

LUCIO VITTORIO IANNARELLA

EFEITO MOSSBAUER DE  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{193}\text{Ir}$ ,  $^{195}\text{Pt}$  E  $^{151}\text{Eu}$   
DILUÍDOS EM PALÁDIO HIDROGENADO

DOUTORADO

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro, Brasil

-1977-

## AGRADECIMENTOS

*Desejo expressar minha gratidão a*

- *Ximenes A. da Silva pela sugestão do tema, estímulo e acompanhamento do trabalho no decorrer do seu desenvolvimento.*

- *Jacques A. Danon pelas críticas, sugestões e por ter me permitido utilizar os laboratórios do Departamento de Física Molecular e Estado Sólido do CBPF, onde este trabalho foi iniciado.*

- *Fritz e Ursula Wagner pelo apoio na realização das experiências e discussão dos resultados e pelas atenções dispensadas quando de minha estada em Munique.*

- *G.M. Kalvius por me haver permitido utilizar as facilidades do Departamento de Física da Universidade Técnica de Munique, onde a maior parte dos resultados experimentais foram obtidos.*

- *Alberto Passos e Roberto Moreira pelas críticas e discussões.*

- *Horácio Macedo e demais professores do antigo Departamento de Física da Universidade Rural pelo incentivo às minhas atividades didático-científicas.*

- *Rubens Torres Carrilho e sua equipe, que cuidaram dos problemas de eletrônica.*

- *Henrique Duarte da Fonseca, incansável na produção de nitrogênio e hélio líquidos.*

- *Luiz Reis que me auxiliou no processamento de dados.*

- *Eduardo Styzei pelos trabalhos em quartzo.*

- *Equipes do Acelerador Linear do CBPF e do Reator Nuclear do IEA de São Paulo, que produziram fontes Mössbauer.*

- *Oficina Mecânica do CBPF, pelas peças construídas.*

- *Helena de Souza Ciccarino, que datilografou este trabalho com precisão e rapidez.*

- *Giselle, minha filha, que me ajudou nos trabalhos de revisão.*

- *Kernforschungsanlage (KFA) - Jülich, instituição que patrocinou minha estada na Alemanha.*

## R-E-S-U-M-O

Este trabalho apresenta um estudo da hidrogenação do paládio através da espectroscopia Mössbauer de  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{193}\text{Ir}$  e  $^{151}\text{Eu}$  diluídos naquele metal. Observa-se que os parâmetros medidos no efeito Mössbauer são sensíveis à hidrogenação e permitem a obtenção de informações sobre as fases dos sistemas hidrogenados, modificações da estrutura eletrônica e efeitos associados à mobilidade do hidrogênio. O sistema  $(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_0,99\text{Au}_{0,01}$  foi também investigado através do efeito Mössbauer de  $^{197}\text{Au}$ . Observou-se uma variação não linear do deslocamento isomérico (IS) em função de  $x$ .

Em função da concentração de hidrogênio ( $0 \leq x \leq 0,6$ ) cada espectro Mössbauer é a superposição de espectros característicos das fases  $\alpha$  e  $\beta$  de Pd-H. No caso do  $^{197}\text{Au}$  foi possível estimar a relação entre os fatores de Debye-Waller das duas fases:  $f_\alpha/f_\beta \approx 1,2$ . A variação do IS entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , para os diversos isótopos revelou uma sistemática: há sempre um decréscimo na densidade eletrônica no núcleo da impureza quando a amostra passa de  $\alpha\text{Pd-H}$  a  $\beta\text{Pd-H}$ .

Utilizando  $^{197}\text{Au}$ , foram feitas experiências Mössbauer de fonte e de absorvedor. Constatou-se na fase  $\beta$  uma diferença do IS nos dois casos. Em experiências de fonte observa-se, também na fase  $\beta$ , uma variação do IS conforme o isótopo utilizado ( $^{197}\text{Au}$ ) se origine de  $^{197}\text{Pt}$  ou de  $^{197}\text{Hg}$ .

É apresentada uma proposta de descrição do IS de impurezas de transição (ou nóbres) em matrizes de transição a partir da densidade de estados de cada sistema e essa proposta é estendida ao paládio hidrogenado na dependência do conhecimento das componentes s, p, d das densidades de estados de Pd e Pd-H. A contribuição de íons  $H^+$  blindados ao IS é discutida qualitativamente.

## S U M Á R I O

	<u>Pág.</u>
Dedicatória .....	ii
Agradecimentos .....	iii
Resumo .....	iv
Lista de Figuras .....	vii
Lista de Tabelas .....	viii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. METAIS DE TRANSIÇÃO .....	6
3. DESLOCAMENTO ISOMÉRICO DE IMPUREZAS MÜSSBAUER EM MATRIZES DE TRANSIÇÃO .....	13
3.1. - Deslocamento Isomérico do <sup>57</sup> Fe em Ferro Metálico .....	13
3.2. - Sistemática do Deslocamento Isomérico de Impurezas Müssbauer em Matrizes de Transição; Extensão do Método de Ingalls (1967) .....	15
4. HIDRETOS METÁLICOS .....	21
4.1 - Generalidades sobre os Sistemas Metal-Hidrogênio .....	21
4.2 - Sistema Pd-H .....	34
4.3 - Espectroscopia Müssbauer de Nb, Ta, Ni e V Hidrogenados .....	41
4.4 - Efeito Müssbauer de Pd-H ( <sup>57</sup> Fe) .....	47
5. EFEITO MÜSSBAUER DE <sup>197</sup> Au, <sup>99</sup> Ru, <sup>193</sup> Ir, <sup>195</sup> Pt, <sup>151</sup> Eu DILUÍDOS EM PALÁDIO HIDROGENADO .....	51
5.1 - Dispositivo Experimental .....	51
5.2 - Resultados Experimentais .....	53
6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	68
7. COMENTÁRIOS FINAIS .....	73
Referências .....	78

## LISTA DE FIGURAS

<u>Figs.</u>	<u>Pág.</u>
2.1 .....	7
2.2 .....	12
3.2.1 .....	16
3.2.2 .....	17
3.2.3 .....	17
4.1.1 .....	24
4.1.2 .....	25
4.1.3 .....	26
4.1.4 .....	28
4.1.5 .....	30
4.1.6 .....	31
4.2.1 .....	35
4.2.2 .....	38
4.2.3 .....	40
4.2.4 .....	40
4.2.5 .....	41
4.3.1 .....	43
4.3.2 .....	44
4.3.3 .....	44
4.3.4 .....	45
4.4.1 .....	49
4.4.2 .....	50
5.1.1 .....	52
5.1.2 .....	54
5.2.1 .....	57
5.2.2 .....	59
5.2.3 .....	60
5.2.4 .....	63
5.2.5 .....	64
5.2.6 .....	65
5.2.7 .....	67
5.2.8 .....	67

## LISTA DE TABELAS

<u>Tab.</u>	<u>Pág.</u>
2.1 .....	6
4.2.1 .....	36
4.4.1 .....	49
5.2.1 .....	58
5.2.2 .....	62

## 1. INTRODUÇÃO

A absorção de hidrogênio por metais de transição é um fenômeno notável tanto pelas proporções em que ocorre, com caráter reversível, bem como pelas propriedades peculiares dos produtos da hidrogenação. A título de ilustração, citaremos alguns desses aspectos notáveis:

Os metais de transição absorvem grandes quantidades de hidrogênio. É o caso do sistema  $ZrH_2$  que contém duas vezes mais hidrogênio do que  $H_2$  líquido (por volume). Outro exemplo é o Ti que absorve cerca de 1600 vezes o seu volume de hidrogênio.

A alta mobilidade do hidrogênio em alguns metais de transição. Em V, Nb, Ta, Pd, por exemplo, as mobilidades são comparáveis às observadas em sistemas líquidos (por exemplo: molécula de água em água).

Supercondutividade observada, por exemplo, em paládio hidrogenado, envolvendo um aumento da temperatura de transição supercondutora  $T_c$ , à medida que se faz crescer a concentração de hidrogênio ( $T_c^{max} \approx 9^{\circ}K$ ). Foi observado um efeito isotópico reverso, isto é, o sistema Pd-D (D = deutério) apresenta uma temperatura de transição maior ( $T_c^{max} \approx 11^{\circ}K$ ).

Aumento de volume que acompanha a hidrogenação (cerca de 10% no caso do Pd). O sistema M-H continua apresentando características metálicas, com restrição às propriedades mecânicas (tornam-se quebradiços). Enfatizando os aspectos metálicos convém, às vezes, descrever o siste-

ma M-H como uma liga binária em que o hidrogênio entra como elemento de liga. Os sistemas M-H, desse ponto de vista, apresentam fases com características às vezes bem distintas. Em outro contexto, entretanto, são descritos como compostos (hidretos metálicos\*) que exibem afastamentos de estequiometria (bertoletos).

Em função das suas propriedades, os hidretos prestam-se a importantes aplicações:

Em reatores nucleares, como moderadores, refletores e elementos de blindagem; o fato de a massa do hidrogênio ser aproximadamente igual à massa do nêutron ( $n$ ) contribui para um aumento da seção de choque da interação n-H. Por outro lado, a resistência e estabilidade de alguns hidretos metálicos (sobretudo a temperaturas elevadas) tornam-nos vantajosos em relação aos elementos convencionais de reatores (água e compostos orgânicos). São utilizados, para esse fim, os hidretos de zircônio e de itríio.

A capacidade de alguns hidretos metálicos de armazenarem grandes quantidades de hidrogênio permite que eles sejam utilizados como reservatórios desse gás. Têm-se mostrado particularmente eficientes, para fins práticos, compostos (por exemplo,  $\text{LaNi}_5$ ) ou pseudo-compostos intermetálicos (do tipo  $\text{Zr}(\text{Co}_x\text{M}_{1-x})_2$  e  $\text{Zr}(\text{Fe}_x\text{M}_{1-x})_2$ , em que  $M = \text{V}, \text{Cu}, \text{Mn}$ ;  $0 < x < 1$ ).

---

\* Neste trabalho, entretanto, utilizaremos o termo "hidreto metálico" como equivalente a "sistema M-H", em concordância com a ref. (1).

Pela sua facilidade de absorver hidrogênio, o paládio é frequentemente empregado como catalisador em reações químicas que envolvem liberação ou retenção de hidrogênio.

Produção de fontes de hidrogênio extremamente puro. O urânio, por exemplo, absorve hidrogênio formando  $\text{UH}_3$ . O hidrogênio é, então, facilmente liberado, ficando retidas impurezas tais como oxigênio (sob a forma de óxido de urânio) e nitrogênio (sob a forma de nitreto de urânio). Membranas à base de paládio para difusão de hidrogênio fornecem um método conveniente não apenas para a purificação de hidrogênio como também para a remoção desse gás de misturas gasosas.

A investigação experimental dos hidretos metálicos tem sido feita por meio de uma variedade de técnicas. Tradicionalmente, têm sido utilizados sobretudo métodos físico-químicos envolvendo a determinação de grandezas como potenciais de eletrodos e de curvas p-c-T (pressão-concentração-temperatura), visando à obtenção de diagramas de fase e à compreensão dos mecanismos termodinâmicos e tipos de ligações químicas envolvidos na formação dos hidretos. Constata-se variações com a hidrogenação, às vezes drásticas, das grandezas físicas convencionais (calor específico, resistividade elétrica, suscetibilidade magnética) que têm suscitado discussões em torno da estrutura eletrônica da matriz e do H na matriz. Algumas grandezas físicas, em particular as que descrevem propriedades de transporte, são sensíveis à mobilidade do H, o que realça a impor-

tância dos estudos de difusão nestes sistemas.

Mais recentemente, o estudo dos sistemas M-H vem sendo beneficiado pelo emprego de técnicas mais refinadas tais como: espectroscopia de fotoemissão (UPS, XPS), espectroscopias que medem interações hiperfinas (EPR, NMR; AC, Efeito Mössbauer) e interações de radiações (partículas) nucleares com a matéria (difração de neutrons, efeito Compton, aniquilação de positrons).

O interesse crescente nesses sistemas tem-se refletido nos congressos internacionais realizados nos últimos cinco anos (2,3,4). Enfim, as propriedades do hidrogênio nos metais são investigados por físicos do estado sólido, físico-químicos, metalúrgicos e mesmo físicos de plasmas.

Neste trabalho, estudamos o fenômeno da hidrogenação do paládio através da espectroscopia Mössbauer de  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{193}\text{Ir}$ ,  $^{151}\text{Eu}$  diluídos. naquele metal. Foi-nos possível mostrar que os parâmetros medidos no efeito Mössbauer são sensíveis à hidrogenação e permitem a obtenção de informações sobre as fases dos sistemas hidrogenados; modificações da estrutura eletrônica e efeitos de relaxação associados à mobilidade dos íons de hidrogênio.

A tese é organizada da seguinte maneira: no capítulo 2, apresentamos uma descrição sucinta dos metais de transição, dando ênfase às grandezas físicas que estão relacionadas à sistemática do deslocamento isomérico (IS) de impurezas Mössbauer dissolvidas naqueles metais. O capítulo 3 é reservado a uma descrição do mencionado deslocamento isomérico com vistas à mesma

sistemática. Informações gerais sobre os sistemas M-H e um resumo das tentativas de descrição da estrutura desses sistemas são apresentados no parágrafo 4.1. As propriedades do sistema Pd-H são postas em evidência no parágrafo 4.2, enquanto que o parágrafo 4.3 é destinado a uma descrição de alguns resultados de medidas nos sistemas Ni-H, Ta-H, Nb-H, V-H, dando ênfase à espectroscopia Mössbauer. Medidas do efeito Mössbauer de Pd-H, utilizando como átomo de prova o  $^{57}\text{Fe}$ , realizadas por outros autores são descritas, sucintamente, no parágrafo 4.4, como uma introdução ao nosso trabalho experimental que é apresentado no capítulo 5. No capítulo 6 são discutidos os resultados e no capítulo 7 são destacados alguns aspectos do problema da hidrogenação de metais e esboçadas possíveis alternativas de continuação do tema.

## 2. METAIS DE TRANSIÇÃO

Os átomos dos metais de transição são caracterizados pelo preenchimento da camada d (3d, 4d ou 5d) quando se caminha para a direita na tabela periódica (tab. 2.1). Esses elétrons d vão exercer um papel fundamental nas propriedades eletrônicas dos metais, conforme veremos adiante.

Tabela 2.1

Os Metais de Transição na Tabela Periódica

														Metais Normais							
Li	Be																				
Na	Mg																				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga									
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn								
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb								
										Metais Nobres											

Nos metais de transição, os estados atômicos ( $nd$ ) dão origem a uma banda  $nd$  (fig. 2.1), a qual se superpõe a uma banda  $(n+1)s$ , em que  $n = 3, 4, 5$  correspondem às séries do Fe, Pd e Pt, respectivamente. A posição do nível de Fermi nessa região de hibridização  $s-d$  é o que caracteriza o metal de transição.

Os metais nobres apresentam também uma banda  $d$  que estando, entretanto, abaixo do nível de Fermi não contribui para as propriedades de transporte. Nesse particular, os metais nobres comportam-se como os metais normais, cuja banda de condução é puramente  $s$  (fig. 2.1).

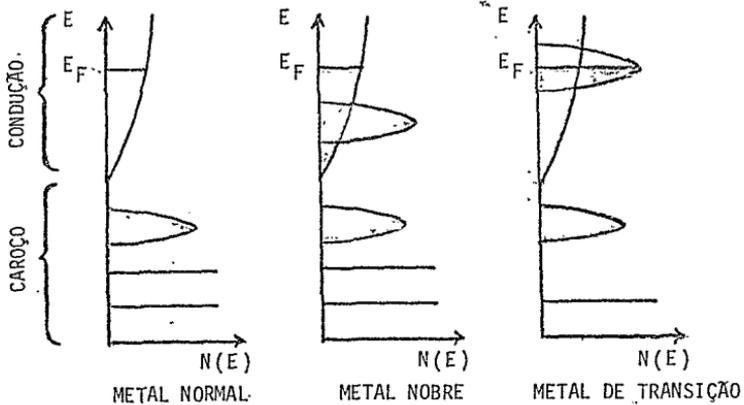


Fig. 2.1 - Modelos de densidades de estados de metais normais, nobres e de transição.

As grandezas físicas características das matrizes de transição podem, para certos propósitos, ser divididas em dois grupos:

Grandezas que dependem fundamentalmente da densidade de estados ao nível de Fermi  $N(E_F)$ . Os exemplos mais comumente citados são: o calor específico eletrônico, a suscetibilidade magnética e a resistividade elétrica que assumem valores elevados em relação aos valores típicos correspondentes dos metais normais.

Grandezas que estão relacionadas aos detalhes das estruturas de bandas dos metais. Entre estas encontram-se o módulo de compressibilidade, a energia de coesão e o volume atômico, que dependem dos momentos da densidade de estados. O deslo-

camento isomérico de isótopos Mössbauer em metais é outra grandeza que, na nossa opinião, depende da estrutura de bandas e da função de onda dos elétrons do metal (ver parágrafos 3.1 e 3.2).

O estudo comparativo das propriedades dos metais de transição ao longo de uma dada série (3d, 4d ou 5d) tem por base a diferença de um metal a outro na forma da curva de densidade de estados e no número de elétrons que preenchem as bandas. O conceito de banda rígida dá uma descrição simplificada, mas unificadora, das diferenças essenciais de estrutura eletrônica ao longo de uma dada série. Segundo o modelo de banda rígida, despreza-se a variação do potencial da rede cristalina de um metal a outro e, conseqüentemente, admite-se que a estrutura de bandas é a mesma para todos os metais de transição (e suas ligas); varia apenas o número de elétrons de um elemento a outro (5). Este modelo foi utilizado como ponto de partida para a compreensão das variações sistemáticas das propriedades dos metais de transição e suas ligas. Tem sido, entretanto, progressivamente substituído por uma descrição que atribui uma banda específica a cada metal (ou liga). Esse tratamento mais realista depende do desenvolvimento de métodos computacionais que permitam resolver numericamente o problema de autovalores ( $E_k$ ) da equação de Schrödinger para cada metal (6).

Na evolução dos cálculos de bandas de metais é conveniente distinguir três etapas:

Inicialmente, métodos de caráter essencialmente qualitativo (elétrons quase livres, ligações fortes) eram utiliza

dos como ponto de partida na descrição das grandezas físicas (por exemplo: distinção entre metais, isolantes e semicondutores).

No caso particular dos metais de transição, a curta extensão dos orbitais atômicos é comparada com as distâncias interatômicas tem a ver com a existência de bandas d estreitas nesses metais. Esse fato, associado ao maior número de elétrons contidos na banda d (comparado ao número de elétrons s) dá origem a uma forte predominância do caráter d dos elétrons ao nível de Fermi. Sendo os orbitais atômicos d bastante localizados, as bandas d do metal podem ser descritas numa aproximação de ligações fortes ou "tight binding" (TB) (5). De acordo com essa aproximação, cada autofunção do cristal é escrita como uma combinação linear de orbitais atômicos centrados nos diversos sítios cristalinos. As bandas obtidas por esse método têm larguras que variam entre 3 eV e 11 eV. A banda d estreita superpõe-se a uma banda s larga inicialmente calculada na aproximação de elétrons quase livres. Numa dada série, à medida que o elemento considerado torna-se mais pesado, a largura da banda d decresce porque o potencial atômico passa a ser mais atrativo e, conseqüentemente, a função atômica fica mais localizada. Por outro lado, a largura cresce quando se passa da primeira à segunda e, depois, à terceira série de transição, isto porque as funções nd tornam-se mais espalhadas quando n cresce (5).

