

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

EFEITO DE TEMPERATURA E PRESSÃO
NA INTERAÇÃO QUADRUPOLAR ELÉTRICA EM AgIn_2 *

Leonardo Gregory Brunnet

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. João A.H. da Jornada, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Porto Alegre

1983

AGRADECIMENTOS

Agradeço a João A.H. da Jornada pela orientação integral fornecida não apenas para a elaboração deste trabalho mas em todos os aspectos que ele envolveu.

Agradeço também a

- José R. Iglesias pela orientação oferecida para elaboração dos estudos teóricos;
- Moni Behar pelos ensinamentos na técnica de correlação angular, no ajuste de dados e pelas medidas realizadas no IF-UFRGS e no CBPF;
- Rogério P. Livi pelos ensinamentos na técnica de correlação angular, bem como pelo auxílio prestado para a realização de medidas nesta técnica;
- Stanley Bloch pelos ensinamentos na interpretação de Raio-X;
- Suzana G. Fries, Celso da Silva e Artur Boos Jr. pelo auxílio na elaboração e utilização de programas de computação;
- E.R. Fraga pela preparação de algumas amostras radioativas;
- Livio Amaral pelas medidas de absorção da câmara de alta pressão;
- Lia S. de Oliveira pelo auxílio no tratamento de aços;
- Eri Bellanca, Joel Bellanca, Ivo Bello e Nilo Martins pelos trabalhos na oficina mecânica;
- Iraí Carlotto pelos trabalhos em vidro;
- Zuleika Berto na organização da bibliografia;
- Maria Cecília do Amaral pelo dedicado trabalho de datilografia;

- Ana Regina G. Brunnet e Altair S. Pereira pelo auxílio prestado na elaboração de gráficos;
- aos demais colegas de pós-graduação que se envolveram na discussão e elaboração deste trabalho.

Leonardo Gregory Brunnet

RESUMO

Neste trabalho estudou-se os efeitos de pressão e temperatura no gradiente de campo elétrico (GCE) presente no sítio do In do composto intermetálico AgIn_2 . As medidas foram feitas através da técnica de correlação angular diferencial perturbada (CADP) da cascata gama 173-247 keV do ^{111}Cd , populada pelo decaimento do ^{111}In . Medidas em diversos compostos Ag-In mostraram que AgIn_2 é bastante adequado para o estudo de campos hiperfinos por apresentar uma única e bem definida frequência de interação quadrupolar de valor $\nu_Q = 73,3$ MHz e parâmetro de assimetria $\eta = 0,08$ à temperatura ambiente. A preparação da amostra foi acompanhada através de exame detalhado pela análise de difração de raio-X. Os resultados obtidos para o GCE concordam com a sistemática de Raghavan quando se faz pequenos ajustes nas cargas efetivas de Ag e In de maneira a se reproduzir o valor de η medido. A dependência em temperatura do GCE mostra um comportamento linear de 415 K até ~ 80 K. Abaixo desta temperatura há desvio da tendência linear. Estes resultados são interpretados como consequência da presença de modos óticos de vibração e esta idéia é suportada qualitativamente por refinamento no modelo de Jena. As medidas do GCE a diferentes pressões mostraram um aumento de ν_Q e η com pressão e nenhuma indicação de transições de fase até 35 kbar.

ABSTRACT

In this work we studied the effects of pressure and temperature in the Electric Field Gradient (EEG) acting in the In site in AgIn_2 intermetallic compound. The measurements were carried out by the time differential perturbed angular correlation technique (TDPAC) of the 173-247 keV gamma cascade of ^{111}Ce , fed by the ^{111}In decay. Measurements in several Ag-In compounds showed that AgIn_2 is very suitable to perform TDPAC studies, because it exhibits a unique and very well defined quadrupole frequency of value $\nu_Q = 73,3$ MHz and asymmetry parameter $\eta = 0,08$ at room temperature. The sample preparation was checked by X-ray diffraction analysis. The results obtained for the EEG are in agreement with the Raghavan systematics provided that small adjustments are made in the effective charges of Ag and In to give the observed η value. The temperature dependence of the EEG shows a linear behaviour from 415 K to 80 K. At lower temperatures there was a deviation from this linear trend. These results were interpreted as a consequence of the presence of optical phonon modes and refinements in the Jena model qualitatively support this idea. The measurements of the EEG at different pressures, showed an increase of ν_Q and η with pressure and there is no phase transition up to 35 kbar.

I N D I C E

INTRODUÇÃO	1
I - INTERAÇÃO QUADROPOLAR ELÉTRICA	3
II - GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO (GCE)	13
II.1 - Efeito dos Elétrons Internos	13
II.2 - Gradiente de Campo Elétrico em Metais	16
III - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	26
III.1 - Correlação Angular	26
III.2 - Alta Pressão	32
III.3 - Preparação da Amostra	38
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
IV.1 - Determinação e Análise da Amostra	41
IV.2 - Resultados do GCE com Temperatura	46
IV.3 - Resultados do GCE com Pressão	61
V - CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

INTRODUÇÃO

O estudo do gradiente de campo elétrico (GCE) em sólidos é de grande interesse atualmente pois sua medida fornece interessantes detalhes sobre a estrutura da rede e das funções de onda eletrônicas de um sólido.

Diversas sistemáticas envolvendo principalmente metais sp foram desenvolvidas neste estudo nos últimos anos. A sistemática de Raghavan [RAG76], por exemplo, mostra a existência de correlações entre o GCE medido e o calculado pelo modelo de cargas pontuais.

A variação do GCE em compressões isotrópicas apresenta resultados sistemáticos [BUT76] mas bem diferentes do previsto por uma contração isotrópica de todas as cargas. Medidas do GCE, como função da pressão, já foram feitas com sucesso por Raghavan [RAG72] e Jornada [JOR79], entre outras, trazendo interessantes resultados sobre as propriedades dos sólidos.

A dependência em temperatura até hoje constatada para o GCE em metais sp puros é do tipo $T^{3/2}$ e os diversos modelos publicados para explicar esta tendência não são satisfatórios. Apesar de poucos estudos, existem indicações de que em intermetálicos sp a dependência do GCE com T é linear [LIS77], [VIA79], [MAC83].

Todas estas três sistemáticas não tem uma boa explicação teórica e, portanto, é muito interessante colher bons dados sobre uma classe de sistemas, os intermetálicos sp, para estudá-los.

O objetivo deste trabalho é, antes de mais nada, encon

trar um intermetálico sp adequado para estudo do GCE. Com isto intenciona-se analisar os diversos problemas encontrados na literatura quanto à dependência do GCE com temperatura, bem como com a pressão a fim de se obter mais informações sobre o problema geral.

Essencialmente, este trabalho consiste em um estudo experimental dos efeitos da temperatura e da alta pressão (quase-hidroestáticas até 35 kbar) sobre o gradiente de campo elétrico que atua no sítio do In, do composto AgIn_2 , usando-se a técnica de Correlação Angular Diferencial Perturbada (CADP) da cascata 173-247 keV do ^{111}Cd . Além disso desenvolve-se cálculos para a dependência do GCE com a temperatura baseados em um modelo que considera modos óticos e acústicos de vibração da rede.

No capítulo I revisa-se os conceitos envolvidos na interação quadrupolar.

O capítulo II apresenta um resumo de diversos aspectos da análise do GCE.

O capítulo III trata com as técnicas experimentais de alta pressão e correlação angular e seus aspectos teóricos. Além disso descreve-se o procedimento para a preparação da amostra.

O capítulo IV mostra os resultados obtidos nas medidas e uma discussão quanto à sua interpretação.

No último capítulo apresenta-se as conclusões e sugestões para futuros experimentos.

I - INTERAÇÃO QUADRUPOLAR ELÉTRICA

A energia de interação entre uma distribuição de cargas nucleares $\rho_N(\underline{r})$ e o potencial $V(\underline{r})$ fornecido por cargas não nucleares é expressa classicamente por:

$$W = \int V(\underline{r}) \rho_N(\underline{r}) d\underline{r} \quad (\text{I.1})$$

A distribuição de cargas nucleares $\rho_N(\underline{r})$ é altamente localizada se comparada com dimensões atômicas, portanto, a expansão de $V(\underline{r})$ em série de Taylor em torno do centro de massa do sistema, em $\underline{r} = 0$, converge rapidamente

$$\begin{aligned} W = & \int d\underline{r} V(0) \rho_N(\underline{r}) + \sum_i \int d\underline{r} \left. \frac{\partial V(\underline{r})}{\partial x_i} \right|_{\underline{r}=0} x_i \rho_N(\underline{r}) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int \left. \frac{\partial^2 V(\underline{r})}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\underline{r}=0} x_i x_j \rho_N(\underline{r}) d\underline{r} + \dots \end{aligned} \quad (\text{I.2})$$

A fim de obter-se a expressão usual do momento quadripolar nuclear reescreve-se o último termo de (I.2):

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{ij} \int d\underline{r} \left. \frac{\partial^2 V(\underline{r})}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\underline{r}=0} (x_i x_j - \frac{1}{3} r^2 \delta_{ij} + \frac{1}{3} r^2 \delta_{ij}) \rho(\underline{r}) = \\ & = \frac{1}{6} \left[\sum_{ij} \left. \frac{\partial^2 V(\underline{r})}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\underline{r}=0} \int (3 x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \rho(\underline{r}) d\underline{r} + \sum_i \left. \frac{\partial^2 V(\underline{r})}{\partial x_i^2} \right|_{\underline{r}=0} \int d\underline{r} r^2 \rho(\underline{r}) \right] \end{aligned} \quad (\text{I.3})$$

A integral no primeiro termo à direita de (I.3) é a definição usual de momento quadripolar elétrico. O somatório no segundo termo pode ser analisado à luz da equação de Poisson $\sum_i \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} = -4\pi\rho_e(0)$ onde $\rho_e(0)$ é a densidade de cargas não nucleares em $\underline{r} = 0$, diferente de zero apenas para elétrons s.

Assim, pode-se escrever (I.2) como:

$$W = V(0)q - \sum_i E_i p_i + \frac{1}{6} \sum_{ij} V_{ij} Q_{ij} - \frac{2\pi}{3} \rho_e(0) \int d\underline{r} \rho(\underline{r}) r^2 + \dots \quad (\text{I.4})$$

onde

$$q = \int d\underline{r} \rho(\underline{r})$$

$$E_i = - \left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_{\underline{r}=0} \quad ; \quad p_i = \int d\underline{r} \rho(\underline{r}) x_i \quad (\text{I.5})$$

$$V_{ij} = \left. \frac{\partial^2 V(\underline{r})}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\underline{r}=0} \quad ; \quad Q_{ij} = \int d\underline{r} (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \rho(\underline{r})$$

O primeiro termo de (I.4) representa a interação do potencial com o núcleo considerado como carga pontual em $\underline{r} = 0$. O segundo é a interação dipolar elétrica, que é nula pois não se detectou até hoje momento dipolar nuclear. O terceiro termo é a interação do gradiente de campo elétrico V_{ij} com o momento de quadripolo nuclear, relacionada com a anisotropia da distribuição de cargas nucleares. O último termo mostra a interação de elétrons que penetram no núcleo e é independente de sua orientação.

Assim, o único termo não nulo dependente da orientação nuclear é a interação quadripolar elétrica,

$$W_{IQ} = \frac{1}{6} \sum_{ij} V_{ij} Q_{ij} \quad (I.6)$$

A expressão do momento de quadripolo Q_{ij} pode ser simplificada se considerarmos a expressão clássica da densidade de uma distribuição de cargas pontuais:

$$\rho(\underline{r}) = e \sum_k \delta(\underline{r} - \underline{r}_k) \quad (I.7)$$

onde o índice k varia sobre os prótons do núcleo e "e" é a carga do próton.

Então, teremos

$$\begin{aligned} Q_{ij} &= e \sum_k \int d\underline{r} (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \delta(\underline{r} - \underline{r}_k) = \\ &= e \sum_k (3x_{ik} x_{jk} - r_k^2 \delta_{ij}) \end{aligned} \quad (I.8)$$

A fim de tratar quanticamente a interação deve-se definir o operador Hamiltoniano do sistema; isto pode ser feito mantendo-se a forma da energia de interação clássica e substituindo os parâmetros de posição em Q_{ij} por operadores de posição, isto é,

$$\hat{Q}_{ij} = e \sum_k (3\hat{x}_{ik} \hat{x}_{jk} - \hat{r}_k^2 \delta_{ij}) \quad (I.9)$$

então

$$\hat{H} = \frac{1}{6} \sum_{ij} V_{ij} \hat{Q}_{ij} \quad (I.10)$$

Sempre é possível encontrar um sistema de eixos que diagonalize V_{ij} , pois V_{ij} é um tensor simétrico, neste caso

$$I = \frac{1}{6} \sum_{ii} V_{ii} Q_{ii} \quad (I.11)$$

Desta maneira é possível expressar o operador de quadrupolo como uma combinação linear de operadores tensoriais irreduzíveis de ordem 2, a fim de, através do teorema de Wigner-Eckart, poder escrevê-lo em função de bons números quânticos do sistema.

Através dos operadores tensoriais irreduzíveis

$$T_{22} = (x+iy)^2; T_{21} = -2z(x+iy); T_{20} = \frac{2}{3}(3z^2 - r^2); T_{2-1} = 2z(x-iy)$$

e $T_{2-2} = (x-iy)^2$, pode-se escrever Q_{ij} como:

$$Q_{xx} = \frac{3}{4} (T_{22} + T_{2-2} - T_{20})$$

$$Q_{yy} = -\frac{3}{4} (T_{22} + T_{2-2} + T_{20})$$

$$Q_{zz} = \frac{3}{2} T_{20}$$

Pretende-se, então, expressar \bar{Q}_{ij} em função de \bar{I}_i pois o núcleo está em um auto-estado do operador \bar{I}^2 . O teorema de Wigner-Eckart estabelece que para um tensor esférico irreduzível de ordem k

$$\langle \alpha' j' m' | T_k^q | \alpha j m \rangle = \langle j k m q | j k j' m' \rangle \langle \alpha' j' || T_k || \alpha j \rangle \quad (I.12)$$

onde $\langle \alpha' j' m' | T_k | \alpha j m \rangle$ é um elemento de matriz reduzido, j o momento angular total do sistema, m sua projeção e α os demais números quânticos.

A expressão (I.12) permite-nos escrever a relação:

$$\langle \alpha' j' m' | \hat{Q}_{ii}(x_i) | \alpha j m \rangle = \frac{\langle \alpha' j' m' | \hat{Q}_{ii}(\hat{x}_i) | \alpha j m \rangle}{\langle \alpha' j' m' | \hat{Q}_{ii}(\hat{I}_i) | \alpha j m \rangle} \quad (\text{I.13})$$

Isto é, como x_i e I_i tem as mesmas propriedades como componentes de um operador tensorial irreduzível, substitui-se x_i por I_i na expressão do momento quadripolar Q_{ij} , obtendo-se, a menos de uma constante, a expressão desejada:

$$\hat{Q}_{ii} = c (3\hat{I}_i^2 - \hat{I}^2)$$

onde c é a relação dos elementos de matriz reduzidos. Como especificado por (I.13). Pode-se determinar c por:

$$\langle II | \hat{Q}_{zz} | II \rangle = c \langle II | (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) | II \rangle = c (3I^2 - I(I+1))$$

portanto,

$$c = \frac{\langle II | \hat{Q}_{zz} | II \rangle}{3I^2 - I(I+1)}$$

Definindo-se o momento de quadripolo Q :

$$Q = \frac{1}{e} \langle II | \hat{Q}_{zz} | II \rangle$$

Obtêm-se, então, para o Hamiltoniano do sistema

$$\hat{H} = \frac{eQ}{2[3I^2 - I(I+1)]} \sum_i V_{ii} \left(\hat{I}_i^2 - \frac{1}{3} \hat{I}^2 \right) \quad (I.14)$$

O tensor gradiente de campo elétrico não foi considerado como operador do sistema núcleo elétrons por ser induzido principalmente, pelas interações dos elétrons com o campo cristalino ou níveis atômicos e muito fracamente pela interação quadripolar com o núcleo.

Para analisarmos o tensor gradiente de campo elétrico pode-se separar o potencial em duas partes: o potencial gerado por elétrons \underline{s} que podem penetrar no núcleo e o potencial gerado pelos elétrons não \underline{s} e os íons da rede, i.e., $V = V^s + V^{ext}$, então

$$\nabla^2 V^s = 4\pi e \rho_s \quad ; \quad \nabla^2 V^{ext} = 0$$

Como a distribuição de elétrons \underline{s} é esfericamente simétrica $V_{xx}^s = V_{yy}^s = V_{zz}^s$ e a contribuição devida a elétrons \underline{s} resulta nula no Hamiltoniano (I.14).

