

5,00  
Flavio  
m. Gross?  
Flavio  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

Aplicação da Correlação Angular Gama-Gama  
ao Estudo de Interações Quadrupolares  
Geradas por Impurezas em Matriz de Ag\*

Rogério Pohlmann Livi

Tese realizada sob a orientação do  
Dr. Fernando Zawislak, apresentada  
ao Instituto de Física da UFRGS em  
preenchimento parcial dos requisi-  
tos para a obtenção do título de  
Doutor em Ciências.

263739-8  
FT23.2.E  
L785a

\* Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes instituições:  
Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico  
(CNPq) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Porto Alegre  
1979

UFRGS  
Instituto de Física  
Biblioteca

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado sob a orientação de Fernando Claudio Zawislak, a quem agradeço em especial o acompanhamento, o incentivo e o constante apoio recebidos.

A Moni Behar, agradeço também especialmente por todo o estímulo recebido e pelo trabalho desenvolvido junto ao nosso grupo.

A João A.H. da Jornada e Kenneth W. Lodge, agradeço pelas frutíferas discussões e, juntamente com Israel J.R. Baumvol, José R. Iglesias-Sicardi, Euclides Fraga, Jacob Schaf e Livio Amaral, pela participação em diversas fases do trabalho.

A Flavio P. Livi e Adalberto Vasquez o meu reconhecimento pelo desenvolvimento que propiciaram ao nosso laboratório e ao tratamento de dados, sem o qual teria sido mais difícil realizar o presente trabalho.

A Maria Cecilia do Amaral e Ivone A.H. Schunck, agradeço o dedicado trabalho de datilografia.

À direção do IFUFRGS, ao pessoal dos setores de eletrônica e sistemas, das oficinas mecânica e de vidro, das bibliotecas e da administração e serviços, o meu muito obrigado.

Agradeço também a todos os colegas e amigos do Instituto de Física que de uma forma ou de outra contribuíram para este trabalho.

## RESUMO

Através da Correlação Angular Diferencial Perturbada foram estudadas as Interações Hiperfinas Quadrupolares Elétricas atuantes no núcleo sonda  $^{111}\text{Cd}$  e produzidas por impurezas em matriz de Ag. Foi feito um estudo sistemático em função da temperatura e da concentração para as impurezas Cu, Au, Zn, Al, Ga, In, Sn, Sb, Bi, Pd, Rh e Ir. A técnica empregada permitiu medir as frequências quadrupolares devidas a uma impureza ou a configurações de mais de uma impureza como primeiros vizinhos dos íons sonda, juntamente com uma distribuição de frequências devidas a vizinhos distantes.

Foi possível estudar a interação impureza-íon sonda, podendo esta ser repulsiva ou atrativa. Num dos casos onde existe forte atração, PdAg, foi possível estudar o aparecimento de configurações de mais de um primeiro vizinho, à medida que se aumentava a concentração de impureza.

As frequências quadrupolares encontradas são proporcionais à diferença de valência  $\Delta Z$  entre os átomos da impureza e da matriz. O estudo sistemático em função da temperatura mostrou que estas frequências decrescem com a temperatura segundo a expressão  $\nu_Q(T) = \nu_Q(0) (1 - \alpha T^{3/2})$ .

Foi encontrado também que o coeficiente  $\alpha$  depende de  $\Delta Z$ , da massa da impureza e da constante de força das ligações do íon sonda com os vizinhos próximos.

## ABSTRACT

The Time Differential Perturbed Angular Correlation technique was used to measure the Electric Quadrupole Hyperfine Interaction acting in  $^{111}\text{Cd}$  probe nuclei and produced by impurities in Ag matrix. A systematic study as a function of temperature and impurity concentration was made for the Cu, Au, Zn, Al, Ga, In, Sn, Sb, Bi, Pd, Rh and Ir impurities. The employed technique permitted the measurement of the quadrupole frequencies due to impurities or impurity configurations which are near-neighbours to the probe ions, together with a frequency distribution due to distant neighbours.

It was possible to study the impurity-probe ion interaction, which was repulsive in some cases and attractive in others. In one case where there is a strong attraction, PdAg, it was possible to study the appearance of additional near-neighbour configurations, with increasing impurity concentration.

The measured quadrupole frequencies are proportional to the valence difference  $\Delta Z$  between the impurity and the host atoms.

The systematic study as a function of temperature showed that these frequencies decrease with increasing temperature, following the expression  $\nu_Q(T) = \nu_Q(0) (1 - \alpha T^{3/2})$ . The  $\alpha$  coefficient depends on  $\Delta Z$ , on the impurity mass and on the force constant associated with the binding between the probe ion and the near-neighbours.

## Í N D I C E

INTRODUÇÃO	1
I - INTERAÇÃO QUADRUPOLAR NUCLEAR	5
II - CORRELAÇÕES ANGULARES DIRECIONAIS GAMA-GAMA	
II.1 - Introdução	15
II.2 - Correções Angulares Direcionais Não Perturbadas	18
II.3 - Correções Angulares Direcionais Perturbadas	21
III - INTERAÇÕES QUADRUPOLARES ELÉTRICAS EM METAIS	
III.1 - Introdução	30
III.2 - Gradientes de Campo Elétrico em Metais Não Cúbicos	31
III.3 - Gradientes de Campo Elétrico em Metais Cúbicos dopados com Impurezas	41
III.4 - Dependência com a Temperatura do GCE em Metais	45
IV - MÉTODO DE MEDIDA E EQUIPAMENTO EMPREGADO	
IV.1 - Métodos de Medida de $W(\theta, t)$	52
IV.2 - Equipamento Utilizado na Medida de Correlações Angulares Diferenciais Perturbadas	54
V - ESTUDO EXPERIMENTAL DA INTERAÇÃO QUADRUPOLAR PRODUZIDA POR IMPUREZAS EM MATRIZ CÚBICA DE Ag	
V.1 - Introdução	59
V.2 - Obtenção e Propriedades do Núcleo Sonda	60
V.3 - Preparação das Amostras	62
V.4 - Obtenção do Fator de Perturbação $G_{22}(t)$	65

V.5 - Apresentação dos Resultados Experimentais em Função da Concentração de Impureza	66
V.5.1 - Medidas em Ligas de Ag com Impurezas Situadas na Mesma Coluna ou à Direita da Prata na Tabela Periódica	67
V.5.2 - Medidas em Ligas de Ag com Impurezas Situadas à Esquerda da Prata na Tabela Periódica	79
V.5.3 - Discussão	91
V.6 - Estudo Sistemático em Função da Temperatura	
V.6.1 - Apresentação dos Resultados Experimentais em Função da Temperatura	101
V.6.2 - Discussão dos Resultados de Temperatura	115
VI - CONCLUSÕES	123
APÊNDICE A	
ESTIMATIVA DO GCE PRODUZIDO POR UMA IMPUREZA COM $\Delta Z = 1$ EM MATRIZ DE Ag	128
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136

## INTRODUÇÃO

Desde o trabalho pioneiro de Bloembergen e Rowland (1953) e principalmente na última década tem havido um grande avanço no estudo de gradientes de campo elétrico (GCE) gerados por impurezas e defeitos da rede cristalina em metais cúbicos. A quebra de simetria da rede cristalina na vizinhança de um determinado sítio, que causa o GCE no mesmo, pode se dar através de dois mecanismos. O primeiro é a deformação da rede nas proximidades da impureza ou defeito e o outro é a redistribuição dos elétrons de condução para a blindagem da diferença de carga entre a impureza ou o defeito e os íons da matriz.

As experiências de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) realizadas por Bloembergen e Rowland (1953), Rowland (1955) e (1960) em matrizes de Cu e Al dopadas com impurezas mostraram a existência de GCE que eram sensíveis a RMN, por até cerca de 100 vizinhos destes, ou seja, pelas sete ou oito primeiras camadas de vizinhos. Na época, o modelo de blindagem utilizado era o de Thomas-Fermi. Esta blindagem exponencial fornece valores de GCE, que na região da sétima camada de vizinhos, são duas ordens de grandeza menores do que seria possível medir por RMN. Desta forma, os resultados experimentais foram explicados levando em consideração os efeitos de tamanho das impurezas. Experiências de Averbuch e outros (1959) mostraram que o fator  $\lambda$  que relaciona o GCE no sítio do núcleo com a deformação elástica da rede cristalina é  $\lambda = 1$  em lugar de  $\lambda = 60$  proposto por Bloembergen. Assim sendo as deformações de rede não podiam também explicar os resultados experimentais de RMN.

Somente depois dos resultados teóricos de Friedel (1954) e (1958), que indicaram a possibilidade de existência de oscilações da carga de blindagem a grandes distâncias das impurezas é que foi possível uma melhor interpretação dos dados experimentais. Assim sendo, os trabalhos de Kohn e Vosko (1960) e Blandin e Friedel (1960) foram os primeiros a explicar razoavelmente os resultados de Bloembergen e Rowland.

Após este êxito voltou-se a incluir o efeito de tamanho numa tentativa de explicar as diferenças entre os valores experimentais e os cálculos teóricos (Sagalyn e outros (1961) e Béal-Monod e Kohn (1968)). Também houve um grande aperfeiçoamento na técnica de ressonância nuclear, passando a ser possível detectar separadamente as linhas satélites correspondentes a diferentes camadas de vizinhos da impureza (Redfield (1963)), havendo à partir deste momento um grande desenvolvimento no campo.

Em outras matrizes cúbicas, como por exemplo a de Ag não é possível medir GCE através da RMN. Os primeiros estudos de efeitos de impurezas em Ag foram feitos através da correlação angular integral por Giffels e outros (1961) e Hinman e outros (1964).

No início da década de 70 diversas investigações de interações hiperfinas magnéticas e quadrupolares elétricas, feitas através de núcleos sonda colocados no interior de matrizes metálicas por implantação direta ou por recuo depois de reação nuclear, mostravam perturbações devidas a defeitos da rede cristalina produzidos no processo de freamento do íon sonda. Isto motivou um estudo mais detalhado do problema. O primeiro trabalho que estudou os danos produzidos por irradiação em matrizes

cúbicas, no caso a de Ag, foi o de Behar e Steffen (1972) e (1973). Neste trabalho uma folha de Ag pura foi bombardeada com partículas  $\alpha$  produzindo-se a reação nuclear  $^{109}\text{Ag}(\alpha, 2n)^{111}\text{In}$ , após o qual o íon sonda  $^{111}\text{In}$  recua provocando defeitos na rede cristalina durante o seu freamento. Como o  $^{111}\text{In}$  decai para o  $^{111}\text{Cd}$ , foi utilizada uma cascata  $\gamma$ - $\gamma$  deste último para medir os GCE pela técnica da correlação angular diferencial. A interpretação dos resultados deste tipo de experiência não é fácil pois não se sabe com segurança que tipo de defeito é produzido (átomo em posição intersticial, vacâncias, divacâncias, etc.) nem a concentração de defeitos.

Um dos motivos para a realização do presente trabalho foi o de estudar sistematicamente com o mesmo núcleo sonda  $^{111}\text{Cd}$ , na mesma matriz de Ag e também pela correlação angular diferencial os GCE produzidos por impurezas. Neste caso seria possível mudar a carga e a concentração da impureza o que facilitaria a interpretação, inclusive dando subsídios para um melhor entendimento do próprio problema de defeitos produzidos por irradiação.

As impurezas empregadas foram Cu, Au, Zn, Al, Ga, In, Sn, Sb, Bi, Pd, Rh e Ir. A interação quadrupolar produzida pelas impurezas foi estudada em função da concentração e da temperatura. Um dos aspectos interessantes do trabalho foi o estudo da interação da impureza com o íon-sonda. Encontrou-se uma forte repulsão para impurezas à direita da prata na tabela periódica enquanto que para algumas impurezas à esquerda da prata na mesma existe uma forte atração. Neste último caso, para PdAg, foi possível estudar a formação de diversas configurações de primeiros vizinhos do núcleo sonda à medida que se aumentava a con

centração da impureza. Estes resultados foram importantes inclusive na interpretação do estudo sistemático em função da temperatura.

No Capítulo I é apresentado resumidamente o problema da interação quadrupolar nuclear, sendo que no Capítulo II é tratada a técnica da correlação angular gama-gama. Um resumo de pontos importantes no campo de interações quadrupolares elétricas em metais é feito no Capítulo III, o equipamento utilizado é descrito no Capítulo IV e a apresentação dos resultados experimentais é feito no Capítulo V juntamente com a discussão dos mesmos. No Capítulo VI são apresentadas as conclusões gerais do trabalho e no Apêndice A uma estimativa simples dos GCE produzidos por impurezas em matriz de Ag.

## I - INTERAÇÃO QUADROPOLAR NUCLEAR

A distribuição de cargas elétricas no núcleo atômico interage com a distribuição de cargas não nucleares. Considerando um sistema de coordenadas com origem no centro do núcleo e as densidades de carga nuclear e não nuclear, respectivamente,  $\rho_n(\vec{r}_n)$  e  $\rho_e(\vec{r}_e)$ , podemos expressar a energia de interação eletrostática na forma:

$$H = \int_n \int_e \frac{\rho_n(\vec{r}_n) \rho_e(\vec{r}_e)}{|\vec{r}_n - \vec{r}_e|} d^3r_n d^3r_e \quad (I.1)$$

Usando a expansão

$$\frac{1}{|\vec{r}_n - \vec{r}_e|} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{q=-\ell}^{+\ell} \frac{1}{2\ell+1} \frac{r_n^\ell}{r_e^{\ell+1}} y_\ell^q(\theta_n, \phi_n) y_\ell^{-q}(\theta_e, \phi_e) \quad (I.2)$$

onde os  $y_\ell^q$  e  $y_\ell^{-q}$  são os harmônicos esféricos que descrevem a distribuição angular das cargas nucleares e não-nucleares, a equação (I.1) pode ser reescrita na forma

$$H = \sum_{\ell} \sum_{q} T_\ell^q V_\ell^{-q} \quad (I.3)$$

Em particular estamos interessados no termo onde  $\ell = 2$  que expressa a interação do gradiente de campo elétrico no sítio do núcleo com o momento de quadrupolo elétrico nuclear. O Hamiltoniano desta interação pode ser expresso por

$$H_Q = \frac{4\pi}{5} \sum_q (-1)^q T_2^q V_2^{-q} \quad (I.4)$$

onde  $T_2$  é o operador tensorial que representa o momento de quadrupolo nuclear e que no caso de um núcleo com  $A$  partículas tem componentes expressas pelo valor esperado do operador

$$T_2^q = \sum_{p=1} e_p r_p^2 Y_2^q(\theta_p, \phi_p) \quad (I.5)$$

onde  $e_p$  são as cargas pontuais no núcleo (+e para prótons e  $-e$  para neutrons) nos pontos  $(r_p, \theta_p, \phi_p)$ . O operador tensorial  $V_2$  representa o gradiente de campo elétrico no sítio do núcleo. Se o campo elétrico for proveniente de cargas pontuais  $e_c$  (por exemplo, íons numa rede cristalina) nas posições  $(r_c, \theta_c, \phi_c)$  em relação ao centro do núcleo, as componentes esféricas do tensor gradiente de campo elétrico serão dadas por:

$$V_2^q = \sum_c \frac{e_c}{r_c^3} Y_2^q(\theta_c, \phi_c) \quad (I.6)$$

Num sistema de coordenadas cartesianas arbitrário  $x'$ ,  $y'$  e  $z'$ , teremos que

$$\begin{aligned} V_2^0 &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z'^2} \right)_{r=0} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} V_{z'z'} \\ V_2^{\pm 1} &= \pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x' \partial z'} \pm i \frac{\partial^2 V}{\partial y' \partial z'} \right)_{r=0} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} (V_{x'z'} \pm i V_{y'z'}) \\ V_2^{\pm 2} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x'^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y'^2} \pm i \frac{\partial^2 V}{\partial x' \partial y'} \right)_{r=0} = \\ &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} (V_{x'x'} - V_{y'y'} \pm 2i V_{x'y'}) \end{aligned} \quad (I.7)$$

O tensor gradiente de campo elétrico é simétrico e as suas componentes, mostradas acima, são derivadas segundas do potencial criado pela distribuição de cargas externas ao núcleo.

É sempre possível encontrar um sistema de coordenadas  $x, y, z$  (sistema de eixos principais) tal que as derivadas mistas do potencial  $V$  se anulam e o tensor fica diagonal. Neste caso temos que:

$$V_2^0 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} V_{zz}$$

$$V_2^{\pm 1} = 0$$

$$V_2^{\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} (V_{xx} - V_{yy}) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} \eta V_{zz} \quad , \quad (\text{I.8})$$

onde  $\eta$  é o parâmetro de assimetria do gradiente de campo elétrico, definido como

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad . \quad (\text{I.9})$$

É conveniente definir o sistema de eixos principais de tal forma que  $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ . Isto faz com que  $0 \leq \eta \leq 1$ , por causa da equação  $\nabla^2 V = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ . Neste caso o tensor gradiente de campo elétrico  $V_2$  é determinado univocamente por dois parâmetros,  $V_{zz}$  e  $\eta$ . Se o gradiente de campo elétrico for axialmente simétrico em torno do eixo  $z$ ,  $\eta = 0$ .

Para encontrar as componentes de  $T_2$  utiliza-se o teorema de Wigner-Eckart

$$\langle I m | T_2^q | I m' \rangle = (-1)^{I-m} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ m' & q & m \end{pmatrix} \langle I || T_2 || I \rangle \quad (I.10)$$

onde  $\langle I || T_2 || I \rangle$  é o elemento de matriz reduzido de  $T_2$ .

Supondo a definição convencional do momento de quadrupolo nuclear  $Q$

$$eQ = \langle II | \sum_p e_p (3 z_p^2 - r_p^2) | II \rangle \quad (I.11)$$

ou, usando a definição de  $T_2^q$  (equação (I.5)), e aplicando novamente o teorema de Wigner-Eckart:

$$eQ = 4 \sqrt{\frac{\pi}{5}} \langle II | T_2^0 | II \rangle = 4 \sqrt{\frac{\pi}{5}} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix} \langle I || T_2 || I \rangle \quad (I.12)$$

ou seja

$$\langle I || T_2 || I \rangle = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} eQ \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix}^{-1} \quad (I.13)$$

Com este resultado as componentes de  $T_2$  são:

$$\begin{aligned} T_2^0 &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \frac{eQ}{I(2I-1)} (3I_z^2 - I^2) \\ T_2^{\pm 1} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \frac{\sqrt{6}}{2} \frac{eQ}{I(2I-1)} (I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z) \\ T_2^{\pm 2} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \frac{\sqrt{6}}{2} \frac{eQ}{I(2I-1)} I_{\pm}^2 \end{aligned} \quad (I.14)$$

onde  $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ .

Conhecidas as componentes de  $T_2$  e  $V_2$  podemos explici-

tar o Hamiltoniano da interação quadrupolar nuclear (equação I.4). Escolhendo o sistema de eixos principais e utilizando as equações (I.8) e (I.14), teremos que

$$H_Q = \hbar\omega_Q \left[ 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (\text{I.15})$$

onde

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (\text{I.16})$$

é a frequência angular de interação quadrupolar.

Calculando e diagonalizando a matriz de interação  $\langle I m' | H_Q | I m \rangle$  para o caso de spin  $I = 5/2$ , que é de interesse do presente trabalho, obtemos a seguinte equação secular

$$E^3 - 28 A^2 (3 + \eta^2) E - 160 A^3 (1 - \eta^2) = 0 \quad (\text{I.17})$$

onde  $A \equiv \hbar\omega_Q$ .

No caso de simetria axial ( $\eta = 0$ ), temos que

$$E = A | 3 m^2 - I(I+1) | \quad (\text{I.18})$$

então

$$E(m = \pm 5/2) = 10 \hbar\omega_Q$$

$$E(m = \pm 3/2) = -2 \hbar\omega_Q$$

$$E(m = \pm 1/2) = -8 \hbar\omega_Q \quad (\text{I.19})$$

Na Figura I.1 podemos ver o desdobramento quadrupolar de um nível com spin  $5/2$  sob um GCE axialmente simétrico. As frequências associadas às transições entre os subníveis podem ser calculadas a partir das diferenças de energia, valendo no caso

$$\begin{aligned}\omega_1 &= \frac{E(\pm 3/2) - E(\pm 1/2)}{\hbar} = 6 \omega_Q \\ \omega_2 &= \frac{E(\pm 5/2) - E(\pm 3/2)}{\hbar} = 12 \omega_Q \\ \omega_3 &= \frac{E(\pm 5/2) - E(\pm 1/2)}{\hbar} = 18 \omega_Q\end{aligned}\quad (\text{I.20})$$

sendo que  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ .

Então, chamando de  $\omega_0$  a frequência correspondente à transição entre os dois níveis de energia mais baixa, temos que

$$\omega_n = n\omega_0 \quad (\text{I.21})$$

onde  $n = 1, 2, 3$ .

No caso de não existir simetria axial no GCE ( $\eta \neq 0$ ), os autovalores de energia e as frequências  $\omega_n$  são função do parâmetro de assimetria  $\eta$ . Resolvendo a equação (I.17) temos que

$$\begin{aligned}E(\pm 5/2) &= 2\alpha\hbar\omega_Q \cos \frac{1}{3}(\text{arc cos } \beta) \\ E(\pm 3/2) &= -2\alpha\hbar\omega_Q \cos \frac{1}{3}(\pi + \text{arc cos } \beta) \\ E(\pm 1/2) &= -2\alpha\hbar\omega_Q \cos \frac{1}{3}(\pi - \text{arc cos } \beta)\end{aligned}\quad (\text{I.22})$$

onde

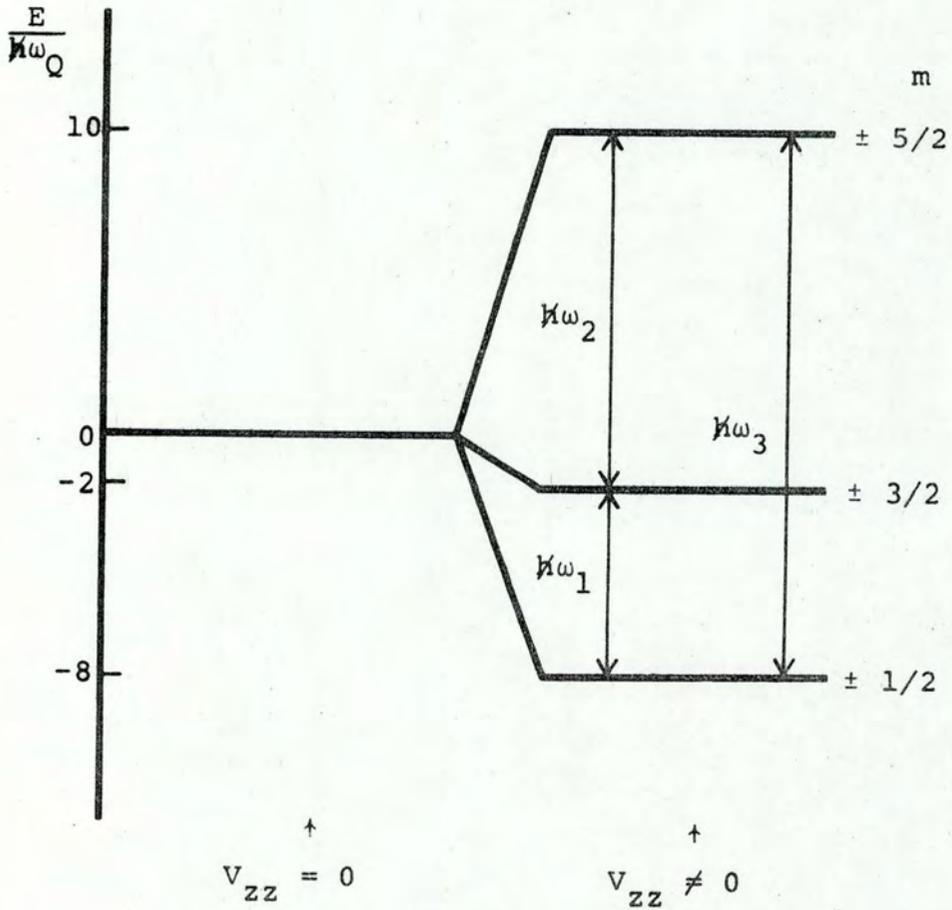


Figura I.1 - Desdobramento quadrupolar de um nível nuclear com spin 5/2 sob ação de um GCE com simetria axial.

$$\alpha = \sqrt{\frac{28}{3} (3 + \eta^2)} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{80(1 - \eta^2)}{\alpha^3} \quad (\text{I.23})$$

Na Figura I.2 podemos ver os autovalores de energia e as frequências quadrupolares graficados em função do parâmetro de assimetria  $\eta$ , para spin  $I = 5/2$ .

Como para qualquer  $\eta$  temos que  $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$ , podemos expressar  $\omega_2$  em função de  $\omega_1$  e  $\eta$ :

$$\omega_2 = \frac{\omega_1}{2} \left( \sqrt{3} \cotg \left( \frac{1}{3} \arccos \beta \right) - 1 \right) \quad (\text{I.24})$$

Na Figura I.3 podemos ver a razão  $\omega_1/\omega_2$  em função do parâmetro de assimetria  $\eta$ , para spin  $I = 5/2$ .

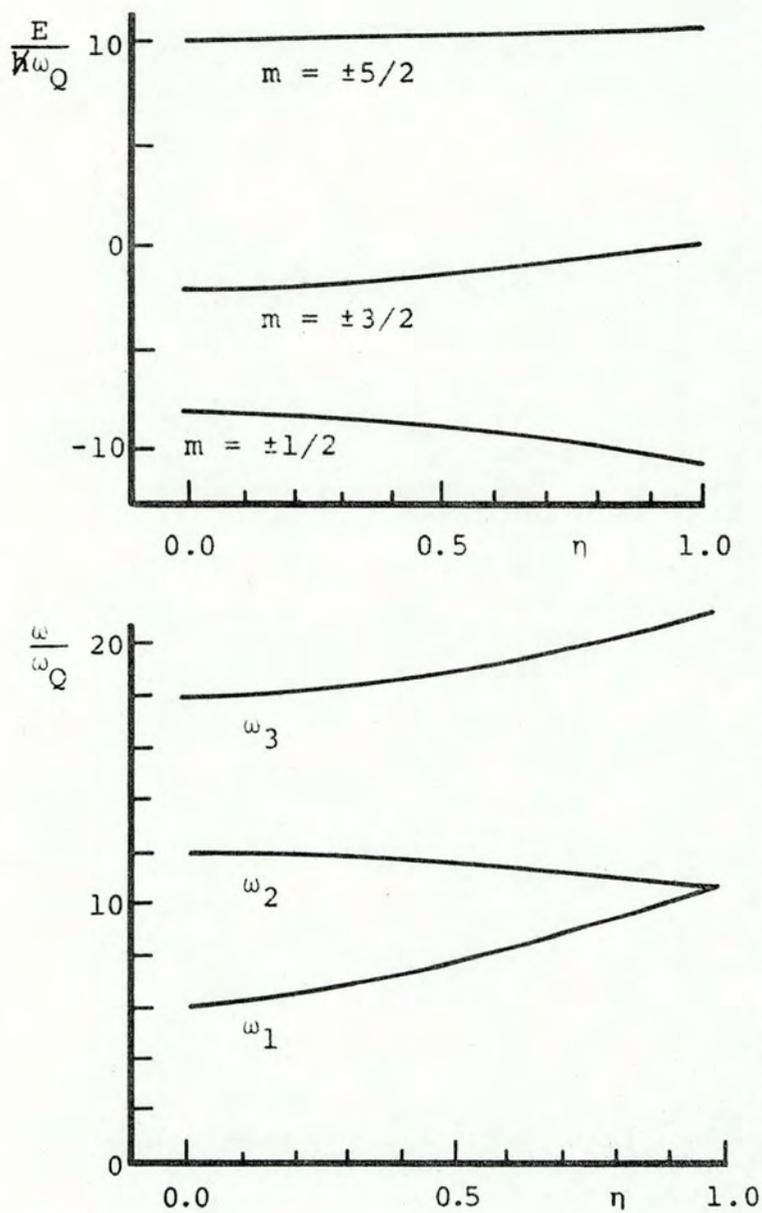


Figura I.2 - Autovalores de energia e frequências quadrupolares graficados em função do parâmetro de assimetria  $\eta$ , para spin  $I = 5/2$ .

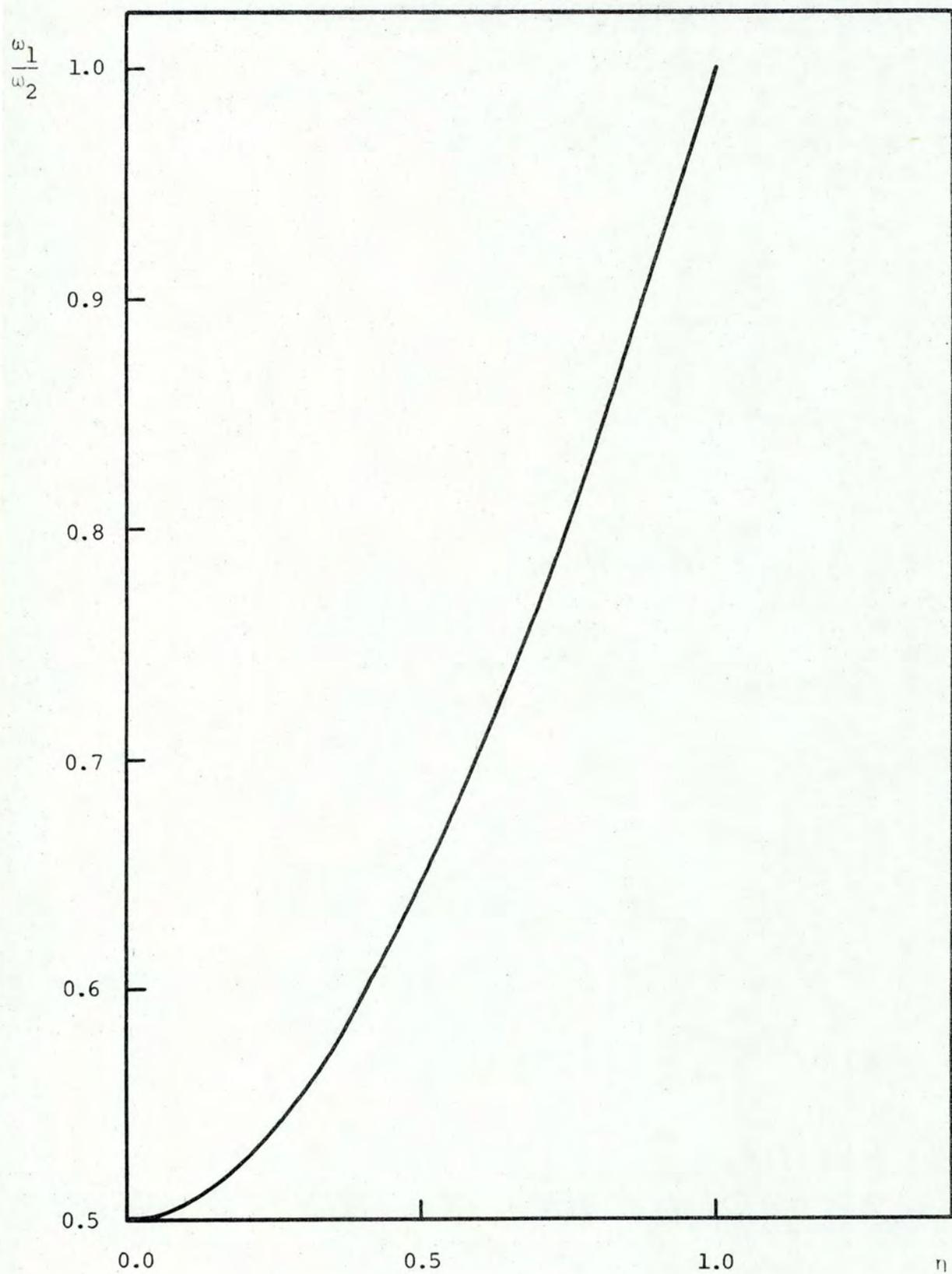


Figura I.3 - Razão  $\omega_1/\omega_2$ , das frequências quadrupolares mais baixas, em função do parâmetro de assimetria  $\eta$  para spin  $I = 5/2$ .

## II - CORRELAÇÕES ANGULARES DIRECIONAIS GAMA-GAMA

### II.1 Introdução

A probabilidade de emissão de um fóton por um núcleo excitado depende em geral do ângulo entre a direção do spin nuclear e a de emissão. Esta anisotropia somente pode ser observada se de alguma forma for obtida uma população de núcleos orientados. Um dos métodos de observá-la consiste em selecionar somente aqueles núcleos cujos spins estão posicionados em uma direção preferencial. Isto pode ser feito se os núcleos decaem através de duas radiações sucessivas  $R_1$  e  $R_2$ . A observação de  $R_1$  numa direção fixa  $\vec{K}_1$  seleciona um conjunto de núcleos que possuem uma distribuição não isotrópica de orientações de spin. Desta forma, a radiação seguinte  $R_2$  mostrará uma correlação angular definida com relação a  $\vec{K}_1$ . Vamos nos preocupar somente com as correlações angulares direcionais, pois neste trabalho detectamos somente as direções de emissão das radiações.

A situação típica num trabalho de correlação angular é a seguinte: um núcleo emite dois raios gama,  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , em cascata. De sejamos conhecer a probabilidade  $W(\theta)d\Omega$  de que  $\gamma_2$  seja emitido no ângulo sólido infinitesimal  $d\Omega$  a um ângulo  $\theta$  em relação a  $\vec{K}_1$ .

A expressão teórica para a função correlação angular direcional  $\gamma - \gamma$ ,  $W(\theta)$ , foi derivada para todos os casos de interesse. Experimentalmente, conta-se o número de coincidências entre  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  como função do ângulo  $\theta$  formado pelos eixos dos dois detectores. Como os detectores abarcam um ângulo sólido finito,

estes números  $C(\theta)$  são uma média da correlação angular verdadeira,  $W(\theta)$ , sobre os ângulos  $\theta$  distribuídos ao redor de  $\theta$  (Figura II.1). Desta forma, o número de coincidências  $C(\theta)$  deve ser corrigido e normalizado de maneira a obtermos a função  $W_{\text{exp}}(\theta)$  que poderá ser comparada com a expressão teórica a fim de que possamos extrair a informação desejada.

Se a vizinhança dos núcleos for tal que não atuam campos extranucleares, ou seja, não existe distúrbio na sua orientação quando estão no estado intermediário da cascata, pode-se obter informação sobre certas propriedades dos níveis nucleares e das radiações. No caso contrário, se conhecermos as propriedades dos níveis nucleares envolvidos e das radiações  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , podemos extrair informações sobre os campos extranucleares atuantes sobre os núcleos.

Os primeiros trabalhos teóricos e experimentais em correlações angulares direcionais foram feitos na década de 40 (Hamilton (1940), Goertzel (1946), Brady e Deutsch (1947)). A partir daí a teoria foi aperfeiçoada e generalizada (Gardner (1949), Biedenharn e Rose (1953)) e as perturbações devidas aos campos extranucleares foram também introduzidas (Alder (1952), Abragam e Pound (1953), Alder e outros (1963), Frauenfelder e Steffen (1965)). Com o aperfeiçoamento das técnicas, a correlação angular tornou-se rapidamente uma ferramenta muito utilizada na espectroscopia nuclear e na física da matéria condensada (Haas e Shirley (1973)).

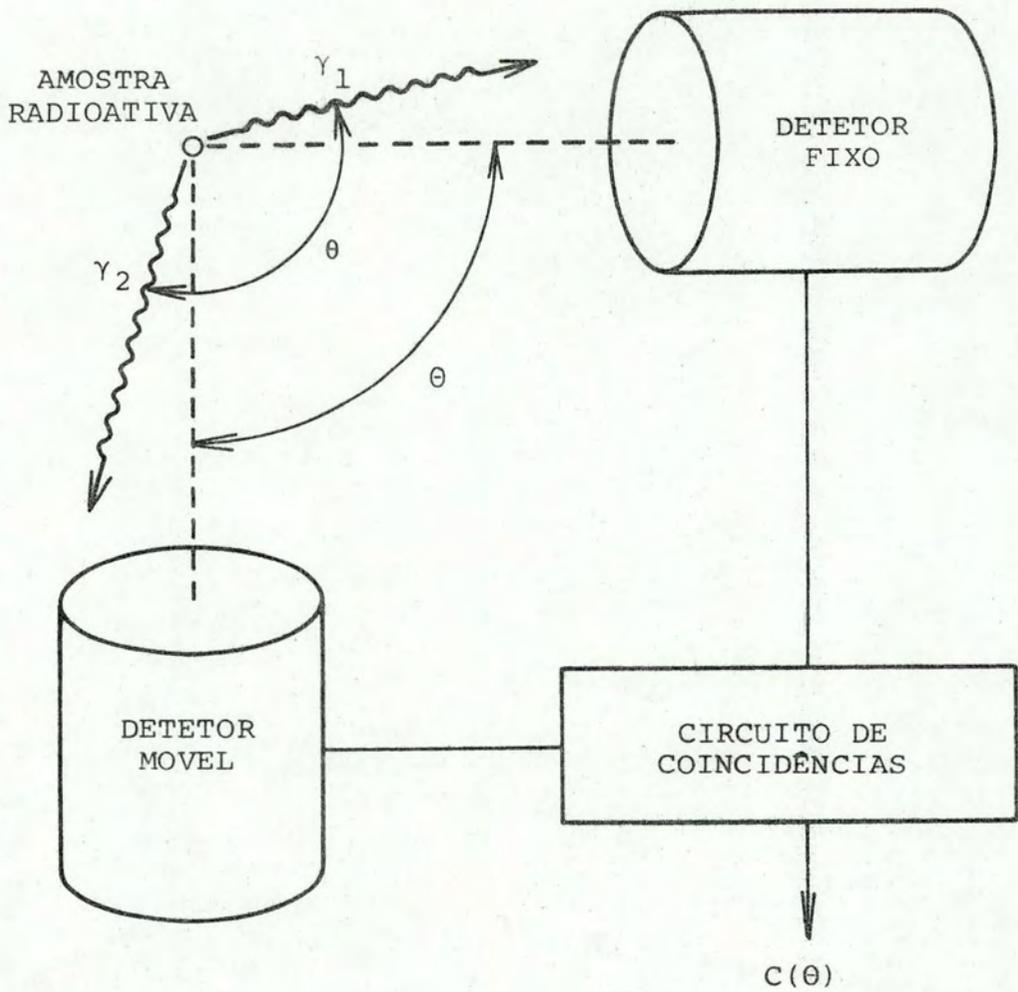


Figura II.1 - Diagrama simplificado de uma experiência para medir correlações angulares direcionais  $\gamma$ - $\gamma$ .