Uma segunda etapa envolve o aparecimento dos métodos celulares, que deram origem aos métodos numéricos (APW, KKR),

atualmente empregados na determinação da estrutura de banda, superfície de Fermi e densidade de estados dos sólidos. O método APW é baseado na descrição das funções de onda a um elétron de um cristal através de combinações lineares de funções atômicas, em regiões próximas dos sítios atômicos é de ondas planas, em regiões afastadas. Essa descrição é compatível com a utilização de um potencial cristalino na aproximação "muffin-tin": a célula unitária é dividida em duas regiões por esferas que envolvem os sítios atômicos; dentro de cada esfera, o potencial tem simetria esférica (é praticamente atômico) e na região fora das esferas, o potencial é suposto constante. A partir dessas hipóteses é possível, resolvendo uma equação secular, obter, em princípio, os autovalores de energia  $E(\vec{k})$  em toda a zona de Brillouin. Na prática, entretanto, a determinação da estrutura de bandas, em APW, é dificultada por razões computacionais: os  $E(\vec{k})$  são obtidos em tempos computacionais normais apenas para uns poucos vetores  $\vec{k}$  de alto grau de simetria. Essa dificuldade foi contornada através do método de interpolação ou parametrização ("interpolation scheme") cujo aparecimento define, a nosso ver, uma terceira etapa da evolução dos cálculos de bandas de metais.

No método de interpolação (6), descreve-se a autofunção do cristal como uma combinação linear de funções TB e um certo número de ondas planas. Substituindo-se essa autofunção numa equação de Schrödinger a um elétron, obtém-se uma equação secular cujo determinante contém integrais de hibridização entre estados, por exemplo, de caráter d e s. Os elementos de ma

triz da equação secular são expressos em termos de parâmetros inicialmente em aberto. Com esse recurso, é simplificada consideravelmente a equação secular. São calculados, então, os autovalores de energia nos poucos pontos  $\vec{k}$  convenientes ao método APW (pontos de alta simetria). Impondo a igualdade ponto a ponto desses autovalores com os calculados por APW, são obtidos os parâmetros acima mencionados. De posse desses parâmetros,  $E(\vec{k})$  é facilmente calculada em pontos intermediários e, portanto, obtida em toda a zona de Brillouin.

Embora o desenvolvimento do método de parametrização tenha sido devido a razões computacionais, ele apresenta uma vantagem adicional muito interessante: a possibilidade de separar uma banda em suas componentes de caráter determinado pelo número quântico de momento angular  $\ell$  (caráter s, p, d). Como exemplo dessa aplicação do método, vamos referir-nos a um trabalho de Ingalls (7), no qual a separação da densidade de estados do Fe-bcc em componentes s, p, d é utilizada para a descrição do deslocamento isomérico do  $^{57}\text{Fe}$  em ferro metálico, conforme veremos no capítulo seguinte. A autofunção do cristal é expressa por uma combinação linear do tipo:

$$\psi(\vec{r}, E) = a_s(E) \psi_s(\vec{r}, E) + a_p(E) \psi_p(\vec{r}, E) + a_d(E) \psi_d(\vec{r}, E) \quad (2.1)$$

cujos coeficientes satisfazem a relação

$$a_s^2(E) + a_p^2(E) + a_d^2(E) = 1 \quad (2.2)$$

Uma vez calculada a densidade de estados total  $N(E)$ , as componentes foram obtidas simplesmente através de (7)

$$\begin{aligned}
 N_s(E) &= a_s^2(E) N(E) \\
 N_p(E) &= a_p^2(E) N(E) \\
 N_d(E) &= a_d^2(E) N(E)
 \end{aligned}
 \tag{2.3}$$

Os histogramas resultantes são reproduzidos na fig. 2.2.

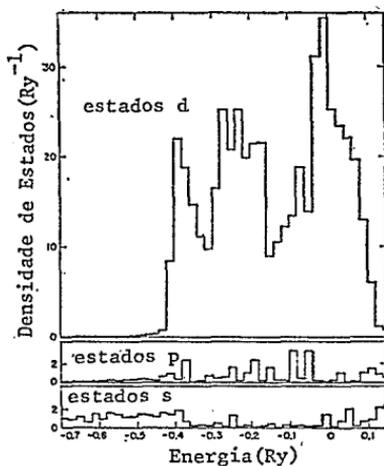


Fig. 2.2 - Densidade de estados para o ferro bcc decomposta em componentes de caráter s, p e d (7).

A idéia da decomposição da densidade de estados e sua aplicação no estudo do deslocamento isomérico tem sido utilizada, mais recentemente, com outros metais (8).

### 3. DESLOCAMENTO ISOMÉRICO DE IMPUREZAS MÖSSBAUER EM MATRIZES DE TRANSIÇÃO

#### 3.1 - Deslocamento Isomérico do $^{57}\text{Fe}$ em Ferro Metálico

Neste parágrafo, apresentaremos, inicialmente, um resumo do método de cálculo proposto por Ingalls (7), para a descrição do deslocamento isomérico (IS) do  $^{57}\text{Fe}$  em ferro metálico. No parágrafo seguinte, proporemos uma extensão do método para o problema de uma impureza de transição (ou nóbre) diluída em uma matriz de transição. A partir daí, partiremos para uma formulação simples que pretende conectar a estrutura de bandas e potenciais de impureza à sistemática do IS evidenciada por Qaim (9) e Wagner, Wortmann e Kalvius (10).

O IS de um isótopo Mössbauer imerso numa matriz é relacionado com a densidade total de elétrons  $s$ , no núcleo do isótopo  $\psi^2(0)$ , através de

$$\text{IS} = \alpha \psi^2(0) + c \frac{te}{s} \quad (3.1.1)$$

em que  $\alpha$  é um parâmetro que envolve as propriedades nucleares do isótopo Mössbauer.

O termo eletrônico do segundo membro da expressão (3.1.1) pode ser decomposto em:

$$\psi^2(0) = \sum_n \psi_{n_s}^2(0) \quad (3.1.2)$$

em que  $n$  é o número quântico principal.

No caso particular do  $^{57}\text{Fe}$  em ferro metálico admite-se que a modificação ocorrida nos termos do segundo membro de (3.1.2), em relação ao Fe atômico, envolve dois mecanismos dominantes: a contribuição direta  $\psi_{4s}^2(0)$  dos elétrons 4s e o efeito da blindagem dos elétrons 3d sobre a densidade  $\psi_{3s}^2(0)$ .

O primeiro termo pode ser expresso por:

$$\psi_{4s}^2(0) = \int_0^{E_F} N_{4s}(E) \psi_{4s}^2(0, E) dE \quad (3.1.3)$$

em que  $N_{4s}(E)$  é a componente 4s da densidade de estados por átomo do ferro metálico\* e  $\psi_{4s}^2(0, E)$  é a densidade, na origem, dos elétrons 4s de condução de energia E descritos pela função de onda  $\psi_{4s}(\vec{r}, E)$ , normalizada para um átomo.

Com o objetivo de descrever o efeito da blindagem dos elétrons da banda 3d sobre os estados 3s, Ingalls (7) estendeu para o metal a relação

$$\psi_{3s}^2(0) = \beta n u_{\max}^4 + c \frac{TE}{\dots} \quad (3.1.4)$$

comprovada numericamente para íons livres de Fe, Co e Mn, para distintas configurações 3d<sup>n</sup>. Em (3.1.4),  $\beta$  é constante e  $u_{\max}$  é o máximo da parte radial da função de onda atômica d. O coeficiente  $\beta$  é o mesmo quer se use as funções atômicas de Clementi ou de Watson. Para o caso de Fe,  $\beta \approx -5,5 \pm 0,5$ .

A relação (3.1.4) passa a ser no caso do  $^{57}\text{Fe}$  em ferro:

---

\* Vide capítulo 2.

$$\psi_{3s}^2(0) = \beta \langle n u_{\max}^2 \rangle + c \frac{t_e}{\dots} \quad (3.1.5)$$

em que

$$\langle n u_{\max}^2 \rangle = \int_0^{E_F} N_d^1(E) u_{\max}^2(E) dE \quad (3.1.6)$$

Na expressão (3.1.6),  $N_d(E)$  é a componente d da densidade de estados por átomo do ferro metálico e  $u_{\max}(E)$  é o máximo da parte radial da função de onda de energia E, normalizada na esfera atômica. Admite-se que  $\beta$  é o mesmo do caso atômico ( $\beta \approx 5,5$  para o Fe).

As densidades de estados  $N_s(E)$ ,  $N_d(E)$  e as funções  $\psi_{4s}(0,E)$  e  $u_{\max}(E)$  são estimadas a partir do método de interpolação descrito no capítulo 2. Ingalls usa esta formulação para explicar as variações de IS com o volume, anomalias perto da temperatura de Curie e transições bcc-fcc, bcc-hcp.

### 3.2 - Sistemática do Deslocamento Isomérico de Impurezas Mössbauer em Matrizes de Transição; Extensão do Método de Ingalls (1967)

O deslocamento isomérico de isótopos Mössbauer diluídos em metais de transição apresenta um comportamento sistemático ao longo das três séries (9,10). Reproduzimos, na fig. 3.2.1, um gráfico que mostra o decréscimo da densidade eletrônica no núcleo Mössbauer à medida que se caminha (variando a matriz) para a direita (efeito de carga) ou para baixo (efeito de nós), na tabela periódica (10)

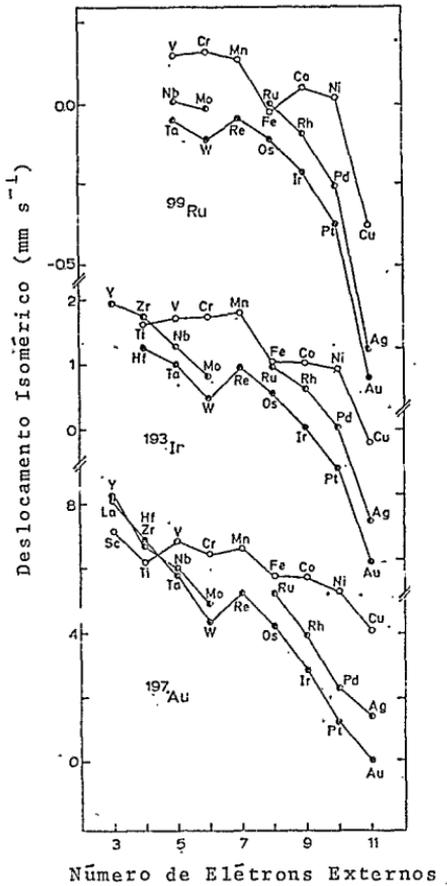


Fig. 3.2.1 - Deslocamento isomérico de  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{193}\text{Ir}$  e  $^{197}\text{Au}$  em metais de transição versus o número de elétrons de valência da matriz (10).

A tentativa de interpretação desses resultados tem suscitado propostas teóricas que enfatizam ora as variações de estrutura eletrônica (11,12,13), ora as mudanças do parâmetro da rede cristalina do metal base (14). Visando a testar essa segunda alternativa, Ingalls (15) construiu o gráfico (fig. 3.2.2) que apresenta o IS de  $^{57}\text{Fe}$  diluído em metais de transição contra o inverso do volume da célula unitária da matriz. O mesmo gráfico exibe uma curva (tracejada) da variação do IS de  $^{57}\text{Fe}$  em ferro metálico obtida a partir de experiências de pressão. Observa-se que a variação do volume está longe de explicar a sistemática mencionada. Entretanto, admitindo-se que o efeito de volume é de alguma forma significativo, construiu-se (15) um segundo gráfico (fig. 3.2.3) no qual os "efeitos de volume" são subtraídos. O que resta é atribuído pelo autor a efeitos de

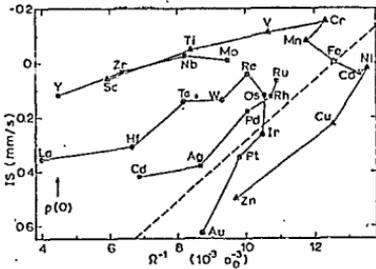


Fig. 3.2.2 - Deslocamento isomérico de  $^{57}\text{Fe}$  versus o inverso do volume atômico da matriz. A linha interrompida é uma extrapolação de resultados de alta pressão em Fe-bcc (15).

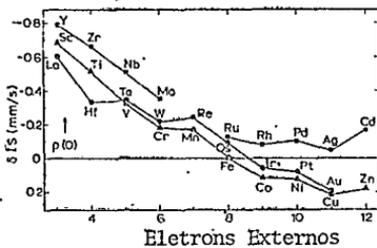


Fig. 3.2.3 - Desvios do IS de  $^{57}\text{Fe}$  da fig. 3.2.2 da extrapolação de alta pressão (15).

"transferência de carga", que podem ocorrer internamente no sítio da impureza ou entre esta e a matriz.

De um ponto de vista de primeiros princípios, a variação sistemática do IS está conectada à modificação da densidade de carga em torno da impureza quando se passa de uma matriz a outra. A determinação da densidade de carga de uma impureza inserida numa matriz envolve dois aspectos: é necessária, inicialmente, uma descrição precisa da estrutura de bandas; em segundo lugar, a solução auto-consistente do problema de espalhamento definido pela Hamiltoniana da matriz e o potencial de impureza deve ser obtida em termos dos parâmetros que caracterizam o átomo da impureza. Esses parâmetros são essencialmente a diferença de carga entre os átomos da matriz e da impureza e a linha da tabela periódica à qual a impureza pertence. Este último manifesta-

-se através da camada fechada adicional introduzida (ou removida) localmente na matriz pela impureza. Uma formulação na aproximação de pseudopotenciais considerando todos esses aspectos que foi publicada (12) apresenta grandes dificuldades para sua utilização na prática.

No que se segue, vamos propor uma extensão do método desenvolvido por Ingalls (7) para a explicação do IS do  $^{57}\text{Fe}$  em ferro metálico. Nossa intenção é apresentar uma formulação simples que descreva como a estrutura de banda e os potenciais de impurezas podem ser relacionados com a sistemática do IS. Inicialmente, restringir-nos-emos ao ferro como impureza mencionando, no fim deste parágrafo, a possibilidade de extensão às impurezas de transição 4d e 5d.

Para o caso de uma impureza de ferro em uma matriz M, generalizaremos\* a expressão (3.1.5), que passará a ser:

$$\langle n u_{\max}^2(\text{Fe } \underline{M}) \rangle \Rightarrow \int_0^{E_F} \bar{N}_d(E, \text{Fe } \underline{M}) u_{\max}^2(E, \text{Fe } \underline{M}) dE \quad (3.2.1)$$

em que  $\bar{N}_d(E, \text{Fe } \underline{M})$  é a densidade de estados sobre a impureza de Fe imersa na matriz M. Em primeira aproximação fazemos

$$u_{\max}^2(E, \text{Fe } \underline{M}) \approx u_{\max}^2(E, \text{Fe}) \quad (3.2.2)$$

em que  $u_{\max}^2(E, \text{Fe})$  corresponde ao ferro metálico puro (é o mesmo

\* Uma primeira sugestão da extensão das idéias de Ingalls para uma impureza num metal um pouco diferente da que ora apresentamos foi feita por A.A. Gomes há alguns anos (comunicação pessoal não publicada).

termo que comparece no segundo membro da eq. (3.1.5), explicitando-se o fato de ser ferro puro). Sendo as funções de onda da impureza relativamente localizadas, é razoável supor que a eq. (3.2.2) seja uma boa aproximação.

Admitindo-se que a banda da matriz é estreita e que o potencial de impureza  $V$  é localizado no sítio da impureza, pode-se obter (16):

$$\bar{N}_d(E, Fe M) = \frac{N_0(E)}{\left[1 - VF(E)\right]^2 + \left[\pi VN_0(E)\right]^2} \quad (3.2.3)$$

em que

$$F(E) = P \cdot \int_0^{E_F} \frac{N_0(E_1) dE_1}{E - E_1} \quad (3.2.4)$$

e  $N_0(E)$  é a densidade de estados da matriz pura ( $P =$  parte principal).

O potencial de impureza  $V$  pode ser determinado a partir da expressão da diferença de valência  $\Delta Z$  entre os átomos da impureza e da matriz:

$$\Delta Z = - \frac{1}{\pi} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{\pi V N_0(E_F)}{1 - VF(E_F)} \quad (3.2.5)$$

Se a diferença de carga é tal que a blindagem não pode ser totalmente realizada no sítio da impureza, a expressão (3.2.5) não é mais aplicável. Torna-se necessário estender a condição de blindagem aos primeiros vizinhos (17).

A extensão desse método às impurezas das séries 4d e

5d depende da validade da hipótese de que existe para os átomos dessas séries uma correlação análoga a (3.1.4) e que esta correlação pode ser generalizada para os sólidos correspondentes.

A execução de um programa de cálculo na linha apresentada depende da existência de cálculos computacionais das densidades de estados  $N_d(E)$  para os diversos metais. Tais histogramas existem para Sc e Cr (8) mas não para Pd.

Em princípio, essa proposta pode ser utilizada como ponto de partida para a explicação das modificações do IS de impurezas Mössbauer associadas à hidrogenação da matriz (vide capítulo 6).

#### 4. HIDRETOS METÁLICOS

##### 4.1 - Generalidades Sobre os Sistemas Metal-Hidrogênio

O hidrogênio associa-se com a maioria dos metais (1). Dada a variedade de suas propriedades, os sistemas metal-hidrogênio (M-H) prestam-se a investigações em que ora são enfatizados os aspectos químicos, ora físico-químicos.

A partir da observação sistemática de propriedades comuns a grupos de hidretos, adota-se, usualmente, uma classificação (1) que correlaciona essa sistemática com a natureza da ligação química do hidrogênio com o metal: hidretos covalentes (ou voláteis), hidretos salinos (ou iônicos) e hidretos metálicos.

Os hidretos covalentes são encontrados nas fases sólida, líquida e gasosa. Nesses sistemas, as forças intermoleculares são, em geral, relativamente fracas o que faz com que eles apresentem um alto grau de volatilidade e baixas temperaturas de fusão. Os hidretos covalentes são também na sua maioria instáveis e essa instabilidade aumenta com o número atômico do elemento que se combina com o hidrogênio. Exemplos de hidretos covalentes são: hidreto de alumínio, hidreto de estanho, hidretos de boro e hidretos de germanio.

Os hidretos salinos, em contraste com os covalentes, apresentam forte interação eletrostática entre as cargas opo-

tas dos íons. Seus calores de formação são elevados, como também as temperaturas de fusão. Como seria de se esperar, são bons condutores de eletricidade no estado líquido. Entre os hidretos salinos encontramos os hidretos de lítio, de sódio e de potássio.

Os hidretos metálicos, que constituem o centro de nosso interesse, apresentam, em geral, propriedades tipicamente metálicas como, por exemplo, altas condutividades térmica e elétrica, dureza e brilho. Por outro lado, em contraste com os metais, eles são frequentemente quebradiços.

O grande desvio de estequiometria que ocorre em vários hidretos metálicos faz com que eles sejam, para muitos propósitos, descritos como ligas (fig. 4.1.3). Entretanto, a existência de altos calores de formação e o aparecimento de diferentes estruturas cristalinas com a hidrogenação são argumentos utilizados no sentido de se tratar esses sistemas como compostos químicos. Sob esse ponto de vista, o afastamento da estequiometria é correlacionado (18) com a existência de defeitos (no caso vacâncias de H) na rede cristalina do metal. Esse tipo de correlação tem sido feita também em sistemas tais como: óxidos (por exemplo, óxidos de titânio), chalcogenetos (sulfetos de níquel, por exemplo) e compostos semicondutores (como arseneto de gálio).

Os hidretos metálicos têm sido preparados ou produzido o metal em presença de hidrogênio sob pressão ou eletroliticamente. Recentemente, foi também utilizado o método de implantação iônica (19), que possibilita a hidrogenação até mesmo à temperatura de hélio líquido.

Observa-se que a baixas pressões ou altas temperaturas a concentração é proporcional à raiz quadrada da pressão do gás. Daí é possível concluir que o hidrogênio dissolve-se no metal sob a forma atômica (20).

