

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

**Efeito de altas pressões sobre a
interação quadripolar elétrica no
Háfnio Metálico**

JOÃO ALZIRO HERZ DA JORNADA

PORTO ALEGRE

1973

*Ass. Carlos Amigos
Alfredo e Juarez / com um
a direção do
F. A. 20/6/73*

INSTITUTO DE FÍSICA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

"EFEITO DE ALTAS PRESSÕES SOBRE A INTERAÇÃO QUADRIPOLAR
ELÉTRICA NO HÁFNIO METÁLICO"

João Alziro Herz da Jornada

Trabalho realizado sob a orientação
de Dr. Fernando C. Zawislak, subme-
tido ao Instituto de Física da Uni-
versidade Federal do Rio Grande do
Sul, em preenchimento parcial dos
requisitos para a obtenção do grau
de Mestre em Ciências.

Porto Alegre

1 9 7 3

Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes Instituições:
Conselho Nacional de Pesquisas, Banco Nacional de Desenvolvi-
mento Econômico e Agência Internacional de Energia Atômica
(IAEA - Viena).

ABSTRACT

The present work describes measurements of the electric quadrupole interaction in polycrystalline metallic hafnium, as a function of pressure. The measurements were performed by means of the differential perturbed angular correlation technique, through the 133-482 keV gamma-gamma cascade of ^{181}Ta in a metallic Hf lattice. The quadrupolar interaction frequency (ω_Q) measured at pressures of 0, 20, 40 and 50 Kilobars, were respectively 48, 55, 62 and 63 Mrd/s, showing a clear increase of frequency with pressure. Our results also demonstrated that the asymmetry parameter (η) and the frequency distribution with (δ), are practically insensitive to the pressure, within the investigated range of pressure.

RESUMO

O presente trabalho descreve medidas da interação quadripolar elétrica em háfnio metálico policristalino, como função da pressão. As medidas foram realizadas através da correlação angular diferencial perturbada da cascata gama-gama de 133-482 keV do ^{181}Ta dentro da rede do Hf. As frequências de interação quadripolar (ω_Q), medidas em pressões de 0, 20, 40 e 50 Kilobares foram, respectivamente, 48, 55, 62 e 63 Mrd/s, mostrando um claro aumento da frequência com a pressão. Os resultados mostram ainda que o parâmetro de assimetria (η) e a largura da distribuição de frequência (δ) são praticamente insensíveis à pressão, dentro da gama de pressões investigadas.

ÍNDICE

	Pag
Introdução	1
I - Resumo Teórico	5
I.1 A Perturbação da Correlação Angular De vido à Interação Quadripolar Elétrica	5
I.2 A Estimativa Teórica Para o Gradiente de Campo Elétrico	10
I.3 O Problema do Ts em Hf	17
II - Procedimento Experimental	19
II.1 A Produção de Muito Altas Pressões	19
II.1.1) O Sistema Pistão-Cilindro	19
II.1.2) As "Bigornas" de Bridgman	21
II.1.3) O Método de Drickamer	26
II.1.4) O Aparelho de "Belt"	27
II.1.5) A Prensa Tetraedra	28
II.2 O Dispositivo Experimental de Altas Pressões Usado no Presente Trabalho	29
II.2.1 A Produção de Forças Muito In tensas	29
II.2.2 A Produção de Altas Pressões	34
II.2.3 A Calibração	36
II.3 O Sistema da Medida da Correlação An gular	39

	Pag
III - Experiências e Resultados	42
III.1 Introdução	42
III.2 A Análise dos Dados	43
III.3 O Problema da Calibração da Pressão	47
III.4 Resultados Obtidos	48
III.5 Conclusões	49
Referências	55

INTRODUÇÃO

As propriedades físicas de um sólido cristalino estão intimamente ligadas aos parâmetros de rede que o caracterizam. A modificação desses parâmetros de rede é então uma importante técnica para a investigação de um grande número de fenômenos estudados em Física do Estado Sólido.

A variação da temperatura é um dos recursos mais comumente empregados para produzir apreciáveis mudanças nas distâncias interatômicas, devido a não harmonicidade do potencial a que estão sujeitos os átomos dentro de um sólido. Trata-se, contudo, de uma técnica bastante impura, pois ao lado da modificação das dimensões, ocorrem também outros importantes fenômenos ligados à temperatura, como por exemplo, variação no número de fônons, modificação na distribuição de elétrons nas bandas etc...

Um dos métodos largamente usados para variar os parâmetros de rede consiste na aplicação de altas pressões (hidrostáticas ou "quasi-hidrostáticas"). Suas vantagens são muitas, cabendo ressaltar entre outras, a de que os parâmetros de rede podem ser variados independentemente da temperatura. Esta "pureza" faz com que a aplicação de altas pressões hidrostáticas (ou quasi-hidrostáticas) seja o método mais indicado, quando se deseja melhor separação de outros fenômenos que não os causados unicamente pela variação dos parâmetros de rede.

As técnicas relacionadas com alta pressão e os vários fenômenos dela dependentes, como modificações na resistividade e volume, transformações de fase, etc..., foram inicialmente estudados por Bridgman^(1,2,3) 1936-1950 que criou e desenvolveu alguns dos mais importantes métodos para a obtenção de altas pressões.

O termo alta pressão, aqui empregado, refere-se a pressões acima de 10 kilobares (1Kbar = 987 atmosferas) e aproximadamente constantes no tempo e dentro do volume da amostra, i.é, pressões quasi-hidroestáticas. Atualmente a quantidade de experiências realizadas utilizando técnicas de alta pressão é enorme, valendo destacar, como ilustração, os trabalhos relacionados com: resistividade⁽⁴⁾, parâmetros de rede (estudados por raios X⁽⁵⁾ e difração de neutrons⁽⁶⁾), efeito Mössbauer⁽⁷⁾, efeito de Haas-van Alphen⁽⁸⁾, magnetorresistividade⁽⁹⁾, temperaturas de Néel e Curie⁽¹⁰⁾, temperatura crítica para a supercondutividade⁽¹¹⁾, NMR⁽¹²⁾, NQR⁽¹³⁾ e EPR⁽¹⁴⁾. Muito importantes também, são os estudos sobre transições de fase, principalmente devido ao grande interesse tecnológico, como no caso da síntese do diamante⁽¹⁵⁾. Pesquisas em altas pressões, usando Correção Angular Perturbada, foram só muito recentemente realizadas em Cd⁽¹⁶⁾ e Zr⁽¹⁷⁾.

O estudo das interações hiperfinas - interação entre o núcleo atômico e o seu meio externo - permite o conhecimento tanto de propriedades nucleares, como de estado sólido. Uma das técnicas nucleares mais usadas no estudo de inte-

rações hiperfinas é a da Correlação Angular Perturbada. Este método tem a vantagem de exigir uma quantidade muito pequena de material radioativo, oferecendo a possibilidade de investigar ligas altamente diluídas. Além disso, como em geral na Correlação Angular os raios gama são de alta energia, a atenuação por absorção no material que envolve a amostra é menos crítica. Mesmo assim, até o presente, a pesquisa do efeito de alta pressão sobre a interação hiperfina tem-se concentrado quase que somente em medidas com efeito Mössbauer, através da ressonância do gama de 14,4 keV (facilmente absorvido) no ^{57}Fe .

O presente trabalho refere-se a estudos experimentais da interação hiperfina quadripolar elétrica, realizados em háfnio metálico policristalino, através da medida de correlação angular perturbada diferencial (CAPD) gama-gama no ^{181}Ta , dentro da rede do Hf. Este sistema (^{181}Ta em Hf) apresenta importantes aspectos ainda não completamente esclarecidos, tais como o valor da contribuição dos elétrons de condução ao gradiente de campo elétrico, a existência de uma distribuição de frequências ($\delta \neq 0$) e a assimetria não nula do gradiente de campo elétrico⁽¹⁸⁾ ($\eta \neq 0$).

Os assuntos abordados neste trabalho estão divididos em três capítulos. No capítulo I são discutidos os principais aspectos teóricos do trabalho, sendo ressaltados os fatores mais importantes que contribuem para o cálculo do gradiente de campo elétrico. O capítulo II é reservado à dis

cução das técnicas experimentais utilizadas. Inicialmente é feito um resumo das técnicas mais usadas em alta pressão. Além disso, são abordados detalhes da experiência, tais como montagem da amostra e calibração da pressão. Devido ao fato de ser este o primeiro trabalho em alta pressão realizado nesse laboratório, apresentamos ainda no mesmo capítulo, uma descrição detalhada do aparelho gerador de pressão, que foi totalmente construído nesse Instituto de Física. No capítulo III são discutidos aspectos de cada experiência, bem como generalidades referentes à análise dos dados. Ao final do mesmo, tendo em vista os resultados, apresentamos uma tentativa de síntese crítica do trabalho.

I - RESUMO TEÓRICO

I.1) A Perturbação da Correlação Angular Devido à Interação Quadripolar Elétrica

A distribuição espacial de dois raios gama emitidos sucessivamente (Fig.I.1) guarda uma correlação de tal forma que, se a direção de propagação do primeiro gama for tomada como fixa, a distribuição angular do segundo não será, em geral, isotrópica. A função que descreve esta distribuição pode ser deduzida sem o conhecimento de detalhes internos do núcleo. Depende apenas dos spins dos estados nucleares envolvidos e da multipolaridade das radiações⁽¹⁹⁾, pois está associada à conservação do momentum angular e da paridade.

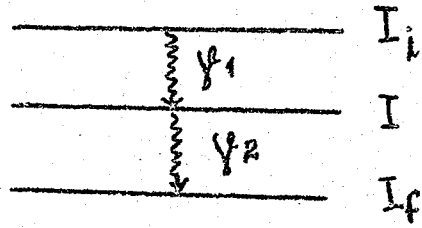


Fig.I.1

Para um "ensemble" de núcleos aleatoriamente orientados e livres de campos externos, a distribuição da segunda radiação (γ_2), tomando como fixa a direção de emissão

da primeira (γ_1), poderá ser expressa como:

$$W(\theta) = \sum_{k(\text{par})}^{k_{\text{máx.}}} A_{kk} P_k(\cos \theta)$$

onde θ é o ângulo entre as direções de propagação das duas radiações⁽¹⁹⁾. A densidade de probabilidade de emissão da segunda radiação em função do tempo é proporcional a $e^{-t/\tau}$, onde τ é a vida média do estado intermediário. Dessa forma, a densidade de probabilidade de que, decorrido um tempo t após a emissão da primeira radiação seja emitida a segunda, formando um ângulo θ com a anterior será:

$$W(\theta, t) = e^{-t/\tau} \sum_{k(\text{par})}^{k_{\text{máx.}}} A_{kk} P_k(\cos \theta) \quad (\text{I.1})$$

Por outro lado, se o núcleo estiver sujeito a perturbações, pode haver mudança na sua orientação no intervalo de tempo compreendido entre as emissões do primeiro e segundo gama, ocasionando assim uma modificação na expressão anterior. Se os campos perturbadores que atuam nos diversos núcleos forem aleatoriamente orientados, a correlação será expressa por⁽²⁰⁾:

$$W(\theta, t) = e^{-t/\tau} \sum_{k(\text{par})}^{k_{\text{máx.}}} A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos \theta) \quad (\text{I.2})$$

onde $G_{kk}(t)$, o fator de atenuação, depende da interação núcleo-campo externo. Para interações estáticas é dado por⁽²⁰⁾:

$$G_{kk}(t) = \sum_{N, m_a, m_b} \sum_{n, n'} (-)^{2I+m_a+m_b} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m_a & -m_a & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m_b & -m_b & N \end{pmatrix} \times \\ \times e^{-i(E_n - E_{n'})t/\hbar} \langle n | m_b \rangle^* \langle n | m_a \rangle \langle n' | m_b \rangle \langle n' | m_a \rangle^*$$

E_n são os autovalores do hamiltoniano da interação hiperfina, núcleo-campo externo, $\langle m | n \rangle$ são os elementos de matriz da transformação unitária que diagonaliza esse hamiltoniano e as quantidades entre parênteses são coeficientes 3j. Para o caso particular da interação quadripolar elétrica de um núcleo, tendo momento quadripolar Q , com um gradiente de campo externo no $V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$, o hamiltoniano tem a forma⁽²⁰⁾:

$$\mathcal{H}_Q = \left\{ 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 - I_-^2) \right\} \hbar \omega_Q \quad (I.3)$$

onde,

$$\omega_Q = \frac{e V_{zz} Q}{4 I (2I-1) \hbar} \quad (I.3a) \quad \text{e} \quad \eta = \frac{V_{zz} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

ω_Q é a chamada frequência quadripolar e η é o parâmetro de

assimetria. Devemos salientar que essas expressões referem-se a um sistema de referência para o qual a matriz V_{ij} é diagonal e $V_{zz} \geq V_{xx} \geq V_{yy}$. Isto sempre pode ser feito já que V_{ij} é hermitiana (21).

