

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Instituto de Física

INTERAÇÕES QUADRIPOLARES NUCLEARES

EM

COMPOSTOS FERROELECTRICOS DE  $\text{Hf}^{181}$  \*

Julio Vitor Kunzler

Dissertação de trabalho, realizado sob a orientação do Dr. Pedro da Rocha Andrade, submetida ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

\* Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes Instituições: Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico, Conselho Nacional de Pesquisas, Agência Internacional de Energia Atômica, Comissão Nacional de Energia Atômica e Conselho de Pesquisas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre

## AGRADECIMENTOS

A Pedro da Rocha Andrade, por sua orientação ao presente trabalho, pelo incentivo, pelos proveitosos ensinamentos, meu agradecimento especial.

A John David Rogers e Manfred Forker, pela valiosa cooperação na montagem do equipamento e no tratamento de dados, meus agradecimentos.

A Adalberto Vasquez, pelos ensinamentos que concretizaram a minha iniciação ao trabalho de pesquisa em Física, meus mais sinceros agradecimentos.

A Euclides Fraga, pela preparação das fontes radioativas, meu muito obrigado.

A todos os amigos, que de uma ou de outra forma contribuíram para que esse trabalho fosse possível de ser realizado, minha gratidão.

Julio Vitor Kunzler

Porto Alegre, dezembro de 1971.

## SINOPSE

Medidas de constantes de interação quadripolar nuclear em compostos do tipo perovskita de  $\text{PbHfO}_3$ ,  $\text{SnHfO}_3$ ,  $\text{CaHfO}_3$  e  $\text{SrHfO}_3$  foram realizadas usando-se a técnica de correlação angular perturbada. Frequências fundamentais de 150 a 550 Megaradianos por segundo foram determinadas. A variação das constantes quadripolares foi discutida através da teoria orbital molecular.

## ABSTRACT

Measurements of nuclear quadrupole interaction constants in perovskite-type compounds of  $\text{PbHfO}_3$ ,  $\text{SnHfO}_3$ ,  $\text{CaHfO}_3$  e  $\text{SrHfO}_3$  have been performed using the perturbed angular correlation technique. A range of fundamental frequencies from 150 to 550 Megaradians per second was determined. The variation of quadrupole constants has been discussed through the molecular orbital theory.

## INDICE

	PÁG.
INTRODUÇÃO	
I - INTERAÇÕES QUADRIPOLARES PELA CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA	1
1. Equações teóricas principais	1
2. Relaxação quadripolar nuclear em sólidos	6
3. Resultados conhecidos	8
II - ARRANJO EXPERIMENTAL	10
1. Equipamento	10
a) descrição	10
b) resoluções	13
c) acumulação de dados	16
2. Preparação das fontes	18
III - RESULTADOS OBTIDOS COM COMPOSTOS DO TIPO $\text{AlPO}_3$	20
1. Curvas experimentais	20
2. Tratamento de dados	25
a) efeito da resolução temporal finita	25
b) tratamento propriamente dito	26
3. Análise dos dados	39
IV - GRADIENTES DE CAMPO ELÉTRICO NOS COMPOSTOS $\text{AlPO}_3$	44
1. Valores derivados para os gradientes de campo elétrico	44
2. Interpretação	46
3. Conclusões	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

## INTRODUÇÃO

A técnica de Correlação Angular Perturbada (CAP) foi previamente utilizada com sucesso para determinar constantes quadrípares nucleares em diversos compostos de  $\text{Hf}^{181}$ . Compostos de estados de baixa oxidação tais como  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Hf}$  metálico,  $\text{ZrHf}$  bem como de estados de alta oxidação tais como  $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$  e  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$  têm sido estudados através da perturbação da correlação angular na cascata  $(1/2) 133 \text{ keV}$   $(5/2) 482 \text{ keV}$   $(7/2)$  do  $\text{Ta}^{181}$ , na qual o estado intermediário tem um tempo de vida  $\tau_N = 15,4$  nanosegundos. Um dos aspectos mais importantes desses estudos foi que, mesmo no caso em que o núcleo que decai é coordenado por um octaedro e tem uma configuração aparente  $d^0$  como em  $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$ , encontramos uma interação quadrípolar. Devido a esse fato pareceu interessante investigar mais compostos em que o núcleo que decai tem uma configuração aparente  $d^0$  e uma vizinhança octaédrica. Bons exemplos de tais compostos são os compostos de estrutura tipo perovskita ( $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ ).

No presente trabalho apresentamos medidas de constantes de interação quadrípolar nuclear nos compostos do tipo perovskita  $\text{PbHfO}_3$ ,  $\text{SnHfO}_3$ ,  $\text{CaHfO}_3$  e  $\text{SrHfO}_3$ , contendo  $\text{Hf}^{181}$  radioativo. Efeitos de covalência podem ser responsáveis pelos gradientes de campo elétrico observados e explicam a variação de  $V_{zz}$  que obtivemos.

No primeiro capítulo fazemos uma pequena explanação do estudo de interações quadrípolares pela Correlação Angular Perturbada, abordamos ainda a relaxação quadrípolar nuclear em sólidos, bem como apresentamos alguns resultados experimentais conhecidos em diferentes compostos de  $\text{Hf}^{181}$ .

No segundo capítulo encontramos a descrição do equipamento básico utilizado em nossas medidas assim como alguns deta-

lhas de seu funcionamento. No final do capítulo está um resumo do método empregado na preparação dos compostos químicos.

No terceiro capítulo focalizamos as curvas experimentais, fazemos um sumário do método utilizado no tratamento dos dados, apresentamos os resultados desse tratamento e os analisamos.

No quarto capítulo consideramos os gradientes de campo elétrico nos compostos  $\text{AHfO}_3$ , seu cálculo a partir das frequências fundamentais, a contribuição da estrutura cristalina bem como os efeitos de covalência nesses gradientes, e damos algumas conclusões a respeito.

# I. INTERAÇÕES QUADRIPOLARES PELA CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA

## 1. Equações teóricas principais

A função correlação angular, que descreve a taxa de coincidências de duas radiações emitidas em direções relativas, formando ângulo  $\Theta$  e separadas por intervalo de tempo  $t$ , durante o qual atua uma perturbação no estado intermediário, pode ser descrita para o caso em que a fonte radioativa é um pó policristalino ou líquida pela expressão<sup>(1)</sup>

$$W(\Theta, t) = \sum_K A_K^{(1)} A_K^{(2)} G_{KK}(t) P_K(\cos \Theta) \quad (1)$$

onde  $A_K^{(1)}$  e  $A_K^{(2)}$  são os coeficientes da correlação da primeira e segunda transição gama, respectivamente, e  $G_{KK}(t)$  é o fator de perturbação. O efeito da perturbação orientada aleatoriamente não muda a forma da função correlação angular. Resulta apenas em atenuação dos coeficientes dos  $P_K(\cos \Theta)$ . Os fatores de perturbação  $G_{KK}(t)$  para fontes que como um todo não apresentam direção privilegiada são portanto chamados de fatores de atenuação.

Em uma fonte radioativa os núcleos estão expostos a campos extranucleares, de caráter elétrico ou magnético, que interagirão com os momentos nucleares correspondentes. Uma interação desse tipo perturbará a correlação angular e torna-la-á dependente do tempo. No caso elétrico, o momento de quadrípolo elétrico interagirá com o gradiente de campo elétrico, dando origem a uma ou mais frequências de precessão dos momentos nucleares  $Q$  e  $I$  em torno do eixo de simetria do campo elétrico molecular (figura 1). Para interações quadripolares estáticas o fator de perturbação  $G_{KK}(t)$  tem a forma<sup>(1)</sup>

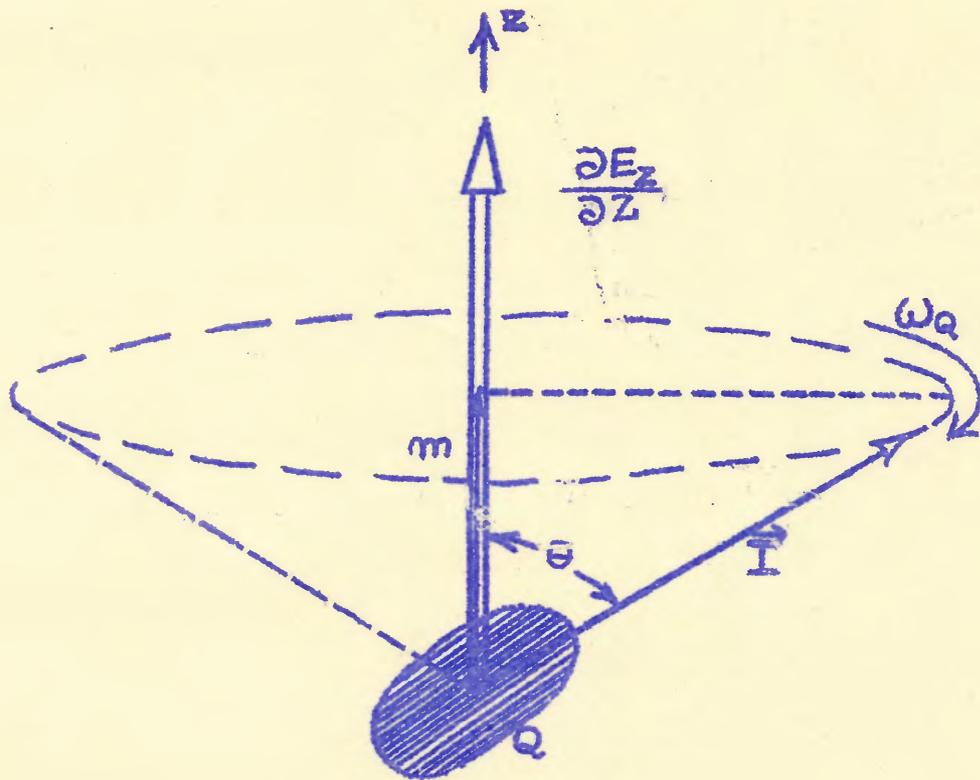


Fig. 1 Precessão do momentum angular  $\hat{I}$  e do momento de quadrupolo elétrico  $Q$  em tôrno do eixo de simetria de um gradiente eletrostático.

$$G_{KK}(t) = \sum_n s_{kn} \cos \omega_n t \quad (2)$$

onde os fatores  $s_{kn}$  dependem do estado  $n$  envolvido, bem como do parâmetro de assimetria  $\eta$  do gradiente de campo elétrico. Fórmulas mais detalhadas podem ser encontradas nas Referências 1, 2, 3, 4. Expressão para o fator de perturbação para interações quadripolares estática e dependente do tempo simultâneas pode ser vista nas Referências 5, 6 e 7.

Como se sabe, o gradiente de campo elétrico resultante no núcleo é originado, no caso mais geral, tanto pelos elétrons atômicos como pelos íons que circundam o átomo na estrutura cristalina. O Hamiltoniano de interação do gradiente de campo e do momento de quadripolo elétricos, tomando por base o sistema de eixos principais do gradiente de campo elétrico, pode ser expresso por

$$H_Q = e Q V_{zz} \frac{1}{4I(2I-1)} \left[ 3 I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (3)$$

onde o parâmetro de assimetria  $\eta$  é definido como

$$\eta = \frac{\partial E_x / \partial x - \partial E_y / \partial y}{\partial E_z / \partial z} = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (4)$$

e  $V_{zz} = e Q$ . Expressões para os autovalores  $E_Q(m)$ , para  $I = 5/2$  e  $\eta \neq 0$ , podem ser encontradas na literatura<sup>(8)</sup>. No sistema de eixos principais são nulas as componentes cruzadas  $V_{xy}, V_{xz}, V_{yz}, \dots$ , restando não nulas em geral apenas as componentes  $V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}$  do gradiente. Por conveniência, muitas vezes, se escolhe o sistema de eixos principais de modo que  $|V_{xx}| < |V_{yy}| < |V_{zz}|$ . Essa condição restringe  $\eta$  aos valores  $0 < \eta < 1$ , em virtude da equação de Laplace  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ .

Verificamos, então, que de maneira genérica um gradiente de campo elétrico é especificado através de dois parâmetros,  $\eta$  e  $V_{zz}$ . Uma simplificação considerável se obtém se o campo eletrostático é axialmente simétrico e se escolhemos o eixo de simetria como eixo de quantização, usando o chamado sistema principal de eixos do gradiente. Com simetria axial  $\eta = 0$ ,  $V_{xx} = V_{yy}$ , e o Hamiltoniano hiperfino  $H_Q$  se reduzirá a

$$H_Q = \frac{e Q V_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ 3I_z^2 - I(I+1) \right] \quad (5)$$

Essa interação dá lugar a uma precessão de  $\vec{I}$  cuja frequência, que depende de  $|m|$ , é múltipla da frequência fundamental

$$\omega_0 = \frac{3}{2I(2I-1)\hbar} e Q V_{zz} \quad (6)$$

para  $I$  semi-inteiro. A equação que nos fornece os autovalores de energia  $E_Q(m)$  do Hamiltoniano  $H_Q$ , para o caso de potencial axialmente simétrico, é a seguinte<sup>(1)</sup>

$$E_Q(m) = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} e Q V_{zz} \quad (7)$$

Podemos definir, baseados na eq. (7), a frequência quadripolar por

$$\omega_Q = - \frac{e Q V_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (8)$$

Do ponto de vista experimental é mais conveniente definir a frequência fundamental  $\omega_0$ , equivalente à menor diferença de energia não nula, isto é.

$$\omega_0 = \begin{cases} 3\omega_Q & , \quad I \text{ inteiro} \\ 6\omega_Q & , \quad I \text{ semi-inteiro} \end{cases} \quad (9)$$

A separação dos níveis de energia devido à interação quadripolar estática, como pode ser visto através da expressão (7), não é uniforme e os estados são duplamente degenerados. Para o caso do  $Ta^{181}$ , que nos interessa mais de perto, o spin  $I$  do estado intermediário é  $5/2$ , e a separação dos níveis conforme a eq. de autovalores de energia (7) é a que aparece na fig. 2, para  $\eta = 0$ .

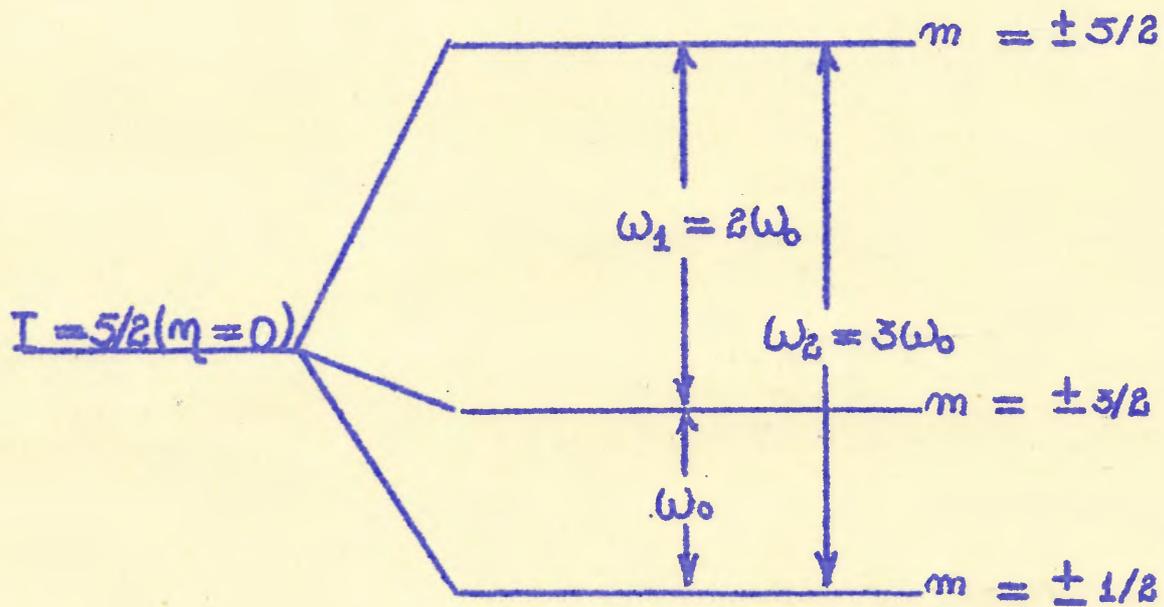


Fig. 2 Desmembramento do nível  $I = 5/2$  frente à interação quadripolar  $H_Q$  ( $\eta = 0$ ).

Verificamos, portanto, que ao determinarmos a frequência  $\omega_0$ , e sendo conhecidos o spin  $I$  do estado intermediário e seu momento de quadrípolo elétrico  $Q$ , podemos obter o valor do gradiente de campo  $V_{zz}$ , o que aliás é nosso principal objetivo. Podemos, ainda, considerar situação em que o envoltório do núcleo apresenta simetria cúbica. Quando ocorrer esse fato teremos que a relação entre os gradientes de campo nas diversas direções será

$$V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$$

e, portanto, inexistente a interação quadripolar.

A expressão da função correlação angular dada em (1), para o caso específico que nos interessa, pode ser escrita como

$$W(\theta, t) = A_0 + A_2 G_{22}(t) P_2(\cos \theta) + A_4 G_{44}(t) P_4(\cos \theta) \quad (10)$$

Podemos também escrever a equação (10) pondo  $A_0 = 1$ , isto é, normalizando-a, donde se obtém

$$W(\theta, t) = 1 + A_2 G_{22}(t) P_2(\cos \theta) + A_4 G_{44}(t) P_4(\cos \theta) \quad (11)$$

## 2. Relaxação quadripolar nuclear em sólidos

Após a emissão da primeira radiação gama, a orientação do núcleo é alterada pela interação do momento de quadrípolo  $Q$  do núcleo com o gradiente de campo elétrico na sua posição, devido às cargas elétricas circundantes. A interação atuará durante o tempo de vida do estado nuclear intermediário de uma cascata, e

consequentemente modificará a distribuição angular da radiação subsequente. O caso mais geral ocorre quando o Hamiltoniano de interação se compõe de uma parte estática e outra dependente do tempo, que ocorrem simultaneamente. Movimentos nucleares internos podem causar processos de relaxação nuclear em sólidos. Gargas, íons ou moléculas em movimento originam gradientes de campo elétrico, rapidamente flutuantes, que interagem com o momento de quadrípolo nuclear no estado intermediário, produzindo transições entre os diferentes subníveis do espectro energético causado pela interação quadrípolar estática. Existem muitos tipos de movimentos que podem afetar a interação quadrípolar provocando fenômenos de relaxação nuclear em sólidos. Entre esses mencionamos apenas os três mais importantes: oscilação de torção, rotação no plano e movimento rotacional aleatório. As oscilações de torção consistem basicamente em pequenas oscilações de moléculas, íons ou grupos de átomos em torno de uma posição de equilíbrio. As rotações num plano consistem, por outro lado, na possibilidade de as moléculas, íons ou grupos de átomos assumirem várias orientações planares num sólido, equivalentes ou não, separadas por uma barreira de potencial, e realizando transições de uma para outra numa certa razão temporal. Os movimentos rotacionais aleatórios consistem em movimentos moleculares ou iônicos de rotação aleatórios, ao redor do átomo central. Os íons ou moléculas flutuam aleatoriamente produzindo campos perturbadores que variam tanto em módulo como em direção. Instantaneamente, contudo, há uma configuração local que é a característica do envoltório do núcleo, que interage com o seu momento de quadrípolo elétrico  $Q$  no estado intermediário. A dependência temporal dos Hamiltonianos que descrevem o envoltório do núcleo nos diferentes mecanismos de relaxação em sólidos será determinada pelo tipo de mecanismo envolvido. Maiores detalhes a respeito desse assunto podem ser encontrados na literatura (2, 9, 10).

### 3. Resultados Conhecidos

A correlação angular perturbada (CAP) tem sido utilizada com bastante sucesso na determinação de constantes quadripolares nucleares em vários compostos de  $\text{Hf}^{181}$ . Compostos de estados de baixa oxidação, como é o caso de  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , Hf metálico e  $\text{ZrHf}$ , bem como de alta oxidação, como é o caso dos compostos  $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$  e  $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$ , foram estudados pela correlação angular perturbada na cascata  $(1/2) 133 \text{ keV}$   $(5/2) 482 \text{ keV}$   $(7/2)$  de  $\text{Ta}^{181}$ , em que a vida do estado intermediário é de 15,4 nanosegundos. A meia-vida do mesmo estado é de aproximadamente 10,8 nanosegundos<sup>(1,4)</sup>. A seguir, na Tabela I, apresentamos alguns resultados experimentais de trabalhos realizados com compostos de  $\text{Hf}^{181}$ .

