

Este exemplar corresponde a
redução final da Tese defendida
pelo autor e aprovada pela
Comissão Julgadora
em 06/12/85

RESSONANCIA MAGNETICA ELETRONICA (RPE)

E NUCLEAR (RMN)

EM COMPOSTOS E HIDRETOS METALICOS

Nilson Brasil Filho

Orientador: José Suassuna Filho

Tese apresentada ao Instituto
de Física "Gleb Wataghin" da
Universidade Estadual de
Campinas, como pré-requisito
para a obtenção do título de
Mestre em Ciências.

Novembro de 1985

INDICE

	página
AGRADECIMENTOS	i
DEDICATORIA	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv

CAPITULO I

RESSONANCIA MAGNETICA NUCLEAR EM HIDRETOS METALICOS

I.1.	CONCEITUAÇÃO GERAL	1
I.2.	PREPARAÇÃO DOS HIDRETOS METALICOS	3
I.3.	HIDRETOS METALICOS: INTERESSE CIENTIFICO E TECNOLÓGICO	9
I.4.	RMN EM HIDRETOS METALICOS - RELAXAÇÃO E DIFUSÃO	11
I.4.1.	CONCEITUAÇÃO FENOMENOLÓGICA DE RMN	11
I.4.2.	DESCRIÇÃO DO FENOMENO DE RMN	15
I.4.3.	MEDIDAS DE TEMPO DE RELAXAÇÃO T_1 E T_2	18
I.4.4.	RELAXAÇÃO EM HIDRETOS METALICOS	25
I.4.4.1.	MODELO BPP (BLOEMBERGEN, PURCELL E POUND)	26
I.4.4.2.	MODELO DE TORREY	33

CAPITULO II

RESSONANCIA PARAMAGNETICA ELETRONICA EM COMPOSTOS METALICOS

II.1.	CONCEITUAÇÃO GERAL	35
-------	--------------------	----

II.2.	INTERAÇÃO ENTRE ELETRONS DE CONDUÇÃO E MOMENTOS MAGNETICOS LOCALIZADOS EM METAIS	38
II.3.	ALARGAMENTO TERMICO DA LINHA DE RPE	41
II.3.1.	CONSTANTE DE ACOPLAMENTO DE TROCA PARA IONS EM ESTADOS FUNDAMENTAL NÃO-S	45
II.4.	RPE EM METAIS COM MODELO DE MULTIBANDAS	45
II.5.	EFEITOS DE CAMPO CRISTALINO: DETERMINAÇÃO DO ESTADO FUNDAMENTAL DE C.E.C. DE IONS DE TERRAS RARAS EM SISTEMAS METALICOS POR RPE	49

CAPITULO III

RMN NOS HIDRETOS METALICOS ZrV_2H_x e $ZrCr_2H_y$

III.1.	TECNICAS EXPERIMENTAIS	55
III.1.1.	PREPARAÇÃO DOS HIDRETOS	55
III.1.2.	ESPECTROMETRO DE RMN PULSADO	58
III.2.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	60
III.3.	DISCUSSÃO	71
III.4.	CONCLUSÕES	85

CAPITULO IV

EPR NOS COMPOSTOS METALICOS TIPO $AuCu_3:Gd, Nd, Er$

IV.1.	TECNICAS EXPERIMENTAIS	86
IV.1.1.	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	86
IV.1.2.	O ESPECTROMETRO DE RPE	87

IV.1.3. SISTEMA DE BAIXAS TEMPERATURAS	88
IV.2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	91
IV.3. DISCUSSÃO	97
IV.4. CONCLUSÕES	104
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	105

AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar meus sinceros agradecimentos àquelas pessoas que com a sua boa vontade e amizade prestaram sua ajuda de inúmeras maneiras possíveis a realização desta tese.

Em particular, gostaria de agradecer ao Prof. José Suassuna Filho pela constante orientação, interesse e amizade sem as quais esta tese não poderia ser realizada.

Finalmente gostaria de agradecer ao CNPq, CAPES e à FAPESP pelo suporte financeiro prestado a este trabalho.

A meus pais, meus irmãos e a mim mesmo.

RESUMO

Foram realizadas medidas de RMN pulsada nos hidretos metálicos $ZrCr_2H_x$ ($x = 2, 3$ e 4) e ZrV_2H_y ($y = 2, 3, 4$ e 5) no intervalo de temperatura entre 180K e 400K. Nosso objetivo foi investigar os mecanismos de relaxação nestes hidretos através de medidas dos tempos de relaxação spin-réde (T_1) e spin-spin (T_2) para o hidrogênio, e obter informações com respeito aos mecanismos de difusão do hidrogênio na rede metálica. Foram obtidas as energias de ativação, as frequências de salto e a constante C_k , relacionada com a relaxação spin-elêtron de condução, para o hidrogênio nos hidretos acima citados. Nossos resultados foram analisados à luz das teorias de relaxação modulada por interação dipolar (modelos de BPP e de Torrey) e da relaxação tipo Korringa (devida aos elétrons de condução) em sistemas metálicos. Na segunda parte desta tese, foram medidos o deslocamento do fator-g e a razão de Korringa das linhas de RPE dos íons Gd^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+} diluídos em compostos intermetálicos AB_3 ($A = La, Ce, Y, Sc, Th, Zr$; $B = Rh, Ir, Pt$) de estrutura tipo $AuCu_3$.

Os resultados de RPE nestas séries de compostos foram analisados em termos do modelo de multibandas em metais, proposto anteriormente por Barberis e outros (1979) para explicar o comportamento dos parâmetros de Ressonância em compostos intermetálicos do tipo fase de Laves AB_2 .

ABSTRACT

Proton pulsed Nuclear Magnetic Resonance measurements were performed on the metallic hydrides $ZrCr_2H_x$ ($x = 2, 3, 4$) and ZrV_2H_y ($y = 2, 3, 4, 5$) as a function of temperature between 180 and 400K. The ultimate aim was the investigation of the relaxation mechanisms in these systems by means of the measurement of both the proton (1H) spin-lattice (T_1) and spin-spin (T_2) relaxation times and to use these data to obtain information about the diffusive motion of the hydrogen atoms. The diffusional activation energies, the jump frequencies and the Korringa constant, C_K , related with the conduction electron contribution to the 1H relaxation were determined for the above hydrides as a function of hydrogen concentration. Our results were analysed in terms of the relaxation models described by Bloembergen, Purcell and Pound (BPP model) and by Torrey. The Korringa type relaxation due to the conduction electrons in metallic systems was also used to interpret the experimental results.

We also present the Electron Paramagnetic Resonance (EPR) study of Gd^{3+} , Nd^{3+} and Er^{3+} ions as impurities in several AB_3 intermetallic compounds where $A = La, Ce, Y, Sc, Th, Zr$ and $B = Rh, Ir, Pt$. The results were analysed in terms of the multiband model previously suggested to explain the behaviour of the resonance parameter in AB_2 Laves Phase compounds.

RESSONANCIA MAGNETICA NUCLEAR EM HIDRETOS METALICOS

1.1. - CONCEITUAÇÃO GERAL

O hidrogênio, dentre os elementos, é o que apresenta estrutura eletrônica mais simples com apenas um elétron de órbita 1s e forma composto com a maioria dos elementos metálicos da tabela periódica. Estes compostos são chamados genericamente de hidretos binários. Quando se trata da reação do hidrogênio com compostos metálicos binários como, por exemplo, do tipo AB_2 ou AB_3 , os compostos resultantes são chamados hidretos ternários.

Os hidretos são usualmente classificados em função do tipo de ligação entre o hidrogênio e o outro elemento do composto, em três categorias: hidretos covalentes, hidretos iônicos (ou salinos) e hidretos metálicos. Esta classificação é bastante restrita, porque muitas vezes o hidreto não possui as mesmas propriedades físicas características de um tipo específico de ligação como acontece por exemplo, com os elementos Ce e La, que são condutores elétricos. Seus hidretos CeH_2 e LaH_2 permanecem condutores, entretanto CeH_3 e LaH_3 apresentam transição de fase metal-semicondutor (R. Heckman, 1964, 1967). Além disso, as ligações nem sempre são puras, existindo um tipo de ligação predominante mas com características de outro tipo de ligação, como no caso do hidreto LiH , fortemente iônico mas com propriedades covalentes (H. Schull, 1962, R.S. Calder e outros,

Os hidretos covalentes são formados pelos elementos do grupo IB ao VB da tabela periódica mais o Be, além dos compostos destes elementos. Em geral os hidretos covalentes são muito voláteis, inflamáveis e formam, na sua maioria, polímeros. Os hidretos iônicos são formados pelos elementos alcalinos e alcalinos terrosos (exceto o Be). Como o próprio nome sugere, neste tipo de hidreto ocorre a formação de íons positivos (cations) ou íons negativos (anions) na estrutura do hidreto, ocasionada pela transferência de elétrons do metal para o hidrogênio ou, vice-versa.

A maioria dos elementos de transição da tabela periódica e suas ligas metálicas absorvem hidrogênio, formando hidretos metálicos. Há uma controvérsia histórica a respeito da natureza das ligações entre o metal ou liga metálica e o hidrogênio. Foram propostos dois modelos nos quais o hidrogênio, ao ser absorvido, teria um comportamento de doador ou aceitador de elétrons, sem perturbar a estrutura do metal ou liga. O modelo, segundo o qual o hidrogênio doa seu elétron para o nível de Fermi do metal, chamado "modelo protônico (H^+)", explica razoavelmente alguns resultados experimentais nos hidretos de Pd (J.M. Rowe e outros, 1974) e de Ti (H. Nagel e H. Gorotzki, 1975), enquanto o outro modelo, no qual o hidrogênio aceitaria um elétron do nível de Fermi da matriz metálica, chamado "modelo aniônico (H^-)", funciona bem para hidretos binários de terras raras e para alguns hidretos de compostos metálicos.

Entretanto, ambos os modelos são severamente limitados por partirem da hipótese de que a presença do hidrogênio atômico

não afeta a estrutura do metal, caracterizando uma "estrutura de banda rígida". Atualmente, experiências de calor específico, susceptibilidade e supercondutividade (C.A. Mackllet, D.J. Gillespie e A.L. Schindles 1970, H.C. Jamieson e F.D. Manchester 1972), mostram perturbações na densidade de estados e na estrutura eletrônica, induzidas pela incorporação de hidrogênio no metal. É evidente que cálculos de banda em hidretos metálicos que levem em conta os estados que são acrescentados aos estados do metal pelos átomos de hidrogênio, são necessários para explicar este tipo de efeito. De fato, cálculos de estrutura de bandas recentemente realizados por Switendick (1970, 1976) em hidretos como PdHx mostram claramente que os dados experimentais nestes hidretos são explicados de modo consistente quando as perturbações na estrutura eletrônica causadas pelo hidrogênio são levadas em conta. No entanto, a aplicação do modelo de banda rígida tem tido alguma eficiência, mas em casos muito específicos e consideradas extremos.

1.2. - PREPARAÇÃO DE HIDRETOS METÁLICOS

Os hidretos metálicos são usualmente obtidos através da reação direta do gás hidrogênio sob pressão com o metal ou liga metálica a uma determinada temperatura. Neste processo a molécula de hidrogênio (H_2) se dissocia na superfície metálica em dois átomos de hidrogênio, e estes entram no metal, passando pelas barreiras existentes na superfície e no seu interior. A medida que aumentamos a temperatura, a superfície do metal torna-se mais permeável ao hidrogênio. Esta permeabilidade diminui a medida que

aumenta a concentração de hidrogênio no metal.

O processo de absorção e desabsorção do hidrogênio pelo metal é representado por um diagrama de pressão de equilíbrio do gás H_2 , concentração de hidrogênio no metal e temperatura (P-C-T) como ilustrado na figura 1. Observa-se geralmente três regiões bem definidas: na primeira, entre a origem e o ponto A, aplica-se uma pressão inicial de H_2 , e espera-se o metal absorver parte do hidrogênio, baixando a pressão para aquela de equilíbrio, relacionada biunivocamente com a concentração de hidrogênio no metal. Nesta região o hidrogênio encontra-se diluído na rede e, a partir da pressão no ponto A, começa a saturação desta solução sólida e o hidrogênio passa a se localizar nos sítios intersticiais da rede, e portanto na região entre os pontos A e B, temos a coexistência da solução sólida e da fase de hidreto. A partir do ponto B, aumentando-se a pressão, a concentração da fase hidreto aumenta até a saturação completa.

Na realidade a pressão de equilíbrio na região AB pode variar tornando-se um pouco inclinado ponto A, começa a saturação desta solução sólida e o hidrogênio passa a se localizar nos sítios intersticiais da rede, e portanto na região entre os pontos A e B, temos a coexistência da solução sólida e da fase de hidreto. A partir do ponto B, aumentando-se a pressão, a concentração da fase hidreto aumenta até a saturação completa.

Na realidade a pressão de equilíbrio na região AB pode variar tornando-se um pouco inclinado absorção e desabsorção no diagrama P-C-T sejam diferentes, caracterizando uma histerese como no VHx (figura 4) (R. Wiswall, 1978). O aparato experimental necessário para obtenção do diagrama P-C-T será descrito no

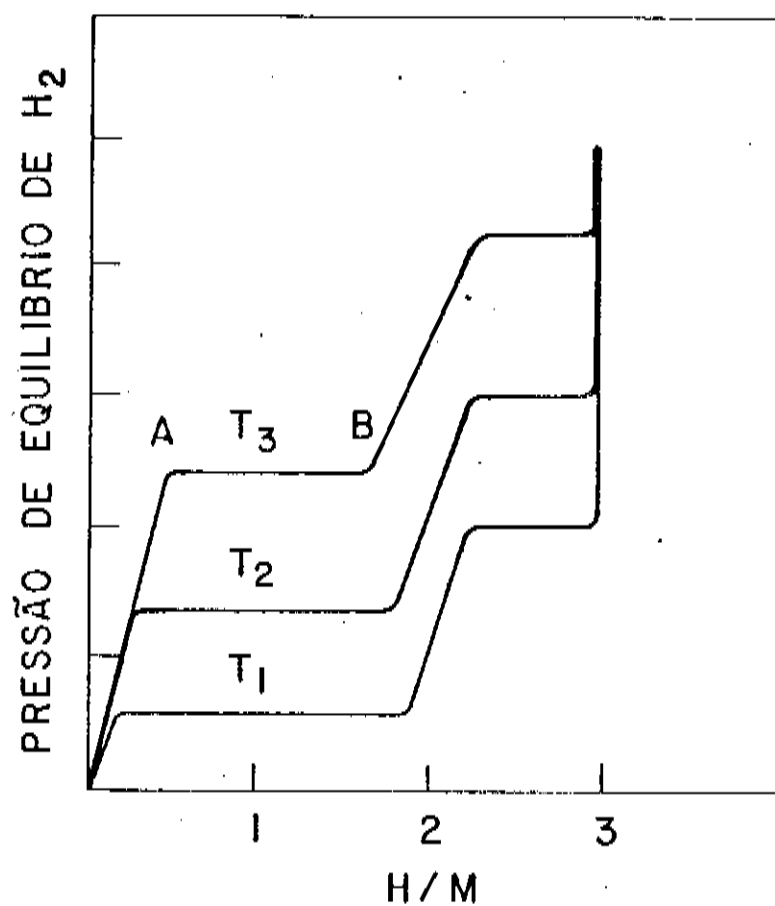


FIGURA 1 - Diagrama de pressão de equilíbrio do gás H_2 versus concentração de hidrogênio num hidreto metálico genérico (P-C-T).

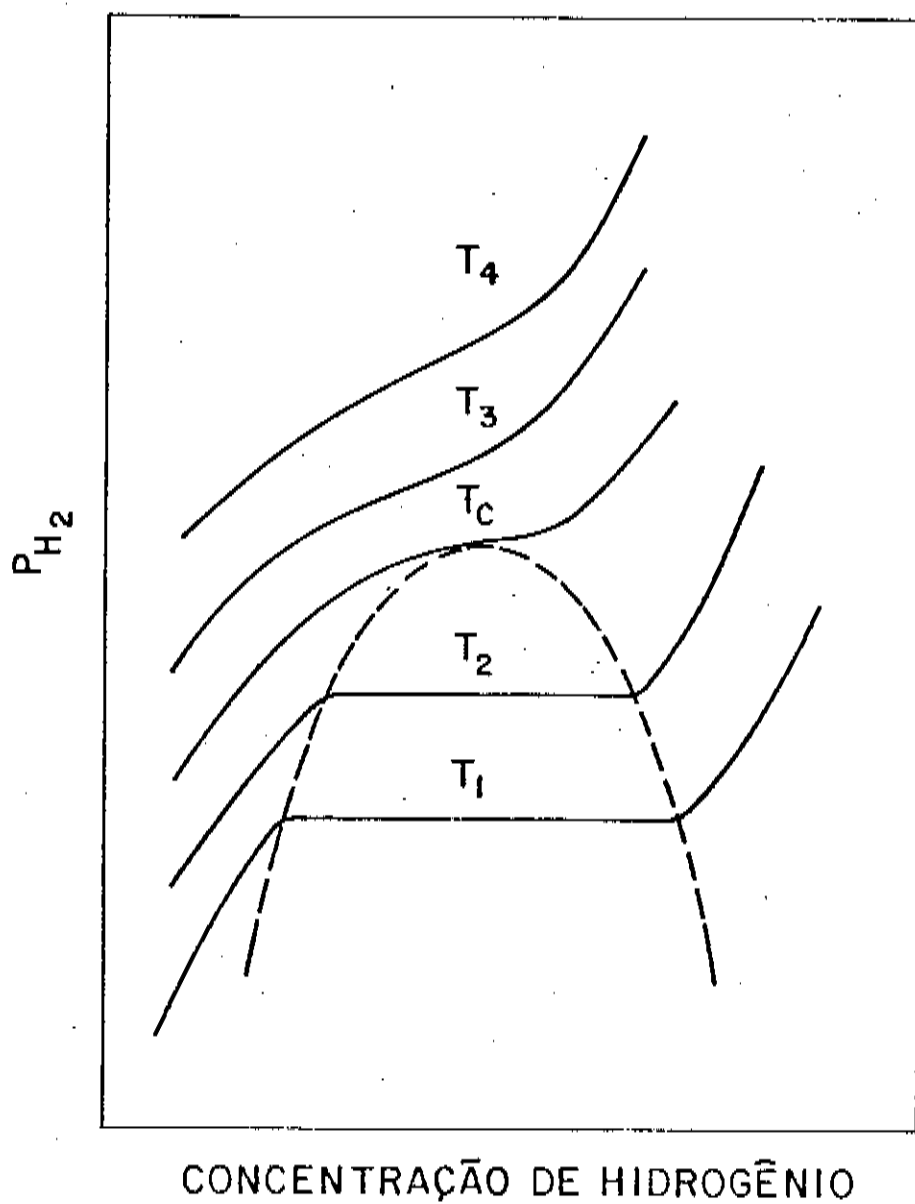


FIGURA 2 - Diagrama P-C-T genérico, mostrando a influência da temperatura nos patamares das curvas isotermas.

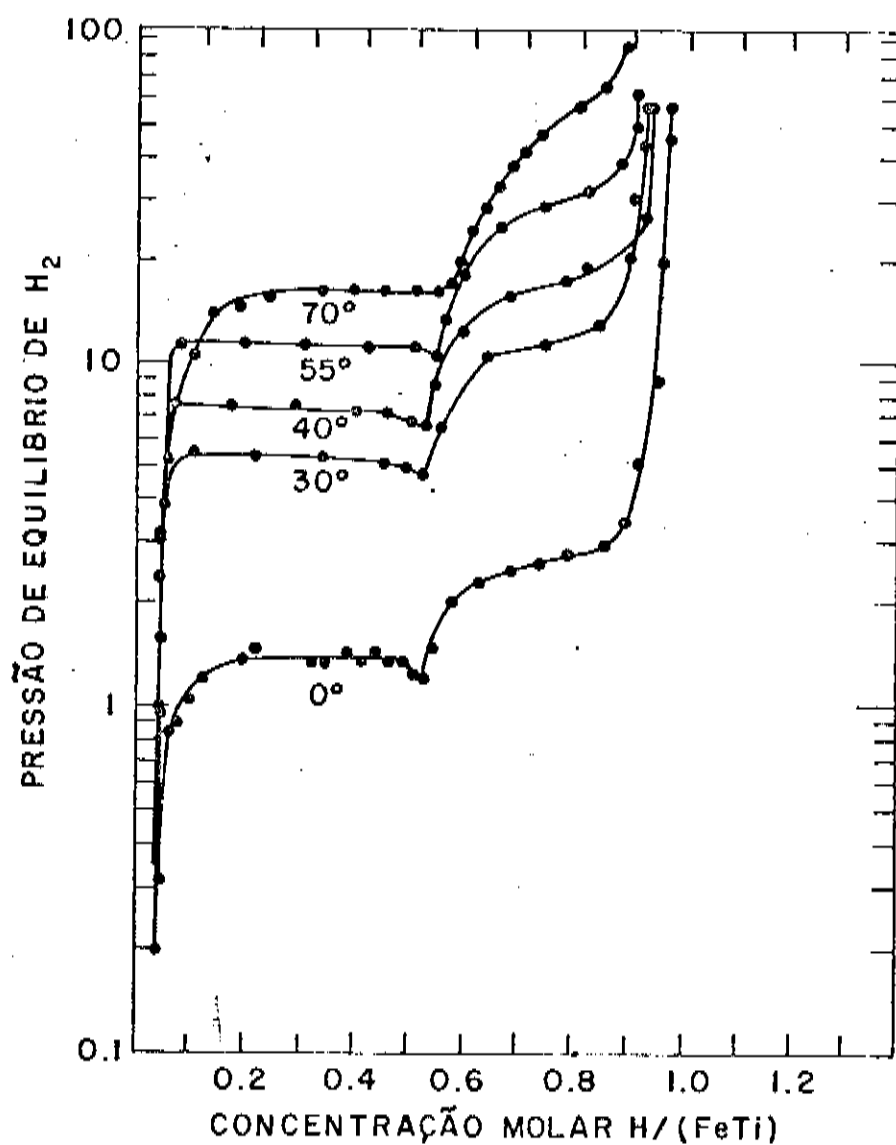


FIGURA 3 - Isotermas de absorção no TiFeH_x (R. Wiswall, 1978). Em destaque, a existência de dois patamares para no processo de absorção - desabsorção neste hidreto.

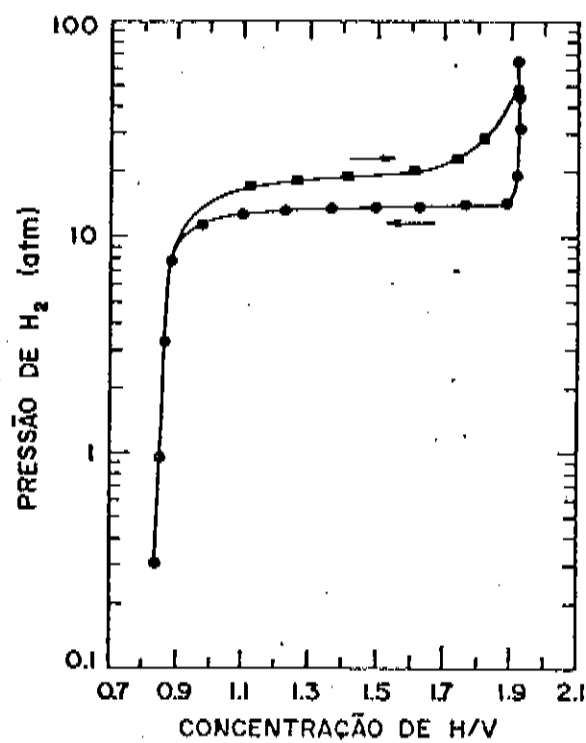


FIGURA 4 - Histerese no processo de absorção e desabsorção no hidreto VH_x (R. Wiswall, 1978).

capítulo III, quando iremos descrever as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho.

1.3. - HIDRETOS METÁLICOS: INTERESSE CIENTIFICO E TECNOLÓGICO

Desde que Thomas Graham descobriu em 1866 a habilidade do metal Pd em absorver grandes quantidades de hidrogênio, um número crescente de pesquisadores em diversas áreas da ciência (Física, Química, Engenharia, etc) têm-se interessado por este fenômeno, não apenas no paládio mas também em outros metais e compostos intermetálicos.

Nestes últimos anos, o interesse por hidretos metálicos tem aumentado significativamente, graças a possível crise energética mundial, provocada pela hipótese de escassez de combustíveis não renováveis a médio prazo. Tal interesse gira em função da idéia de utilização do hidrogênio como combustível, e de hidretos como meio eficaz de armazená-lo.

O hidrogênio apresenta três vantagens básicas como combustível: possui alta taxa de combustão, não é poluente (o resíduo final da combustão é H_2O) e, finalmente, constitui-se numa fonte inesgotável de energia, desde que pode ser obtido a partir da hidrólise da água. Já os hidretos metálicos apresentam algumas vantagens em relação aos meios convencionais de armazenamento. Na forma gasosa de armazenamento, os cilindros são muito pesados além de terem baixo fator de segurança devido as altas pressões de H_2 utilizadas. Por outro lado, na forma líquida existe a necessidade de tanques pesados e isolados termicamente, além de grande quantidade de energia necessária para a sua

liquefação, tornando o método excessivamente antieconômico.

Entretanto "a economia do hidrogênio" envolve ainda muitas dificuldades de ordem econômica e tecnológica. Os hidretos que apresentam características de interesse tecnológico ainda são relativamente caros e, dentre estes hidretos, nenhum possui todas as características tecnologicamente ideais de um bom armazenador de hidrogênio. Dentre estas características destacamos:

- a) Alta razão hidrogênio/metál, ou seja, densidade volumétrica de hidrogênio no metal maior que a do H_2 líquido ou gasoso.
- b) Baixa entalpia de formação, isto é, pouca energia necessária para a liberação de hidrogênio do metal.
- c) Baixa pressão de equilíbrio metal-hidrogênio (~ 1 atm).
- d) Rápida taxa de absorção e desabsorção hidrogênio-metal.
- e) Compostos metálicos de baixo custo.