Para o caso da presente seqüência $g^2 - g^2$, $1/2^+$ (g_1) $5/2^+$ (g_2) $7/2^+$, o valor teórico dos coeficientes da correlação angular não atenuada é: (22)

$$A_{11} = 1,0 \quad A_{22} = -0,29 \quad e \quad A_{44} = -0,07$$

Podemos desprezar o termo com A_{44} obtendo-se para a expressão (I.2):

$$W(\theta, t) = e^{-t/\tau_0} \left[1 + A_{22} G_{22}(t) \right] \quad (\text{I.4})$$

O fator de atenuação $G_{22}(t)$ pode ser escrito como:

$$G_{22}(t) = \sum_{n=0}^3 a_n \cos \omega_n t \quad (\text{I.5})$$

Os coeficientes a_n são funções de η , encontrando-se tabelados na referência (23) e as frequências ω_n valem:

$$\omega_0 = 0, \quad \omega_1 = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}, \quad \omega_2 = \frac{E_3 - E_2}{\hbar}, \quad \omega_3 = \frac{E_3 - E_1}{\hbar}$$

onde E_n são os autovalores do hamiltoniano (I.3). Expressões

para estas energias podem ser encontradas na referência(20).

É possível, em certos casos, que o gradiente de campo elétrico (GCE) não seja exatamente o mesmo em todos os núcleos, oscilando em torno de um valor médio. Isto introduz uma distribuição nas frequências w_n . Vamos supor que tal distribuição seja "Lorentziana" (o que é sugerido pela maioria das experiências) do tipo:

$$P_n(w) = \frac{1}{\pi} \frac{\int w}{(\int w)^2 + (w - w_n)^2}$$

onde \int é a largura da distribuição.

O valor de $G_{22}(t)$ observado será então dado através da média:

$$\begin{aligned} \overline{G_{22}}(t) &= \sum_{n=0}^3 \int_w a_n \cos(wnt) P_n(w) dw \\ &= \sum_{n=0}^3 a_n \cos(wnt) e^{-\int wnt} \end{aligned}$$

Convém ressaltar ainda que a resolução temporal do equipamento geralmente não é desprezível, produzindo uma "suavização" da curva medida. Podemos supor que a curva de resolução temporal seja do tipo "Gaussiano" (o que é de certa forma confirmado na prática)

$$P(t-t') = \frac{e^{-\frac{(t-t')^2}{2\sigma^2}}}{\sigma \sqrt{2\pi}}$$

Isso quer dizer que cada ponto definido pela equação (I.4) estará distribuído segundo a expressão acima. A correlação medida será então, a convolução destas duas funções. Como $W(\theta, t)$ é nula para $t < 0$,

$$W_M(\theta, t) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_0^\infty e^{-t'/\tau_0} \left[1 + \bar{A}_{22} \sum_{n=0}^3 a_n \cos(\omega n t) \right] \times \\ \times e^{-i\omega n t} P_2(\cos \theta) \left] e^{-\frac{(t-t')^2}{2\sigma^2}} dt'$$

Aqui o coeficiente $\bar{A}_{22} = A_{22} \cdot k_{22}$, onde k_{22} é um fator (menor que 1) que representa a integração em θ , dentro dos limites compreendidos pelo ângulo sólido finito de cada detector⁽²⁴⁾.

I.2) A Estimativa Teórica Para o Gradiente de Campo Elétrico

O gradiente de campo elétrico que atua em um núcleo atômico é basicamente composto de duas componentes - uma devido à existência de gradientes de campos externos ao átomo e outra a gradientes de campos produzidos in -

ternamente ao átomo, ocasionados por elétrons fora de camadas fechadas. Entretanto tais gradientes são modificados pela presença dos elétrons situados nas camadas fechadas. Estes produzem um efeito de "antiblindagem". O mesmo foi extensivamente estudado por Sternheimer⁽²⁵⁾, que conseguiu ser possível exprimir o gradiente de campo V_{ii}^{nuc} agindo no núcleo como:

$$V_{ii}^{nuc} = V_{ii}^{ext} (1 - f_{\infty}) + V_{ii}^{int} (1 - R) \quad (1.6)$$

onde R e f_{∞} são as chamadas constantes de Sternheimer, que podem ser calculadas com boa precisão para muitos íons. Na referência (25), encontra-se um grande número de valores calculados para as mesmas. Ainda na mesma expressão, V_{ii}^{int} e V_{ii}^{ext} referem-se aos SCE internos e externos, respectivamente, não modificados pela presença dos elétrons das camadas fechadas.

Essa formulação é particularmente útil nos metais, onde V_{ii}^{ext} é o gradiente de campo produzido pelos carcos iônicos carregados positivamente e V_{ii}^{int} é, em geral, o gradiente de campo devido unicamente aos elétrons de condução, estando o seu valor diretamente ligado a assimetrias da superfície de Fermi. (26)

A contribuição iônica ao gradiente de campo V_{ii}^{ext} pode ser calculado com relativa facilidade através de uma soma apropriada, considerando os íons como cargas pun -

tuais⁽²⁶⁾. O potencial em um dado íon da rede, devido aos outros íons, supondo que r_n seja a distância entre este íon e um íon n da rede, será:

$$V = \sum_n \frac{e}{r_n} \quad , \quad r_n^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 \quad (I.7)$$

onde o somatório varre todos os íons da rede, exceto o tomado como origem. O gradiente de campo elétrico V_{ii}^{ext} será, portanto, dado através da expressão:

$$V_{ii}^{ext} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} = \sum_n \frac{(3x_{in}^2 - r_n^2)}{r_n^5} \quad (I.8)$$

que depende dos parâmetros de rede do cristal, bem como de sua simetria.

Para o caso em que haja uma simetria de ponto tal que exista um eixo ternário, o gradiente de campo deve ser invariante frente a uma rotação de um ângulo de $2\pi/3$, em torno desse eixo. Supomos que o eixo z coincida com o eixo ternário, conforme figura abaixo

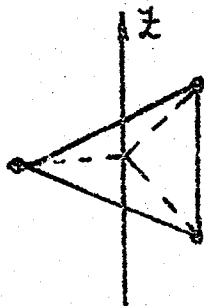


Fig. I.2

Temos então, $V_{ij}^{\text{rot}} = V_{ij}$. Entretanto $V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$ e como V é um escalar, logo invariante frente a rotações, V_{ij} será transformado segundo:

$$V_{ij}^{\text{rot}} = R_z^\varphi V_{ij} (R_z^\varphi)^{-1}$$

sendo R_z a matriz que descreve uma rotação de ângulo φ em torno de z :

$$V_{ij}^{\text{rot}} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

como $V_{ij} = V_{ji}$,

$$V_{ij}^{\text{rot}} = \begin{pmatrix} (V_{xx}b^2 + V_{yy}a^2 + 2V_{xy}ab) & [V_{xy}(b^2 - a^2) + (V_{yy} - V_{xx})ab] & (V_{xz}b + V_{yz}a) \\ [V_{xy}(b^2 - a^2) + (V_{yy} - V_{xx})ab] & (V_{xx}a^2 + V_{yy}b^2 - 2V_{xy}ab) & (V_{yz}b - V_{xz}a) \\ (V_{zx}b + V_{yz}a) & (V_{yz}b - V_{xz}a) & (V_{zz}) \end{pmatrix}$$

onde $a = \sin\varphi$ e $b = \cos\varphi$

Entretanto, para $\varphi = 2\pi/3$, $V_{ij}^{\text{rot}} = V_{ij}$. Igualando-se a matriz V_{ij}^{rot} expressa acima, com a matriz V_{ij} , cujos elementos são:

$$V_{ij} = \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{pmatrix}$$

obtemos a seguinte solução para $\varphi = 2 / 3$:

$$V_{xy} = V_{yz} = V_{xz} = 0 \text{ e } V_{xx} = V_{yy}$$

Isto significa que no sistema de eixos escolhidos, a matriz V_{ij} é diagonal. Além disso, como $V_{xx} = V_{yy}$, tem-se $\eta = 0$. Concluímos então, que para um ponto que possui um eixo de simetria ternário, o GCE pode ser especificado unicamente por sua componente paralela àquele eixo (no caso, por V_{zz}).

Em se tratando de cristais com estrutura HCP, como é o caso do Hf, existe um eixo ternário coincidente com o eixo z , conforme mostra a figura 1.3

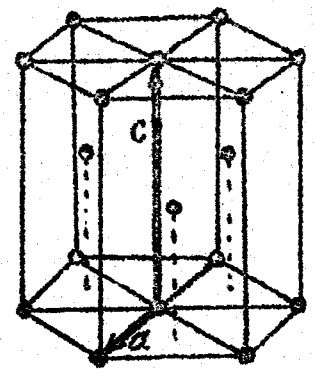


Fig. 1.3

Da mesma forma que vimos anteriormente, o gradiente de campo elétrico pode ser especificado apenas por sua componente V_{zz}

desde que se faça o eixo z coincidir com o eixo z_0 .

Ainda para o caso de uma rede HCP, o somatório (I.8) foi calculado com grande precisão por Das e Pomerrantz⁽²⁶⁾, que obtiveram:

$$V_{zz}^{ext} = \frac{ze}{4\pi\epsilon_0 a^3} \left[0,0065 - 4,3584 \left(\frac{c}{a} - 1,633 \right) \right] \quad (I.10)$$

onde c e a são os parâmetros de rede e ze é a carga de cada íon.

Uma vez que V_{zz}^{ext} é bem conhecido, resta apenas determinar V_{zz}^{int} para que se obtenha o valor de V_{zz}^{net} , como pode ser visto através de (I.6). Entretanto, para o caso de metais, a determinação de V_{zz}^{int} é bastante complexa, já que envolve os elétrons de condução. Uma das tentativas mais importantes para esse cálculo foi efetuado por Watson, Gossard e Yafet⁽²⁷⁾. Concluíram os mesmos que é possível exprimir V_{zz}^{int} como:

$$V_{zz}^{int} = V_{zz}^0 + V_{zz}^1 + V_{zz}''$$

V_{zz}^0 é a componente do gradiente de campo devido unicamente a assimetrias na superfície de Fermi. V_{zz}^1 é a componente que leva em conta o efeito da redistribuição dos elétrons na superfície de Fermi, ocasionado pela aplicação de um gradiente de campo externo V_{zz}^{ext} . Finalmente, V_{zz}'' é a componente asso

ciada a distorções na forma da superfície de Fermi e como anteriormente, causadas por V_{zz}^{ext} . Geralmente V_{zz}^i é o termo dominante nessa expressão. Resulta de um efeito de blindagem dos elétrons de condução a V_{zz}^{ext} chegando, em certos casos, a mais de 200 vezes maior do que o valor desse último (referência (25)). Uma característica importante de V_{zz}^i é a de sua dependência linear em V_{zz}^{ext} e em $\mathcal{N}(E_F)$ (densidade de estados na energia de Fermi)

$$V_{zz}^i \propto \mathcal{N}(E_F) \cdot V_{zz}^{ext}$$

Negligenciando V_{zz}^D e V_{zz}^A , podemos escrever:

$$V_{zz}^{int} = F \cdot V_{zz}^{ext}$$

O valor de F pode ser calculado tendo-se em vista o conhecimento das funções de onda dos elétrons de condução próximo a E_F (27).

Finalmente, voltando às expressões (1.6) e (1.10), podemos, em boa aproximação, dizer que o gradiente de campo elétrico, atuante no núcleo atômico de metais do tipo HCP é dado por:

$$V_{zz}^{nuc} = \frac{Z e}{4\pi \epsilon_0 a^3} \left[0,065 - 43584 \left(\frac{c}{a} - 1,633 \right) \right] \left[1 - \gamma_{\infty} + F(1-R) \right] \quad (1.11)$$

Expressão semelhante a esta foi usada por Kaindl e Salomon⁽²⁸⁾ na análise da contribuição eletrônica ao GCF em vários metais do tipo HCP.

I.3) O Problema do Ta em Hf

A medida da interação quadripolar do ^{181}Ta em Hf metálico policristalino tem sido o objetivo de muitos trabalhos⁽²⁹⁾ devido principalmente a três fatos, até o presente mal elucidados:

- Sendo a rede do Hf do tipo HCP, seria de se esperar $\eta = 0$, o que não se verifica experimentalmente
- A interação quadripolar medida não é única, mas sim distribuída ($\int \neq 0$).
- Não se conhece a contribuição dos elétrons de condução ao gradiente de campo elétrico no sistema matriz impureza.

Pesquisas recentes⁽²³⁾ indicam que a existência de $\eta \neq 0$ e $\int \neq 0$ está associada ao conteúdo de impureza na amostra (momento Zr) e aos tratamentos térmico e mecânico por ela sofridos. As impurezas que estão aleatoriamente distribuídas na rede, provocam uma flutuação do valor de V_{zz}^{ext} de um núcleo para outro e em consequência disso, surge um valor para \int diferente de zero. As impurezas também destroem a simetria de ponto, provocando o aparecimento de $\eta \neq 0$.

Quanto ao gradiente de campo, os resultados conhecidos apontam $V_{zz}^{\text{int}}(1 - R)$ como o responsável para os 50 % de V_{zz} observado no Hf⁽²⁹⁾. Além disso, verifica-se que o GCE medido no núcleo de Hf em Hf metálico é quase o

dobro do GCE medido no núcleo de Ta em Hf metálico⁽¹⁸⁾, o que é difícil de ser explicado através da diferença da constante de Sternheimer existente entre o Ta e o Hf.