Abela I Alguns resultados conhecidos em compostos de Hf<sup>181</sup> radioativo

Composto	Configuração	V <sub>gg</sub> (10 <sup>17</sup> V/cm <sup>2</sup> )	(Ω) (10 <sup>6</sup> rad/s)	τ	2τ <sub>g</sub> (nseg)	Referência
Hf met.	5d <sup>3</sup>	5,18 ± 0,27	299 ± 8	0,30 ± 0,30	4,0	(11)
Hf met.	5d <sup>3</sup>	5,6 ± 0,3	324 ± 20	0,30 ± 0,30	4,7	(12)
Hf met.	5d <sup>3</sup>	-	310	-	3,8	(13)
Hf met.	5d <sup>3</sup>	-	333 ± 15	-	5,0	(14)
Hf met.	5d <sup>3</sup>	-	330	-	3,0	(1)
Hf met.	5d <sup>3</sup>	-	350	-	-	(15)
Hf met.	5d <sup>3</sup>	5,45	300	0,30	4,0	(16)
Hf met.	5d <sup>3</sup>	5,53	347	0,30	2,4	Presente trabalho (17)
HfO <sub>2</sub>	5d <sup>1</sup>	13,1 ± 0,6	819 ± 10	0,28 ± 0,03	1,3	(18)
HfO <sub>2</sub>	5d <sup>1</sup>	13,5 ± 1,2	780 ± 70	-	3,8	(12,8)
HfO <sub>2</sub>	5d <sup>1</sup>	11	610	0	4,7	(12)
HfOOL.6H <sub>2</sub> O	5d <sup>1</sup>	11	680 ± 80	0	2,4	(19)
HfOOL <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	5d <sup>1</sup>	13,3 ± 1,2	700	0	2,4	(20)
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> HfF <sub>7</sub>	5d <sup>0</sup>	-	-	0,05 (λ <sub>g</sub> )	2,5	(21,2)
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HfF <sub>6</sub>	5d <sup>0</sup>	9,9 ± 0,3	570 ± 30	0,43 ± 0,04	2,5	(16)
ZrHf(I)	5d <sup>3</sup>	-	291 ± 5	0,12 ± 0,02	3,2	(16)
ZrHf(IV)	5d <sup>3</sup>	-	300 ± 5	0,33 ± 0,04	4,0	(16)

## II. ARRANJO EXPERIMENTAL

### 1. Equipamento

#### a) descrição:

O comportamento do fator de perturbação  $G_{kk}(t)$  em função do tempo foi medido com um sistema de coincidências, constituído basicamente de um conversor de tempo em amplitude (TAC) transistorizado e um analisador multicanal, tipo NTA-512 de fabricação húngara. O sistema de detecção era composto de uma foto-multiplicadora 6810-A da RCA, acoplada a um cristal cintilador do tipo  $\text{NaI(Tl)}$  com 5,0 cm de espessura por 3,8 cm de diâmetro, para o gama de alta energia (482 keV), e uma foto-multiplicadora XP-1021 da Philips, acoplada a um cristal cintilador de  $\text{NaI(Tl)}$  com 2,5 cm de espessura por 3,8 cm de diâmetro, para o gama de baixa energia (133 keV). Um diagrama em bloco de equipamento básico por nós utilizado está na figura (3).

Os sinais de anodo, chamados também de rápidos, nos informam sobre o tempo de incidência das radiações nos detectores. Os sinais de dinodo, chamados também de lentos, nos dão informações sobre as energias das radiações incidentes nos detectores. Os sinais do tipo rápido são enviados a um circuito rápido, constituído de dois discriminadores diferenciais e um conversor de tempo em amplitude (CTA ou TAC). Nos discriminadores é feita a análise dos sinais rápidos, onde são ajustados os níveis de discriminação, convenientemente. Os sinais que saem dos discriminadores são sinais lógicos, isto é, só existem para amplitudes de sinais acima dos limites de discriminação respectivos. Esses são os sinais que entram no conversor de tempo em amplitude. O correspondente ao gama de 133 keV é, em nosso caso, o sinal de partida (START) e o de 482 keV é o sinal de parada (STOP) do conversor. O CTA mede a diferença de tempo de chegada do segundo

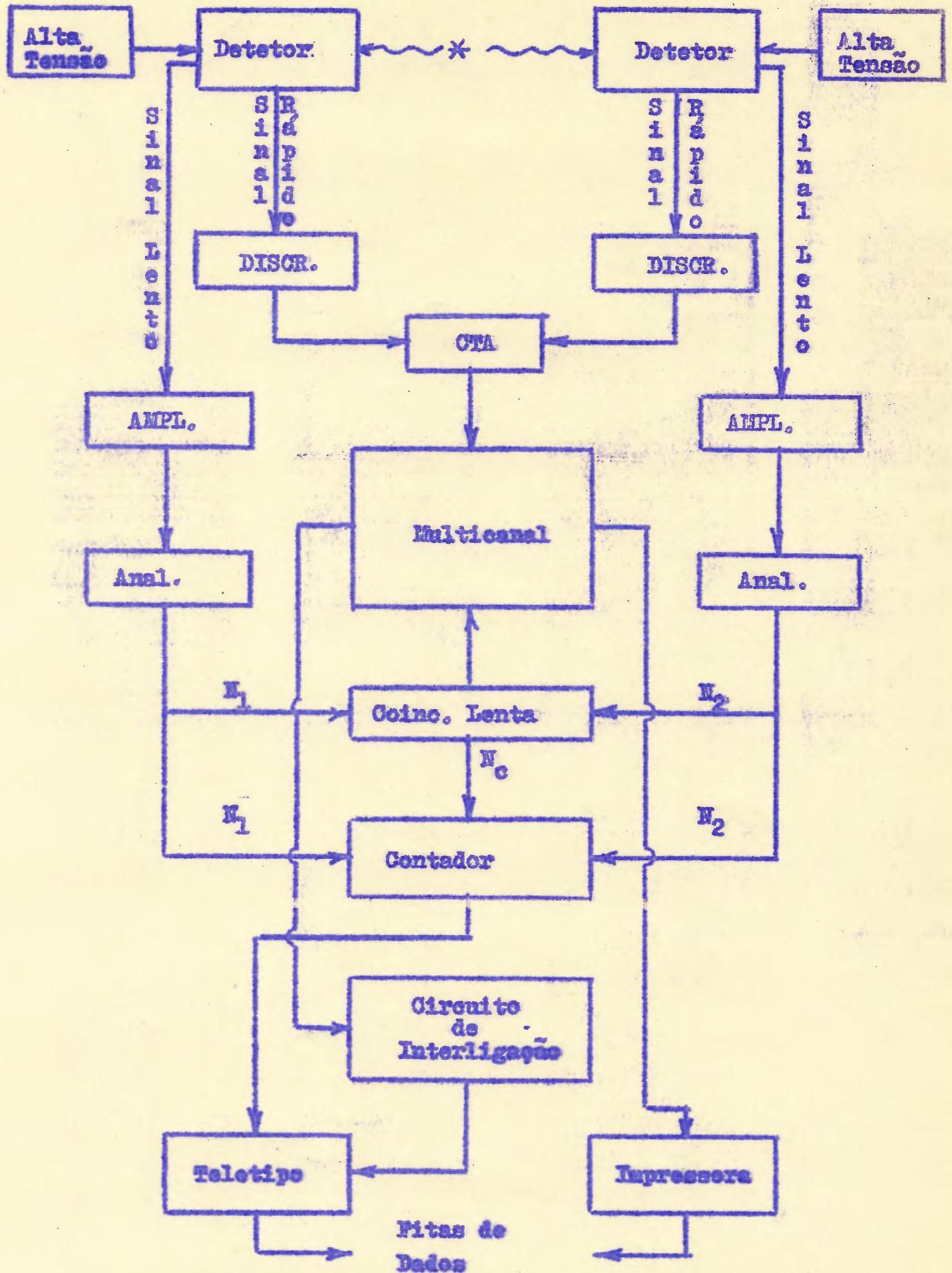


Fig. 3 Esquema em bloco do equipamento utilizado em nossas

em relação ao primeiro, e transforma esta diferença em um pulso de amplitude proporcional em sua saída lógica. Em vista disso, teremos à saída do OTA sinais de amplitudes distintas, e correspondendo a cada amplitude uma diferença de tempo de chegada das radiações ( $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ ) nos detectores. Toda essa análise de sinais é realizada baseando-se no método de informação de tempo do tipo frente de onda (leading edge). Os sinais de saída do TAC, descritos acima, são enviados a um analisador multicanal (NFA-512), que nada mais é que um conjunto de discriminadores diferenciais acoplados a contadores de pulsos. No multicanal esses sinais são armazenados sob a forma de contagens por canal, respeitando-se rigorosamente a correspondência canal-amplitude de sinal.

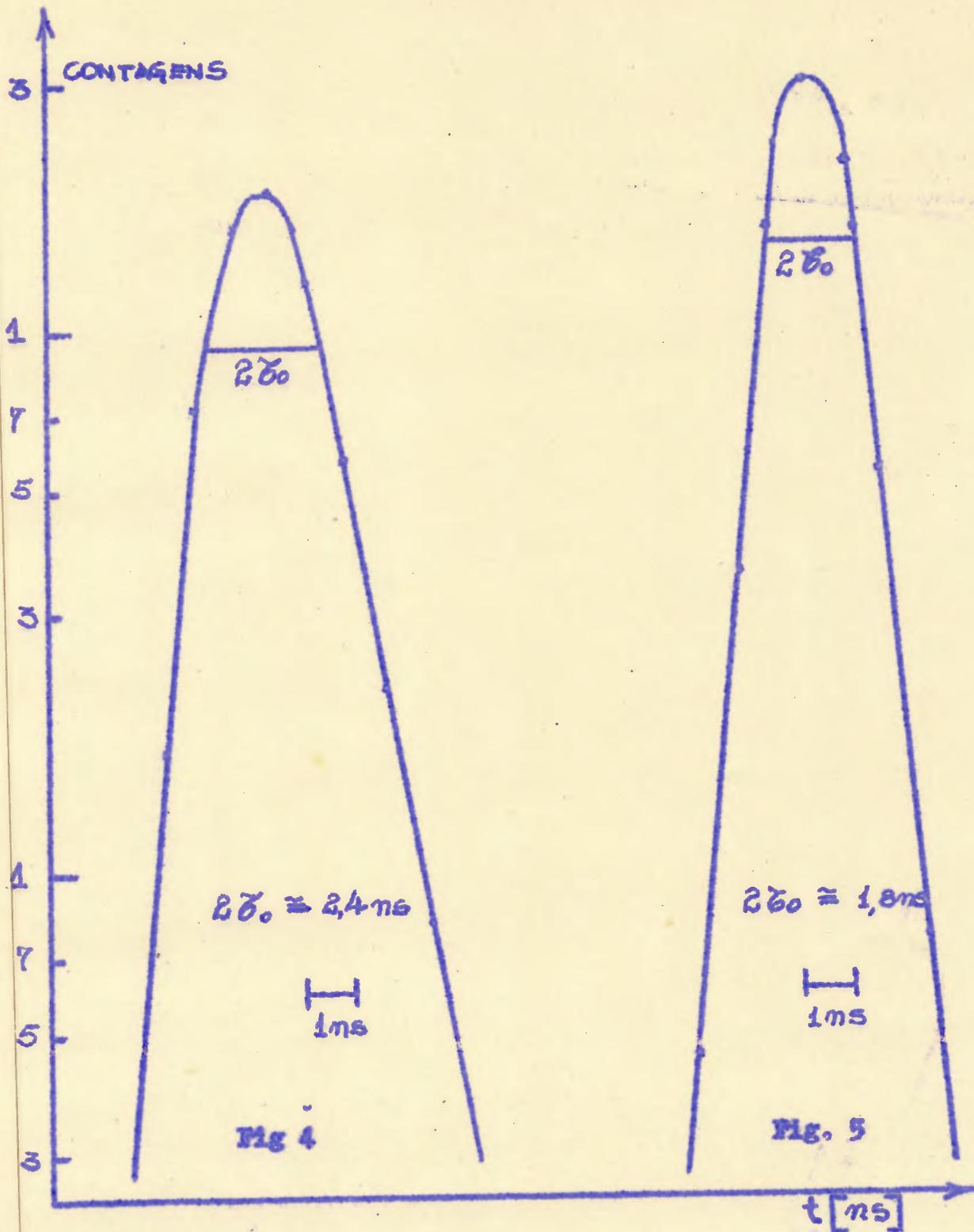
Os sinais lentos são, por sua vez, enviados a um circuito de característica lenta, que se compõe de amplificadores e analisadores de sinal. Nos amplificadores esses sinais são amplificados e conformados convenientemente, de acordo com as condições que escolhemos para operá-los. Dos amplificadores tais sinais lentos, agora conformados e amplificados, são levados a circuitos analisadores de sinais. Os analisadores nada mais fazem que selecionar dos sinais que saem dos amplificadores apenas aqueles que estão dentro de certa faixa sob amplitudes pré-estabelecidas (por  $V$  e  $\Delta V$ ), que correspondem em última análise a uma faixa pré-determinada de energia. Teremos, portanto, à saída dos analisadores, sinais que corresponderão a radiações com energias bem determinadas. Esses sinais lógicos, por seu turno, entrarão em um circuito de coincidências lento, cuja característica é por sua resolução em tempo de alguns micro-segundos ( $\sim \mu$  seg). Isto quer dizer que só teremos saída no circuito de coincidências sempre que a diferença temporal de chegada entre o primeiro e o segundo pulsos dos analisadores laterais for menor ou igual à resolução em tempo de mesmo circuito. Os pulsos de saída da coincidência lenta, também lógicos, acionarão um dispositivo de multi-

canal que permitirá a análise simultânea de um sinal de saída do CTA e um sinal de saída da mesma. Isto significa dizer que o multicanal analisará um pulso proveniente do conversor somente se houver chegada simultaneamente de pulso de coincidência (ou gata). Observe-se, ainda, que nos canais do NTA-512 teremos armazenado o número de coincidências das radiações  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , na ordem de chegada ao mesmo (primeiro  $\gamma_1$  e depois  $\gamma_2$ ), com energias bem definidas, para intervalos de tempo  $0 \rightarrow 2\tau_0, 2\tau_0 \rightarrow 4\tau_0, \dots, 2(n-1)\tau_0 \rightarrow 2n\tau_0$ , onde  $2\tau_0$  é a resolução temporal do sistema como um todo.

#### b) Resoluções

A resolução temporal do equipamento foi medida colocando-se nos analisadores as condições de seletividade, de um lado, de 133 keV e, de outro, de 482 keV, que são as energias correspondentes da cascata analisada no  $Ta^{181}$ , em nossas experiências, detectando-se os gamas dessas energias provenientes de uma cascata em que a diferença temporal entre a emissão de  $\gamma_1$  e aquela de  $\gamma_2$  fôsse aproximadamente nula. Para tanto utilizamos uma fonte padrão de  $Na^{22}$ . A curva assim obtida aparece na fig. 4 e tem, à meia altura, uma largura diferente de zero, que vem a ser a definição usual de resolução temporal ( $2\tau_0$ ) do sistema. A resolução obtida foi de 2,4 nanosegundos nas experiências realizadas com os quatro compostos que estudamos. A resolução temporal do sistema, colocando-se nos analisadores as energias do  $Na^{22}$  (511 keV em ambos os lados), e levantando-se a curva de resolução do mesmo, foi de 1,8 nanosegundos e aparece na fig. 5.

A faixa total de tempo utilizada nas medidas diferenciais foi de 100 nanosegundos. O equipamento foi testado efetuando-se medidas com fonte policristalina de Hf metálico, resultando para A.G. (t) a curva da figura 6, que em prin -



Figs 4 e 5 Curvas de resolução temporal do equipamento nas energias de 137-482 keV e 511 keV, respectivamente, utilizando fonte padrão de  $^{22}\text{Na}$ .

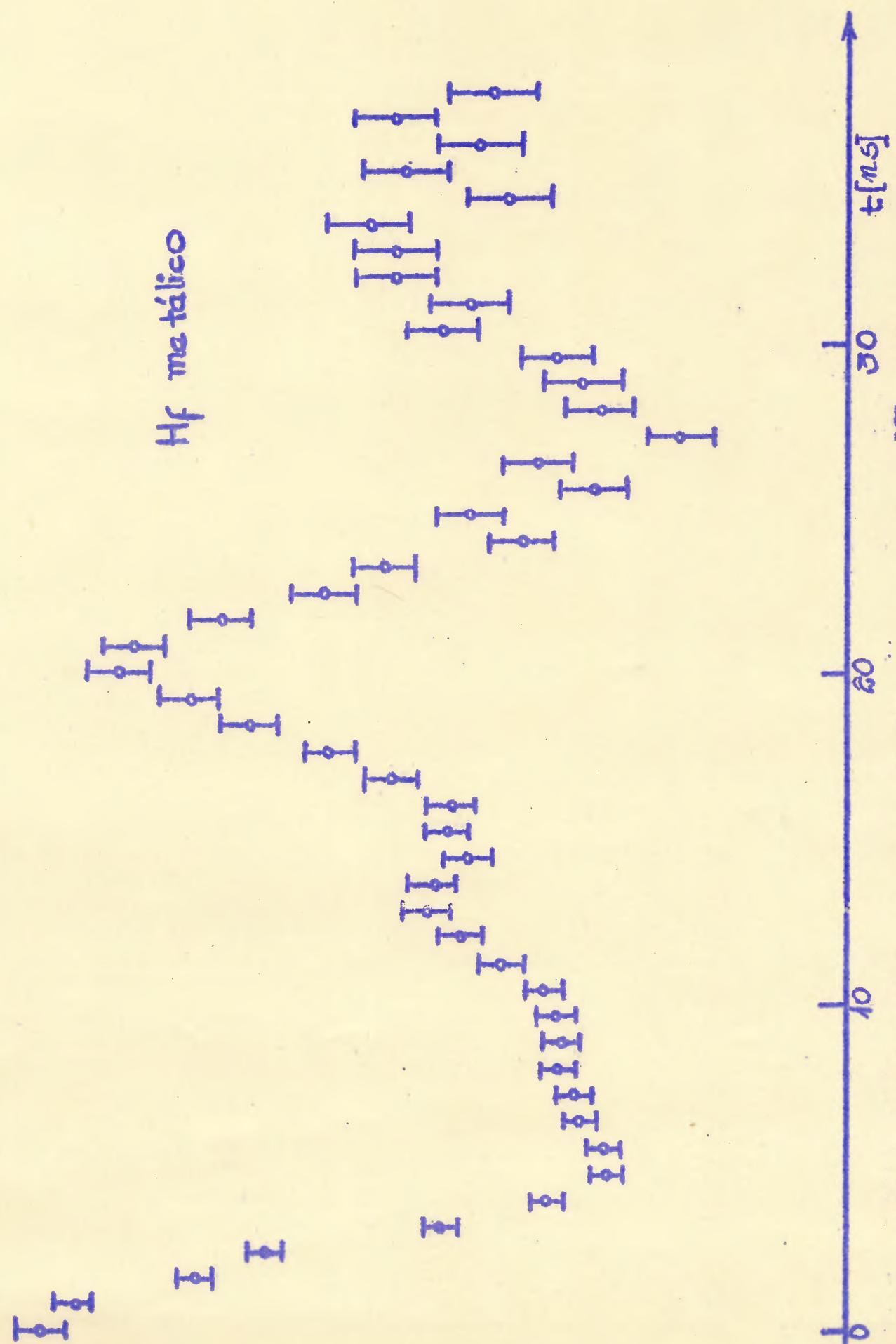


Fig. 6 Fator de perturbação  $A_2(4)$  para a cascata 133-482 keV do  $Hf^{181}$ , medida em Hf metálico.

cípio reproduz resultados obtidos por outros pesquisadores (Tabela I).

Foi feita uma tentativa no sentido de melhorar a resolução temporal do sistema, utilizando-se um cristal cintilador plástico para a detecção dos gamas de baixa energia (133 keV). Conseguimos dessa maneira uma resolução de aproximadamente 1,7 ns nossegundos nas energias de  $Ta^{181}$ , entretanto seria necessário muito tempo para se obter boa estatística, e o resultado não seria muito melhor, a ponto de justificar esta maior demora na obtenção dos dados em laboratório. Este teste realizamos com uma fonte de  $SnHfO_3$ .

#### a) Acumulação de dados:

A acumulação dos dados foi realizada em três seções de memória do multicanal, tendo sido utilizada a última (4ª) para fins de teste e operações de tiragem de dados. Além do multicanal, fizemos uso de um contador digital com quatro canais de entrada. Nesse último fazíamos o armazenamento das contagens dos laterais (número de gamas de 133 keV e 482 keV captados) e do número de coincidências, bem como o controle da duração do tempo de medida.

O espectro temporal foi acumulado, respectivamente, no primeiro quarto de memória do analisador NTA-512 para os detectores formando ângulo relativo de  $90^\circ$ , no segundo quarto para ângulo relativo de  $180^\circ$  e no terceiro quarto para ângulo de  $270^\circ$ . A ordem das medidas, formando um ciclo, obedecia a sequência  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $270^\circ$ ,  $270^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $180^\circ$  e  $90^\circ$ . A duração aproximada de cada ciclo era de duas horas. Após cada medida eram tirados, em fita perfurada, os dados do contador digital, para cálculos posteriores em computador. Esses dados serviam para o controle da contagem da fonte radioativa bem como para o cálculo da aniso-

tropia integral. Ainda, após cada ciclo, os dados do multicanal eram tirados em fita perfurada, para posterior entrada dos mesmos no computador. De posse das fitas perfuradas de dados podíamos analisá-las em computador e verificar, diariamente, o andamento da experiência. Essa era a grande vantagem de se usar o computador, o tratamento dos dados era efetuado imediatamente após sua tiragem em fita. Antes da existência dessa possibilidade de tratar os dados, os cálculos eram realizados manualmente e eram bastante demorados. O computador utilizado em nossos tratamentos de dados foi o HP-2114A, existente em nosso Instituto. Tínhamos uma opção, ainda, na tiragem de dados, o que ocorria eventualmente, o uso de uma máquina impressora de dados em fita. Fizemos uso dessa técnica sempre que houve problemas com a perfuradora de fita acoplada ao nosso sistema.

