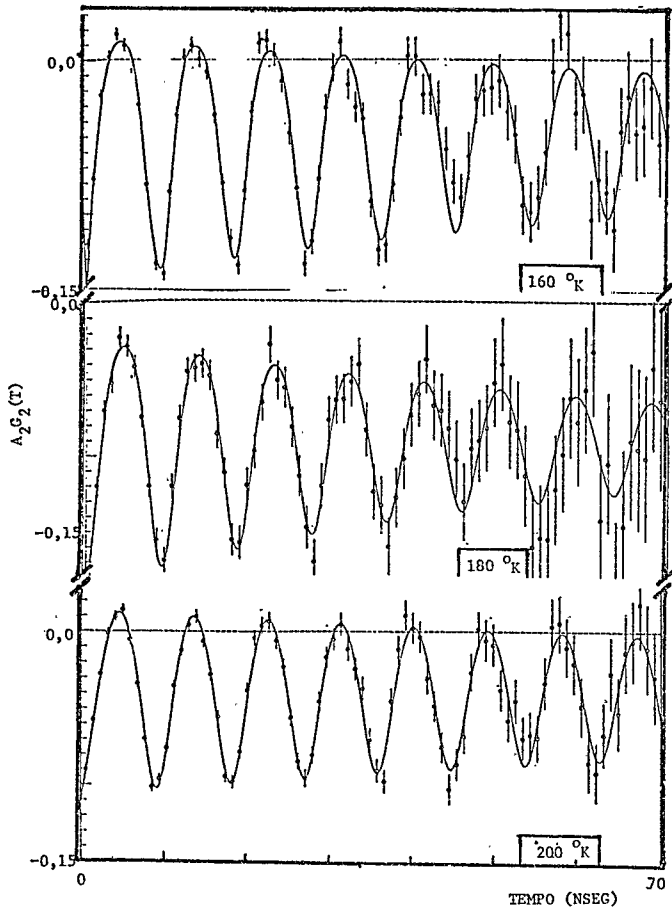


Fig. 5.6.2

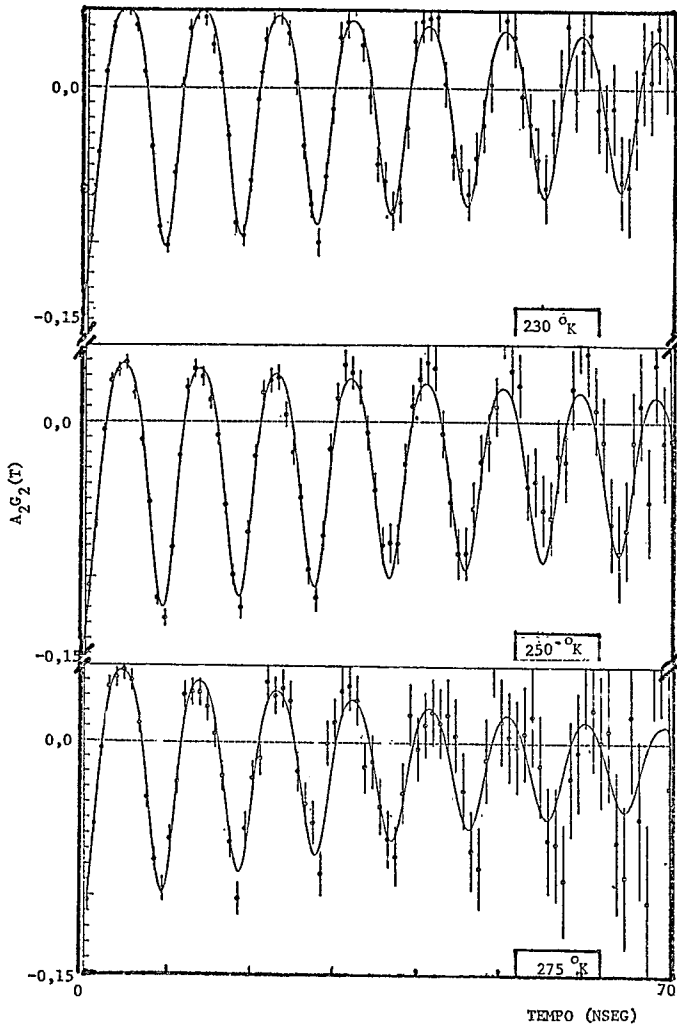


Fig. 5.6.2

CAPÍTULO VI

DISCUSSÃO

Como já mencionamos anteriormente estávamos interessados, ao desenvolver este trabalho, no fenômeno de transferência de cargas quando da intercalação do 2H-TaS_2 , principalmente no que se refere à quantidade de carga transferida (e^-/Ta), a sua dinâmica e a sua distribuição no sistema hospedeiro-intercalante.

Para a determinação da quantidade de carga transferida (e^-/Ta) fazia-se necessário, inicialmente, estabelecer um padrão que relacionasse uma FIQ com uma determinada carga transferida. O estabelecimento desta relação, porém, poderia envolver um razoável grau de ambiguidade na medida em que uma IQ seja função não só de uma variação de densidade de carga em uma rede cristalina, como também de uma variação dos parâmetros cristalográficos desta mesma rede. Qualquer intercalação, ao alterar os parâmetros de rede da matriz intercalada, no nosso caso o 2H-TaS_2 , estaria contribuindo para a variação da IQ, da mesma forma como a variação de densidade de carga ocasionada pela transferência de carga. Estaria, então, colocado o problema de como subtrair, o mais exatamente possível, a contribuição da variação dos parâmetros de rede para a IQ. Mas já está comprovado⁽²⁸⁾, e isto é uma característica dos intercalados dos dicalcogenetos metálicos, que com a intercalação há um aumento do intervalo entre os "san-

duiches" que mantêm, no entanto, inalteradas as suas dimensões originais. A Tab. 3.2.6.1 mostra as variações mínimas da dimensão \bar{a} do 2H-TaS_2 a partir de diferentes intercalações. As variações da dimensão \bar{c} são função da maior ou menor abertura do intervalo. As distâncias entre os planos X-M-X que compõem o "sanduiche" permanecem essencialmente inalteradas, mesmo com variação da simetria dos sítios do intervalo a partir de deslocamento dos "sanduiches" quando da intercalação, o que já foi apresentado neste trabalho. Que não haja variações dentro dos "sanduiches" não deixa de ser curioso, uma vez que a transferência de cargas deve alterar as interações eletrostáticas nos "sanduiches". A diminuição da carga positiva do Ta, porém, pode estar sendo blindada pelo aumento da densidade de cargas negativas.