Assim, temos para \hat{H} :

$$\hat{H} = \frac{eQ}{2[3I^2 - I(I+1)]} \left[\sum_i \hat{I}_i^2 V_{ii}^{ext} \right] \quad (I.15)$$

Definindo o parâmetro de assimetria η , por

$$\eta = \frac{V_{xx}^{EXT} - V_{yy}^{EXT}}{V_{zz}^{EXT}}$$

com eixos cartesianos definidos de maneira tal que

$$|V_{zz}| \gg |V_{xx}| \gg |V_{yy}| \Rightarrow 0 \leq \eta \leq 1$$

Com esta definição a expressão (I.15) pode ser reescrita como:

$$\hat{H} = \frac{eQV_{zz}^{EXT}}{4[3I^2 - I(I+1)]} \left[(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)\eta + 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 \right] \quad (I.16)$$

Para sistemas HCP e tetragonal com um átomo na base, por exemplo, rotações de $\pm \frac{2\pi}{3}$ e $\pm \frac{\pi}{2}$, respectivamente, não alteram a física do problema, portanto, a rotação do tensor V_{ij} deve fornecer $V_{ij} = V'_{ij}$, onde, V'_{ij} é o tensor GCE rotado. Como um tensor de ordem 2, a rotação de V_{ij} é dada por:

$$V_{ij} = \sum_{\xi, \eta} V'_{\xi\eta} \frac{\partial x'_\xi}{\partial x_i} \frac{\partial x'_\eta}{\partial x_j}$$

Os índices linha referem-se às novas coordenadas (x', y', z'). Nessas condições conclui-se que:

$$V_{ij} = 0 \quad i \neq j$$

$$V_{xx} = V_{yy}$$

Com isto, o Hamiltoniano (I.16) fica:

$$\hat{H} = \frac{eQV_{zz}^{EXT}}{4[3I^2 - I(I+1)]} [3\hat{I}_z^2 - I^2] \quad (I.17)$$

Isto é, para particulares simetrias que resultam em $\eta = 0$ o Hamiltoniano é diagonal na representação $|I, m\rangle$, e a energia, então, é dada por:

$$E_m = \frac{eQV_{zz}^{EXT}}{4[3I^2 - I(I+1)]} [3m^2 - I(I+1)] \quad (I.18)$$

No caso de spin $I = \frac{5}{2}$ as frequências correspondentes seriam:

$$\omega_1 = \frac{1}{\hbar} \frac{3eQV_{zz}^{EXT}}{20} ; \omega_2 = 2\omega_1 ; \omega_3 = 3\omega_1 \quad (I.19)$$

Nas situações em que $\eta \neq 0$ é conveniente escrever a expressão (I.16) em função dos operadores $I_+ = I_x + iI_y$ e $I_- = I_x - iI_y$:

$$\hat{H} = \frac{eQV_{zz}^{EXT}}{4[3I^2 - I(I+1)]} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (I.20)$$

Nesta forma, o Hamiltoniano do sistema não é diagonal na representação $|I, m\rangle$. Calculando os elementos de matriz da expres

são (I.18) $\langle I, m' | H | I, m \rangle$ obtêm-se como equação secular para spin $I = 5/2$:

$$E^3 - 28A^2(3+\eta^2)E - 160A^3(1-\eta^2) = 0 \quad (I.21)$$

onde

$$A \equiv \frac{eQ V_{zz}^{\text{EXT}}}{4[3I^2 - I(I+1)]}$$

Resolvendo a equação (I.21) encontra-se como autovalores de energia

$$E(\pm 5/2) = 2\alpha A \cos \frac{1}{3} (\arccos \beta)$$

$$E(\pm 3/2) = -2\alpha A \cos \frac{1}{3} (\pi + \arccos \beta) \quad (I.22)$$

$$E(\pm 1/2) = -2\alpha A \cos \frac{1}{3} (\pi - \arccos \beta)$$

com

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

Na figura I.1 observa-se a dependência das freqüências de transição quadripolares com o parâmetro de assimetria η .

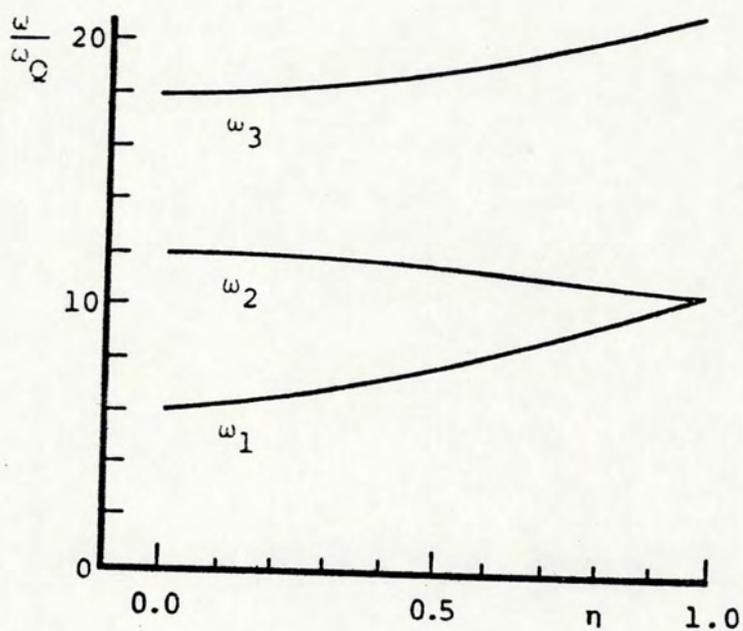
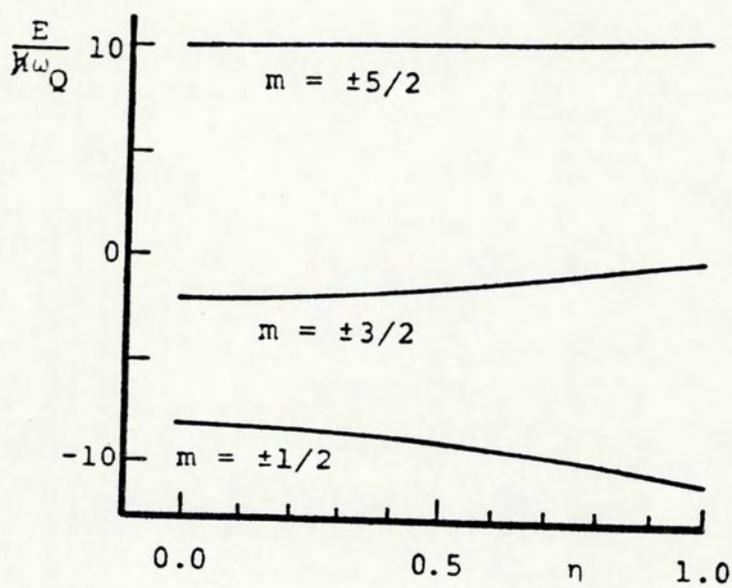


Figura I.1 - Autovalores de energia e frequências quadrupolares graficados em função do parâmetro de assimetria η para spin $I = 5/2$.

II - GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO (GCE)

O GCE devido a cargas externas a um núcleo, situado em $\underline{r} = 0$, pode ser calculado a partir da expressão para o potencial:

$$V(\underline{r}) = \int d^3r' \frac{\rho(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|}$$

onde $\rho(\underline{r}')$ é a densidade de cargas externas ao núcleo. Então,

$$\frac{\partial^2 V(\underline{r})}{\partial z^2} = \int d^3r' \rho(\underline{r}') \left[\frac{3(z-z')^2 - |\underline{r}-\underline{r}'|^2}{|\underline{r}-\underline{r}'|^5} \right]$$

No núcleo considerado teremos:

$$V_{zz}(0) = \int d^3r \rho(\underline{r}) \frac{3z^2 - r^2}{r^5}$$

ou

$$V_{zz} = \int d^3r \rho(\underline{r}) \frac{P_2(\cos\theta)}{r^3} \quad (\text{II.1})$$

onde $P_2(\cos\theta)$ é o polinômio de Legendre de ordem $\underline{2}$ e $\underline{\theta}$ é o ângulo entre \underline{r} e o eixo z .

II.1 - Efeito dos Elétrons Internos

O GCE produzido em um núcleo pode ser encontrado a par

tir da expressão (II.1) e como se pode ver $\bar{\epsilon}$ é dependente da forma de $\rho(\underline{r})$, qualquer desvio de esfericidade em $\rho(\underline{r})$ altera sensivelmente o GCE. Portanto é necessário encontrar expressões acuradas para a densidade de cargas $\rho(\underline{r})$ em torno do núcleo, o que requer aproximações muito boas.

Para simplificar o problema analisa-se separadamente elêtrons de valência e elêtrons do caroço. A distorção produzida no caroço devido à presença de outras cargas com densidade $\rho(\underline{r})$ é parametrizada por um "fator de antiblindagem", $\gamma(r)$ [LUC69], de tal sorte que o GCE dos elêtrons de camadas fechadas atuante no núcleo é dado por:

$$V_{ZZ}^{\text{CAROÇO}} = - \int d^3r \frac{\gamma(r) \rho(r) 2 P_2(\cos\theta)}{r^3} \quad (\text{II.2})$$

Para obter-se $\gamma(r)$ pode-se usar teoria de perturbação. em primeira ordem calculando a perturbação produzida nas funções eletrônicas do caroço induzida pela carga produtora do GCE [COH57] tendo em mente a interação do núcleo com o GCE da carga produtora e com o GCE induzido no caroço.

Como é usado teoria de perturbação em primeira ordem a simetria angular das funções de onda perturbadas é a mesma do campo perturbador, daí a razão de γ depender de $|\underline{r}|$. Pode-se pensar também na perturbação induzida pelo momento quadrupolar nuclear nas funções de onda do caroço tendo em vista a interação da carga produtora do GCE com o momento nuclear e o momento induzido no núcleo [STE54]. As duas maneiras de encarar o problema são válidas por se usar teoria de perturbação em primeira ordem.

Da figura II.1 [FOL54] pode-se notar que $\gamma(r)$ é pequeno para distâncias próximas ao núcleo e, para distâncias da ordem do raio do caroço iônico, tende para o seu valor assintótico γ_∞ , chamado fator de Sterheimeir.

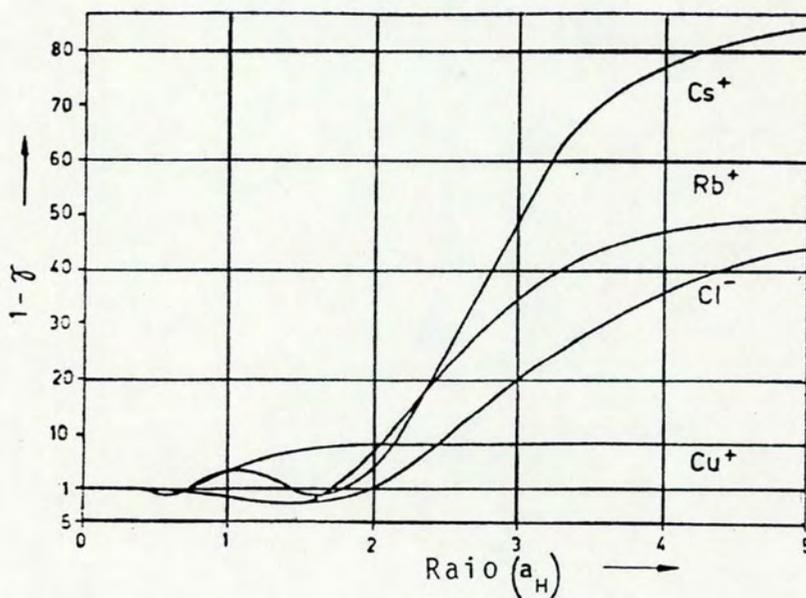


Figura II.1 - Dependência do fator de anti-escurecimento com a distância [FOL54].

Nos sistemas onde as cargas produtoras de GCE são externas ao caroço pode-se considerar como parâmetro de anti-escurecimento apenas o seu valor assintótico γ_∞ , neste caso, o GCE no núcleo é dado por:

$$V_{ZZ} = (1 - \gamma_\infty) V_{ZZ}^{\text{REDE}}$$

onde V_{ZZ}^{rede} é o GCE gerado pelos íons da rede descontado o íon do núcleo sonda.

A análise para elétrons de valência em átomos livres é semelhante. Por não constituírem camadas fechadas, os elétrons de valência induzem no caroço um GCE (V_{zz}^{el}) e a interação do M.Q. do núcleo, então, faz-se com o GCE dos elétrons de valência e o GCE induzido no caroço. A penetração dos elétrons de valência no caroço é grande, por esta razão, a distorção induzida é pequena. Este efeito é parametrizado pela constante R de maneira que:

$$V_{zz} = (1-R)V_{zz}^{el} \quad \text{com} \quad R = -\frac{V_{zz}^{\text{CAROÇO}}}{V_{zz}^{el}}$$

e, portanto, usando (II.2)

$$R = \frac{\int d^3r \delta^z(r) r^{-3} \rho(r)}{\int d^3r r^{-3} \rho(r)}$$

onde $\rho(r)$ é a densidade de elétrons de valência.

II.2 - Gradiente de Campo Elétrico em Metais

A expressão (II.1) é genérica para o cálculo do GCE e sua solução é difícil por causa do desconhecimento de uma expressão acurada para $\rho(r)$ uma vez que qualquer desvio da esfericidade em $\rho(r)$ altera muito o GCE. Em metais, a complexidade aumenta pela presença de elétrons de condução. Uma contribuição importante para o GCE é a densidade de elétrons de condução na região do caroço do ion sonda [L0D77], [DAS75]. Usualmente, em metais mono

atômicos, divide-se a densidade de carga da seguinte maneira:

$$\rho = \rho_{el}^{loc} + \rho^{rede} + \rho_{el}^{dist} + \rho^{caroço} \quad (II.3)$$

onde:

- 1) ρ_{el}^{loc} é a densidade eletrônica dos elétrons de condução na região do caroço do íon do núcleo sonda ou na célula de Wigner-Seitz correspondente.
- 2) ρ^{rede} é a densidade de cargas devida aos íons da rede junto com uma densidade uniforme de fundo que neutraliza a carga total do cristal.
- 3) ρ_{el}^{dist} é a contribuição dos elétrons de condução fora do volume considerado em 1.
- 4) $\rho^{caroço}$ é a densidade devida aos elétrons do caroço do íon do núcleo sonda.

A cada termo da expressão (II.3) corresponde uma parcela do GCE no núcleo da seguinte maneira:

$$1) V_{ZZ}^{el} = 2 \int d^3r \rho_{el}^{loc}(\underline{r}) \frac{P_2(\cos\theta)}{r^3}$$

Este termo é o dominante em metais s-p [DAS75], [L0D74] e dificilmente se obtêm expressões acuradas para ρ_{el}^{loc} .

$$2) V_{ZZ}^{rede}$$

Para íons com valência efetiva Ze situados em \underline{r}_i e uma densidade de fundo - Z e n (sendo n o número de íons por unidade de volume) pode-se escrever para a densidade (considerando os íons da rede como monopolos

$$\rho^{\text{rede}} = Ze \left[\sum_i \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) - n \right]$$

com isto,

$$V_{zz}^{\text{rede}} = Ze \left[\sum_i' a P_2(\cos\theta_i) r_i^{-3} + n \int_{R>0} d^3r a P_2(\cos\theta) r^{-3} \right] \quad (\text{II-4})$$

O índice linha refere-se à exclusão do íon situado em $\underline{r} = 0$ e a integral exclui uma região infinitesimal em torno da sonda.

Mesmo para um grande número de termos o somatório e a integral em (II.4) dependem da forma do cristal, no entanto, o resultado do somatório adicionado ao da integral independe da forma de contorno considerada. Assim se tomarmos uma forma na qual a integral é nula, a esférica, resta-nos calcular apenas o somatório sobre um contorno esférico para encontrar V_{zz}^{rede} .

$$3) \quad V_{zz}^{\text{dist}}$$

Este termo é devido a não uniformidade da distribuição dos elétrons de condução fora do caroço iônico, é geralmente uma contribuição pequena que pode ser incorporada ao V_{zz}^{rede} através de uma valência efetiva.

$$4) V_{zz}^{\text{caroço}}$$

Usando o fator de antibrindagem especificado em (II.2) temos,

$$V_{zz}^{\text{caroço}} = -2 \int d^3r \left[\rho_{el}^{\text{loc}} + \rho_{el}^{\text{dist}} + \rho^{\text{rede}} \right] \gamma^{\dagger}(r) P_2(\cos\theta) \quad (\text{II.5})$$

Aproximando $\gamma(r)$ por,

$$\gamma^{\dagger}(r) = \begin{cases} R & r < r_0 \\ \gamma_{\infty}^{\dagger} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

onde r_0 é o raio do caroço iônico, teremos

$$V_{zz}^{\text{caroço}} = -R V_{zz}^{\text{el}} - \gamma_{\infty}^{\dagger} \left[V_{zz}^{\text{rede}} + V_{zz}^{\text{dist}} \right]$$

Assim a expressão final aproximada para o GCE fica:

$$V_{zz} = (1-R) V_{zz}^{\text{el}} + (1-\gamma_{\infty}^{\dagger}) \left(V_{zz}^{\text{rede}} + V_{zz}^{\text{dist}} \right) \quad (\text{II.7})$$

Não obstante todas as aproximações realizadas, a expressão (II.7) é o ponto de partida para o cálculo prático do GCE em metais.

O cálculo para determinação do gradiente de campo elétrico devido à elétrons de condução na região do caroço do íon sonda é abordado de duas maneiras distintas: cálculo por primeiros princípios e uso de modelos aproximados.

Os cálculos a partir de primeiros princípios limitam-se àqueles nos quais se conhece precisamente as funções de onda eletrônicas. Neste contexto foram realizados cálculos por T.P. Das e colaboradores [MOH77] nos metais Antimônio, Berílio, Magnésio, Zinco e Cádmio com bons resultados. Nem tão animadores foram os resultados encontrados para terras raras por Devine e Dixon [DEV73].

Modelos aproximados foram desenvolvidos por Scholl [SHO67] onde o GCE para metais s-p foi calculado a partir do potencial coulombiano blindado pelos elétrons de condução através da constante de Lindhard. Mais tarde, Nishyama e Riegel [NIS76] usaram o mesmo modelo para descrever a dependência do GCE como função da temperatura (Cd, Zn, Sn e In) e pressão (Cd e In) com bons resultados.

Também foram apresentados resultados dentro de modelos aproximados para metais de transição. Nestes metais a superfície de Fermi é densa e bastante distorcida pela presença da banda d. Os trabalhos apresentados por Watson, Gossard e Yaffet [WAT65] consideram dominante a contribuição dos elétrons da superfície de Fermi. Essa idéia, porém, foi refutada experimentalmente e, posteriormente, foi mostrado [PIE76] que a contribuição do volume de Fermi restante é igualmente importante.