Convém lembrar que toda a perfuração de fitas era realizada em máquina teletipo da Teletype, a comando ou do contador digital ou do multicanal. A conexão desse tipo de máquina teletipo com o contador foi executada diretamente, uma vez que há compatibilidade de sinais lógicos entre ambos. A teletipo já foi fabricada visando esse tipo de acoplamento. O maior problema que tivemos de enfrentar foi a acoplagem da teletipo ao multicanal de fabricação húngara. O problema se situava na não compatibilidade de sinais, uma vez que a lógica de sinais do NPA-512 é negativa (0,-5,5V) e a da perfuradora é positiva (0,+10 V).

Tínhamos, portanto, que construir um circuito eletrônico intermediário que possibilitasse tal acoplamento. Além de tornar possível o uso da teletipo com o multicanal, o circuito de interligação dos mesmos foi construído de forma a permitir a parada simultânea da operação de contagem no contador e no multicanal. O tempo de duração de medida era prefixado no multicanal, findo o qual o bloqueio simultâneo acontecia. Isso foi conseguido graças à utilização do sinal de parada (stop) do multicanal e

sua injeção conveniente no circuito do contador analógico digital. Graças a esse tipo de circuito de interligação, que foi o primeiro a ser projetado e construído em nosso Instituto, acoplamentos semelhantes estão sendo realizados com mais facilidade e maior rapidez.

## 2. Preparação das fontes

Todas as fontes foram preparadas através da irradiação de  $\text{Hf}^{180}$  no Reator do Instituto de Energia Atômica de São Paulo, produzindo-se  $\text{Hf}^{181}$  através da reação  $\text{Hf}^{180} (n, \gamma) \text{Hf}^{181}$ .

O Háfio ativo foi dissolvido, a quente, em ácido sulfúrico concentrado, e o óxido hidratado foi precipitado pelo hidróxido de amônio em excesso. Após algumas lavagens, o óxido hidratado foi misturado com as quantidades estequiométricas de carbonatos dos elementos correspondentes. As misturas foram secas e calcinadas a  $1000^{\circ}\text{C}$  (para os compostos de Sn e Pb) e a  $1550^{\circ}\text{C}$  (para aqueles de Sn e Ca)<sup>(22)</sup>. O procedimento para obter os compostos de Pb e Sn foi o utilizado na Referência 23 para obter o zirconato de Pb ( $\text{PbZrO}_3$ ). Para atingirmos a temperatura de  $1550^{\circ}\text{C}$  (Ca e Sr) utilizamos um forno existente em nosso Instituto, sendo o único que atinge temperatura tão elevada.

Como nossa colaboração na preparação dessas duas fontes foi bastante importante, passamos a descrever sucintamente o que fizemos: a) efetuamos, a vácuo, um pré-aquecimento dos compostos recebidos da Divisão de Radioquímica, com a finalidade de fazer desprender água, na forma de vapor, e gases, resultantes das reações preliminares; utilizamos para tal fim um pequeno forno de laboratório, variando-se a temperatura lentamente até atingir aproximadamente  $900^{\circ}\text{C}$ ; b) levamos o composto pré-aquecido a um forno maior, e ali subimos a temperatura a  $1550^{\circ}\text{C}$ , lentamente, a uma pressão de  $10^{-3}$  mmHg; c) deixamos o composto esfriar,

levamos o mesmo à Divisão de Radioquímica, onde foram preparadas as nossas fontes em pequenos recipientes de plexiglas.

### III. RESULTADOS OBTIDOS COM COMPOSTOS DO TIPO $AHfO_3$

#### 1. Curvas Experimentais

Com o objetivo de determinar a frequência de interação quadrupolar  $\omega_Q$  nos diferentes compostos  $AHfO_3$ , e a partir desta calcularmos o gradiente de campo elétrico  $V_{zz}$ , efetuamos medidas da correlação angular dependente do tempo a  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  e  $270^\circ$ . Considerando que a correlação angular seja expressa por (aguzando  $A_4 = 0$ )

$$W(\theta, t) = A_0 + A_2 G_{22}(t) P_2(\cos \theta) = A_0 + A_2(t) P_2(\cos \theta)$$

determinamos os parâmetros  $A_0(t)$  e  $A_2(t) = A_2 G_{22}(t)$  da função correlação angular.  $A_0(t)$  é o termo independente,  $A_2$  é o coeficiente da correlação angular e  $G_{22}(t)$  é o fator de perturbação da mesma (15). Deixamos de lado o coeficiente  $A_4$ , e por conseguinte o fator  $G_{44}(t)$ , em vista do mesmo ser aproximadamente zero (8,24) para a sequência de spins (I) da cascata em estudo ( $1/2, 5/2, 7/2$ ).

Em termos de  $W(\theta, t)$ , podemos expressar  $A_0(t)$  e  $A_2(t)$  por

$$A_0(t) = \frac{1}{3} [2W(90^\circ, t) + 2W(270^\circ, t) + W(180^\circ, t)] \quad (12)$$

$$A_2(t) = A_2 G_{22}(t) = 2 \left[ \frac{W(180^\circ, t) - W(90^\circ, t) - W(270^\circ, t)}{2W(90^\circ, t) + W(180^\circ, t) + 2W(270^\circ, t)} \right] \quad (13)$$

que são expressões válidas apenas para a sequência de ângulos por nós obedecida. As curvas experimentais para  $A_2(t)$  para os diferentes compostos policristalinos são as que aparecem nas figuras 7, 8, 9 e 10.

Sr HfO<sub>3</sub>

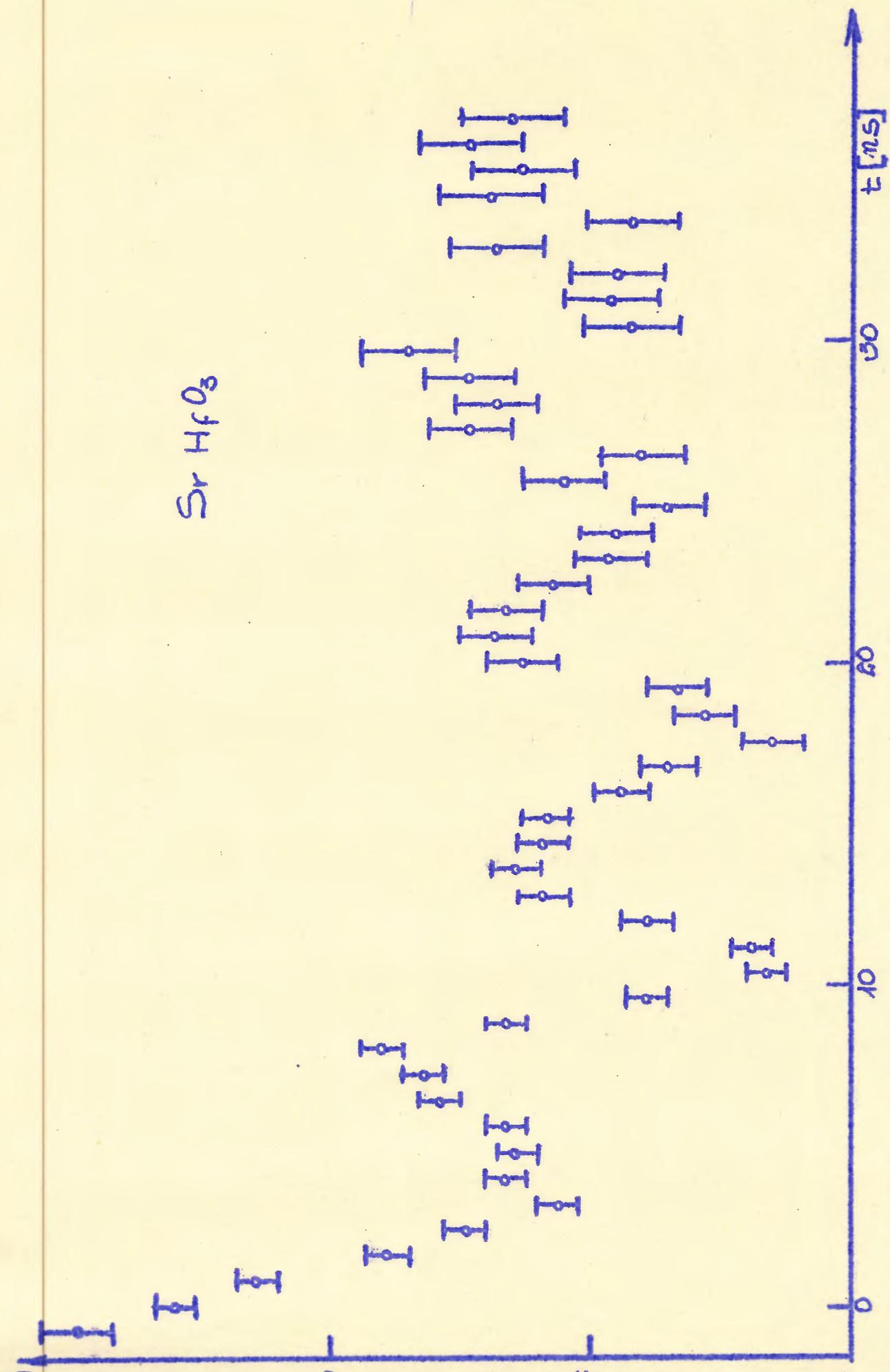


Fig. 7 Fator de perturbação  $A_2(t)$  para a cascata 133-482 keV do  $Hf^{181}$ , medida no composto  $SrHfO_3$ .

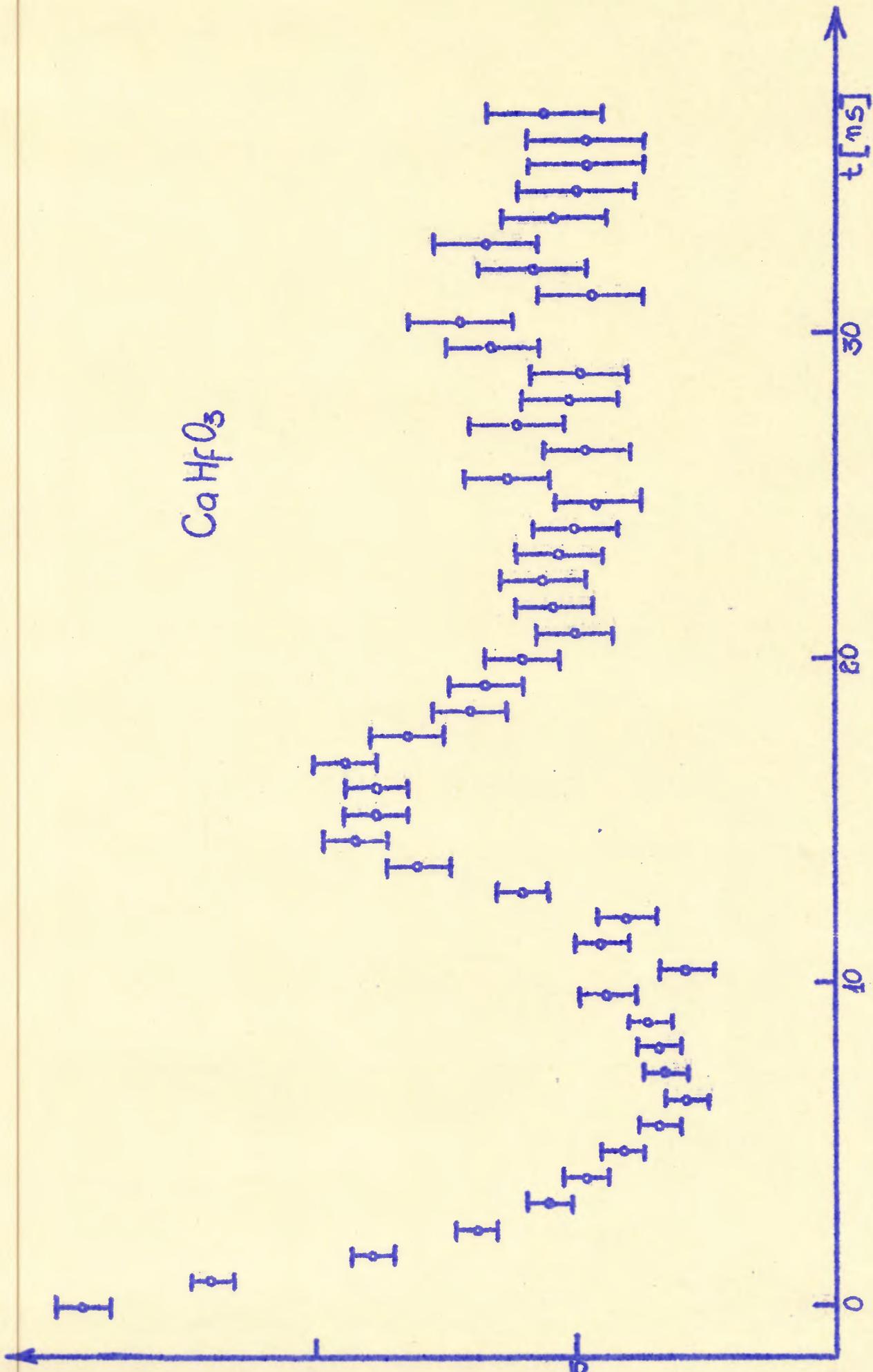
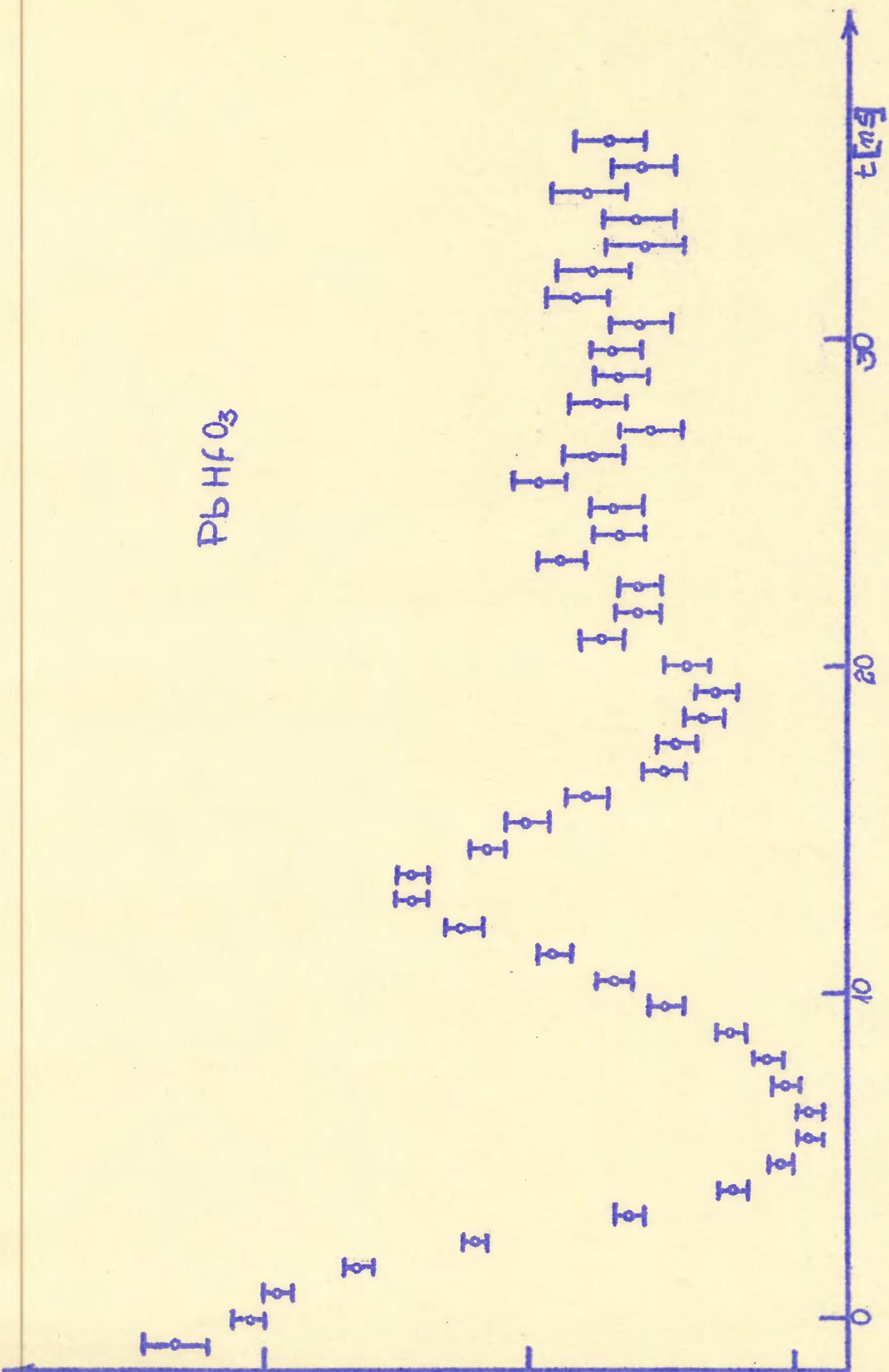


Fig. 6 Fator de perturbação  $A_2(t)$  para a cascata 133-482 keV do  $\text{Hf}^{181}$ , medida no composto de  $\text{SrHfO}_3$ .



g. 9 Fator de perturbação  $\Delta_2(t)$  para a cascata 133-482 keV do  $Hf^{181}$ , medida no composto  $PbHfO_3$ .

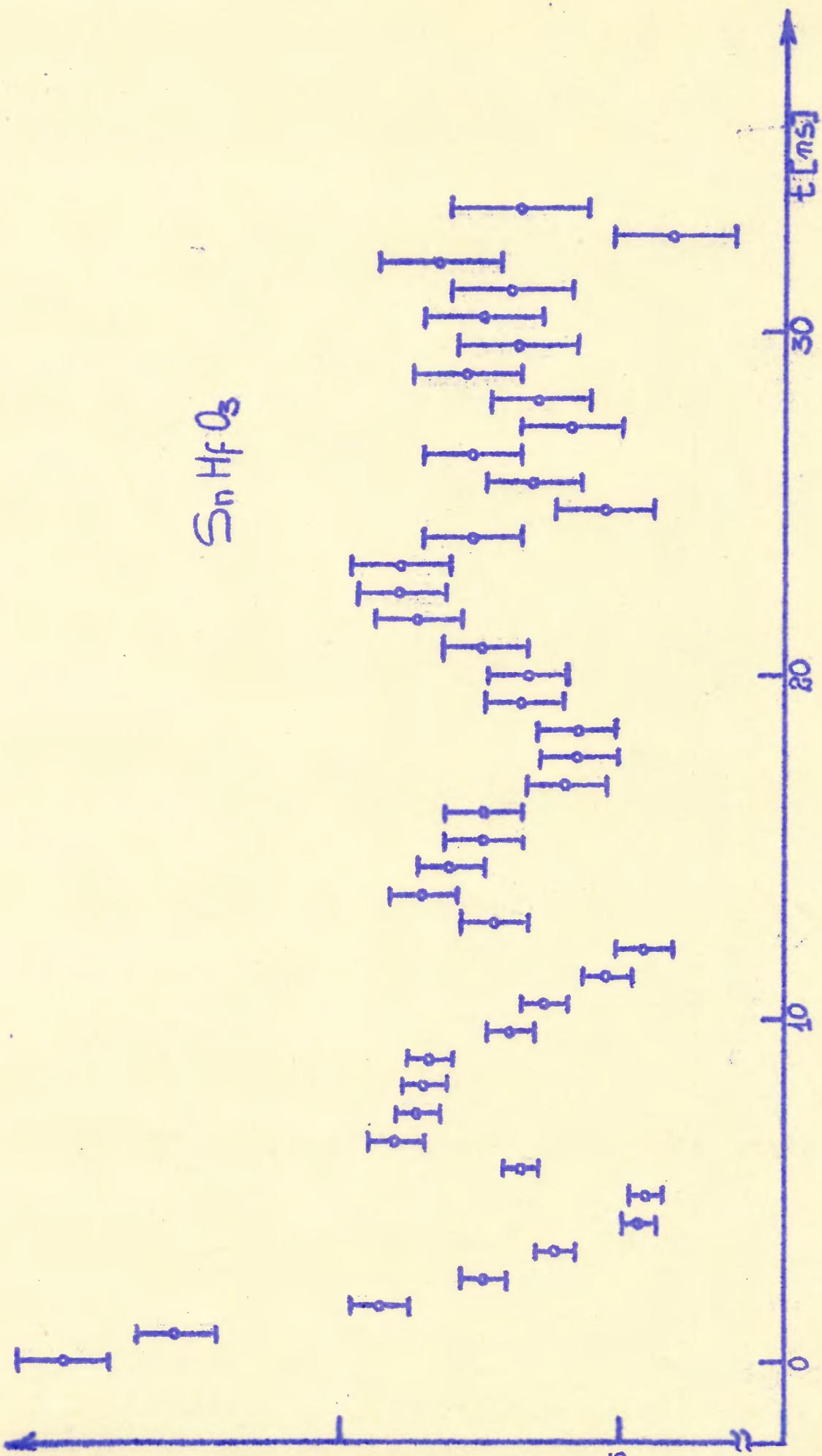


Fig. 10 Fator de perturbação  $A_2(t)$  para a cascata 133-482 keV de  $\text{Hf}^{181}$ , medida no composto  $\text{SnHfO}_3$ .