Neste contexto, as aplicações práticas de hidretos metálicos estão, a maioria delas, relacionadas com a utilização energética do hidrogênio. Podemos citar a estocagem do hidrogênio em hidretos metálicos com a finalidade de usá-lo como combustível automobilístico, a utilização de energia elétrica ociosa para a produção de hidrogênio através de eletrólise, e posterior armazenamento em hidreto metálico, compressores de hidrogênio, separação de isótopos de hidrogênio, etc (G. Alefeld e J. Wolk, 1971).

1978).

Além da pesquisa tecnológica em hidretos metálicos a pesquisa a nível básico se torna importantíssima, já que os mecanismos de interação hidrogênio-metal estão intrinsicamente relacionados com propriedades macroscópicas relacionadas com características tecnologicamente importantes dos hidretos metálicos e, além disso, eles constituem um vasto e ainda, inexplorado campo de pesquisa do ponto de vista fundamental. A investigação destes mecanismos de interação pode ser realizada através da observação das mudanças estruturais no metal provocadas pelo hidrogênio no seu interior (a nível eletrônico, cristalográfico, magnético, etc), ou pelo estudo da dinâmica do hidrogênio. Neste caso estaria envolvida os mecanismos através dos quais o hidrogênio se difunde através da rede metálica.

É claro que através do conhecimento dos mecanismos de interação hidrogênio-metal, será possível a obtenção de métodos sistemáticos de melhoria das características de interesse tecnológico dos hidretos metálicos. Existem vários métodos de investigação a nível fundamental em hidretos metálicos e, dentre eles, vamos discutir a seguir a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) que é a técnica utilizada em nosso trabalho de mestrado.

I.4. - RMN EM HIDRETOS METÁLICOS - RELAXAÇÃO E DIFUSÃO

I.4.1. - CONCEITUAÇÃO FENOMENOLÓGICA DE RMN

A Ressonância Magnética é um fenômeno físico geralmente observado em sistemas que possuem momentos magnéticos e ocorre

quando há sintonia de frequência do sistema de momentos magnéticos, que corresponde a frequência natural de precessão dos momentos na presença de um campo magnético estático e externo, com a frequência de excitação externa (campo magnético alternado, aplicado perpendicularmente ao campo estático, comumente usado para produzir a ressonância). As frequências características de spins nucleares situam-se na faixa de radiofrequência (MHz) e as típicas de spins eletrônicos, na faixa de microondas (GHz).

A importância da ressonância magnética como método de investigação científica provem da sua capacidade em selecionar contribuições a susceptibilidade magnética total do sistema investigado, mesmo aquelas mais fracas, além de fornecer informações estruturais geralmente difíceis de serem obtidas através de outros métodos de investigação como, por exemplo, estrutura cristalina, localização de átomos em redes cristalinas, estruturas eletrônicas e transições de fase estrutural e magnética. Em hidretos metálicos a RMN tem sido frequentemente poderosa no estudo da difusão do hidrogênio no interior de matrizes metálicas.

Numa experiência típica de RMN a amostra a ser investigada é colocada no interior de uma bobina de rf, posicionada dentro de um campo magnético externo $\vec{H}_0 = H_0 \vec{z}$, conhecido. Nesta situação, os spins nucleares precessionam em torno de $\vec{H}_0$ com frequência de Larmor $\omega = \gamma H_0$, onde γ é a razão giromagnética dos spins nucleares.

Num determinado instante t , uma excitação (radiofrequência) é aplicada à bobina de modo que o campo

oscilante $\vec{H}_1$ resulte perpendicular ao campo externo $\vec{H}_0$. O campo magnético resultante sobre o sistema de spins será:

$$\vec{H} = H_1 (\cos \omega t \vec{x} + \sin \omega t \vec{y}) + H_0 \vec{z} \quad (I.4.1.1)$$

Duas técnicas de RMN são conhecidas e largamente utilizadas. Na primeira, chamada RMN de onda contínua (cw), a radiofrequência é aplicada na amostra de forma contínua no tempo com a frequência fixa, enquanto o módulo de $\vec{H}_0$ é variado dentro de um intervalo conhecido em torno do suposto campo de ressonância. Na segunda técnica, chamada RMN pulsada, aplica-se a radiofrequência somente durante um curto intervalo de tempo (ou seja, um trem de onda de duração t) com frequência tal que a condição de ressonância seja estabelecida ($\omega = \gamma H_0$). Neste caso, pode-se escolher convenientemente t e H_1 tal que o sistema de spins precessione em torno de $\vec{H}_0$ num ângulo preestabelecido $\theta = \gamma H_1 t$. Deste modo, pode-se gerar pulsos com $\theta = \pi/2$ (pulso $\pi/2$) ou $\theta = \pi$ (pulso π).

Usando as duas técnicas é possível estudar as principais interações magnéticas por RMN, tais como: interações dipolares magnéticas entre spins nucleares, interações quadrupolares e interações dos spins nucleares com os spins eletrônicos, quando tratamos de sistemas metálicos (mecanismos de Korringa). Na RMN de onda contínua os efeitos das interações dipolares magnéticas e quadrupolares são observadas na largura e pelo "splitting" da linha de ressonância, respectivamente, enquanto o efeito dos elétrons de condução é observado pelo deslocamento na frequência de ressonância do sistema, denominado Knight-shift.

Na RMN pulsada os mecanismos de relaxação são estudados com riqueza de detalhes e os tempos de relaxação spin-réde (T_1) e spin-spin (T_2) são determinados geralmente com alta precisão. Especificamente, no caso de hidretos metálicos onde o mecanismo de difusão dos átomos de hidrogênio comumente predomina em amplos intervalos de temperatura, é possível o estudo dos responsáveis pela mobilidade do hidrogênio na matriz metálica. A difusão do átomo H se processa através de saltos por entre os diversos sítios intersticiais da matriz e predomina em temperaturas intermedias e elevadas. Em baixas temperaturas os mecanismos predominantes são, o de tunelamento, uma vez que o átomo H não pode ser termicamente excitado o suficiente para ultrapassar a barreira de potencial que o separa de um sítio a outro, e, o mecanismo de Korringa (relaxação via interação do sistema de spin com os elétrons de condução da matriz metálica).

Apesar das duas técnicas de RMN serem complementares em termos de informação, nós estamos particularmente interessados na RMN pulsada, uma vez que é objetivo de nosso estudo determinar as energias de ativação para o processo de difusão do hidrogênio por entre os diversos sítios intersticiais no hidreto. Estas energias podem ser determinadas a partir dos dados experimentais obtidos para os tempos de relaxação T_1 e T_2 por RMN pulsada como veremos no final deste capítulo. Na sequência, faremos uma breve discussão dos mecanismos de RMN e dos modelos geralmente utilizados na descrição da difusão do hidrogênio em sistemas metálicos.

I.4.2. - DESCRIÇÃO DO FENOMENO DE RMN

Deescrevemos nesta seção um sistema de spins nucleares ($I = 1/2$), particularmente interessante em nosso estudo que trata da RMN de prótons ^1H em hidretos metálicos, os quais possuem spin igual a $1/2$ (Abragham, 1961). Inicialmente vamos considerar o sistema de spins nucleares em equilíbrio térmico e imerso num campo magnético externo e estático H_0 . Nesta situação, o sistema é descrito pela Hamiltoniana:

$$H = - \vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = - \gamma I H_0 = \pm \gamma \hbar / 2 H_0 \quad (I.4.2.1)$$

se o campo for aplicado na direção de quantização $\vec{z}$ e onde $\vec{\mu}$ é o momento magnético nuclear e I seu spin nuclear.

Definindo N_+^0 e N_-^0 como os números de spins nucleares nos estados $+1/2$ e $-1/2$, respectivamente, e definindo W_+ e W_- como as probabilidades de transição induzidas do estado $+1/2$ para $-1/2$ e do estado $-1/2$ para $+1/2$, respectivamente, então no equilíbrio térmico, teremos:

$$N_+^0 W_+ = N_-^0 W_- \quad (I.4.2.2)$$

com a relação entre as populações satisfazendo a distribuição de Boltzman

$$N_+^0 / N_-^0 = \exp (-\gamma \hbar H_0 / kT) \quad (I.4.2.3)$$

Isto significa que os spins se excitam termicamente, absorvendo energia do reservatório térmico passando do estado de menor energia $(-1/2)$ para o de maior $(+1/2)$, ou vice-versa, passando do estado $(+1/2)$ para o $(-1/2)$, entregando energia para o reservatório, entretanto, o número de spins que se excitam ou desexcitam por intervalo de tempo é o mesmo, mantendo a razão de população em cada estado constante. No caso de hidretos metálicos, a rede metálica faz o papel do reservatório (Slichter, 1978).

Aplicando-se uma perturbação dependente do tempo nesta situação de equilíbrio, um campo alternado de radiofrequência, com $\vec{H}_1$ polarizado perpendicularmente a $\vec{H}_0$, a equação de Schoendinger para o sistema será:

$$-\hbar/i \partial \psi / \partial t = -\gamma \hbar (H_0 I_z + H_1 (I_x \cos \omega t + I_y \sin \omega t)) \psi \quad (1.4.2.4)$$

Usando os operadores exponenciais de rotação podemos efetuar uma mudança do referencial estático inicial para um referencial girante com $\vec{H}_1$. Assim:

$$\psi = \exp(-i\omega I_z t) \psi' \quad (1.4.2.5)$$

e impondo a condição de ressonância, $\omega = \gamma H_1$, chegamos a equação:

$$-\hbar/i \partial \psi' / \partial t = -\gamma \hbar H_1 I_z \psi' \quad (1.4.2.6)$$

cuja solução é:

$$\psi'(t) = \exp(i \gamma H_1 I_z t) \psi'(0) \quad (1.4.2.7)$$

onde em $t=0$, a rf ainda não está aplicada e, portanto, $\psi'(0) = \psi(0)$. As magnetizações medidas nas direções X e Y são nulas ($\langle \mu_X(0) \rangle = \langle \mu_Y(0) \rangle = (0)$). O valor médio da magnetização na direção $\vec{z}$ pode ser calculado, usando a expressão (1.4.2.7):

$$\langle \mu_z(t) \rangle = \int \psi'^*(t) \mu_z \psi(t) dt = \langle \mu_z(0) \rangle \cos \gamma H_1 t \quad (1.4.2.8)$$

Desta última equação concluímos que a direção da magnetização do sistema de spins oscila no tempo entre $+\langle \mu_z(0) \rangle$ e $-\langle \mu_z(0) \rangle$, podendo particularmente, se posicionar transversalmente a $\vec{H}_0$.

Se interrompermos por um determinado instante a radiofrequência aplicada, ou seja, se fizermos $H_1 = 0$, a magnetização do sistema retornará a direção original, paralela ao campo estático $\vec{H}_0$. Este retorno é acompanhado de transferência de energia do sistema para a rede e ocorre num tempo característico chamado tempo de relaxação spin-rede T_1 .

Voltando a variação na população de spins em cada estado, num instante em que a rf for interrompida, a variação na população do estado $(+1/2)$ seria:

$$dN_+/dt = N_-W_+ + N_+W_- \quad (1.4.2.9)$$

definindo $N = N_+ + N_-$ e $n = N_+ - N_-$, obtemos de (1.4.2.9):

$$dn/dt = (n_0 - n)/T_1 \quad (I.4.2.10)$$

onde $n_0 = N \left(\frac{W_{\uparrow} - W_{\downarrow}}{W_{\uparrow} + W_{\downarrow}} \right)$ e $T_1 = (W_{\uparrow} + W_{\downarrow})^{-1}$, e a solução para "n" será:

$$n = n_0 (1 - \exp(-t/T_1)) \quad (I.4.2.11)$$

Concluimos por esta última equação que T_1 caracteriza o tempo necessário para que se restabeleça o equilíbrio térmico no sistema de spins, ou seja, a mesma distribuição de spins nos dois estados possíveis, quando antes da aplicação do campo de radiofrequência. Este tempo característico T_1 chama-se tempo de relaxação spin-rede.

Outro mecanismo de relaxação ao qual iremos nos referir mais adiante é o de spin-spin ou transversal. Por este mecanismo as componentes transversais da magnetização do sistema de spins no plano XY, defasadas devido as interações dipolares múltiplas, decaem exponencialmente com um tempo característico T_2 , chamado tempo de relaxação spin-spin, sem trocar energia com o reservatório.

I.4.3. - MEDIDAS DE TEMPO DE RELAXAÇÃO T_1 E T_2

Como fizamos anteriormente, em RMN pulsada é aplicado na amostra um pulso de radio frequência de amplitude H_1 com um tempo de duração t especificado. Na condição de ressonância, a

magnetização do sistema irá girar em torno de H_1 no sistema de referência girante com frequência γH_1 . Se H_1 for aplicado durante um tempo t , na condição de ressonância, a magnetização do sistema irá girar de um ângulo $\theta = \gamma H_1 t$, de acordo com a equação (I.4.2.8). Pode-se escolher um campo de amplitude e duração adequados para se produzir rotações de $\pi/2$ ou π radianos. Nestas condições, os pulsos são chamados, pulso - $\pi/2$ e pulso - π , respectivamente.

Para a medida do tempo de relaxação T_1 , uma sequência de dois pulsos pode ser utilizada: o primeiro pulso é usado para preparar o sistema de spins numa certa condição de não-equilíbrio, enquanto que o segundo serve para monitorar o estado do sistema, dependente de T_1 , após um certo tempo durante o qual o sistema está relaxando para sua posição inicial de equilíbrio.

Uma sequência típica é a chamada $(\pi/2 - \pi/2)$. Nesta, o primeiro pulso $\pi/2$ prepara o sistema (gira a magnetização de $\pi/2$ rad em relação a direção $\vec{z}$ do campo estático $\vec{H}_0$). O segundo pulso mede a magnetização após um certo tempo de espera (τ). Nesta sequência, a magnetização do sistema de spins é dada por:

$$M(\tau) = M_0 (1 - \exp(-\tau/T_1)) \quad (\text{I.4.3.1})$$

Variando-se o tempo (τ) de espaçamento entre os dois pulsos, obtém-se $M(\tau)$ correspondente a estados de não equilíbrio, conforme ilustrado na figura 5.

Este método foi escolhido por nós devido as suas vantagens apresentadas sobre os demais métodos na medida das intensidades para o caso de grandes amostras como são os hidretos

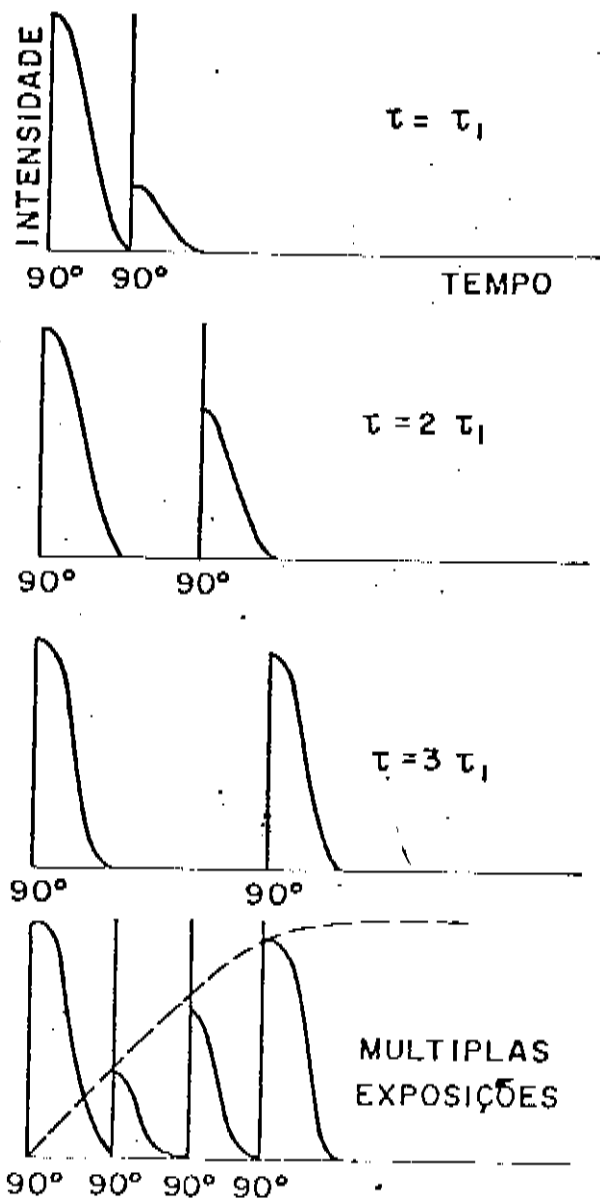


FIGURA 5 - Sequências de pulsos $\pi/2 - \tau - \pi/2$, mostrando o aumento da intensidade da magnetização com o aumento do tempo entre pulsos (τ).

e, também, devido ao fato de que no método $(\pi/2 - \pi/2)$ o tempo de atraso entre os dois pulsos pode ser tomado arbitrário, independente do valor de T_1 , sendo mais eficiente que o método $\pi - \pi/2$, por exemplo, quando $T_2 < T_1$. Para a medida de T_1 o valor de M_0 na equação (I.4.3.1) pode ser determinado após o primeiro pulso.

O tempo de relaxação spin-spin é a constante de tempo que descreve o decaimento exponencial da magnetização no plano X-Y. Este tempo de relaxação é geralmente composto de duas contribuições: um tempo intrínseco de relaxação T_2 que caracteriza o decaimento de spins sem efeito de inomogenidade do campo magnético externo e um tempo T_2^* que leva em consideração a dispersão na frequência de Larmor ($= \gamma \Delta H_0$) devido a inomogenidade do campo magnético, tal que:

$$(T_{2m})^{-1} = (T_2)^{-1} + (T_2^*)^{-1} = (T_2)^{-1} + \gamma \Delta H_0 \quad (I.4.3.2)$$

se T_{2m} for dominado pela inomogenidade do campo magnético, sua medida não dará informações sobre a amostra uma vez que T_2 , relacionado com o decaimento da magnetização do sistema de spins, é o parâmetro fundamental a ser determinado experimentalmente.

Em 1950, Hahn idealizou uma técnica de pulsos chamada spin-echo com o objetivo de medir T_2 removendo efeitos de inomogenidade $\gamma \Delta H_0$. A técnica consiste no seguinte: suponha um pulso $-\pi/2$ aplicado em $t=0$, num sistema de spins onde a contribuição $\gamma \Delta H_0$ predomina. Imediatamente após a aplicação deste pulso, os spins se defasam no plano X,Y (Referencial Girante) e, como resultado, não haverá mais resultante neste plano após um

certo tempo. Suponha que num tempo após, um pulso $-\pi$ seja aplicado ao longo do eixo-x. Seguindo este pulso, o sistema de spins começa a entrar novamente em fase resultante numa magnetização refocalizada ao longo do eixo-y, dando origem a um "echo" em 2τ , uma vez que o tempo requerido para a refocalização da magnetização é o mesmo que o sistema de spins leva para defasar. O "spin-echo" consiste de dois "free-induction-decays" (FID) e é tal que o "echo" terá o mesmo sinal do FID gerado pelo primeiro pulso $\pi/2$, como na figura 6. É importante notar aqui que o spin-echo tem origem exclusivamente na refocalização da magnetização que se reagrupa ao longo de uma determinada direção devido a ação do pulso π e, portanto, este efeito independe da inhomogenidade do campo. A amplitude do echo deve decair, então, com uma constante de tempo característica que é o tempo de relaxação spin-spin (T_2).

Na prática a medida de T_2 é feita de maneira mais conveniente: em vez de apenas um pulso $-\pi$, aplica-se um trem de pulsos $-\pi$, igualmente espaçados de um tempo 2τ e deslocados de $\pi/2$ em fase com relação ao primeiro pulso $-\pi$. Com esta sequência de pulsos, é gerada uma sequência de echos, formados ao longo de H_1 no sistema girante. Esta sequência, chamada de Carr-Purcell (1954), Meiboom-Gill (1958) (CPMG), está esquematizada na figura 7. Na sequência CPMG a envolvente dos echos conforme mostra a figura 7, decai exponencialmente segundo a expressão:

$$M(\tau) \propto \exp(-\tau/T_2) \quad (1.4.3.3)$$

Deste modo, o ajuste da envoltória dos echos em função de $t = 2\tau$,

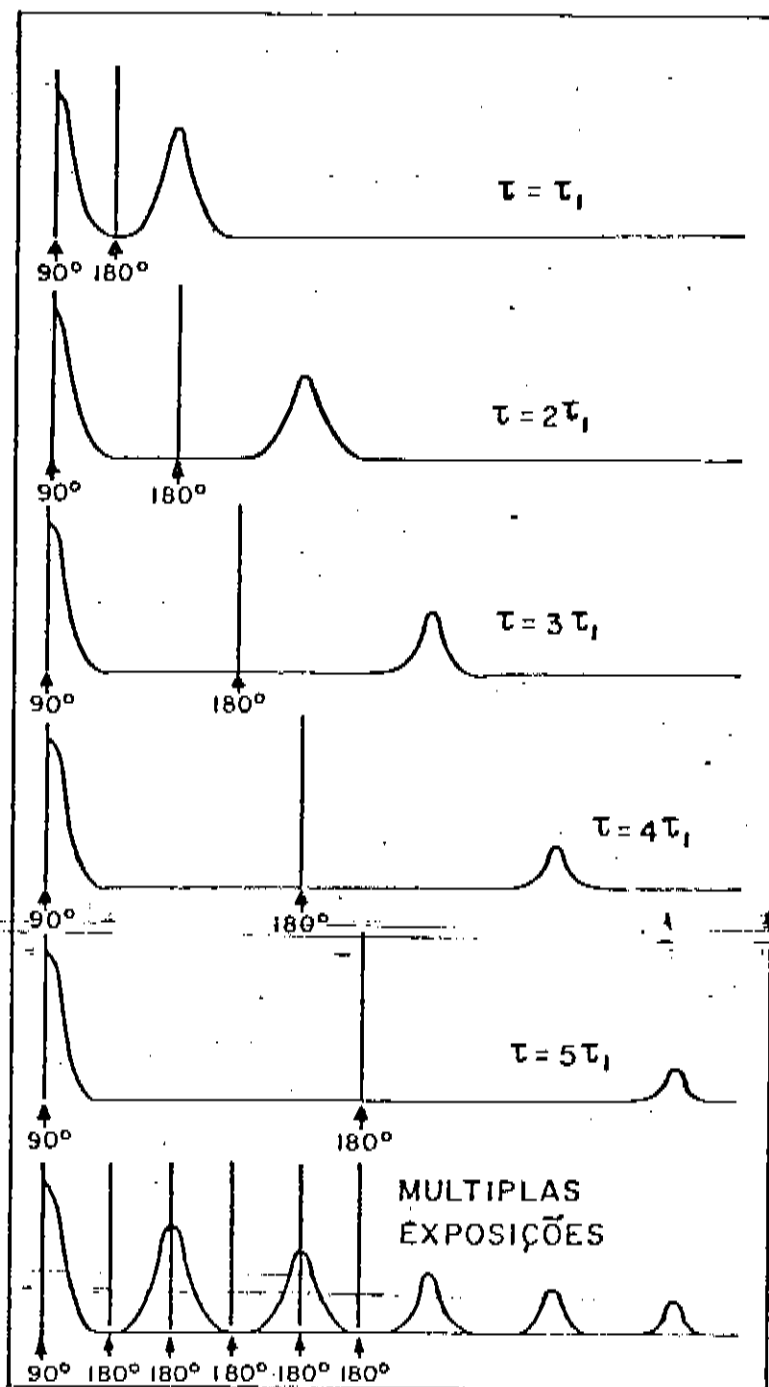


FIGURA 6 - Sequências de pulsos $\pi/2$ π π , mostrando o decaimento da intensidade do "echo" com o aumento do tempo entre pulsos (τ).

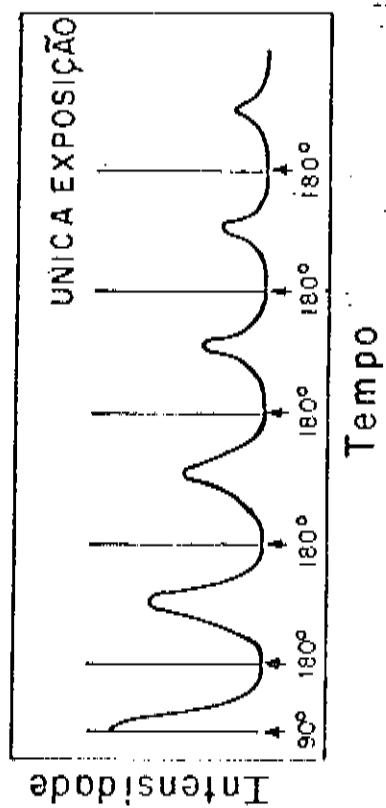


FIGURA 7 - Sequência de pulsos para medida de T_2 pelo método de Carr-Purcell - Meiboom-Gill.

4 τ , 6 τ , etc, permite obter T_2 diretamente.

Outra grande vantagem deste método é que, além dos efeitos de inhomogeneidade do campo estático, os efeitos de difusão também são eliminados desde que o processo de relaxação é observado em passagem única. Por isto a técnica de CPMG foi por nós utilizada, uma vez que os efeitos de difusão são consideráveis em hidretos metálicos, como veremos adiante.