Em 1976, Raghavan e colaboradores [RAG76] determinaram uma relação empírica para o V_{ZZ}^{e1} . Eles subtraíram do V_{ZZ} medido experimentalmente o valor $(1 - \gamma_{\infty})V_{ZZ}^{rede}$, com γ_{∞} calculado para íons livres e V_{ZZ}^{rede} calculado através da soma na rede, e graficaram esses valores de V_{ZZ}^{e1} contra os valores de $(1 - \gamma_{\infty})V_{ZZ}^{rede}$. Como pode ser visto na figura II.2 há uma forte correlação entre V_{ZZ}^{e1} e $(1 - \gamma_{\infty})V_{ZZ}^{rede}$ que pode ser expressa por:

$$V_{zz}^{el} \sim -K(1 - \gamma_{\infty}^*) V_{zz}^{rede} \quad (II.8)$$

onde k é uma constante em torno de 3. Com esta relação teremos como expressão empírica para o V_{zz} total:

$$V_{zz} = (1 - K)(1 - \gamma_{\infty}^*) V_{zz}^{rede} \quad (II.9)$$

O estudo sistemático da dependência da frequência de interação quadrupolar ν_Q em função da temperatura em metais sp não cúbicos levou Heusler e colaboradores [HEU74] a uma relação entre estas grandezas:

$$\nu_Q(T) = \nu_Q(0) (1 - \alpha T^{3/2}) \quad (II.10)$$

onde α é uma constante e $\nu_Q(0)$ é a frequência quadrupolar em $T = 0$ K. A validade desta relação estende-se desde as mais baixas temperaturas até a temperatura de fusão do metal. Além disso, a quase totalidade dos metais puros e ligas binárias diluídas destes metais seguem esta relação. Note-se a importância desta relação devido a sua generalidade.

Anteriormente, Watson e outros [WAT65] haviam proposto como mecanismo para a variação do GCE a repopulação de estados de diferente simetria espacial dos elétrons de condução próximos ao nível de Fermi. Neste caso, a variação do GCE com a temperatura em impurezas de uma determinada matriz deveria ser o mesmo. No entanto, medidas de Ta, Cd e Sc em matriz de Ti [KAU74], [RAG74], mostraram variações diferentes para as diversas impurezas.

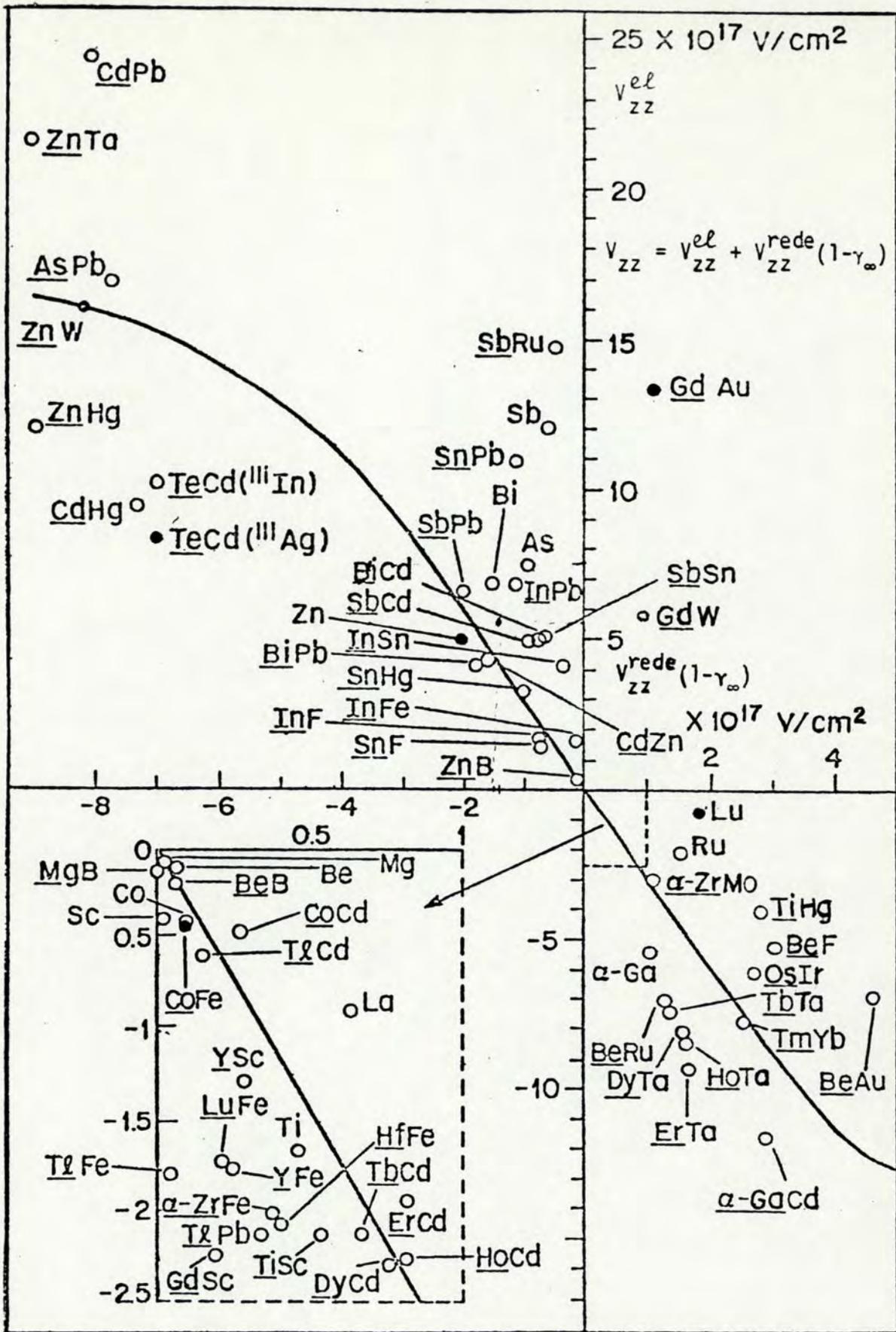


Figura II.2 - Valores de V_{zz}^{el} contra $(1 - \gamma_{\infty})V_{zz}^{rede}$ encontrados para diversos metais, por Raghavan e colaboradores.

Posteriormente, Piecuch e Janot [PIE77] detalharam o estudo do efeito dos elétrons próximos à superfície de Fermi prevendo dependência do GCE com temperatura em metais 3d, 4d e 5d puros.

Para metais s-p para os quais existem muitas medidas de GCE, Nishiyama e Riegel [NIS76] desenvolveram um modelo semi-empírico partindo da idéia do potencial blindado. A dependência na temperatura é inserida através do fator Debye-Waller calculado para vibrações isotrópicas e não correlacionadas. O efeito dos elétrons de condução na região do caroço iônico é descrito por um fator multiplicativo de amplificação A dependente do sistema estudado. Deste modelo resulta uma expressão para o GCE:

$$V_{zz}^{NR} = A e^{-\frac{4}{3} \langle u^2 \rangle k_F^2} V_{zz}^{SC} \quad (II.11)$$

onde k_f é o raio da esfera de Fermi, $\langle u^2 \rangle$ é o deslocamento quadrático médio dos íons de sua posição de equilíbrio e V_{zz}^{SC} é o GCE devido ao potencial Coulombiano blindado e que inclui a expansão térmica da rede.

Um outro caminho foi proposto por Jena [JEN76] através do espalhamento elétron-fonon. Jena trata a contribuição eletrônica local ao GCE colocando a influência da temperatura nos pseudo-potenciais, como o fez Kasowski [KAS69], através do fator Debye-Waller, $W(k,T)$:

$$\langle k+k | V_{pp} | k \rangle = e^{-W(k,T)} \langle k+k | V_{pp}^0 | k \rangle \quad (II.12)$$

A partir dos coeficientes dados por esta expressão Jena calculou pseudo-autofunções obtendo daí a densidade eletrônica em função da temperatura.

A expressão do fator Debye-Waller na aproximação harmônica é:

$$W(k, T) = \frac{1}{2} K \langle u^2 \rangle \quad (\text{II.19})$$

onde K são os vetores de rede recíproca e $\langle u^2 \rangle$ já foi definido anteriormente.

Para o cálculo de $\langle u^2 \rangle$ Jena utilizou a aproximação de Debye encontrando,

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{2MK_B\theta_D} \phi(T/\theta_D) \quad (\text{II.14})$$

onde

$$\phi(T/\theta_D) = \left(\frac{\Gamma}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} dz \left(\frac{1}{e^z - 1} + \frac{1}{2} \right) z \quad (\text{II.15})$$

Assim, a contribuição dos elétrons de condução ao GCE no modelo proposto por Jena é dado por:

$$V_{zz}(T) = V_{zz}(0) [1 - \beta \phi(T/\theta_D)] \quad (\text{II.16})$$

onde β é uma constante independente da temperatura e dependente dos detalhes do pseudo-potencial, estrutura da rede e $W(k, T)$.

A função $\phi(T/\theta_D)$ apresenta um comportamento em T^2 para baixas temperaturas e T para altas temperaturas passando por $T^{3/2}$ na região de temperaturas próximas $\bar{\alpha}$ de Debye.

Outra tentativa de modelo para explicar a dependência do GCE com a temperatura foi feita por Christiansen e outros [CHR76] com base na interação entre quadrupolos atômicos vizinhos em analogia com o mecanismo de magnons em ferromagnetos a baixa temperatura que seguem uma relação $T^{3/2}$. Neste trabalho Christiansen deixa em aberto a questão da intensidade do acoplamento entre os quadrupolos atômicos.

Kaufmann e outros [KAU79] refutaram o mecanismo proposto por Christiansen argumentando que a intensidade de acoplamento entre os "quadrons" seria muito pequena para determinar a variação térmica observada do GCE.

Em publicações nos últimos anos há referências [LIS77] [KAU79], [MAC83] de relação linear do GCE com a temperatura para alguns intermetálicos.

O composto estudado no presente trabalho apresenta, também, uma dependência linear do GCE com a temperatura. Uma diferença essencial do espectro de fonons, de compostos em relação a elementos puros com um átomo por base é a presença de modos óticos de vibração na rede. Uma razoável descrição para o espectro de fonons óticos é dada pelo modelo de Einstein. O modelo apresentado por Jena usa o modelo de Debye para o cálculo de $\langle u^2 \rangle$. Com base neste modelo e acrescentando modos óticos de vibração como descritos pelo modelo de Einstein calcula-se no capítulo IV o valor de $\langle x^2 \rangle$.

III - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

III.1 - Correlação Angular

No estudo das correlações angulares de radiações nucleares pode-se obter informações a respeito dos níveis nucleares envolvidos nas transições, das radiações emitidas e dos campos externos ao núcleo que nele atuam, os chamados campos hiperfinos.

O método de correlação angular para a investigação de campos hiperfinos em sólidos pode ser encontrado no trabalho de Steffen e Frauenfelder [STE64].

A probabilidade de emissão de uma radiação nuclear em uma dada direção é função do ângulo entre a direção da radiação e o eixo z do spin nuclear. Para que se possa observar as direções preferenciais de emissão em um conjunto de núcleos deve-se poder selecionar uma parte deste conjunto que possui spin em uma dada direção do espaço.

Em um núcleo radioativo cujo decaimento para o estado fundamental é feito, pelo menos em parte, através de uma cascata de radiações gama (figura III.1); após a emissão da primeira radiação, γ_1 , está fixada uma direção no espaço. Quando da detecção da segunda radiação, γ_2 , pode-se medir o ângulo θ entre γ_1 e γ_2 (figura III.2).

Medindo-se sucessivamente diversos núcleos pode-se estabelecer a intensidade relativa das incidências em cada ângulo.

Um aspecto experimental a ser considerado é o ângulo sólido compreendido em cada detetor, donde se infere que a correla

ção observada é uma média da correlação verdadeira.

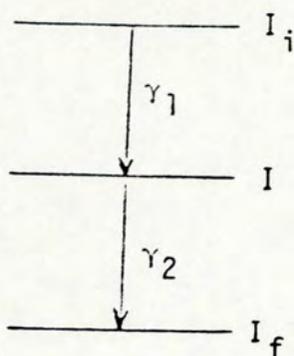


Figura III.1.

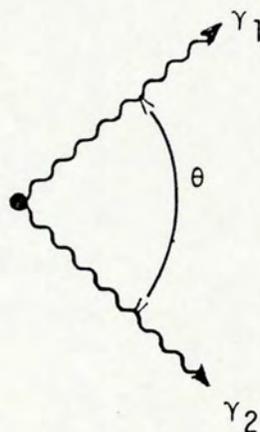


Figura III.2.

Na hipótese de não haver perturbação do nível nuclear intermediário por campos extranucleares a probabilidade de que as radiações formem entre si um ângulo θ é proporcional a função correlação [STE64]

$$W(\theta) = 1 + \sum_{k=2}^{k_{\text{MÁXIMO}}} A_{kk} P_k(\cos\theta) \quad (\text{III.1})$$

onde k é par, $k_{\text{MÁXIMO}} = \min(2I, 2L_1, 2L_2)$, L_1 e L_2 são as multipolaridades de γ_1 e γ_2 , respectivamente, e $P_k(\cos\theta)$ são os polinômios de Legendre de ordem k .

Os coeficientes A_{kk} são função dos spins e das multipolaridades envolvidas nas transições. Esses coeficientes são obtidos nas medidas de correlação angular.

Para o núcleo de In, de interesse no presente trabalho,

o spin I do nível intermediário é $5/2$ e as transições nucleares são dipolares magnéticos, i.e., $k_{\text{máx}} = 4$. Neste caso [STE64]

$$W(\theta) = 1 + A_{22} P_2(\cos\theta) + A_{44} P_4(\cos\theta) \quad (\text{III.2})$$

Na presença de campos extranucleares o estado inicial do nível intermediário da cascata no fim da primeira transição não é necessariamente idêntico ao estado final antes da 2ª transição. A ação dos campos hiperfinos possibilita transições entre os diferentes subníveis m de I , alterando a orientação nuclear, com isto a correlação angular torna-se dependente do tempo em que os campos externos atuam no estado intermediário do núcleo, isto é, do intervalo de tempo entre γ_1 e γ_2 . Nestas condições, a função correlação angular para amostras policristalinas tem por expressão [STE64]:

$$W(\theta, t) = 1 + \sum_{K=2}^{K_{\text{MÁXIMO}}} A_{KK} G_{KK}(t) P_K(\cos\theta) \quad (\text{III.3})$$

O fator G_{KK} contém informação dos campos que atuam no núcleo. No caso de sólidos a vizinhança do núcleo, rede cristalina e elétrons, são os responsáveis pelos campos hiperfinos que atuam no núcleo.

Para uma amostra policristalina no qual o campo hiperfino é axialmente simétrico ($\eta = 0$) e único, o fator de perturbação é dado por:

$$G_{KK}(t) = \sum_{m', m} \left(\begin{array}{ccc} I & I & K \\ m' & -m & p \end{array} \right)^2 e^{\frac{-i}{\hbar} (E_m - E_{m'}) t} \quad (\text{III.4})$$

onde o termo entre parenteses é um coeficiente $3j$ de Wigner [DAV68] e E_n é o autovalor do Hamiltoniano de interação entre núcleo e campo hiperfino. Se o campo externo não tem simetria axial deve-se diagonalizar o Hamiltoniano de interação e determinar os autovalores para os diferentes valores do parâmetro de assimetria η .

A expressão dos autovalores de energia para a interação quadrupolar elétrica com $\eta = 0$ e para $\eta \neq 0$ são descritas por (I.18) e (I.21) respectivamente, para $I = 5/2$.

Para o núcleo sonda utilizado ^{111}Cd (figura III.3), $A_{22} = -0,18$ e $A_{44} = -0,0015$ [FRA65], então, desprezando A_{44} , teremos para a função correlação

$$W(\theta, t) = 1 + A_{22} G_{22}(t) P_2(\cos\theta) \quad (\text{III.5})$$

onde $G_{22}(t)$ no caso de GCE axialmente simétrico ($\eta = 0$) pode ser expresso por [STE64]:

$$G_{22}(t) = \sum_{m=0}^3 \sigma_m \cos m\omega_1 t \quad (\text{III.6})$$

com $\sigma_0 = 0,2$, $\sigma_1 = 0,3714$; $\sigma_2 = 0,2857$ e $\sigma_3 = 0,1429$ [STE64].

Até agora carregamos a suposição de que o GCE agindo sobre os diferentes núcleos sonda é o mesmo. Pode ocorrer que o GCE oscile em torno de um valor médio. Disto decorre que as frequências correspondentes à cada interação também variam propiciando o aparecimento de atenuação no espectro de correlação. Com a suposição de que a distribuição de frequências seja gaussiana com largura δ teremos em cada termo do somatório em (III.6) um fator

multiplicativo $\exp[-\frac{1}{2} (\omega_n \delta t)^2]$.

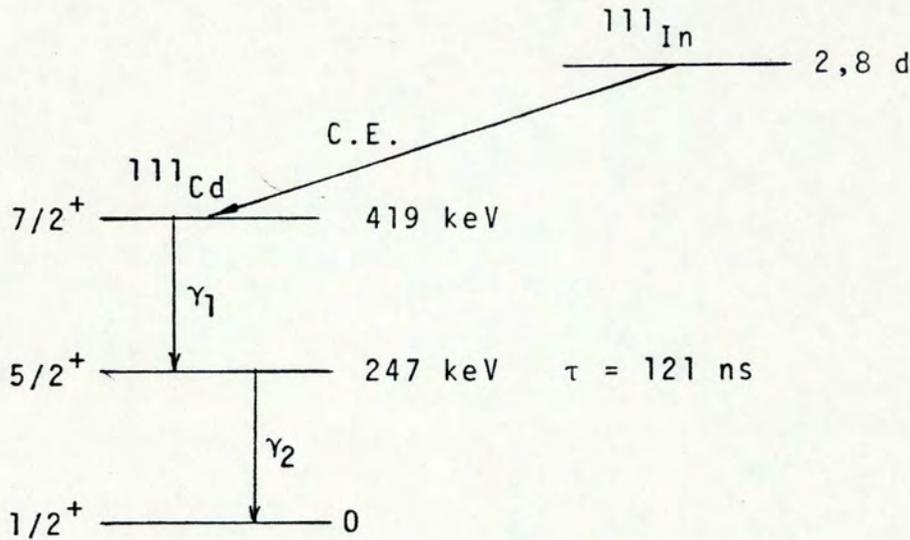


Figura III.3 - Esquema simplificado de decaimento do ^{111}Cd .