## 2. Tratamento de Dados

Efeitos de resolução temporal finita em espectros de correlação angular perturbada resultam em forte limitação da máxima frequência que pode ser medida e dão lugar a grandes deformações em espectros de correlação angular para tempos muito pequenos. Enquanto o primeiro problema é uma consequência inevitável da limitação do equipamento, o segundo constitui uma dificuldade matemática séria em aplicar as técnicas de mínimos quadrados não-lineares e análise de Fourier aos dados.

Nesta seção apresentamos alguns aspectos teóricos sobre esse assunto, discorreremos sobre a técnica utilizada no tratamento propriamente dito dos dados, visando eliminar tais efeitos, bem como mostramos alguns resultados<sup>(25)</sup>.

### a) Efeito da resolução temporal finita

A taxa de contagens medida em ausência de resolução temporal finita pode ser expressa por

$$W_0(\theta, t) = A_0 \left[ 1 + A_2 G_{22}(t) P_2(\cos \theta) \right] e^{-t/\tau_N} \quad (14)$$

Se descrevermos a curva de resolução por função  $R(t)$ , a taxa de contagens medida experimentalmente expressar-se-á como<sup>(25,26)</sup>

$$W(\theta, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} W_0(\theta, t') R(t-t') dt' \quad (15)$$

Um procedimento usual é extrairmos dos dados experimentais um fator de perturbação efetivo

$$A_2 \bar{G}_{22}(t) = \frac{A_2 \int_{-\infty}^{+\infty} G_{22}(t') e^{-t'/\tau_N} R(t-t') dt'}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t'/\tau_N} R(t-t') dt'} \quad (16)$$

No caso de ser possível considerar a largura da curva de resolução em tempo muito menor do que aquela da curva do tempo de vida  $\bar{\tau}_N$ , a equação (16) pode ser escrita na forma

$$G_{22}(t) \approx \int_{-\infty}^{+\infty} G_{22}(t') R(t-t') dt' \quad (17)$$

Podemos supor que a função  $R(t)$ , que descreve a resolução temporal, seja bem conhecida e tenha como transformada de Fourier a função  $r(s)$ . Podemos, ainda, definir a transformada de Fourier da função desconhecida  $G_{22}(t)$  como  $g_{22}(s)$  bem como aquela de  $\bar{G}_{22}(t)$  como  $\bar{g}_{22}(s)$ . Como é bem conhecido<sup>(27)</sup> da teoria de transformada de Fourier, podemos expressar a transformada da eq. (17) na forma<sup>(25)</sup>

$$\bar{g}_{22}(s) = g_{22}(s) \cdot \kappa(s) \quad (18)$$

De imediato, podemos expressar a transformada de  $G_{22}(t)$  pela equação

$$g_{22}(s) = \bar{g}_{22}(s) / \kappa(s) \quad (19)$$

Calculando-se a transformada inversa da eq. (19) determinaremos, diretamente, o fator de perturbação  $G_{22}(t)$ , que já não mais apresenta o efeito da resolução temporal.

Com a finalidade de separar as interações quadripolares envolvidas, os dados foram tratados por um método que combina espectros de análise de Fourier e ajustes não-lineares por mínimos quadrados. Para maiores detalhes a respeito desse método indicaremos as referências (25, 27).

#### b) Tratamento propriamente dito

Como já explicamos anteriormente, em nosso conjunto de experiências, os dados foram tomados a três ângulos diferentes,

por períodos de hora e meia, obedecendo sequência pré-estabelecida. Os dados foram coletados em três seções distintas de memória de um analisador multicanal, em ciclos de doze horas, sendo então retirados em fita perfurada. Os dados foram corrigidos para pequenos deslocamentos de centróide e coincidências acidentais, após o que foram empregados no cálculo de  $A_2(t)$  experimental. Os resultados dos vários ciclos foram, finalmente, combinados para dar uma curva experimental do fator de perturbação. Os passos mais importantes do tratamento de dados foram os seguintes:

1. A transformada de Fourier da curva de  $A_0(t)$ , medida experimentalmente, foi utilizada juntamente com o tempo de vida do estado intermediário  $\tau_N$ , conhecido, para determinar a transformada de Fourier da curva de resolução  $r(s)$ ;

2. A transformada de Fourier  $\tilde{G}_{22}(t)$  foi calculada e analisada, com a finalidade de determinar as principais frequências envolvidas;

3. A transformada de Fourier da função  $g_{22}(s)$ , que não contém o efeito da resolução, foi construída utilizando-se frequências cujo limite não estivesse dentro de região em que o erro estatístico fosse apreciável;

4. A transformada inversa de  $g_{22}(s)$  foi calculada com a finalidade de se obter a curva de  $G_{22}(t)$  reconstruída;

5. Um ajuste não linear através de mínimos quadrados, fazendo uso de função  $T(t) = [A_0 + \sum_{k=1}^N A_k \cos \omega_k t] e^{-\lambda t}$ , foi realizada para as curvas resultantes. Para N tomamos os valores 3 ou 6, correspondendo a um ou dois tipos de estruturas cristalinas em que os íons de Hf se assentassem, respectivamente.

A análise foi levada a efeito em passos sucessivos, fazendo uso do pequeno computador do Instituto de Física. Cerca de uma hora era necessária para uma análise completa dos dados experimentais, iniciando-se pelas fitas perfuradas dos mesmos.

Os passos seguidos na análise são ilustrados nas figuras de números 7 a 18. As figuras 7-10, como já vimos antes, mostram as curvas de  $A_2(t)$  determinadas experimentalmente. As figuras 11-14, por sua vez, mostram o resultado da análise de Fourier dessas curvas. Finalmente, as figuras 15-18 mostram as curvas de  $G_{22}(t)$  reconstituídas, e o melhor ajuste não-linear por mínimos quadrados conseguido.

As curvas correspondentes ao espectro de frequências bem como ao ajuste final para o Hf metálico são as que aparecem nas figuras 19 a 20, respectivamente. Os conjuntos de frequências resultantes após a análise de Fourier e o ajuste se encontram na Tabela II. Através do comportamento de  $A_2(t)$  para o Hf metálico verificamos o bom funcionamento do equipamento, e através da análise de Fourier dessa curva e do ajuste da curva teórica à curva experimental concluímos pela correção do tratamento utilizado.

Tabela II Conjuntos de frequências, em Megaradianos por segundo, obtidos da análise de Fourier das curvas de  $A_2(t)$  experimentais, considerando dois conjuntos de frequências

Hf metálico	SrHfO <sub>3</sub>	CaHfO <sub>3</sub>	PbHfO <sub>3</sub>	SnHfO <sub>3</sub>	Conjuntos de freq.
348	149	289	410	551	18
626	246	407	510	762	
1032	430	676	900	1395	
-	870	806	-	891	22
-	1497	1640	1680	1658	
-	-	-	-	-	

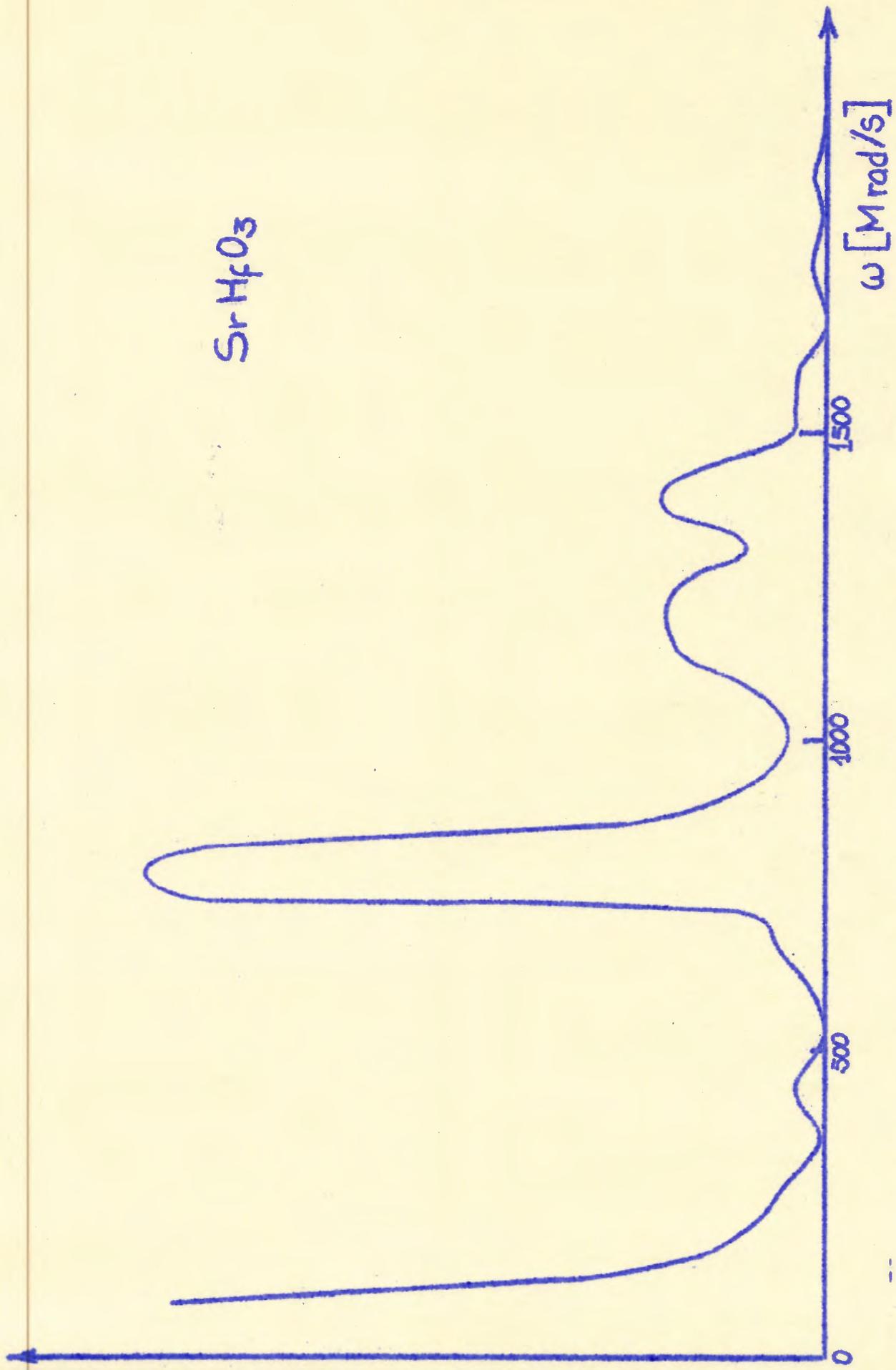


Fig. 11 Espectro de Fourier da curva experimental  $A_2(t)$  para o composto  $\text{SrHfO}_3$ .

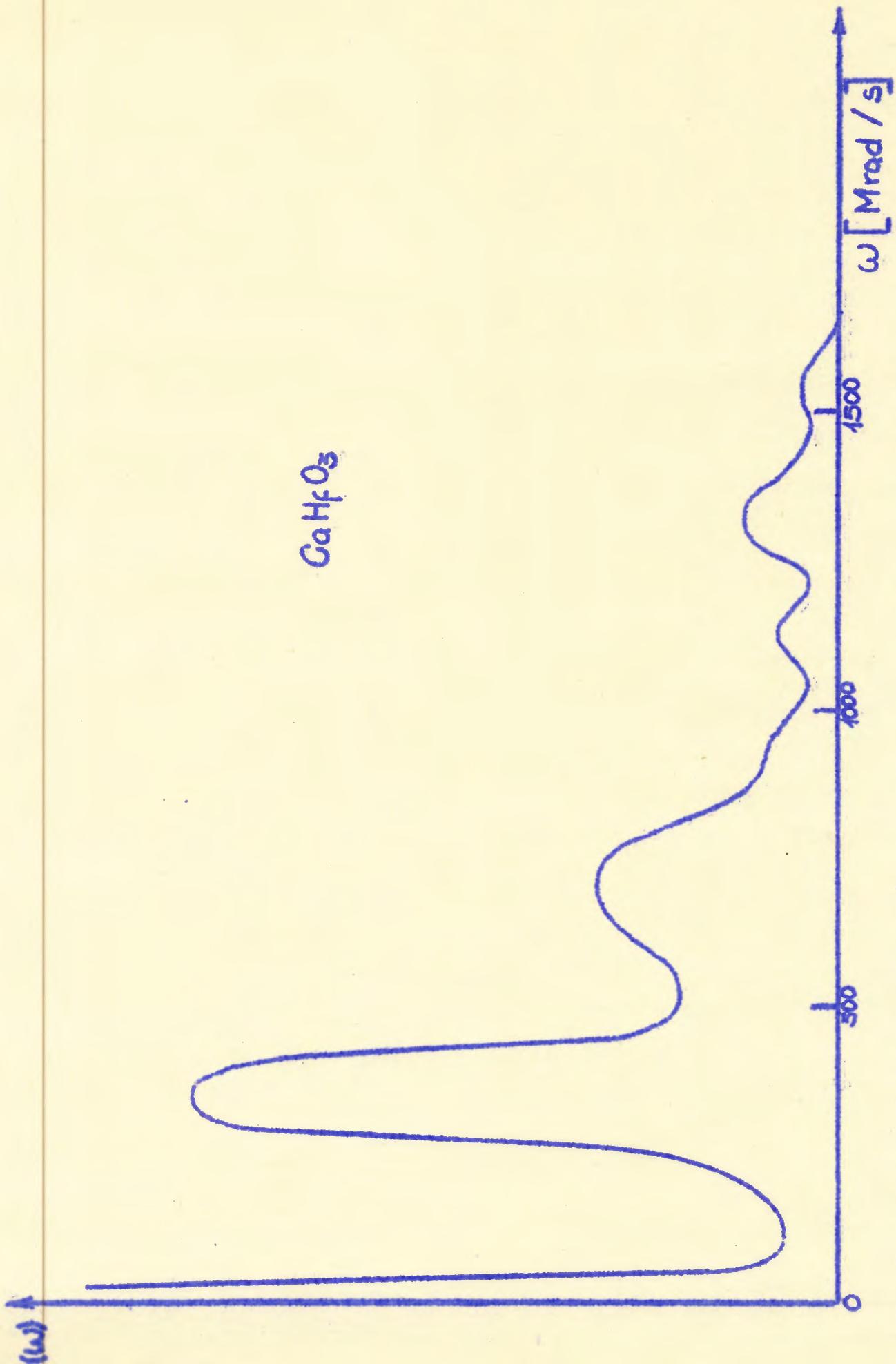
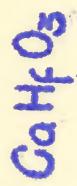


Fig. 12 Espectro de Fourier da curva experimental  $A_2(t)$  para o composto  $\text{CaHfO}_3$ .

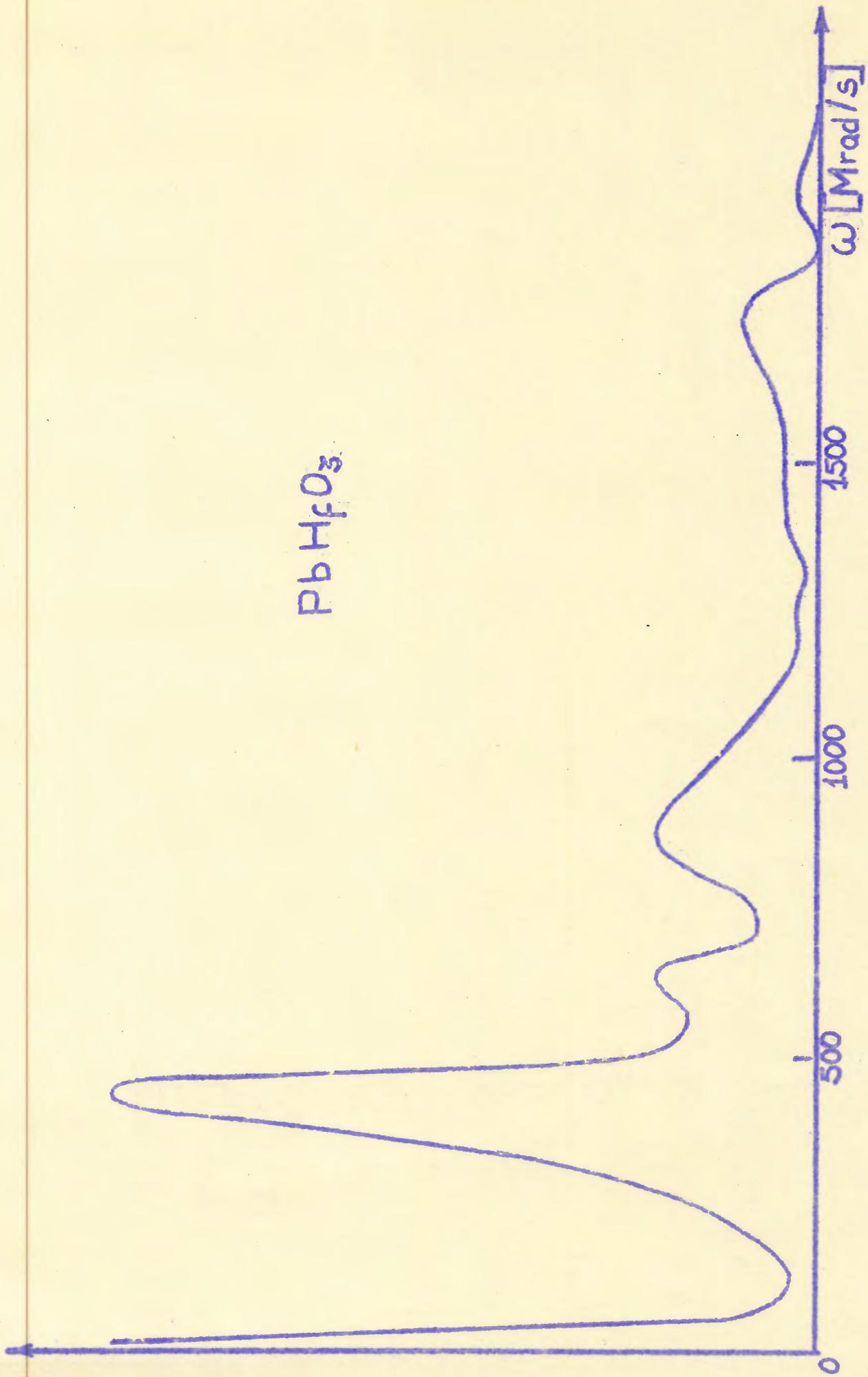


Fig. 15 Espectro de Fourier da curva experimental  $A_2(t)$  para o composto  $PbHfO_3$ .

