

ELVIO PANAROTTO

MEDIDAS DE INTERAÇÃO QUADRIPOlar EM HfV_2 E ZrV_2

TESE de

MESTRADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

-1985-

- à Jacqueline

AGRADECIMENTOS

— Meus maiores agradecimentos ao Prof. Henrique Saitovitch, como orientador e amigo, idealizador deste trabalho, por seus valiosos ensinamentos e opiniões emitidas em nossas discussões sobre este trabalho e os aspectos básicos da Física, pela atenção constante que dedicou ao meu aperfeiçoamento na área da Física Experimental e também pelo essencial apoio e estímulo desde a minha chegada ao Rio de Janeiro até a conclusão deste trabalho.

— Ao Prof. Augusto Batista, do IEN, pela análise de raios-X realizada nas amostras.

— Ao Prof. Roberto Nicolski, do IF-UFRJ, pelas medidas de temperatura de transição supercondutora realizadas nas amostras.

— Ao meu amigo Eng. José Thadeu P.D. Cavalcante, pelo enorme auxílio recebido na compreensão e manuseio da aparelhagem de medida. Estendo também este agradecimento ao companheiro Marcos A. Bezerra.

— Aos meus colegas e amigos: Paulo Roberto de J. Silva e Yara F. Bueno, pelo companheirismo e apoio no dia a dia do laboratório e principalmente pelos valiosos esclarecimentos nos serviços de computação.

— Ao IPEN pelas irradiações realizadas para a obtenção dos núcleos-sonda radioativos.

— Às Instituições que apoiaram este trabalho: CNPq e CAPES.

— Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas-CBPF, pelas excelentes condições que sempre proporcionou ao desenvolvimento das atividades de pesquisa.

RESUMO

Através de medidas de correlações angulares perturbadas (CAP) obteve-se o padrão da variação com a temperatura dos gradientes de campo elétrico (GCE) atuantes em núcleos de ^{181}Ta inseridos em matrizes de HfV_2 e ZrV_2 , sendo as medidas realizadas para a faixa de temperaturas de 4,2 K a 800 K. As amostras foram preparadas por fusão em forno de arco dos elementos constituintes.

A análise dos espectros de CAP para o ZrV_2 revelou a existência de uma grande distribuição de frequências de interação quadripolar que foi associada à existência de múltiplos sítios de ocupação dos núcleos-sonda no interior do composto, mesmo com a análise de raios-X revelando uma formação estrutural correta. Nenhum recozimento posterior destas amostras revelou-se suficiente para corrigir esta má formação.

Para o HfV_2 observa-se que para a faixa de temperaturas que vai de 115 K à temperatura ambiente (≈ 300 K), aproximadamente 20% dos núcleos-sonda ocupam sítios para os quais o GCE atuante é nulo (sítios cúbicos), enquanto que os restantes 80% se apresentam em sítios com pequenas distorções em torno daquela simetria. Já na faixa de temperaturas abaixo de 115 K, os núcleos-sonda ocupam um único sítio bem definido, que apresenta uma larga distribuição de frequência ($\approx 20\%$). Aquecendo-se as amostras acima da temperatura ambiente verifica-se que existe um aumento do número de sítios cúbicos ocupados pelos núcleos-sonda. A partir destas informações e do que se conhece a respeito da estrutura deste composto, chegou-se à conclusão que os núcleos-sonda ocupam

sítios do Hf no composto HfV_2 , sendo que para a fase cúbica de tipo C15, apresentada pelo composto em temperatura ambiente, existe uma série de imperfeições, quando estudada do ponto de vista local. Estas imperfeições tendem a desaparecer com o aumento da temperatura sobre o composto. Já com a diminuição da temperatura estas imperfeições "congelam" e com a transição de fase ocorrida aos 115 K elas passam a revelar-se através da grande distribuição de frequências em torno da frequência de interação quadripolar correspondente.

Comparação entre valores medidos e calculados dos GCE para o HfV_2 , abaixo dos 115 K, na fase ortorrômbica, indicaram a existência de uma acumulação de cargas negativas no entorno dos átomos de Vanádio, que pode ser uma evidência indireta da existência de uma banda de energia proibida aos elétrons ao nível de Fermi. A presença de tal falha dielétrica diminui a concentração de elétrons ao nível de Fermi, reduzindo a probabilidade de formação de pares de Cooper, influenciando negativamente na formação do estado supercondutor no material.

SUMMARY

Measurements of the variation of electric field gradients (EFG) with temperature on ^{181}Ta probes in HfV_2 and ZrV_2 compounds, in the range of 4,2 K to 800 K, have been performed via perturbed angular correlations (PAC). The samples were prepared by melting a stoichiometric mixture of the constituents in an arc furnace.

The analysis of PAC spectra for ZrV_2 showed a large quadrupole frequency distribution that was associated with a great number of different occupation sites for the probes. No sample annealing has changed this result.

For HfV_2 , in the range of 115 K to room temperature (≈ 300 K), approximately 20% of the probes occupy sites with no EFG (cubic sites), while the other 80% of probe sites are distortions around this symmetry. Below 115 K the totality of the probes are in a site with well defined values of quadrupole frequency, showing large frequency distribution ($\approx 20\%$). As the samples were cooled above room temperature the number of cubic sites has increased. These results have led to the following conclusions: the Ta probes occupy Hf sites in the C15 cubic structure of HfV_2 at room temperature, and this structure contains imperfections when examined from a local point of view; furthermore, these imperfections tend to disappear as the temperature is increased and they remain even in the orthorombic phase of HfV_2 , below 115 K, as indicated by the large frequency distribution.

Comparison between the values of EFG measured by PAC and calculated by a charge point model, profiting the already existent

data for the variation of lattice parameters with temperature, for HfV_2 below 115 K, indicates an accumulation of negative charge around V sites that may be an indirect evidence of the presence of an energy gap near the Fermi level which would contribute negatively for the formation of a superconducting state.

SUMÁRIO

	<u>PÁG.</u>
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
SUMMARY	vi
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
INTRODUÇÃO	1
<u>CAPÍTULO I</u> - ALGUMAS PROPRIEDADES DO COMPOSTO INTERMETÁLICO HfV_2	5
<u>CAPÍTULO II</u> - CORRELAÇÕES ANGULARES	8
2.1 - O Caso Não Perturbado	12
2.2 - O Caso Perturbado	14
2.3 - Interação Quadripolar Elétrica	16
<u>CAPÍTULO III</u> - ELEMENTOS EXPERIMENTAIS	19
3.1 - O Sistema de Medidas	19
3.2 - Equipamentos Utilizados para Variação de Temperatura....	26
3.3 - O Núcleo Sonda	28
<u>CAPÍTULO IV</u> - O TRATAMENTO DOS DADOS	31
4.1 - A Função Anisotrópica Perturbada $A_2G_{22}(t)$	31
4.2 - A Normalização dos Dados	35
4.3 - O Ajuste dos Parâmetros	38
<u>CAPÍTULO V</u> - A PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	44
<u>CAPÍTULO VI</u> - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	50
<u>CAPÍTULO VII</u> - O CÁLCULO DO GCE	62

7.1 - Considerações a Respeito dos GCE em Sólidos	62
7.2 - O Cálculo com Monopolos	64
7.2.1 - O Método	64
7.2.2 - A Aplicação do Método	65
7.3 - O GCE Atuante em Núcleos de ^{181}Ta , no HfV_2	69
<u>CAPÍTULO VIII - DISCUSSÃO</u>	73
CONCLUSÃO	79
BIBLIOGRAFIA	81

LISTA DE FIGURAS

<u>FIGURAS</u>	<u>PÁG.</u>
1.1 - Célula unitária cúbica de uma fase de Laves de tipo C15-AB ₂	5
1.2 - Estrutura tetraedral cúbica para os átomos de tipo B de uma fase de Laves de tipo C15	6
1.3 - Variação do parâmetro ϵ , para os parâmetros de rede da fase ortorrômbica do HfV ₂ , com a temperatura	6
1.4 - Variação da resistividade elétrica com a temperatura para o HfV ₂ . Cada curva representa uma diferente corrente utilizada.....	7
1.5 - Variação da susceptibilidade magnética com a temperatura para o HfV ₂	7
2.1 - Situação de observação da evolução temporal do decaimento exponencial do nível intermediário na correlação angular <u>in</u> tegral	10
2.2 - Situação de observação da evolução temporal do decaimento exponencial do nível intermediário na correlação angular <u>di</u> ferencial	11
2.1.1 - Cascata dupla de decaimento radioativo com emissão de partículas γ	12
3.1.1 - Sistema de medidas com 4 detectores	20
3.1.2 - Forma do espectro de correlação angular	24
3.2.1 - Criostato para hélio líquido	26
3.2.2 - Forno utilizado no aquecimento das amostras	27
3.3.1 - Cascata de decaimento radioativo para o ¹⁸¹ Ta (núcleo pai ¹⁸¹ Hf)	28
3.3.2 - Variação das energias com o parâmetro η	30
4.1.1 - Variação dos coeficientes σ_{2n} ($0 \leq n \leq 3$, inteiro) com o parâmetro de assimetria η	33
4.2.1 - Espectro de anisotropia	38

4.3.1 - Relação entre ω_2/ω_1 e o parâmetro η	39
5.1 - Espectro de difração de raios-X para o HfV_2 e para o ZrV_2 (Laboratório de raios-X do IEN)	46
5.2 - Espectros de anisotropia para o HfV_2 e o ZrV_2	47
5.3 - Medida de T_c para o HfV_2 (IF-UFRJ)	49
6.1 - Espectros de anisotropia para o HfV_2 em diversas temperaturas	54
6.2 - Espectros de anisotropia para o HfV_2 em diversas temperaturas	55
6.3 - Espectros de anisotropia para o HfV_2 em diversas temperaturas	56
6.4 - Espectros de anisotropia para o HfV_2 em diversas temperaturas	57
6.5 - Espectros de anisotropia para o HfV_2 em diversas temperaturas	58
6.6 - Espectros de anisotropia para o HfV_2 em diversas temperaturas	59
6.7 - Espectros de anisotropia para o HfV_2 em diversas temperaturas	60
6.8 - Variação do GCE com a temperatura para o HfV_2	61
7.2.2.1 - Sistema de referência para o cálculo do GCE	66
7.3.1 - Variação dos valores calculados e medidos do GCE com a temperatura, para $T < 115$ K no HfV_2	72

LISTA DE TABELAS

<u>TABELAS</u>	<u>PÁG.</u>
4.3.1 - Valores dos coeficientes a_{nm} para expansão em série de potências de (ω_2/ω_1) dos coeficientes σ_{2n}	40
6.1 - Resultados dos ajustes de parâmetros aos espectros de anisotropia	53
7.3.1 - Comparação entre valores medidos e calculados do GCE com cargas fixas	70
7.3.2 - Comparação entre valores medidos e calculados do GCE com cargas variáveis	71

INTRODUÇÃO

Determinados materiais cristalinos e amorfos, em temperaturas que até hoje não ultrapassaram os 23 K, apresentam uma resistência elétrica nula e um perfeito diamagnetismo, propriedades que caracterizam o assim chamado estado supercondutor. Apesar das teorias existentes serem consistentes, do ponto de vista fenomenológico, os princípios da supercondutividade não estão suficientemente estabelecidos, existindo uma intensa atividade de pesquisa nesta área.

Entre aqueles materiais que apresentam o fenômeno da supercondutividade as Fases de Laves do tipo C15*, $Zr_xHf_{1-x}V_2$ ($0 \leq x \leq 1$), possuem temperaturas críticas de transição supercondutora (T_c) relativamente altas: as primeiras medidas realizadas para o HfV_2 (1) e o ZrV_2 (2) indicam $T_c \approx 9$ K. Medidas de calor específico nestes compostos (3) indicaram um caráter essencialmente eletrônico para seus comportamentos térmicos em temperaturas próximas àquela T_c . Subsequentemente foi medida, ainda para aqueles compostos, a variação da resistividade elétrica com a temperatura (4), sendo constatada uma mudança brusca no seu comportamento em torno dos 120 K; em comparação, o TaV_2 , também estrutura C15 das Fases de Laves, não apresenta tal mudança nem tampouco estado supercondutor (4). Esta constatação sugeriu que poderia existir uma relação entre a instabilidade eletrônica e a alta T_c apresentadas por esses compostos, bem como a existência de uma transi

*Vide no primeiro capítulo uma descrição desta estrutura.

ção de fase cristalina associada a esta instabilidade eletrônica; tal transição estrutural foi efetivamente detectada através de medidas de difração de raios-X, com variação de temperatura, para o HfV_2 ⁽⁵⁾: a estrutura, que é cúbica à temperatura ambiente, passa a ortorrômbica, abaixo dos 120 K. Este fato conduziu à suspeita de que a transição de fase estrutural contribuiria para o elevado valor de T_c .

Posteriormente, medidas de resistividade elétrica, susceptibilidade magnética, difratometria de raios-X, com variação de temperatura, nos compostos HfV_2 e ZrV_2 ⁽⁶⁻⁷⁾, estabeleceram definitivamente: temperaturas críticas 8,9 K e 9,0 K respectivamente; transição de fase estrutural em 100 K, abaixo da qual o HfV_2 apresenta estrutura ortorrômbica e o ZrV_2 , romboédrica; modificação na estrutura eletrônica de ambos os compostos, que apresentam um comportamento típico dos metais acima dos 120 K, e um comportamento de semicondutor abaixo desta temperatura. Foi sugerido ⁽⁶⁻⁷⁾ um modelo do aparecimento de uma falha dielétrica, isto é, uma banda de energia proibida aos elétrons, próxima às regiões planas da superfície de Fermi, abaixo dos 120 K, redistribuindo os elétrons em outros níveis de energia, o que forçaria a uma nova distribuição de cargas, finalizando com a ocorrência da transição de fase cristalina a 100 K. Com este modelo foi possível o ajuste para as curvas de susceptibilidade magnética e resistividade elétrica versus temperatura.

Dentro desta linha, medidas de resistividade elétrica, susceptibilidade magnética, difração de raios-X e fluorescência de raios-X para o vanádio, com variação de temperatura, para as ligas ternárias $\text{Zr}_x\text{Hf}_{1-x}\text{V}_2$ ($0 < x < 1$), determinaram ⁽⁸⁾: T_c em torno de 10 K, tanto maior quanto maior a presença de zircônio nas

ligas; temperatura de transição estrutural de 100 K, abaixo da qual a estrutura cúbica passa para ortorrômbica ($x < 0,4$) e romboédrica ($x > 0,45$), modificação no comportamento eletrônico dos compostos por volta de 150 K; e aumento na concentração eletrônica em torno dos átomos de vanádio, para temperaturas inferiores a 150 K. A utilização do modelo proposto acima possibilitou o ajuste dos dados observados levando à seguinte conclusão⁽⁸⁾: o surgimento da falha dielétrica ao nível de Fermi faz com que haja uma diminuição da concentração de elétrons com esta energia, abaixo dos 150 K, afetando negativamente a supercondutividade. Ficou assim estabelecida, de uma forma indireta, uma relação entre as modificações da estrutura eletrônica e o fenômeno da supercondutividade apresentados por estes intermetálicos.

As primeiras medidas de interações hiperfinas, com variação de temperatura, no HfV_2 ⁽⁹⁾ mostraram a existência de uma transição de fase estrutural entre 77 K e 300 K; a comparação entre os valores experimentais e aqueles calculados através de um modelo de cargas pontuais apontou na direção de uma provável contribuição eletrônica na composição dos gradientes de campo elétrico (GCE) no sítio do háfnio.

Mais recentemente outras medidas da variação dos GCE com a temperatura sobre o sítio de háfnio, no HfV_2 ⁽¹⁰⁾, estabeleceram 116 K para temperatura de transição estrutural.

O trabalho aqui apresentado é um estudo da variação dos GCE com a temperatura nos compostos HfV_2 e ZrV_2 , através de medidas de correlações angulares direcionais perturbadas (CADP) γ - γ , utilizando ^{181}Ta como núcleo sonda. Empregou-se, ainda, um modelo de cargas pontuais (potencial coulombiano), com variações de carga nos sítios da rede, para o cálculo dos GCE. Para o bom contro

le da produção das amostras foram utilizadas as técnicas de difratometria de raios-X e medidas do efeito Meissner-Ochsenfeld.

O primeiro capítulo deste trabalho apresenta as características do composto HfV_2 , que será o alvo principal das discussões aqui contidas, por razões que serão evidenciadas no decorrer deste trabalho.

No segundo capítulo apresenta-se a teoria das CADP, e no terceiro, são descritos os materiais e equipamentos utilizados para a medição dos GCE a partir da descrição teórica acima.

O quarto capítulo, de uma certa forma, faz uma união entre os seus antecessores, apresentando como se faz a análise dos dados obtidos experimentalmente, com o equipamento disponível, à luz da teoria das CADP, chegando-se por fim à informação procurada.

O capítulo cinco descreve pormenorizadamente a preparação das amostras utilizadas neste trabalho. Já o sexto capítulo contém a apresentação dos resultados obtidos, sob a forma de espectros de CADP e de tabelas construídas a partir dos tratamentos dos dados.

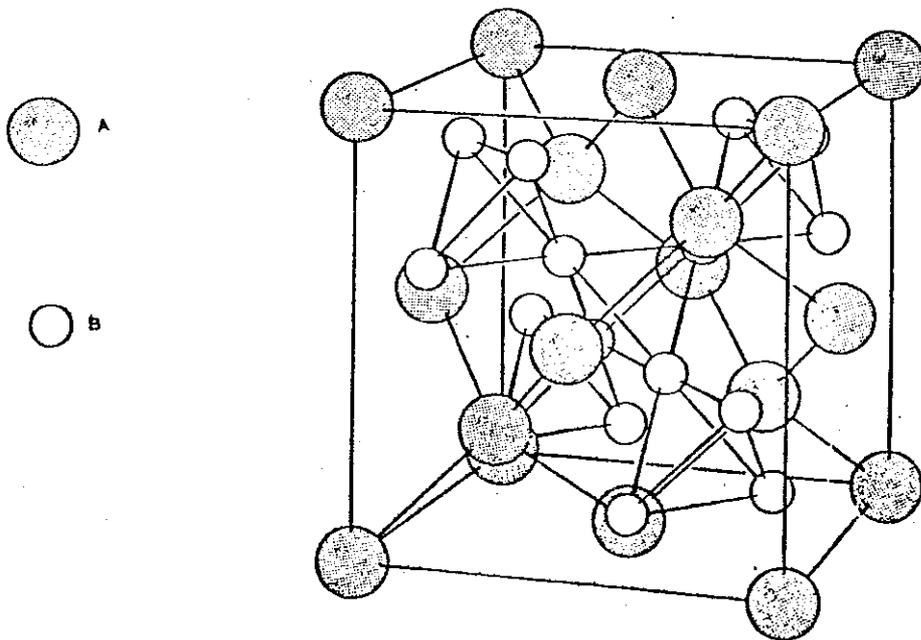
Em um sétimo capítulo apresenta-se de que forma se calcula o GCE, dentro do modelo do potencial coulombiano, bem como os valores obtidos de GCE desta forma. Ainda neste capítulo está contida uma comparação entre estes valores e aqueles apresentados no sexto capítulo, via gráficos e tabelas.

Finalmente, segue-se uma discussão dos resultados e as conclusões finais.

CAPÍTULO I

ALGUMAS PROPRIEDADES DO COMPOSTO INTERMETÁLICO HfV_2

A liga binária HfV_2 constitui uma fase de Laves do tipo C15. Compõem estas fases todos aqueles compostos que apresentam, em temperatura ambiente, uma célula unitária cúbica (Figura 1.1) que é montada a partir de estruturas tetraedrais, onde os átomos maiores de tipo A, apresentam a estrutura do diamante; os átomos de tipo B, de tamanho menor, estão dispostos de tal forma a sempre ocuparem o vértice comum a dois tetraedros regulares (Figura 1.2): esses tetraedros formam cubos com uma lacuna central que é ocupada pelos átomos maiores na constituição final da estrutura.



Pode-se imaginar que a rede total é composta por duas redes cúbicas interpenetradas, uma formada por átomos de tipo A e outra por átomos de tipo B. No caso do

Figura 1.1 - Célula unitária cúbica de uma fase de Laves de tipo C15- AB_2 .

composto ora em pauta, os átomos de háfnio ocupam sítios de tipo A e os de vanádio, os de tipo B.

A estrutura cúbica

descrita acima para o HfV_2 é modificada para uma estrutura ortorrômbica, quando o composto está abaixo dos 100 K⁽⁶⁻⁷⁾; os parâmetros de rede, em ambos os casos são dados por⁽⁵⁾: na fase cúbica $a_c = 7,37 \text{ \AA}$; na fase ortorrômbica:

$$\begin{aligned} a &= \frac{\sqrt{2}}{2} a_c (1 + \epsilon) , \\ b &= \frac{\sqrt{2}}{2} a_c (1 - 3\epsilon) , \\ c &= a_c (1 + 3\epsilon) , \end{aligned} \quad (1.1)$$

onde ϵ é um parâmetro variável com a temperatura conforme mostra a Figura 1.3.

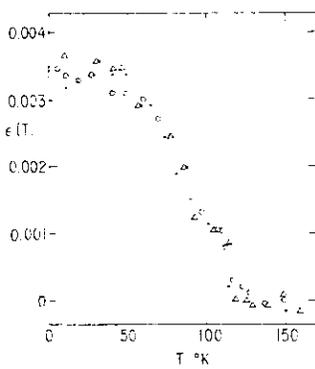
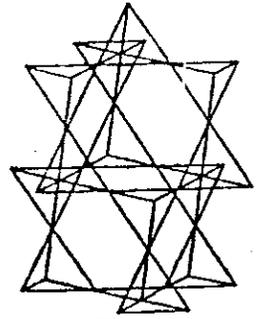


Figura 1.3 - Variação do parâmetro ϵ , para os parâmetros de rede da fase ortorrômbica do HfV_2 , com a temperatura⁽⁵⁾.

Figura 1.2 - Estrutura tetraedral cúbica para os átomos de tipo B de uma fase de Laves do tipo C15.



Observa-se uma brusca variação no comportamento da resistividade elétrica (Figura 1.4) e susceptibilidade magnética (Figura 1.5) com a temperatura, em torno dos 120 K⁽⁶⁻⁷⁾. Abaixo desta temperatura o material é semicondutor e acima dela ele apresenta características metálicas. Além disto, este composto apresenta um estado supercondutor com $T_c = 9,0 \text{ K}$ ⁽⁶⁻⁷⁾.

Ainda, foi constatada⁽⁸⁾ uma concentração de elétrons em torno dos átomos de vanádio para temperaturas inferiores a 120 K.

nádio para temperaturas inferiores a 120 K.

CAPÍTULO II

CORRELAÇÕES ANGULARES

Quando um núcleo radioativo emite uma partícula com um momentum angular intrínseco (spin) diferente de zero, ele tem o seu momentum angular intrínseco (spin nuclear) alterado, de forma a conservar o momentum angular total inicial, fazendo com que a probabilidade de emissão desta partícula não seja a mesma para todas as direções do espaço, isto é, a emissão é anisotrópica no espaço.