Experimentalmente, mede-se $W(\theta, t)$ em dois ângulos a partir do qual pode-se encontrar $A_{22}G_{22}(t)$ e por um processo de ajuste extrair os valores de ω_1 e η . Conhecendo-se ω_1 e η pode-se determinar a frequência angular fundamental ω_0 correspondente à frequência ω_1 com $\eta = 0$ através da relação:

$$\omega_0 = \frac{\omega_1}{\sqrt{3+\eta^2}} \frac{0.56695}{\sin \frac{1}{3}(\arccos \beta)} \quad (\text{III.7})$$

onde β está definido em (I.22). Finalmente, conhecendo-se o momento quadrupolar nuclear pode-se determinar V_{zz} através da relação:

$$\frac{20}{3} \hbar \omega_0 = eQV_{zz} \quad (\text{III.8})$$

O equipamento utilizado é apresentado em forma diagramática na figura III.3. O equipamento é um sistema de coincidências lento-rápido, usualmente empregado nas medidas de correlação angular diferencial perturbada. Uma descrição clara e detalhada sobre o equipamento e seu funcionamento pode ser encontrada em [LIV79].

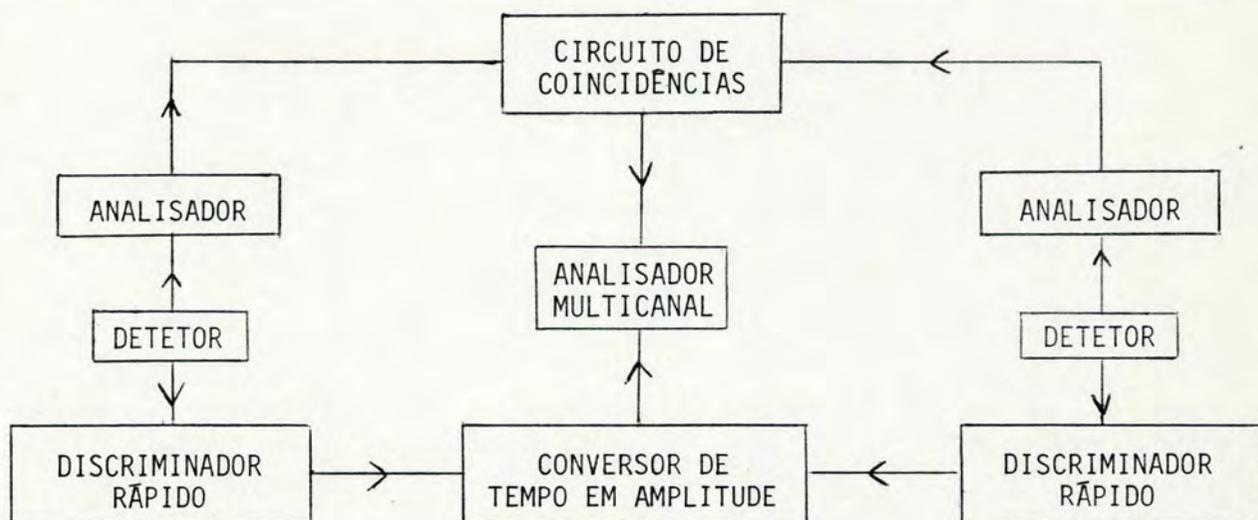


Figura III.4 - Diagrama em bloco do equipamento de medida de correlação angular.

Para a obtenção do fator de perturbação $G_{22}(t)$ mede-se as coincidências registradas para radiações γ_1 e γ_2 formando entre si ângulos de 90° e 180° . As coincidências observadas a cada ângulo em cada instante de tempo são proporcionais à respectiva função correlação. Deve-se também considerar a função que descreve a taxa de decaimento do nível nuclear intermediário $e^{-t/\tau}$, bem como as coincidências acidentais, (AC) de radiações γ_1 e γ_2 provenientes de núcleos diferentes.

Então, as contagens medidas são expressas por:

$$I(\theta, t) = I_0 e^{-t/\tau} \left[1 + \bar{A}_{22} G_{22}(t) P_2(\cos\theta) \right] + AC \quad (\text{III.9})$$

onde I_0 é o número de coincidências para $t = 0$. Para os ângulos medidos, $P_2(\cos 90^\circ) = -0,5$ e $P_2(\cos 180^\circ) = 1$, a expressão (III.9) pode ser reescrita como:

$$I(90, t) = I_0 e^{-t/\tau} \left[1 - 0,5 \bar{A}_{22} G_{22}(t) \right] + AC$$

$$I(180, t) = I_0 e^{-t/\tau} \left[1 + \bar{A}_{22} G_{22}(t) \right] + AC \quad (\text{III.10})$$

A barra acima do fator A_{22} indica que nele se está englobando os efeitos de ângulo sólido e eficiência devidos aos detectores. Finalmente, podemos extrair a partir das expressões (III.10) o termo $\bar{A}_{22} G_{22}(t)$:

$$\bar{A}_{22} G_{22}(t) = 2 \frac{I_{180} - I_{90}}{I_{180} + 2I_{90} - 3AC} \quad (\text{III.11})$$

A curva obtida da expressão (III.11) é, então, ajustada por um processo de mínimos quadrados em um programa computacional [VAS73] no qual é considerado o tempo finito de resolução do sistema (em torno de 4 ns).

III.2 - Alta Pressão

O desenvolvimento da Técnica de Alta Pressão é de extrema relevância no estudo da matéria condensada pois permite a va-

riação do parâmetro de rede dos cristais de maneira pura, direta e controlável.

Entende-se por alta pressão pressões superiores a 10 quilobares ($1 \text{ kbar} \cong 10^8 \text{ Pa} = 987 \text{ atm}$).

Altas pressões são produzidas concentrando-se grandes forças em áreas pequenas. Para isto necessita-se aprimorar câmaras que resistam à alta pressão e meios transmissores de pressão adequados às condições em que se queira realizar as medidas.

A utilização de líquidos transmissores de pressão é possível até pressões da ordem de 40 kbar a partir da qual a maioria dos líquidos solidifica. Além disso deve-se selecionar os líquidos segundo sua condutividade elétrica e térmica, transparência a radiação eletromagnética, corrosividade, reatividade química, etc. Líquidos comumente empregados são: álcool, pentano, isopentano e óleos minerais leves. A confecção de câpsulas que contenham amostra a ser estudada e o líquido transmissor de pressão deve ser muito minuciosa a fim de evitar vazamentos que facilmente ocorrem na ausência do devido acabamento.

Para se atingir pressões quase-hidrostáticas acima do ponto de solidificação dos líquidos emprega-se materiais macios como índio e cloreto de prata. Neste trabalho o índio foi utilizado como meio transmissor de pressão com um bom comportamento dentro das condições requeridas.

Os tipos de câmaras a serem empregados dependem da pressão que se quer atingir e da natureza da medida a ser realizada.

Neste trabalho foi utilizada uma câmara do tipo pistão-cilindro constituída de um núcleo de alumina suportada lateralmente por um cilindro de uma liga do alumínio (7079-T6). Os pist

tões são de metal duro (Wídia). Na figura III.5 encontra-se detalhes sobre a estrutura da câmara [JOR79]. Uma boa descrição desta câmara e suas condições de utilização pode ser encontrada em [JOR79].

Para calibrar a pressão utiliza-se medidas de resistividade sobre um fio de bismuto. O bismuto apresenta três transições de fase sob pressão à temperatura ambiente que aparecem como saltos num gráfico de resistividade elétrica em função da pressão (figura III.6).

Para melhorar as condições de transparência para a radiação foi projetada e está em fase final de acabamento uma câmara do tipo pistão-cilindro dotada de orifícios cônicos no suporte lateral. Esta câmara é apropriada para medidas em Correlação Angular e Efeito Mössbauer. As câmaras pistão-cilindro do tipo padrão apresentam grande absorção de radiação (~60% para a cascata de ^{111}In empregada em C.A.P.). Na câmara que se está desenvolvendo mediu-se uma absorção de 70% para a radiação do ferro (14,4 keV) e estima-se uma absorção média de 20% para a radiação do núcleo de Índio (172 e 247 keV).

Na figura III.7 é mostrado um corte desta câmara. Os materiais empregados na sua confecção são:

- Nitreto de Boro (B_4N) - material extremamente duro e frágil, utilizado no cilindro central da câmara;
- Aço especial do tipo maraging - aço com alto percentual de níquel e outros metais como molibdênio, cobalto e baixo teor de carbono. Este material foi utilizado na confecção do anel e do cilindro que envolvem o núcleo da câmara. Além da alta resistência este material é bastante dúctil e o tratamento térmico

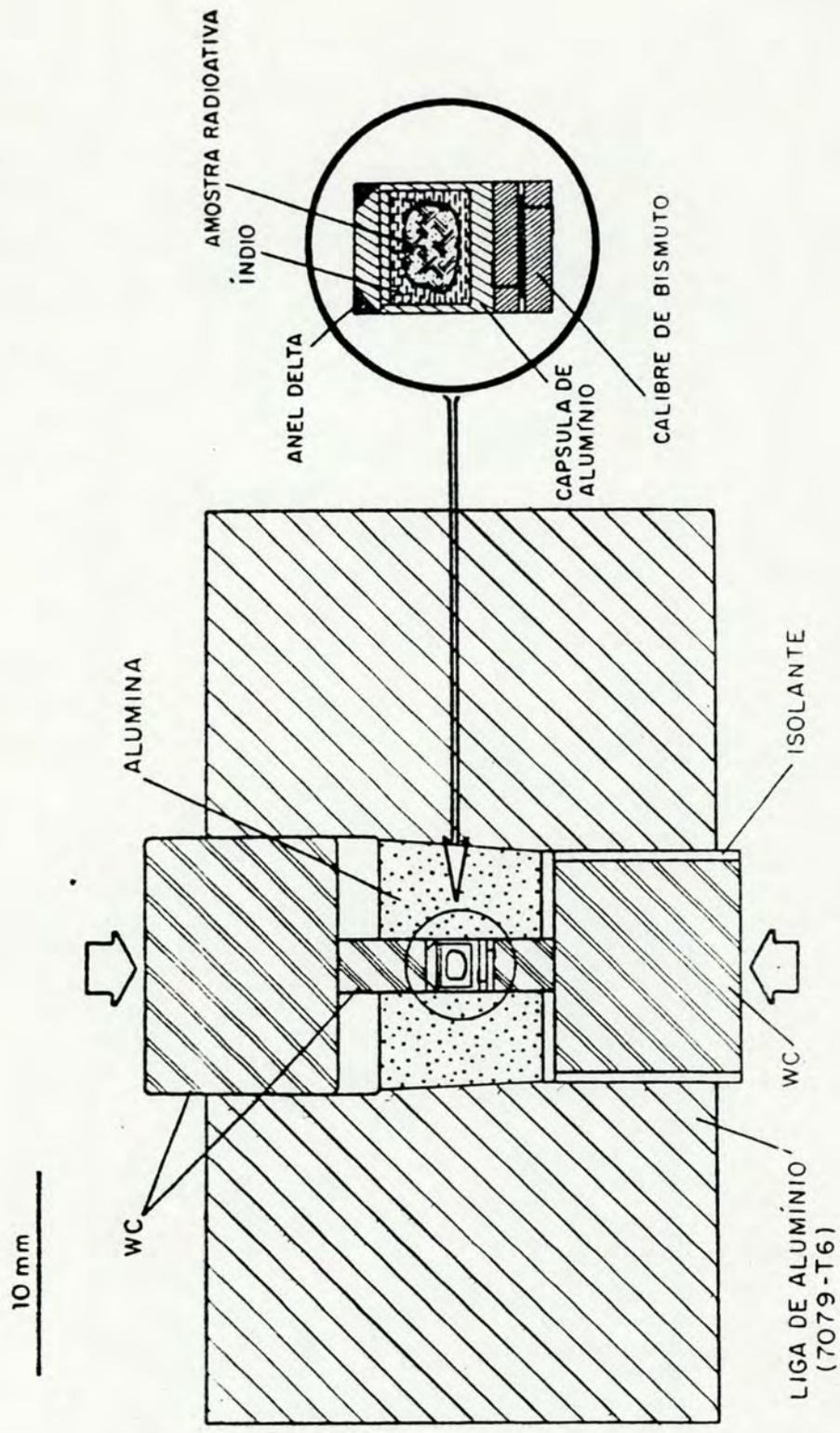


Figura III.5 - Vista em corte da câmara de alta pressão utilizada, mostrando em detalhe a região onde está inserida a amostra.

envolvido é muito simples;

- Alumínio - utilizado para proteção, na forma de um cilindro que envolve o sistema;
- Metal duro (Wídia) - carboneto de tungstênio sinterizado com cobalto, apresenta alta dureza e baixa ductilidade. É utilizado como pistão da câmara.

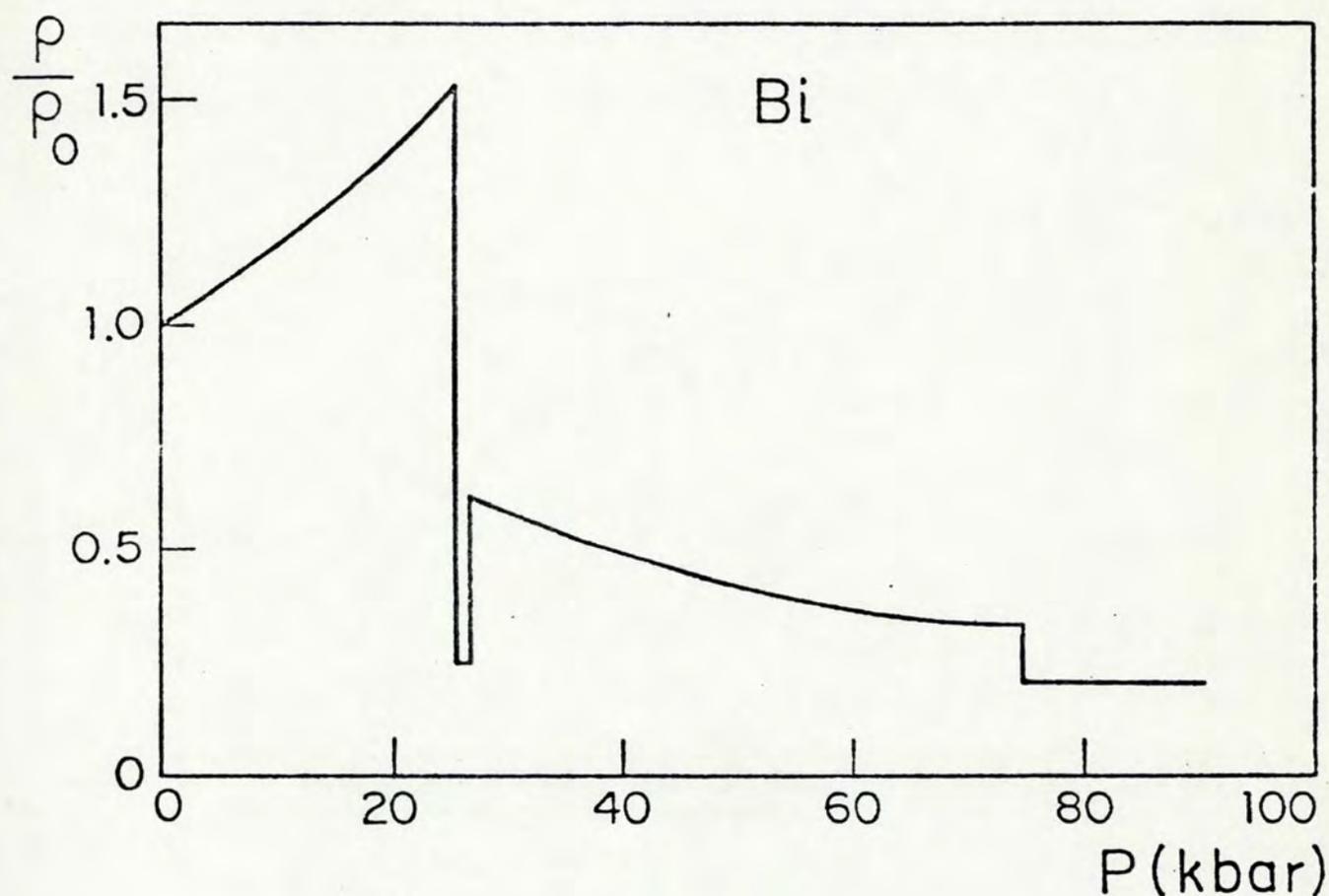


Figura III.6 - Curva de resistência versus pressão para o bismuto.