A configuração do háfnio é a de $5d^2 6s^2$, sendo que em metal, estas duas orbitais formarão bandas. Assim, nesta situação, existirão 4 elétrons livres e, portanto, o valor de z na equação (1.11) deve ser tomado como quatro. O Ta, cuja configuração é $5d^5 6s^2$, será tratado como a impureza. Quando colocado substitucionalmente na rede do Hf, os cinco elétrons serão absorvidos pela banda de condução. Além disso, como o íon Ta possui carga +5 (o Hf tem carga +4), pode ocorrer uma maior localização de estados na impureza, o que explicaria de certa forma a discrepância entre os valores de $\frac{V_{mc}}{zz}$ medidos nos núcleos de Ta e Hf. A possibilidade de que o elétron extra da camada 5d do Ta fique ligado é refutada, pois somente esse elétron contribuiria com $1,8 \cdot 10^{18}$ V/cm² ao gradiente de campo elétrico, enquanto que o valor observado é de $5,5 \cdot 10^{17}$ V/cm² (23).

Todos esses fatos sugerem estudos detalhados do sistema Ta(Hf) com o auxílio de várias técnicas, especialmente altas pressões, que permite sensíveis variações nos parâmetros de rede c e a .

II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

II.1) A Produção de Muito Altas Pressões

Nesta seção são sumarizados os métodos e problemas mais usuais associados à produção de altas pressões "quasi-hidrostáticas".

II.1.1) O Sistema Pistão-Cilindro

A maneira mais simples de se obter pressões hidrostáticas elevadas consta da aplicação de uma força F sobre um pistão de área A que encaixa em um cilindro contendo um fluido⁽³⁰⁾. A pressão P assim obtida será numericamente igual a F/A .

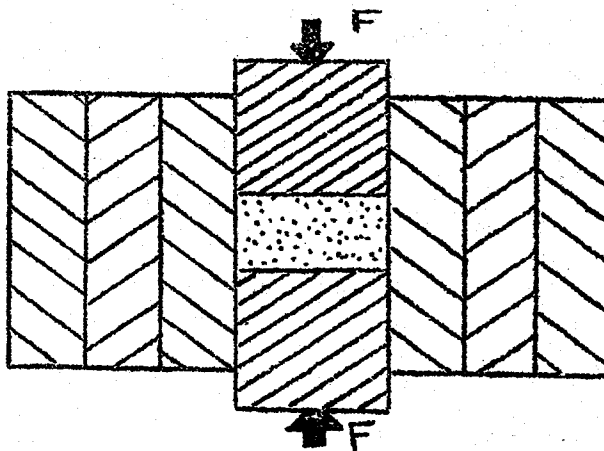


Fig. II.1

Essa configuração apresenta um limite superior para P bastante baixo, devido principalmente, ao escoamento do material de que é feita a câmara. Para os melhores aços de que se dispõe, o limite prático para P é de cerca

de 20 Kbar⁽³¹⁾. Usando materiais especiais como "metais duros" (basicamente carboneto de tungstênio sinterizado com cobalto), consegue-se com o método acima descrito, pressões da ordem de 60 Kbar⁽³²⁾.

A figura II.1 é um esquema deste método, apresentando um corte da câmara, onde se pode notar que o cilindro mais interno está suportado por outro e este, por sua vez, possui um outro também como suporte. Através deste procedimento consegue-se melhor resistência à pressão com menos material⁽³³⁾. Surge porém, agora, um outro problema. Acima de cerca de 40 Kbar, na temperatura ambiente, todos os materiais que eram fluidos em $P = 0$, tornam-se sólidos ou fluidos de viscosidade extremamente alta⁽²⁾, o que implica em uma não hidrostática da pressão dentro da câmara. Em face a isto, empregam-se sólidos de alta plasticidade (como o cloreto de prata), de modo que a pressão seja transmitida do modo mais homogêneo possível, i.é., quasi-hidrostaticamente.

A pressão limite em torno de 60 Kbar, referida anteriormente, pode ser estendida através de um "cascateamento", i.é., colocando-se o dispositivo da figura II.1 no interior de um outro aparelho semelhante. Desta forma Bridgman⁽²⁾ atingiu pressões de cerca de 100 Kbar. A principal vantagem deste método está no seu grande volume útil. Contudo, surge também um grande problema ligado à dificuldade de realizar medidas na amostra, quer pela blindagem do cilin -

dro às radiações eletromagnéticas, quer pela dificuldade de introdução de fios dentro da câmara.

II.1.2) As "Bigornas" de Bridgman

Na tentativa de expandir o limite de pressão, Bridgman criou um aparelho bastante simples, mas de grande capacidade. A idéia baseia-se no fato de que um material pode resistir muito além de sua tensão de ruptura sob compressão, se houver um maciço suporte lateral, o qual pode ser provido pelo próprio material. A estrutura mais simples seria a de um tronco de cone, onde a pressão seria gerada na face menor, sendo esta "suportada" pelo material da região cônica (Fig. II.2).

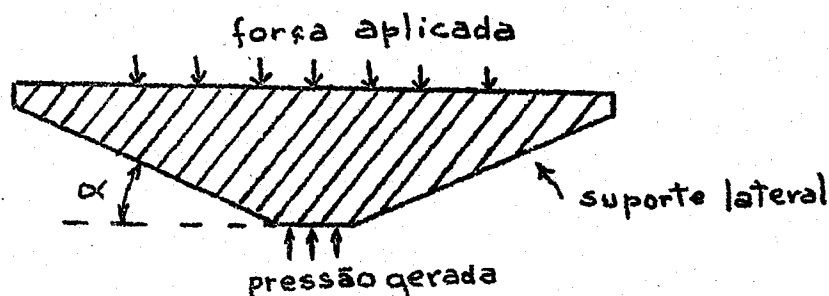


Fig. II.2

O ângulo α deve ser bastante pequeno, em geral de 10° aproximadamente. O tipo de aparelho conhecido como "bigornas" de Bridgman (Bridgman anvils), baseia-se no princípio acima descrito e é formado, em linhas gerais, por dois cilindros com extremidades em cone truncado, colocados em oposição. Entre as duas peças é colocado um fino disco

(usualmente pyrophyllite ($\text{HA}(\text{SiO}_3)_2$)) contendo um orifício central onde se aloja a amostra (ver Fig.II.3). O atrito entre o disco e as superfícies das peças cônicas, impede a extrusão da amostra. Através deste dispositivo e utilizando "bigornas" de "metal duro", Bridgman atingiu pressões maiores do que 200 Kbar⁽²⁾.

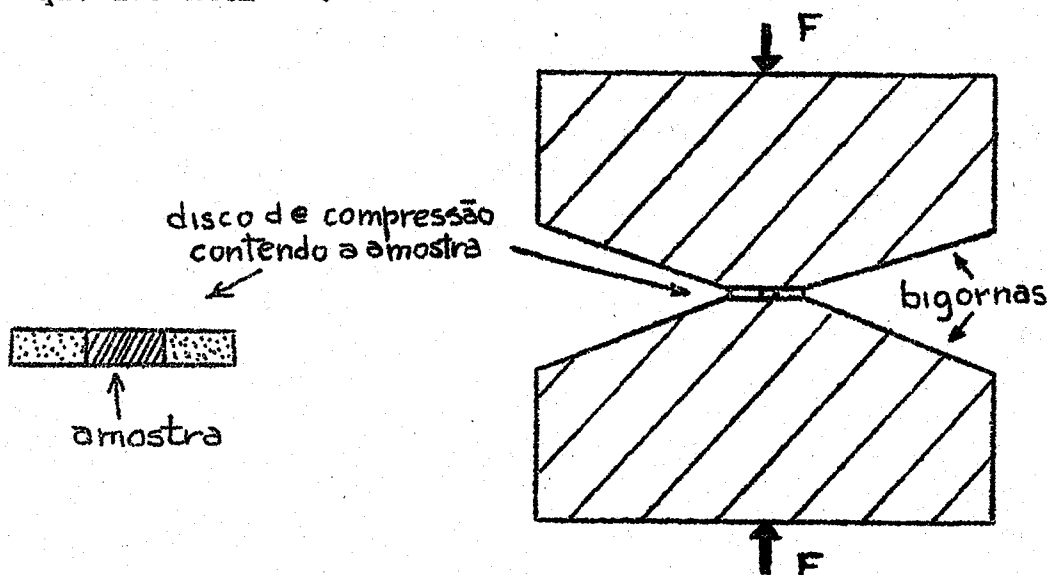


Fig. II.3

Apesar dos grandes méritos desta técnica, existem sérios problemas, dentre os quais cabe ressaltar o da dificuldade na calibração da pressão, homogeneidade precária de P (excetuando-se para pequenas amostras) e o pequeno volume útil do aparelho. Estes três problemas relacionam-se com a não uniformidade na distribuição da pressão, pois o disco de compressão deforma-se de tal maneira que o valor de P é suposto ser de um bar (pressão atmosférica) na borda. Isto implica numa pressão que é função da distância r

do centro do disco a um ponto do mesmo, $P(r)$, varia continuamente, sendo que seu valor na borda satisfaz ao valor de 1 bar. Várias são as expressões possíveis para $P(r)$. A escolha dependerá de uma série de fatores dentre os quais: constituição dos materiais do aparelho, pressão de trabalho, tipo de amostra, etc. Podemos supor que a força que mantém a pressão no disco de compressão é devida ao atrito deste com as "bigornas". Sempre que a força devida à pressão for maior do que a força de cisalhamento, o material escoa até atingir uma condição de equilíbrio. Haverá, então, uma região onde a pressão será constante (próxima ao centro) e outra onde será variável (mais próxima das bordas). Segundo a figura II-4, a força devida à diferença de pressão que age num anel de espessura infinitesimal dr do disco de compressão será:

$$dF = d(P \cdot 2\pi r \cdot h(r))$$

sendo $h(r)$ a altura do anel.

Podemos escrever para a força de cisalhamento:

$$dF = -\sigma dA = -2\sigma \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr$$

onde σ é a tensão de cisalhamento do material que constitui o disco de compressão. A condição de equilíbrio será atingida quando:

$$d(P \cdot 2\pi r h(r)) = 2\sigma \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr$$

logo,

$$P(r) = - \frac{\sigma r^2 + C}{r \cdot h(r)}$$

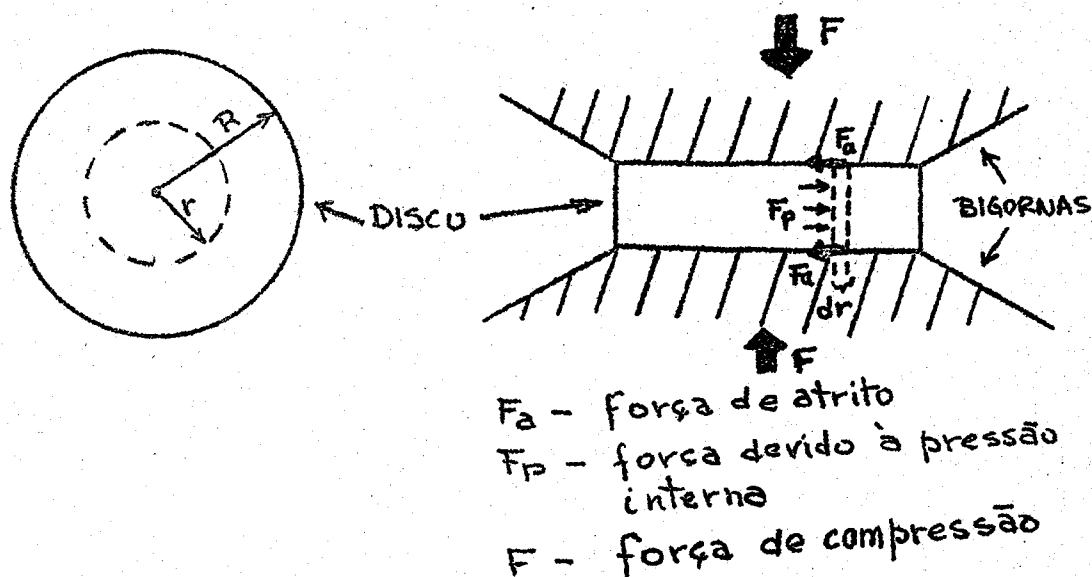


Fig. II.4

Se agora impomos a condição de que $P(R) = 0$, R sendo a distância da borda ao centro do disco, podemos definir valores de $P(r)$ em duas regiões:

$$P_{\text{ext}}(r) = \frac{(R^2 - r^2)}{r \cdot h(r)} \quad , \text{ para a região externa } (R - r_{\text{int}})$$

$$P_{\text{int}}(r) = \text{constante} \quad , \text{ para a região interna } (r_{\text{int}} - 0)$$

Esta constante é determinada através da normalização da força F que é aplicada ao disco:

$$F = \int_R^{r_{int}} P_{ext}(r) \cdot 2\pi r \cdot dr + \int_{r_{int}}^0 P_{int}(r) \cdot 2\pi r \cdot dr$$

O gráfico desta função é mostrado na figura II.5, juntamente com a função observada experimentalmente (Forsgren e Drakamer⁽³⁴⁾).