Nos intercalados $\text{TaS}_2(\text{alcalino})_{1/3}$, sabe-se que ocorre a transferência de um elétron/alcalino, o que dá a relação $1/3e^-/\text{Ta}$. Conforme nossas medidas de IQ nestes intercalados, na temperatura ambiente, as frequências ν_Q se situam na faixa 630 MHz - 690 MHz. Ainda mais, as ν_Q medidas para os intercalados alcalinos hidratados se situam entre 645 MHz - 655 MHz, ou seja, dentro de uma faixa de 10 MHz. Segundo Wittingham⁽³⁴⁾ as H_2O intercaladas desempenham papel insignificante na ligação dos intercalantes à matriz, servindo, mais como um homogeneizador para o intercalante, regularizando sua colocação e distribuição nos sítios da matriz. Daí, provavelmente, a causa de que os valores de ν_Q para as fases alcalinas hidratadas serem mais próximos entre si do que as ν_Q das fases alcalinas anhidras. Portanto, é de bom alvitre tomar a diferença entre o ν_Q medido para o 2H-TaS_2 e o valor médio das ν_Q medidas para as fases alcalinas hidratadas, 650 MHz, como correspondente ao efeito da

carga transferida:

$$v_Q(1/3 e^-/Ta) = 870\text{MHz} - 650\text{MHz} = 220\text{MHz}$$

Pfeiffer⁽⁵¹⁾ mostrou que o sinal da IQ no 2H-TaS₂ é negativo; daí, se a partir da intercalação ocorre uma diminuição da IQ, a contribuição do intercalante, no caso, é positiva. E este parece ser o caso em todos os intercalados que estudamos, uma vez que sempre houve diminuição da IQ a partir da intercalação.

Na Seção 4.2.2 sugerimos que nossos resultados favorecem o modelo iônico⁽⁴²⁾ nos intercalados de Amônia e Piridina. Restava, contudo, determinar o valor da fração x que, segundo Schöllhorn⁽⁴²⁾, seria x = 0,10 no caso da intercalação da NH₃. O valor determinado por Witthigham⁽³⁴⁾, porém, era de x = 1/3, ou seja, duas NH₃ seriam substituídas por H₂O. Em verdade, a FIQ que medimos para o TaS₂(NH₄⁺)_x(NH₃)_{1-x} foi de 645 MHz, praticamente igual ao padrão que estabelecemos para a transferência de 1/3e⁻/Ta. Com isto somos levados a afirmar que na intercalação de NH₃ se forma TaS₂(NH₄⁺)_{1/3}(NH₃)_{2/3}.

Para o TaS₂(Pi)_{1/2} a FIQ medida, na temperatura ambiente, foi de v_Q = 720MHz; a contribuição da carga transferida valeria: 870 MHz - 720 MHz = 150 MHz. Se considerarmos que a variação da FIQ é linear com a fração de carga transferida a 150MHz corresponderiam 0,24⁻/Ta. Beal⁽⁴⁹⁾, através de medidas de frequência de plasma, determinou o valor de 0,25e⁻/Ta para o TaS₂(Pi)_{1/2}, com um desvio de 30%, o que engloba perfeitamente o nosso valor. Portanto, 0,25e⁻/Ta seria um valor realista, o que faria que metade das Pi reagiriam para formar o Pi⁺, ficando

do a composição do composto em $(\text{Pi})_{1/2-2x}(\text{PiH}^+)_{x}(\text{Pi-Pi})_{1/2x}(\text{TaS}_2)^{x-}$.

Este modelo iônico para a intercalação, favorecido pelos nossos resultados poderia ser estendido, com cautela é claro, uma vez que não existem medidas de IQ para estes casos, para os demais intercalados de 2H-TaS_2 com moléculas que possuam anel aromático em suas estruturas e que, em grande número, já foram intercaladas em 2H-TaS_2 . Uma boa confirmação deste modelo seria medir a IQ nestes intercalados.

A variação da IQ com a temperatura, nos intercalados de 2H-TaS_2 , mostrou depender do tipo de intercalante. Quando o intercalante é alcalino existe uma diminuição monótona com a temperatura. Já os sistemas $\text{TaS}_2(\text{NH}_3)$ e $\text{TaS}_2(\text{Pi})_{1/2}$ apresentam variações notáveis de ν_0 e δ em uma faixa estreita de temperatura, $50^\circ\text{K} - 100^\circ\text{K}$, o que sugere que algo mais esteja acontecendo ao lado da transferência de carga, tal como um efeito dinâmico com baixa energia de ativação.

A estrutura bidimensional destes intercalados orgânicos faz com que os intercalantes, na medida em que estão "sanduíchados" no intervalo, estejam como que adsorvidos às paredes do intervalo. Inclusive já mencionamos na Seção 4.2.2 que o mecanismo de intercalação pudesse ser um mecanismo de adsorção. O fenômeno de adsorção é conhecido como ocorrendo em composto de NH_3 . Assim, Fripiat⁽⁴⁶⁾ mostrou que a NH_3 adsorvida em uma superfície hidroxilada de Aerogel é parcialmente convertida em (NH_4^+) , sendo que a fração convertida, a 20°C , é $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 \approx 1/3$; ainda, que o (NH_4^+) está fortemente ligado a NH_3 por uma ligação de hidrogênio, sugerindo uma possível transferência protônica ao longo do eixo N-N. Esta difusão, envolvendo tunelamento de prótons ao longo deste eixo e reorientação de orbitais, teria

como fator principal para uma maior ou menor difusão a frequência de rotação das NH_3 no intervalo. A frequência de pulso protônica seria, à temperatura ambiente, da ordem de $0,5 \times 10^9 \text{ seg}^{-1}$. Nesta mesma linha Clutter⁽⁵²⁾ mostrou que há formação de (NH_4^+) em NH_3 líquida; determinou, ainda, uma frequência de pulso protônica que, na temperatura ambiente, seria de $6,9 \times 10^9 \text{ seg}^{-1}$. Fripiat⁽⁴⁶⁾ sugeriu ainda um mecanismo para a difusão protônica:

- a partir da situação das NH_3 no intervalo, Fig. 6.1, consideremos o seu movimento em torno do eixo Y;

- com o tipo de movimento do ítem anterior, no plano das NH_3 , é possível que o próton de um NH_4^+ esteja se aproximando de um H de uma NH_3 . Assim, até aqui, a distribuição de potencial ao longo do eixo N-N mostrará, perto do NH_3 , um potencial cujo

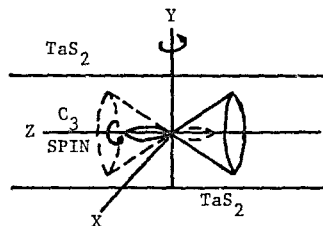


Fig. 6.1 - Arranjo da geometria molecular e movimentos da NH_3 intercalada em $2H-TaS_2$.

mínimo é relativamente maior do que o mínimo próximo ao NH_4^+ , e a probabilidade de que haja transferência protônica nestas circunstâncias é pequena. Pode ocorrer, no entanto, que o H de outra NH_3 se esteja aproximando do próton do NH_4^+ , o que poderá elevar o nível do seu potencial até o nível da primeira NH_3 . Com os três potenciais a um mesmo nível, conforme a representação na Fig. 6.2, a transferência protônica, por processo de tunelamento ou difusão se torna bastante provável, estabelecendo-se uma intensa dinâmica de prótons.

Que as NH_3 se movimentam no intervalo do $2H-TaS_2$ já

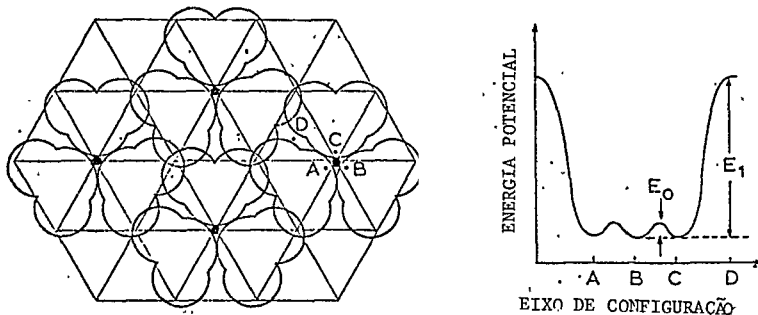


Fig. 6.2 - Possível arranjo do NH_4^+ e NH_3 que facilita a difusão de prótons no intervalo e distribuição de potencial deste arranjo.

havia sido constatado por Gamble⁽³²⁾:

- movimento de rotação do eixo C3 da NH_3 em relação ao eixo \hat{c} do cristal;
- movimento de rotação do eixo C3 em torno dele mesmo (spin).