## II.2 Correlações Angulares Direcionais Não Perturbadas

Nesta seção suporemos que os núcleos não são perturbados por campos extranucleares, o que será verdade se a vida média  $\tau$  do estado nuclear intermediário for muito menor do que o tempo de interação  $\frac{\hbar}{\Delta E}$ , onde  $\Delta E$  é a energia de interação núcleo-campo extranuclear.

A função correlação angular  $W(\vec{K}_1, \vec{K}_2)$  é tal que  $W(\vec{K}_1, \vec{K}_2) d\Omega_1 d\Omega_2$  é a probabilidade que um núcleo, decaindo através da cascata  $I_i \rightarrow I \rightarrow I_f$ , emita duas radiações  $R_1$  e  $R_2$  nas direções  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$  dentro dos ângulos sólidos infinitesimais  $d\Omega_1$  e  $d\Omega_2$ .

A expressão para  $W(\vec{K}_1, \vec{K}_2)$  pode ser derivada utilizando-se teoria de perturbação de primeira ordem e a seguinte descrição física do processo de correlação: Um núcleo decai do nível inicial  $i$  com spin  $I_i$ , descrito pela matriz densidade  $\rho_i$ , para o nível intermediário com spin  $I$  e observa-se a radiação  $R_1$  emitida na direção  $\vec{K}_1$ . A teoria de perturbação em primeira ordem descreve este processo e possibilita a determinação da matriz densidade  $\rho(\vec{K}_1)$ . O estado intermediário  $I$  fica completamente descrito através da matriz densidade  $\rho(\vec{K}_1)$ , onde o argumento  $\vec{K}_1$  nos indica que esta depende da direção  $\vec{K}_1$  na qual foi observada a primeira radiação. A segunda transição da cascata  $I \rightarrow I_f$  é tratada da mesma maneira, diferindo somente no fato de que a matriz densidade não é conhecida a priori, mas resulta da transição precedente. A segunda transição leva a matriz densidade  $\rho_f(\vec{K}_1, \vec{K}_2)$  que descreve a correlação angular de  $R_2$  com relação à direção  $\vec{K}_1$ .

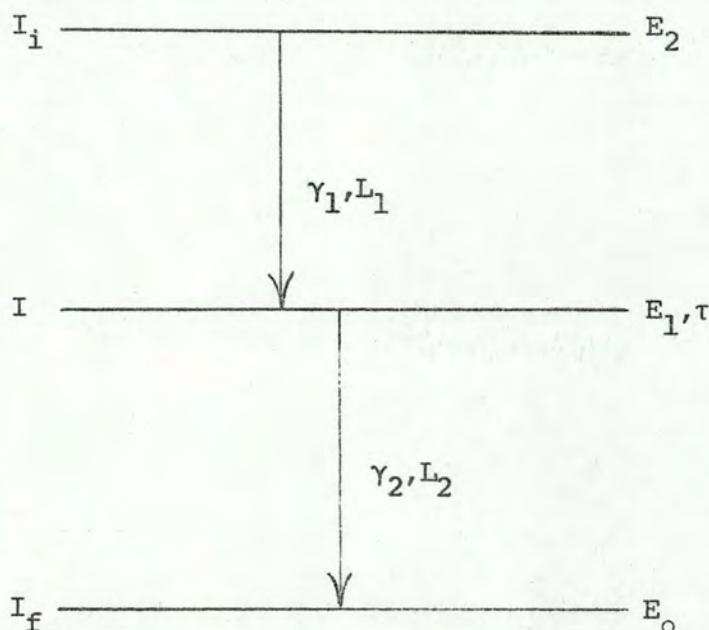


Figura II.2 - Esquema de uma cascata  $\gamma$ - $\gamma$  com características dos níveis e radiações envolvidas.

Considerando uma cascata  $\gamma$ - $\gamma$ ,  $I_i \rightarrow I \rightarrow I_f$ , na qual as multipolaridades das radiações são respectivamente  $L_1$  e  $L_2$  (Figura II.2), a forma mais conveniente de expressar a função correlação angular direcional é

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = W(\theta) = 1 + \sum_{k=2}^{k_{\text{m\acute{a}x}}} A_{kk} P_k(\cos \theta) \quad (\text{II.1})$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre  $\vec{k}_1$  e  $\vec{k}_2$ ,  $k$  é par e  $k_{\text{m\acute{a}x}} = \min(2I, 2L_1, 2L_2)$ . Os coeficientes  $A_{kk}$  podem ser separados em dois fatores dependentes respectivamente de cada uma das transições

$$A_{kk} = A_k^{(1)} \cdot A_k^{(2)} \quad (\text{II.2})$$

onde

$$A_k^{(1)} = A_k(L_1, L_1', I_i, I) \quad \text{e} \quad (\text{II.3})$$

$$A_k^{(2)} = A_k(L_2, L_2', I_f, I) \quad (\text{II.4})$$

sendo  $L$  e  $L'$  as ordens multipolares envolvidas na transição. Em geral as ordens multipolares superiores a  $L' = L + 1$  não são levadas em conta e os coeficientes  $A_k$  podem ser expressos por

$$A_k(L, L_1', I_j, I) = \frac{F_k(L, L, I_j, I) + 2\delta F_k(L, L', I_f, I) + \delta^2 F_k(L', L', I_j, I)}{1 + \delta^2}$$

onde  $\delta$  é a razão de mistura de multipolaridades ( $\delta^2$  a razão de intensidades), os coeficientes  $F_k$  se encontram tabulados em várias referências como por exemplo Frauenfelder e Steffen (1965) e Wapstra e outros (1959), sendo que o índice  $j$  é igual a  $i$  para  $A_k^{(1)}$  e igual a  $f$  para  $A_k^{(2)}$ .

Vemos então que os coeficientes  $A_{kk}$  da correlação angular dependem em geral de nove quantidades relacionadas com propriedades nucleares:

$$I_i, I, I_f, L_1, L_1', \delta_1, L_2, L_2' \text{ e } \delta_2 \quad .$$

Portanto, se alguns dos parâmetros acima já tiverem sido medidos por outras técnicas é possível, em geral, determinar os restantes univocamente pela correlação angular.

### II.3 Correlações Angulares Direcionais Perturbadas

No caso de atuarem campos extranucleares a matriz densidade  $\rho_a(\vec{K}_1)$ , que descreve o produto final da primeira transição da cascata não é idêntica à matriz densidade  $\rho_b(\vec{K}_1)$  para o estado inicial da segunda transição. Os campos extranucleares causam transições entre os diferentes estados  $m$  de  $I$ , causando assim uma mudança na matriz densidade,  $\rho_a(\vec{K}_1, 0) \xrightarrow[\text{extranuclear}]{\text{interação}} \rho_b(K_1, t)$  durante o tempo em que o núcleo, no estado intermediário, estiver exposto ao campo perturbador. Esta mudança em  $\rho(\vec{K}_1)$  pode ser descrita através de uma transformação unitária que depende da interação atuante.

Desta forma a correlação angular direcional perturbada de dois raios emitidos sucessivamente nas direções  $\vec{K}_1(\theta_1, \phi_1)$  e  $\vec{K}_2(\theta_2, \phi_2)$  em relação a um sistema de coordenadas (Figura II.3) arbitrário  $(x, y, z)$  é dada pela expressão

$$W(\vec{K}_1, \vec{K}_2, t) = \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ N_1 N_2}} \frac{A_{k_1}(1) A_{k_2}(2)}{\sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)}} G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2} Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2) \quad (\text{II.6})$$

onde  $A_{k_1}(1)$  e  $A_{k_2}(2)$  são os coeficientes da correlação angular correspondentes respectivamente à primeira e à segunda transição. Os  $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$  são os fatores de perturbação que descrevem a influência de uma interação hiperfina na dependência temporal da correlação angular, podendo serem expressos na forma

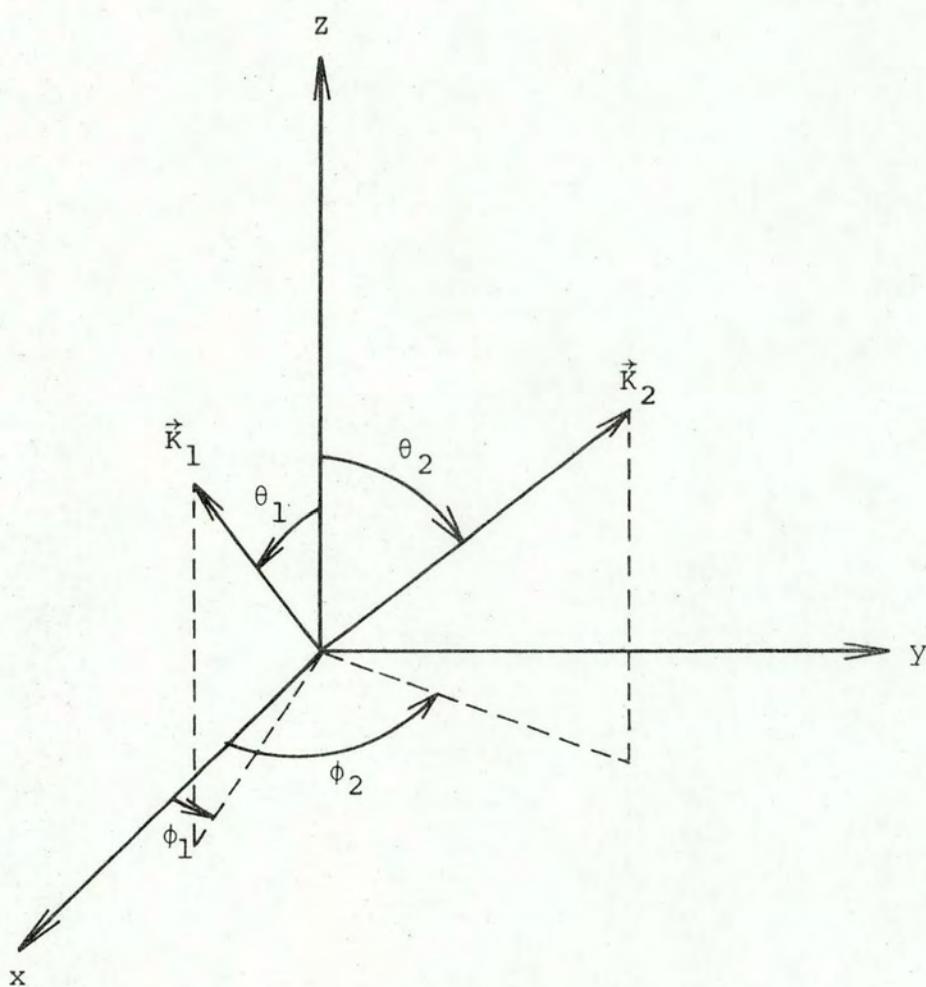


Figura II.3 - Direções de emissão das radiações  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  da cascata.

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} [(2k_1+1)(2k_2+1)]^{1/2} \quad (II.7)$$

$$\begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m'_a & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m'_b & -m_b & N_2 \end{pmatrix} \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m'_b | \Lambda(t) | m'_a \rangle^*$$

onde o operador unitário  $\Lambda(t)$  descreve a evolução temporal dos vetores de estado.

Supondo que os dois detectores estão confinados em um plano perpendicular ao eixo dos  $z$ , temos que  $\theta_1 = \theta_2 = \frac{\pi}{2}$ . Sem perda de generalidade podemos ainda escolher  $\phi_1 = 0$  e  $\phi_2 = \theta$ . Neste caso a equação (II.6) pode ser escrita como

$$W(\theta, t) = \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ N_1 N_2}} A_{k_1}^{(1)} A_{k_2}^{(2)} \phi_{k_1 k_2}^{N_1 N_2} G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) e^{iN_2 \theta} \quad (II.8)$$

onde os  $\phi_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}$  são fatores de normalização.

No caso de perturbação por interação quadrupolar estática os elementos de matriz de  $\Lambda(t)$  podem facilmente ser expressos na representação  $m$ . Chamando de  $U$  a matriz unitária que diagonaliza o Hamiltoniano  $H_Q$  da interação, temos

$$U H_Q U^{-1} = E \quad (II.9)$$

onde  $E$  é a matriz diagonal da energia com os elementos  $E_n$  (autovalores da energia). Mostra-se, por expansão da função exponencial, que é válida a relação

$$U e^{-iH_Q t} U^{-1} = e^{-iEt/\hbar} \quad (II.10)$$

Como o operador evolução temporal  $\Lambda(t)$  satisfaz a equação de Schrödinger

$$\frac{\partial}{\partial t} \Lambda(t) = -\frac{i}{\hbar} H_Q \Lambda(t) \quad (\text{II.11})$$

e estamos tratando com interação estática, ou seja,  $H_Q$  não depende do tempo, temos que

$$\Lambda(t) = e^{-iH_Q t/\hbar} \quad (\text{II.12})$$

então, usando as equações (II.11) e (II.10), temos que

$$\Lambda(t) = U^{-1} e^{-iEt/\hbar} U \quad (\text{II.13})$$

Uma vez que os elementos de matriz de  $\Lambda(t)$  na representação  $m$  podem ser expressos na forma

$$\langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle = \sum_n \langle n | m_b \rangle^* e^{-iE_n t/\hbar} \langle n | m_a \rangle, \quad (\text{II.14})$$

os fatores de perturbação da correlação angular serão dados por:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{nn'} \sigma_{nn'}(k_1, k_2, N_1, N_2) e^{-i\omega_{nn'} t/\hbar} \quad (\text{II.15})$$

onde

$$\sigma_{nn'}(k_1, k_2, N_1, N_2) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} [(2k_1+1)(2k_2+1)]^{1/2} \times \quad (\text{II.16})$$

$$\langle n | m_b \rangle^* \langle n | m_a \rangle \langle n' | m'_b \rangle \langle n' | m'_a \rangle^* \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m'_a & -m'_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m'_b & -m'_b & N_2 \end{pmatrix}$$

e

$$\omega_{nn'} = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar} \quad (\text{II.17})$$

O fator de perturbação depende então das diferenças de energia entre os vários autoestados de  $H_Q$ , bem como dos seus autovetores

No caso da amostra ser policristalina teremos um sistema de eixos de referência para o Hamiltoniano  $H_Q$  em cada microcrystal, estando estes aleatoriamente distribuídos na amostra.

A maneira mais fácil de estudar o problema é supor a função correlação angular da equação (II.6) válida para cada microcrystal. Calcula-se então o seu valor médio para todos os valores possíveis de  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$  (ver Figura II.3), com a restrição de que o ângulo entre eles permaneça constante (Devons e Goldfarb (1957)).

Assim, chega-se à expressão (Frauenfelder e Steffen (1965)):

$$W(\theta, t) = \sum_k A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos \theta) \quad (\text{II.18})$$

onde

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{\mu} G_{kk}^{\mu\mu}(t) \quad (\text{II.19})$$

Como em nosso caso estamos interessados na interação quadrupolar estática sobre um estado nuclear com  $I = 5/2$ , exis

tirão três frequências de transição entre os subníveis:  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  e  $\omega_3$ , sendo um exemplo as equações (I.20). Como estudamos amostras policristalinas, o fator de perturbação  $G_{kk}(t)$  tem a forma (Frauenfelder e Steffen (1965)):

$$G_{kk}(t) = \sigma_{k0} + \sigma_{k1} \cos \omega_1 t + \sigma_{k2} \cos \omega_2 t + \sigma_{k3} \cos \omega_3 t \quad (\text{II.20})$$

onde os  $\sigma_{kn}$  são funções só de  $\eta$  e estão tabeladas em Alder e outros (1953). Na Figura II.4 podemos ver os  $\sigma_{2n}$  em função de  $\eta$  para o caso de  $I = 5/2$ . Para o mesmo valor de spin, na Figura II.5 pode ser visto o fator de perturbação  $G_{22}(t)$  em função do tempo para alguns valores de  $\eta$ .

Considerando que  $k_{\text{máx}} = 2$ , a medida experimental de  $W(\theta, t)$  nos permite a determinação de  $G_{22}(t)$ . Conhecido  $G_{22}(t)$  é possível determinarmos as frequências  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  e  $\omega_3$ , sendo que, para  $I = 5/2$ , o parâmetro de assimetria  $\eta$  pode ser determinado através da relação (I.24). Conhecendo  $\omega_1$  e  $\eta$  podemos determinar a frequência fundamental  $\omega_0$  correspondente à mesma interação quadrupolar, porém com  $\eta = 0$ , através da relação:

$$\omega_0 = \frac{\omega_1}{\sqrt{3+\eta^2}} \frac{0.56695}{\text{sen } \frac{1}{3}(\text{arc cos } \beta)} ,$$

onde

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

Por sua vez  $\omega_0$  está relacionada com a frequência qua-

drupolar  $\nu_Q$ :

$$\nu_Q = \frac{10}{3\pi} \omega_0 = \frac{eQV_{zz}}{h} .$$

Desta forma se conhecermos o momento de quadrupolo elétrico nuclear  $Q$  podemos determinar o GCE,  $V_{zz}$ , atuante no sitio do núcleo.

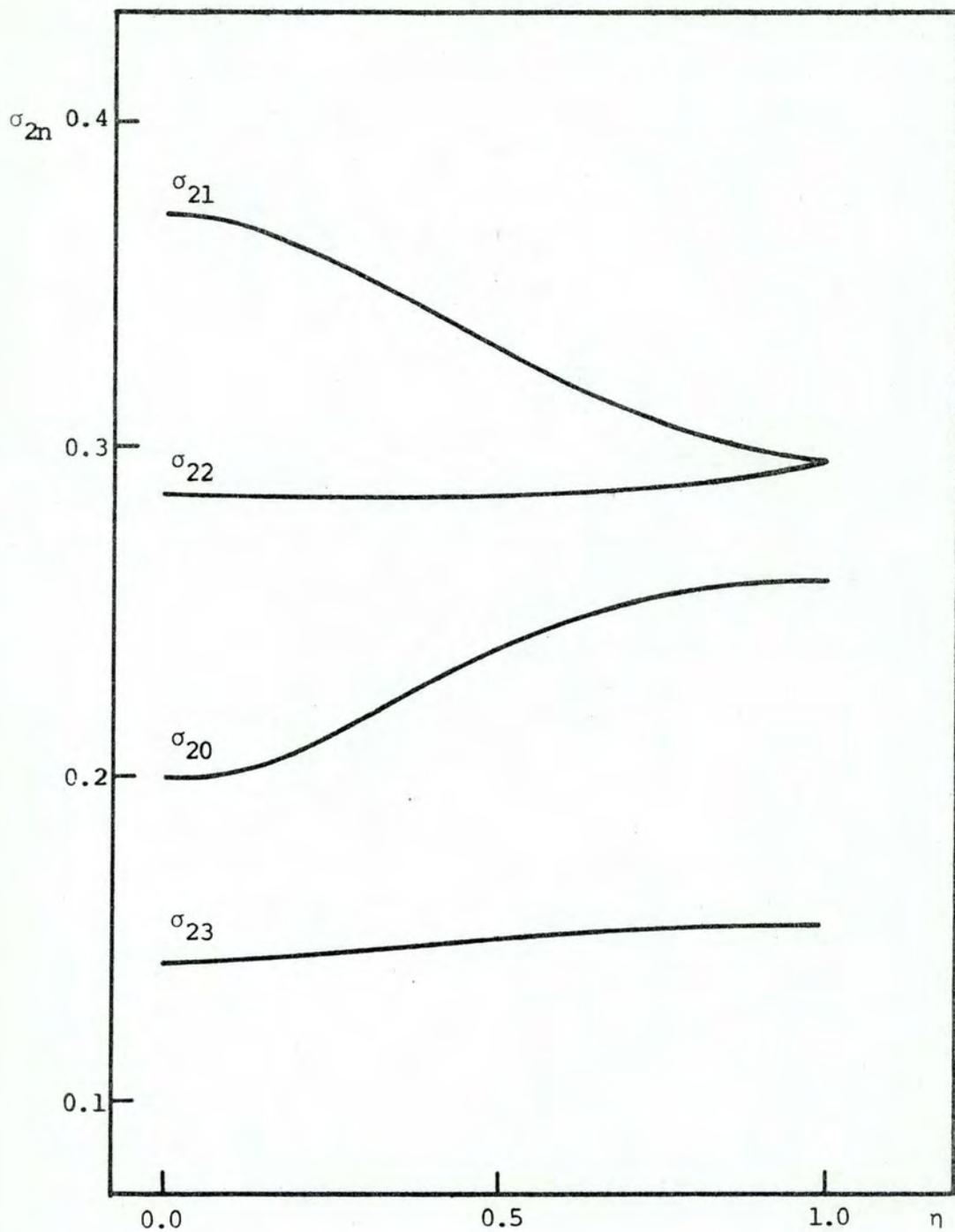


Figura II.4 - Coeficientes  $\sigma_{2n}$  graficados em função do parâmetro de assimetria  $\eta$ , para o caso em que  $I = 5/2$ .

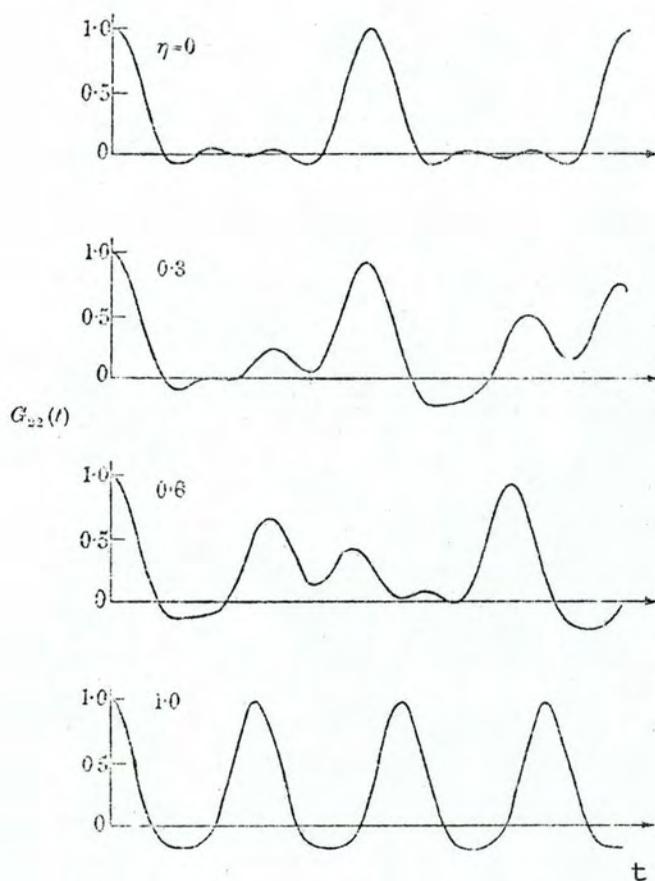


Figura II.5 - Fatores de perturbação  $G_{22}(t)$  graficados em função do tempo para quatro valores do parâmetro de assimetria  $\eta$ , no caso de  $I = 5/2$ .

### III - INTERAÇÕES QUADROPOLARES ELÉTRICAS EM METAIS

#### III.1 - Introdução

O estudo da interação quadrupolar nuclear (IQN) em sistemas metálicos é um assunto de grande interesse no momento. A principal razão para isto é a disponibilidade de uma série de técnicas experimentais capazes de medir, com grande precisão, a interação quadrupolar em estados nucleares, fundamentais e excitados. Embora os sinais das constantes de acoplamento quadrupolar nuclear fossem obtidos há mais tempo para núcleos Mössbauer, recentemente o número de núcleos para os quais os sinais podem ser observados foi estendido significativamente através da utilização de técnicas de correlação angular perturbada (CAP) (Raghavan e outros (1975)) e reorientação nuclear após excitação coulombiana (Klepper e outros (1973)). Simultaneamente, os resultados de investigações teóricas em alguns metais permitiram um melhor entendimento das várias fontes que contribuem para o gradiente de campo elétrico (GCE)  $V_{zz}$  no núcleo, quando combinado com os dados experimentais da constante de acoplamento quadrupolar  $eQV_{zz}$ , torna possível a determinação do momento de quadrupolo nuclear  $Q$ . Se já for conhecido o momento de quadrupolo nuclear  $Q$ , é possível extrair  $V_{zz}$ , no estado sólido, a partir de dados experimentais de  $eQV_{zz}$ . Então, neste caso, o GCE é uma propriedade que pode ser utilizada para testar a estrutura eletrônica calculada para o sólido. Isto é possível porque o GCE resulta de uma distribuição assimétrica

de carga no cristal, de tal forma que a determinação das diversas contribuições para o GCE pode fornecer informação sobre a distribuição de cargas eletrônicas. Num metal estas contribuições provêm dos caroços iônicos nas posições da rede cristalina, dos elétrons dos orbitais localizados e dos elétrons de condução.

### III.2 - Gradientes de Campo Elétrico em Metais Não Cúbicos

O estudo experimental e teórico das interações quadrupolares nucleares em metais não cúbicos puros é importante, para uma melhor compreensão dos fatores que influenciam estas interações, para o teste do conhecimento das funções de onda eletrônicas em metais e também por ser um embasamento necessário para a compreensão da IQN em metais imperfeitos, incluindo-se ligas metálicas.

O estudo das origens do GCE em metais não cúbicos é de grande complexidade, tanto do ponto de vista teórico como experimental. Sabemos que as fontes destes gradientes são as diversas cargas distribuídas no metal. Em princípio, a maneira mais satisfatória de calcular o GCE seria considerar todas as fontes simultaneamente e autoconsistentemente, o que não pode ainda ser feito no momento. O primeiro passo foi considerar um modelo de fontes quase independentes, ou seja, separar o problema em partes e calcular as contribuições independentemente. As contri

buições consideradas são três. Em primeiro lugar os caroços iônicos esféricos nas posições da rede cristalina juntamente com uma distribuição uniforme de carga eletrônica de compensação contribuem para o termo  $V_{zz}^i$ . De Wette (1961) e de Wette e Schacher (1965) estabeleceram um método eficiente para efetuar as somas sobre a rede envolvida neste termo. Em segundo lugar, a distribuição de carga dos elétrons de condução, na realidade, não é uniforme, sendo então necessário incluir outra contribuição ao GCE devida a este desvio, e que pode ser expressa como a soma de dois termos,  $V_{zz}^l$  e  $V_{zz}^d$ . A contribuição  $V_{zz}^l$  é o GCE no núcleo devido à distribuição não uniforme da carga eletrônica dentro de uma esfera atômica ou célula de Wigner-Seitz que envolve o núcleo e  $V_{zz}^d$  o GCE devido à distribuição não uniforme de carga eletrônica fora desta região. Finalmente, cada uma das distribuições de carga citadas acima interage com os caroços iônicos e as distorções introduzidas nos mesmos contribuem também para o GCE total. O gradiente resultante na origem é dado por (Cohen e Reif (1957)):

$$V_{zz}^t = \int (1 - \gamma(r)) \frac{2P_2(\cos \theta) \rho(\vec{r})}{r^3} d\vec{r} \quad (\text{III.1})$$

onde  $\frac{2P_2(\cos \theta) \rho(\vec{r})}{r^3} d\vec{r}$  é a contribuição ao GCE da carga entre  $r$  e  $r+dr$  e  $\gamma(r)$  é o fator de antiblindagem dependente de  $r$ . A forma funcional típica de  $\gamma(r)$  é tal que o seu valor é pequeno dentro do caroço iônico, crescendo rapidamente perto da periferia do mesmo, ficando então constante e igual a  $\gamma_\infty$  para grandes valores de  $r$ . Por esta razão o GCE total tem sido escrito na for

ma (Cohen e Reif (1957)):

$$V_{zz}^t = (V_{zz}^i + V_{zz}^d)(1 - \gamma_\infty) + V_{zz}^l(1-R) \quad (\text{III.2})$$

onde o fator de antiblindagem de Sternheimer  $\gamma_\infty$  e o fator de correção do caroço  $R$  podem ser calculados para o íon específico (Sternheimer (1966); Feiock e Johnson (1969)).  $R$  representa o efeito de antiblindagem para um estado de valência de um átomo livre. O seu valor é tipicamente menor do que a unidade e é muitas vezes considerado igual a zero. Devemos enfatizar que a expressão (III.2) é apenas uma aproximação da expressão correta (III.1).

A contribuição iônica ao GCE é dada por:

$$V_{zz}^i = \sum_N' Ze \frac{2P_2(\cos \theta_N)}{r_N^3} \quad (\text{III.3})$$

onde  $Z$  se refere à carga dos íons. As coordenadas  $\theta_N$  e  $r_N$  se referem ao  $N$ -ésimo íon da rede cristalina em relação ao íon situado na origem, que contém o núcleo em cujo sítio queremos calcular o GCE.

Para a contribuição eletrônica, a soma na equação (III.3) deve ser substituída por uma integral devido à natureza contínua da distribuição de carga eletrônica. Assim, esta contribuição é dada por:

$$V_{zz}^{el} = - \int \rho(\vec{r}) \frac{2P_2(\cos \theta)}{r^3} d\vec{r} \quad (\text{III.4})$$

sendo que a densidade de carga  $\rho(\mathbf{r})$  é dada por

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_n \int |\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 d\vec{k} \quad (\text{III.5})$$

onde a soma sobre  $n$  se refere a bandas de energia e a integral em  $\mathbf{k}$  a estados ocupados em cada banda, isto é, aqueles situados abaixo da superfície de Fermi. O fator 2 é por causa dos dois estados de spin por elétron. Desta forma, podemos reescrever a equação (III.4), e

$$V_{zz}^{el} = - 2 \sum_n \int \langle V_{zz} \rangle_{n\mathbf{k}} d\vec{k} \quad (\text{III.6})$$

onde

$$\langle V_{zz} \rangle_{n\mathbf{k}} = \langle \psi_{n\mathbf{k}}(\vec{r}) | \frac{2P_2(\cos \theta)}{r^3} | \psi_{n\mathbf{k}}(\vec{r}) \rangle \quad (\text{III.7})$$

A contribuição eletrônica para o GCE pode então ser obtida, somando-se sobre as contribuições de todos os estados ocupados ao invés de obter primeiro a densidade de carga como na equação (III.5) e então obter o GCE a partir da equação (III.4).

Assim, é preciso conhecer as funções de onda para todo o volume de Fermi ocupado e não somente para estados próximos à superfície de Fermi, como acontece no caso de propriedades magnéticas como susceptibilidade de spin e Knight-shift.

Contudo para alguns metais de transição, foi proposto por Watson e outros (1965), que a contribuição principal ao GCE é proveniente das vizinhanças da superfície de Fermi. Utilizan-

do um modelo onde a esfera de Fermi é distorcida pela componente  $\ell = 2$  do potencial cristalino, os autores acima derivaram uma expressão para o GCE que indica uma proporcionalidade deste com a densidade de estados no nível de Fermi. No caso de metais não de transição temos uma densidade de estados mais baixa no nível de Fermi e não se espera grandes contribuições deste termo.

Dois resultados experimentais recentes motivaram um exame crítico da aproximação utilizada na equação (III.2). O primeiro foi a determinação do momento de quadrupolo elétrico do estado  $5/2^+$  do  $^{111}\text{Cd}$  a partir de medidas de CAP em cristais iônicos, Raghavan e outros (1973). O valor obtido para  $Q$  difere de um fator 3 daquele obtido combinando dados experimentais em Cd metálico com cálculos teóricos de  $V_{ZZ}^{e\ell}$  baseados na equação (III.2) (Das. 1975). Em segundo lugar, Raghavan e outros (1976), determinaram  $V_{ZZ}^{e\ell}$  empiricamente subtraindo a contribuição iônica,  $(1 - \gamma_\infty)V_{ZZ}^i$ , dos GCE medidos em metais puros e ligas metálicas, utilizando fatores de Sternheimer,  $\gamma_\infty$ , calculados para íons livres. Os GCE,  $V_{ZZ}^{e\ell}$ , assim obtidos foram graficados como função de  $(1 - \gamma_\infty)V_{ZZ}^i$ , mostrando uma surpreendente correlação, que pode ser escrita na forma

$$V_{ZZ}^{e\ell} = -K(1 - \gamma_\infty)V_{ZZ}^i \quad (\text{III.8})$$

sendo que  $K$  tem valor situado entre 2 e 3. Desta forma, o GCE total será

$$V_{ZZ}^t \cong (1 - K)(1 - \gamma_\infty)V_{ZZ}^i \quad (\text{III.9})$$

A relação (III.8) põe em cheque a escolha do fator de anti-blindagem para o GCE devido aos elétrons de condução situados dentro da esfera de Wigner-Seitz, da equação (III.2), uma vez que tal escolha impede qualquer relação entre  $V_{ZZ}^{el}$  e  $(1 - \gamma_\infty)$ .

Mahapatra e outros (1977), calcularam as diversas contribuições ao GCE em Cd e Zn. Os resultados mostraram que, nestes casos, a razão  $V_{ZZ}^{el}/V_{ZZ}^i$  têm boa concordância com a que foi encontrada empiricamente por Raghavan e outros (1976). No trabalho de Mahapatra e outros, foi também discutido o problema dos fatores de antiblindagem para as diferentes contribuições ao GCE. Foi sugerido um limite inferior de  $\gamma_\infty/2$  para o fator de antiblindagem correspondente aos elétrons de condução internos à célula de Wigner-Seitz no sítio onde se quer calcular o GCE, porém externos ao caroço iônico do mesmo. Com este resultado, pelo menos para estes elétrons,  $V_{ZZ}^{el}$  é proporcional a  $\gamma_\infty$ . Utilizando os gradientes de campo elétrico obtidos com estes resultados e os dados experimentais de  $eQV_{ZZ}$  para o Cd metálico, obtém-se aproximadamente o mesmo valor para o momento de quadrupolo elétrico do estado 5/2+ do  $^{111}\text{Cd}$  que o obtido por Raghavan e outros (1973), em compostos iônicos.

Para a obtenção de resultados quantitativos sobre o GCE em metais é necessário o conhecimento preciso das funções de onda eletrônicas. Desafortunadamente não existem cálculos detalhados das funções de onda para a maioria dos metais não cúbicos de interesse do ponto de vista de I.Q.N., sendo que, já existem resultados experimentais para aproximadamente 200 sistemas metálicos.

Uma outra maneira de atacar o problema do cálculo de GCE num metal é considerar a blindagem dos caroços iônicos pelos elétrons de condução e descrever o potencial em um dado sítio como uma soma das contribuições de potenciais blindados esfericamente simétricos centrados nos outros pontos da rede cristalina. Este caminho foi utilizado inicialmente por Sholl (1967) e é muito conveniente para calcular a contribuição ao GCE oriunda dos íons,  $V_{ZZ}^i$ , juntamente com a dos elétrons de condução externos ao caroço do íon central,  $V_{ZZ}^d$ . Como as propriedades do caroço iônico central não são levadas em conta no cálculo, não se pode obter nenhuma informação sobre  $V_{ZZ}^l$ , a contribuição ao GCE devida aos elétrons de condução localizados no interior da esfera atômica, no sítio onde se quer calcular o GCE. Suporemos que os potenciais iônicos a serem blindados são potenciais coulombianos puros devidos a cargas pontuais  $Ze$ , onde  $Z$  é o número de elétrons que os átomos cedem à banda de condução. É bom frisar que no cálculo não serão levados em conta efeitos de correlação e de troca. Também é digno de nota que a carga de blindagem associada com o átomo situado na origem pode ser considerada como incluída na soma sobre a rede, pois ela não contribui ao GCE devido a sua simetria esférica. No entanto, se forem levados em conta efeitos de polarização devemos salientar que: a) a distribuição de carga eletrônica, tanto dos elétrons dos caroços iônicos como dos elétrons livres, que inicialmente era esfericamente simétrica, será polarizada se houver um GCE. Entretanto, o efeito de somas sobre ordens multipolares mais altas do que a monopolar são negligenciáveis (Taylor (1962));

b) a carga de blindagem associada com o átomo central será distorcida pelo GCE devido às cargas externas à célula de Wigner-Seitz do átomo central (Kaufman e outro (1978)). Esta contribuição ao GCE é proporcional a  $V_{zz}^{ext} = V_{zz}^i + V_{zz}^d$  e pode ser incluída através de um fator multiplicativo, o qual pode ainda depender da densidade eletrônica e da temperatura.

Considerando um gás de elétrons livres e utilizando uma teoria de blindagem linear, o potencial blindado  $V_b(r)$  pode ser obtido a partir do potencial não blindado através da relação (Harrison (1970)):

$$V_b(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{V(k)}{\epsilon(k)} \frac{\text{sen } kr}{kr} k^2 dk \quad (\text{III.10})$$

onde os  $V(k)$  são as componentes de Fourier de  $V(r)$  e  $\epsilon(k)$  é a função dielétrica estática, que contém toda a informação sobre a densidade média dos elétrons de condução.

Vamos supor que o GCE é axialmente simétrico. Desta forma, o GCE produzido por um íon blindado colocado a uma distância  $r$  e cujo vetor posição faz um ângulo  $\theta$  com o eixo de simetria, pode ser expresso como (Scholl (1967)):

$$V_{zz}(r) = \frac{2}{3} (1 - \gamma_\infty) P_2(\cos \theta) r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} V_b(r) \right) \quad (\text{III.11})$$

O potencial blindado  $V_b(r)$  pode ser calculado em diversas aproximações, das quais a mais simples é a de Thomas-Fermi. Nesta aproximação a função dielétrica é dada por

$$\epsilon(k) = 1 + \frac{\chi}{k^2} \quad (\text{III.12})$$

com  $\chi = (6\pi n_0 e^2 / \epsilon_F)^{1/2}$  onde  $n_0$  é a densidade eletrônica média e  $\epsilon_F$  a energia de Fermi. O potencial blindado é então expresso por:

$$V_b^{T.F.}(r) = Ze \frac{e^{-\chi r}}{r} \quad (\text{III.13})$$

O GCE devido a um íon blindado pode ser calculado então pela expressão:

$$V_{zz}^{T.F.}(r) = 2(1 - \gamma_\infty) P_2(\cos \theta) Ze \frac{e^{-\chi r}}{r^3} (1 + \chi r + \chi^2 r^2 / 3) \quad (\text{III.14})$$

O cálculo quântico da blindagem por um gás de elétrons livres nos dá a função dielétrica estática de Hartree que é expressa por (Harrison (1970)):

$$\epsilon(k) = 1 + \frac{1}{2\pi a_H k_F \eta^2} \left( \frac{1-\eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| + 1 \right) \quad (\text{III.15})$$

com  $\eta = k/2k_F$ ,  $K_F = (3\pi^2 n_0)^{1/3}$  e  $a_H = \hbar^2 / me^2$  onde  $k_F$  é o vetor de onda de Fermi e  $a_H$  é o raio de Bohr.

O potencial blindado correspondente a esta função dielétrica não tem expressão analítica simples. Próximo a origem o potencial varia como  $\frac{1}{r}$ , depois ele passa a variar mais rapidamente como um potencial Thomas-Fermi e para distâncias da ordem dos primeiros vizinhos o potencial passa a oscilar. A forma assintótica do potencial blindado de Hartree,  $V_b^{H.A.}(r)$ , pode ser obtida por integração por partes com a utilização das singularidades da primeira derivada de  $\epsilon(k)$  em  $k = 2k_F$  (Harrison

(1970)). Desta forma:

$$V_b^{H.A.} = \frac{2Ze}{\pi a_H [\epsilon(2k_F)]^2} \frac{\cos 2k_F r}{(2k_F r)^3} \quad (\text{III.16})$$

Uma expressão similar foi obtida por Friedel (1954), considerando o espalhamento assintótico de potenciais esfericamente simétricos.

