

BR 9431846
INIL BR -- 3257

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

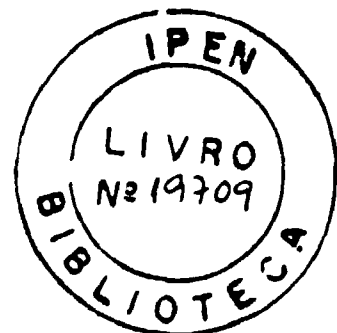
A DINÂMICA DOS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO DISSOLVIDOS NA LIGA $ZrCr_2$

JACÓ IZIDRO DE MOURA

Dissertação apresentada ao
Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares como
parte dos requisitos para
obtenção do Grau de " Mestre em
Tecnologia Nuclear ".

Orientador: Dr. José Mestnik Filho

SÃO PAULO
1992



Dedico este trabalho a:

Damião Fzidro de Moura

e

Augusta Fzidro de Moura

Pelo Apoio, Incentivo e Amor.

è à memória de:

Douglas Rodrigues Ramirez

Por ter me mostrado as maravilhas desta Ciência chamada Física.

de Eletrodinâmica, Mecânica Quântica e Estado Sólido.

As mães da Amarilis (Dona Wally) e da Roberta (Dona Marlene), pelas guloseimas que tornaram os estudos mais agradáveis.

Ao Babalú (Eduardo Landulfo), pelo auxílio nos desenhos, por ter sido um ótimo representante de alunos junto à C.P.G. e pelas brincadeiras e jogos que tornam o TFF uma divisão mais animada.

Aos Colegas: André Lapolli e Agostinho, pelo "Help" nos problemas com os micro-computadores.

As secretárias Ana e Ineide pela grande colaboração prestada.

Aos colegas: Alex, Cleber, Eudice, Hércules, Renato, Willy, que de várias maneiras me ajudaram e me animaram com os jogos de R.P.G. e futebol nas horas vagas.

A Meire, Sônia, Angélica, Guilherme, Maria Lúcia, Marcílio, Rone e a todos os bolsistas que esperam pelo dia em que seremos realmente tratados como Profissionais e não apenas cobrados.

Gostaria ainda de agradecer às pessoas:

Eliane, Claudio - Cátia e Tammy, João e Edi, Jorge, José Luis, Maria Inés - Rafael e Filipe, Mi , pessoas que além de serem muito importantes para mim, me fazem lembrar que o mundo não é só Física.

A DINÂMICA DOS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO DISSOLVIDOS NA LIGA $ZrCr_2$

JACÓ IZIDRO DE MOURA

RESUMO

Os modos localizados de vibração do hidrogênio no composto $ZrCr_2H_x$ foram estudados para as concentrações: $x=0,45$; $x=2$ e $x=3$ por meio de espalhamento inelástico de nêutrons lentos, utilizando-se o espectrômetro de filtro de berílio-tempo de voo do reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP.

Foram observadas quatro frequências de vibração localizada do hidrogênio, três das quais com 28 meV de largura a meia altura nas transferências de energia dos nêutrons de 184, 151 e 134 meV sem variações perceptíveis em função da concentração de hidrogênio. O quarto modo é observado na transferência de energia de nêutrons de 106 meV para $x=0,45$ e $x=2$ e decresce para 98 meV em $x=3$. A largura total à meia altura desse modo é de 35 meV e não varia em função da concentração de hidrogênio.

Os três modos de frequências maiores possuem uma relação de intensidades de 1:1:1 e foram atribuídos à ocupação de sítios tetraédricos do tipo A2B2 (A=Zr; B=Cr) pelos átomos de hidrogênio enquanto que as vibrações de baixa energia, tendo intensidades relativas de 5,5%, 8,0% e 9,5% respectivamente para $x=0,45$; $x=2$ e $x=3$, foram atribuídas à ocupação do sítio tetraédrico do tipo AB3.

Foi estimada a diferença de energia entre os dois tipos de sítios através da relação de intensidades, sendo encontrados valores dados por $\Delta U = U(A2B2) - U(AB3) = -60,8$ meV; $-50,4$ meV e $-45,9$ meV respectivamente para $x=0,45$; $x=2$ e $x=3$.

Os ajustes feitos sobre os espectros dos nêutrons espalhados obtidos experimentalmente, foram feitos tendo-se em mente duas condições básicas: a normalização dos espectros de frequência para área unitária e a imposição de que a relação de intensidades entre modos de banda e modos localizados seja dada pela relação da massa efetiva do átomo de hidrogênio e da massa efetiva média dos átomos metálicos m/M , que resultou em 1/56. Também foi introduzida uma correção para os processos de espalhamento por multifonons.

THE DYNAMIC OF HYDROGEN ATOMS DISSOLVED IN ZrCr₂ ALLOY

JACÓ IZIDRO DE MOURA

ABSTRACT

The localized vibration modes of hydrogen in the ZrCr₂H_x compound were studied for three hydrogen concentrations, namely x=0.45, 2 and 3, by inelastic neutron scattering with the beryllium filter-time of flight facility installed at the IEA-R1 research reactor at IPEN-CNEN/SP.

It was observed four frequencies of localized hydrogen vibrations, three of which with 28 meV full width at a half maximum (FWHM) at neutron energy transfers of 184, 151 and 134 meV with no perceptible changes as a function of hydrogen concentration. The fourth mode is observed at neutron energy transfer of 106 meV for x=0.45 and x=2 whereas it decreases to 98 meV for x=3. The width of this mode, being 35 meV FWHM, does not change as the hydrogen concentration varies.

The three modes of higher frequencies have an intensity relation of 1:1:1 and were ascribed to the occupation of the A2B2 tetrahedral sites by hydrogen atoms (A=Zr; B=Cr), whereas the low energy vibrations, having the relative intensities given by 5.5%, 8.0% and 9.5% respectively for x=0.45; x=2 and x=3, were attributed to the occupation of the tetrahedral AB3 type sites.

It was estimated the energy difference between the two sites from the intensity ratio, being encountered values given by $\Delta U = U(A2B2) - U(AB3) = -60.8$ meV, -50.4 meV and -45.9 meV respectively for x=0.45, x=2 and x=3.

The fits over the obtained neutron scattering spectra were performed having in mind two basic conditions: the normalization of the frequency spectra to unit area and to impose that the intensity ratio between the band modes and localized modes be given by the effective mass ratio between the hydrogen atom and the mean metallic atoms m/M which yields 1/56. It was also introduced a correction due to the multiphonon scattering processes.

ÍNDICE

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO	01
------------------	----

CAPÍTULO II

DESENVOLVIMENTO TEÓRICO	10
II.1. Modos normais de vibração	10
II.2. Modos de vibração de banda do hidrogênio em metais.....	13
II.3. Modos localizados de vibração do hidrogênio em metais.....	15
II.4. Sítios intersticiais ocupados pelo átomo de hidrogênio.....	18
II.5. Espalhamento de nêutrons por um cristal	22
II.5.1. Espalhamento de zero e um fônon	23
II.5.2. Espalhamento de dois fônons	26

CAPÍTULO III

DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	30
III.1. O sistema Zr-Cr	30
III.2. A preparação da liga $ZrCr_2$	31
III.3. Caracterização da liga	33
III.4. Sistema de hidrogenação	34
III.5. Preparação dos hidretos	38
III.5.1. Curvas isotermas	38
III.5.2. Ativação da liga	43
III.5.3. Hidrogenação das amostras	43
III.5.4. Selagem das amostras	44
III.6. O espectrômetro de filtro de berílio tempo-de-voo.....	44
III.7. A resolução do espectrômetro	51
III.8. Condições das medidas	56

CAPÍTULO IV

RESULTADOS, CORREÇÕES E ANALISES	57
IV.1. Espectros em tempo de voo	57
IV.2. Correções efetuadas nos espectros	58
IV.2.1. Correção devida à radiação de fundo	59
IV.2.2. Correção devida à transmissão do " chopper ", eficiência dos detetores e espalhamento/Absorção de nêutrons pelo ar	59
IV.2.3. Correção devida ao espalhamento por multi-fônons e obtenção do espectro de frequências	61
IV.3. Análise dos resultados	69
IV.3.1. Análise dos modos localizados de vibração	70

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO	77
REFÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A crescente procura por novas fontes de energia faz com que as pesquisas voltadas para elementos promissores, como o hidrogênio, tornem-se de grande interesse mundial⁽³⁴⁾.

O uso do hidrogênio como fonte de energia viável economicamente requer o conhecimento de técnicas de obtenção e armazenamento deste elemento⁽³⁴⁾. O desenvolvimento destas técnicas por sua vez, depende também de pesquisas básicas, já que novas tentativas de armazenamento estão sendo propostas, entre as quais as que utilizam hidretos metálicos e diversas propriedades microscópicas da interação entre metais e hidrogênio ainda não são compreendidas.

A pesquisa de hidretos metálicos contribui significativamente para o desenvolvimento dessas técnicas, além de abrir possibilidades para utilizá-los em outras aplicações tecnológicas como o uso em reatores nucleares⁽⁹⁾, purificação de hidrogênio⁽⁵³⁾, desenvolvimento de veículos automotores^(21,50,59), utilização como compressores de hidrogênio⁽⁵⁰⁾, fabricação de ímãs permanentes^(6,16,17), baterias elétricas recarregáveis⁽⁵⁰⁾, bombeamento de calor⁽⁵⁰⁾, entre outras.

O termo "hidreto" é comumente usado para descrever a combinação do hidrogênio e um metal ou semi-metais⁽⁹⁾, sendo geralmente classificado pela natureza da ligação do hidrogênio em três categorias: covalente, salino ou iônico, e metálico.

Hidretos covalentes podem ser sólidos, líquidos ou gasosos à temperatura ambiente. A ligação entre o hidrogênio e o elemento é do tipo apolar. Não existem grandes diferenças de carga elétrica nem forte atração entre as moléculas. Esta ausência de grandes forças intermoleculares faz com que os hidretos covalentes sejam altamente voláteis, possuindo baixos pontos de fusão. Esses hidretos são, em sua maioria, extremamente tóxicos e queimam ao serem expostos ao ar ou ao oxigênio, liberando grandes quantidades de calor. Alguns tipos de hidretos covalentes são: hidreto de

alumínio, hidreto de boro , hidreto de germânio e hidreto de tálio.

Os hidretos salinos (iônicos) são formados pelos elementos alcalinos e alcalinos terrosos. Diferentemente dos covalentes, os hidretos salinos ou iônicos possuem grandes forças eletrostáticas entre as diferentes cargas elétricas dos seus ions. Assim as ligações químicas nos hidretos salinos são altamente polares. Como os sais, estes hidretos são cristalinos, exibindo alto ponto de fusão e alto calor de formação.

Hidretos exibindo ligações metálicas (usualmente chamados de hidretos metálicos) são formados por metais de transição. Geralmente possuem as mesmas propriedades metálicas mais comuns como alta condutividade térmica, dureza, brilho e algumas propriedades mecânicas de interesse. No entanto são altamente quebradiços o que os torna importantes na metalurgia do pó, dentre outras aplicações.

A homogeneidade dos hidretos metálicos com baixa concentração de hidrogênio faz com que estes sejam, algumas vezes tratados como soluções sólidas do hidrogênio no metal. Contudo, os hidretos metálicos estequiométricos possuem uma estrutura cristalina própria que em muitos casos não é a mesma do elemento metálico puro. Uma alteração no parâmetro de rede é observada mesmo quando a sub-estrutura cristalina do metal original permanece a mesma.

A natureza da ligação química no hidreto metálico ainda não está completamente compreendida^(3,61, 32). Existem três modelos diferentes, cada qual com suas evidências, porém nenhum conseguiu ser completamente satisfatório. O primeiro modelo supõe que o hidreto é uma liga (no sentido metalúrgico usual) de hidrogênio e metal . O elétron do hidrogênio ocupa a banda d do metal de transição e o hidrogênio passa a existir essencialmente como próton na rede do hidreto, o que torna este modelo conhecido como modelo protônico (*protonic model*). As evidências desse modelo estão nas propriedades metálicas (como a alta condutividade eletrônica) que os hidretos metálicos também exibem. Todavia, em alguns casos, a variação da condutividade eletrônica com a

composição não é a que se esperaria de uma ligação puramente metálica.

O segundo modelo está baseado em uma ligação predominantemente covalente entre o metal e o hidrogênio. Algumas observações de distâncias internucleares e considerações estruturais em hidretos, suportam este conceito de ligação entre hidretos metálicos⁽⁹²⁾.

O terceiro modelo, chamado de modelo aniônico (*anionic model*), está em oposição direta ao primeiro. No modelo aniônico, o hidrogênio existe como ânions formados pela remoção de elétrons do metal obtendo-se assim uma ligação parcialmente iônica. As evidências para este modelo são as distâncias metal-hidrogênio, as quais estão de acordo com o conhecido raio iônico, o alto grau de fragilidade e o alto calor de formação. A discussão desses modelos é feita com mais detalhes por Wallace⁽⁶¹⁾ e Libowitz⁽⁹²⁾.

Dentre as várias aplicações dos hidretos metálicos destaca-se o armazenamento de hidrogênio. Armazenar hidrogênio em hidretos metálicos tem várias vantagens. O hidrogênio pode ser armazenado muito mais eficientemente em hidretos metálicos do que no estado líquido ou, em certos casos, até mesmo no estado sólido, conforme mostra a tabela 1.1⁽⁹⁴⁾, a qual faz uma relação entre a densidade de átomos de hidrogênio em cada caso. Pode-se observar na tabela 1.1 que a água também possui uma densidade de hidrogênio relativamente alta. No entanto, a facilidade de recuperação do hidrogênio absorvido por alguns hidretos é uma outra vantagem (basta aquecê-los para que o hidrogênio seja liberado), o mesmo não ocorrendo com a água.

A formação do hidreto metálico é normalmente uma reação espontânea, na qual o hidrogênio reage com o metal liberando calor. O método é relativamente seguro já que uma boa parte dos hidretos é estável abaixo de sua temperatura de dissociação. Não são requeridos grandes *containers* para o armazenamento, como é o caso para hidrogênio no estado de gás, e a possibilidade de explosão devido a altas pressões é seguramente diminuída.

As propriedades necessárias para que um hidreto metálico seja um eficiente armazenador de hidrogênio são as seguintes:

- * Alta capacidade de armazenar o hidrogênio;
- * Baixa temperatura de dissociação;
- * Rápida cinética de absorção e retirada do hidrogênio;
- * Baixo calor de formação;
- * Baixo custo do metal (ou liga metálica);
- * Estabilidade ao ar ou oxigênio e/ou impurezas (H_2O , CH_4 , etc);

TABELA 1.1.

Densidade de hidrogênio em alguns compostos contendo hidrogênio⁽³⁴⁾

COMPOSTO	NÚMERO DE ÁTOMOS DE $H / CH^3 \times 10^{-22}$
Hidrogênio líquido (20 K)	4,2
Hidrogênio Sólido (4.2 K)	5,3
água	6,7
LiH_2	5,9
TiH_2	9,2
ZrH_2	7,3
$VH_{0,8}$	5,1
GdH_2	5,4
GdH_9	6,4
YH_2	5,7
UH_9	8,2

Inicialmente, os hidretos metálicos considerados mais promissores para servir de armazenadores de hidrogênio foram $LaNi_5$ e $TiFe$ ^(7,22,62), tendo sido estas ligas extensivamente estudadas. Contudo, novas ligas consistindo principalmente de Ti, Zr, Cr, Mn e V foram tentadas na forma de ligas binárias e pseudo-binárias, nem sempre estequiométricas, de tal maneira a

propiciar melhores propriedades de aplicação tecnológica. Alguns destes sistemas estudados são: $ZrMn_2^{(9, 30, 60)}$, $Ti(Al_x B_{1-x})_2$ com $B = Cr, Mn, Fe, Co^{(28)}$, $ZrV_2^{(10, 46)}$, $Ti_{1,2}Mn_{1,8}^{(20)}$, $(Zr_x Ti_{1-x})B_2$ com $B = Cr, Mn^{(29)}$, $Zr(Fe_x Cr_{1-x})_2^{(26)}$, $Ti_{0,98}Zr_{0,02}V_{0,49}Fe_{0,09}Cr_{0,05}Mn_{1,5}^{(59)}$, $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn^{(21, 37, 56)}$, $Zr(Fe_{1-x}Mn_x)_2^{(56)}$, e outros sistemas envolvendo ainda Nb, Pd, Ta e Mo, com os elementos já citados acima ^(11, 19, 31, 44, 48, 49, 51, 63, 64).

O estudo dos hidretos metálicos tem envolvido pesquisadores de várias áreas do conhecimento como Física, Química, Metalurgia, Fisico-química e demais. Congressos e encontros internacionais, além de inúmeras publicações dão-nos mostra de importantes pesquisas nas áreas de termodinâmica, propriedades eletrônicas e magnéticas, cristalografia, ciência dos materiais, alteração de propriedades metálicas devido a absorção de hidrogênio, transições de fases, difusão e vibração do hidrogênio, e recentemente na proposta fusão nuclear a frio.

Numerosos estudos têm sido feitos para se tentar compreender quais são os fatores que influenciam o comportamento da hidretação de vários compostos intermetálicos. Estes estudos são geralmente feitos analisando-se os hidretos em termos de sua estabilidade, de seu limite estequiométrico e a preferência de ocupação de sítios intersticiais pelos átomos de hidrogênio⁽⁶⁵⁾. O problema é que ainda não é possível discernir claramente em que situação os fatores como tamanho mínimo da célula unitária e o espaçamento entre as posições ocupadas pelo átomo de hidrogênio, são dominantes ou não em relação aos fatores eletrônicos como eletronegatividade, valência e transferência de elétrons. Cada um desses fatores mostra ser importante na definição de um dos comportamentos mencionados (estabilidade, limite estequiométrico e preferência de ocupação) mas uma descrição mais geral do fenômeno ainda não foi conseguida.

O conhecimento dos fatores que governam o limite estequiométrico e estabilidade de um hidreto é de fundamental importância, principalmente para a utilização desses materiais como

armazenadores de hidrogênio. Já para o entendimento das propriedades microscópicas como o mecanismo da difusão do hidrogênio, a determinação das posições ocupadas pelo átomo de hidrogênio no interior da liga metálica (posições intersticiais) é um dos pré-requisitos essenciais. No entanto, também a sistemática desta preferência de ocupação ainda não está bem definida. Este fato se deve aparentemente, às pequenas diferenças de energias envolvidas. Estas diferenças de energia que o átomo de hidrogênio possui quando ocupa uma determinada posição ou outra, é geralmente da ordem de algumas dezenas de milieletronsvolts (meV), que é comparável com as energias de relaxação da rede.

Desta forma pensamos em realizar um estudo da dinâmica do hidrogênio, em ligas binárias do tipo $ZrCr_2$ e ZrV_2 , procurando determinar as posições intersticiais ocupadas pelo átomo de hidrogênio através das suas frequências de vibração, utilizando para isto a técnica de espalhamento inelástico de nêutrons lentos.

Ligas desse tipo classificadas como fase de Laves, são genericamente denominadas como sendo do tipo AB_2 e geralmente não mudam a estrutura cristalina metálica quando da absorção de hidrogênio. Visando à capacidade de absorver hidrogênio, essas ligas podem ser produzidas por duas maneiras diferentes: Na primeira utiliza-se um elemento com alta afinidade por hidrogênio (por exemplo, zircônio) e outra com baixa ou nenhuma afinidade por hidrogênio (crômio, por exemplo). Na segunda maneira, ambos os elementos possuem alta afinidade por hidrogênio, por exemplo zircônio e vanádio.

No primeiro caso pode-se obter um hidreto metálico de estabilidade relativamente baixa, ou seja, temperatura de dissociação relativamente baixa e pressão de equilíbrio relativamente alta. Enquanto que no segundo caso, o hidreto formado possui pressão de equilíbrio mais baixa e temperatura de dissociação mais alta. Por combinação adequada desses dois elementos é possível obter uma liga que se adapte às exigências necessárias para uma determinada finalidade. Por exemplo, a liga $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$ (nesse caso $A = Ti_{0,8}Zr_{0,2}$ e $B = Cr, Mn$) possibilita a obtenção de um hidreto relativamente instável, (pressão de

equilíbrio = 20 bar à temperatura ambiente), próprio para a utilização em tanque de combustível para automóveis movidos a hidrogênio^(21,37,50) que circulam no inverno europeu, pois mesmo a temperatura de -20 °C a pressão de equilíbrio é da ordem de 1 bar.

Neste estudo no entanto, procuramos contribuir para o conhecimento da sistemática da preferência de ocupação, pelo hidrogênio, dos diversos tipos de sítios existentes nessas ligas que são basicamente três¹: sítios tetraédricos formados por dois átomos do tipo A e dois átomos do tipo B, denominados A₂B₂; sítios tetraédricos AB₃ e sítios B₄. É de se esperar que em ligas do tipo ZrV₂ uma quantidade maior de sítios AB₃ sejam ocupados em comparação com ligas do tipo ZrCr₂, uma vez que o vanádio possui maior afinidade por hidrogênio do que o crômio⁽²⁷⁾.

Este trabalho irá portanto tratar da dinâmica do átomo de hidrogênio na liga intermetálica ZrCr₂, mais especificamente dos chamados modos localizados de vibração que ocorrem juntamente com outros movimentos no fenômeno de absorção do hidrogênio pelo metal.

Como já foi mencionado , dentro da liga metálica o hidrogênio, não mais na forma de molécula (devido à dissociação sofrida ao ser absorvido), ocupa posições entre os átomos da rede metálica, denominadas interstícios ou sítios intersticiais, e exhibe basicamente dois tipos de movimentos, as vibrações e a difusão.

A difusão pode ser entendida como uma migração do hidrogênio pelo interior da liga através dos interstícios desocupados. Seu estudo é feito por vários métodos macroscópicos como atrito interno e permeabilidade ou técnicas microscópicas tais como ressonância magnética nuclear e espalhamento quase-elástico de nêutrons lentos. No entanto, o intuito desse trabalho não abrange o estudo da difusão, restringindo-se ao estudo das vibrações.