A observação da emissão de partículas provindas de uma fonte radioativa macroscópica apresenta um padrão isotrópico no espaço, pelo fato de existir um número muito grande de núcleos no interior desta fonte, com seus spins nucleares orientados aleatoriamente no espaço. Se fosse possível obter-se uma orientação dos spins nucleares em uma determinada direção, constatar-se-ia que o número de partículas emitidas em duas outras diferentes direções seriam diferentes entre si. Não sendo possível uma tal orientação, utiliza-se um artifício que permite a observação de uma anisotropia de emissão de partículas a partir de uma fonte radioativa macroscópica. Faz-se a observação simultânea das emissões de duas diferentes partículas da fonte, separadas de um determinado intervalo de tempo Δt ; se estas duas partículas forem provindas de um mesmo núcleo, e se forem descritas como dois decaimentos su

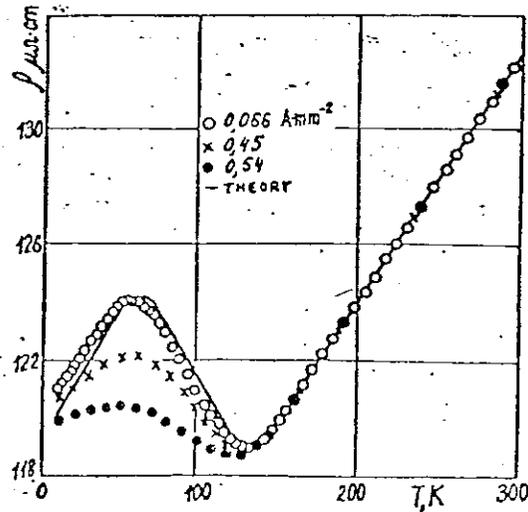


Figura 1.4 - Variação de resistividade elétrica com a temperatura para o HfV_2 (6-7). Cada curva representa uma diferente corrente utilizada.

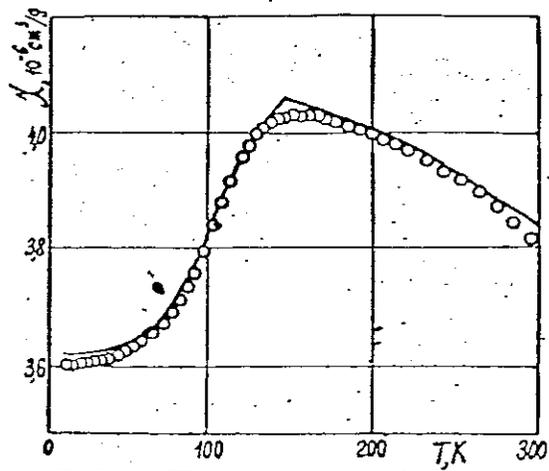


Figura 1.5 - Variação da susceptibilidade magnética com a temperatura para o HfV_2 (6-7).

cessivos da cascata nuclear, existirá uma anisotropia para a direção de emissão da segunda partícula em relação à direção de emissão da primeira. Diz-se portanto, que existe uma correlação angular entre as direções de emissão de ambas as partículas.

Pode-se compreender o surgimento desta emissão anisotrópica por parte de fontes macroscópicas da seguinte maneira: o conjunto dos núcleos que compõem esta fonte pode ser descrito por estados nucleares caracterizados por níveis de energia bem determinados; além disto a interação dos momentos nucleares com campos externos ao núcleo revela uma estrutura interna de diferentes orientações possíveis de spin nuclear, com subníveis energéticos associados às mesmas, denominada estrutura hiperfina. Desta forma o primeiro estado da cascata dupla que descreve os dois decaimentos sucessivos é caracterizado por um nível de energia com seus subníveis igualmente populados, ou seja, apresentando todas as orientações possíveis para o spin nuclear indicando uma isotropia na emissão da primeira partícula. A partir do momento em que estabelece uma direção para a observação das partículas provindas dos núcleos que se encontram neste estado, está-se populando seletivamente alguns subníveis de energia que são apresentados pelos núcleos no estado intermediário, a partir do qual se dá a segunda emissão, isto é, escolhe-se dentre o conjunto total dos núcleos, aqueles que apresentam uma orientação preferencial de spin para o estado intermediário, fazendo com que a emissão da segunda partícula seja anisotrópica no espaço. Note-se bem que o fator coincidência no intervalo de tempo Δt é que garante que as duas emissões sejam sucessivas. Sabe-se que o decaimento nuclear é descrito no tempo pela exponencial e^{-t/τ_N} , onde τ_N é definido como o tempo médio de existência do estado nuclear que origina a emissão; ora, o tempo

Δt deve ser compatível a τ_N para o nível intermediário, para que se possa garantir que as duas emissões estejam geneticamente relacionadas (por exemplo neste trabalho tem-se $\Delta t \approx 10\tau_N$). Ainda com relação à observação da correlação angular é necessário dizer que, na prática, existe uma imprecisão quanto à exatidão no registro do instante em que ocorrem os eventos, provocada pelo tempo finito de resolução τ_R da aparelhagem de medida. Se duas radiações são emitidas pela fonte nos tempos t e $t+dt$, com $dt < \Delta t$, o registro destes instantes de tempo terá uma indefinição de: $t \pm \frac{1}{2} \tau_R$ e $t+dt \pm \frac{1}{2} \tau_R$ aproximadamente, ou seja, todos aqueles eventos que ocorrem dentro da faixa de tempo τ_R são indistinguíveis. Pode-se representar graficamente esta resolução temporal finita por uma curva gaussiana cuja largura à meia altura define τ_R . Da comparação entre τ_N e τ_R pode-se estabelecer duas situações limites para a observação da correlação angular (11):

a) $\tau_N \ll \tau_R$ (Figura 2.1)

Neste caso não se pode estabelecer em detalhe a evolução temporal do decaimento nuclear do estado intermediário; registra-se apenas o comportamento integrado da correlação angular, caracterizando o método da correlação angular integral no tempo;

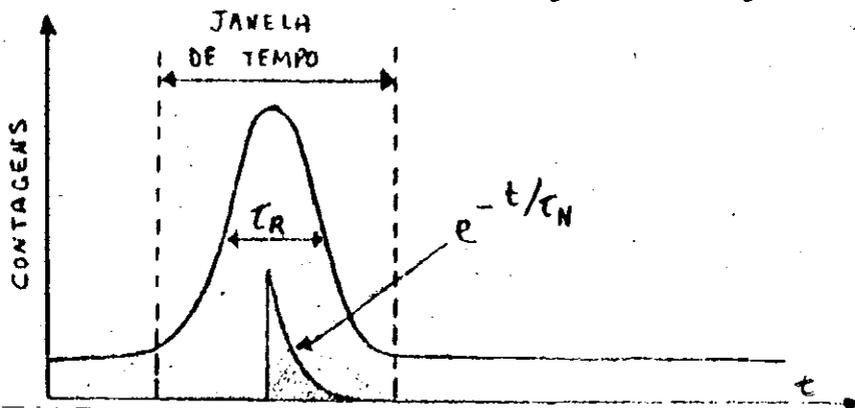


Figura 2.1 - Situação de observação da evolução temporal do decaimento exponencial do nível intermediário na correlação angular integral (11).

b) $\tau_N \gg \tau_R$ (Figura 2.2)

Neste caso é possível a observação em detalhes do decaimento exponencial no tempo, do nível intermediário. Na realidade, registra-se uma convolução entre o decaimento exponencial e a gaussiana de tempo finito de resolução. Isto caracteriza o método de correlação angular diferencial no tempo, utilizado neste trabalho.

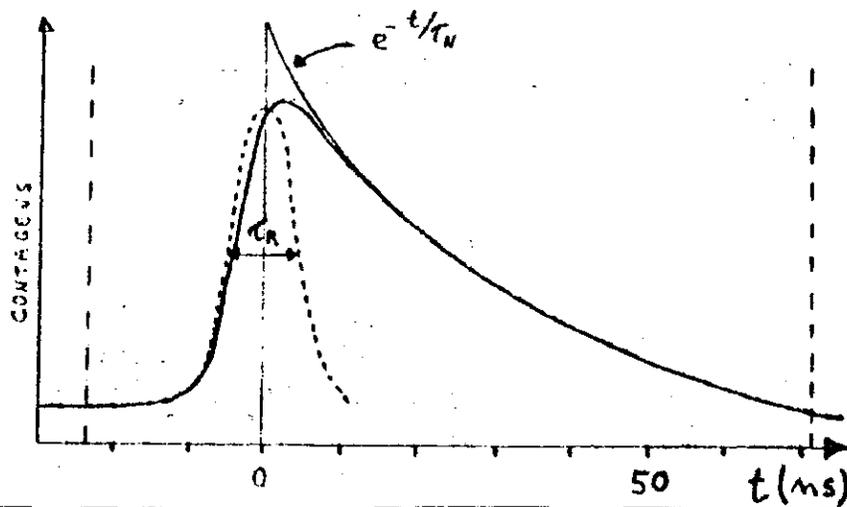


Figura 2.2 - Situação de observação da evolução temporal do decaimento exponencial do nível intermediário na correlação angular diferencial ⁽¹¹⁾.

O problema básico relacionado à correlação angular diferencial no tempo é o de estabelecer qual a probabilidade $W(\theta, t)d\Omega$ de se observar a emissão de uma partícula por uma fonte macroscópica, dentro de um ângulo sólido $d\Omega$, em um instante t após a emissão de uma outra partícula por parte desta mesma fonte, sendo θ o ângulo, entre as direções de emissão das duas partículas. A função $W(\theta, t)$ é denominada função correlação.

Neste capítulo serão apresentadas as expressões para a função correlação para os casos de interesse do trabalho. Em primeiro lugar, tratar-se-á somente de partículas γ , e em segundo, não se está interessado em determinar a polarização destas partículas com relação ao seu spin; isto quer dizer que serão apresentadas as expressões da função correlação para o caso em que se ob

serva correlação angular diferencial direcional γ - γ , para os casos não perturbado e perturbado.

2.1 - O CASO NÃO PERTURBADO

Considere-se um conjunto de núcleos radioativos, não interagentes, com inexistência de campos externos, cujos estados possam ser descritos por uma estrutura de níveis de energia que correspondem a uma cascata dupla de decaimento radioativo (Figura

2.1.1). O nível inicial de energia apresenta um spin nuclear caracterizado pelo número quântico I_i , com subníveis magnéticos quânticos representados pelos números m_i . Após a emissão do fóton γ_1 , cada núcleo passa a um nível intermediário de energia caracterizado quanticamente pelos números I e m , com um tempo médio de vida τ_N . A partir deste estado

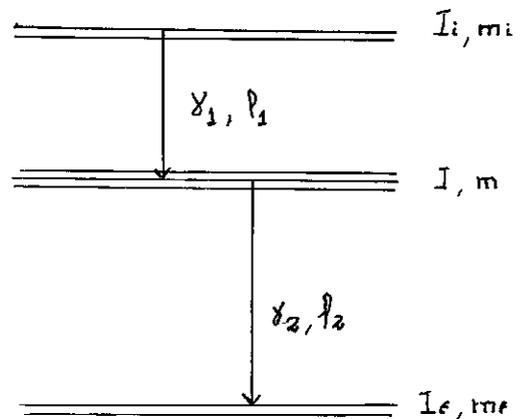


Figura 2.1.1 - Cascata dupla de decaimento radioativo com emissão de partículas γ .

ocorre a emissão de um segundo fóton γ_2 , levando os núcleos a um estado final descrito pelos números I_f e m_f . Representa-se ainda por ρ_1 e ρ_2 , respectivamente, as ordens multipolares das emissões eletromagnéticas γ_1 e γ_2 . A função correlação apresentada por este conjunto de núcleos é escrita como (12):

$$W(\theta, t) = e^{-t/\tau_N} \left(1 + \sum_{\substack{K=2 \\ \text{par}}}^{K_{\text{máx}}} A_{KK} P_K(\cos\theta) \right) \quad , \quad (2.1.1)$$

onde: $P_K(\cos\theta)$ são polinômios de Legendre, θ é o ângulo entre as

direções de emissão das partículas, $K_{\text{máx}}$ é o valor mínimo entre $2I$, $2\ell_1$ e $2\ell_2$, e os coeficientes A_{KK} podem ser escritos como ⁽¹²⁾:

$$A_{KK} = A_K^{(1)} A_K^{(2)} \quad , \quad (2.1.2)$$

com

$$A_K^{(1)} = A_K(\ell_1, \ell_1', I_1, I)$$

$$A_K^{(2)} = A_K(\ell_2, \ell_2', I_1, I) \quad ,$$

sendo que a forma destas funções dada por ⁽¹²⁾

$$A_K(\ell, \ell', I_j, I) = \frac{F_K(\ell \ell I_j I) + 2\delta F_K(\ell \ell' I_j I) + \delta^2 F_K(\ell \ell' I_j I)}{1 + \delta^2} \quad (2.1.3)$$

onde δ é a razão entre as multipolaridades responsáveis pela emissão eletromagnética, e F_K são funções de coeficientes de Clebsh - Gordan para os números quânticos encontrados no argumento, se encontrando já tabelados ⁽¹²⁾.

Esperimentalmente o maior valor para o índice K já observado foi $K = 4$ ⁽¹²⁾, logo pode-se reescrever a função correlação da Eq. (2.1.1), para o caso de correlação angular diferencial direcional não perturbada γ - γ , como:

$$W(\theta, t) = e^{-t/\tau_N} \left\{ 1 + A_{22} P_2(\cos\theta) + A_{44} P_4(\cos\theta) \right\} \quad (2.1.4)$$

onde ainda valem para os coeficientes as expressões (2.1.2) e (2.1.3).

2.2 - O CASO PERTURBADO

A presença de átomos vizinhos, e da própria corôa eletrônica de um núcleo inserido em uma fonte radioativa, faz com que exista uma interação entre os momentos elétricos e ou magnéticos do núcleo, com os campos eletromagnéticos provindos da presença daquelas cargas. A esta interação dá-se o nome de interação hiperfina. É conveniente analisar de que forma a interação hiperfina afeta a correlação angular, uma vez que estes campos internos sempre existem nos materiais. Suponha-se que os momentos do núcleo, quando em seu estado intermediário, sofram uma interação hiperfina, durante um tempo da mesma ordem ou superior a τ_N . Esta interação significa uma troca de energia campo-sistema nuclear. Esta troca de energia se revela sob a forma de uma modificação na população dos subníveis de um mesmo nível de energia, tornando perceptível a presença destes subníveis. Diz-se que a interação hiperfina levanta a degenerescência dos níveis energéticos nucleares. Na realidade, a interação hiperfina revela que, na ausência de campos externos ao núcleo, para um mesmo valor de energia existem diferentes orientações possíveis de spin nuclear e de momentos elétricos e magnéticos. Do ponto de vista da correlação angular, o que se observa é que o subnível m_a , do estado intermediário, no qual se encontra o núcleo após a emissão da primeira partícula, não é necessariamente igual ao subnível m_b , a partir do qual se dá a emissão da segunda partícula. A energia trocada na interação modifica a orientação do spin nuclear, modificando o subnível de energia do núcleo. Diz-se que ocorre uma transição dos núcleos entre os subníveis energéticos. A frequência destas transições é uma função da intensidade da interação e pode ser descrita, do ponto

de vista semi-clássico, como sendo a frequência de precessão dos momentos nucleares em torno do eixo do campo aplicado, aparecendo como uma frequência na variação do valor da função correlação.

No caso pertinente a este trabalho a interação hiperfina dos núcleos se dá devido à presença de campos uniformes e estáticos, porém com várias orientações espaciais no interior do conjunto dos núcleos, ou seja, existem, dentro do conjunto dos núcleos, pequenas áreas de influências de campos, sendo que à cada uma destas áreas corresponde uma diferente orientação dos campos. Isto ocorre pois os núcleos estão inseridos em uma estrutura polí cristalina. Então, neste caso, a função correlação da Eq. (2.1.4) tem sua expressão modificada para (12):

$$W(\theta, t) = e^{-t/\tau_N} \left(1 + \sum_{\substack{K=2 \\ \text{par}}}^4 A_{KK} G_{KK}(t) P_K(\cos\theta) \right) \quad , \quad (2.2.1)$$

onde os chamados fatores de atenuação $G_{KK}(t)$ são dados por (12):

$$G_{KK}(t) = \sum_{N m_a m_b} \sum_{n n'} (-1)^{2I+m_a+m_b} \begin{pmatrix} I & I & K \\ m'_a & -m_a & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & K \\ m'_b & -m_b & N \end{pmatrix} \langle n | m_b \rangle^* \times \\ \times \langle n | m_a \rangle \langle n' | m'_b \rangle \langle n' | m'_a \rangle^* e^{-\frac{i}{\hbar} (E_n - E_{n'}) t} \quad , \quad (2.2.2)$$

onde: $N = m_a - m'_a = m_b - m'_b$; I é o spin nuclear do nível intermediário (Figura 2.1.1); $|m_a\rangle$ e $|m_b\rangle$ representam autovetores que descrevem os subníveis energéticos entre os quais ocorre a transição; $|n\rangle$ e E_n são respectivamente autovetores e autovalores do operador hamiltoniano que representa a interação hiperfina a ser considerada; e as quantidades entre parênteses são os coefici-

entes $6j$ de Wigner.

A expressão (2.2.2) indica que o comportamento temporal da perturbação na função correlação depende especificamente da interação hiperfina a ser considerada, logo, em prosseguimento ao capítulo, estudar-se-á o tipo de interação relevante a este trabalho.

2.3 - INTERAÇÃO QUADRIPOlar ELÉTRICA

Toda vez que um núcleo se encontra na presença de um campo elétrico externo a ele, o conjunto finito das cargas nucleares interage com este campo, ocasionando alterações nos níveis de energia que descrevem os estados nucleares. Este conjunto finito de cargas se apresenta sob a forma de uma distribuição espacial de cargas, que pode ser descrita através de uma expansão multipolar. Este tipo de descrição torna clara a possibilidade da distribuição de um número finito de cargas de apresentar, concomitantemente, diversos momentos elétricos: monopolar, dipolar, quadrupolar, etc. Mais ainda, uma avaliação da energia armazenada por esta distribuição, quando em presença de um campo elétrico externo à mesma, revela que cada um destes momentos interage respectivamente com: potencial escalar elétrico, vetor intensidade de campo elétrico, tensor gradiente de campo elétrico, etc. No caso do núcleo, considera-se sempre que a distribuição de cargas que o compõe apresente uma simetria axial, isto faz com que a expansão multipolar que descreve tal distribuição não apresente termos de ordem par, o que indica que tal tipo de distribuição não apresenta, por exemplo, momento de dipolo elétrico efetivo.

A interação do momento monopolar elétrico (carga total)

do núcleo, com o potencial elétrico presente no campo externo ao mesmo, modifica todos os níveis de energia de uma mesma quantidade, sem provocar repopulações de subníveis energéticos, sendo portanto imperceptível à CADP. Assim sendo, em primeira aproximação, a CADP registra o efeito da interação do momento quadripolar do núcleo, quando ele existe, com o GCE externo, se ele também existir. Esta interação é denominada interação quadripolar elétrica (IQE).

O operador hamiltoniano que representa a IQE é dado por (13):

$$H_Q = \{3I_Z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2)\} \hbar \omega_Q \quad (2.3.1)$$

com (13):

$$\omega_Q = \frac{e V_{ZZ} Q}{4I(2I-1)\hbar} \quad , \quad (2.3.2)$$

representando a frequência de IQE, e onde: $I_{\pm} = I_X \pm iI_Y$ sendo I_X , I_Y e I_Z as componentes do spin nuclear do estado intermediário no sistema de eixos principal que descreve o problema; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ e h é constante de Planck; V_{ZZ} é a componente na direção Z do GCE no sistema de eixos principal, para o qual o tensor GCE é diagonal; η é denominado parâmetro de assimetria do GCE, definido como (13):

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad , \quad (2.3.3)$$

e ainda sendo que o GCE obedece à equação de Poisson: $V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$, tendo suas componentes definidas de tal forma que: $|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|$, fazendo com que $0 \leq \eta \leq 1$; e Q é o denominado mo

mento de quadripolo elétrico do núcleo, o qual para uma distribuição qualquer de cargas é definido como

$$Q_{ij} = \int_V (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \rho(\vec{x}) d^3x \quad ; \quad ij = 1, 2, 3 \quad (2.3.4)$$

onde: ρ = densidade de carga elétrica da distribuição; $r_1^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$; $d^3x = dx_1 dx_2 dx_3$, sendo $\vec{x} = (x_1, x_2, x_3)$ o vetor que referencia a posição das cargas em relação à origem do sistema x_1, x_2, x_3 que descreve o problema; $\delta_{ij} = 0$, se $i \neq j$ e $\delta_{ij} = 1$ se $i = j$ (delta de Krönecker).

Os elementos de matriz deste hamiltoniano, na base dos autovetores de spin nuclear $|Im\rangle$, são dados por ⁽¹³⁾:

$$\langle Im | H_Q | Im \rangle = \hbar \omega_Q [3m^2 - I(I+1)]$$

$$\langle Im | H_Q | I m \pm 1 \rangle = 0 \quad (2.3.4)$$

$$\langle Im | H_Q | I m \pm 2 \rangle = \hbar \omega_Q \frac{\eta}{2} [(I \mp m - 1)(I \mp m)(I \pm m + 1)(I \pm m + 2)]^{1/2} ,$$

onde m 's são números quânticos magnéticos associados ao spin nuclear I .

Através da medida da CADP pode-se portanto, conhecendo o momento de quadripolo do núcleo sonda utilizado, determinar qual o GCE externo aos núcleos quando inseridos em matrizes policristalinas. No próximo capítulo, quando da apresentação das características deste núcleo-sonda, voltar-se-á a examinar estas expressões.

CAPÍTULO III

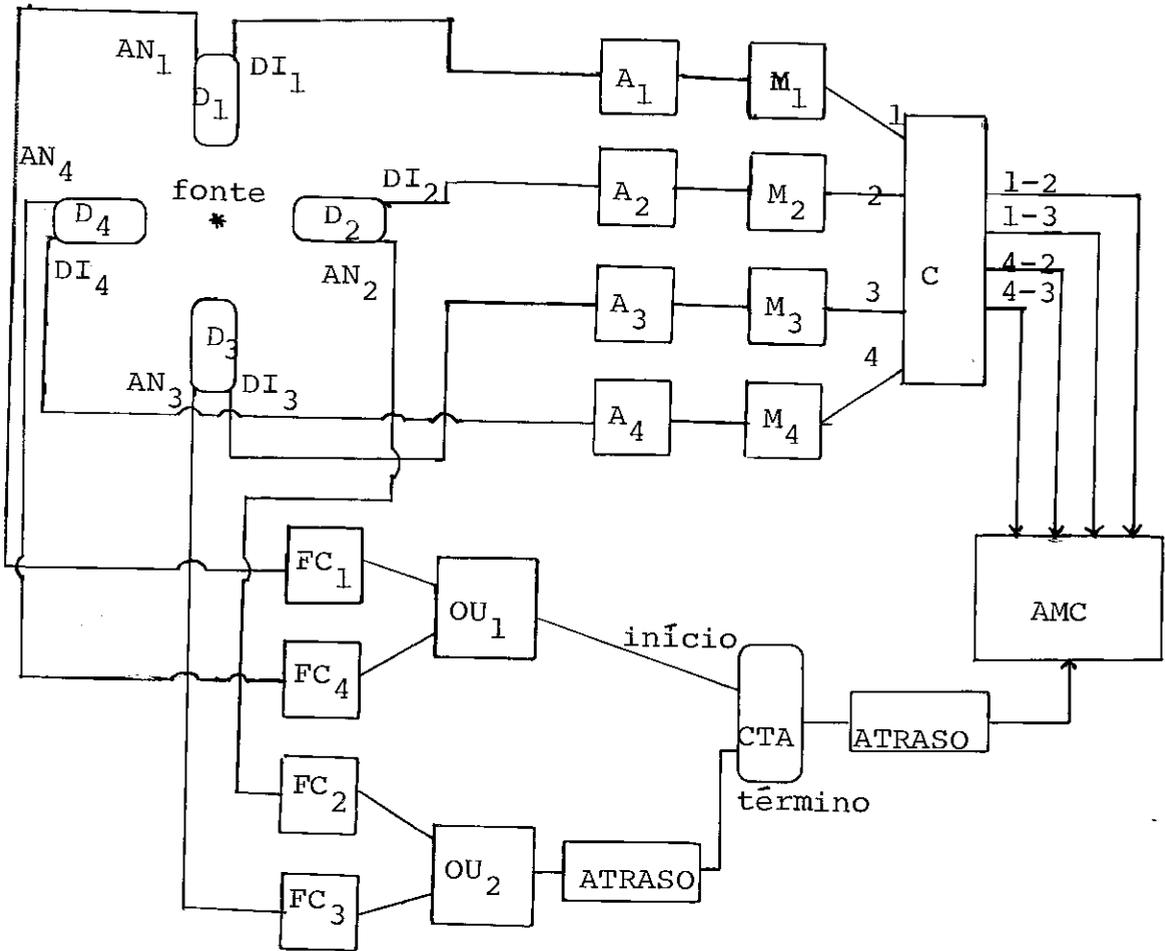
ELEMENTOS EXPERIMENTAIS

O presente capítulo contém a apresentação dos elementos necessários à obtenção do GCE nos compostos HfV_2 e ZrV_2 , através das medidas da CADP. Apresenta-se, então, um esquema geral da aparelhagem de medida, os equipamentos responsáveis pela variação da temperatura nas amostras e, finalmente as características do núcleo sonda e os parâmetros da função correlação apresentada pelo mesmo.