Devemos salientar que a forma oscilatória do potencial é resultado direto da singularidade na primeira derivada da função dielétrica que por sua vez aparece por causa do corte brusco na densidade de estados em  $k = k_F$ , introduzida pela distribuição de Fermi. Somente a amplitude das oscilações depende da forma do potencial não blindado.

A partir da equação (III.16) podemos chegar a uma expressão para o GCE devido a um íon blindado, que vale (Sholl (1967)):

$$V_{zz}^{H.A.}(r) = - \frac{4Ze(1 - \gamma_\infty) P_2(\cos \theta) (2k_F)^2}{3\pi a_H [\epsilon(2k_F)]^2} \times \\ \times \frac{\{7(2k_F r) \text{sen}(2k_F r) + (15 - (2k_F r)^2) \cos(2k_F r)\}}{(2k_F r)^5} \quad (\text{III.17})$$

No limite em que  $k_F r \gg 1$ , temos que

$$V_{zz}^{H.A.}(r) = \frac{4Ze(1 - \gamma_\infty) P_2(\cos \theta) (2k_F)^2}{3\pi a_H [\epsilon(2k_F)]^2} \frac{\cos 2k_F r}{(2k_F r)^3} \quad (\text{III.18})$$

O GCE no sítio de um núcleo em alguns metais não cúbic

cos, devido às cargas externas ao caroço iônico,  $(V_{ZZ}^i + V_{ZZ}^d)$ , foi calculado por Lodge e Sholl (1974), através do formalismo de potenciais blindados utilizando a função dielétrica de Hartree. Os resultados mostraram que os elétrons de condução blindam parcialmente a contribuição dos íons ( $V_{ZZ}^d \approx 30\%$  de  $V_{ZZ}^i$ ). A comparação dos resultados teóricos com os experimentais para Mg, Cd e In, mostra que se o método de cálculo for válido, e não há razões para duvidar disto, a maior contribuição ao GCE provém dos elétrons de condução localizados no caroço iônico na origem. Esta contribuição, nestes casos, é no mínimo três vezes maior do que a das cargas externas ao caroço do íon central.

### 111.3 - Gradientes de Campo Elétrico em Metais Cúbicos Dopados com Impurezas

Num metal cúbico, devido à simetria da rede cristalina, o GCE no núcleo dos átomos é nulo. Ao se colocar átomos de impureza com carga ou tamanho diferentes daquelas da matriz cúbica, quebra-se a simetria da mesma, passando então a existir um GCE nas vizinhanças da impureza.

Consideremos  $\Delta Z$  a diferença de valência entre os átomos de impureza e os da matriz hospedeira. No caso de uma impureza com valência  $Z'$  dissolvida num metal monovalente, como a prata, temos que  $\Delta Z = Z' - 1$ . No caso da impureza ocupar um sítio regular e não distorcer a rede cristalina da matriz a carga extra que deverá ser blindada pelos elétrons de condução, em uni

dades de carga eletrônica, será igual à diferença de valência  $\Delta Z$ . No entanto, se houver diferença de volume entre os átomos de impureza e os da matriz teremos três efeitos adicionais ao efeito de carga. Os dois primeiros efeitos são correções ao cálculo do GCE devido à diferença de carga entre os átomos de impureza e da matriz. O primeiro efeito de tamanho é o fato de que os átomos da matriz que forem vizinhos de uma impureza com tamanho diferente ocuparão posições diferentes daquelas que ocupariam na rede cristalina perfeita. Desta forma os GCE devidos ao efeito de carga devem ser calculados nas novas posições ocupadas. O segundo efeito de tamanho consta de uma variação na diferença de carga entre a impureza e a matriz por causa da diferença de volume entre a célula de Wigner-Seitz da impureza e da matriz, que ocasiona uma variação na densidade de carga iônica no sítio da impureza. Neste caso a diferença de valência efetiva pode ser expressa como (Blatt (1957)):

$$\Delta Z_{ef} = \left(1 - \frac{3}{\gamma} \frac{1}{a} \frac{da}{dc}\right) \Delta Z \quad (\text{III.19})$$

onde  $\gamma$  é uma função da razão de Poisson que vale 1.35 para a prata e  $\frac{1}{a} \frac{da}{dc}$  é a mudança percentual no parâmetro de rede por unidade de concentração da impureza. O terceiro efeito é o efeito de tamanho propriamente dito. A diferença de tamanho entre os átomos de impureza e da matriz causa uma distorção que destrói a simetria cúbica da rede cristalina quando vista dos sítios vizinhos da impureza.

Na Tabela III.1 podemos ver valores de  $\frac{1}{a} \frac{da}{dc}$  e  $\Delta Z_{ef}$

para algumas impurezas em prata.

Tabela III.1 - Efeitos de tamanho para diversas impurezas em matriz de prata

IMPUREZA	$\frac{1}{a} \frac{da}{dc}$	$\Delta Z$	$\Delta Z_{ef}$
Au	-0.00819	0	0.018
Cu	-0.0871	0	0.185
Zn	-0.0417	1	1.093
In	0.067	2	1.826
Sn	0.093	3	2.760
Bi	0.187	4	3.584

Detalhes sobre o cálculo de GCE produzidos pelo efeito de tamanho propriamente dito, podem ser vistos em Sagalyn e outros (1961) e Sagalyn e Alexander (1977).

O cálculo do GCE produzido pela diferença de carga entre os átomos de impureza e os da matriz  $\bar{e}$ , em princípio, bastante simples se usarmos o formalismo de potenciais blindados. É simples porque neste caso se quer calcular o GCE devido a um átomo de impureza ou a configurações de poucos átomos, não havendo então, os problemas de convergência que existem nas somas sobre a rede em metais não cúbicos.

Devemos salientar novamente que através deste formalismo podemos calcular somente a contribuição ao GCE devido às cargas externas ao carôço iônico na origem. O efeito dos elé

trons localizados na região do íon central pode ser incorporado através de um fator multiplicativo como no caso da relação empírica (III.9).

Apesar da aparente simplicidade nos cálculos dos GCE produzidos por impurezas em metais cúbicos (Kohn e Vosko (1960) e Blandin e Friedel (1960)), eles só funcionam para a região assintótica, dando valores muito diferentes quando se trata de sítios primeiros vizinhos das impurezas. As teorias acham-se, então, pouco desenvolvidas, sabendo-se menos no campo de impurezas em metais cúbicos do que no caso de metais não cúbicos.

### III.4 - Dependência com a temperatura do GCE em metais

A dependência com a temperatura da frequência de interação quadrupolar  $\nu_Q$ , em metais não cúbicos, tem sido medida através de numerosas técnicas. Este estudo sistemático tomou impulso depois das medidas em Cd metálico, Raghavan (1971), que mostraram um comportamento aparentemente anômalo na variação de  $\nu_Q$  com a temperatura. Foi constatado que o efeito de temperatura medido tinha sinal oposto e uma magnitude maior do que era esperado ao procurar explicá-lo através da expansão da rede cristalina. O estudo sistemático de  $\nu_Q$  em função da temperatura levou à descoberta de que na maioria dos casos estudados era válida a relação (Heubes e outros, (1974); Christiansen e outros, (1976):

$$\nu_Q(T) = \nu_Q(0) (1 - \alpha T^{3/2}) \quad (\text{III.20})$$

onde  $\alpha$  é uma constante e  $\nu_Q(0)$  é a frequência quadrupolar em  $T=0\text{K}$ . O intervalo de temperaturas em que esta relação é válida vai de 0 K até o ponto de fusão do metal em muitos casos e a variação de  $\nu_Q(T)$  pode chegar a 50% neste intervalo. Esta dependência é válida tanto em metais não cúbicos puros como em ligas binárias diluídas destes metais.

Watson e outros, (1965), seguiram a possibilidade de uma forte dependência do GCE com a temperatura, devida a elétrons de condução próximos à superfície de Fermi, originada por uma repopulação de estados de diferente simetria espacial. Se atribuirmos a este mecanismo a grande variação com a temperatura do GCE atuante sobre impurezas diluídas em metais não cúbicos, es-

te efeito deveria, em princípio, ser uma característica da matriz somente. Entretanto para Ta, Cd e Sc em matriz de Ti (Kaufmann e outros, (1974) e Reno e outros (1974)) as dependências do GCE com a temperatura diferem significativamente, mostrando que o mecanismo proposto por Watson e Gossard não é em geral válido.

Piecuch e Janot elaboraram uma teoria mais detalhada para o efeito de elétrons de condução próximos à superfície de Fermi, no caso de metais de transição puros. Foram feitas predições quantitativas do efeito de temperatura em metais 3d, 4d e 5d puros (Piecuch e Janot, (1977)). Nos metais s-p para os quais existem muitos dados experimentais de GCE, foi demonstrada recentemente a importância das vibrações da rede cristalina para explicar a dependência do GCE com a temperatura. Isto também nos mostrou que neste caso os efeitos devidos a elétrons próximos à superfície de Fermi não são uma contribuição majoritária para esta dependência. Kolk, (1976), discutiu as condições sob as quais as considerações sobre a superfície de Fermi são mais ou menos importantes comparadas às vibrações da rede cristalina.

Diversos autores mencionaram as vibrações da rede cristalina com o fim de explicar a dependência de  $v_Q$  com T (p. ex. Simmons e Slichter, (1961), mas os primeiros a demonstrar que estas poderiam justificar pelo menos qualitativamente as fortes dependências observadas foram Quitmann e outros, (1975). A suposição básica destes autores foi de que o GCE total seria de alguma forma proporcional à contribuição da rede (esta suposição foi confirmada pela correlação universal, Raghavan e outros, (1976)). Desta forma a componente  $V_{ij}$  do tensor GCE, calculada na origem, é função das posições instantâneas  $r^{(n)}(t) = r_0^{(n)} + \Delta x^{(n)}(t)$ , dos íons

da rede cristalina, onde  $r^{(n)}$  são as posições de equilíbrio,  $\Delta x^{(n)}(t)$  os deslocamentos iônicos dependentes do tempo e  $n$  um índice que identifica os íons, excluindo-se o da origem. Expandindo  $V_{ij}$  em série de Taylor em torno da posição de equilíbrio e tomando uma média temporal, obtém-se a expressão:

$$\begin{aligned} \langle V_{ij}(\{r^{(n)}(t)\}) \rangle &= V_{ij}(\{r_0^{(n)}\}) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \sum_{\ell, m} \frac{\partial^2 V_{ij}(\{r^{(n)}\})}{\partial x^{(\ell)} \partial x^{(m)}} \Big|_{\{r_0^{(n)}\}} &\langle \Delta x_{\mu}^{(\ell)}(t) \Delta x_{\nu}^{(m)}(t) \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.21})$$

onde os subíndices  $\mu, \nu = 1, 2$  e  $3$ , referem-se às componentes  $x, y$  e  $z$ . O termo linear não aparece porque a média temporal de  $\Delta x^{(n)}$  se anula. Neste ponto foi feita a suposição de que a equação acima poderia ser aproximada pela expressão

$$V_{ij} = V_{ij}^0 + C \langle (\Delta x)^2 \rangle \quad (\text{III.22})$$

onde o deslocamento quadrático médio é dado, de acordo com a aproximação harmônica de Debye, por:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{MK_B \theta_D} \left[ \frac{1}{4} + \frac{T}{\theta_D} \int_0^{\theta_D/T} \frac{z dz}{e^z - 1} \right] \quad (\text{III.23})$$

onde  $\theta_D$  é a temperatura de Debye,  $K_B$  a constante de Boltzmann e  $M$  a massa dos íons da matriz. A dependência do GCE com a temperatura, em In, foi assim razoavelmente bem ajustada através dos dois parâmetros  $V_{zz}$  em  $T = 0$  K e o coeficiente  $C$ .

Devemos salientar o fato de que aproximar o 2º termo da eq. (III.21) por  $C\langle(\Delta x)^2\rangle$  implica considerar as vibrações não correlacionadas, isto é, considerar uma rede de íons idênticos e independentes. Assim sendo a aproximação não é correta para uma rede de cargas puntuais com potenciais Coulombianos não blindados, pois se uma carga puntual vibrar isotropicamente de maneira que se parece com uma distribuição de carga esfericamente simétrica, ela aparecerá na média temporal como um monopolo puntual na posição de equilíbrio do íon. No caso de um metal real os elétrons de condução estão distribuídos através da rede cristalina e podem ser considerados como vibrando com os íons. Assim o potencial iônico efetivo não é coulombiano e este mecanismo poderia ser responsável pelo termo  $C\langle(\Delta x)^2\rangle$  do GCE, cuja importância foi demonstrada por Quitmann e outros.

Partindo da suposição de que os elétrons do metal são os intermediários no efeito das vibrações de sobre o GCE, Jena, (1976) e Collins e Benczer-Koller, (1978), mostraram independentemente que considerando o espalhamento de elétrons por fônons é possível explicar a dependência observada do GCE com a temperatura. Os autores acima trataram somente o termo eletrônico local ao qual deve ser adicionado o GCE devido aos íons da rede, que inclui os efeitos da expansão térmica.

A influência da temperatura nos pseudo-potenciais é introduzida segundo Kasowski, (1969), da seguinte forma:

$$\langle k+K | V_{pp} | k \rangle = e^{-W(K,T)} \langle k+K | V_{pp}^0 | k \rangle \quad (\text{III.24})$$

onde  $W(K,T)$  é o fator de Debye-Waller que é proporcional ao des

locamento quadrático médio dos íons da rede e que por sua vez, na aproximação harmônica de Debye é dado por

$$W(K, T) = \frac{1}{2} K^2 \langle (\Delta x)^2 \rangle \quad (\text{III.25})$$

onde  $\langle (\Delta x)^2 \rangle$  é dado pela eq. (III.23). Com coeficientes dados pela eq. (III.24) Jena construiu as pseudo-autofunções e calculou a densidade de carga eletrônica como função da temperatura. Com esta distribuição de carga eletrônica foi calculado o GCE, que é dado por

$$V_{ZZ}(T) = V_{ZZ}(0) \left[ 1 - \beta \Phi(T/\theta_D) \right] \quad (\text{III.26})$$

onde  $\Phi(T/\theta_D)$  é a quantidade entre colchetes na eq. (III.23). Em baixas temperaturas  $\Phi(T/\theta_D)$  aproxima-se do seu valor a 0 K com dependência em  $T^2$  e em altas temperaturas esta função cresce linearmente com T e, segundo Jena, passando por uma região intermediária onde tem aproximadamente um comportamento com  $T^{3/2}$ . Desta forma pode ser explicada a variação do GCE num certo intervalo de temperatura.

Um outro caminho foi sugerido por Nishiyama e outros, (1976), que consideraram o formalismo de blindagem da carga iônica pelos elétrons de condução.

Expressando o GCE como uma soma sobre a rede de contribuição de íons blindados localizados em posições  $\vec{r}_i$ , introduzindo as vibrações térmicas considerando  $\vec{r}_i(t) = \vec{r}_i^0 + \Delta \vec{x}_i(t)$  e fazendo uma média temporal, os autores acima derivaram a expressão (Nishiyama e outros, 1976 e Nishiyama e Riegel, 1978):

$$V_{zz}(T) = \frac{\alpha(1-\gamma^\infty)}{12\pi^3} \int \frac{V_c(\vec{q})}{\epsilon(\vec{q})} q^2 P_2(\cos \theta_q) \times \\ \times \left[ S(\vec{q}) - 1 \right] e^{\frac{-q^2 \langle (\Delta x)^2 \rangle}{3}} d\vec{q} \quad (\text{III.27})$$

onde  $\left[ S(\vec{q}) - 1 \right] = \sum_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i^0}$  é o fator de estrutura para a rede estática e  $\alpha$  é um número que ajusta o valor apropriado do fator de antibrindagem para o determinado metal. Note-se que cada componente do espaço de Fourier tem em princípio uma dependência diferente com a temperatura. Para comparações precisas com resultados experimentais é necessário calcular exatamente a expressão (III.27). No entanto, é possível utilizar uma aproximação assintótica levando em conta a singularidade de  $\epsilon(q)$  em  $q = 2K_F$  e também o fato de que os outros fatores da integral são funções contínuas de  $q$  em  $q = 2K_F$ , originando-se a expressão:

$$V_{zz}(T) = \alpha(1-\gamma^\infty) V_{zz}^b(T) e^{\frac{-4K_F^2 \langle (\Delta x)^2 \rangle}{3}} \quad (\text{III.28})$$

onde  $V_{zz}^b(T)$  é a soma sobre a rede estática de GCE devidos a potenciais blindados dados pela eq. (III.10), que inclui a expansão térmica da rede, e na exponencial temos o fator de Debye-Waller que mostra explicitamente a dependência em  $K_F$ , o vetor de onda de Fermi. O cálculo da expressão (III.28) com os valores conhecidos de  $K_F$ ,  $\langle (\Delta x)^2 \rangle$  e parâmetro de rede em função da temperatura, mostrou resultados que descrevem bastante bem a dependência do GCE com a temperatura em Zn, Cd, In e Sb. A fonte dominante desta dependência é o fator de Debye-Waller, mas é necessário incluir a expansão da rede cristalina que está contida

no  $V_{zz}^b(T)$  para se obter uma boa concordância com os dados experimentais.

## IV - MÉTODO DE MEDIDA E EQUIPAMENTO EMPREGADO

### IV.1 - Métodos de Medida de $W(\theta, t)$

A função correlação angular experimental  $W(\theta, t)$  é obtida através da contagem do número de coincidências entre as radiações  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  em diversos ângulos  $\theta$ , bem como do tempo decorrido entre as detecções de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ .

A resolução em tempo do equipamento de medida é finita e pode ser aproximada por uma gaussiana que tem largura a meia altura igual a  $\tau_R$ , o chamado tempo de resolução. Devido a isto, dependendo da vida média  $\tau$  do estado intermediário da cascata  $\gamma - \gamma$  utilizada, teremos diferentes situações que têm como limites os casos:

a)  $\tau \ll \tau_R$  (método integral) - neste caso as medidas de coincidências só podem ser feitas em função do ângulo  $\theta$  pois é impossível separar no tempo as detecções de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ . Portanto, o método da correlação angular integral não permite a observação de detalhes da evolução temporal do estado intermediário, sendo que o fator de perturbação medido representa uma média no tempo do fator de perturbação real.

b)  $\tau \gg \tau_R$  (método diferencial) - neste caso se pode observar detalhes da evolução temporal da função correlação angular, ou seja, pode-se determinar o fator de perturbação como função do tempo. Na Figura IV.1 vemos o que se observa experimentalmente, em cada ângulo na ausência de perturbação externa, ou seja, uma convolução da gaussiana que representa a resolução

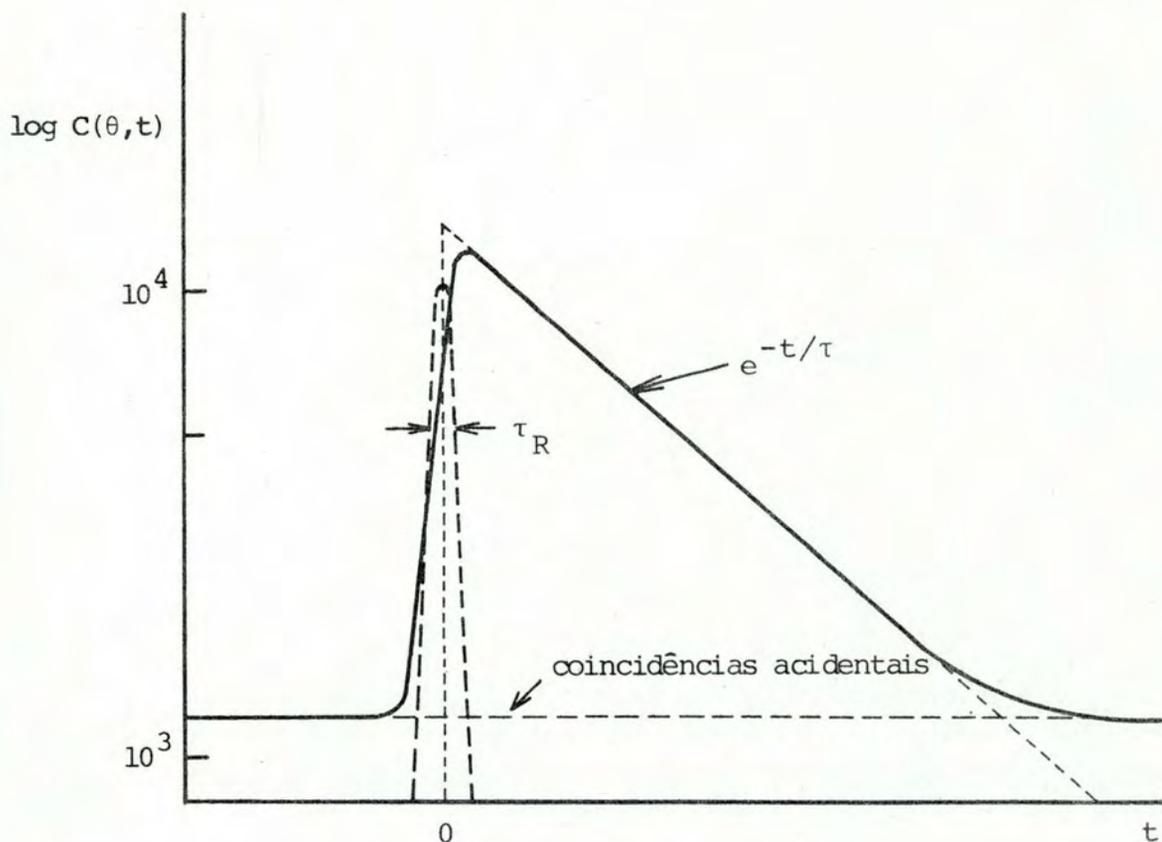


Figura IV.1 - Para cada ângulo entre os detectores mede-se a convolução da resolução em tempo com o decaimento exponencial das coincidências devido à vida média  $\tau$  do estado intermediário, superposto às coincidências acidentais.

em tempo com o decaimento exponencial do número de coincidências, devido à vida média do estado intermediário. Quanto existir uma perturbação externa, o fator de perturbação medido será também uma convolução da resolução em tempo com o fator de perturbação real.

#### IV.2 - Equipamento Utilizado na Medida de Correlações Angulares Diferenciais Perturbadas

Na Figura IV.2 apresentamos um diagrama em bloco do equipamento utilizado nas medidas de CADP. O sistema é do tipo convencional "rápido-lento" e utiliza duas fotomultiplicadoras RCA-8575 acopladas a cristais cintiladores de NaI (Tl) com 7,6 cm de diâmetro e 7,6 cm de comprimento. Um dos detectores é fixo e foi utilizado na detecção dos gamas de 172 KeV e o outro, móvel, foi utilizado na detecção dos gamas de 247 KeV. Os detectores foram posicionados alternadamente em ângulos de  $90^\circ$  e  $180^\circ$  um em relação ao outro, sendo feitas automaticamente as mudanças de posição. Com o fim de compensar parcialmente o efeito do decaimento da intensidade da fonte ( $T_{1/2} = 2.81$  d), as medidas foram feitas em ciclos, dentro dos quais temos a seguinte sequência:  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $180^\circ$  e  $90^\circ$ . Detalhes do sistema de mudança automática da posição podem ser encontradas em Livi (1969) e Livi (1970). Os tubos fotomultiplicadores estão acoplados a divisores de tensão convencionais que são alimentados por fontes estabilizadas de alta tensão. Dos anodos são retirados os sinais

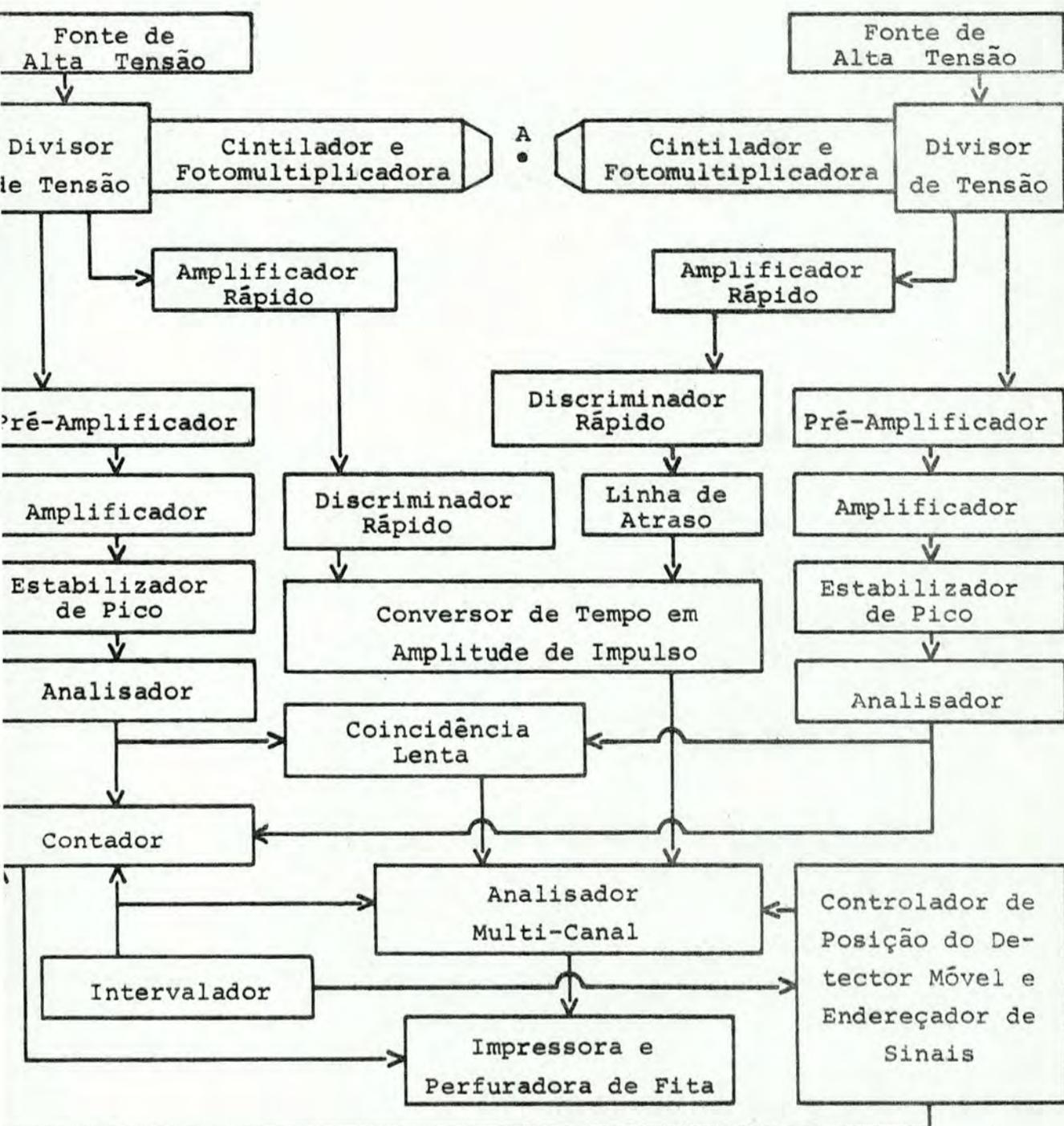


Figura IV.2 - Diagrama em bloco do equipamento utilizado nas medidas de CADP.

rápidos que trazem a informação sobre o tempo de incidência da radiação nos detectores. Dos dinodos nº 10 são retirados os sinais proporcionais que carregam a informação sobre a energia da radiação gama detectada.

Os sinais que possuem a informação de tempo passam por amplificadores e são discriminados em analisadores rápidos. Os impulsos lógicos fornecidos por estes analisadores são injetados nos conectores de partida e parada de um conversor de tempo em amplitude de impulso (CTA). Este, somente aceita sinais de partida e parada correspondentes aos  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  que venham nesta seqüência e converte a diferença de tempos de chegada em um impulso de saída cuja amplitude é proporcional a esta diferença. A linha de atraso variável colocada no caminho do impulso de parada serve para ajustar o tempo zero.

Os sinais de saída do CTA são analisados em um multi-canal de 1024 canais, cuja memória está dividida em duas metades, cada uma acumulando os eventos correspondentes a uma posição relativa dos detectores,  $90^\circ$  ou  $180^\circ$ . O ganho de conversão do multi-canal é ajustado de tal forma que 512 canais correspondem a aproximadamente 800 ns. O analisador multi-canal somente analisa um impulso do CTA se receber simultaneamente um outro sinal proveniente da lógica lenta que diz se  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  satisfizeram as condições de energia, ou seja, se possuem as energias correspondentes à cascata  $\gamma - \gamma$  utilizada. A obtenção deste impulso é descrita a seguir.

Os sinais lentos cujas amplitudes são proporcionais à energia das radiações gama detectadas passam por pré-amplifica

dores. Com o fim de corrigir mudanças de ganho do sistema de amplificação são utilizados estabilizadores de pico. A análise em energia é feita por discriminadores cujos impulsos lógicos de saída vão ter a uma coincidência lenta, cujo tempo de resolução é da ordem de 800 ns. Portanto, teremos um impulso de saída no módulo de coincidência quando os impulsos correspondentes aos dois raios gama detectados satisfizerem as condições de energia nos discriminadores e de tempo na coincidência. O impulso de saída da coincidência lenta, com duração de aproximadamente  $3 \mu\text{s}$ , abre a "porta" para que o multi-canal analise o impulso do CTA correspondente ao mesmo evento. A resolução em tempo do sistema, nas energias da cascata gama-gama utilizada (172 KeV - 247 KeV) é da ordem de 3 ns.

Os sinais de saída dos discriminadores lentos e da coincidência são acumulados em contadores. Os impulsos do discriminador correspondente ao detector movel são enviados por um endereçador mecânico para o contador correspondente à posição ( $90^\circ$  ou  $180^\circ$ ), permitindo assim o controle da seqüência da posição do detector movel e o conhecimento de possíveis falhas do sistema de posicionamento do detector. Os impulsos do CTA também são endereçados para a secção de memória correspondente à posição do detector movel, através de micro-chaves colocadas na mesa de correlações angulares.

Os dados dos contadores são retirados, automaticamente, por uma impressora Teletype, no final de cada medida, que dura 2.000 segundos. Os espectros de coincidência acumulados no analisador multi-canal são retirados sob controle manual, atra

vês da mesma impressora Teletype, sendo perfurados simultaneamente numa fita de papel que é posteriormente utilizada no tratamento de dados por computador.

Nas medidas a temperatura ambiente a amostra A (Figura IV.1) é colocada em uma cápsula de plástico centrada em relação ao detector movel. Nas medidas à temperatura de nitrogênio líquido a amostra metálica é simplesmente largada dentro de um Deware de ponta fina construído para este fim. Este dispositivo é fixo em um movimentador x-y com o fim de facilitar a centragem da amostra. Nas medidas a temperaturas acima de ambiente foi utilizada uma câmara de aquecimento semelhante à mostrada em Brandão (1971), também montada em um movimentador x-y para facilitar a centragem. Esta câmara é alimentada por uma fonte de corrente com realimentação, permitindo estabilização de temperatura seguramente em uma faixa de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ , podendo ser utilizada em temperaturas até da ordem de  $700^{\circ}\text{C}$ .

## V - ESTUDO EXPERIMENTAL DA INTERAÇÃO QUADRUPOLEAR PRODUZIDA POR IMPUREZAS EM MATRIZ CÚBICA DE Ag

### V.1 - Introdução

Sabemos que em um metal cúbico, os núcleos dos átomos não estão sujeitos a gradientes de campo elétrico. No caso das soluções sólidas diluídas com metais cúbicos, a impureza destrói a simetria da rede cristalina originando gradientes de campo elétrico na sua vizinhança. Estes gradientes devem depender de diversos fatores como a diferença de volume e a diferença de valência entre a impureza e a matriz, bem como da concentração de impureza. Estes fatores causam deformação na rede cristalina e uma redistribuição dos elétrons de condução. No presente trabalho, foi feito um estudo sistemático da interação quadrupolar elétrica originada por impurezas em matriz cúbica de Ag. De maneira a investigar os fatores que originam o GCE, citados acima, foram utilizadas diferentes impurezas: Cu, Au, Zn, Al, Ga, In, Sn, Sb, Bi, Pd, Rh e Ir. Na maioria dos casos foi variada a concentração da impureza com o fim de observar o seu efeito nas interações medidas. Também, para quase todas as impurezas, foram feitas medidas sistemáticas como função da temperatura.

Algumas destas ligas foram investigadas previamente por Hinman e outros (1964) pela correlação angular integral perturbada. Esta técnica dá informação somente sobre a interação hiperfina média experimentada pelos "núcleos sonda". A técnica utilizada no presente trabalho foi a da correlação angular diferencial

perturbada, sendo empregado como "nucleo sonda" o  $^{111}\text{Cd}$ . Como já foi visto, este método é muito poderoso, pois permite que seja medida diretamente a frequência de interação quadrupolar, possibilitando assim a separação das interações quadrupolares devidas a átomos de impurezas situadas a diferentes distâncias dos núcleos de  $^{111}\text{Cd}$ .

## V.2 - Obtenção e Propriedades do "Núcleo Sonda"

Bombardeando-se uma folha de Ag pura com partículas  $\alpha$  de 28 MeV, produz-se a reação  $^{109}\text{Ag}(\alpha, 2n) ^{111}\text{In}$ . Por sua vez o  $^{111}\text{In}$  decai, por captura de elétron, populando os níveis nucleares do  $^{111}\text{Cd}$ . Na Figura V.1 estão assinaladas as propriedades dos níveis nucleares excitados do  $^{111}\text{Cd}$  e da cascata gama-gama 172 KeV - 247 KeV, que foi utilizada para estudar a interação do momento de quadrupolo elétrico do estado a 247 KeV do  $^{111}\text{Cd}$  ( $T_{1/2} = 84$  ns) com os GCE produzidos pelas impurezas. Os coeficientes da correlação angular da cascata acima foram medidas por Steffen (1956) e valem

$$A_{22} = - 0.180(2) \quad \text{e} \quad A_{44} = 0.002(3)$$

sendo portanto não nulo somente o coeficiente  $A_{22}$ .

Devemos salientar alguns fatos que tornaram o trabalho mais simples e que se devem a este nucleo sonda:

1. A obtenção do  $^{111}\text{In}$  através da reação  $(\alpha, 2n)$  den

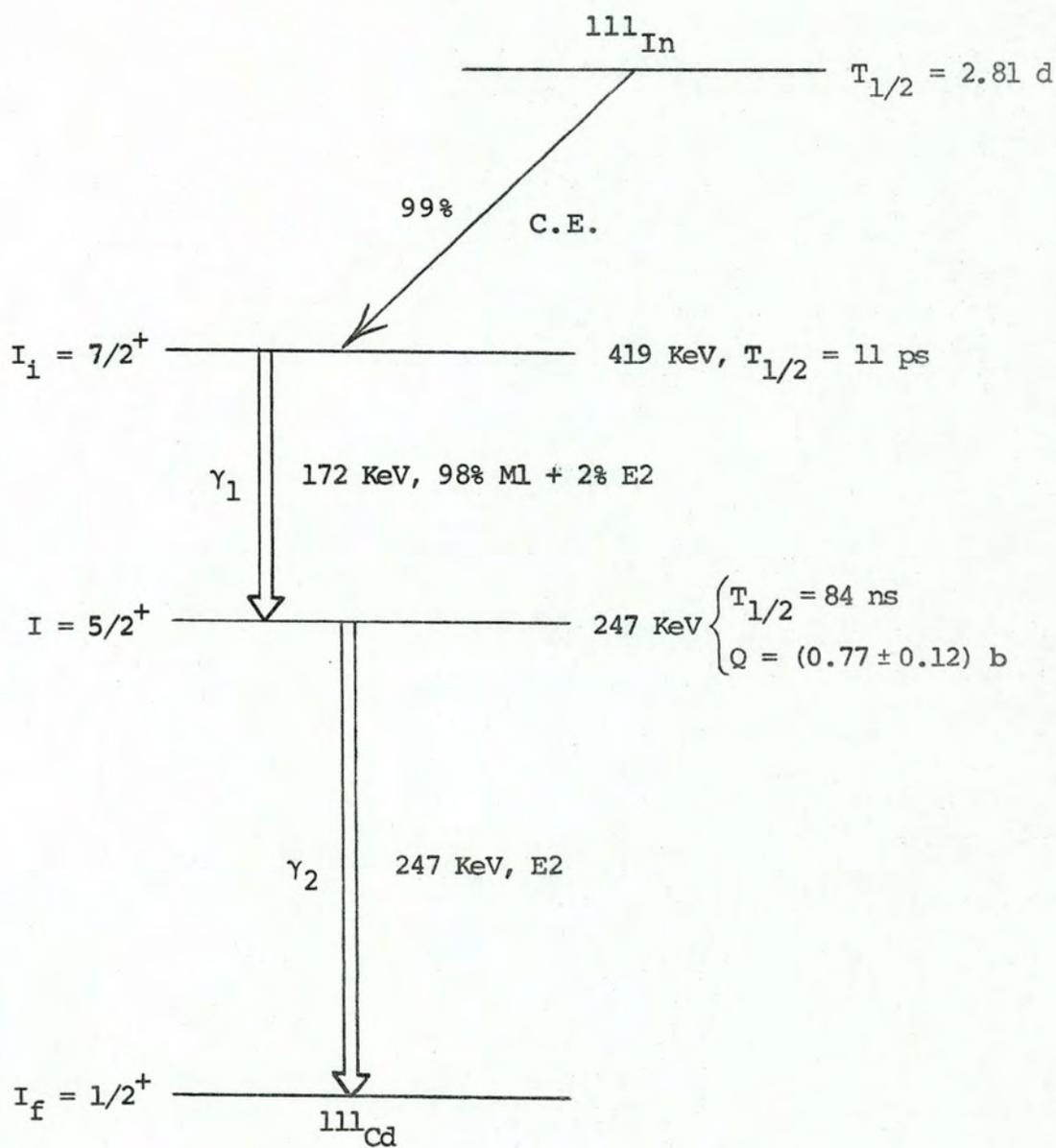


Figura V.1 - Esquema parcial do decaimento, por captura de elétron, do  $^{111}\text{In}$  para  $^{111}\text{Cd}$ .

tro da própria matriz de Ag facilita o manuseio do material radioativo durante a confecção da amostra.

2). O esquema de desintegração do  $^{111}\text{Cd}$  é simples e as energias envolvidas na cascata (172 KeV - 247 KeV) são razoavelmente altas, tornando facil a detecção em energia e tempo.