I.4.4. - RELAXAÇÃO EM HIDRETOS METÁLICOS

O hidrogênio em hidretos metálicos apresenta grande mobilidade a temperaturas normais, geralmente muitas ordens de grandeza maior que a mobilidade de outros átomos intersticialmente dissolvidos em matrizes metálicas. Esta alta mobilidade do hidrogênio tem sido atribuída a possibilidade da interação hidrogênio-metal ser muito fraca tal que as barreiras do potencial entre sítios em equilíbrio seriam relativamente baixas. Então, a temperaturas normais e intermediárias, o mecanismo mais provável da difusão seria a difusão termicamente ativada que consiste em saltos dos átomos de hidrogênio por sobre as barreiras de potencial entre os diversos sítios da matriz metálica.

Usualmente é assumido que o processo de saltos é um evento aleatório de modo que a difusão consistiria de saltos entre sítios, sem correlação. A RMN tem sido uma ferramenta eficiente e vem sendo usada com bastante frequência na caracterização dos mecanismos de relaxação em hidretos metálicos. Particularmente, a difusão do hidrogênio manifesta-se como um

efeito muito claro, influenciando os tempos de relaxação T_1 e T_2 dos prótons ^1H no hidreto. Veremos mais adiante que a medida de T_1 e T_2 em função de temperatura, na região de temperatura onde o mecanismo de difusão predomina, permite a determinação direta de importantes parâmetros de difusão como a energia de ativação e frequência de saltos do hidrogênio entre os sítios.

A seguir, discutiremos sucintamente os principais modelos de relaxação e difusão que nos permitirão obter essas informações a cerca do movimento difusivo do hidrogênio em redes metálicas.

I.4.4.1. - MODELO BPP - (BLOEMBERGEN, PURCELL E POUND)

Para um sistema de spins nucleares, tal como o hidrogênio em hidretos metálicos, com as interações entre spins do hidrogênio predominantes e as interações entre o hidrogênio e os spins nucleares dos átomos da matriz metálica desprezíveis, geralmente é utilizado um modelo de difusão desenvolvido por Bloembergen, Purcell e Pound (modelo BPP 1948) na qual as razões de relaxação T_{1d}^{-1} e T_{2d}^{-1} são obtidas em termos da densidade espectral $J_q(\omega)$ ($q = 0, 1, 2$) dos campos dipolares variante no tempo.

Este modelo, originariamente proposto para a difusão em líquidos, parte da interação dipolar entre dois spins I_1 e I_2 , usando a seguinte Hamiltoniana perturbativa e dependente do tempo:

$$H_{12} = \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 / r_{12}^3 (\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 - 3 (\vec{I}_1 \cdot \vec{r}_{12}) (\vec{I}_2 \cdot \vec{r}_{12}) / r_{12}^2) \quad (\text{I.4.4.1})$$

onde γ_1 e γ_2 são as razões giromagnéticas dos núcleos e r_{12}^+ a distância do spin I_1 do spin I_2 . Bloembergen e outros desenvolveram esta hamiltoniana até chegarem as razões de relaxação T_{1d}^{-1} e T_{2d}^{-1} , supondo um movimento aleatório dos spins num meio contínuo e isotrópico, obtendo para o caso de spins idênticos $I_1 = I_2$, as seguintes expressões:

$$T_{1d}^{-1} = 3/4 \gamma^4 h^2 I(I+1) (J_1(\omega_0) + J_2(2\omega_0)) \quad (I.4.4.2)$$

$$T_{2d}^{-1} = 3/8 \gamma^4 h^2 I(I+1) (J_0(0) + 10J_1(\omega_0) + J_2(2\omega_0)) \quad (I.4.4.3)$$

onde as funções de densidade espectral $J_q(\omega)$ são dadas por:

$$J_q(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_q(t) \exp(-i\omega t) dt, \quad q = 0, 1, 2 \quad (I.4.4.4)$$

onde $G_q(t)$ são as funções de autocorrelação do campo dipolar, dadas por:

$$G_q(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F^q(t'-t) F^q(t') dt' \quad (I.4.4.5)$$

e onde $F^q(t)$ são funções temporais, obtidas a partir da hamiltoniana (I.4.4.1), dadas por:

$$F_{ij}^0 = (1 - 3\cos^2 \theta_{ij})/r_{ij}^3 \quad (I.4.4.6)$$

$$F_{ij}^1 = \sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} \exp(i\phi_{ij})/r_{ij}^3$$

$$F_{ij}^2 = \sin^2 \theta_{ij} \exp(2i\phi_{ij})/r_{ij}^3$$

onde θ e ϕ são ângulos polares e os índices i, j , identificam os i -ésimo e j -ésimos spin nuclear. Bloembergen propôs que as

funções de correlação (I.4.4.5), devido a difusão dos átomos de spins nuclear I, decai exponencialmente no tempo de acordo com a expressão:

$$G_Q(t) = G_Q(0) \exp(-t/\tau_C) \quad (I.4.4.7)$$

onde o fator $G_Q(0)$ depende de $\sum_{ij} r_{ij}^{-3}$ e, portanto, o modelo BPP é sensível a estrutura do meio. O parâmetro τ_C na expressão (I.4.4.7) é um tempo característico do movimento aleatório, chamado de tempo de correlação. Bloembergen, estudando a difusão em líquidos, usou para uma expressão estatística devido a Debey, inversamente proporcional a temperatura, igual a:

$$\tau_C = 4\pi\eta a/3kT \quad (I.4.4.8)$$

onde η é a viscosidade do líquido, "a" é o livre caminho médio das moléculas, k é a constante da Boltzman e T a temperatura. Neste caso, τ_C seria o tempo médio para que uma molécula seja espalhada por outra.

Para os hidretos metálicos, o tempo de correlação adquire uma outra forma, graças ao mecanismo de difusão do hidrogênio na rede metálica, através de saltos de um sítio para outro. Neste caso caracteriza o tempo médio de permanência do hidrogênio em um sítio para outro, sendo necessário uma energia de ativação E_a para que o hidrogênio possa ultrapassar a barreira de potencial. Arrhenius propôs para τ_C a seguinte expressão:

$$\tau_C = \tau_0 \exp(E_a/kT) \quad (I.4.4.9)$$

onde τ_0 é um fator pré-exponencial que caracteriza o tempo médio de permanência do hidrogênio fora do sítio, E_a é a energia de ativação para a difusão, ou equivalentemente, a entalpia do movimento, e T a temperatura.

Definindo $y = w\tau_0$, as equações (I.4.4.2) e (I.4.4.3), adquirem a seguinte forma:

$$T_{1D}^{-1} = 2/3 \gamma^2 M_{2H} / w (y/(1+y^2) + 4y/(1+y^2)) \quad (I.4.4.10)$$

$$T_{2D}^{-1} = 4/3 \gamma^2 M_{2H} / w (3/2 y/(1+4y^2) + 15/4 y/(1+y^2) + 9/4y) \quad (I.4.4.11)$$

onde w é a frequência de precessão de Larmor e $M_{2H} = 3/5 \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) \sum_{ij}^{-6}$ é o segundo momento para um sistema de spins iguais $I_1 = I_2$.

A análise dos dados experimentais de T_{1D} e T_{2D} usando o modelo de BPP permite obter então informações importantes como a energia de ativação E_a e a frequência de saltos $\nu = \tau_0^{-1}$ do processo de difusão, bem como informações concernentes aos mecanismos de difusão, obtidas a partir dos gráficos da frequência de saltos versus $10^3/T(K)$. A figura 8 mostra o comportamento típico de T_{1D} e T_{2D} , em unidades arbitrárias, em função de $10^3/T(K)$ para um processo de difusão simples (um só tipo de sítio ocupado). A figura 8 mostra que a forma de T_{1D} é simétrica em torno do mínimo. Esta conclusão pode ser obtida da expressão (I.4.4.10), nos extremos ($Y \gg 1$ ou $Y \ll 1$). Nestes limites T_{1D} varia conforme exponenciais, dadas por:

$$\begin{aligned} Y \gg 1: \quad T_{1D} &\propto \exp(+E_a/kT) \\ Y \ll 1: \quad T_{1D} &\propto \exp(-E_a/kT) \end{aligned} \quad (I.4.4.12)$$

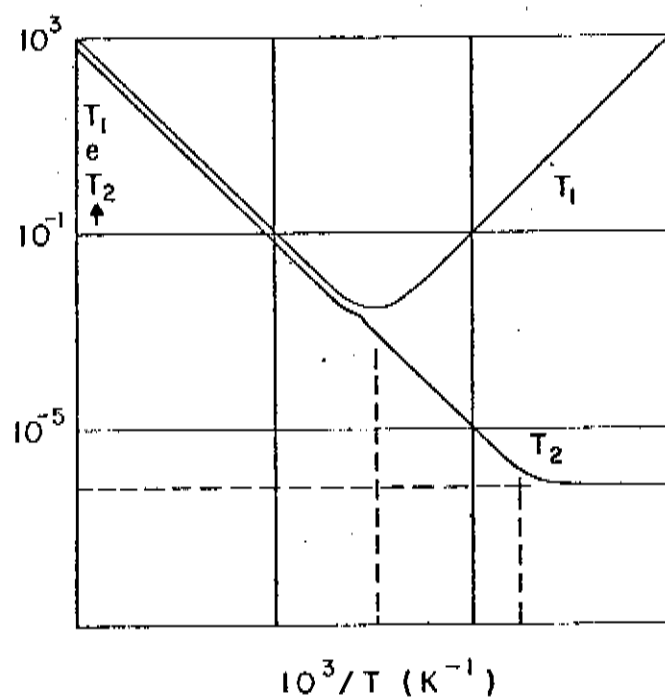


FIGURA 8 - Comportamento de T_1 e T_2 em função da temperatura, pela teoria de BPP (expressões I.4.4.10 e I.4.4.11).

No caso de matrizes metálicas que possuam átomos com spin nuclear tal que a interação destes com os spins nucleares dos átomos de hidrogênio não seja desprezível, a contribuição sobre as razões de relaxação é dada por:

$$(T_{1D}^{HV})^{-1} = \gamma_H^2 M_{2HV} / w \left(\frac{1}{2} \gamma / (1 + (1 - \gamma_V / \gamma_H)^2 \gamma^2) + \right. \\ \left. \frac{3}{2} \gamma / (1 + \gamma^2) + \frac{3}{2} \gamma / (1 + (1 + \gamma_V / \gamma_H)^2 \gamma^2) \right) \quad (I.4.4.13)$$

$$(T_{2D}^{HV})^{-1} = \gamma_H^2 M_{2HV} / w \left(\gamma^2 + \frac{1}{4} \gamma / (1 - \gamma_V / \gamma_H)^2 \gamma^2 + \frac{3}{4} \gamma / (1 + \gamma^2) + \right. \\ \left. \frac{3}{2} \gamma / (1 + (\gamma_V / \gamma_H)^2 \gamma^2) + \frac{3}{2} \gamma / (1 + \gamma_V / \gamma_H)^2 \gamma^2 \right) \quad (I.4.4.14)$$

onde V identifica o spin diferente do spin do hidrogênio, M_{2HV} é o seu segundo momento para um sistema de spins diferente e o γ_V seu fator giromagnético. Assim, as razões de relaxação serão dadas por:

$$T_1^{-1} = T_{1D}^{-1} + (T_{1D}^{HV})^{-1} \quad (I.4.4.15)$$

$$T_2^{-1} = T_{2D}^{-1} + (T_{2D}^{HV})^{-1} \quad (I.4.4.16)$$

A inclusão da contribuição de spins diferentes a T_{1D} devido a interação entre spins diferentes (por exemplo H-V) não altera a sua simetria nos limites de $Y \gg 1$ e $Y \ll 1$. No entanto esta simetria pode as vezes ser quebrada em matrizes metálicas devido a interação dos prótons com os elétrons de condução (modelo de Knight). A contribuição a razão de relaxação spin-rede T_{1e} , devido aos elétrons de condução, é dada pela relação do tipo Korringa:

$$(T_{1e}T)^{-1} = a_s n_s^2(E_F) + a_d n_d^2(E_F) + a_o n_d^2(E_F) = \text{cte} \quad (I.4.4.17)$$

onde a_s , a_d e a_o são as constantes de acoplamento hiperfino devido a polarização de caroço dos elétrons s e d, respectivamente, próximos ao nível de Fermi e n_s e n_d as densidades de estados no nível de Fermi de elétrons tipo s e d respectivamente. Assim a razão de relaxação será dada por:

$$T_1^{-1} = T_{1D}^{-1} + T_{1e}^{-1} \quad (I.4.4.18)$$

Em alguns hidretos metálicos o hidrogênio pode ocupar sítios intersticiais de diferentes tipos provocando uma quebra na simetria da curva de T_{1D} versus $10^3/T(K)$ e, em consequência, mudanças na linearidade de $(\ln \tau_c)$ versus $10^3/T$. Podemos encontrar exemplos onde este fenômeno ocorre no artigo de revisão de Barnes (1981).

I.4.4.2. - MODELO DE TORREY

O modelo de BPP as vezes se torna inadequado ao estudo do movimento do hidrogênio em redes metálicas por não levar em conta os mecanismos de saltos dos átomos de hidrogênio. Torrey (1953), assumindo um movimento aleatório de spins ("Random Walk Motion") recalculou as funções de correlação $G_q(t)$ e densidade espectral $J_q(\omega)$ supondo que os spins saltassem para uma nova posição no interior duma esfera de raio L centrada na sua posição inicial, considerando que este salto ocorreria no instante t , satisfazendo uma distribuição de probabilidade de Poisson. Desprezando interações com a rede e supondo inicialmente um meio isotrópico, Torrey obteve para $G_q(t)$ e $J_q(\omega)$ as seguintes expressões:

$$J_q(\omega) = (8\pi\tau_c/13k^3L^3) G_q(K, 1/2 \omega\tau_c) \quad (I.4.4.19)$$

$$G_q(K, 1/2\omega\tau_c) = \int_0^\infty J_{3/2}^2(K, x) (1 - \text{sen}x/x) / ((1 - \text{sen}x/x)^2 + x^2) dx/x \quad (I.4.4.20)$$

com $k = L/a$, onde "a" é a distância média entre spins e $J_{3/2}(K, x)$ a função de Bessel. Considerando a rede discreta, Torrey obteve para $J(\omega)$,

$$J(\omega) = \tau_c/8\pi^3 \sum_m F_{im}(\vec{r}_m) \int_{\vec{p}} \exp(i\vec{p} \cdot (1 - \vec{A}(\vec{p}))) / (\vec{p}(1 - \vec{A}(\vec{p}))^2 + (\omega\tau_c/2)^2) d^3\vec{p} d^3\vec{r} \quad (I.4.4.21)$$

$$\text{onde: } A(\vec{p}) = 1/z \sum_{j=1}^z \exp(i\vec{p} \cdot \vec{r}_j) \quad (1.4.4.22)$$

sendo z o número de sítios.

Estas expressões bem como aquelas para T_1 e T_2 foram calculadas numericamente e tabuladas por Torrey (1953). O modelo de Torrey foi extendido por Scholl (1974 e 1975) para hidretos policristalinos e por Barton e Scholl (1976) para monocristais com cúbica simples. Os modelos de Torrey (1953) de Scholl e Barton (1976) e de Scholl (1974 e 1975) baseiam nos mesmos mecanismos de interação hidrogênio-metal e tem explicado satisfatoriamente resultados experimentais de hidretos metálicos no limite de baixas temperaturas. No limite de médias e altas temperaturas estes modelos convergem para o modelo BPP, o que se explica devido ao fato de que, neste limite, os mecanismos predominantes de relaxação via difusão dos átomos de hidrogênio são insensíveis a redes cristalinas discretas. Neste caso a difusão ocorre como se fosse do mesmo tipo de difusão observada em líquidos.

RESSONANCIA PARAMAGNETICA ELETRONICA EM COMPOSTOS METALICOS

II.1. - CONCEITUAÇÃO GERAL

Procuraremos descrever sucintamente neste capítulo, os modelos comumente usados no estudo de impurezas magnéticas diluídas em compostos metálicos. Especificamente, abordaremos os efeitos de campo cristalino e de interações de troca entre momentos localizados em metais e os elétrons de condução, sobre os valores medidos do fator-g e na largura de linha de ressonância (Abragham e Blaney, 1970). Este tema começou a ser estudado a cerca de trinta anos atrás com os trabalhos de Kip (1953) no Gd puro e de Owen e outros (1956) no Mn e Cu dopados com Gd, Ag e Mg, tendo o interesse por ele aumentado consideravelmente nos últimos vinte anos, graças ao aperfeiçoamento que, desde então, vem alcançando a técnica de RPE.

A teoria e a técnica básica envolvidas no fenômeno da Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) são similares as de RMN, descritas no capítulo anterior. No caso da RPE o campo magnético externo (H_0) atua alinhando os momentos magnéticos de spin eletrônico, e separando os níveis de energia associados, as diversas componentes de momento magnético (efeito Zeeman eletrônico).

A hamiltoniana que descreve a separação dos níveis de

energia por efeito Zeeman é dada por:

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = g\beta_0 \vec{J} \cdot \vec{H}_0 = g\beta_0 m_J H_0 \quad (\text{II.1.1})$$

onde $\vec{\mu}$ é o momento associado ao spin eletrônico, $\vec{H}_0$ é o campo magnético externo aplicado na direção z de quantização, g é o fator-g eletrônico, β_0 é o magneton de Bohr, $\vec{J}$ é o momento angular do elétron e m o número quântico magnético. Pela regra de seleção $\Delta m = 1$, as transições possíveis ocorrerão entre níveis consecutivos quando a energia do campo de microonda for igual a diferença de energia entre tais níveis. Assim, de (II.1.1) obtemos:

$$h\nu = g\beta_0 H_0 \quad (\text{II.1.2})$$

onde ν é a frequência de microonda. A equação (II.1.2) expressa a condição necessária para que ocorra ressonância magnética.

Os espectros de RPE são obtidos analogamente ao método de onda contínua em RMN, isto é, mantendo-se a frequência de microonda constante e varrendo o campo magnético externo num intervalo conveniente. Normalmente as coordenadas dos espectros de RPE são a derivada da curva de absorção versus o campo magnético externo aplicado. Nos isolantes os espectros possuem forma de linha lorentzianas ou gaussianas, ao passo que nos metais, devido a dispersão da microonda na superfície do metal impedindo que ela penetre profundamente no seu interior (efeito do "skin depth") os espectros possuem uma forma de linha Dysoniana. A figura 9 ilustra dois espectros característicos de

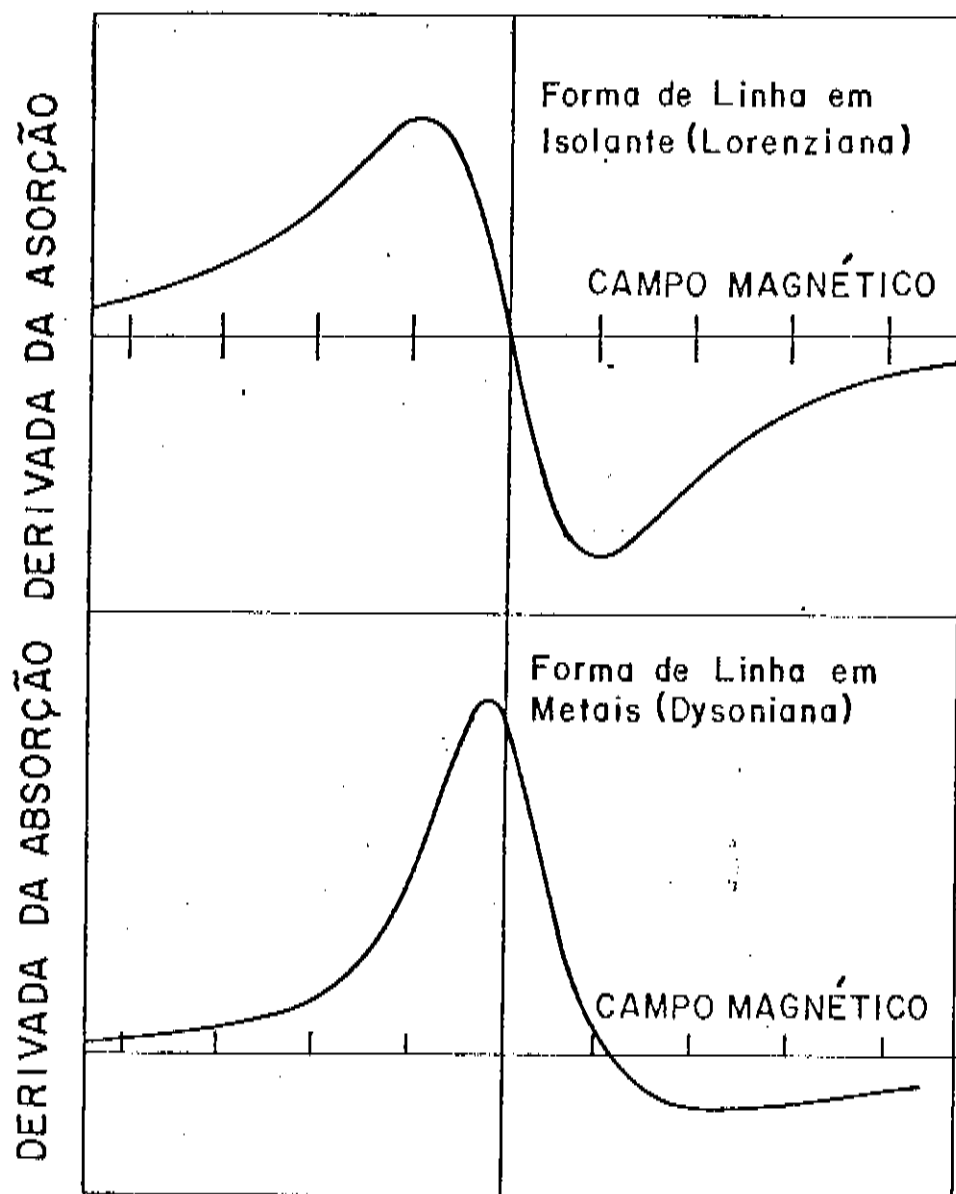


FIGURA 9 - Exemplos de espectros de RPE obtidos em amostras metálicas ou em isolantes.

RPE num isolante e num metal. Nas seções seguintes descreveremos resumidamente os principais parâmetros de RPE que se correlacionam com diversos mecanismos de interação em metais, particularmente aqueles relacionados com o nosso trabalho, tais como interações de troca e efeitos de campo cristalino.

II.2. - INTERAÇÃO ENTRE ELETRONS DE CONDUÇÃO E MOMENTOS MAGNETICOS LOCALIZADOS EM METAIS

Como já citamos, as propriedades dos Ions magnéticos diluídos em matrizes metálicas são afetadas fortemente pelos elétrons de condução. Em 1950, Knight observou um deslocamento na frequência de ressonância nuclear no Cu⁶³. Este fenômeno, chamado "Knight shift", foi explicado considerando uma interação de contato hiperfino entre os momentos magnéticos nucleares e os elétrons de condução.

Este modelo de interação de contato local foi estendido para o caso dos metais dopados com impurezas magnéticas por Zener (1951) e Kasuya (1956), considerando a polarização dos elétrons de condução via interação de troca e alinhamento resultante dos spins da impureza do tipo ferromagnético. Isto equivale a um acoplamento de troca tipo atômico ($J(0)$ positivo) entre os Ions magnéticos resultando num deslocamento de g positivo. Em 1957 Yosida, estudando este modelo, chegou a uma expressão simples para o deslocamento de g resultante da interação $s-d$ (ou $s-f$ para terras raras), considerando a polarização dos elétrons de condução pelos momentos magnéticos localizados dos Ions magnéticos. Entendemos um momento magnético localizados como

sendo aquele associado ao átomo de impureza e que apresenta um grau de liberdade associado ao spin, produzindo uma dependência com a temperatura tipo Curie-Weiss na susceptibilidade magnética a altas temperaturas.

A hamiltoniana escrita por Kasuya (1956) para descrever a interação s-d (ou s-f) tem a seguinte forma:

$$H_{s-f} = - N^{-1} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', n} J(\vec{k}-\vec{k}') \exp(i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_n) ((a_{\vec{k}'}^* + a_{\vec{k}+} - a_{\vec{k}'}^* - a_{\vec{k}-}) S_n^z + a_{\vec{k}'}^* + a_{\vec{k}-} S_n^- + a_{\vec{k}'}^* - a_{\vec{k}+} S_n^+) \quad (II.2.1)$$

onde $J(\vec{k}-\vec{k}')$ é a integral de troca entre o íon de impureza e os elétrons de condução, $\vec{k}$ e $\vec{k}'$ são os vetores de onda dos elétrons de condução, $\vec{r}_n$ é a posição do íon de impureza, S_n é o operador de spin e $a_{\vec{k}\pm}, a_{\vec{k}\pm}^*$ são os operadores de criação e aniquilação para elétrons com vetor de onda $\vec{k}$ e spin $+$ ou $-$. Yosida assumiu funções de onda plana para os elétrons de condução e uma interação Coulombiana (V_C) entre eles e os momentos localizados do tipo local e, por isso, escrita na forma de uma função delta. Este tipo de interação descreve o efeito de blindagem dos elétrons de condução em torno dos momentos localizados. A integral de troca tem a seguinte forma:

$$J(\vec{k}-\vec{k}') = \iint \psi^*(\vec{r}_2) \exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r}_2) V_C \psi(\vec{r}_1) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (II.2.2)$$

onde $\psi(\vec{r})$ representam os momentos localizados e este integral tem

sempre sinal positivo. Com base no modelo de interação tipo atômico, Yosida obteve para o deslocamento de fator-g, positivo, a seguinte expressão

$$\Delta g = N^{-1} N(E_F) J(0) \quad (II.2.3)$$

onde N é o número de células por unidades de volume e $N(E_F)$ a densidade de estados no nível de Fermi. O termo $\vec{K} - \vec{K}' = 0$ na integral de troca em (II.2.3) significa que $J(\vec{K} - \vec{K}')$ é diferente de zero apenas nas vizinhanças de $\vec{K} = \vec{K}'$.