Como mencionado anteriormente, a câmara apresenta orifícios em forma cônica que minimizam a absorção de radiação. Tais orifícios são usinados no cilindro e no anel de aço maraging. A

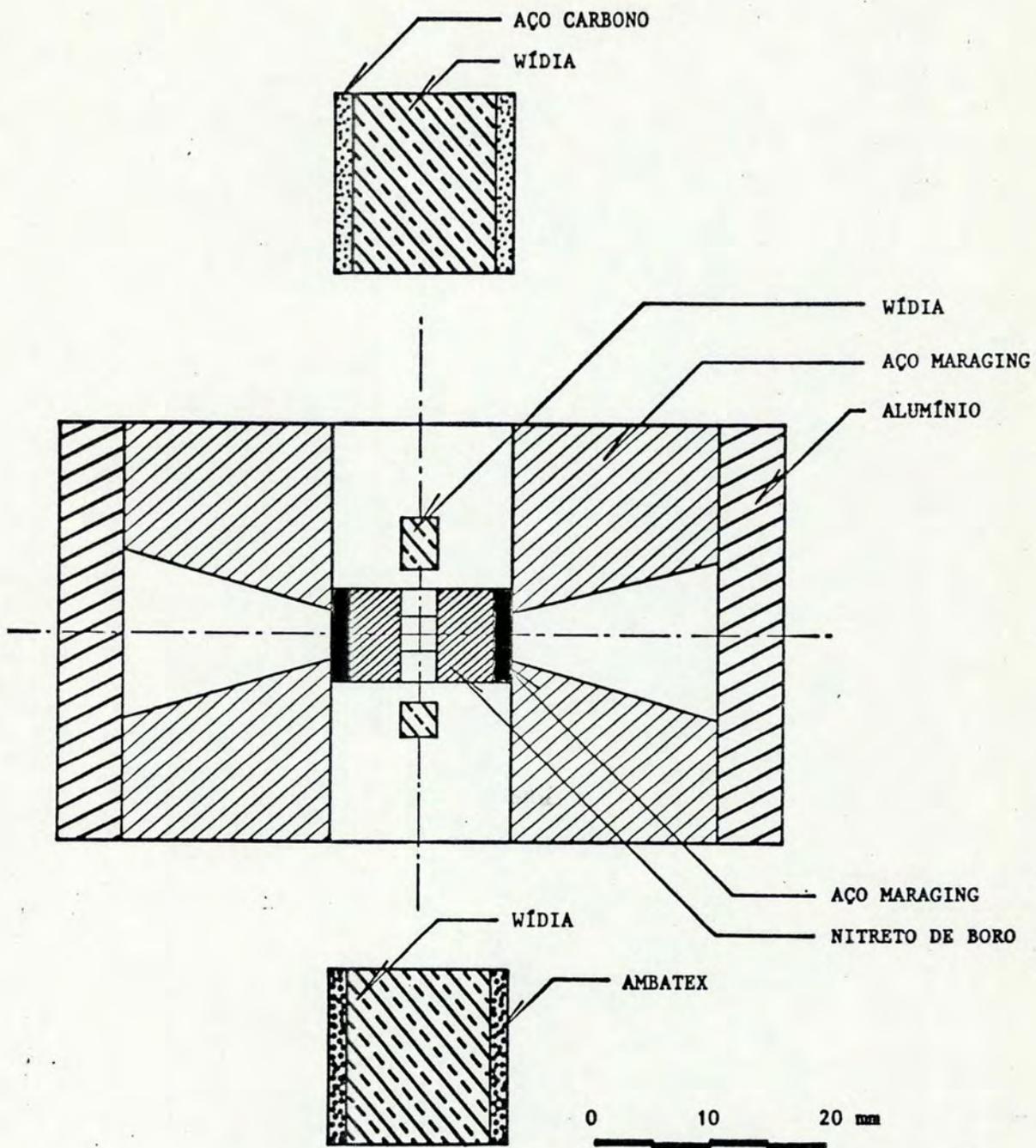


Figura III.7 - Vista em corte da câmara de alta pressão desenvolvida.

ausência de um suporte mecânico para o núcleo de B_4N junto à região do orifício gera concentração de tensões consideráveis nesta região. A fim de minimizar a concentração de tensões nesta área realizou-se um estudo de fotoelasticidade a partir do qual se pode determinar uma forma adequada para o cilindro de B_4N . Deste estudo concluiu-se que a usinagem de uma concavidade esférica na região do cilindro de B_4N em contato com o orifício reduz consideravelmente a concentração de tensões nesta área.

III.3 - Preparação da Amostra

Neste trabalho foram utilizados átomos radioativos de ^{111}In que decaem para ^{111}Cd como núcleos sonda incorporados à matriz de $AgIn_2$.

A produção de núcleos radioativos é feita pelo bombardeio de uma folha de prata com partículas α de 27 MeV, ou mais suscintamente, através da reação $^{109}Ag(\alpha, 2n)^{111}In$.

O núcleo de ^{111}In decai, com meia vida de 2,8 dias, para o núcleo de ^{111}Cd por captura eletrônica (figura III.3). A casca γ de decaimento do ^{111}Cd para o estado fundamental é o que se observa nas medidas de C.A.D.P.

Foram utilizados dois processos para preparar a amostra. No primeiro a prata bombardeada é fundida diretamente com mais In e Ag. No outro processo a folha de prata é dissolvida em HNO_3 e separada por absorção em vidro poroso [LAW57].

A atividade adsorvida é removida através de uma solução de ácido tartárico que serve também como eletrólito para deposi-

ção da atividade em um fio de tungstênio. Adiciona-se à solução de ácido tartárico pequenas quantidades de portador inativo que possibilitam boas condições para a eletrólise.

A incorporação da atividade depositada no tungstênio à matriz de AgIn_2 é feita pelo seguinte processo. Evacua-se uma cápsula de vidro pyrex (10^{-5} Torr) em cujo interior estão o fio de tungstênio e a amostra de AgIn_2 . A seguir, a cápsula é isolada e aquecida até uma temperatura em torno de 500°C . Este aquecimento possibilita a evaporação do índio depositado no tungstênio e sua difusão na amostra de AgIn_2 .

A preparação da amostra de AgIn_2 é feita da seguinte maneira: evacua-se (10^{-5} Torr) e sela-se uma cápsula de quartzo contendo índio e prata nas devidas proporções. Aquece-se a cápsula até a temperatura de 1000°C . Nesta temperatura os dois elementos já fundiram. A seguir, estando certo que os dois elementos estão bem misturados, resfria-se rapidamente o sistema por imersão da cápsula em água à temperatura ambiente. Após, aquece-se de novo a cápsula até a temperatura de 150°C mantendo esta temperatura por uma hora (annealing).

É importante ressaltar que o resfriamento deve ser rápido e para tanto o diâmetro da cápsula e a espessura de suas paredes devem ser minimizados, além disso a massa do composto não deve ultrapassar 200 mg caso contrário, obter-se-á uma mistura de fases.

Foram feitas análises de difração de raio-X para caracterizar o composto, conforme é descrito no capítulo seguinte.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - Determinação e Análise da Amostra

Os diagramas de fases dos compostos Ag-In encontrados na literatura apresentam certas controvérsias quanto aos possíveis compostos. O diagrama de fases mais recente [CAM62] é mostrado na figura IV.1. Nesta figura pode-se observar a complexidade deste diagrama. De maneira geral as amostras inicialmente medidas apresentaram espectros de correlação angular bastante complicados certamente representando fases misturadas de Ag-In e/ou formação de ligas desordenadas.

Na busca de um composto adequado mediu-se Ag_3In , Ag_2In e $AgIn_2$ que são compostos apresentados no diagrama de fases e referidos na literatura. No entanto, nenhum destes compostos foi considerado satisfatório para estudo em C.A.D.P. Com uma técnica de produção de amostras já bastante aprimorada, tentou-se outras proporções atômicas de Ag-In, 3:5, 2:3, 3:4, 1:3. As proporções 3:4 e 1:3 apresentaram espectros de correlação com grande mistura de frequências de interação sendo que a última (1:3) mostrou forte presença de Índio puro ($\nu_0 \sim 17,7$ MHz).

A composição atômica 2:3 apresentou, surpreendentemente, um bom espectro de correlação angular, com vários ciclos no intervalo de tempo medido e com atenuação desprezível. No entanto, a diferença de amplitude do primeiro pico em relação aos restantes levantou a possibilidade de uma mistura de fases distintas.

Um exame detalhado desta amostra com a técnica de raio-X

confirmou a presença de dois compostos Ag_2In e $AgIn_2$. Neste exame comparou-se os espectros de raio-x obtidos de $AgIn_2$ (figura IV.2) e Ag_2In_3 entre si e com a literatura [CAM62], [HAV72].

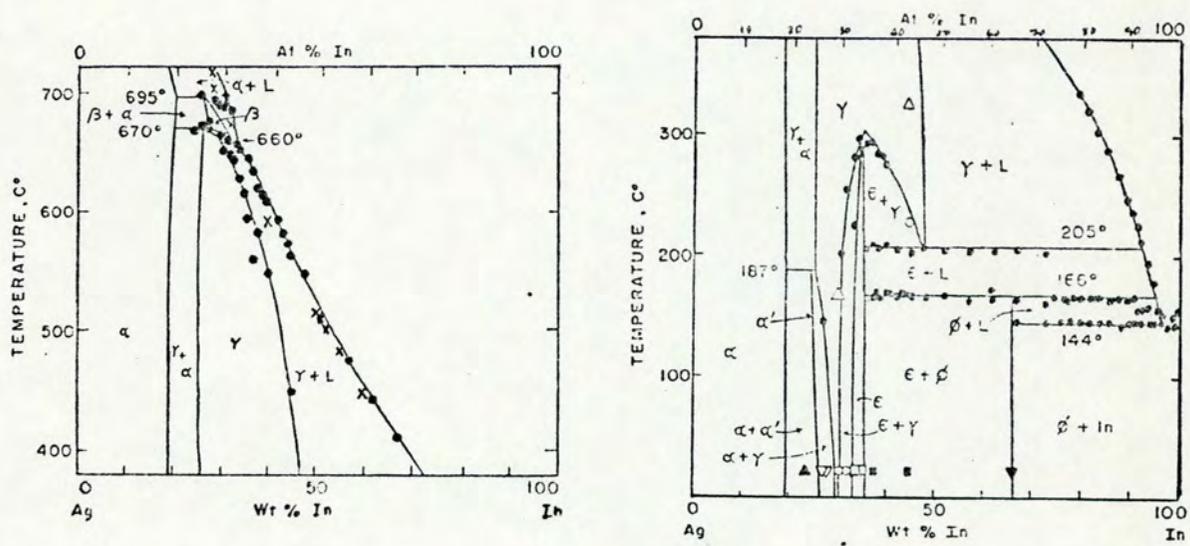


Figura IV.1 - Diagrama de fases dos compostos Ag-In: a) de 400°C a 700°C; b) de 0°C a 300°C [CAM70].

Novas medidas de CADP nos compostos apresentaram o Ag_2In com um espectro bastante complicado (como era de se esperar dada a complexidade do diagrama de fases nesta região) e o composto $AgIn_2$ com excelentes características para estudo do comportamento do GCE com temperatura e pressão.

Nesta fase da produção de amostras otimizou-se sobrema

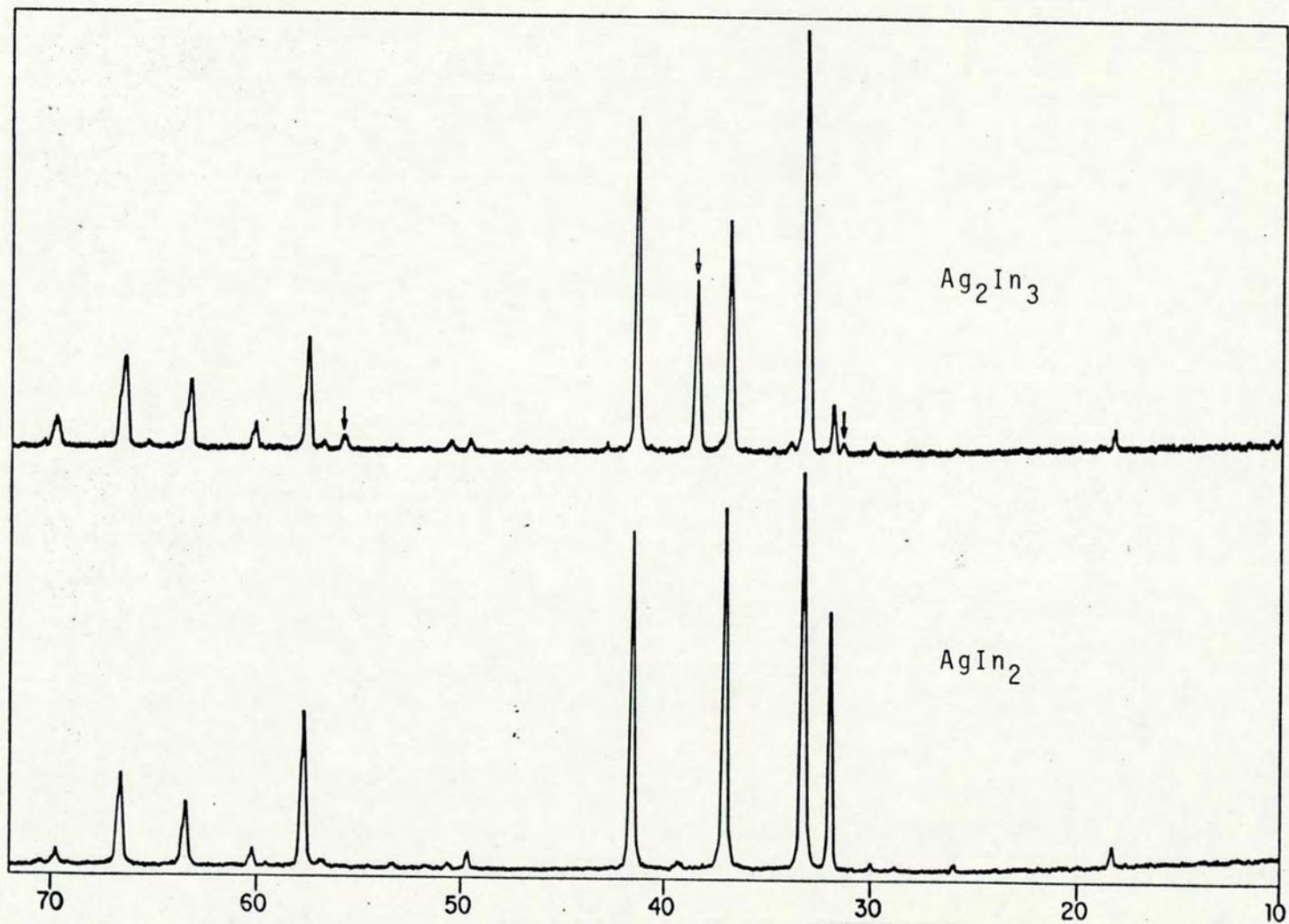


Figura IV.2 - Espectros de raio-X do $AgIn_2$ e Ag_2In_3 . As setas indicam os picos presentes no Ag_2In_3 e ausentes no $AgIn_2$.

neira a velocidade de resfriamento da amostra utilizando cápsulas de quartzo com paredes muito estreitas e amostras pequenas (massa em torno de 100 mg).

A estrutura do composto AgIn_2 é tetragonal (figura IV.3) do tipo CuAl_2 (C16), 12 átomos por célula primitiva convencional e grupo espacial $14/m\bar{c}m$, D_{4h}^{18} ,

4 átomos de In em: $(0,0,0; 1/2,1/2,1/2) + 0,0,1/4; 0,0,3/4$

8 átomos de Ag em: $(0,0,0; 1/2,1/2,1/2) + x,x+1/2,0; -x,-x+\frac{1}{2},0;$
 $x+1/2,-x,0; -x+1/2,x,0)$

onde $x = 0,1563$. Os parâmetros de rede são [HAV72]:

$$a = 6,869(5) \quad c/a = 0,816$$

$$c = 5,604(5)$$

Espectros típicos de correlação angular perturbada são mostrados na seção seguinte, e como se pode ver são observados vários períodos de precessão indicando uma frequência única de interação e que o composto é bem ordenado. Para medidas à temperatura ambiente encontrou-se $\nu_Q = 72.8(4)$ e $\eta = 0,08(2)$ e para temperatura de N_2 líquido obteve-se $\nu_Q = 76.9(4)$ e $\eta = 0.16(2)$.

Uma maneira simplificada de analisar o GCE é através da chamada "correlação universal" de Raghavan. Conforme já mencionado anteriormente (capítulo III), esta correlação é baseada na idéia de que o V_{zz}^{rede} induz o V_{zz}^{el} produzindo um V_{zz} dado pela expressão:

$$V_{zz} = (1-K)(1-\gamma_\infty^{\text{rede}})V_{zz}^{\text{rede}} \quad (\text{IV.1})$$

onde $K \sim 3$ (figura II.2).

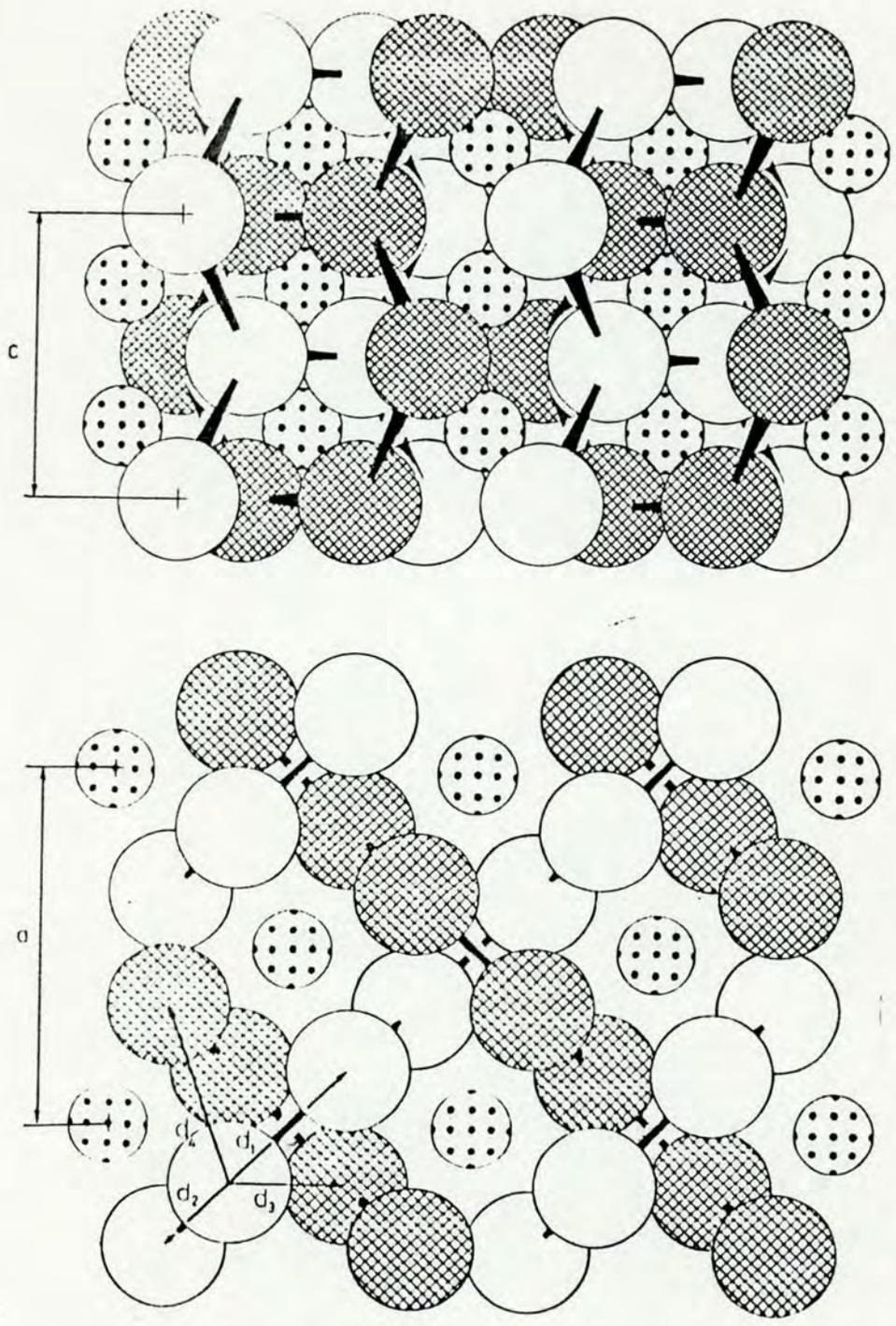


Figura IV.3 - As projeções (001) e (110) da estrutura do AgIn_2 . Os átomos de In são mostrados com diâmetro maior [HAV72].