Com estes movimentos pode haver interpenetração das áreas das NH_3 , como representado na Fig. 6.2, o que pode realmente fazer com que o H de uma NH_3 possa se colocar o suficientemente próximo do H de um NH_4^+ e assim repeli-lo eletrostaticamente para outra NH_3 que estaria, em função de sua posição de giro naquele instante, em condições de recebê-lo. Ainda Gamble⁽⁴¹⁾ determinou que o movimento de spin do eixo C3 da NH_3 intercalada permanece inalterado mesmo à temperatura de $4,2^\circ\text{K}$, mas que sua frequência de giro em relação ao eixo \hat{c} do cristal de TaS_2 diminui bastante quando a temperatura atinge 120°K , o que certamente acarretaria uma diminuição da dinâmica de prótons uma vez que, como já acentuamos, os dois estão relacionados.

Uma vez que o $\text{TaS}_2(\text{Pi})_{1/2}$ apresenta uma dependência da

IQ com a temperatura semelhante a do $TaS_2(NH_3)$ e que o mesmo modo iônico pode descrever ambos os sistemas, é válido considerar que também no caso do $TaS_2(Pi)_{1/2}$ esteja ocorrendo um processo dinâmico envolvendo difusão protônica.

O que quisemos mostrar até aqui foi:

- a existência de cátions, representados por NH_4^+ e Pi^+ , no intervalo dos intercalados $TaS_2(NH_3)$ e $TaS_2(Pi)_{1/2}$;
- que existe uma intensa dinâmica de difusão de prótons do intervalo; e mais ainda, a frequência de pulso dos prótons, de sítio em sítio, na temperatura ambiente, é de $\approx 5 \times 10^9 \text{seg}^{-1}$.
- que a existência de prótons entre NH_3 e NH_4^+ e/ou Pi e Pi^+ não significa necessariamente uma rápida difusão e/ou translação protônica. E para que esta ocorra os prótons devem se colocar, conforme representado na Fig. 6.2, entre três NH_3 . Esta configuração é uma das possíveis como consequência da reorientação das NH_3 em torno de um eixo perpendicular ao seu eixo C3. E esta reorientação, e consequentemente a translação protônica, é função da frequência de rotação das moléculas de NH_3 que, por sua vez, é função direta da temperatura.

Conforme vimos na Seção 1.1.4.3, a distribuição de FIQ em torno de um valor médio, chamada distribuição δ , está relacionada com uma modificação da simetria de ponto em torno do isótopo-sonda Ta^{181} e, consequentemente, a uma inhomogeneidade da rede cristalina. Assim, variações grandes no valor de δ estão associadas a deslocamentos de átomos de suas posições regulares na rede cristalina, bem como a modificações das vizinhanças dos átomos-sonda. Ora, conforme as Figs. 5.5.1-5.6.1, ocorrem variações bruscas nos valores de ν_Q e δ em temperaturas baixas. O que pensamos ser a causa destas variações é um freamento

tas temperaturas aumenta a dinâmica das moléculas de NH_3 de tal maneira que elas se colocariam entre si dentro de situações mais favoráveis para os "pulos" e translação dos prótons. Recentemente Weaver⁽⁵³⁾ mediu a frequência de "pulo" protônico no $\text{TaS}_2(\text{NH}_3)$ e constatou que no intervalo de temperaturas 160°K a 500°K o tempo de "pulo" τ vai de 10^{-8} a 10^{-10} do segundo; a energia de ativação do processo, determinada através da relação de Arrhenius para o τ é de $0,13$ eV, muito semelhante àquela determinada para o NH_4Br , onde existe a estrutura NH_4 , que é de $0,15$ eV.

Para o $\text{TaS}_2(\text{Pi})$ a fenomenologia seria essencialmente a mesma, com uma "rede" de prótons bem definida ligada aos Pi^+ , isto nas temperaturas baixas, influenciando decisivamente para o ν_Q e mantendo um δ elevado; a partir de 50°K a dinâmica protônica se acentuaria, com os prótons migrando pelas Piridinas, "difundindo-se" assim a "rede" de cargas positivas. Acima de 100°K a difusividade estaria completa, com o δ agora se mantendo em um valor constante. Ainda, para o $\text{TaS}_2(\text{Pi})_{1/2}$ a variação de ν_Q em relação àquele valor medido para o 2H-TaS_2 é menor porque, como já determinamos, a relação carga/ T transferida é menor.

Resumindo, em baixas temperaturas estaria ocorrendo um alargamento estático do δ e, em temperaturas mais altas, um alargamento dinâmico do δ , até a ultrapassagem da sensibilidade do isótopo-sonda.

Ainda no caso do $\text{TaS}_2(\text{Pi})_{1/2}$, a partir de 200°K , parece começar uma nova pendente que poderia estar relacionada com uma variante da dinâmica de prótons, mesmo que o valor de δ se mantenha relativamente constante a partir de 100°K . Tanto no $\text{TaS}_2(\text{NH}_3)$ como no $\text{TaS}_2(\text{Pi})_{1/2}$ as maiores variações de ν_Q e δ ocorrem certamente até a temperatura de 100°K - 120°K , que são

aqueles temperaturas apontadas para a variação da frequência de rotação das NH_3 no intervalo do TaS_2 .

Toda a fenomenologia de dinâmica de prótons não é observada nos $\text{TaS}_2(\text{alcalinos})_{1/3}$ porque, neste caso, os cátions são os próprios íons positivos alcalinos, bastante mais pesados do que os prótons e, portanto, com uma mobilidade bem menor.

Já mencionamos que o sinal da IQ no 2H-TaS_2 foi determinado como sendo negativo. Conforme as nossas medidas de IQ, apresentadas no Capítulo V, todas elas são menores do que aquele, logo as contribuições dos intercalantes são positivas. A seguir alguns valores representativos:

Tab. 6.1 - FQ, δ , GCE deduzidos das medidas de IQ, na temperatura ambiente.