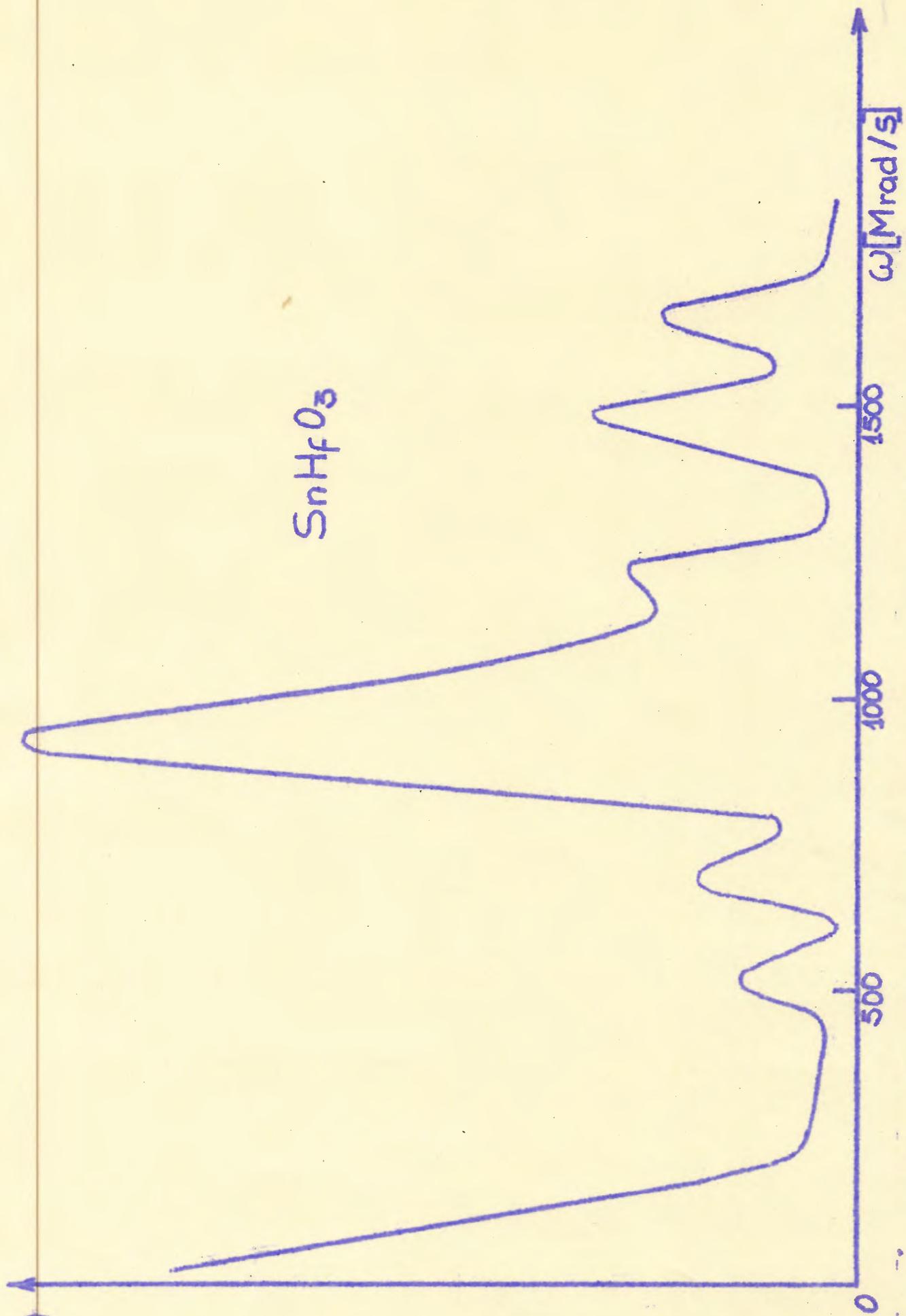
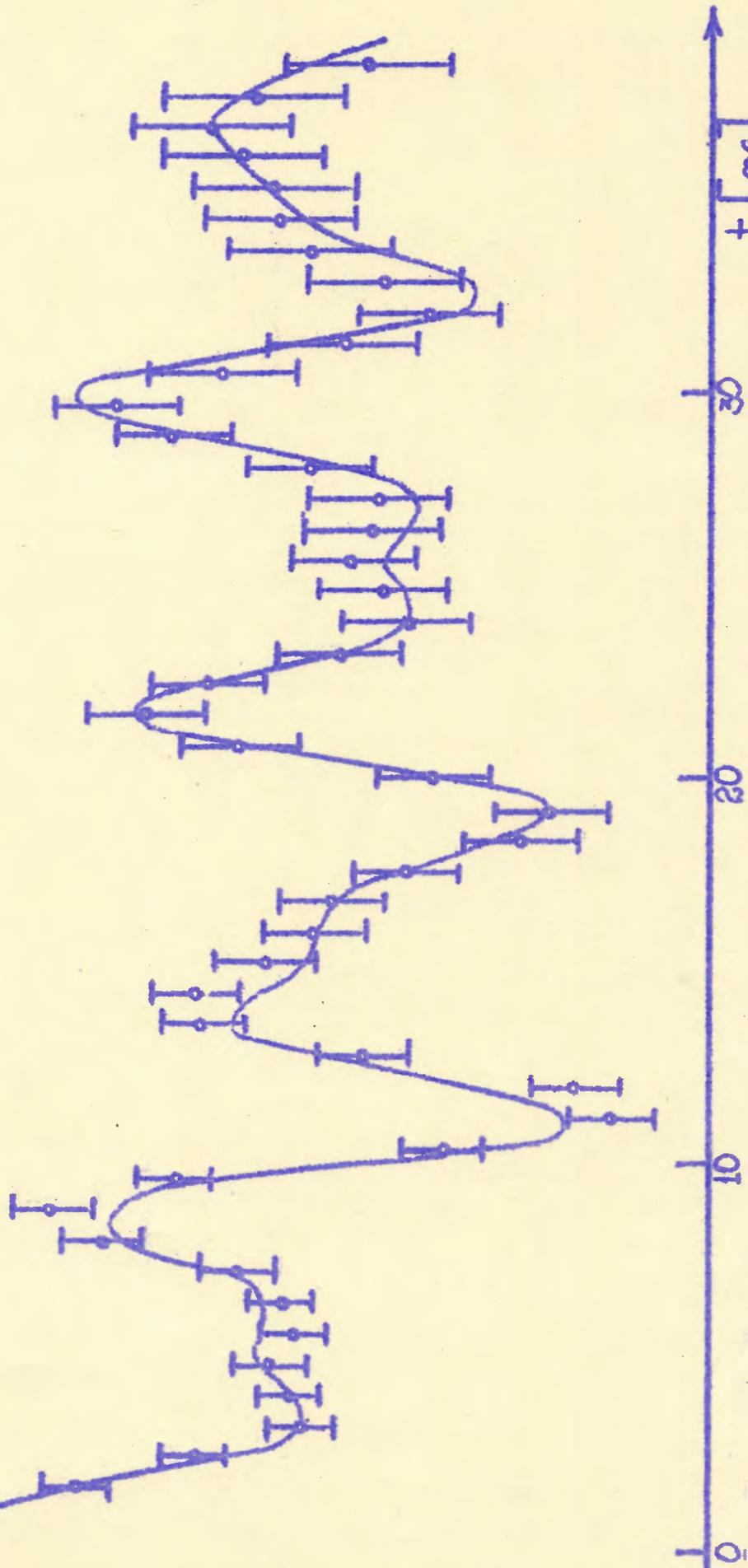


Fig. 14 Espectro de Fourier da curva experimental  $A_2(t)$  para o composto  $\text{SnHfO}_3$ .



Figl 15 Curva experimental de  $G_{22}(t)$  reconstruida para composto  $\text{SrHfO}_3$ . A linha continua representa o melhor ajuste não-linear por mínimos quadrados, utilizando-se dois conjuntos de frequências.

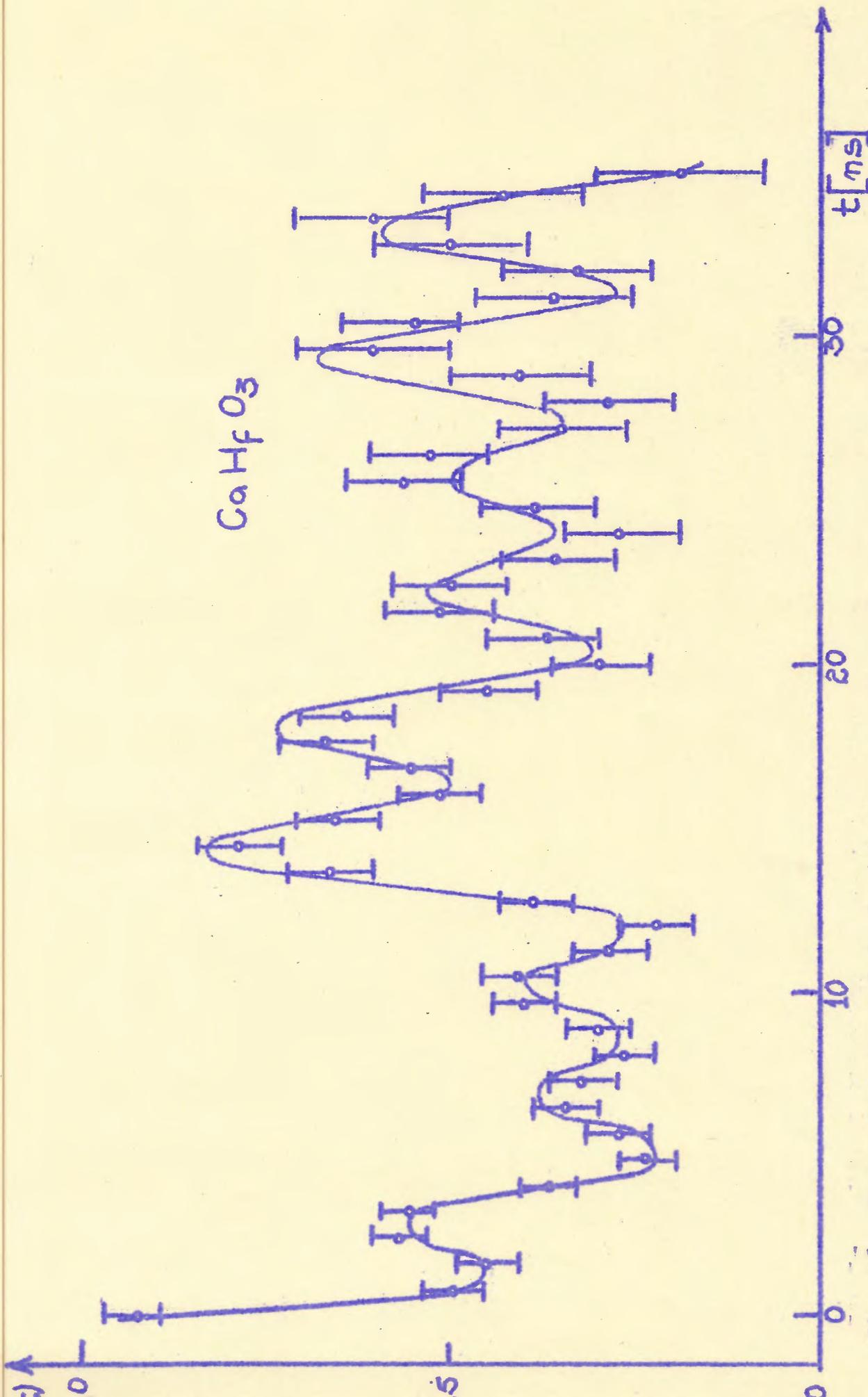


Fig. 16 Curva experimental de  $G_{22}(t)$  reconstruída para o composto  $\text{CaHfO}_3$ . A linha contínua representa o melhor ajuste não-linear por mínimos quadrados, utilizando-se dois conjuntos de frequências.

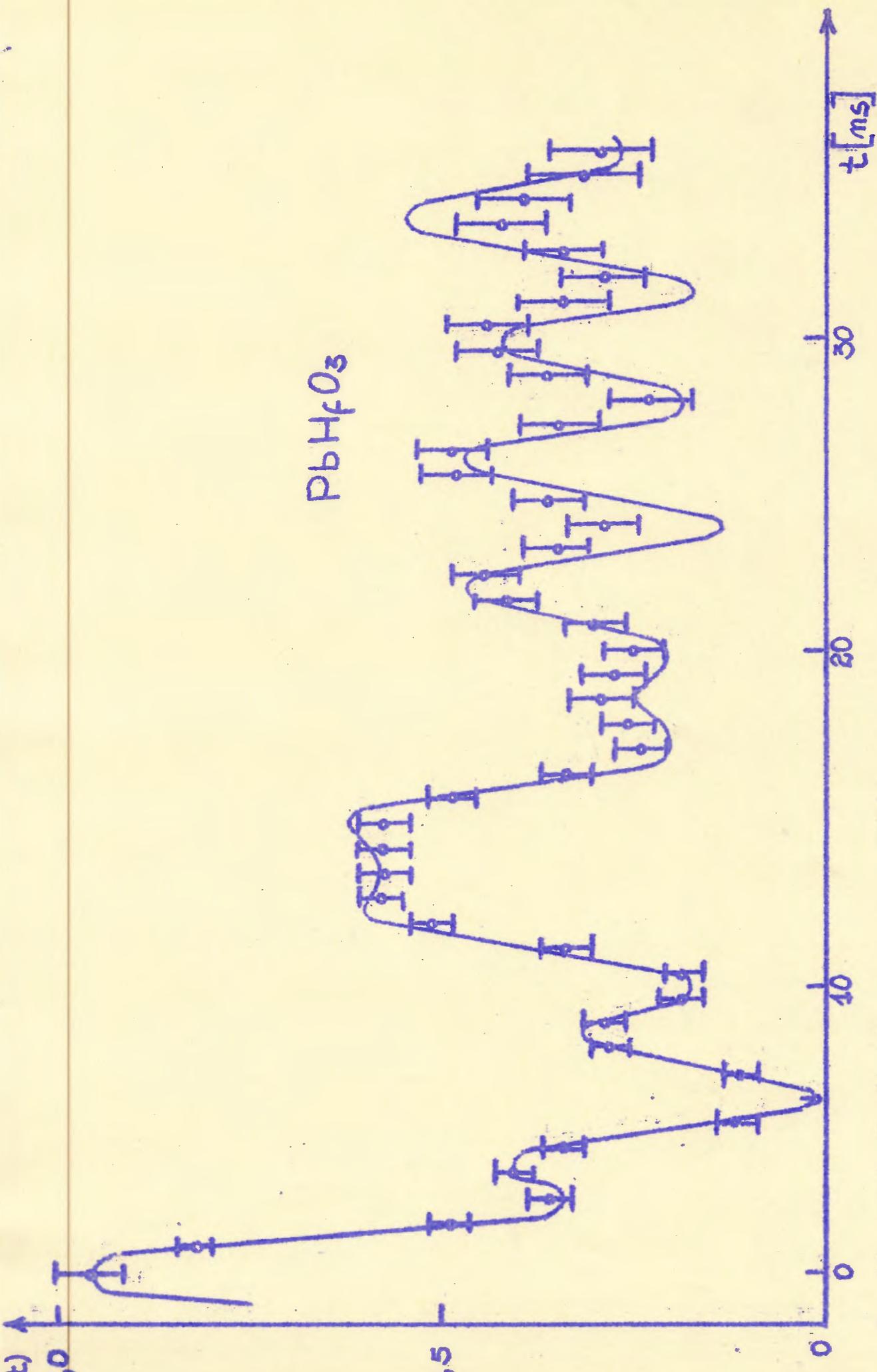


Fig. 17 Curva experimental de  $G_{22}(t)$  reconstruida para o composto PbHfO3. A linha continua representa o melhor ajuste não-linear por mínimos quadrados, utilizando-se dois conjuntos de frequências.

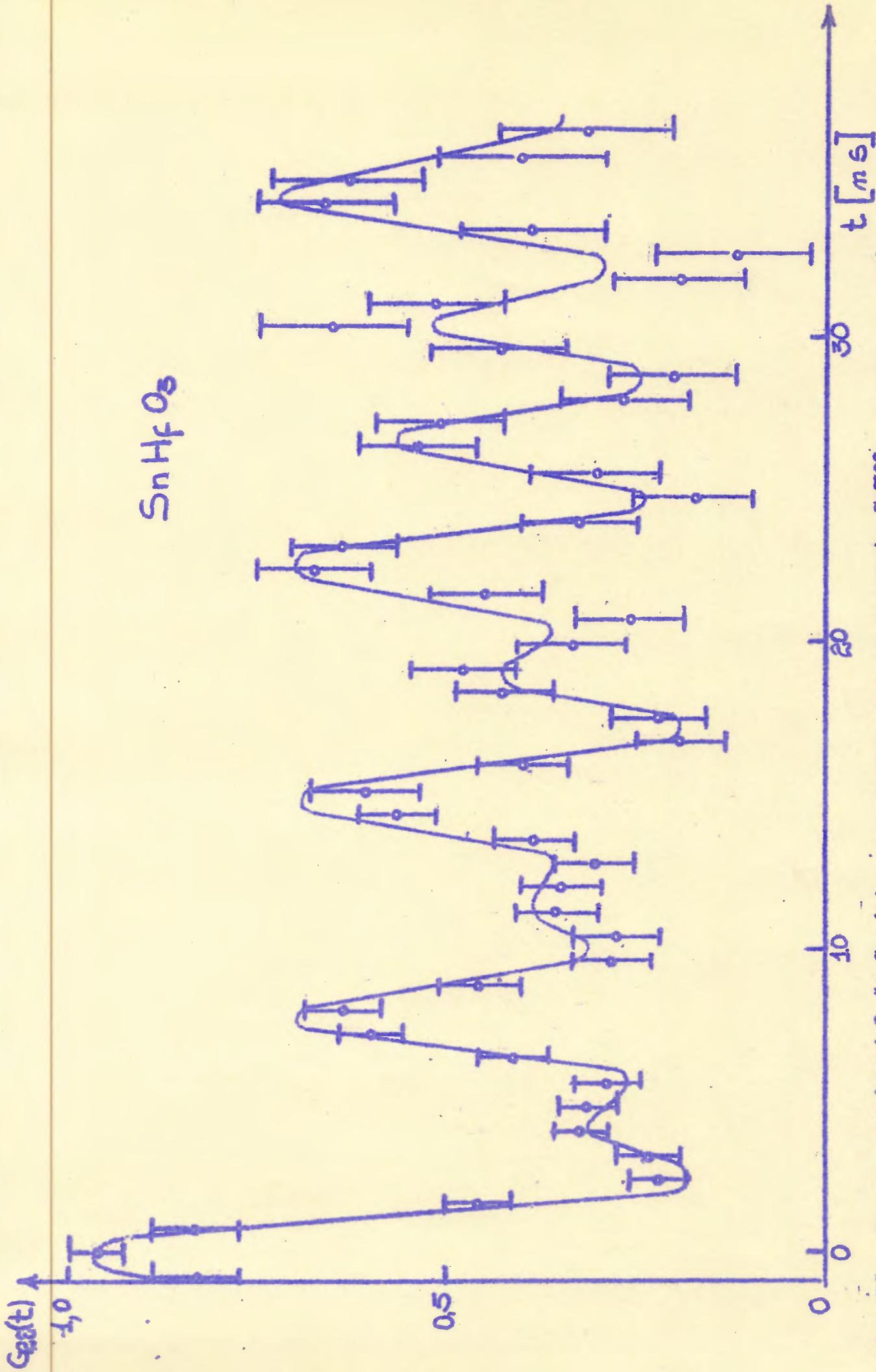


Fig. 18 Curva experimental de  $G_{22}(t)$  reconstruída para o composto  $SnHfO_3$ . A linha contínua representa o melhor ajuste não-linear por mínimos quadrados, utilizando-se dois conjuntos de frequências.

Hf metálico

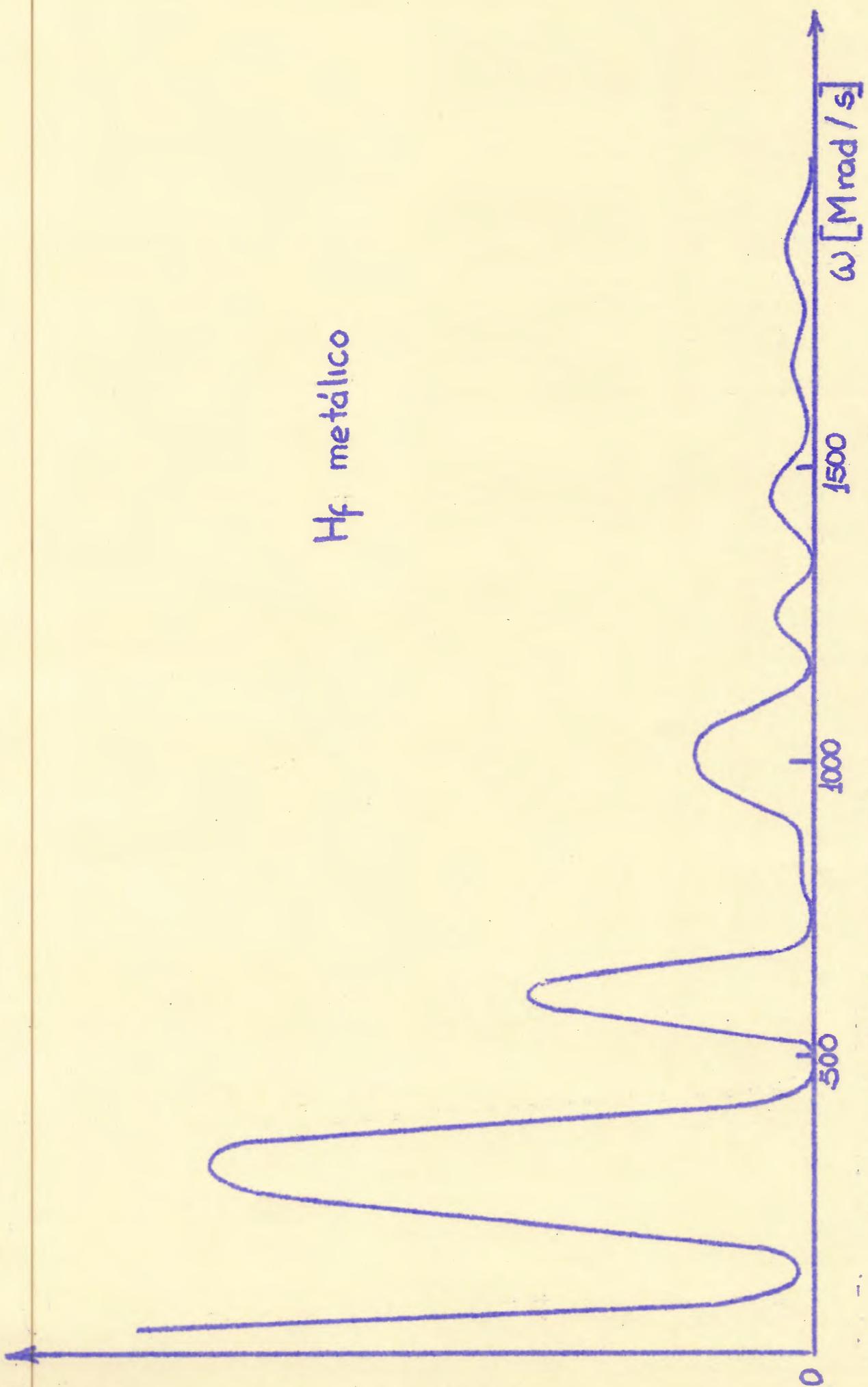


Fig. 19 Espectro de Fourier da Curva Experimental  $A_2(t)$  para o Hf metálico.

