

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

EFEITO DE ALTAS PRESSÕES SOBRE O GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO EM METAIS sp\*

João Alziro Herz da Jornada

Tese realizada sob a orientação do prof. Fernando C. Zawislak e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

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

Porto Alegre  
1979

A minha esposa e filhos e  
A meus pais

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado sob a orientação do Prof. Fernando C. Zawislak. A ele meus agradecimentos pelo permanente apoio e incentivo, e pelos ensinamentos que recebi.

A Flavio Livi, pelo valioso auxílio na utilização da técnica de correlação angular.

A Adalberto Vasquez, pela minha iniciação à pesquisa na área de interações hiperfinas.

A Euclides Fraga, pela separação química do isótopo radioativo usado nas experiências deste trabalho.

A Rogerio Livi e a Moni Behar pela ajuda e permanente incentivo e a Ken Lodge por profícuas discussões.

A Joel Belanca, Ivo Bello, Eri Belanca, Nilo Martins, Irai Carlotto e Otelo Machado, pelo eficiente apoio técnico.

A Luiz Fernando Ziebell, Márcia Gallas e Renan Leitão, pelo auxílio prestado em diferentes fases deste trabalho. A Luci Zawislak, pela leitura dos manuscritos.

A secretária Ivone Schunck e a bibliotecária Zuleika Berto, pela eficiência e perfeição dos inúmeros serviços prestados e a Maria Cecília do Amaral, pelo cuidadoso trabalho de dactilografia.

A Paulo Thieme e Hermann Thieme, e à firma Christensen Roder S.A., pelas valiosas informações sobre usinagens com ferramentas diamantadas. A Aços Villares S.A., pelo auxílio prestado no tratamento de aços especiais.

A todas as pessoas que contribuíram para que este trabalho fosse realizado, em especial aos responsáveis pela existência da excelente estrutura de apoio e estímulo à pesquisa que temos em nosso instituto, meus sinceros agradecimentos.

Porto Alegre, agosto de 1979

João Alziro Herz da Jornada

## RESUMO

Neste trabalho foi estudado o efeito de altas pressões sobre o gradiente de campo elétrico (GCE) presente em núcleos de  $^{111}\text{Cd}$  imersos em matrizes dos seguintes metais s-p: Zn, In, Sn e Tl. As medidas foram realizadas através da técnica de correlação angular diferencial perturbada. A alta pressão, aproximadamente hidrostática, foi produzida por um aparelho do tipo pistão-cilindro e cobriu a região de zero até 40 kbar para o Tl e até 30 kbar para as outras matrizes. O GCE decresceu com a pressão nas matrizes de Zn e Tl e cresceu para o Sn e In. Em todos os casos o valor estimado para a taxa de variação do GCE com o volume,  $(\partial \ln V_{zz} / \partial \ln V)_{c/a, T}$ , está de acordo com os resultados sistemáticos, que mostram uma grande dependência volumétrica do GCE em metais. Com os resultados obtidos deste estudo foi possível estimar também a contribuição não-harmônica responsável pela variação do GCE com a temperatura, que mostrou-se de magnitude comparável à contribuição harmônica. Os resultados foram comparados com as previsões baseadas no modelo de Nishiyama e Riegel, produzindo boa concordância apenas em Zn e In. O modelo de cargas pontuais também não conseguiu explicar todos os resultados, apresentando, no caso do Sn, um comportamento muito diferente do observado experimentalmente. Este fato foi interpretado como uma evidência de que a chamada "correlação de Raghavan" é originária de uma similar dependência estrutural das contribuições ao GCE provenientes da rede e dos elétrons de condução.

## ABSTRACT

The effect of high pressure on the electric field gradient (EFG) present at  $^{111}\text{Cd}$  impurity nuclei in s-p host metals of Zn, In, Sn and Tl has been measured by the time-differential perturbed angular correlation technique. The nearly hydrostatic pressure was produced by a special piston-in-cylinder chamber, and covered a range up to 40 kbar for Tl and up to 30 kbar for the other hosts. The EFG decreases with pressure for Zn and Tl hosts and increases for Sn and In. In all hosts the estimated value of the rate of change of the EFG with volume,  $(\partial \ln V_{zz} / \partial \ln V)_{c/a, T}$ , is in agreement with systematics, showing a strong volume dependence for the EFG in metals. With the obtained results it was possible to separate the anharmonic part of the EFG temperature dependence, which is shown to be of the same order as the harmonic one. An attempt to interpret the experimental results using the Nishiyama and Riegel model gives good agreement only in the case of Zn and In. With the point charge model the agreement was good only for In, giving a very different trend in the case of Sn. This fact was interpreted as evidence that the so called "Raghavan correlation" results from a similar structural dependence of the electronic and ionic part of the EFG.

## ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO	1
II - O GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO EM METAIS	
II.1 - O Gradiente de Campo Elétrico	6
II.2 - O Efeito dos Elétrons Internos	14
II.3 - O Cálculo do GCE em Metais	19
II.4 - A Blindagem pelos Elétrons de Condução	26
III - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	
III.1 - Correlação Angular	38
III.2 - Preparação das Amostras	43
III.3 - Técnica de Altas Pressões	46
IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
IV.1 - Resultados para a Interação Quadrupolar	52
IV.2 - Estimativa da Contribuição Volumétrica	65
V - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	
V.1 - Análise dos Resultados	70
V.2 - Discussão	74
VI - CONCLUSÕES	82
APÊNDICE A	85
APÊNDICE B	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

## I - INTRODUÇÃO

A interação entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear e o gradiente de campo elétrico (GCE) gerado por cargas extranucleares, chamada interação quadrupolar elétrica, tem sido largamente estudada desde o surgimento, no final da década de 1930, da técnica de ressonância de feixe atômico. Sua importância repousa não só na medida de momentos quadrupolares nucleares, mas principalmente na possibilidade de obter-se informações sobre a distribuição de cargas extranucleares, usando-se os núcleos como sondas.

O estudo de interações quadrupolares elétricas (IQ) em metais, ganhou recentemente considerável interesse, tanto sob o aspecto experimental como teórico. Os resultados experimentais até agora obtidos permitem sugerir, através de estudos sistemáticos, importantes comportamentos gerais do GCE como função da temperatura, pressão, e características do sistema matriz-núcleo-sonda. O estágio atual da teoria é promissor, porém, bastante insatisfatório: apenas poucos casos isolados puderam ser convincentemente explicados e as tentativas de interpretação dos comportamentos gerais ainda apresentam sérias falhas. Este limitado sucesso da teoria se deve à enorme complexidade do problema, pois o cálculo do GCE atuando em um núcleo dentro de um metal depende do conhecimento detalhado das funções de onda eletrônicas, tanto para os elétrons de condução, itinerantes, como para os elétrons do caroço iônico. Neste aspecto, é interessante notar que a função de onda eletrônica deve ser conhecida para todo o volume de Fermi, diferentemente do estudo de outras proprieda

des, como susceptibilidade magnética, calor específico eletrônico e desvio Knight, onde são necessários apenas detalhes da função de onda na superfície de Fermi. Em particular, esta possibilidade de testar a função de onda dentro do volume de Fermi confere ao estudo da IQ em metais excepcional interesse teórico.

Devido à inexistência de uma teoria suficientemente correta e geral para IQ em metais, e à complexidade do problema, novos resultados experimentais fazem-se necessários para guiar o desenvolvimento desta teoria, testando estimativas e sugerindo melhores abordagens. Neste quadro, o estudo da dependência do GCE com os parâmetros de rede parece bastante promissor, pois estes constituem alguns dos mais importantes fatores na determinação das propriedades de um sólido.

A maneira mais direta, pura e controlável de produzir variações nos parâmetros de rede é pela aplicação de pressão. As magnitudes de pressão que propiciam sensíveis variações no GCE estão em geral acima de 1 kbar ( $1 \text{ kbar} = 10^8 \text{ Pa} = 10^8 \text{ N/m}^2$ ), na região das chamadas "altas pressões". Apesar de ser difícil e requerer muita perícia, a técnica de altas pressões tem sido largamente empregada em praticamente todos os ramos da física do estado sólido.

Atualmente, as medidas existentes de GCE em metais como função da pressão não são muitas e foram feitas empregando as técnicas de ressonância quadrupolar nuclear, efeito Mössbauer e correlação angular diferencial perturbada (CADP). Esta última apresenta duas características que a tornam especialmente interessante: o volume exigido pela amostra é pequeno e o acoplamento entre a amostra e o aparelho para medir a IQ é feito por raios

gama, em geral bastante penetrantes, que podem atravessar as paredes da câmara de altas pressões. Isto permite que em certos casos sejam obtidas pressões bastante elevadas com um aparato relativamente simples e pouco dispendioso. Por suas vantagens a CADP tem sido a técnica mais usada para medida de IQ em metais sob altas pressões, desde os trabalhos de Raghavan e outros (RAG-72), que em 1972 mediram o GCE em Cd até 75 kbar.

Apesar dos resultados experimentais acumulados não serem numerosos, certas regularidades puderam ser evidenciadas. Em 1976 Butz e Kalvius (BUT-76), através de estudo sistemático, notaram uma forte dependência volumétrica do GCE em metais, tal que a derivada logarítmica do GCE com o volume fica ao redor de -3 enquanto que deveria ser -1 se todas as cargas do sólido mudassem de posição na mesma proporção que os parâmetros de rede. Os poucos resultados experimentais subsequentes vieram a ratificar esta interessante propriedade geral, que permanece ainda inexplicada.

Até agora, duas diferentes abordagens teóricas foram usadas na interpretação de resultados experimentais. Das e colaboradores (MOH-73) conseguiram explicar a variação do GCE a 50 kbar no Cd, através de cálculos de estrutura de bandas muito complexos, envolvendo a estimativa da função de onda eletrônica em todo o volume de Fermi com técnica de pseudo-potencial. Recentemente Nishiyama e Riegel (NIS-76) desenvolveram um modelo semi-empírico para metais s-p, baseado na idéia de blindagem desenvolvida por Sholl (SHO-67), que obteve sucesso em explicar o efeito da pressão no GCE em Índio e cádmio. Não obstante o enfoque dado pelo grupo de Das ser mais correto e não envolver parâ

metros livres, o método de Nishiyama e Riegel é muito atraente devido à sua simplicidade e generalidade.

O presente trabalho tem por finalidade levantar mais evidências sobre a sistemática de Butz e Kalvius (forte dependência volumétrica do GCE em metais), testar o modelo de Nishiyama e Riegel, e enfim, fornecer mais dados experimentais e apontar aspectos interessantes relativos à dependência com os parâmetros de rede, do gradiente de campo elétrico em metais.

Este trabalho trata do estudo experimental dos efeitos de altas pressões sobre o gradiente de campo elétrico atuante no núcleo de  $^{111}\text{Cd}$ , imerso substitucionalmente em matrizes metálicas de In, Sn, Zn e Tl. A técnica usada para a medida do GCE foi a correlação angular diferencial perturbada da cascata 173-247 keV do  $^{111}\text{Cd}$ . Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente, em pressão quasi-hidroestática (BRA-70) com alcance máximo de 40 kbar para o Tl e 30 kbar para os outros casos.

O capítulo II trata dos aspectos teóricos envolvidos no estudo do GCE em metais. Nele é feita uma análise sucinta do problema e das principais abordagens teóricas utilizadas.

O capítulo III é dedicado às técnicas experimentais empregadas, na medida da IQ, na produção de altas pressões, e na preparação das amostras. Como a tecnologia de altas pressões é nova em nosso meio, ela é apresentada neste capítulo com algum detalhe.

No capítulo IV são apresentados os resultados experimentais e discutidos alguns detalhes das experiências. Neste capítulo são também calculados para cada caso, as contribuições volumétricas do GCE.

No capítulo V é feita uma análise e uma discussão dos resultados obtidos, à luz das idéias correntes.

O capítulo VI encerra as conclusões gerais deste trabalho.

No final é apresentada a bibliografia e o apêndice contendo detalhes de cálculos numéricos e informações adicionais sobre a técnica de altas pressões.

## II - O GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO EM METAIS

### II.1 - O Gradiente de Campo Elétrico

Classicamente, a energia de interação entre uma distribuição de cargas elétricas com densidade  $\rho_N(\vec{r})$  e um potencial elétrico  $V(\vec{r})$ , pode ser escrita como (JAC-64):

$$W = \int V(\vec{r}) \rho_N(\vec{r}) d\vec{r} .$$

Desenvolvendo o potencial  $V(\vec{r})$  em série de Taylor em torno do centro de massa da distribuição  $\rho(\vec{r})$ , em  $\vec{r} = 0$ ,

$$\begin{aligned} W = & \int V(0) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_i \int \left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_{\vec{r}=0} x_i \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \\ & + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \int \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\vec{r}=0} x_i x_j \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \dots \end{aligned} \quad (\text{II.1})$$

No presente caso, em que  $W$  representa a energia de interação entre o núcleo atômico e o potencial  $V(\vec{r})$  gerado por cargas não nucleares, é aparente a rápida convergência da série para  $W$ , pois  $\rho_N(\vec{r})$ , a distribuição de cargas nucleares, é bastante localizada, numa região muito pequena frente às dimensões atômicas.

Por conveniência, o último termo da equação (II.1) pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\vec{r}=0} (x_i x_j - \frac{1}{3} r^2 \delta_{ij} + \frac{1}{3} r^2 \delta_{ij}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \\ & = \frac{1}{6} \sum_{i,j} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\vec{r}=0} \int (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{6} \left( \sum_i \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right|_{\vec{r}=0} \right) \int \rho(\vec{r}) r^2 d\vec{r} \end{aligned}$$

Usando a equação de Poisson, vê-se que  $\sum_i \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right|_{\vec{r}=0} = -4\pi \rho_e(0)$  onde  $\rho_e(0)$  é a densidade de cargas não nucleares no ponto  $\vec{r} = 0$ , devida aos elétrons s.

A expressão (II.1) pode, então, ser reescrita como

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

onde

$$\begin{aligned} q &= \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ E_i &= - \left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_{\vec{r}=0} ; \quad p_i = \int x_i \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ V_{ij} &= \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\vec{r}=0} ; \quad Q_{ij} = \int (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{II.3})$$

O primeiro termo da equação (II.2) representa a interação do potencial com a carga nuclear, considerando o núcleo como um ponto. O segundo termo dá a interação do campo elétrico com o momento de dipolo elétrico nuclear. Este termo é nulo, pois para um núcleo em equilíbrio  $\vec{E} = 0$ ; além disto, até hoje não foi

detetado um momento de dipolo elétrico nuclear (SLI-64).

O terceiro termo descreve a interação do momento de quadrupolo elétrico nuclear  $Q_{ij}$  com o gradiente de campo elétrico  $V_{ij}$ .  $Q_{ij}$  relaciona-se com a não esfericidade na distribuição de cargas nucleares. Para um núcleo esfericamente simétrico  $Q_{ij}$  é zero.

O último termo representa um efeito devido à penetração dos elétrons dentro do núcleo, e é independente da orientação do núcleo.

Como a interação dipolar é nula, a energia de interação quadrupolar elétrica,

$$W_{IQ} = \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij} \quad (\text{II.4})$$

é o único termo importante que é dependente da orientação nuclear, como se pode ver das equações (II.2) e (II.3).

Para o tratamento da interação quadrupolar elétrica em mecânica quântica, é necessário uma expressão para o operador Hamiltoniano do sistema. Isto pode ser obtido mantendo a mesma forma para a energia de interação clássica na equação (II.4) e substituindo o momento de quadrupolo  $Q_{ij}$  pelo operador momento de quadrupolo  $\hat{Q}_{ij}$ , cuja forma pode ser obtida considerando a densidade na equação (II.3) como operador:  $\hat{\rho}(\vec{r}) = e \sum_k \delta(\vec{r} - \vec{r}_k)$ , onde  $k$  varia sobre todos os prótons do núcleo e "e" é a carga do próton.

O Hamiltoniano ficará então:

$$\hat{H} = \frac{1}{6} \sum V_{ij} \hat{Q}_{ij}$$

onde

$$\widehat{Q}_{ij} = e \sum_k (3x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2) .$$

Escolhendo-se um sistema de eixos no qual  $V_{ij}$  seja diagonal (sistema de eixos principais), a expressão para o Hamiltoniano será

$$\widehat{H} = \frac{1}{6} \sum_i V_{ii} \widehat{Q}_{ii} ,$$

sendo que agora somente é necessário calcular

$$\widehat{Q}_{ii} = e \sum_k (3x_{ik}^2 - r_k^2) .$$

Este operador pode ser expresso como uma combinação linear de operadores tensoriais irredutíveis de ordem 2,  $T_{22} = (x+iy)^2$ ;  $T_{21} = -2z(x+iy)$ ;  $T_{20} = \frac{2}{3}(3z^2 - r^2)$ ;  $T_{2-1} = 2z(x-iy)$  e  $T_{2-2} = (x-iy)^2$ . Como o núcleo atômico está em um autoestado do operador momento angular nuclear  $I^2$ , é conveniente expressar  $\widehat{Q}_{ij}$  em termos de  $I_i$  em vez de  $x_i$ . Isto pode ser feito através da aplicação do teorema de Wigner-Eckart, segundo o qual  $\langle JM\alpha | T_{LM} | J'M'\alpha' \rangle = C(J'LJ; M'M_L M) \langle J\alpha || T_L || J'\alpha' \rangle$ , onde  $\langle J\alpha || T_L || J'\alpha' \rangle$  é um elemento de matriz reduzido, e C um coeficiente de Clebsch-Gordan (SLI-64).

O problema é então construir um operador com as mesmas propriedades de tensor irredutível de  $\widehat{Q}_{ij}$ , através dos operadores  $I_i$ . Como  $x_i$  e  $I_i$  têm as mesmas propriedades como componentes de um operador tensorial irredutível, basta substituir

$x_i$  por  $I_i$  na equação precedente para, a menos de uma constante, ter  $\tilde{Q}_{ii}$  expresso em termos de  $I_i$  dentro do subespaço  $|I, \alpha\rangle$ :

$$\tilde{Q}_{ii} = A(3\tilde{I}_i^2 - \tilde{I}^2).$$

A constante  $A$  pode ser determinada por:

$$\langle II | \tilde{Q}_{ZZ} | II \rangle = A(3I^2 - I(I+1)) ,$$

logo

$$A = \frac{\langle II | \tilde{Q}_{ZZ} | II \rangle}{3I^2 - I(I+1)} .$$

O valor esperado  $\frac{1}{e} \langle II | \tilde{Q}_{ZZ} | II \rangle$  é chamado o momento de quadrupolo  $Q$ .

Tem-se então:

$$\hat{H} = \frac{eQ}{2[3I^2 - I(I+1)]} \left[ V_{xx} \tilde{I}_x^2 + V_{yy} \tilde{I}_y^2 + V_{zz} \tilde{I}_z^2 - \frac{\tilde{I}^2}{3} (V_{xx} + V_{yy} + V_{zz}) \right] .$$

O potencial  $V$  pode ser separado em duas partes:  $V^s$ , gerado por elétrons  $s$  que podem penetrar no núcleo e  $V^{ext}$ , gerado por outras cargas, elétrons não  $s$  e íons da rede, que não penetram na região do núcleo. Então,  $V = V^s + V^{ext}$ , sendo que:

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

onde  $\rho_s$  é a densidade de elétrons  $s$ .

Como a distribuição de carga dos elétrons  $s$  é esférica

camente simétrica  $V_{xx}^S = V_{yy}^S = V_{zz}^S$  e como  $V_{xx}^{\text{ext}} + V_{yy}^{\text{ext}} + V_{zz}^{\text{ext}} = 0$ ,  $\hat{H}$  pode ser escrito na forma

$$\hat{H} = \frac{eQ}{4[3\hat{I}^2 - I(I+1)]} \left[ \hat{I}_x^2 (V_{xx}^{\text{ext}} - V_{yy}^{\text{ext}} - V_{zz}^{\text{ext}}) - \hat{I}_y^2 (V_{xx}^{\text{ext}} - V_{yy}^{\text{ext}} + V_{zz}^{\text{ext}}) + 2\hat{I}_z^2 V_{zz}^{\text{ext}} \right]$$

Definindo o parâmetro de assimetria  $\eta$ , como

$$\eta = \frac{V_{xx}^{\text{ext}} - V_{yy}^{\text{ext}}}{V_{zz}^{\text{ext}}},$$

para uma escolha de eixos tal que  $0 < \eta < 1$ ,  $\hat{H}$  fica sendo

$$\hat{H} = \frac{eQV_{zz}^{\text{ext}}}{4I(2I-1)} \left[ (\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)\eta + 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 \right] \quad (\text{II.5})$$

Uma situação frequentemente encontrada em sólidos cristalinos é a existência de simetria cúbica no ponto onde está situado o núcleo. Neste caso,  $V_{xx}^{\text{ext}} = V_{yy}^{\text{ext}} = V_{zz}^{\text{ext}}$ , e levando-se em conta que  $V^{\text{ext}}$  satisfaz a equação de Laplace, segue que  $V_{xx}^{\text{ext}} = V_{yy}^{\text{ext}} = V_{zz}^{\text{ext}} = 0$ . Por esta razão, não é observada interação quadrupolar elétrica em cristais cúbicos, como FCC e BCC, sem imperfeições.

Para melhor examinar a importância da simetria de ponto no sítio da sonda, é interessante considerar a transformação do gradiente  $V_{ij}$ , calculado no sistema de referência cartesiano  $x_1, x_2, x_3$ , para o gradiente  $V'_{kl}$ , calculado no sistema de referência cartesiano  $x'_1, x'_2, x'_3$ . Como o potencial  $V$  é um escalar, a sua segunda derivada será transformada como:

$$V_{ij} = \sum_{k,l} V'_{kl} \frac{\partial x'_k}{\partial x_i} \frac{\partial x'_l}{\partial x_j} . \quad (\text{II.6})$$

Se a sonda está em uma posição em que há um eixo de simetria  $C_3$  (como o eixo  $c$  em cristais HCP), uma rotação de  $\pm \frac{2\pi}{3}$  não alterará a situação física do problema. Por isto, se  $V_{ij}$  for o GCE calculado no sistema  $(x,y,z)$  onde  $z$  coincide com o eixo  $c$ , e  $V'_{ij}$  for calculado no sistema  $(x',y',z')$  onde  $x'$ ,  $y'$  e  $z'$  relacionam-se com  $x$ ,  $y$  e  $z$  através de uma rotação de  $\pm \frac{2\pi}{3}$  em torno do eixo  $z$ , conclui-se que  $V_{ij} = V'_{ij}$ .

Colocando esta condição na equação (II.6) tem-se como solução

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

$$V_{xx} = V_{yy} , \quad \text{logo } \eta = 0 .$$

Isto quer dizer que, para um sistema como o HCP, se for escolhido o eixo  $z$  coincidente com o eixo  $c$ , o GCE será diagonal neste sistema de referência e terá  $\eta = 0$ .