3) O tempo de resolução do equipamento, nas energias da cascata utilizada, pode ser reduzido a aproximadamente 3 ns, fazendo com que possam ser medidas frequências de interação até um limite de 1.000 MHz.

4). O valor razoavelmente alto da anisotropia  $A_{22} = -0.18$ , juntamente com o fato de que  $A_{44}$  pode ser considerado nulo, nos permite medir facilmente os efeitos da interação quadrupolar na correlação angular ( $A_{22} G_{22}(t)$ ), não sendo necessário medir em mais do que dois angulos ( $90^\circ$  e  $180^\circ$ ).

5) O nível intermediário a 247 KeV possui uma meia vida  $T_{1/2} = 84$  ns o que permite a medida da interação quadrupolar durante um tempo de até 500 ns.

6) Noventa e nove por cento dos decaimentos,  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ , se dão através da cascata 172 KeV - 247 KeV. Desta forma, temos um grande número de coincidências reais o que permite medidas em tempos relativamente curtos.

### V.3 - Preparação das Amostras

As soluções sólidas diluídas do tipo  $M_x\text{Ag}_{1-x}$  estuda

das neste trabalho podem ser separadas em dois grupos: um primeiro onde M é um elemento s ou s-p, portanto situado na mesma coluna ou à direita da Ag na tabela periódica e outro, onde M é um elemento de transição situado à esquerda da Ag na tabela periódica.

As soluções sólidas do primeiro grupo contêm elementos de baixo ponto de fusão (Cu, Au, Zn, In, Sn e Bi) e foram preparadas num forno de resistência fundindo-se as quantidades apropriadas de Ag ativada e impureza. De maneira a reduzir a um mínimo a evaporação dos constituintes, as fusões foram feitas em atmosfera de argônio - U ( $P = 1,5$  atm.), em tubos de quartzo. As amostras do segundo grupo contêm elementos de alto ponto de fusão (Pd, Rh e Ir) e por isso foram preparadas em dois estágios. Num primeiro passo, foi fundida num forno de arco voltaico, uma amostra não radioativa contendo uma certa concentração de impureza em Ag. No caso da amostra com Pd, esta concentração foi de 8 at.% e nos casos de Rh e Ir, a concentração foi respectivamente 0,5 at.% e 0,3 at.%. As soluções sólidas assim obtidas possuem pontos de fusão relativamente baixos, da ordem de  $1.000^{\circ}\text{C}$ . Num segundo passo, quantidades convenientes destas soluções e de Ag ativada foram fundidas num forno de resistência em tubos de quartzo e atmosfera de argônio-U. A pureza dos constituintes de todas as amostras foi maior ou igual a 99,99% e após as fusões foram feitas recozimentos a  $800^{\circ}\text{C}$  durante algumas horas, também em atmosfera de argônio-U.

As amostras estudadas contêm portanto, três componentes: a matriz de Ag, os átomos de impureza dissolvidos ( $C = 0,2$  a 4,5 at.%) e uma muito baixa concentração de átomos radioati-

vos, uma vez que somente aqueles formados pela reação  $^{109}\text{Ag}(\alpha, 2n) ^{111}\text{In}$  estão presentes na amostra.

#### V.4 - Obtenção do Fator de Perturbação $G_{22}(t)$

A intensidade de coincidências  $C(\theta, t)$  como função do tempo  $t$  decorrido entre as duas emissões gama, foi medida para dois ângulos entre as direções de emissão,  $90^\circ$  e  $180^\circ$ . Os espectros de tempo observados mostram um decaimento exponencial, devido à vida média  $\tau$  do estado intermediário da cascata, modulada pela função correlação angular dependente do tempo  $W(\theta, t)$ , podendo serem expressos por

$$C(\theta, t) = C_0 e^{-t/\tau} W(\theta, t) \quad (V.1)$$

onde  $C_0$  é o número de coincidências em  $t = 0$ .

No caso de perturbação por interação quadrupolar elétrica, numa amostra policristalina, temos que

$$W(\theta, t) = \sum_k A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos \theta) \quad (V.2)$$

onde os fatores  $G_{kk}(t)$  contêm toda a informação sobre a interação perturbadora.

Para a cascata gama-gama utilizada no presente trabalho somente o coeficiente  $A_{22}$  é diferente de zero, sendo mensurável somente o fator de perturbação  $G_{22}(t)$ .

Os espectros de tempo experimentais, após serem corrigidos para descentragem e decaimento da fonte e após serem subtraídas as coincidências acidentais, podem ser combinados de maneira a eliminarmos o fator de decaimento exponencial, formando

do-se a razão

$$\varepsilon(t) = 2 \frac{C(180^\circ, t) - C(90^\circ, t)}{C(180^\circ, t) + 2C(90^\circ, t)} , \quad (V.3)$$

onde inserindo as equações (V.1) e (V.2), encontramos que

$$\varepsilon(t) = A_{22} G_{22}(t) , \quad (V.4)$$

sendo  $0 \leq G_{22}(t) \leq 1$  e o módulo de  $A_{22} \leq 0.18$  pois podemos ter atenuações devido aos ângulos sólidos finitos subentendidos pelos detectores e a alguns outros fatores citados em Frauenfelder (1965).

#### V.5 - Apresentação dos Resultados Experimentais em Função da Concentração de Impureza

Inicialmente foram feitas medidas de CAP em uma amostra de Ag pura (99,99%) irradiada e subsequentemente fundida e recozida. Com este tratamento são eliminados os danos provocados pela irradiação. A curva de  $G_{22}(t)$  da Figura V.2 nos mostra o resultado esperado para este caso,  $G_{22}(t) = 1$ , ou seja, a não existência de perturbação quadrupolar. Os núcleos de  $^{111}\text{Cd}$  não estão sujeitos a gradientes de campo elétrico pois estão colocados em sítios de simetria cúbica.

A seguir foram feitas medidas a temperatura ambiente em ligas diluídas de Ag com diversos metais. Com o fim de facilitar a análise dos resultados, vamos dividir as medidas em dois grupos:

V.5.1 - Medidas em Ligas de Ag com Impurezas Situadas na Mesma Coluna ou à Direita da Prata na Tabela Periódica

As impurezas empregadas nestas medidas foram; Au, Cu, Zn, In, Sn e Bi. Agora, com a introdução da impureza, é quebrada a simetria cúbica na vizinhança do  $^{111}\text{Cd}$  e resultados típicos para o fator de perturbação de correlação angular são mostrados nas figuras V.2 e V.3. As curvas de  $G_{22}(t)$  mostram claramente que uma certa fração  $a_b$  dos "núcleos sonda"  $^{111}\text{Cd}$  está sujeita a uma distribuição de baixas frequências centradas em  $\nu_Q^b$ , outra fração dos mesmos,  $a_a$ , sente uma alta frequência  $\nu_Q^a$ , representada pelos pequenos picos superpostos às curvas que decaem gradualmente e finalmente uma certa fração  $a_0$  não sofre interação alguma. Desta maneira os fatores de perturbação experimentais foram ajustados com uma função da forma

$$G_{22}(t)_{\text{exp}} = a_0 + a_b G_{22}(\nu_Q^b, t) + a_a G_{22}(\nu_Q^a, t) \quad (\text{V.5})$$

onde

$$a_0 + a_b + a_a = 1 \quad (\text{V.6})$$

e os fatores  $G_{22}(t)$  são dados pela expressão

$$G_{22}(t) = \sum_{n=0}^3 \sigma_{2n} \cos(n\omega_0 t) \exp\left(-\frac{\delta}{2} n\omega_0 t\right) \quad (\text{V.7})$$

onde o termo  $\exp\left(-\frac{\delta}{2} n\omega_0 t\right)$  representa uma distribuição Lorentziana de frequências, tendo uma largura  $\delta n\omega_0$ , com a qual foi

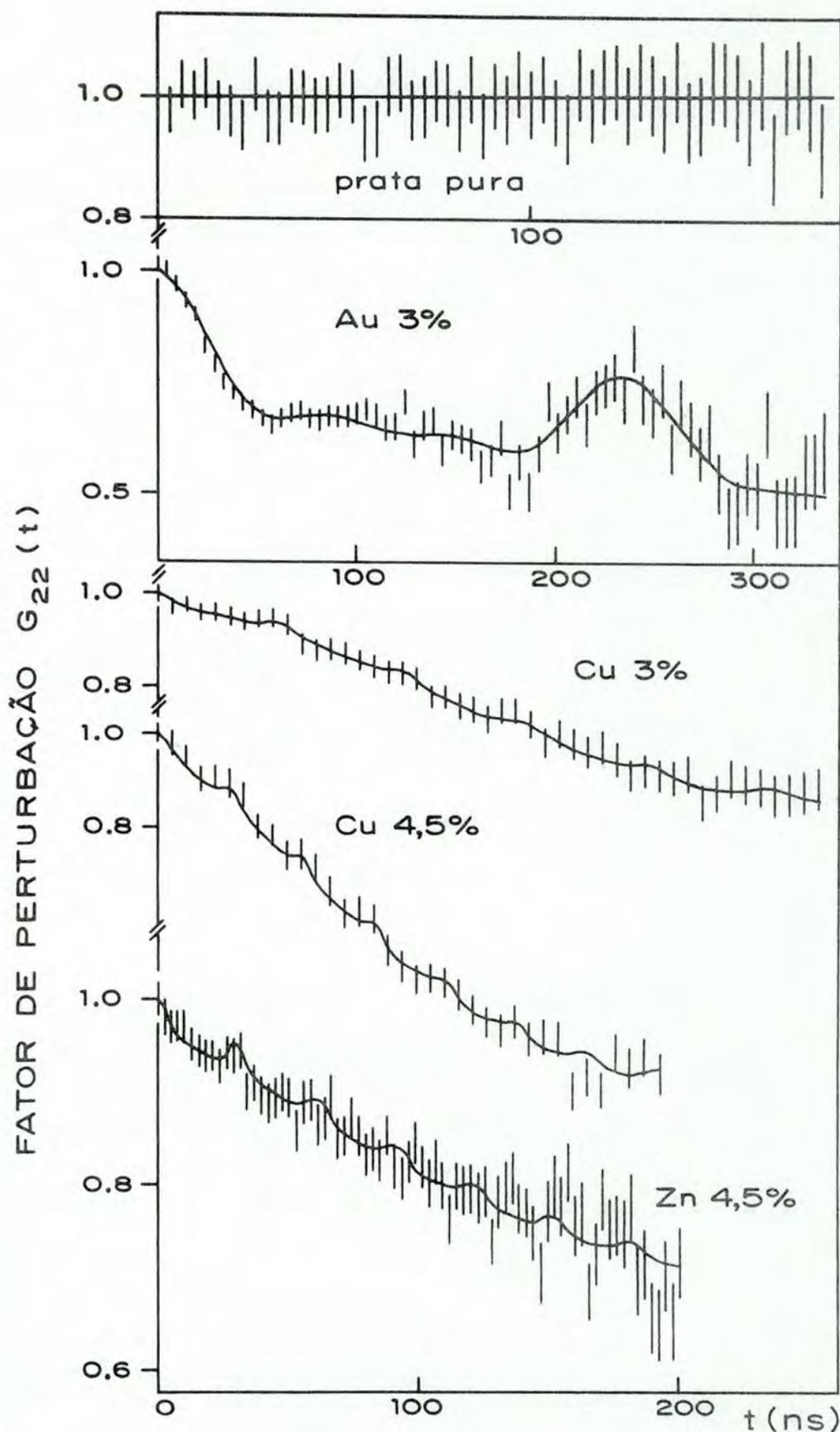


Figura V.2 - Resultados típicos de  $G_{22}(t)$  para diversas impurezas em Ag juntamente com o resultado em Ag pura recozida.

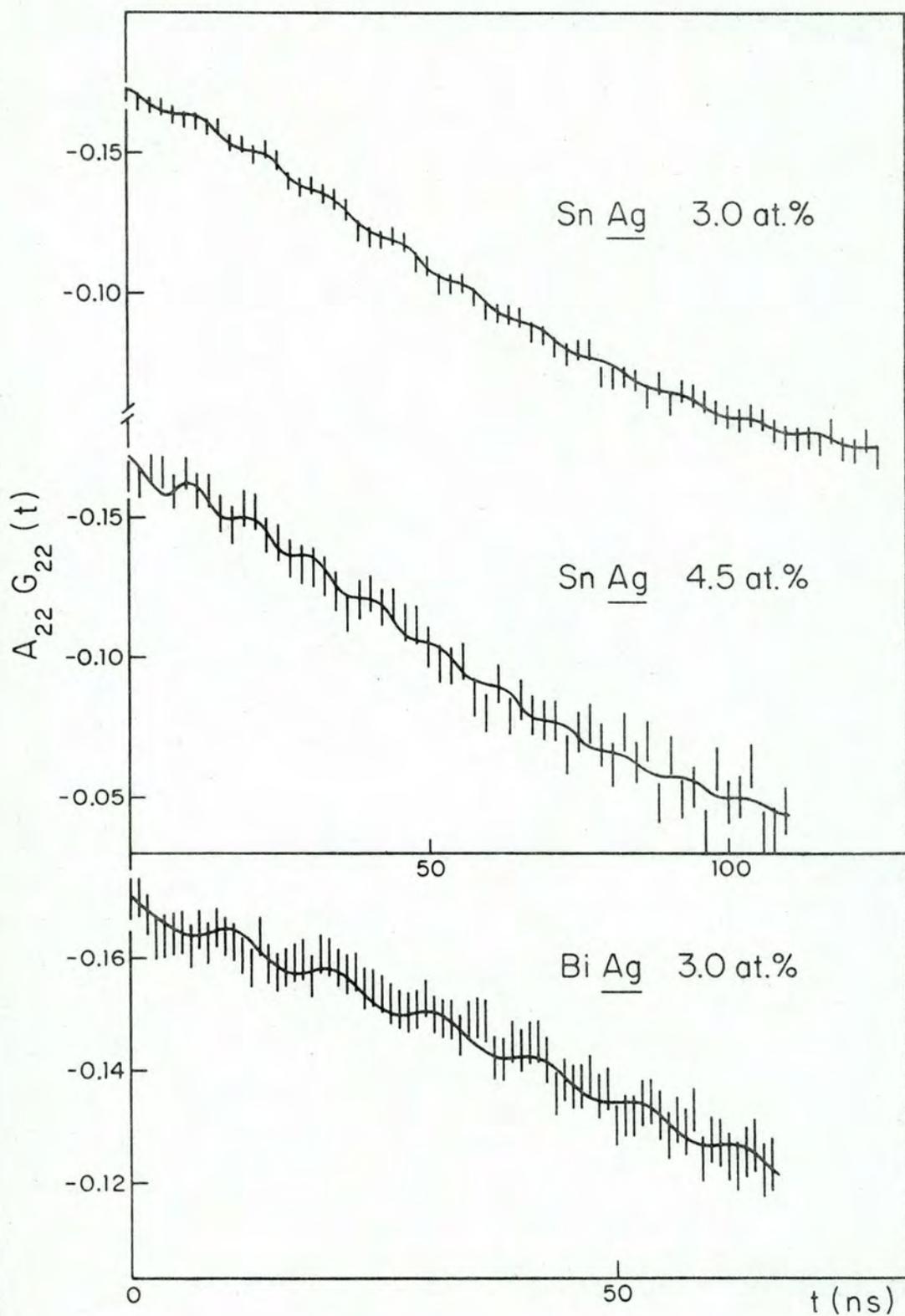


Figura V.3 - Resultados típicos de  $A_{22}G_{22}(t)$  para diversas impurezas em Ag.

obtido o melhor ajuste na presente experiência. O fator de perturbação acima, representa uma interação quadrupolar estática com simetria axial e numa amostra policristalina. Temos também que  $\nu_Q = \frac{10}{3\pi} \omega_0$ .

Na Tabela V.1 estão os parâmetros obtidos nos ajustes da expressão (V.5) aos pontos experimentais de  $G_{22}(t)$  para as diversas impurezas e para as várias concentrações de impureza.

Antes de iniciarmos a discussão dos resultados experimentais devemos salientar que a frequência quadrupolar alta,  $\nu_Q^a$ , é atribuída à interação dos núcleos de  $^{111}\text{Cd}$  com o GCE produzido por uma impureza na sua vizinhança imediata (1º vizinho) e que a distribuição de frequências centrada em torno de  $\nu_Q^b$  é atribuída à interação com impurezas situadas a diferentes distâncias dos núcleos sonda.

Levando-se em conta os efeitos de valência e de tamanho da impureza, podemos classificar as ligas diluídas estudadas em ligas onde predominam efeitos de carga, ligas onde predominam efeitos de tamanho e aquelas em que existe efeito combinado notável de carga e tamanho.

Em todos estes casos, os resultados experimentais da Tabela V.1 nos mostram que a fração  $a_0$  diminui com a concentração, ao passo que a proporção dos núcleos sonda que sentem a distribuição de baixas frequências,  $a_b$ , cresce com a concentração de impureza, o que era de se esperar, pois aumenta a probabilidade de população de novos sítios vizinhos distantes. Existe também um aumento na fração  $a_a$  de núcleos sonda que sentem a interação de um vizinho próximo, mas o valor de  $a_a$  é em média, ex

TABELA V.1  
Parâmetros dos ajustes das curvas de  $G_{22}(t)$

Impureza	Concen- tração (at %)	$\Delta Z$	$a_o^*$	$a_b^*$	$\nu_Q^b$ (MHz)	$\delta_b$	$a_a^*$	$\nu_Q^a$ (MHz)	$\nu_Q^a/\nu_Q^b$
Au	1.5	0	0.48	0.34	$2.5 \pm 0.7$	$0.21 \pm 0.08$	0.18	$28.7 \pm 0.5$	$11 \pm 3$
	3.0	0	0.43	0.34	$3.0 \pm 0.7$	$0.30 \pm 0.08$	0.23	$28.7 \pm 0.5$	$9 \pm 3$
Cu	1.5	0	0.60	0.37	$4.3 \pm 0.3$	$0.08 \pm 0.04$	0.03	$134 \pm 3$	$31 \pm 4$
	3.0	0	0.54	0.43	$5.7 \pm 0.4$	$0.15 \pm 0.07$	0.03	$140 \pm 4$	$25 \pm 3$
	4.5	0	0.10	0.85	$6.9 \pm 0.8$	$0.45 \pm 0.12$	0.06	$242 \pm 7$	$35 \pm 5$
Zn	1.5	1	0.84	0.14	$3.2 \pm 1.0$	$0.95 \pm 0.30$	0.02	$148 \pm 10$	$46 \pm 15$
	3.0	1	0.70	0.27	$4.9 \pm 1.5$	$0.73 \pm 0.23$	0.03	$172 \pm 6$	$35 \pm 10$
	4.5	1	0.60	0.36	$4.8 \pm 1.1$	$0.65 \pm 0.20$	0.04	$220 \pm 6$	$46 \pm 10$
In	3.0	2	0.29	0.64	$6.7 \pm 0.5$	$0.11 \pm 0.06$	0.07	$333 \pm 6$	$50 \pm 5$
Sn	0.5	3	0.60	0.36	$4.2 \pm 0.3$	$0.81 \pm 0.06$	0.04	$223 \pm 15$	$52 \pm 5$
	1.5	3	0.18	0.75	$8.3 \pm 0.3$	$0.48 \pm 0.07$	0.05	$456 \pm 20$	$55 \pm 3$
	3.0	3	0.12	0.82	$10.5 \pm 0.3$	$0.35 \pm 0.03$	0.06	$583 \pm 20$	$55 \pm 2$
	4.5	3	0.10	0.83	$12.2 \pm 0.5$	$0.28 \pm 0.06$	0.07	$674 \pm 20$	$55 \pm 3$
Bi	0.5	4	0.50	0.46	$4.9 \pm 0.6$	$0.48 \pm 0.06$	0.04	$269 \pm 10$	$55 \pm 7$
	1.5	4	0.40	0.55	$7.5 \pm 0.6$	$0.50 \pm 0.06$	0.05	$666 \pm 15$	$88 \pm 6$
	3.0	4	0.30	0.63	$7.4 \pm 0.4$	$0.50 \pm 0.06$	0.07	$637 \pm 15$	$90 \pm 6$
	4.5	4	0.30	0.63	$7.4 \pm 0.5$	$0.50 \pm 0.06$	0.07	$666 \pm 15$	$85 \pm 6$

\*Erros típicos da ordem de 10% para  $a_o$  e  $a_b$  e 20% para  $a_a$ .

cetuando-se o caso do Au, da ordem de 0.05 para 3 at.% de concentração de impureza, muito inferior aos 0.26 que se esperaria para uma distribuição de impurezas ao azar (distribuição de Poisson). Este fato poderia ser explicado pela existência de uma repulsão entre os íons de impureza e de  $^{111}\text{In}$ . No caso do Au a proporção  $a_a$  vale 0.23 mostrando que praticamente não existe interação entre os íons de Au e de  $^{111}\text{In}$ . No caso do Au,  $\Delta Z = 0$ , existe uma pequena diferença de raio iônico com relação à prata  $\frac{1}{a} \frac{da}{dc} = -0.00819$ , resultando daí que  $\Delta Z_{ef} = 0.018$ . Isto faz com que exista uma repulsão coulombiana muito pequena entre os íons de Au e  $^{111}\text{In}$ . Quanto à impureza Cu, que também tem  $\Delta Z = 0$ ,  $\frac{1}{a} \frac{da}{dc} = -0.0871$ , resultando em  $\Delta Z_{ef} = 0.185$ , ou seja, dez vezes maior do que no caso do Au. Neste caso, já deve existir uma razoável repulsão coulombiana entre os íons de Cu e  $^{111}\text{In}$  como podemos ver pela percentagem  $a_a$ . Nos outros casos  $\Delta Z$  é maior ou aproximadamente igual a 1 e obviamente deve haver repulsão coulombiana entre a impureza e os "íons sonda".

Passaremos agora a discutir os resultados levando em conta que em alguns casos temos:

a) Predominância de Efeitos de Carga:

As impurezas Au, Zn, In e Sn têm diferenças de valência em relação aos átomos de matriz hospedeira que valem respectivamente  $\Delta Z = 0, 1, 2$  e 3. Devido a diferenças de raio iônico entre estas impurezas e a matriz temos que  $\Delta Z_{ef} = 0.018, 1.093, 1.826$  e 2.760 respectivamente.

As frequências  $\nu_Q^a$  e  $\nu_Q^b$  aumentam com a concentração de

impureza, (Tabela V.1), permanecendo constante a razão  $v_Q^a/v_Q^b$ . No caso de  $v_Q^a$  podemos atribuir o aumento da interação à população de mais de um sítio vizinho próximo aos núcleos sonda. Da mesma forma a frequência  $v_Q^b$  deve aumentar pois as configurações de vizinhos mais distantes têm a sua densidade aumentada também e se tornam mais uniformes, o que é confirmado pela diminuição da distribuição de frequências  $\delta_b$  que pode ser vista na Figura V.4.

Devido à pequena amplitude do efeito observado nas altas frequências (5% de 17%) não foi possível estudar com detalhes o aparecimento gradual de novas frequências correspondentes às diversas configurações possíveis de vizinhos próximos, tendo sido levada em conta apenas uma interação quadrupolar no ajuste das curvas aos pontos experimentais.

A Figura V.5 nos mostra a correlação que existe entre  $v_Q^a$  e  $\Delta Z$  ou  $\Delta Z_{ef}$ , o que leva à afirmação de predominância de efeitos de carga nestes casos.

#### b) Predominância dos Efeitos de Tamanho:

Como já vimos, a impureza Cu tem raio iônico menor do que o da matriz de Ag, sendo que a diferença de valência efetiva daí resultante é  $\Delta Z_{ef} = 0.185$ .

As frequências quadrupolares  $v_Q^a$  são no caso do Cu muito parecidas com aquelas do caso do Zn. Como as diferenças de valência efetiva nos dois casos diferem por um fator seis, a causa principal da interação quadrupolar devida ao cobre deve ser a distorção da rede cristalina. Também se nota que as frequên-

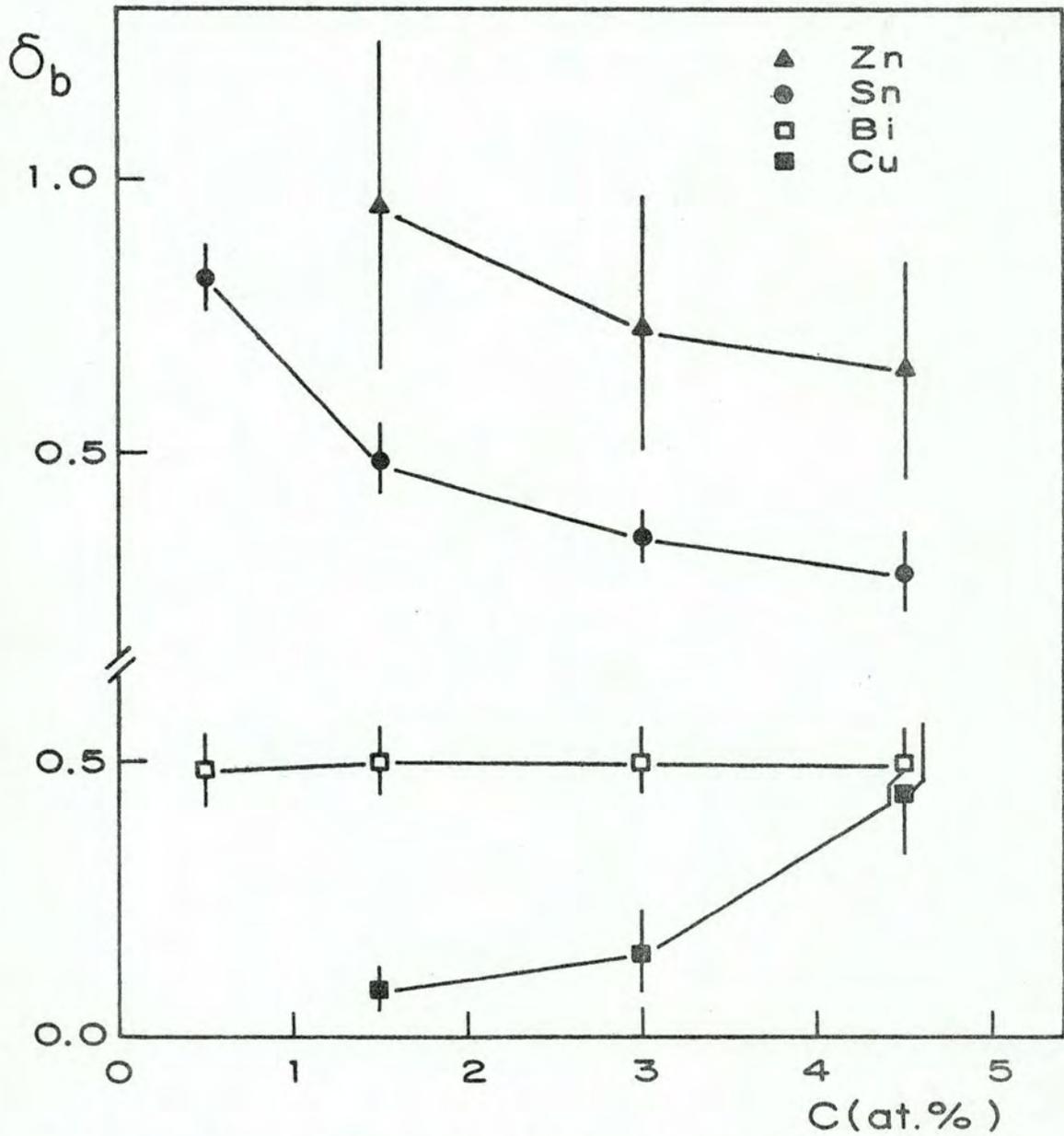


Figura V.4 - Parâmetro  $\delta_b$  da distribuição de baixas frequências como função da concentração de impureza.

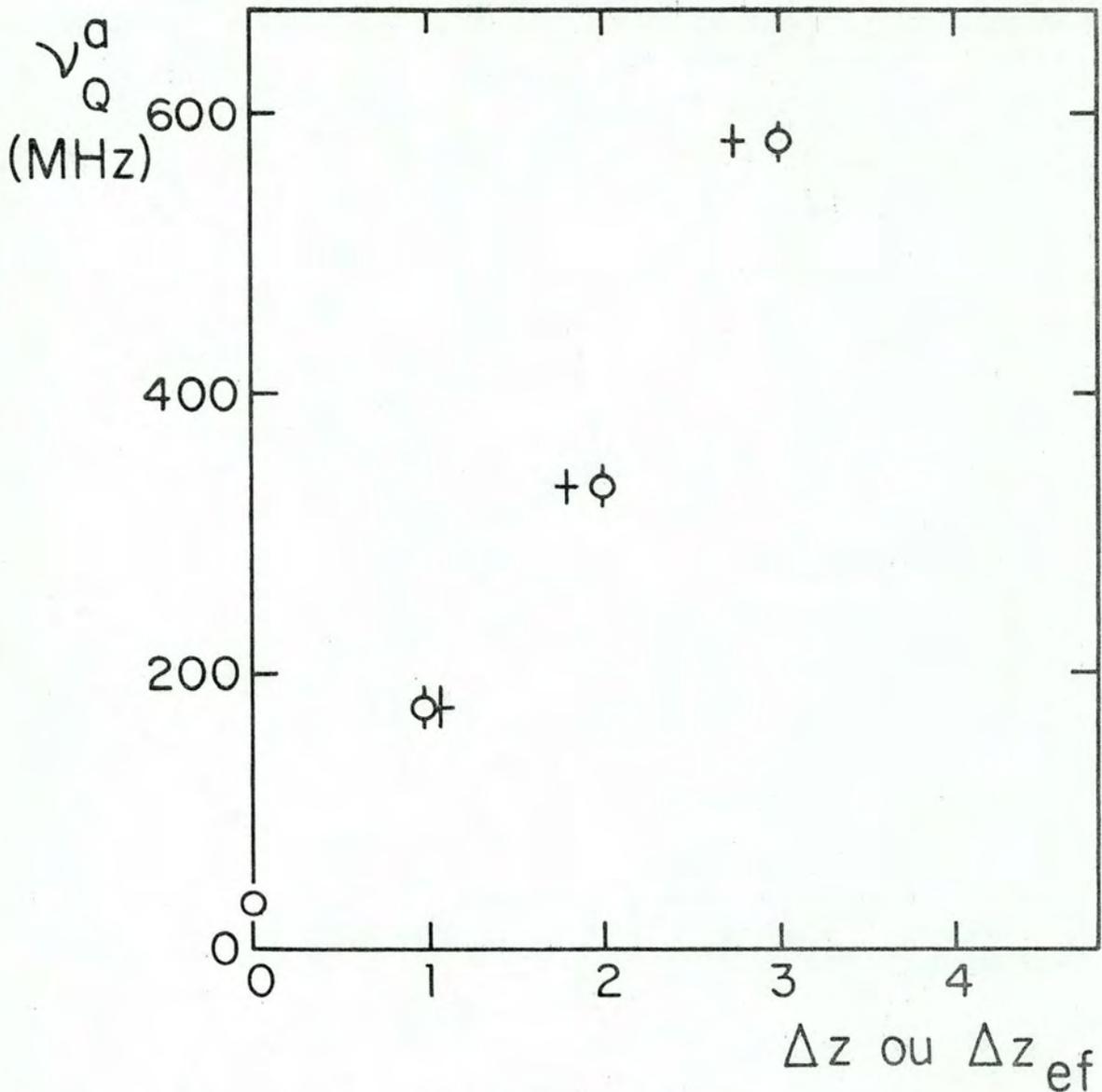


Figura V.5 - Freqüência quadrupolar  $\nu_Q^a$  em função de  $\Delta Z$  ou  $\Delta z_{ef}$  para Au, Zn, In e Sn em Ag, para 3 at. % de impureza.

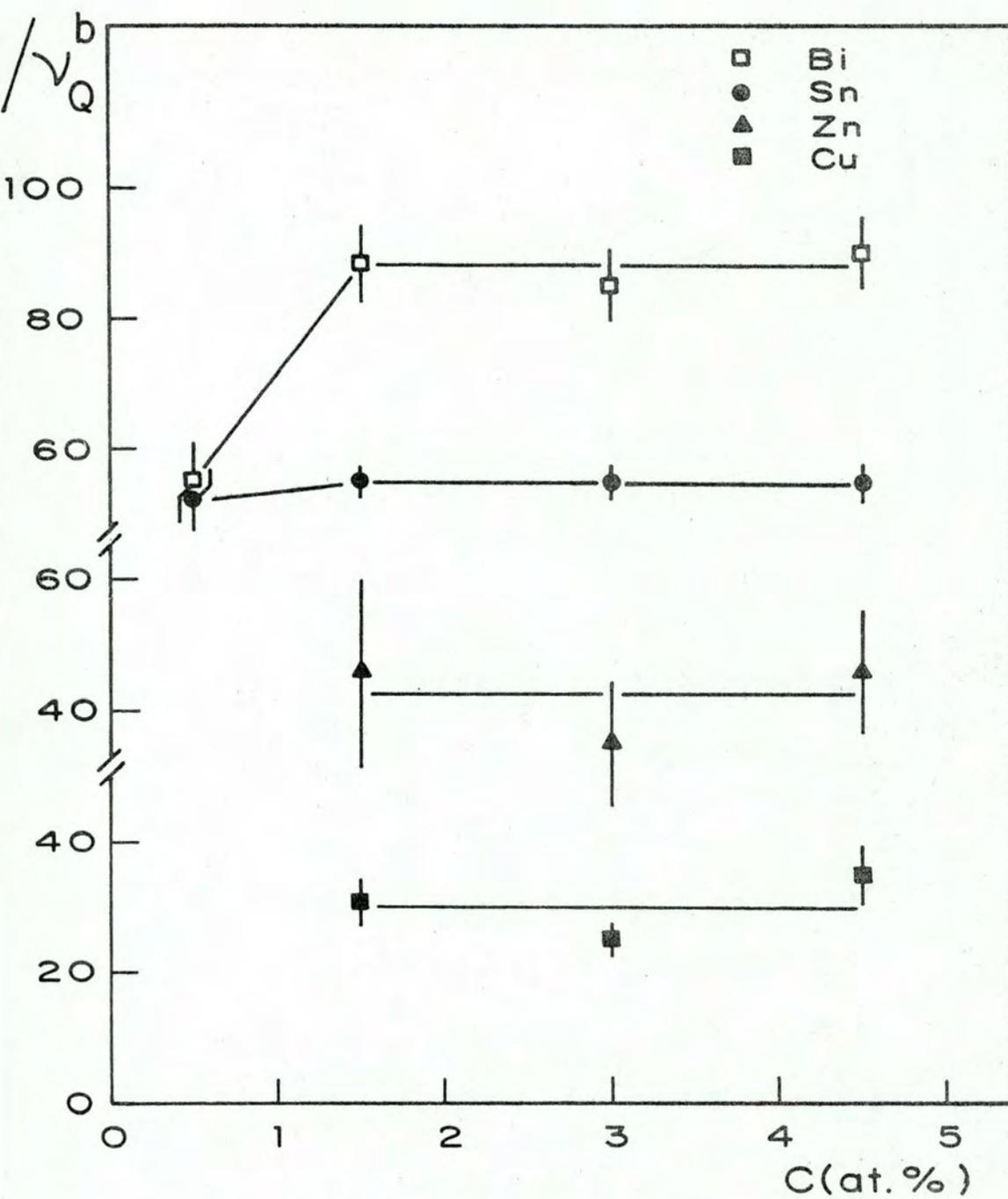


Figura V.6 - Razão  $v_Q^a/v_Q^b$  em função da concentração de impureza.

cias  $v_Q^a$  e  $v_Q^b$  são dependentes da concentração de impureza, como pode ser visto na Tabela V.1. Esta variação pode ser atribuída ao aumento na distorção da rede cristalina com o aumento da concentração da impureza ( $\frac{1}{a} \frac{da}{dc} = 0.0871$ ). Nota-se também que ao contrário dos casos de impureza Zn e Sn,  $\delta_b$  aumenta com a concentração, como pode ser visto na Figura V.4, dando suporte à hipótese de maior distorção da rede cristalina.

c) Efeito Combinado de Carga e Tamanho:

A impureza Bi tem diferença de valência  $\Delta Z = 4$  com relação à matriz de Ag e raio iônico bastante maior, resultando numa diferença de valência efetiva  $\Delta Z_{ef} = 3.584$ . Neste caso as frequências quadrupolares  $v_Q^a$  e  $v_Q^b$  aumentam no intervalo de concentração de 0.5 a 1.5 at.% e apresentam um efeito de saturação para concentrações maiores, como pode ser visto na Figura V.7. Também no intervalo de concentrações de 0.5 a 1.5 at.% a razão  $v_Q^a/v_Q^b$  quase duplica permanecendo constante para concentrações maiores, vide Figura V.6. Finalmente, como pode ser visto na Figura V.4 a distribuição de baixas frequências  $\delta_b$  praticamente não muda.