3.1 - O SISTEMA DE MEDIDAS

Utiliza-se um sistema de detecção e contagem de emissões γ coincidentes a partir de uma fonte macroscópica, que é capaz de fornecer quatro espectros de CADP, dois para $\theta = 90^\circ$ e dois para $\theta = 180^\circ$. Este sistema de múltiplas coincidências (Figura 3.1.1) garante a observação em detalhe de um padrão anisotrópico na emissão de uma radiação γ_2 , sucessiva a uma primeira emissão γ_1 , por parte de um mesmo núcleo, mostrando a evolução temporal do decaimento do nível de energia intermediário a estas duas emissões.

Este sistema, cujo encaminhador múltiplo de coincidências foi projetado e construído no próprio Laboratório de Correla-



- | | |
|----------------------------------|---|
| A_i - Amplificadores; | AMC - Analisador multicanal; |
| AN_i - Saída dos anodos; | C - Circuito de coincidências; |
| CTA - Conversor tempo-amplitude; | D_i - Detectores; |
| DI_i - Saída dos dinodos; | FC_i - Discriminador de tempo a fração constante; |
| M_i - Analisadores monocanal. | |

Figura 3.1.1 - Sistema de medidas com 4 detectores.

ções Angulares do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas-CBPF, é composto por quatro detectores de radiação γ , dispostos segundo uma circunferência, com ângulos de 90° entre eles, sendo a fonte radioativa colocada no centro desta circunferência (Fig. 3.1.1). A distância entre a fonte e o detector varia entre 5cm e 7cm, dependendo da intensidade da fonte. Estes detectores são compostos por cristais de iodeto de sódio (NaI) dopados com tálio (Tl), acoplados a células fotomultiplicadoras (RCA8575 e RCA8850) através

de uma pasta de silicone. Na base das fotomultiplicadoras está montado um circuito pré-amplificador que modula os sinais vindos dos dinodos e anodos desta célula. Estes sinais são pulsos eletrônicos com amplitudes proporcionais às energias das radiações γ que eventualmente sejam detectadas pelo cristal de NaI(Tl), sendo a largura de cada pulso uma medida da sua duração no tempo. É através da análise destas amplitudes e das coincidências no tempo dos pulsos provindos deste conjunto de detectores, bem como da contagem seletiva destas coincidências, que se obtém um espectro de correlação angular. Passa-se então a acompanhar o processamento de dois destes pulsos pelo circuito esquemático da Figura 3.1.1, durante o registro de uma coincidência.

Suponha-se que a fonte radioativa, localizada no centro dos detectores, emita uma radiação γ_1 , de uma cascata dupla de decaimento nuclear $\gamma_1-\gamma_2$, na direção do detector D_1 , e que em um tempo t (< 100 ns) após esta emissão, a segunda partícula γ_2 seja emitida e captada no detector D_2 . Na base de cada um destes detectores existem duas saídas para pulsos elétricos: uma para pulsos de anodo (AN_1 e AN_2) e outra para pulsos de dinodo (DI_1 e DI_2) das fotomultiplicadoras. Os pulsos de anodo apresentam uma boa resolução temporal e são analisados por um circuito que se convencionou chamar de coincidências rápidas, enquanto que os pulsos de dinodo apresentam boa resolução em energia e são analisados pelo chamado circuito de coincidências lentas.

Os pulsos provindos de DI_1 e DI_2 passam respectivamente pelos amplificadores A_1 e A_2 , onde são modulados para virem a ser discriminados nos analisadores monocal M_1 e M_2 . Estes circuitos só apresentam um pulso de saída quando a amplitude do sinal de entrada estiver dentro de limites escolhidos por controle

externo, isto é, eles só permitem a passagem de pulsos correspondentes a uma radiação γ bem definida. Assim, neste caso, M_1 só permite pulsos correspondentes a γ_1 e M_2 a γ_2 , logo, tem-se dois sinais nas entradas do circuito de coincidências C, um na entrada 1 e outro na entrada 2. Como está-se supondo que as duas radiações são sucessivas e distanciadas no tempo por, no máximo, 100ns, e como este circuito de coincidências lenta apresenta larguras de pulso no tempo de aproximadamente 500ns, pode-se dizer que os pulsos que chegam às entradas 1 e 2 de C são simultâneos, logo temos a saída de um pulso em 1-2, que é enviado ao registrador AMC.

Paralelamente a este processo ocorre a análise dos pulsos de anodo AN_1 e AN_2 . Estes sinais são enviados aos circuitos FC_1 e FC_2 , denominados discriminadores de tempo a fração constante, de componentes rápidos, que quase imediatamente após a chegada de um pulso na entrada, emite um pulso de saída com largura e amplitude padrões, de tal forma que seja mantida a diferença no tempo entre os pulsos de FC_1 e FC_2 a mais próxima possível de t . Estes pulsos de FC_1 e FC_2 são então enviados aos circuitos lógicos OU_1 e OU_2 , que servem de conectores para linhas de pulso, permitindo a análise concomitante de outras coincidências pelo sistema. Após passarem por estes circuitos, os pulsos de FC_1 e FC_2 sofrem uma defasagem no tempo de uma quantidade t_0 , fixa, provocada pela presença da linha ATRASO 1. Este tempo, como será visto mais adiante, marca o instante inicial de registro das coincidências efetivas. Desta forma os pulsos de OU_1 e OU_2 chegam, respectivamente, às entradas INÍCIO e TÉRMINO do módulo CTA. Este circuito é denominado conversor tempo amplitude, e como o nome já diz, transforma as diferenças no tempo entre os pulsos das entradas INÍCIO e TÉRMINO em pulsos de saída cujas amplitudes são proporcionais

âqueles intervalos no tempo. No caso que se analisa, a amplitude do pulso de saída do CTA é de $t+t_0$. Deve-se entretanto notar que a diferença entre os pulsos de entrada, no tempo, não devem ser maiores que uma certa quantidade Δt , que pode ser escolhida por controles externos, no CTA. Isto quer dizer que se após um tempo Δt da chegada de um pulso em INÍCIO, não for registrada nenhuma chegada de pulso em TÉRMINO, o CTA não emite nenhum sinal e um novo processo de análise se inicia. Este tempo Δt é escolhido de acordo com τ_N , e para o núcleo sonda utilizado neste trabalho, escolhe-se $\Delta t = 100\text{ns}$. Prosseguindo, então, o pulso do CTA passa pela linha ATRASO 2, que existe para compensar a diferença nos tempos de análise dos circuitos lento e rápido, indo diretamente ao módulo AMC.

O analisador multicanal (AMC) é basicamente um banco de memórias, capaz de registrar contagens dos pulsos de entrada. No caso específico deste trabalho, empregou-se um AMC cujo campo de memória contém 1024 memórias, ou seja, canais de registro de contagem, que são utilizados da seguinte maneira: primeiramente eles são divididos em 4 grupos de 256 canais, cada um recebendo na entrada pulsos de 1-2, 1-3, 4-2 e 4-3 respectivamente. Portanto, no exemplo acima o pulso de 1-2 é enviado a grupo de memórias que lhe corresponde. A informação que indica em qual dos 256 canais este pulso deve ser registrado é dada pelo pulso provindo do CTA, sendo para isto necessário que este pulso chegue ao AMC coincidentemente ao pulso de 1-2, que é o caso. Dentro do AMC existe um conversor analógico-digital que transforma a amplitude do pulso do CTA em uma indicação de qual dos 256 canais deve ser registrada a contagem. Pode-se perceber desta forma que a cada canal de registro corresponde uma certa quantidade de tempo, que

se convencionou chamar calibração do sistema. Neste caso, como 256 canais correspondem a 100 ns, a calibração é aproximadamente 0,4 ns/canal.

Assim, pela descrição dada acima, após algum tempo de medida, o banco de memórias do AMC contém a informação do número de coincidências de emissões de γ_1 e γ_2 por canal, correspondentes às captações de radiação feitas concomitantemente nos conjuntos de detectores: D_1-D_2 , D_1-D_3 , D_4-D_2 , D_4-D_3 . Quando registradas graficamente estas informações fornecem 4 espectros de correlação angular respectivamente: a 90° , a 180° , a 180° e a 90° , representando basicamente uma figura da função correlação versus tempo para aqueles ângulos, ponto a ponto, com a distância entre cada ponto sendo dada pela calibração (Figura 3.1.2).

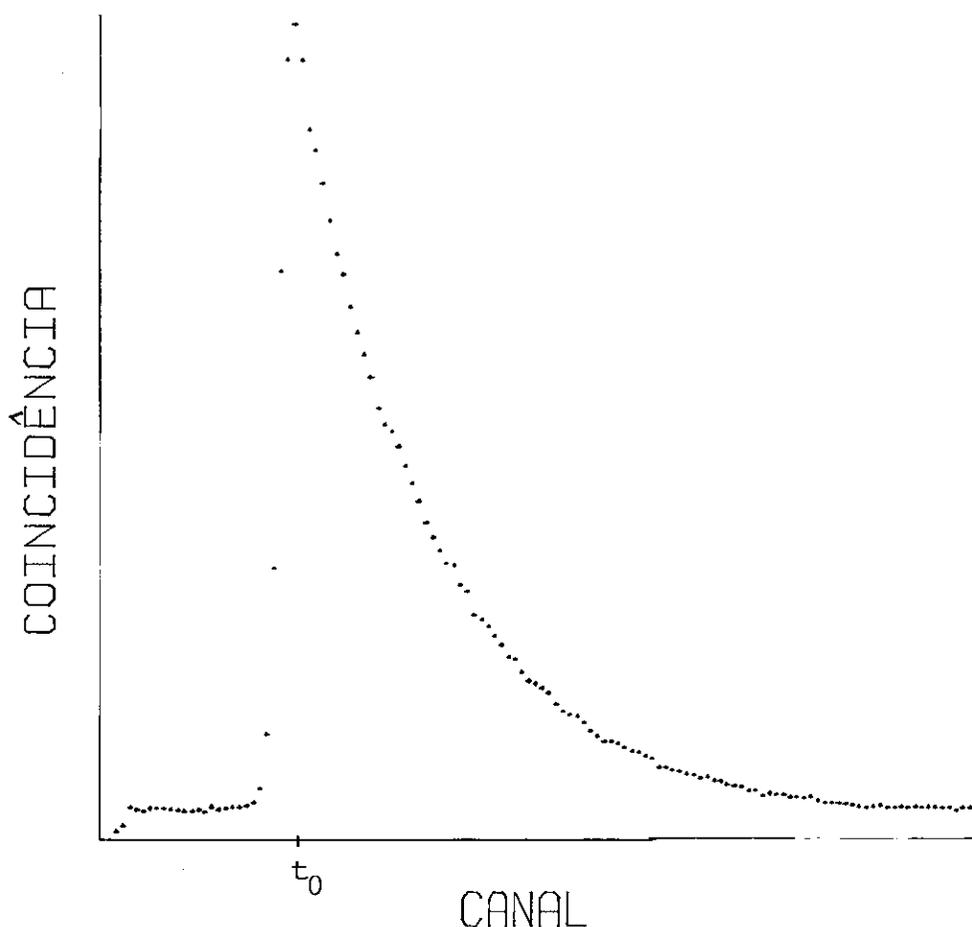


Figura 3.1.2 - Forma do espectro de correlação angular.

Na realidade o que se observa é uma convolução entre a função correlação e uma curva gaussiana no tempo. Isto se deve ao fato do tempo de resolução finito do aparelho introduzir uma incerteza τ_R no registro de cada pulso, conforme já foi comentado no capítulo anterior. Além disto as coincidências efetivas só ocorrem a partir do tempo t_0 , dado pela linha ATRASO 1. As coincidências registradas antes de t_0 são acidentais; estas coincidências acidentais são coincidências de pulsos fornecidos por radiações que não são geneticamente relacionadas, isto é, que não apresentam nenhuma vinculação em cascata dupla, mas que o sistema não consegue filtrar. Entretanto, o fato de serem acontecimentos aleatórios, estas coincidências são registradas em números iguais para todos os canais do AMC, mesmo aqueles que não deveriam conter nenhuma coincidência, ou seja, aqueles anteriores a t_0 (Figura 3.1.2).

Para uma determinação dos valores τ_R e t_0 , utiliza-se o seguinte processo: examina-se o espectro de coincidências das duas radiações de aniquilação elétron-pósitron do isótopo ^{22}Na ; como estas radiações são emitidas simultaneamente, e estando a fonte no centro dos detectores, dever-se-ia ter o número de contagens coincidentes em um único canal de cada grupo, bem definido, justamente aquele correspondente ao tempo t_0 . No entanto, o que se obtém é uma curva gaussiana, denominada curva pronta, para a qual a largura à meia-altura corresponde a τ_R e o ponto em torno da qual ela está centrada corresponde a t_0 . No trabalho ora apresentado determinou-se desta forma $\tau_R = 2\text{ns}$; isto significa que o valor da função correlação em cada ponto, no tempo, tem uma incerteza de 2ns em sua determinação. Todos estes fatos são muito importantes no tratamento dos dados experimentais para a obtenção

das quantidades físicas relevantes, como será visto mais adiante, no próximo capítulo.

3.2 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

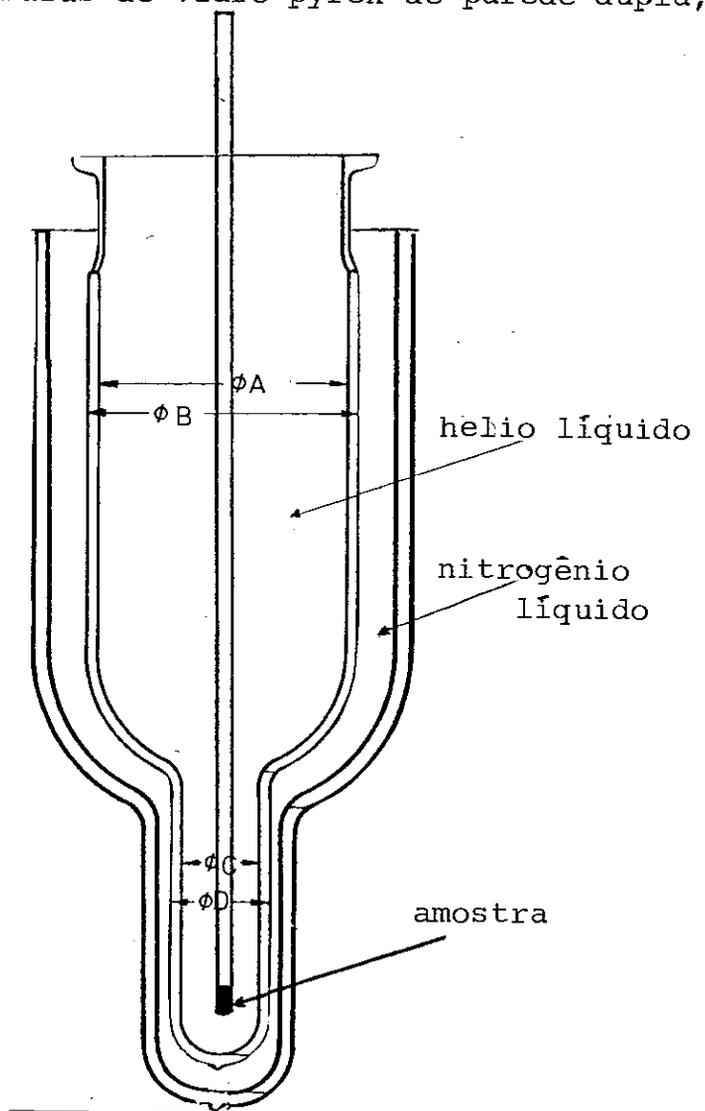
Com os aparelhos utilizados foi possível obter temperaturas nas amostras nas faixas de: 4,2 K e de 11 K a 800 K.

As medidas a 4,2 K foram realizadas mergulhando a amostra em hélio líquido que está contido em um criostato (Figura 3.2.1) composto por duas garrafas de vidro pyrex de parede dupla,

sendo mantido em vácuo o espaço entre as paredes de cada garrafa, e sendo a superfície externa espelhada. A garrafa externa acolhe o nitrogênio líquido e a interna é destinada a armazenar o hélio líquido. A amostra é mergulhada diretamente no hélio, acondicionada em uma capsula metálica colada na ponta de um bastão de pyrex.

Para atingir a faixa de 11 K a 300 K, utilizou-se o aparelho criogênico C5202 Displex Helium

Figura 3.2.1 - Criostato para hélio líquido.



Closed System, produzido pela Air-Products-USA. Este aparelho permite uma variação de temperatura sobre a amostra, dentro daquela faixa, em intervalos de aproximadamente 0,1 K.

Para a faixa seguinte, de temperaturas superiores à ambiente, utilizou-se um forno de confecção simples (Fig. 3.2.2) , que consiste de uma resistência elétrica, junto à qual é colocada uma capsula metálica que contém a amostra, montada na base de um dedo-frio; este, por sua vez, é formado por uma barra de cobre,

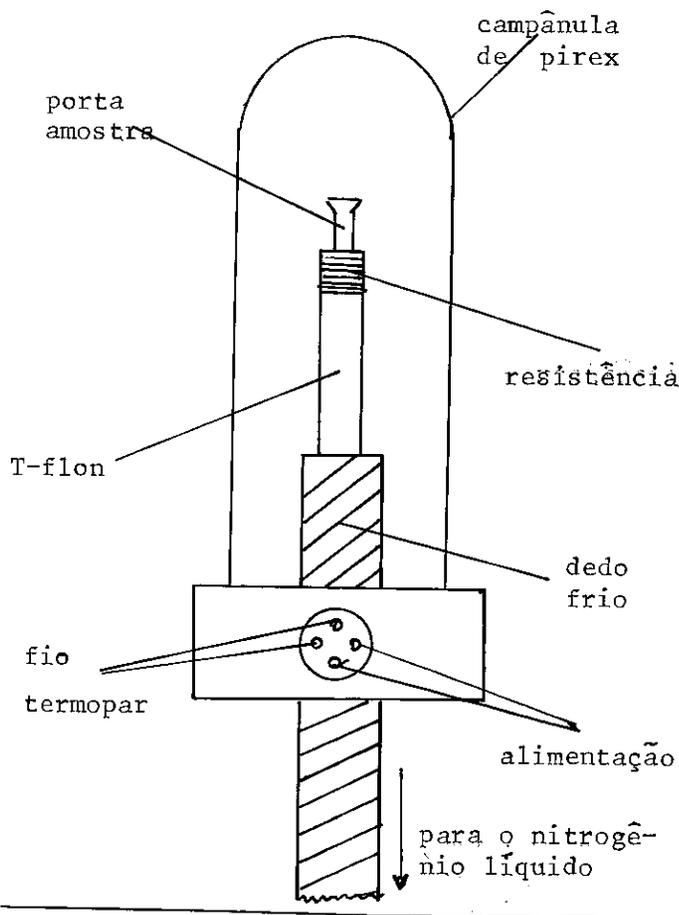


Figura 3.2.2 - Forno utilizado no aquecimento das amostras.

envolta por uma camada de carvão ativado. A base do dedo-frio, contendo a resistência e a amostra, é mantida isolada do ambiente por uma campânula de vidro mantida em vácuo, inicialmente por uma bomba colocada externamente (10^{-6} torr), em seguida mergulhando-se o dedo-frio em nitrogênio líquido e mantendo a campânula selada. Para separar a resistência da barra de cobre do dedo-frio utiliza-se uma barra de material mau condutor térmico

(Teflon). A resistência de dissipação térmica é alimentada por uma fonte de corrente e a temperatura é medida com um termopar de cobre-constantan. Com tal construção a variação da temperatura em torno do ponto escolhido não era superior a 0,5 C.

3.3 - O NÚCLEO SONDA

Utiliza-se como sonda o isótopo ^{181}Ta , em seus estados excitados, que apresenta em sua cascata de decaimento radioativo (Figura 3.3.1) duas emissões γ sucessivas: 133 KeV e 482 KeV, com um estado intermediário com $\tau_N = 15,29 \text{ ns}$, conveniente para observação de uma CADP. Estes estados excitados são gerados pelo decaimento

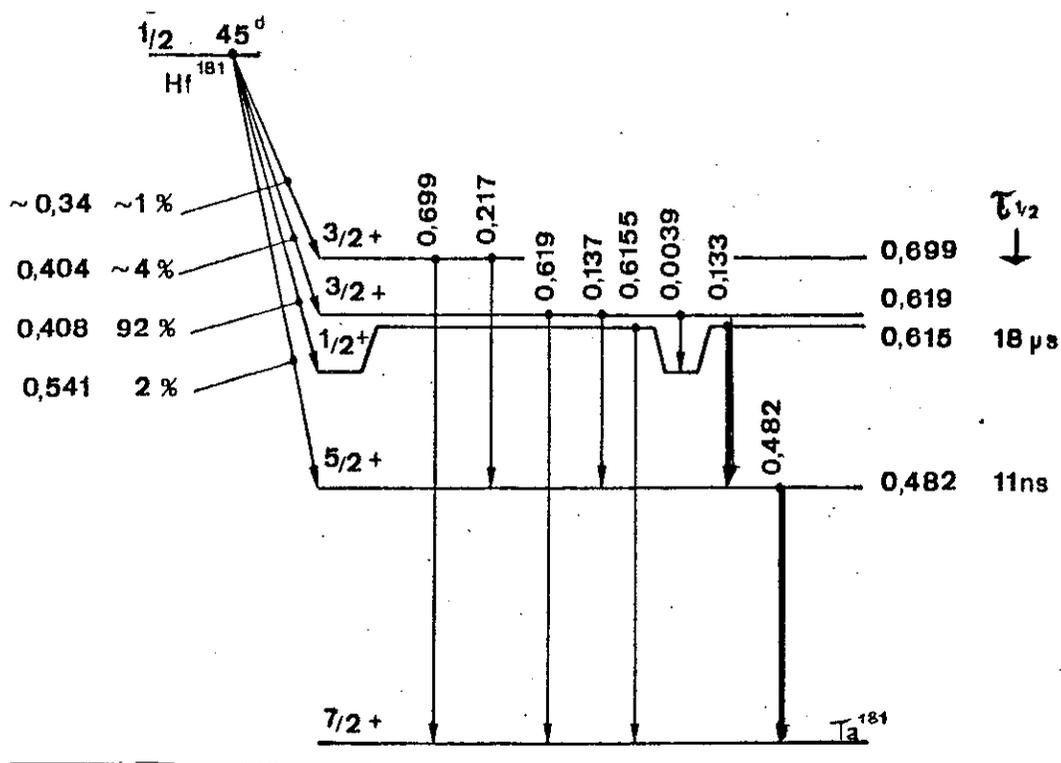


Figura 3.3.1 - Cascata de decaimento radioativo para o ^{181}Ta (núcleo pai ^{181}Hf).

mento β^- do isótopo ^{181}Hf , que por sua vez é obtido pela irradiação em fluxo de neutrons do háfnio metal, através da reação: $^{180}\text{Hf}(n, \gamma) ^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$.