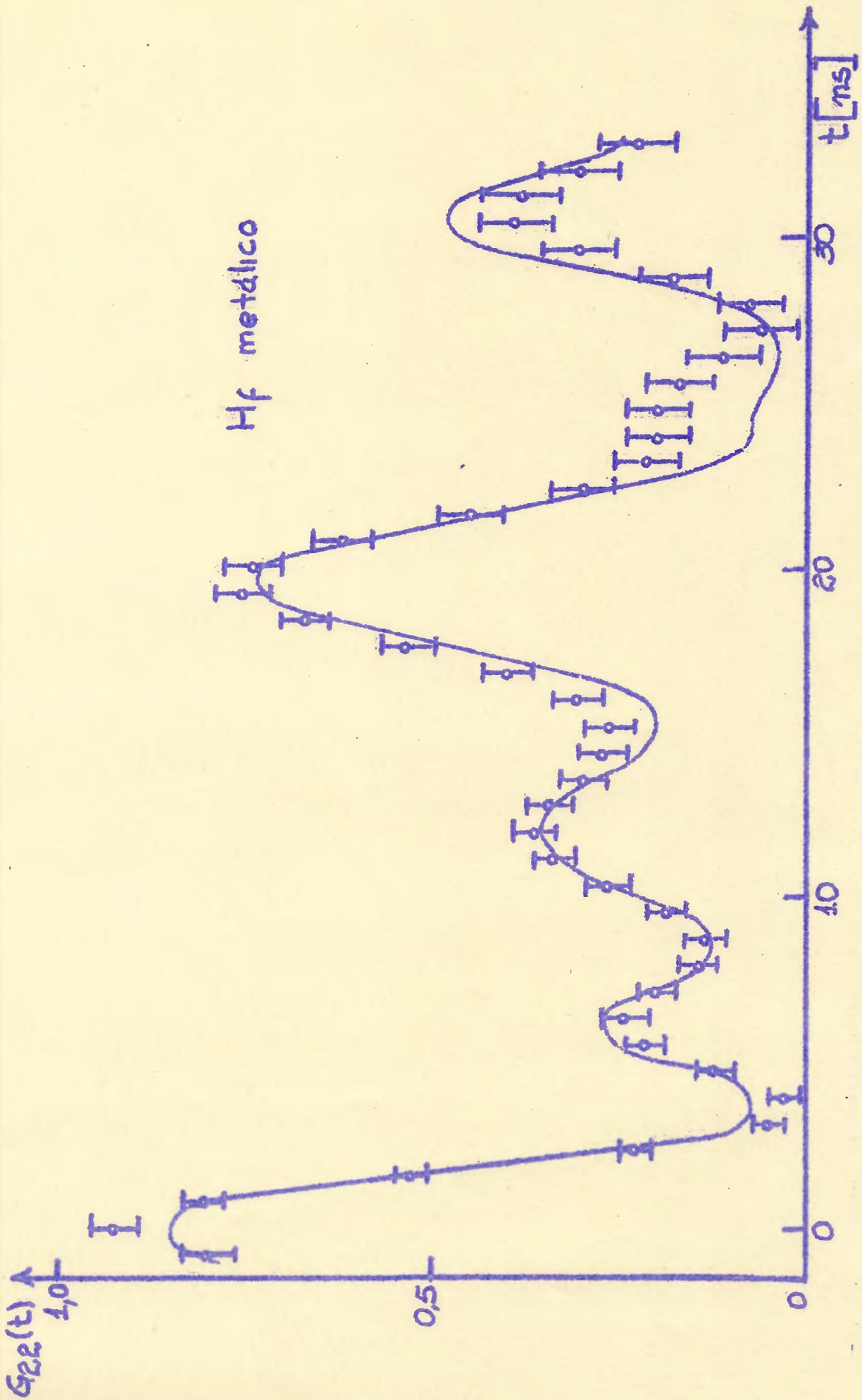


Fig. 20 Curva experimental de  $G_{22}(t)$  reconstruída para o Hf metálico. A linha contínua representa o melhor ajuste não-linear por mínimos quadrados, utilizando-se dois conjuntos de frequências.

A escolha de se fazer o ajuste final com técnica não linear de mínimos quadrados baseou-se, primeiro, nas dificuldades associadas à transformada de Fourier finita e, segundo, no fato de que uma técnica para calcular os erros nos vários parâmetros é bastante útil. Uma vantagem adicional dessa técnica é a possibilidade de se observar a presença de efeitos de relaxação<sup>(25)</sup>

### 3. Análise de dados

Referentemente às curvas experimentais obtidas, podemos observar que é bastante singular o comportamento daquelas que correspondem aos compostos de Pb e Ca (figuras 9 e 10), apresentando um decréscimo acentuado da amplitude do pico de ressonância em função do tempo. Duas seriam as hipóteses que poderiam explicar tal fato: a) a existência de distribuição de frequências ( $\delta$ ) ou b) a presença de mais de uma frequência fundamental.

Com relação à primeira hipótese podemos dizer o seguinte: tanto para o composto de chumbo como para o de cálcio, fazendo-se suposições de existência de distribuição de frequências ( $\delta$ ), se conseguiu um ajuste bastante bom das curvas teóricas às curvas experimentais. A curva teórica utilizada para a obtenção desses ajustes foi a da Referência 26, ou seja

$$G_{KK}(\delta, t) = G_0 + \sum_n G_{Kn} \exp(-\frac{1}{2} \omega_n^2 \delta^2 t^2) \cos \omega_n t \quad (20)$$

As curvas resultantes desses ajustes podem ser vistas nas figuras 21 e 22, onde a linha contínua representa a melhor curva teórica que se ajusta à curva experimental, construída a partir da expressão (20). Os valores resultantes para o parâmetro de assimetria ( $\eta$ ), para a distribuição de frequências ( $\delta$ ) e para as frequências se encontram na Tabela III<sup>2</sup>.

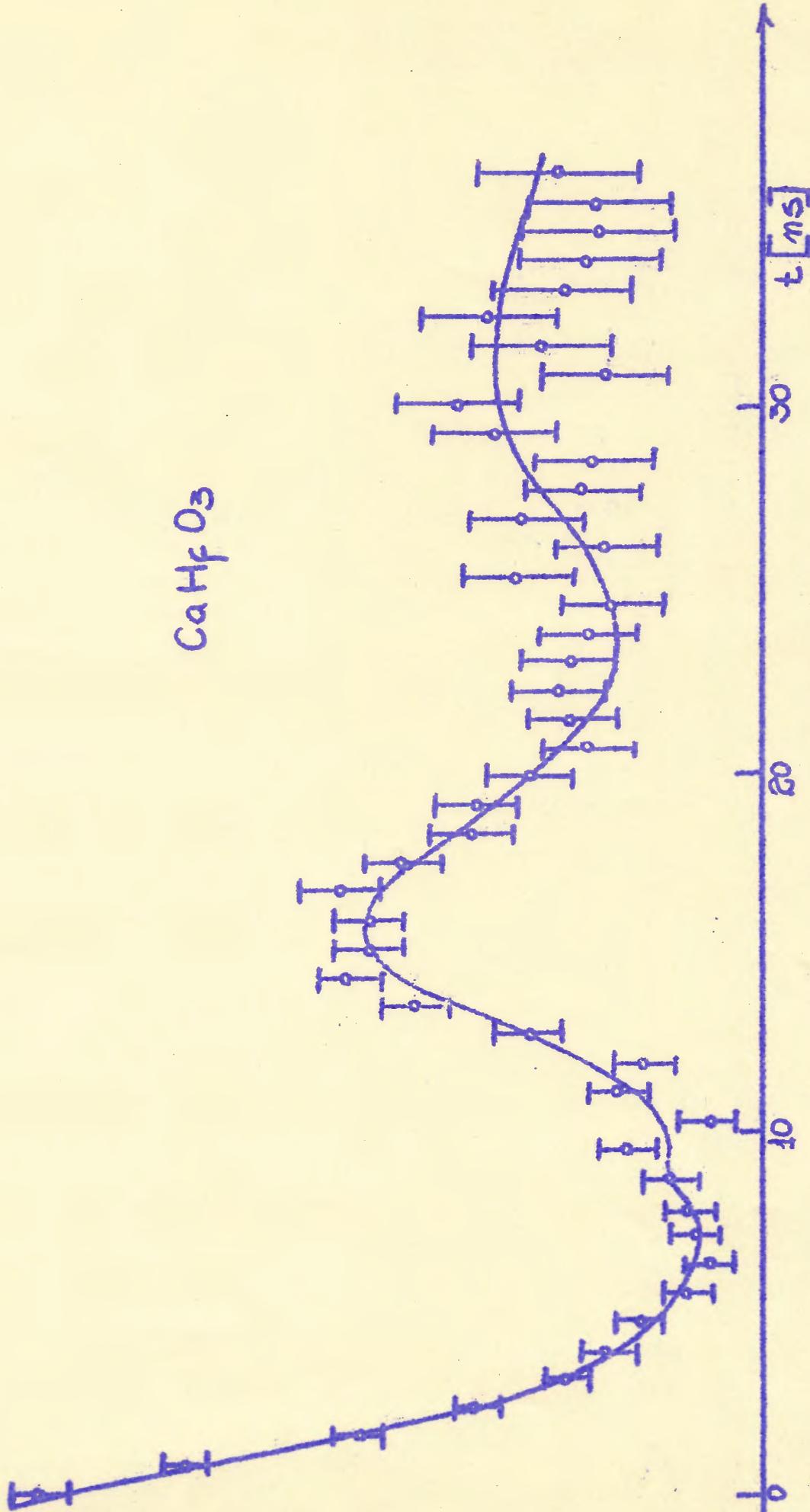


Fig. 21 Fator de perturbação  $A_2(t)$  para a cascata 133-482 keV do  $Hf^{181}$ , medida no composto CaHfO3. A linha contém uma representação curva teórica para o conjunto de frequências  $(362,739,1152)10^6$  rad/s e  $\sigma = 15,3\%$ .

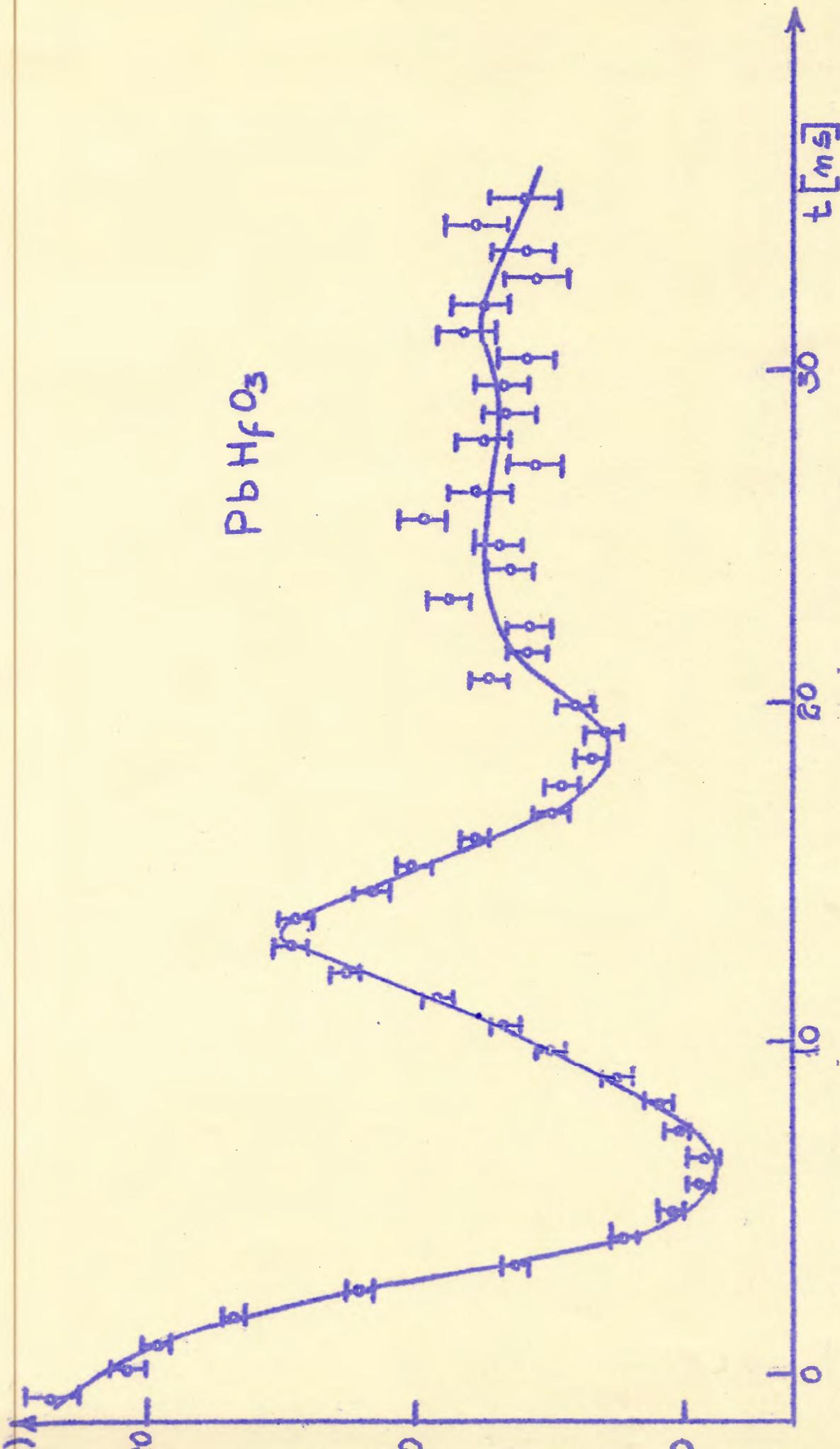
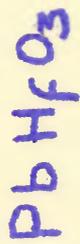
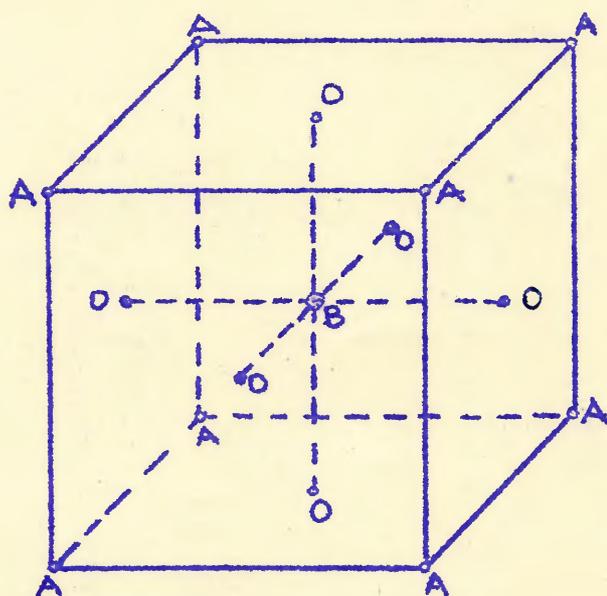


Fig. 22 Fator de perturbação  $A_2(t)$  para a cascata  $153-482$  keV do  $Hf^{181}$ , medida no composto PbHfO3. A linha contínua representa a curva teórica para o conjunto de frequências  $(439,542,908)10^6$  rad/s,  $\delta = 11,5\%$  e  $\eta = 0,75$

Relativamente à segunda hipótese apresentada, todas as tentativas em ajustar os pontos experimentais com curva teórica, considerando apenas uma estrutura cristalina em que se assentassem os núcleos de Hf, não levando em consideração distribuição de frequências, falharam. Em virtude desse resultado negativo fomos levados a concluir que mais de uma frequência fundamental estavam envolvidas, como consequência ou da existência de outras sub-estruturas cristalinas ou de uma mistura de compostos distintos. É sabido que compostos do tipo  $ABO_3$  (figura 23) usualmente apresentam pequena mistura de  $BO_2$  (28). Tais compostos são chamados compostos de estrutura perovskita (29,30) ou, mais simplesmente, compostos ferroelétricos. Entre esses compostos, como já pôde ser visto através das curvas experimentais apresentadas nas figuras 7 a 10, estudamos apenas o  $SrHfO_3$ ,  $CaHfO_3$ ,  $PbHfO_3$  e  $SnHfO_3$ .

A análise de Raios-X das amostras não-radioativas desses compostos demonstraram, efetivamente, a existência de  $HfO_2$  em nosso caso.



- A → Sr, Ca, Pb ou Sn
- B → Hf ( ou Ta )
- O → Oxigênio

Tabela III Resultados da análise de Fourier, considerando distribuição de frequências ( $\delta$ ) e apenas um conjunto de frequências.

	CaHfO <sub>3</sub>	PbHfO <sub>3</sub>
Conjunto de frequências em Megara - dianos por segundo	362	439
	739	452
	1152	908
$\eta$	0	0,75
$\delta$	15,3%	11,5%

Da Tabela II observa-se que o segundo conjunto de frequências, em todos os compostos do tipo ABO<sub>3</sub> medidos, pode ser considerado como devido à presença de HfO<sub>2</sub> (cuja configuração é d<sup>1</sup> para o Ta), uma vez que a interação quadripolar nesse composto é conhecida (Tabela I) e é dessa ordem de grandeza. Dos resultados da análise de Raios-X das amostras não radioativas constatamos que, do modo como os compostos foram preparados, existe uma fração de HfO<sub>2</sub> nas mesmas. Assim, podemos supor que todos os primeiros conjuntos de frequências correspondem à interação quadripolar devida aos próprios compostos ABO<sub>3</sub>.

## IV - GRADIENTES DE CAMPO ELÉTRICO NOS COMPOSTOS $AHfO_3$

### 1. Valores derivados para os gradientes de campo elétrico

Utilizando o procedimento descrito nas Referências 11 e 21, podemos derivar valores para os gradientes de campo elétrico tomando as frequências mais baixas dos primeiros conjuntos como fundamentais ( $\omega_0$ ). O momento quadripolar  $Q$  do nível intermediário ( $I = 5/2$ ) do  $Ta^{181}$  é conhecido<sup>(31)</sup> e tem como valor  $Q = (2,53 \pm 0,10) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ . Os valores calculados desses gradientes estão na Tabela IV. Aparecem também nessa tabela algumas informações, obtidas na Referência 19, concernentes à estrutura dos compostos à temperatura ambiente, bem como relativas à polarizabilidade ( $P$ ) do íon A.

Além de calcular os gradientes de campo  $V_{zz}$ , calculamos os parâmetros de assimetria  $\eta$  para os quatro compostos ferroelétricos e para o Hf metálico, obtendo os resultados que estão incluídos na Tabela IV.

Os valores obtidos para  $\eta$  e  $V_{zz}$  no Hf metálico concordam com valores obtidos por outros pesquisadores (Tabela I). O método empregado na determinação desses parâmetros foi baseado nas Referências 17 e 8. Tomamos a frequência fundamental  $\omega_0$  e a imediatamente superior  $\omega_1$  e calculamos a razão  $\omega_1/\omega_0$ . Com o valor dessa razão e de posse do gráfico de  $\omega_1/\omega_0$  versus  $\eta$ , determinamos o valor de  $\eta$  em cada caso<sup>(17)</sup>. Apenas para confirmação dos valores assim determinados fizemos uso de outro gráfico em que apareciam as curvas de  $\omega_0$ ,  $\omega_1$  e  $\omega_2$  em função de  $\eta$  (8). Os valores assim calculados confirmaram os anteriormente obtidos.

Tabela IV Gradientes de campo elétrico derivados para os compostos  $ABO_3$  e Hf metálico, e corrigidos para o parâmetro de assimetria  $\eta$ .

Composto $ABO_3$	Configuração do íon A (32)	Estrutura à temperatura ambiente	Polarizabilidade de $\Delta$	$V_{xz}$ calculado ( $V/cm^2$ )	Parâmetro de assimetria $\eta$
$CaHfO_3$	$4s^2$	cúbica ou pseudo-cúbica	0,35	$3,6 \times 10^{17}$	0,59
$SrHfO_3$	$5s^2$	"	0,50	$2,32 \times 10^{17}$	0,35
$SmHfO_3$	$5s^2 5p^2$	"	0,65	$6,9 \times 10^{17}$	0,65
$PbHfO_3$	$6s^2 6p^2$	ortorrômbica	0,91	$4,95 \times 10^{17}$	0,70
Hf metálico	$5d^2 6s^2$	hexagonal	-	$5,53 \times 10^{17}$	0,30

## 2. Interpretação

Observando-se a Tabela IV podemos dividir os compostos  $ABO_3$  em dois grupos: a) um em que A tem configuração eletrônica  $s^2$ ; b) um em que A tem configuração eletrônica  $s^2p^2$ . Verifica-se que os gradientes de campo elétrico do grupo  $s^2p^2$  são maiores que aqueles do grupo  $s^2$ . Verificamos também que, dentro do mesmo grupo, o gradiente de campo decresce quando o número quântico principal  $n$  cresce.