As vibrações são divididas em dois modos normais de vibração: os modos de vibração de banda que são vibrações em fase

¹Este assunto será discutido com mais detalhes no capítulo II.

do átomo de hidrogênio com os átomos da rede metálica vizinha, e os modos localizados de vibração, onde a frequência do hidrogênio é tal que permite tratar o fenômeno supondo os átomos da rede metálica estacionários.

Na atualidade o meio experimental mais poderoso para observar as vibrações em uma rede é o espalhamento inelástico de nêutrons lentos. Chamamos de nêutrons lentos aqueles que possuem energia cinética menor que 1 eV, que correspondem a comprimentos de onda maiores que 10^{-9} cm.

Uma das vantagens de se utilizar o espalhamento de nêutrons lentos é o fato da energia destes ser da mesma ordem da energia associada às vibrações cristalinas. Além disto o comprimento de onda dos nêutrons lentos é comparável ao espaçamento interatômico da rede cristalina.

Outra vantagem surge do fato do nêutron ser uma partícula de carga elétrica líquida nula. Dessa maneira a interação com os elétrons dos átomos é pequena, sendo a reação praticamente de origem nuclear, trazendo informação da dinâmica da rede cristalina, além de sua estrutura.

O nêutron possui ainda momento de dipolo magnético sendo portanto sensível à estrutura e dinâmica magnética do material investigado, possibilitando o estudo dessas propriedades.

As desvantagens principais desta técnica são a necessidade de se ter um reator nuclear e grandes blindagens biológicas.

A técnica de espalhamento de nêutrons por tempo de voo consiste em fazer um feixe de nêutrons de energia inicial conhecida, atravessar a amostra, sendo então espalhada para um obturador mecânico. O pulso de nêutrons emergente do obturador percorrerá uma distância conhecida antes de ser coletado pelos detetores. O tempo gasto para que os nêutrons cubram esta distância é medido e pode-se assim obter a energia final dos nêutrons. Através da diferença de energia trocada pelo nêutron com o átomo de

hidrogénio é possível determinar as frequências de vibração deste último.

Assim sendo, o objetivo deste trabalho é utilizar a técnica de espalhamento inelástico de nêutrons lentos, através do espectrômetro de filtro de berílio tempo-de-vôo, para um estudo dos modos de vibração do hidrogénio na liga intermetálica $ZrCr_2$, procurando associar aos modos localizados de vibração as posições intersticiais ocupadas pelo hidrogénio. Espera-se com isso contribuir para o conhecimento dos fenómenos que governam as propriedades termodinâmicas do hidreto, como calor de formação, cinética de reação, entre outras.

Inicialmente é dada uma introdução teórica sobre os modos normais de vibração do hidrogénio. Em seguida são mencionadas as informações obtidas na literatura sobre os interstícios ocupados pelo átomo de hidrogénio, juntamente com noções sobre espalhamento de nêutrons e fónons.

No capítulo III desenvolvemos a parte experimental do trabalho começando com um breve histórico sobre o sistema Zr-Cr e a preparação da liga. É também descrito o aparato experimental de hidrogenação e o espectrômetro de filtro de berílio tempo de vôo.

No capítulo IV são mostrados os resultados obtidos e descrevemos as correções realizadas nos espectros. As análises são feitas com base nos espectros de frequências obtidos a partir dos espectros experimentais.

No capítulo V apresenta-se a conclusão do trabalho e são dadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

II.1. Modos Normais de Vibração

Os núcleos atômicos em um cristal realizam vibrações térmicas em torno de suas posições de equilíbrio. Considerando estas vibrações na aproximação harmônica, um cristal contendo N núcleos pode ser tratado como um conjunto de $3N$ osciladores harmônicos conhecidos como osciladores normais, sendo as vibrações desses osciladores chamadas de modos normais de vibração.

Aos modos normais de vibração podem ser associadas ondas elásticas progressivas originadas dos deslocamentos coerentes dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio. Estas ondas se propagam em todo o volume do cristal num processo semelhante às ondas sonoras num sólido⁽⁴⁷⁾. O vetor de onda do modo normal é representado por " \vec{q} " sendo este um vetor da primeira zona de Brillouin.

Para cada valor do vetor de onda \vec{q} há três modos de vibração. Nas direções de maior simetria cristalina, esses três modos são divididos em dois modos transversais (\vec{q} é perpendicular ao vetor de polarização do modo normal) e um modo longitudinal (\vec{q} é paralelo ao vetor de polarização do modo normal)⁽³⁷⁾.

A frequência do modo normal de vibração ($\omega(\vec{q})$) possui uma relação com o vetor de onda \vec{q} chamada "relação de dispersão". Esta relação é característica de cada material e é necessária e suficiente para descrever completamente as vibrações de um sólido cristalino⁽³⁷⁾.

Como já foi dito o vetor \vec{q} é um vetor pertencente à primeira zona de Brillouin e portanto está restrito aos limites desta. O comprimento de onda mínimo no cristal é $\lambda_{\min} = 2a$, onde a é o espaçamento entre os núcleos atômicos. Com isso temos a seguinte relação:

$$q_{\max} = 2\pi/\lambda_{\min} = \pi/a \quad 2.1$$

No caso de uma célula cúbica simples esta relação pode ser representada pelas seguintes expressões:

$$-\pi / a \leq q_x \leq \pi / a ; \quad 2.2a$$

$$-\pi / a \leq q_y \leq \pi / a ; \quad 2.2b$$

$$-\pi / a \leq q_z \leq \pi / a ; \quad 2.2c$$

Para estes intervalos o número de valores permitidos para o vetor \vec{q} é igual ao número de células unitárias do cristal, representado por N . Portanto para uma rede de Bravais existem $3N$ modos normais de vibração e determinam 3 ramos da relação de dispersão⁽⁴⁷⁾.

Um sólido composto por uma rede de Bravais com base possuindo " r " átomos por célula unitária (sistema com $3rN$ graus de liberdade), dá origem à existência de $3r$ ramos de vibrações e as relações de dispersão destes ramos podem ser escritas na forma⁽⁴⁷⁾:

$$\omega = \omega_{\nu}(\vec{q}, s) \quad (\nu = 1,2,3; s = 1,2,3,\dots,r) \quad 2.3$$

Os três ramos inferiores, que para valores pequenos de \vec{q} tendem linearmente a zero, chamam-se ramos "acústicos", e os demais ($3r - 3$) ramos "ópticos", entre os quais também se distinguem ramos de vibrações longitudinais e transversais. A velocidade de propagação das ondas longitudinais é maior que a da propagação das ondas transversais, porque a frequência de vibração das ondas longitudinais é maior que a frequência das ondas transversais.

Desta maneira, no caso geral de rede com base, o movimento dos átomos pode ser representado como a superposição de $3rN$ vibrações normais ou modos. Cada vibração normal, do ponto de vista mecânico, é um oscilador harmônico. A energia total das vibrações do cristal é igual à soma das energias das oscilações dos $3rN$ osciladores. Para cada oscilador que vibra com a frequência $\omega(\vec{q}, s)$ temos que atribuir a energia:

$$E(\vec{q}, s) = \hbar \omega(\vec{q}, s) [n(\vec{q}, s) + 1/2] \quad 2.4$$

onde h é a constante de Planck: $h/2\pi$; $n(\vec{q},s)$ = número quântico de um modo normal, $n(\vec{q},s) = 0,1,2,3,\dots$; e $s = 1,2,3,\dots,r$.

A energia total de vibração terá a forma :

$$E = \sum_{\vec{q}} \sum_s E(\vec{q},s) = \sum_{\vec{q}} \sum_s [n(\vec{q},s) + 1/2] \hbar \omega(\vec{q},s) \quad 2.5$$

Aos quanta de energia de vibração, definidos na equação 2.4 como $\hbar \omega(\vec{q},s)$, dá-se o nome de " fônons " (em analogia aos quanta de ondas eletromagnéticas fótons). Portanto os movimentos coletivos dos átomos no cristal são ondas sonoras e as excitações correspondentes a elas, quanta de som ou fônons. Em um sólido pode haver tanto fônons acústicos como ópticos. Como a frequência de vibração dos fônons ópticos é sempre maior que a dos acústicos, a energia dos fônons ópticos é superior à dos fônons acústicos. Devido a isso, em temperaturas muito baixas só são excitados fônons acústicos⁽⁴⁷⁾.

Apesar da importância de se conhecer as relações de dispersão para o estudo das vibrações cristalinas, a sua determinação não é necessária para a descrição das propriedades termodinâmicas de equilíbrio de um cristal. Basta que seja conhecido o espectro de frequências dos modos normais de vibração, o qual é definido por uma função, também denominada "densidade de estados". Esta função também é própria de cada material, sendo muito útil quando se deseja calcular as propriedades cristalinas que dependem da energia total de vibração.

O espectro de frequência dos modos normais é uma integral característica da dinâmica do cristal. Se a relação de dispersão é conhecida, a densidade de estados pode ser obtida pela seguinte expressão:

$$Z(\omega) = \int_{\omega=c|\theta} d\vec{q} \quad 2.6$$

II.2. Modos de Vibração de Banda do Hidrogênio em Metais

Ao ser absorvido pela liga metálica o hidrogênio efetua, entre outros movimentos, uma vibração em fase com os átomos da rede metálica. Essas vibrações são chamadas de modos de banda de vibração.

Nos modos de vibração de banda as forças de ligação metal-hidrogênio não são tensionadas⁽³⁷⁾. O espectro de frequências das vibrações do hidrogênio para estes modos exhibe, em primeira aproximação, o espectro de frequências das vibrações dos átomos da rede metálica hospedeira. Assim sendo, o espectro de frequências do átomo de hidrogênio será composto por todas as frequências de vibração da rede metálica, incluindo todos os modos, acústicos e ópticos. A forma mais simples para representar um espectro de frequências nessa situação é utilizar a chamada aproximação de Debye, ou seja:

$$Z_{\text{banda}}(\omega) \longrightarrow 3\omega^2/\omega_D^3 \quad \text{Para } 0 \leq \omega \leq \omega_D \quad 2.7$$

onde ω_D é a frequência de Debye, a qual se relaciona à temperatura de Debye θ_D através de $\hbar\omega_D = K_B\theta_D$, sendo essa grandeza característica de cada material. Nesta aproximação a zona de Brillouin é substituída por uma esfera de raio q_D , dado por:

$$q_D = \omega_D/v_s \quad 2.8$$

sendo v_s a velocidade do som no cristal. Surge assim um degrau no espectro de frequências de Debye para $\omega = \omega_D$ e a necessidade de se impor a condição expressa na equação 2.7.

A figura 2.1 mostra uma comparação entre o espectro de frequências de Debye e um espectro real típico, com a condição de que ambas as curvas possuam a mesma área. Pode-se perceber uma boa concordância entre as duas curvas somente para pequenos valores de frequência. Para valores próximos à frequência máxima do espectro, correspondentes aos modos com vetores de onda próximos à superfície da zona de Brillouin, a aproximação de Debye deixa de ser válida. No entanto, mesmo com essa aproximação relativamente

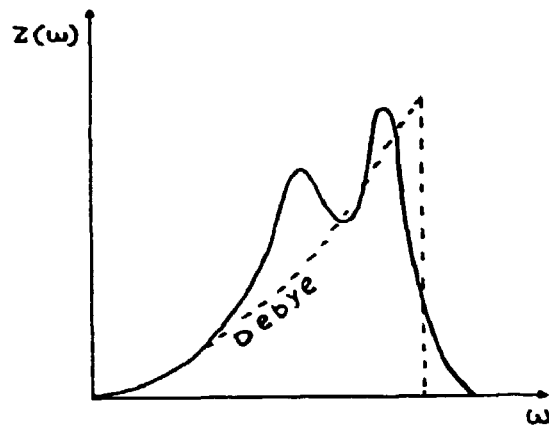


Figura 2.1 - Comparação entre o espectro de Debye e um espectro real típico

grosseira, é possível reproduzir várias grandezas características do cristal utilizando o espectro de Debye, como por exemplo o calor específico a baixas temperaturas.

Como será discutido mais adiante, a informação que se obtém através do espalhamento inelástico de nêutrons lentos é justamente o espectro de frequências, no caso, do átomo de hidrogênio absorvido em metais.

Uma representação do espectro de banda mais conveniente adotada neste trabalho, consiste em ajustar ao espectro obtido experimentalmente uma soma de funções gaussianas na região onde não é válida a aproximação de Debye. Neste caso, o espectro de frequências dos modos de banda do hidrogênio é representado pela seguinte função:

$$Z_{\text{banda}}^R(\omega) = \sum_{i=1}^{N_g} \frac{A_i}{\sqrt{2\pi} \sigma_i} e^{-(\omega - \omega_i)^2 / 2 \sigma_i^2} \quad 2.9$$

para $\omega_c < \omega \leq \infty$, e:

$$Z_{\text{banda}}^R(\omega) \rightarrow 3 I_D \omega^2 / \omega_c^3 \quad \text{para } 0 \leq \omega \leq \omega_c \quad 2.10$$

onde N_g representa o número de gaussianas necessário para

reproduzir o espectro experimental (em geral $N_g = 2$) e ω_c representa uma frequência de corte, abaixo da qual vale a aproximação de Debye e acima da qual vale a aproximação gaussiana. Outros termos como A_i , ω_i e σ_i representam respectivamente a intensidade, a frequência central e o desvio padrão da i -ésima gaussiana. I_D representa a intensidade relativa do espectro de Debye. Todos esses parâmetros são ajustáveis e escolhidos de acordo com o critério dos mínimos quadrados.

Um espectro de banda representado desta maneira não possui muito significado físico e é utilizado somente para fins de conveniência os quais ficarão mais claros no decorrer das próximas seções.

II.3. Modos Localizados de Vibração do Hidrogênio em Metais

Além das vibrações em fase com os átomos da rede, que constituem os modos de banda, o átomo de hidrogênio realiza vibrações isoladas denominadas modos de vibração localizados. Estas vibrações têm lugar nos interstícios da rede metálica, onde o átomo de hidrogênio encontra-se cercado por átomos metálicos e neste caso as ligações metal-hidrogênio são tensionadas. Estes interstícios são geralmente tetraédricos ou octaédricos, possuindo cada um, três frequências de vibração próprias, que dependem do tipo e da simetria do interstício ocupado⁽³⁸⁾.

Através do estudo das frequências dos modos localizados pode-se inferir as posições ocupadas em interstícios energeticamente diferentes. Isto permite uma comparação com modelos teóricos que prevêm ocupações intersticiais através de cálculos do calor de formação do hidreto. Portanto a determinação do tipo de interstício ocupado é um pré-requisito para o entendimento das propriedades atômicas e termodinâmicas do sistema H-metal.

Os modos localizados de vibração resultam na produção de fónons ópticos do hidreto e supondo-se os átomos da rede metálica estacionários, estas vibrações podem ser tratadas como osciladores harmônicos isolados. Para representar essas vibrações recorre-se ao chamado modelo de Einstein, o qual supõe

que todos os átomos de hidrogênio vibrem com a mesma frequência ω_E . Fisicamente, este modelo corresponde às vibrações do hidrogênio independentes dos outros núcleos no cristal, sendo uma boa representação para os modos localizados. Dessa maneira os ramos ópticos do hidreto são caracterizados por bandas relativamente estreitas, podendo a densidade de estados ser aproximada por funções delta do tipo:

$$Z_{Loc}^I(\omega) = \sum_{E=1}^3 \delta(\omega - \omega_E) \quad 2.11$$

onde a soma se estende para os três modos fundamentais do interstício do tipo I. Deveríamos obter portanto, picos extremamente estreitos no espectro de frequência dos modos localizados. Todavia, tal fato não ocorre devido basicamente a quatro fatores que não são levados em consideração pelo modelo:

- a) Interações interatômicas, como as interações entre dois átomos de hidrogênio vizinhos (interações H-H);
- b) Tempo de vida dos fônons;
- c) Imperfeições na estrutura cristalina da rede;
- d) Oscilações dos átomos metálicos;

As interações H-H causam o aparecimento de bandas laterais em relação às frequências fundamentais e são tanto mais separadas quanto maior for a constante de força H-H em relação à constante de força metal-H. No entanto, quando as constantes de força H-H são apreciáveis, as vibrações localizadas de um determinado átomo de hidrogênio sofrem a influência de outros átomos de hidrogênio mais distantes e não somente dos átomos de hidrogênio mais próximos, e assim a frequência fundamental se abre em uma banda que, em geral, é representada por uma função gaussiana cuja largura pode nos dar uma idéia da extensão das interações H-H.

O tempo finito de vida dos fônons acarreta o aparecimento de um alargamento da frequência fundamental que, como em todos os processos de relaxação, é descrito por uma função lorentziana cuja largura a meia altura está relacionada diretamente à constante de decaimento de um fónon.

As imperfeições na estrutura da rede metálica fazem com que nem todos os interstícios de um determinado tipo sejam iguais, acarretando também desvios nas frequências. Três tipos de imperfeições devem ser consideradas: as provocadas por contornos de grãos e/ou discordâncias; as imperfeições devido às superfícies de grãos; e as irregularidades provocadas por defeitos de substituição ou troca de átomos metálicos. Os dois primeiros tipos de imperfeições dão origem a frequências localizadas do hidrogênio que são muito diferentes das frequências devido aos modos localizados de um interstício e não contribuem para a banda de frequências deste, originando somente um espectro relativamente plano em frequências mais baixas. A intensidade desse espectro é proporcional à relação: átomos na superfície/ átomos no volume para um grão e portanto pode ser desprezado. O terceiro tipo de imperfeições origina interstícios com átomos distintos em relação aos esperados e acarretam desvios de frequências relativamente pequenos que abrem uma banda em relação à frequência fundamental. Também essa contribuição é esperada ser pequena uma vez que esses efeitos são minimizados utilizando-se tratamentos térmicos adequados e materiais de pureza maior que 99,5 % .

O último dos fatores que alargam a frequência fundamental é o devido às oscilações dos átomos metálicos vizinhos ao átomo de hidrogênio. Essas oscilações distorcem o interstício ocupado pelo átomo de hidrogênio, ora distendendo-o, ora tensionando-o, variando assim a distância H-metal, uma das variáveis importantes que definem a frequência do modo localizado.

É muito difícil distinguir quais desses efeitos é predominante no alargamento da frequência fundamental e devido a isso utiliza-se para representar o espectro de frequências dos modos localizados funções gaussianas quando efeitos de relaxação não são observados. Assim, a equação 2.11 é mudada para:

$$Z_{Loc}^I(\omega) = \frac{C_I}{\sqrt{2\pi} \sigma_I} \sum_{i=1}^3 e^{-(\omega - \omega_i)^2 / 2 \sigma_i^2} \quad 2.12$$

onde o índice maiúsculo I representa um determinado tipo de interstício e σ_I o desvio padrão em relação às três frequências centrais ω_i . A intensidade relativa C_I representa a fração dos átomos de hidrogênio ocupando o interstício I.

II.4. Sítios Intersticiais Ocupados Pelo Átomo de Hidrogênio

Algumas ligas binárias e pseudo-binárias armazenadoras de hidrogênio são muitas vezes tratadas como compostos do tipo AB_2 . Por exemplo, as ligas $ZrCr_2$, $ZrMn_2$, ZrV_2 podem ser classificadas como um composto do tipo AB_2 , tomando-se o Zr como sendo o átomo do tipo A e o Cr, Mn, V como sendo o átomo do tipo B. Muitos destes compostos AB_2 cristalizam com um tipo de estrutura chamada fase de Laves AB_2 . A figura 2.2 mostra dois tipos de estrutura de fase de Laves, a cúbica, conhecida como fase de Laves C15 e a Hexagonal, que é conhecida como fase de Laves C14.

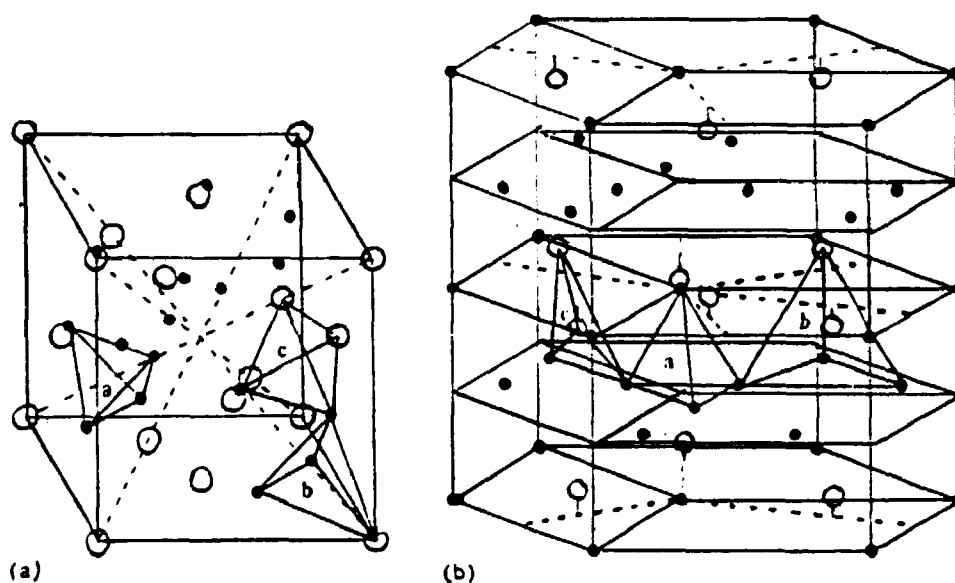


Figura 2.2 - Esquema das estruturas de fase de Laves: (a) = cúbica (C15) e (b) = hexagonal (C14). Círculos abertos correspondem a átomos do tipo A e círculos fechados a átomos do tipo B. São também mostrados três tipos de interstícios: a, B4; b, AB3; c, A2B2⁽²⁷⁾.