O spin nuclear do nível intermediário da cascata dupla 133-482 KeV, apresentada pelo ^{181}Ta , é $+5/2$, portanto, escreve-se, a partir das Eqs. (2.3.4), a matriz que representa o hamiltoniano de interação quadripolar como (13) :

$$|H_Q| = \begin{bmatrix} 10 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & \eta\sqrt{18} & 0 & 0 & 0 \\ \eta\sqrt{10} & \eta\sqrt{18} & -8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 10 & 0 & \eta\sqrt{10} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & \eta\sqrt{18} \\ 0 & 0 & 0 & \eta\sqrt{10} & \eta\sqrt{10} & -8 \end{bmatrix} \hbar\omega_Q \quad (3.3.1)$$

Os autovalores deste hamiltoniano são degenerados quanto à paridade do número quântico magnético, sendo dados por ⁽¹³⁾:

$$\begin{aligned} E_{\pm 5/2} &= 2\alpha\hbar\omega_Q \cos\left(\frac{1}{3} \arccos\beta\right) \quad , \\ E_{\pm 3/2} &= -2\alpha\hbar\omega_Q \cos\left[\frac{1}{3} (\pi + \arccos\beta)\right] \quad , \\ E_{\pm 1/2} &= -2\alpha\hbar\omega_Q \cos\left[\frac{1}{3} (\pi - \arccos\beta)\right] \quad , \end{aligned} \quad (3.3.2)$$

com:

$$\beta = \frac{80(1-\eta^2)}{3} \quad e \quad \alpha = \left[\frac{28}{3} (\eta^2+3)\right]^{1/2} .$$

Note-se que os autovalores de energia apresentam uma dependência com o parâmetro de assimetria η (Figura 3.3.2).

Neste caso a função correlação fica:

$$W(\theta, t) = e^{-t/\tau_N} \left\{ A_{22} G_{22}(t) P_2(\cos\theta) + A_{44} G_{44}(t) P_4(\cos\theta) \right\} \quad (3.3.3)$$

em seu caso perturbado, onde os coeficientes da expansão em polinômios de Legendre já foram determinados experimentalmente, sendo dados por ⁽¹⁴⁾:

$$A_{22} = -0,266 \pm 0,002 \quad e \quad A_{44} = -0,072 \pm 0,002 \quad , \quad (3.3.4)$$

e onde os fatores de atenuação se escrevem como (14) :

$$G_{KK}(t) = \sum_{n=0}^3 \sigma_{Kn} \cos(\omega_n t) \quad , \quad (3.3.5)$$

onde σ_{Kn} são expressos em s\u00e9rie de pot\u00eancias do par\u00e2metro de assimetria η (15), e onde as frequ\u00eancias ω_n s\u00e3o dadas por (13):

$$\omega_0 = 0 \quad ; \quad \omega_1 = \frac{E_{\pm 3/2} - E_{\pm 1/2}}{\hbar} \quad ; \quad \omega_2 = \frac{E_{\pm 5/2} - E_{\pm 3/2}}{\hbar} \quad ;$$

$$\omega_3 = \frac{E_{\pm 5/2} - E_{\pm 1/2}}{\hbar} \quad . \quad (3.3.6)$$

Por fim ainda registra-se que o momento quadripolar el\u00e9trico do ^{181}Ta \u00e9 relativamente grande e \u00e9 dado por (14):

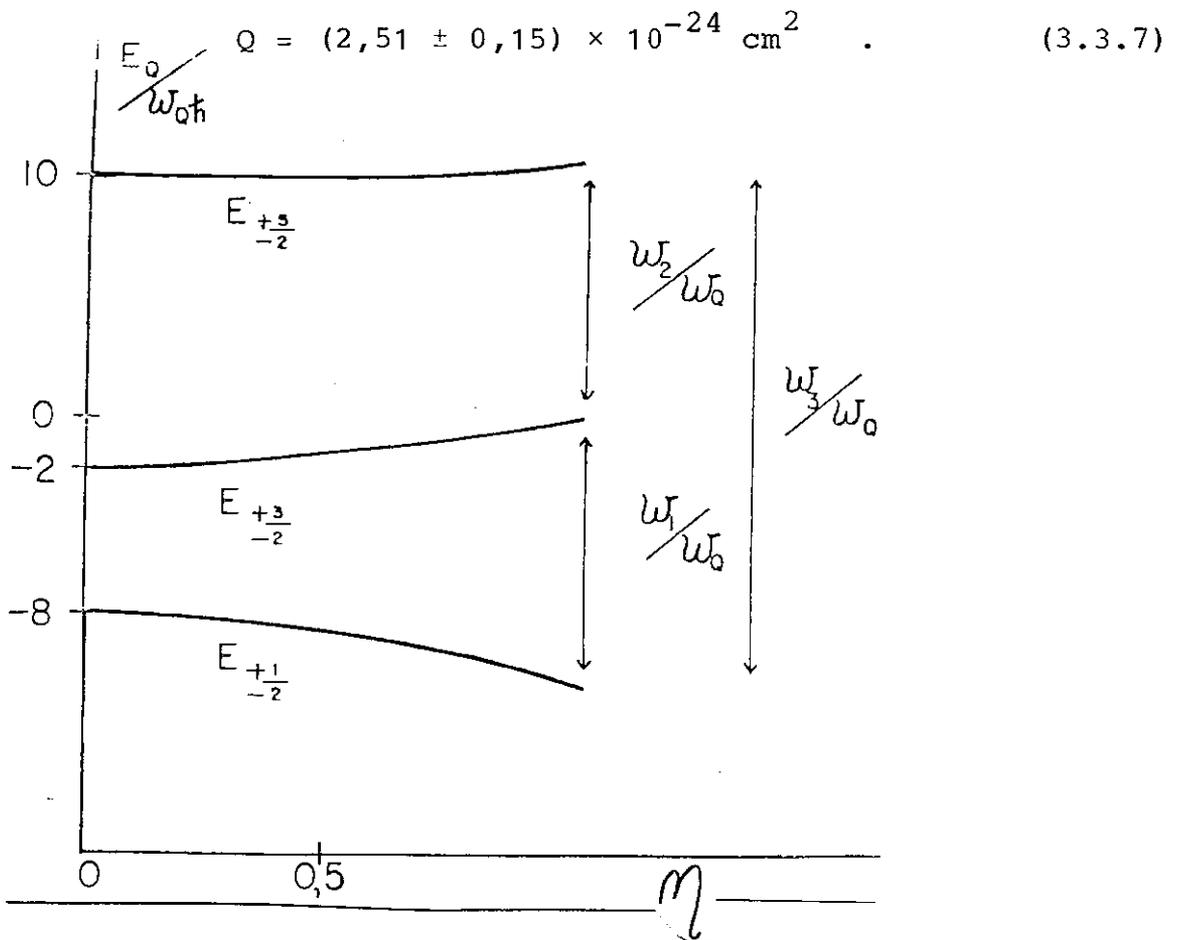


Figura 3.3.2 - Varia\u00e7\u00e3o das energias com o par\u00e2metro η .

CAPÍTULO IV

O TRATAMENTO DOS DADOS

Neste capítulo mostra-se o processo de obtenção de valores de GCE atuantes em núcleos de ^{181}Ta a partir dos espectros de correlação angular obtidos da forma descrita no capítulo anterior. Para isto, primeiramente introduz-se a chamada função anisotropia, a partir da já conhecida função correlação para o problema e de algumas considerações feitas sobre o processo de medida; em segundo lugar mostra-se como a partir da normalização dos dados experimentais se pode obter valores da função anisotropia, e por fim, discute-se a forma utilizada para obter o ajuste de parâmetros da função anisotropia.

4.1 - A FUNÇÃO ANISOTROPIA PERTURBADA $A_{2G_{22}}(T)$

Na expressão da função correlação para o ^{181}Ta , Equação (3.3.3), o maior termo da expansão de polinômios de Legendre que pode ser determinado experimentalmente é aquele com coeficiente A_{44} . No entanto, para que a avaliação deste termo seja precisa, é necessário, no mínimo, a determinação de valores da função correlação para três diferentes ângulos. Como foi descrito no capítulo anterior, as medidas são realizadas para apenas dois ân

gulos (90° e 180°), o que faz com que só se possa determinar com precisão o primeiro termo da expansão de polinômios de Legendre da função correlação. O fato do coeficiente A_{22} ser significativamente maior que A_{44} , aliado ao fato de que se quer determinar prioritariamente os valores dos fatores de atenuação, faz com que se possa desprezar o valor A_{44} frente ao valor A_{22} , deixando a expressão (3.3.3) na forma:

$$W(\theta, t) = e^{-t/\tau_N} [A_2 G_{22}(t) P_2(\cos\theta)] \quad , \quad (4.1.1)$$

onde $A_2 \equiv A_{22} = -0,266$; τ_N é o tempo médio de vida do estado excitado de 482 KeV para o ^{181}Ta , e onde

$$G_{22}(t) = \sigma_{20} + \sigma_{21} \cos\omega_1 t + \sigma_{22} \cos\omega_2 t + \sigma_{23} \cos\omega_0 t, \quad (4.1.2)$$

no qual os coeficientes σ são funções do parâmetro de assimetria η (Figura 4.1.1), apresentando seus valores já tabelados ⁽¹⁵⁾, e as frequências são dadas pelas Eqs. (3.3.6).

Conforme já foi comentado nos capítulos anteriores, o resultado experimental é fornecido sob a forma de uma convolução da exponencial de decaimento, ou a própria função correlação, com uma curva gaussiana que representa o tempo de resolução finito da aparelhagem. Matematicamente pode-se escrever tal convolução como ⁽¹⁶⁾:

$$N(\theta, t) = \int_0^\infty W(\theta, t') e^{-\frac{(t-t')^2}{2\tau_R^2}} dt' \quad (4.1.3)$$

O fator de atenuação para a nova função correlação $N(\theta, t)$ fi -

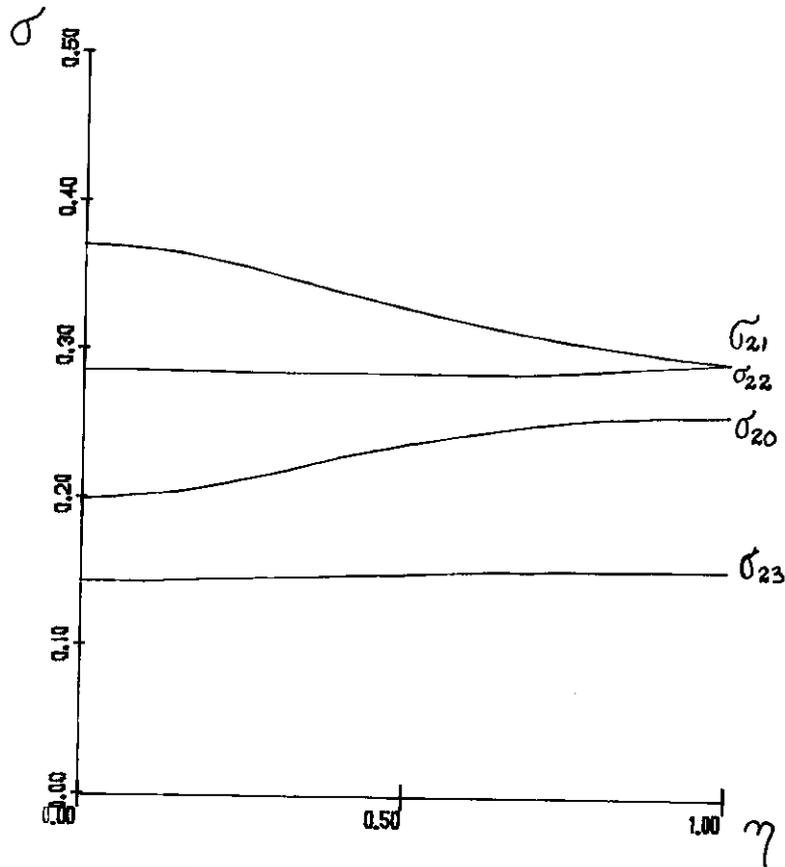


Figura 4.1.1 - Variação dos coeficientes σ_{2n} ($0 \leq n \leq 3$, inteiro) com o parâmetro de assimetria η .

ca (16):

$$G_{22}(t) = \sigma_{20} + \sigma_{21} \cos \omega_1 t e^{-\frac{1}{2} \omega_1^2 \tau_R^2} + \sigma_{22} \cos \omega_2 t e^{-\frac{1}{2} \omega_2^2 \tau_R^2} + \sigma_{23} \cos \omega_2 t e^{-\frac{1}{2} \omega_2^2 \tau_R^2} \quad (4.1.4)$$

A partir desta expressão e da eq. (4.1.1), define-se a função anisotropia como sendo:

$$A_2 G_{22}(t) = A_2 \left(\sigma_{20} + \sum_{n=1}^3 \sigma_{2n} \cos \omega_n t e^{-\frac{1}{2} \omega_n^2 \tau_R^2} \right) \quad (4.1.5)$$

Agora, por sua vez as frequências ω_n da Eq. (4.1.5) são

diretamente relacionadas à frequência de interação quadripolar ω_Q , a qual por sua vez está relacionada a valores de GCE. Podem ocorrer pequenos desvios em torno de valores de GCE, mormente pelo fato dos núcleos sonda estarem inseridos em uma rede cristalina que pode apresentar imperfeições e/ou impurezas. Estes desvios caracterizam-se sob a forma de uma distribuição de frequências em torno daquela ω_Q que seria apresentada caso a rede fosse regular. Matematicamente representa-se esta distribuição como (16):

$$P(\omega - \omega_Q) = \frac{1}{\delta \omega_Q \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\omega - \omega_Q)^2}{2\delta^2 \omega_Q^2}}, \quad (4.1.6)$$

onde o parâmetro δ dá a percentagem dos valores que se apresentam distribuídos em torno do valor central. A existência desta distribuição modifica os valores do fator de atenuação para:

$$\overline{G_{22}(t)} = \int_0^\infty G_{22}(t) P(\omega - \omega_Q) d\omega, \quad (4.1.7)$$

fazendo com que a função anisotropia modifique-se para:

$$A_2 \overline{G_{22}(t)} = A_2 \left\{ \sigma_{20} + \sum_{n=1}^3 \sigma_{2n} \cos \omega_n t e^{-\frac{1}{2} \omega_n^2 \tau_R^2} e^{-\frac{1}{2} \delta^2 \omega_n^2 t^2} \right\} \quad (4.1.8)$$

Finalmente, deve-se tomar em conta que pode existir mais de um valor de GCE interagindo com os núcleos sonda dentro do material policristalino, isto é, mais de uma frequência ω_Q . Quando isto ocorre costuma-se dizer que existe mais de um sítio de ocupação dos núcleos sonda e a função anisotropia, neste caso, é uma combinação linear das funções anisotropia para cada sítio, ou seja:

$$A_2 G_{22}(t) = \sum_i \alpha_i [A_2 \overline{G_{22}(t)}]^{(i)} , \quad (4.1.9)$$

onde os coeficientes α_i dão a percentagem dos núcleos sonda que ocupam o i -ésimo sítio.

Pode existir um compromisso entre a distribuição de frequências em torno de um sítio e o número de diferentes sítios, uma vez que um desvio muito grande em torno de um determinado valor de frequência pode ser encarado como um novo valor de frequência, ou seja, um novo sítio. Assim, uma grande distribuição de frequências pode ser associada a um número muito grande de sítios e vice-versa. Em ambos os casos não há informação alguma a partir da experiência.

4.2 - A NORMALIZAÇÃO DOS DADOS

De acordo com o que foi apresentado no terceiro capítulo, dispõe-se de quatro espectros de correlação angular (2 com $\theta = 90^\circ$ e 2 com $\theta = 180^\circ$), ao cabo da realização de uma experiência.

O primeiro passo na normalização dos dados assim obtidos é descontar do número total de coincidências $C(\theta, t)$, aquelas que são acidentais. Estas coincidências acidentais são obtidas através de uma média dos valores de coincidência apresentados nos canais de registro anteriores àquele que corresponde ao tempo t_0 . Como já foi visto, o canal de t_0 é determinado pela curva pronta. Desta forma, o número de coincidências efetivas, que deve representar a função correlação, é escrito como:

$$N(\theta, t) = C(\theta, t) - \text{acidentais} \quad . \quad (4.2.1)$$

Este cálculo é realizado canal a canal para todos os espectros, com os valores de tempo sendo fornecidos pela calibração.

Dado o primeiro passo, é necessário em seguida realizar-se a soma dos espectros dois a dois, de 180° com 180° , e de 90° com 90° ; para isto analisa-se primeiro quais os canais que para cada espectro corresponde ao tempo t_0 , se não forem coincidentes, traslada-se três dos espectros, canal por canal, do número de canais que corresponde à diferença entre os seus canais de tempo t_0 e o canal t_0 do quarto espectro, sendo tomado como referência o espectro que apresenta o canal t_0 mais próximo do primeiro canal do espaço que lhe é reservado. Faz-se, então, as somas, canal por canal.

Define-se então a função anisotropia experimental como:

$$R(t) = \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{N(180^\circ, t) + N(90^\circ, t)} \quad , \quad (4.2.2)$$

que também é obtida canal a canal, com o tempo sendo dado pela calibração.

A relação entre a expressão (4.2.2) e a função anisotropia definida no último parágrafo, é estabelecida substituindo-se os valores de $N(\theta, t)$ pela expressão (4.1.9), resultando ⁽¹⁴⁾:

$$R(t) = \frac{3 A_2 G_{22}(t)}{4 + A_2 G_{22}(t)} \quad , \quad (4.2.3)$$

onde a forma mais geral de $A_2 G_{22}(t)$ é a Eq. (4.1.9). Observa-se agora que $4 \gg A_2 G_{22}(t)$, logo:

$$R(t) = \frac{3}{4} A_2 G_{22}(t) \quad , \quad (4.2.4)$$

sendo a partir desta última expressão, onde $A_2 G_{22}(t)$ é dada pela Eq. (4.1.9), que se deve ajustar os dados à curva teórica.

Finalmente, procura-se estabelecer qual o erro provável na exatidão de cada ponto da função anisotropia experimental $R(t)$, que se convencionou chamar espectro de anisotropia. O que cada canal do AMC registra é uma contagem de números de coincidências. Estatisticamente cada coincidência representa um evento com uma pequena probabilidade de ocorrência frente ao número de eventos totais que são as emissões por parte da fonte radioativa, logo o erro provável associado à contagem de coincidências de cada canal é dado pelo desvio padrão de uma distribuição de Poisson, aproximado por ⁽¹⁷⁾:

$$\sigma_{\theta}(t) = \sqrt{N(\theta, t)} \quad . \quad (4.2.5)$$

Desta forma, o desvio padrão, ou o erro provável associado a cada ponto do espectro de anisotropia é dado em primeira aproximação por ⁽¹⁷⁾:

$$\sigma(t) = \left\{ \left[\frac{4}{3} \frac{\partial R(t)}{\partial N(180^\circ, t)} \right]^2 \sigma_{180^\circ}^2(t) + \left[\frac{4}{3} \frac{\partial R(t)}{\partial N(90^\circ, t)} \right]^2 \sigma_{90^\circ}^2(t) \right\}^{1/2} . \quad (4.2.6)$$

Então, utilizando-se as equações (4.2.2) e (4.2.5) tem-se, como erro provável na determinação de cada ponto do espectro de anisotropia, a expressão:

$$\sigma(t) = \frac{8}{3} \frac{[N^2(90^\circ, t)N(180^\circ, t) + N^2(180^\circ, t)N(90^\circ, t)]^{1/2}}{[N(180^\circ, t) + N(90^\circ, t)]^2} \quad (4.2.7)$$

Neste trabalho utiliza-se um programa de computador que realiza todos os passos desta normalização, fornecendo um espectro de anisotropia com uma barra de erro em cada ponto (Figura 4.2.1).

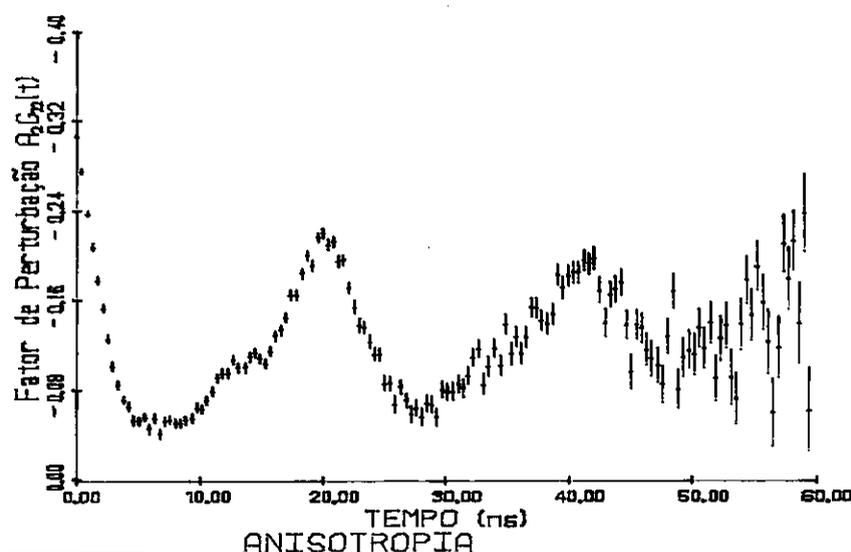


Figura 4.2.1 - Espectro de anisotropia.

4.3 - O AJUSTE DOS PARÂMETROS

Para ajustar os parâmetros da Eq. (4.2.2), através da expressão (4.1.9), com o espectro de anisotropia utiliza-se, neste trabalho, um programa computacional, para o qual os parâmetros relevantes são: $(\frac{\omega_2}{\omega_1})_i$; $(\sigma_{2n})_i$ ($n=0,3$); $(\omega_1)_i$ e α_i , onde $i = \underline{n}$ número de diferentes sítios ocupados pelo núcleo sonda, podendo ser no máximo quatro.