Entretanto existe na literatura resultados experimentais que mostram valores negativos de g , e isto levou Kondo (1962) a propor um modelo complementar para a interação de troca, levando em conta o efeito de mistura covalente entre um orbital 4f e a banda de condução do metal (Anderson e Clogston, 1961). O mecanismo de mistura covalente resulta numa interação de troca usual mas com sinal negativo (tipo antiferromagnético) e, portanto, num $\Delta g < 0$.

Considerando os mecanismos (Kasuya e Kondo) de interação entre elétrons de condução e momentos localizados (s-f ou s-d), podemos escrever o parâmetro de interação de troca efetivo na forma:

$$J_{ef} = J_{at} + J_{mc} \quad (II.2.4)$$

onde J_{at} é a integral de troca direta (Kasuya) e J_{mc} é a constante de interação de troca associada com o mecanismo de Kondo de mistura covalente. O sinal de J_{ef} pode ser, então,

positivo ou negativo, dependendo de qual mecanismo seja dominante.

O modelo de mistura covalente proposto por Kondo possibilitou a interpretação de valores negativos de deslocamento de g em muitos sistemas metálicos, como por exemplo no sistema Au:Yb (Watson e outros 1965) onde $J_{ef} = -0,84$, tal que $J_{mc} > J_{at}$.

Por outro lado, o efeito de mistura covalente só é efetivo para íons cujo nível $4f$ situa-se muito próximo do nível de Fermi, ou seja, para íons instáveis em valência como os de Yb, Ce e Eu.

II.3. - ALARGAMENTO TERMICO DA LINHA DE RPE

Além do deslocamento do fator- g outras propriedades de RPE em ligas metálicas dopadas com impurezas magnéticas como por exemplo, a largura de linha de ressonância, são influenciadas pela interação entre os momentos localizados da impureza e os elétrons de condução. As primeiras observações deste efeito foram feitas por Knight (1949), simultaneamente com a observação do deslocamento fator- g , por RMN no Cu^{63} , Al^{27} e Lu^7 . Korringa (1950) desenvolveu uma teoria para os tempos de relaxação nuclear em metais e, tal como no modelo de Kasuya, considerou a interação hiperfina entre os elétrons de condução e os núcleos como mecanismo responsável pela relaxação. Desta teoria Korringa obteve uma relação entre o deslocamento de Knight ($\Delta H/H$), o tempo de relaxação spin-rede (T_1) e a temperatura, conhecida como "Relação de Korringa", dada por:

$$T_1^{-1} = \pi/K (\Delta H/H)^2 g_n^2 KT \quad (II.3.1)$$

Hasegawa (1959) desenvolveu o primeiro tratamento compreensivo sobre o problema de ressonância de impurezas magnéticas em metais, no qual os momentos localizados e os elétrons de condução relaxariam entre si e diretamente com a rede. Cada processo é caracterizado pelas razões de relaxação δ_{ie} , δ_{ei} , δ_{el} e δ_{il} onde os índices i, e, e l, referem-se a impureza, elétron de condução e rede respectivamente. Um dos seus casos particulares está previsto um efeito de engarrafamento (bottleneck effect) na ressonância, na qual a razão de relaxação impureza-elétrons de condução é maior que a razão de relaxação elétron de condução-rede e a relaxação direta impureza-rede é desprezível. Fisicamente, tal situação corresponde a uma interação de troca tão forte, que os dois tipos de spin (impureza e elétron de condução) estão fortemente acoplados, não podendo exercer torque um sobre o outro.

Hasegawa mostrou que a razão de relaxação de um momento local $g_s = 2$ com a rede via elétrons de condução no regime de engarrafamento é dada pela expressão:

$$\delta_m = \delta_{el}/(\delta_{ei} + \delta_{el}) \delta_w \text{ Kor} \quad (II.3.2)$$

onde $\delta_w \text{ Kor}$ é a razão de Korringa derivada em analogia a RMN, dada por:

$$\delta_w \text{ Kor} = \pi/K |J n(E_F)|^2 KT \quad (II.3.3)$$

e ainda uma redução no deslocamento de g, dado por:

$$\Delta g = \Delta g_0 \delta_{el}^2 / (\delta_{ei} + \delta_{el})^2 \quad (II.3.4)$$

onde Δg_0 é o deslocamento de g na ausência do engarrafamento (deslocamento de Yosida). Esta situação foi considerada como sendo a responsável pelas propriedades de ressonância magnética em ligas metálicas diluídas, observadas por Owen e outros (1956, 1957).

Orbach e Spencer (1968) e Burr e Orbach (1967) desenvolveram um estudo dos processos de relaxação, especialmente em metais dopados com impurezas magnéticas de terras raras, considerando a interação de troca entre a impureza e os elétrons de condução, dada pela Hamiltoniana:

$$H_{ex} = -2J/N \sum_j \vec{S}_j \cdot \vec{s} \delta(\vec{r}_j - \vec{r}) \quad (II.3.5)$$

onde N é o número de células por unidade de volume, J é a constante de acoplamento de troca $\vec{S}_j$ o spin do íon de impureza na posição $\vec{r}_j$ e $\vec{s}$ o spin do elétron de condução na posição $\vec{r}$ e a função delta indica uma interação local entre eles. O resultado dos seus cálculos para a razão de relaxação entre os momentos localizados da impureza e os elétrons de condução (δ_{ie}) na ausência de engarrafamento é a seguinte expressão

$$\delta_{ie} = T_2^{-1} = \pi/\hbar |J_{sf} n(E_F)|^2 K T \quad (II.3.6)$$

que é a largura de linha de RPE em unidades de energia. A

expressão analoga em unidades de campo magnético para a "razão de Korringa" é:

$$\Delta H = \pi/2\mu_B |J_{sf} n(E_F)|^2 KT \quad (II.3.7)$$

analogia a (II.3.1) é conhecida na literatura como "razão de Korringa".

A largura de linha de RPE é comumente expressa na forma $H = a + bT$, onde a é a largura de linha residual em $T = 0$. Neste caso, a razão de Korringa pode ainda ser escrita na forma seguinte:

$$b = \partial(\Delta H)/\partial T = \pi/2\mu_B |J_{sf} n(E_F)|^2 K \quad (II.3.9)$$

A razão de Korringa depende apenas da magnitude de $Jn(E_F)$ onde $n(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi e independente da concentração de impurezas magnéticas. Temos portanto um meio prático de verificar se um sistema está num regime de engarrafamento ou não, uma vez que podemos medir a razão de Korringa experimentalmente, variando a concentração de impurezas. Se for observado uma razão de Korringa independente da concentração de impurezas magnéticas, o sistema se encontra num regime de não engarrafamento.

II.3.1. - CONSTATANTE DE ACOPLAMENTO DE TROCA PARA IONS COM ESTADOS FUNDAMENTAL NÃO-S

Na interação de troca dos momentos com os elétrons de condução ainda não consideramos impurezas magnéticas com estado fundamental não-S. Quando este for o caso, as expressões para o deslocamento de g e razão de Korringa deverão ser escritos no espaço de spin efetivo. Isto pode ser feito de maneira simples em termos da aproximação de campo molecular na qual a Hamiltoniana de interação de troca é escrita na forma:

$$H_{ef} = -2J_{sf} \vec{S} \vec{\sigma} \quad (II.3.1.1)$$

onde $\vec{S}$ é o spin real do íon, $\vec{\sigma}$ é a densidade de spins dos elétrons de condução e J_{sf} é a constante de acoplamento de troca. Obtem-se então:

$$\Delta g = N^{-1} g_{ef} ((g_j - 1)/g_j) J_{sf}(0) n(E_F) \quad (II.3.1.2)$$

$$\Delta H = (\pi g_{ef}^2 / 2\mu_B) |((g_j - 1)/g_j) J_{sf} n(E_F)|^2 KT \quad (II.3.1.3)$$

onde g_j é o fator de Landé e g_{ef} é o valor efetivo do spin.

II.4. - RPE EM METAIS COM MODELO DE MULTIBANDAS

Nesta seção apresentamos os aspectos fundamentais do modelo de multibandas recentemente proposto por A.T. Troper e A. Gomes (1978) e por Barberis e outros (1979) para explicar o

comportamento do g-shift de impurezas magnéticas em ligas e em compostos metálicos tipo-d, respectivamente.

A idéia do modelo de multibandas foi sugerida por Orbach e colaboradores (1971) para explicar valores negativos de g-shift de íons estáveis com Gd^{3+} observados em diversos sistemas metálicos.

Como vimos anteriormente o modelo de banda simples que leva em conta apenas o caráter-s dos elétrons de condução, considerando por Kasuya e Yoshida resulta num g-shift positivo (interação de troca direta tipo atômico). Por outro lado, o modelo de mistura covalente de Kondo que resulta numa interação de troca negativa só é efetivo para íons de valência instável, tipo Yb e pode explicar parâmetros de troca negativo observados em diversos sistemas metálicos.

Orbach e outros (1971) sugeriram que o sinal negativo do parâmetro efetivo de troca observados em impurezas de Gd, Er e Dy em Rh, devem-se ao caráter fortemente tipo-d dos elétrons de banda nestes sistemas e tem origem na possível não-ortogonalidade entre os orbitais 4f localizados e os orbitais-d associados aos sítios vizinhos da impureza magnética.

Recentemente, a idéia de Orbach e outros foi desenvolvida num modelo de multibandas bem elaborado por Barberis e outros (1979) utilizado para explicar o comportamento do parâmetro efetivo de troca do Gd e Nd numa série de compostos metálicos do tipo fase de laves, AB_2 .

O modelo de multibandas resume-se no seguinte:

a) Considerar três parâmetros de troca distintos: J_s , J_d^A e

J_d^B - J_s é o parâmetro de acoplamento dos elétrons 4f da impureza que substitui o átomo A no composto AB e os elétrons de condução tipo-s associados a ambos os átomos, A e B. J_d^A é o parâmetro de acoplamento dos elétrons 4f com os elétron-d associados aos sítios A e J_d^B é o parâmetro de troca entre os elétrons 4f e os elétron-d associados aos sítios B.

J_s é sempre positivo (é o mesmo parâmetro de troca (J_0) visto anteriormente no g-shift de Kasuya e Yosida. J_d^A também é sempre positivo por ser uma interação de troca intrasítio, resultante da superposição de orbitais ortogonais. J_d^B por sua vez pode ser negativo, pois resulta da superposição de funções de onda intersítios (A e B) e, por isso, não necessariamente ortogonais (Davidov e outros, 1971).

b) Considera densidades de estados apropriadas ao caráter distinto dos elétrons de condução e defina n_s , n_d^A e n_d^B como sendo as densidades de estados s e d associadas aos sítios A e B, respectivamente.

c) Expressa o g-shift efetivo em termos das grandezas definidas anteriormente na forma:

$$\begin{aligned} \Delta g &= \Delta g_s + \Delta g_d^A + \Delta g_d^B \\ &= g(g_j - 1)/g_j (J_s n_s + J_d^A n_d^A + J_d^B n_d^B) \end{aligned} \quad (II.4.1)$$

Neste modelo foi desprezado, por simplicidade, a possível dependência em $\vec{q} (= \vec{K} - \vec{K}')$ das interações de troca.

A base do modelo de multibandas é considerar a estrutura de bandas de compostos AB_n dentro de uma visão mais realística do

que aquela na qual se baseia o modelo de "single band" de elétrons livres. Neste modelo de multibandas os elétrons de condução não estão todos igualmente distribuídos por todos os sítios da matriz e não tem apenas caráter-s. Deste modo é necessário descrever a interação de troca por um modelo de multibandas com as densidades de estados separadas de acordo com seu caráter (s ou d) e localização.

Uma análise sumaria da equação (II.4.1) mostra que a contribuição tipo atômica a interação de troca (J_s e J_d^A) resulta numa contribuição positiva ao g-shift da ressonância da impureza magnética. A contribuição da interação indireta de troca entre a impureza magnética e os íons vizinhos pode, por sua vez ser negativa.

A. Troper e A. Gomes (1978) estimaram numericamente os valores dos parâmetros de troca para algumas ligas diluídas e mostram que J_s e J_d^A são da mesma ordem de grandeza e bem maiores que J_d^B . Por outro lado, os elétron-d associados aos sítio A e os elétrons formam bandas largas enquanto que os elétron-d associados aos sítios B formam geralmente uma banda estreita no nível de Fermi, como demonstrado para alguns compostos AB_2 com B pertencendo ao Grupo VIII. Deste modo, N pode ser, nestes casos, bem maior que n_s e n_d^A podendo em princípio fazer com que $\Delta g_d^B = n_d^B J_d^B$ (negativo) seja a contribuição dominante, como é o caso dos compostos de banda fortemente tipo-d: $LaRh_2$, $CeRu_2$ e $ThRu_2$ (Barberis e outros, 1979).

No capítulo IV desta tese apresentaremos nossos resultados experimentais obtidos numa série de compostos

intermetálicos do tipo AB_3 (estrutura $AuCu_3$) e discutiremos os g-shifts, observados do Gd^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+} em diversas destas matrizes em termos do modelo de multibanda e de argumentos simples de estrutura eletrônica em metais.

II.5. - EFEITOS DE CAMPO CRISTALINO: DETERMINAÇÃO DO ESTADO FUNDAMENTAL DE C.E.C. DE IONS DE TERRAS RARAS EM SISTEMAS METÁLICOS POR RPE.

Além das interações de troca, outro fenômeno de fundamental importância e que exerce grande influência nas propriedades magnéticas de íons de terras raras em sistemas metálicos é o campo elétrico cristalino C.E.C. produzido pela interação do íon paramagnético de terra rara com os íons da rede cristalina. Nas teorias usuais de campo cristalino estes íons são considerados os geradores de um potencial cristalino que reflete a simetria da vizinhança imediata dos íons paramagnéticos embebidos na matriz, de modo que os elétrons magnéticos localizados nestes íons centrais, experimentam um "splitting" de seus níveis de momento angular J . Deste modo, o efeito direto do campo cristalino é remover, ao menos parcialmente, a degenerescência espacial do momento angular do íon de terra rara dando origem a diversos sub-níveis com grau de degenerescência mais baixa.

A descrição teórica do campo cristalino tem sido feita em termos do modelo de cargas pontuais segundo o qual a influência da vizinhança sobre um íon central é representada por cargas pontuais. Em sistemas metálicos, no entanto, onde os

elétrons de condução exercem papel relevante, outros modelos adicionais, tal como o modelo de estados ligados virtuais (VBS), desenvolvido incluindo os efeitos destes elétrons. Em adição, ao contrário de isolantes, não tem sido fácil o estudo experimental e a determinação de parâmetros de campo cristalino em matrizes metálicas, desde que a maioria das técnicas experimentais adequadas ao estudo de campo cristalino não são aplicáveis em condutores. Neste caso, as técnicas aplicáveis são espalhamento inelástico de nêutrons, efeito Mosbauer e Ressonância Magnética. Embora a técnica de Ressonância permita, em princípio, a determinação de parâmetros de campo cristalino, na prática só o estado fundamental de campo cristalino tem sido determinado. Isto decorre do fato do "splitting" em energia, ΔE , do nível mais baixo causado pelo efeito Zeeman, devido a aplicação de um campo magnético externo $\vec{H}_0$, estar relacionado com o fator-g pela expressão:

$$g = \Delta E / \mu_B H_0 = 2g_j \langle J_z \rangle \quad (II.5.1)$$

onde $\langle J_z \rangle$ é o valor esperado de J_z do estado fundamental ψ_i , permitindo conclusões acerca de apenas o estado fundamental do campo cristalino. Por outro lado, em sistemas onde a separação em energia (ΔE) entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado é pequena, tal que seja possível a este último tornar-se populado a baixas temperaturas, é possível então observar, nestes casos, ressonância de estados excitados e, então, determinar parâmetros adicionais do campo cristalino (Rettori e outros 1981). Em alguns casos é possível também obter informações

adicionais sobre os parâmetros de C.C. mediante o estudo da variação da largura de linha em função da temperatura (Barberis e outros, 1981).

A Hamiltoniana de campo cristalino para um íon de terra rara em simetria cúbica, encontra-se descrita em detalhes na literatura: Lea, Leask e Wolf (1962), Hutchings (1964), Davidov e Rettori (1973), Fulde e Peschel (1972) mostrou que a Hamiltoniana de campo cristalino cúbico para um íon com momento angular J, pode ser escrito em termos dos operadores equivalentes de Stevens da seguinte forma:

$$H_{cc} = A_4 \langle r^4 \rangle + B_J O_4(J) + A_6 \langle r^6 \rangle + \gamma_J O_6(J) \quad (II.5.2)$$

onde $A_4 \langle r^4 \rangle$ e $A_6 \langle r^6 \rangle$ são os parâmetros de quarta e sexta ordem do campo cristalino respectivamente, difíceis de serem calculados e por isso considerados como sendo apenas determináveis experimentalmente, e são fatores multiplicativos dependentes do número de elétrons 4f e do valor de J, $O_4(J)$ e $O_6(J)$ são os operadores equivalentes de Stevens:

$$O_4(J) = (O_4^0(J) + 5 O_4^4(J)) \quad (II.5.3)$$

$$O_6(J) = (O_6^0(J) - 21 O_6^4(J)) \quad (II.5.4)$$

Outra notação frequentemente encontrada na literatura para (II.5.2) é:

$$H_{cc} = B_4^0 (O_4^0 + 5 O_4^4) + B_6^0 (O_6^0 - 21 O_6^4) \quad (II.5.5)$$

onde

$$B_4^0 = A_4 \langle r^4 \rangle \beta_J \quad (II.5.6)$$

$$B_6^0 = A_6 \langle r^6 \rangle \gamma_J \quad (II.5.7)$$

Lea, Leask e Wolf (1962) escreveram a Hamiltoniana (II.5.5) na forma alternativa:

$$H_{cc} = B_4 F(4) (O_4(J)/F(4)) + B_6 F_6 (O_6(J)/F(6)) \quad (II.5.8)$$

onde $F(4)$ e $F(6)$ são fatores numéricos comuns a todos os elementos de matriz $O_4(J)$ e $O_6(J)$ respectivamente. E, para cobrir a todos os valores possíveis da razão entre os termos de quarta e sexta ordem do campo cristalino, foi feito:

$$B_4 F(4) = Wx \text{ e } B_6 F(6) = W(1-|x|) \quad (II.5.9)$$

onde $-1 < x < 1$ que resulta em:

$$B_4/B_6 = x/(1-|x|) F(6)/F(4) \quad (II.5.10)$$

tal que $B_4/B_6 = 0$ para $x = 0$ enquanto $B_4/B_6 = \pm\infty$ para $x = \pm 1$. Finalmente, seguindo esta notação, a Hamiltoniana de campo cristalino foi expressa por Lea, Leask e Wolf (1962) na forma:

$$H_{cc} = W(xO_4(J)/F(4) + (1-|x|) O_6(J)/F(6)) \quad (II.5.11)$$

Expressa nesta forma, o termo entre colchetes representa uma matriz cujo autovetores correspondem a combinação, a mais geral, dos parâmetros de quarta e sexta ordem do campo cristalino e cujo autovetores estão relacionados com os níveis de energia do campo cristalino pelo fator de escala W cujo sinal ($\pm$) é dado por aquele de B_6 (ver II.5.9).

Lea, Leask e Wolf (1962) diagonalizaram a Hamiltoniana de campo cristalino (II.5.10) e tabelaram os autovalores e autovetores de H_{cc}/W para todos os valores inteiros e semi-inteiros de $J \leq 8$ em função dos valores de $-1 < x < 1$, bem como o sinal de B_4 e B_6 esperado para diversos tipos de coordenação. Os coeficientes B_4 e B_6 encontram-se tabelados para todas as terras no artigo de Hutchings (1964).

Destacamos que a expressão (II.5.10) é geralmente válida, pelo menos qualitativamente, ainda para modelos mais realísticos que o de cargas pontuais (PCM) e que os coeficientes B_4 e B_6 (ou W e X) ou pelo menos a razão entre eles e seus respectivos sinais podem ser determinados experimentalmente.

Em termos qualitativos o efeito da Hamiltoniana (II.5.10) é então levantar parcialmente a degenerescência dos níveis de energia correspondentes a um dado J . Por exemplo, para Ions Dy^{3+} e Er^{3+} ($J = 15/2$) o desdobramento dos $2J + 1 = 16$ níveis resulta em dois dubletos (Γ_6 e Γ_7) e 3 quadrupletos ($\Gamma_8^{(1)}$, $\Gamma_8^{(2)}$, $\Gamma_8^{(3)}$). Para o Ion Nd ($J = 9/2$) o desdobramento $2J + 1 = 10$ níveis resulta em dois quadrupletos ($\Gamma_8^{(1)}$ e $\Gamma_8^{(2)}$) e um duplete Γ_6 . Os valores teóricos do fator-g para um Ion com estado fundamental não-S num determinado estado são calculados pela seguinte expressão:

$$g_{ef} = 2g_j \langle r_i | J_z | r_i \rangle \quad (II.5.12)$$

onde g_{ef} é o fator-g efetivo, g_j é o fator de Landé e $|r_i\rangle$ o autovetor do estado r_i . O fator-g do estado r_6 do Nd^{3+} ($J = 9/2$) calculado pela expressão (II.5.11), usando os autovetores tabulados por Lea, Leask e Wolf (1962), por exemplo, é:

$$g_{r_6} = 2.8/11 \langle r_6 | J_z | r_6 \rangle \quad (II.5.13)$$

onde

$$|r_6\rangle = 0.6124|\pm 9/2\rangle + 0.7628|\pm 1/2\rangle + 0.2041|\mp 7/2\rangle \quad (II.5.14)$$

substituindo (II.5.14) em (II.5.13) obtemos:

$$g_{r_6} = 2.8/11 (1.6877 + 0.2909 - 0.1458) = 2.66 \quad (II.5.15)$$

Os valores calculados do fator-g para os demais Ions utilizados em nosso estudo estão tabulados juntamente com os nossos resultados experimentais no Capítulo IV.

RMN NOS HIDRETOS METALICOS ZrV_2H_x e $ZrCr_2H_y$

III.1. - TECNICAS EXPERIMENTAIS

III.1.1. - PREPARAÇÃO DOS HIDRETOS

Os compostos ZrV_2 e $ZrCr_2$ usados na preparação dos hidretos utilizados neste estudo foram preparados a partir de quantidades estequiométricas dos elementos. Utilizamos metais com pureza de 99.99%. As amostras foram preparadas em forno de arco numa atmosfera de argônio ou em campânula com "electron-beam" em vácuo de aproximadamente 10^{-6} torr. Ao usar dois métodos de preparação nossa intenção foi de comparar quais deles minimizaria o problema de oxidação, provocado pela oxidação no processo de fusão. Mediante análise de raio-X concluímos que as amostras preparadas com o "electron-beam" em alto vácuo apresentaram um grau muito baixo de oxidação quando comparadas aquelas preparadas em forno de arco e, por isso, foram utilizadas na preparação dos hidretos.

A figura 10 ilustra o esquema de um reator de hidrogenação que projetamos e construímos para a preparação de hidretos metálicos. Ele é composto essencialmente de duas câmaras de hidrogenação com paredes de aço inox (A) e de quartzo (D) um forno com temperatura controlada (E), um volume calibrado (B) e (P) e um sistema de bombeamento (C) que pode evacuar o reator até aproximadamente 10^{-2} torr.