Idêntica conclusão ocorre no caso de cristais tetragonais. Nestes casos vê-se claramente que o Hamiltoniano quadrupolar, equação (II.5), fica diagonal na representação  $I, m_z$ , com os autovalores:

$$E_m = \frac{eQV_{zz}^{\text{ext}}}{4I(2I-1)} \left[ 3m^2 - I(I+1) \right] . \quad (\text{II.7})$$

As diferenças de energia entre os vários estados de

$m$ , que irão corresponder às frequências clássicas de precessão serão:

$$\hbar\omega_{m,m'} = \frac{3eQV_{zz}^{\text{ext}}}{4I(2I-1)} (m^2 - m'^2) .$$

No presente trabalho o núcleo sonda tem spin  $5/2$ , logo as três frequências serão, para o caso de  $\eta = 0$ :

$$\omega_1 = \frac{3eQV_{zz}^{\text{ext}}}{20\hbar} ; \quad \omega_2 = 2\omega_1 ; \quad \omega_3 = 3\omega_1 . \quad (\text{II.8})$$

No Hamiltoniano quadrupolar, equação (II.5),  $V_{ij}$  foi considerado classicamente, e não como operador agindo sobre funções de onda do sistema núcleo-elétrons. Esta simplificação é justificável no caso de sólidos, onde a interação dos elétrons com o campo cristalino é muito maior do que a interação quadrupolar. Para átomos isolados, onde existe uma degenerescência espacial,  $V_{ij}$  deve ser tratado quanticamente e relacionado, através do Teorema de Wigner-Eckart, com o momento angular eletrônico total  $J$ .  $\hat{H}$  dependerá então do momento angular total  $F$  do átomo (CAS-63).

O GCE gerado por cargas externas ao núcleo pode ser calculado a partir da expressão para o potencial:

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

onde  $\rho^{\text{ext}}(\vec{r})$  é densidade de cargas elétricas externas ao núcleo.

Considerando o núcleo na posição  $\vec{r} = 0$ :

$$V_{zz}^{\text{ext}} = \int \rho^{\text{ext}}(\vec{r}) \left( \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \right) d\vec{r}$$

ou

$$V_{zz}^{\text{ext}} = 2 \int \rho^{\text{ext}}(\vec{r}) \frac{P_2(\cos\theta)}{r^3} d\vec{r} \quad (\text{II.9})$$

onde  $P_2(\cos\theta)$  é o polinômio de Legendre de ordem 2, como função do cosseno do ângulo entre  $\vec{r}$  e o eixo z.

## II.2 - O Efeito dos Elêtrons Internos

No que segue,  $\rho(\vec{r})$  será considerado como sendo a densidade de carga elétrica externa ao núcleo,  $\rho^{\text{ext}}(\vec{r})$ .

Do ponto de vista formal, o cálculo do GCE no núcleo embebido em um sólido resume-se em encontrar o valor da integral da equação (II.9). Porém, como  $V_{zz}$  é extremamente sensível a pequenos desvios de  $\rho(\vec{r})$  da esfericidade, o conhecimento muito preciso desta função é fundamental. Este extremo grau de acuidade torna o problema proibitivamente difícil, a não ser que sejam adotadas certas simplificações.

Uma grande simplificação, geralmente feita em problemas semelhantes, é considerar independentemente os elêtrons de caroço e os de valência, supondo os primeiros como produzindo uma distribuição de cargas esfericamente simétrica, e focando a atenção apenas nestes últimos. No presente caso, porém, pequenas distorções nos elêtrons do caroço causarão grandes variações no GCE, devido a sua pequena distância ao núcleo.

O efeito dos elétrons de camadas fechadas tem sido usualmente parametrizado por um "fator de antiblindagem",  $\gamma(r)$  (LUC-69), tal que o GCE devido a estes elétrons, quando distorcidos por uma carga  $Ze$ , colocada a uma distância  $r$  do núcleo, pode ser escrito como

$$V_{ZZ}^{\text{caroço}} = -\gamma(r) \frac{Ze}{r^3} 2P_2(\cos\theta) = -\gamma(r)V_{ZZ}(r) .$$

Para uma distribuição de cargas, com densidade  $\rho(\vec{r})$ , a distorção das camadas fechadas resultará em

$$dV_{ZZ}^{\text{caroço}} = -\gamma(r) \frac{2P_2(\cos\theta)}{r^3} \rho(\vec{r}) d^3r$$

logo

$$V_{ZZ}^{\text{caroço}} = - \int \frac{\gamma(r)\rho(\vec{r})2P_2(\cos\theta)}{r^3} d\vec{r} . \quad (\text{II.10})$$

Para a determinação de  $\gamma(r)$ , a abordagem em geral usada (STE-54) é de calcular, usando teoria de perturbação, a correção em primeira ordem às funções de onda das camadas fechadas devido à perturbação pelo potencial associado ao momento de quadrupolo nuclear. Obtém-se daí o momento de quadrupolo elétrico induzido no caroço iônico devido ao momento nuclear. Pode-se pensar, então, que a carga produtora do GCE interage com o momento nuclear e com o momento de quadrupolo induzido. Como o efeito é tratado em primeira ordem, é igualmente válido também pensar que o núcleo interage com um GCE gerado pela carga e pela distorção

nos elétrons do caroço (COH-57).

Devido ao tratamento ser em primeira ordem nas funções de onda do caroço, as distorções espaciais terão a mesma simetria angular do campo quadrupolar perturbador, por isso  $\gamma$  é função apenas de  $|\vec{r}|$ .

Conforme o mostrado na figura II.1 (FOL-54),  $\gamma(r)$  é muito pequeno para distâncias próximas ao núcleo, e tende rapidamente ao seu valor assintótico  $\gamma_\infty$ , chamado fator de Sternheimer, para distâncias da ordem do raio iônico.

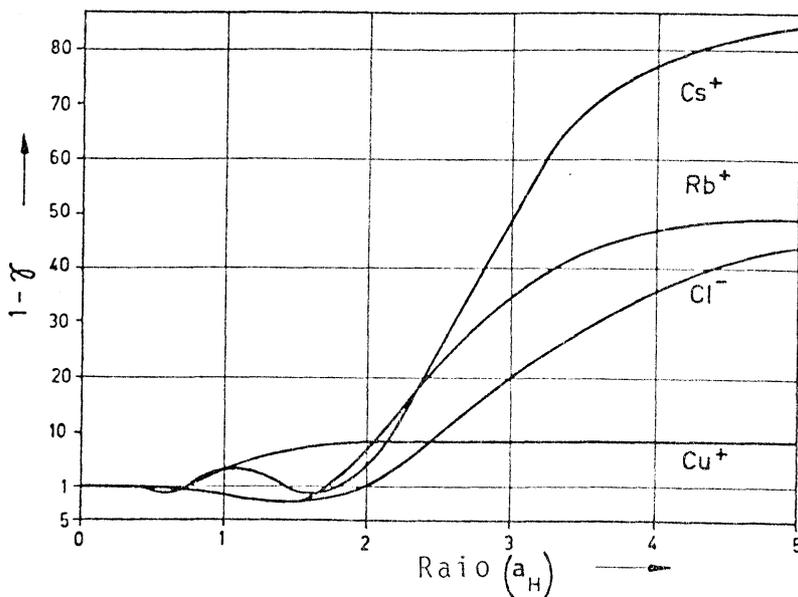


Figura II.1 - Dependência do fator de antiblindagem com a distância (FOL-54).

Em sistemas onde a origem do GCE está em cargas externas ao íon dentro do qual o núcleo sonda está imerso (como cristais iônicos sem elétrons f), pode-se então considerar, em vista do anteriormente exposto, que o parâmetro de blindagem é simplesmente  $\gamma_\infty$ . Neste caso então, o GCE no núcleo  $V_{ZZ}$  é comumen

te escrito como:

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

onde  $V_{ZZ}^{\text{rede}}$  é o gradiente gerado pelos íons da rede (excetuando-se, naturalmente, aquele no qual a sonda se encontra).

Para átomos livres, onde os elétrons de valência produzem um GCE  $V_{ZZ}^{\text{el}}$ , o efeito da distorção dos elétrons da camada fechada é usualmente descrito pela constante  $R$ , tal que:

$$V_{ZZ} = (1 - R)V_{ZZ}^{\text{el}} \quad \text{sendo} \quad R = \frac{-V_{ZZ}^{\text{caroço}}}{V_{ZZ}^{\text{el}}} .$$

Em vista da equação (II.10), tem-se

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

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

Como  $\gamma(r)$  é pequeno na região interna do átomo, o fator de correção  $R$  também o será, assumindo valores típicos da ordem de 0,1.

Em metais a situação é bem mais complexa. A componente em geral dominante do GCE, é devida justamente àquela parte dos elétrons de condução que se encontram na região do caroço iônico ocupada pela sonda (LOD-77) (DAS-75). Como em boa parte desta região  $\gamma(r)$  é pequeno, em alguns casos o efeito de anti-blindagem é desprezado, escrevendo-se, numa drástica simplificação:

$$V_{ZZ}^{nuc} = V_{ZZ}^{el} + V_{ZZ}^{rede} (1 - \gamma_{\infty}) \quad (II.11)$$

isto equivale a aproximar  $\gamma(r)$  por uma função salto.

Na expressão acima  $V_{ZZ}^{el}$  é o gradiente gerado pelos elétrons de condução na região do caroço iônico, e  $V_{ZZ}^{rede}$  é o gradiente produzido pelos íons da rede, mais um fundo uniforme de cargas negativas compensadoras. O efeito da não uniformidade na distribuição dos elétrons de condução longe do íon onde está a sonda, pode ser incorporado em  $V_{ZZ}^{rede}$  através de uma valência efetiva para os íons da rede (DAS-74), porém, em metais s-p esta correção é relativamente pequena (DAS-75).

Em alguns trabalhos em metais considera-se que a blindagem a  $V_{ZZ}^{el}$  seja semelhante àquela do átomo isolado. Tem-se então:

$$V_{ZZ} = V_{ZZ}^{el} (1 - R) + V_{ZZ}^{rede} (1 - \gamma_{\infty}) \quad (II.12)$$

Estas duas últimas expressões são praticamente equivalentes, pois em geral  $(1 - R) \approx 1$ , além do que, ambas baseiam-se em grandes simplificações.

Em cálculos mais recentes (MOH-77), uma variação de  $\gamma(r)$  dentro da região do íon foi levada em conta, considerando-se que uma parte de  $V_{ZZ}^{el}$  tenha um fator de antiblindagem de  $0.6 \gamma_{\infty}$ . Isto permitiu excelente concordância com os resultados experimentais em Cd e Zn.

Mesmo supondo boas as aproximações acima, há ainda uma incerteza nas constantes R e  $\gamma_{\infty}$ . Ambas são calculadas para áto

mos e íons livres, esperando-se que ocorram variações para quando o íon estiver imerso em diferentes ambientes (BER-77). Além disto estas constantes são calculadas, em geral, usando-se teoria de perturbação em 1ª ordem, ou método de Hartree-Fock, que não consideram efeitos de correlação. As poucas estimativas destes efeitos, utilizando complicadas técnicas de muitos corpos, mostram que eles são importantes (LIN-75).

Como facilmente se conclui, a correção ao GCE nuclear, devido a distorções nos elétrons de camada fechada em metais, está longe de uma solução satisfatória. O procedimento usual para levá-la em conta, implícito nas equações (II.11) e (II.12), é ainda de certa forma empírico. A análise mais profunda deste problema tem recentemente despertado interesse (LOD-76), porém a complexidade dos resultados obtidos até agora é bastante desencorajadora.

### II.3 - O Cálculo do GCE em Metais

Como foi visto na seção II.1, o gradiente de campo elétrico  $V_{zz}$  atuante em um núcleo colocado na origem do sistema de coordenadas pode ser expresso na forma:

$$V_{zz} = 2 \int \rho(\vec{r}) \frac{P_2(\cos\theta)}{r^3} d\vec{r} \quad , \quad (\text{II.9})$$

onde  $\rho(\vec{r})$  é a densidade de carga elétrica externa ao núcleo.

Para efeito de cálculo do GCE em metais monoatômicos,  $\rho$  é usualmente dividido em 4 partes, ficando a expressão na for

ma

$$\rho = \rho_{loc}^{el} + \rho^{rede} + \rho_{dist}^{el} + \rho^{caroço} ,$$

sendo:

i)  $\rho_{loc}^{el}$  - densidade de cargas devida aos elétrons de condução localizada na região do íon onde situa-se o núcleo sonda. Alguns autores consideram esta região como o volume iônico, outros como a célula de Wigner-Seitz.

ii)  $\rho^{rede}$  - densidade de cargas devida aos íons da rede (outros que não aquele onde se encontra a sonda), mais uma densidade uniforme de fundo, de tal maneira a compensar a carga dos íons dentro de todo o cristal.

iii)  $\rho_{dist}^{el}$  - densidade de cargas devida à não uniformidade na distribuição dos elétrons de condução fora da célula de Wigner-Seitz onde está a sonda. Alguns autores consideram  $\rho_{dist}^{el}$  como a densidade de cargas fora do caroço iônico.

iv)  $\rho^{caroço}$  - densidade de cargas correspondente aos elétrons do caroço iônico onde está a sonda.

Assim, cada uma destas densidades produzirá uma contribuição específica a  $V_{zz}$ , as quais terão as seguintes características:

$$i) \quad V_{zz}^{el} = 2 \int \rho_{loc}^{el}(\vec{r}) \frac{P_2(\cos\theta)}{r^3} d\vec{r} .$$

Este termo, chamado contribuição eletrônica local é em geral a parte dominante em metais s-p (DAS-75) (LOD-74). É,

também, o termo mais difícil de ser calculado por causa da precisão necessária para a densidade  $\rho_{loc}^{el}$ .

$$ii) \quad v_{zz}^{rede} \quad .$$

Como foi definido anteriormente:

$$\rho^{rede} = \rho^{ions} + \rho^{fundo} \quad .$$

A densidade iônica,  $\rho^{ion}$ , é em geral considerada oriunda de cargas pontuais de valor  $Ze$  - onde  $Z$  é a valência nominal do íon - colocadas nos pontos de rede  $\vec{r}_i$ . Esta aproximação, que equivale a considerar os íons apenas como monopolos, é bastante boa em metais, onde o gradiente iônico gerado por multipolos de ordem mais alta é desprezável. Como a densidade compensadora  $\rho^{fundo}$  deve ser  $-Zen$  (sendo  $n$  o número de íons por unidade de volume),  $\rho^{rede}$  será escrito como:

$$\rho^{rede} = Ze \left( \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) - n \right) \quad ,$$

logo

$$v_{zz}^{rede} = Ze \left[ \sum_i 2P_2(\cos\theta_i) r_i^{-3} + n \int_{R>0} 2P_2(\cos\theta) r^{-3} d\vec{r} \right] \quad (II.13)$$

Nesta expressão, o somatório varre todos os pontos de rede exceto o ponto em que  $\vec{r} = 0$ , que é a posição da sonda. A integral é feita sobre todo o volume da amostra, exceto em uma esfera de raio infinitesimal que envolve a sonda. Este procedimen

to é importante, pois como foi ressaltado na seção II.1, o gradiente a ser considerado é somente aquele proveniente de cargas externas ao íon sonda.

Para um grande número de termos, o somatório na equação (II.13) converge para um valor que depende da forma macroscópica da amostra, o mesmo ocorrendo com a integral. Porém há um cancelamento, de tal sorte que  $V_{ZZ}^{rede}$  fica independente do formato da amostra (DEW-65). Pode-se então, escolher uma forma como a esférica, na qual a integral da equação (II.13) será automaticamente nula, e calcular  $V_{ZZ}^{rede}$  realizando o somatório sobre um grande número de íons dentro de uma esfera. Apesar de convergência lenta, pelo uso de computadores  $V_{ZZ}^{rede}$  pode ser facilmente calculado (vide Apêndice A).

Para a estrutura hexagonal compacta (HCP) o gradiente  $V_{ZZ}^{rede}$  pode ser expresso com boa precisão por (DAS-61):

$$V_{ZZ}^{rede} = \frac{ze}{a^3} \{0.0065 - 4.3584 [(c/a) - 1.633]\} ,$$

onde "c" e "a" são os parâmetros de rede, respectivamente no eixo de maior simetria (eixo c) e no eixo perpendicular a ele.

$$iii) V_{ZZ}^{dist} .$$

Esta contribuição surge do fato de os elétrons de condução terem uma distribuição não uniforme na região distante da sonda (fora da célula de Wigner-Seitz onde está a sonda). Para os metais s-p, estudados no presente trabalho, este termo é pequeno, menos que 10% da contribuição da rede, e pode ser incor

porado em  $V_{ZZ}^{rede}$  através do uso de uma valência efetiva, ao invés da valência nominal (DAS-75) (DAS-69).

$$iv) \quad V_{ZZ}^{caroço} .$$

De acordo com o discutido na seção II.2 este termo pode ser expresso através do fator de antiblindagem  $\gamma(r)$ . Então, segundo a equação (II.10):

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

Conforme já foi visto na seção precedente, usando uma aproximação em salto para  $\gamma(r)$  obtêm-se

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

Desta forma, o GCE presente no núcleo ficará aproximadamente:

$$V_{ZZ} = (1 - R) V_{ZZ}^{el} + (1 - \gamma_{\infty}) (V_{ZZ}^{rede} + V_{ZZ}^{dist}) .$$

Apesar de bastante aproximada, a expressão acima é o ponto de partida para o cálculo prático do GCE em metais. Como já foi visto,  $V_{ZZ}^{rede}$  é facilmente obtido e  $V_{ZZ}^{dist}$  é em geral desprezável, ficando toda a dificuldade no cálculo de  $V_{ZZ}^{el}$ .

Para a determinação de  $V_{ZZ}^{el}$ , basicamente dois enfoques são utilizados: cálculo das funções de onda eletrônicas,  $\psi_{el}$ , par

tindo de primeiros princípios, e uso de modelos aproximados.

Não obstante ser a maneira mais confiável de determinar  $V_{zz}^{el}$ , o cálculo partindo de primeiros princípios é bastante trabalhoso e de aplicabilidade prática restrita, limitando-se àqueles metais não cúbicos para os quais existem métodos de uma precisa determinação das funções de onda eletrônicas. Cálculos deste tipo foram feitos quase que unicamente por T.P.Das e colaboradores, com resultados bastante animadores nos seguintes metais puros:

- Antimônio - Baseado no fato de que o Sb é um semi-metal, Hygh e Das (HYG-66) calcularam as funções de onda na aproximação de ligação forte (tight-binding), obtendo bons resultados.

- Berílio e Magnésio - Usando o método de ondas planas ortogonalizadas (OPW), resolvidas para um potencial efetivo local desenvolvido por Falicov, Das et al (DAS-75) conseguiram excelente concordância com resultados experimentais.

- Zinco e Cádmiio - Para estes metais Das e colaboradores (DAS-75) usaram o método de pseudo-potencial para calcular  $\psi_{e1}$ . Os gradientes derivados tiveram razoável concordância com resultados experimentais. Para o Cd foi feito um cálculo de  $V_{zz}$  a 50 kbar, que resultou em excelente concordância com a experiência, para o quociente entre o GCE a 0 e 50 kbar. Recentemente o mesmo grupo (MOH-77) realizou cálculos sofisticados, em que parte importante de  $\rho_{e1}^{loc}$  sofria uma antiblindagem de aproximadamente  $0,6 \gamma_{\infty}$ . Esta parte, chamada contribuição onda plana-onda plana, tem uma considerável densidade de cargas em regiões onde  $\gamma(r)$  é apreciável, por ser bastante externa. A inclusão deste efeito

resultou em excelente concordância com resultados experimentais, tanto para o Cd como para o Zn.

- Terras Raras - Devine e Dixon (DEV-73) estudaram com detalhes o GCE em terras raras, através do método OPW modificado. A variação espacial do fator de antiblindagem foi levada em conta através de uma expressão fenomenológica. Os resultados, porém, são insatisfatórios para a maioria dos metais estudados.

Não obstante a falta de rigor, o uso de métodos semi-empíricos na interpretação do GCE em metais tem uma destacada importância, pela generalidade e simplicidade de emprego e devido ao apelo físico que contém. Em 1967, Sholl (SHO-67) propôs uma expressão para o GCE em metais s-p baseada no potencial Coulombiano blindado pelos elétrons de condução, através da constante dielétrica de Lindhard. Estas idéias foram extendidas para levar em conta as vibrações de rede, por Nishyama e Riegel (NIS-76), que usaram esse modelo com sucesso para interpretar a dependência do GCE como função da temperatura (em Cd, Zn, Sn e In) e pressão (em Cd e In). Contudo, a magnitude do gradiente fica determinada a menos de uma constante multiplicativa, que é um parâmetro livre característico de cada sistema.

O método de cálculo semi-empírico baseado na teoria de blindagem será considerado em detalhe na seção II.4. Ele sofre de várias falhas fundamentais, uma das quais é a sua "a priori" inaplicabilidade para o caso de potencial Coulombiano perto da origem, devido ao grande valor do mesmo nesta região. Esta limitação pode ser evitada pelo uso de potenciais de modelo ao invés do potencial Coulombiano puro, porém não é então possível o cálculo da densidade eletrônica dentro do caroço iônico (LOD-74).

Lodge (LOD-77) desenvolveu um formalismo para calcular  $V_{ZZ}^{el}$  através de teoria de blindagem, pela ortogonalização das funções de onda de modelo aos estados de caroço iônico. Os resultados, para Mg, Cd, Zn e In, não são bons, sendo que para In foi encontrado um GCE com sinal oposto ao medido experimentalmente.

No caso de metais de transição, a banda d é muito importante, sendo que a superfície de Fermi é bastante distorcida e contém uma alta densidade de elétrons. Espera-se então que neste caso uma contribuição importante ao gradiente venha dos elétrons de condução na superfície de Fermi. Este enfoque foi considerado por Watson, Gossard e Yaffet (WAT-65) que calcularam  $V_{ZZ}^{el}$  para metais de transição, considerando como dominante a contribuição devida aos elétrons da superfície de Fermi. Estes autores conseguiram relacionar  $V_{ZZ}^{el}$  com a densidade eletrônica no nível de Fermi. Porém, tal simplificação não se mostrou boa comparada com posteriores resultados experimentais. Além disto, estudos recentes (PIE-76) mostraram que contribuições envolvendo todo o volume de Fermi são da mesma importância que as da superfície, consideradas anteriormente como dominantes.

#### II.4 - A Blindagem pelos Elétrons de Condução

O cálculo do GCE a partir de primeiros princípios, usando idéias de blindagem, é bastante difícil e até agora foi apenas aplicado para estimar a contribuição eletrônica proveniente da região externa ao caroço iônico da sonda (LOD-74). Contudo, a idéia de blindagem tem sido recentemente invocada, como base

de um método semi-empírico para descrever o GCE em metais s-p. Este modelo consiste essencialmente em supor que o GCE é proporcional àquele gerado por uma rede de cargas elétricas pontuais blindadas linearmente por um gás de elétrons interagentes.

O cálculo da densidade de cargas para um gás de elétrons, interagentes através do potencial Coulombiano de cada partícula e perturbado por um potencial externo  $U(\vec{r})$ , é um problema de difícil solução, pois envolve um número muito grande de partículas que interagem entre si. O tratamento rigoroso deste caso, mesmo na aproximação da resposta linear (quando  $U(\vec{r})$  é pequeno), envolve formalismo de muitas partículas (FET-71), cuja complexidade impede sua descrição neste trabalho. Ao invés disso, este problema será abordado semi-classicamente (ZIM-69), de modo menos rigoroso, porém com os resultados de interesse iguais aos obtidos por teoria de muitos corpos.

A blindagem ao potencial devido a um íon,  $U(\vec{r})$ , pode ser calculada partindo da idéia de que um gás de elétrons livres dentro de um cristal é perturbado por um potencial efetivo,  $U^{ef}(\vec{r})$ , constituído pela soma de  $U(\vec{r})$  com o potencial médio devido aos próprios elétrons de condução,  $U^{el}(\vec{r})$ , que deve ser considerado de forma autoconsistente, dentro do espírito do método de Hartree.

Aplicando a teoria de perturbação em primeira ordem, pode-se calcular a função de onda para um elétron de vetor de onda  $\vec{k}$ , como:

$$\psi_{\vec{k}} = \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{q}} \frac{\langle \vec{k} + \vec{q} | U^{ef} | \vec{k} \rangle}{\frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - |\vec{k} + \vec{q}|^2)} e^{i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r}}, \quad (\text{II.14})$$

onde  $\Omega$  é o volume do cristal e o símbolo "''" no somatório acima significa a exclusão do ponto  $\vec{q} = 0$ .