O aumento de  $v_Q^b$  e  $v_Q^a$  com a concentração (devido ao efeito de carga), como foi observado nas soluções sólidas de Ag com Zn e Sn, não ocorre no caso do Bi, para concentrações maiores do que 1.5 at.%. Este resultado pode ser entendido supondo-se que quando a concentração é aumentada existe uma expansão da rede cristalina no entorno da impureza. De fato, o parâmetro de rede da solução sólida BiAg aumenta fortemente com a concen

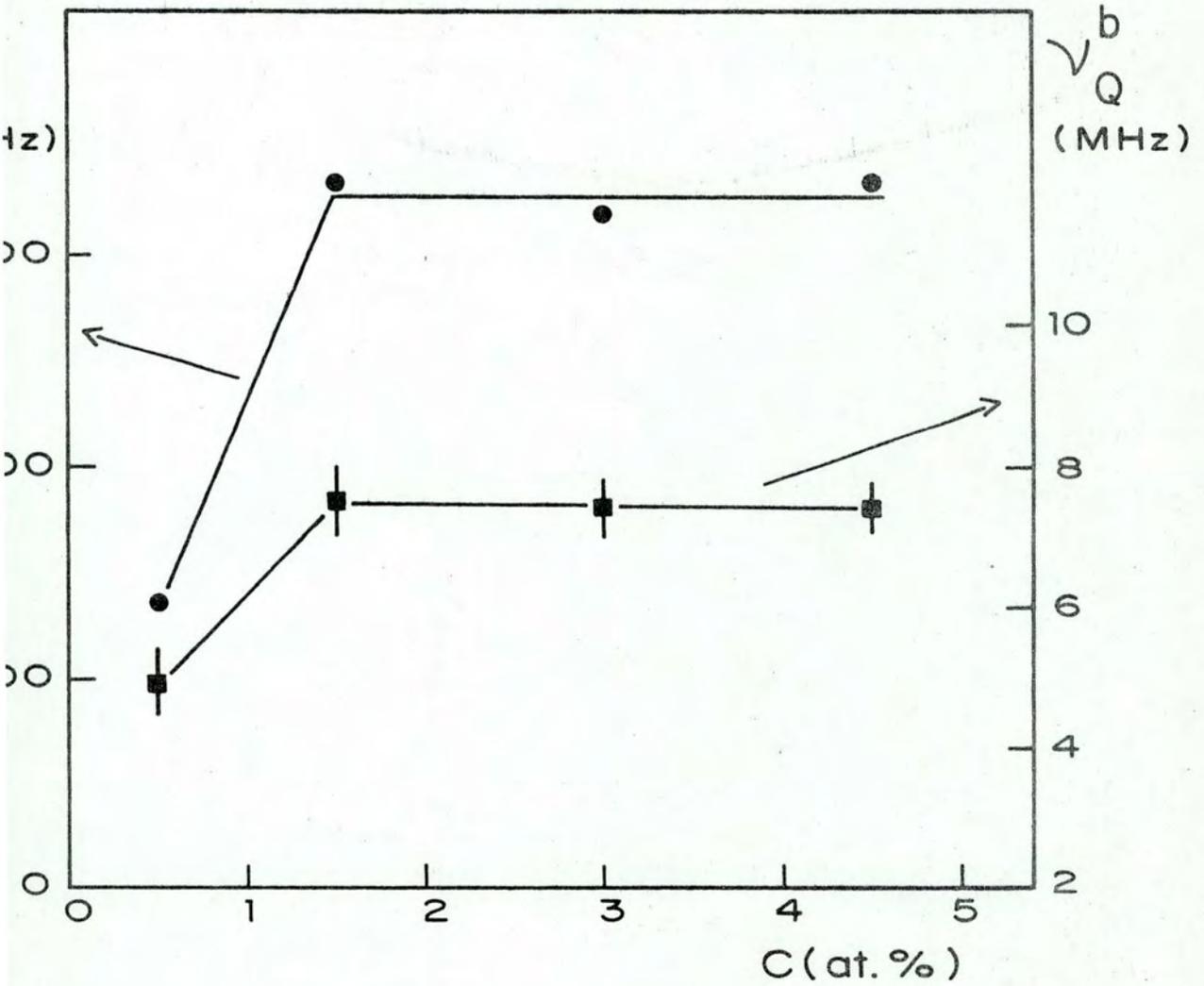


Figura V.7 - Frequências  $\nu_Q^a$  e  $\nu_Q^b$  como função da concentração para a liga BiAg.

tração,  $\frac{1}{a} \frac{da}{dc} = 0.187$ , havendo então uma redução da frequência esperada, devido a efeito de carga somente. Parece-nos possível corrigir este efeito de maneira semi-quantitativa, com o fim de podermos comparar os resultados de BiAg com os citados no item a. Em primeiro lugar, comparando o valor da mudança percentual do parâmetro de rede de BiAg com o de SnAg que vale  $\frac{1}{a} \frac{da}{dc} = 0.093$ , vemos que a sua diferença vale aproximadamente o valor observado nas soluções sólidas CuAg, ou seja  $\frac{1}{a} \frac{da}{dc} = -0.087$ . Então, adicionando as frequências  $\nu_Q^a$  obtidas para CuAg as frequências obtidas para BiAg, nós podemos, em primeira aproximação, corrigir a redução das frequências observadas neste último caso. Na Figura V.8 são mostradas as frequências  $\nu_Q^a$  corrigidas da maneira indicada acima para BiAg juntamente com as correspondentes para as soluções sólidas SnAg. Podemos observar que após a correção, a relação entre as inclinações é  $1.31 \pm 0.06$  o que é aproximadamente igual à razão entre as diferenças de carga entre as impurezas e a matriz,  $\frac{\Delta Z(\text{Bi})}{\Delta Z(\text{Sn})} = 1.33$ .

#### V.5.2 - Medidas em Ligas de Ag com Impurezas Situadas à Esquerda da Prata na Tabela Periódica

Foram estudados efeitos de concentração de impureza em ligas diluídas do tipo PdAg. Nestas amostras, variou-se a concentração entre 0.25 e 2.5 at.% e em todas elas, foram feitas medidas de CAP a temperatura ambiente. As curvas experimentais de  $A_{22} G_{22}(t)$  extraídos destas medidas podem ser vistas nas Figuras V.9 e V.10.

A análise dos dados experimentais foi feita utilizando

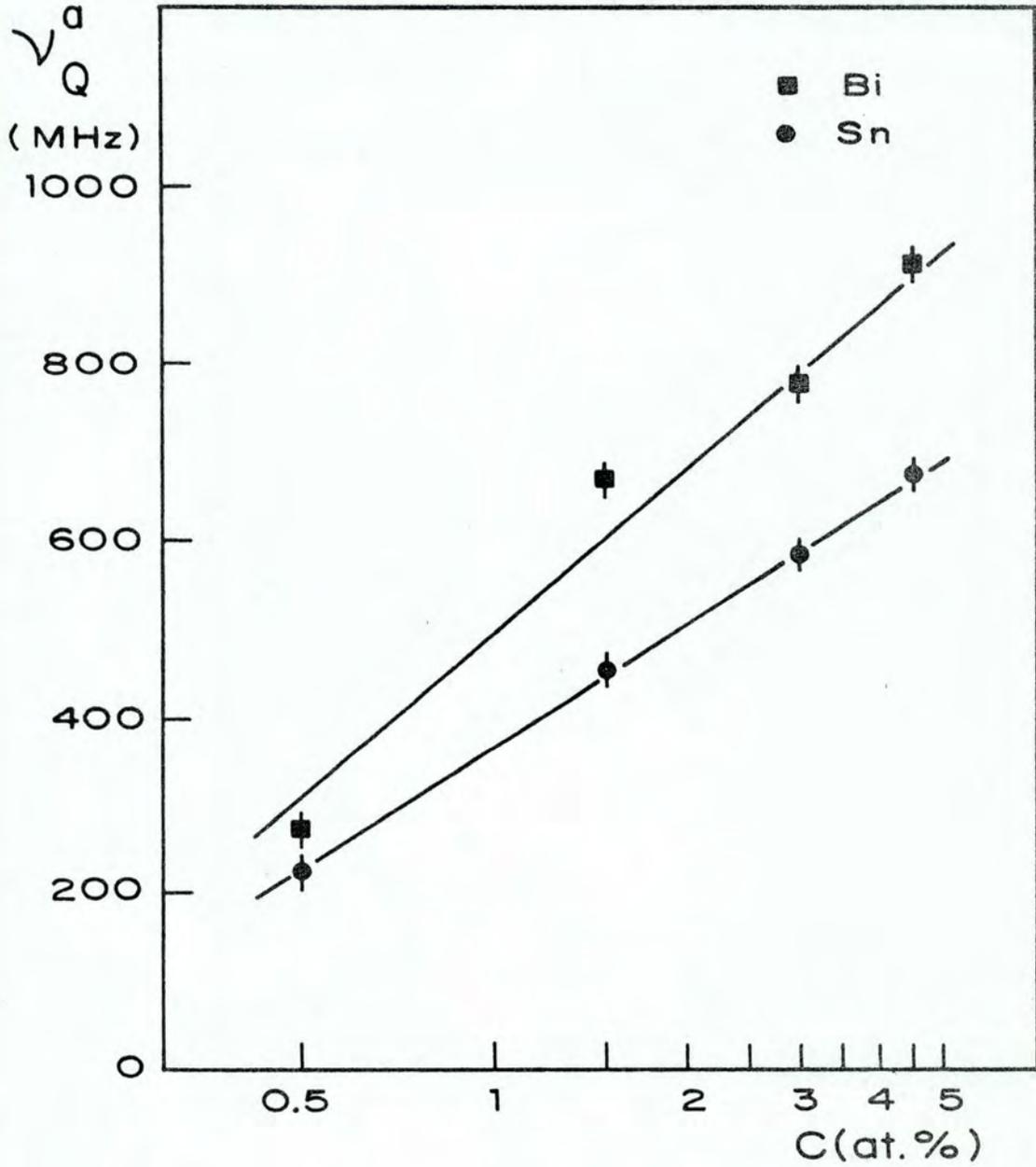


Figura V.8 - Freqüências  $v_Q^a$  corrigidas para a liga BiAg e as freqüências  $v_Q^a$  medidas para liga SnAg em função da concentração.

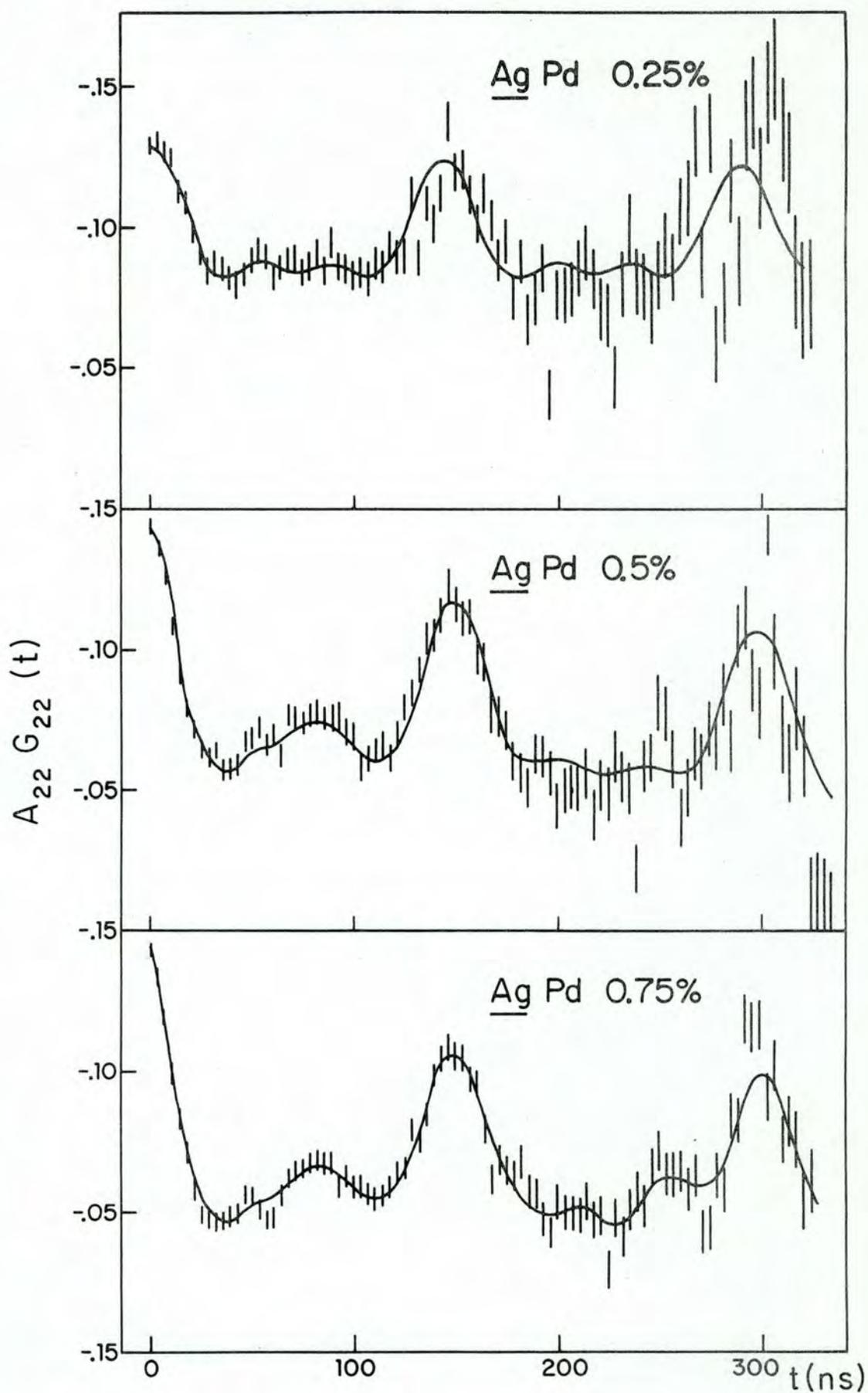


Figura V.9 - Resultados de  $A_{22} G_{22}(t)$  para a liga  $\underline{\text{AgPd}}$  nas concentrações 0.25, 0.50 e 0.75 at. % de impureza.

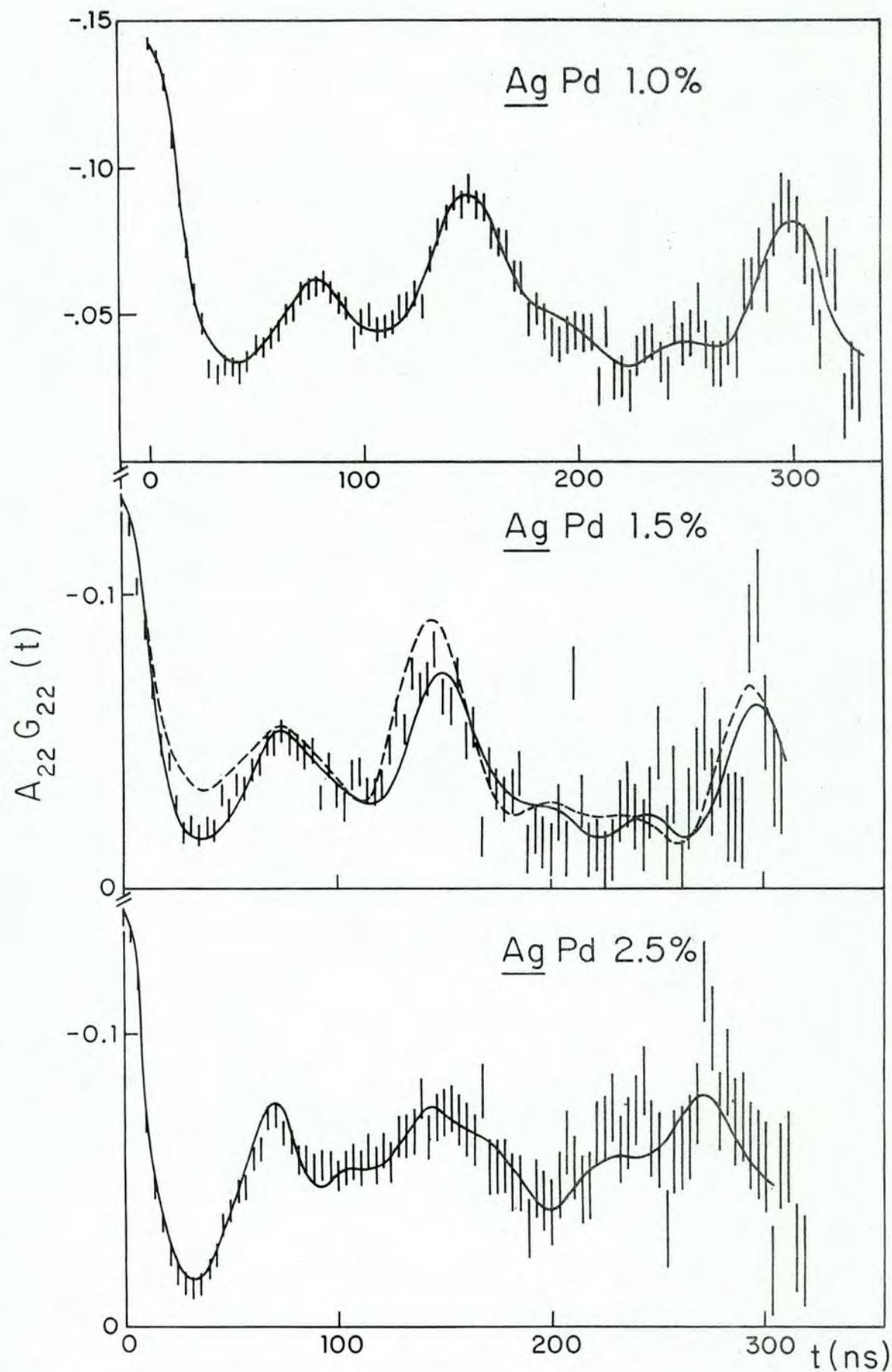


Figura V.10 - Resultados de  $A_{22}G_{22}(t)$  para a liga AgPd nas concentrações 1.0, 1.5 e 2.5 at. % de impureza.

do-se fatores de perturbação do tipo

$$G_{22}(t) = \sigma_{20} + \sum_{n=1}^3 \sigma_{2n} \cos(\omega_n t) \exp\left(-\frac{\delta}{2} \omega_n t\right) \quad (V.8)$$

onde as frequências  $\omega_n$  são obtidas do Hamiltoniano quadrupolar e tanto as  $\omega_n$  como os  $\sigma_{2n}$  dependem de  $\eta$ , o parâmetro de assimetria do GCE.

As curvas experimentais de  $A_{22}G_{22}(t)$ , para concentrações de Pd maiores do que 0.25 at.% mostram claramente que existe mais do que uma frequência de interação quadrupolar. Em vista disto foi ajustada aos pontos experimentais uma função da forma

$$G_{22}(t)_{\text{exp}} = \sum_{i=0}^m a_i G_{22}^{(i)}(t) \quad (V.9)$$

onde  $G_{22}^{(0)}(t) = 1$ , sendo  $a_0$  a fração dos "núcleos sonda" que não sentem perturbação alguma e  $a_i$  a fração que sente a  $i$ -ésima frequência de interação quadrupolar. Cada fator de perturbação  $G_{22}^{(i)}(t)$  é expresso pela relação (V.8) e termos também que

$$\sum_{i=0}^m a_i = 1 \quad (V.10)$$

Os parâmetros obtidos através do ajuste da expressão (V.9) aos dados experimentais podem ser vistos na Tabela V.II. Um estudo da mesma nos mostra que as frequências quadrupolares  $\nu_i$  e as suas amplitudes  $a_i$  são funções da concentração de impureza. A fração  $a_0$  de "núcleos sonda" que não sentem nenhuma in

Tabela V.2 - Parâmetros extraídos do ajuste das curvas de  $A_{22}G_{22}(t)$  para as diferentes concentrações de Pd em matriz de Ag.

C at. %	$a_0$	$a_1$	$\nu_1$ (MHz)	$\delta_1$	$a_2$	$\nu_2$	$\delta_2$	$a_3$	$\nu_3$	$\delta_3$	$a_4$	$\nu_4$	$\delta_4$	$\eta_4$	$a_5$	$\nu_5$	$\delta_5$	$\eta_5$
0.25	0.65	0.05	6.66	0.40	0.30	43.6	0.01	0	-	-	0	-	-		0	-	-	-
0.50	0.30	0.15	3.33	0.05	0.37	44.2	0.01	0.18	80.5	0.10	0	-	-		0	-	-	-
0.75	0.20	0.15	2.00	0.05	0.35	43.6	0.01	0.20	80.0	0.10	0.1	55.4	0	.60	0	-	-	-
1.0	0	0.35	2.00	0.04	0.32	43.6	0.01	0.20	81.1	0.10	0.13	54.8	0.05	.60	0	-	-	-
1.5	0	0.20	3.66	0.01	0.3	43.6	0.01	0.20	81.1	0.15	0.30	54.1	0.1	.59	0	-	-	-
2.0	0.10	0	-	-	0.3	43.0	0.01	0.20	79.2	0.08	0.30	52.8	0.1	.58	0.10	63.4	.01	.95
2.5	0.20	0	-	-	0.20	43.0	0.01	0.15	79.2	0.08	0.30	52.8	0.05	.58	0.15	63.4	.05	.90

Os ajustes para as frequências  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  e  $\nu_3$  foram feitos tornando  $\eta = 0$ .

Os erros típicos são 10% para  $\nu_1$ , 2% para  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  e  $\nu_5$ , 5% para os  $a_i$  e 10% para os  $\delta_i$ .

teração diminua de 60% para 0.25 at.% de Pd até 0% no entorno de 1.0 at.% de concentração de impureza. A fração  $a_1$  de núcleos de  $^{111}\text{Cd}$  que sentem uma distribuição de baixas frequências centradas em torno de  $\nu_1$  cresce de 5% para  $C = 0.25$  at.% até 35% para  $C = 1.0$  at.%, decrescendo após até se anular. Esta distribuição de baixas frequências é atribuída a configurações de vizinhos distantes. A soma das frações  $a_i$  para  $i \geq 2$ , cresce de 30% para  $C = 0.25$  at.% até 90% para  $C = 2.0$  at.%. Além disto vemos salientar que para  $C = 0.25$  at.%, uma distribuição de impurezas ao azar faria com que 3% dos "núcleos sonda" tivessem uma impureza como vizinho próximo. No entanto vemos que, para esta concentração, 30% dos  $^{111}\text{Cd}$  sentem a frequência quadrupolar  $\nu_2$  atribuída a um único vizinho próximo, ou seja, uma população 10 vezes maior do que a esperada para uma distribuição aleatória de impurezas. Estes fatos podem ser explicados pela existência de uma forte atração entre os íons de  $^{111}\text{In}$  e de Pd. Com o aumento da concentração de impureza são ocupadas mais de um sítio, primeiro vizinho da impureza, originando-se as diferentes frequências  $\nu_i$ .

Para 0.25 at.% de concentração de impureza os  $^{111}\text{Cd}$  têm somente um primeiro vizinho, originando-se a frequência  $\nu_2 = 43.6$  MHz com  $\eta_2 = 0$ . Com o aumento da concentração se espera a população de mais de um sítio 1º vizinho. Para concentrações maiores do que 0.5 at.% de Pd aparece uma frequência  $\nu_3 \approx 80$  MHz com  $\eta_3 = 0$ .

Considerando-se uma superposição linear dos GCE devidos a dois vizinhos próximos, a frequência  $\nu_3 \approx 2\nu_2$  pode ser explicada como sendo devida à configuração mostrada na Figura V.11a

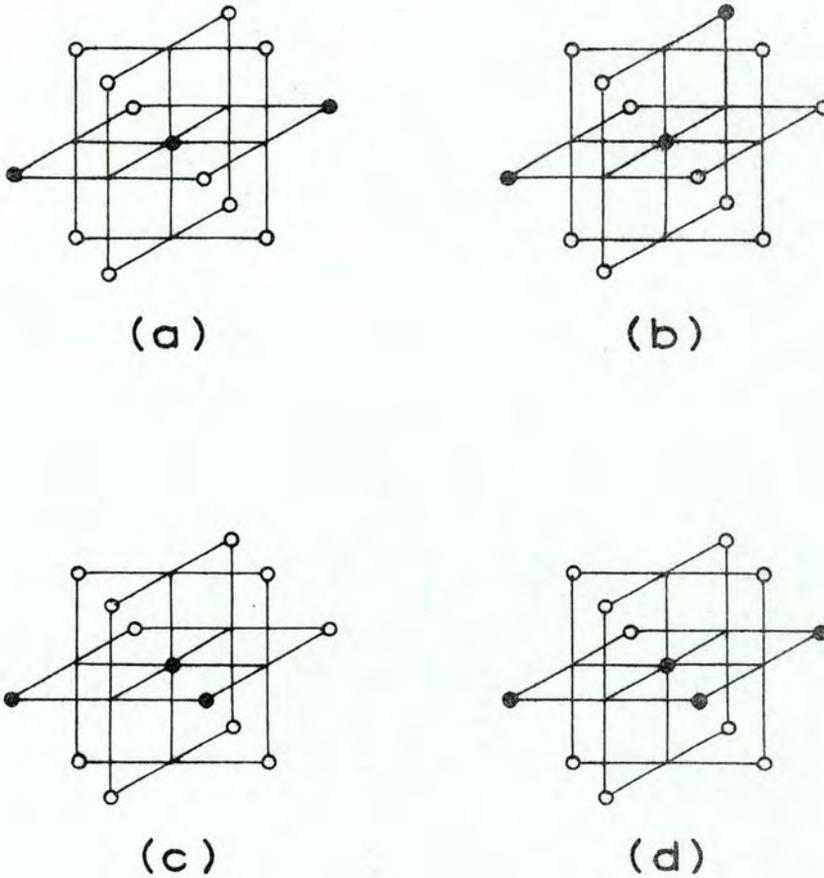


Figura V.11 - São mostrados o íon sonda  $^{111}\text{In}$  e as posições dos doze primeiros vizinhos. Os círculos cheios mostram algumas configurações de vizinhos próximos utilizadas para explicar os resultados experimentais.

onde temos dois primeiros vizinhos situados em sítios opostos em relação ao  $^{111}\text{Cd}$ . Desta forma, como nos mostra um cálculo simples, origina-se um GCE duas vezes maior do que o devido a um primeiro vizinho, tendo também simetria axial.

Para concentrações maiores do que 0.75 at.% aparece uma frequência  $\nu_4 \cong 55$  MHz com  $\eta_4 = 0.6$ , que pode ser explicada pela superposição linear dos GCE produzidos pelos dois primeiros vizinhos nas posições mostradas na Figura V.11b. Calculando-se a interação quadrupolar a partir desta configuração resulta uma frequência  $\nu = 1.25 \nu_2$  e  $\eta = 0.6$ . Uma outra configuração possível de dois primeiros vizinhos seria a mostrada na Figura V.11c que daria  $\nu = \nu_2$  e  $\eta = 0$ . Esta configuração deve estar ocorrendo para concentrações maiores do que 0.75 at.% o que explicaria o fato de  $a_2$  não diminuir da maneira esperada, com o aumento da concentração de Pd. Para concentrações maiores do que 2.0 at.% é de se esperar que comecem a ser povoados três sítios primeiros vizinhos e uma configuração muito provável seria a indicada na Figura V.11d. Neste caso, a frequência quadrupolar seria  $\nu = 1.5 \nu_2$  e  $\eta = 1$ . De fato, para um melhor ajuste das curvas experimentais correspondentes a 2.0 e 2.5 at.% de impureza é necessária uma frequência  $\nu_5 = 63.4$  MHz com  $\eta_5 = 0.95$ . Com o fim de enfatizar a necessidade de introduzir a frequência  $\nu_4 \cong 1.25 \nu_2$  com  $\eta \cong 0.6$ , mostramos na Figura V.10 uma curva tracejada que representa o melhor ajuste quando se considera somente o parâmetro  $a_0$  e os parâmetros correspondentes às frequências  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  e  $\nu_3$ .

Foram também feitas, medidas de CAP, a temperatura ambiente, nas ligas diluídas  $\text{RhAg}$  (0.25 e 0.50 at.%) e  $\text{IrAg}$  (0.2 at.%).

Não foram feitas medidas em outras concentrações porque a solubilidade destas impurezas em prata é baixa, da ordem de 0.3 at.%. As curvas experimentais de  $A_{22} G_{22}(t)$  podem ser vistas na Figura V.12. Os parâmetros extraídos do ajuste da expressão (V.5) aos pontos experimentais estão relacionados na Tabela V.3.

Comparando estes dados com aqueles do caso PdAg nota-se que na liga RhAg existe uma grande diminuição na fração de "núcleos sonda" que sentem o GCE devido a um vizinho próximo. Neste caso, 9% dos  $^{111}\text{Cd}$  sentem a frequência  $\nu_2$ , ou seja, uma população três vezes maior do que a esperada para uma distribuição de impurezas ao azar. Isto nos indica que existe atração entre os íons de Rh e  $^{111}\text{In}$ , mas de menor intensidade do que no caso da liga PdAg. Ainda no caso RhAg devemos salientar que não aparece a distribuição de baixas frequências, notando-se apenas que 91% dos "núcleos sonda" não sentem interação alguma. Para a liga IrAg 51% dos  $^{111}\text{Cd}$  não sentem nenhuma interação, 46% sentem uma distribuição de baixas frequências e somente 3% sentem uma alta frequência  $\nu_2$  atribuída a um vizinho próximo. No caso de não existir interação alguma entre os íons de  $^{111}\text{In}$  e os de impureza (distribuição de impurezas ao azar) e para  $C=0.2$  at.%, e probabilidade de ocorrência de um vizinho próximo é 0.023 o que nos diz que no caso IrAg deve haver uma pequena atração entre os íons de  $^{111}\text{In}$  e de Ir. O fato de os resultados serem iguais para 0.25 e 0.50 at.% de Rh em Ag indica a existência de segregação de impurezas que pode estar existindo mesmo para concentrações menores do que 0.25 at.%.

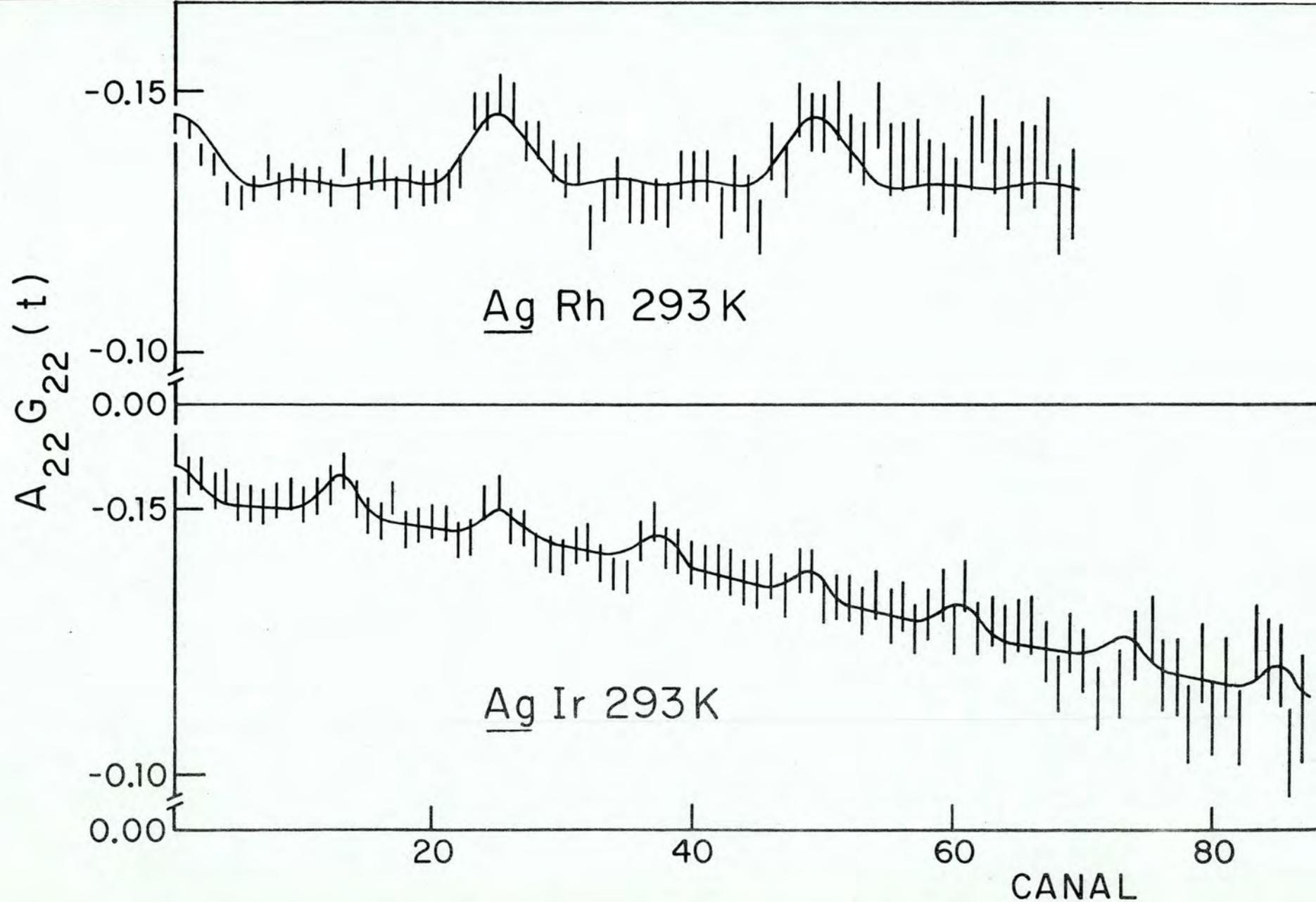


Figura V.12 - Resultados de  $A_{22}G_{22}(t)$  para Rh e Ir em Ag.

Tabela V.3 - Parâmetros extraídos do ajuste das curvas de  $A_{22}G_{22}(t)$  para Rh e Ir em Ag.

IMPUREZA	CONCENTRAÇÃO (at.%)	$a_0$	$a_1$	$\nu_1$ (MHz)	$\delta_1$	$a_2$	$\nu_2$ (MHz)	$\delta_2$
Rh	0.25	0.91	-	-	-	0.09	$75.1 \pm 2.0$	0.01
Ir	0.20	0.51	0.46	$2.9 \pm 0.4$	$0.3 \pm 0.1$	0.03	$201 \pm 6$	0.01

Para 0.50 at.% de Rh em Ag os parâmetros são iguais aos de 0.25 at.%.

### V.5.3 - Discussão

As frequências quadrupolares das tabelas V.1, V.2 e V.3 podem ser convertidas em GCE através da relação

$$v_Q = \frac{eQV_{zz}}{h}$$

de onde, se tomarmos para valor do momento de quadrupolo elétrico do nível 5/2 a 247 keV no  $^{111}\text{Cd}$ ,  $Q = (0.77 \pm 0.12)b$ , temos que

$$V_{zz} (\text{Volts/cm}^2) = 5.3747 \times 10^9 (\text{Volts.s/cm}^2) \times v_Q (\text{Hz}).$$

Desta forma podemos ver que as distribuições de baixas frequências atribuídas a vizinhos distantes dos núcleos sonda, em matriz de Ag, correspondem a GCE que vão de  $1.3 \times 10^{16}$  Volts/cm<sup>2</sup> a  $6.5 \times 10^{16}$  Volts/cm<sup>2</sup>. Da mesma forma as frequências quadrupolares altas atribuídas a um ou mais átomos de impureza como primeiros vizinhos de núcleos sonda, correspondem a GCE cujos valores estão entre  $1.5 \times 10^{17}$  Volts/cm<sup>2</sup> e  $3.6 \times 10^{18}$  Volts/cm<sup>2</sup>. No apêndice A é feita uma estimativa do GCE produzido por uma impureza de carga com  $\Delta Z = 1$ , em matriz de Ag, segundo quatro modelos. Os resultados desta estimativa podem ser comparados com o GCE produzido por átomos de Zn ( $\Delta Z = 1$ ) dissolvidos em Ag. O valor experimental do GCE atribuído a um íon de Zn, primeiro vizinho de um  $^{111}\text{Cd}$  é

$$V_{zz}^{\text{Zn}} (1^\circ \text{ vizinho}) = (7.95 \pm 0.56) \times 10^{17} \text{ Volts/cm}^2$$

enquanto que a distribuição lorentziana de GCE atribuídos a áto

mos de Zn, vizinhos distantes dos núcleos sonda, está centrada no valor

$$V_{ZZ}^{\text{Zn}}(\text{viz. dist.}) = (1.72 \pm 0.55) \times 10^{16} \text{ Volts/cm}^2$$

A comparação destes valores com os da tabela A.3 nos mostra que o modelo onde o resultado melhor concorda com o GCE devido a um Zn primeiro vizinho é aquele que utiliza um potencial coulombiano puro, sem a blindagem dos elétrons de condução. Por outro lado, os valores experimentais da distribuição de GCE devidos a vizinhos distantes têm a mesma ordem de grandeza daqueles obtidos através do modelo onde se utilizou o potencial blindado de Hartree, tanto exato como assintótico. No caso do GCE produzido por um primeiro vizinho, a aproximação de Hartree dá um valor da ordem de setenta vezes menor do que o experimental, enquanto que a aproximação de Thomas-Fermi nos fornece um valor dez vezes menor do que o experimental para o mesmo GCE. Estes fatos talvez possam ser explicados qualitativamente da seguinte maneira. Os potenciais blindados nas aproximações de Thomas-Fermi e de Hartree foram calculados considerando-se respectivamente as respostas clássica e quântica, de um gás de elétrons livres, a um potencial coulombiano puro. Na rede cristalina da prata a distância entre dois vizinhos próximos, a 25°C, é de 2.8893 Å. Os raios dos caroços iônicos do Cd e do Zn são da ordem de 1.1 Å e 0.9 Å respectivamente (Animalu, (1973)). Desta maneira, entre o íon sonda e o íon de impureza, resta uma região pequena de aproximadamente 0.9 Å onde os elétrons de condução podem ser descritos por ondas planas, uma vez que dentro dos

íons a função de onda eletrônica tem que ser ortogonal aos estados do caroço. Assim, a blindagem real pode ser bem diferente do que a calculada considerando os elétrons livres em toda a região entre os íons. No caso dos vizinhos distantes existe entre eles e o íon sonda um volume bastante grande onde os elétrons podem ser considerados livres e a blindagem poderia ser mais efetiva.

Outro fato que deve ser salientado é que em todos os modelos utilizados no apêndice A, o GCE é proporcional à diferença de valência  $\Delta Z$  entre a impureza e a matriz. Na figura V.13 podemos ver, para  $C = 3.0$  at %, a existência de uma relação linear entre a frequência de interação  $\nu_Q^a$ , atribuída a um átomo de impureza como primeiro vizinho e  $\Delta Z$ . Para a liga BiAg ( $\Delta Z=4$ ) consideramos a frequência  $\nu_Q^a$  corrigida da forma discutida anteriormente.

Devemos salientar também que a frequência quadrupolar encontrada por Behar e Steffen (1972) e (1973) correspondente ao GCE produzido por vacâncias em matriz de prata,  $\nu_Q = (157 \pm 2)$  MHz, é praticamente igual ao nosso resultado para ZnAg. Isto realmente era de se esperar pois em ambos os casos  $\Delta Z = 1$ .