O cálculo de V_{ZZ}^{rede} é obtido por um programa de computador [VAS73] que considera cargas pontuais com potencial Coulombiano puro. Através deste cálculo, atribuindo-se cargas +1 para Ag e +3 para In, encontrou-se um parâmetro de assimetria $\eta = 0.73$ bastante discrepante dos valores experimentais encontrados. Ainda neste cálculo encontrou-se $V_{ZZ}^{rede} = -0,10787 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$.

O fato de se ter uma diferença em relação ao valor de η medido e o calculado pelo modelo de cargas pontuais permite que se refine o modelo de cargas pontuais atribuindo valores efetivos às cargas de maneira a se obter o parâmetro de assimetria medido. Este modelo é bem mais realista que o anterior porque pressupõe uma certa redistribuição de cargas entre átomos diferentes.

Este ajuste foi feito da seguinte maneira: calculou-se separadamente o tensor GCE produzido por cargas unitárias situadas nas posições do In e do Ag na rede. Como a matriz de rotação que diagonalizou o tensor GCE produzido pelo In também diagonalizou o GCE produzido pela Ag pode-se obter os valores das cargas efetivas mantendo constante a carga total (+4) e ajustando a razão entre as cargas de maneira a se obter $\eta = 0.16$. Obteve-se dois conjuntos distintos de soluções para o valor da carga efetiva, pois o parâmetro de assimetria é definido em função do módulo dos elementos do tensor GCE.

Supondo o sinal do GCE adequado o primeiro conjunto de valores para o tensor GCE foi encontrado com valores calculados de cargas efetivas de +1,54 para o Ag e 2,46 para o In e resultou para o GCE:

$$\begin{aligned}
 V_{xx} &= -0.03141 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2 \\
 V_{yy} &= -0.02267 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2 \\
 V_{zz} &= 0.05409 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2
 \end{aligned}$$

O segundo conjunto de valores para o GCE foi encontrado com valores de cargas efetivas de 1,75 para a prata e 2,24 para o índio resultando para o GCE:

$$V_{xx} = -0.04942 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$$

$$V_{yy} = -0.06867 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$$

$$V_{zz} = 0.118097 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$$

Calculando-se a constante K para relação de Raghavan obtem-se para a primeira solução $K = 3,5$ e para a segunda solução $K = 2,2$. Para o cálculo do fator K utilizou-se a expressão (IV.1) com $V_{zz} = 4,153 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$ e $(1 - \gamma_{\infty}) = 30,3$. Os valores de η e V_{zz} utilizados foram tirados das medidas a $T = 80 \text{ K}$ e $P = 0$ (ou $T = 295 \text{ K}$ e $P = 10 \text{ kbar}$).

Pode-se dizer então, que este caso aparentemente satisfaz a sistemática de Raghavan ($k \approx 3$).

IV.2 - Resultados do GCE com Temperatura

As medidas apresentadas a seguir foram feitas através da técnica de Correlação Angular Diferencial Perturbada (CADP) em uma mesma amostra sujeita a diferentes temperaturas.

As figuras IV.4, mostram resultados típicos para $\bar{A}_{22}G_{22}(t)$ a diferentes temperaturas. Os pontos experimentais são ajustados pela curva teórica da expressão (III.11) por um processo de mínimos quadrados. As barras em cada ponto indicam os erros e a linha contínua é a curva de ajuste.

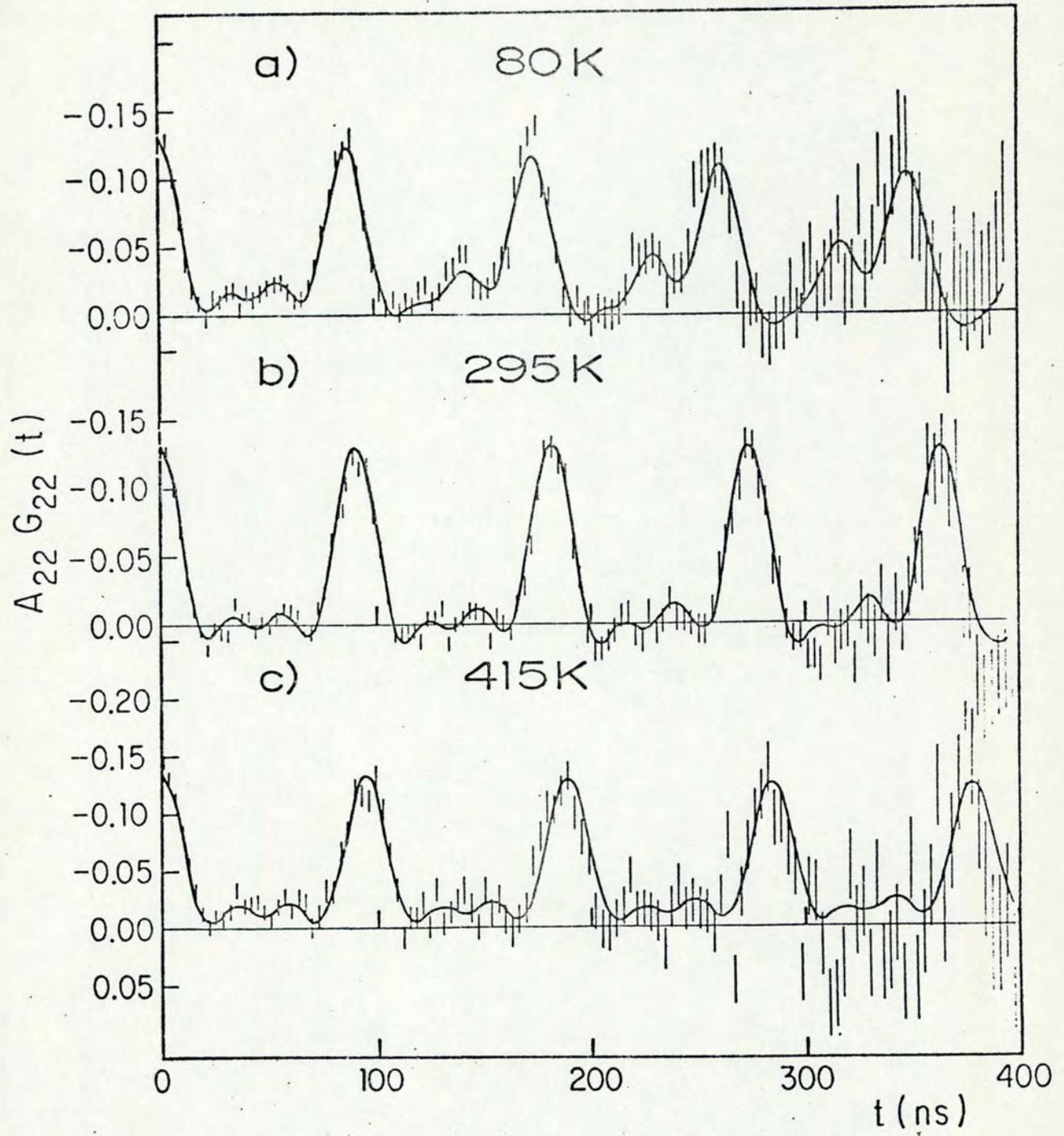


Figura IV.4 - Fator $A_{22} G_{22}(t)$ para o AgIn_2 medido a diferentes temperaturas e $P = 0$.

Em todas as medidas encontrou-se $\delta = 0$ mesmo para de número de ciclos dentro do intervalo de tempo medido. Para o parâmetro de assimetria encontrou-se valores dependentes da temperatura dentro do intervalo $0,16 \geq \eta \geq 0$. Apesar da rede possuir estrutura tetragonal, a posição dos átomos de In na rede possibilita a existência de assimetria no GCE. Isto foi confirmado nos cálculos desenvolvidos na seção anterior usando o modelo de cargas pontuais.

Como pode ser visto nas figuras IV.4 a frequência de interação quadrupolar diminui à medida que a temperatura aumenta. Estes dados estão relacionados na tabela IV.1. Ainda nas figuras IV.4 pode-se observar a diminuição do parâmetro de assimetria com o aumento de temperatura comparando a altura relativa do 2º e 3º picos do espectro.

Na figura IV.5 grafica-se as frequências de interação quadrupolar em função da temperatura. O melhor ajuste para estes dados foi obtido com uma relação linear do tipo,

$$V_Q(T) = V_Q(0) (1 - \beta T)$$

tomando-se pontos no intervalo de temperatura de 80 K a 415 K. Os valores encontrados dos parâmetros foram $\beta = 2,54 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ e $v_Q(0) = 78,67 \text{ MHz}$.

Atribuiu-se a dependência linear de v_Q com T à presença de modos óticos. Como é mostrado mais adiante nesta seção, a presença de modos óticos reduz a temperatura acima da qual o modelo de Jena prevê dependência linear da interação quadrupolar com a temperatura.

Tabela IV.1 - Valores de ν_Q e n para as diferentes temperaturas medidas.

T (K)	ν_Q (MHz)	n
415	70.4 (4)	0,08 (2)
375	71.2 (4)	0,08 (2)
322	72.2 (5)	0,08 (2)
294	72.8 (4)	0,08 (2)
226	73.7 (4)	0,09 (2)
194	74.8 (4)	0,10 (2)
164	75.6 (4)	0,11 (2)
107	76.5 (4)	0,13 (2)
80	76.9 (4)	0,15 (2)
74	77.3 (4)	0,16 (2)
71,4	77.6 (3)	0,155 (4)
61.4	77.0 (5)	0,163 (5)
51.5	77.9 (4)	0,159 (5)
49	78.1 (4)	0,162 (5)
42.3	78.4 (5)	0,161 (5)
39	78.7 (5)	0,158 (5)
32.1	78.9 (5)	0,168 (6)
27	79.3 (5)	0,181 (4)

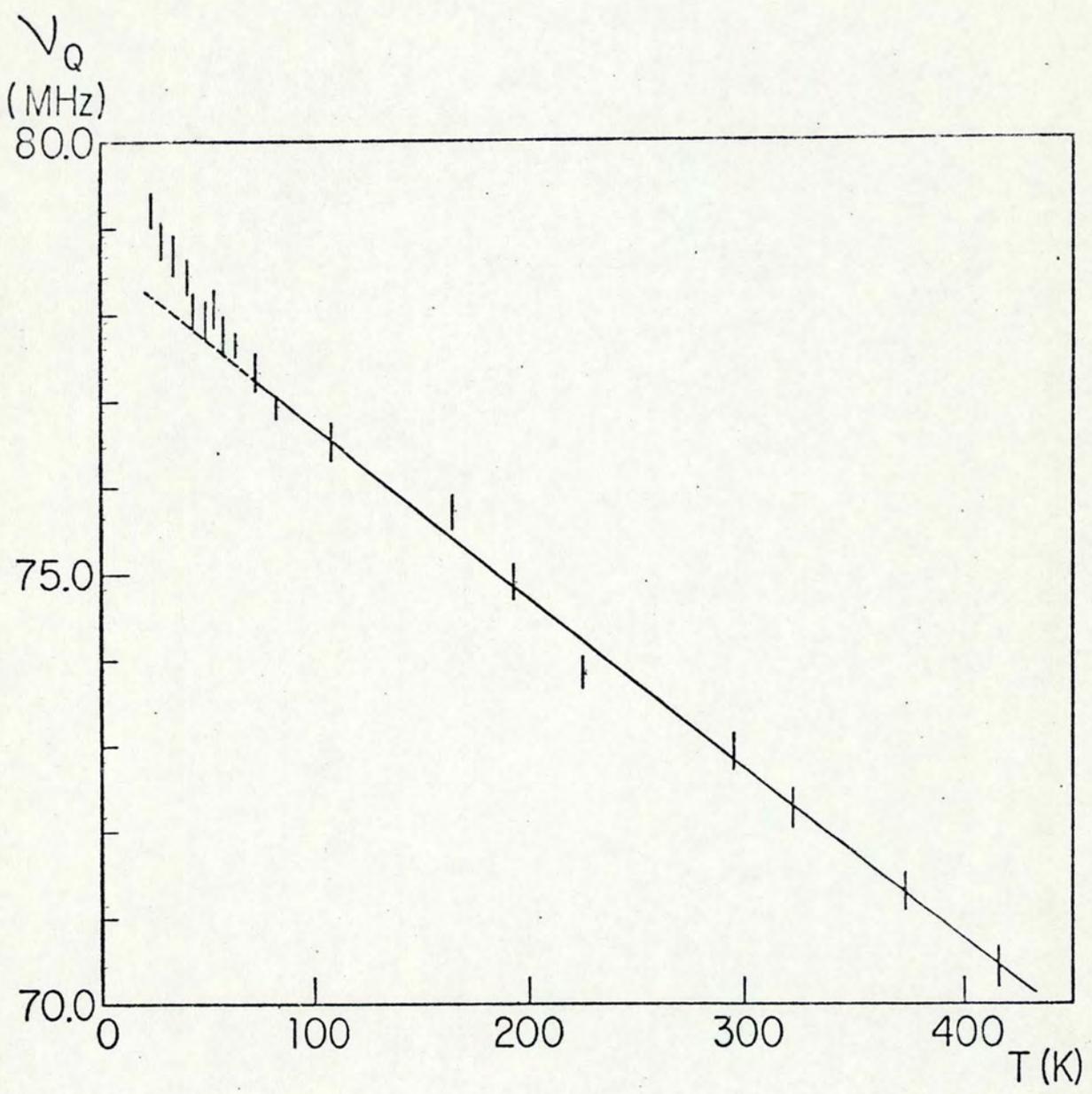


Figura IV.5 - Frequência de interação quadrupolar versus temperatura. Os pontos experimentais são assinalados por (|) e o ajuste por uma linha contínua.

Mostra-se também mais adiante que a partir desta suposição um desvio da linearidade pode ser previsto. Observando-se novamente a figura IV.5 pode-se notar este desvio de linearidade para temperaturas abaixo de 80 K. Na realidade, dentro do erro experimental, pode-se obter relações lineares tomando-se mais pontos acima ou abaixo de 80 K o que significa que o desvio da linearidade não ocorre exatamente a 80 K, mas em torno deste valor.

Os valores de $v_Q(T)$ medidos a temperaturas abaixo de 80 K foram obtidos em medidas realizadas no laboratório de CADP do CBPF pelo prof. M.Behar.

Os modelos existentes para a interpretação da dependência do GCE com a temperatura são mencionados no capítulo II.

Desenvolve-se agora um cálculo da contribuição dos modos óticos ao GCE como complementação de um trabalho desenvolvido por Jena. Neste trabalho a dependência em temperatura aparece através do fator Debye-Waller que possibilita relacionar o elemento de matriz do pseudopotencial com seu valor à temperatura de 0 K, isto é,

$$\langle \underline{k} + \underline{G} | V | \underline{k} \rangle = e^{-W(\underline{G}, T)} \langle \underline{k} + \underline{G} | V_0 | \underline{k} \rangle \quad (\text{IV.1})$$

onde \underline{G} é um vetor de rede recíproca, V_0 o pseudopotencial da rede à $T = 0$ K e o elemento de matriz $\langle \underline{k} + \underline{G} | V_0 | \underline{k} \rangle$ contém o fator de estrutura à 0 K. O fator Debye-Waller é dado por:

$$W(\underline{G}, T) = \frac{1}{2} \sum_{q, s} \langle (\underline{G} \cdot \underline{u}_j(q))^2 \rangle \quad (\text{IV.2})$$

onde $u_j(q)$ é o deslocamento de um íon com um fonon associado de

vetor de onda q em um modo de oscilação j e o símbolo <> indica média térmica.

Supondo que as vibrações de rede são isotrópicas pode-se reescrever o fator Debye-Waller por:

$$W(G,T) = \frac{1}{6} G^2 \sum_{jq} \langle (u_j(q))^2 \rangle = \frac{1}{6} G^2 \langle x^2 \rangle \tag{IV.3}$$

Para calcular o fator Debye-Waller deve-se então, obter o deslocamento quadrático médio <x²> de um íon em relação à sua posição de equilíbrio.