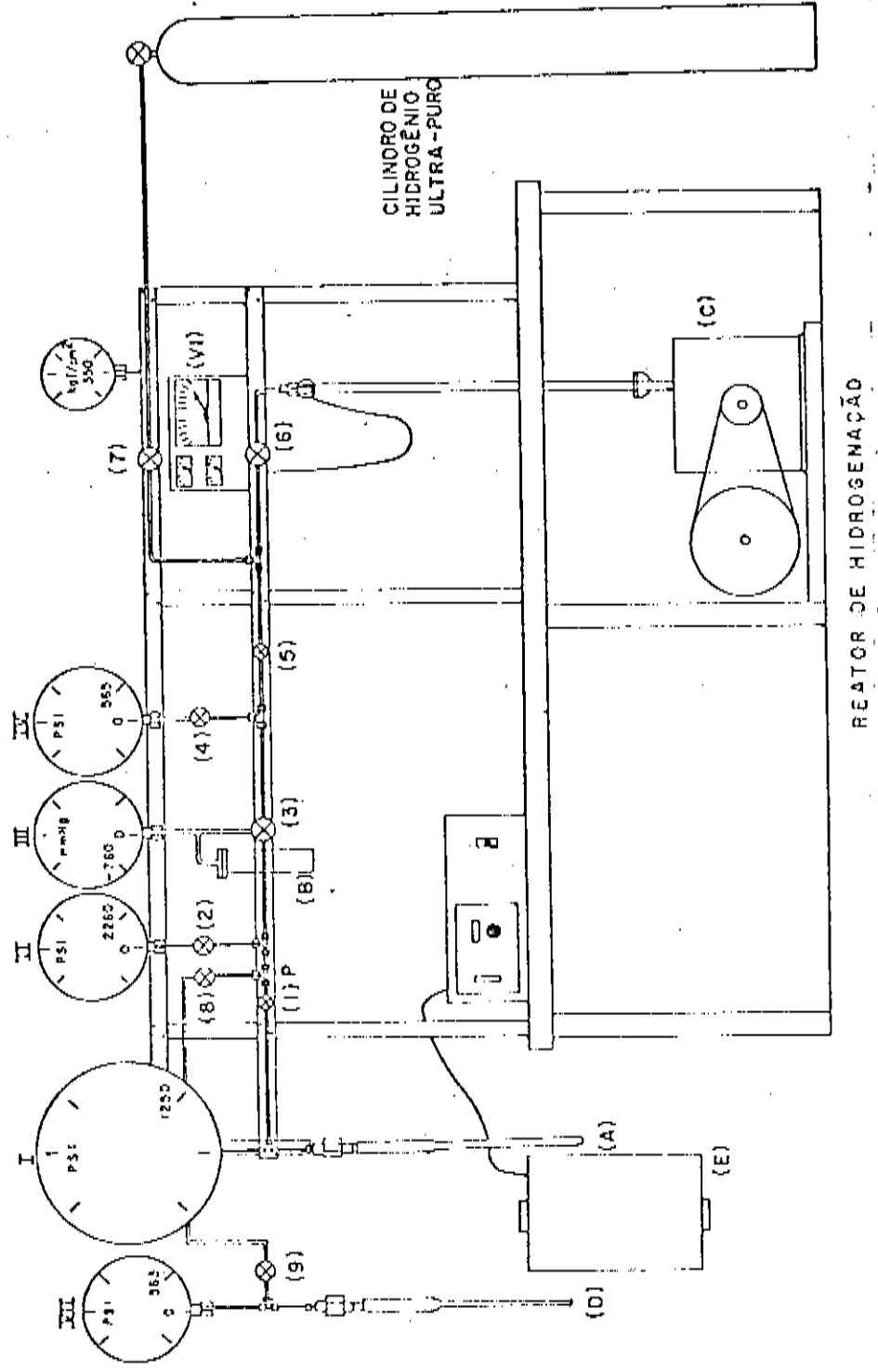


FIGURA 10 - Esquema do reator de hidrogenação, onde foram preparados os hidretos metálicos estudados nesta

Para a preparação dos hidretos uma sequência de passos é seguida:

a) A amostra a ser hidrogenada é triturada até o pó, pesada, colocada dentro da câmara de hidrogenação (D) e evacuada por uma ou duas horas a 10^{-2} torr numa temperatura de aproximadamente 500 C. Este processo permite a degasificação da amostra.

b) Com o sistema resfriado a temperatura ambiente, um volume conhecido de H_2 é introduzido no volume calibrado (P) a uma pressão controlada através dos manômetros (II) e (IV). A expansão do gás para a câmara de reação é realizada acionando-se a válvula (8).

c) Com o sistema (câmara + amostra) isolado, fechando-se a válvula (9), controlamos a quantidade de H absorvido pela amostra, monitorando a queda de pressão na câmara usando o manômetro (VII). O controle da pressão final é um passo importante para a determinação da concentração X de hidrogênio no hidreto.

d) A concentração de hidrogênio no hidreto é determinada em cada caso pela lei dos gases perfeitos e a partir da diferença de pressão, da temperatura de operação e utilizando o volume da câmara (V_R), previamente calibrado, usando a expressão:

$$n_H = 2 \cdot V_R / RT (P_i - P_f) \quad (\text{III.1.1})$$

onde n_H é o número de moléculas de átomos de hidrogênio absorvidos, V_R é o volume do reator, T é a temperatura, R é a

constante dos gases perfeitos e P_f e P_i as pressões final e inicial, respectivamente.

Finalmente, obtida a concentração desejada conforme o caso, o hidrogênio sobressalente no interior do reator é evacuado e a extremidade inferior da câmara é selada com uma flama de gás. Este procedimento garante a constância da concentração de hidrogênio na amostra por todo tempo no decorrer das experiências em função da temperatura. Vale lembrar que os hidretos ZrV_2H_x e $ZrCr_2H_x$ são bastante estáveis, necessitando de pressões muito baixas ($\sim 10^{-6}$ torr) e altas temperaturas ($\sim 800^\circ C$) para que ocorra desabsorção. Para o nosso trabalho foram preparados os hidretos ZrV_2H_x ($x = 2, 3, 4, 5$) e $ZrCr_2H_x$ ($x = 2, 3, 4$).

III.1.2. - ESPECTROMETRO DE NMR PULSADO

Para a realização deste trabalho usamos um espectrômetro de RMN pulsado modelo IJS-3-78 construído pelo Instituto "Josef Stefan", Iugoslávia, projetado para a análise de teor de óleo em sementes, mediante RMN de prótons.

O espectrômetro opera a uma frequência de 33 MHz e a 300W de potência. O campo magnético estático é gerado por um eletroímã convencional que produz um campo magnético de cerca de 10K gauss, com uma homogeneidade de 100 mG/cm. Para a obtenção dos tempos de relaxação T_1 e T_2 foi usado uma cavidade de RMN convencional de 7mm de diâmetro e 7mm de altura, permitindo o uso de amostras com cerca de 1 cm de volume. É a própria cavidade que emite os pulsos de radio-frequência e que detecta o sinal de radio-frequência modulado pela ressonância da amostra,

sincronizada com o gerador de pulsos e com o restante do sistema de detecção, composto basicamente por um demodulador de radio-frequência e por um pré-amplificador de sinais.

A variação da temperatura é obtida usando-se um sistema convencional de fluxo de N₂-Gás, previamente resfriado mediante uso de uma serpentina mantida a 77K. Um aquecedor conectado a um controlador automático de temperatura é utilizado para aquecer o fluxo de gás que passa continuamente na cavidade onde está posicionado o tubo da amostra. Um termopar calibrado de Cromel-Alumel foi utilizado para a determinação e controle de temperatura. A medida de temperatura foi possível com um erro de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, em todo o intervalo de temperatura investigado, entre 180 a 400K.

A geração das sequências de pulsos utilizadas a aquisição e análise dos dados e a determinação dos tempos de relaxação foram realizados usando-se um microcomputador Iskradata 1680 acoplado ao espectrômetro de RMN. Este microcomputador possui capacidade de memória de 10 kbits; processando os dados a uma razão de 5 μseg por canal; sua programação é permanente e inviolável. A programação é dividida em oito subprogramas é dividida em oito subprograma, apropriados a diversos tipos de experiências de RMN: "free precession" (FP), relaxação spin-réde (T_1), "spin-echo" (SE), análise de óleo, Carr-Purcell (CP), gradiente de campo, difusão e "double resonance" (DP).

Cada subprograma contém uma série de parâmetros manejáveis referentes a sequência de pulso (tempo entre pulsos, tempo de cada sequência, número de acumulações de espéctros, etc) específica a cada experiência. Estes parâmetros são escolhidos

conforme as características de cada amostra examinada.

As medidas dos tempos de relaxação T_1 e T_2 foram realizadas utilizando-se as seqüências de pulsos $(\pi/2-\tau-\pi/2)$ e Carr-Purcell - Meiboom-Gill $(\pi/2-\tau-\pi)$, respectivamente, descritas no Capítulo I. Os tempos entre pulsos (τ) utilizados nas medidas de T_1 nos hidretos estudados, foram de 10^3 μseg para o intervalo mais curto, e acrescido com passos de 500 a 1000 μseg , ajustados conforme a variação de T_1 em função da temperatura. Cada ponto da curva de evolução de T_1 foi obtido da acumulação de dez seqüências $\pi/2-\tau-\pi/2$. Para T_2 , o tempo entre pulsos variou entre 500 a 1000 μseg e foi ajustado com a variação de T_2 em função da temperatura. Cada medida de T_2 foi obtida da acumulação de dez esp@ctros.

III.2. - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção vamos descrever os resultados experimentais obtidos por RMN nos hidretos homogêneos ZrCr_2H_X ($X = 2, 3, 4$) e ZrV_2H_X ($X = 2, 3, 4, 5$). O objetivo nesta parte do nosso trabalho foi investigar os mecanismos de relaxação nestes hidretos e, a partir de medidas dos tempos de relaxação, obter informações acerca dos mecanismos de difusão, caracterizados por importantes parâmetros como energia de ativação E_a , tempos médios de residência dos prótons ^1H nos sítios intersticiais da matriz metálica e frequências de saltos no processo de difusão.

A figura 11 mostra os resultados experimentais obtidos para os tempos de relaxação spin-réde, T_1 , e spin-spin, T_2 , para os hidretos ZrCr_2H_X ($X = 2, 3, 4$) em função da temperatura, entre

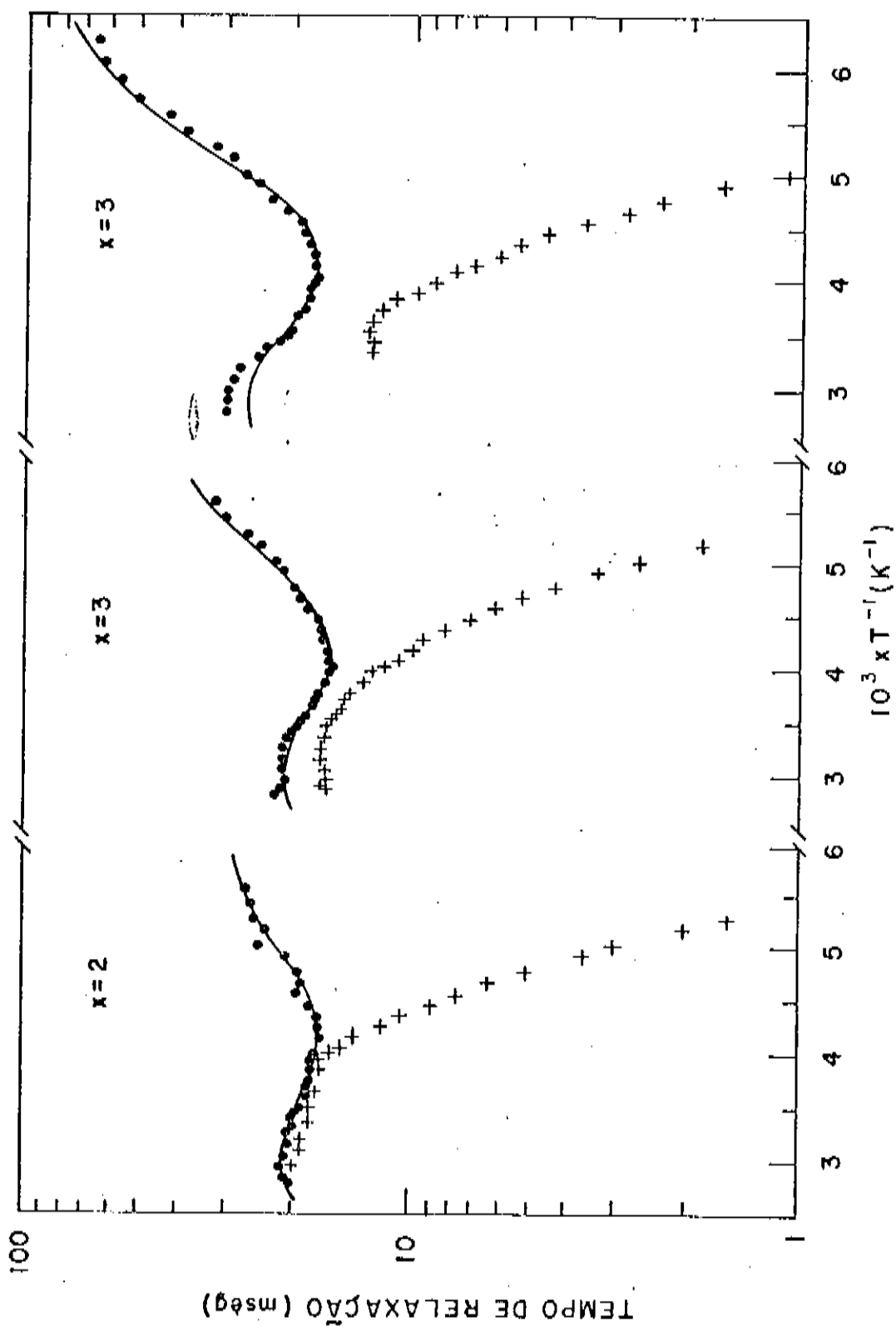


FIGURA 11 - Pontos experimentais para T_1 e T_2 nos hidretos $ZrCr_2H_x$ ($x = 2, 3, 4$), obtidos por RMN pulsada. A linha cheia foi obtida pelo ajuste dos pontos experimentais pela expressão (III.3.4).

180 e 380K. Como pode ser visto claramente nesta figura, o tempo de relaxação spin-réde T_1 passa por um mínimo (T_1 min), característico de um mecanismo de relaxação governado pela difusão dos prótons ^1H no interior da matriz metálica. Por outro lado, nas regiões afastadas destes valores mínimos tanto a altas como a baixas temperaturas, o comportamento de T_1 desvia-se daquele previsto para um mecanismo de relaxação dominado exclusivamente por difusão, conforme discutimos no Capítulo I e ilustramos na figura 8. Nós atribuímos este efeito aos elétrons de condução da matriz metálica cuja contribuição a relaxação spin-réde é dada pela relação de Korringa: $T_1 T = C_k$ (m seg K). Considerando as duas contribuições, eletrônica e de difusão o tempo de relaxação spin-réde T_1 , pode ser escrito na forma:

$$(T_1)^{-1} = (T_{1D})^{-1} + (T_{1e})^{-1} \quad (\text{III.2.1})$$

com T_{1D}^{-1} descrito segundo o modelo de BPP, pela equação (I.4.4.11). O ajuste dos dados experimentais com a teoria de BPP para um mecanismo de difusão homogêneo e isotrópico e levando em conta a contribuição eletrônica equação (I.4.4.17) foi realizado e está mostrado pela linha cheia da figura 11. Os cálculos foram executados usando o programa CURFIT, Bevington (1969). Do melhor ajuste possível foram obtidos os parâmetros de difusão E_a (energia de ativação), ν_0 (frequência de saltos), e a constante C_k (Razão de Korringa), para os três hidretos de ZrCr_2H_X ($X = 2, 3, 4$), sumarizados na tabela 1. Os pontos que merecem destaque aqui e que serão discutidos em detalhes na próxima seção são:

	BPP				TORREY
	$E_a(I_1)$	$E_a(I_2)$	ν_0	$\nu(300\text{K})$	
	$^{\circ}\text{K}$	$^{\circ}\text{K}$	10^{10} s^{-1}	10^8 s^{-1}	$^{\circ}\text{K}$
					$(10^3, ^{\circ}\text{K})^{-1}$
ZrCr_2H_2	1400 ± 50	1500 ± 100	4.5 ± 2.0	4.0 ± 2.0	950 ± 100
					180.0 ± 30.0
ZrCr_2H_3	1500 ± 50	1680 ± 100	2.7 ± 1.0	1.8 ± 1.0	1200 ± 100
					110.0 ± 30.0
ZrCr_2H_4	1700 ± 50	1800 ± 100	4.1 ± 2.0	1.4 ± 0.8	1300 ± 100
					77.0 ± 30.0

a) O mecanismo de difusão é caracterizado por uma única energia de ativação E_a , dependente da concentração (X) de hidrogênio no hidreto.

b) A contribuição eletrônica, caracterizada pela constante C_k , depende também da concentração (diminui com o aumento de X).

c) A frequência de salto ν_0 aumenta com a concentração de hidrogênio no hidreto.

Com a finalidade de testar a nossa hipótese de que a assimetria em torno de T_1 min deve-se ao efeito dos elétrons de condução, nós usamos a teoria alternativa de Torrey que descreve um mecanismo de difusão isotrópico, onde os saltos dos prótons 1H entre os sítios intersticiais da matriz ocorrem aleatoriamente ("random walk motion"), e não considerar efeitos eletrônicos. Os resultados do ajuste de nossos resultados encontram-se na tabela 1. O ajuste foi possível com uma só energia de ativação, dependente da concentração, da mesma forma como foi obtida pela teoria BPP são sistematicamente menores que os obtidos por BPP (figura 12). Na ausência de efeitos eletrônicos as duas teorias prevêm energias de ativação iguais. A diferença experimentalmente encontrados sugere que os efeitos dos elétrons de condução é relevante nos hidretos $ZrCr_2H_X$ conforme demonstra os valores de C_k obtidos.

A figura 13 mostra os resultados obtidos para os tempos de relaxação T_1 e T_2 nos hidretos ZrV_2H_X ($X = 2, 3, 4, 5$) em função da temperatura entre 180 e 400K. A exemplo do $ZrCr_2H_X$, os dados mostram que T_1 passa por mínimo, característico de um

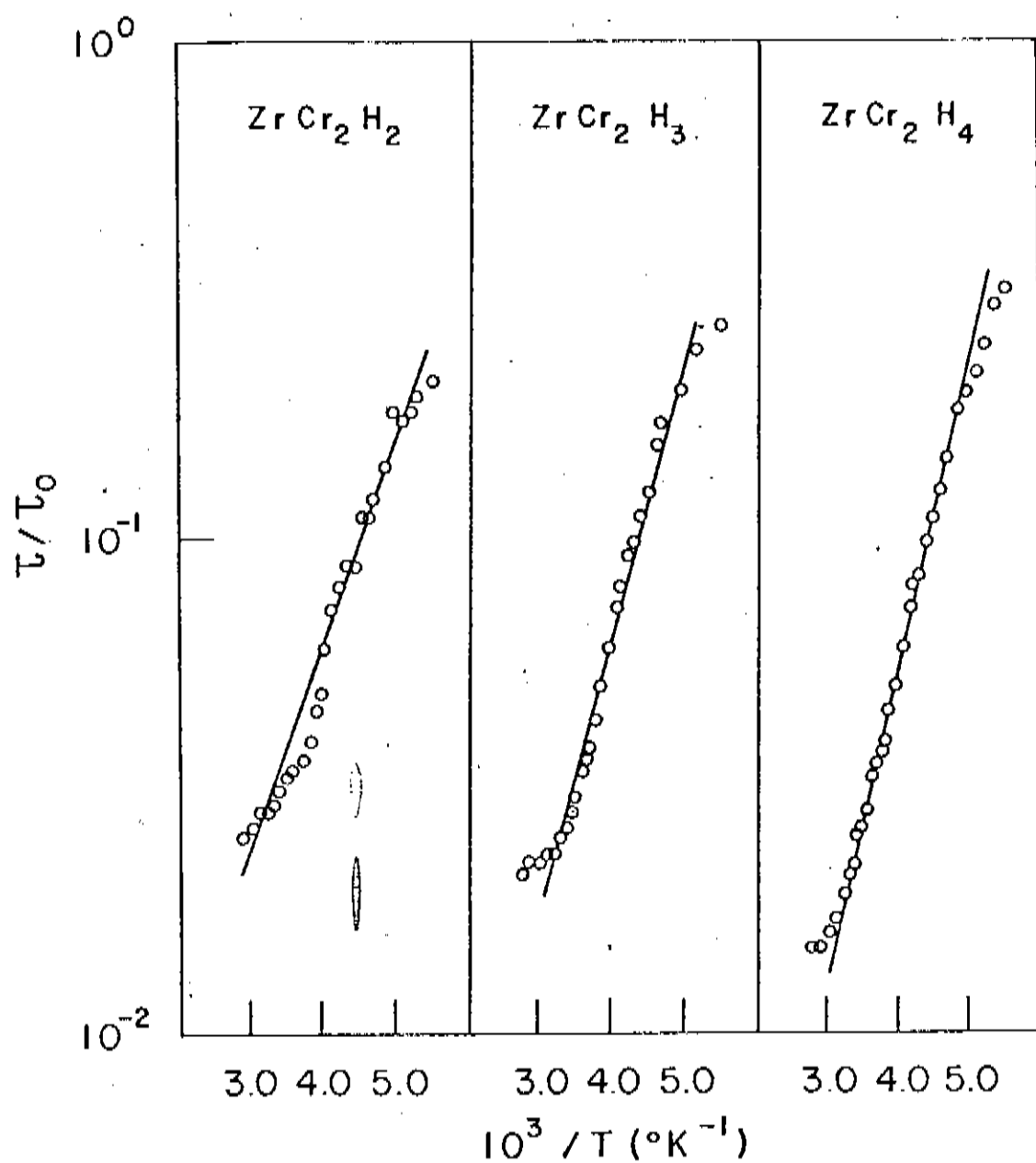


FIGURA 12 - Resultado para τ_c/τ_0 obtidos dos pontos experimentais de T_1 para os hidretos ZrCr_2H_x ($x = 2, 3, 4$) pela teoria de Torrey.

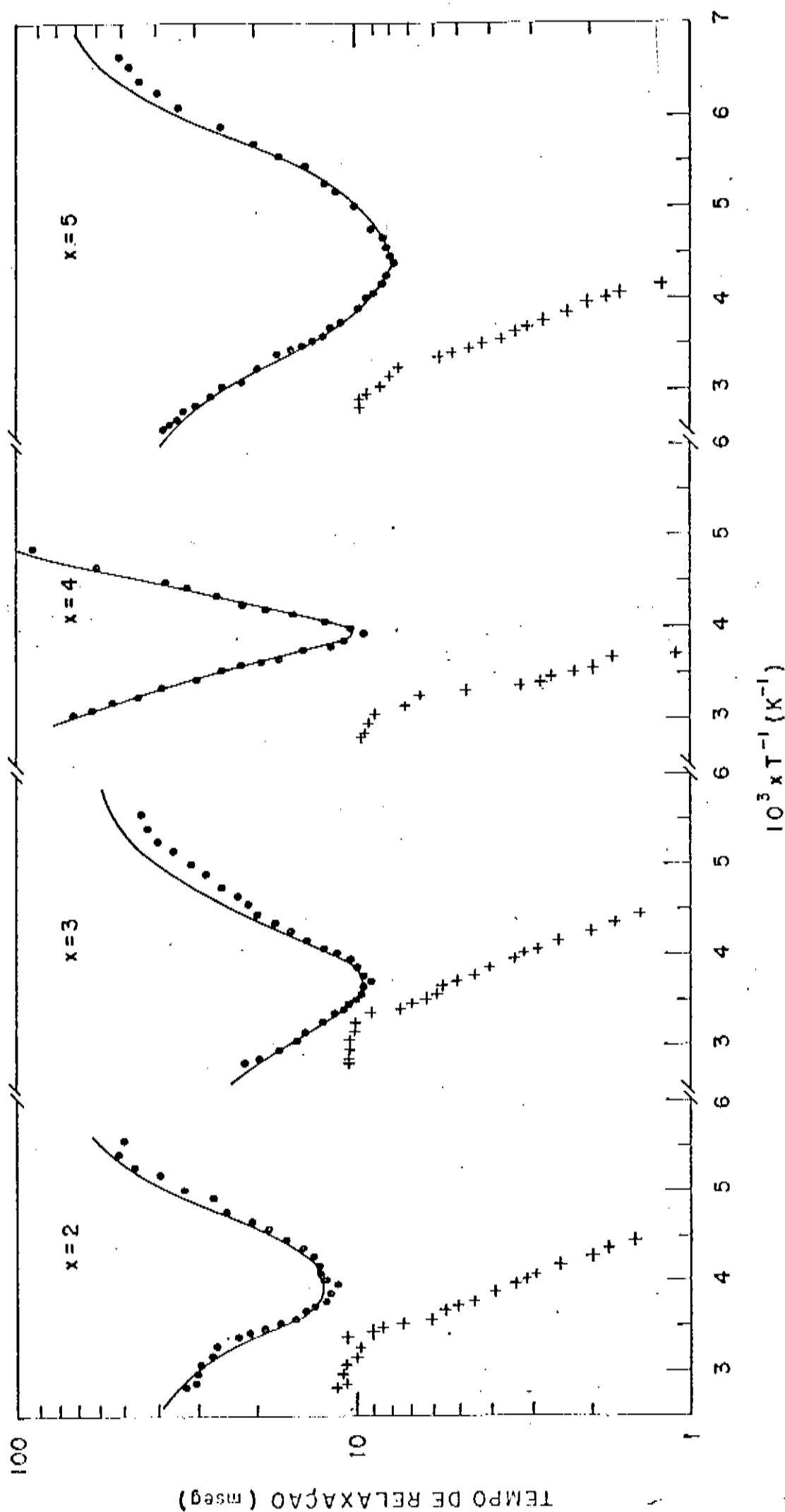


FIGURA 13 - Pontos experimentais para T_1 e T_2 nos hidretos ZrV_2M_x ($x = 2, 3, 4, 5$), obtidos por RMN pulsada. A linha cheia foi obtida pelo ajuste dos pontos experimentais pela expressão (III.2.2).

processo de relaxação governado pelo mecanismo de difusão. Há algumas características comuns e outras distintas nos resultados para ZrV_2H_x e $ZrCr_2H_x$, a destacar: os valores de T_1 e T_2 são da mesma ordem de grandeza e T_1 min ocorre praticamente na mesma temperatura. Isto indica que o mecanismo de difusão é similar nos dois casos em termos qualitativos. As diferenças são: nos hidretos $ZrCr_2H_x$ o tipo de assimetria de T_1 em torno do mínimo difere daquela verificada no mínimo para os hidretos ZrV_2H_2 e ZrV_2H_3 , e a contribuição dos elétrons de condução não é tão intensa nos hidretos ZrV_2H_x como nos de $ZrCr_2H_x$.

No ajuste dos dados experimentais dos hidretos ZrV_2H_x pela teoria de BPP, foi necessário incluir a interação dos spins nucleares do hidrogênio com os do vanádio (interação H-V), uma vez que o isótopo abundante de vanádio (90%) apresenta spin nuclear semi-inteiro (ao contrário do cromo). Assim, a equação (III.3.1) passa a ser escrita na forma:

$$(T_1)^{-1} = (T_{1D})^{-1} + (T_{1D}^{HV})^{-1} + (T_{1e})^{-1} \quad (III.3.2)$$

onde $(T_{1D}^{HV})^{-1}$ é dado pela equação (I.4.4.13). Utilizamos o mesmo procedimento aplicado ao ajuste do $ZrCr_2H_x$. O resultado do melhor ajuste obtido está representado pela linha cheia na figura 13. Obtivemos os mesmos parâmetros citados para $ZrCr_2H_x$, apresentados para o ZrV_2H_x na tabela 2. Examinando estes resultados, qualitativamente diferentes dos obtidos para o $ZrCr_2H_x$ devemos destacar os seguintes pontos:

TABELA 2: Parâmetros obtidos das medidas de T_1 e T_2 por RMN pulsada para os hidretos ZrV_2H_x ($x = 2, 3, 4, 5$).