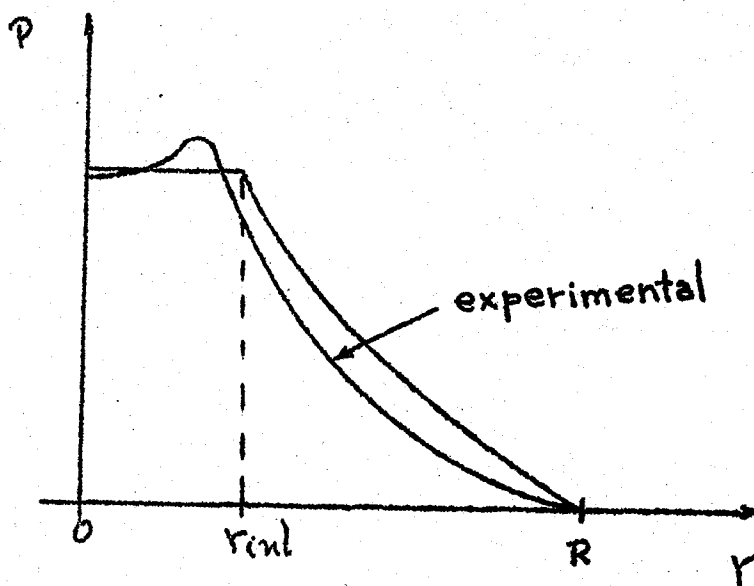


Fig. II.5

Na prática, porém, os resultados anteriormente obtidos não são imediatamente aplicáveis, devido principalmente à grande deformação plástica das "bigornas" e à presença da amostra. Esta última faz baixar a pressão no centro do disco. Outras expressões para $P(r)$ podem ser encontradas nas referências (35) e (36). O presente método é um dos mais

difundidos e tem sido usado em um grande número de experiências.

A pressão máxima atingida através deste método pode ser consideravelmente estendida, sujeitando-se todo o sistema a altas pressões. Colocando-se o aparelho aqui descrito, dentro de uma câmara pistão-cilindro com 20 Kbar de pressão, Bridgman atingiu pressões superiores a 450 Kbar, com um aparelho que na pressão atmosférica não iria além de 200 Kbar. O emprego de diamante como material constituinte das "bigornas", também possibilita a obtenção de pressões mais elevadas. Usando diamante natural, W.A. Bassett⁽³⁷⁾ atingiu cerca de 350 Kbar. Com o uso de diamante sintético policristalino, Vereshchagin⁽³⁸⁾ já ter alcançado 2500 Kbar.

II.1.3) O Método de Drickamer

Este método é um aperfeiçoamento do método anteriormente descrito. Consiste em suportar lateralmente as partes cônicas das "bigornas" através de um bloco de cerâmica especial (usualmente pyrophyllite), conforme figura II.6

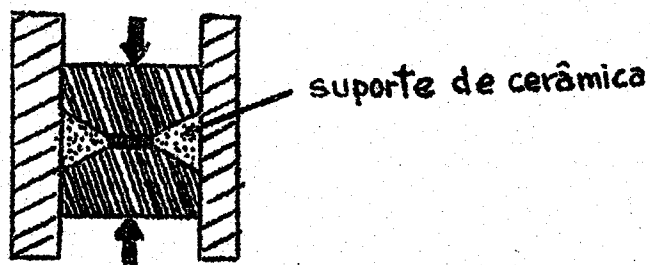


Fig. II.6

Através desta técnica, Drickamer pode medir resistividade em vários materiais até cerca de 500 Kbar⁽³⁹⁾. As grandes vantagens deste aparelho - elevado limite de pressão e simplicidade mecânica - são contrabalançadas pela grande dificuldade, tanto na calibração da pressão, como na montagem justa e precisa dos elementos da câmara. Apesar disto, o método foi usado extensivamente para medidas de resistividade, bem como de parâmetros de rede através de raios X.

II.1.4) O Aparelho "Belt"

Também este aparelho é uma variante da "bigorna" de Bridgman. Aqui, um cinturão de material duro é colocado ao redor do disco de compressão, o qual pode agora ter maior altura, evitando sua extrusão⁽⁴⁰⁾, conforme mostramos na figura II.7

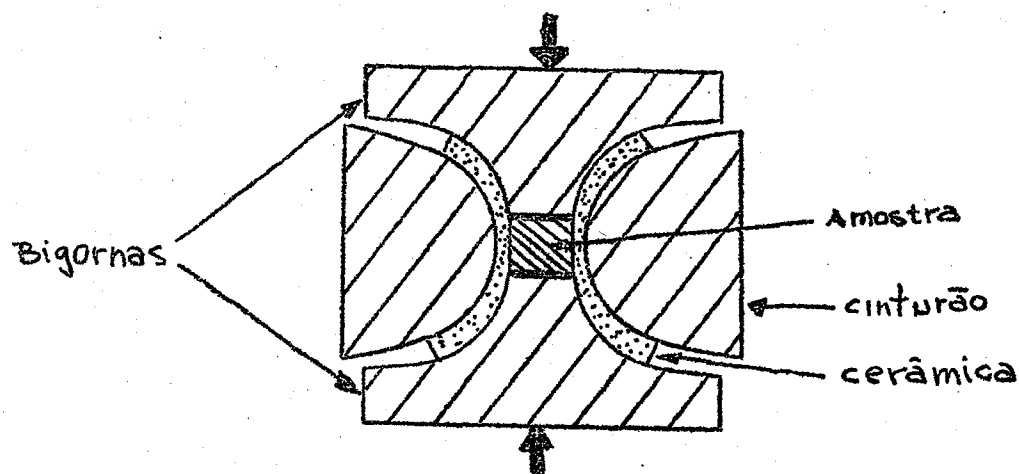


Fig. II.7

O principal mérito deste aparelho é o seu ma

ior volume disponível para a amostra. O diamante sintético foi obtido em 1955 por Bundy e outros, usando este método.

II:1.5) A Prensa Tetraedral

A técnica da prensa tetraedral tem a vantagem de apresentar um grande volume útil. Está baseada em princípios diferentes dos anteriores: aqui um tetraedro de cerâmica (geralmente pyrophyllite), dentro do qual está a amostra, é prensado simultaneamente por quatro pistões de face triangular (figura II.8)

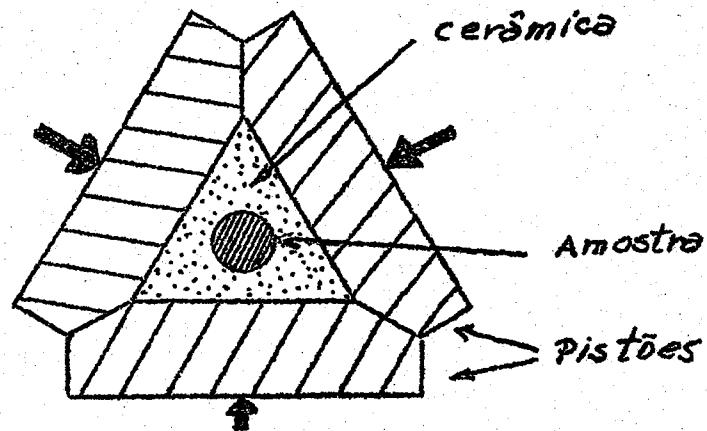


Fig.II.8

Este aparelho é bastante complicado e oneroso. Apesar disto, o seu grande volume útil permite que a pressão na amostra seja alta e homogênea, além de possibilitar o aquecimento local da amostra. Com pistões construídos de "metal duro", Hall⁽³⁰⁾ conseguiu, através deste método, atingir pressões além de 100 Kbar.

II.2) O Dispositivo Experimental de Altas Pressões Usado no Presente Trabalho

O aparelho usado no presente trabalho consta basicamente de duas partes: uma primeira que tem a função de produzir uma força muito intensa e outra que tem por objetivo concentrar esta força numa pequena área, onde se encontra a amostra, gerando, então, pressões elevadas.

II.2.1) A Produção de Forças Muito Intensas

As pressões usadas nas experiências aqui relatadas, requerem forças de até trinta toneladas. Normalmente forças desta magnitude são produzidas por prensas hidráulicas. Este sistema possui, entretanto, a inconveniência de ser bastante volumoso e pesado. No presente caso, fez-se necessário o uso de um dispositivo relativamente leve e pequeno, a fim de que pudesse ser possível manejá-lo facilmente na mesa de correlação e, eventualmente, realizar medidas com raios X. A solução adotada neste trabalho é a da técnica de "grempeamento", consistindo fundamentalmente na retenção de forças através da deformação elástica de sólidos. Esta idéia foi primeiramente aplicada por Coester e Jones⁽⁴¹⁾ em pesquisas sobre supercondutividade.

O dispositivo aqui empregado está esquematizado em detalhe na figura II.10 e o seu funcionamento pode ser facilmente descrito com base na figura II.9, que representa um corte generalizado do aparelho.

ESCALA 2:3

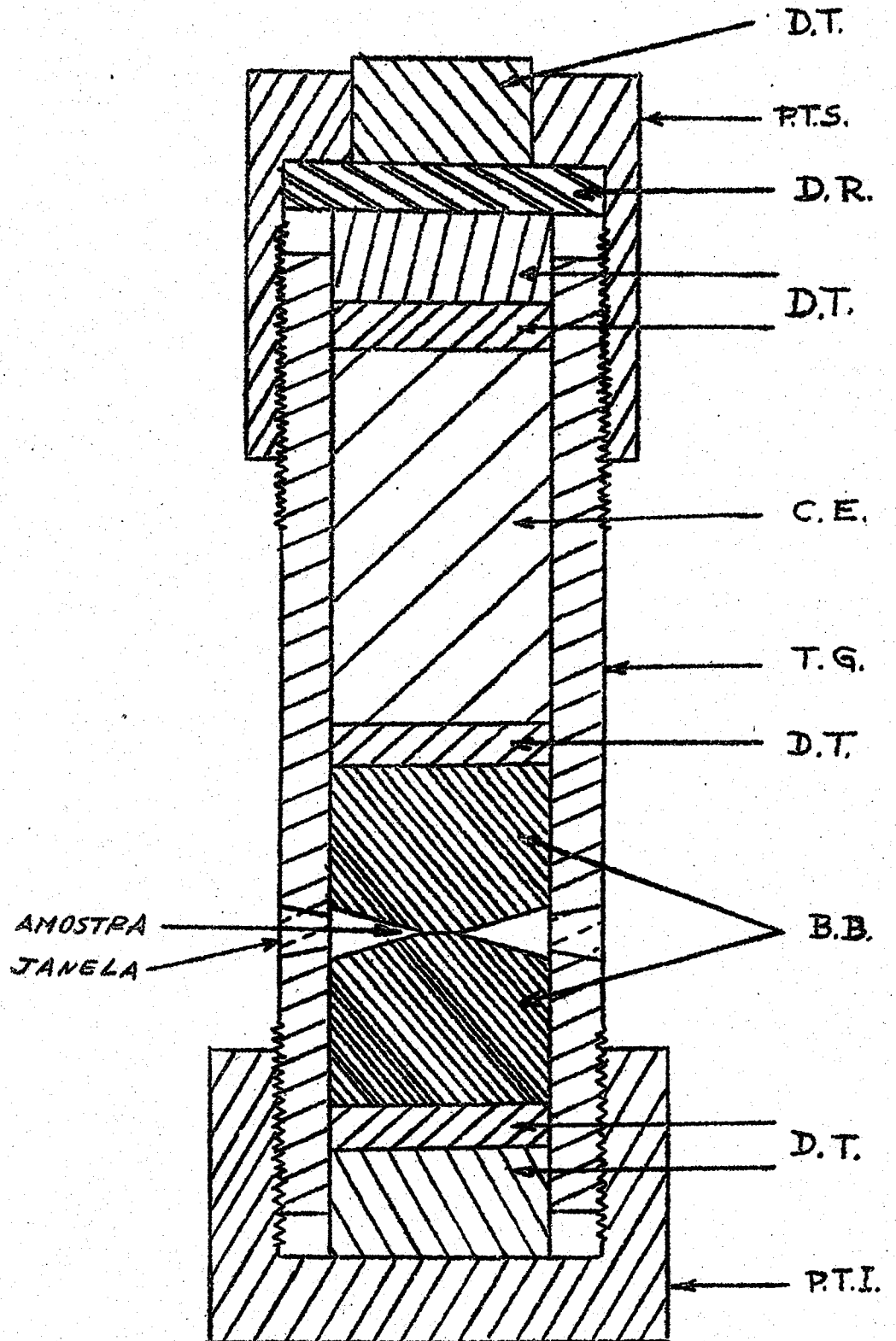


Fig. II.10

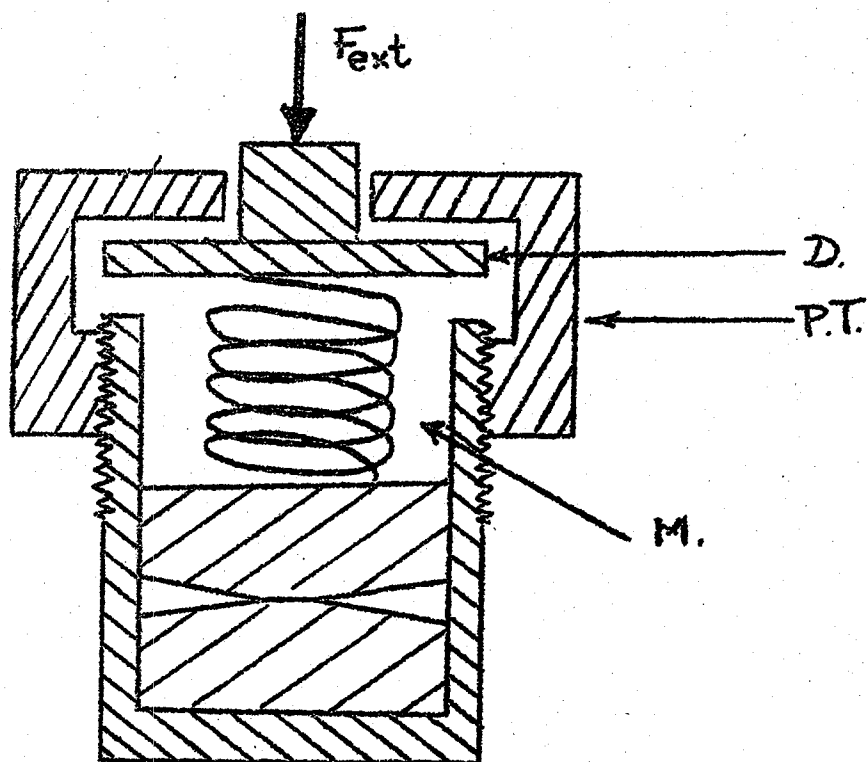


Fig.II.9

Ao se aplicar uma força externa F_{ext} , a mola M será comprimida. Feito isto, a porca-tampão (PT) será roscada até que o seu topo encoste no disco D. Dessa forma, quando a força externa for retirada, a mola continuará comprimida, i.é, haverá a retenção da força externa aplicada na mola. Na prática, porém, o uso de molas não é conveniente, devido ao seu grande peso e volume. Na maioria dos casos, a função da mola é desempenhada pela própria estrutura do aparelho^(41,42), i.é, a força é armazenada através da deformação elástica do material de que é feito o "grampo". Contudo, isto resulta numa grande imprecisão e inconstância da força retida. Um pequeno deslocamento, devido à dilatação ou a acomodações mecânicas, resultará numa apreciável variação da