Composto	ν_Q (MHz)	$\delta = 2\sigma/\omega$ (%)	$q(\text{\AA}^{-3})$	$\Delta q(\text{\AA}^{-3})$
2H-TaS_2	870(1,2)	0,0	-9,918	0,0
$\text{TaS}_2(\text{alc})_{1/3}(\text{H}_2\text{O})_y$	650(2,0)	2,5	-7,410	2,508
$\text{TaS}_2(\text{NH}_3)$	800(1,3)27,6%	10,8	-9,120	0,798
	688(1,2)73%	1,0	-7,843	2,075
$\text{TaS}_2(\text{NH}_3)_{1/3}(\text{H}_2\text{O})_{2/3}$	650(1,2)	1,5	-7,410	2,508
$\text{TaS}_2(\text{Pi})_{1/2}$	720(1,7)	0,86	-8,208	1,710

Quais seriam os fatores a contribuir para a variação do GCE quando da intercalação ainda é um problema em aberto. Houve uma tentativa, de nossa parte, para determinar os valores das possíveis contribuições (47). O GCE para os sistemas intercalados pode ser escrito como (20):

$$q = q_{rede}(1-\gamma_{\infty}) + q_{val}(1-R) + q_{ec}(1-R) + q_i(1-\gamma_{\infty}) \quad (6.1)$$

onde q_{rede} , q_{val} , q_{ec} e q_i representam as contribuições dos íons de Ta e S, dos elétrons de valência, dos elétrons de condução locais e dos próprios intercalantes, cada contribuição vindo multiplicada pelos seus fatores de Sternheimer, de blindagem e anti-blindagem. O potencial utilizado nos cálculos foi um potencial coulombiano. Os valores atribuídos para os fatores de Sternheimer, $R = 0,1$ e $(1-\gamma_{\infty})_{Ta^{5+}} = 62$, são aqueles de íons livres (21) que são as estruturas, ao lado de átomos isolados, para as quais aqueles fatores estão determinados.

Para o cálculo do GCE no $2H-TaS_2$, uma vez que a ligação Ta-S é altamente covalente e a banda de condução muito estreita, consideramos valores de cargas bem menores para os pontos-íons da rede do que os valores para as cargas puramente iônicas, ou seja, $Z_{Ta}^{eff} = +1$ e $Z_S^{eff} = -0,5$. Com estes valores de carga o GCE foi calculado em:

$$q_{rede}(1-\gamma_{\infty}) = -10,8 \text{ \AA}^{-3} \quad (6.2)$$

valor este bastante próximo ao valor experimental. Assim, parece que q_{val} e q_{ec} têm pouca influência no GCE.

Com a intercalação as distâncias Ta-S não variam significativamente (33), o que deve fazer com que q_{val} permaneça constante, o que transparece dos resultados de Butz (54). Da mesma forma, q_{rede} é insensível às variações de distância interlamilar (55).

As contribuições para a variação do GCE seriam, segundo a relação (6.1):

i - aumento da densidade local dos elétrons de condução cuja contribuição, para o $TaS_2(NH_3)$, foi:

$$\Delta q = q [TaS_2(NH_3)] - q(2H-TaS_2) = -\beta \langle r^{-3} \rangle [{}^n TaS_2(NH_3) - {}^n 2H-TaS_2]$$

a) Se a carga é transferida para um orbital d_{z^2} : (58)

$$\Delta q = -(1-R) \times \frac{4}{7} \times 50 \text{ \AA}^{-3} \times \Delta n ,$$

ficando:

$$\Delta q = -25,71 \times \Delta n ,$$

onde Δn é o número de elétrons transferidos por átomo de Ta, número este que sabemos ser positivo: $\Delta n = 1/3$; fizemos $\langle r^{-3} \rangle = 50 \text{ \AA}^{-3}$, como para o Ta^{4+} .

b) Se a carga for transferida para um orbital do tipo $d_{x^2-y^2}$: (59)

$$\Delta q = (1-R) \times \frac{4}{7} \times 50 \text{ \AA}^{-3} \times \Delta n ,$$

ficando:

$$\Delta q = 25,71 \times \Delta n$$

ii - os elétrons de condução distantes reduzem a carga efetiva dos Ta, cuja contribuição foi calculada em:

$$\Delta q = 9,7 \text{ \AA}^{-3} \times \Delta n$$

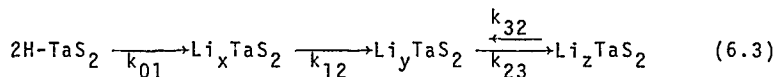
iii - o intercalante que permanece no intervalo, se carregado como no modelo iônico, contribui com:

$$\Delta q = 5,9 \text{ \AA}^{-3} \times \Delta n$$

O ítem i-a) é muito grande e de sinal oposto à variação do GCE com a intercalação. Já o ítem i-b) também tem uma contribuição grande em relação ao valor experimental, mas com sinal igual. Estes dois resultados, se não combinam com o valor experimental de uma forma mais íntima, sugerem dificuldades para a existência de orbitais d_{z^2} com população predominante, o que dificulta uma estrutura de superposição de orbitais. Da mesma forma há o favorecimento para a ocupação de orbitais do tipo $d_{x^2-y^2}$, do plano XY. O que possivelmente ocorre é a mistura de todas as contribuições assinaladas acima sem que seja possível afirmar, sem ambiguidade, qual seja a contribuição preponderante.

Conforme já mencionamos no decorrer deste trabalho, principalmente na seção 3.2.7 e mesmo nesta discussão, os mecanismos que propiciam a intercalação, seu desenvolvimento, assim como a dinâmica do elemento intercalado no intervalo, são pouco conhecidos. Neste sentido a análise do processo de intercalação lenta do Li em $2H-TaS_2$, que foi apresentada na Seção 5.4, pode trazer algum subsídio para seu esclarecimento.

Desde que conseguimos determinar quatro FIQ naquele processo de intercalação e desde que estas diferentes FIQ estão associadas a domínios com diferentes concentrações de Li, podemos antecipar uma reação consecutiva do tipo ⁽⁵⁶⁾:



As constantes k 's, determinadas através de uma análise de varia

ção temporal simultânea das frações molares de sítios conforme a Tab. 5.4.1 valem, em unidades de 10^{-6} seg^{-1} :

$$k_{01} = 12,5(9) ; k_{12} = 8,1(4) ; k_{23} = 4,3(2) ; k_{32} = 0,7(1)$$

A representação gráfica das variações calculadas estão na Fig. 6.3.

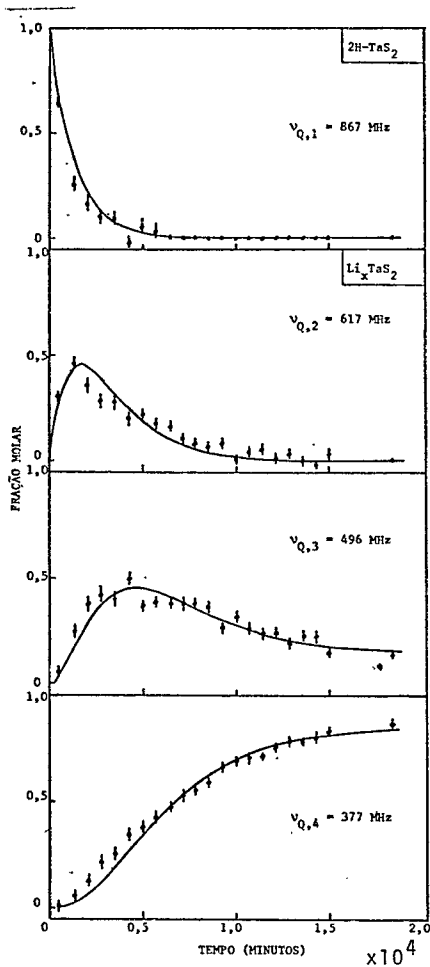


Fig. 6.3 - Variação das frações molares de sítios com as quatro FIQ fitadas.