As isotermas de solubilidade (curvas pCT) de quatro hidretos de metais de transição (Pd, V, Nb, Ta) são apresentadas na fig. 4.1.1 (21). Além da utilidade na preparação das amostras, estas curvas são importantes para o cálculo de grandezas termodinâmicas como, por exemplo, a entalpia de solução dos sistemas M-H. O valor algébrico da entalpia (fig. 4.1.2) está associado às seguintes considerações: a energia de ligação da molécula de hidrogênio juntamente com a energia de ionização do átomo de hidrogênio é balanceada com a função trabalho de um elétron somada à função trabalho de um próton no metal considerado. Este último termo envolve a energia de blindagem do próton, a energia de interação do próton blindado com os íons metálicos e a energia associada ao campo de deformação resultante (21).

A tendência, na literatura, em se resumir a formação dos hidretos em diagramas de fase vai de encontro a uma praxe metalúrgica, na qual o H é visto como um componente de liga metálica. Diagramas de fase típicos de hidretos metálicos são produzidos na fig. 4.1.3. Eles têm em comum regiões de mistura de fases abaixo de temperaturas que dependem da matriz metálica e da concentração de hidrogênio.

Quando se trata os hidretos metálicos como ligas M-H, deve-se ter em mente a grande diferença entre esses sistemas e as ligas binárias usuais. Essas diferenças são evidenciadas

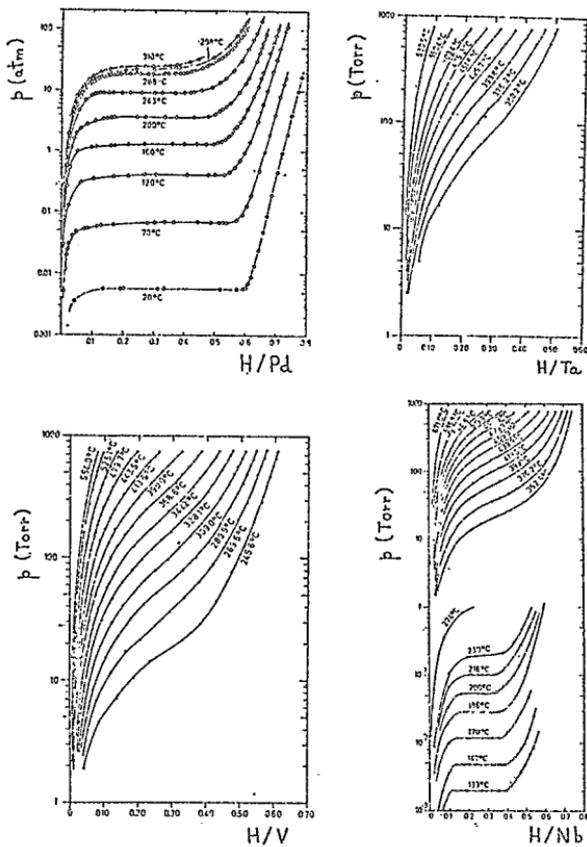


Fig. 4.1.1 - Isotermas de Solubilidade de H em Pd, Ta, V e Nb (21).

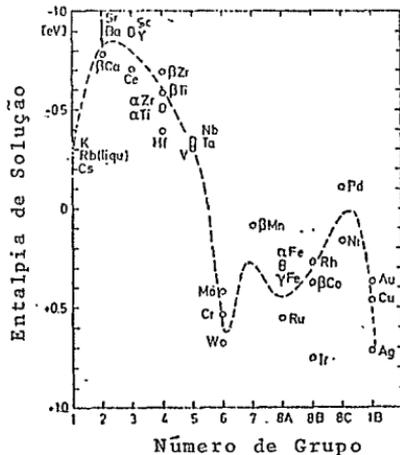


Fig. 4.1.2 - Entalpia de solução de H em metais (21).

sobretudo nos estudos de difusão (21,22,23).

A difusão de H em metais apresenta peculiaridades em relação à difusão de outros elementos mais pesados: a) Os elevados coeficientes de difusão\*; b) A difusão pode ser observada mesmo a baixas temperaturas, nas quais se manifestam efeitos quânticos associados à energia de ponto zero.

Os excepcionais coeficientes de difusão do H em metais e a semelhança dos diagramas de fase de alguns dos sistemas M-H com o diagrama de fase gás-líquido-sólido de um sistema a uma componente, deram origem a uma descrição do H em metais como um gás de átomos de H na rede cristalina ("lattice gas"). O sistema Nb-H é o que melhor se presta a essa descrição (vide fig. 4.1.3) (20). Na fase  $\alpha$ , que corresponde à fase gasosa, o

\* No caso de H em Nb, por exemplo, o coeficiente de difusão, à temperatura ambiente é de 10 a 15 ordens de grandeza maior do que os de elementos mais pesados (O,N) na mesma matriz metálica (21); os coeficientes de difusão de H em metais sólidos são praticamente os mesmos que nos líquidos (22).

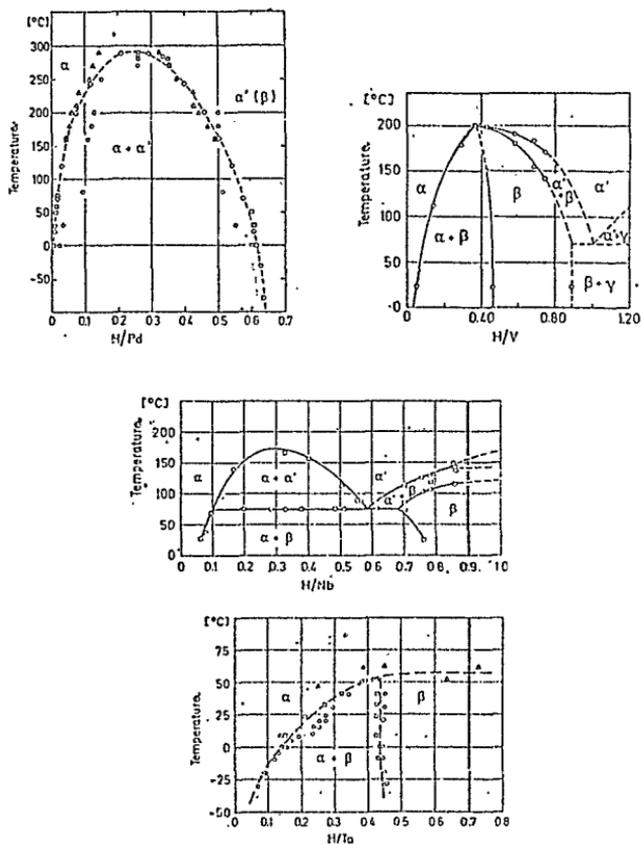


Fig. 4.1.3 - Diagrama de fase dos sistemas Pd-H, V-H, Nb-H e Ta-H (21).

H ocupa os interstícios estatisticamente; aumentando a concentração ou baixando a temperatura, a interação entre os H's intersticiais dá origem à fase  $\alpha'$  (transição gás-líquido). Esta transição é acompanhada de um aumento da constante da rede cristalina (sem variação de simetria da rede) e do estabelecimento de uma ordem de curto alcance entre os átomos de H. A transição para a fase  $\beta$  (sólida) é caracterizada por uma mudança na estrutura da rede cristalina do metal para simetrias mais baixas (p. ex., de cúbica para tetragonal ou ortorrômbica) e/ou por um agrupamento periódico dos átomos de H (superestrutura). Dependendo da concentração de H, várias fases  $\beta$  (denominadas então fases  $\beta'$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ), podem ocorrer; é também possível o aparecimento de uma segunda fase líquida (20). No trabalho sobre Nb-H (20), é assinalada a boa concordância entre as temperaturas críticas (para Nb-H,  $T_c = 172^\circ\text{C}$  e para  $\text{H}_2$ ,  $T_c = 165^\circ\text{C}$ ) e também entre os pontos triplices ( $74^\circ\text{C}$  para Nb-H e  $75^\circ\text{C}$  para  $\text{H}_2$ ).

Algumas restrições ao modelo de gás na rede cristalina devem ser apontadas. Primeiramente; o fato de ser molecular o hidrogênio gasoso ( $\text{H}_2$ ), em contraste com o hidrogênio atômico dos hidretos. Em segundo lugar, deve-se ter em conta que as interações entre átomos de H e entre estes e a rede metálica não são desprezíveis e, conseqüentemente, as dimensões dos sítios ocupados pelos átomos de H serão variáveis (24).

O hidrogênio localiza-se, nos metais, em sítios intersticiais; o tipo de interstício depende da interação metal-hidrogênio. Em metais com estruturas cristalinas fcc e bcc, tem-se verificado (25) que os sítios ocupados pelo H são octa-

édricos ou tetraédricos (fig. 4.1.4). Em geral, uma simetria é favorecida em relação à outra: no Pd e no Ni, o H localiza-se em sítios octaédricos\*; no Ta, são ocupados os sítios tetraédricos. Em V (25) foi verificada a existência de hidrogênio em sítios intersticiais de ambas as simetrias. Os métodos de difração de neutrons e raios X têm sido empregados (25) na obtenção de informações estruturais dos sistemas M-H. A formação de fases pode ser acompanhada, em sistemas específicos, através de variações do parâmetro de rede. O exemplo do sistema Pd-H é apresentado no parágrafo 4.2.

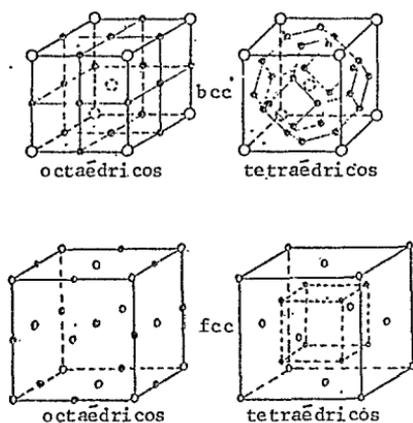


Fig. 4.1.4 - Sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos em estruturas cristalinas bcc e fcc.

Devido à extrema simplicidade da estrutura e eletrônica do átomo de hidrogênio pode parecer que a descrição teórica dos sistemas M-H não apresente grandes dificuldades. A existência de uma variedade de hidretos (já mencionada no início deste capítulo) sugere que estes sistemas exibem diversos tipos de ligações entre o metal e o hidrogênio.

\* A literatura (26,27) faz referência a um processo exotérmico em Pd-H atribuído à passagem do H de sítios octaédricos para tetraédricos; estes seriam energeticamente mais favoráveis em determinadas condições.

Limitar-nos-emos, neste capítulo, a uma análise das tentativas de descrição das ligas de H com metais de transição (MT-H).

Um esforço teórico no sentido da compreensão da estrutura eletrônica dessas ligas envolve uma opção inicial drástica que é a escolha do modelo. No que se segue, apresentaremos três exemplos que realçam aspectos diferentes do problema:

- O di-hidreto de ítrio foi estudado através de cálculos de campo cristalino, a partir dos quais foram esquematizadas\* as estruturas de bandas compatíveis com os modelos protônico e aniônico ( $YH_2^+$  e  $YH_2^-$ ). Na forma metálica, o Y exibe uma estrutura hcp; no  $YH_2$ , o metal apresenta uma sub-rede cristalina fcc com os átomos de H ocupando sítios intersticiais tetraédricos (1). O diagrama reproduzido na fig. 4.1.5 (22) mostra as diferenças na estrutura de níveis de energia associadas aos estados d e s do Y para o caso de  $YH_2^+$  e do  $YH_2^-$ . Essas diferenças resultam sobretudo do fato de o desdobramento cristalino do nível d do íon de Y ocorrer de forma essencialmente diferente para os íons  $H^+$  e  $H^-$ . A partir desse esquema de níveis, são esboçadas as correspondentes bandas para o caso do metal puro,  $YH_2^+$  e  $YH_2^-$ . As diferenças qualitativas entre os casos b e c (fig. 4.1.5) sendo acentuadas, poderiam eventualmente servir de base para uma verificação, através de medidas de espectroscopia de fotoemissão, da existência de íons  $H^+$  ou  $H^-$  no sistema estudado.

---

\* Esse estudo foi realizado por C.D. Parks e W.G. Bos. O artigo resultante é comentado na ref. (22), de onde extraímos as informações contidas neste trabalho.

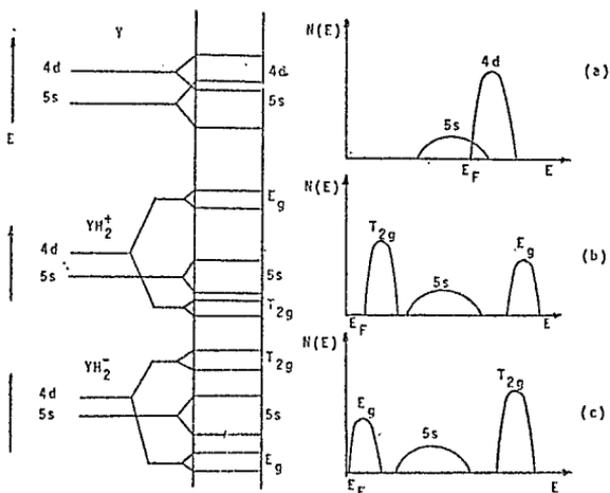


Fig. 4.1.5. - Diagrama da estrutura eletrônica do Y metálico e do di-hidreto  $YH_2$ , de acordo com os modelos protônico e aniônico (22).

- Sob outro ponto de vista bem diverso do anterior, são realizados cálculos de campo auto-consistente  $X\alpha$  (SCF- $X\alpha$ ) para sistemas M-H, em que M é um metal com propriedades catalíticas em experiências de hidrogenação. A geometria é a de um aglomerado ("cluster") de átomos do metal com o átomo de hidrogênio no centro. O sistema  $Pd_4H$ , com o H situado no centro de um tetraedro de átomos de Pd, foi descrito (28) sob esse ponto de vista. Os níveis de energia atômicos de Pd e H e os níveis de energia moleculares com as diferentes simetrias são reproduzidos na fig. 4.1.6a. Uma curva de nível ("contour map") do orbital  $a_1$  do sistema  $Pd_4H$ , de energia -746 Ry (mostrado na fig. 4.1.6a), num plano que contém dois átomos de Pd e o átomo de hidrogênio é reproduzida na fig. 4.1.6b. A existência de uma

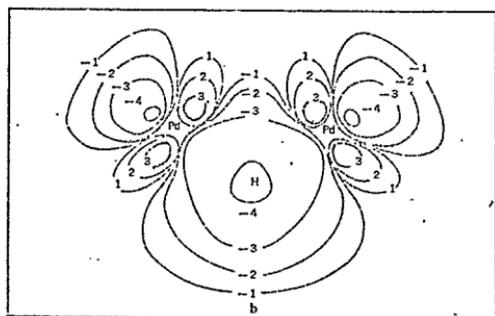
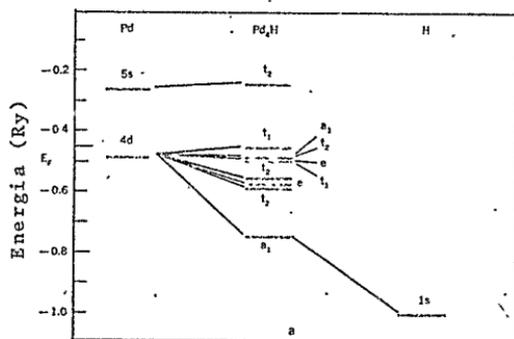


Fig. 4.1.6 a) - Níveis de energia eletrônicos SCF-X $\alpha$  para um aglomerado ("cluster") tetraédrico de quatro átomos de Pd e um átomo de H intersticial. À esquerda aparecem os níveis de energia do átomo de Pd ( $4d^9 5s$ ) e à direita o do átomo de H livre. b) Curva de nível ("contour map") do orbital  $a_1$  de  $Pd_4H$ , de energia -746 Ry (mostrado na fig. a), num plano que contém dois átomos de Pd e o átomo de H (28).

acentuada blindagem efetuada pelo metal sobre o hidrogênio é evidenciada pelo forte caráter d do orbital  $a_1$  (fig. 4.1.6).

- Como terceiro modelo, faremos um resumo de um estudo da estrutura eletrônica do hidrogênio em metais de transição sob um ponto de vista bem diferente dos anteriores: o H entra como impureza intersticial no metal e pode, portanto, ser tratado como uma pequena perturbação. A partir de uma análise (29) das condições de blindagem do próton pelas bandas s e d foi possível concluir que no início da série de transição ocorre um íon  $H^-$  e no fim da série um íon  $H^+$ . Os pontos essenciais

da análise (29) são:

A entrada de um átomo de hidrogênio no metal é acompanhada por uma mudança na energia do sistema de

$$U \approx I - W + \langle V_t \rangle \quad (4.1.1)$$

Na expressão (4.1.1),  $I = 1 \text{ Ry}$  é a energia de ionização do átomo de hidrogênio,  $W$  é a função trabalho do metal e  $\langle V_t \rangle$  é a energia de interação entre o próton blindado e os elétrons e íons do metal

O termo  $\langle V_t \rangle$  é determinado pela natureza da blindagem realizada pelo metal (29):

$$\langle V_t \rangle = - \frac{N_d}{n_d(E_F)} Z_d - \frac{N_s}{n_s(E_F)} Z_s \quad (4.1.2)$$

em que  $N_d$  e  $N_s$  são as densidades totais de elétrons  $d$  e  $s$ ,  $n_d(E_F)$  e  $n_s(E_F)$  são as densidades de estados ao nível de Fermi e  $Z_d$  e  $Z_s$  são as cargas de blindagem dos elétrons  $d$  e  $s$  localizadas próximo à impureza. Estes dois últimos termos devem obedecer à neutralidade de carga:

$$Z_s + Z_d = 1 \quad (4.1.3)$$

Uma análise das faixas de valores de  $Z_s$  e  $Z_d$  que minimizam  $\langle V_t \rangle$  leva aos limites aniônico e protônico. Assim, vejamos:

- a) - No fim das séries de transição (Ni-H, Pd-H),  $N_d$  é máximo e  $n_d(E_F)$  não é excessivamente grande; nestas condições  $N_d/n_d(E_F) > N_s/n_s(E_F)$ . Assim sendo,  $\langle V_t \rangle$  será mínimo para

$< Z_s < Z_d < 1$  o que envolve uma transferência de carga do H para o metal, isto é, a formação de  $H^+$ .

b) - No começo das séries de transição (Ti-H, Zr-H),  $N_d$  é muito menor e  $n_d(E_F)$  é grande; neste caso, a energia da solução será mínima para  $Z_s > 1$  e  $Z_d < 0$ . Deverá ocorrer, portanto, uma transferência de elétrons do metal para o hidrogênio, isto é, a formação de  $H^-$ .

A diversidade de modelos ilustrada nos exemplos descritos anteriormente mostra a inexistência de um ponto de vista de primeiros princípios comum a vários autores.

No âmbito da teoria de bandas, o primeiro passo foi dado com o modelo de banda rígida: o elétron do H vai para a banda do metal suposta inalterada pela presença do hidrogênio. No paládio, devido ao valor elevado de  $N(E_F)$ , a blindagem à impureza (H) é muito localizada. Assim sendo, as cargas de blindagem de duas impurezas vizinhas não se superpõem e, consequentemente, as mudanças na estrutura eletrônica dependem consideravelmente da carga total que deve ser blindada por célula unitária. Assim, a concentração eletrônica passa a ser a única variável relevante e o sistema comporta-se como se o modelo de banda rígida fosse válido (30). Isto justifica o fato de esse modelo simples ter sido utilizado com sucesso, por muito tempo, para explicar não apenas medidas em Pd-H como também em ligas de Pd com outros metais. De acordo com esse modelo, a banda d do Pd deveria possuir cerca de 0,6 buracos que seriam preenchidos continuamente com a hidrogenação o que envolveria um decréscimo de  $N(E_F)$  compatível com a variação brusca de algu -

mas propriedades do paládio hidrogenado como, por exemplo, a queda da suscetibilidade magnética (ver parágrafo 4.2).