Foi também observado que para todas as ligas, com impurezas à direita da prata na tabela periódica, as frequências  $\nu_Q^a$  e  $\nu_Q^b$  aumentam com a concentração. Esta mudança não ocorre para BiAg entre 1.5 e 4.5 at %, mas como foi discutido anteriormente este fato pode ser atribuído a uma crescente influência do efeito de tamanho. O aumento da baixa frequência  $\nu_Q^b$  com a concentração de impureza, que pode ser atribuída a mudanças nas configurações de vizinhos distantes, pode ser comparado com os re-

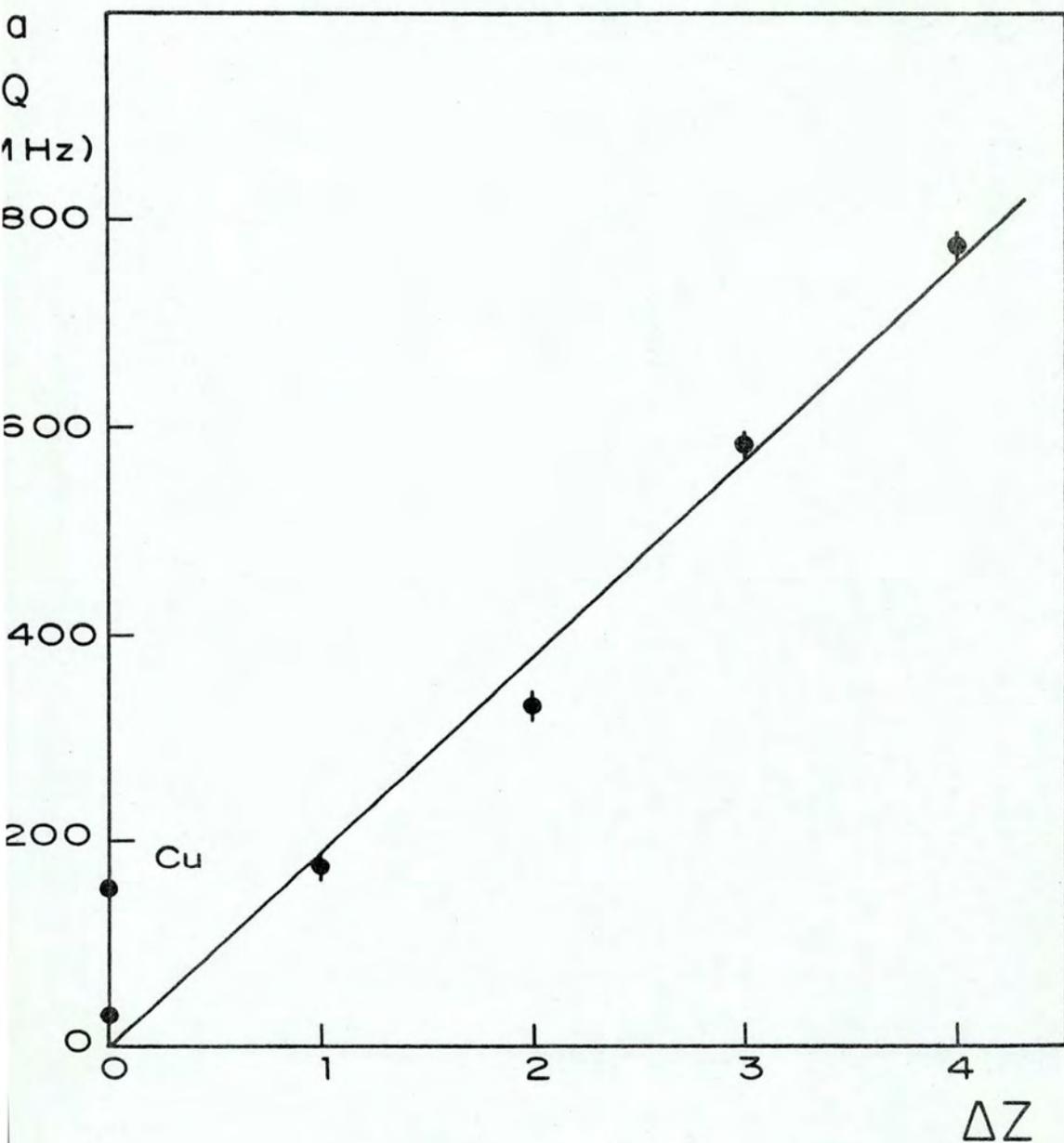


Figura V.13 - Freqüências quadrupolares  $v_Q^a$  em função de  $\Delta Z$  para impurezas à direita da Ag na tabela periódica.

sultados de RMN obtidos por Rowland (1960) em ligas diluídas de cobre. Neste trabalho o autor observou que os GCE criados principalmente por vizinhos distantes é dependente do tipo de impureza e da sua concentração. Resultados similares foram obtidos por Hinman (1964) em ligas diluídas de prata, através da técnica da Correlação Angular Integral perturbada. Neste trabalho Hinman encontrou uma correlação entre o fator de atenuação integral da correlação angular e a diferença de valência  $\Delta Z$ , sendo também o mesmo fator dependente da concentração de impureza.

A variação da alta frequência  $\nu_Q^a$  com a concentração de impurezas pode ser explicada se supusermos que mais do que um sítio primeiro vizinho do núcleo sonda está sendo populado pela impureza, à medida que se aumenta a concentração da mesma. Esta hipótese foi confirmada com as medidas de interação quadrupolar na liga PdAg, onde a amplitude da alta frequência é grande permitindo acompanhar o aparecimento das diversas frequências devidas às diferentes configurações de primeiros vizinhos. Outra possível fonte de variação do GCE seria uma mudança na densidade de elétrons de condução da matriz por causa dos elétrons introduzidos pela impureza.

Na figura V.14 procuramos resumir os resultados do estudo sistemático deste trabalho representando a frequência  $\nu_Q^a$  em função da concentração C e da diferença de valência  $\Delta Z$ , para impureza à direita da prata na tabela periódica. A diferença de valência  $\Delta Z$  está representada no primeiro eixo, no segundo o logaritmo da concentração C e no terceiro representamos a alta frequência normalizada em termos da diferença de valência,  $\nu_Q^a/\Delta Z$ .

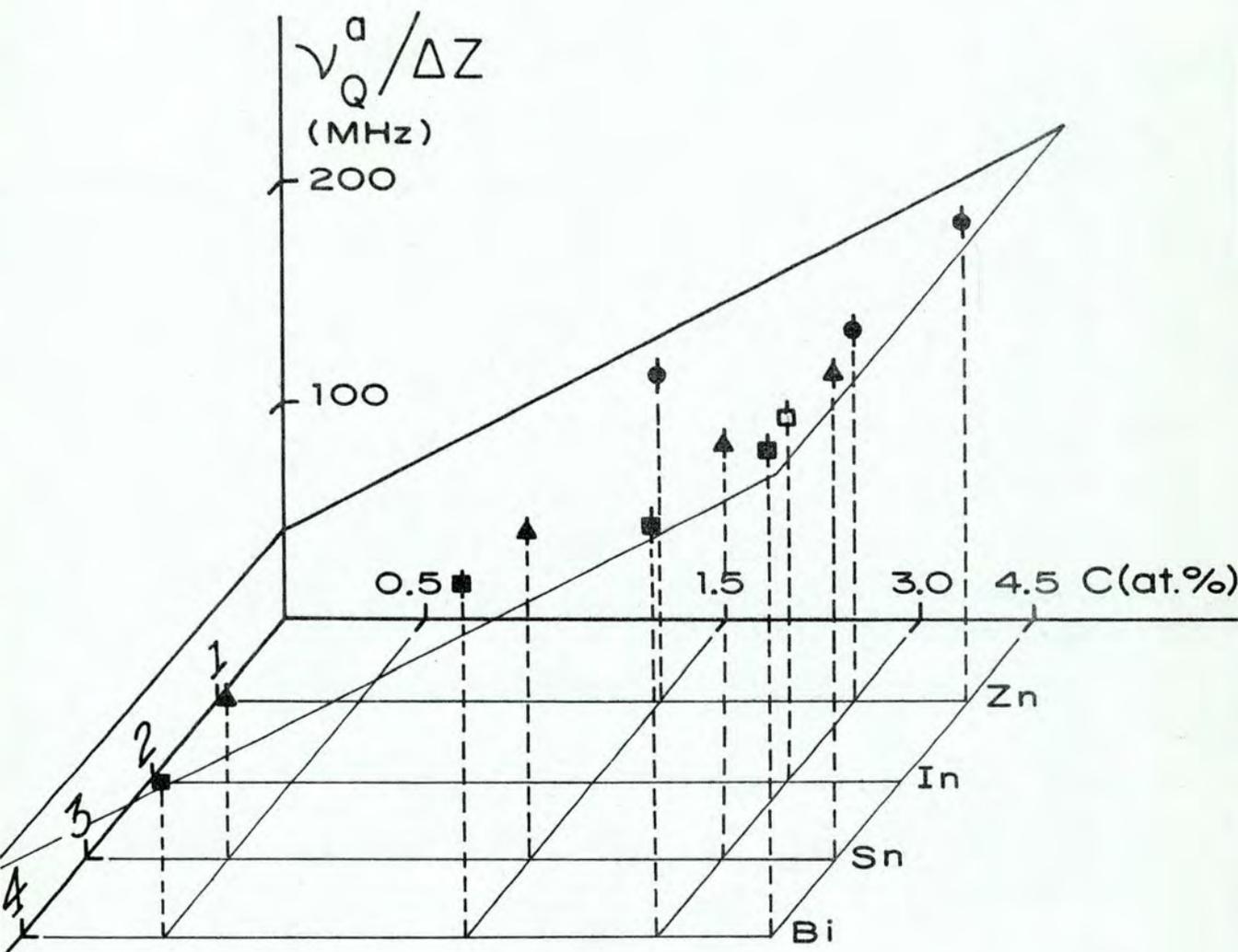


Figura V.14 - Resumo dos resultados experimentais para as diversas impurezas e concentrações. No primeiro eixo temos a diferença de carga  $\Delta Z$ , no segundo o logaritmo da concentração e no terceiro a frequência quadrupolar alta normalizada  $v_Q^a / \Delta Z$ .

Podemos ver que os pontos experimentais definem um plano, o que nos mostra a consistência dos dados. Podemos ver também que a relação linear entre  $v_Q^a$  e  $\Delta Z$  existe não somente para 3.0 at %, como foi visto na figura V.13, mas também para as outras concentrações estudadas. Outro fato a salientar é a existência de uma relação linear entre  $v_Q^a$  e o logaritmo da concentração C. Esta relação empírica é seguida pelo menos dentro do intervalo de concentração onde foram feitas as medidas (0.5 a 4.5 at %).

Devemos discutir também os resultados das medidas de interação quadrupolar com impurezas à esquerda da prata na tabela periódica. Discutiremos os resultados para Pd, Rh e Ir dissolvidos em Ag, juntamente com os de PtAg medidos por Królas e outros (1978).

Devido à grande população de vizinhos próximos (30 % nos casos de 0.25 at % de Pd e 0.3 at % de Pt, e 9 % para 0.25 at % de Rh), constatamos que nestes casos deve haver uma grande atração entre os íons de impureza e os de  $^{111}\text{In}$ . Este fato implica na existência de carga negativa nos sítios de Pd, Pt e Rh em matriz de Ag. Pode-se tentar explicar pelo menos qualitativamente a ocorrência desta carga negativa. Na figura V.15 temos a estrutura de bandas calculada para a prata por Ballinger e Marshall (1969) e também as posições dos níveis atômicos d das impurezas segundo Herman-Skillman (1963). Note-se que para as impurezas Pd, Pt e Rh o nível atômico da camada d mais externa intercepta a banda numa região possibilitando a existência de ressonância e a formação de níveis virtuais d. Desta forma se explicaria uma densidade de carga negativa na região da impureza. Já no caso

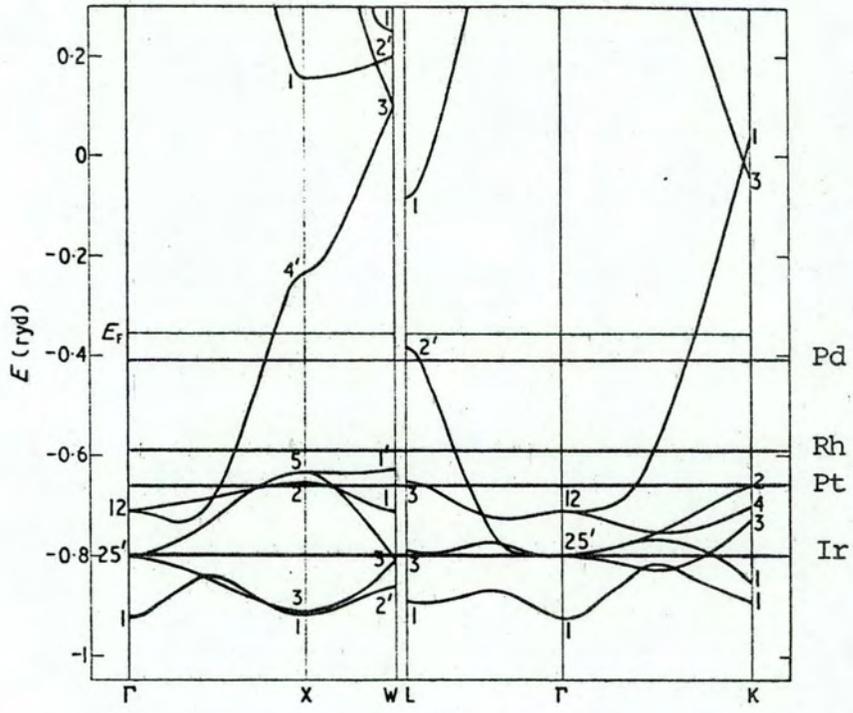


Figura V.15 - Estrutura de bandas calculada para a prata e as posições dos níveis d das impurezas.

do Ir o nível atômico 5d está situado abaixo da banda s não sendo possível a existência de nível virtual d. Isto está em concordância com o resultado experimental que nos mostrou que praticamente não existe atração entre os íons de  $^{111}\text{In}$  e de Ir.

As valências químicas de Pd, Pt, Rh e Ir valem respectivamente 2, 2, 3 e 4. Supondo que as lacunas na última camada d dos átomos de impureza serão preenchidas quando estes forem colocados na matriz, as diferenças de carga nominais  $\Delta Z$  entre estas impurezas e a prata serão respectivamente -1, -1, -2 e -3. Graficando a frequência quadrupolar  $\nu_Q$  devida a uma impureza como 1º vizinho do núcleo sonda em função de  $\Delta Z$ , como nos mostra a figura V.16, podemos ver que também para as impurezas à esquerda da prata na tabela periódica os GCE produzidos são proporcionais às diferenças de carga. Note-se que esta proporcionalidade depende do período a que pertence a impureza na tabela periódica. Para Pd e Rh em matriz de Ag o coeficiente angular da reta que passa pelos pontos vale 40 MHz/ $\Delta Z$  enquanto que para Pt e Ir este coeficiente vale 70 MHz/ $\Delta Z$ . Estes coeficientes são bem menores do que no caso das impurezas que se situam à direita da prata na tabela periódica. Naqueles o coeficiente angular vale aproximadamente 200 MHz/ $\Delta Z$ , na concentração de 3.0 at %, sendo que não foi notado nenhum efeito de período. Este último parece ter a ver somente com as camadas d incompletas das impurezas. Uma possível explicação para as diferentes proporcionalidades entre  $\nu_Q$  e  $\Delta Z$  seria o fato de existirem diferenças efetivas de carga  $\Delta Z_{ef}$ , bem menores no caso das impurezas situadas à esquerda da prata na tabela periódica. Supondo que o GCE tem origem

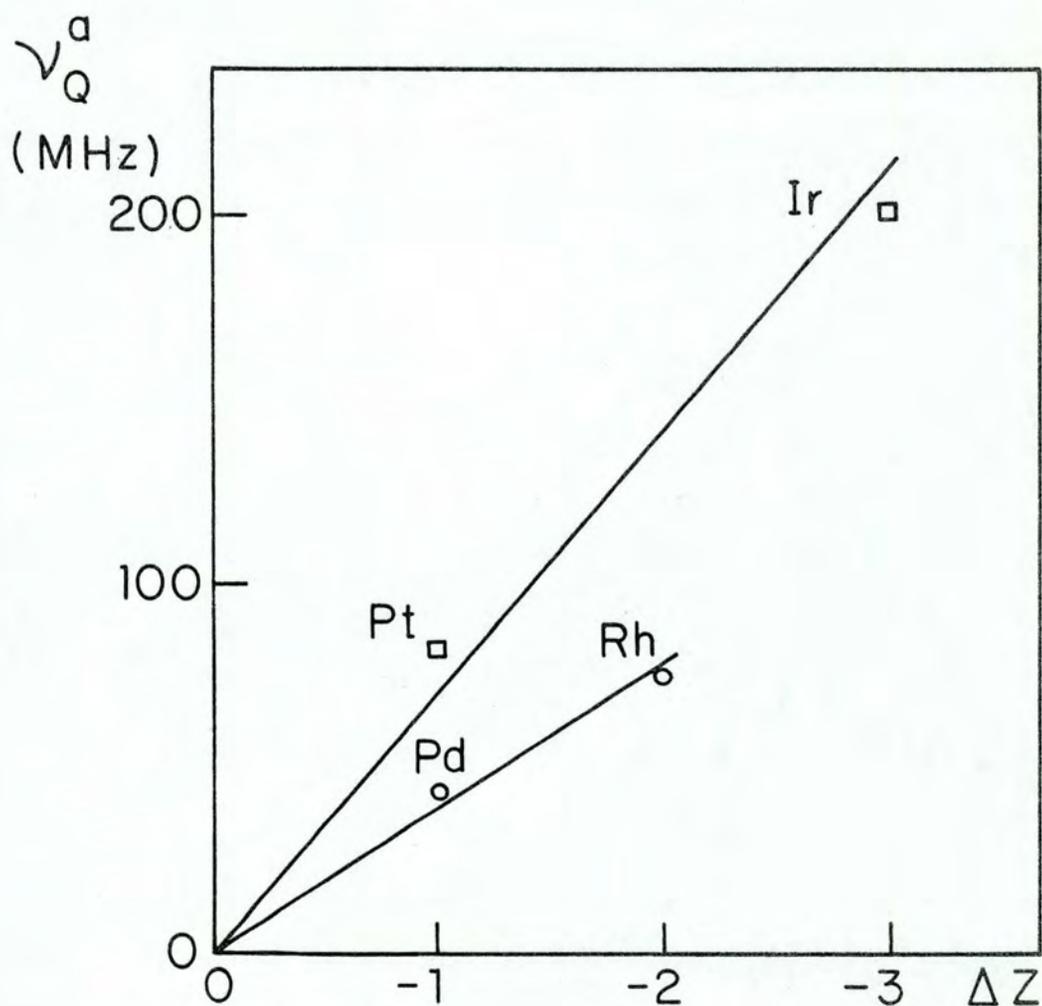


Figura V.16 - Freqüências quadrupolares  $\nu_Q^a$ , devidas a um primeiro vizinho, em função de  $\Delta Z$ , para impurezas à esquerda da prata na tabela periódica.

somente na diferença de cargas entre a impureza e a matriz e comparando com o resultado para Zn podemos estimar diferenças de valência efetiva para as impurezas Pd, Rh, Pt e Ir cujos valores podem ser vistos na tabela V.4.

Definimos um fator de amplificação A como sendo a razão entre a amplitude correspondente à frequência quadrupolar devida a um primeiro vizinho e a amplitude que deveria ter esta frequência se a distribuição de impurezas fosse ao acaso. Os valores de A para Pd, Rh, Pt e Ir podem ser vistos na tabela V.4.

Tabela V.4

Impureza	$\Delta Z_{ef}$ (estimado)	A
Pd	-0.29	10
Rh	-0.51	3
Pt	-0.56	10.6
Ir	-1.36	1.25

Como nos mostram os dados da tabela V.4, a um aumento em  $\Delta Z$  corresponde uma diminuição em A, sendo que esta dependência difere para os dois períodos da tabela periódica a que pertencem as impurezas.

#### V.6.1 - Apresentação dos Resultados Experimentais em função da Temperatura

Mostraremos nesta seção os resultados das medidas da interação quadrupolar em função da temperatura nas ligas diluídas de Ag tendo como impurezas Cu, Au, Zn, Al, Ga, In, Sn, Sb,

Pd, Rh e Ir. As medidas foram feitas no intervalo de temperatura entre a de nitrogênio líquido e 800 K.

Alguns resultados típicos de  $A_{22}G_{22}(t)$  são mostrados nas figuras V.17 a V.22. Os parâmetros encontrados no ajuste da expressão (V.5) aos dados experimentais são mostrados nas tabelas V.5 e V.6 para todos os casos medidos. No caso de PdAg a medida feita na concentração de 0.5 at.% de impureza permitiu a determinação da variação com a temperatura da frequência quadrupolar devida a um primeiro vizinho juntamente com aquela devida à configuração de dois primeiros vizinhos mostrada na Figura V.11.a.

Nos intervalos de temperatura em que foram feitas as medidas, tanto a frequência quadrupolar  $\nu_Q^a$  devida a vizinhos próximos da impureza, como a centróide  $\nu_Q^b$  da distribuição de baixas frequências devidas a configurações de vizinhos mais distantes seguem a relação

$$\nu_Q(T) = \nu_Q(0) (1 - \alpha T^{3/2}) \quad .$$

Esta dependência de  $\nu_Q^a$  pode ser vista nas figuras V.23 a V.25. Os coeficientes  $\alpha_a$  e  $\alpha_b$  extraídos de ajustes da expressão acima aos pontos experimentais estão relacionados também nas tabelas V.5 e V.6. Como podemos ver, esses coeficientes são dependentes da diferença de carga  $\Delta Z$  e da massa M da impureza. O efeito da massa do átomo de impureza sobre a variação de  $\nu_Q$  com a temperatura pode em princípio ser extraído dos dados para In, Ga e Al que possuem o mesmo valor para  $\Delta Z$  e têm massas atômicas respectivamente iguais a 114.8 u, 69.7 u e 27 u. Na Figura V.26

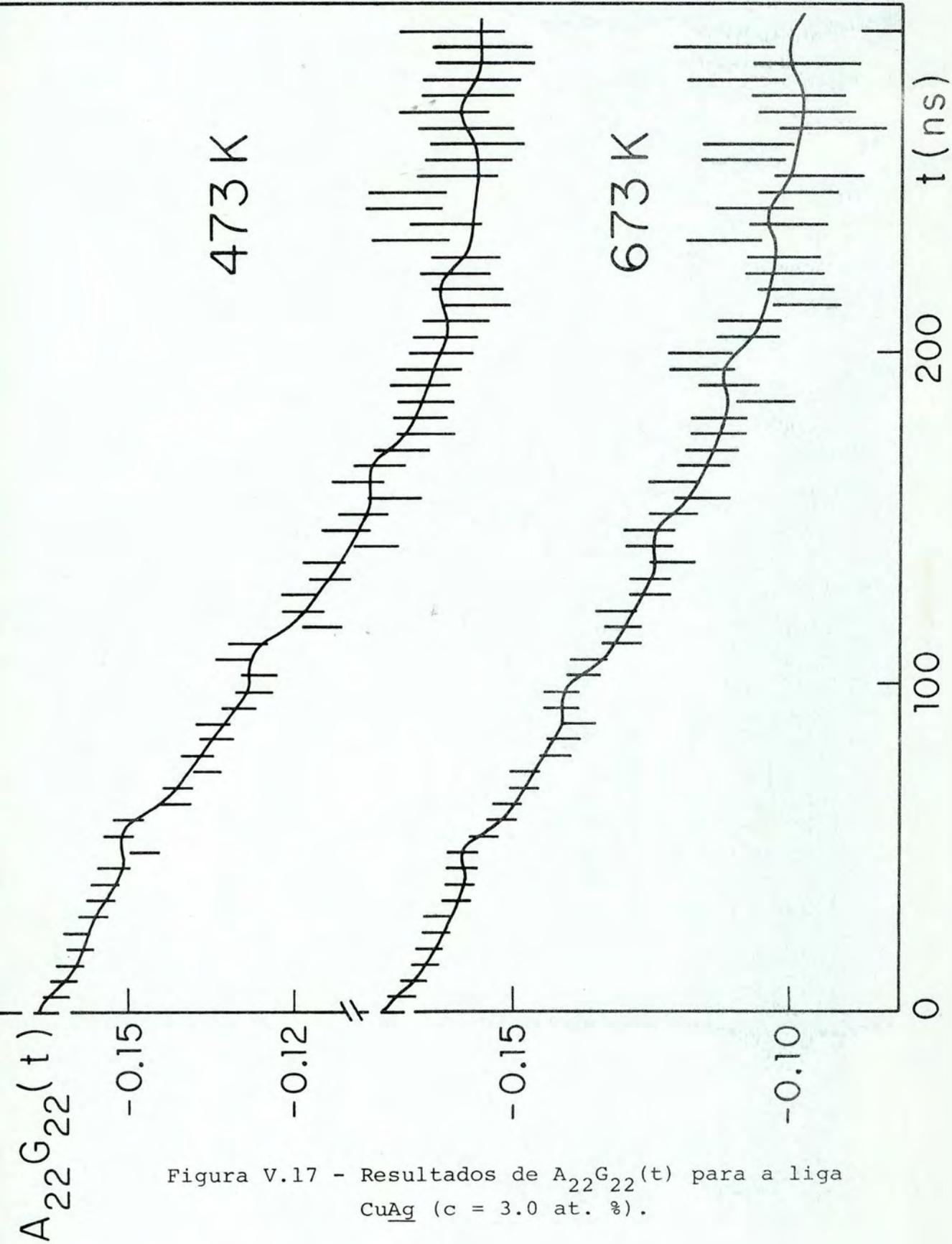


Figura V.17 - Resultados de  $A_{22}G_{22}(t)$  para a liga CuAg ( $c = 3.0$  at. %).

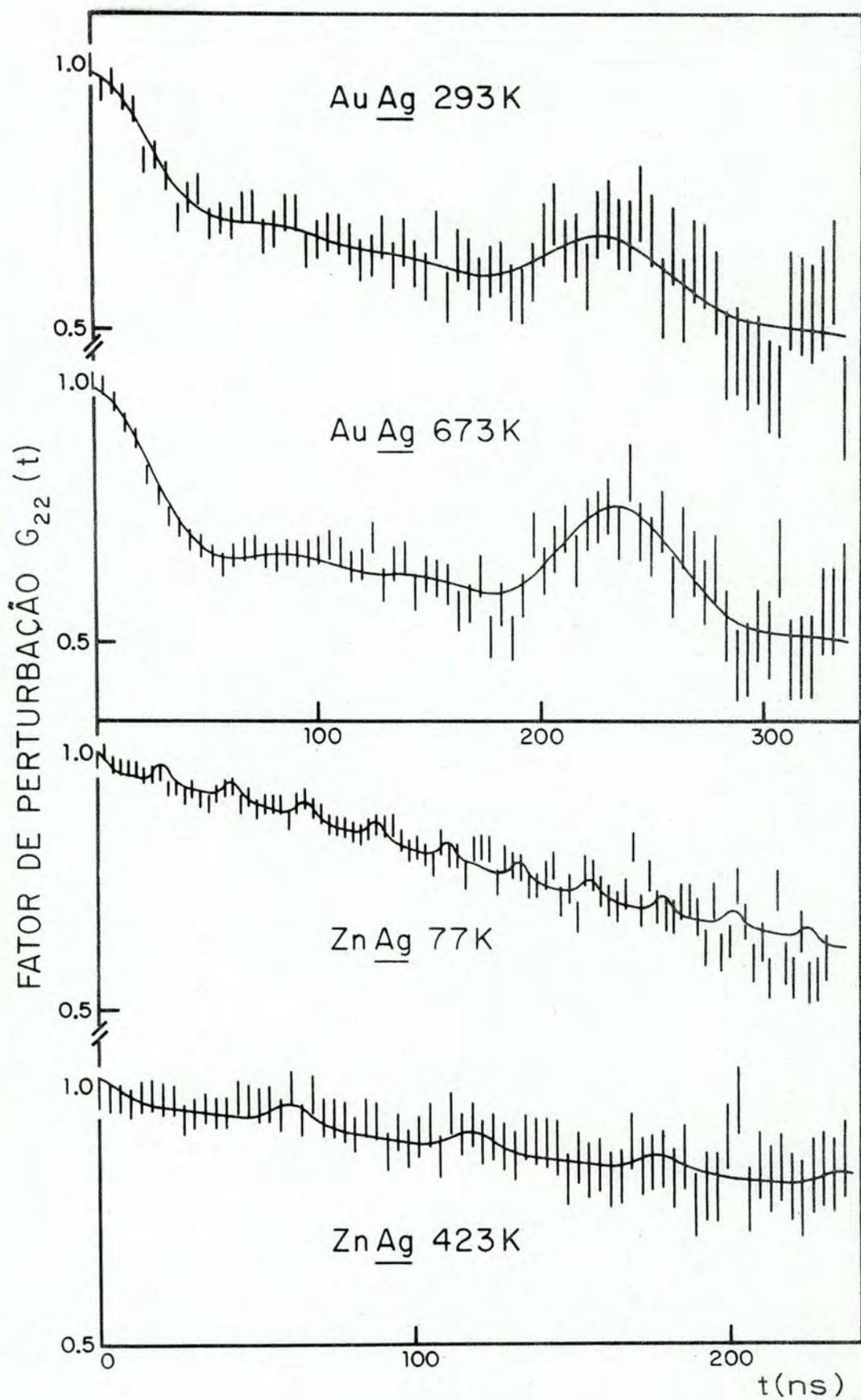


Figura V.18 - Resultados de  $G_{22}(t)$  para as ligas AuAg e ZnAg ( $c = 3.0$  at. %).

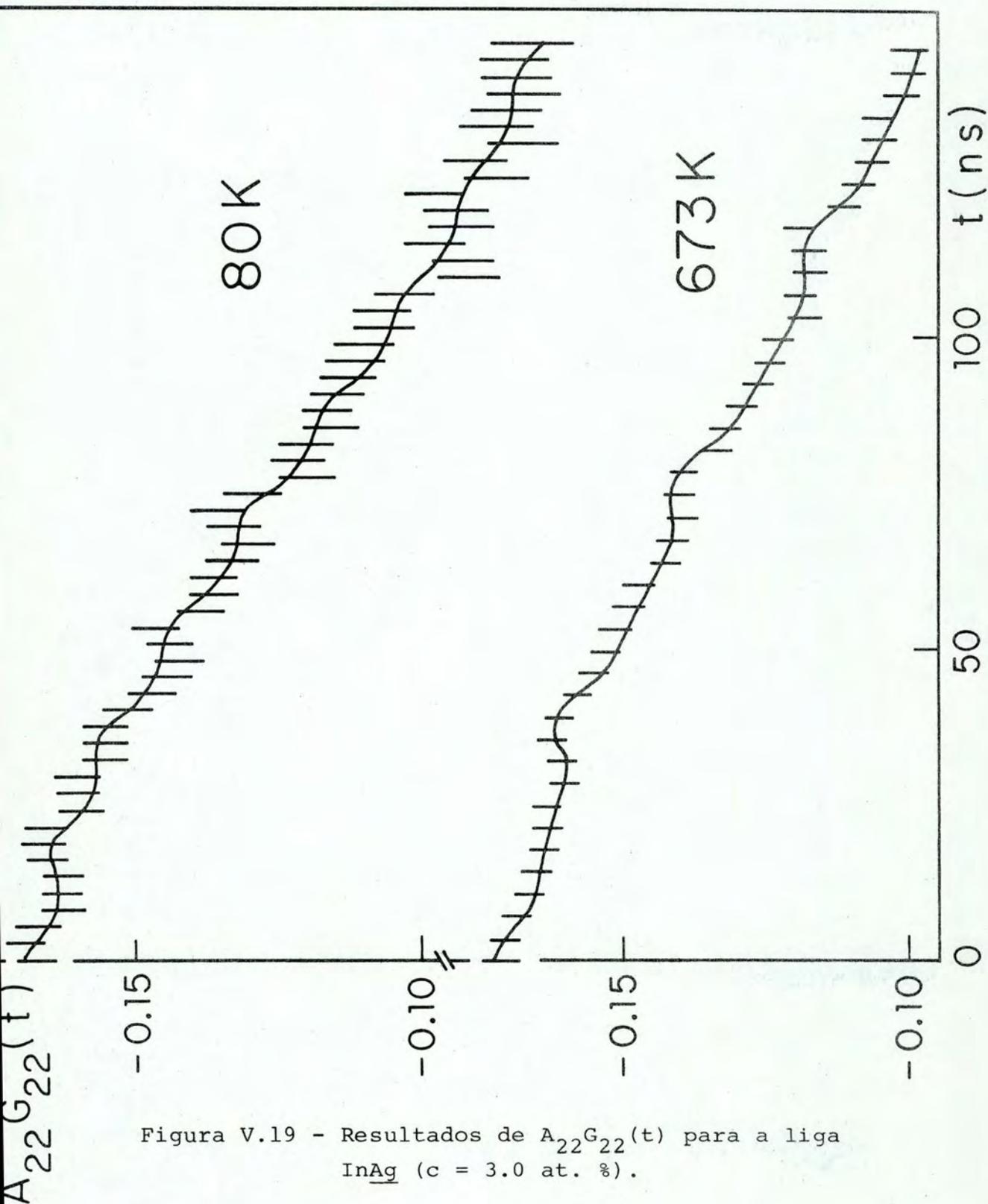


Figura V.19 - Resultados de  $A_{22}G_{22}(t)$  para a liga InAg ( $c = 3.0$  at. %).

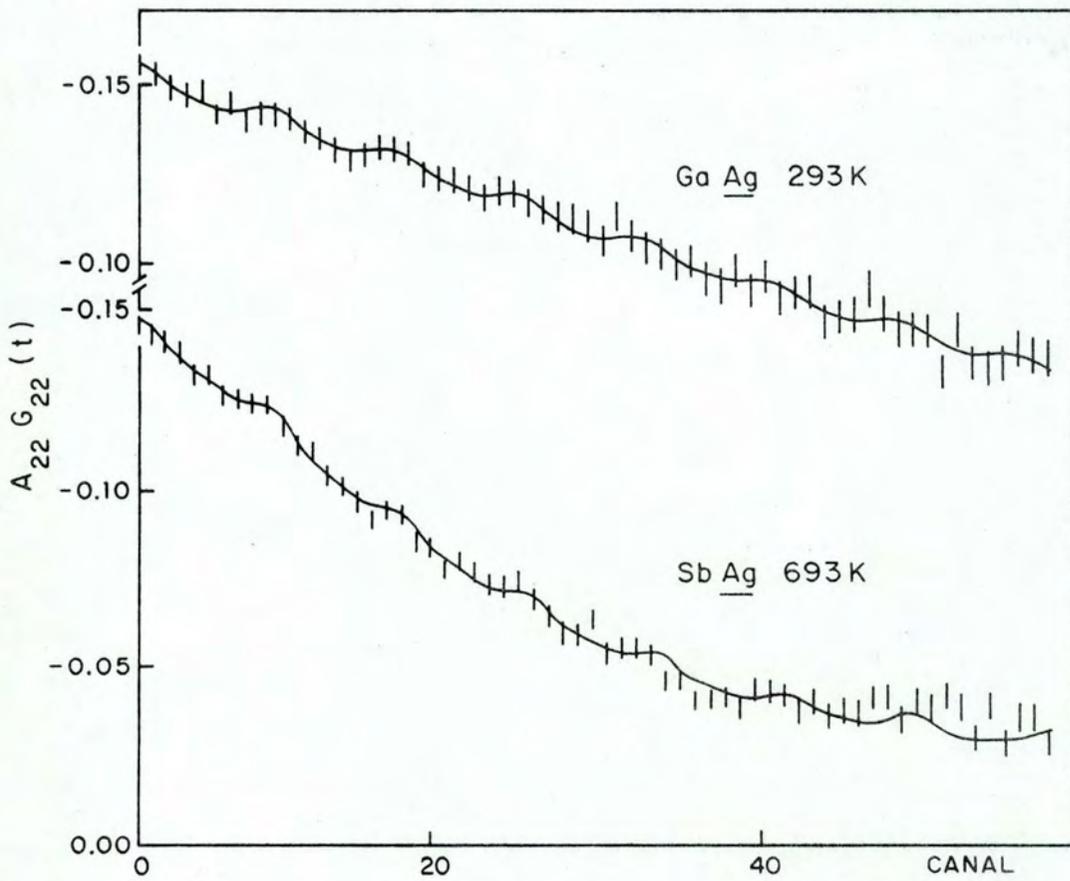


Figura V.20 - Resultados de  $A_{22}G_{22}(t)$  para as ligas  $\text{GaAg}$  e  $\text{SbAg}$  ( $c = 3.0$  at. %).

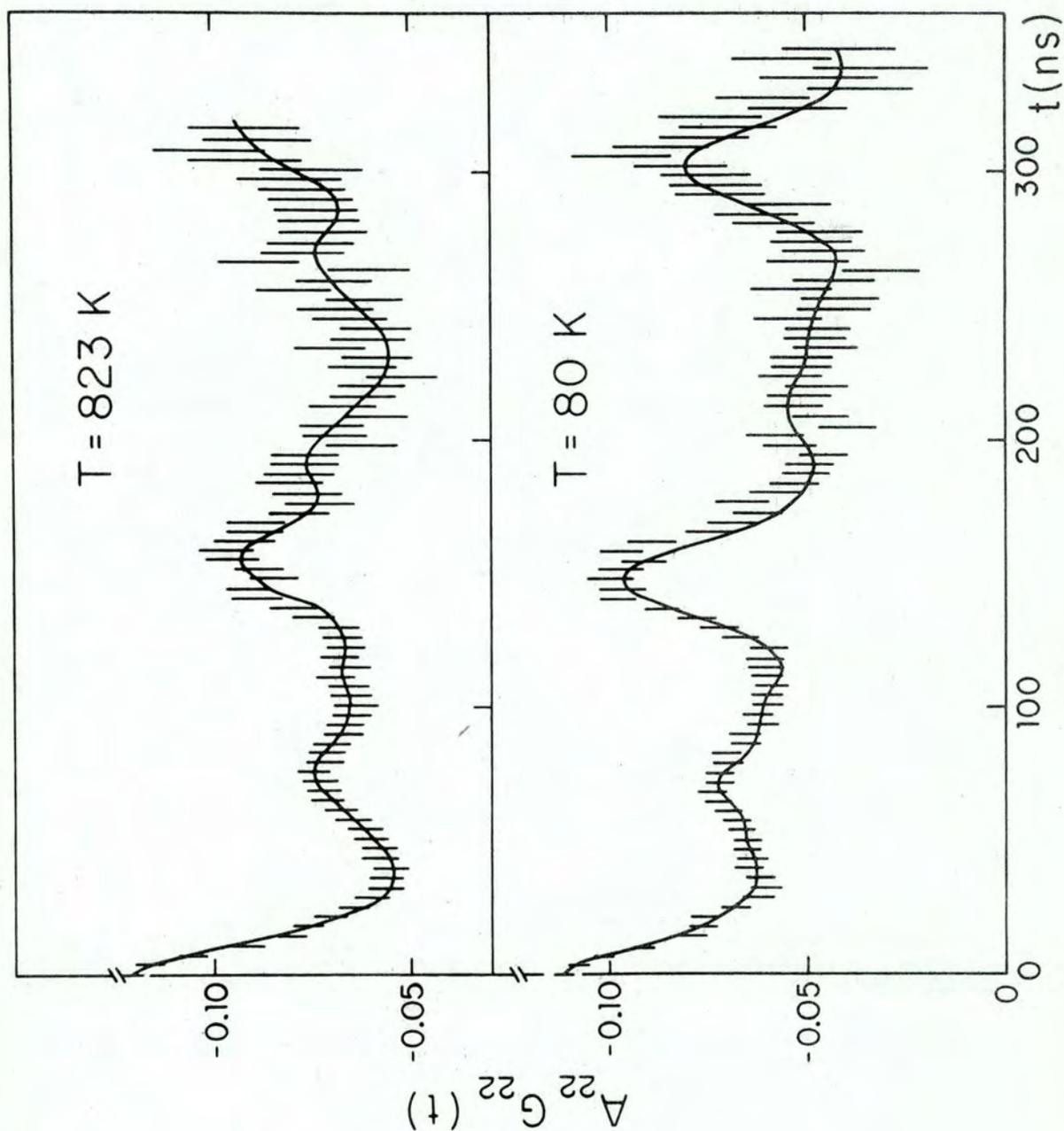


Figura V.21 - Resultados de  $A_{22}G_{22}(t)$  para a liga PdAg ( $c = 0.5 \text{ at. \%}$ ).