A interação quadripolar molecular é medida em  $Ta^{181}$  que se origina do decaimento do  $Hf^{181}$  (33).

Da espectroscopia atômica (34) sabemos que o estado fundamental do  $Ta^{181}$  é  $^4F_{3/2}$  e que a configuração dos elétrons externos é  $(5d^3)(6s^2)$ . Assim, em vista da presença de um terceiro elétron  $d$  (o  $Hf$  tem configuração  $(5d^2)(6s^2)$ ), um novo arranjo na ligação química deve acontecer. Podemos considerar dois casos extremos: a') a ligação prévia com o  $Hf^{181}$  permanece inalterada e, por isso, a configuração dos elétrons externos para o  $Ta^{181}$  é  $d^1$ , sendo o único elétron externo localizado; b') a ligação depois do decaimento é modificada, sendo  $d^1$  a configuração eletrônica para o  $Ta^{181}$ .

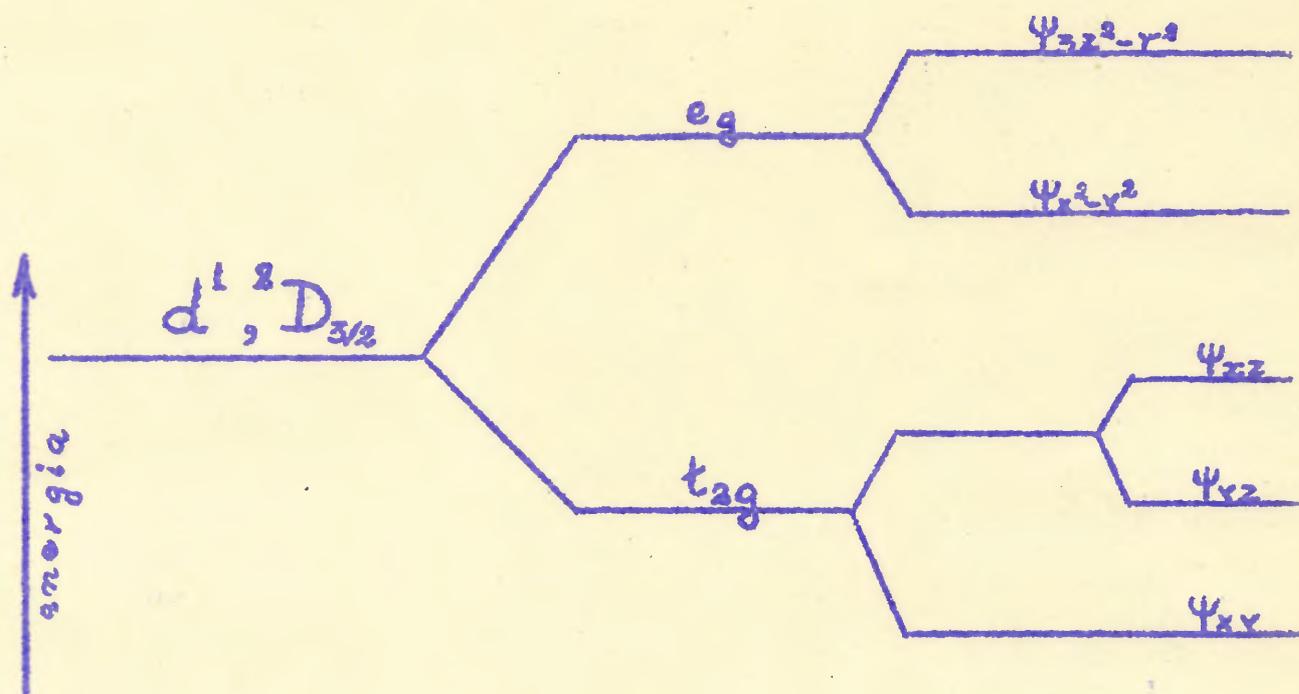
O gradiente de campo elétrico teria seu valor extremo para  $d^1$ , se uma pequena distorção da simetria cúbica ocorresse (35), dando origem a um estado eletrônico fundamental. A ordem de grandeza de  $V_{zz}$  seria aquela medida em  $HfO_2$  e  $HfOOL_2O$ . Para configuração  $d^0$ ,  $V_{zz}$  seria nulo ou muito pequeno, devido à distorção do octaedro formado pelos oxigênicos ligantes.

Efeitos de covalência (36) podem ser responsáveis por valores de  $V_{zz}$  que obtivemos entre esses dois casos extremos e explicam a variação de  $V_{zz}$  que obtivemos. Discussão bastante detalhada e completa a respeito de efeitos de ligação covalente em propriedades magnéticas de íons coordenados octaedralmente com

casada d não preenchida pode ser encontrada na Referência 37.

Um potencial eletrostático, produzido por íons que formam um octaedro, separa os níveis de energia dos estados de função de onda eletrônica. Para  $d^1$  a separação se processa em dois conjuntos de orbitais,  $e_g$  e  $t_{2g}$  (figura 24).

O conjunto  $e_g$  tem degenerescência orbital de ordem dois, e o  $t_{2g}$  de ordem três. A covalência é responsável pela mistura de orbitais s e p dos ligantes com orbitais d de íon central, em complexos  $MX_6$ , sendo M o íon central e  $X_6$  o octaedro envolvente formado pelos ligantes. As orbitais moleculares em compostos de estrutura octaédrica para mistura de um elétron d com orbitais s e p podem ser encontradas na literatura (37).



Ion livre + Campo cristalino + Distorção do octaedro ligante

Fig. 24 Orbitais moleculares para configuração  $d^1$  em compostos octaédricos com pequena distorção do octaedro ligante.

Se houver pequena distorção do octaedro ligante<sup>(35)</sup> estado molecular fundamental resultante será dado por

$$\Psi_{xy} = N_{\pi} \left\{ d_{xy} - \frac{1}{2} \sqrt{\pi} (x_1 - x_4 + x_2 - x_5) \right\} \quad (21)$$

onde x, y, z representam as orbitais p das camadas externas dos ligantes. Os números 1, 2, 3, 4, 5, 6 referem-se aos ligantes nos eixos x, y, z, -x, -y, -z do octaedro (figura 25), respectivamente. As orbitais s hibridizam-se com as funções de onda do conjunto e<sub>g</sub>. É comum chamar de ligação π à hibridização do conjunto t<sub>2g</sub> com orbitais p.

Se porventura os ligantes formassem um tetraedro e este fosse distorcido, o estado fundamental da molécula seria dado pela função<sup>(37)</sup>

$$\Psi_{3z^2-r^2} = N_{\sigma} \left\{ d_{3z^2-r^2} - \frac{\sigma\sigma}{\sqrt{12}} [2z_6 - 2z_3 + x_1 - x_4 + x_2 - x_5] + \right. \quad (22)$$

$$\left. - \frac{\sigma\sigma}{\sqrt{12}} [2s_3 + 2s_6 - s_1 - s_2 - s_4 - s_5] \right\}$$

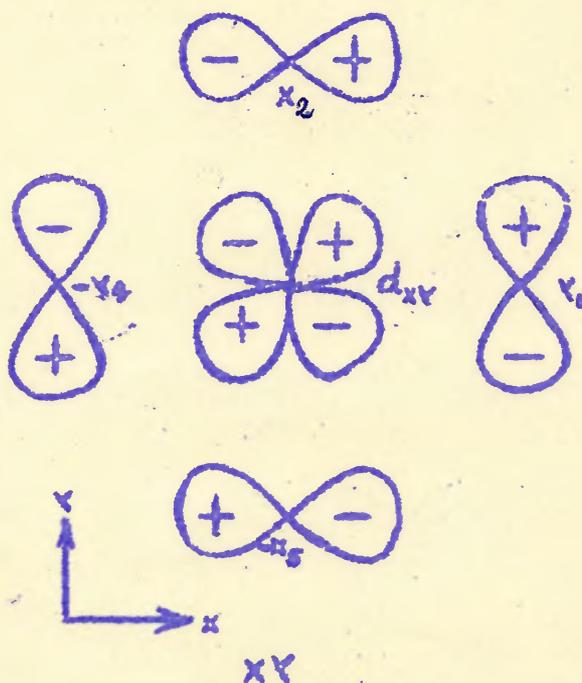


Fig. 25 Uma das três possíveis orbitais moleculares formando ligação π em complexo octaedral.

A constante de normalização para a ligação  $\pi$  é dada por  $N_{\pi}^{-2} = 1 - 4S_{\pi}\alpha_{\pi} + \alpha_{\pi}^2$ , sendo  $S_{\pi} = \langle d_{xy} | \chi_d \rangle$  a integral de superposição de orbital d do íon central (Ta) e orbital p do ligante (O).

Podemos expressar o valor esperado do operador gradiente de campo elétrico  $V_{zz}$ , usando a função de onda do estado fundamental (eq. 21), como

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{xy} | V_{zz} | \Psi_{xy} \rangle = N_{\pi}^2 \{ & \langle d_{xy} | V_{zz} | d_{xy} \rangle + \\ & + 1/4 \alpha_{\pi}^2 \langle (\chi_1 - \chi_4 + \chi_2 - \chi_5) | V_{zz} | (\chi_1 - \chi_4 + \chi_2 - \chi_5) \rangle + \\ & - \alpha_{\pi} \langle d_{xy} | V_{zz} | (\chi_1 - \chi_4 + \chi_2 - \chi_5) \rangle \} \end{aligned} \quad (23)$$

onde  $d_{xy} = \frac{1}{\sqrt{2}} [(2) - (-2)]$

$$y = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1) - (-1)]$$

$$x = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1) + (-1)]$$

com  $(m_d) = R_{m_d}(r) Y_2^{m_d}(\theta, \phi)$

Desprezando-se os termos cruzados, que envolvem orbitais p e d, podemos colocar a expressão (23) na forma aproximada

$$\begin{aligned} \langle V_{zz} \rangle \approx N_{\pi}^2 \{ & \langle d_{xy} | V_{zz} | d_{xy} \rangle + \\ & + 1/4 \alpha_{\pi}^2 \langle (\chi_1 - \chi_4 + \chi_2 - \chi_5) | V_{zz} | (\chi_1 - \chi_4 + \chi_2 - \chi_5) \rangle \} \end{aligned} \quad (24)$$

O elemento de matriz envolvendo apenas a orbital d do Ta pode ser calculado exatamente e se obtém

$$\begin{aligned} \langle d_{xy} | V_{zz} | d_{xy} \rangle_{Ta} &= \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \langle r^{-3} \rangle_{Ta} \left\{ \int [Y_2^{-2} Y_2^0 Y_2^2 - Y_2^{-2} Y_2^0 Y_2^{-2} + \right. \\ & - Y_2^2 Y_2^0 Y_2^2 + Y_2^2 Y_2^0 Y_2^{-2}] d\Omega \left. \right\} = \\ &= -\frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle_{Ta} \end{aligned} \quad (25)$$

onde fizemos uso da relação conhecida  $Y_2^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$ .

Poderíamos ainda calcular os elementos de matriz que envolvem apenas orbitais p. Integrais desse tipo já foram calculadas e o método utilizado para tanto pode ser encontrado na literatura<sup>(38-39)</sup>. Essas integrais envolvem dois centros de simetria, um situado no íon central (Ta) e outro no ligante (Oxigênio). Portanto, ao efetuarmos tal tipo de integral devemos levar em conta a distância interatômica ligante-íon central. Como os cálculos dessas integrais são bastante elaborados e estamos interessados apenas em resultados semi-quantitativos, vamos deixar indicada a integral que leva em consideração a relação entre os dois centros para o gradiente de campo elétrico. Nesse caso podemos escrever

$$\begin{aligned} \langle p_{xy} | V_{zz} | p_{xy} \rangle &= \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \left\{ \int [Y_1^1 Y_2^0 Y_1^{-1} + Y_1^{-1} Y_2^0 Y_1^1 + \right. & (26) \\ &\left. \pm Y_1^1 Y_2^0 Y_1^1 \pm Y_1^{-1} Y_2^0 Y_1^{-1}] d\Omega \int f(r) r^2 dr \right\} = \\ &= \frac{4}{5} \int f(r) r^2 dr . \end{aligned}$$

e também

$$\begin{aligned} \langle p_{x,y} | V_{zz} | p_{x,y} \rangle &= \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \left\{ \int [Y_1^{-1} Y_2^0 Y_1^1 \mp Y_1^1 Y_2^0 Y_1^{-1} + \right. & (27) \\ &\left. \pm Y_1^1 Y_2^0 Y_1^1 - Y_1^1 Y_2^0 Y_1^{-1}] d\Omega \int f(r) r^2 dr \right\} = \\ &= \pm \frac{4}{5} \int f(r) r^2 dr . \end{aligned}$$

onde consideramos que a integral da parte radial, que leva em conta a existência dos dois centros de simetria para o gradiente, é a mesma para todos os ligantes (oxigênios) e para os quatro compostos aqui abordados. Essa aproximação é válida, uma vez que nos compostos que aqui interessam, os ligantes são os mesmos e

estão dispostos de maneira idêntica em suas estruturas cristalinas. Tal não aconteceria se tivéssemos em presença de uma família de compostos químicos em que os ligantes não fossem os mesmos, de composto para composto e dentro do mesmo composto, e não estivessem dispostos de modo idêntico em suas estruturas cristalinas.

A relação entre os dois centros pode ser obtida usando-se a técnica das funções -  $d$  (38-39) para expandir as funções de um centro para o outro.

Em vista dos resultados contidos nas relações (25-27) e das aproximações efetuadas, a expressão (23) se reduzirá a

$$\begin{aligned} \langle V_{zz} \rangle &\approx N_{\pi}^2 \left\{ \frac{4}{7} e \langle r^{-3} \rangle_{\substack{n=5 \\ T_2(d^1)}} - \frac{12 \alpha_{\pi}^2}{5 \cdot 4} \int f(r) r^2 dr \right\} = \\ &= N_{\pi}^2 \left\{ \frac{4}{7} e \langle r^{-3} \rangle_{\substack{n=5 \\ T_2(d^1)}} - \frac{12}{5} \frac{\beta_{\pi}^2}{4} e \right\} \end{aligned} \quad (28)$$

Fazendo uso do valor de  $\langle r^{-3} \rangle$ , tabelado na Referência 40, na equação 28, conseguimos obter a seguinte expressão final para o valor de  $V_{zz}$

$$\langle V_{zz} \rangle \approx \left\{ 3,24 N_{\pi}^2 e - 2,40 N_{\pi}^2 \frac{\beta_{\pi}^2}{4} e \right\} \quad (29)$$

A equação (29) é a equação de uma linha reta em termos de  $\beta_{\pi}^2/4$ , ou de uma parábola em função de  $\beta_{\pi}$ .

Para a série de compostos que estudamos as integrais se resumem em constantes a determinar, e apenas vão influir no que tange à inclinação da reta (figura 26). Note-se que estamos interessados, principalmente, em observar o andamento de  $V_{zz}$  em função de  $\beta_{\pi}^2/4$ , e não em valores absolutos.

Como para o gradiente a contribuição proveniente da superposição de orbital p com orbital d foi desprezada, podemos expressá-lo na forma seguinte (eq. 28)

$$V_{zz} \text{ exp} \approx N_{\pi}^2 \langle d^1 | V_{zz} | d^1 \rangle - f_{\pi} \langle p | V_{zz} | p \rangle =$$

$$= N_{\pi}^2 \left\{ V_{zz}(d^1) - \frac{1}{4} \beta_{\pi}^2 V_{zz}(p) \right\} \quad (30)$$

onde  $f_{\pi} = \frac{1}{4} N_{\pi}^2 \alpha_{\pi}^2$  é a fração de spin do elétron não pareado transferida a uma órbita no ligante.

Da equação (30) podemos obter

$$\frac{1}{4} \beta_{\pi}^2 \approx N_{\pi}^2 \left[ \frac{V_{zz}(d^1) - V_{zz} \text{ exp}}{N_{\pi}^2 V_{zz}(p)} \right] =$$

$$= \frac{N_{\pi}^2 V_{zz}(d^1)}{N_{\pi}^2 V_{zz}(p)} \left\{ 1 - \frac{V_{zz} \text{ exp}}{N_{\pi}^2 V_{zz}(d^1)} \right\} \quad (31)$$

Dessa equação podemos derivar a fórmula semi-empírica

$$\frac{1}{4} \beta_{\pi}^2 \approx \frac{N_{\pi}^2 V_{zz}(d^1)_{\text{teór.}}}{N_{\pi}^2 V_{zz}(p)_{\text{teór.}}} \left\{ 1 - \frac{V_{zz}(ABO_3) \text{ exp.}}{V_{zz}(BO_2) \text{ exp.}} \right\} \quad (32)$$

onde o gradiente de campo  $V_{zz}(BO_2)$  é conhecido<sup>(10)</sup> e vale  $13,1 \times 10^{17} \text{ V.cm}^{-2}$ , pois corresponde a composto com configuração eletrônica  $d^1$ . Utilizando os valores experimentais para  $V_{zz}$  que estão na Tabela IV se obtém o comportamento do fator  $\beta_{\pi}^2/4$  em função de  $V_{zz}$ , como se pode observar na fig. 26. Verifica-se de imediato que  $\beta_{\pi}^2/4$  é função do número quântico principal  $n$  e da densidade eletrônica. A figura 27 mostra como  $V_{zz}$  varia em relação a  $\beta_{\pi}^2/4$ . Na figura 28 podemos observar a relação entre os valores derivados de  $V_{zz}$  e a polarizabilidade (P) do íon A(36,41) nos compostos  $ABO_3$ . Dos gráficos das figuras 26 e 28 podemos extrair a relação entre o fator  $\beta_{\pi}^2/4$  e a polarizabilidade (P) do íon A. Essa relação (fig. 29) mostra que a não localização de

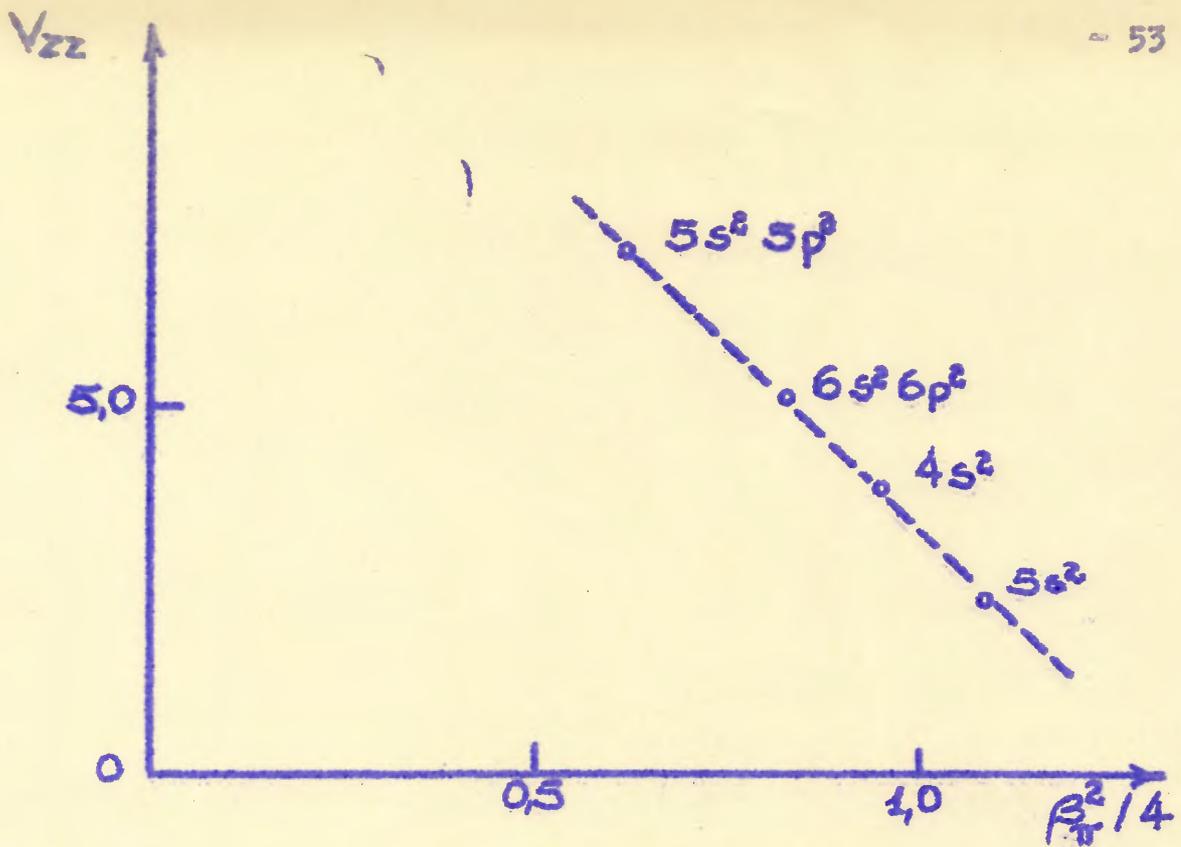


Fig. 26 Comportamento do gradiente de campo elétrico  $V_{zz}$  como função do fator  $\beta_{\pi}^2$  para os quatro compostos  $ABO_3$ .