A densidade de carga eletrônica será proporcional ao somatório de  $|\psi_k|^2$  dentro da esfera de Fermi, de raio  $k_F$ :

$$\rho = -2 e \sum_{k \leq k_F} |\psi_k|^2 .$$

O fator 2 surge devido ao spin do elétron.

Em vista da equação (II.14),  $\rho$  será dado, até primeira ordem, como:

$$\rho(\vec{r}) = -\frac{2e}{\Omega} \sum_{k \leq k_F} 1 - \frac{4em}{\Omega \hbar^2} \sum_{k \leq k_F} \left[ \sum_{\vec{q}}' \frac{\langle \vec{k} + \vec{q} | U^{ef} | k \rangle}{k^2 - |\vec{k} + \vec{q}|^2} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} + c.c. \right]$$

onde c.c. significa complexo conjugado.

O primeiro termo desta expressão para  $\rho$  dará apenas -ne, ou seja, uma densidade de cargas constante, que será suprimida supondo-se que existe um fundo uniforme de cargas positivas ("jélio"), de tal maneira a assegurar a neutralidade elétrica total deste gás. O segundo termo desta expressão depende de  $\vec{r}$  e representa a não uniformidade de  $\rho$ , devido às perturbações ocasionadas pelo potencial iônico e pela interação com os outros elétrons. A densidade de cargas  $\rho$  será então, excluindo-se o íon produtor da perturbação:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{-4me}{\Omega \hbar^2} \sum_{k \leq k_F} \sum_{\vec{q}}' \left( \frac{\langle \vec{k} + \vec{q} | U^{ef} | \vec{k} \rangle}{k^2 - |\vec{k} + \vec{q}|^2} + \frac{\langle k | U^{ef} | \vec{k} - \vec{q} \rangle}{k^2 - |\vec{k} - \vec{q}|^2} \right) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} ,$$

onde se fez uso do fato de que o somatório em  $\vec{q}$  é sobre todo o

espaço, para escrever o somatório do c.c., envolvendo  $e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ , em termos de  $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ .

Supondo  $U$  e  $U^{e1}$  como potenciais locais, o elemento de matriz  $\langle \vec{k}+\vec{q} | U^{ef} | \vec{k} \rangle \equiv U_q^{ef}$  ( $U_q^{ef}$  são componentes de Fourier de  $U^{ef}(\vec{r})$ ) independe de  $\vec{k}$ , logo é possível escrever:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{-8me}{\Omega \hbar^2} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} U_q^{ef} \left[ \sum_{k \leq k_F} \frac{1}{k^2 - |\vec{k}+\vec{q}|^2} \right]$$

O somatório entre parênteses pode ser convertido em uma integral em  $d\vec{k}$ , que após resolvida dará (FET-71):

$$\rho(\vec{r}) = \frac{mek_F}{2\pi^2 \hbar^2} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} U_q^{ef} \left( \frac{1-\xi^2}{2\xi} \ln \left| \frac{1+\xi}{1-\xi} \right| + 1 \right),$$

onde  $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$  e  $\xi = \frac{q}{2k_F}$ .

Dentro do espírito da aproximação de Hartree, deve-se procurar um potencial  $U^{e1}(\vec{r})$  que seja autoconsistente com relação ao problema estudado, para calcular a sua componente de Fourier  $U_q^{e1}$ , como requerido na equação precedente. Neste caso supõe-se que este potencial pode ser derivado da equação de Poisson para  $\rho(\vec{r})$ , fora da região do íon perturbador:

$$\frac{1}{(-e)} \nabla^2 U^{e1}(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) .$$

Expressando  $U^{e1}(\vec{r})$  em termos das suas componentes de Fourier  $U_q^{e1}$ :

$$\frac{1}{(-e)} \nabla^2 \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} U_q^{e1} = -4\pi\rho(\vec{r})$$

$$-\sum_{\vec{q}} q^2 e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} U_{\vec{q}}^{el} = \frac{2me^2 k_F^2}{\pi \hbar^2} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} U_{\vec{q}}^{ef} \left( \frac{1-\xi^2}{2\xi} \ln \left| \frac{1+\xi}{1-\xi} \right| + 1 \right)$$

Lembrando que  $U^{ef} = U^{el} + U$ , e calculando a transformada de Fourier da expressão anterior conclui-se que:

$$U_{\vec{q}}^{ef} = \frac{U_{\vec{q}}}{\epsilon(q)}$$

onde

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{me^2}{2\pi\hbar^2 k_F \xi^2} \left[ \left( \frac{1-\xi^2}{2\xi} \right) \ln \left| \frac{1+\xi}{1-\xi} \right| + 1 \right].$$

Esta função é chamada função dielétrica estática de Hartree para elétrons livres, ou também função dielétrica de Lindhard para elétrons livres. Como o nome sugere,  $\epsilon$  age como uma constante dielétrica no espaço recíproco, parametrizando o efeito de blindagem dos elétrons de condução ao potencial iônico  $U$ , de tal modo que o potencial efetivo  $U_{\vec{q}}^{ef}$  fica reduzido por um fator  $\epsilon(q)$ .

Como pode verificar-se da expressão acima,  $\epsilon(q)$  apresenta uma singularidade em  $q = 2k_F$ , pois a sua primeira derivada diverge logaritmicamente. Esta singularidade é fraca, resultando da "agudeza" da superfície de Fermi, e acarreta profundas consequências na forma do potencial efetivo  $U^{ef}(\vec{r})$ , que apresentará oscilações na região assintótica (FET-71).

O potencial efetivo devido a um potencial perturbador  $U(\vec{r})$  dentro do gás de elétrons será então:

$$U^{\text{ef}}(r) = \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \frac{U_q}{\epsilon(q)} \rightarrow \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int \frac{U_{\vec{q}}}{\epsilon(q)} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q} \quad (\text{II.15})$$

onde  $U_{\vec{q}}$  é a transformada de Fourier de  $U(\vec{r})$ .

Num grande número de casos  $U$  é esfericamente simétrico. Neste caso pode-se integrar a parte angular da equação acima, ficando:

$$U^{\text{ef}}(r) = \frac{\Omega}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\text{sen}qr}{qr} \frac{U_q}{\epsilon(q)} q^2 dq$$

Para uma carga elétrica  $Ze$ , colocada em  $\vec{r}=0$ ,  $U(r) = \frac{Ze}{r}$ , e a transformada de Fourier dará:  $U_q = \frac{4\pi Ze}{\Omega q^2}$ . Logo, o potencial efetivo, a uma distância  $r$  desta carga pontual imersa no gás de elétrons, será

$$V^{\text{SC}}(r) = \frac{2Ze}{\pi} \int_0^\infty \frac{\text{sen}qr}{qr} \frac{1}{\epsilon(q)} dq \quad (\text{II.16})$$

Uma forma típica para  $V^{\text{SC}}(r)$  é mostrada na Figura II.4. Vê-se claramente que para distâncias grandes  $V^{\text{SC}}(r)$  é oscilante.

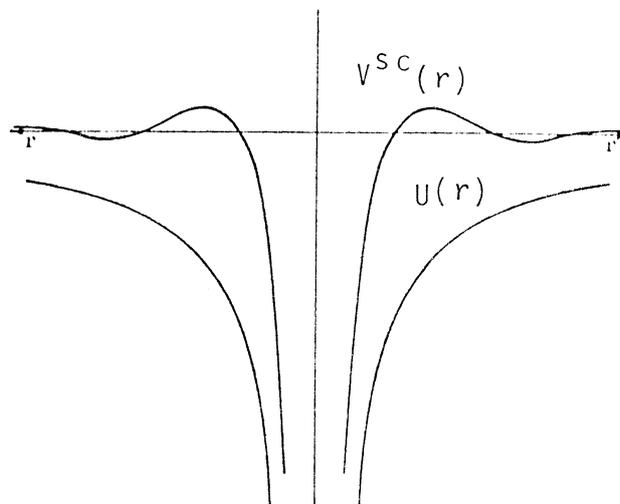


Figura II.4 - Comparação entre o potencial Coulombiano puro,  $U(r)$  e o potencial blindado  $V^{\text{SC}}(r)$  (HAR-66).

A forma assintótica de  $V^{SC}(r)$  pode ser obtida integrando-se a equação (II.16) por partes, para isolar a singularidade logarítmica em  $q = 2k_F$  (HAR-66). A expressão para  $V^{SC}(r)$  em  $r \rightarrow \infty$  ficará então:

$$V^{SC}(r) \sim \frac{2Ze}{\pi a_0 \epsilon^2 (2k_F)} \frac{\cos 2k_F r}{(2k_F r)^3} \quad (\text{II.17})$$

sendo

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} .$$

O caráter oscilatório é uma consequência direta da singularidade logarítmica em  $\epsilon(q)$  e foi inicialmente estudado por Friedel (FRI-58) usando teoria de espalhamento. Estas "oscilações de Friedel" têm como origem o fato de que os elétrons de condução, que blindam o potencial, existem apenas dentro de uma região limitada do espaço de momentum.

Usando a equação (II.16) pode calcular-se o GCE no ponto  $\vec{r}$ , produzido por uma carga pontual  $Ze$ , situada em  $\vec{r} = 0$ :

$$V_{\mu\mu}^{SC} = \frac{\partial^2 V^{SC}(r)}{\partial \mu^2} = \frac{4Ze}{3\pi} \int_0^\infty \frac{j_2(qr)}{\epsilon(q)} q^2 dq \quad (\text{II.18})$$

onde  $j_2(qr)$  é a função de Bessel esférica de ordem 2.

A escolha dos eixos cartesianos foi tal que o eixo  $\mu$  esteja na mesma direção de  $\vec{r}$ , pois, devido à simetria o GCE é então diagonal e tem  $\eta = 0$ .  $V_{\mu\mu}$  pode ser também interpretado como o GCE na origem, produzido por uma carga colocada na posição  $\vec{r}$ , pois depende somente de  $|\vec{r}|$ .

Em um sistema de referência tal que o eixo  $z$  forma um ângulo  $\theta$  com o eixo  $\mu$ , a aplicação da equação (II.6) dará a relação:

$$V_{ZZ}^{SC} = V_{\mu\mu}^{SC} P_2(\cos\theta) \quad . \quad (II.19)$$

Estes resultados podem ser estendidos para um arranjo periódico de íons, considerados como cargas pontuais de valor  $Ze$ , dentro de um gás de elétrons. Conforme o exposto na seção II.1, o GCE em um ponto de rede em cristais hexagonais compactos (HCP) e tetragonais compactos (TCP) será diagonal com  $\eta = 0$ , se o eixo  $z$  coincidir com o eixo cristalográfico  $c$ . Nestes casos, o GCE atuante em um núcleo sonda situado em um ponto de rede em  $\vec{R}_0 = 0$ , devido a íons nas posições  $\vec{R}_i$ , será

$$V_{ZZ}^{SC} = \sum_{i \neq 0} P_2(\cos\theta_i) V_{\mu\mu}^{SC}(R_i) \quad , \quad (II.20)$$

onde  $\theta_i$  é o ângulo formado entre a direção de  $\vec{R}_i$  e o eixo  $z$ .

Em um cristal real, os íons e a sonda não estão fixos nas posições  $\vec{R}_i$ , mas oscilam em torno delas, com pequena amplitude cujo valor depende da temperatura. As frequências destas vibrações são muito altas comparadas com as frequências típicas de interação quadrupolar elétrica. Por isto o GCE efetivamente atuante em um núcleo sonda será a média temporal dos gradientes instantâneos. Este efeito será agora estudado, supondo que as vibrações dos íons e da sonda são isotrópicas e não correlacionadas. A isotropia das vibrações implica em que a distribuição média de carga iônica será invariante frente a rotações em torno

do eixo  $\mu$ , na equação (II.18), logo as equações (II.19) e (II.20) continuam válidas. Então, todo o problema resume-se em estudar o efeito da vibração em um íon e aplicar a equação (II.20).

O potencial médio  $\langle V^{sc}(\vec{r}) \rangle$ , para vibrações em torno de  $\vec{r}$  será, de acordo com a equação (II.15):

$$\langle V^{sc}(\vec{r}) \rangle = \frac{Ze}{2\pi^2} \int \frac{\langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} + \vec{u})} \rangle}{q^2 \epsilon(q)} d\vec{q} ,$$

onde  $\vec{u}$  é o desvio instantâneo da posição  $\vec{r}$ .

Considerando vibrações isotrópicas e harmônicas pode-se escrever (KIT-63):

$$\langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} + \vec{u})} \rangle = e^{\frac{-q^2 \langle u^2 \rangle}{6}} .$$

Se for ainda considerado que a posição do íon e da son da vibram sem correlação, e com o mesmo valor de  $\langle u^2 \rangle$ , então:

$$\langle V^{sc}(\vec{r}) \rangle = \frac{Ze}{2\pi^2} \int \frac{e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}}{q^2 \epsilon(q)} e^{\frac{-q^2 \langle u^2 \rangle}{3}} d\vec{q} .$$

Isto equivale a multiplicar o potencial Coulombiano blindado pelo fator de Debye-Waller

$$e^{\frac{-q^2 \langle u^2 \rangle}{3}} .$$

O gradiente na direção do íon ficará simplesmente

$$\langle V_{zz}^{sc} \rangle = \frac{4Ze}{3\pi} \int_0^\infty \frac{j_2(qr)}{\epsilon(q)} q^2 e^{\frac{-q^2 \langle u^2 \rangle}{3}} dq ,$$

e portanto  $\langle V_{ZZ}^{SC} \rangle$  continuará sendo dado pela equação (II.20) com a expressão acima para  $V_{\mu\mu}^{SC}$ .

Para grandes valores de  $r$ , pode-se proceder de maneira análoga ao que já foi feito para  $V^{SC}(r)$  na página 32 resultando:

$$\langle V_{ZZ}^{SC}(r) \rangle = e^{-\frac{4}{3} k_F^2 \langle u^2 \rangle} V_{ZZ}^{SC}(r) . \quad (\text{II.21})$$

Logo, o efeito de vibrações de rede, isotrópicas e não correlacionadas para grandes distâncias, acarretarão apenas na multiplicação de GCE para uma rede estática pelo fator de Debye-Waller

$$e^{-\frac{4}{3} k_F^2 \langle u^2 \rangle} .$$

A equação (II.20) foi sugerida por Sholl (SHO-67) como uma forma simples de se calcular o GCE em metais, principalmente metais líquidos. Porém esta expressão não consegue explicar as magnitudes dos GCE e os efeitos de temperatura observados experimentalmente. Deficiências como estas devem ser esperadas, pois a teoria de blindagem aqui utilizada vem de uma aproximação em primeira ordem no potencial perturbador Coulombiano, e portanto não é aplicável para descrever os elétrons de condução na região do caroço iônico. O uso de potencial de modelo, também não resolve o problema, pois estes são considerados como esfericamente simétricos (LOD-77).

Nishiyama e Riegel (NIS-76) utilizaram a idéia de blindagem como ponto de partida para uma teoria semi-empírica para

o GCE em metais s-p, que são sistemas com bandas largas, mais apropriados a esta descrição. O efeito dos elétrons de condução na região do caroço iônico da sonda foi parametrizado através de um fator de amplificação A, semelhante ao fator de Kohn e Vosko (KOH-60), o qual surge da ortogonalização das ondas planas aos elétrons do caroço iônico. Este parâmetro foi suposto dependente apenas do sistema estudado. O efeito de temperatura foi considerado como sendo descrito pela expressão (II.21), mesmo nas regiões próximas. A justificativa desta hipótese é somente de que os resultados práticos a confirmam. Além disto estes autores sugerem, com base em alguns resultados experimentais, uma expressão para o desvio quadrático médio da posição dos íons:

$$\langle u^2 \rangle - \langle u^2 \rangle(0) \propto T^{3/2}$$

onde  $\langle u^2 \rangle(0)$  é o desvio quadrático médio à temperatura zero, e T a temperatura. Alternativamente, os mesmos autores propõem o cálculo de  $\langle u^2 \rangle$  no modelo de Debye, com a temperatura de Debye  $\theta_D$  dependendo da temperatura com a expressão

$$\theta_D(T) = \theta_D(0) \left[ 1 - pT/T_m \right]$$

onde  $p = 0,25(10)$  e  $T_m$  é a temperatura de fusão do metal (NIS-78).

Sumarizando, o GCE no modelo de Nishiyama e Riegel é expresso por:

$$V_{ZZ}^{NR} = A e^{-\frac{4}{3} \langle u^2 \rangle k_F^2} V_{ZZ}^{SC} \quad (II.22)$$

onde  $V_{ZZ}^{SC}$  é dado pela expressão (II.20). Este modelo conseguiu descrever bastante bem efeitos de temperatura em vários metais s-p e efeitos de pressão em cádmio e índio. Além do fato de que a expressão (II.22) não depende de detalhes de estrutura de bandas, sendo portanto bastante geral, o seu valor é facilmente calculado através de processos numéricos, conforme detalhes no apêndice A deste trabalho. Devido a estas vantagens o modelo de Nishiyama e Riegel tem despertado recentemente grande interesse. No capítulo V os resultados experimentais do GCE como função da pressão em Zn, Sn, In e Tl serão comparados com cálculos baseados neste modelo.

A temperatura constante, a variação de  $V_{ZZ}^{NR}$  com a pressão será governada principalmente pelo termo  $V_{ZZ}^{SC}$ , ficando o fator de Debye-Waller responsável apenas por uma pequena parte.

### III - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

#### III.1 - Correlação Angular

O método de correlação angular tem sido usado largamente na investigação de campos hiperfinos em sólidos (HEE-59). Uma abordagem exhaustiva desta técnica pode ser encontrada no trabalho de Steffen e Frauenfelder (STE-64). A seguir serão resumidos os principais aspectos da técnica de correlação angular diferencial perturbada gama-gama, de interesse neste trabalho.

A emissão sucessiva, por um núcleo excitado, de duas radiações gama em um processo de cascata (conforme a figura III.1) encerra uma correlação entre as direções e os tempos de emissão. Para um ensemble sem direção preferencial, como no caso de núcleos sujeitos a GCE em amostras policristalinas, a probabilidade de que as direções das radiações formem entre si um ângulo  $\theta$  e estejam separadas por um tempo  $t$  será proporcional à função correlação dada por:

$$W(\theta, t) = \sum_{\lambda} A_{\lambda\lambda} G_{\lambda\lambda}(t) P_{\lambda}(\cos \theta) \quad (\text{III.1})$$

Nesta expressão  $A_{\lambda\lambda}$  são parâmetros que dependem da cascata em observação (normalizados de modo que  $A_{00} = 1$ ),  $P_{\lambda}$  é o polinômio de Legendre de ordem  $\lambda$  e  $G_{\lambda\lambda}(t)$  é o chamado fator de perturbação, que é dependente do tempo e carrega toda a informação sobre os campos que atuam no núcleo. O índice  $\lambda$  assume apenas valores pares e vai desde zero até um valor máximo que depende do spin do estado intermediário e das multipolaridades dos gamas da cascata.

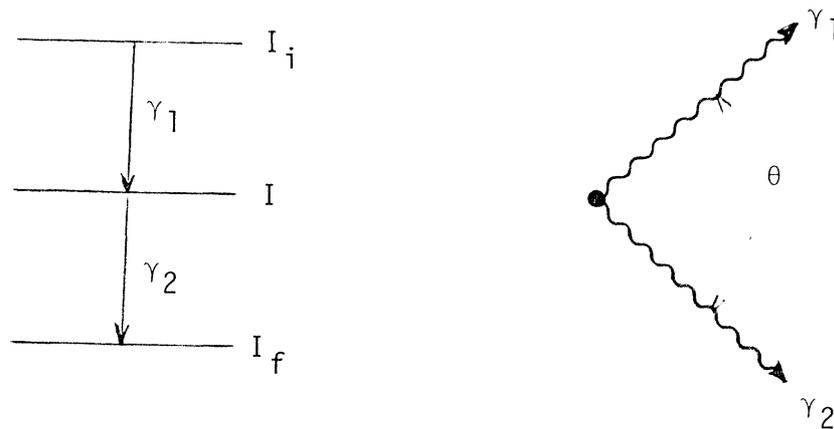


Figura III.1

Quando o campo hiperfino agindo nos núcleos é único, aleatoriamente orientado e axialmente simétrico ( $\eta = 0$  no caso de GCE), o fator de perturbação será dado por:

$$G_{\lambda\lambda}(t) = \sum_{p,m,m'} \left( \begin{matrix} I & I & \lambda \\ m' & -m & p \end{matrix} \right)^2 \cos \left[ (E_m - E_{m'}) \frac{t}{\hbar} \right]$$

onde  $E_m$  é o autovalor do Hamiltoniano de interação entre o núcleo e o campo externo, correspondente ao número quântico magnético  $m$  do estado intermediário de spin  $I$ , e o termo ao quadrado é um coeficiente 3j de Wigner.

No presente trabalho o núcleo  $^{111}\text{Cd}$  é usado como sonda para medir o GCE na rede de diversos metais policristalinos. A cascata estudada é a de 173-247 keV, conforme ilustra o esquema de decaimento da figura III.2.

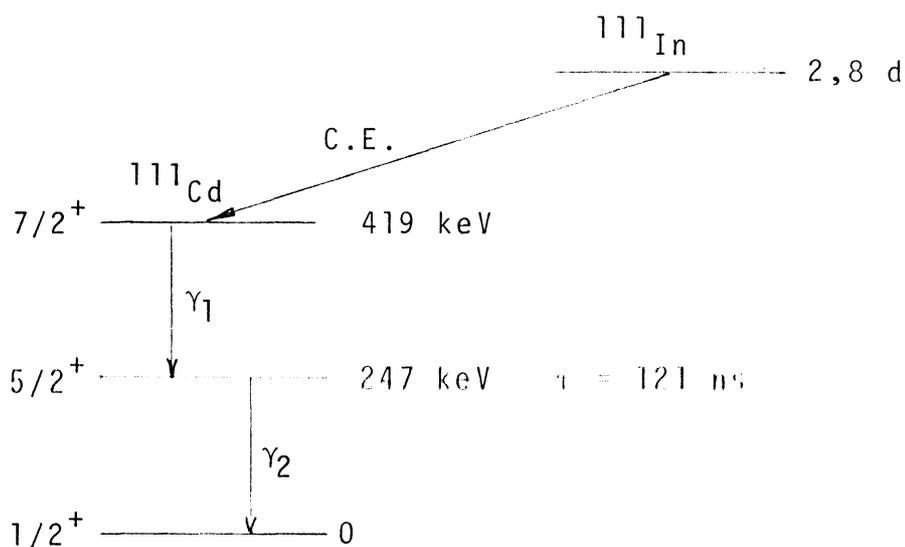


Figura III.2 - Esquema de decaimento simplificado para o  $^{111}\text{Cd}$ .

O somatório da equação (III.1) terá apenas três termos, e como para esta cascata,  $A_{22} = -0,18$  e  $A_{44} = -0,0015$  (FRAGG65), pode-se escrever:

$$W(\theta, t) \approx 1 + A_{22} G_{22}(t) P_2(\cos \theta)$$

Para a interação hiperfina devido a um GCE com  $\eta = 0$ , os autovalores de energia serão dados pela equação (II.7). Assim, o termo  $G_{22}(t)$  pode ser escrito:

$$G_{22}(t) = \sum_{n=0}^3 \sigma_n \cos n\omega_1 t, \quad (\text{III.2})$$

sendo  $\sigma_0 = 0,2$ ;  $\sigma_1 = 0,3714$ ;  $\sigma_2 = 0,2857$ ;  $\sigma_3 = 0,1429$  e  $\omega_1$  dado pela eq. (II.8).