força, ocasionada pela enorme constante de mola que possui o sistema. No aparelho aqui descrito, a "mola" foi substituída por uma coluna de plástico "Ambatex", com fibras perpendiculares à direção da força, proporcionando, assim, maior resistência à compressão.

O aparelho esquematizado na figura 10, possui todas as suas partes metálicas, exceto as "bigornas", confeccionadas de aço "Villares VND". As diversas peças componentes do aparelho podem ser assim caracterizadas:

- a) Tubo Guia (TG) - feito de uma peça maciça de aço. Primeiramente foi torneada em dimensões aproximadas das finais. Logo após, esta peça foi recozida e em seguida, foi dado um acabamento final no torno. A peça foi então temperada para uma dureza de 60 RC. Finalmente, a parte interna foi retificada com rebolo. Essa peça possui oito janelas para a saída dos raios gama provindos da amostra.
- b) Porca Tampão Inferior (PTI) - confeccionado de aço não temperado. Tem a finalidade de permitir melhor manipulação na montagem e desmontagem do conjunto, bem como de possibilitar um perfeito ajuste da altura da amostra em relação às janelas.
- c) Porca Tampão Superior (PTS) - feito de aço, temperado para 60 RC. Tem por finalidade reter a força provocada pela deformação da "Coluna Elástica" (CE).
- d) Coluna Elástica (CE) - conjunto de quatro discos de

Fenolite, com fibras orientadas paralelamente às faces. Possui a finalidade de "armazenar" forças externas através de sua deformação elástica.

- e) Discos de Transmissão (DT) - peças de aço não temperado, usadas para uma transmissão mais homogênea da força.
- f) Disco Retentor (DR) - disco de aço, temperado para 60 RC, cuja finalidade é a de reter a deformação da coluna elástica.
- g) Bigornas de Bridgman (BB) - peças confeccionadas em aço rápido VWM7 (Villares), temperadas para uma dureza de 64 RC (máximo valor atingido). Mais detalhes sobre estas peças são fornecidas na secção II.2.2

O aparelho, acima referido, foi calculado para trabalhar em quarenta toneladas, usando um coeficiente de segurança de três. Foi testado com até trinta e cinco toneladas, operando satisfatoriamente. Houve uma retenção de 80% da força aplicada, a qual se manteve praticamente a mesma ao cabo de 4 dias. A força externa foi aplicada sempre através de uma prensa hidráulica de quarenta toneladas.

Finalizando, é conveniente resumir a operação do aparelho : coloca-se o aparelho na prensa e aplica-se, por meio desta, a força externa F_{ext} sobre o mesmo ; gira-se a porca tampão superior até que a mesma encoste firmemente no disco retentor ; retira-se o aparelho da prensa, podendo-se levá-lo para a experiência ; a força retida será cerca de $0,8 F_{ext}$.

II.2.2) A Produção de Altas Pressões

O método de produção de altas pressões usado neste trabalho é o chamado "bigornas" de Bridgman, cuja teoria foi descrita na secção (1.2) desse capítulo.

Na figura II.11, mostramos um esquema das principais peças destinadas a gerar altas pressões. As "bigornas" foram construídas de aço rápido VWM7-7 (Villares) e temperadas para uma dureza de 64RC. Após a têmpera do material, foi feita uma usinagem fina, usando ferramenta de "metal duro".

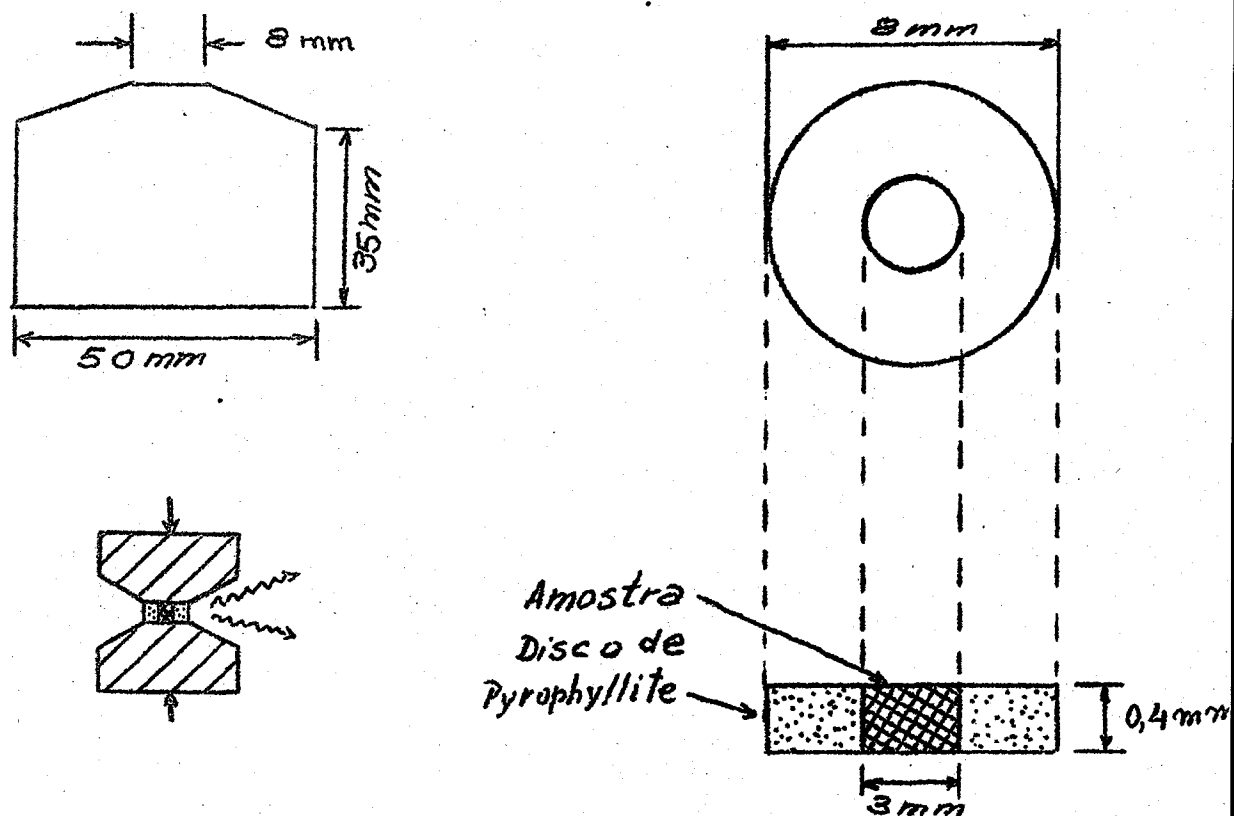


Fig.II.11

Uma parte extremamente delicada do sistema é o conjunto disco de compressão-amostra, cujas dimensões estão indicadas na figura II.11. Este conjunto consta de um disco de pyrophyllite que possui um orifício central (3 mm de diâmetro), no interior do qual é colocado um cilindro contendo a amostra radioativa. Este cilindro é formado por meio da compressão de uma mistura da amostra com cloreto de prata (AgCl). Tal substância comporta-se quase como um fluido em altas pressões, proporcionando dessa forma, uma homogeneidade de pressão ao longo da amostra.

Relativamente ao conjunto disco-amostra, existem vários detalhes que merecem ser comentados. Além de um acabamento mecânico muito bom, é interessante ressaltar:

- O disco de compressão deve possuir faces paralelas e bordas bem definidas. Conseguem-se isto por meio da seguinte seqüência de operações: tornear um cilindro de pyrophyllite, perfurá-lo longitudinalmente no torno, cortar, ainda no torno, discos destes cilindros e finalmente, ajustar as últimas dimensões dos discos num torno de bancada.

- O cilindro de AgCl, contendo a amostra, deve ser de diâmetro exatamente igual ao orifício do disco e de altura ligeiramente inferior à espessura do mesmo, caso contrário este se rompe ao ser aplicada a força nas "bigornas".

- As "bigornas" e o interior do tubo guia devem estar perfeitamente no "esquadro", para impedir que sejam aplicadas tensões axialmente assimétricas no disco de compressão, as quais poderiam rompê-lo.

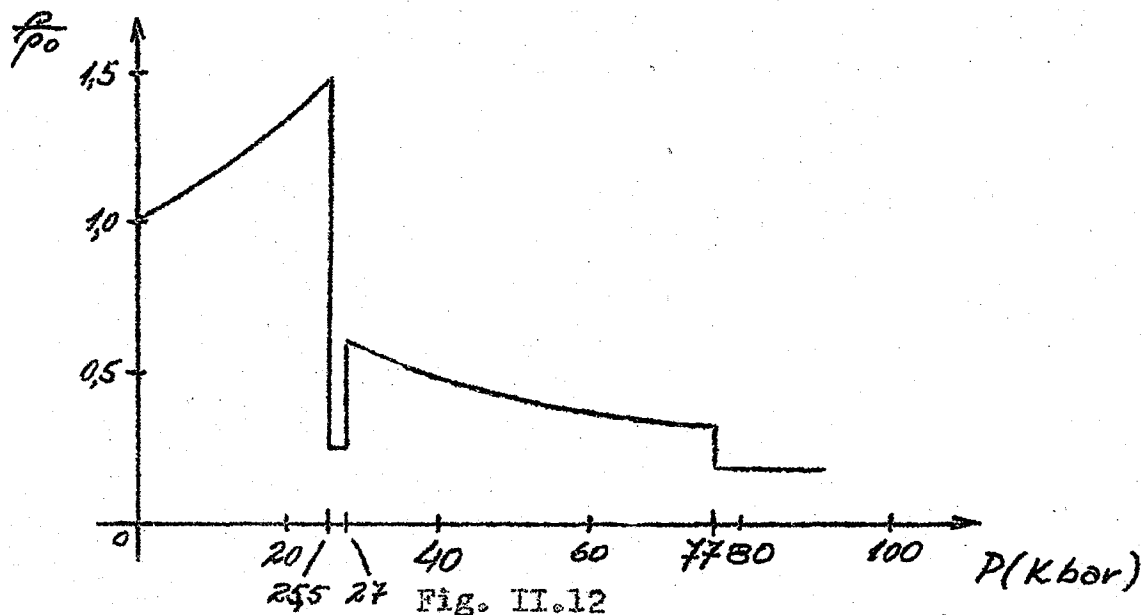
A montagem do conjunto é feita da seguinte maneira: após os últimos ajustes na espessura do disco de compressão e na altura do cilindro da amostra, insere-se, cuidadosamente, o cilindro dentro do disco. A seguir este conjunto é colocado sobre a face da "bigorna" superior e colado através de suas bordas. Esta "bigorna" é então inserida no interior do tubo guia e após é colocado a bigorna inferior.

II.2.3) A Calibração

O problema de saber qual exatamente é a pressão que está agindo sobre a amostra para uma dada força aplicada sobre as "bigornas", é extremamente difícil. Como a previsão teórica é muito grosseira, a única maneira de calibrar o aparelho é a de medir a pressão efetiva na região da amostra, cuidando para que o sistema de medição não introduza demasiada perturbação. Entre as maneiras mais usuais para se efetuar a calibração, podemos destacar a da determinação do parâmetro de rede de uma amostra padrão (efetuada por raios X) e a medição de transições de fase de substâncias bem conhecidas (usualmente detetadas através de variação na resistividade).