A partir do valor de $(\frac{\omega_2}{\omega_1})_i$ pode-se conhecer o valor do

parâmetro de assimetria η , utilizando as Eqs. (3.3.2) e (3.3.3) que estabelece:

$$\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) = \frac{\cos\left[\frac{1}{3} \arccos\beta\right] + \cos\left[\frac{1}{3} (\pi + \arccos\beta)\right]}{\cos\left[\frac{1}{3} (\pi - \arccos\beta)\right] - \cos\left[\frac{1}{3} (\pi + \arccos\beta)\right]}, \quad (4.3.1)$$

cujo gráfico é apresentado na Figura 4.3.1.

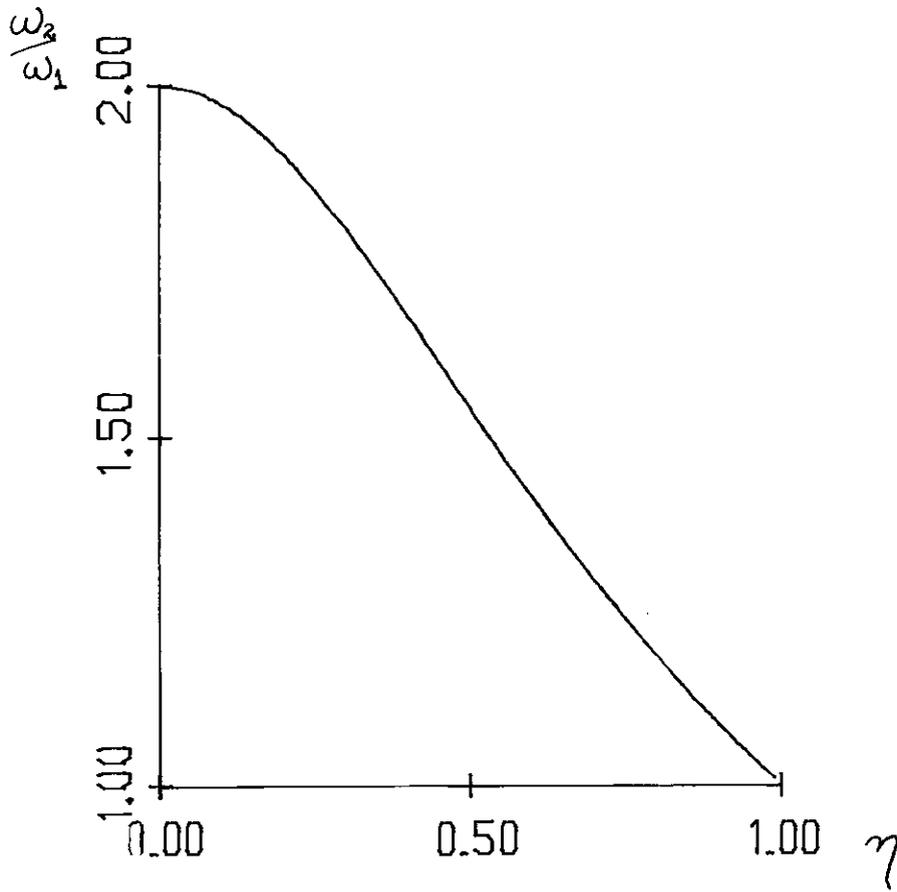


Figura 4.3.1 - Relação entre ω_2/ω_1 e o parâmetro η .

Os parâmetros σ_{2n} são escolhidos de acordo com a equação (15):

$$\sigma_{2n} = \sum_{j=0}^3 a_{nj} \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^j, \quad \text{com } n = 0, 3, \quad (4.3.2)$$

onde os coeficientes são tabelados e apresentados na Tabela 4.3.1.

TABELA 4.3.1 - Valores dos coeficientes a_{nm} para expansão em série de potências de (ω_2/ω_1) do σ_{2n} .

n	0	1	2	3
0	0,1744	0,2698	0,4062	0,1362
1	0,1925	-0,002035	-0,2011	0,03861
2	-0,1270	0,02644	0,1080	-0,02643
3	0,0186	0,0000	-0,1879	0,004391

Uma vez determinado ω_1 e η para um mesmo sítio, pode-se estabelecer o valor de ω_Q e, conseqüentemente do GCE.

O programa empregado no ajuste de tais parâmetros é o assim chamado ajuste por mínimos quadrados, cujos conceitos básicos são dados a seguir.

Para se obter o valor ideal da função anisotropia seria necessário o levantamento de um número infinito de pontos desta curva. Como isto não é possível, cada um ponto experimental de que se dispõe faz parte de uma distribuição em torno do valor ideal na - quele ponto. Esta distribuição é presumida ser gaussiana e pode ser representada por ⁽¹⁷⁾:

$$P(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma(t)} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{\frac{4}{3}R(t) - A_2G_{22}(t)}{\sigma(t)} \right]^2 \right\} , \quad (4.3.3)$$

onde $\sigma(t)$, $R(t)$ e $A_2G_{22}(t)$ são dados respectivamente pelas Equações (4.2.7), (4.2.2) e (4.1.9). A probabilidade do espectro de

anisotropia vir a representar a função anisotropia é ⁽¹⁷⁾:

$$P = \prod_t P(t) = \left[\prod_t \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma(t)} \right] \times \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_t \left[\frac{\frac{4}{3}R(t) - A_2 G_{22}(t)}{\sigma(t)} \right]^2 \right\} \quad (4.3.4)$$

Para um número infinito de pontos medidos esta probabilidade é 1, no entanto, como não se tem este tipo de medida, a probabilidade efetiva é sempre menor que 1, mas os parâmetros devem ser sempre ajustados no sentido de maximizar esta probabilidade. De acordo com a Equação (4.3.4), maximizar P é o mesmo que minimizar a expressão:

$$\chi^2 = \sum_t \left[\frac{\frac{4}{3}R(t) - A_2 G_{22}(t)}{\sigma(t)} \right]^2 \quad (4.3.5)$$

Então, os parâmetros a partir de um valor inicial devem ser variados em conjunto até que se atinja um valor mínimo para χ^2 . Para que se atinja uma convergência mais rápida neste processo, a cada iteração os parâmetros p_i são incrementados de quantidades Δp_i $i = 1, n$, onde n = número total de parâmetros, que são dados pelas raízes da equação:

$$\begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & A_{2n} \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ A_{n1} & A_{n2} & A_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta p_1 \\ \Delta p_2 \\ \dots \\ \dots \\ \Delta p_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial \chi^2}{\partial p_1} \\ \frac{\partial \chi^2}{\partial p_2} \\ \dots \\ \dots \\ \frac{\partial \chi^2}{\partial p_n} \end{bmatrix} \quad (4.3.6)$$

e onde:

$$A_{ij} = \sum_t \sigma^2(t) \left[\frac{\partial A_2 G_{22}(t)}{\partial p_i} \right] \left[\frac{\partial A_2 G_{22}(t)}{\partial p_j} \right], \quad i, j = 1, n.$$

O programa utilizado realiza no máximo 25 iterações e a convergência é considerada até a segunda casa após a vírgula, sendo o número n , máximo de parâmetros, 25; tendo-se a opção de escolha de quais serão fixos e quais serão variáveis durante o processo de ajuste.

Após finalizado o ajuste dos parâmetros, isto é, após atingido o valor mínimo de χ^2 , estima-se para cada parâmetro, em primeira aproximação, um desvio padrão dado por:

$$\sigma_j = \sum_t \sigma^2(t) \left[\frac{\partial A_2 G_{22}(t)}{\partial p_j} \right]^2, \quad j = 1, n. \quad (4.3.7)$$

Mesmo quando o ajuste de parâmetros feito desta maneira atinge uma convergência, isto não significa a boa qualidade do ajuste. Existem dois controles que auxiliam na determinação da qualidade do ajuste, ou seja, um ajuste deve ser considerado aceitável quando:

$$1) \quad \chi^2 \approx N-n-1, \quad (4.3.8)$$

onde N = número total de pontos utilizados no ajuste; n = número total de parâmetros.

2) ao mesmo tempo, para cada parâmetro variável:

$$\left| \chi^2(p_i + \sigma_i) \pm \chi^2(p_i) \right| \approx 1, \quad (4.3.9)$$

onde σ_i é dado pela Equação (4.3.7).

O programa fornece no final um gráfico do espectro de anisotropia, com os pontos da função anisotropia ajustada superpostos e os valores dos parâmetros ajustados acompanhados de seu erro respectivo, bem como dos valores dos controles Eqs. (4.3.8) e (4.3.9).

CAPÍTULO V

A PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram confeccionadas a partir dos seguintes materiais: Vanádio metal, 99,8% puro, produzido pela KOCH-LIGHT ; Zircônio metal, 99,95% puro, produzido pela ALFA PRODUCTS; Háfênio metal, 99,95% puro, produzido pela JOHNSON MATHEY.

Para a formação dos compostos utilizou-se a fusão dos materiais em forno de arco*, sendo feita uma pesagem em balança de precisão antes da fusão, para garantir uma boa estequiometria. Cada amostra foi refundida várias vezes após a fusão inicial, a fim de obter-se uma melhor homogeneização. O aspecto final destas amostras era o de pequenas pelotas de brilho metálico com um diâmetro médio de 2,0mm e pesando em média 60,0mg. Pesagens feitas em amostras já fundidas indicaram perdas desprezíveis de material, durante a fusão. Nas amostras preparadas para CADP, foram introduzidas pequenas quantidades de Háfênio ativo, na ordem de 1500ppm. O Hf ativado foi obtido a partir de irradiação em fluxo de neutrons do háfênio metal, realizada no reator do IPEN-SP.

Para controle de produção das amostras utilizou-se todas as informações disponíveis a respeito das propriedades físicas dos compostos. Foram utilizadas técnicas de difratometria de

* construído nas oficinas do CBPF a partir de um modelo produzido pela Centorr Associates Inc. - England.

raios-X, medidas de efeito Meissner-Ochsenfeld e ainda a própria análise dos espectros de CADP.

Foram preparadas inicialmente duas amostras: uma de ZrV_2 e outra de HfV_2 , sem a presença de material ativo, que foram destinadas à análise de difratometria de raios-X, que foi feita no laboratório de análise de raios-X do IEN-RJ. Os espectros de difração de raios-X (Figura 5.1) revelam que para o HfV_2 houve formação integral do composto em uma estrutura cúbica de tipo C15, com um parâmetro de rede $a_c = 7,37 \text{ \AA}$, enquanto que para o ZrV_2 , apenas parte do material formou a liga, com o espectro revelando a presença de Zircônio e Vanádio metálicos.

Ao mesmo tempo que eram analisadas estas amostras, outras duas: de ZrV_2 e HfV_2 foram preparadas para a CADP. A Figura 5.2 apresenta os espectros de anisotropia para o ^{181}Ta inserido em ambos os compostos. No caso do HfV_2 a função anisotropia experimental apresenta valores quase constantes no tempo, indicando que existe uma distribuição de frequências em torno de uma frequência de IQE nula, isto é, indicando uma ausência de GCE forte sobre os núcleos. Isto ocorre quando os núcleos sonda se encontram em uma estrutura que apresenta apenas pequenos desvios em relação à simetria cúbica. Como no composto HfV_2 é o Hf que ocupa um sítio nestas condições pode-se dizer que os núcleos sonda ocupam sítios de Hf na estrutura, como se esperava, e ao mesmo tempo a estrutura apresenta-se bem formada. Já no caso do ZrV_2 a função anisotropia experimental apresenta um acentuado decréscimo nos seus valores, a partir do valor inicial, tendendo a zero no final. Este tipo de espectro de anisotropia é típico de uma grande distribuição de frequências, indicando que os núcleos sonda ocupam

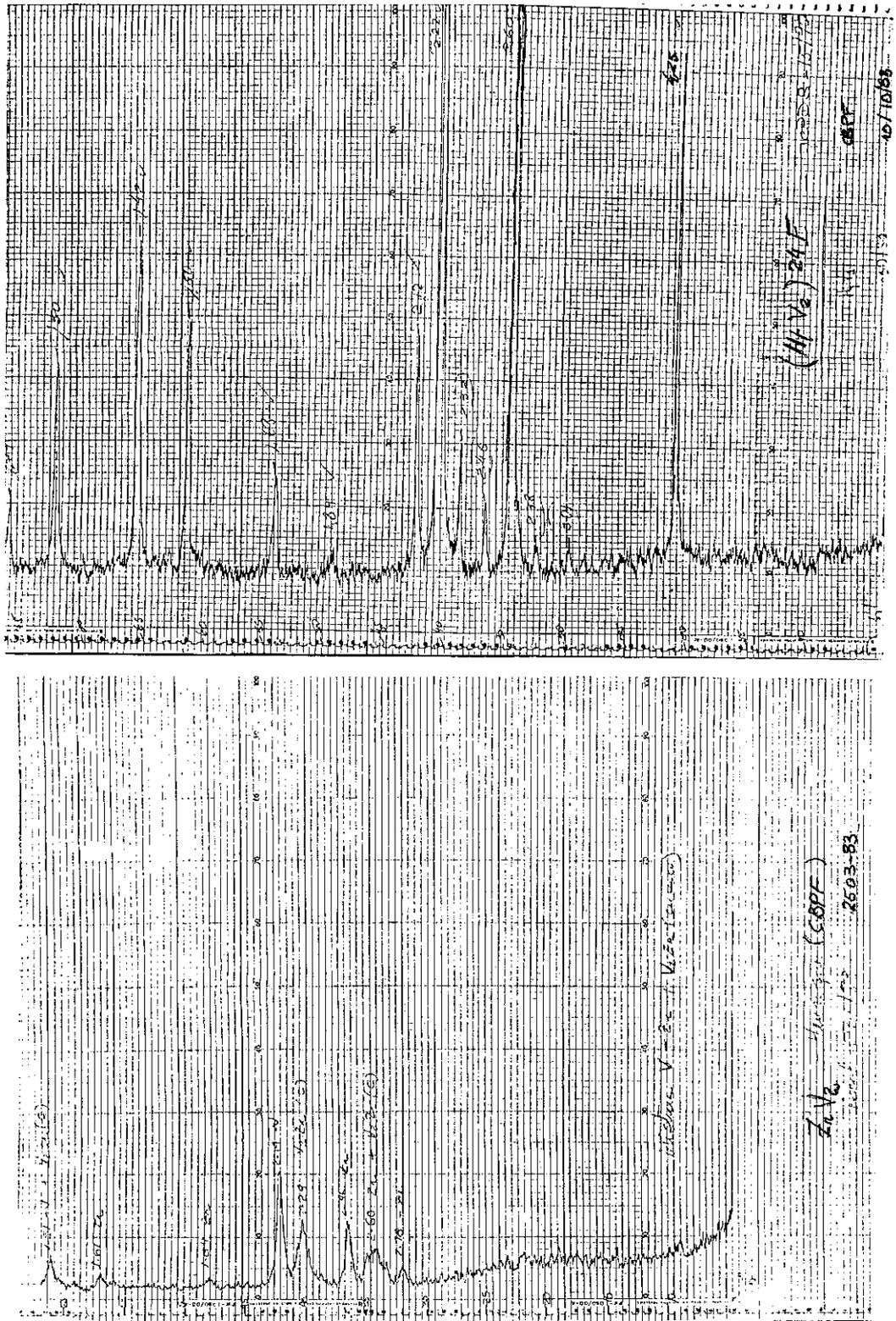
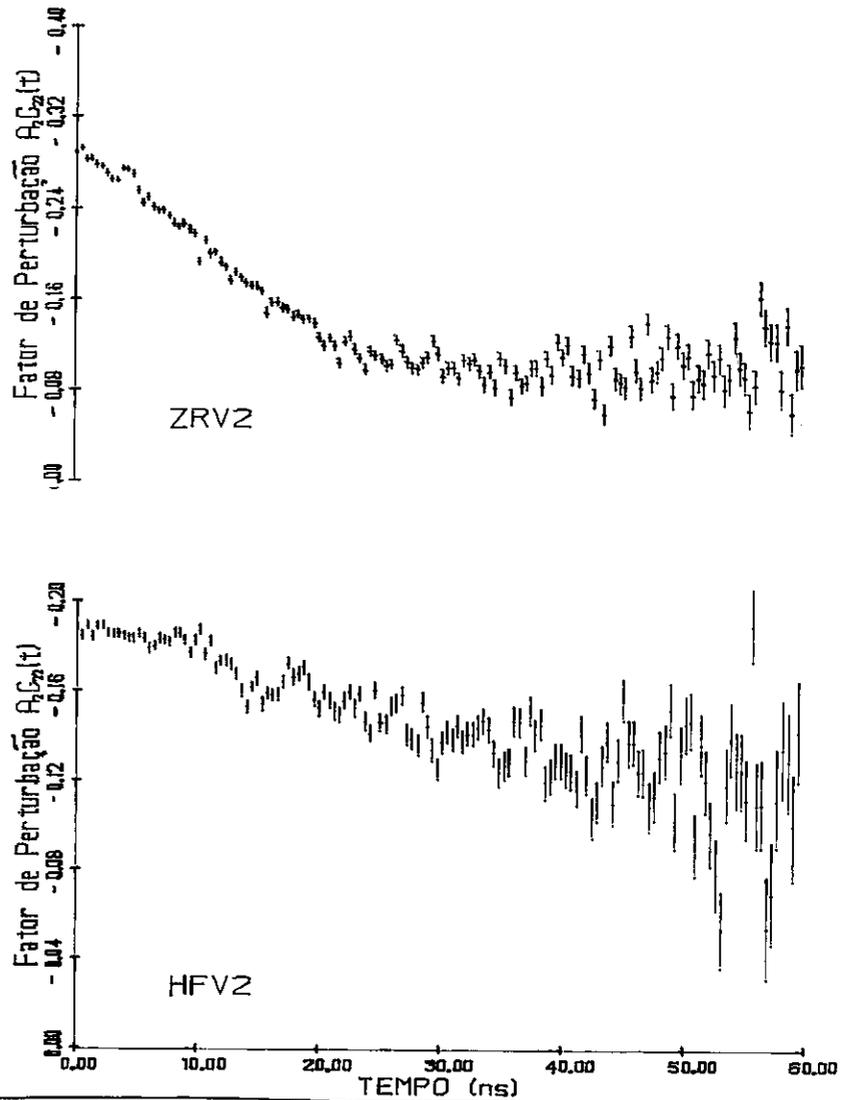


Figura 5.1 - Espectros de difração de raios-X para o HfV₂ e para o ZrV₂ (Laboratório de raios-X do IEN).

Figura 5.2 - Espectros de anisotropia para o HfV_2 e o ZrV_2 .

inumeráveis sítios e que nenhuma informação pode ser obtida através do espectro.

Estas últimas amostras passaram então por um processo de recozimento, no qual elas foram encapsuladas em ampôlas a uma temperatura de 1100°C por um pe-



ríodo de 24 horas. Novas medidas de CADP foram então realizadas sem mostrar nenhuma alteração no quadro apresentado anteriormente.

Por outro lado, uma nova amostra de HfV_2 foi confeccionada e recozida da maneira acima, e uma análise de difratometria de raios-X revelou que era perfeita do ponto de vista cristalográfico. Passou-se então, a adotar a sistemática de produzir amostras de HfV_2 seguidas de recozimento a 1100°C , em vácuo de 10^{-5} torr por 24 horas, que foram destinadas a estudos de variação do GCE com temperatura.

Para o ZrV_2 foram feitas novas tentativas de recozimento, sempre com períodos mais longos de tempo, mas nenhuma delas re-

sultou em boa formação do composto, relativamente às medidas de CADP. Passou-se então à tentativa de aumento de temperatura de recozimento e esbarrou-se em impedimentos do ponto de vista tecnológico. O quartzo, que encapsula a amostra, em altas temperaturas se torna muito mole e poroso, causando um colapso da capsula, que está em vácuo, e conseqüente contaminação da amostra. Portanto chegou-se à conclusão que um recozimento eficiente somente poderia ser tentado em um forno de altas temperaturas que operasse com a câmara de aquecimento em vácuo. A obtenção de tal forno, infelizmente, não foi possível até o momento, fazendo com que este trabalho, como parte de um projeto mais amplo, ficasse restringido ao estudo dos GCE atuantes em núcleos de ^{181}Ta em matrizes de HfV_2 . Convém ainda salientar que a formação de outras ligas ternárias foram tentadas, esbarrando-se nas mesmas dificuldades apresentadas pelo ZrV_2 .

Para uma posterior confirmação da boa formação do HfV_2 foi feita uma medida da temperatura crítica de transição supercondutora pelo laboratório de medidas do efeito Meissner-Ochsenfeld, do IF-UFRJ, onde foi encontrada $T_c = 8,96 \text{ K}$ (Figura 5.3).

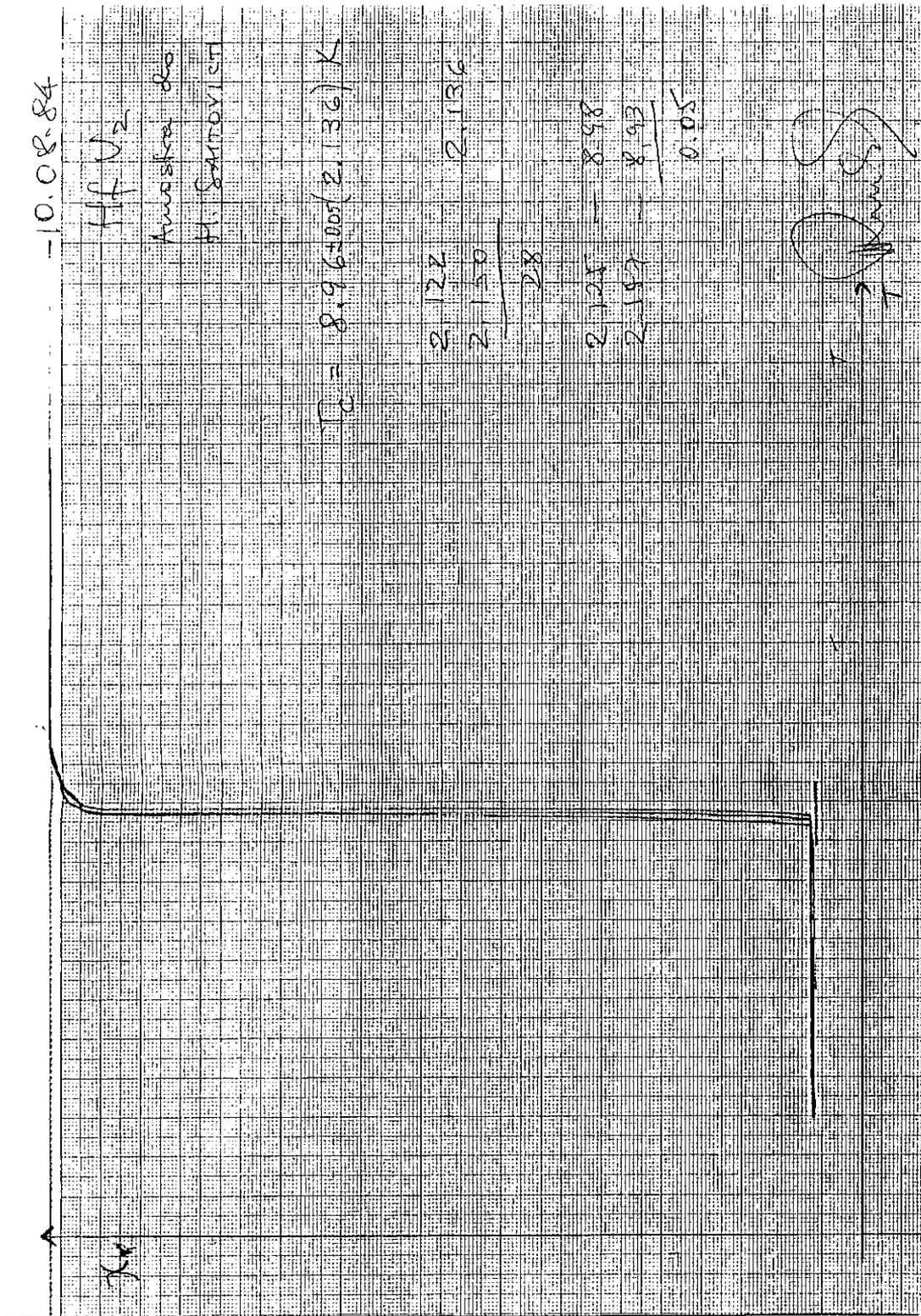


Figura 5.3 - Medida de T_c para o HfV₂ (IF-UFJR).