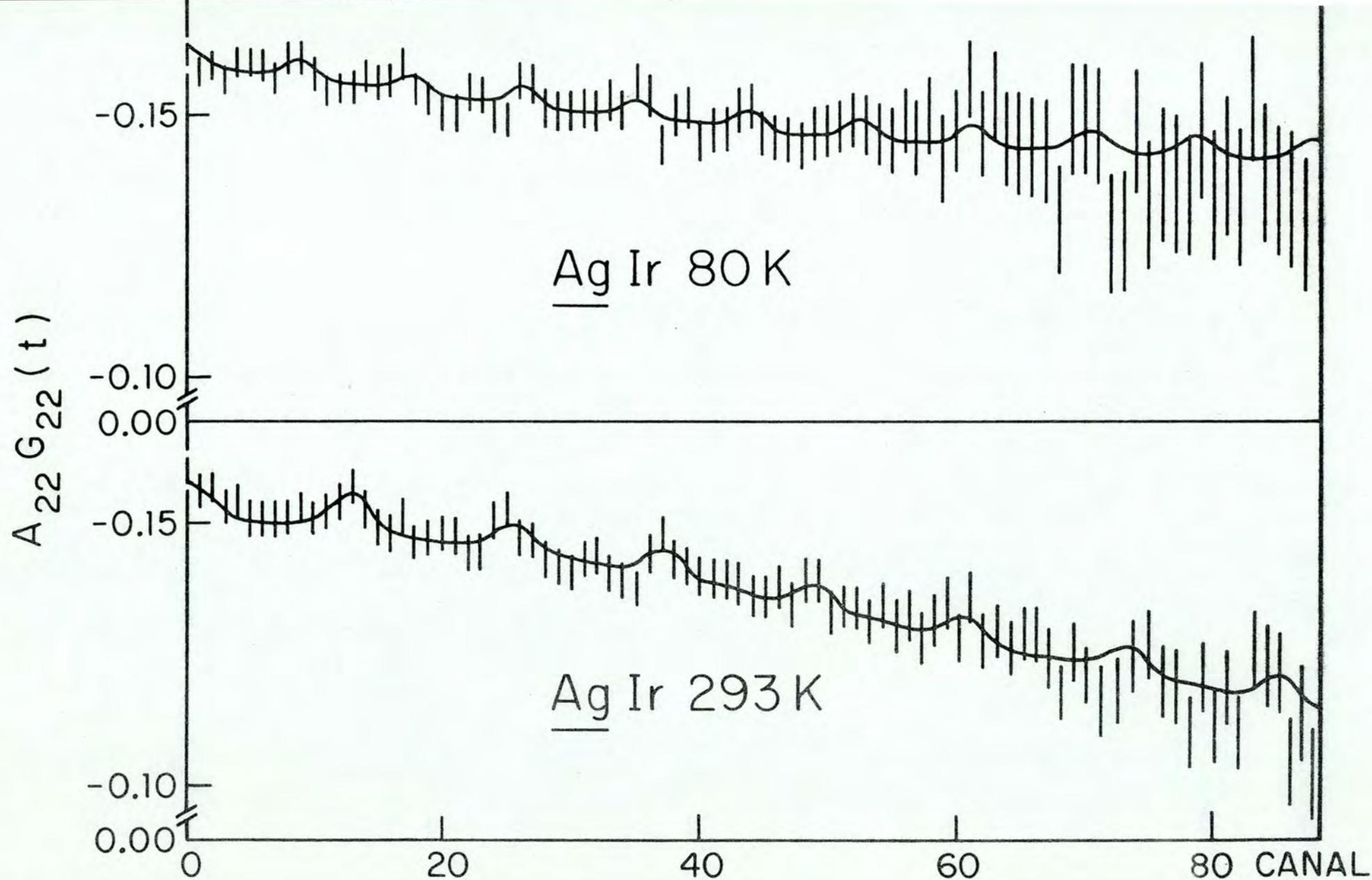


Figura V.22 -  $A_{22}G_{22}(t)$  para AgIr ( $c = 0.2$  at. %).

Tabela V.5 - Frequências quadrupolares  $\nu_Q$  e coeficientes  $\alpha$  para diversas impurezas em matriz de Ag.

Impureza	Temperatura K	$\nu_Q^a$ MHz	$\alpha_a$ $10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$	$\nu_Q^b$ MHz	$\alpha_b$ $10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$
Cu $\Delta Z = 0$ M = 63.54 u 3.0 at %	77	133±4		5.5±0.5	
	293	140±4	<10 <sup>-2</sup>	5.7±0.4	0.5±0.5
	473	125±4		6.0±0.3	
	673	137±4		5.2±0.5	
Au	77	29.9±0.9		3.5±0.7	
Au $\Delta Z = 0$ M=196.97 u 3.0 at %	293	28.7±0.5	<0.25	3.0±1.0	3.15±1.4
	473	30.2±0.5		2.4±0.5	
	673	28.1±0.5		1.4±0.5	
	Zn	77		296±5	
Zn $\Delta Z = 1$ M = 65.37 u 3.0 at %	293	170±5	7.6±0.8	4.88±1.59	6.2±2.0
	323	165±5		2.32±0.42	
	373	139±5		1.13±0.50	
	423	112±5		2.86±0.65	
	Al	77		507±8	
Al $\Delta Z = 2$ M = 26.98 u 3.0 at %	300	382±6	5.5±0.3	5.0±0.3	2.68±0.4
	393	279±4		3.8±0.3	
	493	212±6		4.0±0.3	
	Ga	77		445±8	
Ga $\Delta Z = 2$ M = 69.72 u 3.0 at %	293	334±16	3.8±0.2	4.5±0.7	0.83±0.3
	473	263±11		5.5±0.6	
	673	152±8		4.7±0.5	
	In	77		379±7	
In $\Delta Z = 2$ M=114.82 u 3.0 at %	293	333±5	3.2±0.2	6.7±0.7	0.83±0.3
	473	265±8		6.4±0.6	
	673	173±5		7.0±0.5	
	Sn	90		643±16	
Sn $\Delta Z = 3$ M=118.69 u 3.0 at %	300	583±14	2.6±0.3	10.5±0.3	0.34±0.25
	673	366±11		9.8±0.3	
	Sb	293		766±21	
Sb $\Delta Z = 4$ M=121.75 u 3.0 at %	373	639±11	4.2±0.4	11.9±0.4	2.35±0.5
	540	406±11		9.3±0.3	
	673	252±8		8.2±0.4	

Tabela V.6 - Frequências quadrupolares  $\nu_Q$  e coeficientes  $\alpha$  para Pd, Rh e Ir em Ag. No caso do Pd foi também medida a frequência  $\nu_Q^a$  devido à configuração de dois vizinhos mostrada na figura V.11a.

Impureza	Temperatura K	$\nu_Q^a$ (1 vizinho) MHz	$\alpha_a$ (1 vizinho) $10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$	$\nu_Q^a$ (2 vizinhos) MHz	$\alpha_a$ (2 vizinhos) $10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$	$\nu_Q^b$ MHz	$10^{-5} \alpha_b$ $\text{K}^{-3/2}$
Pd	80	44.0±1.0		84.0±1.8		4.6±0.5	
$\Delta Z = -1$	300	43.0±1.0	0.18±0.04	80.5±1.5	0.44±0.10	4.0±0.4	3.1±0.6
M=106.4 u	473	42.5±1.0		78.0±1.5		2.5±0.3	
0.5 at %	823	42.0±1.0		75.0±1.6		1.3±0.1	
Rh	80	76.0±1.3					
$\Delta Z = -2$	293	75.1±1.3	0.24±0.03				
M=102.9 u	523	73.8±1.2					
0.25 at %	673	73.2±1.2					
Ir $\Delta Z = -3$	80	281±6					
M=192.2 u	293	201±5	6.3±0.2				
0.2 at %	423	128±4					

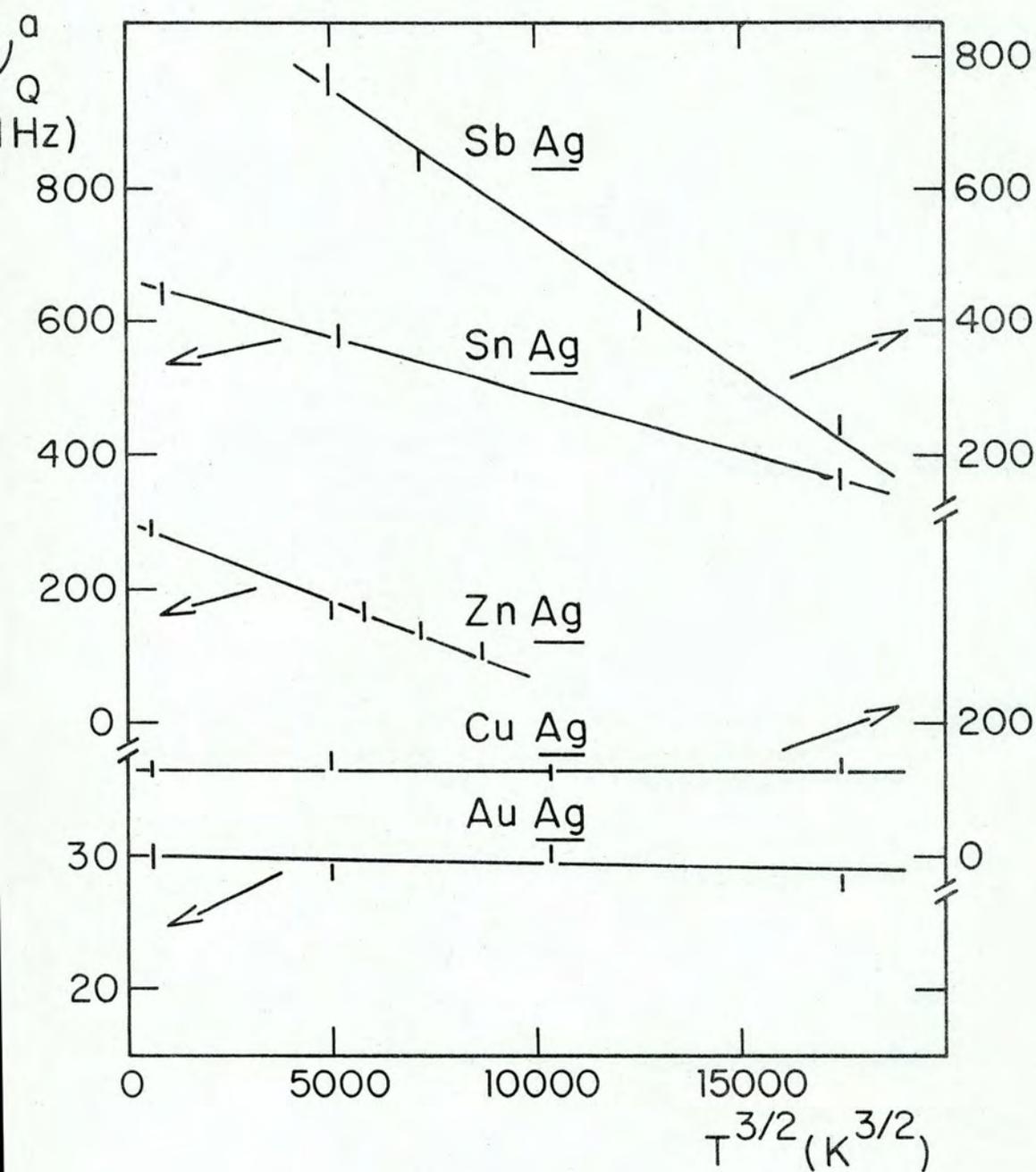


Figura V.23 - Freqüência quadrupolar  $\nu_Q^a$  em função de  $T^{3/2}$  para diversas impurezas em Ag.

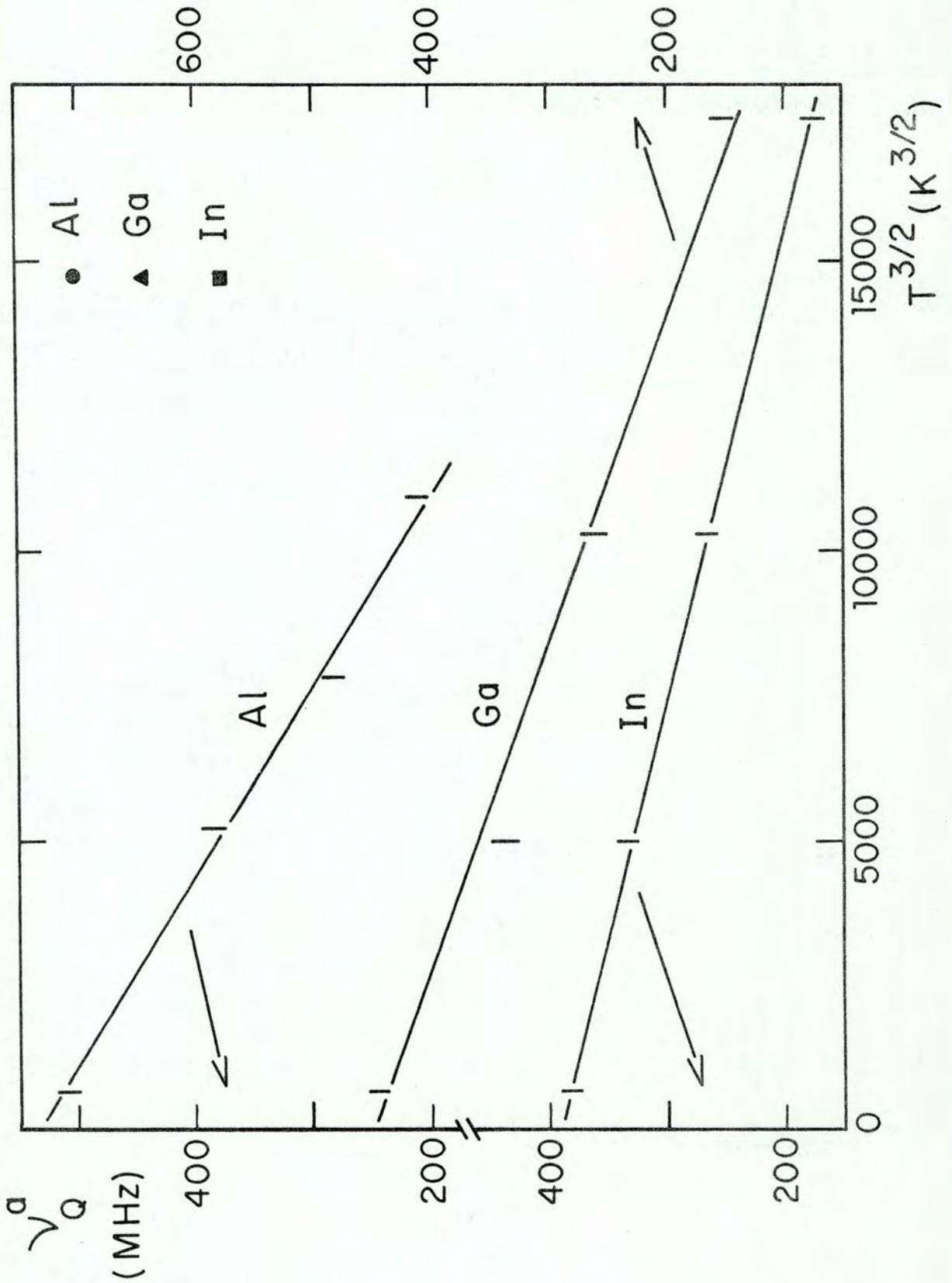


Figura V.24 - Frequência quadrupolar  $\nu_Q^a$  em função de  $T^{3/2}$  para Al, Ga e In em Ag.

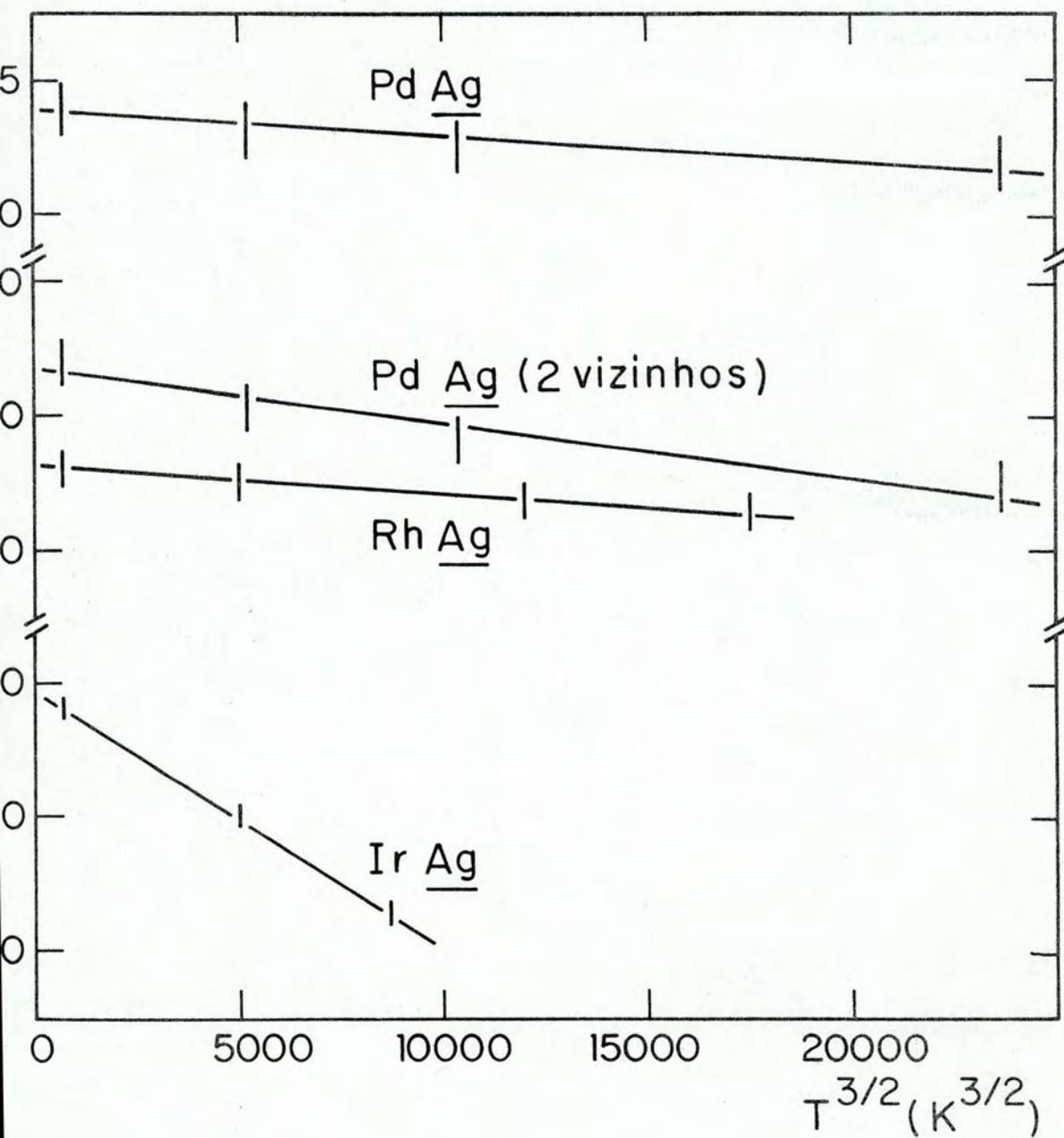


Figura V.25 - Freqüências quadrupolares  $v_Q^a$  em função de  $T^{3/2}$  para Pd, Rh e Ir em Ag.

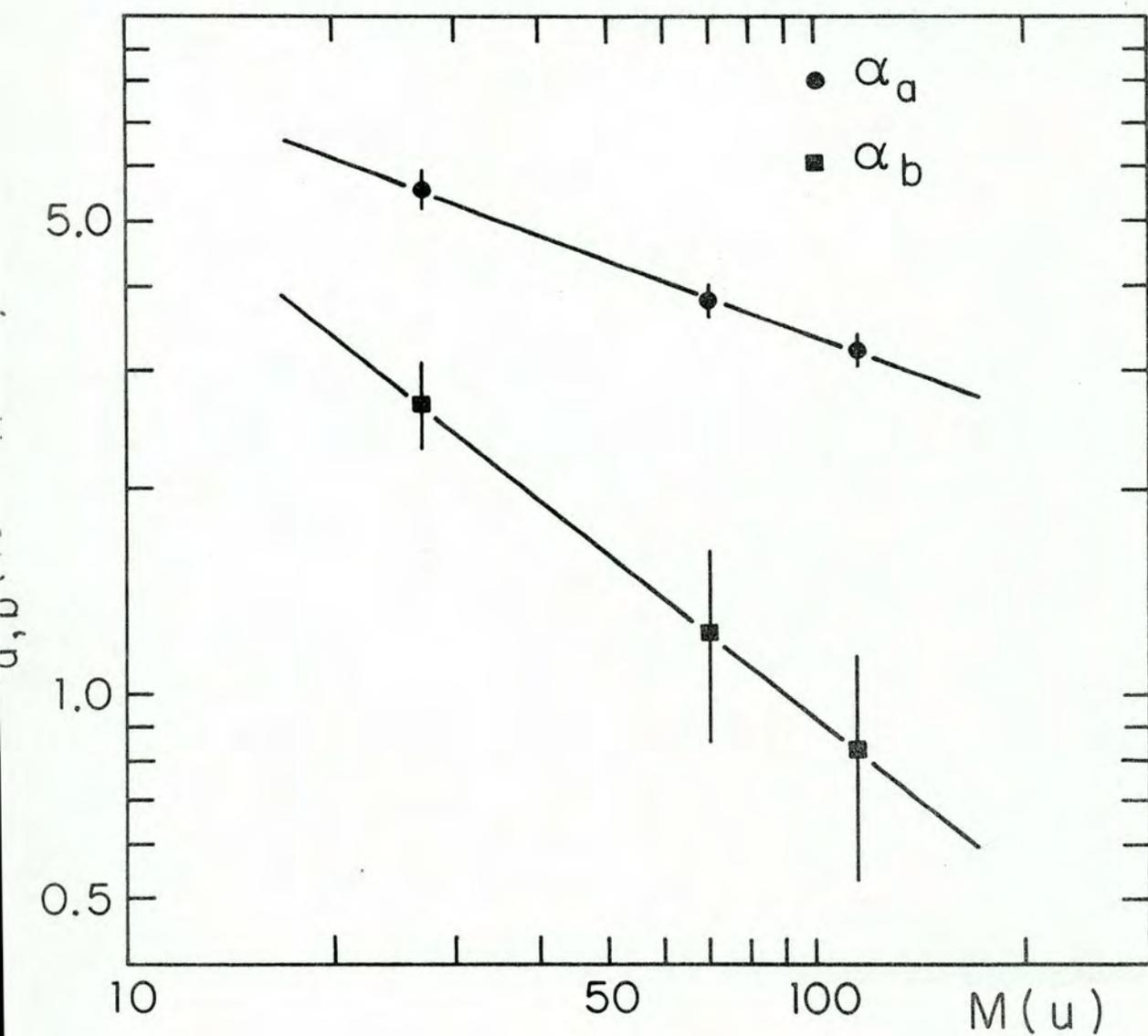


Figura V.26 - Logaritmo dos coeficientes  $\alpha$  em função do logaritmo das massas atômicas para Al, Ga e In em Ag.

podemos ver um gráfico de  $\log \alpha_a$  e  $\log \alpha_b$  contra  $\log M$ . Note-se que é possível ajustar muito bem uma linha reta passando pelos pontos experimentais. Desta forma, se  $\alpha = C/M^n$ , os valores de  $M$  extraídos dos ajustes para  $\alpha_a$  e  $\alpha_b$  são respectivamente  $n = 0.37 \pm 0.04$  e  $n = 0.9 \pm 0.4$ .

Olhando os resultados sob o ponto de vista de efeito de carga, vemos que os valores de  $\alpha_a$  e  $\alpha_b$  dependem de  $\Delta Z$  (figuras V.27 e V.28). Supondo que a dependência dos  $\alpha$  com a massa de impureza vale igualmente para elementos de outras colunas da tabela periódica, foi feita uma correção nos valores de  $\alpha$ . Estes novos valores estão graficados nas figuras V.29 e V.30 e mostram também uma forte dependência com  $\Delta Z$ .

#### V.6.2 - Discussão dos Resultados de Temperatura

O estudo sistemático em função da temperatura nos mostrou que mesmo nos sistemas cúbicos dopados com impurezas, os GCE seguem razoavelmente a lei  $T^{3/2}$ . Os coeficientes encontrados para as diversas impurezas, em matriz de prata, podem diferir de até uma ordem de grandeza. Nos casos das impurezas Cu, Au, Pd e Rh os coeficientes  $\alpha_a$  são menores do que  $0.25 \times 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$  enquanto que nos outros casos se situam entre  $2.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$  e  $8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$ . Os coeficientes  $\alpha_b$  com exceção dos casos de Cu e Sn são também da ordem de  $10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$ . Vemos então que apesar de estarmos na mesma matriz e dependência com a temperatura é diferente para diferentes impurezas.

Sabemos que o grande passo para a interpretação das

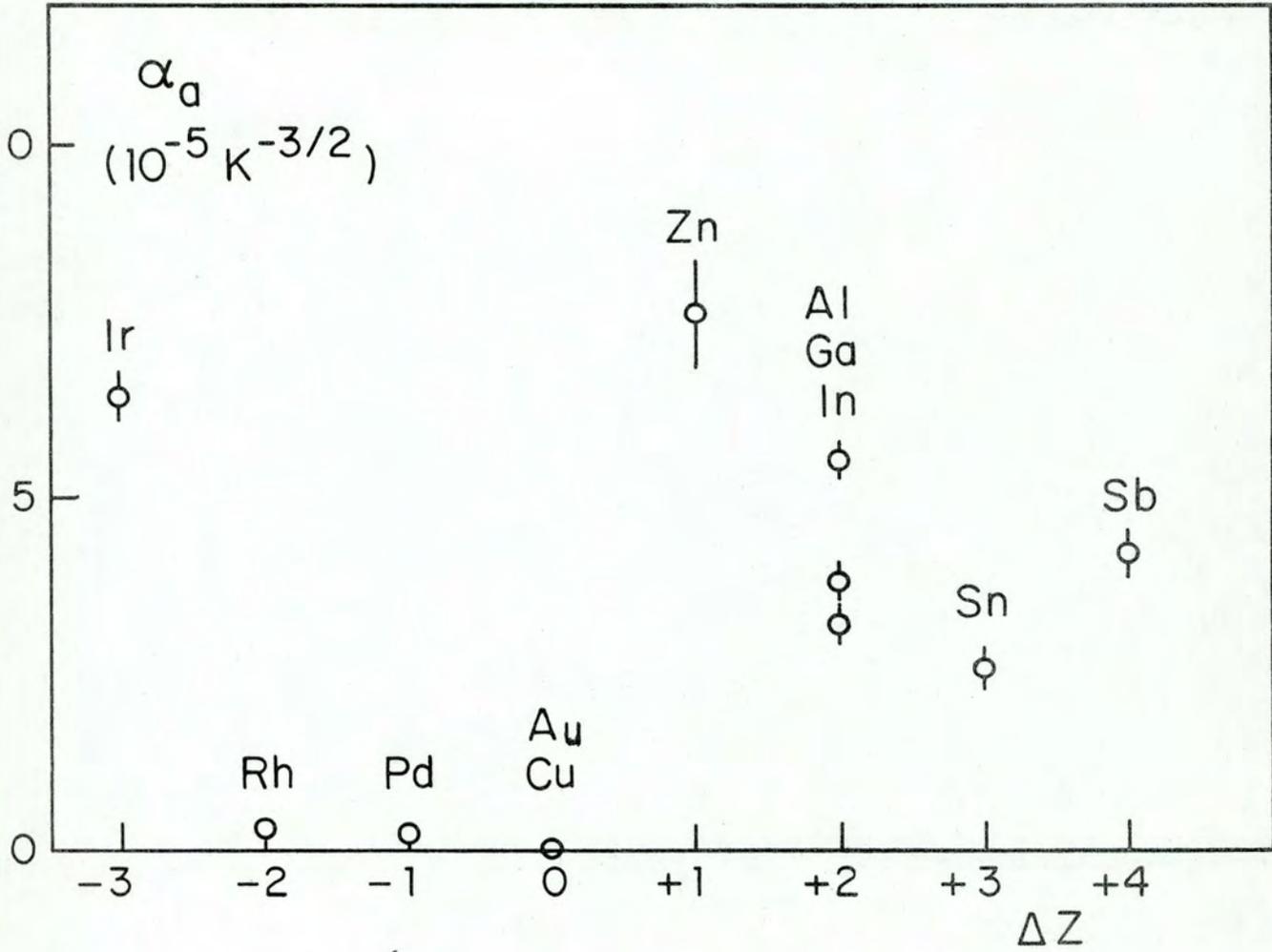


Figura V.27 - Coeficientes  $\alpha_a$  graficados em função de  $\Delta Z$ .

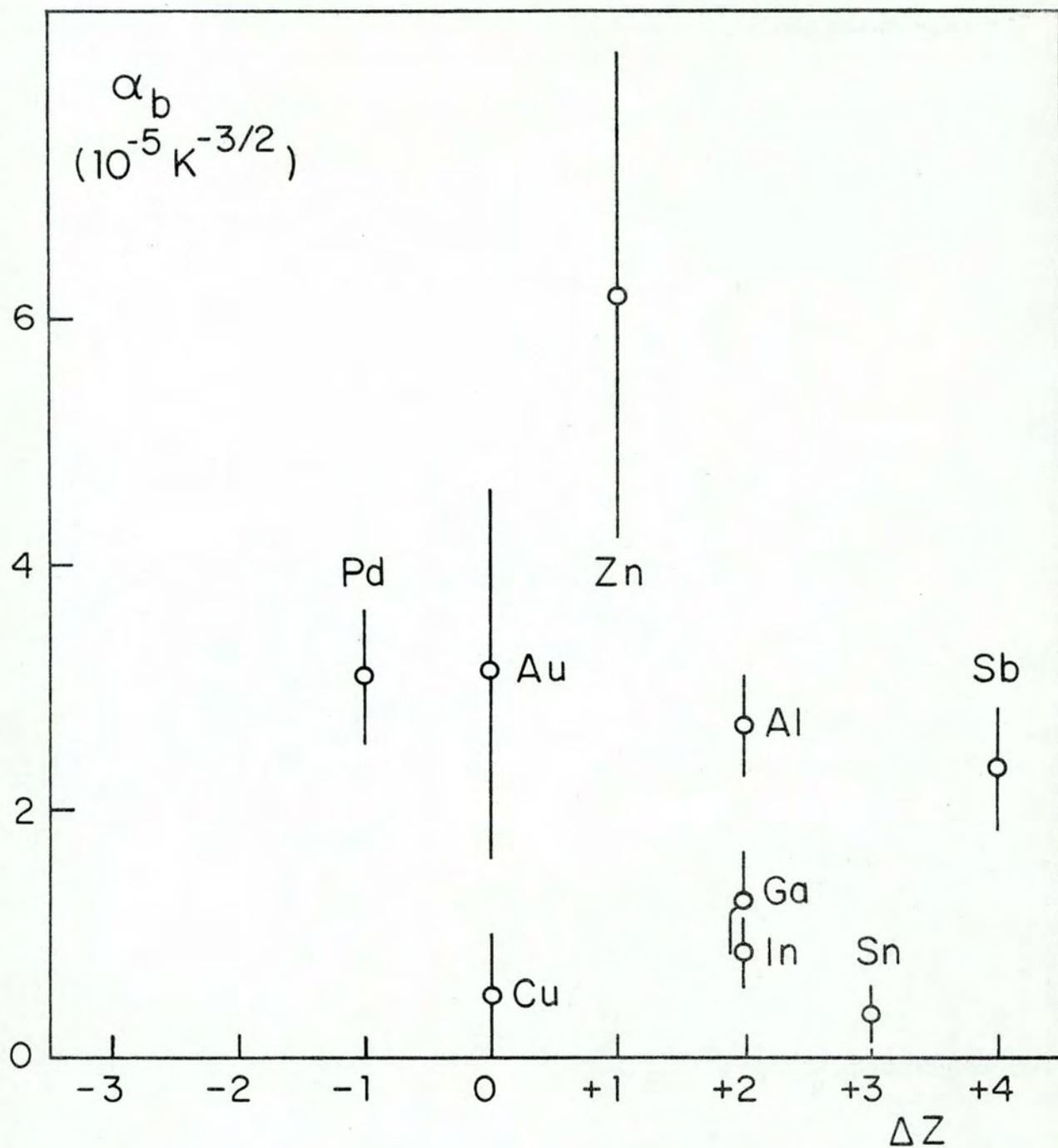


Figura V.28 - Coeficientes  $\alpha_b$  graficados em função de  $\Delta Z$ .

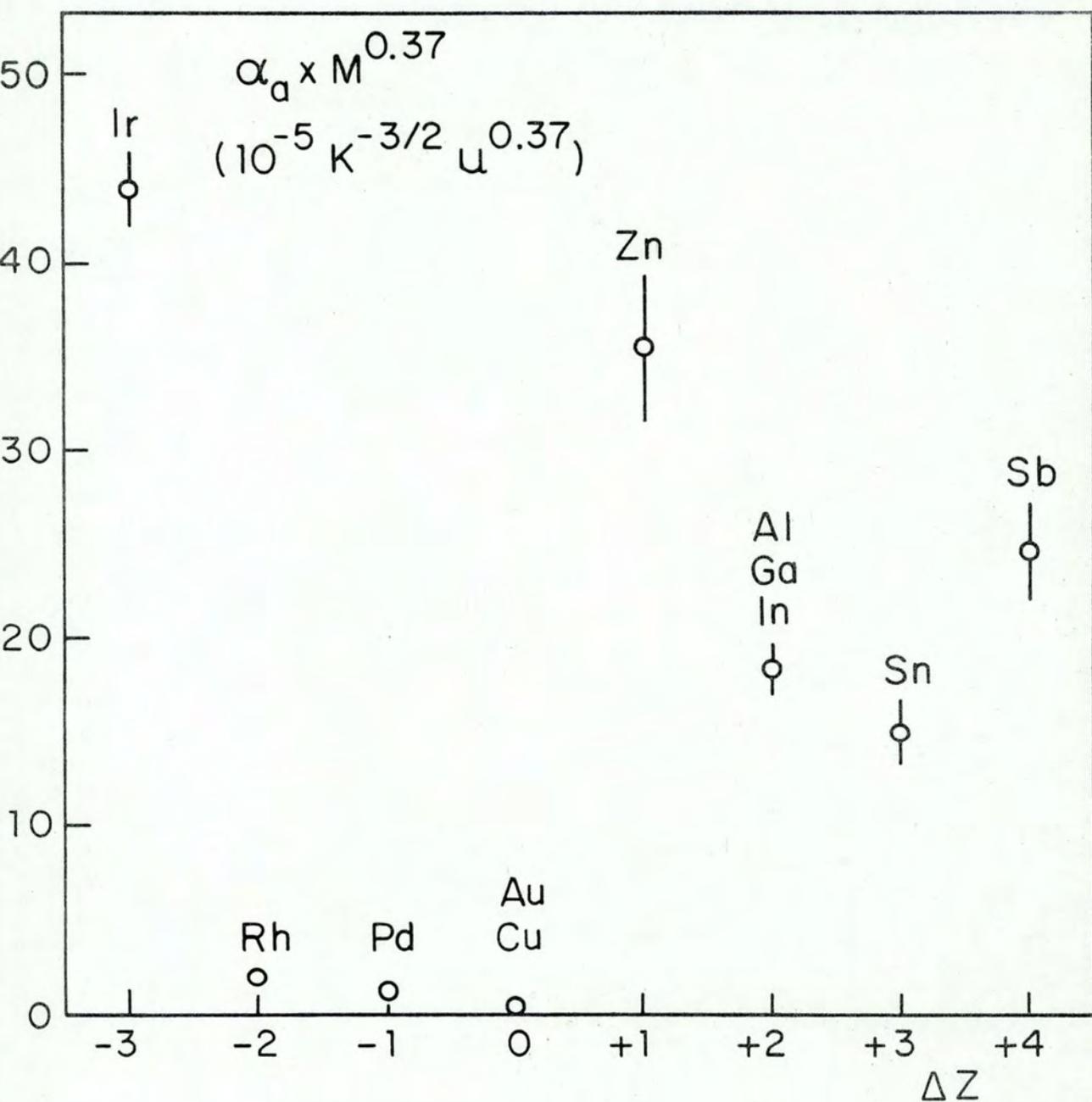


Figura V.29 - Coeficientes  $\alpha_a$  corrigidos para o efeito de massa da impureza graficados em função de  $\Delta Z$ .