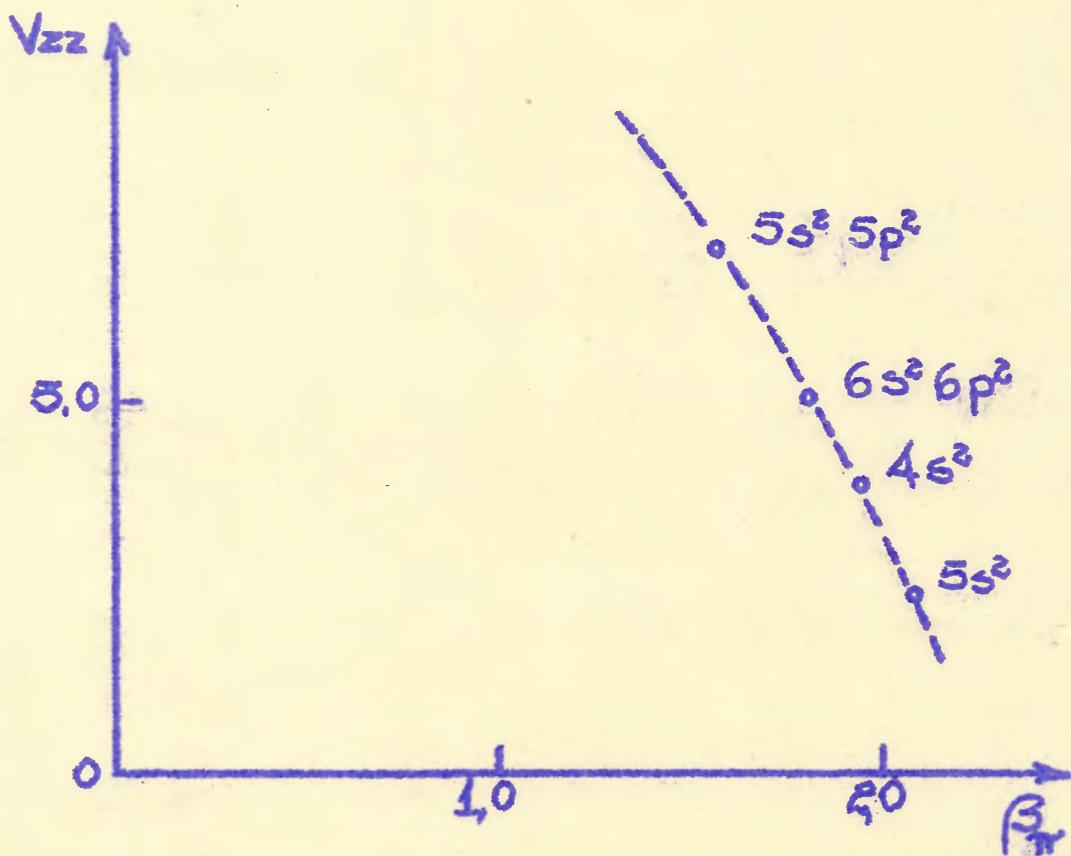


Fig. 27 Comportamento do gradiente de campo elétrico  $V_{zz}$  como função do fator  $\beta_{\pi}$  para os quatro compostos  $ABO_3$ .

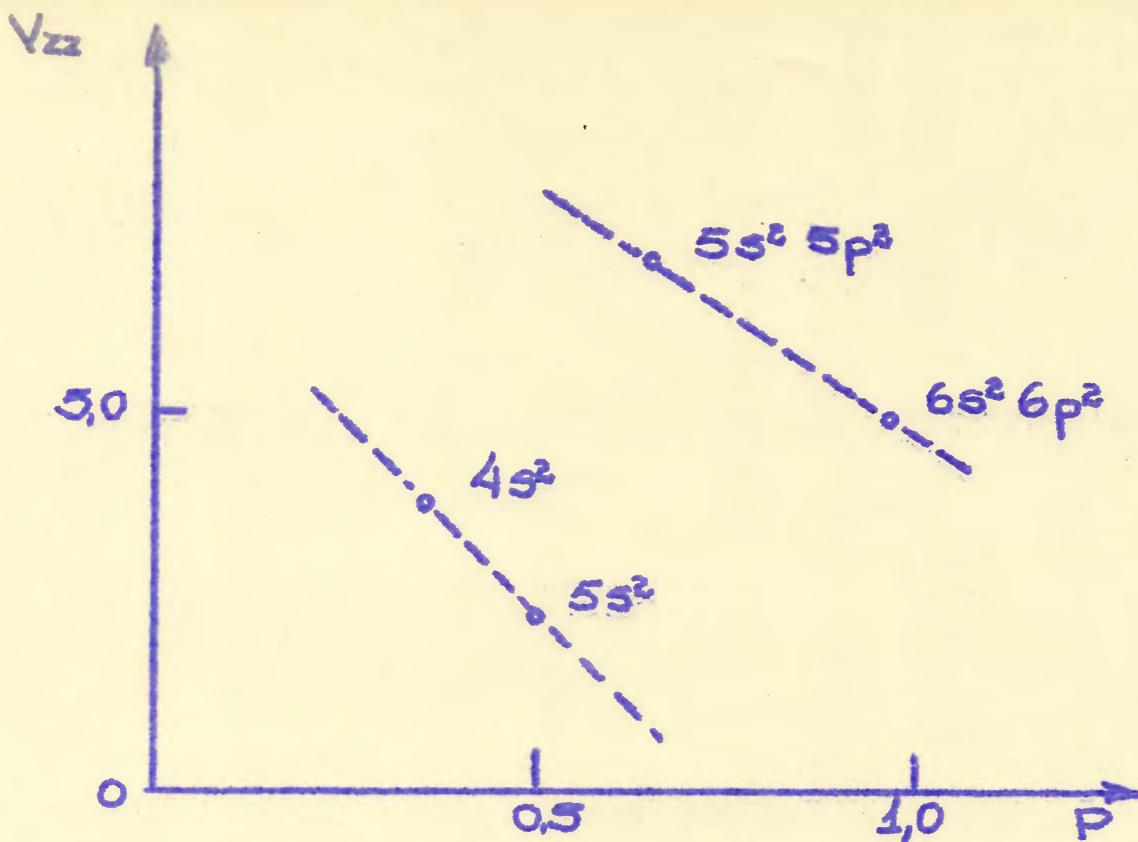


Fig. 28 Comportamento do gradiente de campo elétrico  $V_{zz}$  como função da polarizabilidade do íon A nos compostos  $ABO_3$  estudados.

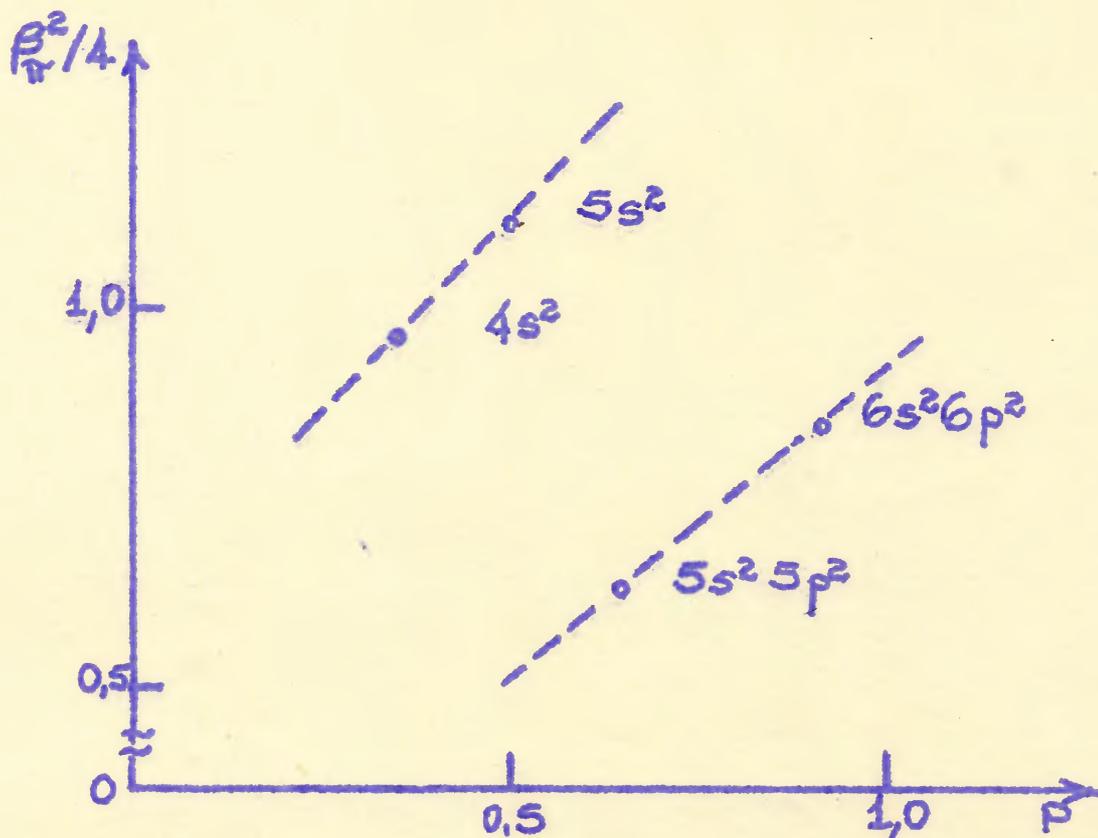


Fig. 29 Comportamento do fator  $\beta^2$  como função da polarizabilidade do íon A nos compostos  $ABO_3$  estudados.

$d^1$  nos compostos  $AHFO_3$  (quando o Hf decai para o Ta) é função da polarisabilidade e do valor médio  $\langle r \rangle_n$  do raio do íon A.

Com relação ao gradiente de campo elétrico que tem sua origem na estrutura cristalina, podemos desprezá-lo uma vez que se mostra muito pequeno frente às demais contribuições. Como se sabe<sup>(42)</sup> a expressão geral para o gradiente de campo em teoria de campos ligantes, não levando em consideração a contribuição proveniente da estrutura cristalina, e considerando o eixo z como eixo de simetria, pode ser escrita na forma

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = e \int \psi^* \left[ (3 \cos^2 \theta - 1) / r^3 \right] \psi d\tau \quad (33)$$

onde  $\psi = \sum_{m, l, m} a_{m, l, m} \psi_{m, l, m}$  e as funções  $\psi_{m, l, m}$  são as funções de onda atômicas. Substituindo  $\psi$  por sua expansão em termos das  $\psi_{m, l, m}$  vem

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \sum_{n, l, m} |a_{n, l, m}|^2 q_{n, l, m, n, l, m} + \sum_{\substack{n, l, m \\ n', l', m'}} a_{n, l, m} a_{n', l', m'}^* q_{n, l, m, n', l', m'} \quad (34)$$

onde

$$q_{n, l, m, n', l', m'} = e \int \psi_{n, l, m}^* \left[ (3 \cos^2 \theta - 1) / r^3 \right] \psi_{n', l', m'} d\tau$$

e a segunda soma é sobre todos os  $n, l$  e  $n', l'$  não idênticos (é o termo responsável pela hibridização), uma vez que todos os termos para os quais  $n=n'$  e  $l=l'$  estão reunidos na primeira soma. Essa expressão (34) apenas leva em consideração a contribuição dos elétrons que estão fora de camadas fechadas, nada diz sobre aquela da estrutura cristalina. Nesse caso, devemos acrescentar um termo que seja responsável pelo gradiente de campo originário na estrutura, e vamos passar a chamá-lo de  $V_{zz \text{ estr.}}$ . Para que seja possível calcular  $V_{zz \text{ estr.}}$  necessitamos conhecer, mais exatamente por

sível, a estrutura do composto e as posições dos íons ou átomos dentro da mesma. Dos compostos que aqui abordamos, apenas o  $\text{PbHfO}_3$  não tem simetria cúbica ou pseudo-cúbica, à temperatura ambiente, a qual é ortorrômbica. Da referência 43 retiramos as constantes de rede para o composto  $\text{PbZrO}_3$ , e com estas calculamos o  $V_{zz \text{ estr}}$  para o  $\text{PbHfO}_3$ . Isto é válido uma vez que a estrutura dos dois compostos é bastante semelhante<sup>(43)</sup>. O valor que se obteve para  $V_{zz \text{ estr}}$  do  $\text{PbHfO}_3$ , levando em conta o fator de blindagem para o Ta (370), foi de  $0,24 \times 10^{17} \text{ v/cm}^2$ , que corresponde a 5% do valor calculado sem levar em conta a estrutura cristalina (Tabela IV).

À luz desses resultados podemos concluir que a contribuição da estrutura cristalina é perfeitamente desprezível no caso desse composto, e ainda com maior razão nos demais compostos, pois são cúbicos ou pseudo-cúbicos, e nessa situação o  $V_{zz \text{ estr}}$  é zero ou muito pequeno frente às demais contribuições. Mesmo no caso de assumirmos uma mudança de 30% na contribuição da estrutura, esta variação não explicaria a variação dos gradientes encontrada para nossa série  $\text{ABO}_3$ .

### 3. Conclusões

Estudos posteriores mais elaborados e sistemáticos do gradiente de campo elétrico em função da temperatura, em compostos do tipo  $\text{ABO}_3$ , em que o núcleo que decai tem configuração aparente  $d^0$  e é coordenado octaedralmente, poderão revelar novos aspectos da relação entre o parâmetro de mistura e a polarizabilidade do íon A.

Em conclusão, queremos ressaltar que esta aproximação mostra alguns aspectos de mecanismo responsável por efeitos de covalência na ligação química e, se aplicada a séries convenientes de compostos, poderia indicar a extensão da aplicabilidade da teoria orbital molecular para descrever gradientes de campo elétrico devidos a efeitos covalentes.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Perturbed Angular Correlations, edited by E. Karlsson, E. Mathias and K. Siegbahn, Amsterdam, North-Holland, 1964.
2. ANDRADE, Pedro da Rocha. Interações quadrupolares e relaxação nuclear em sólidos pela correlação angular gama-gama. Porto Alegre, Instituto de Física, 1968. Tese apresentada à Faculdade de Filosofia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para obtenção do título de Doutor em Ciências.
3. SIEGBAHN, Kai ed. Angular distribution of nuclear radiation. In: Alpha-, beta and gamma ray spectroscopy. Amsterdam, North-Holland, 1965, cap. 19, p.1116.
4. FRAUENFELDER, Hans & STEFFEN, Rolf M. The influence of extranuclear fields on angular correlations. Uppsala, 1963. [mimeo grafado].
5. ANDRADE, P. da R. et alii. Influence of simultaneous static and time dependent quadrupole interactions on gamma-gamma angular correlations. Physical Review, New York, **188** (2): 571-5, 1969.
6. ANDRADE, P. da R. et alii. Influence of Combined static and time-dependent quadrupole interactions on angular correlation in nuclei with integral spin. Physical Review, New York, **3** (3B): 1052-3, 1971.
7. ANDRADE, P. da R. & ROGERS, J.D. Effect of combined static and time-dependent quadrupole interactions on angular correlation: asymmetric electric field gradient case. Revista Brasileira de Física, São Paulo, **1** (1): 37-42, 1971.
8. GERDAU, E. et alii. Quadrupole interactions of  $Ta^{181}$  in Hf compounds. Proceedings of the Royal Society of London, **311** (1504): 197-206, 1969.
9. ABRAHAM, A. Theory of line width in the presence of motion of the spins. In: -. The principles of nuclear magnetism. Oxford, Clarendon Press, 1961, cap. 10, p.424-79.

10. SEWARD, W.D. & NARAYANAMURTI, V. Rotational degrees of freedom of molecules in solids. I The cyanide ion in alkali halides. Physical Review, New York, 148 (1):463-81, 1966.
11. SOMMERFELDT, R.V. et alii. Perturbed directional correlation in tantalum -181. Physical Review, New York, 138 (4B):763-5, 1965.
12. ANDRADE, P. da R. et alii. Studies of quadrupole interactions by means of angular correlations. Physical Review, New York, 159 (2):196-200, 1967.
13. SALOMON, Martin et alii. Studies of the electric quadrupole interaction with the differential angular correlation method. Arkiv för Fysik, Stokholm, 27(7):97-121, 1964.
14. SOMMERFELDT, R.V. & SCHECTER, L. Static quadrupole interaction in Ta<sup>181</sup>. Physics Letters, Amsterdam, 3 (1):5-6, 1962.
15. MATTHIAS, E. et alii. Measurements of Combined magnetic and electric perturbations on angular correlations of  $\gamma$ -rays from polycrystalline sources. Arkiv för Fysik, Stokholm, 30(3):19-31, 1965.
16. BERTHIER, J. et alii. The Influence of defects and of impurities on the E.P.G. parameters in metallic hafnium. (to be published).
17. GARDNER, P.R. & PRESTWICH, W.V. Quadrupole interaction of Ta<sup>181</sup> in HfO<sub>2</sub>. Canadian Journal of Physics, Ottawa, 48(12):1430-5, 1970.
18. MAREST, Gilbert et alii. Corrélation angulaire perturbée dans une source d'oxyde de hafnium. Comptes Rendus d'Académie des Sciences, Paris, 262(5B):367-9, 1966.
19. ANDRADE, P. da R. Interpretation of nuclear quadrupole constants in compounds of Ta<sup>181</sup>. Journal of Chemical Physics, New York, 50(11):5040-1, 1969.
20. ANDRADE, P. da R. et alii. Nuclear relaxation in (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>HfF<sub>7</sub> studied by gamma-gamma angular correlation. Physical Review, New York, 1B (7): 2912-7, 1970.

21. MAYER, L. et alii. Untersuchung von elektrischer hyperfeinstruktur-Wechselwirkung in hafniumammoniumhexafluorid-Einkristallen durch  $\gamma$ -Winkelkorrelationsmessungen. Zeitschrift für Physik, 177(1):28-53, 1964.
22. RUTMAN, D.S., TAKSIS, G.A. IZV AKAD. NAUK. NEORG. MATER., SSSR, 4 (12), 2220, 1968.
23. JANSONS, G. et alii. LATV. RSR ZINAT AKAD. VESTIS KIM.SER., 1967(5), 518.
24. MARKLUND, I et alii. An apparatus for crystalline field studies by perturbed angular correlation. Arkiv för Fysik, Stokholm, 33 (5):453-64, 1967.
25. FORKER, Manfred & RUGERS, John David. Application of fourier analysis techniques for the interpretation of perturbed angular correlations. [To be published].
26. BÉRAUD, R. et alii. Effect of finite time-resolution on perturbed angular correlation measurements. Nuclear Instruments and Methods, Amsterdam, 69(1): 41-4, 1969.
27. BRACEWELL, Ron. The basic theorems. In:-. The fourier transform and its applications. New York, McGraw-Hill, 1965. cap.6, p.98-126.
28. SHIRANE, Gen & PEPINSKY, Ray. Phase transitions in antiferroelectric  $\text{PbHfO}_3$ . Physical Review, New York, 91 (4):812-5, 1953.
29. KIMMEL, Charles. Ferroelectric crystals. In:-. Introduction to solid state physics. 3rd.ed. New York, John Wiley, 1966. cap.13, p.401-25.
30. JONA, Franco & SHIRANE, G. Perovskite-type oxides. In:-. Ferroelectric crystals. Oxford Pergamon Press, 1962, cap.5, p.216-61.
31. STELSON, P.H. & MCGOVAN, F.K. Polarisation of  $\gamma$  rays in  $\text{Ta}^{181}$ . Physical Review, New York, 105 (4):1346-9, 1957.
32. BORN, Max. Spin of the electron and Pauli's principle. In:-. Atomic Physics. 6th.ed. London, Blackie, 1957. cap. 6, p.151-201.

33. LEDERER, C. M. et alii. Table of isotopes. 6th.ed. New York John Wiley, 1967.
34. FIGGIS, B.N. Introduction to ligand fields. New York Interscience, 1966.
35. INGALLS, R. Electric-field gradient tensor in ferrous compounds. Physical Review, New York, 133 (3A): 787-95, 1964.
36. TOWNES, C.H. & SCHAWLOW, A. L. Interpretation of hyperfine coupling constants in terms of molecular structure and nuclear moments. In:-. Microwave spectroscopy. New York McGraw-Hill, 1955. cap. 9, p.225-47.
37. OWEN, J. & THORNLEY, J.H.M. Covalent bonding and magnetic properties of transition metal ions. Reports on Progress in Physics, London, 29 (II):675-728, 1966.
38. LEWDIN, Per-Olov. Quantum theory of cohesive properties of solids. Advances in Physics, London, 5 (17): 96-106, 1956.
39. SHARMA, R.R. Alpha-function technique for two-center integrals. Journal of Mathematical Physics, New York, 9 (4):505-9, 1968.
40. HANN, Joseph B. Atomic structure calculations. II Hartree-fock wavefunctions and radial expectation values: hydrogen to lawrencium. New Mexico, Los Alamos Scientific Laboratory, 1968. p.19 LA-3691.
41. DORDY, Walter & THOMAS, W.J. Orville. Electronegativities of the elements. Journal of Chemical Physics, New York, 24(2): 439-44, 1956.
42. TOWNES, C.H. & DAILEY, B.P. Determination of electronic structure of molecules from NQ effects. Journal of Chemical Physics, 17 (9):782-96, 1949.
43. WYCKOFF, Ralph W.G. Crystal Structures. Interscience Publishers, New York (1964), Chapter 7.