Quando o átomo de hidrogênio encontra-se cercado por quatro átomos metálicos, é formado um interstício tetraédrico. Se ao invés de quatro, forem seis, o interstício formado será do tipo octaédrico. Para as fases de Laves C15 e C14, o número de

interstícios tetraédricos é o mesmo e apenas três tipos destes interstícios podem ser ocupados, de acordo com dados colhidos em literatura⁽²⁷⁾:

- a) Interstício A₂B₂: Formado por dois átomos do tipo A e dois átomos do tipo B;
- b) Interstício AB₃: Formado por um átomo do tipo A e três átomos do tipo B;
- c) Interstício B₄: Formado por quatro átomos do tipo B;

Segundo Ivey & Northwood⁽²⁷⁾ existem 17 interstícios por fórmula unitária AB₂, em ambas estruturas C14 e C15, tendo a distribuição seguinte: 12 A₂B₂, 4 AB₃ e 1 B₄. Porém devido a efeitos eletrostáticos, poucos sítios são ocupados pelo átomo de hidrogênio durante a hidrogenação, resultando em uma absorção máxima em torno de 6 átomos de hidrogênio por fórmula unitária. Isto se deve ao fato de que a distância entre os dois centros de tetraédros vizinhos deve ser maior do que a distância internuclear H-H de 2,1 Å, proposta por Switendick⁽⁵⁸⁾, isto é, para que um átomo de hidrogênio ocupe um interstício tetraédrico, é necessário que o átomo de hidrogênio vizinho esteja separado por uma distância mínima de 2,1 Å. Como nem todos sítios tetraédricos vizinhos possuem esta distância entre seus centros, apenas alguns serão ocupados.

Os átomos de hidrogênio geralmente possuem uma certa preferência na ocupação de sítios intersticiais⁽⁴⁴⁾ e como já foi mencionado a determinação de qual tipo de interstício foi ocupado é de grande interesse para o entendimento da formação do hidreto. As diferenças entre os tipos de interstícios são devidas principalmente ao número, tipo de átomos que os formam e volume da cavidade existente. Por exemplo: um interstício octaédrico é sempre maior que um interstício tetraédrico, já que o primeiro possui dois átomos a mais. Dois interstícios tetraédricos, tipo A₂B₂ e AB₃, também podem possuir tamanhos diferentes, basta que os átomos do tipo A tenham uma diferença de raio atômico significativa com os átomos do tipo B. A frequência com a qual o átomo de hidrogênio irá vibrar está diretamente ligada ao tamanho do interstício. Em interstícios maiores a frequência de vibração é menor, já que em

geral, quanto maior é a distância H-metal menor é a constante de força entre ambos.

Mestnik Filho e Vinhas⁽³⁸⁾ dão nos mostra deste fato para o hidreto pseudo-binário $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$, onde a presença de três picos no espectro de frequência dos modos localizados foi associada à ocupação de três diferentes tipos de interstícios: TiTiMM, TiZrMM, ZrZrMM (M = Cr ou Mn). Como o raio atômico do átomo de zircônio é maior que o raio atômico do titânio, os autores estimam que os sítios formados por dois átomos de titânio são 40% menores que os sítios formados por dois átomos de zircônio, fazendo com que estes sejam os primeiros interstícios a ser ocupados e com a expansão da rede, comece a ocupação dos outros dois tipos. O resultado desta análise mostrou que os três sítios distintos possuem três frequências distintas centradas em (numa escala de energia): ZrZrMM $\rightarrow 83 \pm 5$ meV ; TiZrMM $\rightarrow 109 \pm 5$ meV ; TiTiMM $\rightarrow 141 \pm 5$ meV .

Shaltiel e colaboradores^(34,55,9,10) estudaram a ocupação dos átomos de hidrogênio e deutério nos sítios de algumas ligas binárias, dentre elas, $ZrCr_2$. Shaltiel utilizou para a previsão dos interstícios ocupados, um modelo de cálculo do calor de formação de ligas binárias, o modelo de Miedema^(39-42,4,5). Usando uma versão mais simples do modelo de Miedema^(39,40), Shaltiel determinou os sítios de ocupação considerando a estabilidade relativa dos " hidretos binários imaginários " formados por vários sítios tetraédricos na rede. Entenda-se por hidreto binário imaginário a seguinte consideração: assume-se que o átomo de hidrogênio em um sítio particular está dividido igualmente entre os átomos da rede metálica que o cercam. O calor de formação do hidreto metálico será dado então pela soma do calor de formação de cada hidreto formado pela ligação do hidrogênio com um átomo do interstício. As entalpias calculadas não são na verdade, calores de formação, elas apenas provêm um meio de comparação. Os sítios que possuem calores de formação mais baixos são, conseqüentemente os mais estáveis, possuindo uma maior chance de ocupação.

Desta maneira, Shaltiel conseguiu determinar os calores de formação dos sítios A2B2 e AB3, para diferentes

concentrações de hidrogênio na liga $ZrCr_2$. Seus resultados mostraram que a ocupação ocorre predominantemente no sítio A2B2, mas que a ocupação de sítios AB3 possui uma probabilidade não nula, que cresce com o aumento da concentração de hidrogênio. A chance de ocupação do sítio B4 não foi calculada pois para a liga $ZrCr_2$, este interstício nunca é ocupado⁽²⁷⁾.

Ivey e Northwood⁽²⁷⁾ utilizaram uma versão mais completa do modelo de Miedema^(41,42,4,5), encontrando resultados quantitativamente diferentes dos obtidos por Shaltiel *et al.* A tabela 2.1 mostra os resultados obtidos por Ivey e Northwood, juntamente com os obtidos por Shaltiel e colaboradores. Na figura 2.3 os calores de formação são apresentados em função da concentração de hidrogênio, para os interstícios A2B2 e AB3. Pode-se perceber claramente que para valores de x (razão H/metal) acima de 3, a variação de entalpia nos cálculos de Shaltiel tornou-se muito próxima para os dois tipos de interstícios e isto evidencia a chance de ocupação de sítios AB3 quando a concentração de hidrogênio é aumentada. Já para os cálculos de Ivey e Northwood, esta proximidade não existe, sendo praticamente nula a chance de ocupação de outros tipos de interstícios além dos A2B2.

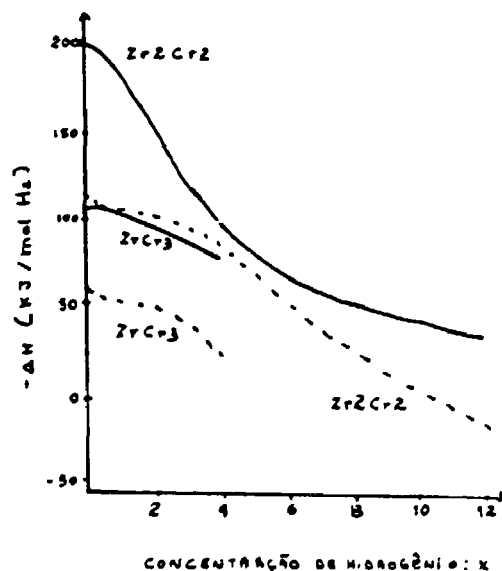


Figura: 2.3 - Calores de formação em função da concentração de hidrogênio do sistema $ZrCr_2$ para interstícios A2B2 e AB3: a linha contínua refere-se aos cálculos de Shaltiel⁽⁵⁵⁾, enquanto que a linha tracejada refere-se aos cálculos de Ivey e Northwood⁽²⁷⁾.

TABELA 2.1

Valores do Calor de Formação ($\Delta H'$) Calculados Para Interstícios
Parcialmente e Totalmente Ocupados da Liga $ZrCr_2H_x^{(27)}$

INTERSTÍCIOS	OCUPAÇÃO	X	ΔH (kJ / mol H ₂)	
			Shaltiel (ref. 55)	Northwood (ref. 27)
A2B2	0	0	-205,0	-115,7
	0,083	1	-184,1	-104,6
	0,167	2	-152,3	-104,0
	0,333	4	-92,9	-85,6
	0,5	6	-67,8	-52,3
	1,0	12	-33,9	15,8
AB3	0	0	-106,3	-59,7
	0,25	1	-105,9	-51,8
	0,5	2	-95,0	-51,6
	1,0	4	-77,0	-19,6

II.5 Espalhamento de Nêutrons Por Um Cristal

Como já foi mencionado o nêutron possui propriedades que tornam o seu espalhamento uma rica fonte de informações sobre o espectro de fônons de um cristal. A interação entre os nêutrons e as vibrações da rede pode ser descrita por processos nos quais o nêutron interage criando ou aniquilando um certo número de fônons. Estes processos são chamados de espalhamento por multi-fônons ou no caso de n fônons participarem da interação, o processo pode ser referido como espalhamento de n-fônons.

É evidente que nessas interações o nêutron pode modificar o estado dinâmico do cristal. Entretanto, se consideramos que a intensidade do feixe de nêutrons é normalmente muito pequena comparada à densidade nuclear no alvo, podemos desprezar qualquer mudança no estado do cristal. Dessa maneira, supomos que o espalhamento inelástico de nêutrons lentos altera o estado do

nêutron (energia e a quantidade de movimento) mas não afeta o estado de energia do cristal. O que significa dizer que o nêutron pode ser usado como uma partícula de prova ideal, que não afeta as propriedades do sistema com o qual ela interage.

Ao atravessar um cristal com número de fônons $n(\vec{q},s)$ um nêutron de energia inicial E , emerge com energia final E' deixando o cristal em um estado com número de fônons $n'(\vec{q},s)$, obedecendo a seguinte lei de conservação⁽⁰¹⁾:

$$E' - E = - \sum_{\vec{q},s} \hbar \omega(\vec{q},s) \Delta n(\vec{q},s) \quad 2.13$$

com $\Delta n(\vec{q},s) = n'(\vec{q},s) - n(\vec{q},s)$

A equação 2.13 nos mostra que a transferência de energia do nêutron espalhado deve ser igual à energia dos fônons absorvidos durante a passagem do nêutron pelo cristal, menos a energia dos fônons criados por ele.

II.5.1. Espalhamento de Zero e Um Fônon

Quando um nêutron atravessa um cristal ele pode ganhar energia (absorvendo um ou mais fônons), perder energia (criando um ou mais fônons), ou simplesmente não trocar energia. No último caso, onde o nêutron sai com a mesma energia de entrada dizemos que ocorreu um espalhamento de zero fônon, que equivale a dizer que o espalhamento foi elástico. Para este caso, e sendo o espalhamento coerente, a quantidade de movimento do nêutron pode mudar apenas por $\hbar \vec{G}$ (sendo \vec{G} um vetor da rede recíproca). Os nêutrons espalhados dessa maneira são encontrados somente nas direções que satisfazem a condição de Bragg para espalhamento coerente elástico, e dão o mesmo tipo de informação estrutural sobre o cristal que o espalhamento elástico de raios-X.

O tipo de espalhamento que traz informações mais importantes sobre absorção e emissão de fônons é sem dúvida o espalhamento de um fônon. Neste, o nêutron ao atravessar o cristal

receberá ou emitirá apenas um fónon.

Para o caso de absorção de um fónon no ramo s e com vetor de onda \vec{q} , temos:

$$E' = E + \hbar\omega(\vec{q},s) \quad 2.14$$

Para a emissão de um fónon:

$$E' = E - \hbar\omega(\vec{q},s) \quad 2.15$$

Estas relações representam as condições de conservação de energia no processo de espalhamento. Juntamente com as condições de conservação da quantidade de movimento:

$$\vec{k}' = \vec{k} \pm \vec{q} + \vec{G} \quad 2.16$$

onde \vec{G} é um vetor da rede recíproca, é possível realizar-se um levantamento global das curvas de relação de dispersão de fónons em um cristal. No entanto, é necessário utilizar-se de amostras monocristalinas e espalhamento coerente de nêutrons. No presente trabalho utilizam-se amostras policristalinas e espalhamento incoerente de nêutrons lentos uma vez que o núcleo de hidrogénio é um espalhador incoerente. Desta maneira, para uma dada transferência de energia ΔE , todos os modos de mesma frequência $\hbar\omega$, porém com qualquer vetor de onda \vec{q} , contribuem para o espalhamento e a utilização da equação 2.16 para determinar \vec{q} deixa de ser possível. Assim, no espalhamento incoerente, a informação que se obtém é o espectro de frequências de vibração e não as relações de dispersão. Nesta situação, omitem-se os índices e subscritos das equações 2.14 e 2.15, resultando simplesmente:

$$\Delta E = E - E' = \hbar\omega \quad 2.17$$

A expressão que relaciona a secção de choque diferencial de espalhamento de um fónon com o espectro de frequências é dada por⁽³⁰⁾:

$$\frac{d^2 \sigma_{inc}}{d\Omega dE'} = \frac{N \sigma_{inc}}{8\pi M} \frac{k'}{k} Q^2 e^{-2W(\vec{Q})} \frac{Z'(\omega)}{\omega} [n(\omega) + 1] \quad 2.18$$

onde:

$N \rightarrow$ número total de átomos de hidrogênio

$\sigma_{inc} \rightarrow$ secção de choque microscópica de espalhamento incoerente

$M \rightarrow$ massa do núcleo espalhador

$k' \rightarrow$ vetor de onda final (após o espalhamento)

$k \rightarrow$ vetor de onda inicial (incidente)

$Q \rightarrow$ módulo do vetor espalhamento ($|\vec{k} - \vec{k}'|$)

$\omega \rightarrow$ freqüência do modo normal de vibração do átomo de hidrogênio

$Z'(\omega) \rightarrow$ função que descreve o espectro de freqüências dos modos normais de vibração ponderado de acordo com a média quadrática das componentes dos vetores de polarização na direção do vetor espalhamento. $Z' = 3 |\vec{Q} \cdot \vec{\epsilon}^j(\vec{q})|_m^2 Z(\omega)$.
Para um cristal de simetria cúbica $Z'(\omega) = Z(\omega)$.

$n(\omega) \rightarrow$ número médio de fônons, de freqüência ω à temperatura T , dado por :

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/K_B T} - 1} \quad 2.19$$

onde K_B é a constante de Boltzman.

$e^{-2W(\vec{Q})} \rightarrow$ fator de Debye-Waller = deslocamento quadrático médio de um núcleo projetado na direção do vetor espalhamento \vec{Q}

O fator de Debye-Waller é dado em função da densidade de estados, no caso de cristais cúbicos⁽³⁶⁾, por:

$$W(\vec{Q}) = \frac{\hbar Q^2}{4M} \int d\omega \frac{Z(\omega)}{\omega} \coth(\hbar\omega / 2KT) \quad 2.20$$

sendo também uma aproximação muito boa para cristais não cúbicos⁽³⁶⁾.

A equação 2.18 mostra que o espalhamento incoerente de um fónon acontece em todas as direcções e que para qualquer direcção o espalhamento incoerente de nêutrons tem uma distribuição contínua de energia que é proporcional a $Z'(\omega)$ (onde $\hbar\omega$ é a energia trocada pelo nêutron) e outros fatores. Se a energia inicial E for conhecida e a final E' for medida, então $Q = |\vec{k} - \vec{k}'|$ será conhecido, ω será facilmente calculado, e a intensidade dará diretamente $Z'(\omega)$ como uma função de ω . Para o caso em que $\omega > 0$, teremos a criação de um fónon com a perda de energia do nêutron, já no caso de $\omega < 0$, o nêutron estará ganhando energia da rede, com a consequente aniquilação de um fónon.

II.5.2. Espalhamento de Dois Fónons

O espalhamento de nêutrons por um cristal pode ser considerado como uma superposição de diferentes processos de fónons, de tal maneira que a secção de choque média é a soma das respectivas secções de choque. A representação da secção de choque por esta soma é conhecida como expansão de fónons⁽⁹⁶⁾, a qual é dada por uma função cujo primeiro termo corresponde ao espalhamento elástico, isto é, processo de zero-fónon, o termo de primeira ordem ao processo de um-fónon, o de segunda ordem descreve o processo de dois-fónons e assim por diante.

Em um espalhamento por n-fónons, para cada n existem n + 1 tipos de processos de fónons, diferindo no número relativo de criação ou absorção de fónons. Por exemplo, para espalhamento de dois fónons, existem 3 tipos de processos: ambos os fónons são emitidos; ambos os fónons são absorvidos, e um fónon é emitido enquanto outro é absorvido, sendo que todos estes processos ocorrem simultaneamente.

A conservação de energia envolvida no caso de espalhamento de dois fónons é dada por⁽⁹¹⁾:

$$E' = E \pm \hbar\omega \pm \hbar\omega' \quad 2.21$$

o sinal + representa a absorção e o sinal - a emissão de fónons.

Uma vez que o número de graus de liberdade excede o número de leis de conservação, o espalhamento de dois fónons não traz praticamente nenhuma informação sobre o cristal, ao contrário, este tipo de espalhamento produz um *background* contínuo, que quando intenso pode " mascarar " os resultados⁽⁰¹⁾.

A probabilidade de ocorrência de processos por dois ou mais fónons está ligada principalmente a dois fatores: a energia incidente do nêutron (E) e a temperatura da amostra (T). Sabe-se que quando a energia do nêutron incidente e a temperatura do cristal aumentam, o número de fónons que pode participar do espalhamento também aumenta. Podemos analisar a secção de choque de espalhamento inelástico incoerente para os processos de um e dois fónons, através da aproximação de Debye segundo dois casos:

- a) $k_B T \ll E \ll k_B \theta_D \rightarrow$ Muito baixa temperatura da amostra
b) $E \ll k_B T \ll k_B \theta_D \rightarrow$ Muito baixa energia incidente

Para o primeiro caso o processo de espalhamento por um fónon que predomina é a criação de um fónon. Para o espalhamento de dois fónons ocorre predominantemente a criação de dois fónons, sendo o espalhamento de um fónon o principal processo inelástico neste caso.

No segundo caso a probabilidade maior existe para os processos de aniquilação de fónons, tanto para espalhamento por um, quanto por dois fónons. Ocorre ainda neste caso uma maior predominância do espalhamento de um fónon sobre o espalhamento por dois fónons.

Realmente pode-se afirmar que tanto para energias incidentes baixas, quanto para baixas temperaturas do cristal, o espalhamento de um fónon predomina sobre os demais processos. Para altas temperaturas da amostra, os processos de um fónon são menos importantes que os processos de dois fónons acima de um determinado valor de energia incidente, mas eles ainda predominam para baixas energias incidentes. As secções de choque dos processos que descrevem a aniquilação de fónons são menos dependentes da energia do que aquelas que descrevem os processos de criação, porém são

muito mais sensíveis às mudanças de temperatura. Já as secções de choque dos processos de criação de fónons são muito dependentes da energia inicial que o nêutron possui, não obstante, são praticamente insensíveis à temperatura. Vale ressaltar que os termos baixa e alta temperatura são considerados em relação a temperatura de Debye (θ_D) do cristal.

Essa discussão, normalmente encontrada em livros texto⁽³⁶⁾, nos dá uma idéia apenas qualitativa da probabilidade de ocorrer espalhamento por multi-fónons em relação à probabilidade da ocorrência de espalhamento por um fónon.

As contribuições do espalhamento incoerente por dois e três fónons não estão sendo consideradas na secção de choque da equação 2.18. Embora estas contribuições não sejam muito grandes para baixas energias, elas podem ser determinadas através da expansão por fónons. Neste trabalho tivemos uma grande preocupação com estes processos de espalhamento, resultando em um método de correção que conseguisse estimar qual a contribuição dos espalhamentos por multi-fónons. É possível mostrar que tais correções resultam em:

$$\left\{ \frac{d^2 \sigma_{inc}}{d\Omega dE'} \right\}_n = \frac{N \sigma_{inc}}{8\pi M} \frac{k'}{k} e^{-2W(\vec{Q})} Q^{2n} G_n(\omega) \quad 2.22$$

onde:

$$G_1(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega} (n(\omega) + 1) \quad 2.23$$

$$G_2(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_1(u) G_1(\omega - u) du \quad 2.24$$

$$G_3(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_1(u) G_2(\omega - u) du \quad 2.25$$

$$G_n(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_1(u) G_{n-1}(\omega - u) du \quad 2.26$$

e n é a ordem do termo na expressão por multi-fônons.

Deve-se tomar cuidado para definir um espectro de frequências para cada tipo de interstício I ocupado pelos átomos de hidrogênio, caso contrário as correções citadas não serão corretas. Além disso, como o fator $Q^2/(\omega M)$ é proporcional à amplitude de vibração de qualquer átomo da rede, é necessário multiplicar o espectro de bandas do hidrogênio pelo fator m/M , ou seja, pela relação massa do hidrogênio / massa média dos átomos que formam o interstício. Finalmente, para que seja calculado corretamente o fator de Debye-Waller, equação 2.20 bem como as correções por multi-fônons é necessário que o espectro de frequências, para cada interstício seja normalizado para área unitária, ou seja:

$$Z'_I(\omega) = Z_{Loc}^I(\omega) + Z_{banda}(\omega) m/M \quad 2.27$$

e

$$\int Z'_I(\omega) d\omega = 1 \quad 2.28$$

Estas normalizações são feitas ajustando-se as intensidades dos modos localizados em relação às intensidades dos modos de banda, ficando agora clara a conveniência de se expressar os modos de banda de acordo com a equação 2.9 .

CAPÍTULO III

DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

III.1. O Sistema Zr-Cr

O sistema Zr-Cr foi estudado inicialmente por Hayes et al.⁽¹⁹⁾. Hayes apresentou diagramas de fase deste sistema após fundir várias amostras contendo zircônio e crômio em proporções variáveis, desde crômio diluído em zircônio até à composição $ZrCr_2$. Hayes utilizou zircônio produzido por redução de tetracloreto de zircônio com as seguintes porcentagens de impurezas: Fe = 0,06 % ; O_2 = 0,08 % , N_2 = 0,01 % ; C = 0,02 % e demais impurezas como Al, Pb, Ni, Ti, e Si menores que 0,01 % cada. O crômio utilizado possuía como principais impurezas 0,01 % de O_2 e um total de 0,1 % de impurezas metálicas. Os elementos foram fundidos em forno a arco sob atmosfera inerte e a liga obtida foi tratada termicamente sob vácuo a uma temperatura de 1250° C por 48 horas. As análises por raios-X de Hayes indicaram uma estrutura cúbica de face centrada (com 8 unidades $ZrCr_2$ por célula unitária e pertencente ao grupo espacial Fd3m) com parâmetro de rede $a = 7,21 \text{ \AA}$.