Se a interação não for única, mas distribuída gaussianamente, cada termo do somatório acima ficará multiplicado por  $\exp\left[-\frac{1}{2}(\omega_n \delta t)^2\right]$  onde  $\delta$  é a largura da distribuição.

Curvas típicas para  $G_{22}(t)$  descrevendo uma interação quadrupolar única para o caso de spin  $I = 5/2$  em amostra policristalina, são apresentadas na figura III.3, para  $\eta=0$  e  $\eta=0,6$ .

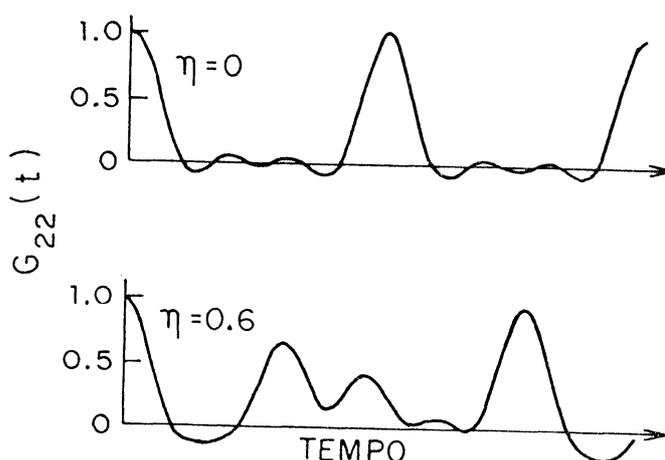


Figura III.3 - Curvas típicas para o fator de perturbação  $G_{22}(t)$ .

O equipamento de medida empregado neste trabalho foi um sistema de coincidências lento-rápido convencional, de dois detetores, cuja descrição detalhada pode ser encontrada em (LIV-79). Um diagrama básico deste sistema é mostrado na figura III.4.

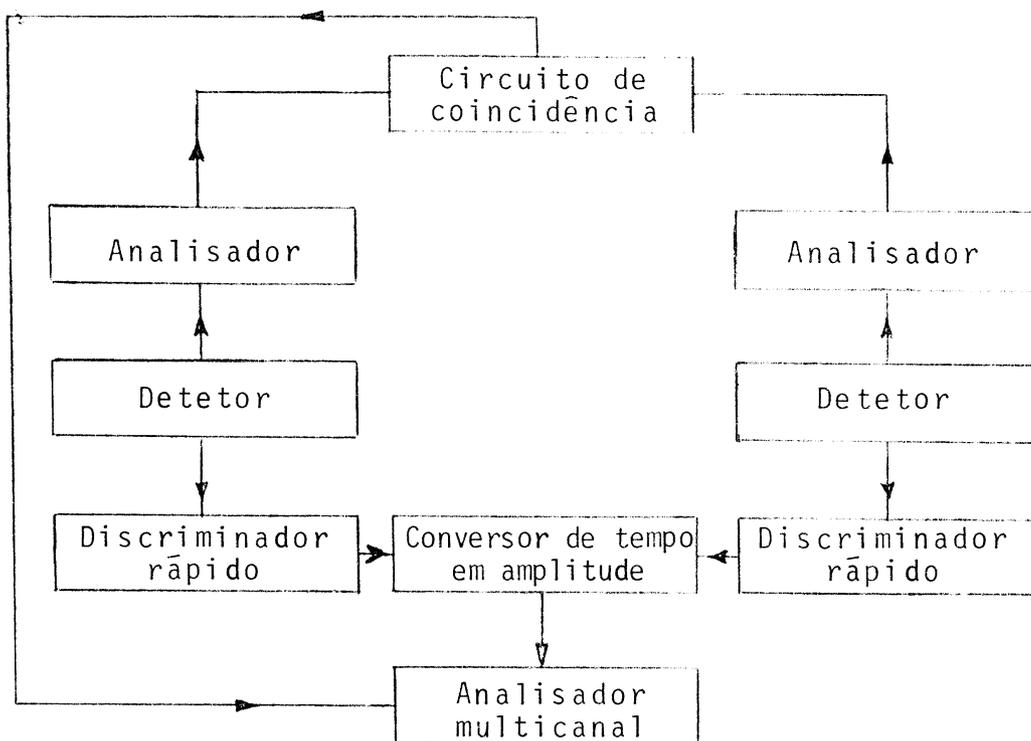


Figura III.4 - Diagrama em bloco do equipamento de medida de correlação angular.

O número de coincidências a um determinado ângulo  $\theta$  em função do tempo de retardo entre os dois raios gama, será proporcional à respectiva função correlação angular, multiplicada pelo fator  $e^{-\lambda t}$  que descreve o decaimento exponencial do estado nuclear intermediário. Haverá ainda contagens acidentais, AC, devido à possibilidade de que o segundo gama não tenha vindo do mesmo núcleo que emitiu o primeiro gama detetado. Esta contribuição é aproximadamente constante como função de  $t$ .

De acordo com o acima exposto, os números de coincidências para  $\theta = 90^\circ$  e  $180^\circ$  podem ser escritos como:

$$N_{90}(t) = e^{-\lambda t} N_0 \left[ 1 - 0,5 \bar{A}_{22} G_{22}(t) \right] + AC$$

$$N_{180}(t) = e^{-\lambda t} N_0 \left[ 1 + \bar{A}_{22} G_{22}(t) \right] + AC$$

onde a constante  $N_0$  depende do tempo total de cada medida, eficiência dos detetores, etc.. A constante  $A_{22}$  foi substituída por  $\bar{A}_{22}$ , que incorpora os efeitos de ângulo sólido e eficiência finitos apresentados pelos detetores.

O tratamento dos dados experimentais consiste primeiramente na obtenção do fator  $G_{22}(t)$ . Para isto calcula-se a razão:

$$-2 \frac{N_{90} - N_{180}}{2N_{90} + N_{180} - 3AC} = \bar{A}_{22} G_{22}(t)$$

Esta expressão é então ajustada à curva teórica, eq. (III.2), por um processo de mínimos quadrados (VAS-73), extraindo-se daí os parâmetros da interação quadrupolar. Neste ajuste é levado em conta o efeito de resolução finita em tempo, que para o equipamento usado foi de aproximadamente 2,5 ns.

### III.2 - Preparação das Amostras

Nas experiências discutidas neste trabalho, átomos radioativos de  $^{111}\text{In}$  foram incorporados às matrizes em estudo. O

isótopo de  $^{111}\text{In}$ , com meia vida de 2,8 dias, decai, conforme o esquema da fig. III.2, para  $^{111}\text{Cd}$ , que foi o núcleo sonda usado para medir o GCE.

O Índio radioativo foi obtido pelo bombardeio de alvos de Ag por partículas  $\alpha$  de 27 MeV, através da reação  $^{109}\text{Ag}(\alpha, 2n)^{111}\text{In}$ . A prata é então dissolvida em  $\text{HNO}_3$  e o  $^{111}\text{In}$  subsequentemente separado na forma livre de portador ("carrier free") por adsorção em vidro poroso, segundo o processo descrito por Lawson e Kan (LAW-57). Uma solução de ácido tartárico é utilizada para extrair a atividade adsorvida, servindo também como eletrólito para a subsequente eletrodeposição do  $^{111}\text{In}$ , juntamente com pequenas quantidades de portador inativo.

A seguir são fornecidos detalhes sobre procedimentos típicos na preparação das amostras.

a) Matriz de In - A atividade de  $^{111}\text{In}$ , juntamente com 5 mg de "carrier" é eletrodepositada sobre uma folha de In de pureza 99.999%. Esta folha é então selada em vácuo ( $10^{-4}$  Torr) dentro de uma cápsula de vidro pyrex e fundida, produzindo uma esfera de aproximadamente 2 mm de diâmetro.

b) Matriz de Zn - O In radioativo, com mínimas quantidades de "carrier" (menos que 1  $\mu\text{g}$ ), é eletrodepositado sobre uma folha de Zn, de pureza 99.999%. A seguir sela-se a vácuo ( $10^{-5}$  Torr) em um tubo de vicor e coloca-se no forno. Quando a amostra funde aplica-se um gradiente de temperatura na cápsula, de tal maneira a produzir uma destilação do Zn, juntamente com o In. Isto propiciará uma perfeita incorporação do In no Zn, produzindo pequenas esferas de aspecto brilhante. Um outro procedimento utilizado neste trabalho, com excelentes resultados, é a

eletrodeposição do In em um filamento de W. Este filamento é então selado dentro de uma cápsula de vicor com uma certa quantidade de zinco e procede-se à destilação. Em ambos os procedimentos as esferas de Zn são então selecionadas, para garantir certa uniformidade, e colocadas dentro de uma cápsula de alumínio (ver fig. III.6), entre camadas alternadas de In. Este procedimento é usado para evitar efeitos de textura (KAU-72) e para assegurar a melhor hidrostática possível. A figura III.5 mostra cápsulas com esferas de Zn após a destilação.

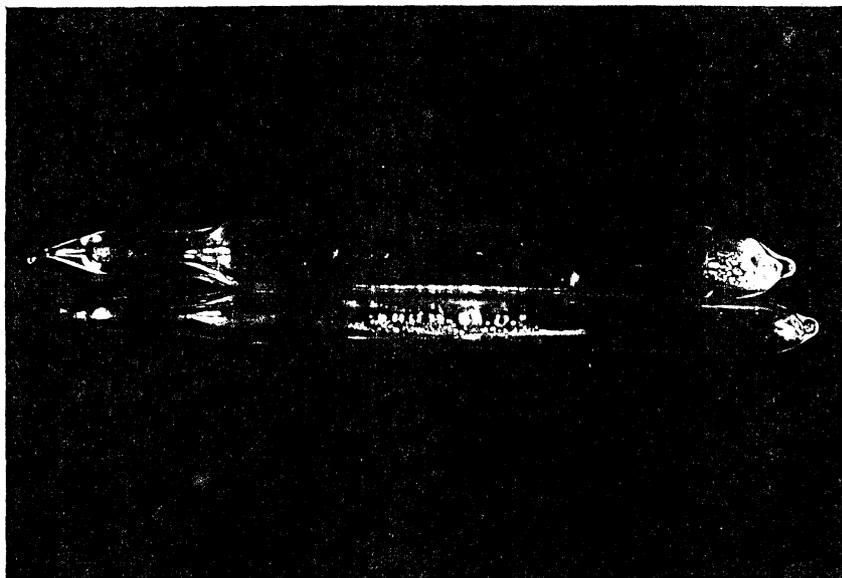


Figura III.5 - Esferas de Zn dentro de cápsulas de quartzo, após a destilação.

O processo de destilação no caso do Zn é muito importante pois a fusão normal acarreta amostras de superfície opaca e rugosa, e a medida de correlação angular mostra uma violenta

distribuição de frequências, provavelmente devido ao fato de o  $^{111}\text{In}$  ter ficado preso junto a impurezas da superfície.

c) Matriz de Sn -  $^{111}\text{In}$  juntamente com "carrier" é eletrodepositado em folhas de Sn metálico de pureza 99.99%, seguindo-se fusão em vácuo. A amostra de Sn continha uma concentração de In de cerca de 0,5 at. %.

d) Matriz de Tl - Como o tálio é um metal muito oxidável quando exposto ao ar, a maior parte de sua manipulação foi feita dentro de água destilada. Por isto, a atividade de  $^{111}\text{In}$  foi eletrodepositada, juntamente com quantidades variáveis de "carrier", em um fio de tungstênio. Este fio foi então colocado dentro de uma cápsula de vicor, juntamente com um pedaço de Tl (pureza 99.999%) de aproximadamente 30 mg, e selado em vácuo. A cápsula é colocada dentro de um forno e o In evapora do filamento de W, indo dissolver-se no Tl. Em alguns casos procedeu-se a uma destilação do Tl junto com o In. A concentração de In nas três amostras estudadas de Tl, foi de 1, 0,1 e menos que 0,05 at %.

### III.3 - Técnica de Altas Pressões

O termo "alta pressão" usualmente designa pressões acima de 1 quilibar ( $1 \text{ kbar} = 10^8 \text{ Pa} = 10^8 \text{ N/m}^2$ ).

Uma das técnicas mais difundidas para a produção de altas pressões é o emprego da câmara pistão-cilindro. Ela con-

siste basicamente em um cilindro, no interior do qual deslizam dois pistões comprimindo um fluído. Este fluído transmissor de pressão envolve a amostra em estudo.

Em pressões altas o uso de líquidos como meio transmissor apresenta sérios problemas de vedação. Além disto, muitos líquidos solidificam ou ficam extremamente viscosos em pressões da ordem de 30 kbar. Por isso é comum o uso de sólidos macios como meios de transmissão de pressão. Neste caso diz-se que a pressão é quase-hidroestática. No presente trabalho o fluído transmissor usado foi In metálico, por ser um dos sólidos em que a pressão mais se aproxima da hidroestática.

A câmara de altas pressões empregada neste trabalho é do tipo pistão-cilindro, da qual mostra-se um corte na figura III.6. Ela consiste de um cilindro de alumina de alta qualidade que é comprimido lateralmente por um cilindro maior de duralumínio. Este segundo cilindro tem a finalidade de promover suporte lateral ao cilindro de alumina (que é muito frágil) e de servir de guia aos pistões externos. No interior do cilindro de alumina (com 2,6 mm de diâmetro interno) encontra-se a amostra, que está envolta em In, dentro de uma cápsula de alumínio. Esta cápsula é comprimida por dois pistões de carboneto de tungstênio sintetizado (em algumas experiências, carboneto de titânio), juntamente com um calibre de bismuto. A medida da resistividade do bismuto permite calibrar, com bastante precisão, a pressão no interior do cilindro.

Idealmente a pressão no interior do cilindro será dada apenas pelo quociente entre a força aplicada e a área do orifício do cilindro. Porém, na realidade, além de variações

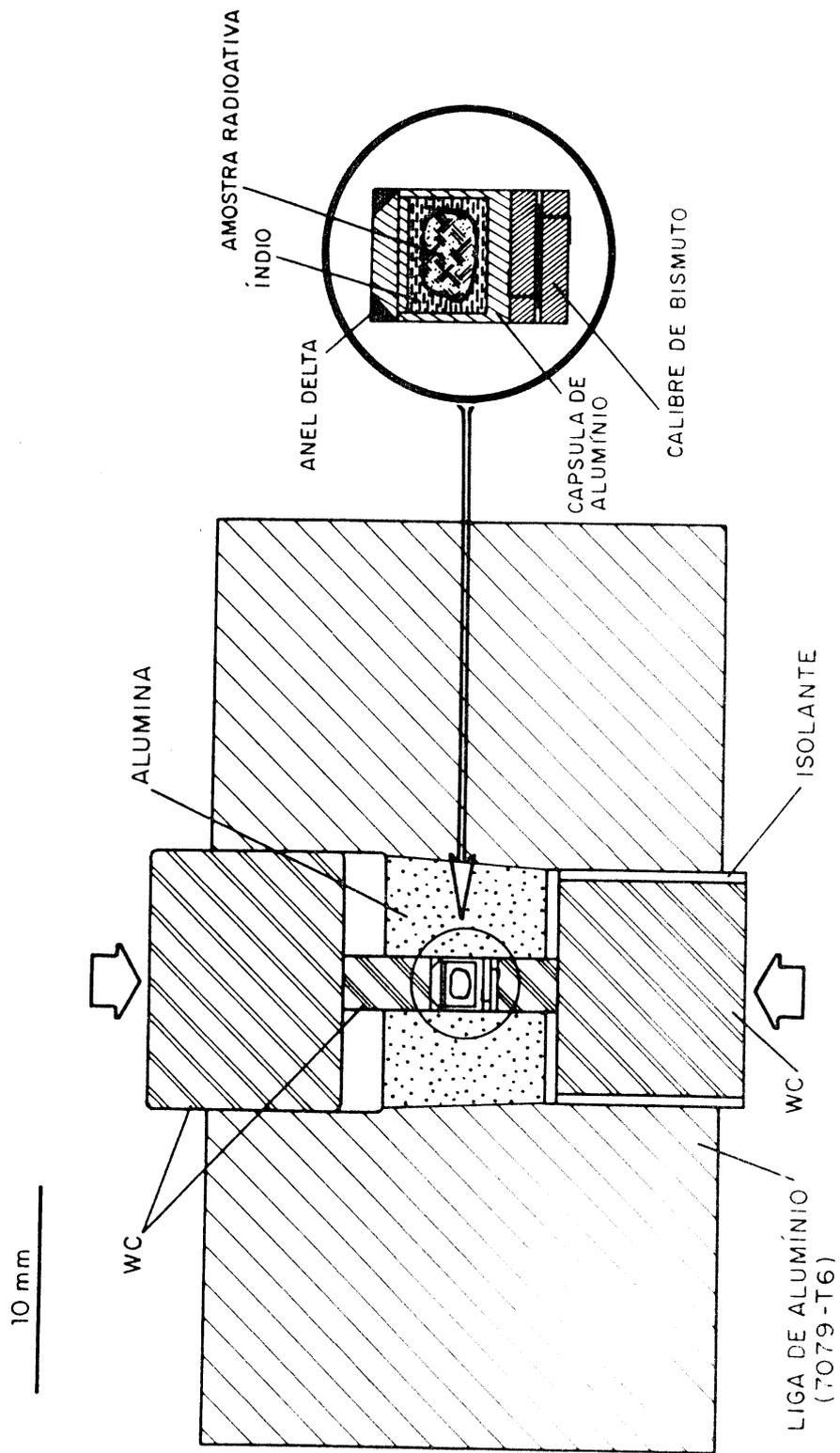


Figura III.6 - Vista em corte da câmara de alta pressão, mostrando em detalhe a região onde está inserida a amostra.

dimensionais e da não hidrostaticidade, existem importantes forças de atrito entre o pistão e a parede do cilindro, que acarretam uma histerese, entre 7 e 10%. Os erros devido à histerese são minimizados fazendo-se uma ciclagem em torno da pressão desejada.

Na fig. III.7 é mostrada uma curva típica de resistência elétrica versus força aplicada, para o calibre de Bi no aparelho ora descrito. Nesta região o Bi apresenta duas transições de fase, com saltos grandes e bem definidos na resistividade, em 25,4 e 27 kbar (BRA-70). Neste gráfico pode ver-se que a hidrostaticidade é muito boa, pois as transições aparecem bastante abruptas. A histerese pode ser determinada pela diferença na força necessária para produzir uma transição, com a pressão subindo ( $\rightarrow$ ) ou descendo ( $\leftarrow$ ).

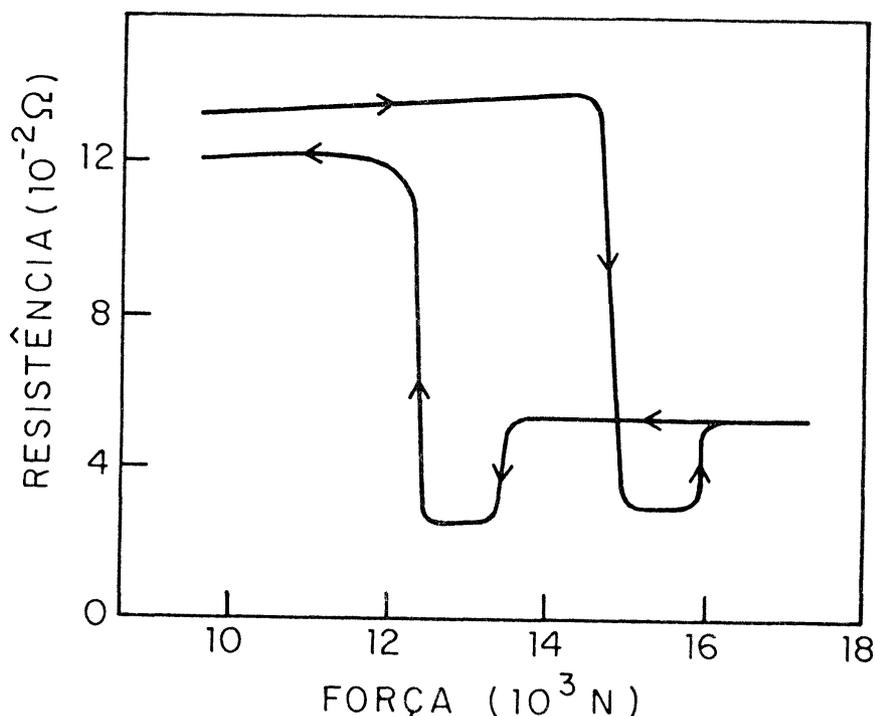


Fig. III.7 - Comportamento típico para a resistência elétrica do calibre de bismuto, como função da força aplicada.

O emprego de materiais constituídos por elementos de pequeno número atômico permitiu uma tolerável absorção da radiação gama nas paredes da câmara. Com pistões de carboneto de titânio, a taxa de contagens foi de cerca de 40% daquela obtida sem a câmara.

Na fig. III.8 é mostrada uma fotografia da câmara de altas pressões com a respectiva prensa, instalada na mesa de correlação angular. Esta aparelhagem foi capaz de gerar, e manter por vários dias, pressões de até 40 kbar com volume útil ao redor de  $10 \text{ mm}^3$ .

Além do aparelho descrito na fig. III.6 foram usadas câmaras semelhantes, com cilindro interno de carboneto de titânio e maior volume útil. Apesar da absorção um pouco maior, os resultados foram igualmente bons.

No apêndice são fornecidos dados técnicos complementares sobre materiais especiais e detalhes de prensa. Maiores detalhes sobre construção e técnicas de operação da aparelhagem aqui descrita estarão em trabalho a ser publicado (JOR-79).