CAPÍTULO VI

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentam-se os espectros de anisotropia para o ^{181}Ta inseridos em matrizes de HfV_2 , preparadas de acordo com o descrito no capítulo anterior. Cada espectro é acompanhado da função anisotropia que teve seus parâmetros ajustados de acordo com o que foi apresentado no Capítulo 4. Também são apresentados os valores obtidos para os parâmetros ajustáveis, dando-se ênfase à variação do GCE com a temperatura.

As Figuras 6.1 a 6.7 mostram os espectros de anisotropia, com a função ajustada, conforme a ordem de temperatura em que foram obtidos. Observa-se que à temperatura ambiente (300 K), os valores de anisotropia são quase constantes, indicando que existe uma distribuição de frequências em torno de sítios que apresentem uma simetria cúbica, isto é, cuja configuração de cargas no seu entorno é tal que o GCE sobre o mesmo seja nulo. Isto pode ser interpretado como se alguns núcleos estivessem realmente em um sítio com simetria cúbica, e outros ocupassem sítios de simetria um pouco distorcida em relação à simetria cúbica, que seria causada por imperfeições na formação da rede. De fato, os resultados apresentados na Tabela 6.1, confirmam esta suposição, indicando que 26% dos sítios apresentam frequência de IQE igual a zero, enquanto os restantes 84% apresentam um baixo valor de ω_Q , com 55% de

distribuição em torno deste valor. Conforme a temperatura vai baixando, este estado de coisas se mantém mais ou menos inalterado, apenas indicando com o aumento de ω_Q (Tabela 6.1) que as imperfeições vão sendo congeladas. Aos 115 K começa a surgir um indício de oscilação nos valores de anisotropia, indicando o aparecimento de uma frequência de IQE efetiva, pelo menos para uma parte dos núcleos sonda, e de fato os valores dos parâmetros ajustados indicam que 55% dos núcleos percebem a existência de um GCE efetivo não nulo, indicando que houve um rearranjo nos átomos vizinhos, que tiveram suas posições alteradas em relação às posições iniciais, tornando evidente que passa a haver uma transição de fase no material. O espectro a 105 K torna já bem evidente a presença desta oscilação, indicando que já todo o composto se encontra em uma nova fase, uma vez que agora todos os núcleos sonda sentem uma interação de GCE única, conforme os dados da Tabela 6.1. No entanto, os defeitos apresentados pela rede permanecem, o que causa uma atenuação na oscilação da anisotropia e que é revelada pela larga distribuição em torno da frequência ω_Q (30% aproximadamente). Com o abaixamento da temperatura o padrão da anisotropia não varia muito do apresentado até então, verificando-se apenas um aumento da frequência de interação ω_Q . O retorno destas temperaturas à temperatura ambiente revela que a transição de fase detectada é reversível, conforme fica claro da Figura 6.6. Já o aumento da temperatura nas amostras revela de acordo com a Figura 6.7, que quanto maior a temperatura, mais a anisotropia aproxima-se de um valor constante; quer dizer, maior o número de sítios que apresentam uma simetria cúbica, resultado evidenciado pelos números apresentados na Tabela 6.1. Isto indica que quanto maior a temperatura mais perfeita se torna a es-

estrutura cúbica C15 do composto.

A Figura 6.8 apresenta a variação da componente V_{ZZ} do GCE com a temperatura, evidenciando ainda mais a região a partir da qual passa a ocorrer a transição de fase no composto. Também passa a ser notável uma pequena variação no comportamento do GCE entre as temperaturas de 11 K e 4,2 K, mas que para ser confirmada necessitaria de mais uma medida nesta região de temperatura, no momento inacessível.

TABELA 6.1 - Resultados obtidos dos ajustes de parâmetros. Os sítios não apresentados na tabela apresentam uma frequência nula, isto é, ausência de GCE sobre os mesmos, com excessão da medida feita a 115 K, cujos 44,6% dos sítios restantes são: 14,16% com uma frequência $\omega_Q = (57,5 \pm 3,82)$ Mrad/s e $\delta = 0,55$ e os restantes 30,44% apresentando $\omega_Q = 0,00$.

Temp. (K)	ω_Q (Mrad/s)	δ	V_{ZZ} (10^{17} V/cm ²)	α	η
800	28,685±2,605	0,55	0,300±0,09	0,232±0,049	0,00
700	27,347±6,693	0,55	0,286±0,07	0,3607±0,025	0,00
300	17,880±4,78	0,55	0,187±0,05	0,848	0,00
195	26,295±4,78	0,55	0,275±0,05	0,848	0,00
152	65,403±1,912	0,55	0,684±0,02	0,848	0,00
140	30,595±4,780	0,55	0,320±0,05	0,848	0,00
130	36,717±7,649	0,55	0,348±0,08	0,848	0,00
120	44,5584±7,649	0,55	0,466±0,08	0,848	0,00
115	170,393±8,605	0,205±0,018	1,782±0,09	0,554	0,396
110	204,93±4,8191	0,290±0,016	2,1432±0,0504	1,000	0,396
105	274,225±3,117	0,153±0,0129	2,8679±0,0326	1,000	0,396
100	282,64±5,74	0,215±0,028	2,9559±0,0611	1,000	0,396
95	304,221±5,86	0,193±0,025	3,1816±0,0613	1,000	0,396
90	341,235±4,226	0,137±0,0148	3,5687±0,0442	1,000	0,396
80	368,429±4,33	0,140±0,0127	3,8531±0,0453	1,000	0,396
70	386,97±5,03	0,174±0,0169	4,047±0,0527	1,000	0,396
53	451,57±9,42	0,295±0,034	4,7226±0,0986	1,000	0,396
40	469,02±4,73	0,219±0,013	4,9051±0,0495	1,000	0,396
11	497,65±7,44	0,268±0,0217	5,2045±0,0778	1,000	0,396
4,2	480,13±7,649	0,225±0,0184	5,0213±0,0800	1,000	0,396

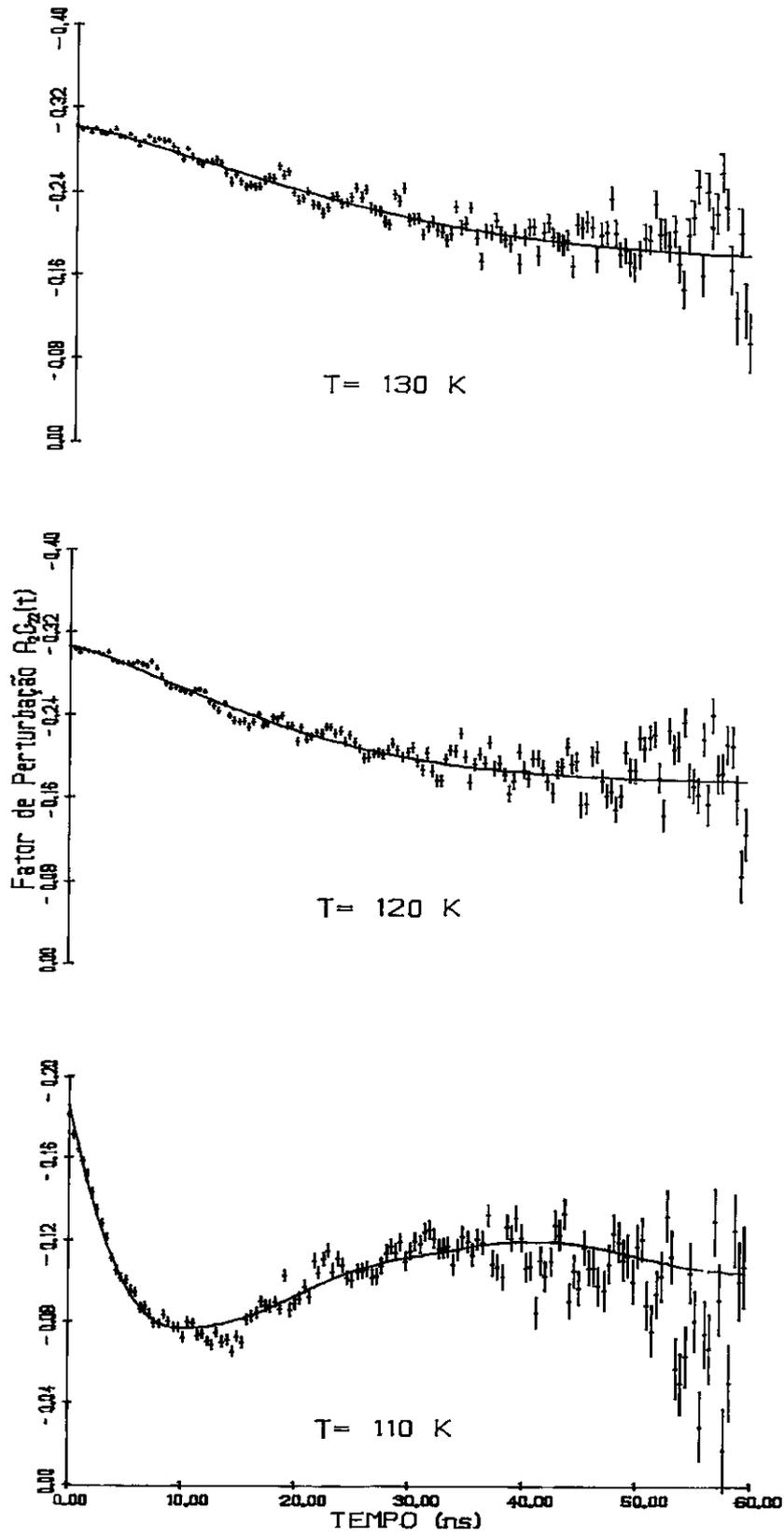


Figura 6.2 - Espectros de anisotropia para o HfV_2 , em diversas temperaturas.

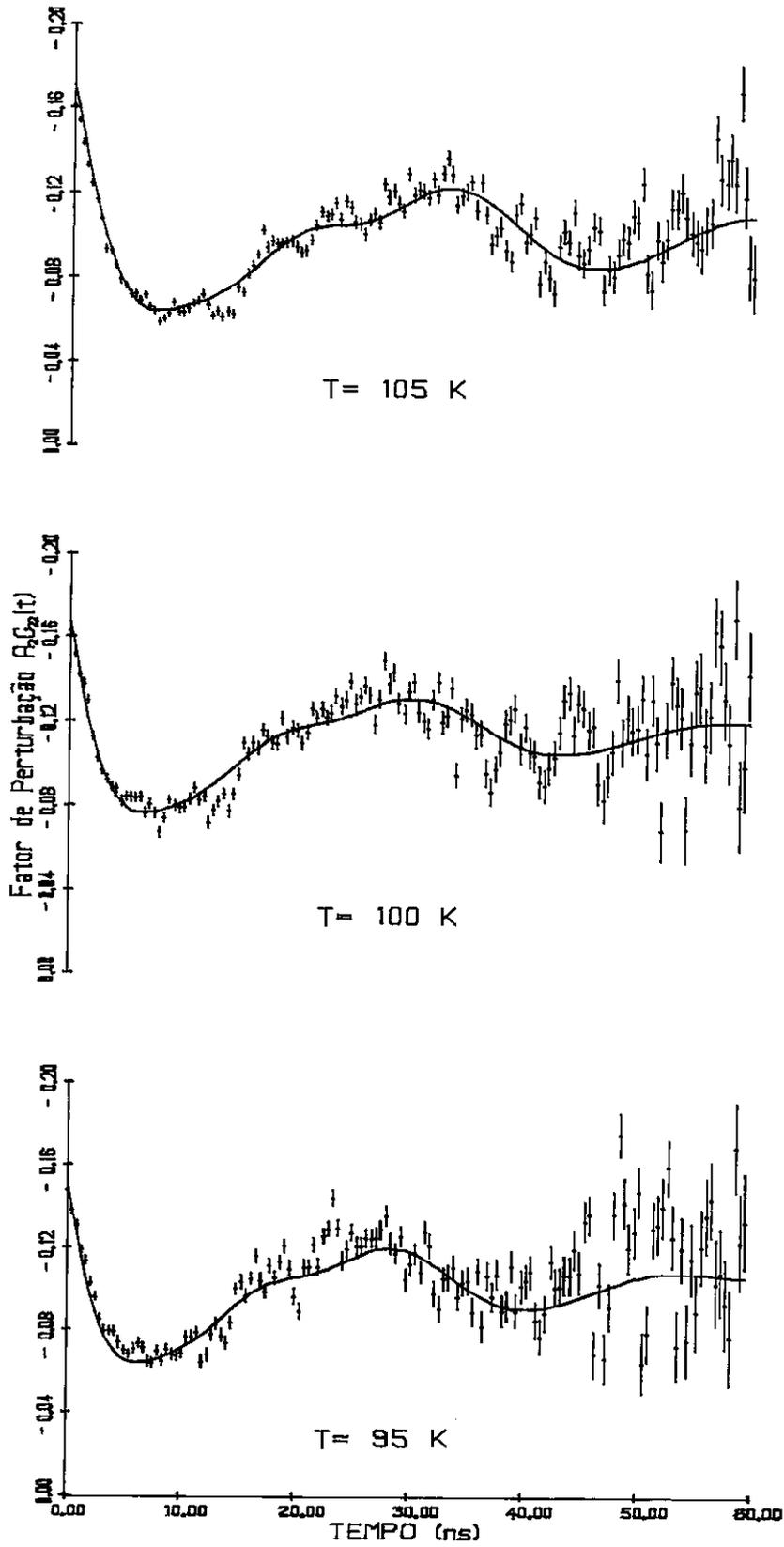


Figura 6.3 - Espectros de anisotropia para o HfV_2 , em diversas temperaturas.

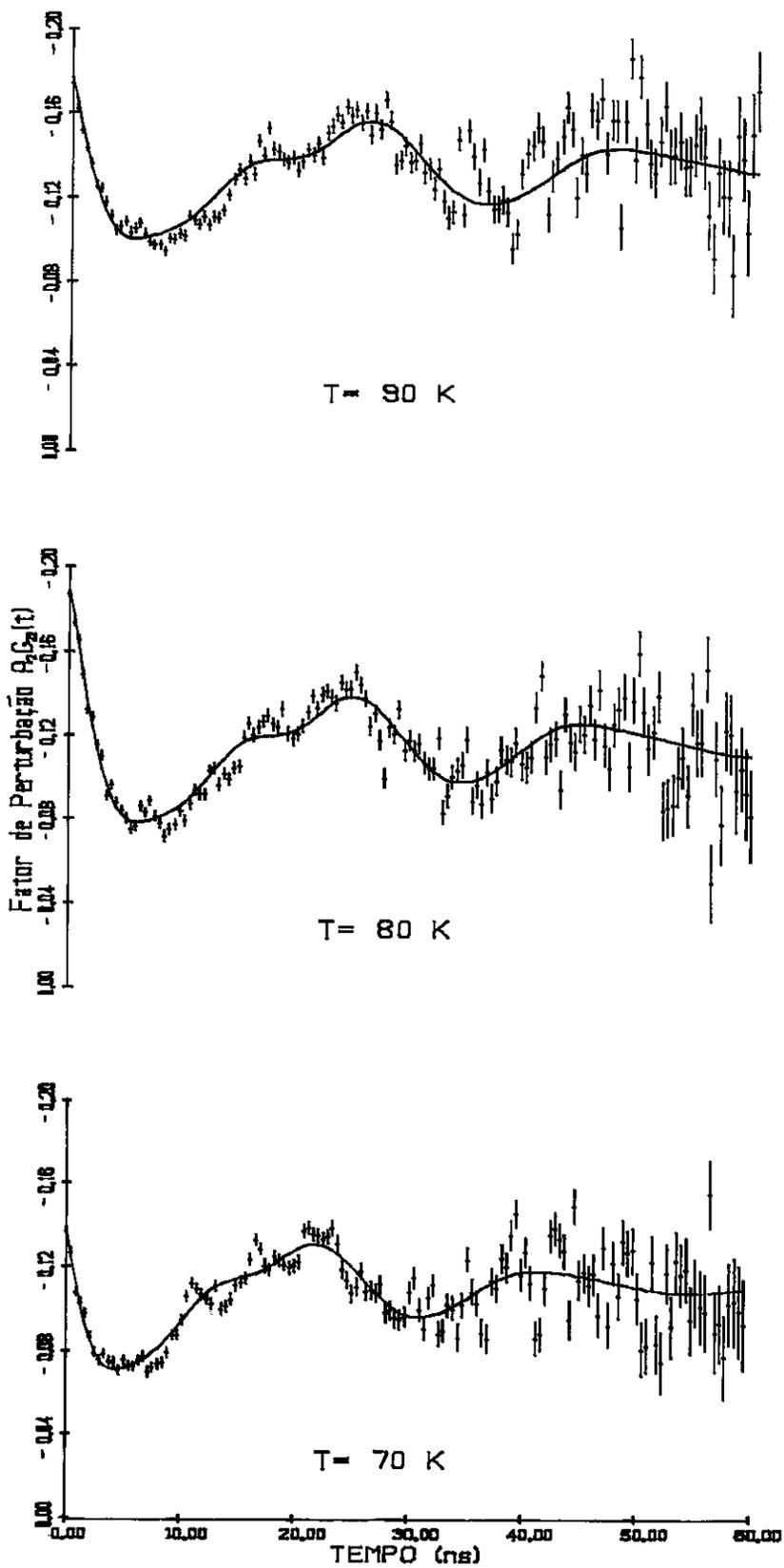


Figura 6.4 - Espectros de anisotropia para o HfV_2 , em diversas temperaturas.

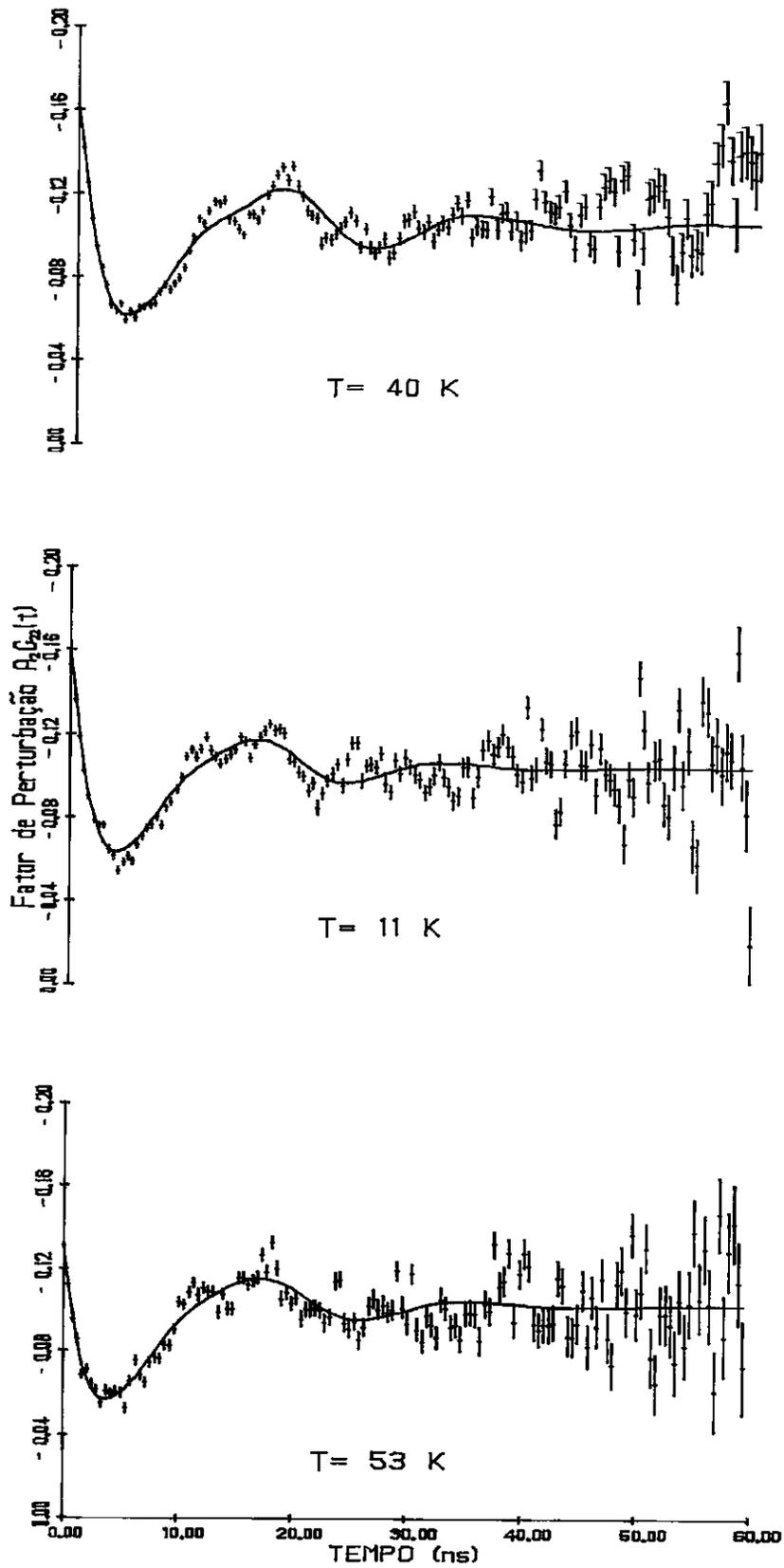


Figura 6.5 - Espectros de anisotropia para o HfV_2 , em diversas temperaturas.