	BPP							TORREY		
	$E_{a1}(T_1)$	$E_{a2}(T_2)$	ν_{o1}	ν_{o2}	$\nu_1(300K)$	$\nu_2(300K)$	$E_a(T_2)$	P_{a1}	P_{a2}	C_k
	$^{\circ}K$	$^{\circ}K$	$10^{10} s^{-1}$	$10^{10} s^{-1}$	$10^8 s^{-1}$	$10^9 s^{-1}$	$^{\circ}K$	$^{\circ}K$	$^{\circ}K$	$(10^3 s^{-1} K)^{-1}$
ZrV_2H_2	2000 ± 50	1600 ± 50	10.3 ± 5.0	11.3 ± 5.0	13.0 ± 5.0	54.0 ± 10.0	1700 ± 100	2300 ± 100	1550 ± 100	65.3 ± 20.0
ZrV_2H_3	2100 ± 50	1900 ± 50	10.6 ± 5.0	5.7 ± 2.0	9.0 ± 4.0	10.0 ± 5.0	1600 ± 100	2100 ± 100	-	12.4 ± 4.0
ZrV_2H_4	3100 ± 50	2600 ± 50	135.0 ± 50.0	125.0 ± 50.0	3.1 ± 1.0	2.1 ± 1.0	2900 ± 100	3900 ± 100	2000 ± 100	11.4 ± 4.0
ZrV_2H_5	1400 ± 50	-	1.65 ± 1.0	-	15.0 ± 5.0	-	1900 ± 100	1550 ± 100	1100 ± 100	5.8 ± 2.0

a) O mecanismo de difusão é caracterizado por duas energias de ativação E_a nos intervalos de alta e baixa temperatura, com relação a temperatura correspondente a T_1 min, para os hidretos ZrV_2H_2 , ZrV_2H_3 .

b) O ZrV_2H_5 apresenta apenas uma energia de ativação no seu mecanismo de difusão. Nos hidretos ZrV_2H_x a energia de ativação depende da concentração.

c) Ocorre um estreitamento abrupto na curva de T_1 do ZrV_2H_4 , contrariando a tendência de alargamento encontrada no ZrV_2H_2 e ZrV_2H_3 , seguida pelo ZrV_2H_5 . Este estreitamento sugere um aumento na energia de ativação, verificado nos resultados do ajuste no ZrV_2H_4 (tabela 2).

Verificamos a assimetria nos dados experimentais nos hidretos ZrV_2H_x através do ajuste pela teoria de Torrey (figura 14 sem considerar a interação H-V e o mecanismo de Korringa. Como mostra a figura 14, apenas o ZrV_2H_3 apresentou uma única declividade no $\ln \tau_c$ versus $10^3/T$, enquanto os demais apresentaram declividades diferentes em certos intervalos de temperatura. Os resultados obtidos pelas teorias de BPP e Torrey são distintos, entretanto eles indicam que nos hidretos ZrV_2H_x , o mecanismo de difusão não é governado por uma relação simples no tipo Arrhenius ($\tau_c = \tau_0 \exp (E_a/T)$), com uma única energia de ativação.

Discutiremos nos próximos capítulos estes fatos a luz de modelos propostos por outros autores e resultados obtidos por outras técnicas experimentais.

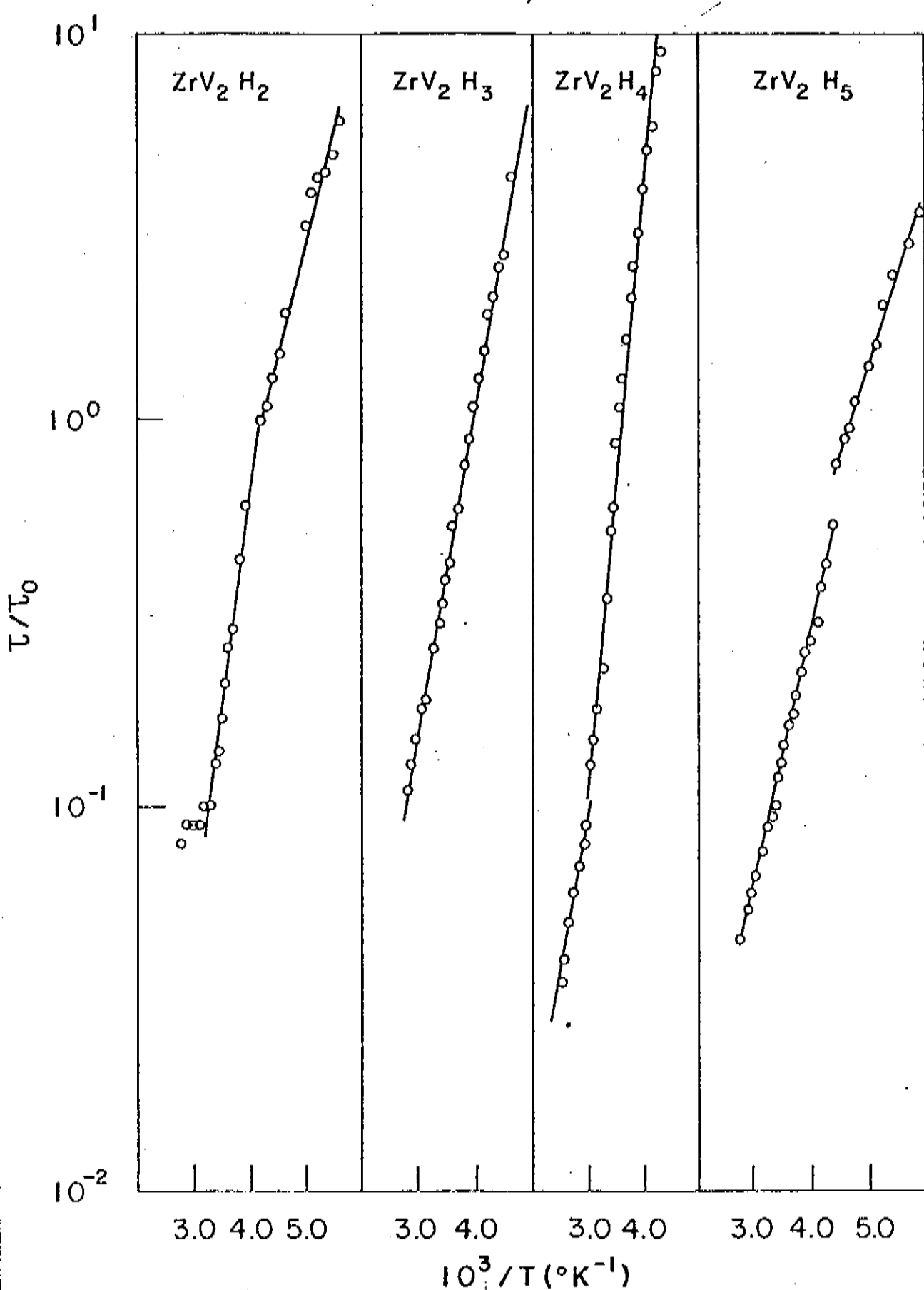


FIGURA 14 - Resultados para τ_c/τ_0 obtidos dos pontos experimentais de T_1 para os hidretos ZrV_2H_x ($x = 2, 3, 4, 5$) pela teoria de Torrey.

III.3. - DISCUSSÃO

Os compostos metálicos do tipo fase de Laves AB_2 (A = Terras Raras, Zr, Hf, Ti; B = elemento de transição) tem grande importância do ponto de vista tanto científico quanto tecnológico, devido a sua capacidade de absorver significantes quantidades de hidrogênio em condições normais de temperatura e pressão. Estes compostos são de estrutura cúbica tipo C15 ou hexagonal tipo C14, e muitos deles apresentam características favoráveis a aplicações práticas como armazenadores de hidrogênio.

As estruturas fase de Laves caracterizam-se por possuírem diversos tipos de sítios tetraedrais assim classificados: doze sítios do tipo (2A, 2B), formados por dois átomos A e dois átomos B; quatro sítios do tipo (1A, 3B), formados por um átomo A e três átomos B e um sítio do tipo (4B), formado por quatro átomos B, totalizando dezessete sítios tetraedrais por fórmula AB_2 unitária. Então, em princípio, a absorção de hidrogênio poderia resultar em hidretos metálicos AB_2H_{17} .

Mas na prática a máxima concentração encontrada corresponde a ZrV_2H_6 (Didisheim e outros, 1980). D.P. Shoemaker e C.B. Shoemaker (1979) levando em consideração as interações eletrostáticas entre os átomos de hidrogênio e os átomos da matriz metálica, propuziram regras de seleção para a ocupação de sítios e demonstraram que dos dezessete sítios, apenas seis podem ser ocupados pelo hidrogênio. Assim sendo, um hidreto metálico do

tipo fase de Laves saturado corresponderia a AB_2H_6 .

É bem sabido que um fator importante relacionado com a capacidade de compostos metálicos absorverem hidrogênio é a afinidade química por hidrogênio dos elementos constituintes. Por exemplo na série de compostos ZrB_2 , onde B é um metal do tipo 3d (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) a concentração máxima de hidrogênio varia consideravelmente dependendo da afinidade química do átomo B pelo hidrogênio (Fruchart e Rovault, 1980). Os hidretos ZrV_2H_5 , $ZrCr_2H_4$ e $ZrMn_2H_{3.5}$ são formados facilmente a temperatura ambiente e pressões intermediárias de hidrogênio, enquanto que $ZrFe_2$, $ZrCo_2$ e $ZrNi_2$ não absorvem hidrogênio pelo menos a pressões usuais. Sabe-se que a afinidade dos átomos B decrescem rapidamente do Vanádio para o Níquel. Existem exemplos na literatura que também demonstram haver correlações entre as propriedades de absorção e a afinidade do átomo A, nos compostos AB_2 .

Dentre a grande variedade de compostos metálicos AB_2 , o $ZrCr_2$ e ZrV_2 tem despertado grande interesse não só por absorverem facilmente hidrogênio, mas também por apresentarem características peculiares que os tornam atrativos para estudos das interações hidrogênio-metal a nível fundamental. A primeira característica típica destes dois compostos é que ambos formam hidretos homogêneos (não apresentam separação de fase em todo intervalo de concentração) permitindo assim, o estudo sistemático de diversas propriedades físicas em função da concentração de hidrogênio. Um segundo aspecto importante diz respeito a ocupação dos sítios intersticiais por átomos de hidrogênio nestes compostos. Um segundo aspecto importante diz respeito a ocupação

dos sítios intersticiais por átomos de hidrogênio nestes compostos. Jacob e Shaltiel (1979), através de cálculo de calor de formação, demonstraram que, no hidreto $ZrCr_2H_x$, apenas os sítios (2 Zr, 2 Cr) são ocupados, independentemente da concentração x , ao passo que no ZrV_2H_x , apenas os sítios (2Zr, 2V) são ocupados para concentrações x menores que 2.5, enquanto que para concentrações acima deste limite, os sítios (2 Zr, 2V) e (1 Zr, 3V) seriam simultaneamente ocupados.

Resultados experimentais de espalhamento inelástico de neutrons no hidreto $ZrCr_2H_x$ ($x = 2.89, 3.08, 3.80$) Fruchart e Rouault (1980), demonstraram que apenas os sítios (2A, 2B) são preenchidos, conforme as previsões teóricas de Jacob e Shaltiel (1979). Por outro lado, nos hidretos ZrV_2H_x ($x = 2, 3, 3.7$) foi verificado que os sítios (2 Zr, 2V) e (1 Zr, 3V) são preenchidos simultaneamente. Para os números de ocupação de ambos os sítios nas experiências de Fruchart e Rouault (1980) foram encontrados valores similares mesmo para concentrações menores que $x = 2.5$, inconsistentes com os cálculos teóricos acima mencionados. Didisheim e outros (1980) verificaram (também por experiências de espalhamento inelástico de neutrons) que o preenchimento de sítios por hidrogênio no ZrV_2H_x ocorre conforme previsto por Jacob e Shaltiel (1979). Estas inconsistências indicam que técnicas experimentais alternativas, como RMN, devem ser tentadas no sentido de contribuir para um melhor entendimento destes problemas. Isto motivou nosso trabalho nestes dois hidretos usando a técnica de RMN pulsada.

Nossos resultados experimentais para o $ZrCr_2H_x$ ($x = 2, 3, 4$) foram ajudados teoricamente com as teorias de BPP e Torrey

que descrevem um mecanismo de difusão simples do tipo "random walk motion". Como indica a tabela 1, a energia de ativação cresce com a concentração de hidrogênio no hidreto. Atribuímos este comportamento a repulsão eletrostática entre os átomos de hidrogênio, que deve aumentar com a concentração de hidrogênio e cujo efeito é aumentar a barreira de potencial que os átomos de hidrogênio têm que ultrapassa ao se difundirem na rede metálica, "saltando" de um sítio para outro. No entanto, uma única energia de ativação foi obtida para cada concentração x para o ZrCr_2H_x do ajuste dos dados experimentais de T_1 com as teorias de BPP e Torrey. Os resultados obtidos para E_a a partir do ajuste dos dados experimentais de T_2' (figura 15), usando a expressão:

$$(T_2')^{-1} = (2T_1)^{-1} + (T_2)^{-1} \quad (\text{III.3.1})$$

Levando em conta a contribuição de T_1 ao mecanismo de relaxação spin-rede T_2 (ver tabela 1) também indicam uma única energia de ativação que cresce com a concentração, para o ZrCr_2H_x . Por outro lado, os valores de E_a obtidos por T_2 aparecem sistematicamente maiores que os obtidos por T_1 , com as diferenças variando dentro do limite de 10%. Acreditamos que esta aparente discrepância deve-se a problemas instrumentais. Como mostra a figura 15, os tempos de relaxação T_2 para o ZrCr_2H_x situam-se na faixa de alguns milisegundos, ou seja, próximo do limite de operação do nosso espectrômetro de RMN. Devido a isto, os tempos de relaxação T_2' medidos são ligeiramente menores que os tempos reais, consequentemente as energias E_a obtidas por este método são de acordo com a expressão:

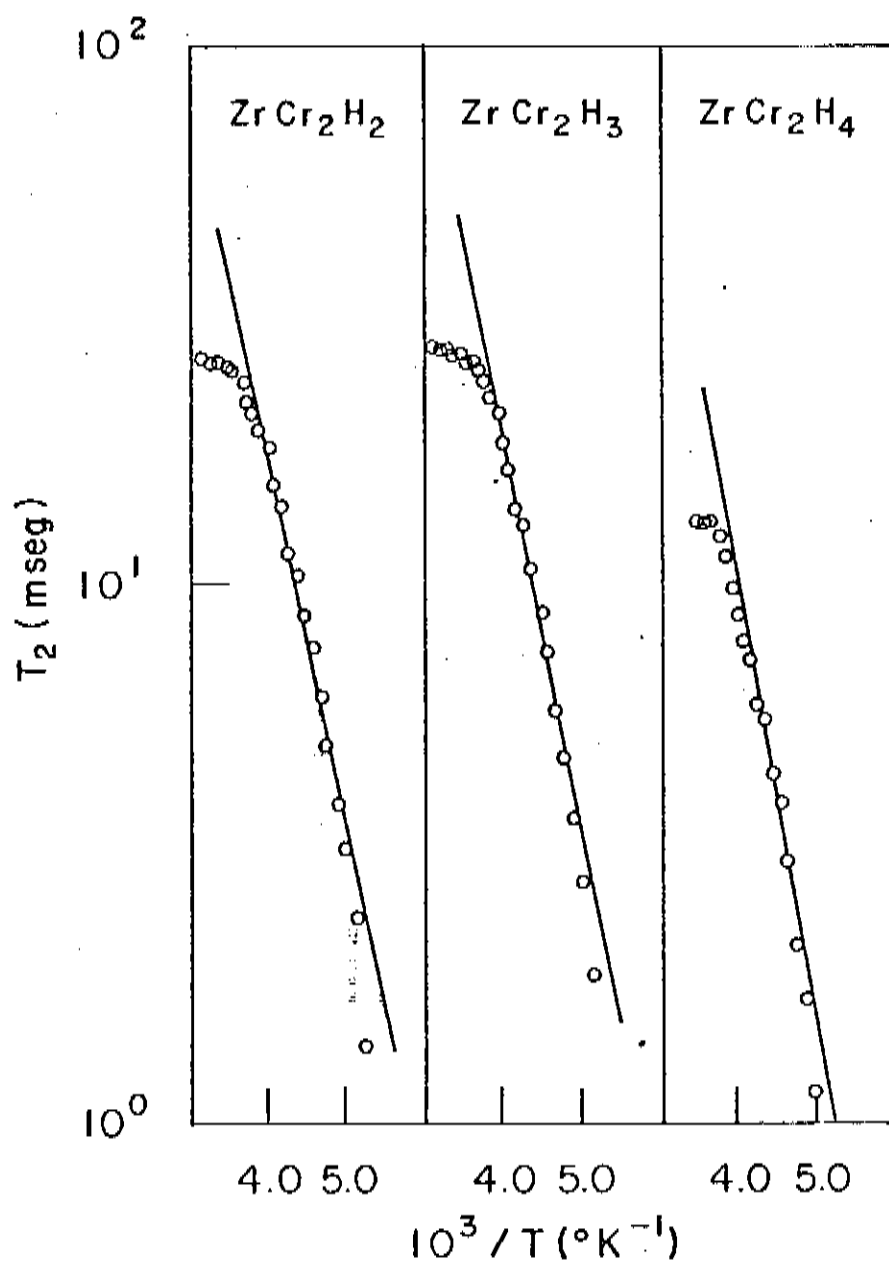


FIGURA 15 - Ajuste dos pontos experimentais de T_2 para os hidretos ZrCr_2H_x ($x = 2, 3, 4$) pela expressão (III.3.2).

$$\ln (T_2)^{-1} = E_a/kT + \text{cte} \quad (\text{III.3.2})$$

Ligeiramente maiores que as energias obtidas a partir dos tempos de relaxação T_1 .

O ajuste de T_1 usando a teoria de Torrey foi realizado com a finalidade de demonstrar a importância da contribuição dos elétrons de condução a relaxação nestes hidretos. O modelo de Torrey não leva em conta esta contribuição. Analisando as fórmulas (I.4.4.17) e (I.4.4.18) vemos claramente que nos casos onde o mecanismo de relaxação tipo Korringa seja significativo, os valores previstos de E_a , obtidos a partir da teoria de Torrey seriam menores que os valores reais. Os resultados mostrados na tabela 1 indicam ser este o caso e nos permite concluir que nos hidretos ZrCr_2H_x a relaxação via elétrons de condução contribui de maneira significativa, competindo com a relaxação via difusão dos átomos de hidrogênio.

Voltando a discussão sobre a energia de ativação, a determinação por RMN pulsada de uma única energia de ativação no mecanismo de difusão do hidrogênio no ZrCr_2H_x ($x = 2, 3, 4$) sugere a ocupação de apenas um tipo de sítio intersticial, caracterizando um mecanismo ordenado e simples de difusão para este hidreto. Qualitativamente, no ZrCr_2 , o Zr e Cr apresentam afinidades por hidrogênio diferentes; enquanto o Zr forma hidretos facilmente, o Cr forma hidretos com baixas concentrações e mesmo assim, a pressões muito altas. Estes fatos sugerem que os sítios (2 Zr, 2 Cr) teriam maior afinidade por hidrogênio que os demais sítios, pois é sabido que o hidrogênio tende a fixar-se

mais próximo dos elementos que possuem maior afinidade, no caso, o Zr.

Embora não tenha sido possível, a partir de nossos estudos experimentais, identificar o tipo de sítio ocupado, os argumentos acima nos leva a sugerir que no ZrCr_2 os sítios (2Zr, 2Cr) são ocupados por hidrogênio enquanto os demais permanecem vazios. Outro dado que favorece esta suposição é a diferença em energia destes sítios que situa-se em torno de $kT \sim 400K$, indicando que pode ocorrer a ocupação de apenas um tipo de sítio a temperaturas mais baixas. Nossa sugestão é consistente com as previsões teóricas de Jacob e Shaltiel e com resultados recentes de espalhamento de neutrons (Fruchart e Roualt) onde foi sugerido que apenas os sítios tipo (2 Zr, 2 Cr) são ocupados no ZrCr_2H_x até concentrações $x = 3.6$.

Por fim, experiências de difração de neutrons (J.J. Didisheim e outros, 1979) e RMN pulsada (Shinar e outros, "preprinted" a ser publicado) nos hidretos ZrMn_2H_x mostram que os átomos de hidrogênio ocupam apenas sítios tetraedrais (2Zr, 2Mn) com energias de ativação e frequências de salto (ν_0) semelhantes aquelas por nós obtidas nos hidretos ZrCr_2H_x (ex.: $\text{ZrMn}_2\text{H}_{3.2}$, $E_a/k = 1730K$ e $\nu_0 = 4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$). Vale notar a semelhança entre os compostos ZrCr_2 e ZrMn_2 . Ambos são do tipo fase de Laves com estrutura hexagonal C14 e absorvem hidrogênio até concentrações próximas a $x = 4$, sendo a afinidade do Mn por hidrogênio muito pequena, semelhante a do Cr.

Conforme frisamos no início desta seção a situação do ZrV_2H_x é mais complexa. Nestes hidretos as evidências são claras de que os sítios tipo (2 Zr, 2V) e (1 Zr, 3V) são simultaneamente

ocupados. Resta a controversia sobre a concentração limite de hidrogênio a partir da qual isto ocorre.

Tentando contribuir para um melhor entendimento acerca desta questão, nós realizamos medidas sistemáticas de T_1 e T_2 em função da temperatura nos hidretos ZrV_2H_x ($x = 2, 3, 4, 5$) conforme descrito na seção anterior. Neste caso, os resultados experimentais não se ajustam a teoria de BPP, mesmo levando em conta as contribuições, devido ao mecanismo de Korringa (I.4.4.17) e as interações H-V, dadas pela equação (I.4.4.13). Tentamos o ajuste usando a teoria de Torrey e os resultados obtidos (τ_c/τ_0) versus $10^3/T$ (figura 12), mostram claramente a não linearidade de (τ_c/τ_0) versus $10^3/T$, indicando que a difusão no hidreto ZrV_2H_x não é governada pelo mecanismo simples, descrito pelas teorias de BPP e Torrey, com uma única energia de ativação independente da temperatura. Vale lembrar que a declividade de (τ_c/τ_0) versus $10^3/T$ é a energia de ativação E_a para o processo de difusão.

Quando terminamos este trabalho, Shinar e outros (1984) publicaram resultados experimentais de T_1 e T_2 obtidos nos hidretos ZrV_2H_x ($0 < x \leq 4.2$) e chegaram a conclusões semelhantes: seus dados não poderiam ser ajustados com uma única energia de ativação, ou seja, com o modelo de BPP. Shinar e outros (1984) sugeriram um modelo de difusão desordenado para o ZrV_2H_x segundo o qual a energia de ativação seria governada por uma distribuição do tipo Gaussiana centrada num certo valor E_a . Por este modelo T_1 seria dado por:

$$T'_{1D} = \int G(E_a) T_{1D}(E_a) dE_a \quad (\text{III.3.3})$$

onde $G(E_a)$ é a função de distribuição de E_a e T_{1D} é o tempo de relaxação spin-réde descrito pela teoria de BPP (eq. 1.4.4.10). Na nossa opinião, Shinar e outros (1984) não conseguiram um ajuste satisfatório de seus resultados com o modelo acima. Acreditamos que o insucesso desta teoria aplicada ao ZrV_2H_x deve-se ao fato da tentativa de aplicação de um modelo válido a princípio para hidretos amorfos, nos quais os sítios são totalmente não uniformes (P.M. Richards, 1983), e conseqüentemente haveria uma distribuição nas energias de ativação (B.S. Berry e N.C. Prichet, 1981). É sabido que os átomos de hidrogênio ocupam 2 tipos de sítios distintos com diferenças discretas de energia de ativação, e este modelo proposto não leva em conta esta diferença.

Faz necessário enfatizar neste ponto que o procedimento de ajuste de nossos dados experimentais para o ZrV_2H_x usando a teoria de BPP, embora tenha demonstrado que o mecanismo de ocupação dos sítios intersticiais é complexo, devido a simultaneidade na ocupação de distintos tipos de sítios nestes hidretos, indicam ao mesmo tempo que esta teoria é inadequada para este caso. Ou seja, os parâmetros de energia de ativação E_{a1} e E_{a2} , obtidos do ajuste dos tempos de relaxação T_1 em função da temperatura pela teoria de BPP, não são quantitativamente corretos. Isto porque E_{a1} e E_{a2} foram obtidos de dois ajustes separados, para temperaturas acima e abaixo dos mínimos verificados nas curvas de T_1 versus $10^3/T$, respectivamente, para as concentrações $x = 2$ e $x = 3$. No ZrV_2H_4 foram obtidos ajustes para temperaturas acima e abaixo de $T = 325K$, enquanto no ZrV_2H_5 ajustamos com apenas uma energia de ativação em todo intervalo de

temperatura medido. Não seria correto afirmar que cada uma destas energias de ativação corresponderiam a cada um dos sítios ocupados, uma vez que o hidrogênio não ocuparia cada tipo de sítio em intervalos diferentes de temperatura. Intuitivamente notamos que tal situação não é fisicamente viável, contrariando as experiências de espalhamento inelástico de neutrons que demonstram a ocupação simultânea de dois tipos de sítios nos hidretos ZrV_2H_x .

Entretanto merece destaque, como exceção pelo seu comportamento anômalo com relação ao demais hidretos, o hidreto ZrV_2H_4 . Conforme frizamos, o ajuste dos dados experimentais de T_C com a teoria de BPP foi realizado acima e abaixo da temperatura $T_C = 325K$, que a temperatura de transição, abaixo da qual há evidências da formação de uma superestrutura de átomos de hidrogênio neste hidreto (Didishein e outros 1981). Abaixo de T_C os dados experimentais se ajustam perfeitamente a teoria de BPP que, como vimos anteriormente é governada por um tempo de correlação $\tau_C = \tau_0 \exp (E_a/kT)$.