No presente trabalho a calibração foi realizada através da medida da resistividade do bismuto, o qual entre 0 e 77 Kbar, apresenta três transições de fase altamente perceptíveis. A figura II.12 ilustra estes fatos, mostrando os clássicos resultados de Bundy e outros⁽⁴⁾ para a

medida da resistividade do Bi à temperatura de 25°C



Um corte esquemático da amostra de calibração é apresentado na figura II.13

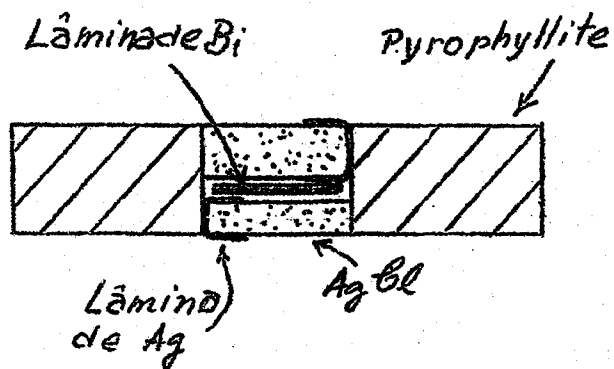


Fig. II.13

No interior do disco de compressão (0,4 mm de espessura)

são inseridos, sucessivamente, um disco de AgCl com 3 mm de diâmetro e 0,15 mm de espessura ; a lâmina de Bi com 1 mm x 2,5 mm x 0,005 mm de dimensões e finalmente um outro disco de AgCl idêntico ao primeiro. Tais discos possuem uma lâmina de Ag, com dimensões de 1,5 mm x 2 mm x 0,001 mm, que está dobrada sobre os mesmos. A função desta é a de fazer contato elétrico entre as extremidades da amostra de Bi e as faces externas dos discos de AgCl (ver figura II.13). A lâmina de prata superior fará o contato com a "bigorna" superior, que está ligada à massa do aparelho. A lâmina de prata inferior realizará o contato elétrico com a "bigorna" inferior, estando esta isolada da massa por uma fina película de "Mylard". Ligam-se, então, fios a ambas as "bigornas", os quais são levados a uma ponte para medição de resistência elétrica. Dados típicos assim obtidos são mostrados na figura II.14. Podemos verificar que as transições não ocorrem de forma tão abrupta como deveriam ser. Isto decorre da não hidrostaticidade da pressão ao longo do fio de Bi. A "largura" das transições permite uma tomada de idéia sobre o grau de não homogeneidade da pressão na amostra.

A fidedignidade da calibração pode ser avaliada através da autocorrelação dos resultados de vários ensaios com amostras construídas de mesma maneira. Das várias experiências, concluímos que a precisão estava em torno de $\pm 20\%$.

A retenção da pressão, após o aparelho sair

da prensa, também foi medida usando a amostra de bismuto. Concluímos que a força retida no aparelho era cerca de 20 % menor que a força aplicada na prensa, sendo que a pressão mantinha-se praticamente constante ao longo de vários dias

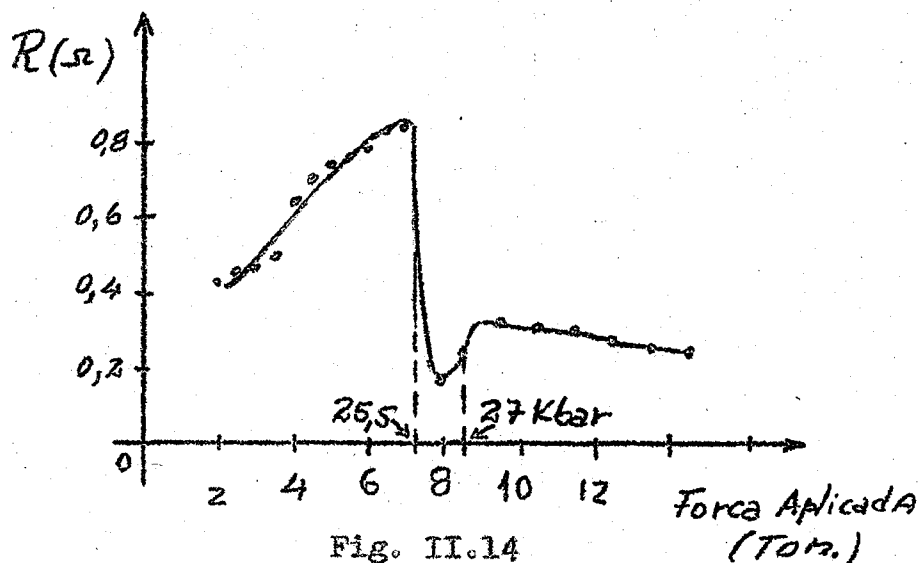


Fig. II.14

II.3) O Sistema de Medida da Correlação Angular

O equipamento destinado à medida da correlação angular utilizado neste trabalho é de configuração já bastante conhecida. Consta de um sistema de coincidência rápida-lenta, usando um conversor de tempo em amplitude (CTA), permitindo boa resolução em tempo ($2\tau \approx 2,7$ ns, nas energias da cascata $\gamma - \gamma$ estudada) e boa discriminação em energia. Os detetores usados são de NaI(Tl) de 3" x 3" para a energia maior e 1 1/2" x 2", para a energia menor. A acumulação de dados foi feita em um analisador multicanal de 1024 canais.

Um esquema geral pode ser visto na figura II.15.

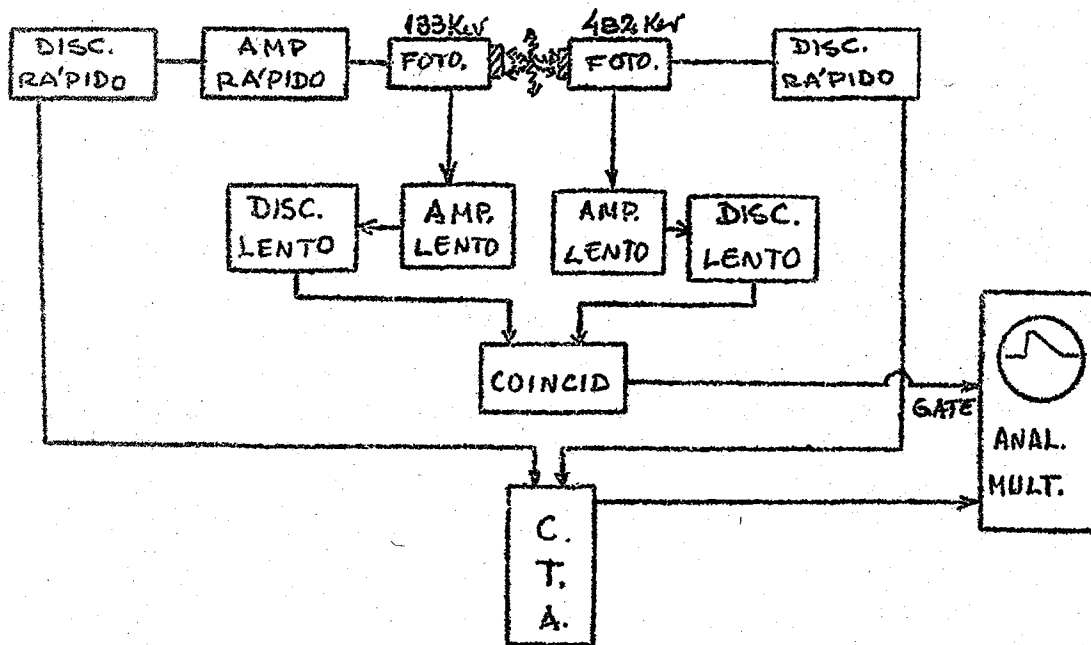
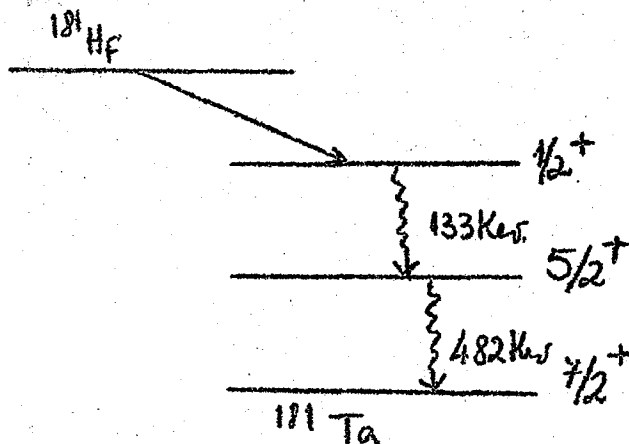


Fig.II.15

A cascata do Hf , para a qual é medida a correlação angular é esquematizada abaixo:



Geralmente a correlação angular é medida em vários ângulos. No presente trabalho, entretanto, as medidas foram realizadas apenas em um ângulo de 180° entre os dois detetores, por razões que serão posteriormente discutidas.

III - EXPERIÊNCIAS E RESULTADOS

III.1) Introdução

A função correlação angular para a cascata 133 - 428 kev no ^{181}Ta foi medida para pressões de 0, 20, 40 e 50 Kbar, em amostra de Hf metálico policristalino, à temperatura de cerca de 20°C.

A amostra de Hf metálico natural tinha como principal impureza Zr (4%). A sua ativação deu-se pelo bombardeamento de neutrons no reator de IEA de São Paulo, através da reação $^{180}\text{Hf}(n, \gamma) ^{181}\text{Hf}$. O núcleo de ^{181}Hf ($T_{1/2} = 45$ dias) decai por β^- para o ^{181}Ta , o qual é usado para a medida da correlação angular através de seu nível $5/2^+$ (482 kev). As presentes medidas foram realizadas com uma amostra de 18 mg e atividade de cerca de 20 μC .

A CADP foi medida sempre em apenas um ângulo (180°), pois a grande massa de material absorvente que circunda a amostra tornaria muito difícil a sua centragem, não existindo então, vantagem em realizar a medida em vários ângulos. A taxa de contagens variou bastante nas quatro medidas, devido mormente ao escoamento das partes laterais das "bigornas" com o aumento da pressão, o que implicava numa maior atenuação dos raios gama. O número de contagens no pico (ver figura III.1) foi cerca de 10.000 nas quatro medidas, o que correspondeu a tempos de contagem de 50 horas

para pressões de 0 Kbar, 70 horas para 20 Kbar, 90 horas para 40 Kbar e 110 horas para 50 Kbar. O número de contagens acidentais manteve-se o mesmo, cerca de 7% do número de contagens no pico e apresentou constância em todo o espectro.

III.2) A Análise dos Dados

A tomada de dados foi executada em períodos de cerca de 12 horas. Estes dados eram pré-analisados para verificar possíveis flutuações eletrônicas no equipamento. No final de cada experiência, fazia-se uma soma coerente com a posição das centróides nos dados extraídos a cada 12 horas. Esse espectro somado, $N^{exp}(t)$, era então analisado no computador através de um programa de ajuste de curva por mínimos quadrados. Como resultado, fornecia a frequência de interação quadrupolar ω_Q , o parâmetro de assimetria η e o parâmetro de distribuição de frequência δ (ver capítulo I). O programa consistia basicamente em simular uma função teórica, $N^{teor}(t)$, e compará-la com os dados experimentais, $N^{exp}(t)$. A função usada para fazer o ajuste é a descrita pela equação (III.1), sendo que a constante AC, que nela aparece, representa as contagens acidentais.

$$N^{teor}(t) = N_0 \int_0^{\infty} e^{-(t'-t_0)/\tau} \left[1 - \bar{A}_{22} \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos(\omega_n t') e^{-\int \omega_n t'} \right] \times \\ \times e^{-\frac{(t-t'-t_0)^2}{2\sigma^2}} dt' + Ae$$

(III.1)

onde os parâmetros " a_n " e " ω_n " são ambas funções de ω_0 e η . O ajuste da curva é feito através da variação dos parâmetros N_0 , \bar{A}_{22} , t_0 , τ , σ , ω_0 , η e \int . Posteriormente, os parâmetros dependentes da escala de tempo foram renormalizados para que τ (a vida média) fosse igual a 15,6 ns⁽⁴³⁾, pois uma calibração do tempo com linhas de retardo, como foi feito preliminarmente, não é suficientemente precisa.

A função experimental a ser comparada com a teórica, para fins de ajuste de parâmetros, apresenta uma flutuação estatística, devida à natureza aleatória do decaimento, de modo que a cada ponto com N contagens, está associado um erro de \sqrt{N} . Dessa maneira, a função a minimizar é:

$$\chi^2 = \sum_t \frac{1}{N^{exp}(t)} \left(N^{teor}(t) - N^{exp}(t) \right)^2$$

onde os valores de t correspondem a 200 canais, sendo de 0,3 ns a largura de cada um dos canais. Em todos os casos, χ^2 manteve-se em torno de 190, de acordo com as expectativas teóricas⁽⁴⁴⁾. O erro de ajuste (ϵ) em cada parâmetro p foi determinado a partir do fato de que⁽⁴⁴⁾:

$$\chi_{\min}^2(p_0 + \epsilon) = \chi_{\min}^2(p_0) + 1$$

onde p_0 é o valor do parâmetro p para o qual χ^2 é um mínimo.

Na função especificada pela equação(III).