Voltando às FIQ é dramática a queda com a intercalação total do Li:

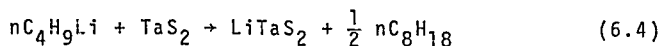
$$q_{2H-TaS_2} = -9,918\text{\AA}^{-3} \quad ; \quad q_{2H-TaS_2(Li_1)} = -4,324\text{\AA}^{-3}$$

Os fatores contribuintes para a variação do GCE neste caso podem ser considerados como sendo os mesmos que para o caso da intercalação da NH_3 , valendo a relação (6.1). Novamente persiste a mesma indefinição na medida em que cada contribuição, em separado, poderia acarretar a variação no GCE.

Dos espectros de IQ essencialmente não atenuados é possível dizer que existe uma constância de concentração de Li ao menos em um volume da ordem de 10^5\AA^3 . Ainda mais, os íons de Li^+ devem formar uma estrutura ordenada. Finalmente nós não observamos a formação de compostos com outras frações de intercalação. Por exemplo, uma situação de intercalação com vários intervalos intercalados alternando com vários intervalos vazios mostraria apenas uma FIQ intermediária, contrariamente às nossas observações. Pensamos, então, que temos uma estrutura de domínios tridimensional com baixa concentração de Li nos intervalos mais internos dos microcristais, com a concentração de Li aumentando para os intervalos mais externos.

A reação gradual que observamos, da intercalação do Li, não parece ser governada por simples processo de difusão. Se por um lado a difusão de Li é suficientemente rápida (frequência de pulso de $4 \times 10^6 \text{seg}^{-1}$ (8)) para o $TiS_2(Li)_1$ para garantir um ordenamento dentro dos domínios e um rápido crescimento dos domínios assim como um rápido decaimento como requerido pelas FIQ discretas observadas, por outro lado as constantes k's que determina -

mos são muito pequenas para um processo de difusão clássico. Contudo, esta difusão do Li, ou outro processo que esteja distribuindo os Li pelos intervalos é lento comparado ao tempo de precessão do spin nuclear ($\sim 10^{-8}$ seg), e assim o que temos é uma sucessão de situações estáticas e não propriamente uma visão da dinâmica atômica. O tempo determinante do processo é, provavelmente, aquele da dissociação do Li acompanhado da formação de octano:



e da transferência de carga para os "sandwiches" de TaS_2 .

6.1 - Conclusões

Os experimentos que realizamos, cuja exposição e análise compõem este trabalho, trouxeram, nosso entender, as seguintes contribuições:

- i) - determinação quantitativa de carga transferida podem ser estimadas a partir das FIQ;
- ii) - estabelecimento, ou ao menos boas razões para pensar ser este o verdadeiro, do modelo iônico para os intercalados de $TaS_2(NH_3)$ e $TaS_2(Pi)_{1/2}$;
- iii) - a não existência de intercalados homogêneos de Li (e provavelmente de outros metais alcalinos), com frações de intercalação discretas de $x = 1/3$, $x = 2/3$ e $x = 1$;
- iv) - a existência de uma possível relação linear entre carga transferida e FIQ.

APÊNDICE A

TRATAMENTO DOS DADOS

As funções $A_2G_2(t)$ para os sistemas de dois detetores e quatro detetores foram calculados da forma:

A.1 - Sistema de Dois Detetores

$$W(180^\circ, t) = 1 + A_2G_2(t) \quad (\text{A.1.1})$$

$$W(90^\circ, t) = 1 - \frac{1}{2} A_2G_2(t)$$

$$\frac{W(180^\circ, t) - W(90^\circ, t)}{W(180^\circ, t) + W(90^\circ, t)} = \frac{3/2 A_2G_2(t)}{2 + 1/2 A_2G_2(t)} = \frac{3A_2G_2(t)}{4 + A_2G_2(t)} \quad (\text{A.1.2})$$

$$A_2G_2(t) = 4/3 \left[\frac{W(180^\circ, t) - W(90^\circ, t)}{W(180^\circ, t) + W(90^\circ, t)} \right] \quad (\text{A.1.3})$$

A.2 - Sistema com Quatro Detetores

$$\sqrt{\frac{W(180^\circ, t) \cdot W(180^\circ, t)}{W(90^\circ, t) \cdot W(90^\circ, t)}} = \frac{1 + A_2G_2}{1 - 1/2 A_2G_2(t)} = \frac{2 + 2A_2G_2(t)}{2 - A_2G_2(t)}$$

$$= \frac{2 + 3A_2G_2(t) - A_2G_2(t)}{2 - A_2G_2(t)} \approx 1 + \frac{3}{2} A_2G_2(t) \quad (\text{A.2.1})$$

$$A_2G_2(t) \approx \frac{2}{3} \left[\sqrt{\frac{W(180^\circ, t) \cdot W(180^\circ, t)}{W(90^\circ, t) \cdot W(90^\circ, t)}} - 1 \right] \quad (\text{A.2.2})$$

A.3 - Soma dos Espectros

Conforme já mencionamos no Capítulo II, todas as medi-
das de coincidências eram registradas com os detetores coloca-
dos nos ângulos de 180° e 90° entre si. A eletrônica estava dis-
posta de tal forma que, simultaneamente, eram registrados dois
espectros de coincidências correspondentes a cada um dos ângu-
los. Com este expediente a estatística, em um tempo determinado,
era dobrada ao se somar os dois espectros. Esta soma seguia as
seguintes etapas:

- a) - os espectros que cresciam da esquerda para a direita eram
invertidos:

$$Z(i) = Z(N-i) ,$$

onde $Z(i)$ é a contagem de coincidências do canal i , e N é
um número inteiro representando o canal mais próximo do ins-
tante $t = 0$, este último determinado pela curva "PROMPT" da
quele sub-memória;

- b) - é realizado o produto dos dois espectros correspondentes
ao mesmo ângulo:

$C(i) = \sum_{i'} Z_1(i') Z_2(i+i')$ Quando os dois espectros estão na
melhor superposição, $C(i)$ passa
por um máximo:

$C(i_0) = \text{m\`a}x\text{imo.}$

- c) - atrav\`es dos tr\`es valores - $C(i_0-i)$, $C(i_0)$, $C(i_0+1)$ - \`e construida uma par\`abola e calculado o argumento i para o m\`aximo desta par\`abola (i agora n\`ao \`e mais inteiro);
- d) - os dados de um dos espectros \`e deslocado de $(i-i_0)$. \`E feita uma interpola\`cao para achar o valor correspondente ao n\`umero de coincid\`encias do novo canal, e ent\`ao ocorre a soma dos dois espectros.

APENDICE B

INTERCALAÇÃO CONTÍNUA DO 2H-TaS₂ PELO LÍTIO

A descrição do processo e apresentação dos resultados foi feita na Seção 5.4.

Com os dados à mão, procuramos associar um modelo de variação populacional de sítios que apresentam as FIQ medidas. O modelo que utilizamos foi o mesmo usado para calcular as quantidades de produtos de decaimento de um isótopo radioativo com uma condição, qual seja, de que haja um retorno da última para a penúltima etapa. Consideramos ao todo quatro conjuntos de populações, correspondentes às quatro FIQ medidas.