Domagala e colaboradores⁽¹¹⁾ confirmaram que o sistema Zr-Cr possui como única fase intermetálica o $ZrCr_2$, porém sua análise por difração de raios-X indicou uma estrutura hexagonal (com 4 unidades $ZrCr_2$ por célula unitária e pertencente ao grupo espacial $P6_3/mmc$) com os seguintes parâmetros de rede, $c = 8,262 \text{ \AA}$ e $a = 5,079 \text{ \AA}$. Domagala utilizou para obtenção da liga, iodeto de zircônio de pureza 99,8 % contendo as seguintes porcentagens de impurezas : Al = 0,007 % ; Fe = 0,03 % ; Hf = 0,05 % ; Mg = 0,0001 % ; Ni = 0,007 % ; Ti = 0,013 % ; O = 0,01 % ; N = 0,0087 % ; C < 0,01 % . O crômio utilizado possuía pureza de 99,5 % com principais impurezas de O = 0,05 % ; N = 0,045 % e C = 0,05 % . A fusão dos elementos foi efetuada em um forno a arco.

Rostoker⁽⁵²⁾ observou que a liga $ZrCr_2$ sofre uma transformação de fase a 900° C dando origem a uma mudança na estrutura de cúbica para hexagonal à medida que a temperatura é baixada. A fase de alta temperatura é classificada como sendo

cúbica do tipo $MgCu_2$, pertencente ao grupo de fase de Laves do tipo C15. A fase de baixa temperatura é a hexagonal, do tipo $MgZn_2$ ou fase de Laves tipo C14.

Pebler e Gulbransen⁽⁴⁸⁾ confirmaram a estrutura hexagonal à temperatura ambiente porém com os seguintes parâmetros $a = 5,107 \text{ \AA}$ e $c = 8,272 \text{ \AA}$.

Em um estudo com difração de nêutrons para deuteretos de $ZrCr_2$ e ZrV_2 , Fruchart et al⁽⁴⁹⁾ obteve a fase cúbica C15 com parâmetro de rede $a = 7.220 \text{ \AA}$.

Riesterer et al⁽⁵¹⁾, num dos mais recentes trabalhos sobre o sistema $ZrCr_2$, obteve um interessante resultado no que se refere à preparação de suas ligas. Usando materiais extremamente puros (Cr = 99,999 % e Zr = 99,7 %) e fundindo-os em um forno por rádio frequência, sua análise de raios-X demonstrou uma estrutura cúbica C15, com $a = 7,19 \text{ \AA}$, e picos de impurezas. Sua amostra mostrou-se extremamente quebradiça com muitas fissuras e buracos de até 1mm de dimensão. Na tentativa de obter uma amostra mais homogênea, Riesterer utilizou um forno a arco sob atmosfera de argônio para fusão da liga conseguindo o desejado. No entanto esta amostra apresentou uma estrutura hexagonal C14, que se manteve mesmo após um "annealing" a 1000 K, durante dois dias.

III.2. A Preparação da Liga $ZrCr_2$

A liga intermetálica $ZrCr_2$ foi preparada fundindo-se os elementos constituintes em um forno a arco sob atmosfera inerte de argônio.

Foi utilizada uma esponja de zircônio obtida pelo Departamento de Metalurgia Nuclear do IPEN⁽⁴⁹⁾, com pureza em torno de 99,7 % em massa, tendo como principais impurezas metálicas, Fe = 0,04 % ; Al = 0,04% ; Mn = 0,01 % e Mg = 0,02 % (porcentagem em massa) e da ordem de 0,1 % de oxigênio estimado a partir de testes de dureza.

O elemento crômio foi produzido pela empresa" Fluka

A Ø " (Suíça) na forma de pó e possui pureza $\geq 99,5 \%$.

Inicialmente a esponja de zircônio foi mergulhada em metanol e submetida a uma lavagem com ultrassom a fim de eliminar contaminação superficial com cloreto de zircônio. Para facilitar a trituração resolveu-se hidrogená-la antes da moagem tendo sido utilizado os processos normais de hidrogenação, os quais serão descritos com detalhes nas secções posteriores. A trituração foi realizada em um almofariz de ágata com a esponja de zircônio (agora hidretada) mergulhada em acetona. Este procedimento evita a possível combustão dos grãos ao serem moídos, já que o zircônio é um elemento extremamente pirofórico. Após a obtenção do pó, aqueceu-se o mesmo à temperatura de 1200°C , sob vácuo de até 10^{-6} torr, para retirada do hidrogênio.

Agora já pulverizados, zircônio e crômio foram misturados nas devidas proporções para a obtenção de ZrCr_2 resultando uma massa total de 103 gramas. Essa mistura foi compactada em uma prensa hidráulica obtendo-se cinco pastilhas, que foram submetidas a um tratamento térmico a 900°C durante 24 horas, sob vácuo. Esse tratamento térmico teve como função a tentativa de se minimizar a perda de material pulverizado na ocasião da sua fusão no forno a arco, observada em fusões anteriores¹.

A fusão das pastilhas foi realizada em um forno a arco da marca MRC - *Materials Research Corporation* - série V-4, Orangeburg, New York , pertencente ao departamento de Metalurgia Nuclear do IPEN. As pastilhas foram inseridas no forno e fez-se então, vácuo através de uma bomba mecânica. Antes da fusão permitiu-se a entrada de argônio (a baixa pressão) dentro do forno. Foram realizadas várias etapas de fusão em ambos os lados das pastilhas. Obteve-se assim dois lingotes de ZrCr_2 .

Após a fusão, a liga foi submetida a um tratamento

¹ A descrição do aparato onde foi realizado o tratamento térmico será dada na secção III.3., onde será descrito o sistema de hidrogenação.

térmico durante seis dias, sob atmosfera de argônio, a uma temperatura de 850° C , no intuito de se obter a liga na fase hexagonal, de acordo com os procedimentos encontrados na literatura⁽¹¹⁾.

III.3 Caracterização da Liga

A caracterização da liga foi realizada através de uma análise qualitativa por difração de raios-X e análise semiquantitativa por espectrografia de emissão de raios-X.

A análise por difração de raios-X foi realizada com a colaboração do grupo de cristalografia do IPEN, formado pelo Dr. Carlos B. R. Parente e pela Msa. Vera L. Mazzocchi, que através do programa PDP (Powder Diffraction Package) nos forneceram espectros teóricos, que serviram como meio de comparação para a análise do difratograma experimental. Esta análise mostrou que a liga cristalizou na estrutura cúbica (fase de Laves C15), porém foram encontradas no difratograma algumas linhas pertencentes à estrutura hexagonal (fase de Laves C14) e algumas linhas de impurezas. Foram realizadas medidas de difração antes e depois da hidrogenação, obtendo-se assim difratogramas da liga sem e com hidrogênio. Não foi verificada nenhuma mudança na estrutura da liga, apenas um alargamento nos picos, que é devido a expansão da rede provocada pela presença do átomo de hidrogênio.

Como foi mostrado no início deste capítulo existe uma grande controvérsia na literatura sobre qual das fases, cúbica ou hexagonal prevalece à temperatura ambiente. A possível presença de uma mistura de fases, cúbica e hexagonal não acarreta nenhum problema para nossas medidas, pois os dois tipos de estruturas possuem os mesmos tipos de interstícios, com distâncias H-metal muito próximas e como a observação dos modos localizados depende da posição intersticial do hidrogênio e não da rede como um todo, não nos preocupamos com esta possível mistura de fases.

Já a presença de impurezas na liga pode provocar um alargamento nos picos dos modos localizados, como já foi mencionado no capítulo II. Por este motivo resolvemos realizar uma análise por

espectrografia de emissão de raios-X, para termos uma estimativa da quantidade de impurezas da liga. Esta análise foi realizada na liga $ZrCr_2$ e nos compostos $ZrCr_2H_{0,45}$ e $ZrCr_2H_2$. O resultado desta análise mostrou que as principais impurezas encontradas são: $Zn < 0,2 \%$, $P < 0,2 \%$ e $Fe = 0,1 \%$. As demais impurezas metálicas perfazem um total de $0,34 \%$.

Estas porcentagens de impurezas são relativamente pequenas e não causam desvios significativos no espectro de frequências, uma vez que são comparáveis aos valores encontrados em trabalhos da literatura.

As figuras 3.1 e 3.2 mostram os difratogramas experimentais da liga $ZrCr_2$ antes e depois da hidrogenação, respectivamente.

III.4. Sistema de Hidrogenação

O sistema de hidrogenação é basicamente o mesmo utilizado na referência 37, tendo sofrido apenas algumas alterações. A figura 3.3 mostra um esquema deste sistema o qual consiste de tubos de aço-inox com 6 mm de diâmetro e 1 mm de parede, conectados a válvulas de pressão do tipo agulha. O porta-amostras é feito de aço-inox e possui em seu interior um termopar para medida da temperatura da amostra. Utilizou-se também como porta-amostras, um tubo de sílica para se efetuar o tratamento térmico da amostra em temperaturas superiores a $1000^\circ C$. O aquecimento é feito por um forno resistivo " Marshall " associado a um controlador de temperatura " Eurotherm ", ambos adquiridos da empresa " Varian ", sediada em Palo Alto, Califórnia.

O hidrogênio utilizado foi fornecido pela firma " White Martins " e possui uma pureza cotada em $99,99 \%$. Apesar de já possuir uma alta pureza, antes de ser absorvido pela amostra de $ZrCr_2$, este gás foi absorvido por titânio metálico colocado em um reservatório de aço-inox, sendo posteriormente liberado após o aquecimento deste em torno de $600^\circ C$. O aquecimento deste reservatório de TiH_2 é feito através de outro forno elétrico produzido por Eletrotérmica Industrial Etil Ltda., sediada em São

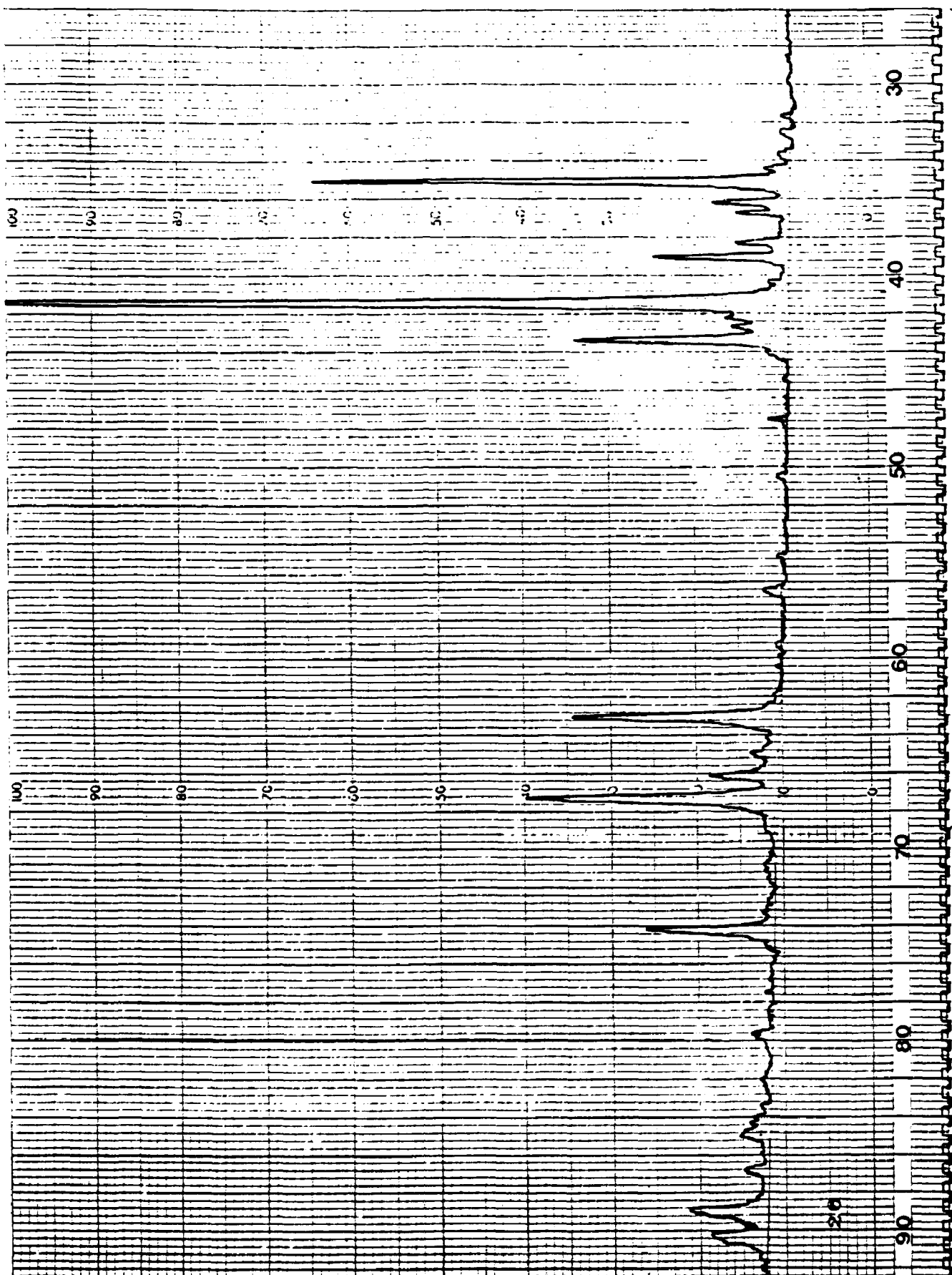


Figura 3.1 - Difratoograma de raios-X da liga ZrCr₂ (antes da hidrogenação).

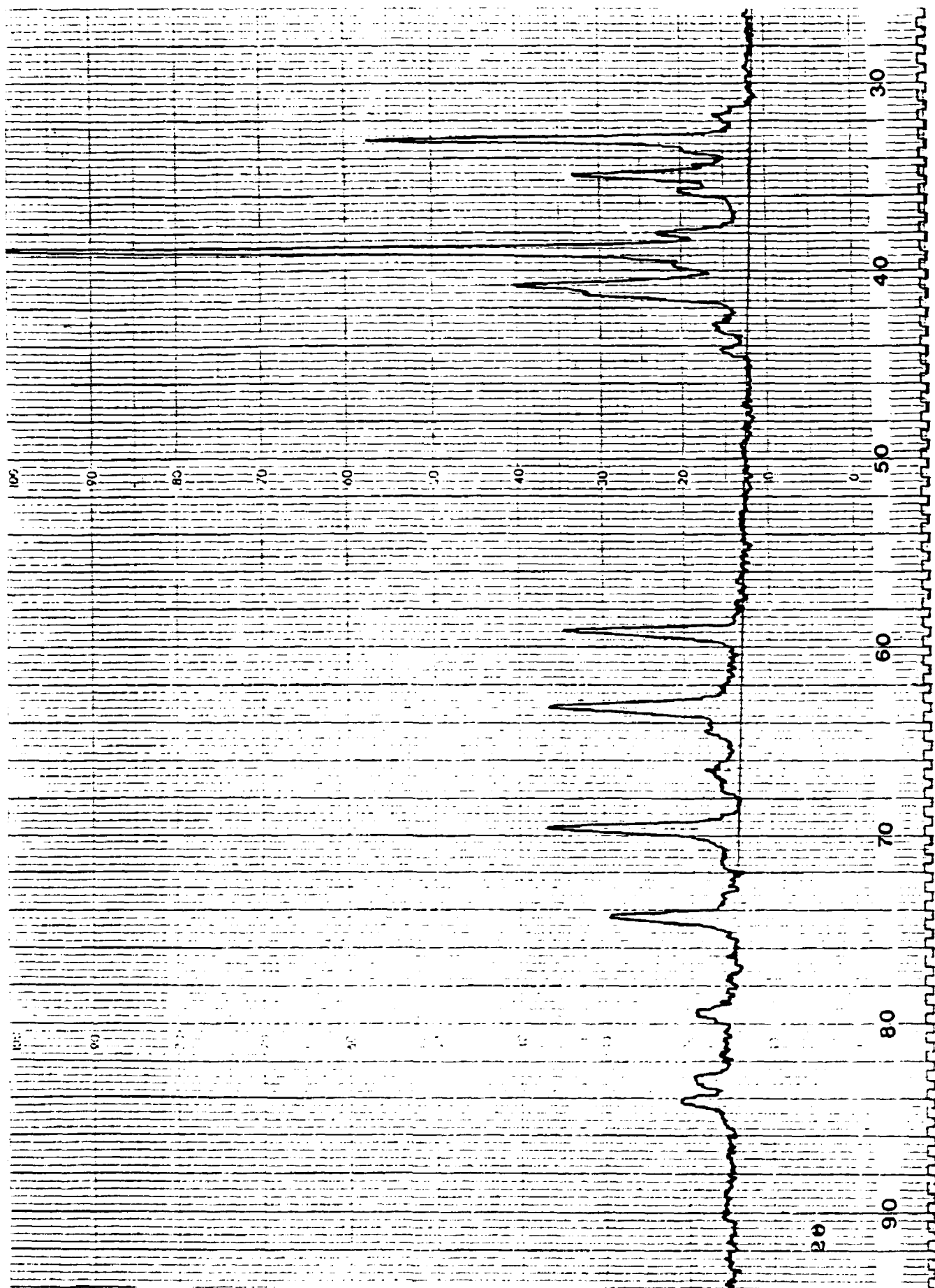


Figura 3.2 - Difratoograma de raios-X do composto $ZrCr_2H_2$.

Paulo. É sabido que este procedimento possibilita a obtenção de hidrogênio com pureza acima de 99,99 % , removendo impurezas (principalmente H_2O) que porventura estivessem presentes anteriormente a esse processo.

Acopladas ao sistema, estão duas bombas de vácuo, uma bomba mecânica e outra bomba de difusão. Estas bombas associadas possibilitam a obtenção de um vácuo da ordem de 10^{-6} torr. Para o controle da pressão de gases no interior do sistema existem dois manômetros, sendo o primeiro utilizado para pressões altas, possuindo uma capacidade de 0 a 100 bar e precisão de 50 mbar, e o segundo para pressões baixas cobrindo o intervalo de 0 a 2 bar com precisão de 10 mbar.

Existem ainda dois filtros, um situado logo após o porta-amostras e o outro após o reservatório de hidreto de titânio. Estes filtros têm a finalidade de conter possíveis grãos metálicos que porventura poderiam infiltrar-se no sistema e danificar as válvulas.

Na figura 3.3 pode-se observar a região entre as válvulas V1,V3,V4 e V5 , denominada de volume " V " . Este volume foi previamente determinado e através dele pode-se determinar a quantidade de hidrogênio absorvido pela amostra.

A determinação do volume V , seguiu o seguinte processo. Inicialmente introduziu-se hidrogênio na região do sistema compreendida por este volume e anotou-se a pressão correspondente. Abriu-se, então a válvula V5 e o gás expandiu-se para o volume do porta-amostras, V_{PA} . A soma de $V + V_{PA}$ denominou-se de volume do sistema, V_s . Após a expansão, efetuou-se a leitura da nova pressão de equilíbrio, obtendo-se assim a relação V/V_s . Repetindo-se o mesmo procedimento, mas inserindo dentro do porta-amostras um tarugo metálico de volume conhecido ($V_T = 20,94 \pm 0,006 \text{ cm}^3$), obtemos uma nova relação de V/V_s podendo dessa maneira, determinar o volume V, que resultou em $V = 22,7 \pm 0,7 \text{ cm}^3$.

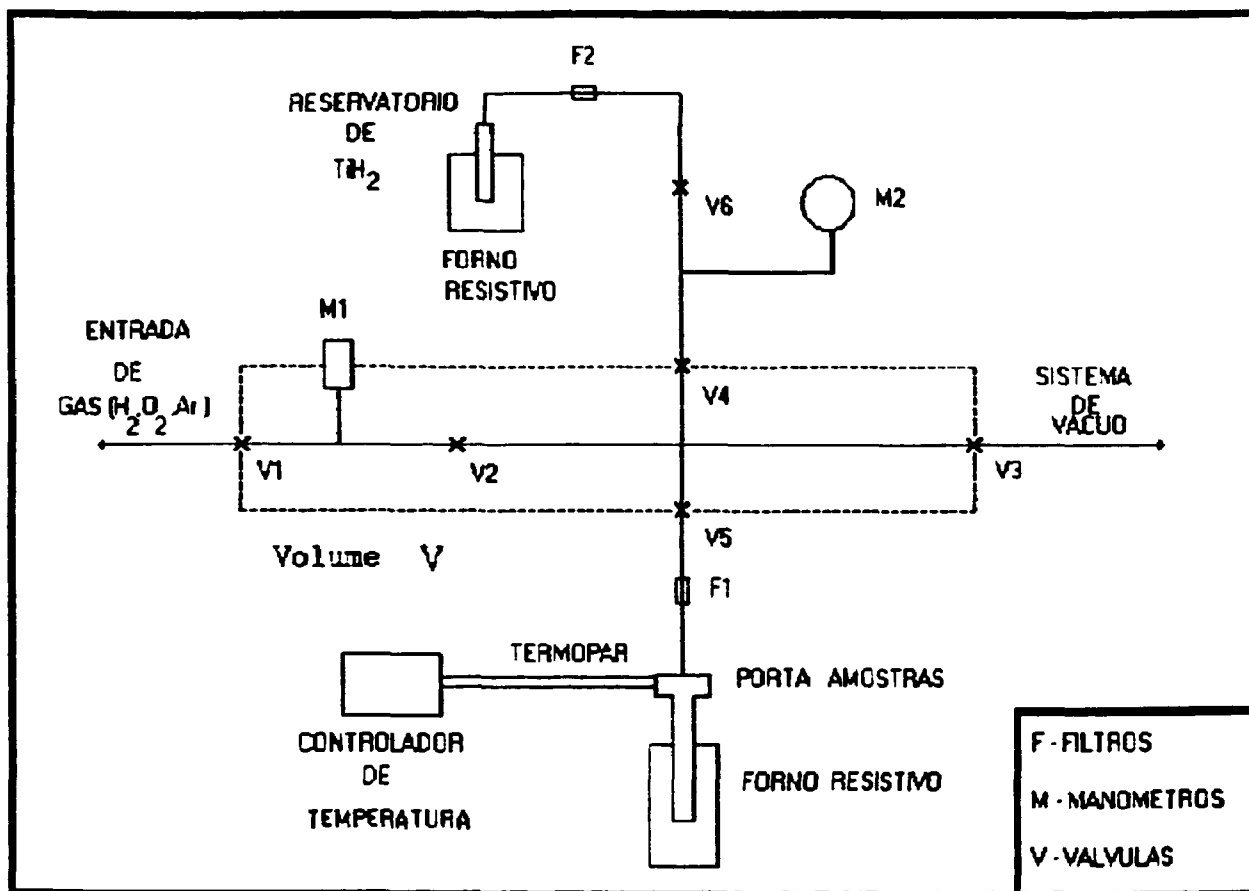


Figura 3.3 - Desenho esquemático do sistema de hidrogenação.