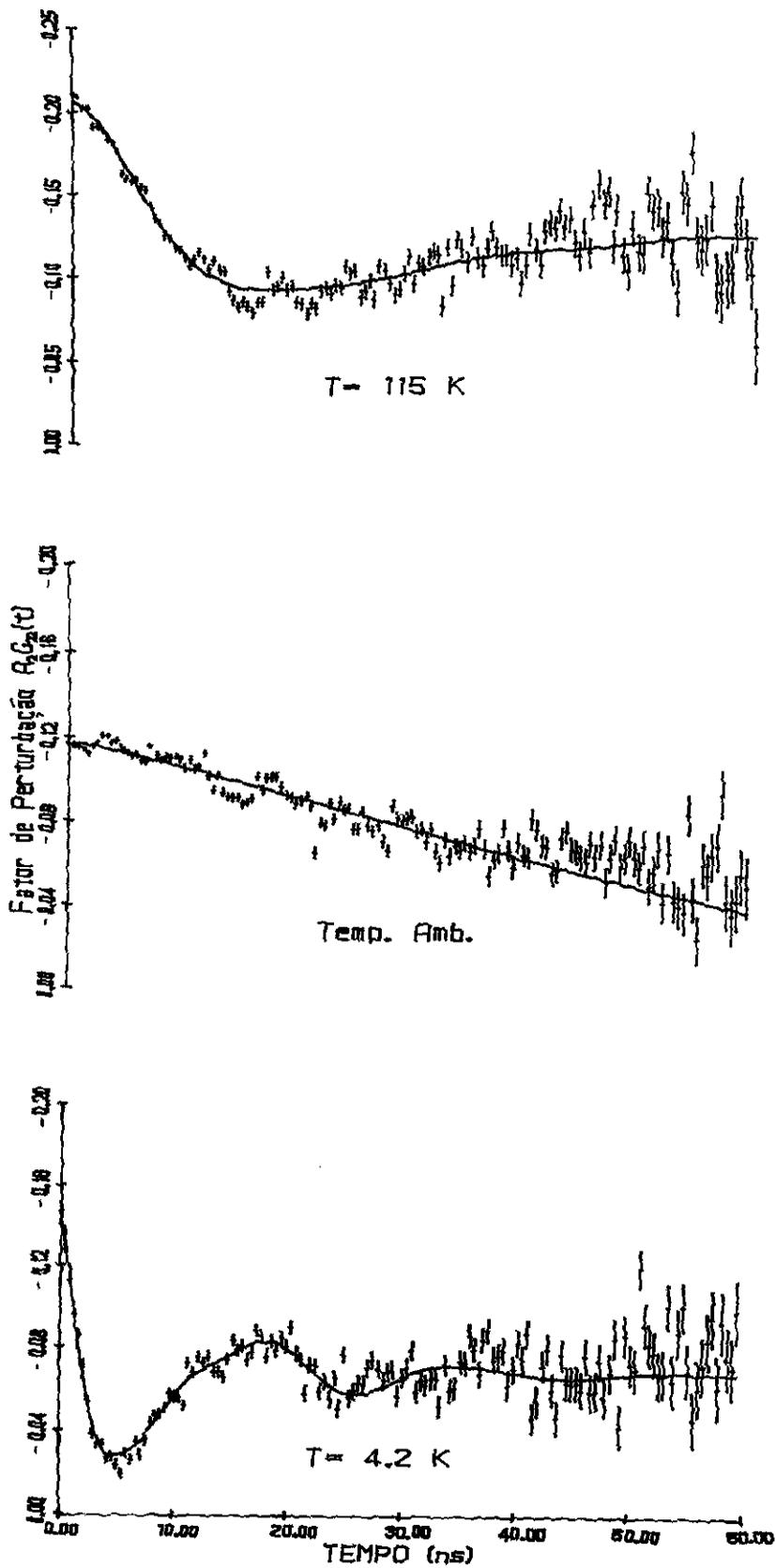


Figura 6.6 - Espectros de anisotropia para o HfV_2 , em diversas temperatura

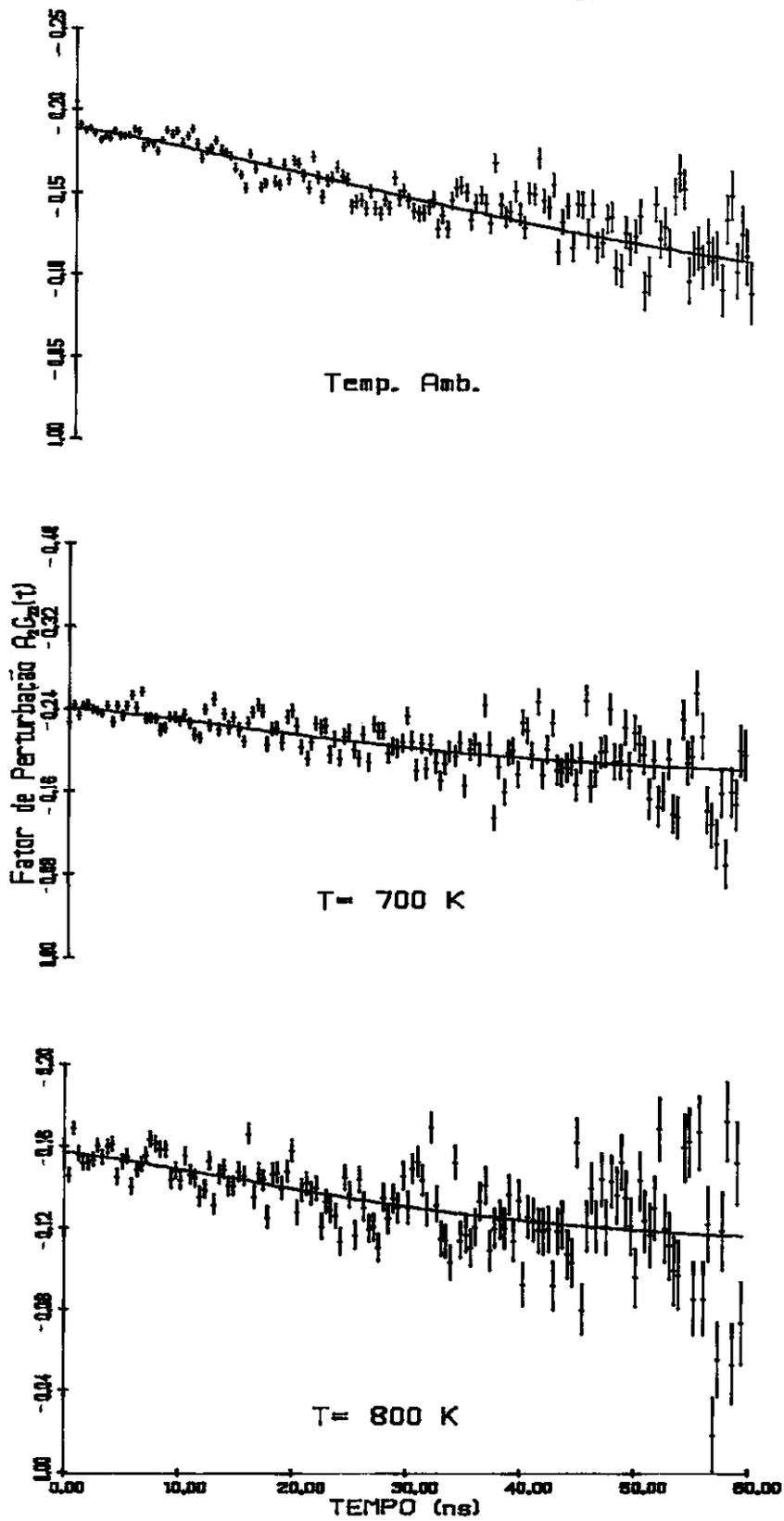


Figura 6.7 - Espectros de anisotropia para o HfV₂, em diversas temperaturas.

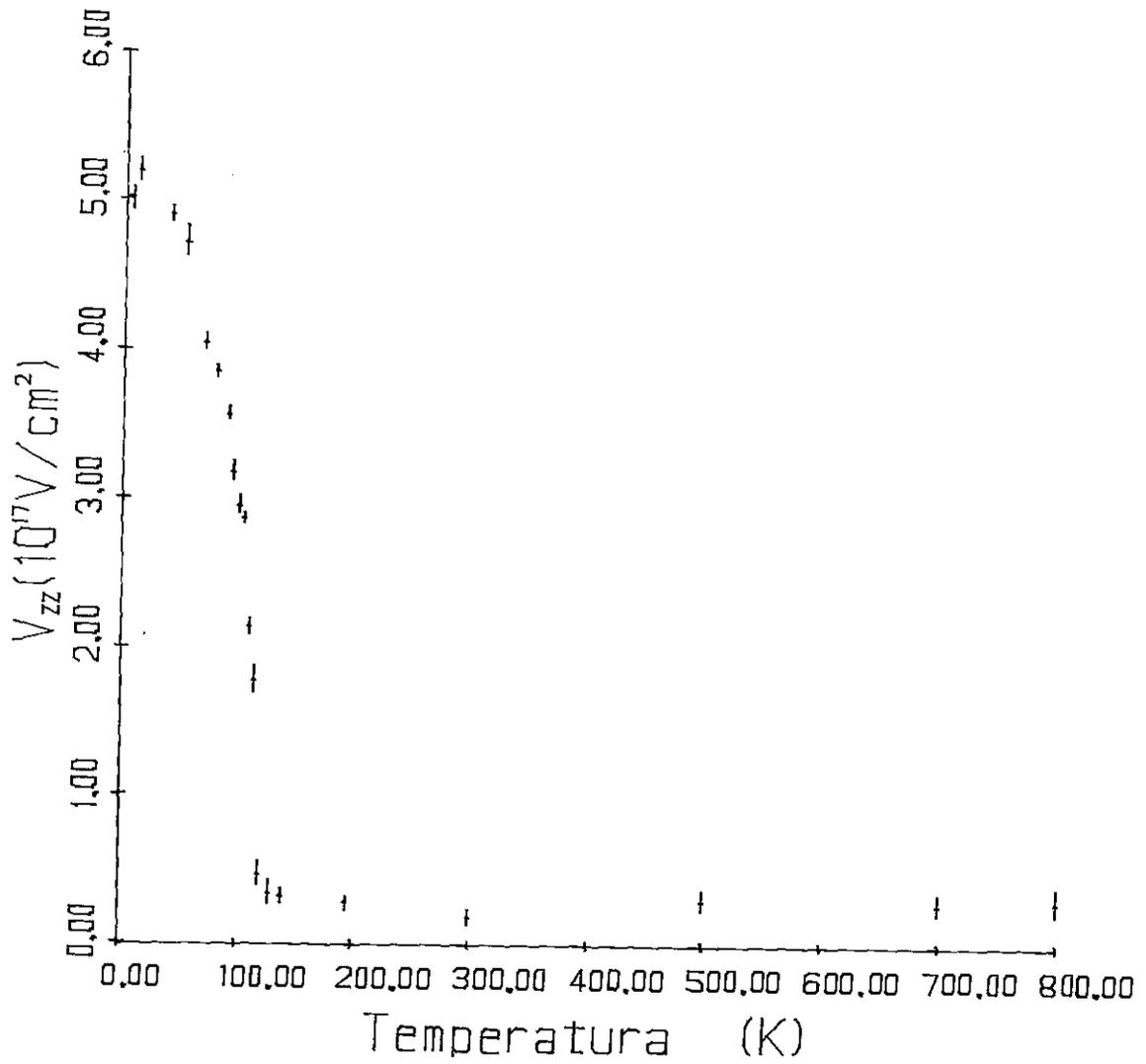


Figura 6.8 - Variação do GCE com a temperatura para o HfV_2 .

CAPÍTULO VII

O CÁLCULO DO GCE

Para o cálculo do GCE atuante em núcleos sonda de ^{181}Ta inseridos em uma rede policristalina utilizou-se um modelo de cargas pontuais, com potencial coulombiano ⁽¹⁶⁾, fazendo uma adaptação do programa de computador apresentado na ref. ⁽¹⁶⁾, para seu emprego neste trabalho.

Neste capítulo apresenta-se os princípios básicos do método e quais os resultados obtidos com sua utilização.

7.1 - CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DOS GCE EM SÓLIDOS

O GCE que atua sobre um núcleo presente em algum ponto do interior de uma rede cristalina é proveniente de vários fatores ⁽¹³⁾:

- da distribuição espacial dos íons que formam a rede, em torno do ponto considerado;
- da anisotropia na distribuição dos elétrons de condução (no caso dos metais) da rede;
- da própria distorção da coroa eletrônica do íon ao qual pertence o núcleo.

Em geral, não seria de se esperar que a camada eletrô-

nica que envolve o núcleo contribuisse para a formação do campo , uma vez que são camadas fechadas e apresentam uma simetria esférica. No entanto, a presença de um eventual campo externo polariza esta corôa eletrônica, fazendo com que surja uma contribuição efetiva ao GCE a partir desta distorção de distribuição de cargas. Tal contribuição é representada pelo chamado fator de antiblindagem de Sternheimer, simbolizado por γ_{∞} . Desta forma, se q_{ext} representa o valor original para qualquer componente do GCE no local onde está o íon, pode-se escrever ⁽¹⁶⁾:

$$q_{efetivo} = (1-\gamma_{\infty}) q_{ext} \quad , \quad (7.1.1)$$

onde $q_{efetivo}$ é o valor efetivo da componente do GCE sobre o núcleo.

Levando em consideração os diversos fatores que podem gerar q_{ext} , surgem vários modelos para o seu cálculo, tomando-se ⁽¹⁶⁾:

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

No trabalho aqui apresentado considera-se apenas o primeiro destes modelos, uma vez que não se tem outra informação sobre o HfV_2 que não sejam as posições relativas aos íons e os parâmetros de rede.

7.2 - O CÁLCULO COM MONOPOLOS

Considere-se uma rede cristalina em cujos pontos localizam-se cargas elétricas com um valor bem determinado. As componentes do GCE em um ponto do interior da rede, que representa a origem do sistema de coordenadas arbitrário em relação ao qual se descreve o problema são ⁽¹⁶⁾:

$$V_{ij} = \sum_c q^{(c)} \frac{3x_i^{(c)} x_j^{(c)} - r^{(c)2} \delta_{ij}}{r^{(c)5}} ; \quad i, j = 1, 2, 3 \quad , \quad (7.2.1)$$

onde $(x_1, x_2, x_3)^{(c)}$ descreve a posição da c-ésima carga $q^{(c)}$ em relação à origem; $r^{(c)} = [x_1^2 + x_2^2 + x_3^2]^{1/2}$; e $V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$ ($i, j = 1, 2, 3$), com V = potencial elétrico; sendo, ainda, que o somatório exclue as cargas presentes na origem.

Determinar o GCE em um ponto do interior de uma rede cristalina, no modelo das cargas pontuais, resume-se em realizar os somatórios da Eq. (7.2.1) para cada componente do GCE, sempre procurando utilizar um maior número possível de pontos de rede. No entanto, a convergência dos somatórios é bastante lenta, tornando difícil sua realização. Emprega-se então um método de aceleração de convergência da série que se quer somar.

7.2.1 - O MÉTODO

Suponha uma função $f(x)$, não apresentando descontinuidade inclusive em suas derivadas de ordem segunda, que se aproxima lentamente de zero quando o argumento tende ao infinito, com $f(0)$ podendo ser finito ou infinito. Então a soma

$$S = \sum_{n=1}^{\infty} f(n) \quad (7.2.1.1)$$

quando existir, deverá convergir lentamente ao seu valor ideal.

Introduzindo-se uma função auxiliar $F(x)$, a qual tende ao infinito, sendo $F(0)$ finito, pode-se transformar o somatório da Eq. (7.2.1.1) em

$$S = \sum_{n=1}^{\infty} f(n)F(n) + \sum_{n=1}^{\infty} f(n) \{1-F(n)\} \quad (7.2.1.2)$$

O primeiro somatório da Eq. (7.2.1.2) converge rapidamente ao seu valor ideal, enquanto o segundo apresenta a mesma velocidade de convergência do somatório da Eq. (7.2.1.1).

Valendo-se da propriedade das transformadas de Fourier para uma função sem descontinuidade até sua derivada de ordem segunda, convergir rapidamente a zero quando o argumento tende ao infinito; aplicando a fórmula de Parseval e escolhendo $F(x)$ tal que a transformada de Fourier de $f(x)\{1-F(x)\}$ tenha rápida convergência, transforma-se o segundo somatório da Eq. (7.2.1.2) em uma soma do espaço transformado de Fourier, ou seja, o espaço recíproco que apresente uma rápida convergência.

7.2.2 - A APLICAÇÃO DO MÉTODO

Para utilizar o método de aceleração de convergência no somatório da Eq. (7.2.1), emprega-se um sistema de coordenadas (Figura 7.2.2.1) onde a origem é o ponto onde se deseja calcular as componentes do GCE; \vec{r}_{λ} define um ponto da rede espacial; \vec{r}_j define um íon da base desta rede; e $\vec{r}_{\lambda j} = \vec{r}_{\lambda} + \vec{r}_j$, define a posição

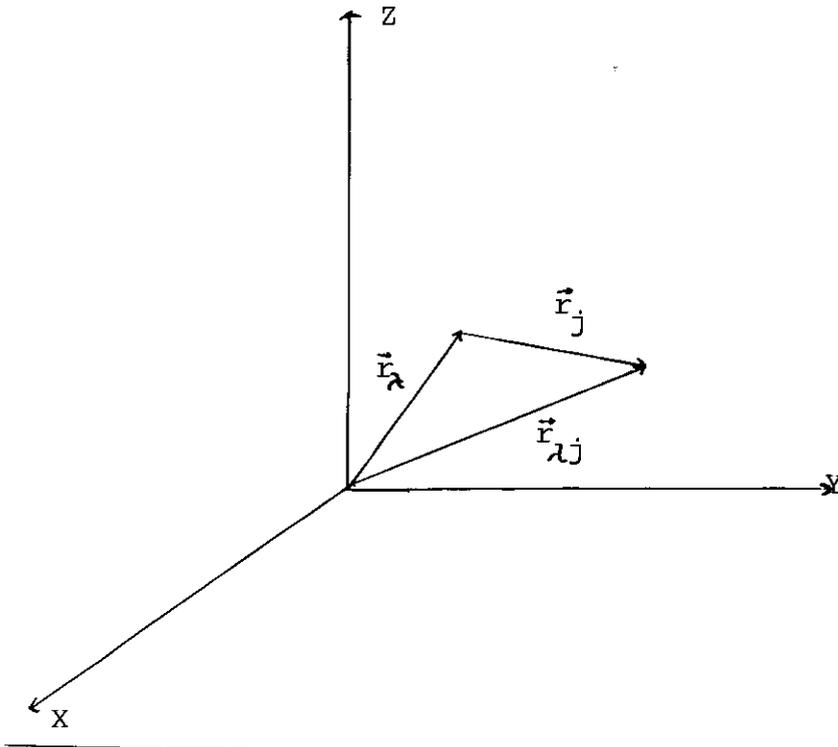


Figura 7.2.2.1 - Sistema de referência para o cálculo do GCE.

de qualquer carga pontual em relação à origem.

Considere - rando-se, particu - larmente, a compo - nente V_{33} da Equação (7.2.1), uma vez

que para os demais o desenvolvimento do cálculo é análogo, e es - crevendo-a como função dos harmônicos esféricos, tem-se ⁽¹⁶⁾:

$$V_{33} = \sqrt{\frac{16\pi}{5}} \int \frac{\rho(\vec{r})}{r^3} Y_2^0(r) d\vec{r} \quad , \quad (7.2.2.1)$$

onde Y_2^0 é o harmônico esférico, com a densidade de cargas sendo dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\lambda j} \{q(\vec{r}) \delta(\vec{r}-\vec{r}_{\lambda j})\} - q(0) \delta(\vec{r}) \quad , \quad (7.2.2.2)$$

sendo $\delta(\vec{r}-\vec{r}')$ a chamada distribuição delta de Dirac, com o somatório excluindo as cargas que estão na origem.

Introduzindo a função auxiliar ⁽¹⁶⁾:

$$F(r) = \frac{\Gamma(\frac{5}{2}, fr^2)}{\Gamma(\frac{5}{2})} \quad , \quad (7.2.2.3)$$

onde $\Gamma(n, x)$ é a denominada função gama incompleta, definida por:

$$\Gamma(n, x) = \int_x^{\infty} \exp(-t) t^{n-1} dt \quad , \quad (7.2.2.4)$$

e onde f é um fator escolhido convenientemente de forma a garantir a convergência da soma; transforma-se a Eq. (7.2.2.1) para:

$$V_{33} = \sqrt{\frac{16\pi}{5}} \frac{1}{\Gamma(5/2)} \left[\int \frac{\rho(\vec{r}) Y_2^0(\vec{r}) \Gamma\left(\frac{5}{2}, f_r^2\right)}{r^3} d\vec{r} + \right. \\ \left. + \int \frac{\rho(\vec{r}) Y_2^0 \gamma\left(\frac{5}{2}, f_r^2\right)}{r^3} d\vec{r} \right] \quad , \quad (7.2.2.5)$$

onde $\gamma(n, x) = \Gamma(n) - \Gamma(n, x)$.

A segunda integral da Eq. (7.2.2.5) pode ser reescrita como ⁽¹⁶⁾:

$$S = \int \sum_{\lambda j} \frac{q(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\lambda j})}{r^3} Y_2^0(\vec{r}) \gamma\left(\frac{5}{2}, f_r^2\right) d\vec{r} \quad , \quad (7.2.2.6)$$

onde se aplica a fórmula de Parseval, que diz que se $F(n)$ e $G(n)$ são transformadas de Fourier de $f(x)$ e $g^*(x)$, então:

$$\int F(\vec{n}) G(\vec{n}) d\vec{n} = \int f(x) g^*(x) dx \quad , \quad (7.2.2.7)$$

resultando em:

$$S = - \frac{f^{3/2}}{V_a} \sum_{\lambda} \left\{ Y_2^0(\theta_{n_{\lambda}}, \phi_{n_{\lambda}}) [\exp(-fh_{\lambda}^2)] \left[\sum_j q_j \exp(2\pi i \vec{h}_{\lambda} \cdot \vec{r}_j) \right] \right\} \quad (7.2.2.8)$$

onde V_a é o volume da célula unitária no espaço recíproco, e \vec{h}_{λ}

são os vetores do espaço recíproco.

A partir disto a componente desejada do GCE, escreve-se como:

$$V_{33} = \sqrt{\frac{16\pi}{5}} \frac{1}{\Gamma(5/2)} \left\{ \sum_{\lambda, j} \frac{q_j Y_2^0(\vec{r}_{\lambda j})}{r_{\lambda j}^3} \Gamma\left(\frac{5}{2}, fr_{\lambda j}^2\right) - \frac{f^{3/2}}{V_a} \sum_{\lambda} Y_2^0(\theta_{n_\lambda}, \phi_{n_\lambda}) \exp(-fh^2) \left[\sum_j q_j \exp(2\pi i \vec{h}_\lambda \cdot \vec{r}_j) \right] \right\} \quad (7.2.2.9)$$

com uma expressão análoga para as demais componentes excluindo-se do somatório as cargas presentes no ponto zero.

Empregando-se a notação $\vec{r}_{\lambda j} = a\vec{\rho}_{\lambda j}$ onde a é um comprimento da célula unitária e onde $\vec{\rho}_{\lambda j}$ é uma quantidade adimensional, pode-se escrever uma expressão única para as componentes do GCE (16):

$$V_{ij} = \frac{4}{3a^3} \pi^{-1/2} \left\{ \sum_{\lambda, k} q_k \frac{\Gamma\left(\frac{5}{2}, f\rho_{\lambda k}^2\right)}{\rho_{\lambda k}^5} (3\rho_i\rho_j - \rho_{\lambda k}^2\delta_{ij}) - \frac{f^{3/2}}{V_a} \sum_{\lambda} \frac{(3h_{i\lambda}h_{j\lambda} - h_\lambda^2\delta_{ij})}{h_\lambda^2} \exp(-fh_\lambda^2) \left[\sum_j q_j \exp(2\pi i \vec{h}_\lambda \cdot \vec{r}_j) \right] \right\} ,$$

$$i, j = 1, 2, 3 \quad . \quad (7.2.2.10)$$

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

O programa computacional empregado no cálculo utiliza a expressão (7.2.2.10) para a obtenção dos valores externos (q_{ext}) das componentes do GCE. Os valores efetivos são obtidos considerando-se o fator de Sternheimer para o núcleo sonda, como será visto a seguir.

7.3 - O GCE ATUANTE EM NÚCLEOS DE ^{181}Ta , NO HfV_2

O fator de antibrindagem de Sternheimer para o Ta^{+5} é $\gamma_{\infty} = -61,2$. O programa utilizado, através da diagonalização da matriz de elementos V_{ij} , fornece a componente V_{ZZ} do sistema de eixos principal, bem como o parâmetro de assimetria η , para que os dados possam ser comparados diretamente com aqueles obtidos da CADP.