A seguir uma descrição do tratamento⁽⁵⁷⁾. Seja uma população A_0 que decai formando uma população A_1 . Em qualquer tempo a atividade de A_0 é A_0/τ_0 , e a atividade de A_1 é A_1/τ_1 . A razão de mudança, dA_1/dt , na população A_1 é, então, igual ao suprimento de novos membros A_1 em função do decaimento de A_0 , diminuído pelo decaimento do próprio A_1 :

$$\frac{dA_1}{dt} = \frac{A_0(0)}{\tau_0} - \frac{A_1(t)}{\tau_1} \quad (\text{B.1})$$

Se em $t = 0$, $A = A_0$ resulta:

$$A_0(t) = A_0(0) e^{-\frac{t}{\tau_0}} \quad (\text{B.2})$$

Daí

$$\frac{dA_1(t)}{dt} = \frac{A_0(t)}{\tau_0} e^{-\frac{t}{\tau_0}} - \frac{A_1(t)}{\tau_1} \quad (\text{B.3})$$

Desta equação diferencial queremos obter uma solução explícita para $A_1(t)$. Vamos escolher uma solução:

$$A_1(t) = A_0(0) \left[h_0 e^{-\frac{t}{\tau_0}} + h_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right] \quad (\text{B.4})$$

Para calcular os coeficientes h_0 e h_1 , substituindo $A_1(t)$ e dA_1/dt da eq. (B.4) na eq. (B.3):

$$\frac{dA_1(t)}{dt} = A_0(0) \left[-\frac{h_0}{\tau_0} e^{-\frac{t}{\tau_0}} - \frac{h_1}{\tau_1} e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right] \quad (\text{B.5})$$

$$- A_0(0) \left[\frac{h_0}{\tau_0} e^{-\frac{t}{\tau_0}} + \frac{h_1}{\tau_1} e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right] = \frac{A_0(0)}{\tau_0} e^{-\frac{t}{\tau_0}} -$$

$$- \frac{A_0(0)}{\tau_1} \left[h_0 e^{-\frac{t}{\tau_0}} + h_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right] \quad (\text{B.6})$$

$$- A_0(0) \frac{h_0}{\tau_0} e^{-\frac{t}{\tau_0}} - A_0(0) \frac{h_1}{\tau_1} e^{-\frac{t}{\tau_1}} = \frac{A_0(0)}{\tau_0} e^{-\frac{t}{\tau_0}} -$$

$$- \frac{A_0(0)}{\tau_1} h_0 e^{-\frac{t}{\tau_0}} - \frac{A_0(0)}{\tau_1} h_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} \quad (\text{B.7})$$

$$e^{-\frac{t}{\tau_0}} \left[-\frac{h_0}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_0} + \frac{h_0}{\tau_1} \right] = 0 \quad (\text{B.8})$$

Se a relação (B.7) é válida para todos os valores de t , o pa-

rêntesis deve ser nulo; então:

$$h_0 \left[-\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_1} \right] - \frac{1}{\tau_0} = 0 \implies h_0 = \frac{\frac{1}{\tau_0}}{\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_0}} = \frac{1}{\tau_0 - \tau_1} \quad (\text{B.9})$$

O coeficiente h_1 depende do valor de A_1 em $t = 0$. Para o caso em que $A_1 = 0$ em $t = 0$, segue da eq. (B.4):

$$h_0 + h_1 = 0 \implies h_0 = -h_1 \quad (\text{B.10})$$

Segue então que:

$$A_1(t) = A_0(0) \frac{\tau_1}{\tau_0 - \tau_1} \left[e^{-\frac{t}{\tau_0}} - e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right] \quad (\text{B.11})$$

Mas a população A_1 está variando, com conseqüente aumento da população A_2 , cuja variação vale:

$$\frac{dA_2(t)}{dt} = \frac{A_1(t)}{\tau_1} - \frac{A_2(t)}{\tau_2} \quad (\text{B.12})$$

Escolhendo como solução para $A_2(t)$:

$$A_2(t) = A_0(0) \left[h_0 e^{-\frac{t}{\tau_0}} + h_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + h_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right] \quad (\text{B.13})$$

onde os coeficientes h_0 , h_1 e h_2 dependem das condições iniciais. O caso mais importante ocorre nas condições:

$$A_0(t) = A_0(0) \quad , \quad A_1(0) = 0 \quad \text{e} \quad A_2(0) = 0 \quad .$$

Então a eq. (B.11) dá $A_1(t)$ como função do tempo. Para obter

a solução de $A_2(t)$, substitui-se (B.13) em (B.12) e se calcula os coeficientes:

$$\frac{dA_2(t)}{dt} = -A_0(0) \left[\frac{h_0}{\tau_0} e^{-\frac{t}{\tau_0}} + \frac{h_1}{\tau_1} e^{-\frac{t}{\tau_1}} + \frac{h_2}{\tau_2} e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right] \quad (\text{B.14})$$

$$-A_0(0) \left[\frac{h_0}{\tau_0} e^{-\frac{t}{\tau_0}} + \frac{h_1}{\tau_1} e^{-\frac{t}{\tau_1}} + \frac{h_2}{\tau_2} e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right] = -A_0(0) \frac{1}{\tau_0 - \tau_1} \cdot$$

$$\left[e^{-\frac{t}{\tau_0}} - e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right] - A_0(0) \left[\frac{h_0}{\tau_2} e^{-\frac{t}{\tau_0}} + \frac{h_1}{\tau_2} e^{-\frac{t}{\tau_1}} + \frac{h_2}{\tau_2} e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right] \quad (\text{B.15})$$

$$e^{-\frac{t}{\tau_0}} \left[-\frac{h_0}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_0 - \tau_1} + \frac{h_0}{\tau_2} \right] + e^{-\frac{t}{\tau_1}} \left[-\frac{h_1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_0 - \tau_1} + \frac{h_1}{\tau_2} \right] +$$

$$+ e^{-\frac{t}{\tau_2}} \left[-\frac{h_2}{\tau_2} + \frac{h_2}{\tau_2} \right] = 0 \quad (\text{B.16})$$

Daí:

$$h_0 \left(\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_0} \right) = \frac{1}{\tau_0 - \tau_1} \implies h_0 = \frac{\tau_0 \cdot \tau_2}{(\tau_0 - \tau_1)(\tau_0 - \tau_2)} \quad (\text{B.17})$$

$$h_1 \left(\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1} \right) = -\frac{1}{\tau_0 - \tau_1} \implies h_1 = -\frac{\tau_1 \cdot \tau_2}{(\tau_0 - \tau_1)(\tau_1 - \tau_2)} \quad (\text{B.18})$$

Se

$$A_2(0) = 0 \implies h_0 + h_1 + h_2 = 0 :$$

$$h_2 = \frac{\tau_1 \cdot \tau_2}{(\tau_0 - \tau_1)(\tau_1 - \tau_2)} - \frac{\tau_0 \cdot \tau_2}{(\tau_0 - \tau_1)(\tau_0 - \tau_2)} = \frac{\tau_2^2}{(\tau_0 - \tau_1)(\tau_1 - \tau_2)} \quad (\text{B.19})$$

Substituindo, temos para $A_2(t)$:

$$A_2(t) = A_0(0) \tau_2 \left[\frac{\tau_0}{(\tau_0 - \tau_1)(\tau_0 - \tau_2)} e^{-\frac{t}{\tau_0}} - \frac{\tau_1}{(\tau_0 - \tau_1)(\tau_1 - \tau_2)} e^{-\frac{t}{\tau_1}} + \frac{\tau_2}{(\tau_0 - \tau_2)(\tau_1 - \tau_2)} e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right] \quad (\text{B.20})$$