Entretanto, em oposição ao modelo de banda rígida, medidas do efeito de Haas-van Alphen (31) indicaram que a banda d do Pd tem apenas 0,36 buracos e, por outro lado, cálculos de bandas (32,33) apresentaram modificações consideráveis na estrutura de banda do Pd como consequência da introdução de hidrogênio. Acrescentando a este conjunto de informações os resultados de espectroscopia de fotoemissão obtidos em paládio hidrogenado (34,35), pode-se compreender o preenchimento da banda do sistema Pd-H com cerca de 0,6 elétrons (a concentração máxima de H, em condições ordinárias de hidrogenação, é  $c \approx 0,6$ ) admitindo a existência de estados híbridos  $sp$ - $ls$  induzidos pelo hidrogênio, os quais aumentam de 0,36 (Pd) para 0,6 ( $PdH_{0,6}$ ) o número de buracos na banda (ver parágrafo 4.2).

#### 4.2 - Sistema Pd-H

O paládio é um elemento pertencente à segunda série dos metais de transição (vide tab. 2.1) da tabela periódica. Juntamente com o níquel e a platina, compõe o conjunto dos três elementos que estão entre os mais comumente utilizados como catalisadores em reações de hidrogenação (36).

O paládio forma cristais cúbicos de faces centradas (fcc). Sua configuração eletrônica é  $4d^{9,6} 5s^{0,4}$  e a densidade de estados da banda 4d-5s tem a forma esquematizada na fig. 4.2.1.

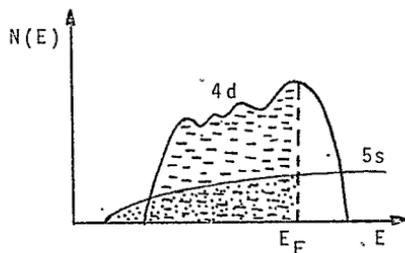


Fig. 4.2.1 - Densidade de Estados Esquemática do Pd Metálico ( $4d^{9,6} 5s^{0,4}$ ).

O fato de o nível de Fermi localizar-se próximo a um máximo da densidade de estados da banda 4d pode ser utilizado para explicar o comportamento de duas grandezas (37):

- O coeficiente  $\gamma$  de calor específico eletrônico elevado que na aproximação de um gás de elétrons, pode ser escrito

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} k^2 N_F(T) T = \gamma T$$

em que  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta e  $N_F(T)$  é a densidade de estados ao nível de Fermi.

- A suscetibilidade magnética também elevada (aproximadamente 10 vezes maior do que as dos outros metais da segunda série de transição). Para os metais de transição este parâmetro pode ser expresso por:

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - N_F(0)U}$$

em que  $\chi_0$  é a suscetibilidade magnética na ausência de intera -

ções de intercâmbio ("exchange") entre elétrons,  $N_F(0)$  é a densidade de estados à temperatura de  $0^\circ\text{K}$ , no nível de Fermi e  $U$  é a integral de intercâmbio entre elétrons  $d$ .

Uma outra característica que distingue este elemento dos demais metais de transição é sua menor resistência ao ataque químico por ácidos usuais, tais como os ácidos nítrico e sulfúrico (36). Na tab. 4.2.1 apresentamos algumas propriedades do paládio.

Tabela 4.2.1

Propriedades Gerais do Paládio

Nº Atômico: 46
Peso Atômico: 106,7
Estrutura Cristalina: fcc
Massa Específica ( $20^\circ\text{C}$ ): 12,02 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura de Fusão: 1550 <sup>o</sup> C
Temperatura de Ebulição: 2900 <sup>o</sup> C
Resistividade Elétrica ( $0^\circ\text{C}$ ): 9,93 $\mu\Omega$ .cm
Suscetibilidade Magnética ( $18^\circ\text{C}$ ): 5,4 x 10 <sup>-6</sup> emu/g

No paládio hidrogenado, duas fases sólidas distintas podem coexistir abaixo de uma temperatura crítica  $T_c \approx 300^\circ\text{C}$  (vide fig. 4.1.3). São denominadas fase  $\alpha$  (de muito baixa concentração de H) e fase  $\beta$  (rica em H). Os limites de solubilidade das duas fases dependem da temperatura; à temperatura ambiente, por exemplo, o sistema Pd-H apresenta-se na fase  $\alpha$  até a concentração  $c \approx 0,02$  ( $c = \text{H/Pd}$ ); para  $0,02 \leq c \leq 0,6$  ocorrem as duas fases; quando  $c > 0,6$  o sistema exhibe apenas a fase  $\beta$ .

Com a absorção do H, observa-se, como no Pd metálico, uma estrutura cúbica de faces centradas (fcc), já que os íons

de H vão ocupar sítios intersticiais de simetria octaédrica\*.

Resultados de difração de raio X evidenciaram um aumento brusco do parâmetro de rede  $a_0$  com a hidrogenação (transição  $\alpha \rightarrow \beta$  de cerca de  $3,90 \text{ \AA}$  (fase  $\alpha$ ) até  $4,02 \text{ \AA}$  ( $\beta$ Pd-H)\*\*. Mais recentemente, os parâmetros de rede de PdH<sub>x</sub> foram medidos (38), a  $77^\circ\text{K}$ , para  $0,6 \leq x < 1$ . Observou-se que  $a_0$  varia linearmente com x, assumindo os valores extremos seguintes:

$$a_0 \approx 4,02 \text{ \AA} \quad , \quad \text{para } x = 0,6$$

$$a_0 \approx 4,09 \text{ \AA} \quad , \quad \text{para } x = 1,0$$

Observa-se uma radical modificação nas propriedades do metal com o efeito da hidrogenação, como veremos no que se segue.

O estudo do calor específico de Pd-H tem sido desenvolvido por Mackliet e outros (39,40), na faixa de temperaturas de  $1,2$  a  $4,2^\circ\text{K}$ , variando a concentração de hidrogênio ( $0,57 \leq \text{H/Pd} \leq 0,88$ ). Os resultados experimentais mostraram um decréscimo considerável (fator  $1/6$ ) do calor específico eletrônico C com a hidrogenação. Recentemente foi observado (40) que os dados de calor específico ( $C/T$  versus  $T^2$ ) apresentam um afastamento do comportamento linear (um pico), abaixo de uma temperatura que coincide aproximadamente com a temperatura de transição supercondutora  $T_c$ , para cada concentração de hidrogênio ( $0,82 \leq \text{H/Pd} \leq 0,88$ ).

Medidas de resistividade elétrica de Pd-H têm sido efetuadas (19,40 a 49) dando ênfase, a partir de 1972, ao fe-

---

\* Vide observação do pé da página 28.

\*\* Valores obtidos a  $206^\circ\text{C}$ , conforme ref. (36), pág. 140.

nômeno da supercondutividade (19,40,45 a 49) descoberto, em Pd-H, por Skoskiewicz (45). A variação da resistividade com a concentração de hidrogênio medida por Smith e Otterson (43), a 4,2<sup>o</sup>K e a 273<sup>o</sup>K, é reproduzida na fig. 4.2.2. A temperatura de transição supercondutora cresce com a concentração de hidrogênio e também aumenta se substituirmos hidrogênio por deutério,

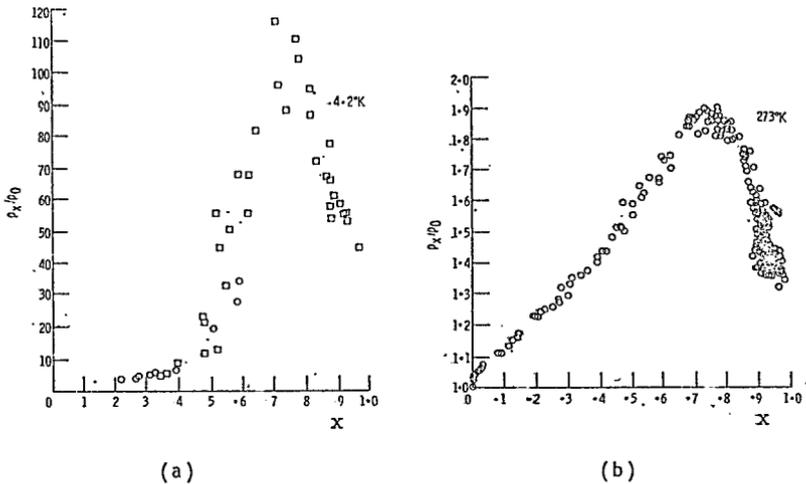


Fig. 4.2.2 - Resistividade relativa  $\rho_x/\rho_0$  de PdH<sub>x</sub> versus concentração  $x$  (=H/Pd) a 4,2<sup>o</sup>K(a) e 273<sup>o</sup>K(b) (43).

o que se constitui no chamado efeito isotópico reverso que tem sido objeto de investigação (49,50,38). As temperaturas críticas máximas obtidas foram 9,1<sup>o</sup>K (Pd-H) e 10,7<sup>o</sup>K (Pd-D), para concentrações atômicas H/Pd(D/Pd) da ordem da unidade (49). As temperaturas de transição supercondutora de 16,6<sup>o</sup>K, 15,6<sup>o</sup>K e 13,6<sup>o</sup>K foram observadas (51) em ligas Pd-M hidrogenadas (M = Cu, Ag e Au, respectivamente)

Já tivemos a oportunidade de mencionar que a susce

tibilidade magnética do paládio puro é bastante elevada ( vide tab. 4.2.1); esse fato é atribuído a uma interação de intercâmbio ("exchange") entre elétrons d. Com a hidrogenação, a suscetibilidade decresce linearmente à medida que a concentração ( $c = H/Pd$ ) aumenta atingindo, para  $c \approx 0,6$ , valores tão próximos de zero que se torna difícil determinar a natureza paramagnética ou diamagnética das amostras. A fig. 4.2.3 mostra a suscetibilidade molar de ligas de Pd-Ag, Pd-B, Pd-H e Pd-D, a  $20^{\circ}C$ , versus concentração de elétrons de valência  $n_e$  ( $n_e$  é respectivamente igual às razões atômicas  $Ag/(Pd+Ag)$ ,  $B/Pd$ ,  $H/Pd$  e  $D/Pd$ ) (52).

Espectros de fotoemissão de Pd e Pd-H com fótons incidentes na faixa do ultravioleta (16 a 40 eV) (34) e do raio X (1,49 keV) (35) revelaram a existência de estados híbridos sp-1s induzidos pelo hidrogênio, centrados a cerca de 5,4 eV abaixo do nível de Fermi. Na fig. 4.2.4 reproduzimos um espectro da ref. (34) Estes resultados foram também obtidos através de cálculos de bandas realizados recentemente por Faulkner (32) e Zbasnik (33). A fig. 4.2.5, que é apresentada na ref. (32), mostra a variação da densidade de estados com a concentração de hidrogênio no paládio.

A concordância entre os espectros de fotoemissão e os cálculos de bandas de Pd-H, tendo-se também em conta os argumentos apresentados no fim do parágrafo 4.1, fazem-nos crer que a investigação da estrutura de bandas é um bom caminho para a compreensão da distribuição eletrônica nos sistemas M-H e em particular em Pd-H.

Fig. 4.2.3 - Suscetibilidade molar versus concentração eletrônica, a 20°C, dos sistemas Pd-Ag, Pd-B, Pd-H e Pd-D (52)

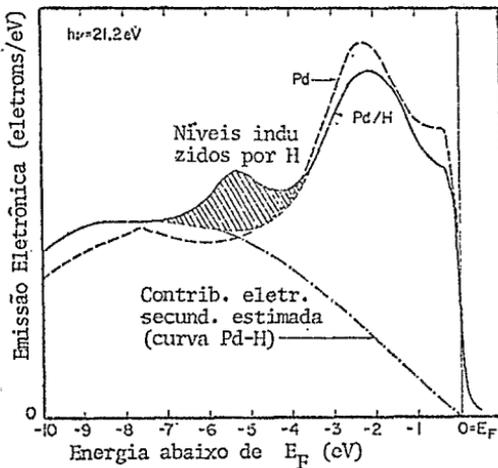
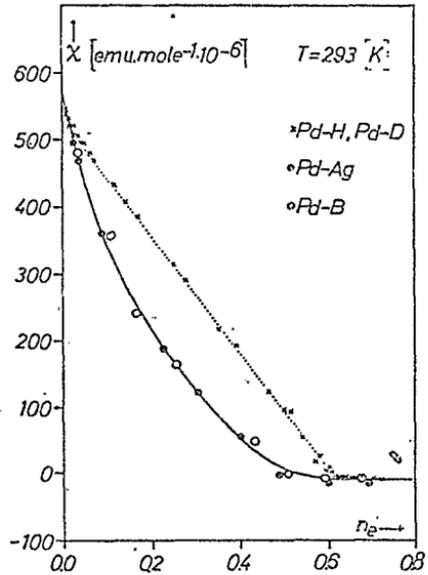


Fig. 4.2.4 - Emissão eletrônica versus energia para Pd (linha tracejada) e a mistura Pd +  $\beta$  PdH (linha contínua) (34).

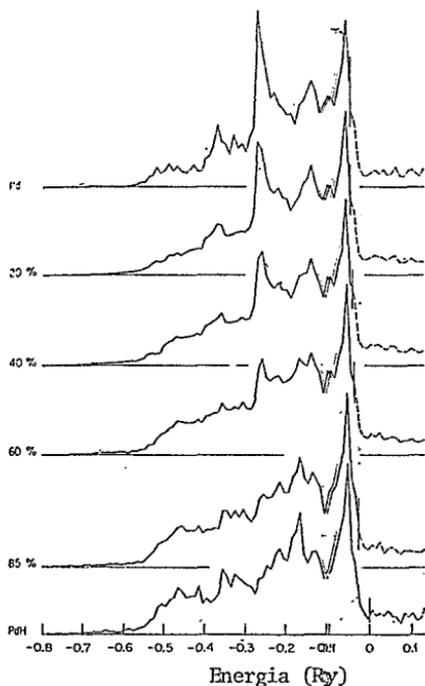


Fig. 4.2.5 - Densidade de estados de paládio hidrogenado em várias proporções (mencionadas à esquerda). A linha vertical indica a energia de Fermi (32).

#### 4.3 - Espectroscopia Mössbauer de Nb, Ta, Ni e V Hidrogenados

##### Nb-H

O sistema Nb-H foi estudado por Ableiter e Gonser (53) em função da concentração de hidrogênio ( $c$  = relação atômica

H/Nb) e da temperatura, através de medidas de efeito Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$  a 1,1% em massa), resistividade e efeito Hall.

Espectros Mössbauer medidos à temperatura ambiente apresentam, em função da concentração de hidrogênio, uma modificação na forma das curvas (fig. 4.3.1) que podem ser analisadas como compostas de dois ou mais espectros decorrentes da interação do  $^{57}\text{Fe}$  com as diferentes fases do sistema Nb-H. O deslocamento isomérico varia com a concentração de hidrogênio de forma compatível com um decréscimo da densidade eletrônica no núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  para as fases que contêm mais hidrogênio. O pico correspondente à fase  $\beta$  alarga-se a baixas temperaturas e esse alargamento é atribuído a uma interação quadrupolar elétrica que diminui quando a temperatura aumenta.

Espectros obtidos à temperatura ambiente com campos magnéticos  $H_{\text{ext}}$  longitudinais (50 kOe) revelaram o desaparecimento da transição  $\Delta m = 0$ . Daí, conclui-se que o campo magnético efetivo  $H_{\text{eff}}$  no núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  é paralelo ou anti-paralelo ao campo magnético  $H_{\text{ext}}$  aplicado. Tendo sido observado que, para  $c = 0$ ,  $H_{\text{eff}} = H_{\text{ext}}$ , conclui-se que o átomo de Fe não possui momento magnético na matriz de Nb pura.

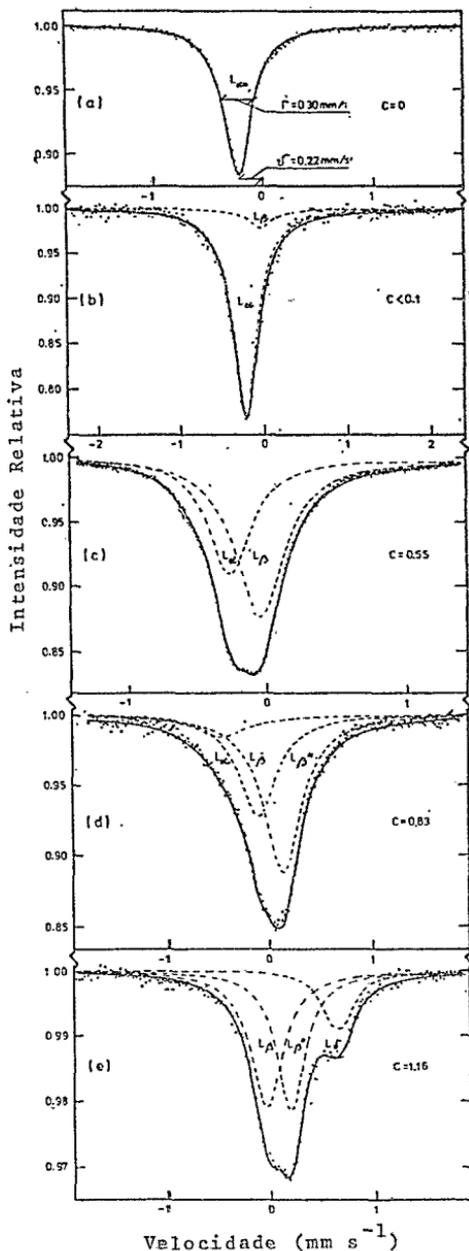
#### Ta-H

O efeito da hidrogenação do Ta metálico foi observado por Heidemann e outros (23) através das medidas do IS e da largura da ressonância Mössbauer do  $^{181}\text{Ta}$  (6,2 keV) em função da concentração de hidrogênio e da temperatura. Por eletrólise de uma solução 0,01 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , utilizando-se correntes da

ordem de  $100 \text{ mA/cm}^2$ , foram obtidas concentrações de até  $c = 0,17$  ( $c = \text{razão atômica H/Ta}$ ). As amostras estudadas encontravam-se na fase bcc. Os espectros obtidos (23) são reproduzidos nas figs. 4.3.2 e 4.3.3.

Observa-se que, com o aumento da concentração de H, a linha de ressonância desloca-se bastante no sentido das energias (velocidades) mais altas e também alarga-se consideravelmente. E esse alargamento da linha induzido pelo hidrogênio varia muito com a temperatura (fig. 4.3.3), embora

Fig. 4.3.1 - Espectros Mössbauer de absorção de  $\text{Nb}({}^{75}\text{Fe})\text{-H}_c$  com  $0 \leq c \leq 1,16$  à temperatura ambiente (53).



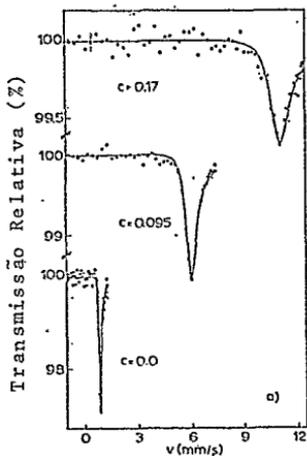


Fig. 4.3.2 - Espectros Mossbauer de  $^{181}\text{Ta}$  obtidos com absorvedores de Ta hidrogenados a diferentes concentrações  $c = \text{H}/\text{Ta}$  (23).

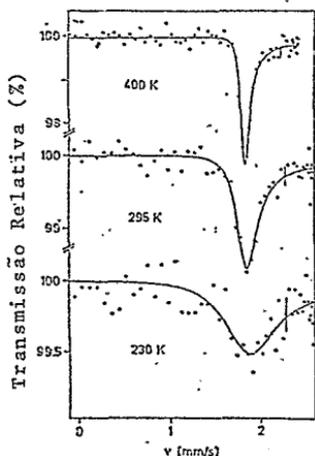


Fig. 4.3.3 - Espectros Mossbauer de  $^{181}\text{Ta}$  obtidos com um absorvedor de Ta hidrogenado ( $c = \text{H}/\text{Ta} = 0,018$ ), a diferentes temperaturas (23).

o IS não se altera entre os limites da medida, isto é, de 230<sup>o</sup>K a 400<sup>o</sup>K. A temperatura de 400<sup>o</sup>K, a largura da linha do absorvedor com  $c = 0,018$  é muito próxima da largura da amostra não hidrogenada ( $c = 0$ ).