A expressão de u_j(q) para um átomo na origem (R = 0) em função dos operadores de criação (â_{jq}⁺) e destruição (â_{jq}) é:

$$u_j(q) = \left(\frac{\hbar}{2\omega_j(q)mN} \right)^{1/2} (\hat{a}_{jq}^+ + \hat{a}_{jq}) \tag{IV.4}$$

onde N é o número de células unitárias do cristal, ω_j(q) é a frequência associada ao fonon q do modo de vibração j e m é a massa do íon. Portanto,

$$u_j^2(q) = \frac{\hbar}{2\omega_j m N} (\hat{a}_{jq}^+ + \hat{a}_{jq})(\hat{a}_{jq}^+ + \hat{a}_{jq}) \tag{IV.5}$$

Usando as relações de comutação para os operadores â_{jq}⁺ e â_{jq}, encontra-se e para a equação (IV.5):

$$u_j^2(q) = \frac{\hbar}{2\omega_j m N} \left[(1 + 2\hat{n}_{jq}) + \hat{a}_{jq}\hat{a}_{jq} + \hat{a}_{jq}^+\hat{a}_{jq}^+ \right] \tag{IV.6}$$

onde \hat{n}_{jq} é o operador que conta o número de fonons jq . Para se obter o elemento de matriz $\langle n | u_{jq}^2 | n \rangle$ em um estado de muitas partículas $|n\rangle$ deve-se saber como atuam os operadores \hat{a}_{jq}^+ e \hat{a}_{jq} nestes estados,

$$\begin{aligned}\hat{a}_{jq} |m\rangle &= m_{jq}^{1/2} |m_{jq-1}\rangle \\ \hat{a}_{jq}^+ |m\rangle &= (m_{jq+1})^{1/2} |m_{jq+1}\rangle \\ \hat{n}_{jq} |m\rangle &= \hat{a}_{jq}^+ \hat{a}_{jq} |m\rangle = m_{jq} |m\rangle\end{aligned}\quad (\text{IV.7})$$

portanto,

$$a_{jq} a_{jq} |m\rangle = [m_{jq} (m_{jq-1})]^{1/2} |m_{jq-2}\rangle \quad (\text{IV.8})$$

$$a_{jq}^+ a_{jq}^+ |m\rangle = [(m_{jq+1})(m_{jq+2})]^{1/2} |m_{jq+2}\rangle \quad (\text{IV.9})$$

como apenas o operador \hat{n}_{jq} reproduz o estado inicial $|n\rangle$ apenas este termo permanece em (IV.6), os outros se anulam por ortogonalidade, com isto tem-se:

$$\langle m | u_{jq}^2 | m \rangle = \frac{\hbar}{2\omega_{jq} N} [1 + 2m_{jq}] \quad (\text{IV.10})$$

A média térmica é obtida através da distribuição de Bose-Einstein, isto é:

$$\langle \langle u_{jq}^2(q) \rangle \rangle = \frac{\hbar}{2\omega_{jq} N} \left[1 + 2 \frac{1}{-1 + \exp\{\hbar\omega_{jq}/k_B T\}} \right] \quad (\text{IV.11})$$

onde K_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Para se obter $\langle x^2 \rangle$ deve-se somar $\langle u_j^2(q) \rangle$ sobre q, j e para tanto deve-se saber as relações de dispersão dos modos de oscilação envolvidos. Neste momento lança-se mão da aproximação de Debye para representar modos acústicos e da aproximação de Einstein para representar modos óticos. Na aproximação de Debye temos a relação de dispersão dada por:

$$\omega_1(q) = \begin{cases} sq & q < q_D \\ 0 & q > q_D \end{cases} \quad (\text{IV.12})$$

onde S é uma constante e q_D é o vetor de onda de Debye.

Para fonons óticos na aproximação de Einstein tem-se:

$$\omega_2(q) = \omega_E \quad (\text{IV.13})$$

Aproximando o somatório sobre os vetores de onda por um integral e somando sobre os modos de oscilação, encontra-se:

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle = & \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{q_D} \frac{\hbar}{sqmN} \left[\frac{1}{-1 + \exp\{\hbar sq/k_B T\}} + \frac{1}{2} \right] d^3q + \\ & + \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{\hbar}{2\omega_E mN} \left[\frac{2}{-1 + \exp\{\hbar \omega_E/k_B T\}} + 1 \right] \int d^3q \end{aligned} \quad (\text{IV.14})$$

onde Ω é o volume do cristal.

A solução da integral no segundo membro de (IV.14) é direta, bem como a parte angular da integral no primeiro termo. As

sim, obtêm-se:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2\pi^2 m s m} \int_0^{q_D} dq q \left[\frac{1}{-1 + \exp\{\hbar s q / k_B T\}} + \frac{1}{2} \right] +$$

$$+ \frac{\hbar}{m \omega_E} \left[\frac{1}{-1 + \exp\{\hbar \omega_E / k_B T\}} \right] \quad (\text{IV.15})$$

onde $n = \frac{N}{\Omega}$ é a densidade. Definindo os parâmetros adimensionais,

$$z = \frac{\hbar q s}{k_B T} \quad ; \quad \alpha = \frac{\omega_E}{\omega_D}$$

e usando as relações,

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$$

$$z_D = z(q) |_{q=q_D} = \frac{\Theta_D}{T}$$

$$q_D = (6\pi^2 m)^{1/3}$$

pode-se formular a expressão (IV.15) através de uma integral adimensional da seguinte maneira:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{m k_B \Theta_D} \left\{ 3 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \left[\frac{1}{e^z - 1} + \frac{1}{2} \right] z dz + \frac{1}{\alpha} \left[\frac{1}{-1 + \exp\{\alpha \Theta_D / T\}} + \frac{1}{2} \right] \right\} \quad (\text{IV.16})$$

O primeiro termo da expressão na chave corresponde à contribuição dos modos acústicos e é exatamente a expressão encontrada por Jena. O segundo termo é devido à contribuição dos modos óticos que se sugeriu. A solução desta expressão para dife-

rentes valores do parâmetro $\alpha(\infty, 1/2 \text{ e } 1/4)$ é apresentada na figura IV.6 onde se graficou $\log(\phi(T) - \phi(0))$ em função de $\log(T/\theta_D)$ sendo $\phi(T) = \theta_D \langle x^2 \rangle$ e tendo-se arbitrado $m = 100$. Os cálculos para a solução da expressão (IV.16) foram realizados através da elaboração e utilização de um programa para computador.

Para valores de G restritos à primeira zona de Brillouin e temperaturas dentro do intervalo de interesse experimental pode-se mostrar que $\omega(G, T) \ll 1$, e com isto:

$$e^{-w(G, T)} \cong 1 - w(G, T) = 1 - \frac{G^2 \phi(T/\theta_D)}{\theta_D} \quad (\text{IV.17})$$

Com este resultado aplicado a equação (IV.1) obtêm-se o elemento de matriz do pseudopotencial à temperatura T . Com isto calcula-se a perturbação em primeira ordem para as pseudofunções de onda.

Conhecendo-se as pseudofunções de onda obtêm-se, então, a densidade de elétrons de condução:

$$\rho(\underline{r}) = \rho_0(\underline{r}) - \tilde{\rho}_0(\underline{r}) \frac{\phi(T/\theta_D)}{\theta_D} \quad (\text{IV.18})$$

onde $\rho_0(\underline{r})$ é a densidade a $T = 0$ K e $\tilde{\rho}_0(\underline{r})$ é função de \underline{r} a $T = 0$ K. Tendo-se a densidade pode-se calcular o V_{zz} através da expressão (II.1) e encontra-se:

$$V_{zz} = V_{zz}^0 [1 - \beta \phi(T/\theta_D)] \quad (\text{IV.19})$$

onde V_{zz}^0 é a componente z do gradiente de campo elétrico à tempe

ratura de 0 K, β é uma constante independente da temperatura e função dos detalhes do pseudopotencial, estrutura da rede e fator Debye-Waller. Como é mostrado na figura IV.6 a função (T/θ_D) apresenta um comportamento quadrático a baixas temperaturas e linear a altas temperaturas. As três curvas mostradas correspondem a ausência de modos óticos ($\alpha = \infty$), a modos óticos com temperatura de Einstein em 1/2 e 1/4 da temperatura de Debye. Pode-se observar que a medida que se reduz a temperatura correspondente ao modo ótico aumenta-se a região de linearidade do espectro.

Por outro lado, pode-se prever um desvio de linearidade a baixas temperaturas. A interpretação deste fato segundo o modelo utilizado é de que a baixas temperaturas os modos óticos de vibração da rede "congelam", isto é, a ocupação de modos óticos de vibração é bastante reduzida de maneira que a contribuição de fônons óticos para as vibrações da rede são muito pequenas quando comparadas a modos acústicos.

Apesar de se ter utilizado o modelo de Jena para introduzir a idéia da contribuição de modos óticos, este modelo bem como quaisquer outros apresentados na literatura não explicam satisfatoriamente a dependência do GCE com a temperatura obtidos experimentalmente.

Em publicações dos últimos anos [LIS77], [VIA79] e [FRI83] encontra-se medidas em intermetálicos que apresentam relações lineares do GCE com a temperatura.

Mediu-se também o comportamento do GCE em temperaturas próximas ao ponto de fusão (figura IV.7) do composto (166°C). Na tabela IV.2 pode-se observar os resultados obtidos. Como era de se esperar a frequência de interação ν_Q diminuiu com a proximida

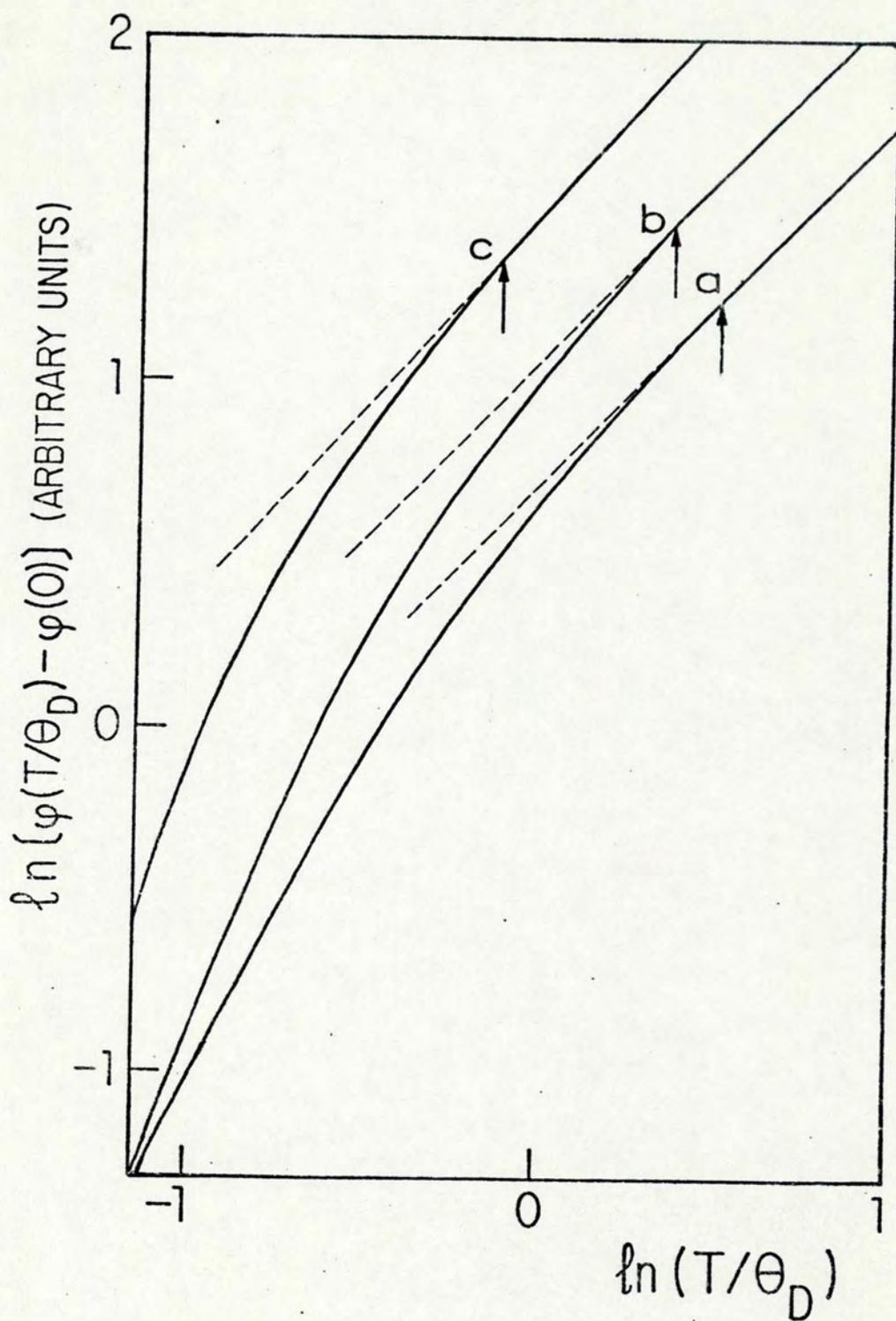


Figura IV.6 - Curvas de $\log(\phi(T/\theta_D) - \phi(0))$ versus temperatura relativa T/θ_D para diferentes valores do parâmetro α . Curva a ($\alpha = 0,25$), curva b ($\alpha = 0,5$), curva c ($\alpha = \infty$).

de da temperatura de fusão. Por outro lado, contrariamente ao esperado, o aumento observado no parâmetro δ pode ser considerado nulo. Isto indica que a variação do GCE de um sítio atômico para outro é muito pequena e que esta estrutura é energeticamente bastante favorável, e não ocorre desordenação mesmo próximo da temperatura de fusão.

Tabela IV.2 - Valores da frequência de interação ν_Q e dos parâmetros de assimetria (η) e distribuição (δ), para temperaturas próximas ao ponto de fusão.

T (°C)	ν_Q (MHz)	η	δ
140	70,7 (2)	0,08 (2)	0,0021
150	70,3 (2)	0,08 (2)	0,0025
160	70,2 (3)	0,04 (3)	0,0028

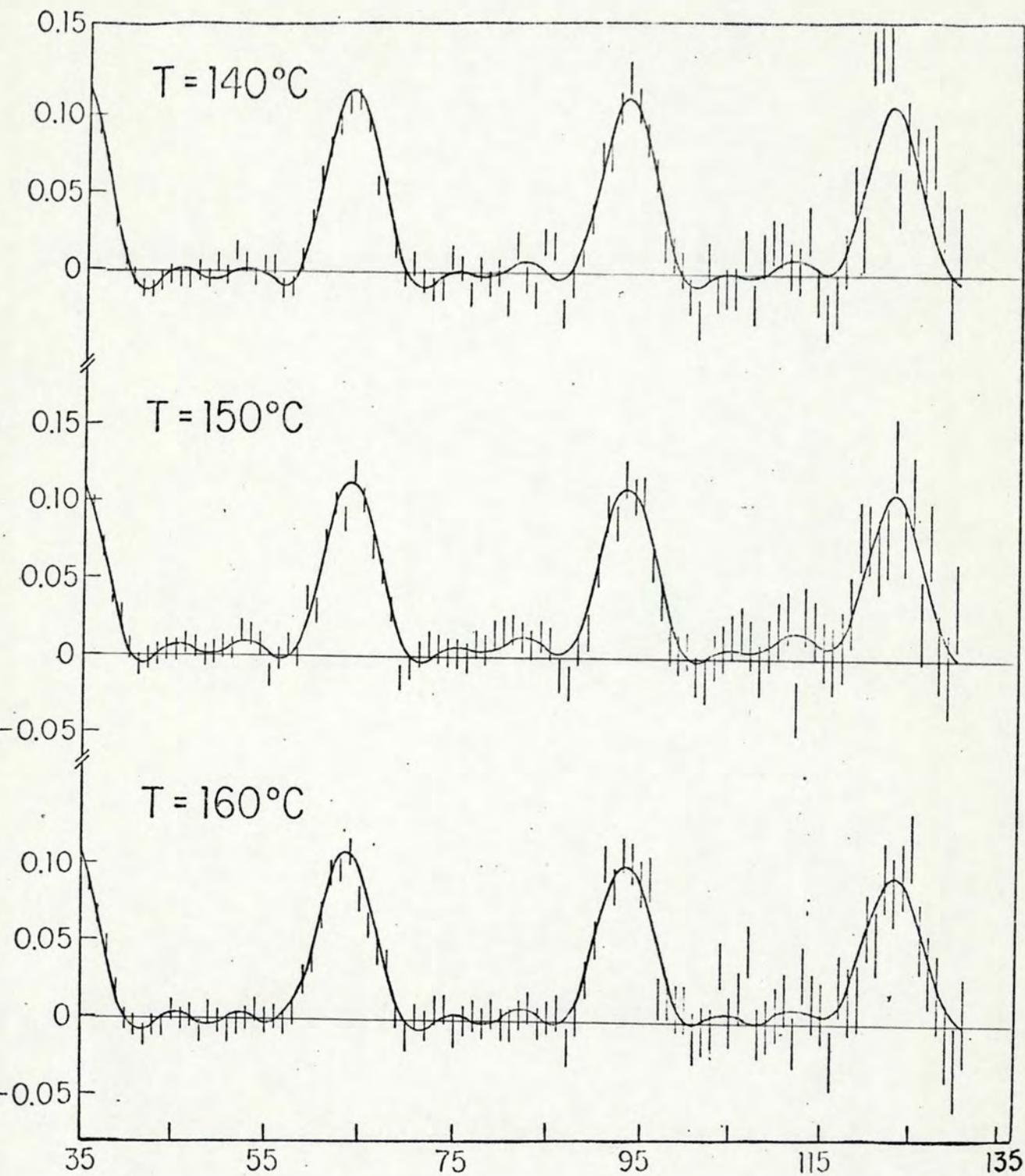


Figura IV.7 - Fator $\bar{A}_{22}G_{22}(t)$ para o AgIn_2 próximo ao ponto de fusão do composto.

IV.3 - Resultados do GCE com Pressão

As medidas de interação quadrupolar elétrica em função da pressão no composto AgIn_2 foram feitas também com uso da técnica de Correlação Angular Diferencial Perturbada (CADP).

Nestas medidas utilizou-se uma câmara do tipo pistão-cilindro convencional (detalhes na seção III.2). A câmara de alta pressão bem como a amostra foram mantidos à temperatura ambiente.

Algumas curvas de $\bar{A}_{22}G_{22}(t)$, para os diferentes valores de pressão empregados, são mostradas na figura IV.8 com a mesma convenção da seção precedente. Os parâmetros obtidos nestas curvas são apresentados na tabela IV.3.

Tabela IV.3 - Dados relativos à variação de ν_Q com a pressão à temperatura ambiente.

P (kbar)	ν_Q (MHz)	η
0	73,7 (2)	0,10 (2)
10	75,4 (3)	0,15 (2)
20	75,3 (5)	0,14 (2)
30	75,5 (3)	0,17 (2)
35	77,7 (3)	0,17 (2)
0 (após a pressão)	73,4 (3)	0,09 (2)

A fim de verificar a possibilidade da existência de danos à rede cristalina devido à pressão mediu-se novamente a função correlação à pressão atmosférica após pressionar-se a amostra,

encontrando-se o mesmo espectro original.

As curvas de $\bar{A}_{gg}G_{22}(t)$ obtidas para as diferentes pressões empregadas mostram claramente um aumento da frequência de interação quadrupolar com a pressão. O mesmo comportamento é verificado para o parâmetro de assimetria η .