Para o quarto conjunto:

$$A_3(t) = A_0(0) - A_0(t) - A_1(t) - A_2(t) \quad (\text{B.21})$$

$$A_3(t) = A_0(0) \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau_0}} - \frac{\tau_1}{\tau_0 - \tau_1} \left(e^{-\frac{t}{\tau_0}} - e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right) - \tau_2 \left\{ \frac{\tau_0}{(\tau_0 - \tau_1)(\tau_0 - \tau_1)} e^{-\frac{t}{\tau_0}} - \frac{\tau_1}{(\tau_0 - \tau_1)(\tau_1 - \tau_2)} e^{-\frac{t}{\tau_1}} + \frac{\tau_2}{(\tau_0 - \tau_1)(\tau_1 - \tau_2)} e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right\} \right] \quad (\text{B.22})$$

$$A_3(t) = A_0(0) \left[1 - \frac{\tau_0^2}{(\tau_0 - \tau_1)(\tau_0 - \tau_1)} e^{-\frac{t}{\tau_0}} + \frac{\tau_1^2}{(\tau_0 - \tau_1)(\tau_1 - \tau_2)} e^{-\frac{t}{\tau_1}} - \frac{\tau_2^2}{(\tau_0 - \tau_2)(\tau_1 - \tau_2)} e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right] \quad (\text{B.23})$$

Os parâmetros livres são τ_0 , τ_1 e τ_2 e, em qualquer instante:

$\sum_i A_i(t) = A_0(0)$, condição de contorno incorporada no tratamento.

BIBLIOGRAFIA .

- (1) M.S. Wittingham e F.R. Gamble - "The Lithium Intercalates of the Transition Metal Dichalcogenides", Material Research Bulletin 10 (1975) 363.
- (2) M.B. Dines - "Lithium Intercalation via n-Butyllithium of the Layered Transition Metal Dichalcogenides", Material Research Bulletin 10 (1975) 287.
- (3) B.G. Silbernagel e M.S. Wittingham - "The Physical Properties of the Na_xTiS_2 Intercalation Compounds: a Synthetic and NMR Study", Material Research Bulletin 11 (1976) 29.
- (4) O. Matsumoto, E. Yamada, Y. Kanzaki e M. Komura - "Alkali - Metal Intercalates of TaS_2 ", Journal of Physics and Chemistry of Solids 39 (1978) 191.
- (5) M.S. Wittingham - "Electric Energy Storage and Intercalation Chemistry", Science 192 (1976) 1126.
- (6) F.R. Gamble, F.J. di Salvo, R.A. Klemm e T.H. Geballe - "Superconductivity in Layered Structure Organometallic Crystals", Science 168 (1970) 568.
- (7) R. Eppiga, G.A. Sawatzki, C. Haas e F.C. van Bruggen - "Photoelectron Spectra of 2H-TaS_2 and Sn_xTaS_2 ", Journal of Physics C - Solid State Physics 9 (1976) 3371.
- (8) B.G. Silbernagel - "Intercalation Complexes of Layered Transition Metal Dichalcogenides: an NMR Survey of Physical Properties", Solid State Communications 17 (1975) 361.
- (9) S. Devons e L.J.B. Goldfarb - "Angular Correlations", em Encyclopedia of Physics 42 (1957).
- (10) H. Frauenfelder e R.M. Steffen - "Angular Correlations", em Alpha-Beta-and-Gamma Ray Spectroscopy, Cap. XIX,2(1974)997.
- (11) H.J. Rose e D.M. Brink - "Angular Distribution of Gamma Rays

- in Terms of Phase-Defined Reduced Matrix Elements", *Reviews of Modern Physics* 39 (1967) 306.
- (12) H.J. Leisi - "Perturbation in Angular Correlations as an Interference Phenomenon", *Annals of Physics* 84 (1974) 39.
- (13) E. Mathias, W. Schneider e R.M. Steffen - "Nuclear Level Splitting Caused by a Combined Magnetic Dipole and Non Axially Symmetric Electric Quadrupole Interaction", *Arkiv für Fysik* 24 (1963) 97.
- (14) A. Vasquez - "Estudo Experimental de Interações Quadrupolares Estáticas e Dinâmicas em Sólidos pela Correlação Angular Gama-Gama", em Tese de Doutorado, apresentada no IFUFRGS em 1973.
- (15) G. Schöfer - "Elektrostatistische Hyperfeinwechselwirkungen von Tantal und Hafnium Ionen in den Ferroelektrischen Kristallen Barium und Blei-Titanat", em Tese de Doutorado, apresentada na Universidade de Bonn, RFA, em 1972.
- (16) E. Bodenstedt - "Lectures on Hyperfine Interactions, a Field Between Nuclear and Solid State Physics", Curso ministrado na Universidade de Leuven, em 1969.
- (17) H. Ernst - "Untersuchung von Elektrischen Feldgradienten in den Metallen Cadmium und Hafnium als Funktion der Gitterparameter und der Temperatur", em Tese de Diplomação apresentada na Universidade Técnica de Munique, RFA, em 1976.
- (18) E.N. Kaufmann - "Crystallographic Texture and Differential Perturbed Angular Correlations", *Nuclear Instruments and Methods* 103 (1972) 447.
- (19) C.A. Scholl - "Nuclear Quadrupole Interactions in Liquid and Solid Metals", *Proc. of the Phys. Soc.* 91 (1967) 130.
- (20) M.H. Cohen e F. Reif - "Solid State Physics", em série 5 (1957) 321.
- (21) F.D. Feiock e W.R. Johnson - "Atomic Susceptibilities and

- Schielding Factors", Physical Review 187 (1969) 39.
- (22) J. Pelzl - "The Electric Field Gradient in Heavy Rare-Earth Metals", Zeitschrift für Physik 251 (1972) 13.
- (23) A.H. Thomson, F.R. Gamble e J.F. Revelli - "Transition Between Semiconducting and Metallic Phases in $1T-TaS_2$ ", Solid State Comm. 9 (1971) 981.
- (24) J.A. Wilson, F.J. di Salvo e S. Mahajan - "Charge Density Waves and Superlattices in the Metallic Layered Transition Metal Dichalcogenides", Advances in Physics 24 (1975) 117.
- (25) H. Schäfer - "Chemische Transportreaktionen", Verlag Chemie Weinheim, 1962.
- (26) J.A. Wilson e A.D. Yoffe - "The Transition Metal Dichalcogenides: Discussion and Interpretation of the Observed Optical, Electrical and Structural Properties", Advances in Physics 18, nº 73 (1969) 193.
- (27) I. de Menezes - "Classificação Periódica dos Elementos", em Tabela editada pelo MEC, em 1976.
- (28) A. Lerf - "Darstellung und Charakterisierung der Ternären Chalkogenide A_xTiS_2 , A_xNbS_2 und A_xTaS_2 ", Tese de Doutorado apresentada na Universidade Ludwig-Maximilian de Munique, RFA, em 1976.
- (29) G.S. Parry, C.B. Scruby e P.M. Williams - "Structural Studies of Pyridine Intercalated TaS_2 ", Phylos. Magazine 29, nº 3 (1974) 601.
- (30) C. Riekel, D. Hohlwein e R. Schülhorn - "Orientation of Pyridine in $NbS_2(Pi)_{1/2}$; a Neutron Diffraction Study", Journal of Chem. Soc. Chem. Communications (1976) 863.
- (31) F.R. Gamble, F.J. di Salvo e J.H. Osiecki - "Some Superconducting Intercalation Complexes of TaS_2 and Substituted Pyridines", Journal of Chem. Physics 55 (1971) 3525.
- (32) F.R. Gamble e B.G. Silbernagel - "Anisotropy of the Proton

Spin-Lattice Relaxation Time in the Superconducting Intercalation Complex $TaS_2(NH_3)$: Structural and Bonding Implications", Journal of Chem. Physics 63, nº 6 (1975) 2544.