Como vemos na tabela 2 a energia de ativação passa por um máximo em função da concentração exatamente para $x = 4$. O fato de termos uma só energia de ativação abaixo de T_C (ocupação de apenas um tipo de sítio) com um valor máximo sugere que estamos observando por RMN pulsada a formação da superestrutura de átomos de hidrogênio no hidreto ZrV_2H_4 , conforme evidência em medidas de espalhamento de neutrons. Além do mais, uma análise detalhada das posições dos diversos sítios intersticiais de uma estrutura fase de Laves $C15$ cúbica, mostra que uma superestrutura de átomos de hidrogênio é possível se estes átomos apenas ocupam os sítios

(2A, 2B). A.G. Soares (tese de mestrado, IFGW, UNICAMP, 1985) mostrou que há quatro sítios (2Zr, 2V) que se ocupados por hidrogênio resultariam numa superestrutura que corresponde ao ZrV_2H_4 .

Portanto numa superestrutura os átomos de hidrogênio, além de ordenados, estão mais localizados em pontos específicos da rede cristalina e, como consequência, tendem a provocar um aumento da energia de ativação para a difusão, bem como uma redução da frequência de saltos ($v = v_0 \exp(-E_a/kT)$) em relação aquelas obtidas em outras concentrações de hidrogênio. De fato, isto foi por nós observado como mostra a tabela 2.

Finalmente vamos discutir a última das principais características observadas em nosso estudo de RMN pulsada nos hidretos metálicos $ZrCr_2H_x$ e ZrV_2H_x : o efeito dos elétrons de condução observado pela sua contribuição a relaxação nestes hidretos. A figura 13 mostra que o mecanismo de relaxação dominante nos hidretos ZrV_2H_x é aquele de difusão dos átomos H, modulado pelas interações dipolares conforme descritos no capítulo I. Já a figura 11 parece sugerir que no $ZrCr_2H_x$ a relaxação via elétrons de condução é significativa no intervalo de temperatura investigado competindo fortemente com o mecanismo de relaxação via difusão.

Como descrito no capítulo I, a relaxação via elétrons de condução em hidretos metálicos é descrita pela relação de Korringa $T_1eT = C_k$, onde C_k é a chamada constante de Korringa e depende das densidades de estados (s e d) no nível de Fermi (ver eq. 1.4.4.17). Os resultados nos hidretos $ZrCr_2H_x$ e ZrV_2H_x , resumidos nas tabelas 1 e 2, indicam que C_k decresce com o

aumento da concentração x de hidrogênio em ambos os hidretos, sugerindo uma redução na densidade de estados ao nível de Fermi quando a concentração de hidrogênio nestes hidretos aumenta.

Geralmente os modelos aniônicos e protônico, baseados em mecanismos de transferência de cargas, tem sido evocados na interpretação das diversas propriedades de hidretos metálicos. Pelo modelo aniônico (ou H^-), os elétrons são transferidos dos átomos metálicos para os estados is associados aos átomos de hidrogênio. Pelo modelo protônico (ou H^+) os elétrons são transferidos dos átomos de hidrogênio para os estados associados aos elementos metálicos que formam o composto, ou seja, os dois níveis is do átomo de hidrogênio estariam situados acima do nível de Fermi do composto. Sob hidrogenação, cada átomo de hidrogênio contribuiria com um elétron para a banda de condução do sistema ("filling band model").

Ambos os modelos baseiam-se no conceito amplamente conhecido de transferência de carga segundo o qual, no processo de formação do composto, Elétrons são transferidos dos elementos mais eletronegativos de modo a ser atingida a neutralidade (princípio de Fridel).

Nos hidretos $ZrCr_2H_x$ e ZrV_2H_x a eletronegatividade dos elementos constituintes são menores qua a do hidrogênio ($E(Zr) = 3.15$ V, $E(V) = 4.2$, $E(Cr) = 4.65$ V, $E(H) = 5$ V). Isto sugere uma possível transferência de cargas dos átomos metálicos para o hidrogênio, sob hidrogenação, consistente com o modelo aniônico. Como o $ZrCr_2$ e ZrV_2 são compostos que apresentam forte caráter-d (alta densidade $n(E_F)$ de estados no nível de Fermi com banda estreita) podíamos esperar que a transferência de carga na

direção metal-hidrogênio provocasse um aumento na densidade de estados $n(E_F)$ devido ao decrescimento no número de ocupação d. Isto estaria em desacordo com a redução em $n(E_F)$ sugerido por nossos resultados e por resultados de calor específico e susceptibilidade no ZrV_2 e em seus hidretos (C. Geibel e outros, 1984).

Por sua vez, uma redução em $n(E_F)$ poderia ser facilmente entendida com base no modelo "protônico" de banda rígida; os elétrons dos átomos de hidrogênio absorvidos seriam transferidos para a banda de condução do ZrV_2 e $ZrCr_2$, aumentando o número de ocupação d e, conseqüentemente, produzido uma redução da densidade de estados no nível de Fermi ("filling band model").

Por outro lado, medidas de fotoemissão no ZrV_2 e $ZrCr_2$ e em seus hidretos (Schlapbach e outros, 1984) indicam que o hidrogênio induz novas bandas situadas abaixo do nível de Fermi em ambos os hidretos. Além do mais foi sugerido que o potencial atrativo dos prótons causaria um abaixamento de estados metálicos situados acima de E_F nos compostos puros. Estes resultados contrariam o modelo de banda rígida. Resultados de fotomissão no PdH_x (P.A. Bennett e outros, 1982) indicam que o hidrogênio induz uma banda situada a 8 eV abaixo de E_F e causa uma redução na largura da banda 4d do Pd. Um deslocamento desta banda em relação a E_F seria responsável pela redução em $n(E_F)$ nestes hidretos quando comparado a $n(E_F)$ do Pd. A transferência de carga se daria na direção $Pd \rightarrow H$; em completo desacordo com o modelo de banda rígida "protônico" do qual o sistema PdH_x tem sido frequentemente apontado como representativo. Vale lembrar que os

resultados e conclusões de Bennett e outros estão consistentes com as previsões teóricas apontadas no trabalho pioneiro de teoria de bandas do PdH_x (Switendick e outros, 1971).

Os resultados acima parecem indicar que as sugestões de Switendick são corretas: O modelo de banda rígida protônico ou aniônico não coincide com a situação real que ocorre em hidretos metálicos, apenas reflete em certos casos algumas das propriedades observadas.

Especificamente no caso do ZrCr_2H_x e ZrV_2H_x a redução na densidade de estados no nível de Fermi poderia ser explicada de modo consistente com as observações de Schlappack e outros assumindo que os estados induzidos pelos átomos ^1H seriam preenchidos por elétrons transferidos da banda de condução (como no modelo aniônico de banda rígida) porém os deslocamentos da banda-d do metal e possivelmente do nível de Fermi se daria de modo a reduzir $n(E_F)$ nos compostos hidrogenado, como os resultados experimentais parecem sugerir.

Em suma, acreditamos que a dificuldade em se explicar a redução da densidade de estado $n(E_F)$ nos hidretos ZrV_2H_x e ZrCr_2H_x em função da concentração de hidrogênio, do ponto de vista do modelo de banda rígida deve-se ao caráter simplista deste modelo. Parece não restar muitas dúvidas de que cálculos de teoria de bandas de compostos metálicos e de seus hidretos se constituem no passo cada vez mais necessário para se entender melhor as diversas propriedades físicas experimentais observadas em hidretos metálicos.

III.4. CONCLUSÕES

Deste estudo de RMN pulsada nos hidretos $ZrCr_2H_x$ e ZrV_2H_x , podemos concluir o seguinte:

- 1 - No $ZrCr_2H_x$ nossos resultados indicam que apenas um tipo de sítio encontra-se ocupado, provavelmente o (2 Zr, 2 Cr). No ZrV_2H_x dois tipos de sítios (2 Zr, 2V, 3 Zr, 1V) são simultaneamente ocupados. Estes resultados são consistentes com medidas de espalhamento inelástico de neutrons.
- 2 - A contribuição dos elétrons de condução a relaxação diminui com o aumento da concentração de hidrogênio em ambos os hidretos, indicando uma redução na densidade de estados, $n(E_F)$, no nível de Fermi. Estes resultados podem ser entendidos com base no modelo de transferência de carga e levando em conta resultados recentes de estrutura de bandas em hidretos metálicos.
- 3 - Os resultados obtidos no ZrV_2H_4 , quando comparados aos demais, evidenciam a presença de uma superestrutura de átomos de hidrogênio neste hidreto anteriormente detectada através de estudos de espalhamento inelástico de neutrons.

CAPITULO IV

EPR NOS COMPOSTOS METALICOS TIPO AB_3 : Gd, Nd, Er

IV.1. - TECNICAS EXPERIMENTAIS

IV.1.1. - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os compostos AB_3 objeto deste estudo, foram preparados em forno de arco em atmosfera de argônio, usando metais de alta pureza: terras raras, escândio e torio, 99,9%; metais de transição, 99,999%.

As amostras foram preparadas em três etapas: primeiramente dopamos o elemento A do composto AB_3 com o íon de terra rara desejado (Gd, Er, Nd) com uma concentração inicial de impureza de 1%. Na segunda etapa, fundimos novamente parte da amostra dopada com parte do elemento A puro, na proporção desejada: 1000 ppm, 500 ppm, etc. Finalmente fundimos o elemento A, dopado, com o elemento B na proporção estequiométrica do composto AB_3 . As massas foram medidas com precisão de 0.1 miligramas antes e depois da fusão, para compararmos as perdas por evaporação, capazes de alterar a estequiometria do composto. As perdas em geral não ultrapassam 1% da massa total inicial.

A maioria dos compostos investigados foi submetida a um tratamento térmico (annealing) com a finalidade de obtermos amostras homogêneas. As amostras foram envolvidas em folhas de tântalo, seladas em tubos de quartzo em atmosfera de argônio de alta pureza e submetidos a temperaturas da ordem de 1100°C por um

tempo variando de 24 horas a alguns dias, dependendo de cada amostra.

As amostras utilizadas nas experiências de RPE a baixas temperaturas foram preparadas na forma de pó e dispersadas em parafina no interior de pequenos tubos de quartzo (cerca de 3 mm de diâmetro). Este procedimento reduz o efeito do "skin-depth", usual em amostras metálicas.

IV.1.2. - O ESPECTROMETRO DE RPE

Utilizamos neste trabalho um espectrômetro convencional de RPE operado na banda-X de frequência (Varian modelo E-115). Neste equipamento a radiação de microondas é gerada por um "Klyston", operando num intervalo de frequência de 8.8 a 9.6 GHz, com potência de até 200 mW. O sistema básico de detecção tipo homodino compreende um pré-amplificador, um detector síncrono e um registrador X-Y. A detecção do sinal é feita numa ponte de microondas usando um diodo detector.

O campo magnético estático é produzido por um eletroímã de 12 polegadas, modelo 7400 da Varian, com peças polares iônicas e diâmetro mínimo de 7 1/2 polegadas e "Gap" de 3 polegadas. A estabilidade e varredura de campo magnético efetuadas mediante ajuda de um sistema comercial da Varian de efeito Hall ("mark II fieldial"). O campo magnético de modulação a 100 KHz fornecido por um par de bobinas acopladas a cavidade ressonante. Foi usada uma cavidade retangular TE₁₀₂, com frequência de ressonância de 91.5 GHz.

IV.1.3. - SISTEMA DE BAIXAS TEMPERATURAS

Utilizamos para a variação de temperatura no intervalo entre 1.5K e 4.2K um criostato de aço inox (F. Gandra, Tese de Doutorado, IFGW, UNICAMP, 1983) para hélio líquido, esquematizado na figura 16. O criostato é constituído por dois reservatórios de aço inox e latão, cilíndricos e concêntricos. O reservatório externo recebe N_2 -líquido (77K), usado para o resfriamento prévio do sistema, e o reservatório interno recebe o He^4 líquido. Entre estes reservatórios e a parede externa do criostato é feito um vácuo de isolamento da ordem de 10^{-6} torr. O criostato foi construído com a extremidade inferior de quartzo, apropriado a cavidade ressonante TE₁₀₂ (Varian).

A variação de temperatura é feita bombeando-se o He^4 e controlando-se a pressão de vapor por intermédio de dois manômetros calibrados da Penwalt, com diferentes escalas de temperatura. O criostato tem capacidade de 5 litros de He^4 líquido e consumo de cerca de 1 litro de He^4 líquido por hora.

Em algumas amostras foi necessário variar a temperatura acima de 4.2K. Neste caso foi utilizado um sistema de fluxo de He^4 gás comercial na "Air Products and Chemicals". Este sistema permite variarmos a temperatura no intervalo de 10 a 400K. Basicamente, este sistema é composto por um pequeno "dewar" de quartzo com paredes termicamente isoladas, uma linha de transferência ligando o "dewar" ao reservatório de He^4 líquido, dois sensores de temperatura (Germanio e Platina) e um aquecedor conectado a um sistema eletrônico de controle automático de temperatura. A temperatura da amostra é estabilizada com um

desvio médio de 0.2 graus em toda a região de trabalho (10 - 400K).

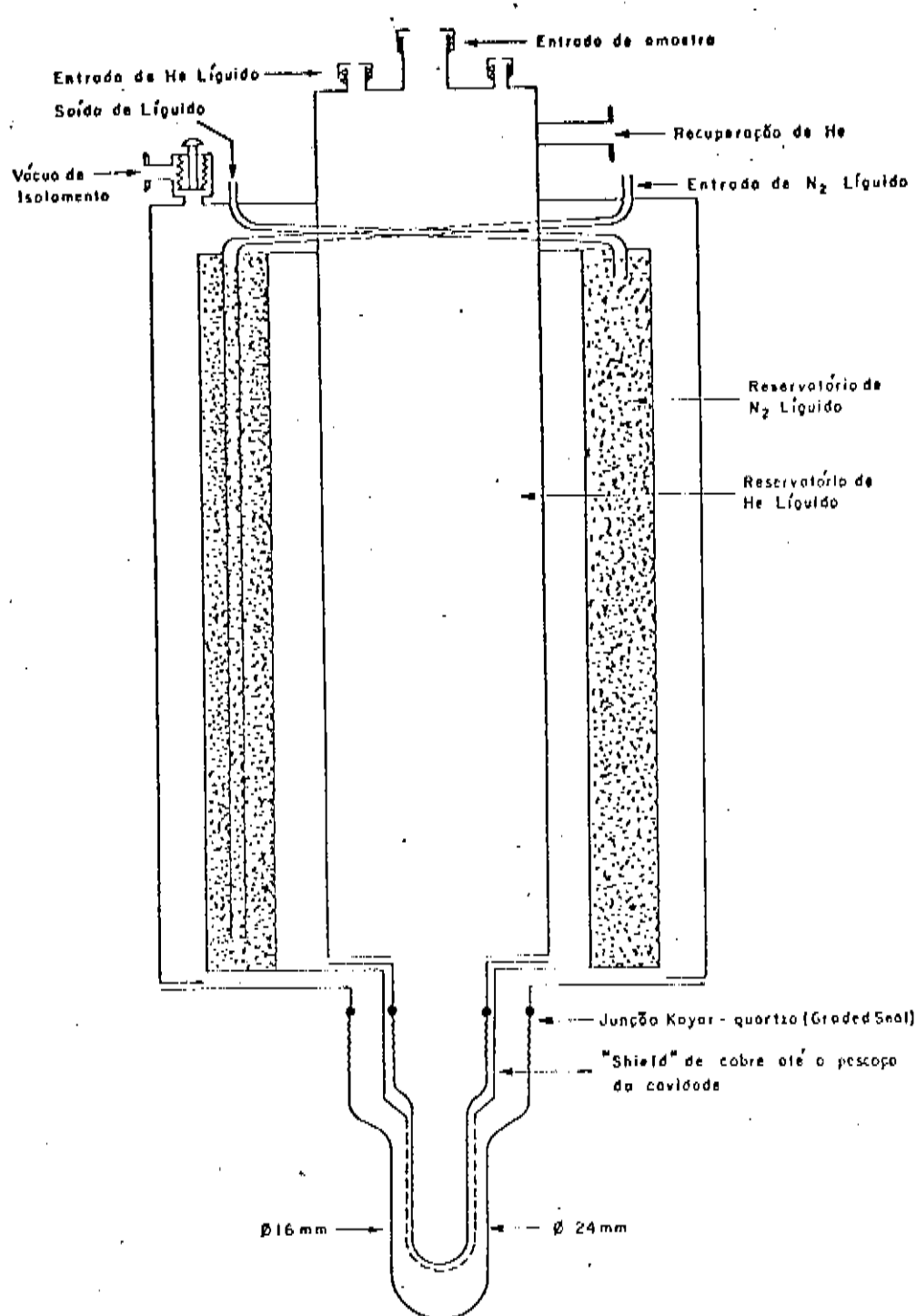


FIGURA 16 - Esquema do criostato de He⁴.

IV.2. - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção apresentamos nossos resultados experimentais obtidos para o deslocamento do fator-g e razão de Korringa para compostos intermetálicos AB apresentando estrutura cúbica tipo AuCu_3 . Nosso objetivo neste trabalho é testar, de maneira sistemática a validade do modelo de multibandas nestes compostos intermetálicos.

A tabela 3 resume os resultados de Δg e da razão de Korringa $\Delta H/T$ para todos os compostos investigados, bem como a razão "R" entre os parâmetros de troca determinados a partir de $\Delta H/T$ (eq. II.3.7) e do deslocamento de g (eq. II.2.3).

Como pode ser visto, a ressonância do Gd^{3+} observada em todos os compostos estudados se caracteriza pela forma Dysoniana, típica de ressonância de momentos localizados em matrizes metálicas. Foi observada a ressonância do Nd^{3+} nos compostos ARh_3 ($A = \text{La, Y, Ce}$). Os valores de g experimentalmente determinados são próximos do valor de $g = 2.667$ característico de um estado Γ_6 (duplete isotrópico) em matrizes cúbicas, conforme calculado no capítulo II. A ressonância do Er^{3+} foi observada nos compostos de Pt com excessão do composto LaPt_3 no qual apenas a ressonância do Gd^{3+} foi observada. Também foi observado a RPE do Er^{3+} no composto ThIr_3 . Os valores medidos de g foram encontrados todos próximos de $g = 6.77$, característico de um estado fundamental Γ_7 (duplete isotrópico) para este íon num campo cristalino de simetria cúbica.

As ressonâncias do Nd^{3+} e do Er^{3+} tal como a do Gd^{3+} ,

TABELA 3: Parâmetros de RPE obtidos para o Gd^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+} nos Compostos Metálicos AB_3 .

COMPOSTO	conc. (ppm)	g_{isol}	g_{medido}	Ag	$\Delta H/T$ (Gauss/K)	GROUND STATE	R
$YRh_3:Gd$	100	1.993	1.990 ± 0.001	- 0.003	4.42 ± 0.50	-	2.93
$LaRh_3:Gd$	100	1.993	1.960 ± 0.001	- 0.033	3.00 ± 0.40	-	0.11
$CeRh_3:Gd$	1000	1.993	2.010 ± 0.001	+ 0.015	1.50 ± 0.20	-	0.22
$ZrRh_3:Gd$	1000	1.993	2.093 ± 0.001 1.953 ± 0.001	+ 0.100 - 0.040	-	-	-
$ScRh_3:Gd$	1000	1.993	1.987 ± 0.001	- 0.006	-	-	-
$ThIr_3:Gd$	2000	1.993	1.973 ± 0.001	- 0.020	1.00 ± 0.10	-	0.10
$YPt_3:Gd$	2000	1.993	2.029 ± 0.001	+ 0.036	4.80 ± 0.60	-	0.64
$LaPt_3:Gd$	2000	1.993	2.025 ± 0.001	+ 0.032	3.60 ± 0.40	-	0.17
$ScPt_3:Gd$	1000	1.993	2.023 ± 0.001 1.963 ± 0.001	+ 0.030 - 0.030	-	-	-
$YPd_3:Gd^{(a)}$	500	1.993	2.021 ± 0.005	+ 0.028	3.2 ± 0.2	-	0.17
$LaPd_3:Gd^{(b)}$	1200	1.993	2.033 ± 0.005	+ 0.040	7.0 ± 1.0	-	0.19
$CoPd_3:Gd^{(a)}$	500	1.993	2.023 ± 0.005	+ 0.030	1.1 ± 0.2	-	0.05
$YRh_3:Nd$	500	2.665	2.620 ± 0.002	- 0.047	1.73 ± 0.30	Γ_6	0.05
$LaRh_3:Nd$	500	2.667	2.610 ± 0.002	- 0.053	5.80 ± 0.90	Γ_6	0.10
$CeRh_3:Nd$	5000	2.667	2.580 ± 0.002	- 0.087	61.00 ± 10.00	Γ_6	0.40
$ThIr_3:Er$	2000	6.77	6.80 ± 0.01	+ 0.03	-	Γ_7	-
$YPt_3:Er$	1000	6.77	6.69 ± 0.01	- 0.08	-	Γ_7	-
$ScPt_3:Er$	1000	6.77	6.70 ± 0.01	- 0.07	-	Γ_7	-
$YPd_3:Er^{(a)}$	1000	6.77	6.77 ± 0.05	0.00	-	Γ_7	-
$CePd_3:Er^{(d)}$	5000	6.77	6.72 ± 0.05	+ 0.05	0.6 ± 0.2	Γ_7	0.03

a) Gombke e outros, Phy. Rev. Lett. 40, 1290 (1978).

b) Kim e Karra, Phy. Rev. B 15, 2538 (1977).

c) C. Rettori e outros "Proceeding of the Fourth International Conference on Crystalline Electric Field Effects in f-electron Magnetism", Wroclaw, Poland (1981).

d) C. Rettori e outros, Solid States Commun. 39, 1025 (1981).

também apresentaram formas de linhas típica de metais, caracterizadas pela forma Dysoniana, como mostra a figura 17, para a ressonância do Nd^{3+} e Gd^{3+} no YRh_3 . Todos os espectros de ressonância foram analisados e os campos de ressonância e largura de linha determinados, usando-se os métodos de Peter e outros (1962) e de Feher e Kip (1955).

Nas tabelas 4 e 5, estão tabuladas os Δg por nós medidos, juntamente com resultados obtidos por outros autores anteriormente, para o Gd^{3+} e Nd^{3+} , de acordo com a posição do elemento B no grupo VIII da tabela periódica. O grupo VIII dos metais de transição na tabela periódica, consiste de três diferentes colunas, denotadas por VIII.A, VIII.B e VIII.C. Podemos ver claramente, na tabela 4, a mudança de sinal de g do Gd^{3+} , negativo nos compostos da coluna VIII.B (com a exceção do $\text{CeRh}_3:\text{Gd}$, para o qual Δg é positivo) e positivo nos da coluna VIII.C. Já na tabela 5, podemos observar que o sinal do parâmetro de troca do Nd^{3+} nos compostos da coluna VIII.B são positivos, uma vez que esse parâmetro está relacionado com o Δg em íons com estado fundamental não-s pela equação II.3.1.2.

$$\Delta g = N^{-1} g_{\text{ef}} \left(\frac{g_j^{-1}}{g_j} \right) J_{\text{sf}} N(E_F)$$

onde g é o fator de Landé, que para o Nd^{3+} é igual a 9/11. Para o Er^{3+} o fator de Landé é igual a 6/5 e, portanto, o parâmetro de troca para este íon nos compostos da coluna VIII.C é negativo.

Na seção seguinte vamos discutir nossos resultados experimentais com ênfase na interação de troca dos momentos localizados do Gd^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+} com os elétrons de condução,

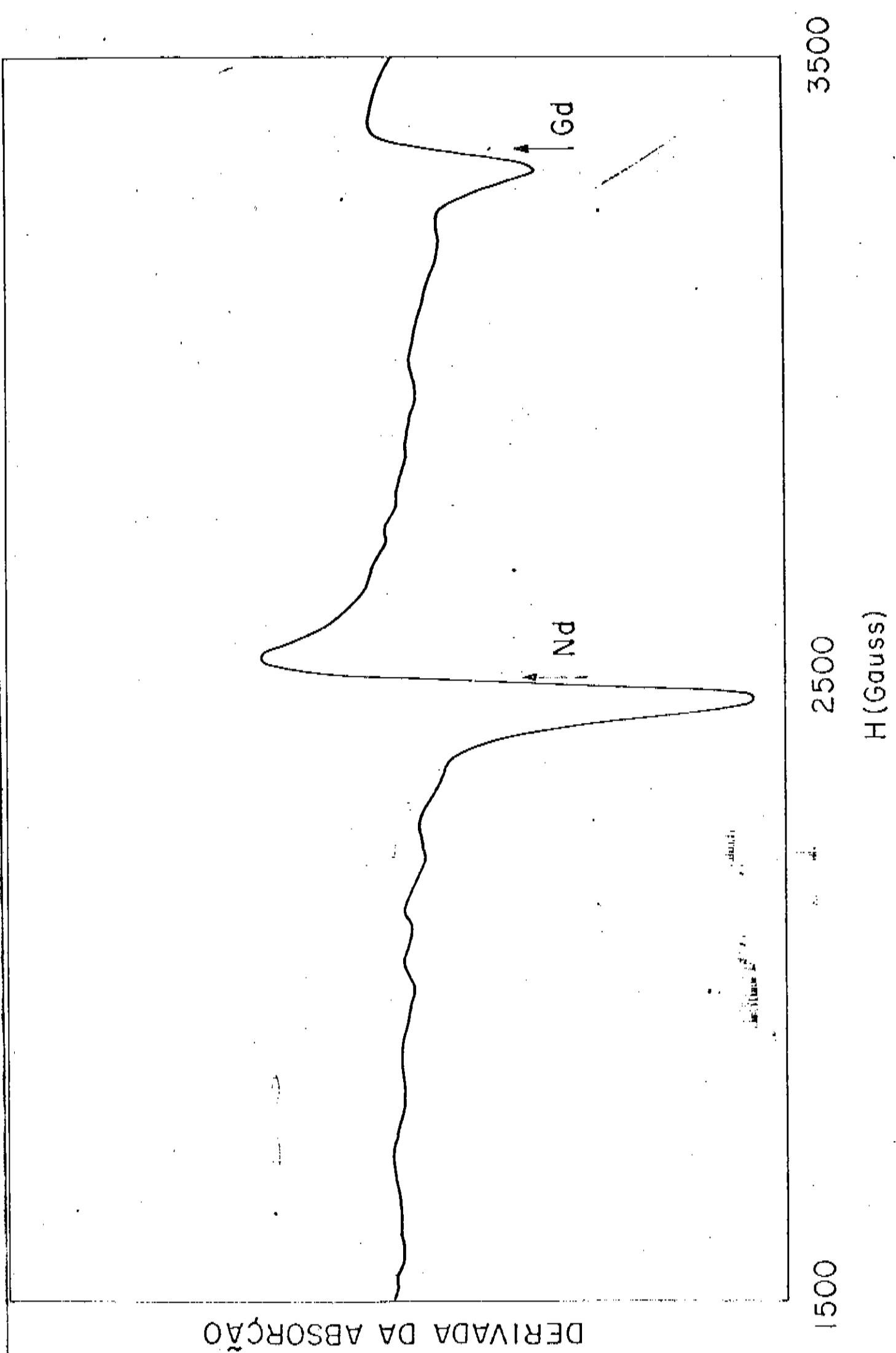


FIGURA 17 - Espectro de RPE obtido para o $\text{YRh}_3\text{:Nd}$, mostrando as linhas metálicas para o Nd^{3+} e Gd^{3+} .