III.5. Preparação dos Hidretos

III.5.1. Curvas Isotermas

Foram preparadas três amostras com diferentes concentrações de hidrogênio com o objetivo de se observar mudanças no espectro de frequências do hidrogênio com o aumento da concentração.

A figura 3.4 mostra as curvas isotermas para $ZrCr_2$, obtidas por Pebler e Gulbransen⁽⁴⁸⁾, as quais relacionam a concentração de hidrogênio (razão atômica H/metal) em função da pressão de equilíbrio, para várias temperaturas. Estão destacados na mesma figura, três pontos que indicam as concentrações usadas em nossas amostras (curva da temperatura de $117,8^\circ C$), $ZrCr_2H_x$ com $x = 0,45 \pm 0,09$; $x = 2,08 \pm 0,09$ e $x = 3,04 \pm 0,09$.

Nosso intuito ao escolher estes pontos, foi examinar o comportamento dos espectros de frequência do hidrogênio nas três regiões distintas da curva isoterma. A primeira na secção reta, inicial da isoterma (concentração baixa), a segunda no patamar de pressão (concentração média) e a terceira na outra subida da curva (concentração alta).

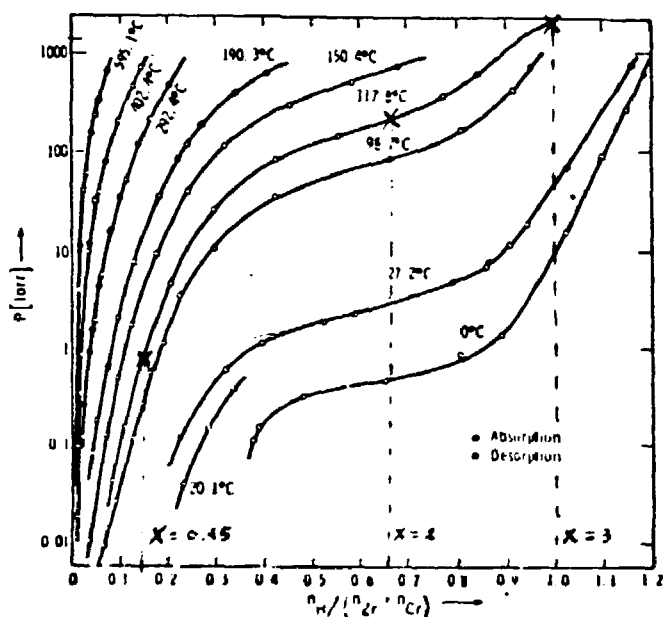


Figura 3.4 - Curvas isotermas do sistema $ZrCr_2 - H_2$ ⁽⁴⁸⁾.

Entre essas regiões existem diferenças na formação de soluções sólidas. Na primeira região há uma mistura de átomos metálicos bem ordenados numa rede cristalina, com átomos de hidrogênio que não possuem um arranjo bem determinado formando uma espécie de " gás de prótons ". Esta fase pode então ser caracterizada como uma solução sólida diluída, onde as interações entre dois átomos de hidrogênio vizinhos (interação H-H) é geralmente negligenciada ^(69,12). Para esta região da isoterma ainda é válida a lei de Sievert, a qual relaciona a concentração de hidrogênio com a pressão de equilíbrio, segundo a fórmula ⁽⁴⁸⁾:

$$\chi_H = k_H^0 (P_{H_2})^{1/2} \quad 3.1$$

onde χ_H é a fração de hidrogênio, p_{H_2} a pressão de equilíbrio do gás e k_H^0 o coeficiente da lei de Sievert, que pode ser expresso em função da energia livre de Gibbs parcial (potencial químico), ou da entalpia e entropia da solução do hidrogênio no metal.

A figura 3.5 mostra as isotermas do sistema $ZrCr_2-H$ na região de validade da lei de Sievert. Quando a temperatura é abaixada, as secções lineares das isotermas não se estendem à origem e ao contrário, cortam o eixo da concentração. Pebler e Gulbransen⁽⁴⁸⁾ atribuem esses desvios da lei de Sievert à preferência de adsorção do hidrogênio na superfície do metal, nos poros da matriz, ao invés de ser absorvido pela rede cristalina metálica. Segundo eles, esses poros são formados por " cracks " internos do composto intermetálico após a primeira absorção de hidrogênio.

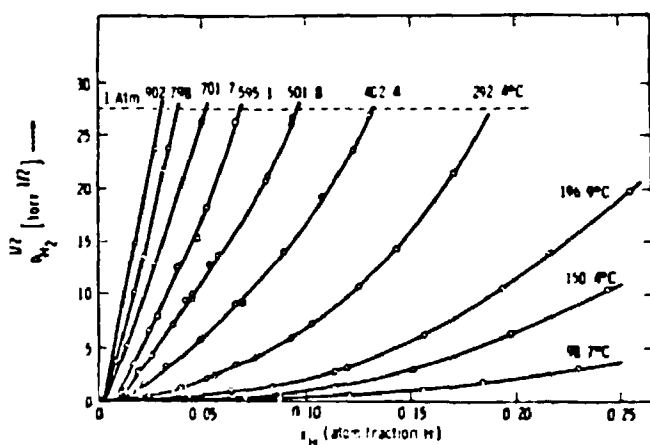


Figura 3.5 - Curvas isotermas para o sistema $ZrCr_2 - H_2$ na região de validade da lei de Sievert⁽⁴⁸⁾.

A escolha do ponto $x = 0,45$ nos nossos estudos se deve ao fato da amostra, neste caso, encontrar-se ainda na fase desordenada onde é válida a lei de Sievert, porém com concentração de hidrogênio suficiente para possibilitar sua observação através

do espalhamento inelástico de nêutrons lentos². Além disso é possível que nesta concentração relativamente baixa, a fração dos átomos de hidrogênio superficiais seja suficiente para permitir também sua observação.

Para alguns sistemas como Nb-H⁽⁶³⁾, ZrMn₂-H⁽⁶⁰⁾, Zr-H⁽²⁾ e Ti-H⁽⁴⁵⁾, a segunda região das curvas isotermas é marcada por um acentuado patamar, onde a pressão de equilíbrio para temperaturas não muito elevadas, permanece praticamente constante com o aumento da concentração. Já no sistema ZrCr₂-H este patamar não é tão acentuado (observar a figura 3.4), sendo mais ressaltado na temperatura de 0°C. A formação desse patamar no sistema Nb-H começa com desvios da lei de Sievert gerados pelas interações H-H, que com o aumento da concentração vão tornando-se relevantes⁽⁶³⁾. A adição de mais hidrogênio leva à formação de uma segunda fase não estequiométrica, a fase do hidreto, que surge devido a um arranjo mais ordenado do gás de prótons. A coexistência dessas duas fases de soluções sólidas, gás de prótons e hidreto, faz com que a pressão permaneça constante formando o patamar de pressão: à medida que a concentração de hidrogênio aumenta, cresce a fração volumétrica da fase do hidreto em detrimento da fase da solução desordenada.

Para investigação do espectro de frequência do hidrogênio nessa região é que foi escolhido o ponto $x = 2$, onde pressupõe-se que a amostra encontra-se praticamente toda na fase de hidreto.

Aumentando-se ainda mais a concentração, chega-se ao final do patamar e a uma nova subida na pressão de equilíbrio, desta vez com o hidreto sendo a única fase sólida. A terceira amostra por nós preparada ($x = 3$) encontra-se nessa região. Não se sabe, no entanto, se nestas circunstâncias houve um acréscimo

² A medida que se baixa a concentração de hidrogênio, torna-se mais difícil observá-lo através do espalhamento de nêutrons, uma vez que o espectro devido à rede metálica se torna apreciável em relação ao espectro devido unicamente ao hidrogênio.

adicional da fração volumétrica do hidreto ou se há a existência de um hidreto metálico em meio a outro " gás de prótons ".

Para efeitos de comparação é mostrado na figura 3.6 um esquema morfológico das transformações de fase de 20% à 200 % de hidrogênio, para o caso do sistema Nb-H⁽⁶⁹⁾.

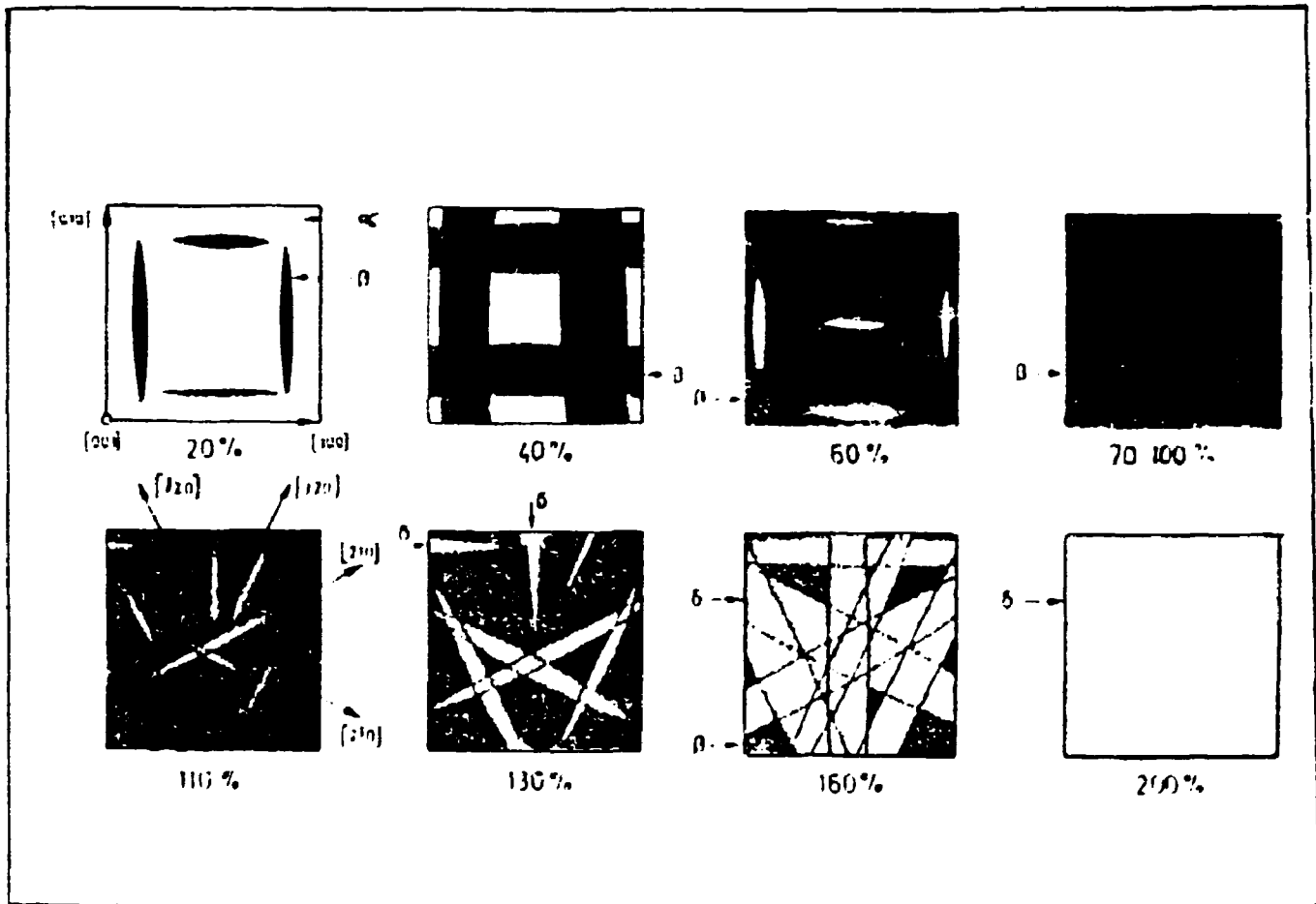


Figura 3.6 - Esquema morfológico de separações de fase no sistema Nb-H para temperatura ambiente, com aumento médio na concentração de hidrogênio entre 20% e 200% . A fase α é a solução diluída NbH, β é NbH_{0,7}-NbH_{1,1}, δ é NbH₂⁽⁶⁹⁾.

III.5.2. Ativação da Liga

A reação do gás hidrogênio com os compostos metálicos é, em muitos casos, uma reação exotérmica não necessitando portanto, de um aquecimento prévio. Contudo, uma pequena camada superficial de óxidos ou outros compostos pode impedir a penetração do gás. Nestes casos faz-se necessário uma ativação da amostra.

A ativação consiste num aquecimento sob alto vácuo ou atmosfera de hidrogênio, sendo que em alguns casos é necessário um ataque químico da superfície. Na ativação por aquecimento, as impurezas (principalmente o oxigênio) são dissolvidas no metal, originando superfícies metálicas capazes de reagir com hidrogênio.

Antes da colocação no porta-amostras, os lingotes de $ZrCr_2$ foram triturados com um almofariz em meio a acetona. Para as três amostras preparadas, a ativação consistiu de um aquecimento sob alto vácuo (10^{-6} torr) a uma temperatura em torno de $300^\circ C$.

III.5.3. Hidrogenação das Amostras

Os métodos utilizados na hidrogenação foram os mesmos para as três diferentes concentrações.

Primeiramente fez-se um alto vácuo com a amostra à temperatura ambiente. Em seguida iniciou-se o carregamento do reservatório de Ti com hidrogênio, mantendo-se as válvulas V5 e V3 fechadas (ver figura 3.3). Completada esta etapa, as válvulas V1 e V6 foram fechadas e a válvula V3 foi aberta para nova evacuação. Ao atingir-se a pressão de 10^{-6} torr (10^{-6} mmHg), a válvula V5 foi aberta e os dois fornos foram ligados para aquecimento da amostra e do reservatório de titânio (agora já carregado de hidrogênio). A temperatura do porta-amostras foi mantida em $300^\circ C$, enquanto que o reservatório de TiH_2 foi aquecido até $600^\circ C$ (nesta temperatura, a pressão de equilíbrio de hidrogênio fica em torno de 760 torr (≈ 1 bar)⁽⁴⁵⁾. Fechando-se novamente a saída para o vácuo (válvula V3) e a entrada do porta-amostras (válvula V5), iniciou-se a hidrogenação. Abriu-se a válvula V6 permitindo

assim a entrada do hidrogênio oriundo do titânio. Após algumas "purgas", a válvula V4 foi fechada confinando o gás no volume V, previamente conhecido ($V = 22,7 \pm 0,7 \text{ cm}^3$). A pressão do gás medida no manômetro M1, foi então anotada e permitiu-se a entrada do hidrogênio no porta-amostras abrindo-se V5. Encerrada a absorção do gás, anotou-se a pressão remanescente (quando ela não zerava) e iniciou-se novo ciclo. O forno do porta-amostras foi desligado, pois com a diminuição da temperatura, maior é a quantidade de gás absorvida. Quando a soma das pressões em cada ciclo atingia o valor calculado para a estequiometria desejada, cessava-se a hidrogenação.

III.5.4. Selagem das Amostras

A exposição direta de um hidreto metálico ao ar pode acarretar uma reação descontrolada, de oxidação das superfícies limpas, oriundas da quebra dos grãos da liga, e do oxigênio do ar com o hidrogênio da amostra, liberando uma grande quantidade de calor. Para evitar este problema e como prevenção para a não ocorrência de perdas de hidrogênio durante as medidas, as amostras foram "seladas" com uma fina camada superficial de oxigênio.

Neste método a amostra é resfriada à temperatura do nitrogênio líquido (77 K) e adiciona-se oxigênio lentamente. Devido à baixa temperatura, o oxigênio não se difundirá para o interior da liga, permanecendo na superfície e impedindo dessa forma a saída do hidrogênio.

O porta-amostras foi então mergulhado em nitrogênio líquido e injetou-se oxigênio, a uma pressão de 0,5 bar durante duas horas. Após estarem devidamente seladas, as amostras foram levadas para a medida no espectrômetro de filtro de berílio tempo-de-vôo.

III.6. O Espectrômetro de Filtro de Berílio Tempo-de-Vôo

Uma descrição completa do espectrômetro de filtro de berílio tempo-de-vôo é feita na referência (37). Aqui pretende-se dar detalhes gerais de seu funcionamento e dar ciência das

modificações por nós efetuadas no decorrer do trabalho.

O espectrômetro está dividido basicamente em dois sistemas:

- a) Sistema de obtenção do feixe de nêutrons incidente;
- b) Sistema de análise por tempo de voo;

O primeiro sistema é formado pelo canal de extração número 3 do reator IEA-R1 do IPEN, formado por um tubo de alumínio de 2,67 metros de comprimento e 8 polegadas de diâmetro, estendendo-se de uma das faces do reator até o lado externo da parede da piscina, conforme nos mostra a figura 3.7. Dentro do canal de extração existe outro tubo de alumínio em cujo interior são colocados os colimadores e os filtros do feixe de nêutrons. Os últimos são refrigerados por intermédio de um criostato à temperatura do nitrogênio líquido. Para evacuação deste tubo é usado um sistema de vácuo constituído de duas bombas, uma mecânica e outra de difusão. São usados três colimadores para definição do feixe, sendo dois de ferro e um de chumbo. Os filtros são também em número de três, dois deles com 10 cm de comprimento e 12 cm de diâmetro, sendo um de berílio e o outro de chumbo. O outro filtro é formado por 30 cm de berílio e 12 cm de diâmetro.

Os dois filtros de berílio têm a função de deixar passar apenas nêutrons com comprimento de onda maior que 3,96 Å, que corresponde às energias menores que 5,2 meV. Isto é conseguido graças ao fato do berílio possuir, para esse comprimento de onda, uma queda brusca na sua secção de choque total de espalhamento, conhecida como primeiro degrau de Bragg.

Já o filtro de chumbo tem a finalidade de atenuar a radiação gama proveniente do núcleo do reator, sem no entanto diminuir a intensidade de nêutrons. Para esse fim, o bloco de chumbo é monocristalino e está orientado de tal maneira, que os planos (111) permanecem na perpendicular ao feixe, dando um pico de difração apenas em 5,72 Å.

Dessa maneira o espectro térmico emergente do reator

sofre uma filtragem incidindo na amostra com uma energia média de 3,5 meV e com uma largura total a meia altura de 2 meV.

A refrigeração dos filtros é feita para diminuir a secção de choque de espalhamento inelástico dos mesmos. Isto faz com que a intensidade do feixe de nêutrons na saída dos filtros seja aumentada por um fator 12 quando comparada à intensidade com os filtros à temperatura ambiente. O fluxo máximo de nêutrons frios emergentes desse sistema está em torno de 10^6 n/cm².s, enquanto que o fluxo térmico de nêutrons no centro do núcleo do reator é de 2×10^{19} n/cm².s, quando sua potência é de 2 MW.

O sistema de análise por tempo de voo é o responsável pela determinação da energia final dos nêutrons após terem sido espalhados pela amostra. A técnica consiste em fazer um pulso de nêutrons percorrer uma distância conhecida. O tempo gasto para cada nêutron percorrer esta distância é chamado tempo de voo, o qual pode ser determinado através de um analisador multicanal.

O espectrômetro em si é constituído por um obturador mecânico do feixe de nêutrons (" chopper "), um tubo de voo, uma bateria de 10 detetores de nêutrons, um monitor de nêutrons e várias blindagens. Todo o conjunto é sustentado por uma estrutura de ferro dotada de rodas em uma das extremidades e ligada à mesa da amostra na outra extremidade, o que permite uma variação no ângulo de espalhamento da medida de 20° a 90° (ver figura 3.8). Acoplado ao sistema está um analisador multicanal TMC de 1024 canais com tempo morto de 16 μ s e um sistema eletrônico convencional, dotado de pré-amplificadores, contadores, amplificadores, timer, discriminador de pulso, controlador de rotação e impressora para saída dos dados.