Como a variação do raio nuclear quadrático médio da ressonância de 6,2 keV do  $^{181}\text{Ta}$  é negativa ( $\Delta\langle r^2 \rangle \approx -0,05 \text{ fm}^2$ ) (54), o aumento do IS observado corresponde a um decréscimo da densidade eletrônica total  $\rho(0)$  no núcleo de Ta à medida que  $c$  aumenta.

Com relação ao alargamento da linha, o qual depende da concentração e da temperatura, Heidemann e outros (23) atribuem esse efeito a flutuações da configuração de átomos de hi-

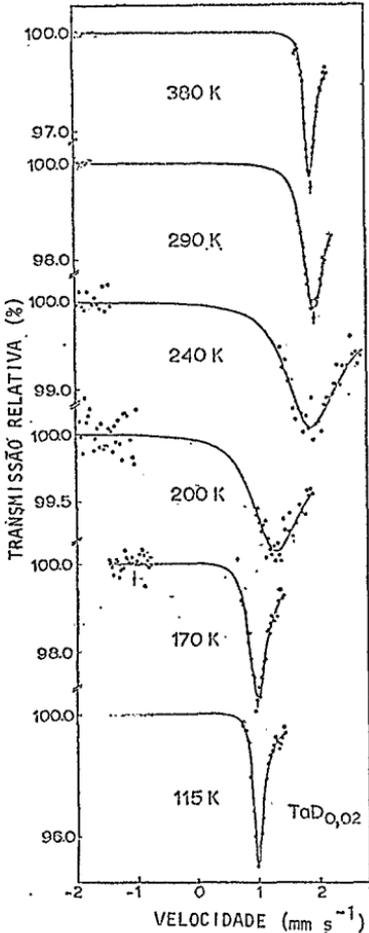


Fig. 4.3.4. - Espectros Mössbauer de  $^{181}\text{Ta}$  em um absorvedor de Ta com D ( $c=\text{D}/\text{Ta}=0,02$ ) a diferentes temperaturas (55).

drogênio em torno dos átomos de Ta. Tais flutuações devem modular a energia nuclear através de mudanças de  $\rho(0)$  no núcleo de Ta (IS) e/ou interações de quadrupolo elétrico. Os autores são de opinião que os efeitos de IS predominam sobre os efeitos quadrupolares.

Mais recentemente, foi realizado um estudo análogo com deutério (D) em lugar de H, com a temperatura variando de 100 a 400<sup>o</sup>K (55). A comparação entre os resultados de Ta-H e Ta-D mostrou a existência de um efeito isotópico normal na difusão de H e D em Ta: o tempo médio de residência do D é 2,5 vezes maior do que o do H. foi observada também, em  $\text{TaD}_{0,02}$ , uma transição de fase em torno de 220<sup>o</sup>K (vide fig. 4.3.4).

#### Ni-H

O efeito Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  em níquel hidrogenado foi

investigado, em experiências de fonte, por Wertheim e Buchanan (56,57) que verificaram a existência de duas fases: uma fase de hidreto não magnética e outra fase magnética contendo pouco ou nenhum hidrogênio.

A diferença de deslocamento isomérico entre o  $^{57}\text{Fe}$  no hidreto e o  $^{57}\text{Fe}$  no Ni puro é de 0,44 mm/s, à temperatura de 77,4°K; essa diferença corresponde a um decréscimo da densidade eletrônica no núcleo do ferro como consequência da hidrogenação. E este efeito é associado a um acréscimo de 0,25 elétrons d em relação à configuração atômica do  $^{57}\text{Fe}$ .

Medidas com campos magnéticos da ordem de 50 kOe, à temperatura de hélio líquido, revelaram (57) que o ferro retém um momento magnético na fase de hidreto (atenuado pela presença do hidrogênio)

Recentemente, Mizutani e outros (58) mediram, em experiências de absorvedor, o efeito Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  no sistema  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{H}_n$  para  $0,005 \leq x \leq 0,1$  a baixas temperaturas até 1,5°K. Observaram que as fases do hidreto possuem ordem magnética com temperaturas críticas que diminuem à medida que a quantidade de ferro decresce. A diferença entre os resultados de experiências de fonte (56,57) e de absorvedor (58) é atribuída a diferentes números de hidrogênios vizinhos ao Co e ao Fe.

Embora a solubilidade de H em Ni seja muito próxima da em Pd (0,7 átomos de H por átomo do metal), o processo de difusão de H naquele metal apresenta problemas: o hidreto forma-se, por eletrólise, até uma profundidade da ordem de  $30\mu$  (1).

### V-H

O efeito Mössbauer de impurezas de  $^{57}\text{Fe}$  em V e V-H foi medido por Simopoulos e Pelah (59). Foram analisadas as concentrações  $\text{VH}_{0,11}$ ,  $\text{VH}_{0,38}$  e  $\text{VH}_{0,43}$ . Além de um considerável aumento da intensidade do pico Mössbauer, que foi atribuído a um aumento do fator  $f$  de recuo livre (cerca de 25%), nenhuma outra modificação foi observada como consequência da introdução de hidrogênio. Os espectros são caracterizados pela ausência de quaisquer interações hiperfinas magnéticas ou quadrupolares. O deslocamento isomérico e a largura são os mesmos para todos os espectros.

É muito curioso o fato de o fator  $f$  não variar com a concentração do hidreto. Isto é uma indicação de que o  $^{57}\text{Fe}$  deve estabilizar, nas suas vizinhanças, uma fase do hidreto. Esse efeito já ocorre com pequena quantidade de hidrogênio ( $\text{H/V} = 0,11$ ).

Seria interessante utilizar outros isótopos Mössbauer, no estudo da hidrogenação de vanádio, para uma melhor compreensão desse comportamento anômalo do IS.

#### 4.4 - Efeito Mössbauer de Pd-H ( $^{57}\text{Fe}$ )

O estudo da hidrogenação de paládio pelo efeito Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  foi iniciado no CBPF, tendo dado origem a uma publicação pioneira (60). Posteriormente, outros grupos apresentaram trabalhos nesta linha (61 a 65) dando ênfase, em geral, às propriedades magnéticas induzidas pela presença do ferro,

o qual foi colocado no paládio em proporções geralmente grandes.

A dependência com a temperatura dos campos hiperfinos e deslocamentos isoméricos no sistema Pd-Fe-H (2 e 5% at Fe) foi investigada por Phillips e Kimball (62) utilizando o efeito Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ . Observaram-se campos hiperfinos indicativos de que existe uma estrutura magnética ordenada na fase  $\beta$  a altas concentrações de hidrogênio ( $\text{H/Pd} \geq 0,59$  para 2% at Fe). A temperatura de transição da fase  $\beta$ ,  $T_c(\beta)$ , é consideravelmente mais baixa do que a correspondente temperatura de transição da fase  $\alpha$ . Para a liga de 2% at Fe,  $T_c(\beta) = 3 \pm 1^\circ\text{K}$  e  $H(1,8^\circ\text{K}) \approx 240 \text{ kOe}$ ; para a liga de 5% at Fe,  $T_c(\beta) = 10 \pm 3^\circ\text{K}$  e  $H(1,8^\circ\text{K}) \approx 310 \text{ kOe}$ . A distribuição de campos hiperfinos medidos foi correlacionada com a configuração de primeiros vizinhos de H.

Para concentrações abaixo de  $\text{H/Pd} \approx 0,54$  as amostras são bifásicas. As proporções relativas das fases  $\alpha$  e  $\beta$  podem ser calculadas a partir da quantidade de hidrogênio na amostra. Tais proporções foram avaliadas através de espectros a temperaturas  $T$  no intervalo  $T_c(\beta) < T < T_c(\alpha)$ . Cada espectro resultante é a superposição de um espectro da fase  $\beta$  paramagnética (uma única linha) e um espectro magnético da fase  $\alpha$ . Na fig 4.4.1, espectros típicos da mistura de fases são apresentados (62).

Foram medidos os deslocamentos isoméricos das fases  $\alpha$  e  $\beta$  nas ligas a 2 e 5% at de Fe, variando a temperatura. As fases correspondentes de ambas as ligas têm o mesmo IS, com precisão de 0,003 mm/s a temperaturas nas quais ambas são para

magnéticas ou ferromagnéticas. Os resultados para a liga a 2% Fe são reproduzidos na tab 4.4.1.

Foram construídos por Carlow e Meads (65) diagramas de fase para os sistemas Ag-Pd-H e Fe-Pd-H, mostrando os limites de estabilidade das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Utilizando uma amostra de Pd com 3,5 at.% de Fe e 63% de hidreto  $\beta_{\min}$ , a 76<sup>o</sup>K, foi também observado por estes autores que  $IS_{\beta} > IS_{\alpha}$ . A variação  $IS_{\beta} - IS_{\alpha}$  medida independe da temperatura mas depende da concentração de Fe. E, como  $\delta \langle r^2 \rangle < 0$  para o <sup>57</sup>Fe, temos que esta variação do IS com a hidrogenação ocorre no sentido

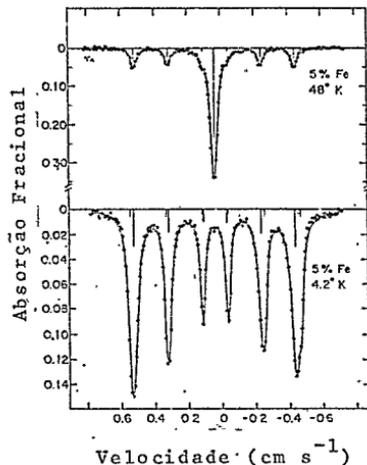


Fig. 4.4.1 - Espectros Mössbauer de <sup>57</sup>Fe em Pd-H (5% de Fe) com 23% de  $\alpha$ Pd-H e 77% de  $\beta$ Pd-H. A 48°K apenas a fase  $\alpha$  é ferromagnética (62).

Tabela 4.4.1

IS em mm/s de Pd-Fe-H relativo ao <sup>57</sup>Fe no Fe, a 300<sup>o</sup>K, para a liga com 2% at de Fe. Erro associado às medidas:  $\pm 0,003$  mm/s (62)

T (°K)	300	77	48	4,2	1,8
$IS_{\beta}$	0,218	0,359	0,373	0,374	0,382
$IS_{\alpha}$	0,176	0,311	0,335	0,337	0,337
$IS_{\beta} - IS_{\alpha}$	0,042	0,048	0,038	0,037	0,045

do decréscimo da densidade eletrônica no núcleo Mössbauer, o que foi também por nós observado com outros isótopos Mössbauer (vide capítulo 5). Tal decréscimo na densidade eletrônica na passagem da fase  $\alpha$  à fase  $\beta$  é atribuído à mudança no parâmetro de rede (efeito de volume) já que a curva da variação do IS em função do aumento de volume une-se contínua e suavemente à curva da variação do IS obtida em experiências de pressão (vide fig. 4.4.2). A mesma fig. 4.4.2 mostra os resultados de Mahnig e Wicke (64) que exibem uma variação relativamente brusca do IS após  $\Delta V/V \sim 0,11$  (que corresponde a  $\text{PdH}_{0,6}$ ). Esse comportamento não pode certamente ser explicado como um efeito de volume. Provavelmente é preciso levar em conta o efeito direto dos hidrogênios vizinhos da impureza Mössbauer, conforme será discutido no capítulo 6.

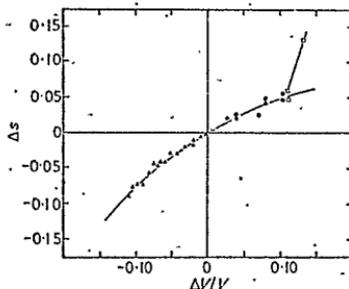


Fig. 4.4.2 - Comparação entre a variação do deslocamento isomérico de  $^{57}\text{Fe}$  em Pd produzida por pressão ( $\Delta V/V < 0$ ) e por hidrogenação ( $\Delta V/V > 0$ ) (65).

5. EFEITO MÖSSBAUER DE  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{193}\text{Ir}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{151}\text{Eu}$  DILU-  
IDOS EM PALÁDIO HIDROGENADO

5.1 - Dispositivo Experimental

Os espectrômetros utilizados em nossas experiências (fig. 5.1.1) são operados no modo de tempo ("time mode"), envolvendo uma sincronização entre duas ondas, sendo uma cosenooidal de baixa frequência ( $f$ ), que comanda também o vibrador e a outra quadrada de alta frequência ( $F = 10(Nf + \Delta f)$ ), responsável pela abertura sucessiva dos  $N$  canais do analisador multicanal (AMC). Um circuito de integração é empregado com o intuito de registrar o fim de cada ciclo através de um detetor de zero (para derivada positiva). Assim é que, no início de um novo ciclo, uma janela é aberta, permitindo a passagem dos pulsos de avanço de canal. Como essa abertura se dá através da coincidência entre o pulso que vem do detetor de zero e a própria onda quadrada (frequência  $F$ ), utiliza-se, para melhor sincronização, uma frequência  $F$  aproximadamente 10 vezes maior do que a que seria necessária para que a um ciclo do movimento correspondesse uma varredura completa do analisador multicanal ( $Nf$ ). Por essa razão, necessita-se de um divisor de frequência ( $F/10$ ) intercalado entre a janela e o AMC. Uma vez atingido o último canal ( $N$ ), um pulso interno\* encarrega-se de fechar a janela e o sistema passa a aguardar o início de um novo ciclo, com o AMC novamente com o primeiro canal aberto.

O pequeno acréscimo na frequência da onda quadrada de avanço de canais ( $\Delta f$ ) é utilizado para que o último canal

---

\* O chamado "address overflow" do AMC.

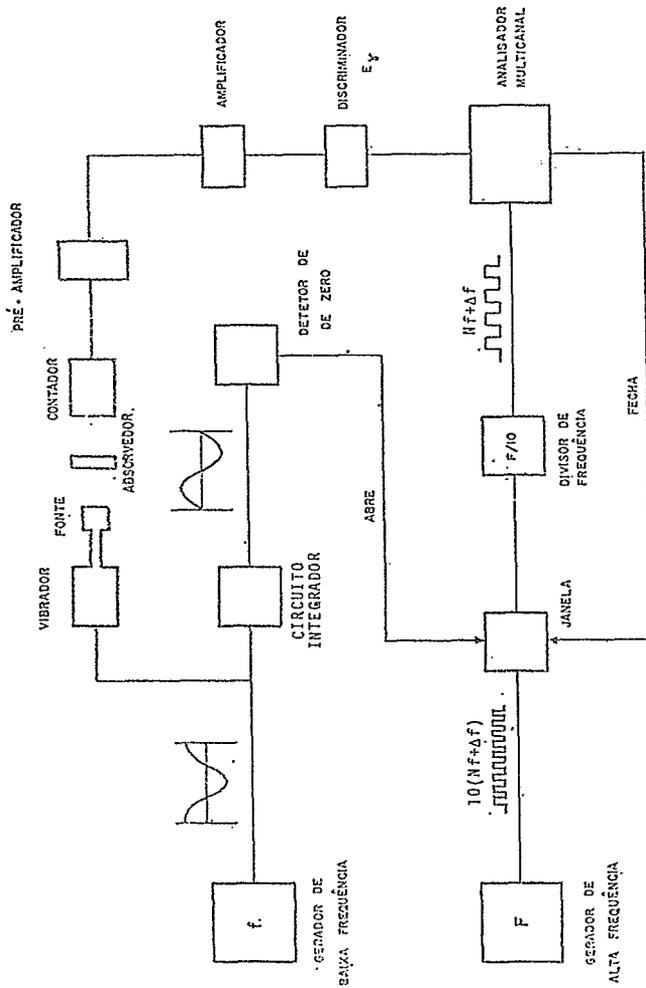


Fig. 5.1.1 - Esquema de Blocos dos Espectrômetros.

seja atingido pouco antes (100 a 200  $\mu$ s) do início de um novo ciclo, permitindo que este se inicie em perfeita sincronização.

No CBPF, o espectrômetro em que fizemos nossas medições tem como componentes principais um AMC da Hewlet-Packard, mod. 5422A de 1024 canais, um vibrador e um sistema eletrônico de sincronização construídos na Universidade Técnica de Munique, um criostato da Sulfrían Cryogenics e dois geradores: Tektronic R116 (alta frequência) e General Radio 1312 (baixa frequência).

O espectrômetro por nós utilizado, no Departamento de Física da Universidade Técnica de Munique consta de, entre outros componentes, um AMC RIDL de 400 canais, um vibrador, um criostato e um conjunto eletrônico de sincronização construídos naquela Universidade e dois geradores de frequência da General Radio modelos 1303A.

A fig. 5.1.2 mostra espectros típicos que descrevem a variação do deslocamento isomérico com a hidrogenação.

## 5.2 - Resultados Experimentais

A sensibilidade do efeito Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  diluído em Pd à hidrogenação da amostra foi pela primeira vez observada no CBPF (60).

Em função das novas facilidades de espectroscopia Mössbauer a 4,2<sup>0</sup>K e de radioquímica\*, tornou-se possível a uti

---

\* Implantadas no CBPF, em fins de 1973, pelo Dr. F.E.Wagner e a Dra. U.Wagner, da Universidade Técnica de Munique (UTM)

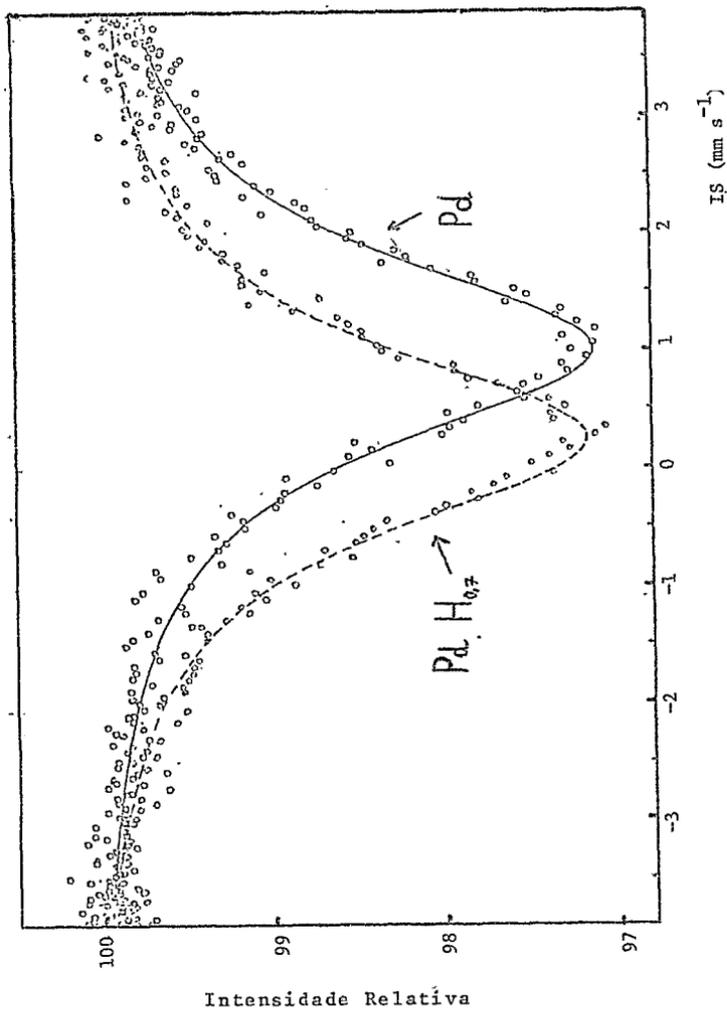
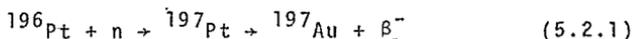


Fig. 5.1.2 - Variação do I<sub>S</sub> de  $^{197}\text{Au}$  em paládio com a hidrogenação da amostra ( $\text{Pd}_{0,99}\text{Au}_{0,01}$ ).

lização, no CBPF, de isótopos cuja ressonância só ocorre a muito baixas temperaturas. Nestas condições, pudemos reavivar o estudo do sistema Pd-H com outra impureza Mössbauer:  $^{197}\text{Au}$ . As medidas foram realizadas com fontes radioativas obtidas da reação nuclear



produzida ora no Acelerador Linear de Elétrons do CBPF (28MeV), ora no Reator Nuclear do Instituto de Energia Atômica de São Paulo. A amostra não hidrogenada PdAu (3% at Au) foi preparada, a partir dos metais puros, num forno de indução, em atmosfera de argônio. Por processo mecânico (laminação), a amostra foi transformada num absorvedor de cerca de 0,5 mm de espessura e  $2 \text{ cm}^2$  de área. A hidrogenação foi realizada por eletrólise de solução 0,1 normal de ácido sulfúrico, à temperatura ambiente, com correntes da ordem de  $10 \text{ mA/cm}^2$ , durante aproximadamente 24 horas. Como anodo foi utilizada uma lâmina de platina. Por esse processo, foi possível atingir uma concentração atômica  $c = \text{H/Pd} \approx 0,86$ . O deslocamento isomérico do  $^{197}\text{Au}$  medido (relativamente ao ouro metálico) variou de 2,2 mm/s (Pd) a 1,4 mm/s (Pd H<sub>0,7</sub>). Esse resultado indica um decréscimo da densidade de elétrons no núcleo de  $^{197}\text{Au}$  como efeito da hidrogenação.