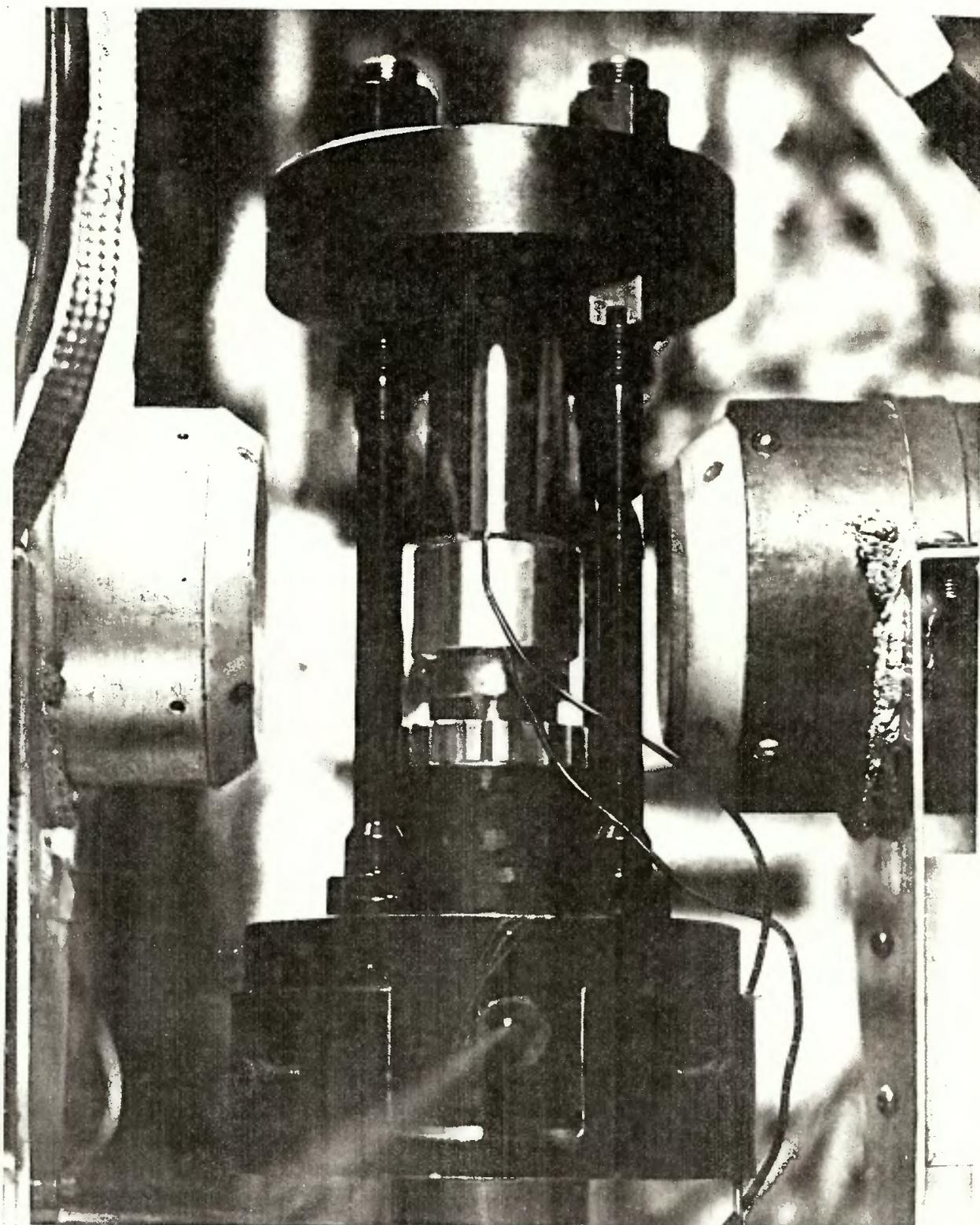


Figura III.8 - Fotografia da câmara de altas pressões, instalada na prensa, entre os dois detetores.

## IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### IV.1 - Resultados para a Interação Quadrupolar

Em todos os casos estudados neste trabalho as medidas da Interação Quadrupolar Elétrica foram feitas a temperatura ambiental, através da técnica de Correlação Angular da cascata  $\gamma$ - $\gamma$  de 173-247 keV do  $^{111}\text{Cd}$ , conforme detalhes já descritos no capítulo anterior.

As figuras IV.1, IV.2, IV.3 e IV.4 mostram resultados típicos para o fator  $\bar{A}_{22}G_{22}(t)$  a diferentes pressões, nas várias amostras estudadas. As curvas cheias representam ajustes por mínimos quadrados da expressão teórica, equação (III.2), que descreve uma situação em que  $\delta = 0$  e  $\eta = 0$ . Como se pode ver os ajustes são bastante bons, sendo que a tentativa de otimização deixando  $\delta$  e  $\eta$  livres não resultou em melhora ponderável, dando valores próximos de zero para estes dois parâmetros.

Para aumentar a confiabilidade dos resultados a rotina de trabalho incluía, em cada experiência, medidas à pressão zero (pressão atmosférica), antes e depois da aplicação da alta pressão, dentro e fora da câmara. Em todos os casos estudados houve perfeita coerência e reprodutibilidade dos resultados, sendo que as medidas sem pressão mostraram invariavelmente excelente concordância com resultados obtidos por outros autores (VIA-78). Este expediente é muito importante para verificar possíveis danos à rede cristalina causados pela aplicação da pressão.

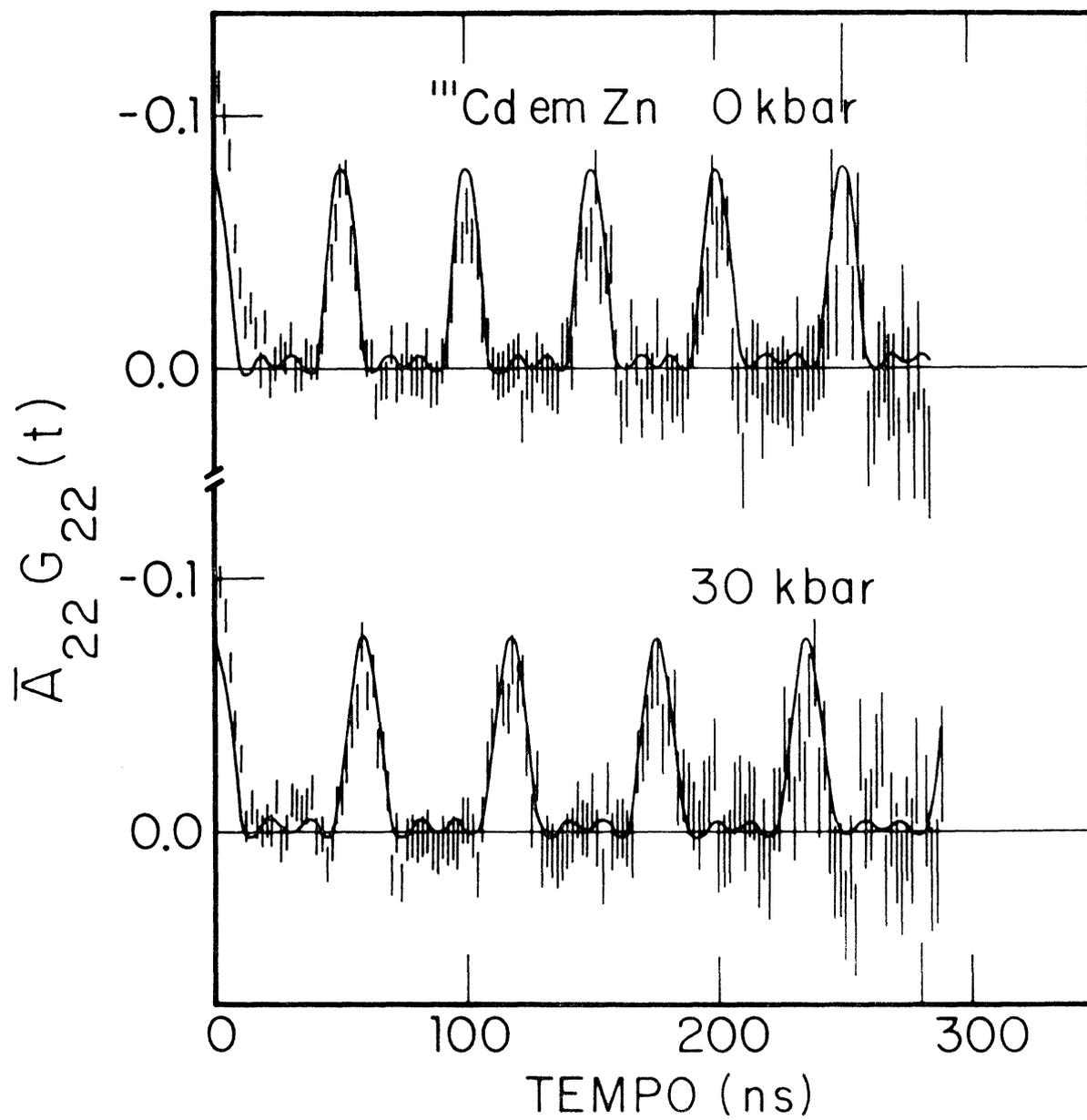


Figura IV.1.

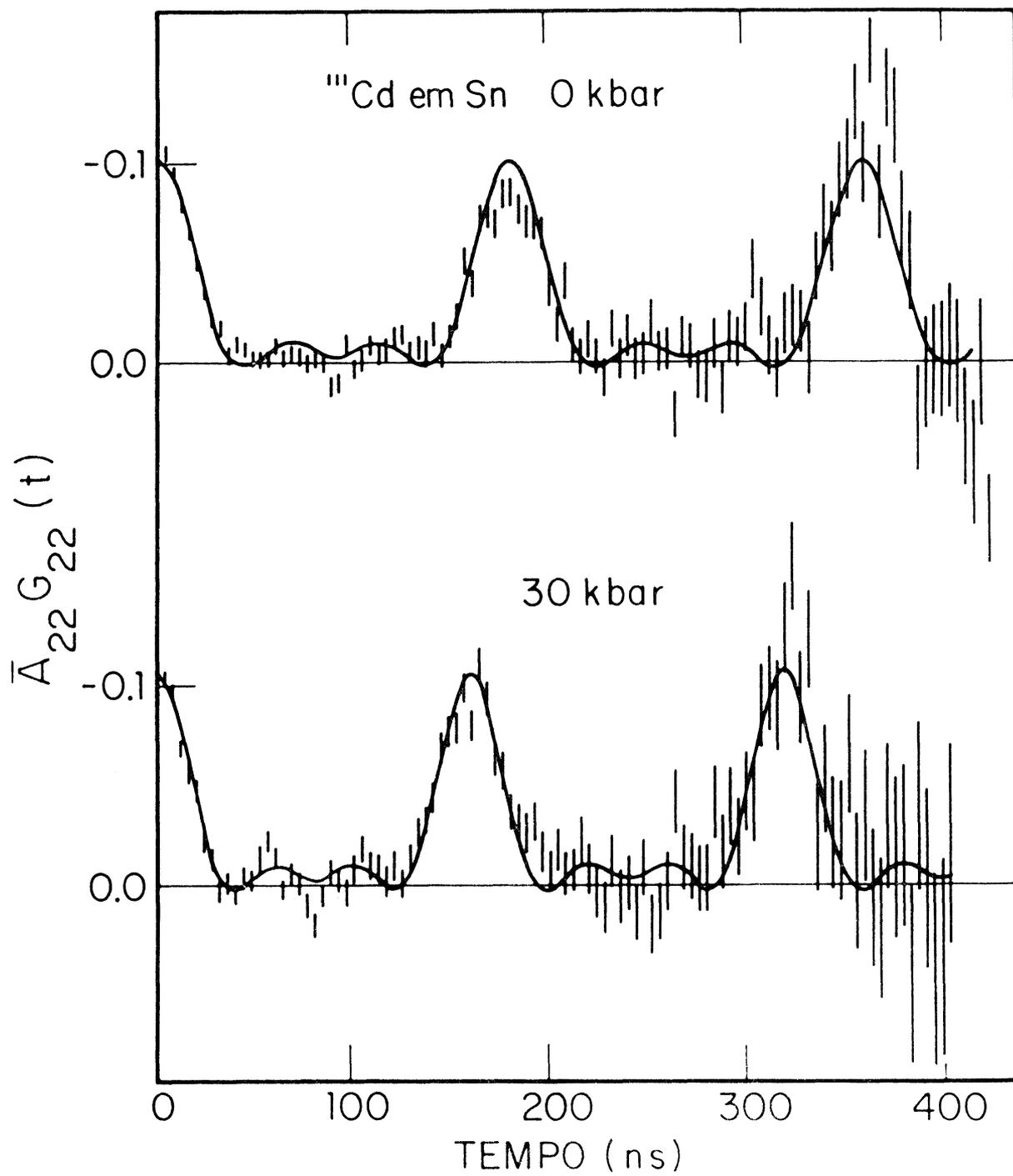


Figura IV.2.

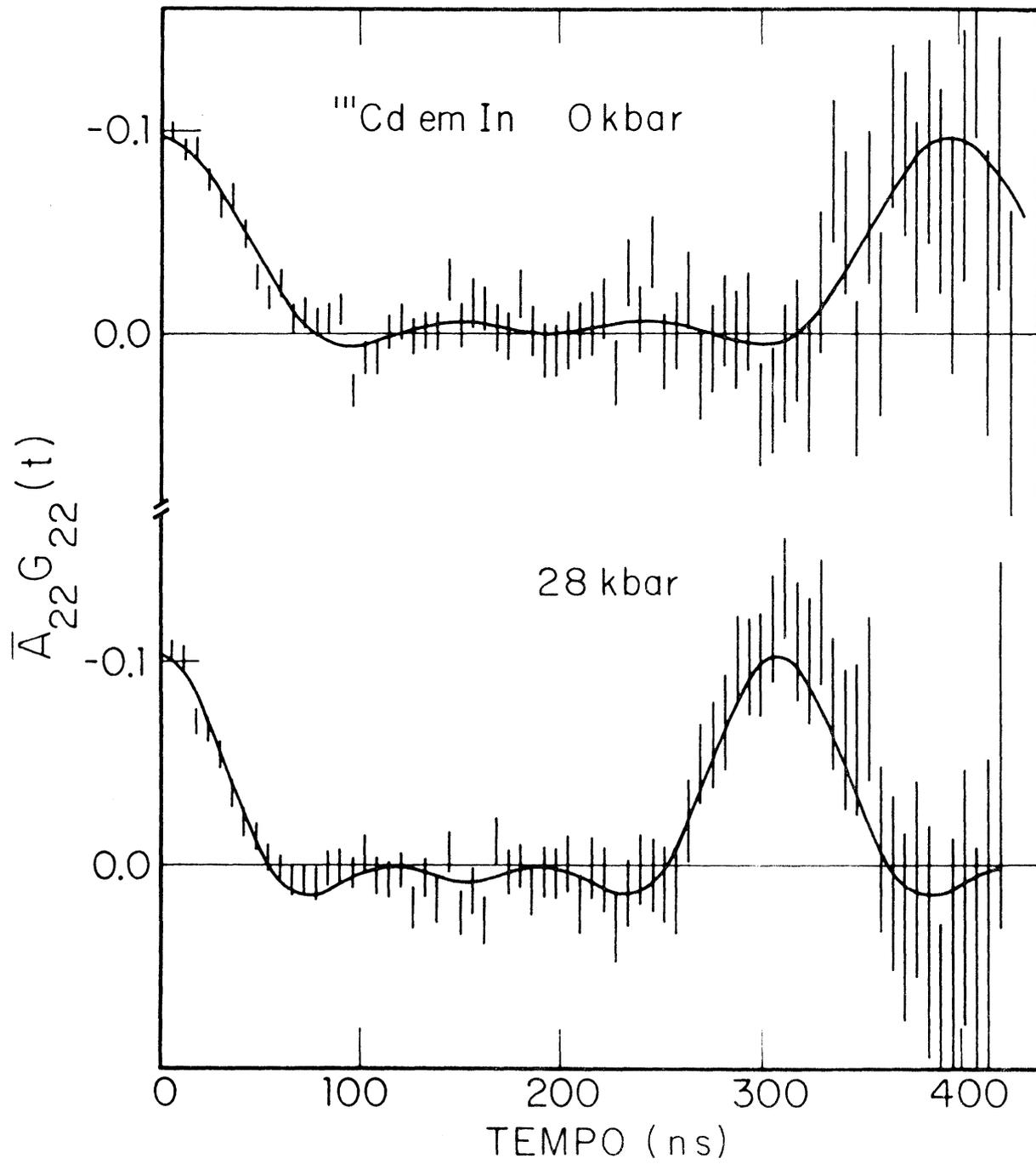


Figura IV.3.

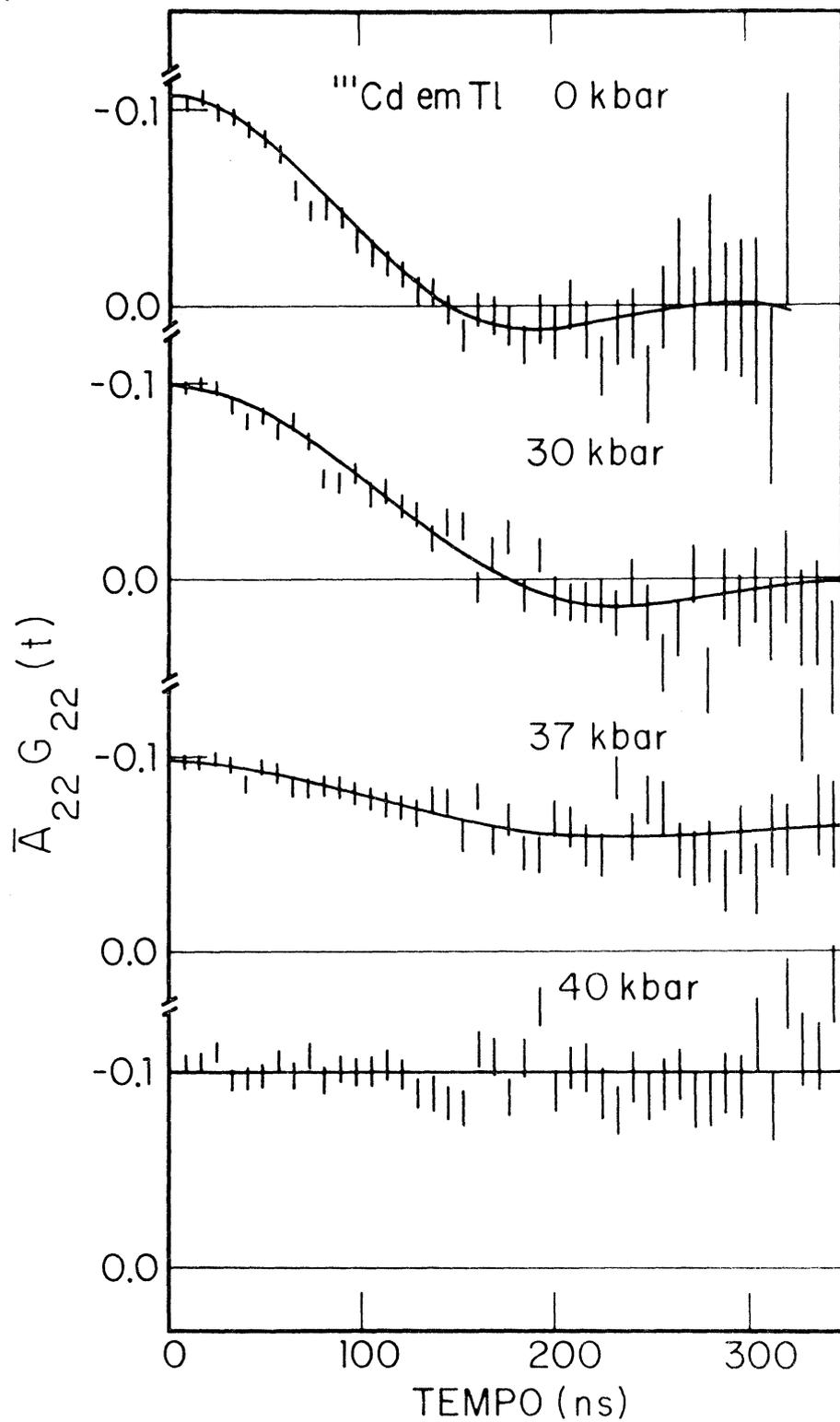


Figura IV.4.

Para verificar a possibilidade de efeitos de histerese, conforme discutido no capítulo III, foram feitas medidas em Sn à pressão de 20 kbar em duas situações diferentes: pressão anterior de 10 kbar; pressão anterior de 30 kbar. Em ambos os casos os resultados foram praticamente iguais, não indicando, portanto, um erro adicional devido à histerese causada por forças de atrito dentro da câmara de altas pressões.

Conforme se pode notar nas curvas de  $\bar{A}_{22}G_{22}(t)$  para Zn, Sn e In, a altura relativa dos picos para tempos grandes não é afetada pela aplicação de pressão. Isto quer dizer que a pressão aplicada não induziu uma distribuição de frequências ( $\delta$ ), ou seja, a hidrostaticidade dentro da amostra deve ser bastante boa. Este fato está de acordo com os resultados obtidos para a resistividade do bismuto, já mostrados no capítulo anterior.

No caso do Tl a frequência de interação quadrupolar é muito pequena, e a possibilidade de ocorrência de distribuição de frequências não é facilmente descartada. Contudo, em 37 kbar o Tl sofre uma transição da fase HCP para a fase cúbica FCC (BRA-77), quando espera-se GCE zero para um sítio substitucional em um cristal perfeito. Como se pode ver da figura IV.4 o fator  $\bar{A}_{22}G_{22}(t)$  torna-se uma constante acima de 37 kbar, indicando um GCE zero, de acordo com a idéia da inexistência de imperfeições importantes. Portanto o ajuste de dados, tomando  $\delta=0$ , é justificável.

Por ter número atômico grande, o Tl apresenta uma considerável absorção das radiações de 173 e 247 keV, usadas para as medidas de Correlação Angular neste trabalho. Por isto as amostras de Tl mostraram uma falsa anisotropia, isto é, o núme-

ro de contagens no ângulo de  $180^\circ$  é menor do que o correspondente a  $90^\circ$ , devido à absorção interna na amostra (WHI-63). Este efeito foi compensado pela multiplicação das contagens a  $90^\circ$  ( $N_{90}(t)$ ), por um fator de correção que depende do tamanho da amostra. Foi feita uma experiência com amostra de menos de 1 mm de diâmetro, onde os efeitos de falsa anisotropia são desprezíveis, obtendo-se o mesmo fator  $\bar{A}_{22}G_{22}(t)$  que para amostras maiores, com a devida correção.

No caso do Zn, pode-se ver da figura IV.1 que o ajuste para pequenos valores de tempo é ruim, tornando-se bom para tempos maiores. Tem-se neste caso uma superposição de dois efeitos: uma interação quadrupolar bem definida e uma grande distribuição de frequências. A amplitude desta distribuição mostrou-se muito dependente da forma de preparação da amostra, do conteúdo de impurezas e de tensões mecânicas. Para amostras preparadas por simples fusão, em vez de destilação, a distribuição de frequências ficou com amplitude muito grande. Se a amostra de Zn sofresse deformações plásticas a interação quadrupolar elétrica bem definida simplesmente desaparecia, ficando apenas a distribuição. Este fato demonstra claramente a grande dependência da interação quadrupolar do Cd em Zn com imperfeições da rede. É interessante notar que um comportamento semelhante foi observado por Bodenstedt et al. (BOD-72) para  $^{111}\text{Cd}$  em Cd, com amostras preparadas por fusão de In. Estes autores atribuíram a distribuição de frequências à segregação do In entre fronteiras de grão. Como a forma da distribuição de frequências não é muito bem conhecida, e como nas experiências aqui tratadas ela não apresentou grande amplitude, os ajustes foram feitos, conforme

jã descrito, supondo-se apenas uma interação quadrupolar com  $\delta = 0$ . A tentativa de otimização dos ajustes, levando em conta uma distribuição de frequências, não produziu melhoras significativas. Além disto, os resultados para a frequência quadrupolar a pressão atmosférica concordam muito bem com as medidas de Raghavan e colaboradores (RAG-74), que prepararam a amostra por implantação de  $^{111}\text{Cd}$  em Zn e não observaram distribuição de frequência (depois de um recozimento).

A tabela IV.1 contém os resultados da frequência quadrupolar  $\nu_Q$  para os quatro metais estudados como função da pressão. A frequência de interação quadrupolar elétrica  $\nu_Q$  é definida como  $\frac{eQV_{zz}}{h}$ , podendo ser relacionado com a menor frequência quadrupolar  $\omega_1$ , para o caso de  $\eta = 0$  e  $I = 5/2$ , por:

$$\nu_Q = \omega_1 \frac{10}{3\pi} .$$

Os gráficos nas figuras IV.5, IV.6, IV.7 e IV.8 mostram o comportamento do gradiente de campo elétrico, normalizada a pressão zero, como função da pressão. As curvas representam comportamentos previstos por modelos e serão discutidos em detalhes no capítulo V.

Tabela IV.1 - Freqüência quadrupolar em  $^{111}\text{Cd}$  nas matrizes de Zn,  $\beta\text{-Sn}$ , In e Tl, como função da pressão.