A função do " chopper " é pulsar o feixe de nêutrons, de tal forma que os nêutrons mais lentos possam atingir a bateria de detetores, antes da ocorrência de um novo pulso. Ele é constituído por 9 placas de aço inoxidável revestidas com cádmio em ambas as faces, sendo portanto opacas a nêutrons de energia menor que 0,4 eV. Estas placas estão dispostas dentro de um rotor

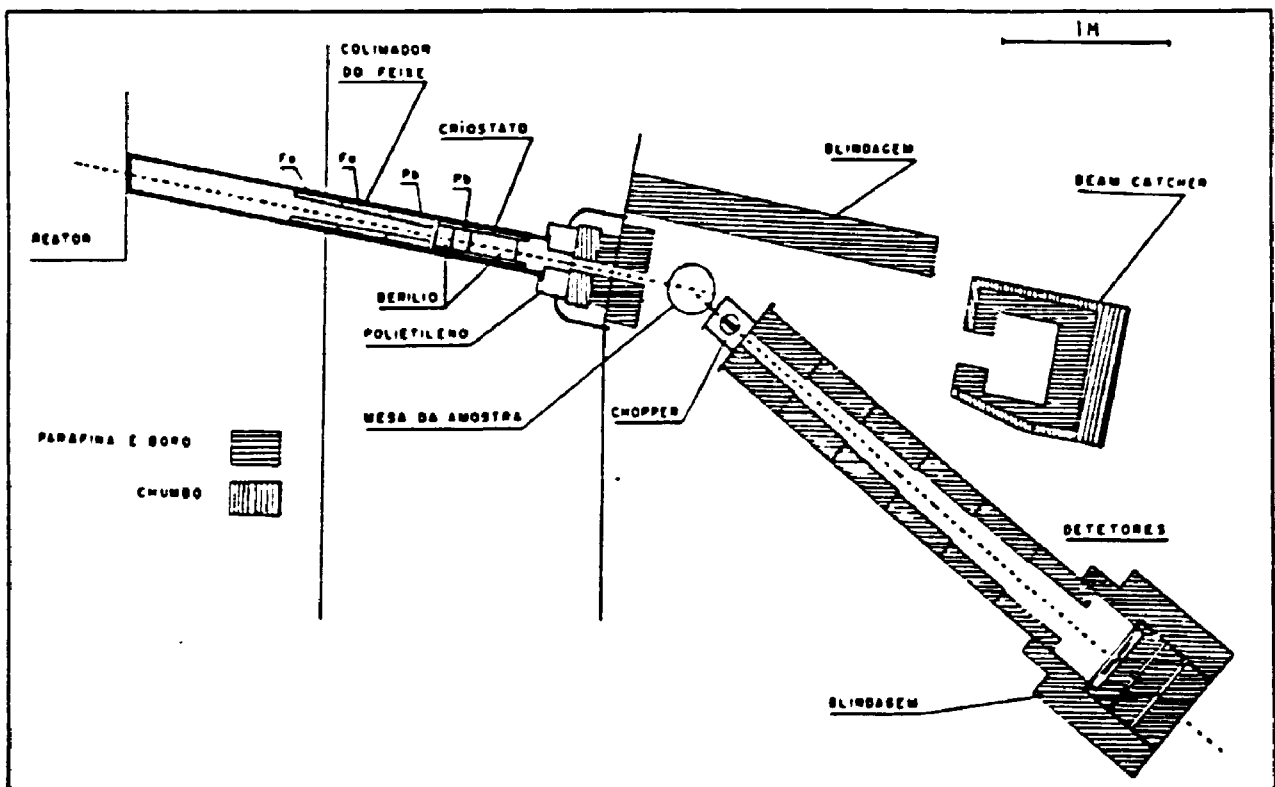


Figura 3.7 - Espectrômetro de Filtro de Berílio-Tempo de Voo.

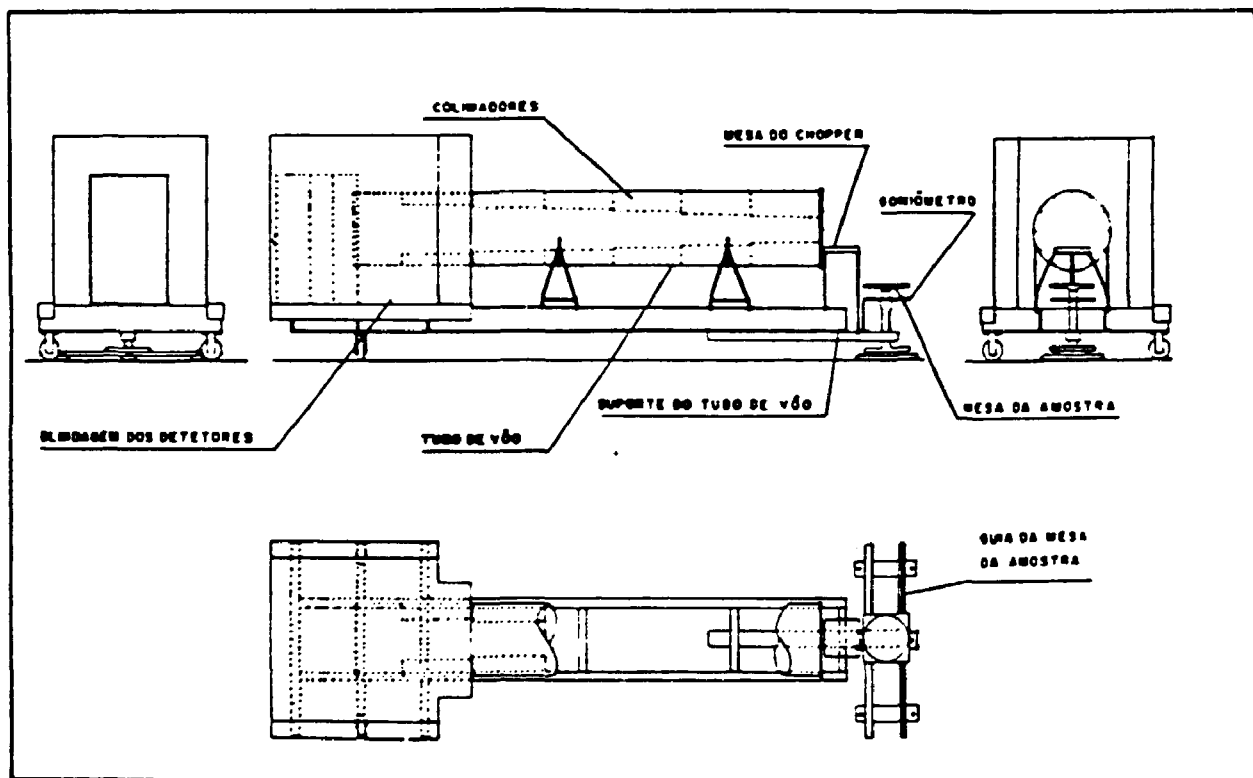


Figura 3.8 - Diagrama do Espectrômetro de Tempo de Voo.

cilíndrico formado por dez fendas quando alinhadas ao feixe, girando com uma rotação de 13000 rpm, em frente ao tubo de vóo.

O tubo de vóo é feito de aço, possuindo 48 cm de diâmetro interno e 3 metros de comprimento, sendo fechado nas extremidades por flanges de alumínio de 6 mm de espessura. Dentro destes estão 6 colimadores constituídos por uma mistura de parafina e ácido bórico e revestidos com cádmio.

A bateria de detetores é formada por 10 detetores de ^3He , cada um com 1 polegada de diâmetro e 12 polegadas de comprimento, possuindo uma pressão interna de 2 atmosferas. Estes detetores eram dispostos verticalmente lado a lado, tendo sua configuração sido alterada para 3 fileiras verticais conforme o esquema da figura 3.9³.

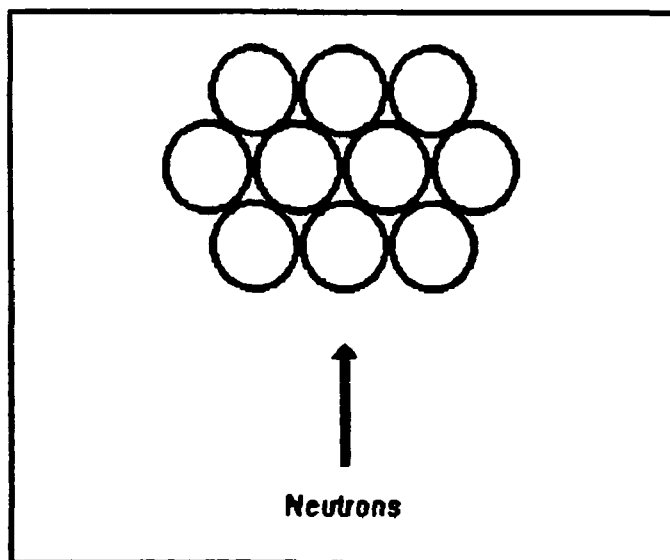


Figura 3.9 - Esquema do novo arranjo para a bateria de detetores (Vista superior).

³O motivo da mudança na disposição dos detetores, deve-se a tentativa de obter uma melhora na resolução do espectrómetro. E será portanto discutida nessa secção.

Para monitoração do feixe de nêutrons incidente na amostra é usada uma câmara de fissão de baixa eficiência.

Na acomodação das amostras usa-se um porta-amostras formado por uma matriz de cádmio com um furo retângular de 11 x 5,5 cm . Esta matriz é então coberta em ambos os lados por duas folhas de alumínio e suspensa na vertical por duas hastes igualmente de alumínio. O porta-amostras é preso a uma base que se encaixa perfeitamente à mesa da amostra, no ângulo de espalhamento desejado.

O princípio de funcionamento do espectrômetro é o seguinte: Os nêutrons espalhados incoerentemente pela amostra (devido principalmente à presença do hidrogênio), atravessarão o " chopper " se este estiver com suas placas alinhadas na direção do feixe, a qual é escolhida através do ângulo de espalhamento. Após um curtíssimo intervalo de tempo a passagem é fechada devido à rotação do " chopper ", fazendo com que o feixe fique obturado. No mesmo instante em que o pulso de nêutrons passa pelo centro do " chopper ", é enviado um sinal eletrônico que dispara a abertura dos canais no analisador multicanal. Os canais são abertos sequencialmente, permanecendo abertos durante o tempo estipulado na largura do canal (para nossas experiências esta largura foi de 16 μ s). Se durante este tempo um nêutron for detetado, uma contagem será adicionada no canal aberto neste instante, ficando a entrada de novos pulsos fechada até que seja decorrido o tempo morto do aparelho (16 μ s). Após uma volta completa, o " chopper " envia outro sinal para novo início de abertura dos canais, reiniciando o processo. A distância de voo é então medida do centro do " chopper ", ao centro da bateria de detetores, sendo seu valor de 3,174 metros.

Dessa maneira obtém-se uma distribuição do número de nêutrons contados (secção de choque duplamente diferenciada) em função do número dos canais, que representam na verdade os diferentes tempos de voo dos nêutrons. Convertendo-se o espectro em tempo de voo, para espectro em energia obtém-se a variação de energia sofrida pelo nêutron após o espalhamento, podendo ser interpretada como a energia de vibração do átomo de hidrogênio.

III.7. A Resolução do Espectrômetro

A resolução do espectrômetro de filtro de berílio tempo-de-vôo, depende basicamente de 4 fatores⁽⁹⁷⁾:

- 1) a colimação do feixe, que é definida pelas placas do " chopper ";
- 2) a geometria do sistema, que define o ângulo de varredura das placas do " chopper " sobre a amostra e/ou detetores
- 3) a largura da bateria de detetores;
- 4) a largura em tempo do analisador multicanal;

Como já foi descrito anteriormente, o " chopper " é constituído de placas opacas a nêutrons. Estas placas são ligeiramente curvadas e estão separadas por uma distância $2d = 0,4$ cm, sendo que o raio médio das placas r possui 4,97 cm.

Para o estudo da resolução, podemos nos restringir a nêutrons de velocidade $v_0 = 2\omega R_0$, onde ω é a velocidade angular do " chopper " e R_0 o raio de curvatura de suas placas⁽²⁹⁾. Nesta situação o " chopper " possui a máxma eficiência de transmissão de nêutrons.

A geometria essencial do espectrômetro é mostrada na figura (3.10). A fonte de nêutrons é suposta como sendo a amostra espalhadora, possuindo uma largura $2D_1$ e estando a uma distância L_1 do centro do " chopper ". Já a bateria de detetores possui uma largura $2D_2$ e está a uma distância L_2 do mesmo. A varredura do feixe de nêutrons feita pelo " chopper ", define portanto a largura angular do pulso de nêutrons, sendo determinada pela razão $2d/r$ e pelo menor ângulo dentre $2D_1/L_1$ e $2D_2/L_2$, que por simplicidade iremos denotar apenas por $2D/L$. Quando as placas do " chopper " estiverem alinhadas com o feixe, será produzido um pulso eletrônico que irá disparar a abertura dos canais no analisador. A largura das fendas em relação ao raio do " chopper " ($2d/r$) e o ângulo $2D/L$, permitirão a passagem de nêutrons antes e após o pulso eletrônico, ocasionando um erro no tempo de vôo dos nêutrons, que é medido como sendo a largura à meia altura do pulso de nêutrons.

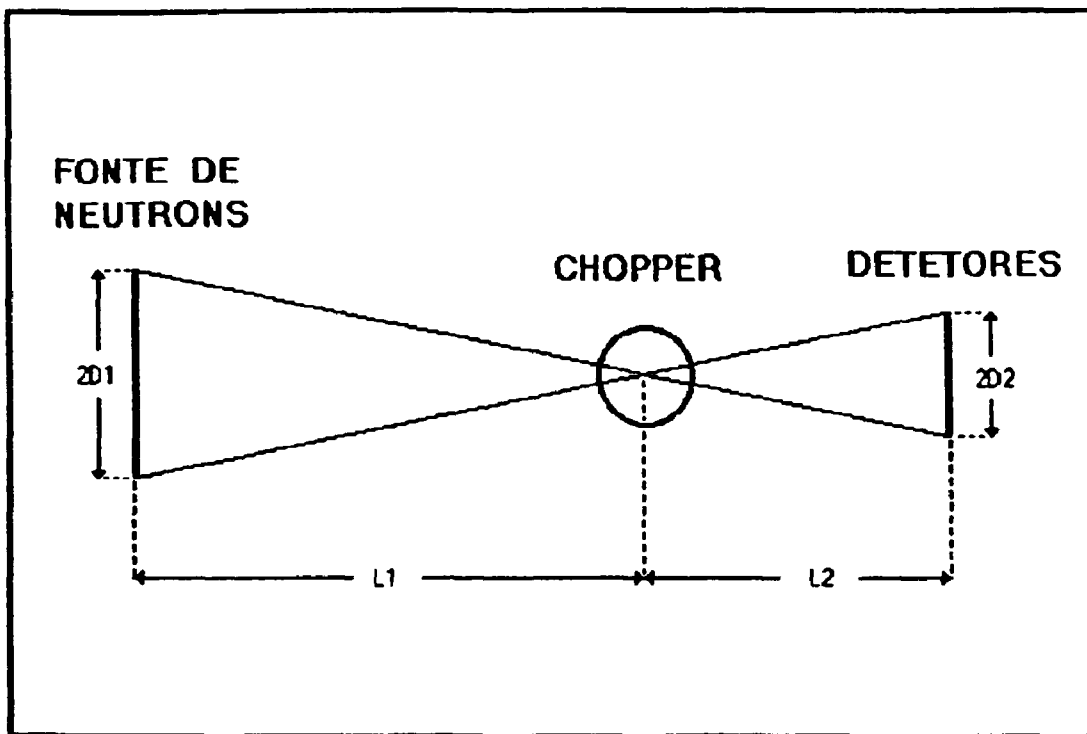


Figura 3.10 - Geometria do espectrômetro.

A função transmissão de nêutrons pelo "chopper", em função da velocidade v_0 e do ângulo de incidência α (em relação às placas), é um triângulo isósceles de base $2d/r$ e área unitária⁽²⁹⁾. A função resolução da intensidade de nêutrons transmitida pelo "chopper" é então dada pela convolução dessa função transmissão, com uma função retangular de base $2D/L$, cuja largura à meia altura é dada segundo três casos⁽²⁹⁾:

Caso a: $2D/L \geq 2d/r$

Neste caso a transmissão máxima é igual a 1 e a largura a meia altura é dada por $2D/L$, sendo portanto independente da largura angular do "chopper".

Caso b: $d/r \leq 2D/L \leq 2d/r$

Agora a função transmissão é ≤ 1 e a largura a meia altura é dada por :

$$2 \bar{\alpha}_{1/2} = 2 (D/L + d/r) - 2 \sqrt{ (d/r)^2 - (d/r - D/L)^2 } \quad 3.2$$

variando no intervalo : $2 d/r \geq 2 \bar{\alpha}_{1/2} \geq (3 - \sqrt{3}) d/r$

Caso c: $2D/L \leq d/r$

Neste caso a transmissão máxima é menor do que 1 e a largura a meia altura é dada por:

$$1) 2 \bar{\alpha}_{1/2} = 2 (D/L + d/r) - 2 \sqrt{ D/L (2d/r - D/L) } \quad 3.3$$

para $4/5 d/r \leq 2D/L \leq d/r$

variando no intervalo $1,2 d/r \leq 2 \bar{\alpha}_{1/2} \leq (3 - \sqrt{3}) d/r$

$$2) 2 \bar{\alpha}_{1/2} = d/r + D/2L \quad 3.4$$

para $2D/L \leq 4/5 d/r$, e variando no intervalo $2 \bar{\alpha}_{1/2} \leq 1,2 d/r$

A largura da bateria de detetores acarreta uma imprecisão na distância de voo e a largura do canal no analisador proporciona uma imprecisão no instante de detecção. Somando-se estas contribuições, a resolução total é dada por uma gaussiana com largura a meia altura⁽³⁷⁾:

$$\delta_t = \sqrt{ (\delta_{tv})^2 + 0,8825 [(1/v)^2 + (\delta_{tc})^2] } \quad 3.5$$

onde : l é a espessura efetiva dos detetores para nêutrons de velocidade v

δ_{tv} é $2 \bar{\alpha}$ em uma escala de tempo: $\delta_{tv} = 2 \bar{\alpha} / \omega$

δ_{tc} é a largura do canal

Através da equação 3.5 pode-se então calcular a resolução em tempo do espectrômetro e converter para resolução em energia através da relação:

$$\delta E/E = 2 \delta t/t \quad 3.6$$

sendo E a energia do máximo do pico e t o tempo de voo gasto pelo nêutron que possui este valor de energia. A resolução em energia δE possuirá valores diferentes para diferentes energias, aumentando para valores grandes de energia (como os dos modos localizados), e diminuindo para pequenos valores de energia (como os do espalhamento quase-elástico).

A resolução do espectrômetro foi calculada no início do trabalho pelo método descrito acima. Nessa etapa o espectrômetro contava então, com um arranjo de dez detetores alinhados lado a lado, na bateria de detetores. Nesta configuração, o ângulo entre a largura dos detetores ($2D = 0,254$ m) e a distância de voo ($L = 3,15$ m) é quem definia o ângulo $2D/L$, cujo valor se igualava ao da razão $2d/r = 0,080$. Usando a equação 3.2 do caso b a resolução pôde ser determinada, sendo seu valor em tempo: $\delta t = 61,26$ μ s, que corresponde a 3,83 canais.

Para tentar melhorar esta resolução resolvemos mudar o arranjo dos detetores no espectrômetro, diminuindo sua largura e conseqüentemente o ângulo $2D/L$. No entanto diminuir a largura da bateria de detetores implicava em perder contagens já que o número de detetores seria menor. Pensou-se então numa maneira de se recuperar os nêutrons perdidos. Através dos cálculos de livre caminho médio para nêutrons de 150 meV (energia média dos modos localizados) e 3,5 meV (energia média dos nêutrons incidentes na amostra) chegamos aos seguintes resultados :

- 1) Dos nêutrons de 3,5 meV que atingiam os dez detetores alinhados, 81,32 % eram detetados ;
- 2) Apenas 22 % dos nêutrons de 150 meV eram detetados pelo antigo arranjo da bateria de detetores;

Estes resultados podem ser explicados facilmente. Para nêutrons de 3,5 meV, o livre caminho médio é de 1,51 cm, enquanto que para nêutrons de 150 meV o livre caminho médio é de 10,22 cm. Como o diâmetro de cada detetor é de 2,54 cm (1 polegada), fica evidente o porque da baixa eficiência de detecção dos nêutrons de maior energia.

Analisando o valor do livre caminho médio para nêutrons de 150 meV pensamos que seria possível aumentar a

espessura da bateria de detetores, colocando atrás aqueles detetores que fossem retirados. Os nêutrons que conseguissem atravessar a primeira fila de detetores, poderiam ser então detetados pelas outras filas. Com isso a largura da bateria de detetores seria diminuída, minimizando a resolução, e sua espessura mais larga compensaria a perda de nêutrons.

A figura 3.9 mostra o novo arranjo obtido formado por três filas de detetores ligados em série. Na primeira fila estão dispostos três, na segunda quatro e na terceira novamente três, alinhados verticalmente lado a lado. Nesta configuração a largura $2D$ é definida pela fila de quatro detetores resultando em $2D = 10,16$ cm . A espessura l foi aumentada para $l = 5,9847$ cm , que resultou em um aumento na distância de vôo: $L = 3,175$ m . Assim a razão $2D/L$ obtida é $2D/L = 0,02401$. Com este valor para o ângulo $2D/L$, a resolução pode ser determinada utilizando-se a equação 3.4 do item 2 caso b , e a equação 3.5 . O valor encontrado para δ_t foi: $\delta_t = 33,9$ μ s que corresponde a 2,12 canais .

Como pode ser observado, foi conseguido uma melhora bastante significativa na resolução do espectrômetro com a diminuição da largura na bateria de detetores, restava saber se a perda de intensidade dos nêutrons detetados seria compensada pelo aumento da espessura.

Antes de termos construído o novo arranjo para a bateria de detecção, realizamos um teste retirando 6 detetores, deixando apenas 4 alinhados lado a lado. Este teste provou que conseguiríamos uma melhora na resolução, mas indicou, como já esperávamos, uma queda na intensidade de nêutrons detetados por um fator 3. Este fato é altamente indesejado já que nossas medidas no espectrômetro são altamente demoradas, chegando a demorar semanas. Uma perda dessa ordem nos nêutrons detetados faria com que levássemos três vezes mais tempo. Por este motivo, o novo arranjo só seria aprovado após comprovarmos que o aumento na espessura da bateria de detecção compensaria a perda de intensidade.

Para a realização dos testes mencionados foi preparada uma amostra de titânio com concentração máxima de

hidrogênio. A escolha do hidreto de titânio deveu-se ao fato deste hidreto possuir uma degenerescência nos três modos localizados de vibração, que resulta na presença de apenas um pico no espectro de frequência desta região⁽²⁴⁾, tornando mais fácil a definição da largura a meia altura do pico (uma quebra da degenerescência dos modos localizados faz com que a gaussiana que representa este pico fique mais larga devido a presença de mais de um pico). Foi usada uma esponja de titânio RIEDEL DE HAEN AG SEELZE - Hannover, com pureza de 99,7 % e principais impurezas: Fe = 0,1 % ; C = 0,02 % ; O = 0,06 % e N = 0,01 % . A hidrogenação do titânio foi efetuada seguindo-se as curvas de isoterma de Gibb, Jr et al.⁽¹⁵⁾.

Os resultados da medida com o hidreto de titânio mostraram uma diminuição na largura do pico confirmando a melhora na resolução, com a recuperação do fator 3 perdido quando deixamos apenas quatro detectores em uma única fila. As medidas com o hidreto de titânio contribuíram também para o aprendizado das contribuições dos espalhamentos múltiplos e por multi-fônons, que serão discutidos no próximo capítulo.