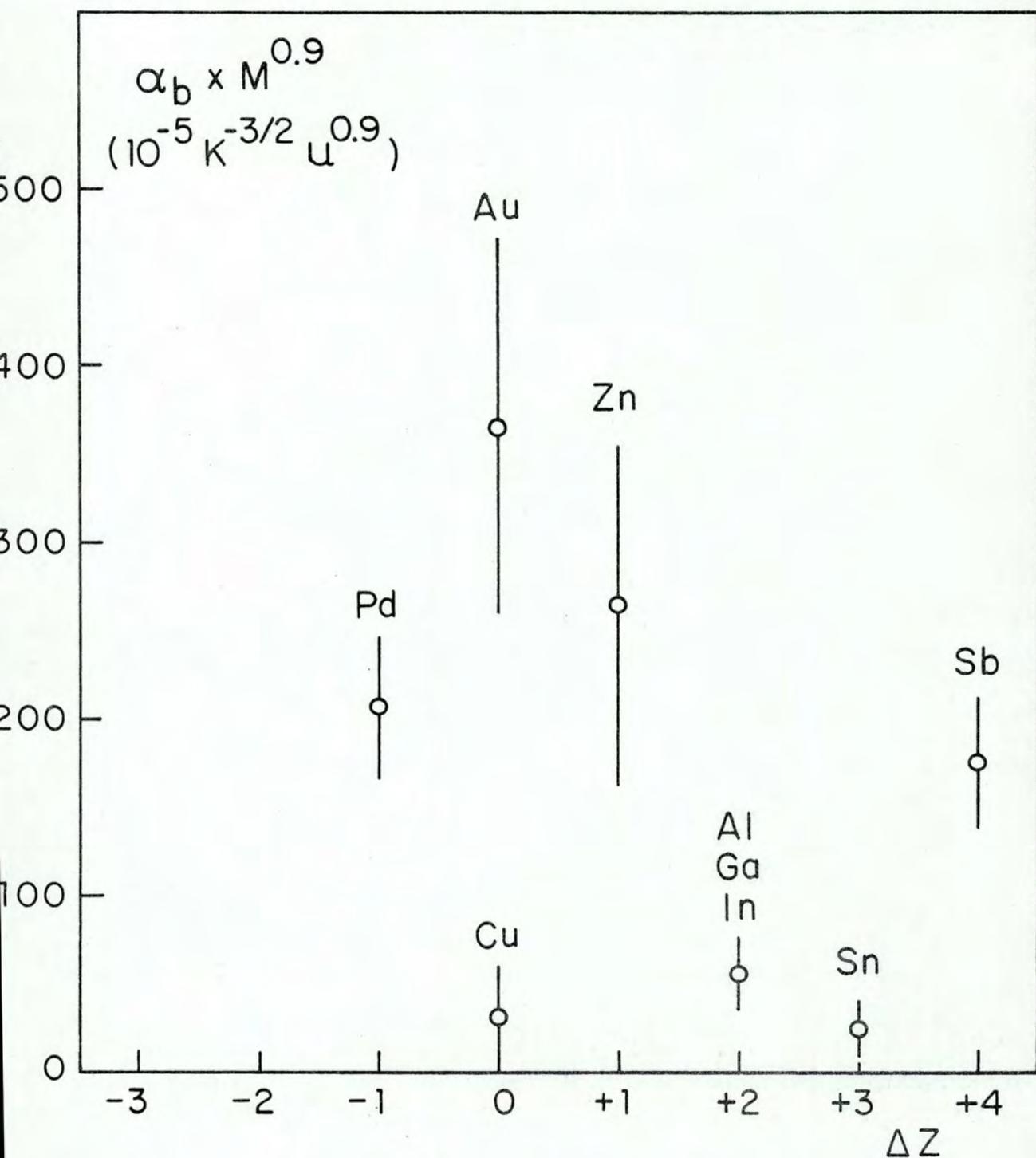


Figura V.30 - Coeficientes  $\alpha_b$  corrigidos para o efeito de massa da impureza graficados em função de  $\Delta Z$ .

grandes variações com a temperatura dos GCE em metais foi atribuí-las às vibrações da rede cristalina. Desta maneira, no caso de impurezas, além do espectro de fonons da rede temos a possibilidade de existência de modos locais de vibração. A variação da dependência do GCE com a temperatura em função da massa da impureza (Al, Ga e In em Ag) foi explicada por Iglesias-Sicardi (1978), seguindo o modelo microscópico de Jena e considerando também os modos de vibração localizados. Na região de massas entre o Al e o In o expoente encontrado para a dependência com a massa foi  $n = 0.34$  com muito boa concordância com os dados experimentais.

Uma outra possível interpretação para algumas grandes diferenças no coeficiente  $\alpha$  é a rigidez das ligações das impurezas com os vizinhos. Nos casos de Pd e Rh vimos que existe uma forte ligação entre a impureza e o íon sonda, o que poderia fazer com que estes vibrassem menos, diminuindo a variação do GCE com a temperatura. Já no caso das configurações de dois vizinhos próximos (Figura V.11.a), vemos que a dependência com a temperatura é maior. No espírito da nossa explicação qualitativa isto era de se esperar pois esta configuração deve ser um pouco menos ligada uma vez que existe repulsão entre os dois íons de Pd. Por outro lado as configurações de vizinhos distantes são ainda menos ligadas e mostram uma forte dependência do GCE com a temperatura.

Não podemos também descartar a hipótese de estar havendo, em alguns casos, sob influência de variação de temperatura, uma repopulação de diferentes configurações de vizinhos o que aparentaria uma variação de  $\nu_Q$ .

Ainda dentro desta discussão devemos mostrar o resultado de uma estimativa da variação do GCE com a temperatura devido às características da matriz de Ag.

Supondo válido para o nosso caso o modelo semi-empírico de Nishiyama temos que a variação do GCE com T é proveniente do produto de dois termos:

$$V_{zz}^{blind.}(T) \cdot e^{-\frac{4K_F^2}{3} \langle (\Delta X)^2 \rangle}$$

Tomando os parâmetros de rede em função da temperatura (Pearson (1967)) e deslocamento quadrático médio em função da temperatura (Bertolo e Shukla, (1976)) calculamos os dois termos acima. Na Tabela V.7 podemos ver os resultados desta estimativa.

Tabela V.7

Temperatura K	$V_{zz}^{blind.}(T) / V_{zz}^{blind.}(0)$	$e^{-\frac{4K_F^2}{3} \langle (\Delta X)^2 \rangle}$	Produto
200	0.9875	0.9715	0.9594
400	0.9743	0.9258	0.9021
600	0.9626	0.8909	0.8576
800	0.9502	0.8430	0.8067
1000	0.9383	0.8013	0.7519

Podemos ver que esta estimativa simples, sem levar em

conta vibrações localizadas nos dá uma variação de 25% no GCE num intervalo de  $1000^{\circ}\text{K}$ . Diversos dos nossos resultados poderiam também ser explicados da mesma maneira pois a variação de  $v_Q$  com T é da mesma ordem.

## VI - CONCLUSÕES

O presente trabalho apresenta uma parte das medidas de interações quadrupolares, em metais cúbicos dopados com impurezas, feitas no Laboratório de Espectroscopia Nuclear do Instituto de Física da UFRGS nos últimos anos (Zawislak e outros (1976), Zawislak e outros (1977), Livi e outros (1977), Baumvol e outros (1978), da Jornada e outros (1978)). No presente trabalho a técnica da correlação angular diferencial perturbada permitiu um estudo sistemático (em função da concentração e da temperatura), em matriz de Ag, dos gradientes de campo elétrico devidos a átomos de impurezas como primeiros vizinhos dos íons sonda, bem como da distribuição de GCE correspondentes a configurações de vizinhos distantes.

Em primeiro lugar devemos salientar a interação das impurezas com o íon sonda  $^{111}\text{In}$ . Para impurezas à direita da prata na tabela periódica foi observada uma interação repulsiva, enquanto que para algumas impurezas à esquerda da mesma observou-se uma forte atração entre a impureza e o  $^{111}\text{In}$ . Uma explicação qualitativa para esta atração foi dada em termos de níveis virtuais d nos sítios das impurezas. No caso PdAg esta atração faz com que a amplitude da interação de alta frequência seja 10 vezes maior do que a esperada para uma distribuição aleatória de impurezas. Desta maneira foi possível o estudo do mecanismo de formação de diferentes configurações de primeiros vizinhos. Torna-se simples explicar estas configurações, uma vez que não é necessário o cálculo das diversas contribuições ao CGE

(rede, elétrons de condução, etc.). Simplesmente foi feita a su posição de que o GCE correspondente à menor frequência  $\nu_Q^a$ , obti da para a concentração mais baixa  $c = 0.25$  at.%, é devida a um Pd como primeiro vizinho do íon sonda. A partir deste resultado estimou-se o GCE total para possíveis configurações de dois ou três primeiros vizinhos através de um modelo de cargas puntuais, considerando a superposição linear das contribuições dos diferentes átomos de impureza. Desta forma também foram en contradas algumas configurações que induzem GCE sem simetria axial, ou seja, com parâmetro de assimetria  $\eta \neq 0$ . Com a utiliza ção de algumas das possíveis configurações explicou-se muito bem os dados experimentais, concluindo-se que para estes valores de GCE vale o princípio de superposição linear. Outro fato impor tante é que foi possível vislumbrar a interação impureza-impure za, uma vez que a primeira configuração de dois primeiros vizi nhos a aparecer foi a mostrada na figura V.11.a, indicando a re pulsão existente entre os dois átomos de impureza. Estes resul tados podem ser de grande importância para um estudo mais deta lhado da geometria de defeitos produzidos por irradiação em me tais. Para as impurezas a direita da prata nesta tabela periódi ca não foi possível um estudo detalhado das diversas configura ções devido à pequena amplitude das oscilações em virtude da re pulsão entre as impurezas e os íons sonda. Apenas foi possível ver uma espécie de resultado médio de diversas configurações ou a mais provável em determinada concentração.

Outra conclusão resultante deste estudo sistemático é a de que os GCE medidos em sítios primeiros vizinhos ao da impu

reza são proporcionais à diferença de valência  $\Delta Z$  entre a impureza e a matriz. Podemos dizer que o mesmo acontece quanto à centróide da distribuição de GCE produzidos por vizinhos distantes, pelo menos para as impurezas à direita da prata na tabela periódica. Este fato está de acordo com os modelos que levam em conta somente o efeito de carga, dos quais alguns foram utilizados nas estimativas apresentadas no Apêndice A. Foi observado também que as centróides das distribuições de GCE gerados por vizinhos distantes têm valores correspondentes à ordem de grandeza dos obtidos para os GCE calculados à partir do potencial blindado de Hartree, tanto exato como assintótico. Já não acontece o mesmo com os gradientes devidos aos primeiros vizinhos onde o modelo cujos resultados mais se aproximam dos experimentais é aquele que usa um potencial coulombiano sem blindagem para o cálculo da contribuição da rede ao GCE total. Isto mostra que a blindagem de Hartree realmente não pode ser utilizada nas posições dos primeiros vizinhos.

Os resultados de experiências de RMN em matriz de cobre mostram uma saturação dos GCE em sítios vizinhos das impurezas para  $\Delta Z > 2$  e encontram parâmetros de assimetria  $\eta$  diferentes de zero, podendo em alguns casos serem iguais a 0.7 (Grüner e Minier (1977) e artigos referidos). No presente trabalho os GCE atribuídos a um primeiro vizinho têm simetria axial, podendo afastar-se da mesma apenas nos casos em que aparecem configurações com mais de um vizinho próximo. Da mesma forma nos trabalhos onde foram estudados defeitos produzidos por irradiação ou têmpera rápida ("quenching") (Bertschat e outros (1975), Rinneberg e Haas (1978), Pleiter e outros (1978)) os GCE encontrados e que

são atribuídos a um defeito primeiro vizinho do íon sonda possuem simetria axial. Ainda não foi possível entender a razão desta discrepância.

Outro fato a salientar é que a variação de  $\nu_Q^a$  com  $\Delta Z$ , no caso das impurezas à esquerda da prata, depende do período a que pertence a impureza na tabela dos elementos, parecendo indicar que as camadas eletrônicas fechadas dos caroços iônicos das mesmas estão influenciando nos GCE. Foi também demonstrado que, num mesmo período, quanto maior a frequência  $\nu_Q^a$ , menor a atração entre a impureza e o íon sonda.

Do estudo sistemático em função da temperatura conclui-se que as frequências quadrupolares  $\nu_Q^a$  e  $\nu_Q^b$  seguem a relação  $\nu_Q(T) = \nu_Q(0) (1 - \alpha T^{3/2})$ . Os coeficientes  $\alpha$  não dependem somente da matriz, mas também de características da impureza, como a massa e a diferença de valência. Outro fator que influi muito no valor de  $\alpha$  é a interação da impureza com o íon sonda. Nos casos em que existe forte atração o coeficiente  $\alpha$  é pequeno e aumenta à medida que diminue a atração. A variação do parâmetro  $\alpha$  com a massa da impureza pode ser explicada com a utilização da teoria de Jena levando em consideração os modos locais de vibração (Iglesias-Sicardi (1978)). Uma estimativa à partir dos cálculos semi-empíricos de Nishiyama, sem considerar modos locais de vibração, é capaz de explicar uma variação de 25% no GCE num intervalo de 1000°K. Este valor está de acordo com alguns dos resultados experimentais em matriz de Ag.

Acreditamos que este estudo sistemático em matriz de Ag foi bastante mais profundo do que qualquer outro realizado até o presente. Os resultados foram discutidos de maneira feno-

menológica, tendo havido uma comparação apenas com estimativas simples dos GCE produzidos por impurezas. Neste campo, apenas os primeiros resultados obtidos por RMN que relacionam o decrescimento na intensidade da linha com o número de vizinhos das impurezas que sentem a sua perturbação (os chamados "wipe out numbers"), foram explicados semiquantitativamente pela teoria de Kohn e Vosko (1960) e Blandin e Friedel (1960). Os GCE produzidos nos sítios primeiros vizinhos das impurezas não foram até agora reproduzidos por nenhuma teoria. Algumas tentativas foram feitas com aproximações pré-assintóticas, como pode ser visto em Grüner e Minier (1977), mas sem o esperado sucesso. Desta forma, ainda é necessário muito trabalho teórico para explicar os GCE gerados por impurezas em matrizes cúbicas.

Apêndice A - Estimativa do GCE produzido por uma impureza com  $\Delta Z = 1$  em matriz de Ag

Relacionaremos a seguir alguns parâmetros característicos da matriz que serão necessários aos cálculos. Em primeiro lugar devemos citar que a prata tem estrutura cúbica de faces centradas. Se um "núcleo sonda"  $^{111}\text{Cd}$  ocupar uma posição substitucional na rede cristalina, a fig. A.1 nos mostra as posições dos vizinhos deste, até a 6ª camada, com as respectivas distâncias que são válidas para a temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Em segundo lugar na tabela A-1 temos alguns parâmetros relacionados com os elétrons de condução da prata pura.

---

TABELA A-1

$n_0$ (densidade média de el. de cond.)	$= 5.863 \times 10^{22} \text{ el./cm}^3$
$E_F$ (energia de Fermi)	$= 5.48 \text{ eV}$
$K_F$ (vetor de onda de Fermi)	$= 1.202 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$

---

A seguir faremos uma estimativa do GCE produzido por uma impureza com  $\Delta Z = 1$ , em matriz de prata e em função da distância  $d$  à impureza. Nos cálculos consideraremos o eixo  $Z$  do nosso sistema de coordenadas na direção da reta que passa pelo ponto onde queremos calcular o GCE e pela impureza. Com esta escolha o parâmetro de assimetria  $\eta$  será nulo. A estimativa será feita levando-se em conta somente o efeito de carga com a utilização de quatro potenciais:

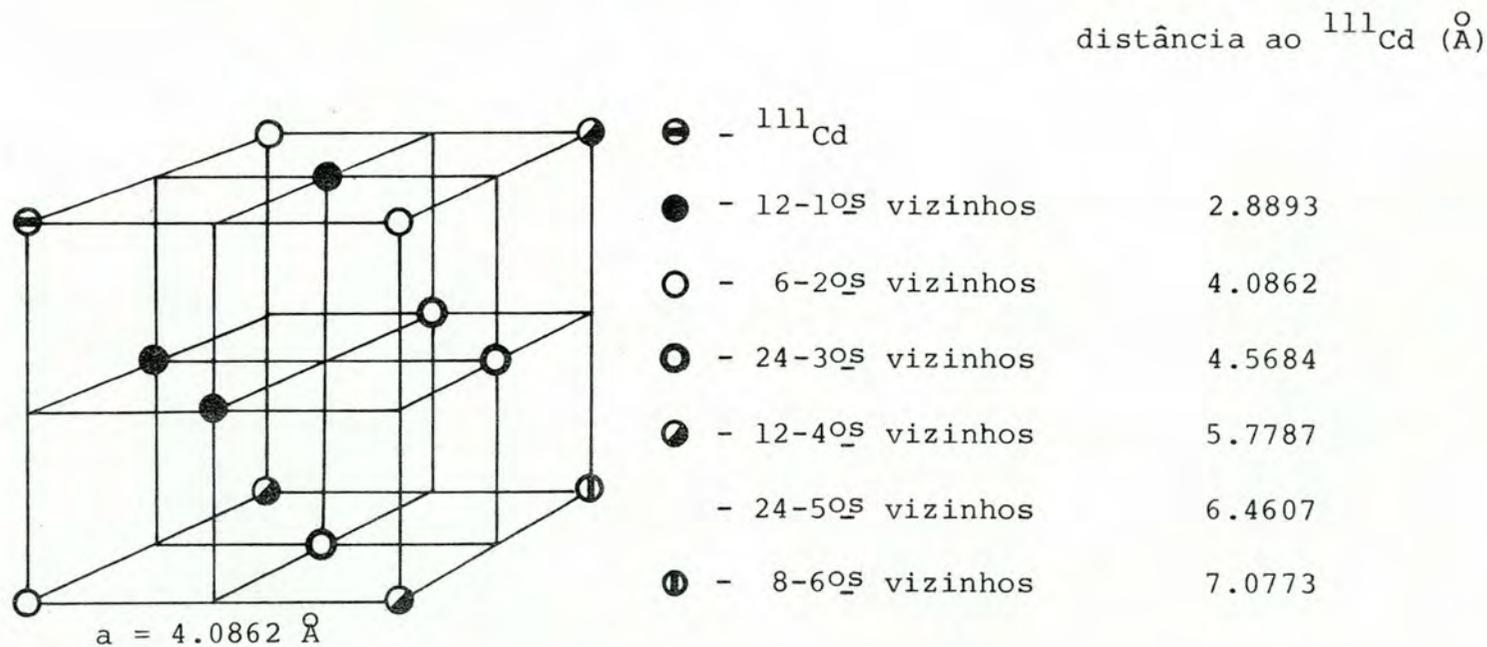


Figura A.1 - Posições e distâncias das seis primeiras camadas de vizinhos em relação ao núcleo sonda  $^{111}\text{Cd}$ .

a) potencial coulombiano puro:

A contribuição distante, de um íon, ao GCE considerando este potencial, pode ser calculada através da equação III-3 sendo então dado por

$$\frac{V_{zz}^C(d)}{(1-\gamma^\infty)} = \frac{2\Delta ze}{d^3} .$$

Na fig. A.2 podemos ver os valores da expressão acima em função de  $d$ , estando também assinaladas as posições correspondentes às seis primeiras camadas de vizinhos.

b) potencial coulombiano com blindagem de Thomas-Fermi:

Este potencial gera um gradiente de campo elétrico que pode ser calculado pela expressão III-14. Os valores da contribuição de um íon do GCE em função de  $d$  podem ser vistos na fig. A.2.

c) potencial coulombiano com blindagem de Hartree assintótica:

A contribuição de um íon ao GCE calculado a partir deste potencial está expresso pela relação III-18, cujos valores em função de  $d$  estão graficados na fig. A.3.

d) potencial coulombiano com blindagem de Hartree:

Apesar de não existir forma analítica para o potencial blindado de Hartree exato, é possível calculá-lo numericamente e isto foi feito de acordo com da Jornada (1979). Os valores da contribuição distante de um íon ao GCE calculados a partir deste potencial podem ser vistos na fig. A.3 em função de  $d$ .

Através destes modelos calculou-se somente a contribuição distante ao GCE, sendo que a contribuição eletrônica lo-

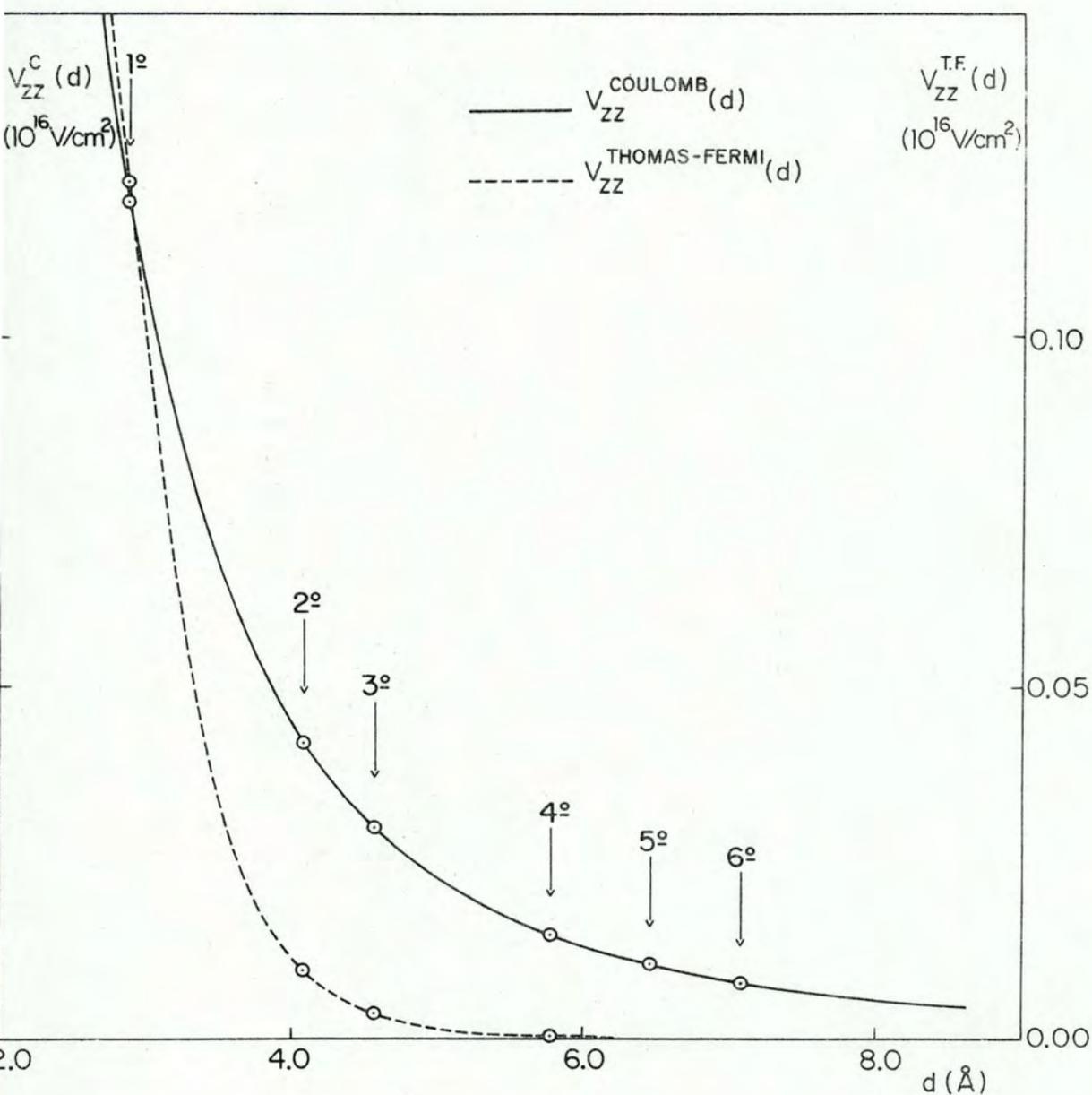


Figura A.2 - Contribuição da rede ao GCE no sítio do núcleo sonda em função da distância da impureza com  $\Delta Z = 1$ , considerando um potencial coulombiano puro e um potencial coulombiano com blindagem de Thomas-Fermi. Os valores estão divididos por  $(1 - \gamma_{\infty}^{\text{Cd}})$ .

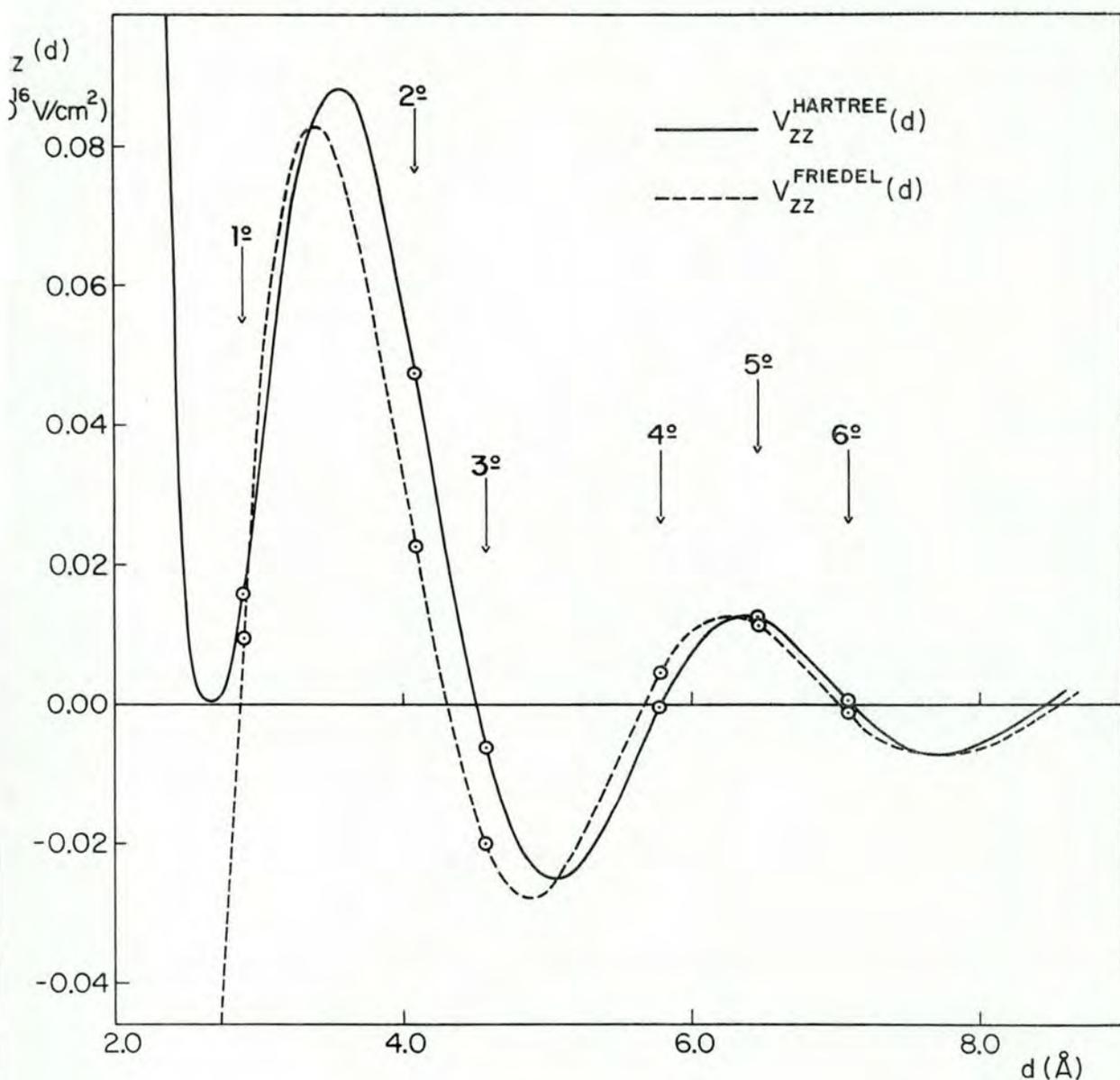


Figura A.3 - Contribuição da rede ao GCE no sítio do núcleo sonda em função da distância da impureza com  $\Delta Z = 1$  considerando um potencial coulombiano com blindagem de Hartree exata e um potencial coulombiano com blindagem de Hartree-assintótico. Os valores estão divididos por  $(1 - \gamma_{\infty}^{Cd})$ .

cal pode ser introduzida através da relação empírica III-8, sendo então o GCE total dado pela expressão III-9 onde consideramos  $K = 3$ .

As contribuições distantes ao GCE, calculadas nas posições das seis primeiras camadas de vizinhos da impureza e para as quatro aproximações consideradas, podem ser vistas na tabela A.2. Os GCE totais, nas mesmas posições, calculados através da relação III-3, estão relacionados na tabela A.3.

Tabela A.2 - Valores de  $V_{ZZ}(d)/(1-\gamma_{\infty}^{Cd})$  nas posições das seis primeiras camadas de vizinhos da impureza considerando quatro modelos.

Posição	$V_{ZZ}^C(d)/(1-\gamma_{\infty})$	$V_{ZZ}^{T.F.}(d)/(1-\gamma_{\infty})$	$V_{ZZ}^{H.A.}(d)/(1-\gamma_{\infty})$	$V_{ZZ}^H(d)/(1-\gamma_{\infty})$
1ª Viz.	1.195595	0.121795	0.009648	0.015920
2ª Viz.	0.422672	0.009649	0.022710	0.047649
3ª Viz.	0.302461	0.003647	-0.020156	-0.005925
4ª Viz.	0.149442	0.000341	0.004191	-0.000199
5ª Viz.	0.106936	0.000093	0.011449	0.012283
6ª Viz.	0.081350	0.000029	-0.001268	0.000631

Os valores da tabela estão em unidades de  $10^{16}$  Volts/cm<sup>2</sup>.

Tabela A.3 - Valores de  $V_{ZZ}^t(d)$  nas posições das seis primeiras camadas de vizinhos da impureza considerando quatro modelos.

Posição	$V_{ZZ}^{t(c)}(d)$	$V_{ZZ}^{t(T.F.)}(d)$	$V_{ZZ}^{t(H.A.)}(d)$	$V_{ZZ}^{t(H)}(d)$
1ª Viz.	72.3813	7.3734	0.5841	0.9638
2ª Viz.	25.5885	0.5841	1.3748	2.8846
3ª Viz.	18.3110	0.2208	-1.2202	-0.3587
4ª Viz.	9.0472	0.0206	0.2537	-0.0120
5ª Viz.	6.4739	0.0056	0.6931	0.7436
6ª Viz.	4.9249	0.0017	-0.0767	0.0382

Os valores da tabela estão em unidades de  $10^{16}$  Volts/cm<sup>2</sup>.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAGAM, A. e POUND, R.V., Phys. Rev. 92 (1953) 943.
- ALDER, K., Helv. Phys. Acta 25 (1952) 235.
- ALDER, K., ALBERS-SCHÖNBERG, H., HEER, E. e NOVEY, T.B., Helv. Phys. Acta 26 (1953) 761.
- ALDER, K., MATTHIAS, E., SCHNEIDER, W. e STEFFEN, R.M., Phys. Rev. 129 (1963) 1199.
- ANIMALU, A.D.E., Phys. Rev. B8, Nº 8 (1973) 3542.
- AVERBUCH, P., de BERGEVIN, F. e MÜLLER-WARMUTH, W., Compt. Rend. 249 (1959) 2315.
- BALLINGER, R.A. e MARSHALL, C.A.W., J. Phys. C2, vol. 2 (1969) 1822.
- BAUMVOL, I.J.R., BEHAR, M., IGLESIAS-SICARDI, J.R., LIVI, R.P. e ZAWISLAK, F.C., Phys. Rev. B18, Nº 12 (1978) 6713.
- BEAL-MONOD, M.T. e KOHN, W., J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 1877.
- BEHAR, M. e STEFFEN, R.M., Phys. Rev. Lett. 29, Nº 2 (1972) 116.
- BEHAR, M. e STEFFEN, R.M., Phys. Rev. C7, Nº 2 (1973) 788.
- BERTOLO, L.A. e SHUKLA, M.M., Phys. Stat. Sol. (b) 77 (1976) 433.
- BERTSCHAT, H., HAAS, H., PLEITER, F., RECKNAGEL, E., SCHLODDER, E. e SPELLMEYER, B., Phys. Rev. B 12, Nº 1 (1975) 1.
- BIEDENHARN, L.C. e ROSE, M.E., Rev. Mod. Phys. 25 (1953) 729.
- BLANDIN, A. e FRIEDEL, F., J. Phys. Radium 21 (1960) 689.
- BLATT, F.J., Phys. Rev. 108 (1957) 285.
- BLOEMBERGEN, N. e ROWLAND, T.J., Acta Met. 1 (1953) 731.

- BRADY, E.L. e DEUTSCH, M., Phys. Rev. 72 (1947) 870.
- BRANDÃO, D.E., Tese de doutoramento, IFUFRGS (1971).
- CHRISTIANSEN, J., HEUBES, P., KEITEL, W., SANDNER, W. e WITTHUHN, W., Z. Phys. B 24 (1976) 177.
- COHEN, M.H. e REIF, F., Solid State Physics 5 (1957) 321-438, ed. por F. SEITZ e D.TURNBULL (Academic, New York).
- COLLINS, G.S. e BENCZER-KOLLER, N., Phys. Rev. B 17, Nº 5 (1978) 2085.
- da JORNADA, J.A.H., BAUMVOL, I.J.R., BEHAR, M., LIVI, R.P. e ZAWISLAK, F.C., Hyp. Int. 5 (1978) 219.
- da JORNADA, J.A.H., Tese de doutoramento, IFUFRGS (1979).
- DAS, T.P., Phys. Scr. 11 (1975) 121.
- DEVONS, S. e GOLDFARB, L.J.B., Encyclopedia of Physics. Ed. por FLÜGGE, S. (SPRINGER, 1957), Vol. 42, 362.
- de WETTE, F., Phys. Rev. 123 (1961) 103.
- de WETTE, F. e SCHACHER, G.E., Phys. Rev. A 92 (1965) 137.
- FEIOCK, F.D. e JOHNSON, W.R., Phys. Rev. 187 (1969) 39.
- FRAUENFELDER, H. e STEFFEN, R.M. em "Alpha, Beta and Gamma-ray Spectroscopy", V. 2 (1965) 997, North-Holland Publishing Company - Amsterdam - ed. por Kai Siegbahn.
- FRIEDEL, J., Adv. Phys. 3 (1954) 446.
- FRIEDEL, J., Nuovo Cimento Suppl. 2 (1958) 287.
- GARDNER, J.W., Proc. Phys. Soc. (London) A 62 (1949) 763.
- GIFFELS, C.A., HINMAN, G.W. e VOSKO, S.H., Phys. Rev. 121 Nº 4 (1961) 1063.
- GOERTZEL, G., Phys. Rev. 70 (1946) 897.
- GRÜNER, G. e MINIER, M., Adv. Phys. 26, Nº 3 (1977) 231.
- HAAS, H. e SHIRLEY, D.A., J. Chem. Phys. 58, Nº 8 (1973) 3339.

- HAMILTON, D.R., Phys. Rev. 58 (1940) 122.
- HARRISON, W.A., Solid State Theory, McGraw-Hill, New York (1970).
- HERMAN, F. e SKILLMAN, S., Atomic Structure Calculations, Prentice Hall Inc., New Jersey (1963).
- HEUBES, P., HEMPEL, G., INGWERSEN, H., KEITEL, R., KLINGER, W., LOEFFLER, W. e WITTHUHN, W., no volume de contribuições à "International Conference on Hyperfine Interactions Studied in Nuclear Reactions and Decay", ed. por KARLSSON, E. e WÄPPLING, R., Uppsala, Suécia (1974) 208.
- HINMAN, G.W., HOY, G.R., LEES, J.K. e SERIO, J.C., Phys. Rev. 135, Nº 1A (1964) A206.
- IGLESIAS-SICARDI, J.R., Phys. Lett. A64 (1978) 406.
- JENA, P., Phys. Rev. Lett. 36 (1976) 418.
- KASOWSKI, R.V., Phys. Rev. 187 (1969) 891.
- KAUFMANN, E.N., RAGHAVAN, P., RAGHAVAN, R.S., KRIEN, K. e NAUMANN, R.A., Phys. Stat. Sol. (6) 63 (1974) 719.
- KAUFMANN, E.N. e VIANDEN, R., Hyp. Int. 4 (1978) 532.
- KLEPPER, O., KAUFMANN, E.N. e MURNICK, D.E., Phys. Rev. C 7 (1973) 1691.
- KOHN, W. e VOSKO, S.H., Phys. Rev. 119, Nº 3 (1960) 912.
- KOLK, B., J. Phys. (Paris) College. C6, 37 (1976) C6-355.
- KROLAS, K., PARLINSKI, K., WODNIECKA, B. e WODNIECKI, P., Hyp. Int. 4 (1978) 600.
- LIVI, F.P., Trabalho apresentado na XXI Reunião Anual da SBPC (1969).
- LIVI, F.P., Tese de Mestrado, IFUFRGS (1970).
- LIVI, R.P., BEHAR, M. e ZAWISLAK, F.C., Hyp. Int. 5 (1977) 1.
- LODGE, K.W. e SHOLL, C.A., J. Phys. F4 (1974) 2073.

- MAHAPATRA, N.C., PATTNAIK, P.C., THOMPSON, M.D. e DAS, T.P.,  
Phys. Rev. B16 (1977) 3001.
- NISHIYAMA, K., DIMMLING, F., KORNRUMPF, Th. e RIEGEL, D.,  
Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 357.
- NISHIYAMA, K. e RIEGEL, D., Hyp. Int. 4 (1978) 490.
- PEARSON, W.B., "A Handbook of Lattice Spacings and Structures  
of Metals and Alloys", V.2, PERGAMON PRESS (1967) 499.
- PIECUCH, M. e JANOT, Ch., Hyp. Int. 5 (1977) 69.
- PLEITER, F., VENEMA, W.Z. e ARENDS, A.R., Hyp. Int. 4 (1978)  
693.
- QUITMANN, D., NISHIYAMA, K. e RIEGEL, D., em "Magnetic  
Resonance and Related Phenomena", ed. por Allen, P.S., Andrew,  
E.R. e BATES, C.A., North Holland, Amsterdam (1975) 349.
- RAGHAVAN, R.S. e RAGHAVAN, P., Phys. Lett. A36 (1971) 313.
- RAGHAVAN, R.S., RAGHAVAN, P. e FRIEND T, J.M., Phys. Rev. Lett.  
30, Nº 1 (1973) 10.
- RAGHAVAN, R.S., RAGHAVAN, P. e KAUFMANN, E.N., Phys. Rev. C12  
(1975) 2022.
- RAGHAVAN, P. KAUFMANN, E.N., RAGHAVAN, R.S., ANSALDO, E.J. e  
NAUMANN, R.A., Phys. Rev. B13 (1976) 2835.
- REDFIELD, A.G., Phys. Rev. 130, Nº 2 (1963) 589.
- RENO, R.C., RASERA, R.L. e SCHMIDT, G., Phys. Lett. A50 (1974)  
243.
- RINNEBERG, H. e HAAS, H., Hyp. Int. 4 (1978) 678.
- ROWLAND, T.J., Acta Met. 3 (1955) 74.
- ROWLAND, T.J., Phys. Rev., 119, Nº 3 (1960) 900.
- SAGALYN, P.L., PASKIN, A. e HARRISON, R.J., Phys. Rev. 124,  
Nº 2 (1961) 428.

- SAGALYN, P.L. e ALEXANDER, M.N., Phys. Rev. B15, N° 12 (1977) 5581.
- SHOLL, C.A., Proc. Phys. Soc., V.91 (1967) 130.
- SIMMONS, W.W. e SLICHTER, C.P., Phys. Rev. 121 (1961) 1580.
- STEFFEN, R.M., Phys. Rev., 103 (1956) 116.
- STERNHEIMER, R.M., Phys. Rev., 146 (1966) 140.
- TAYLOR, T.T., Phys. Rev. 127 (1962) 120.
- WAPSTRA, A.H., NIJGH, G.J. e Van LIESHOUT, R. "Nuclear Spectroscopy Tables", North Holland, Publ. Co., Amsterdam (1959).
- WATSON, R.E., GOSSARD, A.C. e YAFET, Y., Phys. Rev. A 140 (1965) 375.
- ZAWISLAK, F.C., LIVI, R.P., SCHAF, J. e BEHAR, M., Phys. Rev. B 14, N° 9 (1976) 3762.
- ZAWISLAK, F.C., LIVI, R.P., BAUMVOL, I.J.R. e SCHAF, J. e BEHAR, M., Phys. Rev. Lett. 38, N° 8 (1977) 427.