Pressão (kbar)	$\nu_Q$ (MHz)	Pressão (kbar)	$\nu_Q$ (MHz)
Zn		$\beta\text{-Sn}$	
0	133,5(7)	0	37,0(2)
10(1)	126,2(7)	10(1)	38,9(2)
20(1)	118,8(7)	20(1)	40,2(2)
30(1,5)	113,4(7)	30(1,5)	41,5(2)
In		Tl	
0	17,7(3)	0	8,0(4)
9(1)	19,6(3)	10(1)	7,3(4)
11(1)	19,9(3)	15(1)	6,8(5)
18(1,5)	21,3(3)	20(1)	7,0(4)
28(1,5)	22,7(3)	25,4(5)	6,7(5)
		30(1)	6,6(4)
		35(1,5)	6,1(5)
		37(1,5)	66% - 0,0(10) 33% - 6,7(10)
		40(1,5)	0,0(4)

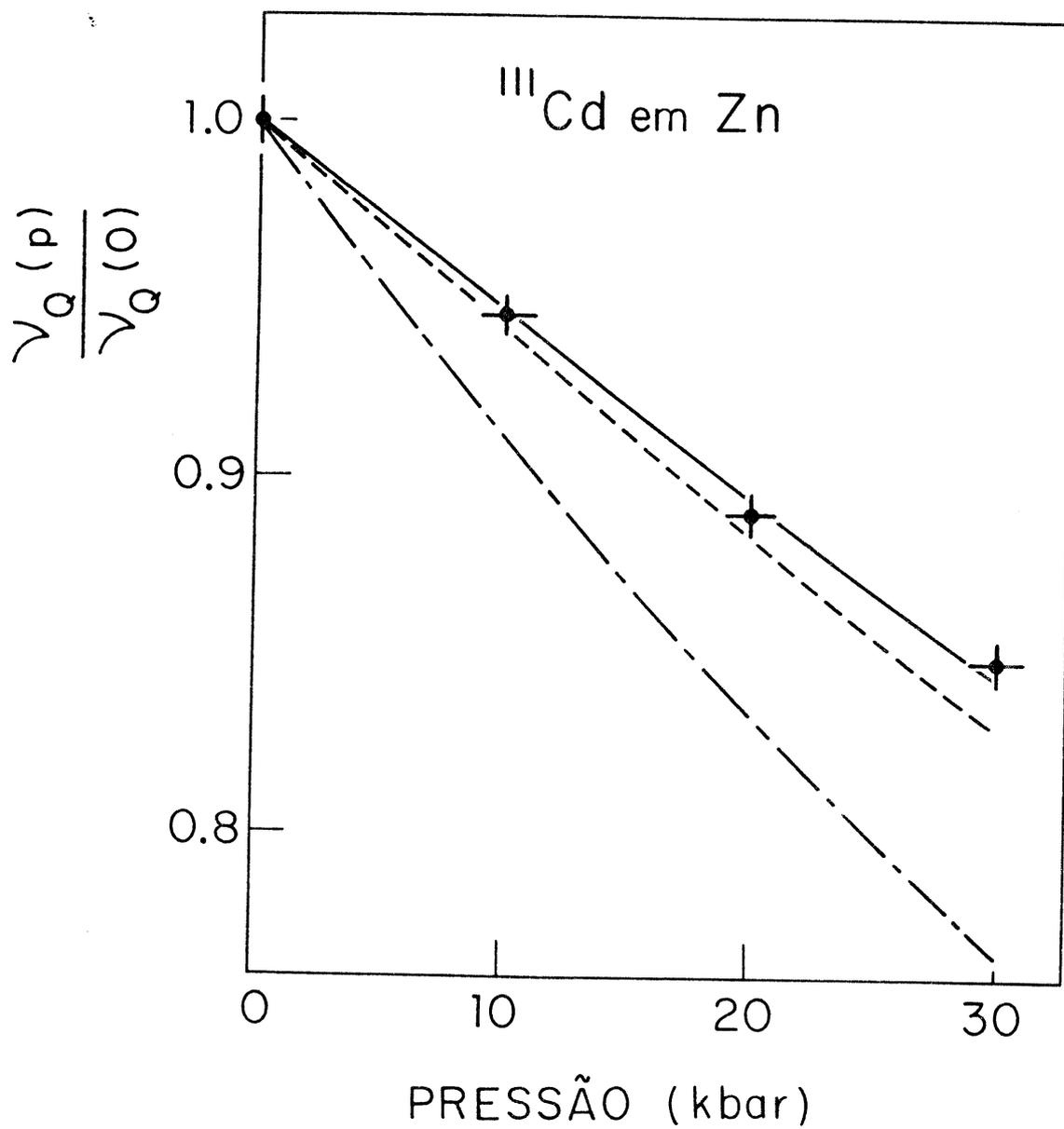


Figura IV.5 - Comparação dos resultados experimentais para  $V_{ZZ}(p)/V_{ZZ}(0)$  com estimativas teóricas:  $V_{ZZ}^{rede}$  (— · — · —);  $V_{ZZ}^{SC}$  (---);  $V_{ZZ}^{NR}$  (—).

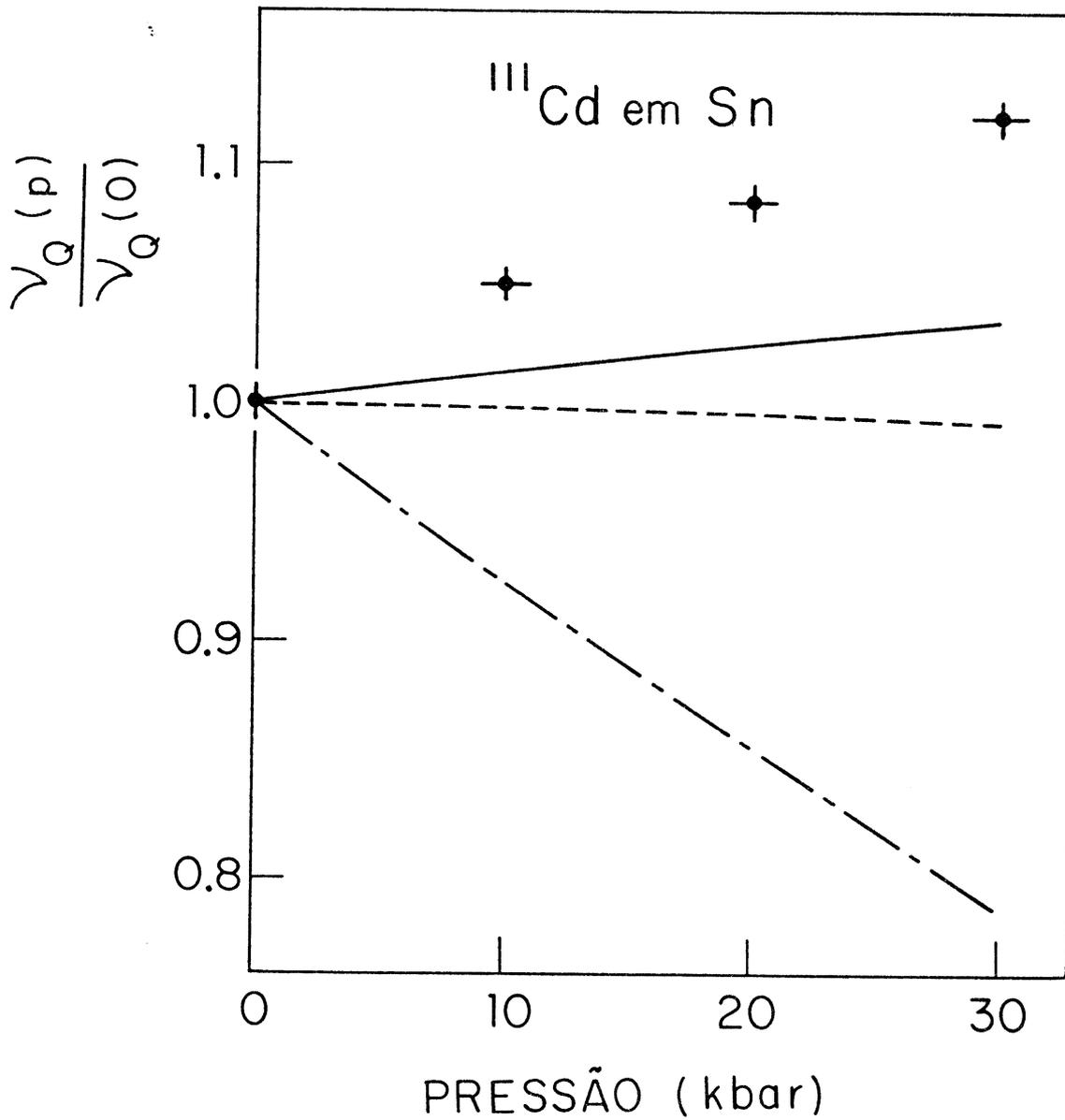


Figura IV.6 - Comparação dos resultados experimentais para  $V_{ZZ}(p)/V_{ZZ}(0)$  com estimativas teóricas:  $V_{ZZ}^{rede}$  (---);  $V_{ZZ}^{SC}$  (-·-·-);  $V_{ZZ}^{NR}$  (—).

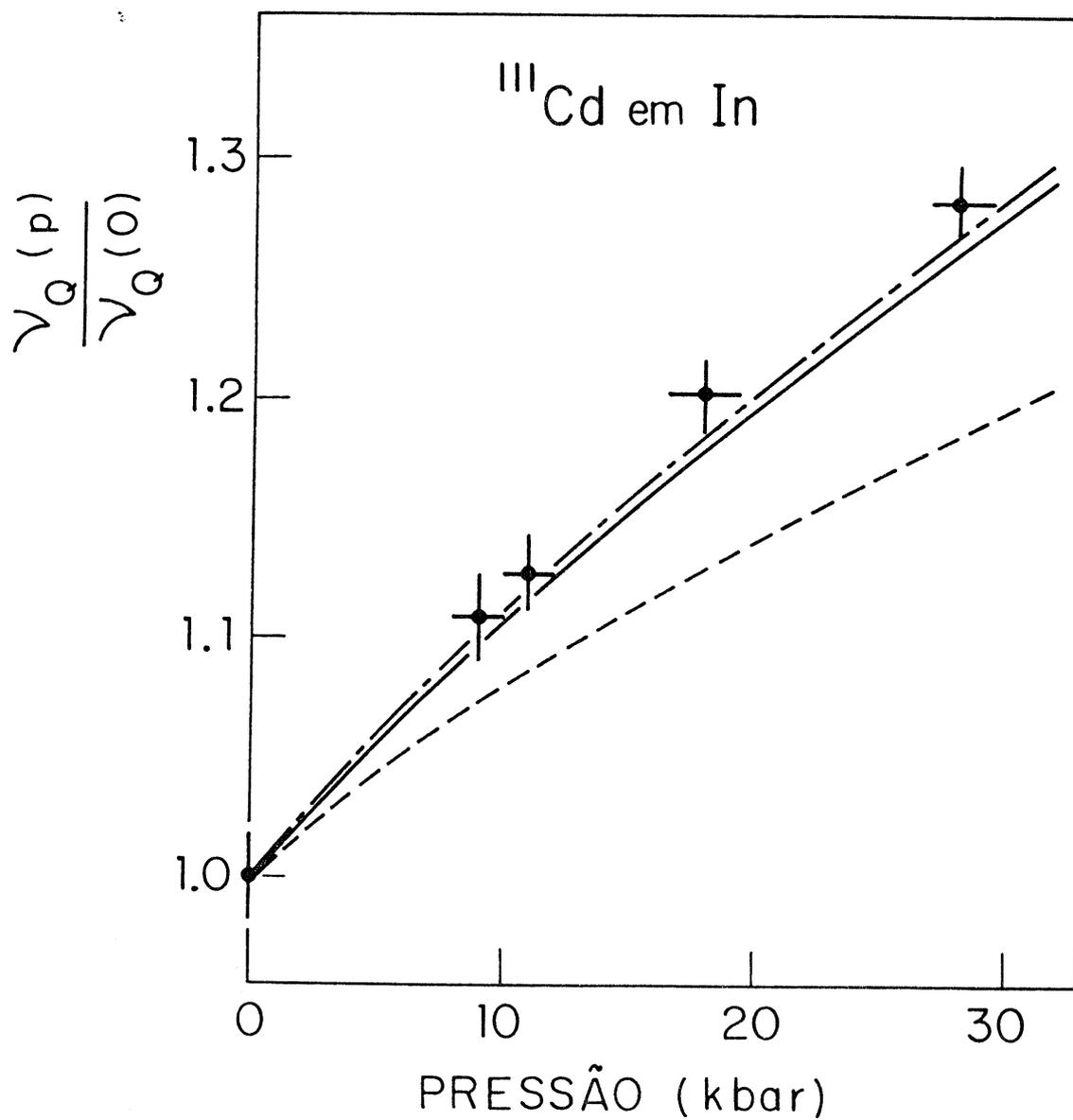


Figura IV.7 - Comparação dos resultados experimentais para  $V_{ZZ}(p)/V_{ZZ}(0)$  com estimativas teóricas:  $V_{ZZ}^{rede}$  (---);  $V_{ZZ}^{SC}$  (- - -);  $V_{ZZ}^{NR}$  (—).

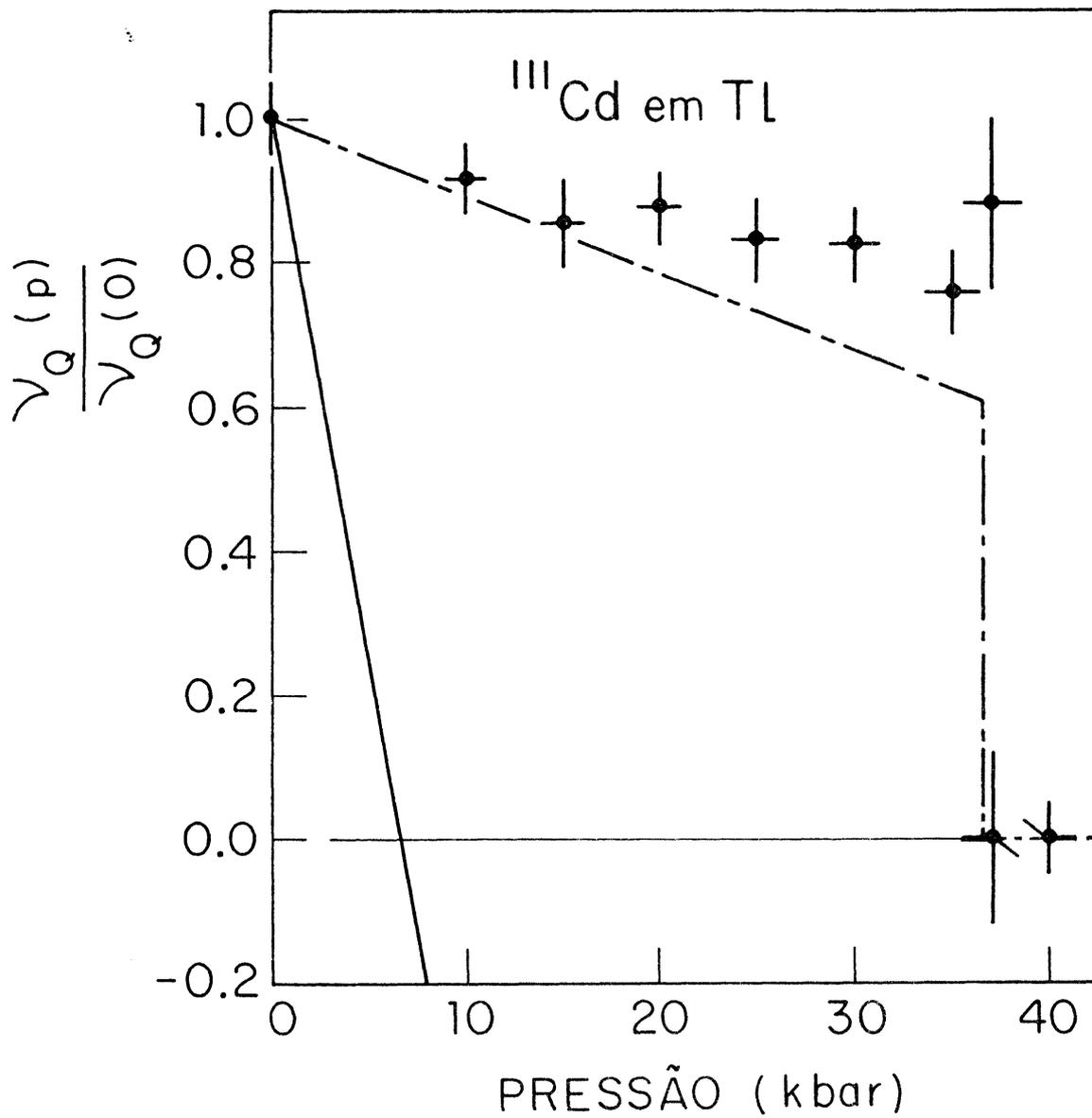


Figura IV.8 - Comparação dos resultados experimentais para  $V_{ZZ}(p)/V_{ZZ}(0)$  com estimativas teóricas:  $V_{ZZ}^{\text{rede}}$  (—);  $V_{ZZ}^{\text{NR}}$  (---).

#### IV.2 - Estimativa da Contribuição Volumétrica

Estudos sistemáticos recentemente feitos por Butz e Kalvius (BUT-76), (BUT-78A), (BUT-78B) mostram uma grande e inexplicável dependência volumétrica do GCE em metais. Este efeito pode ser bem caracterizado pela variação relativa do GCE com uma variação relativa do volume  $V$ , mantidos constantes a temperatura  $T$  e todos os ângulos que definem os pontos de rede no cristal, ou seja, mantida a mesma forma da célula unitária. Estes autores notaram que para sistemas HCP e TCP a grandeza que caracteriza este fenômeno,

$$\alpha \equiv \left( \frac{\partial \ln V_{zz}}{\partial \ln V} \right)_{T, c/a} = \frac{V}{V_{zz}} \left( \frac{\partial V_{zz}}{\partial V} \right)_{T, c/a}$$

assume valores geralmente ao redor de -3, ao invés do valor -1, que seria obtido pelo emprego da equação (II.13).

Ainda que a medida direta de  $\alpha$  seja virtualmente impossível, seu valor pode ser calculado indiretamente. Tomando  $V_{zz}$  como função explícita da temperatura, volume e razão  $c/a$ , é possível escrever:

$$dV_{zz} = \left( \frac{\partial V_{zz}}{\partial T} \right)_{V, c/a} dT + \left( \frac{\partial V_{zz}}{\partial V} \right)_{T, c/a} dV + \left( \frac{\partial V_{zz}}{\partial c/a} \right)_{T, V} d(c/a) \quad (IV.1)$$

A temperatura constante, a variação relativa de  $V_{zz}$  com a pressão pode ser expressa por:

$$\left( \frac{\partial \ln V_{zz}}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial \ln V_{zz}}{\partial \ln V} \right)_{T, c/a} \left( \frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T + \left( \frac{\partial \ln V_{zz}}{\partial \ln c/a} \right)_{T, V} \left( \frac{\partial \ln c/a}{\partial P} \right)_T. \quad (IV.2)$$

O valor de  $\alpha$  pode ser calculada através desta expressão, desde que os outros coeficientes sejam conhecidos. A derivada  $\left(\frac{\partial \ln V_{zz}}{\partial P}\right)_T$  é um dado facilmente extraído de experiências como as deste trabalho, e as derivadas do volume e de  $c/a$  em relação à pressão (compressibilidade) podem ser obtidas de medidas de raios-X sob pressão, velocidade do som ou compressão de monocristais. O problema mais difícil é a determinação de  $\left(\frac{\partial \ln V_{zz}}{\partial \ln c/a}\right)_{T,V}$ , que exige medidas do GCE em monocristais sob pressão uniaxial. Estas experiências são muito difíceis pois há problema de fratura e deslocamentos, razão pela qual até agora somente  $H_f$  e  $C_d$  foram estudados nesta situação, e com resultados de pouca precisão.

Baseados em estudos sobre a dependência estrutural do GCE em  $\ln$ ,  $C_d$  e  $H_f$ , Butz e Kalvius (BUT-76) propuseram a seguinte expressão empírica para a dependência de  $V_{zz}$  com  $c/a$ , a volume e temperatura constantes, válida para sistemas hexagonais compactos (HCP) e tetragonais compactos (TCP):

$$V_{zz} = A \left[ 1 - \frac{c/a}{(c/a)_0} \right] \quad (IV.3)$$

onde  $A$  é um parâmetro que depende de cada sistema, sendo  $(c/a)_0 = 1$  para estruturas TCP,  $(c/a)_0 = 1,633$  para estruturas HCP.

Usando esta prescrição, os autores acima mencionados calcularam  $\left(\frac{\partial \ln V_{zz}}{\partial \ln c/a}\right)_{T,V}$  e com isto estimaram  $\left(\frac{\partial \ln V_{zz}}{\partial \ln V}\right)_{T,c/a}$  para vários sistemas, encontrando sempre valores da ordem de  $-3$ , conforme a tabela IV.3.

Em geral, as derivadas consideradas na equação (IV.2)

não variam muito com a pressão (exceto no caso do In), mas por uma questão de uniformidade elas são consideradas no ponto de pressão zero.

O cálculo de  $\left(\frac{\partial \ln V_{zz}}{\partial P}\right)_T$  a pressão zero foi feito considerando que a dependência da frequência quadrupolar com a pressão pode ser bem representada por uma reta para o Sn, Tl e Zn (até 20 kbar). Tem-se então:

$$\nu_Q(P) = \nu_Q(0) [1 + \beta P] .$$

Esta expressão foi ajustada aos dados experimentais contidos na tabela IV.1, obtendo-se então  $\nu_Q(0)$  e  $\beta$  para Zn, Sn e Tl.

Lembrando que  $\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h}$ , tem-se a  $P = 0$ ;

$$\left(\frac{\partial \ln V_{zz}}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{V_{zz}} \left(\frac{\partial V_{zz}}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\nu_Q} \left(\frac{\partial \nu_Q}{\partial P}\right)_T = \beta .$$

Para o In, onde existe evidente não linearidade para  $\nu_Q(P)$ , o ajuste com uma reta não é muito bom e por isto usou-se um polinômio de 2º grau:

$$\nu_Q = \nu_Q(0) [1 + \beta P + \delta P^2] .$$

Os valores de  $\left(\frac{\partial \ln V_{zz}}{\partial P}\right)_T$  para os diversos metais estudados neste trabalho estão mostrados na tabela IV.2.

As magnitudes das derivadas  $\left(\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T$  e  $\left(\frac{\partial \ln c/a}{\partial P}\right)_T$  estão

apresentadas também na tabela IV.2 e foram calculadas de maneira análoga a  $\left(\frac{\partial \ln V_{zz}}{\partial P}\right)_T$ , usando-se como dados os valores dos parâmetros de rede como função da pressão, medidos por raios-X para Zn (McW-65) e Sn (BAR-66) e por difração de neutrons para o Tl (WOR-76). Para o In foram usados os valores dos parâmetros de rede medidos por deformação de monocristal (O'SU-64) que são considerados mais precisos do que aqueles medidos por raios-X, na região de pressões baixas.

Usando-se então as equações (IV.2) e (IV.3), foram calculados os valores de  $\alpha$ , para Tl, In e Zn, que são mostrados na tabela IV.3.

Como o Sn metálico ( $\beta$ -Sn) não é HCP nem TCP, a equação (IV.2) não é aplicável. Mesmo assim foi feita uma estimativa baseada no fato de que a compressibilidade neste metal é quase isotrópica, o que equivale a desprezar o último termo na equação (IV.1). O valor encontrado para  $\alpha$  foi de  $-2.5(10)$ , onde este erro considera uma incerteza de  $\pm 20$  em  $\left(\frac{\partial \ln V_{zz}}{\partial \ln c/a}\right)_{T,V}$ .