III.8. Condições das Medidas

Como estávamos interessados no acompanhamento das vibrações do hidrogênio para um aumento na sua concentração, as condições de medida no espectrômetro de filtro de berílio tempo-de-vôo para as três diferentes concentrações foram praticamente as mesmas. Estas condições são as seguintes:

- * Temperatura da amostra: 120° C
- * Ângulo de espalhamento: 52°
- * Amostra na bissetriz entre o ângulo do feixe incidente e o feixe espalhado
- * Largura do canal no analisador multicanal TMC: 16 μ s por canal
- * Rotação do " chopper ": 13000 rpm
- * Tempo médio de medida: 3 semanas

CAPÍTULO IV

RESULTADOS, CORREÇÕES E ANÁLISES

IV.1. Espectros Em Tempo de Voo

Os dados obtidos no espectrômetro de filtro de berílio tempo-de-vôo podem ser plotados em um gráfico tendo-se no eixo das ordenadas a contagem de nêutrons detectados e no eixo das abscissas o número de canais, que na verdade corresponde a uma escala em tempo de voo. Esses espectros são tratados com correções e ajustes através de programas de computadores específicos, tendo como resultado final um espectro em energia transferida.

A correspondência entre o número de canal c e tempo de voo t_v , levando-se em conta as características do multicanal, é feita com o auxílio das seguintes fórmulas:

$$t_v (\mu s) = (c - 0,5) \Delta t - (\Delta t - 1) \quad \text{para } \Delta t \leq 16 \mu s \quad 4.1$$

$$t_v (\mu s) = (c - 0,5) \Delta t - 15 \quad \text{para } \Delta t \geq 32 \mu s \quad 4.2$$

Na figura 4.1. são mostrados os espectros experimentais dos compostos: $ZrCr_2H_{0.45}$, $ZrCr_2H_2$ e $ZrCr_2H_3$, sem nenhum tipo de correção. Cada espectro pode ser dividido em três regiões de acordo com o tipo de movimento realizado pelo átomo de hidrogênio: a primeira sendo formada por um pico relativamente estreito causado pelos modos localizados de vibração, estendendo-se desde o canal número 30 até aproximadamente o canal número 50; a segunda região é formada por um pico um pouco mais largo referente aos modos de banda e localiza-se entre os canais de números 50 a 200; e a terceira região, formada por um pico bem mais largo e intenso que os dois primeiros, é devida ao espalhamento quase-elástico dos nêutrons. Através deste último pico é possível estudar os fenômenos de difusão do hidrogênio na liga. No entanto, no presente trabalho foi dada ênfase somente às vibrações do hidrogênio, correspondentes às duas primeiras regiões dos espectros, uma vez que o efeito da difusão é muito pequeno e infelizmente não pode ser observado através do instrumento por tempo de voo.

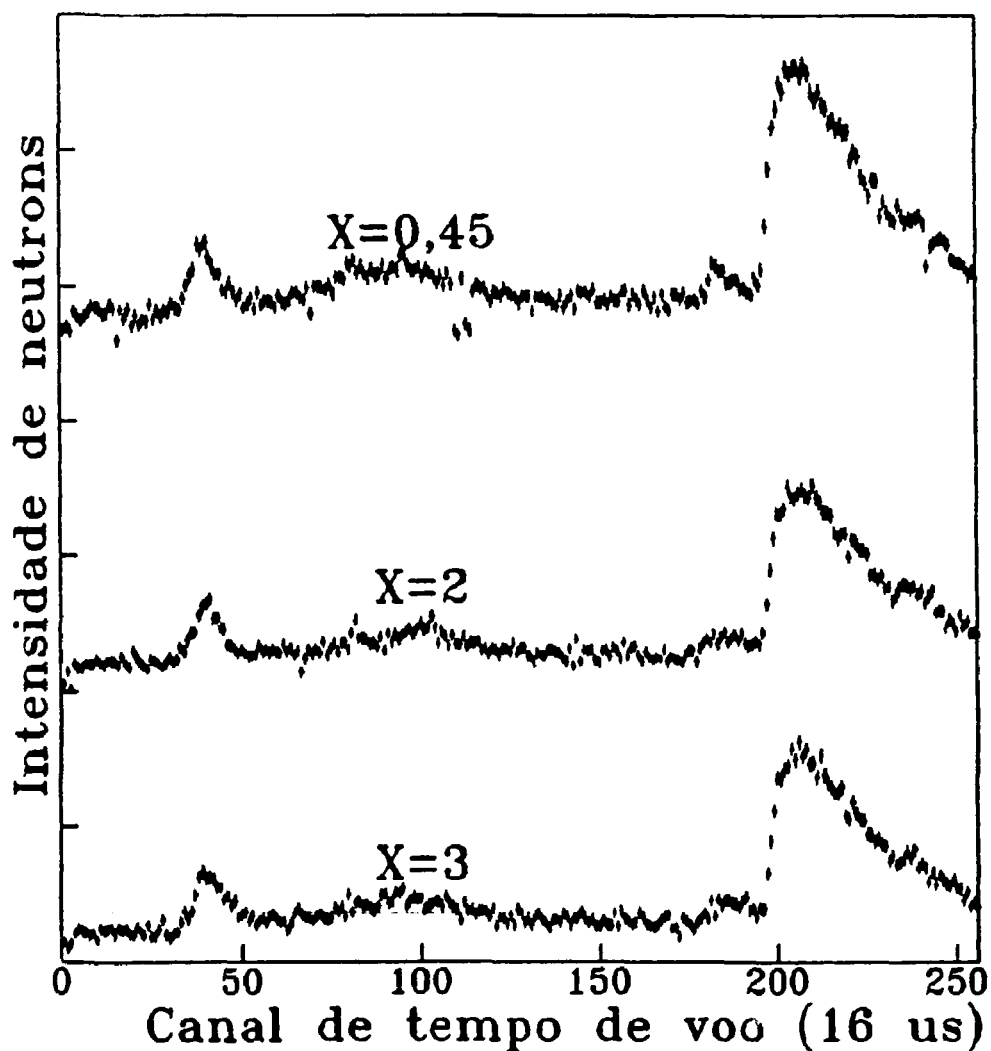


Figura 4.1 - Espectros em tempo de voo dos nêutrons espalhados pelos hidretos $ZrCr_2H_3$, $ZrCr_2H_2$ e $ZrCr_2H_{0,45}$, sem nenhum tipo de ajuste e correção.

IV.2. Correções Efetuadas Nos Espectros

Antes da análise dos dados obtidos fazem-se necessárias correções e ajustes nos espectros experimentais. Para este tipo de tratamento foram aprimorados alguns programas de computadores já existentes, como o programa de correções do espectro em tempo de voo " TVCOR " e o programa de ajuste de curvas pelo método dos mínimos quadrados " AMINQ ". Foram ainda criados outros programas para as correções do espalhamento por multi-fônons e obtenção do espectro de frequências.

As correções são em número de cinco: Correção devida à radiação de fundo, correção devida ao espalhamento e absorção de nêutrons no ar, correção devida à transmissão do chopper, correção devida à eficiência dos detetores e correção devida ao espalhamento por multi-fónons. As quatro primeiras são realizadas com o espectro obtido diretamente do experimento, enquanto que a correção devida ao espalhamento por multi-fónons é feita já utilizando-se do espectro de frequências. A contribuição do espalhamento múltiplo foi também calculada, mostrando-se desprezível.

IV.2.1. Correção Devida à Radiação de Fundo

Foi verificado em trabalhos anteriores⁽³⁷⁾ que o espectro de *background* é praticamente constante, sendo as flutuações decorrentes da presença dos nêutrons epitérmicos muito pequenas, podendo portanto ser desprezadas. Pode-se verificar ainda que existia uma outra contribuição para este espectro, que é devida ao espalhamento dos nêutrons pelo porta-amostras de alumínio, que como já foi mencionado, consistia basicamente de duas placas de alumínio de 1 mm de espessura cada uma. Com a utilização do novo porta-amostras, formado por 2 folhas de alumínio extremamente finas, esta contribuição pôde também ser desprezada.

A subtração das contagens de fundo foi então feita da seguinte maneira: traça-se uma reta média tomando-se por base a região do espectro compreendida entre os canais de 20 a 30 e subtrai-se esta contribuição de todo o espectro. Não é utilizada a região inicial do espectro, entre os canais 1 a 10 porque existe uma pequena sobreposição de nêutrons lentos pertencentes ao final do espectro que ocorre porque o "chopper" sempre abre antes dos nêutrons de menor energia atingirem os detetores ("frame overlap").

IV.2.2. Correção Devida à Transmissão do "Chopper", Eficiência dos detetores e Espalhamento/Absorção de Nêutrons Pelo Ar

Feitas as correções referentes à radiação de fundo, passa-se às outras correções que são funções da energia dos nêutrons espalhados. Primeiramente é feita a correção da

transmissão de 180° do "chopper" da maneira seguinte: um determinado ponto do espectro é dividido pelo valor correspondente da função transmissão a 0° e multiplicado pelo valor correspondente da função transmissão a 180° . O valor assim obtido é subtraído de um ponto do espectro deslocado equivalentemente a meia revolução do "chopper". Esta correção só é efetiva para canais altos, ou seja, a partir aproximadamente do canal número 180.

As correções devidas à transmissão a 0° do "chopper", à eficiência dos detetores e à absorção e espalhamento no ar podem ser colocadas na forma de fatores multiplicativos. O fator de multiplicação do espectro em função do tempo de voo dos nêutrons, para as três correções em conjunto, pode ser observado na figura 4.2. Vemos que abaixo do canal 50 e acima do canal 200 os fatores são relativamente grandes, distorcendo apreciavelmente o espectro nessas regiões. O aumento do fator na região abaixo do canal 50 é devido ao efeito da diminuição da eficiência dos detetores com o aumento da energia dos nêutrons, enquanto que para a região acima do canal 200 o efeito dominante é o decréscimo da função transmissão do "chopper" a 0° .

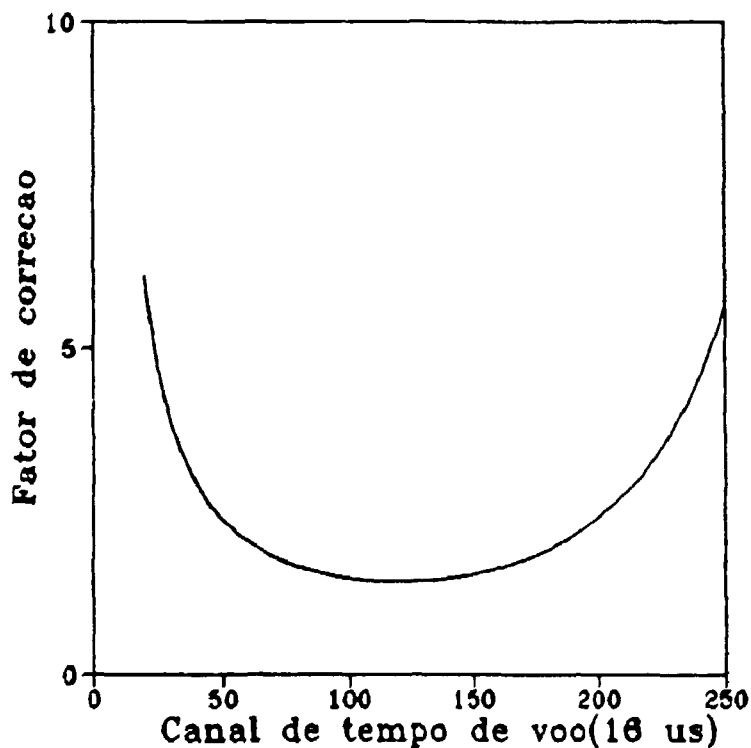


Figura 4.2 - Curva do fator de correção multiplicativo aplicado aos espectros em tempo de voo.

IV.2.3. Correção Devida ao Espalhamento Por Multi-fónons e Obtenção do Espectro de Frequências

Terminadas as primeiras quatro correções o espectro encontra-se com uma grandeza proporcional a $d^2\sigma/d\Omega dt$ (com dt referindo-se à escala de tempo de voo dos nêutrons espalhados). O procedimento mais natural para se seguir adiante é converter a escala em tempo de voo (t_v) para escala em energia (E), utilizando-se as relações:

$$t_v (\mu s) = 796,16 \lambda (\text{Å}) \quad 4.3$$

$$\lambda^2 (\text{Å}^2) = 0,081783/E (\text{eV}) \quad 4.4$$

juntamente com a condição:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dt} (t) dt = \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} (E) dE \quad 4.5$$

a qual implica em multiplicar cada ponto do espectro por $6,1116 \lambda^3$ ou $0,1430135 E^{-3/2}$. Obtém-se assim um espectro com $d^2\sigma/d\Omega dE$ e com a utilização da equação 2.27 obter-se-ia diretamente $Z'(E)$. Tal procedimento, no entanto, mostrou-se ineficaz por dois motivos:

1) Torna-se muito difícil levar em consideração o alargamento do espectro provocado pela função resolução do espectrômetro, uma vez que esta é praticamente constante na escala de tempo voo e conseqüentemente aumenta com o aumento da energia.

2) Também torna-se praticamente impossível introduzir a correção devida aos processos por multi-fónons, uma vez que é necessário o prévio conhecimento do espectro de frequências.

Tornou-se portanto necessário introduzir um processo alternativo que será descrito a seguir.

Primeiramente, ao espectro experimental em tempo de

vôo, são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados várias funções gaussianas, em geral uma para cada pico observado no espectro. Uma excessão é feita para a distribuição dos modos localizados. neste caso foram ajustadas três funções gaussianas, uma vez que acredita-se que existam três modos fundamentais praticamente sobrepostos (será mostrado posteriormente que na realidade existem quatro modos). A existência dos três picos pode ser observada visualmente para o composto $ZrCr_2H_3$. Para o composto $ZrCr_2H_2$ foram ajustadas as três gaussianas dos modos localizados, utilizando-se os resultados do ajuste obtido para o composto $ZrCr_2H_9$ como parâmetros iniciais para a rotina de ajuste que funciona por método iterativo e deixou-se todos os parâmetros livres. Já para o composto $ZrCr_2H_{0,45}$ foi necessário manterem-se fixos os três parâmetros correspondentes às posições das três gaussianas já que no caso contrário, a rotina de ajuste não converge. Para os demais picos o ajuste é automático e não apresenta problemas. O espectro acima do canal número 100 e até o canal 180 é ajustado por um polinômio do segundo grau.

O resultado deste ajuste é mostrado na figura 4.3 para os três compostos.

Os espectros obtidos deste ajuste foram posteriormente utilizados na determinação dos espectros de frequências, porém subtraiu-se da largura à meia altura das gaussianas ajustadas a largura correspondente à resolução do espectrômetro (que é de $33,9 \mu s$), utilizando-se a expressão:

$$w = \sqrt{w_{aj}^2 - w_R^2} \quad 4.6$$

onde w representa a nova largura, w_{aj} a largura a meia altura da gaussiana ajustada e w_R a largura correspondente à resolução do espectrômetro. Este processo é comumente denominado de deconvolução do espectro.

Uma vez ajustado o espectro em tempo de vôo, passa-se à obtenção do espectro de frequências através das seguintes considerações:

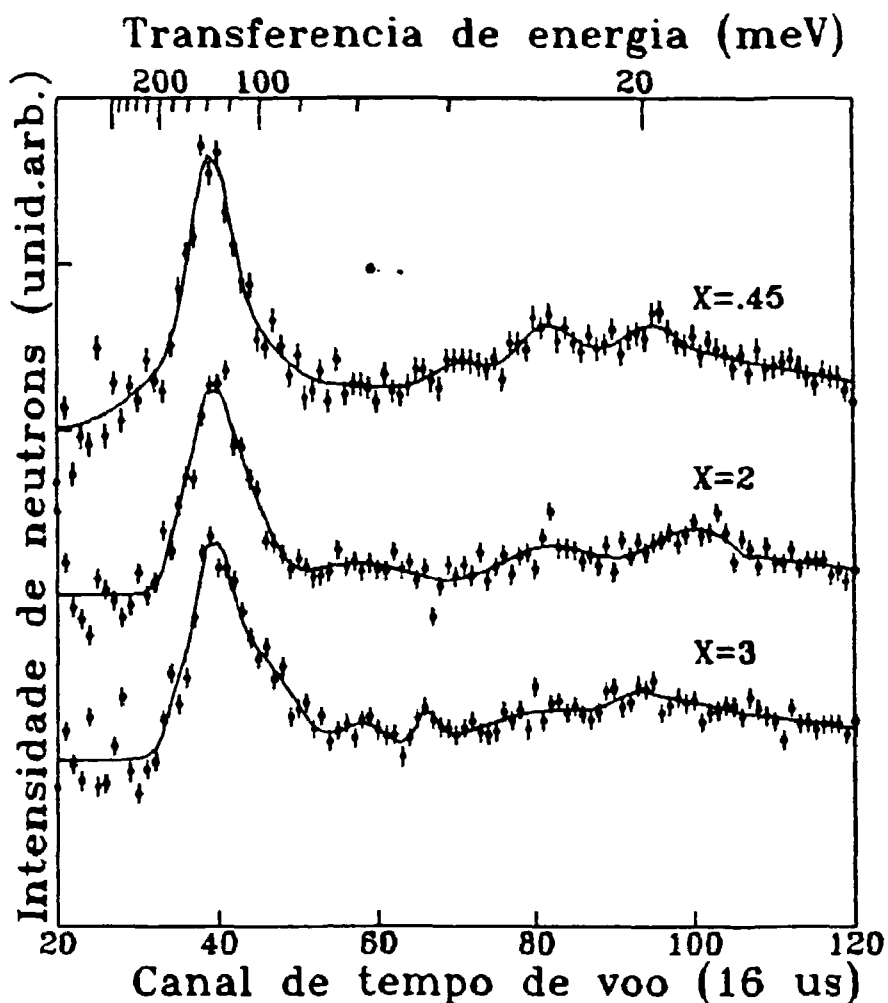


Figura 4.3 - Espectros em tempo de voo dos nêutrons espalhados pelos hidretos $ZrCr_2H_3$, $ZrCr_2H_2$ e $ZrCr_2H_{0.45}$, na região dos modos de vibração, ajustados pelo método dos mínimos quadrados.

a) Traça-se gaussianas em uma escala de energia utilizando-se das posições centrais das gaussianas ajustadas no espectro em tempo de voo, e conforme discutido no capítulo II, equação 2.12 para os modos localizados e equação 2.9 para os modos de banda,

b) normaliza-se o espectro de maneira a se obter área unitária para cada interstício, fazendo-se uso das equações 2.27 e 2.28, ajustando-se assim as intensidades dos modos localizados em relação às intensidades dos modos de banda.

Com este espectro de frequências $Z'(\epsilon)$, calcula-se a contribuição dos espalhamentos por multi-fônons do seguinte modo: Primeiramente determina-se o deslocamento quadrático médio $\langle u^2 \rangle$ através da relação:

$$\langle u^2 \rangle = 2W(\vec{Q}) / Q^2 = \frac{\hbar}{2M} \int d\omega \frac{Z(\omega)}{\omega} \coth(\hbar\omega / 2K_B T) \quad 4.7$$

Utilizando-se da equação 2.23 determina-se a contribuição do espalhamento de um fônon, $G_1(\epsilon)$. Fazendo-se a convolução de $G_1(\epsilon)$ com ele mesmo, equação 2.24, determina-se a contribuição do espalhamento de dois fônons, $G_2(\epsilon)$. E convoluindo-se este resultado com $G_1(\epsilon)$, equação 2.25, acha-se a contribuição para espalhamento por três fônons, $G_3(\epsilon)$. Somando-se estas contribuições segundo a relação:

$$G'(\epsilon) = Q^2 G_1(\epsilon) + \frac{Q^4}{2!} G_2(\epsilon) + \frac{Q^6}{3!} G_3(\epsilon) \quad 4.8$$

e multiplicando pelo fator de Debye-Waller, juntamente com a relação k'/k :

$$d^2\sigma/d\Omega dE = G'(\epsilon) e^{-2W(\vec{Q})} k'/k = G' e^{-Q^2 \langle u^2 \rangle} k'/k \quad 4.9$$

obtemos o espectro de frequência $d^2\sigma/d\Omega dE$ com as contribuições dos espalhamentos de um, dois e três fônons. Este espectro é então convertido para espectro em tempo de voo, por meio das relações 4.3 e 4.4.

Este novo espectro em tempo de voo é multiplicado por um fator de escala e é comparado com o espectro em tempo de voo experimental, ajustado e deconvoluido, devendo apresentar uma boa concordância, isto é, os espectros devem se sobrepor. Caso isto não aconteça, deve-se escolher melhor os parâmetros das gaussianas obtendo-se assim, novo espectro inicial $Z'(\epsilon)$ e repetir todo o processo.

Na figura 4.4 são mostrados os espectros dos

compostos $ZrCr_2H_3$, $ZrCr_2H_2$ e $ZrCr_2H_{0,45}$ ainda em uma escala em tempo de voo, porém com todas as correções efetuadas e já devidamente ajustado. Nesta figura pode-se visualizar todas as contribuições existentes no espectro: os pontos dos gráficos representam os pontos experimentais que foram ajustados e deconvoluídos previamente; a curva contínua que envolve os pontos experimentais é o resultado da soma das contribuições de espalhamento inelástico para processos de um, dois e três fônons; logo abaixo dessa curva estão representados os diversos picos que compoem o espectro de frequências; em seguida temos uma curva que representa a contribuição de dois mais três fônons e por último a contribuição de três fônons isoladamente.

Os espectros de frequência que resultaram dessa análise são mostrados na figura 4.5 para as três composições. Na tabela 4.1 são mostradas as intensidades, posições e larguras à meia altura ($w_{1/2}$) das várias frequências que compoem os espectros (em uma ordem decrescente de energia). Foram encontrados no total oito picos, quatro na região pertencente aos modos localizados de vibração, dois pertencentes à região dos modos de banda e os outros dois estão entre estas duas regiões.