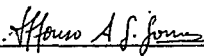
- (33) R.R. Chianelli, J.C. Scanlon, M.S. Wittingham e F.R. Gamble - "Structural Studies of the Intercalation Complexes $TiS_2 \cdot NH_3$ and $TaS_2 \cdot NH_3$ ", Inorganic Chem. 14, nº 7 (1975) 1691.
- (34) M.S. Wittingham - "The Hydrated Intercalation Complexes of the Layered Disulfides", Mat.Res.Bull. 9 (1974) 1681.
- (35) W.P.F.A. Omloo e F. Jellinek - "Intercalation Compounds of Alkali-Metal with Nb and Ta Dichalcogenides", Journal of the Less Common Metals 20 (1970) 121.
- (36) A. Lurf e R. Schöllhorn - "Solvation Reactions of Layered Ternary Sulfides A_xTiS_2 , A_xNbS_2 and A_xTaS_2 ", Inorganic Chem. 16, nº 11 (1977) 2956.
- (37) L. Mayer, E. Bodenstedt e C. Günther - "Untersuchung von Elektrischer Hyperfeinstruktur Wechselwirkung in Hafniumammoniumhexafluorid-Einkristallen durch ν - ν Winkelskorrelationsmessungen", Zeitschrift für Physik 177 (1964) 28.
- (38) J.G. Hooley - "Isotherms of Metal Chloride Vapours on Graphite", Carbon 11 (1973) 225.
- (39) J.V. Acrivos, C. Delios e H. Kurasaki - "Chemical Reactions of $TaS_2(2H$ -phase)", Phyl. Mag. 34, nº 6 (1976) 1047.
- (40) J.V. Acrivos, W.Y. Liang, J.A. Wilson e A.D. Yoffe - "Optical Studies of Metal-Semiconductor Transmutations Produced by Intercalation", Journal of Physics C4, 1 (1974) L18.
- (41) B.G. Silbernagel e F.R. Gamble - "Wide-line NMR Studies of Ammonia Intercalation Complexes II, $TaS_2(ND_3)$ and $TiS_2(ND_3)$ ", Journal of Chem. Physics 65, nº 5 (1976) 1914.
- (42) R. Schöllhorn e H.D. Zagefka - "Formation of the Ionic Structure of the Intercalation Compound $TaS_2 \cdot NH_3$ ", Angewandte Chemie 16, nº 3 (1977) 199.

- (43) C. Riekel e R. Schöllhorn - "A Neutron Diffraction Study of the Intercalation of Ammonia Into TaS_2 ", Mat. Res. Bull. 11 (1976) 369.
- (44) J.V. Acrivos, C. Delios, N.Y. Topsøe e J.R. Salem - "Insertion of NH_3 and N_2H_4 Into Layer Disulfides", The Journal of Physical Chemistry 79, nº 26 (1975) 3003.
- (45) M.B. Dines e R. Levy - "On the Intercalation of Ammonia Into Tantalum Disulfide", Journal of Phys. Chem. 79, nº18 (1975) 1979.
- (46) J.J. Fripiat, C. van der Meersche, R. Touillaux e A. Jelli - "Study of Protonic Transfer in the Ammonia-Silica Gel System by Infrared and Pulsed Proton Magnetic Resonance Spectroscopy and by Conductivity Measurements", The Journal of Phys. Chem. 74, nº 2 (1970) 382.
- (47) T. Butz, H. Saitovitch, A. Lerf, H.D. Zagefka e R. Schöllhorn - "Charge Transfer in the Layered Compound TaS_2 Intercalated with NH_3 by PAC", Physics Lett. 67A, nº 1 (1978) 74.
- (48) R. Schöllhorn, H.D. Zagefka, T. Butz e A. Lerf - "Ionic Bonding Model of the Pyridine Intercalation Compounds of Layered Transition Metal Dichalcogenides", Material Research Bulletin 14 (1979) 369.
- (49) A.R. Beal e W.Y. Liang - "Charge Transfer in Intercalation", Journal of Physics C6 (1973) L482.
- (50) B.G. Silbernagel e M.S. Wittingham - "An NMR Study of the Alkali Metal Intercalation Phase Li_xTiS_2 : Relation to Structure, Thermodynamics and Ionicity", The Journal of Chem. Physics 64, nº 9 (1976) 3670.
- (51) L. Pfeiffer, M. Eibschütz e D. Salomon - "Charge Density Waves Observed by Ta^{181} Mössbauer Effect", Hyperfine Interactions Conference IV (1978) 803.
- (52) D.R. Clutter e T.J. Swift - "The Ammonium-Ammonia Proton

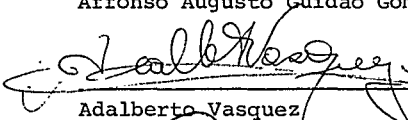
Exchange in Liquid Ammonia", Journal of the American Chem. Society 90, n^o 3 (1968) 601.

- (53) H.T. Weaver, J.T. Schirber e B.G. Silbernagel - " Pressure Induced Diffusion Effects in the Intercalation Complex $TaS_2(NH_3)$: an NMR Study", Solid State Communications, 28 (1978) 21.
- (54) T. Butz, A. Lerf, A. Vasquez e H. Saitovitch - "The Effect of High Pressure on the Nuclear Quadrupole Interaction at Tantalum in $1T-TaS_2$ and $2H-TaS_2$ ", Physics Letters 65A (1978) 2.
- (55) E. Ehrenfreund, A.C. Gossard e F.R. Gamble - "Field Gradient Induced by Organic Intercalation of Superconducting Layered Dichalcogenides", Physical Review B5 (1972) 1708.
- (56) T. Butz, H. Saitovitch e A. Lerf - "The Kinetics of the Lithium Intercalation Into $2H-TaS_2$ Reacting With n-Butyllithium Via Tantalum Hyperfine Spectroscopy", Chem. Phys. Letters, 65, n^o 1 (1979) 146.
- (57) R.D. Evans - "The Atomic Nucleus", ed. 1975, p^{ag}. 478.
- (58) L.F. Mattheiss - "Band Structures of Transition Metal-Dichalcogenides Layer Compounds", Physical Review B8 n^o 8 (1973) 3719.
- (59) C.Y. Fong e M.L. Cohen - "Band Structure and Charge Density of $2H-NbSe_2$ ", Physical Review Letters 32 n^o 13(1974)720.

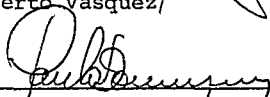
Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



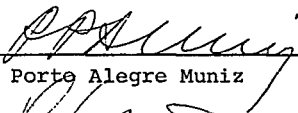
Affonso Augusto Guidão Gomes - Presidente




Adalberto Vasquez



Paulo Henrique Porchetto Domingues



Ramiro Porto Alegre Muniz



Alberto Passos Guimarães Filho