Tabela IV.2 - Valores para as derivadas com relação à pressão da equação (IV.2), em unidade de  $10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$ .

MATRIZ	ESTRUTURA	c/a	$\left(\frac{\partial \ln V_{zz}}{\partial P}\right)_T$	$\left(\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T$	$\left(\frac{\partial \ln c/a}{\partial P}\right)_T$
Zn	HCP	1,856	-5,6(4)	-1,56	-1,15
Sn	A5		4,1(3)	-1,633	-0,083
In	TCP	1,0759	13,0(8)	-2,43	0,36
Tl	HCP	1.597	-6(1,6)	-2,4	0,3

Tabela IV.3 - Comparação dos resultados para dependência volumétrica

SISTEMA	$\left(\frac{\partial \ln V_{zz}}{\partial \ln V}\right)_{c/a,T}$	REFERÊNCIAS
$^{111}\text{Cd}\underline{\text{Tl}}$	-3,2(8)	Presente trabalho
$^{111}\text{Cd}\underline{\text{Sn}}$	-2,5(10)	
$^{111}\text{Cd}\underline{\text{Zn}}$	-2,6(5)	
$^{111}\text{Cd}\underline{\text{In}}$	-3,2(5)	
$^{115}\text{In}\underline{\text{In}}$	-3,4(5)	O'Sullivan e Schirber (O'SU-64)
$^{117}\text{In}\underline{\text{Cd}}$	-4,2(4)	Raghavan et al. (RAG-72)(BUT-78A)
$^{111}\text{Cd}\underline{\text{Cd}}$	-3,7(4)	
$^{111}\text{Cd}\underline{\text{Cd}}$	-4,1(5)	
$^{181}\text{Ta}\underline{\text{Sc}}$	-3,3(2,0)	Butz et al. (BUT-76)
$^{181}\text{Ta}\underline{\text{Y}}$	-2,6(1,0)	
$^{181}\text{Ta}\alpha\underline{\text{Zr}}$	-2,8(1,8)	
$^{181}\text{Ta}\underline{\text{Tb}}$	-3,1(9)	
$^{181}\text{Ta}\underline{\text{Lu}}$	-3,1(1,3)	
$^{181}\text{Ta}\underline{\text{Hf}}$	-5,5(6)	

## V - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### V.1 - Análise dos Resultados

Uma abordagem simplificada e tradicionalmente usada para analisar o GCE em metais é considerá-lo, conforme já discutido no capítulo II, como sendo separável em duas partes:

$$V_{ZZ} = V_{ZZ}^{\text{rede}} (1 - \gamma_{\infty}) + V_{ZZ}^{\text{el}} . \quad (\text{II.11})$$

Apesar da facilidade de cálculo para  $V_{ZZ}^{\text{rede}}$  por uma soma na rede, a determinação de  $V_{ZZ}^{\text{el}}$ , um termo geralmente dominante, é uma tarefa extremamente difícil pois envolve cálculo preciso da verdadeira função de onda dos elétrons de condução. Então, considerando as limitações da equação (II.11), e tendo em vista as dificuldades para a estimativa de seu termo dominante, é aparente que não há sentido em usá-la na análise dos resultados deste trabalho. Por outro lado, usando justamente a equação (II.11), Raghavan et al., estudando um número muito grande de sistemas, encontraram uma inequívoca correlação entre  $V_{ZZ}^{\text{rede}}(1 - \gamma_{\infty})$  e  $V_{ZZ}^{\text{el}}$  (RAG-76), representada por:

$$V_{ZZ}^{\text{el}} \approx -K (1 - \gamma_{\infty}) V_{ZZ}^{\text{rede}} . \quad (\text{V.1})$$

Usando a equação (II.11) é possível então escrever:

$$V_{ZZ} \approx (1 - K)(1 - \gamma_{\infty}) V_{ZZ}^{\text{rede}} . \quad (\text{V.2})$$

Neste caso  $K$  é uma "constante universal" cujo valor está em torno de 3. Esta constante, ou melhor  $K(1 - \gamma_\infty)$ , parece agir como uma espécie de fator de Sternheimer para os elétrons de condução na região do caroço iônico. Dentro desta perspectiva,  $V_{ZZ}^{el}$  seria induzido por  $V_{ZZ}^{rede}$ . É portanto muito interessante examinar o comportamento de  $K$  com a pressão. Por isto os dados experimentais plotados nas figuras IV.5 a IV.8 são mostrados juntamente com os valores calculados para  $V_{ZZ}^{rede}$  como função da pressão, normalizados à pressão zero (linha pontilhada-tracejada). Conforme pode ser observado nestas figuras, o GCE no modelo de cargas pontuais mais um fundo uniforme,  $V_{ZZ}^{rede}$ , não reproduz os resultados experimentais (exceto no caso do In, onde a curva teórica está bastante próxima aos pontos experimentais). Este fato mostra que, se  $\gamma_\infty$  for considerado constante, o fator  $K$  na equação (V.2) deve ser dependente da pressão, pois:

$$\frac{V_{ZZ}(P)}{V_{ZZ}(0)} = \frac{K(P) - 1}{K(0) - 1} \frac{V_{ZZ}^{rede}(P)}{V_{ZZ}^{rede}(0)} .$$

Como os valores de  $K$  para o  $^{111}\text{Cd}$  em Zn, Sn e Tl são de aproximadamente 3, e de aproximadamente -3 para o In (o In está fora da correlação de Raghavan) (KAU-79), conclue-se que  $|K|$  deve aumentar com a pressão. Porém, o aumento de  $|K|$  com a pressão é assistemático, sendo muito grande para o Sn e negligível para o In.

Os cálculos de  $V_{ZZ}^{rede}$ , cujos detalhes encontram-se no capítulo II e no apêndice A, foram realizados a partir de dados de parâmetros de rede como função da pressão, medidos por raios-X

para o Zn (McW-64), Sn (BAR-66) e In (VAU-65) e medidos por difração de neutrons para o Tl (WOR-76).

Uma interpretação que vem apresentando recentemente grande sucesso para explicar o GCE em metais sp como função da temperatura e pressão está baseada no uso do potencial Coulombiano blindado pelo gás de elétrons, através da blindagem Hartree, e foi desenvolvida em detalhe no capítulo II. Segundo o modelo semi-empírico de Nishiyama e Riegel, tratado na seção II.4, o GCE pode ser escrito como:

$$V_{ZZ}^{NR} = A V_{ZZ}^{SC} \exp \left[ -\frac{4}{3} k_F^2 \langle \mu^2 \rangle \right]$$

onde  $A$  é um parâmetro livre e  $V_{ZZ}^{SC}$  o gradiente gerado pelos íons, blindados pelos elétrons de condução através da blindagem de Hartree, segundo a equação (II.20) e (II.18). A exponencial é o fator de Debye-Waller (FDW), devido às vibrações térmicas dos íons da rede.

Nas figuras IV.5 a IV.8 são apresentados gráficos de  $V_{ZZ}^{SC}$  (curvas tracejadas) e  $V_{ZZ}^{NR}$  (curvas cheias) como função da pressão, normalizados à pressão zero, para as várias matrizes estudadas. Os cálculos para  $V_{ZZ}^{SC}$ , dados pela equação (II.20), foram feitos numericamente, conforme detalhes e programa de computador constantes no Apêndice A.

Para o cálculo de  $V_{ZZ}^{NR}$ ,  $\langle \mu^2 \rangle$  foi considerado como dado pelo modelo de Debye, que permite escrever (NIS-76):

$$\frac{k_F^2(P) \langle \mu^2 \rangle (P)}{k_F^2(0) \langle \mu^2 \rangle (0)} = \left[ \frac{V(P)}{V(0)} \right]^{(2\gamma-2/3)}$$

onde  $\gamma$  é a constante de Grüneisen.

Os valores de  $k_F^2(0) \langle \mu^2 \rangle(0)$  foram extraídos de (NIS-78), mas estimativas baseadas no modelo de Debye (ZIM-69), deram quase os mesmos resultados. Os parâmetros de rede como função da pressão foram extraídos das mesmas referências já mencionadas para o cálculo de  $V_{ZZ}^{rede}$ .

A seguir são discutidos separadamente aspectos peculiares a cada matriz:

a) Matriz de Zn

Neste caso, vê-se da Figura IV.5 que o GCE medido decai mais lentamente que  $V_{ZZ}^{rede}$  (previsto pelo modelo de cargas pontuais). O potencial com blindagem de Hartree dá um bom resultado, e a inclusão do FDW torna excelente a concordância com os resultados experimentais. É interessante notar que o comportamento do GCE agindo sobre  $^{111}\text{Cd}$  em Zn sob pressão é similar àquele observado por Raghavan et al (RAG-72) para  $^{111}\text{Cd}$  em Cd. Isto seria de se esperar devido à estreita similaridade entre estes dois metais (Zn e Cd), que têm a mesma valência, razão c/a muito grande e compressibilidades altamente anisotrópicas.

b) Matriz de Sn

Para a matriz de estanho foi encontrado um nítido aumento do GCE com a pressão, ao passo que a previsão do modelo de cargas pontuais dá para  $V_{ZZ}^{rede}$  um forte decréscimo, conforme se vê na figura IV.6. Também  $V_{ZZ}^{SC}$  e  $V_{ZZ}^{NR}$  não reproduzem os dados experimentais, dando uma variação muito pequena do GCE com a pressão. O grande desvio dos dados experimentais apresentado por  $V_{ZZ}^{rede}$  é significativo, pois em outros casos a discrepância não

é tão dramática. Este aspecto será posteriormente discutido com mais detalhes.

c) Matriz de In

Conforme a figura IV.7, os resultados para o In mostram um grande aumento do GCE com a pressão, estando de pleno acordo com medidas anteriores realizadas até 8 kbar usando como núcleo sonda o  $^{115}\text{In}$  (O'SU-64). (em experiências de NMR) e  $^{111}\text{Cd}$  (LIN-78) (em experiências de CADP) na mesma matriz. Este fato é importante pois sugere uma independência do comportamento do GCE sob pressão com o tipo de núcleo sonda.

De acordo com a Figura IV.7, pode-se ver que  $V_{ZZ}^{\text{rede}}$  está muito próximo dos resultados experimentais mas fica ainda abaixo destes. O cálculo de  $V_{ZZ}^{\text{SC}}$  dá um resultado ruim, mas a inclusão do FDW ( $V_{ZZ}^{\text{NR}}$ ) apresenta uma descrição razoável para os resultados observados. Os cálculos para o In aqui discutidos estão em perfeito acordo com aqueles já efetuados por Nishiyama e Riegel (NIS-76), exceto para  $V_{ZZ}^{\text{rede}}$ , onde estes autores utilizaram em número muito pequeno de pontos de rede (NIS-78).

d) Matriz de Tl

Da figura IV.8 vê-se que novamente os pontos experimentais ficam acima da curva para  $V_{ZZ}^{\text{rede}}$ . Neste caso  $V_{ZZ}^{\text{SC}}$  ou  $V_{ZZ}^{\text{NR}}$  tem um comportamento completamente diferente do experimentalmente medido, invertendo o sinal em cerca de 7 kbar. Na pressão de aproximadamente 37 kbar ocorre a transição de fase HCP-FCC do Tl (WOR-76) e o GCE medido torna-se zero. Conforme o discutido na secção IV.2, este fato é de fundamental importância para a confiabilidade dos GCE's medidos, pois as frequências quadrupolares são muito baixas, e poderiam ser confundidas com distorções causadas por imperfeições na rede. Na figura IV.8 não

é mostrada a curva para  $V_{ZZ}^{SC}$ , pois esta praticamente coincide com a curva para  $V_{ZZ}^{NR}$ .

## V.2 - Discussão

Um aspecto interessante do estudo do GCE sob pressão é a determinação de  $\alpha$ .

Esta derivada logarítmica representa a variação relativa do GCE induzida por uma variação congruente no volume da rede cristalina, isto é, uma mudança no volume mantendo a mesma forma da rede, a mesma razão c/a. Se nesta mudança congruente do volume da rede, todas as cargas do cristal também modificassem da mesma forma as suas posições,  $\alpha$  deveria ser igual a -1, conforme pode ser verificado através da equação (II.9). Porém, foi observado por Butz e Kalvius em estudo sistemático (BUT-78A), que os valores experimentalmente determinados para  $\alpha$  são sempre mais negativos que -1, ficando em geral ao redor de -3. Conforme a tabela IV.3, vê-se que os resultados do presente trabalho confirmam esta sistemática, mostrando em todos os quatro casos estudados valores de  $\alpha$  significativamente mais negativos que -1.

A origem deste comportamento é ainda obscura (BUT-78B), e a sua explicação irá provavelmente revelar algum mecanismo físico universal que poderá servir de base para uma teoria abrangente para o GCE em metais.

O conhecimento dos valores para as derivadas  $\alpha$ , torna oportuna uma breve discussão sobre a dependência com a temperatura, exibida pelo GCE em metais. Heubes et al., em estudo sistemático (CHR-76), descobriram recentemente um interessante "comportamento universal", que permitiu colocar a dependência do GCE com a temperatura, em metais, em uma forma muito simples, a chamada lei  $T^{3/2}$ :

$$V_{zz}(T) = V_{zz}(0) \left[ 1 - B T^{3/2} \right],$$

onde  $B$  é uma constante que depende da sonda e da matriz.

A explicação precisa deste comportamento ainda não foi encontrada, mas nos dois modelos até agora propostos, a não harmonicidade das vibrações da rede não desempenha um papel importante. No modelo de Jena (JEN-76), os efeitos da mudança dos parâmetros de rede, devida à temperatura, são simplesmente ignorados, enquanto que no modelo de Nishiyama e Riegel (tratado no capítulo II) mostra-se que os efeitos de dilatação acarretam, em geral, apenas pequenas variações do GCE, comparadas com as variações induzidas pelos efeitos harmônicos da temperatura.

De posse dos valores de  $\alpha$ , pode-se separar a contribuição harmônica da temperatura, traduzida pela derivada  $\left(\frac{\partial V_{zz}}{\partial T}\right)_{c/a,V}$ , da contribuição que contém efeitos de dilatação, representada pela derivada  $\left(\frac{\partial V_{zz}}{\partial T}\right)_p$ , que é facilmente medida.

Em vista da equação (IV.1) é possível escrever:

$$\left(\frac{\partial V_{zz}}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial V_{zz}}{\partial T}\right)_{c/a,V} + \left(\frac{\partial V_{zz}}{\partial V}\right)_{T,c/a} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial V_{zz}}{\partial c/a}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial c/a}{\partial T}\right)_p.$$

A importância de efeitos de dilatação pode ser bem caracterizada pela grandeza  $\Delta$ , definida como:

$$\Delta \equiv \frac{\left(\frac{\partial V_{zz}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V_{zz}}{\partial T}\right)_{c/a,V}}{\left(\frac{\partial V_{zz}}{\partial T}\right)_p} = \frac{\alpha \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \ln V_{zz}}{\partial \ln c/a}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \ln c/a}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial \ln V_{zz}}{\partial T}\right)_p}.$$

Esta grandeza representa a fração do efeito de temperatura, que é causado pela dilatação da rede. Se os efeitos não harmônicos fossem desprezíveis,  $\Delta$  deveria estar próximo de zero.

Com os valores de  $\alpha$  dados na tabela IV.3, foram feitas estimativas para  $\Delta$ , usando a equação (IV.3) para calcular  $\left(\frac{\partial \ln V_{ZZ}}{\partial \ln c/a}\right)_{T,V}$  e os resultados de Christiansen (CHR-76) para  $\left(\frac{\partial \ln V_{ZZ}}{\partial T}\right)_P$ . Para os coeficientes de expansão térmica foram usados os valores tabulados por Pearson (PEA-67). Os valores obtidos para  $\Delta$ , no caso das matrizes de Zn, Sn, In e Tl foram respectivamente: -0,37; 0,17( $\pm 30$ ); 0,48 e 1,3. Como se vê, em nenhum dos casos  $\Delta$  é próximo de zero, logo o efeito da variação dos parâmetros de rede com a temperatura não pode ser desconsiderado. Isto torna ainda mais difícil a compreensão da "lei  $T^{3/2}$ ", pois aparentemente não há uma universalidade para os coeficientes de expansão térmica dos diversos metais em que esta lei é verificada.

Outro "comportamento universal" que vem despertando muito interesse é a chamada correlação de Raghavan, equação (V.2). Conforme já foi discutido, esta correlação poderia ser interpretada como uma evidência de que  $V_{ZZ}^{el}$  seja induzido por  $V_{ZZ}^{rede}$ , sendo que a constante de proporcionalidade  $K(1 - \gamma_\infty)$  poderia ser considerada como uma espécie de "fator de Sternheimer". Se esta interpretação for verdadeira é razoável esperar-se que  $|K|$  aumente com a densidade eletrônica, analogamente ao que ocorre para o fator de Sternheimer  $\gamma_\infty$ , que aumenta conforme o número atômico do íon. É interessante mencionar que Lis e Naumann (LIS-77) estudando ligas Hume-Rothery, encontraram um aumento do GCE com a razão elétron átomo. Contudo, estes resultados são de pouca

confiabilidade devido à grande distribuição de frequências observada, e devido a possíveis complicações causadas por severas distorções na superfície de Fermi. A análise dos resultados feita na secção V.1 mostra que, para os quatro casos estudados,  $|K|$  aumenta com o decréscimo do volume (aumento da densidade eletrônica), porém não de uma forma consistente, universal. Este aumento de  $|K|$  é quase nulo para o In e muito grande para o Sn, onde consegue sobrepujar a drástica redução de  $V_{ZZ}^{rede}$  com a presença (Figura IV.6).

Outro enfoque para a sistemática de Raghavan está implícito nos trabalhos de Butz (BUT-78A) e de Collins e Benkze-Koller (COL-78). Neste caso a correlação não surgiria por ser  $V_{ZZ}^{el}$  induzido por  $V_{ZZ}^{rede}$ , mas por ambos terem a mesma dependência estrutural. Esta idéia pode ser melhor entendida para o caso da estrutura tetragonal compacta (TCP). Nesta estrutura, tanto  $V_{ZZ}$  com  $V_{ZZ}^{rede}$  e  $V_{ZZ}^{el}$  deverão ser nulos quando  $c/a = 1$  pois então haverá simetria cúbica. Porém, para pequenas distorções, ou seja, para pequenos valores de  $(c/a - 1)$ , pode-se pensar em uma expansão em série de Taylor, resultando que  $V_{ZZ}^{el}$  e  $V_{ZZ}^{rede}$  serão ambos proporcionais a  $(c/a - 1)$ . Para sistemas HCP não existe, a priori, um argumento deste tipo, mas para  $c/a = 1.633$  o GCE gerado por vizinhos mais próximos deve ser zero por imposição de simetria. Além disto, cálculos com potenciais blindados e Coulombiano puro indicam que o GCE anula-se para valores de  $c/a$  não muito diferentes de 1.633 (BUT-78B), portanto o GCE seria proporcional a  $(c/a - 1.633)$ . Este tipo de comportamento foi comprovado na prática para In e Cd, e serviu de base para a prescrição da equação (VI.2) (BUT-78A). É interessante ressaltar que Nishiyama e

Riegel descobriram uma correlação, semelhante à equação (V.2), entre  $V_{ZZ}$  e  $V_{ZZ}^{NR}$  (NIS-77). Mas os gradientes  $V_{ZZ}^{rede}$  e  $V_{ZZ}^{NR}$  são completamente diferentes, tendo apenas em comum o fato de se anularem para  $\frac{c}{a}$  próximo de 1.633 para estruturas HCP, e em  $\frac{c}{a} = 1$  para estrutura TCP. Este fato vem reforçar a idéia de que a correlação de Raghavan é causada por uma semelhante dependência estrutural do GCE em vários sistemas.

Conforme foi notado por Collins e Benkzer-Koller, o Sn tem uma estrutura muito distorcida, pois a razão  $c/a$  de 0,545 está muito distante daquela na qual o GCE deve anular-se por imposição de simetria, que é de 1.414. Além disto, a razão  $c/a$  de 0,545 está próxima do valor de 0,540068 onde  $V_{ZZ}^{rede}$  anula-se, devido a uma peculiaridade do potencial Coulombiano e não a questões de simetria (COL-78). Dentro deste enfoque, pode-se esperar, então, que para o Sn,  $V_{ZZ}^{el}$  e  $V_{ZZ}^{rede}$  sejam independentes. As medidas do Sn neste trabalho parecem comprovar este fato, pois enquanto  $V_{ZZ}^{rede}$  cai fortemente com a pressão,  $V_{ZZ}$  aumenta nitidamente, tornando pouco verossímil uma correlação entre  $V_{ZZ}^{rede}$  e  $V_{ZZ}^{el}$ , que deveria existir se  $V_{ZZ}^{el}$  fosse induzido por  $V_{ZZ}^{rede}$ . Conclui-se, então, que os resultados para o Sn sugerem a similar dependência estrutural de  $V_{ZZ}^{el}$  e  $V_{ZZ}^{rede}$  como o enfoque mais conveniente para se entender a correlação de Raghavan.

Os resultados do presente trabalho, permitiram também a comparação com expectativas de modelos teóricos. Conforme foi visto na secção anterior, o modelo de Nishiyama e Riegel não conseguiu explicar todos os casos estudados, resultando ser bastante ruim para o Sn e o Tl. A falha deste modelo não se torna surpreendente, se forem consideradas as suas várias limitações. Além

de s̄erias quest̄ões sobre a validade do potencial Coulombiano em metais e o uso associado de uma teoria de blindagem linear, de ve ser lembrado que este modelo de blindagem n̄o leva em conta a forte variaç̄ão do fator de Sternheimer  $\gamma(r)$  pr̄oximo ao raio do caroço īonico (KAU-79). Contudo, a excelente concord̄ncia no ca so do Zn ē bastante marcante. O c̄lculo do GCE usando apenas a blindagem de Hartree ( $V_{ZZ}^{SC}$ ) sem o FDW, resultou sempre em pior concord̄ncia com a experīncia. A tentativa de usar outras formas de potencial efetivo, como o derivado da express̄o assint̄tica, equaç̄o (II.18), ou uma blindagem de Thomas-Fermi tamb̄m n̄o conseguiram reproduzir os resultados experimentais (JOR-78).

Em todas as consideraç̄ões aqui realizadas, sup̄e-se que o n̄cleo sonda  $^{111}\text{Cd}$  esteja imerso substitucionalmente nas ma trizes estudadas. Esta hip̄tese ē consubstanciada por estudo de "channeling" (RAG-76), por estudo de difus̄o e pela semelhança entre os raios īonicos do  $^{111}\text{Cd}$  e dos īons das diversas matrizes (KAU-79).

É pouco prov̄avel que os resultados obtidos tenham si do fortemente afetados pelo fato de, nas quatro matrizes estuda das, o GCE ter sido medido em uma impureza ( $^{111}\text{Cd}$ ) ao inv̄s de em átomos da matriz, pois o Cd ē tamb̄m uma impureza sp e produz distorç̄ões locais relativamente pequenas nas matrizes estudadas. Da mesma forma, as conclus̄ões sobre a falha do modelo de Nishiyama e Riegel n̄o devem ficar comprometidas devido ao problema da im pureza, pois a teoria de blindagem linear que foi usada indepen de do tipo de sonda, exceto por um fator de Debye-Waller diferente, mas este termo n̄o varia acentuadamente com a press̄o. Nes te sentido ē interessante ressaltar que  $^{115}\text{In}$  em In e  $^{111}\text{Cd}$  em

In deram praticamente os mesmos resultados para a dependência do GCE com a pressão.