1) é difícil se notar os efeitos de w_0 , η e δ , pois a parte exponencial e^{-t/τ_0} é dominante. Por isso, para uma melhor visualização e um melhor controle durante a operação de ajuste, foi introduzido no programa o cálculo de uma função em que não aparece a exponencial. Isso foi conseguido por meio da divisão de $N^{\text{teor}}(t)$ e $N^{\text{exp}}(t)$ pela integral:

$$I(t) = N_0 \int_0^{\infty} e^{-\frac{t-t_0}{\tau_0}} e^{-\frac{(t-t_0-t')^2}{2\sigma^2}} dt'$$

A integral acima é uma simulação da medição em um ângulo tal que $P_2(\cos \Theta) = 0$. A função obtida

da deste quociente, menos um, é análoga ao coeficiente $A_{22}(t)$ da função Correlação Angular. No que segue, utilizamos o símbolo $A_2^{\text{exp}}(t)$, para representar a função $N^{\text{exp}}(t) / I(t) - 1$ e $A_2^{\text{teor}}(t)$, para representar $N^{\text{teor}}(t) / I(t) - 1$. Curvas típicas para $A_2(t)$ e $N(t)$ podem ser vistas na figura III.1. Elas representam medidas de teste do equipamento, realizadas na amostra de Hf metálico policristalino, fora do aparelho de alta pressão. Devemos notar que, como a resolução em tempo do equipamento é bastante boa, podemos dizer que:

$$A_{22}(t) \approx \bar{A}_{22} \times G_{22}(t)$$

onde \bar{A}_{22} e $G_{22}(t)$ foram definidos no capítulo I.

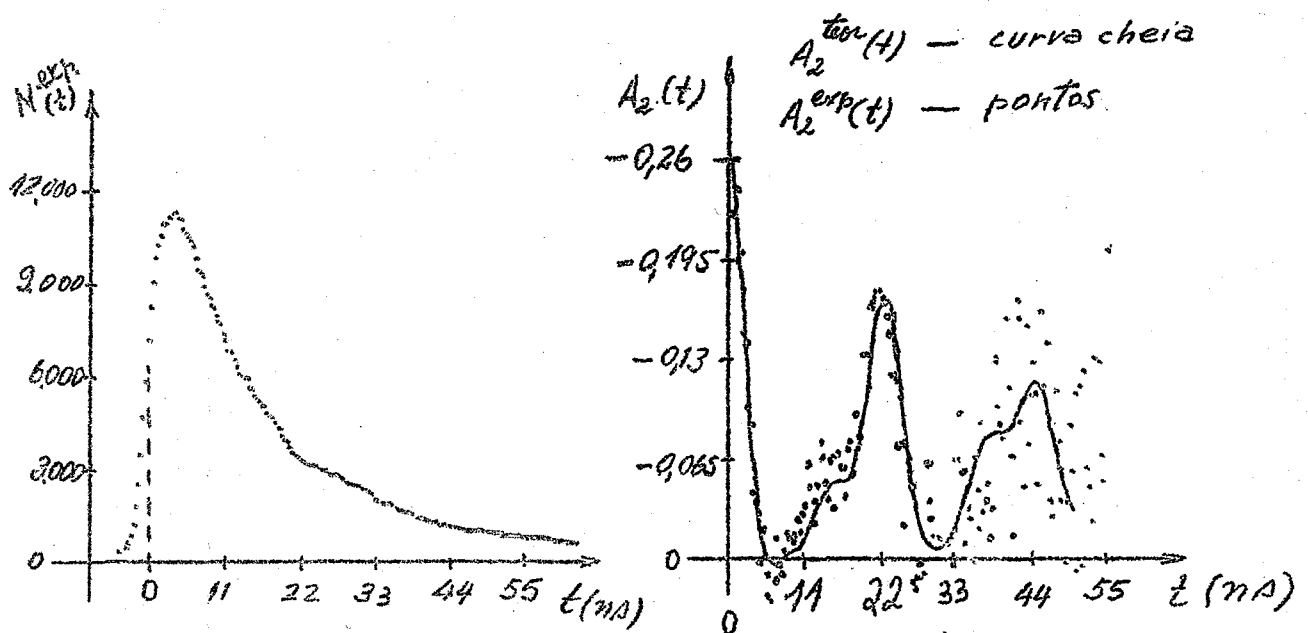


Fig.III.1

III.3) O Problema da Calibração da Pressão

A maior fonte de erro nas experiências realizadas está na calibração da pressão a que está sujeita a amostra. A melhor maneira de medir a pressão sobre a amostra é colocar junto à mesma, um pequeno sensor, preferencialmente de bismuto, cujas transições de fase permitem uma acurada determinação da pressão por meio da medida da resistividade. (Nas regiões entre os pontos de transição faz-se uma interpolação, conhecendo-se a força aplicada). Este procedimento envolve, contudo, técnicas extremamente delicadas e exige um equipamento de apoio sofisticado, devido a problemas inerentes à manipulação de fontes radioativas. No presente caso, a calibração foi realizada através da medida da transição de fase do Bi (ver figura II.14), usando técnicas de resistividade elétrica em amostras semelhantes a que foi usada na experiência, porém não radioativas. Determinamos então uma relação entre a força aplicada ao "grampo" e a pressão interna na região da amostra. Fizemos várias experiências com amostras praticamente idênticas e constatamos que a força para a qual ocorria a primeira transição do Bi, em 25 Kbar (ver figura II.14), flutuava em cerca de $\pm 20\%$. Como as amostras (ativa e não ativa) eram iguais, podemos supor que a pressão na amostra ativa seria dada

pela calibração do aparelho com as amostras inativas, num erro de $\pm 20\%$.

A homogeneidade da pressão dentro do volume da amostra pode ser inferida com base na "agudeza" da transição (ver figuras II.12 e II.14). Na maioria dos casos a "largura" da transição, que para uma perfeita homogeneidade deveria ser zero, foi de cerca de 5%, o que significa que a inhomogeneidade é pequena e não deve acarretar sérios problemas.

A força retida internamente pelo "grampo" era, geralmente, 15 a 20% menor do que a força empregada para carregá-lo. Tem-se aqui mais uma fonte de erros, agora em torno de 5%. Desconsiderando outras pequenas fontes de erro, podemos dizer, então, que o erro na pressão esteve grosseiramente em torno de $\pm 25\%$.

III.4) Resultados Obtidos

Pressão (Kbar)	ω_Q (Mrd/s)	η	δ	\bar{v}_{zz}^{nuc} ($\cdot 10^{17} \text{v/cm}^2$)
0	48 ± 2	$0,27 \pm 0,05$	$0,05 \pm 0,03$	$50,0 \pm 2$
20	55 ± 2	$0,32 \pm 0,05$	$0,07 \pm 0,03$	$57,0 \pm 2$
40	62 ± 2	$0,27 \pm 0,05$	$0,05 \pm 0,03$	$64,5 \pm 2$
50	63 ± 2	$0,30 \pm 0,05$	$0,05 \pm 0,03$	$65,5 \pm 2$

Tabela I

Os resultados obtidos estão sumarizados na tabela I, onde v_{zz}^{nuc} foi calculado com base na equação (I.3a), sabendo que para o estado de 482 keV do ^{181}Ta , $Q = 2,53 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ (20).

Os gráficos da figura III.2 representam a função $N^{\text{exp}}(t)$ para várias pressões. Os gráficos da figura III.3 representam as funções $A_2^{\text{exp}}(t)$ (em pontos) e $A_2^{\text{teor}}(t)$ (curva cheia), que foram calculadas tendo como base o ajuste de $N^{\text{teor}}(t)$ a $N^{\text{exp}}(t)$ por mínimos quadrados, conforme foi visto na seção III.2.

III.5) Conclusões

Apesar dos erros nas medidas de pressão terem sido grandes, podemos verificar nitidamente uma dependência da frequência w_Q com a pressão. Isto é ilustrado no gráfico da figura III.4.

O aumento de w_Q com o aumento da pressão é um resultado que seria de se esperar, de acordo com os trabalhos de Salomon e outros⁽⁴⁵⁾. Estes autores mediram w_Q para o Hf metálico policristalino como função da temperatura. Encontraram um decréscimo de w_Q com o aumento da temperatura. Como a temperatura provoca, através da dilatação, um aumento nos parâmetros de rede, a aplicação de altas pressões deve implicar num aumento de w_Q , já que a pressão provoca uma diminuição nos parâmetros de rede, efeito oposto ao do aumento da temperatura.