Os espectros de $A_{22}G_{22}(t)$ nas diferentes pressões medidas não apresentam variações bruscas nas suas características gerais indicando a não existência de transições de fase estruturais. As medidas à pressão atmosférica após a aplicação de pressão mostram a inexistência de danos provocados à rede cristalina pela pressão.

Dada a semelhança das variações dos parâmetros ν_Q e δ com aumento de pressão e redução de temperatura pode-se sugerir que o comportamento do GCE com essas duas variáveis seja fruto de um mesmo mecanismo físico se a compressão da rede for aproximadamente isotrópica. Isto é, para uma compressão deste tipo em uma rede com certo grau de não harmonicidade, o conseqüente aumento da constante de rigidez aumenta a frequência dos fonons e portanto, na aproximação de Debye é maior o valor de ω_D . Isto implica aumento da temperatura de Debye. Conforme se pode constatar nos cálculos da dependência em temperatura do GCE, aumento de θ_D significa reduzir T/θ_D o que implica redução de $\langle x^2 \rangle$ e isto é equivalente a reduzir a temperatura. Esta interpretação está de acordo com variações de ν_Q e η observadas.

A fim de comprovar a validade deste modelo deve-se testar a hipótese de compressão isotrópica medindo a variação da razão c/a (por exemplo, através de raio-X) bem como a importân-

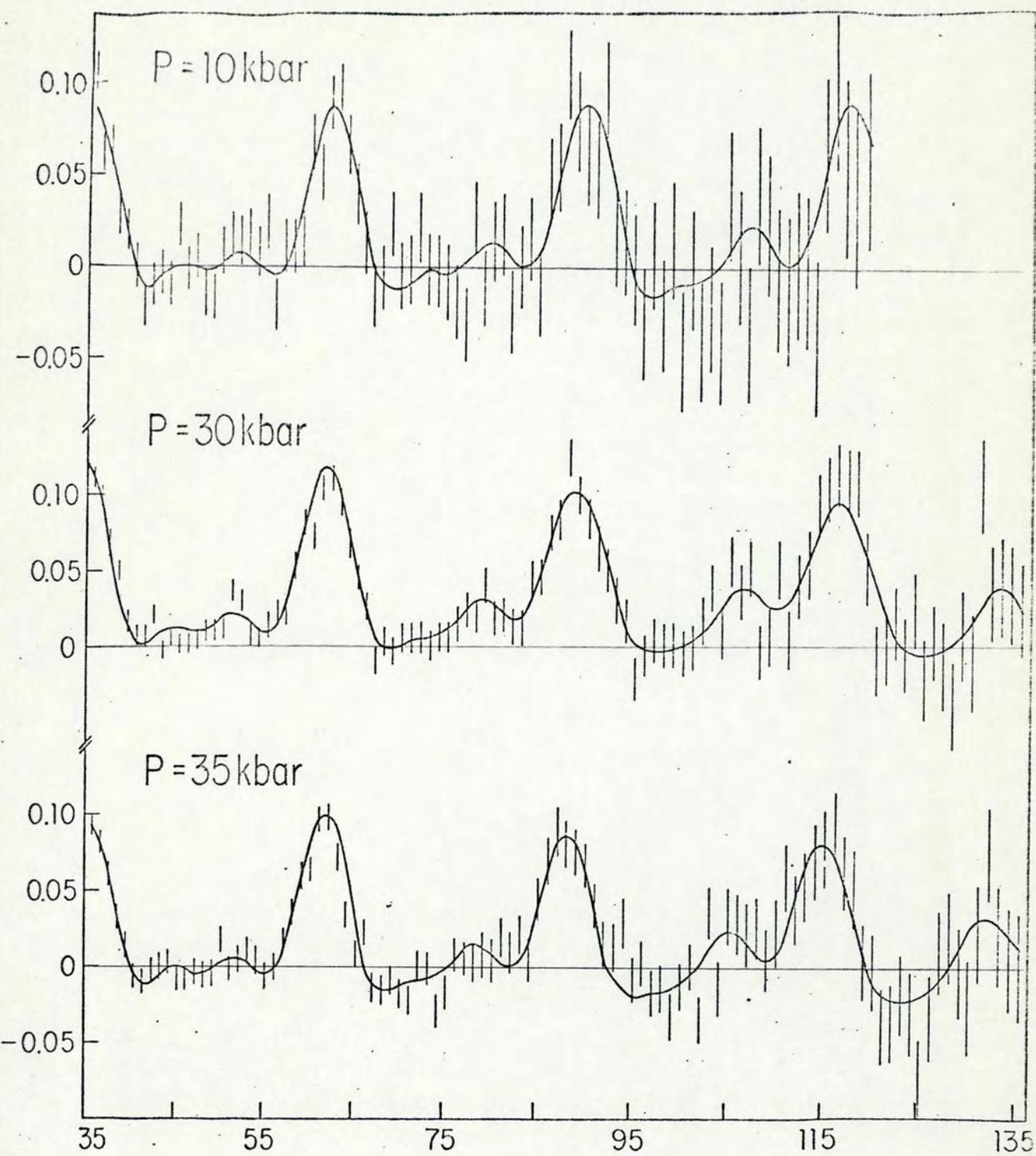


Figura IV.8 - Fator $\bar{A}_{22}G_{22}(t)$ para o AgIn_2 para as diferentes pressões aplicadas.

64
cia da não harmonicidade neste intervalo de pressões. Isto está sendo feito presentemente nos laboratórios do NBS - Washington.

V - CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentou-se um estudo experimental do GCE com temperatura e pressão e um aprimoramento aos estudos teóricos do GCE com temperatura em AgIn_2 .

Do complexo diagrama de fases Ag-In selecionou-se por análise de raio-X e C.A.D.P. o composto AgIn_2 , adequado para medidas de CADP apresentando uma única frequência muito bem definida com vários ciclos de precessão dentro do intervalo de tempo de medida.

Este composto mostra uma dependência linear com a temperatura até aproximadamente 80 K e abaixo desta temperatura apresenta desvio desta tendência. Mediu-se, também, o GCE para temperaturas próximas ao ponto de fusão do composto. Além disso, foi observada a variação do GCE com pressão de até 35 kbar.

As curvas de $A_{22}G_{22}(t)$ foram obtidas através da técnica de Correlação Angular Diferencial Perturbada (CADP) para a cascata 173-247 keV do ^{111}Cd populada pelo decaimento do ^{111}In , que foi incorporado ao AgIn_2 .

Na literatura não há referência quanto a estudos de CADP desta natureza realizados no composto observado. Quanto a dependência em temperatura observada para o GCE há publicações [LIS76], [VIA79] e [MAC83] que confirmam a tendência observada em outros intermetálicos.

Há consenso de diversos autores de que os mecanismos propostos para explicar a dependência do GCE com a temperatura não é satisfatória. Não obstante, refinou-se o modelo de Jena, a fim

de se tentar obter uma visão semiquantitativa do mecanismo responsável pelo comportamento observado do GCE com a temperatura.

Inicialmente as amostras de AgIn_2 preparadas forneciam espectros complexos do fator $A_{22}G_{22}(t)$, posteriormente concluiu-se que a velocidade de resfriamento da amostra era fundamental. Para tanto, a espessura das paredes do invólucro de quartzo bem como o tamanho da amostra foram minimizados. Tentativas posteriores de se obter amostras maiores para medidas em resistividade resultaram infrutíferas.

O diagrama de fases mais recente encontrado na literatura [CAM70] apresenta diversas fases para a composição Ag-In. Testou-se todas as proporções de compostos constantes no diagrama de fases, além de outras. Os espectros medidos para as diferentes proporções são bastante complexas para a análise em correlação angular, com exceção do espectro do composto AgIn_2 .

As medidas de raio-X realizadas no AgIn_2 confirmam a estrutura citada na literatura. Usando os parâmetros de rede publicados em trabalho de Havinga e outros [HAV72] calculou-se o parâmetro de assimetria η , através do modelo de cargas pontuais, chegando-se a valores ($\eta = 0,7356$) bastante diferentes de valores típicos medidos ($\eta = 0,16$). Concluiu-se que era necessário utilizar um modelo que levasse em consideração a distribuição espacial das cargas. Optou-se, então, por utilizar um modelo de cargas efetivas ajustadas ao parâmetro de assimetria medido. Desta maneira obteve-se valores de V_{ZZ}^{rede} que podem ser incluídos de maneira bastante satisfatória na sistemática de Raghavan. Esta sistemática, em geral aplicada para metais puros, mostrou-se válida para o AgIn_2 embora ele seja um intermetálico.

Mediu-se o GCE em função da temperatura desde 27 K até 433 K. Verificou-se uma relação linear do GCE em um intervalo de temperaturas desde 415 K até a temperatura de N_2 líquida (77 K). A medida que se reduziu a temperatura, o GCE medido aumentou linearmente cerca de 10% do seu valor à temperatura de 415 K.

Na quase totalidade dos metais puros referidos na literatura, a dependência do GCE com temperatura segue a relação $T^{3/2}$. A presença de modos óticos de vibração da rede de compostos intermetálicos suscitou a idéia de que estes modos de vibração podem ser determinantes no comportamento observado para o GCE. Os cálculos publicados até hoje utilizam, em geral, o modelo de Debye que é conveniente para representar modos acústicos. Neste sentido utilizou-se o modelo de Einstein associado ao de Debye para descrever o espectro de fonons de compostos. Com isto, calculou-se a dependência do GCE com temperatura a partir de um modelo utilizado por Jena [JEN76]. Os cálculos apresentados por Jena, que consideram apenas modos acústicos, mostram uma relação em T^2 para o GCE a baixas temperaturas, em $T^{3/2}$ para temperaturas em torno de θ_D e em T para altas temperaturas. Dos cálculos que se desenvolveu depreende-se que a presença de modos óticos no espectro de fônons reduz a temperatura a partir da qual a relação é linear.

Destes resultados esperava-se que abaixo de certa temperatura a ocupação de fonons óticos fosse mínima a ponto de não mais influir decisivamente no comportamento do GCE, ou seja, esperava-se um desvio da linearidade. Esta previsão foi confirmada em medidas posteriores para temperaturas abaixo de 77 K. Com isto concluiu-se que, apesar dos modelos existentes não serem sa

tisfatórios, a presença de modos óticos é determinante no comportamento do GCE com a temperatura.

Observou-se, também, o comportamento do $AgIn_2$ em temperaturas de $140^\circ C$, $150^\circ C$ e $160^\circ C$ que são bastante próximas ao ponto de fusão do composto ($166^\circ C$). Os dados obtidos mostraram alguma diminuição da frequência de interação quadrupolar com o aumento de temperatura e, contrariamente do que se esperava, nenhum aumento apreciável do parâmetro de distribuição δ . Isto nos leva a concluir que apesar da proximidade do ponto de fusão o GCE atuante nos diversos núcleos radioativos varia pouco e que esta estrutura é energeticamente bastante favorável, não se desordenando até bem próximo da fusão.

Um estudo detalhado do $AgIn_2$ nesta faixa de temperaturas com a técnica de correlação angular pode revelar mecanismos interessantes da cinética de transição de fase.

No estudo do GCE da amostra sob pressão mediu-se o espectro de correlação angular para pressões de 0 kb, 10 kb, 20 kb, 30 kb, 35 kb e novamente à pressão atmosférica. A última medida foi realizada com o intuito de se verificar os possíveis danos causados à rede cristalina pelo efeito da pressão. Dentro dos limites de pressão aplicados não se verificou qualquer aumento do parâmetro de distribuição de frequências δ , o que nos leva a concluir que não houve danos à rede cristalina.

Na análise do fator $\bar{A}_{22}G_{22}(t)$ à diferentes pressões verificou-se aumento da frequência de interação quadrupolar V_Q bem como do parâmetro de assimetria δ com aumento de pressão. Não houve mudanças abruptas na forma geral do espectro indicando a não existência de transições de fase estruturais. A semelhança de

69

variações do GCE com redução de temperatura e aumento de pressão favoreceu a idéia de um mecanismo comum para os fenômenos.

A compressão isotrôpica em uma rede com algum grau de não harmonicidade implica aumento da temperatura de Debye. Como o deslocamento quadrático médio dos íons da rede de sua posição de equilíbrio aumenta com a razão T/θ_D , um aumento de θ_D implica redução na amplitude de oscilação dos íons o que é equivalente à redução na temperatura. Esta formulação carrega consigo a suposição de que a compressão é isotrôpica, tal hipótese está sendo testada em estudos de raio-X sob pressão no NBS visando determinar a razão c/a do cristal sob pressão. Além disso é necessário comprovar que a não harmonicidade da rede é fator relevante dentro do intervalo de pressões aplicadas. Ou seja, é necessário empre-
gar bastante tempo em um estudo exaustivo na comprovação de tais hipóteses, bem como as relações empíricas do GCE com pressão estabelecidas por Butz [BUT76].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [BUT76] BUTZ, T., *Hyperfine Interac.* 2, 222 (1976).
- [CAM62] CAMPBELL, A.N. e WAGEMAN, R., *Can.Journ.Chem.* 40, 37 (1962).
- [CAM70] CAMPBELL, A.N. e WAGEMAN, R., *Canadian Journal of Chemistry* 48, 1703 (1970).
- [CHR76] CHRISTIANSEN, J., HEUBES, P., KEITEL, W., SANDNER, W. e WITTHUHN, W., *Z.Phys.B* 24 (1976) 177.
- [COH57] COHEN, M.H. e REIF, F., *Solid State Phys.* 5 (1957) 321-438, editado por F.Seitz e D.Turnbull, publicado por Academic Press, New York.
- [DAV68] DAVYDOV, A.S., *Quantum Mechanics*, editado por Morton Hamermish, pub. por Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- [DAS75] DAS, T.P., *Physica Scripta*, 11, 121 (1975).
- [DEV73] DEVINE, R.H.B. e DIXON, J.M., *Phys.Rev.B* 7, 4902 (1973).
- [FOL54] FOLEY, H.M., STERHEIMER, R.M. e TYCKO, D., *Phys.Rev.* 93 734 (1954).
- [HAV72] HAVINGA, E.E., DAMSMA, H. e HOKKELING, P., *Journal Less Com. Metals* 27, 169 (1972).
- [HEU74] HEUBES, P., HEMPEL, G., INGWERSEN, H., KEITEL, R., KLINGER, W., LOEFFLER, W. e WITTHUHN, W., no volume de contribuições à "Internacional Conference on Hyperfine Interactions Studied in Nuclear Reactions and Decay", ed. por E.KARLSSON e R.WÄPPLING, Upsala, Suécia (1974) 208.
- [JEN76] JENA, P., *Phys.Rev.Lett.* A 64 (1978) 406.

- [JOR79] JORNADA, J.A.H. da e ZAWISLACK, F.C., Effects of high pressure on the electric field gradient in sp metals. Physical Review B, New York, 20(7):2617-23, Oct.1979.
- [JOR+79] JORNADA, J.A.H. da, Efeito de altas pressões sobre o gradiente de campo elétrico em metais sp. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Curso de Pós-Graduação em Física, 1979. Tese de doutoramento.
- [KAS79] KASOWSKI, R.V., Phys.Rev. 187 (1969) 891.
- [KAU74] KAUFMANN, E.N., RAGHAVAN, P., RAGHAVAN, R.S., KRIEN, K. e NAUMANN, R.A., Phys.Stat.Sol. (6) 64 (1974) 719.
- [KAU79] KAUFMANN, E.N. e VIANDEN, R.J., Rev.Mod.Phys. 51, 61 (1979).
- [LAW57] LAWSON, K.L. e KAHN, M., J.Inorg.Nucl.Chem. 5, 87 (1957).
- [LIV79] LIVI, R.P., Aplicação da correlação angular gama-gama ao estudo de interações quadrupolares geradas por impurezas em matriz Ag. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Curso de Pós-Graduação em Física, 1979. Tese de doutoramento em física.
- [LIS77] LIS, S.A. e NAUMANN, R.A., J.Phys.F. 7, 293 (1977).
- [LOD74] LODJE, K.W. e SHOLL, C.A., J.Phys.F. 4, 2073 (1974).
- [LOD77] LODJE, K.W., Phys.Lett. 64A, 315 (1977).
- [LUC69] LUCKEN, E.A., "Nuclear Quadrupole Coupling Constants", Academic Press, London (1969).
- [MAC83] MACIEL, A., FRIES, S.G., JORNADA, J.A.H. da, LIVI, R.P. e FRAGA, E.R., a ser publicado "A Study of the nuclear quadrupole interaction in Tl_5Te_3 ".

- [MOH77] MOHAPATRA, N.C., SINGAL, C.M. e DAS, T.P., Phys.Rev.B 16, 3001 (1977).
- [NIS76] NISHYAMA, K. e RIEGEL, D., Phys.Lett.57A, 270 (1976).
- [PIE76] PIECUCH, M. e JANOT, C., J.de Phys.Colloq. C6, 37, 1135 (1976).
- [PIE77] PIECUCH, M. e JANOT, C., Hyp.Int. 5 (1977) 69.
- [RAG72] RAGHAVAN, P., RAGHAVAN, R.S., HOTZHAPFEL, W.B., Effect of high pressure on the quadrupole interaction in Cd metal measured by angular correlations. Physical Review Letters, New York, 28(14):903-6.
- [RAG74] RAGHAVAN, P., RAGHAVAN, R.S., KAUFMANN, E.N., KREIN, K. e NAUMANN, R.A., J.Phys.F 4, L80 (1974).
- [RAG76] RAGHAVAN, P., KAUFMANN, E.N., RAGHAVAN, R.S., ANSALDO, E.J. e NAUMANN, R.A., Phys.Rev.B 13, 2835 (1976).
- [SH067] SHOLL, C.A., Proc.Phys.Soc. 91, 130 (1967).
- [STE54] STERNHEIMER, R.M., Phys.Rev. 95, 736 (1954).
- [STE64] STEFFEN, R.M. e FRAUENFELDER, H. em "Perturbed Angular Correlations", ed. por E.KARLSSON, E.MATHIAS e K.SIEGBAHN, North-Holland, Amsterdam (1964).
- [VIA79] VIANDEN, R., KAUFMANN, E.N., Hyperfine Interactions 8(1979)247-252.
- [WAT65] WATSON, R.E., GOSSARD, A.C. e YAFET, Y., Phys.Rev. 140, A 375 (1965).