Para a obtenção das posições dos íons e de sua variação com a temperatura utilizou-se todas as informações que estão contidas no Capítulo 1 deste trabalho, supondo que o núcleo de ^{181}Ta ocupe uma posição substitucional ao Hf dentro do composto.

Com relação aos dados contidos no capítulo primeiro, chama a atenção o fato da variação do parâmetro ϵ com a temperatura (Figura 1.3), assemelhar-se ao padrão da variação da componente V_{ZZ} do GCE com a temperatura (Figura 6.8), podendo indicar que a variação dos parâmetros de rede com a temperatura seja realmente responsável pela curva do GCE.

Em uma primeira série de cálculos obteve-se os valores de GCE, V_{ZZ} e η , considerando que nas posições do Hf se encontrasse uma carga efetiva de $+4e$, onde e é a carga do elétron, e na posição do V se encontrasse uma carga de $+2e$, relativas às valências dos dois elementos. Os resultados são apresentados na Tabela 7.3.1, em comparação aos valores medidos. Observa-se que existe uma discrepância no padrão da curva de variação do GCE com a temperatura entre os valores medidos e os valores calculados (Figura 7.3.1). A partir desta observação tentou-se obter um ajuste entre estas curvas, permitindo a possibilidade de ocorrência de uma troca de cargas entre os átomos de Hf e V. Os valores de cargas

elétricas, obtidos com estes ajustes, para as posições do Hf e V, são mostrados na Tabela 7.3.2. Constata-se através da observação destes valores que existe uma tendência de acúmulo de cargas negativas em torno dos átomos de Vanádio, a qual diminui com a temperatura. Uma melhor interpretação destas observações será dada na discussão apresentada no próximo capítulo.

TABELA 7.3.1 - Comparação entre valores medidos de GCE com aqueles calculados através do modelo de cargas pontuais com cargas fixas: Hf \rightarrow +4e e V \rightarrow +2e.

Temp. (K)	VALORES MEDIDOS		VALORES CALCULADOS	
	V_{ZZ} (10^{17} V/cm ²)	η	V_{ZZ} (10^{17} V/cm ²)	η
110	2,1432±0,0504	0,396	8,98	0,019
105	2,8679±0,0326	0,396	8,97	0,0659
100	2,9559±0,0611	0,396	8,967	0,0794
95	3,1816±0,0613	0,396	8,966	0,0863
90	3,5687±0,0442	0,396	8,965	0,0895
80	3,8531±0,0453	0,396	8,949	0,1130
70	4,047±0,0527	0,396	8,951	0,1462
53	4,7226±0,0987	0,396	8,937	0,2001
40	4,9051±0,0495	0,396	8,936	0,2045
11	5,2045±0,0778	0,396	8,942	0,1901
4,2	5,0213±0,0800	0,396	8,941	0,1860

TABELA 7.3.2 - Comparação entre valores medidos e calculados do GCE assumindo a existência da troca de cargas.

Temp. (K)	VALORES MEDIDOS		VALORES CALCULADOS		CARGAS (e)	
	V_{ZZ} (10^{17} V/cm ²)	η	V_{ZZ} (10^{17} V/cm ²)	η	Hf	V
110	2,1432±0,0504	0,396	2,091	0,0566	4,320	1,680
105	2,8679±0,0326	0,396	2,815	0,149	4,285	1,715
100	2,9559±0,0611	0,396	2,915	0,174	4,280	1,720
95	3,1816±0,0613	0,396	3,127	0,179	4,270	1,730
90	3,5687±0,0442	0,396	3,557	0,168	4,250	1,750
80	3,8531±0,0453	0,396	3,857	0,199	4,235	1,765
70	4,047 ±0,0527	0,396	4,067	0,248	4,225	1,775
53	4,7226±0,0987	0,396	4,799	0,300	4,190	1,810
40	4,9051±0,0495	0,396	4,906	0,302	4,185	1,815
11	5,2045±0,0778	0,396	5,242	0,268	4,170	1,830
4,2	5,0213±0,0800	0,396	5,024	0,270	4,180	1,820

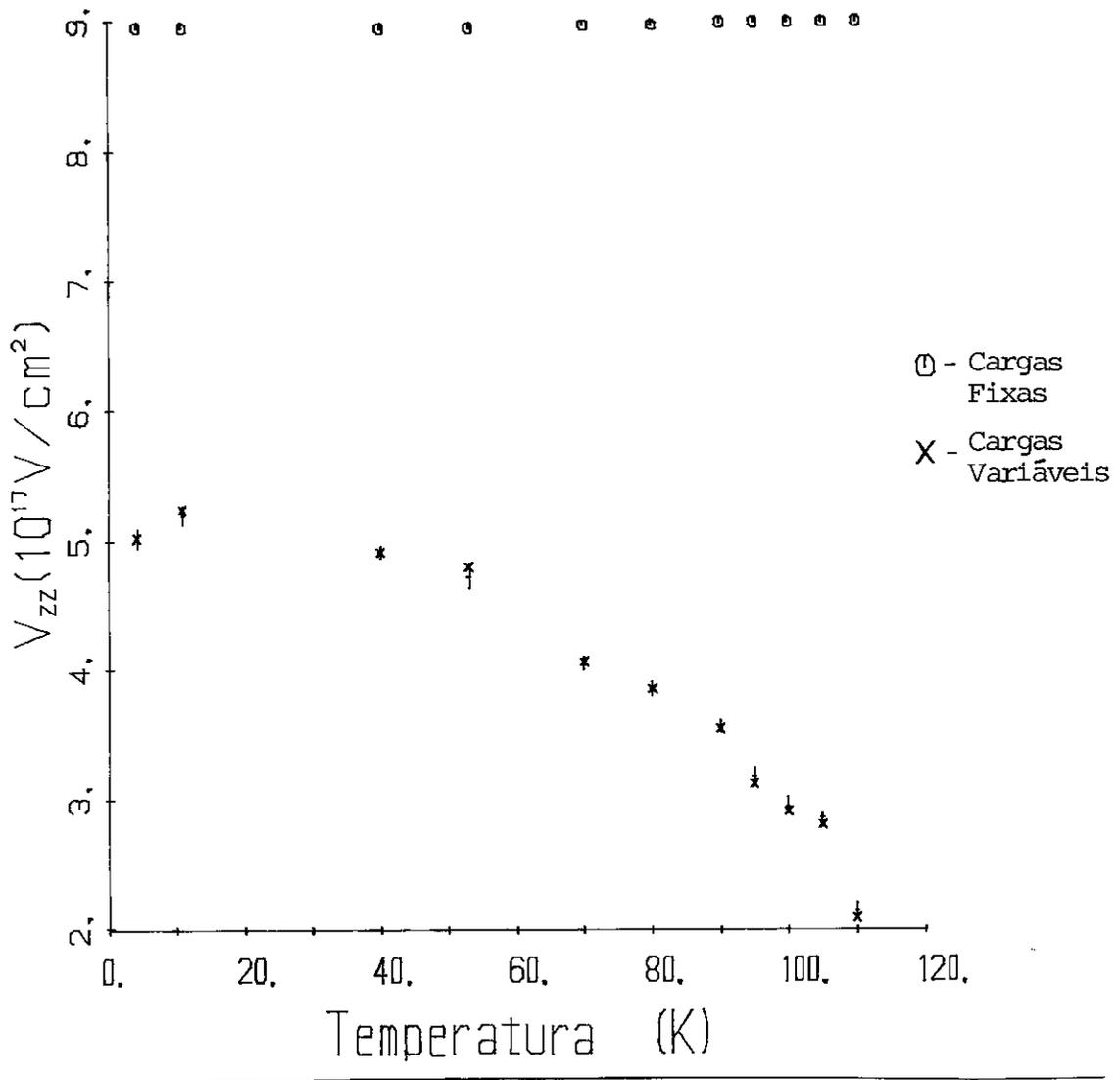


Figura 7.3.1 - Variação dos valores calculados e medidos do GCE com a temperatura, para $T < 115$ K no HfV_2 .

CAPÍTULO VIII

DISCUSSÃO

A partir da constatação de uma transição de fase estrutural (120 K) e de uma transição de fase supercondutora ($T_c \approx 9K$) no HfV_2 , tentou-se estabelecer uma eventual relação entre esses dois acontecimentos. Existem atualmente dois modelos, divergentes em algumas de suas conclusões, que analisam a eventualidade desta interrelação:

1) a modificação cristalina leva a estrutura a uma fase que favorece o surgimento de fonons de baixa frequência que tem a propriedade de causar um "amaciamento" da rede. Estes fonons, denominados por "macios", facilitariam a formação dos "pares de Cooper", que são essencialmente interações elétron-elétron via fonons, que caracterizam o estado supercondutor, ou seja, a presença da transição de fase influi positivamente no surgimento do estado supercondutor ⁽⁷⁾;

2) acompanhando a transição de fase estrutural existe o aparecimento de uma falha dielétrica nos níveis de energia, localizada próxima ao nível de Fermi, isto é, surge uma banda de energia proibida aos elétrons próxima ao nível de Fermi, quando o composto é mantido abaixo dos 120 K. Isto causa uma diminuição na

concentração eletrônica em torno do nível de Fermi, o que diminui a possibilidade de formação dos pares de Cooper, ou seja, a existência da transição de fase estrutural influi negativamente na formação do estado supercondutor: a transição estrutural "impede" que o valor de T_c seja maior do que aquele medido. Este modelo apresenta em seu favor evidências experimentais indiretas (6,7,8).

Neste estudo da variação dos GCE com a temperatura que ocorre no interior do HfV_2 tem como um de seus objetivos a busca de informações que elucidem esta provável interrelação. Para tanto mediu-se o GCE através da CADP, utilizando como núcleo sonda o ^{181}Ta , em seus níveis excitados. Tal núcleo é produto do decaimento radioativo de um núcleo pai de ^{181}Hf , portanto, se espera que estes núcleos-sonda ocupem sítios de Hf no interior da rede, uma vez que o próprio Hf entra na composição da amostra. De acordo com a descrição da célula unitária na Figura 1.1, o sítio de Hf em temperatura ambiente é cúbico, isto é, ele apresenta uma configuração tal de cargas ao seu redor que o valor do GCE, se a rede for perfeita, deve ser nulo. Do ponto de vista da CADP, isto indica que a função anisotropia deve apresentar um valor constante, não perturbada no tempo.

Os espectros de anisotropia (Figs. 6.1 a 6.7) revelam que os núcleos-sonda na temperatura ambiente, ocupam sítios cúbicos, mas que existe uma distorção local em torno dos mesmos. Conclui-se que as medidas de CADP mostram a existência de diferenças estruturais locais. Estas diferenças não são perceptíveis por medidas de difração. Nota-se que com o aumento da temperatura, acima da ambiente, cada vez mais a anisotropia aproxima-se de um valor constante, isto é, diminui o número das pequenas diferenças

anteriormente registradas. Decrescendo a temperatura abaixo da ambiente, a tendência é haver um "congelamento" destas diferenças, indicando não haver um aumento no seu número. A partir dos 115 K surge um indício de oscilação na função anisotropia, indicando a presença de um GCE atuando sobre os núcleos-sonda. Para temperaturas abaixo dos 115 K, o ajuste de dados confirma a existência de um único sítio, com uma grande distribuição em torno da frequência de interação quadripolar (30%), o que vem a dar maior consistência à idéia que se está desenvolvendo. Na realidade os núcleos-sonda ocupam sítios de Hf no interior da estrutura, que apresenta diferenças do ponto de vista local. Abaixo dos 115 K o composto sofre uma transição de fase de cúbico para ortorrômbico (Capítulo 1), fazendo com que passe a surgir uma interação quadripolar elétrica com frequência bem definida e com uma larga distribuição, que indica a permanência daquelas diferenças. Portanto, estabelece-se 115 K como a temperatura para transição de fase estrutural do HfV_2 , de acordo com esta técnica. A curva da variação do GCE com a temperatura (Figura 6.8) mostra, marcadamente, a ocorrência desta transição de fase. Observa-se também que esta transição é reversível, não apresentando nenhuma histerese em temperatura, como fica claro a partir da ordem de temperaturas em que foram obtidos os espectros (Capítulo 6). Ainda com relação à análise da curva apresentada na Figura 6.8, observa-se uma ligeira mudança no comportamento do GCE com a temperatura entre 4,2 e 11 K, região em que ocorre a transição de fase supercondutora ($T_c=8,96\text{K}$), mas não se pode chegar a resultados mais conclusivos devido à ausência de medidas nesta região.

É na fase abaixo dos 115 K, em que o HfV_2 apresenta uma estrutura ortorrômbica e onde existe um GCE atuante sobre os

núcleos-sonda, que se irá tecer maiores considerações em torno das medidas. Quando na fase ortorrômbica observa-se primeiramente que, embora haja uma variação do GCE com a temperatura, o parâmetro η obtido do ajuste de dados permanece constante. Existe uma grande distribuição em torno das frequências envolvidas e como o parâmetro η é obtido a partir da razão entre duas delas (Eq. (4.3.1)), e como sua variação total não é grande (entre 0 e 1), pequenas variações podem ficar encobertas pela distribuição das frequências. Por outro lado, existe um segundo fato que parece bastante notável com relação a estas medidas: observa-se um aumento do GCE com a diminuição de temperatura. No entanto, o volume da célula unitária tem um aumento considerável com a diminuição da temperatura, conforme revela a Eq. (1.1). Este fato causa estranheza uma vez que se espera que com o aumento do volume da célula unitária haja um maior distanciamento entre os íons, diminuindo o GCE, resultado que já foi constatado para medidas em metais⁽¹⁸⁾. Nota-se, paralelamente, que o parâmetro \vec{b} é o único que diminui com a temperatura; isto pode indicar uma preferência em um eixo cristalográfico para a acumulação de cargas que venham a contribuir na formação do GCE medido. Todas estas evidências parecem indicar que deve existir algum efeito além das variações dos parâmetros influenciando decisivamente na composição do GCE.

Para avaliar a influência da variação dos parâmetros no GCE realizou-se cálculos de GCE, empregando um modelo de cargas pontuais (Capítulo 7), com dados a partir da Eq. (1.1), tomando-se como cargas efetivas nas posições dos íons as valências dos elementos que compõem a rede: Hf \rightarrow +4 e V \rightarrow +2. Observa-se a princípio que praticamente não existe variação do GCE com a temperatura, devido a esta variação do volume da célula unitária (Figu

ra 7.3.1 e Tabela 7.3.1). Mais uma vez este resultado vem comprovar a existência de um rearranjo de cargas no interior do composto, conforme varia a temperatura. Dentro do modelo proposto para o cálculo do GCE, quanto à distribuição das cargas no interior da rede, admite-se que haja na média uma troca de cargas entre íons de Hf e V. Fazendo tal cálculo, observou-se que para que os vetores do GCE calculados reproduzam o mesmo padrão medido, é necessário haver uma variação nas cargas dos íons de: (+4,32e a +4,17e) para o Hf e de (+1,68e a +1,82e) para o V, de acordo com a Tabela 7.3.2. Infere-se, portanto, que existe uma transferência de cargas negativas no sentido Hf \rightarrow V, e que esta acumulação de cargas negativas nos sítios de V é tanto menor quanto menor for a temperatura.

Apesar das possíveis limitações do modelo empregado para o cálculo do GCE, a tendência observada do acúmulo de cargas negativas no entorno dos átomos de Vanádio parece vir de encontro a um dos dois modelos propostos para a interrelação entre as transições de fase estrutural e supercondutora. O surgimento de uma banda de energia proibida aos elétrons junto ao nível de Fermi, ao mesmo tempo que causa uma diminuição da concentração eletrônica de energias próximas às energias de Fermi, também causa um aumento na concentração eletrônica em níveis de energia mais baixos, determinados pela largura da falha dielétrica. Alguns cálculos iniciais mostram que estas regiões de mais baixa energia concentram-se em torno dos átomos de Vanádio ^(7,8) logo, as observações feitas favorecem indiretamente este conceito. Uma outra observação que conduz a esta evidência indireta do modelo da falha dielétrica é o fato de que estas medidas indicam que quanto menor a temperatura, portanto quanto mais próximo do estado supercondu-

tor, menor é este acúmulo de cargas em torno dos V, o que poderia estar indicando que são os elétrons próximos a V que começam a formar pares de Cooper.

Por outro lado a energia de interação coulombiana entre os íons é uma função da sua carga e das distâncias que os separam; avaliando-se estas energias de interações para o HfV_2 conclue-se que as interações mais fortes ocorrem entre átomos de Vanádio, parecendo indicar que eles têm uma grande participação nas propriedades estruturais da rede, ao menos para temperaturas inferiores a 115 K. Esta evidência encontra também um paralelo em termos de propriedades de transporte da rede: o Vanádio apresenta um estado supercondutor com $T_c = 5,5$ K, enquanto que para o Hf ainda não foi confirmada a existência de estado supercondutor, mas que se suspeita haver com $T_c < 1$ K.

Para que se possa obter informações mais esclarecedoras sobre esta família de composto é necessária a obtenção de boas amostras com o elemento Zircônio. Este trabalho é parte de um projeto mais amplo que deve continuar com a produção de boas amostras com Zircônio, do ponto de vista da CADP, bem como na obtenção de medidas na faixa dos 4,2 K a 11 K. Além disto, como se conhecem os valores de GCE e os parâmetros de rede para o HfV_2 , tem-se uma rara oportunidade para o teste e o desenvolvimento de modelos para o cálculo do GCE em compostos intermetálicos, que é ainda um campo muito incipiente dentro da Física.

CONCLUSÃO

A partir da interpretação das medidas de CADP feitas para o composto HfV_2 e do cálculo dos GCE atuantes sobre os sítios de Hf, e comparando-os aos valores experimentais, chegou-se às seguintes conclusões:

1) Na faixa de temperaturas que vai da temperatura ambiente (≈ 300 K) aos 115 K, o HfV_2 se apresenta em uma estrutura cúbica, com alterações de simetria local.

2) Para temperaturas acima da ambiente estas alterações vão desaparecendo com o aumento da temperatura.

3) Para temperaturas menores que 115 K o HfV_2 encontra-se em uma outra fase cristalina que corresponde a uma estrutura ortorrômbica.

4) Existe uma acumulação de cargas negativas em torno dos átomos de Vanádio para a fase ortorrômbica, que parece ser uma evidência da presença de uma banda de energia proibida aos elétrons, próxima ao nível de Fermi. A presença de tal falha dielétrica contribui para o abaixamento da temperatura de transição supercondutora.

Enquanto isto, medidas de CADP no composto ZrV_2 , indicaram que as amostras não tiveram uma boa formação, do ponto de vista destas medidas, sendo que nenhum recozimento posterior veio a modificar esta situação.

Sugere-se, como continuação para o trabalho, a obtenção de medidas em compostos com a presença de Zircônio nas ligas, bem como o desenvolvimento de novos modelos de cálculo para GCE em compostos intermetálicos, aproveitando os dados experimentais já obtidos para o HfV_2 .

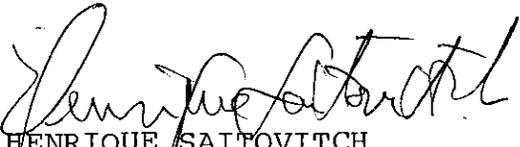
BIBLIOGRAFIA

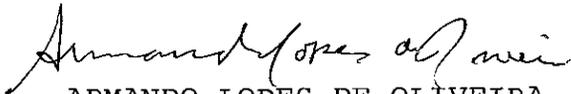
- (1) - V. Sadogapan, E. Pollard e H.C. Gattos, "Superconducting Transition Temperatures of $ZrMo_2$, HfV_2 and $PbAu_2$ ", Solid State Comm. 3 (1965)97.
- (2) - B.T. Mathias, V.B. Compton e E. Corenzwit, "Some New Superconductor Compounds", J. Phys. Chem. Solids 19(1961)130.
- (3) - Ö. Rapp e L.J. Vieland, "Low Temperature Specific Heat Measurements of ZrV_2 and HfV_2 ", Phys.Lett. 36A (1971)369.
- (4) - A.C. Lawson, "More Soft Superconductors: ZrV_2 and HfV_2 ", Phys. Lett. 36A(1971)8.
- (5) - A.C. Lawson e W.H. Zachariasen, "Low Temperature Lattice Transformations of HfV_2 ", Phys.Lett. 38A(1972)1.
- (6) - V.M. Pan, I.E. Bulakh, A.L. Kasatkin e A.D. Schevchenko, "Dielectric Phase Transitions in Superconducting HfV_2 , ZrV_2 Compounds", Journal de Physique 39(1978) C6-1068.
- (7) - V.M. Pan, I.E. Bulakh, Al. Kasatkin e A.D. Schevchenko, "Dielectric Phase Transitions in the Superconducting C15 Compounds: ZrV_2 and HfV_2 ", J. Less Comm. Metals, 62(1978)157.
- (8) - V.V. Nemoshkalenko, V.J. Nagorniy, M.M. Kogut, M.A.Mindlina, A.D. Schevchenko e I.E. Bulakh, "Peculiarities in the Electron Spectrum of Superconducting Laves Phase $Zr_xHf_{1-x}V_2$ ", Solid State Comm. 44(1982)167.
- (9) - H.C. Jain, M.A.A. Saad e S.K. Malik, "Electric Field Gradient at the Hf Site and the Phase Transition in HfV_2 ", Hyp. Interactions 11(1981)177.
- (10) - R. Heidinger, P. Peretto e S. Choulet, "Hyperfine Interactions Measurements on ^{181}Ta Probes in HfV_2H_x Compounds :

($0 \leq x \leq 4$)". Solid State Comm. 47(1983)283.

- (11) - F.P. Livi, "Estudo Experimental de Interações Magnéticas em Soluções Diluídas e em Composto Intermetálicos", Tese de Doutorado, IF-UFRGS (1974).
- (12) - H. Frauenfelder e R.M. Steffen, "Angular Correlations", em Alpha-Beta-and-Gamma Ray Spectroscopy, Cap. XIX, ed. K. Siegbahn, North-Holland, 2(1974)997.
- (13) - H. Saitovitch, "Medidas de Interação Quadripolar pelo Método das Correlações Angulares Perturbadas em Sistemas Intercalados $2H-TaS_2$ ", Tese de Doutorado - CBPF (1979).
- (14) - Y.F. Bueno, "Medidas de Interação Quadripolar pelo Método das Correlações Angulares Perturbadas em Tricalcogenetos de Metais de Transição". Tese de Mestrado - CBPF (1983).
- (15) - G. Marest, "Interactions Hyperfine Etudiées par Corréla - tions Angulaires", Thèse pour le grade de Docteur es-Sciences Physiques, Université de Lyon (1969).
- (16) - A. Vasquez, "Estudo Experimental de Interações Quadripola res Estáticas e Dinâmicas em Sólidos pela Correlação Angu lar Gama-Gama", Tese de Doutorado - IF-UFRGS (1973).
- (17) - P.R. Bevington, "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences", McGraw-Hill (1969).
- (18) - T. Butz, "On the Volume and Structure Dependence of EFG in Close Packet Metals I", Physika Scripta, 17(1978)87.

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


HENRIQUE SAITOVITCH
Presidente


ARMANDO LOPES DE OLIVEIRA


ALDO FELIX CRAIEVCH

Rio de Janeiro, 28 de junho de 1985