TABELA 4: Resultado para o deslocamento de g do Gd^{3+} para os compostos metálicos AB_3 , conforme a posição do elemento B no grupo VIII da tabela periódica.

	VIII-A	VIII-B	VIII-C
3d	Fe	Co	Ni
4d	Ru	Rh	Pd
		$YRh_3 - 0.008$ $LaRh_3 - 0.023$ $CeRh_3 + 0.018$ $ScRh_3 - 0.006$ $ZrRh_3 + 0.10$ $- 0.04$	$YPd_3(a) + 0.05$ $LaPd_3(b) + 0.04$ $CePd_3(a) + 0.028$
5d	Os	Ir	Pt
		$ThIr_3 - 0.020$	$YPt_3 + 0.036$ $LaPt_3 + 0.032$

a) Gamble e outros, Phy. Rev. Lett. 40, 1290 (1978).

b) Kim e Karra, Phys. Rev. B 15, 2538 (1977).

TABELA 5: Resultado para o deslocamento de g do Nd^{3+} e Er^{3+} para os compostos metálicos AB_3 , conforme a posição do elemento B no grupo VIII da tabela periódica.

	VIII-A	VIII-B	VIII-C
3d	Fe	Co	Ni
4d	Ru	Rh	Pd
		$YRh_3(Nd)$ - 0.047 $LaRh_3(Nd)$ - 0.057 $CeRh_3(Nd)$ - 0.090	$YPt_3(Er)(c)$ - 0.00 $CePt_3(Er)(d)$ - 0.05
5d	Os	Ir	Pt
		$ThIr_3(Er)$ + 0.03	$YPt_3(Er)$ - 0.08 $ScPt_3(Er)$ - 0.08

c) C. Rettori e outros, "Proceeding of the Fourth International Conference on Crystalline Electric Field Effects in f-electron Magnetism", Wroclaw, Poland (1981).

d) C. Rettori e outros, Solid States Commun. 39, 1025 (1981).

especialmente com relação ao sinal do parâmetro de troca, levando em consideração o caráter s ou d e utilizando o modelo de multibanda (seção II.4) proposto por Barberis e outros (1979).

IV.3. - DISCUSSÃO

Neste estudo foram realizadas medidas de deslocamento do fator-g (Δg) e de alargamento térmico das linhas de ressonâncias do Gd^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+} em campos intermetálicos do tipo AB_3 (A = La, Ce, Y, Sc e Th; B metal de transição 4d ou 5d pertencentes ao grupo VIII da tabela periódica). Estes compostos apresentam em geral estrutura cúbica do tipo $AuCu_3$. Nosso objetivo neste estudo é, a exemplo do que foi feito em trabalhos anteriores em compostos tipo AB e AB_2 , correlacionar os parâmetros experimentais de RPE com a posição dos elementos constituintes (B) na tabela periódica e discuti-las em termos do modelo de multibandas proposto por A.T. Troper e A. Gomes (1978) e por G.E. Barberis e outros (1979), descrito no capítulo II desta tese.

Conforme discutido naquele capítulo, pode-se medir o parâmetro de troca de duas maneiras por RPE: a primeira, pela medida do campo de ressonância H_0 ou, o que é equivalente pela medida do fator-g. Desta medida obtém-se o deslocamento de g $\Delta g = J(0) N(E_F)$, assumindo-se o modelo do gás de elétrons livres, com $g_{ef} \mu_B \langle \sigma_z \rangle = \mu_B^2 n(E_F)$, onde $\langle \sigma_z \rangle$ é o valor médio da magnetização dos elétrons de condução. A segunda, pelo alargamento térmico da linha de RPE que reflete a razão de relaxação dos momentos magnéticos localizados via elétrons de condução. Assumindo-se em primeira aproximação que somente os

elétrons na superfície de Fermi (seja de caráter s ou d) participam do processo de relaxação, determina-se por experiências de RPE o valor quadrático médio $\langle J^2(K, K') \rangle$ pela equação (II.3.7).

A necessidade do modelo de multibandas na interpretação dos resultados de RPE é indicada geralmente pela razão entre o parâmetro de troca obtido da razão de Korringa (b) e do parâmetro J contido no deslocamento de g:

$$R = \frac{g\mu_B}{\pi K} \cdot \frac{b}{(\Delta g)^2}$$

Em sistemas onde os elétrons de condução são de caráter fortemente tipo-s, a razão de Korringa b ($= \Delta H/T$) é esperada independe de J ($K \neq 0$), conseqüentemente, $\langle J^2(K, K') \rangle$ reduz-se a $\langle J^2(0) \rangle$ e nestas condições $R = 1$. Por outro lado, em sistemas onde a contribuição de elétrons de condução tipo-d é considerável, espera-se uma redução de $\langle J^2(K, K') \rangle$ em relação a $J^2(0)$, (Barner, 1981) devido a não esfericidade das funções de onda-d. Neste caso espera-se $R < 1$. Porém, se a interação f-d em sistemas de banda d for forte a tal ponto que a contribuição negativa ao deslocamento de g, $J_d^B n_d^B(E_F)$ devido aos elétrons-d associados aos sítios B tende a contrabalancear a contribuição positiva (ver eq. II.4.1), reduzindo Δg a ponto de competir com a redução de b. Nestas condições podemos esperar $R > 1$. Os valores de R calculados a partir dos dados experimentais obtidos nos compostos por nós estudados estão mostrados na tabela 3. Como pode ser visto, R assume valores menores (apenas no $YRh_3 \cdot Gd$ e maior que 1), dependendo, sugerindo que o modelo de multibandas

pode ser utilizado na análise de nossos resultados experimentais. Nesta análise algumas aproximações serão feitas, por falta de dados sobre estes efeitos: a) será desprezado o efeito do "exchange enhancement" na susceptibilidade dos elétrons de condução. b) será desprezada a dependência do parâmetro de troca sobre em relação ao vetor de onda $\vec{K}$ dos elétrons de condução.

Nossos resultados experimentais para Δg , obtidos nos diversos compostos AB_3 investigados estão ordenados em função da posição do elemento B na tabela periódica (tabela 4 e 5). Em adição, estão os dados relativos aos compostos de Pd obtidos por outros autores. As principais características destes resultados são: a) $\Delta g < 0$ nos compostos de Rh e Ir (elementos do grupo VIII.B), indicando que $J_{ef} < 0$ para o Gd^{3+} nestes compostos. b) $\Delta g > 0$ nos compostos de Pd e Pt (elementos do grupo VIII.C), indicando que $J_{ef} > 0$ para o Gd^{3+} nestes compostos. A única exceção são os compostos de Ce, $CeRh_3$ e $CePd_3$ onde $\Delta g > 0$, indicando que $J_{ef} > 0$ em ambos os compostos de Cério, com Δg para o $CePd_3$ maior que Δg para o $CeRh_3$.

Os valores de $\Delta g < 0$ nos compostos de Rh e Ir e $\Delta g > 0$ nos compostos de Pd e Pt podem ser entendidos em termos do modelo de multibandas anteriormente descrito. No caso dos compostos de Rh e de Ir, com um elétron a menos que os de Pd ou Pt, a banda d é menos populada e conseqüentemente mais estreita e podemos esperar que $n_d^B(E_F)$ nestes compostos seja maior que $n_d^B(E_F)$ nos compostos de Pd e Pt que teriam, por sua vez, banda-d quase totalmente preenchidos, conseqüentemente, alargadas. Neste caso, podemos esperar que as contribuições positivas ao deslocamento de g do Gd^{3+} nos compostos de Pd e Pt, representadas pelos dois

primeiros termos na eq. (II.4.1) predominem sobre o último termo, $J_d^B n_d^B$, negativo, resultando num deslocamento de g positivo nestes compostos, conforme observado experimentalmente. Pelo exposto acima, pode-se esperar que, nos compostos Rh e Ir o deslocamento de g do Gd^{3+} seja ligeiramente negativo, como resultado de um ligeiro predomínio do termo $J_d^B n_d^B$, é também observado experimentalmente. Qualitativamente, nossos resultados para o Gd^{3+} estão consistentes com aqueles obtidos em compostos similares do tipo fase de Laves AB_2 por Barberis e outros (1979). Em resumo, as interações intersítios entre os momentos localizados 4f do Gd^{3+} e os elétrons-d associados aos sítios B levam a um acoplamento de troca negativo, tipo antiferromagnético e predominam ligeiramente sobre as interações intrasítios (positivas) nos compostos de Rh e Ir pertencentes ao grupo VIII.B da tabela periódica. Por outro lado, as interações intrasítios dos elétrons 4f localizados com os elétrons s ou d associados aos sítios A, predominam nos compostos de Pd e Pt, de banda-d quase cheia, resultando num deslocamento de g positivo.

O modelo de multibandas prevê também uma variação do deslocamento de g ao longo de uma coluna, por exemplo, do Ni para o Pt ou do Co para o Ir. Ao longo de uma coluna a diferença de energia entre os estados nd do elemento de transição B, que entra na formação do composto, e os estados 5d do Gd^{3+} tende a diminuir com o aumento de n; o estado 5d do Gd^{3+} tem energia mais alta que os estados 3d ou 4d do elemento B, por exemplo. Espera-se então que as amplitudes de estados-d nos sítios A e nos sítios B tendem a igualar-se com o aumento de n ($n = 3, 4, 5$). Isto implica num alargamento da banda-d (elétrons-d menos localizados

consequentemente, num decréscimo em Δg logo uma tendência do deslocamento efetivo, Δg , torna-se mais positivo com o aumento de n . Entretanto, a pequena diferença entre os g 's obtidos nos diversos compostos AB_3 impediram a verificação experimental deste efeito.

Vejamos agora o resultados obtidos para os Ions Nd^{3+} e Er^{3+} . Como mostra a tabela 3, os deslocamentos efetivos de g são negativos para o Nd^{3+} em todos os compostos AB_3 nos quais sua ressonância é observada. Como a constante de proporcionalidade $g_{ef}(g_j-1)/g_j < 0$ para o Nd^{3+} , um $\Delta g < 0$ implica numa interação de troca positiva para o Nd^{3+} nestes compostos, portanto, de sinal contrário a observada para o Gd^{3+} nas mesmas matrizes. Estes resultados podem ser entendidos em termos do modelo de multibandas, considerando os tamanhos relativos das órbitas 4f do Nd^{3+} e Gd^{3+} . O raio da camada 4f do Nd^{3+} é maior que o raio da camada 4f do Gd^{3+} isto implica num valor de $J_d^A(Nd) > J_d^A(Gd)$ devido a maior amplitude da superposição da órbita 4f do Nd^{3+} com os orbitais-d no mesmo sítio A. Deste modo, espera-se que a contribuição positiva ao exchange efetivo seja maior para este Ion que para o Gd^{3+} , conforme observamos experimentalmente. No caso do Er^{3+} , utilizando o mesmo raciocínio e considerando que o raio de sua camada 4f é menor que o do Gd^{3+} e Nd^{3+} esperamos que a contribuição negativa contrabalance a contribuição positiva, $J_s^A n_s^A + J_d^A n_d^A$, ou possa até predominar sobre esta, devido a redução esperada em J_d^A para o Er^{3+} e considerando que $g_{ef}(g_j-1)/g_j > 0$ para este Ion. De fato, Δg foi encontrado negativo para o Er^{3+} no YPt_3 e $ScPt_3$ e aproximadamente zero no YPt_3 . Mais uma vez a excessão ficou com o composto de valência intermediária $CePd_3$.

onde Δg (Er^{3+}) = + 0,05 (Rettori e outros, 1981), indicando uma predominância da componente positiva da interação de troca neste composto.

Finalmente, gostaríamos de concluir este trabalho fazendo algumas observações sobre os dados experimentais de ressonância nos compostos de Ce que aparecem neste trabalho como excessão ao comportamento geral observado nos demais compostos AB_3 . Veja o deslocamento de g para o Gd^{3+} , no CeRh_3 , $\Delta g = + 0,015$ o único positivo nos compostos de Rh e Ir (excessão a linha adicional observada no ZrRh_3 com $\Delta g = + 0,1$, atribuída a outra fase presente na amostra além da fase cúbica AB_3). A razão de Korringa do Gd^{3+} , obtida entre 1.5K e 4.2K é cerca de 2 vezes menor no CeRh_3 que a determinada para os demais compostos acima citados. O deslocamento de Δg para o Nd^{3+} na mesma matriz é $\Delta g = -0,087$ cuja magnitude é maior do que a observada nos compostos YRh_3 , LaRh_3 como indica a tabela 3. Isto implica numa contribuição positiva maior ao parâmetro de troca ou a densidade de estados no nível de Fermi para o CeRh_3 . A maior anomalia, no entanto, ocorre com a razão de Korringa, $\Delta H / T$, para o Nd^{3+} no CeRh_3 (~ 60 Gauss/T) cerca de uma ordem de grandeza maior do que aquelas medidas nos demais compostos, como mostra a tabela 3. Qualitativamente, os resultados obtidos para o Nd^{3+} no CeRh_3 , quando comparados com os obtidos no LaRh_3 e YRh_3 , apresentam uma clara similaridade, com os resultados experimentais de Δg e $\Delta H/T$ para o Nd^{3+} nos compostos CeRh_3 e CeIr_3 quando a comparação com os compostos YRh_3 , LaRh_3 e YIr_3 é realizada.

Recentemente o conceito de valência intermediária foi usado para descrever as propriedades de ressonância dos compostos

CeIr_2 e CeRh_2 (Barberis e outros, 1980) similares as observadas por nós no $\text{CeRh}_3\text{:Nd}$. Resultados também recentes de fotoemissão em diversos compostos de Ce (Peterman, 1983) indicam que, no CeRh_3 há uma forte hibridização do orbital 4f do Ce com os estados de banda do composto, conseqüente, um forte grau de deslocalização do estado 4f do Ce, historicamente considerado como um estado localizado $4f^0$ (Ce^{4+}) no CeRh_3 . Posteriormente, (Koeling unpublished results) cálculos de estrutura de banda confirmaram o forte efeito de hibridização neste composto.

Nós propomos um estudo sistemático de RPE de Ions de terras raras (Gd^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+}) no CeRh_3 , $\text{Ce}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3$ e no $\text{Ce}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$, uma vez que estas séries englobam amplo range de valência do Ce, desde $\text{Ce}^{4+}(4f^0)$ historicamente proposto no CeRh_3 , passando por um estado de valência intermediária ($\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$) no CePd_3 e atingindo estado trivalente $\text{Ce}^{3+}(4f^1)$ no CeAg_3 . Acreditamos que assim seja possível obter informações mais sistemáticas e consistentes a respeito dos efeitos de hibridização e valência intermediária a partir dos parâmetros clássicos de RPE (deslocamento do fator-g e alargamento térmico da linha de ressonância - razão de Korringa).

IV.4. - CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas deste estudo por RPE do Gd^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+} nos compostos intermetálicos AB_3 ($A = La, Y, Ce, Sm, Th, Zr$; $B = Rh, Ir, Pt$) com estrutura tipo $AuCu_3$, foram as seguintes:

- 1 - Nossos resultados indicam uma correlação entre o sinal e magnitude do deslocamento do fator-g do Gd^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} nesta série de compostos, com a posição do elemento B na tabela periódica. Esta correlação pode ser entendida pelo modelo de multibandas, através da competição entre as contribuições intra e intersítios no sítio da impureza magnética, juntamente com o preenchimento crescente da banda-d dos elementos da coluna VIII-B para os da coluna VIII-C da tabela periódica.
- 2 - O deslocamento de g e a razão de Korringa para o Nd^{3+} no composto $CeRh_3$, anômalos em comparação aos demais compostos de Rh, relacionam-se possivelmente com efeitos de hibridização ou de valência intermediária do Ce no composto $CeRh_3$, conforme evidenciado por recentes estudos de fotoemissão e por cálculos de teoria de bandas neste composto.

- 1) A. Abragham, "Principles of Nuclear Magnetism", (Oxford University Press, Oxford, 1961).
- 2) A. Abragham e B. Blaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions" (Oxford University Press, Oxford, 1970).
- 3) G. Alefeld e J. Wolwi (editores), "Hydrogen in Metals", volume II (Springer - Verlag, Berlin, 1978).
- 4) P.W. Anderson e A.M. Clogton, Bull. Am. Phys. Soc. 6, 124 (1961).
- 5) G.E. Barberis, D. Davidov, J.P. Donoso, J.F. Suassuna e H.O. Dokter, Phys. Rev. B 19, 5495 (1979).
- 6) G.E. Barberis, D. Davidov, J.P. Donoso, F.G. Gandra, C. Rettori, J. Phys. F 11, 1249 (1981).
- 7) G.E. Barberis, D. Davidov, C. Rettori, J.P. Donoso, I. Torriani e F.G. Gandra, Phys. Rev. Lett. 45, 1966 (1980).
- 8) W.D. Barnes, Proc. Conf. of Nuclear and Electron Resonance Spectroscopies Applied to Material Science, editores E.N. Kaufmann e G.K. Shenoy (North Holland, 1981).
- 9) S.E. Barnes, Advances in Physics 30, 801 (1981).
- 10) B. Barton e C.A. Sholl, to be published.
- 11) P.A. Bennett e J.C. Fuggle, Phys. Rev. B 26, 6030 (1982).
- 12) B.S. Berry e N.C. Prichet, Phys. Rev. B 24, 2299 (1981).
- 13) N. Bloembergen, E.M. Purcell e R.V. Pound, Phys. Rev. 94, 630 (1958).
- 14) P.R. Bevington, "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences" (Mc Graw-Hill, New York, 1969).
- 15) C.R. Burr e R. Orbach, Phys. Rev. Lett. 19, 1133 (1967).

- 16) R.S. Calder, N. Cochran, D. Griffiths e R.D. Luwde, J. Chem. Sol. 23, 621 (1968).
- 17) H.Y. Carr e E.M. Purcell, Phys. Rev. 94, 630 (1954).
- 18) D. Davidov, r. Orbach, C. Rettori, D. Shaltiel, L.J. Tao e B. Ricks, Phys. Lett. A 37, 361 (1971).
- 19) D. Davidov e C. Rettori, Proc. Conf. on EPR of Magnetic Ions in Metals (editores, Haute e Wendoz, 1973).
- 20) J.J. Didisheim, K. Yvon, P. Fischer e D. Shaltiel, J. Less - Common. Metals 73, 355 (1980).
- 21) J.J. Didisheim, K. Yvon, P. Fischer e P. Tisset, Solid State Commun. 38, 637 (1981).
- 22) J.J. Didisheim, K. Yvon, D. Shaltiel e P. Fischer, Solid State Commun. 31, 47 (1979).
- 23) G. Feher, A.F. Kipp, Phys. Rev. 98, 337 (1955).
- 24) D. Fruchart e A. Rouault, J. Less Common Metals 65, 117 (1979).
- 25) P. Fulde e I. Peschel, Advanced in Phys. 21, 1 (1972).
- 26) C. Geibel, N. Goldacker, H. Keiber, V. Oestreich, H. Rietschel e H. Wuhl, Phys. Rev. B 20, 6363 (1984).
- 27) H. Hasegawa, Prog. Theor. Phys. 21, 463 (1959).
- 28) R. Heckman, J. Chem. Phys. 40, 2958 (1969) e 46, 2158 (1967).
- 29) E.L. Hahn, Phys. Rev. 80, 580 (1950).
- 30) M.T. Hutchings, Solid. St. Phys. 16, 227 (1964).
- 31) H.C. Jamieson e F.D. Manchester, J. Phys. F. Metal Phys. 2, 323 (1972).
- 32) I. Jacob e D. Shaltiel, J. Less - Common Metals 65, 117 (1979).
- 33) T. Kasuya, Progr. Theor. Phys. 16, 45 (1956).

- 34) A.F. Kipp, C. Kittel, R.A. Levy e A.M. Portis, Phys. Rev. 91, 1066 (1953).
- 35) W.D. Knight, Phys. Rev. 17, 746 (1950).
- 36) W.D. Knight, Phys. Rev. 76, 1259 (1949).
- 37) J. Kondo, Progr. Theor. Phys. 23, 45 (1962).
- 38) J. Korringa, Physica 16, 601 (1950).
- 39) K.K. Lea, M.J.M. Leask e W.P. Wolf, J. Phys. Chem. Solids 23, 1381 (1962).
- 40) C.A. Macklief, D.J. Gillespie e A.L. Schindles, J. Phys. Chem. Solids 37, 379 (1976).
- 41) S. Meiboom e D. Gill, Rev. Sci. Instrum. 29, 688 (1958).
- 42) H. Nagel e H. Gorotzki, J. Phys. Chem. Solid 36, 431 (1975).
- 43) J. Owen, M. Browne, W.D. Knight e C. Kittel, Phys. Rev. 102, 1501 (1950).
- 44) J. Owen, M. Browne, V. Arp e A.F. Kip, Phys. Chem. Solid 2, 851 (1957).
- 45) J. Owen, M. Browne, W.D. Knight e C. Kittel, Phys. Rev. 102, 1501 (1956).
- 46) R. Orbach e H.J. Spencer, Phys. Letters 26, 10 (1968).
- 47) R. Orbach, D. Davidov, C. Rettori, D. Shaltiel, L.J. Tao e B. Ricks, Phys. Letters 37A, 361 (1971).
- 48) D.J. Peteman, J.H. Neaver, M. Croft e D.T. Peterson, Phys. Rev. B 27, 808 (1983).
- 49) M. Peter, D. Shaltiel, J.H. Wernick, J.H. Williams, J.B. Mock e R.C. Sherwood, Phys. Rev. 126, 1395 (1962).
- 50) C. Rettori, E. Weber, J.P. Donoso, F.G. Gandra e G.E. Barberis. Solid State Comm. 39, 1025 (1981).

- 51) C. Rettori, E. Weber, G.E. Barberis, J.P. Donoso e F.G. Gandra, Proc. of Int. Conf. on Crystalline Electric Fields Effects in f-electron systems, 1981, Wroclaw, Poland (editores: R.P. Guertin, W. Suski e Z. Zdnierek, Plenum Press, New York).
- 52) P.M. Richards, Phys. Rev. B 27, 2059 (1983).
- 53) J.M. Rowe, J.J. Rush, H.G. Smith, M. Mutoles e H.E. Flotow, Phys. Rev. Lett. 33, 1297 (1974).
- 54) H. Schull, J. Appl. Phys. 33, 292 (1962).
- 55) J. Shinar, D. Davidov, D. Shaltiel, "preprinted", a ser publicado.
- 56) J. Shinar, D. Davidov, D. Shaltiel, Phys. Rev. B 30, 6331 (1984).
- 57) D.P. Shoemaker e C.B. Shoemaker, J. Less - Common. Metal 68, 43 (1979).
- 58) C.A. Sholl, J. Phys. C: Solid St. Phys. 7, 3378 (1974).
- 59) C.A. Sholl, J. Phys. C: Solid St. Phys. 8, 1737 (1975).
- 60) L. Schlapbach, J. Osterwalder e T. Riesterer, J. Less - Common. Metal 103, 295 (1984).
- 61) A.C. Switendick, Solid State Commun. 8, 1463 (1970).
- 62) A.C. Switendick, J. Less - Common. Metal 49, 293 (1976).
- 63) A.C. Switendick, Phys. Rev. Lett. 27, 35 (1971).
- 64) C.P. Slichter, "Principles of Magnetic Ressonance" (Springer Verlag, Berlin, 1978).
- 65) H.C. Torrey, Phys. Rev. 92, 962 (1953).
- 66) A.T. Troper e A. Gomes, J. Phys. F 9, 2457 (1979), Solid State Commun 38, 831 (1978).

- 67) R.E. Watson, K. Koid, M. Peter, J. Freeman, Phys. Rev. 134, A
167 (1965).
- 68) R. Wilsall, "Hydrogen in Metals, vol. II pag. 207, ed. G.
Alefeld e J. Wolk (Springer - Verlag, Berlin, 1978).
- 69) K. Yosida, Phys. Rev. 106, 893 (1957), Phys. Rev. 107, 396
(1957).
- 70) C. Zener, Phys. Rev. 81, 440 (1951).