O emprego de outros isótopos (além do  $^{57}\text{Fe}$ ) no estudo do sistema Pd-H foi sugerido por X.A. da Silva quando da implantação da espectroscopia do  $^{197}\text{Au}$ , no CBPF. As primeiras experiências, nesta Instituição, foram realizadas em colaboração com F.E.Wagner, U.Wagner e J.Danon, no segundo semestre de 1973.

Em seguida, na Universidade Técnica de Munique (UTM), foram realizadas experiências de fonte com outros três isótopos Mössbauer:  $^{195}\text{Pt}$  (99 keV),  $^{193}\text{Ir}$  (73 keV) e  $^{99}\text{Ru}$  (90 keV). Em todos os casos foi observado um efeito análogo ao que ocorrera com  $^{197}\text{Au}$ : um decaimento da densidade s no núcleo da respectiva impureza. Nessa oportunidade, foram também repetidas as experiências com  $^{197}\text{Au}$ , utilizando um absorvedor  $\text{Pd}_{0,99}\text{Au}_{0,01}$  que reproduziram os resultados por nós obtidos anteriormente no CBPF.

Os deslocamentos isoméricos medidos antes e após cada hidrogenação são apresentados na fig. 5.2.1 (66), que descreve parte da sistemática já mencionada anteriormente (10), para efeito de comparação. No eixo das abscissas, figura o número de elétrons de valência do Pd (10 elétrons) somado ao número de elétrons introduzidos pelo H (0,7 para o sistema  $\text{PdH}_{0,7}$ ).

O trabalho de colaboração continuou quando de nossa viagem a Munique, em janeiro de 1975. No Departamento de Física da Universidade Técnica de Munique, medimos os espectros Mössbauer de  $^{197}\text{Au}$  em composições intermediárias  $\text{Pd}_{0,99}\text{H}_y\text{Au}_{0,01}$  ( $0 \leq y \leq 0,7$ ) e também das ligas substitucionais  $(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_{0,99}\text{Au}_{0,01}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Têm sido feitas tentativas no sentido de se estabelecer um paralelo entre o efeito sobre Pd metálico da hidrogenação e da introdução de átomos de Ag. Apesar de a prata possuir um elétron a mais do que o paládio (que corresponde à ao elétron do H), o caráter substitucional da liga  $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$  (contrastando com o H intersticial que exibe notável mobilidade em Pd) aliado ao fato de esse sistema constituir-se numa solução sólida (e não um sistema bifásico como Pd-H) torna uma

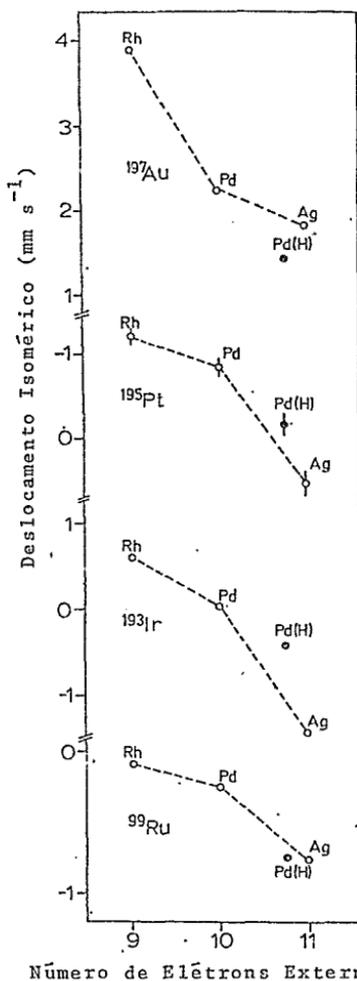


Fig. 5.2.1 - Deslocamentos isoméricos das impurezas  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{193}\text{Ir}$  e  $^{99}\text{Ru}$  em paládio hidrogenado (referidos aos respectivos metais). Os sinais foram tomados como se todas as experiências fossem de absorção. As escalas de IS foram escolhidas de forma que a densidade eletrônica no núcleo Mössbauer aumenta de baixo para cima. Círculos vazios representam as matrizes Pd, Rh e Ag (10) e círculos cheios a matriz  $\text{PdH}_{0,7}$  (66).

comparação dessa natureza de alcance limitado (na ref. (32) mostra-se como são diferentes as densidades de estados para os dois sistemas).

Nossas experiências foram todas de absorção, à temperatura de  $4,2^{\circ}\text{K}$ , tendo sido uma parte das amostras preparadas, por fusão, em forno de arco voltaico e as demais em um "dedo frio" de

cobre, num forno de indução, sempre a partir dos metais puros. A julgar pelas medidas efetuadas, observamos serem igualmente boas as amostras preparadas nos dois processos. As amostras foram transformadas em absorvedores de cerca de 0,5 mm de espes-

suras e  $2\text{cm}^2$  de área, por processo mecânico e hidrogenadas, por eletrólise, cujas características já foram mencionadas neste capítulo. A quantidade de hidrogênio presente, em cada etapa, foi determinada gravimetricamente. Utilizamos, para esse fim, uma micro-balança Mettler, que mede até  $10^{-3}$  mg (observe-se que a massa de hidrogênio aumentava cerca de 1 mg em cada eletrólise e que a massa da amostra era da ordem de 1 g). As fontes radioativas foram obtidas da reação nuclear (5.2.1) produzidas no Reator Nuclear da UTM, a partir de amostras de  $^{196}\text{Pt}$  enriquecida de aproximadamente 100 mg de massa. Os resultados experimentais são apresentados na tab. 5.2.1 e figs. 5.2.2 e 5.2.3.

Tabela 5.2.1

Deslocamentos Isoméricos e Larguras dos Espectros Mössbauer de  $(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_{0,99}\text{Au}_{0,01}$  e  $\text{Pd}_{0,99}\text{H}_y\text{Au}_{0,01}$  (experiências de absorvedor), processados para um pico.

$(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_{0,99}\text{Au}_{0,01}$			$\text{Pd}_{0,99}\text{H}_y\text{Au}_{0,01}$		
x	IS relativo a $\text{Pt}_{-1}$ ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Largura ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	y	IS relativo a $\text{Pt}_{-1}$ ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Largura ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )
0	$1,01\pm 0,01$	$2,03\pm 0,04$	0	$1,01\pm 0,01$	$2,03\pm 0,04$
0,1	$0,92\pm 0,03$	$2,1\pm 0,1$	0,10	$0,92\pm 0,01$	$2,1\pm 0,1$
0,2	$0,79\pm 0,01$	$2,01\pm 0,05$	0,21	$0,73\pm 0,01$	$2,26\pm 0,05$
0,3	$0,71\pm 0,01$	$2,08\pm 0,05$	0,31	$0,68\pm 0,01$	$2,40\pm 0,06$
0,4	$0,63\pm 0,02$	$2,27\pm 0,07$	0,47	$0,48\pm 0,01$	$2,27\pm 0,04$
0,5	$0,61\pm 0,02$	$2,09\pm 0,08$	0,60	$0,32\pm 0,01$	$2,15\pm 0,04$
0,6	$0,59\pm 0,01$	$2,26\pm 0,03$	0,67	$0,24\pm 0,01$	$2,02\pm 0,04$
0,7	$0,64\pm 0,01$	$2,22\pm 0,06$	0,71	$0,26\pm 0,03$	$1,95\pm 0,04$
0,8	$0,66\pm 0,02$	$2,21\pm 0,09$			
0,9	$0,70\pm 0,01$	$2,16\pm 0,05$			
1,0	$0,76\pm 0,01$	$2,00\pm 0,07$			

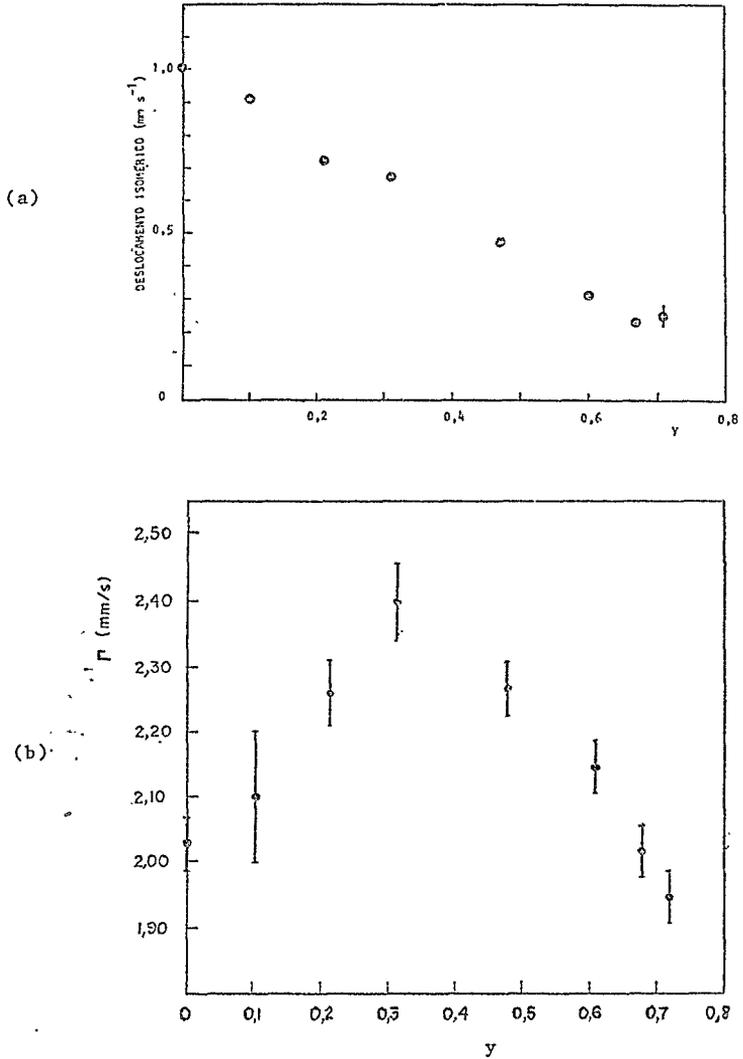


Fig. 5.2.2 - (a) Deslocamento Isomérico de Pd<sub>0,99</sub>H<sub>y</sub>Au<sub>0,01</sub> em relação a uma fonte de platina (espectros processados para um pico). (b) Larguras de linha dos espectros da fig. (a).

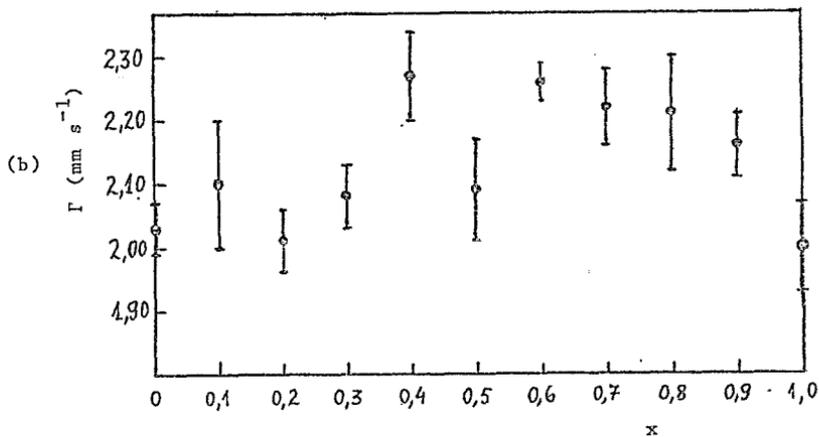
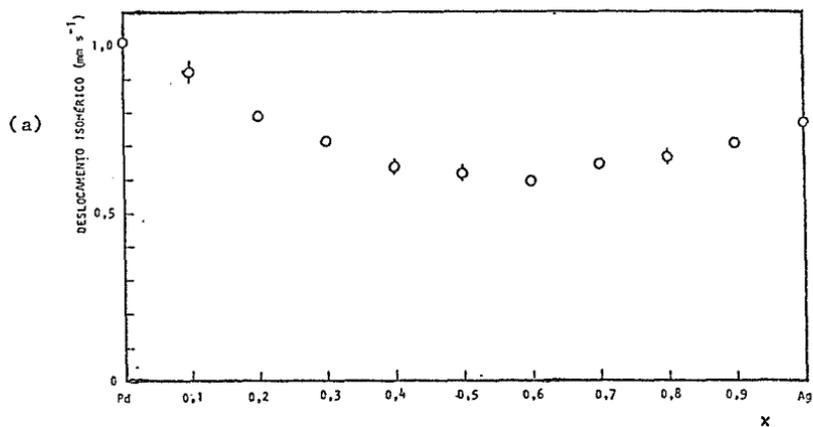


Fig. 5.2.3(a) Deslocamento Isomérico de  $(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_{0,99}\text{Au}_{0,01}$  em relação a uma fonte de platina. (b) Larguras de linha dos espectros da fig. (a).

Os espectros de Pd<sub>0,99</sub> H<sub>y</sub> Au<sub>0,01</sub> exibem uma aparente variação contínua dos IS (fig. 5.2.2 (a)). Isso ocorre por ser a variação máxima do IS ( $\sim 0,8 \text{ mm s}^{-1}$ ) menor do que a largura da linha Mössbauer ( $\sim 2 \text{ mm s}^{-1}$ ). No entanto, a variação com y da largura de linha (fig. 5.2.2 (b)) é uma indicação de que se tem, na realidade, dois picos correspondentes às fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Por esse motivo, os resultados foram reprocessados\* fixando-se os IS das fases  $\alpha$  e  $\beta$  ( $IS_{\alpha} = 0,9935 \text{ mm/s}$  e  $IS_{\beta} = 0,2360 \text{ mm/s}$ , relativos a Pt), como também as larguras de ambas as linhas ( $1,9514 \text{ mm/s}$ ). Na tab. 5.2.2, apresentamos as intensidades relativas resultantes desse novo ajuste incluindo também os pontos adicionais obtidos por M. Karger.

Supondo-se que 0,65 seja a concentração mínima em que  $\beta$  Pd-H pode-se escrever para uma concentração  $y < 0,65$

$$\frac{J_{\alpha}}{J_{\beta}} = \frac{f_{\alpha} (0,65-y)}{f_{\beta} \cdot y} \quad (5.2.2)$$

em que  $J_{\alpha}$  e  $J_{\beta}$  são as intensidades dos picos e  $f_{\alpha}$  e  $f_{\beta}$  são os fatores de Debye-Waller correspondentes às fases  $\alpha$  e  $\beta$ . De (5.2.2), pode-se obter facilmente:

$$\frac{J_{\alpha}}{J_{\alpha} + J_{\beta}} = \frac{f_{\alpha}}{f_{\beta}} \frac{0,65 - y}{y + \frac{f_{\alpha}}{f_{\beta}} (0,65-y)} \quad (5.2.3)$$

A razão  $f_{\alpha}/f_{\beta}$  obtida supondo-a igual à razão das  $\bar{a}re$

---

\* Em Munique, com a colaboração de M. Karger, da UTM, que passou a participar do projeto após nossa volta ao Brasil.

Tabela 5.2.2

Intensidades relativas dos picos Mössbauer correspondentes às fases  $\alpha$  e  $\beta$  de  $\text{Pd}_{0,99}\text{H}_y\text{Au}_{0,01}$ . O processamento dos espectros foi realizado fixando-se  $\text{IS}_\alpha = 0,9935 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\text{IS}_\beta = 0,2360 \text{ mm s}^{-1}$  (relativos a Pt) e  $\Gamma_\alpha = \Gamma_\beta = 1,9514 \text{ mm s}^{-1}$  (larguras das linhas).

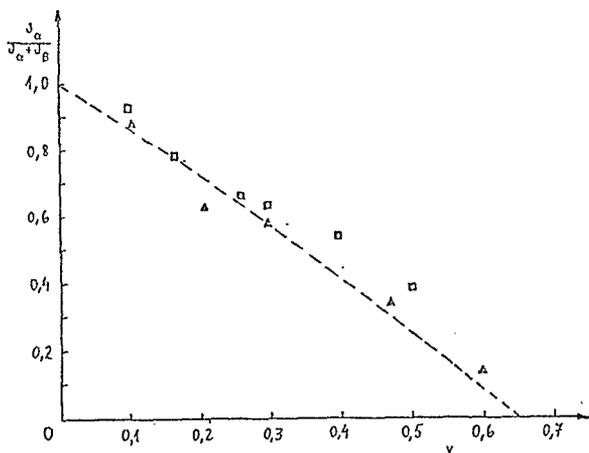
y	$J_\alpha/J_\beta$	$J_\alpha/(J_\alpha+J_\beta)$
0,09	15,6 ± 0,9	0,940*
0,10	7,3 ± 0,5	0,879
0,16	3,5 ± 0,1	0,780*
0,20	1,68 ± 0,06	0,627
0,26	1,97 ± 0,06	0,663*
0,29	1,78 ± 0,04	0,641*
0,30	1,35 ± 0,09	0,574
0,40	1,21 ± 0,03	0,547*
0,47	0,51 ± 0,03	0,339
0,50	0,64 ± 0,01	0,389*
0,60	0,16 ± 0,02	0,139
0,67	0,015 ± 0,007	0,015

\* M. Karger (comunicação pessoal).

as dos espectros de  $\text{Pd}(\text{Au})$  e  $\text{PdH}_{0,76}(\text{Au})$  ( $f_\alpha/f_\beta = 1,19 \pm 0,05$ ) foi introduzida na expressão (5.2.3). A curva assim obtida é superposta aos pontos experimentais, na fig. 5.2.4; observa-se uma boa concordância.