## VI - CONCLUSÕES

Neste trabalho, é apresentado um estudo da dependência com a pressão, do gradiente de campo elétrico atuando no núcleo de  $^{111}\text{Cd}$ , incorporado substitucionalmente nas matrizes de Zn,  $\beta$ -Sn, In e Tl. A pressão aplicada foi praticamente hidrostática, com alcance de até 40 kbar para o Tl, e 30 kbar para os outros metais.

A técnica para a medida do GCE foi a correlação angular gama-gama da cascata 173-247 keV do  $^{111}\text{Cd}$ . Pelas suas características, a correlação angular mostrou-se particularmente apropriada para estas medidas, que seriam extremamente difíceis de serem levadas a bom termo com o emprego de outra técnica, como ressonância quadrupolar nuclear ou efeito Mössbauer.

A câmara de altas pressões, especialmente projetada para o uso em correlação angular, foi capaz de gerar pressões de até 40 kbar, com ótima hidrostaticidade e confiabilidade na calibração da pressão, apresentando tolerável absorção da radiação gama.

Em todas as matrizes estudadas os resultados mostraram-se perfeitamente reproduzíveis, coerentes e em ótima concordância com medidas de outros autores a pressão zero.

A aplicação de pressão causou um aumento no GCE em In e Sn, e um decréscimo para o caso do Zn e do Tl. Para este último, foi observada a transição HCP-FCC em 37 kbar, quando o GCE tornou-se nulo, sem apresentar distribuição de frequências, o que atesta a boa qualidade das amostras de Tl.

A tentativa de explicar os resultados através do modelo de Nishiyama e Riegel, que está baseado na blindagem de Hartree

ao potencial Coulombiano, resultou excelente no caso do Zn, razoável para o In e péssima para Sn e Tl. Também o modelo de cargas pontuais não reproduziu os resultados, exceto para o caso do In, onde  $V_{ZZ}^{rede}$  fica bastante próximo dos pontos experimentais. Para o Sn, a falha do modelo de cargas pontuais foi especialmente marcante, observando-se um comportamento oposto ao previsto por este modelo. Este fato foi interpretado como uma evidência de que a correlação de Raghavan é resultante de uma semelhante dependência estrutural de  $V_{ZZ}^{rede}$  e  $V_{ZZ}^{el}$ . Este enfoque substantia a prescrição de Butz para a estimativa da contribuição estrutural ao GCE em metais compactos. Usando esta prescrição, foram calculados os valores para a derivada  $\alpha = \left( \frac{\partial \ln V_{ZZ}}{\partial \ln V} \right)_{c/a, T}$ , que traduz a dependência volumétrica do GCE. Os valores obtidos para  $\alpha$ , nos quatro metais estudados, confirmaram a sistemática de Butz e Kalvius mostrando valores de  $\alpha$  da ordem de -3, portanto bem mais negativos que o valor -1, que seria esperado se houvesse uma compressão congruente de todas as cargas do cristal.

Dos valores obtidos para  $\alpha$ , foi possível separar os efeitos puramente harmônicos da temperatura sobre o GCE. A conclusão extraída é de que os efeitos de dilatação causados pela temperatura não podem ser desconsiderados, pois são de magnitude comparável aos efeitos harmônicos, o que torna mais difícil ainda o entendimento da lei  $T^{3/2}$ .

A falha do modelo de Nishiyama e Riegel em explicar os resultados do presente trabalho, evidencia a inexistência de uma teoria geral para descrever o GCE em metais. Por outro lado, o cálculo "ab initio" do GCE em metais é extremamente complexo e

não contribui muito para o entendimento dos principais mecanismos físicos envolvidos neste problema. A existência de "comportamentos universais", mostrados na correlação de Raghavan, na lei  $T^{3/2}$  e na sistemática de Butz e Kalvius, demanda a criação de uma teoria abrangente, baseada em alguns mecanismos físicos que sejam simples e gerais. Um possível ponto de partida surge da discussão dos resultados: estudar a dependência estrutural e volumétrica da contribuição dos elétrons de condução ao GCE.

Para guiar o desenvolvimento teórico, novos resultados experimentais na área de alta pressão são de grande interesse. Em particular, o estudo do GCE agindo no  $^{111}\text{Cd}$  em Sb, Mg e Ba, bem como nos compostos intermetálicos InSb e InBi são bastante promissores. O estudo do efeito de altas pressões sobre o GCE em diferentes temperaturas é também bastante importante para elucidar o papel das vibrações de rede.

## APENDICE A

### CÁLCULO DO GCE CONSIDERANDO BLINDAGEM

O programa de computador listado a seguir, tem a finalidade de calcular o GCE para uma rede de cargas elétricas pontuais, blindadas através da blindagem de Hartree,  $V_{ZZ}^{SC}$ . Simultaneamente são calculados: o gradiente no modelo de cargas pontuais sem blindagem,  $V_{ZZ}^{rede}$ , e os gradientes supondo uma blindagem de Thomas-Fermi (ZIM-69) e uma blindagem de Hartree assintótica.

Em essência, o programa realiza uma soma na rede, segundo as equações (II.13) e (II.20), tirando proveito das simetrias de cada rede.

O problema principal para o cálculo de  $V_{ZZ}^{SC}$  está na obtenção da integral, equação (II.18). O cálculo desta integral é feito dividindo-se o intervalo de integração em duas partes: uma desde 0 até  $q = 20 k_F$  e outro desde  $q = 20 k_F$  até  $\infty$ .

A primeira parte da integral é calculada numericamente, usando o método de Filon, com cerca de 500 pontos. A segunda parte é calculada analiticamente, usando um fator de convergência e tomando  $\epsilon(q) = 1$ . Para  $2 k_F r > 50$ ,  $V_{ZZ}^{SC}$  é derivado diretamente da expressão assintótica, equação (II.17).

Os parâmetros de entrada são:

NN - Número de pontos para a integração numérica.

DKFRM - Valor para  $2 k_F r_m$  onde  $r_m$  é distância a partir da qual é usada a expressão assintótica para  $V_{\mu\mu}^{SC}$ .

A, C - Parâmetros de rede.

NP - Número de parâmetros de rede (em cada direção) a considerar no somatório para o GCE.

Z - Valência nominal dos íons.

IND - Identificador de estrutura: 1 para HCP, 2 para TCP e 3 para  $\beta$ -Sn.

Os parâmetros de saída são:

$$VZZ \text{ COULOMB} = V_{ZZ}^{\text{rede}}$$

$$VZZ \text{ HARTREE} = V_{ZZ}^{\text{SC}}$$

VZZ FRIEDEL = GCE calculado a partir da expressão assintótica, equação (II.17).

VZZ THOMFER = GCE calculado supondo uma blindagem Thomas-Fermi.

```

CGMPEB AL(4),BE(4),G(4),VZC(500),VZT(500),VZT(500),VZC(500),E
1MSL(1001)
READ(5,7)NPRM

DO 150 I=1,NPRM
READ(5,7)N0,NPRM
READ(5,7)A,C,AP,Z,I
VZC=0.
VZT=0.
VZC=0.
VZT=0.
DO 5 I=1,500
VZC(I)=0.
VZT(I)=0.
VZC(I)=0.
5 VZC(I)=0.
B=A
AL(1)=0.
BE(1)=0.
G(1)=0.
IF (IND=2) GO TO 15,25
10 NION=2
I0=0
AL(2)=.6666666666666666
BE(2)=.3333333333333333
G(2)=.5
CGPR=5.
MC TO 35
15 NION=4
AL(2)=0.

```



```

ETA2=ETA*ETA
IF(ABS(ETA-1.)>.0001)GOTO 17,17
16 EPSL(1F)=1.+1./((ETA2*ETA)
GO TO 18
17 EPSL(1F)=1.+((1.-ETA2)/(2.*ETA)+1.)/(ABS((1.-ETA)/(1.-ETA)))+1.)/(
1(ETA*ETA2)
18 CONTINUE
QTF=1.5514*SQRT(DKFR/2.)
AMPF=.4*1033/(EPSL(1F/3+1)*2)*DKFR
DO 150 L=0,NP
DO 150 M=0,NP
DO 150 K=0,NP
DO 150 I=1,NIC
BL=(FLOCAT(L)+AL(I))*A
AM=(FLOCAT(M)+AM(I))*M
AK=(FLOCAT(K)+AK(I))*C
Z2=AM*AK
R2=Z2+BL*BL+AM*AM
QEF=1.
IF(IND)65,65,75
65 R2=R2+BL*AM
IF(BL+AM)75,70,75
70 QEF=.333333333333
GO TO 105
75 IF(BL)100,80,85
80 QEF=QEF/2.
85 IF(AM)100,90,95
90 QEF=QEF/2.
95 IF(AK)100,100,105
100 QEF=QEF/2.
105 R=SQRT(R2)
IF(R2)150,150,107
107 IF(R2+R2*AX)110,150,150
110 IR=IFIX(FATO*/R)+1
DP2CT=(3.*Z2/(2-1.))*QEF
SBETA=0.
SGAMA=0.
CBETA=0.
CGAMA=0.
DKFR=QEF*R
DKFR2=DKFR*DKFR
DKFR3=DKFR2*DKFR
V2S3T=0.
IF(R2<1.,BL,R2)V2S3T=FXR*(1.+QTF)*CJ3*(1.+QTF)/(3.*R2+QTF/(R*R))+1./(R*R*
1R))
V2S3T=(7.*DKFR*SIN(DKFR)+15.*DKFR*(1.-COS(DKFR))*R/((DKFR2*DKFR3)
IF(DKFR<DKFR)22,22,27
22 V2S3H=V2S3L
GO TO 102
27 DO 32 I=1,N1
EPR1=FLOCAT(I1)*H
ETGAK=E1MET+H
IEPSA=IFIX(ETGAK*AK+.71)+1
IEPSB=IEPSA-1

```



## APÊNDICE B

## PRENSA PARA A CÂMARA DE ALTAS PRESSÕES

Na página seguinte (Figura B.2) é apresentado um desenho em corte da prensa, especialmente construída para ser usada com a câmara de altas pressões descrita no capítulo III.

Tanto o cilindro como o êmbolo são feitos de aço ferramenta temperado. O interior do cilindro é retificado e lapidado para a obtenção de uma superfície bem acabada que proporciona excelente vedação.

A Figura B.1 mostra uma fotografia da prensa instalada na mesa de correlação angular.

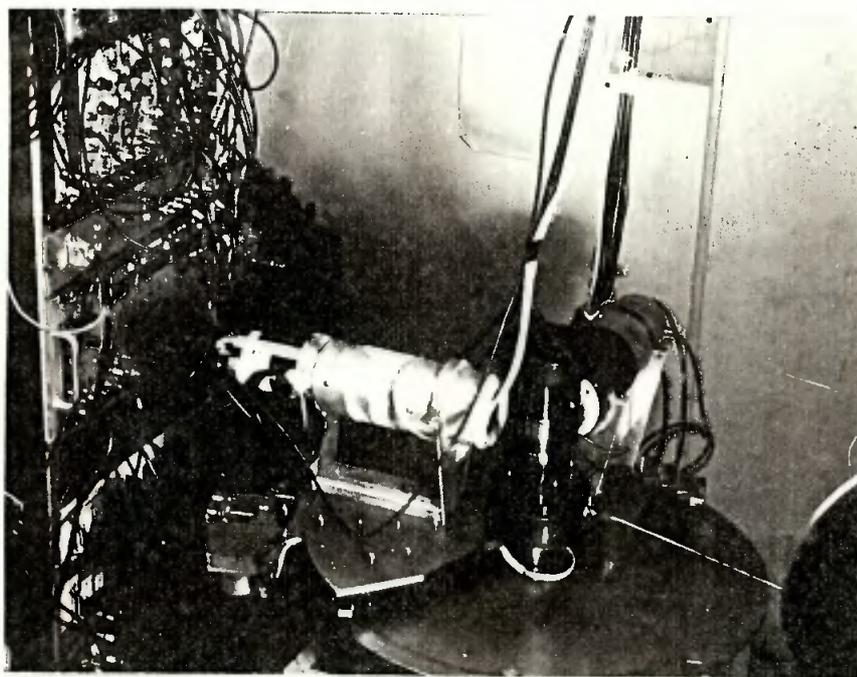


Figura B.1.

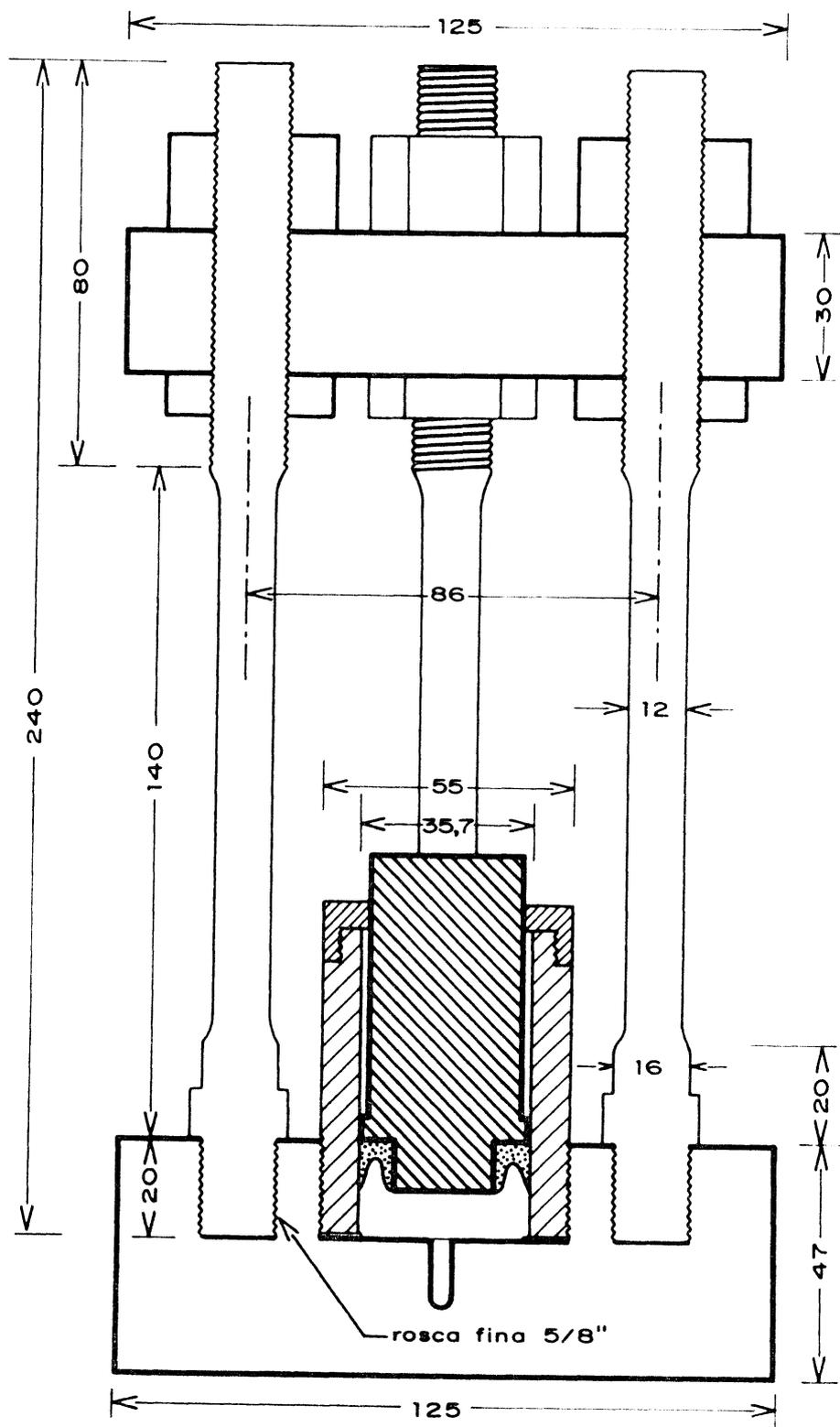


Figura B.2 - Diagrama em corte da prensa para ser usada com a câmara de altas pressões descrita no capítulo III.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAR-66 J.D. BARNETT, V.E. BEAN e H.T. HALL, J. Appl. Phys. 37, 875 (1966).
- BER-77 C. BERNHARDT, F.W. RICHTER e D. BABEL, Z. Naturforsch. 32a, 1119 (1977).
- BOD-72 E. BODENSTEDT, U. ORTABASI e W.H. ELLIS, Phys. Rev. 6, 2909 (1972).
- BRA-70 C.C. BRADLEY, "High Pressure Methods in Solid State Research", Plenum, New York (1970).
- BUT-76 T. BUTZ, Hyperfine Interac. 2, 222 (1976).
- BUT-78A T. BUTZ, Phys. Scripta 17, 87 (1978).
- BUT-78B T. BUTZ, Phys. Scripta 17, 445 (1978).
- CAS-63 H.B.G. CASIMIR, "On the Interaction Between Atomic Nuclei and Electrons", W.H. Freeman, San Francisco (1963).
- CHR-76 J. CHRISTIANSEN, P. HEUBES, R. KEITEL, W. KLINGER, W. LOEFFLER, W. SANDNER e W. WITTHUHN., Z. Physik B24, 177 (1976).
- COH-57 M.H. COHEN e F. REIF, Solid State Phys. 5 (1957), ed. por F. Seitz e D. Turnbull, pub. por Academic Press, New York.
- COL-78 G.S. COLLINS e N. BENCZER-KOLLER, Phys. Rev. B 17, 2085 (1978).
- DAS-61 T.P. DAS e M. POMERANTZ, Phys. Rev. 123, 2070 (1961).
- DAS-69 K.C. DAS e D.K. RAY, Phys. Rev. 187, 777 (1969).
- DAS-70 K.C. DAS e D.K. RAY, Solid State Com. 8, 2025 (1970).
- DAS-75 T.P. DAS, Physica Scripta, 11, 121 (1975).
- DEV-73 R.A.B. DEVINE e J.M. DIXON, Phys. Rev. B7, 4902 (1973).

- DEW-65 F.W. De WETTE e G.E. SCHACHER, Phys. Rev., 137, A78 e A92 (1965).
- FET-61 A.L. FETTER e J.D. WALECKA, "Quantum Theory of Many-Particle Systems", McGraw-Hill, New York (1971).
- FOL-54 H.M. FOLEY, R.M. STERNHEIMER e D. TYCKO, Phys. Rev. 93, 734 (1954).
- FRA-65 H. FRAUENFELDER e R.M. STEFFEN, em "Alfa-Beta and Gamma-Ray Spectroscopy", editado por K. Siegbahn, North-Holland, Amsterdam (1965).
- FRI-58 J. FRIEDEL, Nuovo Cimento, Suppl. 2, 287 (1958).
- HAR-66 W. HARRISON, "Pseudopotentials in the Theory of Metals", W. A. Benjamin, New York (1966).
- HEE-59 E. HEER e T.B. NOVEY, Solid State Phys. 9, 199 (1959). ed. por F. Seitz e D. Turnbull, Academic Press, N.Y.)
- HYG-66 E.H. HYGH e T.P. DAS, Phys. Rev. 143, 452 (1966)
- JAC-64 J.D. JACKSON, "Classical Eletrodynamics", John Wiley, New York (1964).
- JEN-76 P. JENA, Phys. Rev. Lett., 36, 418 (1976).
- JOR-78 J.A.H. da JORNADA, E.R. FRAGA, R.P. LIVI e F.C. ZAWISLAK, Hyperfine Interac. 4, 589 (1978).
- JOR-79 J.A.H. da JORNADA, a ser publicado.
- KAU-72 E.N. KAUFMANN, Nucl. Instr. Methods 103, 447 (1972).
- KAU-79 E.N. KAUFMANN e R.J. VIANDEN, Rev. Mod. Phys. 51, 61 (1979).
- KIT-63 C. KITTEL, "Quantum Theory of Solids", John Wiley, New York (1963).
- KOH-60 W. KOHN e S.H. VOSKO, Phys. Rev. 119, 912 (1960).
- LAW-57 K.L. LAWSON e M. KAHN, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 87 (1957).

- LIN-75 I. LINDGREN, Atomic Physics 4, 747 (1975).
- LIN-78 B. LINDGREN, Phys. Lett. 66A, 241 (1978).
- LIS-77 S.A. LIS e R.A. NAUMANN, J. Phys. F 7, 293 (1977).
- LIV-79 R.P. LIVI, Tese de Doutorado, Instituto de Física da UFRGS, Porto Alegre (1979).
- LOD-74 K.W. LODGE e C.A. SHOLL, J. Phys. F 4, 2073 (1974).
- LOD-76 K.W. LODGE, J. Phys. F 6, 1986 (1976).
- LOD-77 K.W. LODGE, Phys. Lett. 64A, 315 (1977).
- LUC-69 E.A.C. LUCKEN, "Nuclear Quadrupole Coupling Constants", Academic Press, London (1969).
- McW-65 D.B. McWHAN, J. Appl. Phys. 36, 664 (1965).
- MOH-73 N.C. MOHAPATRA, C.M. SINGAL e T.P. DAS, Phys. Rev. Lett. 31, 530 (1973).
- MOH-77 N.C. MOHAPATRA, P.C. PATTNAIK, M.D. THOMPSON e T.P. DAS, Phys. Rev. B 16, 3001 (1977).
- NIS-76 K. NISHIYAMA e D. RIEGEL, Phys. Lett. 57A, 270 (1976).
- NIS-78 K. NISHIYAMA e D. RIEGEL, Hyperfine Interac. 4, 490 (1978).
- O'SU-64 W.J. O'SULLIVAN and J.E. SHIRBER, Phys. Rev. 135, A1261 (1964).
- PEA-64 W.B. PEARSON, "A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys", Vol. 1, Pergamon, London (1964).
- PIE-76 M. PIECUCH e C. JANOT, J. de Phys. Colloq. C6, 37, 1135 (1976).
- RAG-72 P. RAGHAVAN, R.S. RAGHAVAN e W.B. HOLZHAPFEL, Phys. Rev. Lett. 28, 903 (1972).

- RAG-74 P. RAGHAVAN, R.S. RAGHAVAN, E.N. KAUFMANN, K. KRIEN e R.A. NAUMANN, J. Phys. F 4, L80 (1974).
- RAG-76 P. RAGHAVAN, E.N. KAUFMANN, R.S. RAGHAVAN, E.J. ANSALDO e R.A. NAUMANN, Phys. Rev. B 13, 2835 (1976).
- SHO-67 C.A. SHOLL, Proc. Phys. Soc. 91, 130 (1967).
- SLI-64 C.P. SLICTER, "Principles of Magnetic Resonance", Harper and Row, New York (1964).
- STE-54 R.M. STERNHEIMER, Phys. Rev. 95, 736 (1954).
- STE-64 R.M. STEFFEN e H. FRAUENFELDER, em "Perturbed Angular Correlations", ed. por E. Karlsson, E. Mathias e K. Siegbahn, North-Holland, Amsterdam (1964).
- VAS-73 A. VASQUEZ, Tese de Doutorado, Instituto de Física da UFRGS, Porto Alegre (1973).
- VAU-65 R.W. VAUGHAN e H.G. DRICKAMER, J. Phys. Chem. Solids 26, 1549 (1965).
- VIA-78 R. VIANDEN, Hyperfine Interac. 4, 956 (1978).
- WAT-65 R.E. WATSON, A.C. GOSSARD e Y. YAFET, Phys. Rev. 140, A375 (1965).
- WHI-63 D.H. WHITE, Nucl. Instr. Methods 21, 209 (1963).
- WOR-76 T.G. WORLTON e R.A. BEYERLEIN, High Temp. High Press. 8, 27 (1976).
- ZIM-69 J.M. ZIMAN, "Principles of the Theory of Solids", Cambridge University Press (1969).