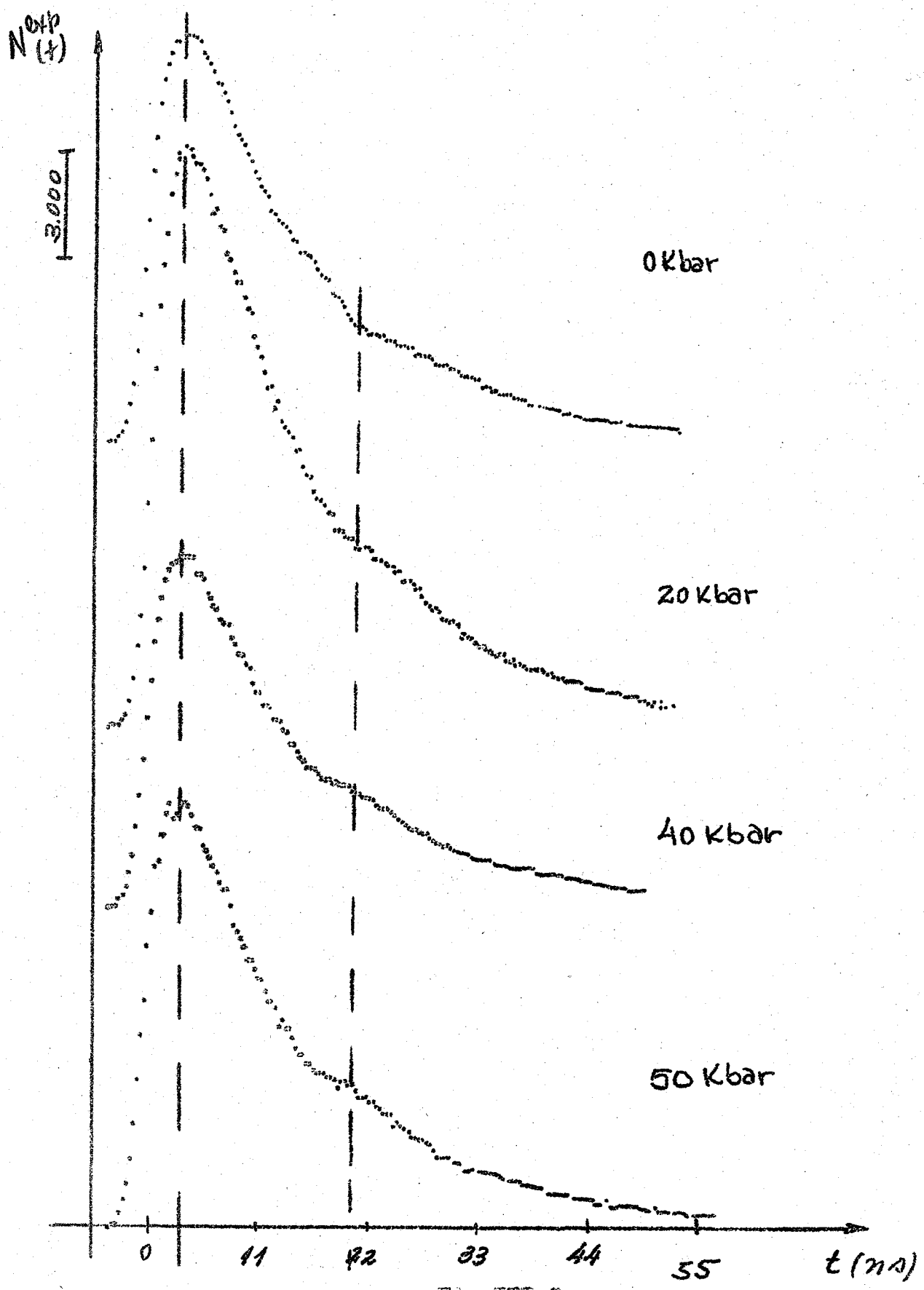


Fig III.2

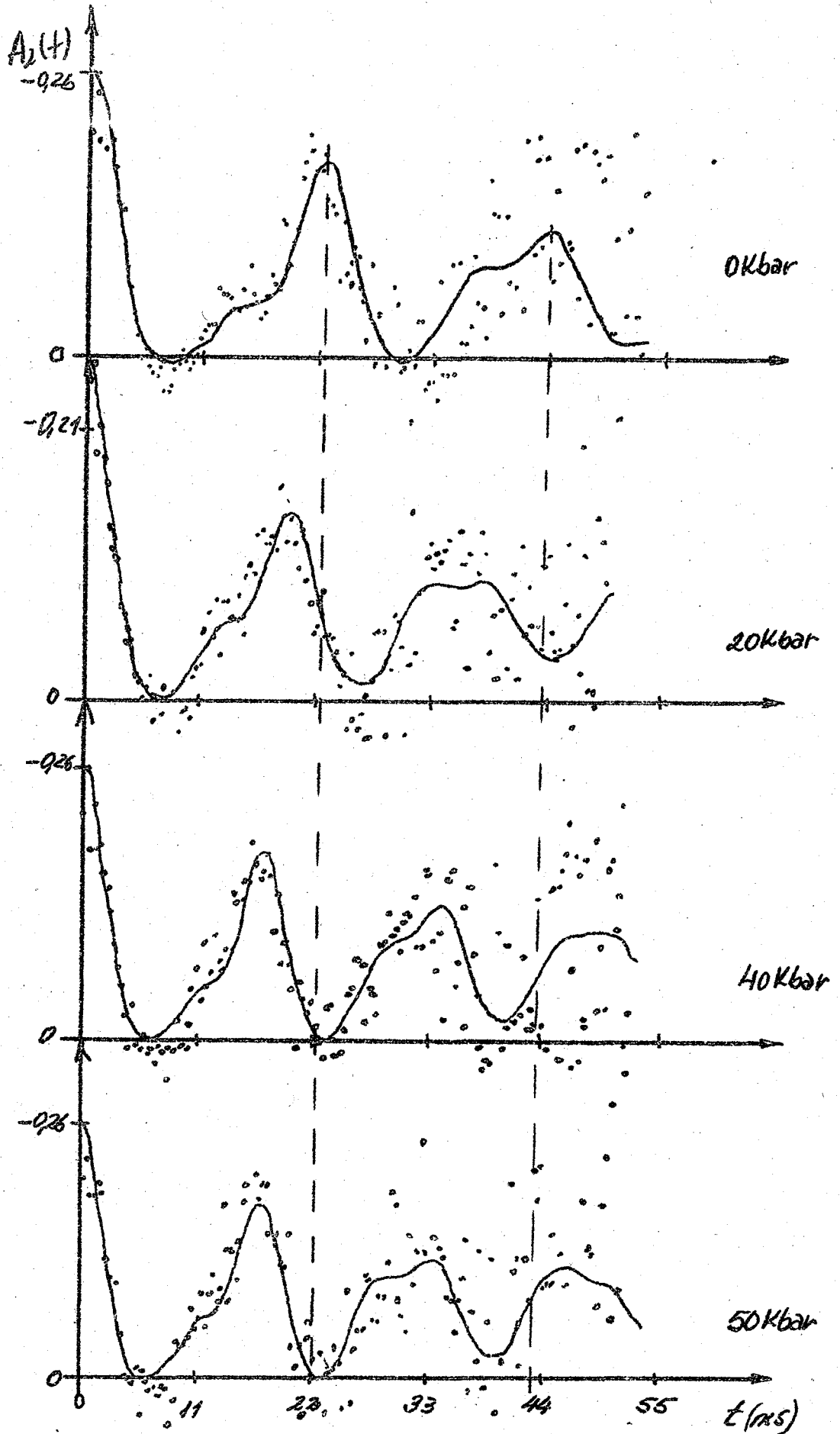


Fig III.3

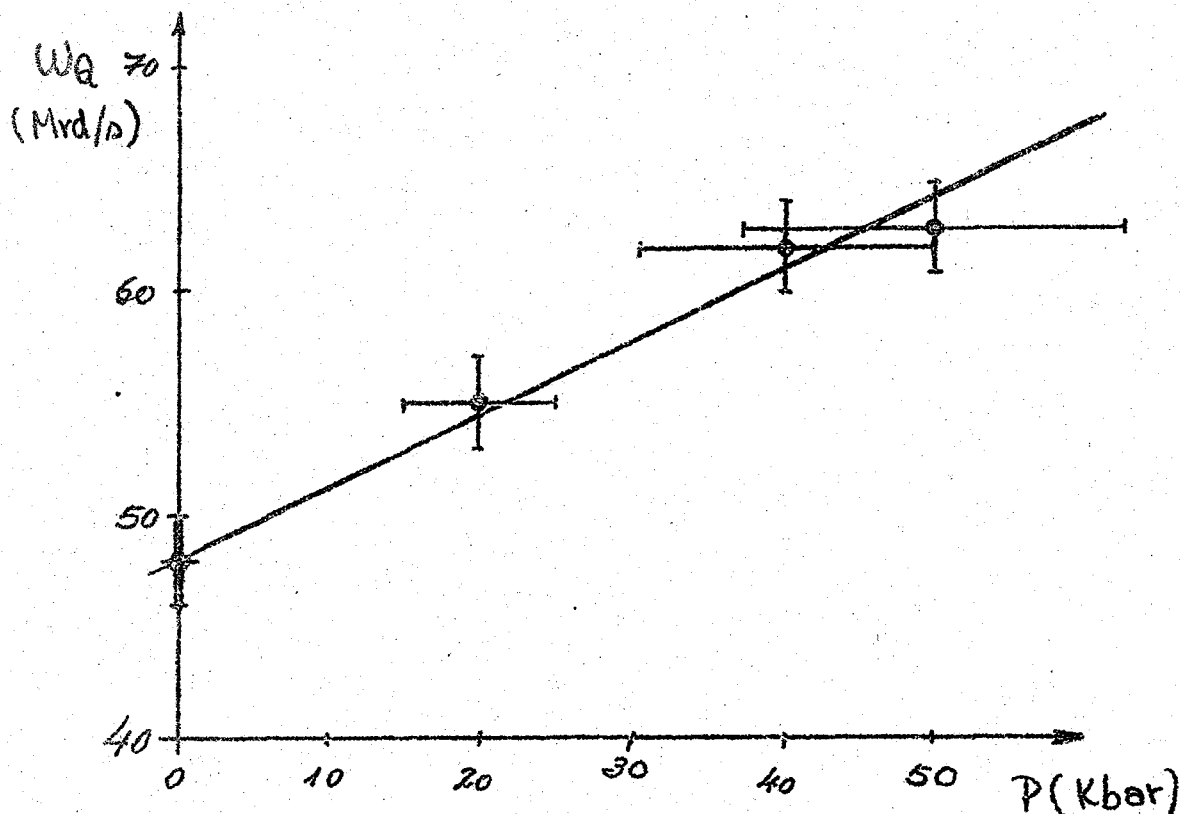


Fig. III.4

A aparente insensibilidade de η e δ à pressão está de acordo com as mais recentes interpretações destes parâmetros, que afirmam estarem os mesmos ligados quase que somente ao conteúdo de impureza da amostra. A constância de η e δ indica ainda que possivelmente não houve transições de fase dentro da região estudada, o que também é sugerido pelos trabalhos de Bakanova e colaboradores⁽⁴⁶⁾. Mediram estes, a densidade do Hf como função da pressão, por meio de ondas de choque.

Ravagan e outros⁽¹⁶⁾ realizaram medidas semelhantes para o Cd e encontraram um resultado diferente do obtido neste trabalho. Obtiveram um decréscimo de w_Q com o

aumento da pressão. Isto poderia ser explicado pela excepcional razão c/a que possui o Cd, a qual diminuiria sob a aplicação da pressão, produzindo um decréscimo em V_{zz} , de acordo com a expressão (I.10). Através do conhecimento dos parâmetros de rede do Cd sob compressão (medidos por raios X), esses autores mostraram que o gradiente de campo no Cd desvia-se bastante daquele previsto na equação (I.10), mostrando que a contribuição dos elétrons de condução é bastante significativa. Infelizmente no presente caso, não são disponíveis dados de raios X do Hf sob pressão⁽⁴⁷⁾, o que nos impede a obtenção de resultados mais conclusivos neste trabalho. Com o conhecimento dos parâmetros de rede do Hf sob compressão, poderíamos utilizar a expressão (I.11) para determinar o comportamento do parâmetro F, que é conhecido como o "parâmetro de sobreblindagem". Este parâmetro representa a distorção que os elétrons de condução sofrem sob a ação de um gradiente de campo elétrico. Em geral esta distorção é tão forte, que o GCE, induzido pelos elétrons de condução é muito maior (em módulo) que o GCE aplicado externamente, tendo, ainda, sinal contrário a este, conforme mostram os trabalhos de Kaindl e Salomon⁽²⁸⁾ e de Sawicki⁽⁴⁸⁾. Porém, excepcionalmente para o caso do Ta(Hf), em pressão atmosférica, o parâmetro F é relativamente pequeno^(28, 49), de tal forma que o GCE devido aos elétrons de condução é menor que o GCE produzido externamente ao átomo. Com a finalidade de obter conclusões mais sólidas sobre a participação

dos elétrons de condução no GCE, estamos tentando conseguir dados de raio X do Hf sob compressão. Esperamos ainda, melhorar a calibração em pressão, para adquirir dados mais fidedignos.

REFERÊNCIAS

1. P.W.Bridgman, Rev. Mod. Phys. 18 (1946) 1
2. P.W.Bridgman, Proc. Royal Soc. 203 (1950) 1
3. P.W.Bridgman, Proc. Amer. Acad. 72 (1938) 157
4. F.P.Bundy e H.M.Strong, Solid State Phys. 13 (1962) 81,
editado por F.Seitz e D.Turnbull.
5. E.A.Perez-Albuarne, K.F.Forsgren e H.G.Drickamer, Rev.
Sci. Instrum. 35 (1964) 29
6. F.A.Smith, C.C.Bradley e G.E.Bacon, J. Phys. Chem. So -
lids 27 (1966) 925
7. P.Debrunner e outros, Rev. Sci. Instrum. 37 (1966) 1310
8. N.B.Brandt, E.S.Itskovich e N. Ya Minina, Soviet Phys.
Wsp. 14 (1972) 438
9. B.Lundberg e G.Bäckström, Rev. Sci. Instrum. 43 (1972)
872.
10. A.Jayaraman, T.M.Rice e E.Bucher, J. App. Phys. 41
(1970) 869
11. C.Palmy e E.S.Fischer, Solid State Com. 8 (1970) 655
12. R.W.Vaughan, C.F.Lay e D.D.Elleman, Rev. Sci. Instrum.
42 (1971) 626
13. T.Kushida, G.B.Benedek e N.Bloembergen, Phys. Rev. 104
(1956) 1364
14. W.M.Walsh e N.Bloembergen, Phys. Rev. 107 (1957) 904
15. F.P.Bundy, Nature 176 (1955) 51
16. P.Ravagan, R.S.Ravagan e W.B.Holzappel, Phys. Rev. Lett.

28 (1972) 903

17. D.B.Mc Whan, comunicação privada
18. A.Baudry e P.Boyer, Phys. Stat. Sol. (b) 53 (1972) 587
19. R.M.Steffen, Angular Correlations in Nuclear Desintegra-
tions. Noordhoff (1971) capítulo I
20. E.Gerdan e outros, Proc. Royal Soc. A 311 (1969) 197
21. H.Goldstein, Classical Mechanics, pag. 152. Adisson-
-Wesley
22. M.Salomon e outros, Ark. för Fysik 27 (1964) 97
23. R.Beraud e outros, Nucl. Instrum. and Methods, 69 (1969)
41
24. M.J.Yates, Perturbed Angular Correlations, apêndice 4,
editado por S.Karisson, E.Matthias e K.Siegbahan. North-
- Holland (1964)
25. E.A.C.Lucken, Nuclear Quadrupole Coupling Constants, A-
cademic Press (1969)
26. T.P.Das e M.Pomerantz, Phys. Rev. 123 B (1961) 2070
27. R.E.Watson, A.C.Gossard e Y.Yafet, Phys. Rev. 140 A
(1965) 375
28. G.Kaindl e D.Salomon, Phys. Lett. 40 A (1972) 179
29. E.Bodensted, Angular Correlations in Nuclear Desintegra-
tions. Noord-Hoff (1971), pag.577
30. H.T.Hall, Rev. Sci. Instrum. 29 (1958) 267
31. C.C.Bradley, High Pressure Methods in Solid State Re -
search. Plenum Press (1969)
32. J.C.Haygarth e G.C.Kennedy, Rev. Sci. Instrum. 38 (1967)

1590

35. J.C.Jamieson e A.W.Lawson, J. App. Phys. 33 (1962) 776
36. M.Wakatsuki, K.Ichinose e T.Aoki, Jap. J. App. Phys. 11
(1972) 587
37. W.A.Basset, Takahashi e P.W.Stook, Rev. Sci. Instrum. 38
(1967) 37
38. L.F.Vereshchagin e outros, Jetp Lett. 16 (1972) 169
39. A.S.Balchen e H.G.Drickamer, Rev. Sci. Instrum. 32
(1961) 308
40. H.T.Hall, Rev. Sci. Instrum. 31 (1960) 125
41. P.F.Chester e G.O.Jones, Phyl. Mag. 44 (1953) 1281
42. J.Witting, Z. für Phys. 195 (1966) 215
43. C.M.Lederer e outros, Table of Isotopes, 6ª edição,
John Wiley (1967)
44. P.R.Bevington, Data Reduction and Error Analysis for
the Physical Science, capítulo 10. Mc Grow-Hill (1969)
45. M.Salomon e outros, Perturbed Angular Correlations, pag.
273, editado por E.Karlsson, E.Matthias e K.Siegbahn.
North- Holland (1964)
46. A.A.Bakanova, I.P.Dudcladov e Yu. N.Sutuiov, Soviet Phys.
Solid State 11 (1970) 1515
47. W.A.Bassett, comunicação privada
48. J.A.Sawicki, Phys.Stat. Sol (b) 53 (1972) K 103
49. R.M.Lieder e outros, Hyperfine Interactions in Exited
Nuclei, pag. 449, editado por G.Goldring e R.Kaish. Gor
don e Breoch (1971)