Medidas efetuadas recentemente em Munique revelaram a existência de valores diferentes do IS de uma mesma impureza Mössbauer em Pd-H quando se compara experiências de fonte e de absorvedor. Deslocamentos isoméricos diferentes foram também obtidos em experiências de fonte, variando o isótopo pai (por

Fig. 5.2.4 - Intensidades relativas dos picos Mössbauer correspondentes às fases  $\alpha$  e  $\beta$  de  $^{197}\text{Au}$  em  $\text{Pd}_{0,99}\text{H}_{0,01}$  versus concentração (cf. tab. 5.5.2). A curva tracejada descreve a eq. (5.2.3) com  $f_{\alpha}/f_{\beta} = 1,19$ . Os quadrados ( $\square$ ) representam os pontos obtidos por M. Karger (comunicação pessoal).



exemplo  $^{197}\text{Au}$  oriundo de  $^{197}\text{Pt}$  e  $^{197}\text{Hg}$ ; vide fig. 5.2.5). Esse efeito pode ser de interesse no estudo da mobilidade do H em matrizes metálicas; contribuirá também para uma melhor compreensão da blindagem direta que os átomos de H efetuam sobre a impureza Mössbauer\*. No capítulo 7, teceremos alguns comentários sobre um cálculo que estamos desenvolvendo com o intuito de simular qualitativamente essa blindagem direta.

O efeito da hidrogenação de paládio também foi observado utilizando-se como isótopo Mössbauer o  $^{151}\text{Eu}$  (21 keV). Na Universidade de Estrasburgo, J.M. Friedt e M.Meyer efetuaram medidas que deram origem a um trabalho em colaboração (67). Foi interessante para o nosso estudo sistemático verificar que a variação com a concentração de hidrogênio do IS do  $^{151}\text{Eu}$  em Pd

\* Considera-se comumente que o efeito do H sobre a impureza ocorre de maneira indireta através da matriz metálica.

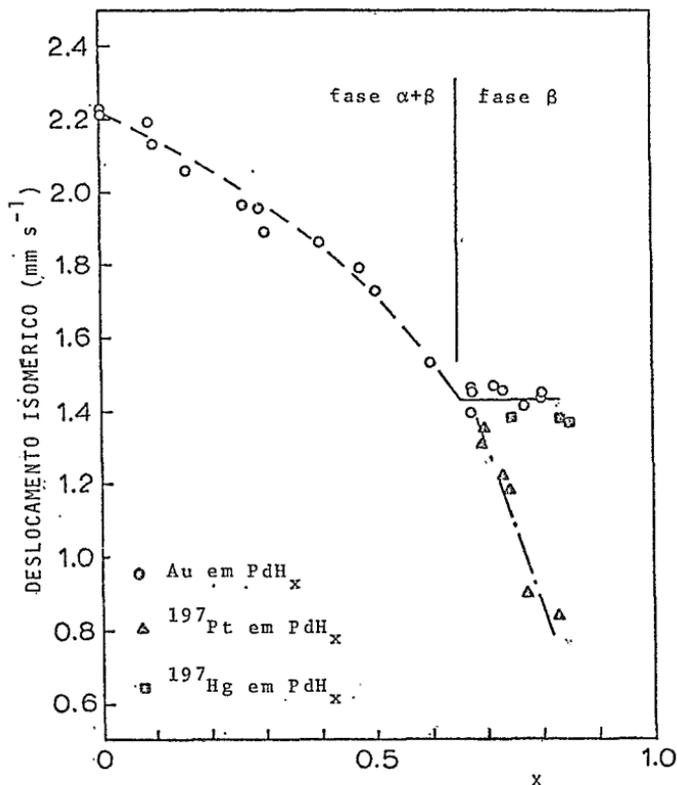


Fig. 5.2.5 - Deslocamento Isomérico de  $^{197}\text{Au}$  diluído em  $\text{PdH}_x$  relativo a Au metálico) versus concentração  $x$ .

- Espectros Mössbauer de Absorvedor
- △ Espectros Mössbauer de Fonte ( $^{197}\text{Pt}$ )
- Espectros Mössbauer de Fonte ( $^{197}\text{Hg}$ ).

ocorre no mesmo sentido da dos isótopos de metais nobres ( $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ) e de transição ( $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{193}\text{Ir}$ ) por nós utilizados: há um decréscimo do IS correspondente a um decréscimo da densidade eletrônica no sítio da impureza. Na fig. 5.2.6 apresentamos o

IS de  $^{151}\text{Eu}$  em Pd-Eu-H em relação a uma fonte de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , fonte e absorvedor a  $4,2^\circ\text{K}$ , como função da concentração de hidrogênio (no processamento dos resultados não foi levada em conta a existência das duas fases).

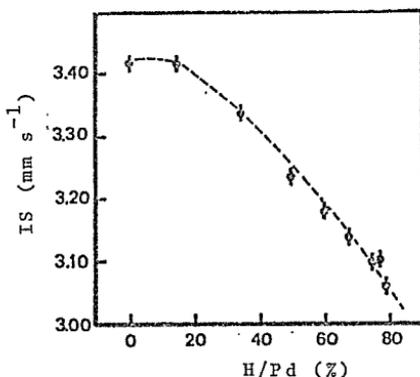


Fig. 5.2.6 - Deslocamento Isomérico de  $^{151}\text{Eu}$  em  $\text{EuPd}$  em relação a uma fonte de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , ambos a  $4,2^\circ\text{K}$ , como função da concentração de hidrogênio (67).

Seria natural pensar em utilizar um isótopo de melhor resolução com o objetivo de separar mais, claramente as duas linhas correspondentes às fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Foi escolhido o  $^{99}\text{Ru}$  que possui uma largura da ordem de  $0,3 \text{ mm s}^{-1}$  e que acarreta uma variação máxima do IS de aproximadamente  $0,5 \text{ mm s}^{-1}$ . Uma nova série de medidas foi iniciada nos últimos dias de nossa estada em Munique. As experiências foram de absorção, cujas amostras  $(\text{Pd}_{0,995}\text{Ru}_{0,005})\text{H}_x$  foram preparadas de maneira semelhante às de Pd-Au hidrogenado; as fontes radioativas foram obtidas da reação nuclear



( ${}^{99}\text{Rh}$  decai por captura eletrônica, para  ${}^{99}\text{Ru}$  radioativo).

produzida no Acelerador Ciclotron da KFA situado em Karlsruhe. O pó de  ${}^{99}\text{Ru}$  foi "imerso" numa matriz de cobre (a uma temperatura abaixo da temperatura de fusão do rutênio), a qual foi posteriormente transformada em uma pequena folha. Após a irradiação o pó radioativo foi liberado por ataque com ácido nítrico. Resultados preliminares são apresentados na fig. 5.2.7 que exibe também espectros de experiências de fonte\* para comparação. No caso do  ${}^{99}\text{Ru}$ , ocorrem diferenças semelhantes às observadas com  ${}^{197}\text{Au}$  que foram descritas anteriormente.

A diferença entre experiências de fonte e de absorvedor foi também constatada (68) no sistema  $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$  com impurezas de  ${}^{197}\text{Pt}$  no primeiro caso (fonte) e de  ${}^{197}\text{Au}$  no segundo caso (absorvedor). A fig. 5.2.8 mostra esse efeito que é mais acentuado para  $x < 0,5$  (os resultados de experiência de absorvedor são os mesmos da fig. 5.2.3(a)).

---

\* Wagner, F.E. and Wortmann, G., Müssbauer Studies of Metal-Hydrogen Systems; a ser publicado.

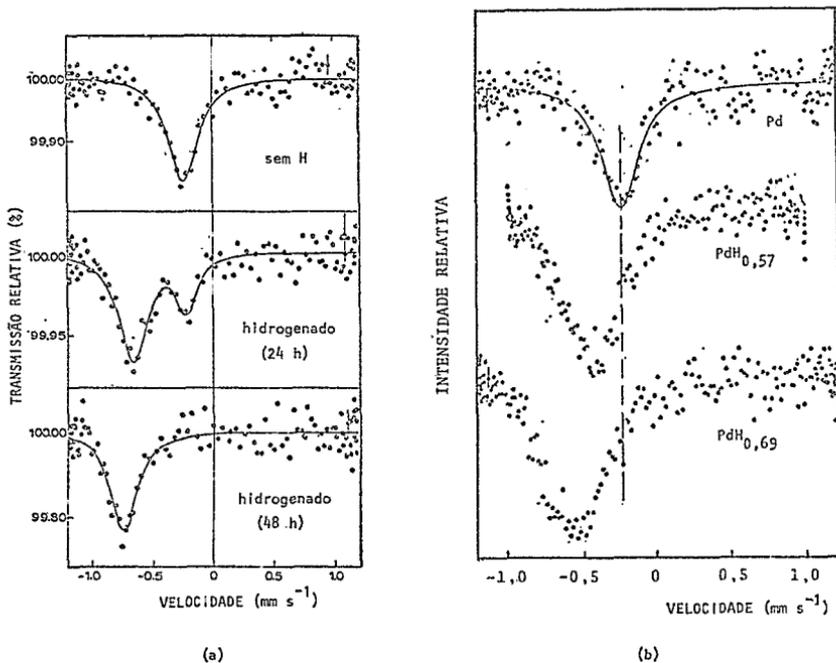


Fig. 5.2.7 - Espectros Mössbauer de  $^{99}\text{Ru}$  em Paládio Hidrogenado: (a) Experiências de Fonte (vide p<sup>o</sup> da pág.66); (b) Experiências de Absorvedor.

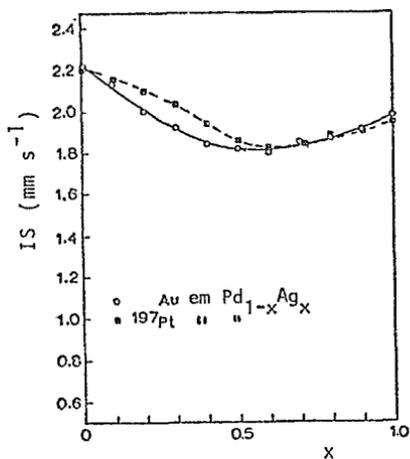


Fig. 5.2.8 - Deslocamento Isomérico de  $^{197}\text{Au}$  diluído em  $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$  (relativo a Au metálico) versus x.

- Espectros Mössbauer de Absorvedor.
- Espectros Mössbauer de Fonte ( $^{197}\text{Pt}$ ).

Os resultados experimentais de espectroscopia Mössbauer descritos anteriormente evidenciam um sistemático decrêscimo da densidade eletrônica  $\rho(0)$  no sítio da impureza Mössbauer nos sistemas Pd(I) (I =  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{193}\text{Ir}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ), quando as amostras passam de  $\alpha\text{Pd(I)-H}$  para  $\beta\text{Pd(I)-H}$ . Uma exceção a essa tendência foi verificada no caso de  $^{119}\text{Sn}$  em Pd que exhibe um aumento de  $\rho(0)$  como efeito da hidrogenação(69).

Como na passagem da fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$  há um aumento de volume (cerca de 11%; de  $\text{PdH}_{0,6}$  a PdH ocorre um acréscimo adicional de 5% (38)), uma primeira aproximação na descrição da sistemática consiste em correlacionar a variação do deslocamento isomérico  $dS/dx$  ( $x = \text{H/Pd}$ ) com a variação do mesmo parâmetro obtida em experiências de pressão (14). Isto pode ser feito a partir da equação:

$$\frac{dS}{dx} = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln V}\right)_x \frac{d \ln V}{dx} \quad (6.1)$$

O termo  $\left(\frac{\partial S}{\partial \ln V}\right)_x$  pode ser extrapolado de experiências Mössbauer sob pressão  $p$  que fornecem  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_x$ . Uma vez conhecida a dependência com a concentração do volume macroscópico  $\frac{d \ln V}{dx}$ , o segundo membro de (6.1) pode ser calculado.

Admitindo-se que é válida a extrapolação de experiências de variação do deslocamento isomérico de Pd(I) com a pressão ( $\rho(0)$  aumenta com a pressão), deve-se esperar efetivamente um decrêscimo de  $\rho(0)$  com o volume, o que explicaria qualitati

vamente os resultados sistemáticos descritos no início desse capítulo. Mesmo a tendência oposta observada (69) com  $^{119}\text{Sn}$  em Pd (aumento de  $\rho(0)$  com o volume) poderia ser qualitativamente compreendida tendo-se em vista que nesse sistema  $\rho(0)$  decresce com a pressão (70).

Esse tratamento merece algumas críticas. Primeiramente, a expressão (6.1) não leva em conta distorções locais da rede cristalina causadas por variações estatísticas da concentração de hidrogênio (71). Entretanto, parece-nos razoável admitir que a dilatação da rede cristalina ocasionada pelo hidrogênio pode ser obtida por medidas de Raio-X. Uma restrição mais séria à utilização de (6.1) reside no fato de ser essa equação aplicável apenas para pequenas variações da concentração  $x$ . E como no sistema Pd-H ocorre uma variação de fase ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) envolvendo, como já foi dito, uma expansão volumétrica de 11% é de se esperar que aquela expressão seja inoperante na descrição de

$$\Delta S = S_{\beta_{\min}} - S_{\alpha}.$$

Uma extensão do ponto de vista descrito anteriormente consiste em considerar a concentração de hidrogênio  $x$  ( $= H/Pd$ ) também como variável independente, isto é,  $S = S(V, x)^*$ . A equação (6.1) dá lugar a

$$\frac{dS}{dx} = \left( \frac{\partial S}{\partial \ln V} \right)_x \frac{d \ln V}{dx} + \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_V \quad (6.2)$$

O segundo termo do segundo membro de (6.2), que expressa uma dependência explícita com a concentração de hidrogênio, preten

---

\* Esse ponto de vista é enfatizado pelo grupo de Munique (68).

de, em última análise, descrever os efeitos de carga que não podem ser atribuídos ao termo de volume.

Para o sistema Pd ( $^{197}\text{Au}$ ), o coeficiente volumétrico de S obtido fornece  $\Delta S = -1,1 \text{ mm s}^{-1}$  que pode ser comparado com o resultado de experiências de hidrogenação:  $\Delta S = S_{\beta_{\text{min}}} - S_{\alpha} = -0,8 \text{ mm s}^{-1}$ . (Uma comparação análoga utilizando  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{193}\text{Ir}$  e  $^{195}\text{Pt}$  não pôde ser feita já que não existem dados de pressão com esses isótopos). Nestas condições, o termo  $(\frac{\partial S}{\partial x})_V$  deve ser ou positivo ou, pelo menos, pequeno. Admitindo-se que  $(\frac{\partial S}{\partial x})_V > 0$  não apenas para  $^{197}\text{Au}$ , mas também para os outros isótopos ( $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{193}\text{Ir}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ), então o decréscimo de  $\rho(0)$  encontrado em todos os casos indicaria que o efeito de volume é sempre dominante. Infelizmente essa conclusão tem um caráter especulativo à medida que nas experiências Mössbauer com o sistema Pd(I)-H a distribuição de átomos de H em torno da impureza I será, em geral, diferente da média estatística (não pode ser computada a partir de x, portanto). O deslocamento isomérico será sensível a essa distribuição e, assim, o segundo termo de (6.2) dependerá não apenas de x mas também dos números de átomos de H nos sítios intersticiais 19s, 29s, ... vizinhos da impureza. Isso dá origem às diferenças entre experiências de fonte e de absorvedor observadas no caso do  $^{197}\text{Au}$  (vide fig. 5.2.5) que ocorrem também com o  $^{99}\text{Ru}$  (vide resultados preliminares na fig. 5.2.7). Nestas condições, o desconhecimento da distribuição de átomos de H em torno da impureza Mössbauer I torna uma discussão do deslocamento isomérico em sistemas Pd(I)-H muito complicada mesmo sob um ponto de vista meramente qualitativo. Por outro lado, a distribuição de áto -

mos de H deve depender da velocidade de resfriamento das amostras utilizadas. Além disso, efeitos tais como uma transição de fase que ocorreria a  $50^{\circ}\text{K}$  (27,72) poderiam exercer um papel importante na interpretação do IS.

Apesar da existência de uma única fase ( $\beta$ ) no sistema  $\text{Pd(I)H}_x$ , para  $0,6 < x < 1$ , a explicação da diferença de comportamento do IS observado em experiências de fonte ( $^{197}\text{Pt}$ ) e absorvedor ( $^{197}\text{Au}$ ) continua sendo um problema aberto a especulações à medida que se ignora os números de átomos de H que se localizam nas vizinhanças de cada impureza.

A discussão da sistemática das variações do IS de  $\text{Pd(I)-H}$  da fase  $\alpha$  à fase  $\beta$  em termos de uma racionalização fenomenológica tem um alcance limitado na medida em que tenta reduzir as drásticas mudanças de estrutura eletrônica associadas à hidrogenação (vide parágrafo 4.2) a dois parâmetros: volume e concentração. No que se segue, esboçamos como as mudanças de estrutura eletrônica que ocorrem com a hidrogenação poderiam ser levadas em conta num programa de descrição da sistemática acima mencionada intimamente relacionado à sistemática do IS de impurezas de transição diluídas em matrizes de metais de transição.

No parágrafo 3.2, discutimos como, em princípio, generalizar a proposta de Ingalls de descrever o IS de  $^{57}\text{Fe}$  no ferro em função da estrutura eletrônica do metal ao caso de impurezas diluídas em matrizes metálicas. Por outro lado, no parágrafo 4.2, vimos como experiências de fotoemissão e cálculos

de bandas evidenciaram o aparecimento com a hidrogenação de modificações na estrutura eletrônica do paládio. Nestas condições, a descrição da variação do IS da fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$  estaria na dependência da solução do problema de impurezas (indicado no parágrafo 3.2, fórmulas 3.2.3 e 3.2.5) para as fases  $\alpha$  e  $\beta$ .

## 7. COMENTÁRIOS FINAIS

Neste capítulo, desejamos destacar, resumidamente, alguns aspectos do problema da hidrogenação de metais, que foram discutidos anteriormente, com vistas a esboçar possíveis alternativas de continuação do tema.

- Medidas de efeito Mössbauer em metais de transição hidrogenados ampliam a sistemática dos deslocamentos isoméricos de impurezas em metais de transição na linha iniciada por Qaim (9) e continuada por Wagner, Wortmann e Kalvius (10). Em particular, o sistema Pd-H permite a inclusão de uma matriz  $\beta$  (Pd-H) na referida sistemática. Por outro lado, a hidrogenação de Pd possibilita, em princípio, um estudo do efeito de impurezas em uma matriz metálica pouco modificada ( $\alpha$  Pd-H), a temperaturas convenientemente escolhidas (vide diagrama de fase). Seria interessante estender a investigação do IS de impurezas em paládio hidrogenado a concentrações mais elevadas (obtidas possivelmente pelo método de implantação iônica).

- A espectroscopia Mössbauer é sensível às transições de fase no paládio hidrogenado e pode, por conseguinte, ser utilizada para a obtenção de diagramas de fase. O efeito Mössbauer será útil em particular a temperaturas muito baixas, nas quais os métodos convencionais são de difícil realização. Uma transição de fase no sistema Pd-H, a 50°K, cuja existência tem sido posta em dúvida (27,72), poderia ser investigada por

espectroscopia Mössbauer.

- A variação sistemática do IS de diversas impurezas (Au, Pt, Ir, Ru, Fe) diluídas em Pd e  $\beta$ Pd-H, tema central do nosso trabalho, deve ser abordada a partir de uma formulação que leve em conta as diferenças de estrutura eletrônica de Pd e  $\beta$ Pd-H e de seus efeitos na blindagem de carga sobre as impurezas em foco. No sentido de uma tal formulação são encontrados na literatura cálculos de bandas de Pd e  $\beta$ Pd-H (32,33) e experiências de fotoemissão (34,35), os quais, são comentados no parágrafo 4.2.

Motivados pelo efeito (68) associado à blindagem direta que os átomos de H efetuam sobre a impureza Mössbauer (vide capítulo anterior), resolvemos iniciar uma reformulação do problema de impurezas em metais, levando em conta a blindagem realizada por cargas positivas móveis. Usualmente adota-se um modelo simples (jellium), segundo o qual o metal é descrito por um gás de elétrons em presença de um fundo positivo (imóvel). A impureza atua como um centro de espalhamento e a obtenção da densidade de carga em torno dela depende da solução auto-consistente do potencial associado à impureza e do rearranjo de carga produzido. Na aproximação de Born, F. Gautier (73) obteve uma solução analítica para o potencial e distribuição de carga. Estas grandezas dependem da constante dielétrica do gás de elétrons (função da relação de dispersão).

Relaxamos a condição de imobilidade de uma parte das cargas positivas a fim de permitir que elas participem da blindagem à impureza. Obtivemos, na aproximação de Born, a solução

auto-consistente para as distribuições de cargas positiva e negativa em torno da impureza. A constante dielétrica obtida envolve contribuições que dependem da relação de dispersão associada aos portadores de carga positiva e negativa (74).

- O deutério e outros elementos leves (como B e N) podem também ser utilizados para o estudo dos efeitos de átomos intersticiais em metais. A possibilidade de difundir B em Pd em quantidades comparáveis às de H foi constatada (75).

Medidas de suscetibilidade magnética (52,76) foram utilizadas para comparação dos efeitos de diferentes átomos intersticiais em Pd (vide parágrafo 4.2 e fig. 4.2.3). Essas medidas são interpretadas a partir de variações da estrutura eletrônica dos sistemas.

Resultados recentes de espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  em  $(\text{Pd}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{B}_n$  à temperatura ambiente, mostraram a existência de interações quadrupolares no ferro\*. Wanzl e outros obtiveram um dublete quadrupolar não resolvido para uma concentração eletrônica adicional  $n_e < 0,55$  e resolvido para  $n_e > 0,55$  ( $n_e = x Z_{\text{Fe}} + n Z_{\text{B}}$ , em que  $x$  e  $n$  são as relações atômicas  $x = \text{Fe}/(\text{Pd}+\text{Fe})$ ,  $n = \text{B}/(\text{Pd}+\text{Fe})$  e  $Z_{\text{Fe}}$  e  $Z_{\text{B}}$  são as valências de Fe e B respectivamente). Esse comportamento foi explicado como sendo devido à redução da blindagem do potencial da impureza pelos elétrons da matriz quando a banda fica cheia, já que o raio de blindagem é proporcional a  $(N(E_F))^{-1/2}$ . É curioso

---

\*. Vide na ref. (77) um relato desses resultados que foram obtidos por Wanzl e outros.

notar que no sistema  $(Pd_{1-x}Fe_x)_n$  não foi encontrada uma interação quadrupolar análoga, fato que foi explicado pela alta mobilidade do hidrogênio (77).

O estudo do efeito Mössbauer de impurezas diluídas em sistemas MT-B (começando com MT = Pd) seria uma extensão de nossa linha de investigação da influência do H intersticial na estrutura eletrônica dos metais de transição.

Nos parágrafos anteriores, ficou implícita uma comparação entre os hidretos e os boretos de metais de transição. Realmente, há uma semelhança entre os comportamentos dos dois átomos intersticiais nos metais de transição: ambos têm massa pequena, grande solubilidade e modificam de maneira análoga a suscetibilidade magnética (52). Por outro lado, não se pode perder de vista as diferenças que os dois átomos apresentam quando imersos nos metais de transição; mencionaremos algumas:

A persistência da formação de ligações B-B (78), que é atribuída ao tamanho do átomo de boro (raio atômico  $= 0,87 \pm 0,1 \text{ \AA}$ ) (79). Observe-se, também, que os boretos de metais de transição exibem uma grande variedade de tipos de estrutura e ligação química. Eles formam fases que variam de  $(MT)_3B$  a  $(MT)_{B_{12}}$  e, até mesmo,  $(MT)_{B_n}$  ( $n \geq 70$ ) (79). Outra diferença marcante é a menor mobilidade do B em relação ao H.

Um tratamento sistemático dos boretos de metais de transição, quer pelas técnicas de orbitais moleculares (MO) ou ligação de valência (VB) inexiste na literatura; apenas tentativas de aplicação de métodos semi-empíricos têm sido desenvolvidas com vistas a uma primeira idéia dos mecanismos de ligação química nestes compostos (78).

O uso da espectroscopia Müssbauer no estudo dos boretos de metais de transição e sua comparação com os resultados dos hidretos é um tema ainda em aberto.

## REFERÊNCIAS

- 1 - Mueller, W.M., Blackedge, J.P. and Libowitz, G.G., Metal Hydrides, Academic Press, N.Y. and London, 1968.
- 2 - International Meeting on Hydrogen in Metals - Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76 (1972) 705-868.
- 3 - Hydrogen in Metals - J. Less-Common Metals 49 (1976)1-508.
- 4 - International Congress on Hydrogen in Metals, Paris, 6. a 11 de junho de 1977.
- 5 - Janot, C., Gerl, M., Grilhé, J. et Caisso, J., Propriétés Électroniques des Métaux et Alliages; Masson et Cie., Éditeurs, 1973.
- 6 - Fletcher, G.C., The Electron Band Theory of Solids, North-Holland Publishing Company, Amsterdam-London, 1971.
- 7 - Ingalls, R., Isomer Shift of  $^{57}\text{Fe}$  in Iron, Phys. Rev. 155 (1967) 157.
- 8 - Shenoy, G.K. e Wagner, F.E.(editores), Mössbauer Isomer Shifts; North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1977.
- 9 - Qaim, S.M., Mössbauer Effect of  $^{57}\text{Fe}$  in Various Hosts : Isomer Shifts of the 14.4 keV Gamma Line of  $^{57}\text{Fe}$  in Different Metallic Lattices, Proc.Phys.Soc. 90 (1967) 1065.
- 10 - Wagner, F.E., Wortmann, G. and Kalvius, G.M., Systematics of Mössbauer Isomer Shifts in Transition Metals, Phys.Lett. 42A (1973) 483.
- 11 - Silva, X.A., Gomes, A.A. and Danon, J. , Pseudopotential Approach for Dilute Alloys I. Nontransition and Non-noble Hosts, Phys. Rev. 4B (1971) 1161.
- 12 - Silva, X.A., Gomes, A.A. and Danon, J. , Pseudopotential Approach for Dilute Alloys II. Noble and Transition Hosts, Phys. Rev. 4B (1971) 1168.
- 13 - Silva, X.A., Tese de Doutorado, Efeitos da Estrutura de Banda no Problema de Impureza em Metais, Centro Brasi-

leiro de Pesquisas Físicas, 1973.

- 14 - Kalvius, G.M., Klein, U.F. and Wortmann, G., Volume Dependence of Hyperfine Interactions, J. Physique 35 (1974) C6.
- 15 - Ingalls, R., Volume and Charging Effects in Alloy Iso - mer Shifts, Solid State Commun. 14 (1974) 11.
- 16 - Izyumov, Y.A., Theory of an Impurity State in a Crystal, Adv. Phys. 14 (1965) 569.
- 17 - Demangeat, C. and Gautier, F., Structure Electronique des Alliages à Base de Nickel - Effet de Periode, J. Phys. C: Metal Phys. Suppl. N° 3 (1970) S 291.
- 18 - Libowitz, G.G., Progress in Solid State Chemistry, vol.2, editado por H. Reiss, Pergamon Press, 1965, pág. 252.
- 19 - Stritzker, B. and Buckel, W., Superconductivity in the Palladium-Hydrogen and the Palladium-Deuterium Systems, Z. Phys. 257 (1972) 1.
- 20 - Alefeld, G., Wasserstoff in Metallen als Beispiel für ein Gittergas mit Phasenumwandlungen, Phys. Stat. Solidi 32A (1969) 67.
- 21 - Völk, J. and Alefeld, G., Diffusion in Solids, Recent Developments, Editores: Nowick, A.S. e Burton, J.J., Academic Press, N.Y., (1975).
- 22 - Maksimov, E.G. and Pankratov, O.A., Hydrogen in Metals, Usp. Fiz. Nauk 116 (1973) 385.
- 23 - Heidemann, G., Kaindl, G., Salomon, D., Wipf, H. and Wortmann, G., Diffusion of Hydrogen in Tantalum Studied by Molecular Narrowing of Mössbauer Lines, Phys. Rev. Letters 36 (1976) 213.
- 24 - Manchester, F.D., Lattice Gas Aspects of Metal - Hydrogen Systems, J. Less-Common Metals 49 (1976) 1.
- 25 - Somenkov, V.A., Structure of Hydrides, Ber. Bunsenges. Phys. und Chem. 76 (1972) 733.
- 26 - Mackliet, C.A. and Schindler, A.I., Exothermic Process in H-Pd Alloys in the 1.2° - 4.2°K Range, J. Chem. Phys. 45 (1966) 1363.

- 27 - Jacobs, J.K. and Manchester, F.D., Thermal and Motional Aspects of the 50K Transition in PdH and PdD, *J. Less Common Metals* 49 (1976) 67.
- 28 - Slater, J.C. and Johnson, K.H., Quantum Chemistry and Catalysis, *Phys. Today*, outubro de 1974, pág. 34.
- 29 - Friedel, J., On the Electronic Structure of Hydrogen in Metals, *Ber. Bunsenges. Phys. und Chem.* 76 (1972) 828.
- 30 - Obermàn, A., Wanzl, W., Mahnig, M. and Wicke, E., Mössbauer Effect, Magnetic Susceptibility and Electronic Heat Capacities in the Palladium-Vanadium-Hydrogen and Vanadium-Iron-Hydrogen Systems, *J. Less-Common Metals* 49(1976) 75.
- 31 - Vuillemin, J.J., De Haas-van Alphen Effect and Fermi Surface in Palladium, *Phys. Rev.* 144 (1966) 396.
- 32 - Faulkner, J.S., Electronic States of Substoichiometric Compounds and Application to Palladium Hydride, *Phys. Rev.* B13 (1976) 2391.
- 33 - Zbasnik, J. and Mahnig, M., The Electronic Structure of Beta-Phase Palladium Hydride, *Z. Physik* B23 (1976) 15.
- 34 - Eastman, D.E., Cashion, J.K. and Switendick, A.C., Photoemission Studies of Energy Levels in the Palladium-Hydrogen System, *Phys. Rev. Letters* 27 (1971) 35.
- 35 - Antonangeli, F., Balzarotti, A., Bianconi, A., Burattini, E., Perfetti, P. and Nisticò N., Evidence of Hydrogen-Induced Levels in Pd from X-Ray Photoemission, *Phys. Letters* 55A (1975) 309.
- 36 - Lewis, F.A., *The Palladium Hydrogen System*, Academic Press, 1967.
- 37 - Souffache, B., Tese de Docteur IIIe Cycle, Segunda Parte : Contribution à l'Étude du Palladium Hydrogéné et de ses Alliages, Université Paris-Sud, 1975.
- 38 - Schirber, J.E. and Morosin, B., Lattice Constants of  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> and  $\beta$ -PdD<sub>x</sub> with x near 1.0, *Phys. Rev.* B12 (1975) 117.
- 39 - Mackliet, G.A. and Schindler, A.I., Low-Temperature Speci-

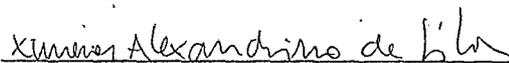
- fic Heat of Palladium Containing Interstitial Hydrogen ,  
Phys. Rev. 146 (1966) 463.
- 40 - Mackliet, C.A., Gillespie, D.J. and Schindler, A.I., Specific Heat, Electrical Resistance and Other Properties of Superconducting Pd-H Alloys, J.Phys. Chem.Solids 37(1976) 379.
- 41 - Ho, N.S. and Manchester, F.D., The Electrical Resistivity of Palladium-Hydrogen and Palladium-Deuterium Alloys Between 4 and 300<sup>o</sup>K, Canadian Journal of Physics 46 (1968) 1341.
- 42 - Bambakidis, G., Smith, R.J. and Otterson, D.A., Electrical Resistivity Versus Deuterium Concentration in Palladium, Phys. Rev. 177 (1969) 1044.
- 43 - Smith, R.J. and Otterson, D.A., Electrical Resistivity of PdH<sub>x</sub> System for H/Pd Atom Ratios to 0.97, J. Phys. Chem. Solids 31 (1970) 187.
- 44 - Fletcher, R., Ho, N.S. and Manchester, F.D., The Residual Resistivity and Low-Temperature Thermopower of Palladium-Hydrogen Alloys, J.Phys. C: Metal Phys. Suppl., N91, 1970.
- 45 - Skoskiewicz, T., Superconductivity in the Palladium-Hydrogen and Palladium-Nickel-Hydrogen Systems, Phys. Stat.Solidi 11a (1972) K 123.
- 46 - Buckel, W., Eichler, A. and Stritzker, B., Effect of High Pressure on the Superconducting Transition Temperature of Pd-H, Z. Physik 263 (1973) 1.
- 47 - Skoskiewicz, T., Superconductivity in the Palladium-Hydrogen System, Phys. Stat. Solidi 59b (1973) 329.
- 48 - Schirber, J.E., Effect of Hydriding Pressure on the Superconducting Transition Temperature of Palladium Hydride and Palladium Rhodium Hydride, Phys. Letters A45 (1973) 141.
- 49 - Skoskiewicz, T., Szafranski, A.W., Bujnowski, W. and Baranowski, B., Isotope Effect in the Superconducting Palladium-Hydrogen-Deuterium System, J. Phys. C: Solid State Physics 7 (1974) 2670.

- 50 - Miller, R.J. and Satterthwaite, C.B., Electronic Model for the Reverse Isotope Effect in Superconducting Pd-H(D), Phys. Rev. Letters 34 (1974) 144.
- 51 - Stritzker, B., High Superconducting Transition Temperatures in Palladium-Noble Metal - Hydrogen System, Z. Physik 268 (1974) 261.
- 52 - Mehlmann, R., Husemann, H. and Brodowsky, H., Statistical Mechanics of a Three-Component System: Pd-B-H, International Meeting on Hydrogen in Metals, Jülich, 1972 (vide ref. 2).
- 53 - Ableiter, M. and Gonser, U., Untersuchungen am System Niob-Wasserstoff, Z. für Metallkunde 66 (1975) 86.
- 54 - Kaindl, G., Salomon, D. and Wortmann, G., Mössbauer Effect Methodology, Editor: I.J. Gruvermann, Plenum Press, N.Y., 1973, vol. 8, pag. 211.
- 55 - Heidemann, A., Wipf, H. and Wortmann, G., Diffusion of Deuterium in TaD Studied by the 6.2 keV Mössbauer Resonance of  $^{181}\text{Ta}$ , IV<sup>th</sup> International Conference on Hyperfine Interactions, Madison, USA, 1977.
- 56 - Werthheim, G.K. and Buchanan, D.N.E., Magnetic Properties of Hydrogen-saturated Nickel, Phys. Letters 21 (1966) 255.
- 57 - Weirtheim, G.K. and Buchanan, D.N.E.,  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer Effect in Nickel Hydride, J. Phys. Chem. Solids 28 (1966) 225.
- 58 - Mizutani, T., Shinjo, T., Takada, T., Mössbauer Study of Ni-Fe Hydrides, J. Phys. Soc. Japan 41 (1976) 794.
- 59 - Simopoulos, A. and Pelah, I., Mössbauer Effect of  $^{57}\text{Fe}$  Impurities Bound in Vanadium and Vanadium Hydrides, J. Chem. Phys. 51 (1969) 5691.
- 60 - Bemski, G., Danon, J., De Graaf, A.M. and Silva, X.A., Anomalous Temperature Dependence of the Isomer Shift at Iron in Pd and Pd-H, Phys. Letters 18 (1965) 213.
- 61 - Jech, A.E. and Abeledo, C.R., Hyperfine Fields in Fe-Pd-H Alloys, J. Phys. Chem. Solids 28 (1967) 1371.

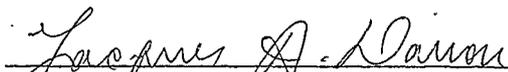
- 62 - Phillips, W.C. and Kimball, C.W., Mössbauer Study of Two Pd-Fe Alloys Containing Absorbed Hydrogen, *Phys. Rev.* 165 (1968) 401.
- 63 - Carlow, J.S. and Meads, R.E., Mössbauer Measurements of Curie Temperatures and X-Ray Measurement of Lattice Parameters of Some Iron-Palladium-Hydrogen Alloys, *J. Phys. C: Solid State Physics* 2 (1969) 2120.
- 64 - Mahnig, M. and Wicke, E., Mössbauer - Effekt von  $^{57}\text{Fe}$  und  $^{119}\text{Sn}$  in Palladiumlegierungen verschiedenen Wasserstoff - Gehaltes, *Z. Naturf.* 24a (1969) 1258.
- 65 - Carlow, J.S. and Meads, R.E., The Iron-Palladium-Hydrogen Alloy System, *J. Phys. F: Metal Physics* 2 (1972) 982.
- 66 - Iannarella, L., Wagner, F.E., Wagner, U. and Danon, J., Mössbauer Study of Transition Metal Impurities in Hydrogen-loaded Palladium, *J. Physique* 35 (1974) C6-517.
- 67 - Meyer, M., Friedt, J.M., Iannarella, L. and Danon, J., Mössbauer Study of  $^{151}\text{Eu}$  in Hydrogen-loaded Palladium, *Solid State Commun.* 17 (1975) 585.
- 68 - Karger, M., Wagner, F.E., Moser, J., Wortmann, G. and Iannarella, L., Mössbauer Study of the Electron Density at Au Impurities in the  $\text{PdH}_x$  and  $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$  Systems, *IV<sup>th</sup> International Conference on Hyperfine Interactions*, Madison, USA, 1977.
- 69 - Chekin, V.V. and Naumov, V.G., Isomer Shifts on  $^{119}\text{Sn}$  Impurity Nuclei in Pd-H Alloys, *Soviet Physics JETP* 24 (1967) 699.
- 70 - Müller, H.S., Pressure Dependence of the Isomer Shift of  $^{119}\text{Sn}$ , *Z. Phys.* 212 (1968) 107.
- 71 - Eshelby, J.D., Distortion of a Crystal by Point Imperfections, *J. Appl. Phys.* 25 (1954) 255.
- 72 - Hanham, S.D., A Neutron Diffraction Study of the  $50^\circ\text{K}$  Phase Transition in Pd-D, M.S. Thesis, University of Toronto, Canada, 1975.

- 73 - Gautier, F., Contribution a l'Étude des Impuretés Dissoutes dans un Métal de Transition, Ann. Phys. Paris 10 (1965) 275.
- 74 - Iannarella, L. e Silva, X.A., Influência de Portadores de Carga Positiva na Blindagem de Impurezas em Metais, Comunicação à 29<sup>a</sup> Reunião Anual da SBPC/SBF, 1977.
- 75 - Brodowsky, M. and Schaller, H.J., Thermodynamics of Nonstoichiometric Interstitial Alloys. Boron in Palladium, Trans. Metal. Soc. AIME 245 (1969) 1015.
- 76 - Husemann, H. und Brodowsky, M., Magnetische Suszeptibilität und Wasserstoff Absorption von Palladium/Bor Legierungen, Z. Naturforsch. 23a (1968) 1693.
- 77 - Wortmann, G., Hydrogen in Metals: Applications of the Mössbauer Effect, J. Physique 37 (1976) C6-333.
- 78 - Carter, F.L., Bonding and Polyhedral Atomic Volumes for the Transition Metal Borides, J. Less-Common Metals 47 (1976) 157.
- 79 - Samsonov, G.V., Goryachev, Yu. M. and Kovenskaya, B.A., Electronic Structure and Chemical Bonding in Transition Element Borides, J. Less-Common Metals 47 (1976) 147.

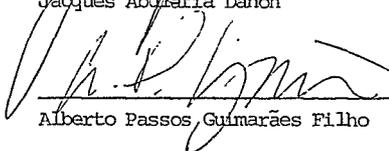
Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas  
do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tec-  
nológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes  
professores:



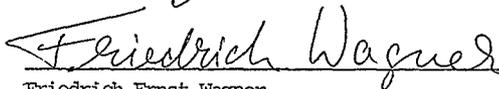
Ximenes Alexandrino da Silva - Presidente



Jacques Abulafia Danon



Alberto Passos Guimarães Filho



Friedrich Ernst Wagner



Paulo Henrique Porchetto Domingues

Rio de Janeiro, 27 de setembro de 1977