Com os valores obtidos na tabela 4.1, foi possível calcular qual a diferença de energia entre os átomos que ocupam interstícios A2B2 e interstícios AB3. Para este cálculo foi usada a seguinte relação⁽⁴⁶⁾:

$$\frac{(R_1 - N_1)N_2}{(R_2 - N_2)N_1} = \exp [(U_1 - U_2)/K_B T] \quad 4.10$$

onde R_1 e R_2 são os números de interstícios disponíveis do tipo 1 e do tipo 2, respectivamente; N_1 e N_2 representam o número de interstícios ocupados à temperatura T ; K_B é a constante de Boltzman e $(U_1 - U_2) = \Delta U$ é a diferença de energia dos átomos intersticiais dos dois tipos de sítios. Os resultados destes cálculos foram: $\Delta U = - 45,9$ meV, $\Delta U = - 50,4$ meV e $\Delta U = - 60,8$ meV para H_3 , H_2 e $H_{0,45}$ respectivamente.

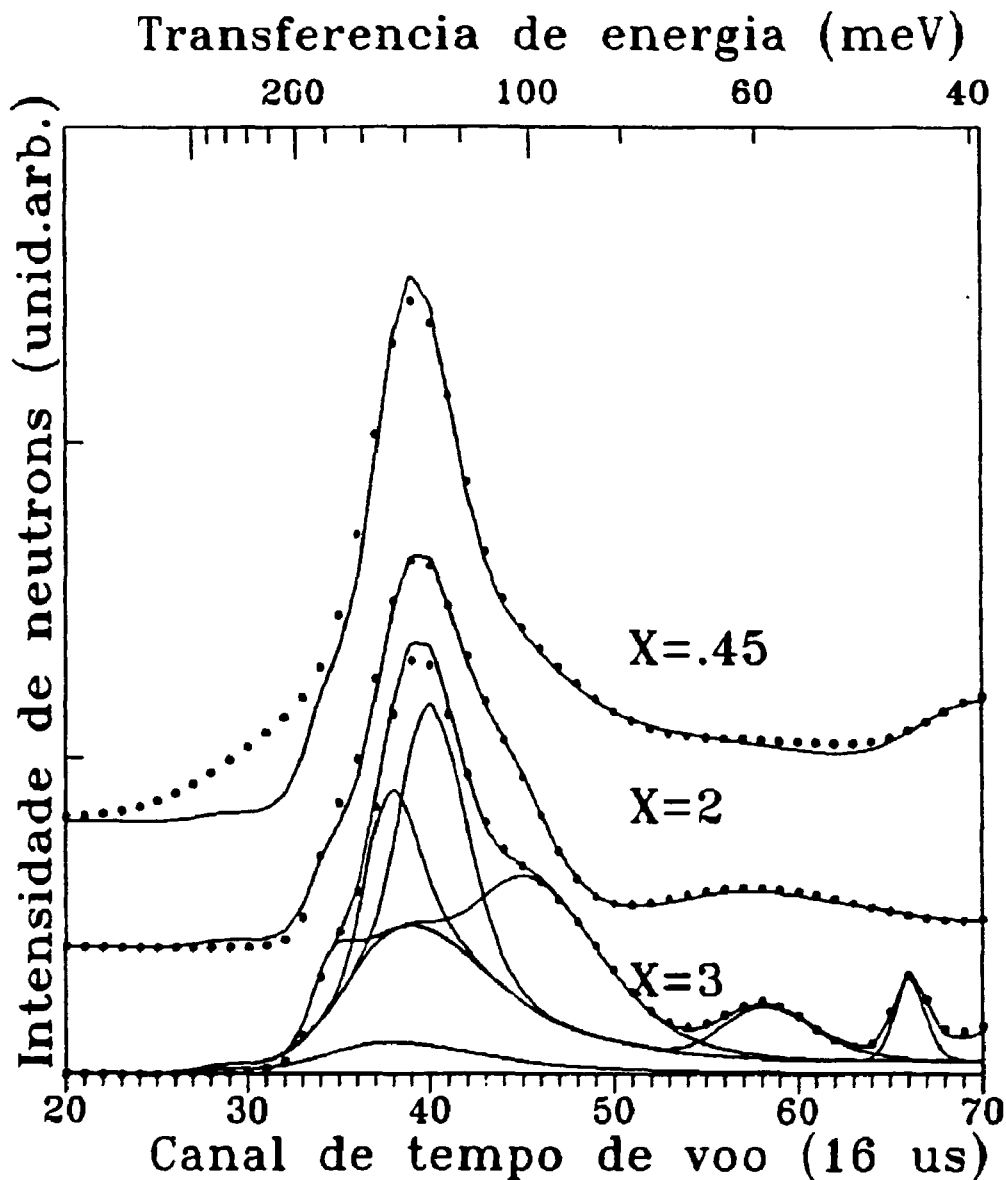


Figura 4.4 - Espectros em tempo de voo dos nêutrons espalhados pelos hidretos $ZrCr_2H_3$, $ZrCr_2H_2$ e $ZrCr_2H_{0.45}$, na região dos modos de vibração, ajustados pelo método dos mínimos quadrados e com todas correções efetuadas: Os pontos do gráfico representam os pontos experimentais; a curva contínua que envolve os pontos dá o resultado da contribuição de espalhamento inelástico por processos de multi-fónons; as demais curvas representam os picos devido aos modos localizados de vibração do hidrogênio, sendo que as duas mais baixas representam a contribuição para processos de 3 fónons e 3 + 2 fónons, respectivamente.

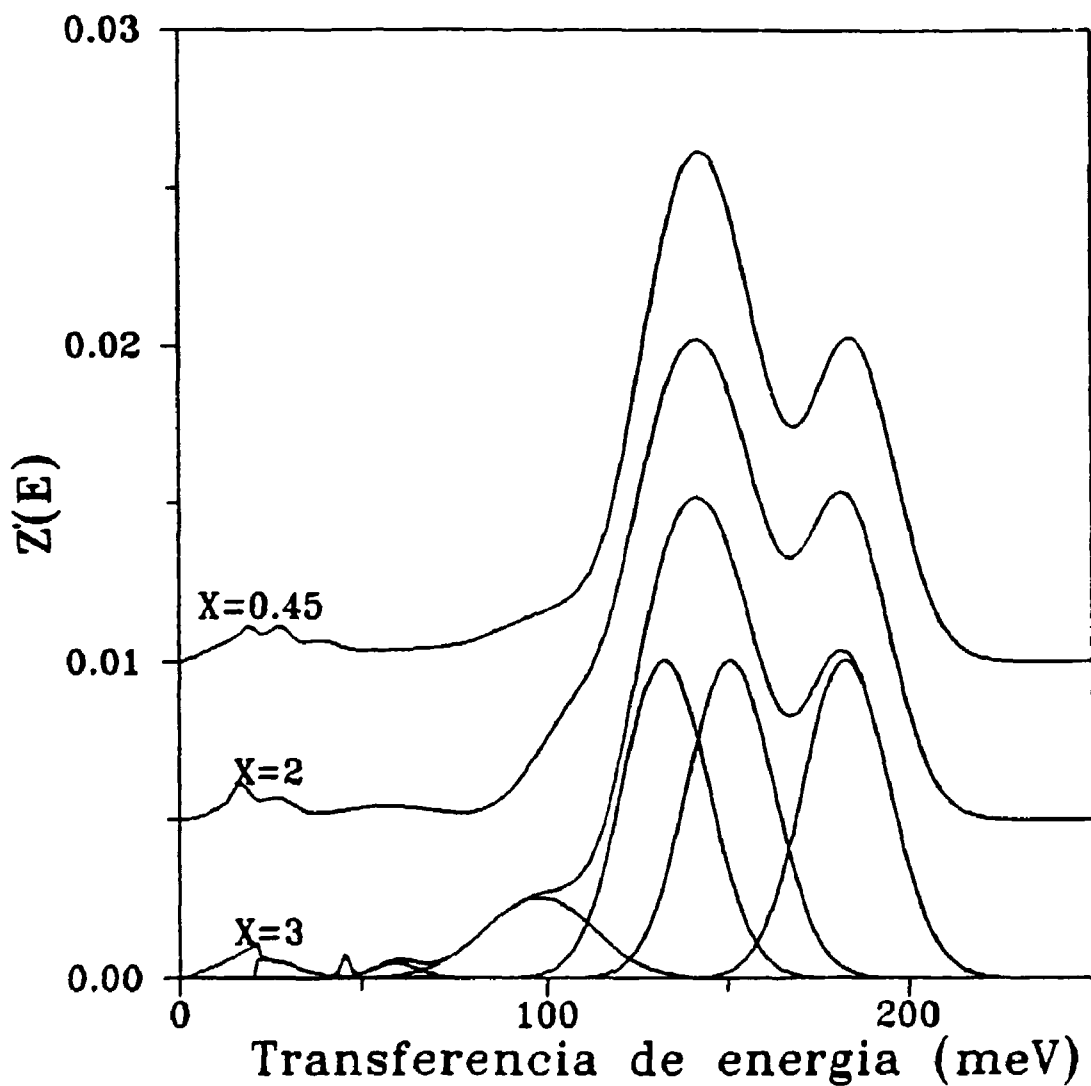


Figura 4.5 - Espectros de frequência dos modos localizados do hidrogênio nos compostos $ZrCr_2H_3$, $ZrCr_2H_2$ e $ZrCr_2H_{0.45}$.

TABELA 4.1.

Área, largura à meia altura e posição dos picos encontrados nos espectros de frequências

PICOS	PARAMETROS	COMPOSTOS		
		ZrCr ₂ H _{0.45}	ZrCr ₂ H ₂	ZrCr ₂ H ₃
1	Área (relativa)	0,3	0,3	0,3
	w _{1/2} (meV)	28	28	28
	Posição (meV)	185	183	183
2	Área (relativa)	0,3	0,3	0,3
	w _{1/2} (meV)	28	28	28
	Posição (meV)	151	151	151
3	Área (relativa)	0,3	0,3	0,3
	w _{1/2} (meV)	28	28	28
	Posição (meV)	135	133	133
4	Área (relativa)	0,055	0,08	0,095
	w _{1/2} (meV)	35	26	35
	Posição (meV)	103	107	98
5	Área (relativa)	0,0195	0,015	0,007
	w _{1/2} (meV)	50	32	13
	Posição (meV)	60	57	59
6	Área (relativa)	0,006	0,0	0,0022
	w _{1/2} (meV)	12	0,0	3
	Posição (meV)	38	—	45,2
7	Área (relativa)	0,008	0,0085	0,014
	w _{1/2} (meV)	8	12	22
	Posição (meV)	27	26	22
8	Área (relativa)	0,0075	0,007	0,0021
	w _{1/2} (meV)	7	6,5	3,5
	Posição (meV)	18,5	16,15	19,5

IV.3. Análise dos Resultados

Observando a tabela 4.1 e a figura 4.5, podemos perceber que os dois últimos picos (7 e 8) encontram-se na região dos modos de vibração de banda, pois suas frequências estão muito próximas da frequência de vibração térmica da rede. As vibrações do átomo de hidrogênio nesta região representam praticamente, os movimentos dos átomos da rede metálica, sendo uma mistura de fônons acústicos e ópticos da liga. Uma informação importante que pode ser obtida desta região é a temperatura de Debye do hidreto. No entanto estes dois picos possuem uma intensidade muito pequena e provavelmente não contribuem significativamente para a determinação deste parâmetro. Contudo, estes picos foram importantes para o cálculo da contribuição do espalhamento por multi-fônon.

Os picos 5 e 6 estão numa região intermediária, entre os modos localizados e os modos de banda. Não tivemos grande interesse nestes picos, já que os mesmos não trazem muita informação devido a uma gama de fatores muito grande que podem ser os responsáveis pela existência de picos nesta região. Acreditamos que seria muita especulação ficar procurando atribuir a existência de picos de tão baixa intensidade (menos de 2%), à possíveis fatores como, a interação entre dois átomos de hidrogênio próximos (interação H-H, discutida no capítulo II), defeitos na estrutura cristalina ou ainda a presença de impurezas na liga. Cada um desses fatores pode ser o responsável pela produção destes picos, porém uma combinação deles pode produzir o mesmo efeito.

Por menor que tenha sido o interesse nos dois picos mencionados acima, não pudemos deixar de notar alguns fatos curiosos que acontecem com eles:

1) O pico número 5 possui um comportamento interessante quando se aumenta a concentração. Para $x = 0,45$ a sua largura à meia altura é de 50 meV. Para $x = 2$ há uma diminuição nesta largura para 32 meV e com $x = 3$ a mesma chega ao valor 13 meV, que corresponde a uma diminuição de quase 4 vezes.

2) O pico número 6 é ainda mais estranho. Ele aparece relativamente

estreito (12 meV) para $x = 0,45$. Desaparece quando a concentração é aumentada para $x = 2$ e volta a aparecer para a concentração $x = 3$ ainda mais estreito (3 meV).

Estes comportamentos nos deixaram intrigados. Um aumento da largura com a concentração poderia até ser esperado, mas uma diminuição é bastante curioso. Ainda que a intensidade deste pico seja apenas em torno de 2% , não acreditamos que este tipo de comportamento possa ser atribuído à flutuação estatística. Esperamos que num trabalho futuro estes picos possam ser melhor estudados e suas origens explicadas. Para isto seria necessário mais tempo para as medidas, para melhorar a estatística nesta região e, uma maior variação na concentração dos hidretos, de tal maneira que fosse possível um melhor acompanhamento das mudanças que ocorrem no espectro de vibrações com o aumento da quantidade de hidrogênio.

IV.3.1. Análise dos Modos Localizados de Vibração

Os picos cujo interesse foi maior são exatamente os quatro primeiros, os quais pertencem a região dos modos localizados de vibração.

Inicialmente pensamos na existência de três picos nesta região, que seriam devidos aos três modos de vibração localizados do átomo de hidrogênio, em um interstício A2B2 (a ocupação deste tipo de interstício pelo átomo de hidrogênio é conhecida teórica e experimentalmente para as ligas pertencentes a fase de Laves C14 e C15^(9,27)). A quebra de degenerescência, que provoca a existência de três frequências distintas, era esperada devido à simetria deste tipo de interstício (o sítio A2B2 pertence ao grupo espacial C_{2v} , o qual gera três modos de vibração diferentes). Porém, com uma observação visual no espectro do composto $ZrCr_2H_9$ (figura 4.1) foi possível perceber a existência de uma pequena " dobra " no espectro, isto é, a parte final deste espectro não segue uma função gaussiana normal, caindo mais suavemente (algo parecido com uma lorentziana).

Após o primeiro ajuste, no qual foram colocadas

gaussianas sobre os dados experimentais, confirmou-se a impossibilidade de ajustar apenas três gaussianas na região dos modos localizados de tal maneira a conseguir entre elas uma relação de 1:1:1 entre suas intensidades e larguras. Esta relação foi imposta por nós devido ao fato de não existir, aparentemente, nenhum motivo para que um dos três modos de vibração localizada possua maior intensidade que os demais. O ajuste mostrou-se satisfatório quando foram colocadas quatro gaussianas no espectro, ao invés de três. Este fato veio mostrar que a " dobra " no espectro mencionada acima, é causada pela presença de um quarto pico de frequência e intensidade mais baixas que os outros.

Admitindo-se a presença deste quarto pico, foi possível estabelecer a relação de intensidades desejada para os três primeiros picos. As respectivas frequências destes três picos estão relacionadas com os seguintes valores de energia transferida: 183, 151 e 133 meV, os quais foram atribuídos aos modos de vibração localizados do átomo de hidrogênio em um interstício tetraédrico A2B2. Cada um dos três modos é o responsável pela presença de um pico de mesma largura (28 meV) e mesma área (0,3) que os outros dois.

O quarto pico possui uma largura bem maior, 35 meV. Isto pode indicar que este pico é devido a três modos de vibração degenerados ou, que possuam frequências de vibração muito próximas. Porém sua intensidade está em torno de apenas 8 % . Esta intensidade aumenta com o aumento da concentração, como podemos perceber na tabela 4.1. Para o composto $ZrCr_2H_3$ a intensidade é de 9,5 % e a " dobra " causada no espectro pode ser verificada visualmente. Acreditamos que o aparecimento deste quarto pico no espectro de frequência deve-se à ocupação pelo átomo de hidrogênio, de um outro tipo de interstício diferente do sítio A2B2, provavelmente um sítio AB3 (formado por um átomo de zircônio e três átomos de crômio), já que este seria o próximo interstício possível de ser ocupado, segundo a literatura⁽²⁷⁾.

Para que tivéssemos uma estimativa da frequência de vibração do átomo de hidrogênio em um sítio AB3, utilizamos um formalismo de cálculo proposto por Hempelmann et al⁽²²⁾, o qual

relaciona a frequência de vibração ω , com o inverso da distância H-metal r , isto é : $\omega \propto 1/r$. Elaboramos então um programa de computador que determinasse as frequências de vibração através das coordenadas dos átomos, como sugere o referido formalismo de cálculo, que será descrito a seguir:

As frequências dos modos localizados de vibração do hidrogênio em metais são obtidos resolvendo-se o problema de auto-valores⁽²²⁾:

$$\hat{D} \hat{u} = \omega^2 \hat{u} \quad 4.11$$

onde ω é o valor da frequência e o auto-vetor \hat{u} indica as direções dos deslocamentos vibracionais. Como uma aproximação muito boa, pode-se considerar os átomos metálicos estacionários; então \hat{D} é uma matriz dinâmica 3 x 3. Os elementos D_{ij} desta matriz representam a força que age sobre o átomo de hidrogênio na direção i quando este é deslocado na direção j . As constantes de força, que geralmente são expressas pela derivada segunda do potencial, são neste modelo, substituídas por " molas ": $f^n = f^n \hat{s}^n$. Para Z átomos metálicos, a força será dada por:

$$F = - \sum_{n=1}^Z f^n (\hat{u} \cdot \hat{s}^n) \cdot \hat{s}^n \quad 4.12$$

Os vetores \hat{s}^n indicam as direções das Z molas; sua magnitude é dada pelas constantes de força:

$$f^n = f^M (r^M) = (c^M / r^M)^2 \quad 4.13$$

onde r^M é a distância entre o átomo de hidrogênio e o átomo metálico M e c^M é a constante de força entre o hidrogênio e o átomo metálico sendo um parâmetro ajustável. A dependência de $1/r^2$ de f é escolhida para reproduzir a dependência $1/r$ da frequência do hidrogênio. Esta dependência tem sido observada experimentalmente em uma grande variedade de hidretos metálicos binários e tem sido proposta também, sobre a base de considerações teóricas⁽²²⁾. Dessa maneira, a matriz dinâmica pode ser representada como segue:

$$D_{ij} = \sum_{n=1}^z \hat{s}_i^n \cdot \hat{s}_j^n f^n \quad i,j = 1,2,3 \quad 4.14$$

Como c^M é um parâmetro ajustável, pensamos em ajustar os valores das constantes de força entre o hidrogênio e os átomos de zircônio e crômio, de maneira a obter os valores mais próximos dos nossos resultados. Com estes valores das constantes de força nós então, acharíamos as frequências do sítio AB3. Fixamos portanto, duas frequências, a de 133 meV e a de 183 meV e determinamos dois valores para cada constante de força, através de dois casos:

- 1) Com $c^{Zr} > c^{Cr}$
- 2) Com $c^{Cr} > c^{Zr}$

Com as duas frequências fixas e com os valores encontrados para as constantes de força, determinamos o valor da frequência intermediária em 173,2 meV para o primeiro caso e 179,8 meV para o segundo caso. Estes valores estão bem acima do valor medido no experimento, que foi de 151 meV.

Um terceiro caso foi proposto para tentarmos calcular as frequências com mais precisão. A partir dos dados obtidos com um trabalho sobre hidreto de zircônio⁽⁰⁸⁾, determinamos o valor de c^{Zr} e admitimos que c^{Cr} possuía o mesmo valor. Os resultados deste caso e dos outros dois anteriores são mostrados na tabela 4.2, a qual mostra os valores das frequências encontradas para os sítios A2B2 e AB3.

Com os resultados obtidos na tabela 4.2 chegamos à conclusão que não há consistência entre o modelo de cálculo proposto por Hempelmann e os nossos resultados experimentais. Essa inconsistência demonstra que para esse caso não se pode assegurar que a relação entre frequência e distância H-metal seja do tipo $\omega \propto 1/r$ como observado em hidretos de elementos simples. Uma outra possibilidade para explicar esta discrepância seria o fato do átomo de hidrogênio não se encontrar exatamente no centro geométrico do

interstício.

TABELA 4.2.

Valores das Frequências nos Sítios A2B2 e AB3 Calculados Usando o Formalismo Proposto Por Hempelmann et al⁽²²⁾

c^{Zr} (meV Å)	c^{Cr} (meV Å)	Freq. (sítio A2B2)*			Freq. (sítio AB3)*		
317	220	133	173,2	182	146,3	146,3	180,0
232	297	133	179,8	182	167,7	197,5	197,5
267	267	154	161,7	177,4	171,9	178,0	178,0

* Valores em uma escala de energia (meV)

Mesmo não sendo possível utilizar este formalismo de cálculo para confirmar que o sítio AB3 pode gerar um pico de frequência mais baixa, em torno de 100 meV, acreditamos que exista outro interstício ocupado além do A2B2, já que não é possível atribuir o modo de baixa frequência a um dos três modos de vibração desse sítio.

Outras evidências da possibilidade de ocupação do sítio AB3 podem ser encontradas em alguns trabalhos da literatura:

1) No trabalho de difração de nêutrons de Didisheim et al⁽¹⁰⁹⁾ os autores concluem que apenas interstícios A2B2 são ocupados na liga $ZrMn_2D_3$. No entanto, foi observado que houve uma diferença entre a concentração total de deutério na liga ($x = 3$) e a concentração correspondente calculada ($x = 2,75$). A concentração calculada é cerca de oito por cento menor que a concentração utilizada na preparação do hidreto. Os autores atribuem essa diferença como sendo devida a imprecisão no cálculo do difratograma teórico. É interessante notar que essa diferença é igual à intensidade relativa observada para o modo de 100 meV em nossos resultados, o que pode ser uma indicação de que a diferença encontrada no trabalho de Didisheim et al⁽¹⁰⁹⁾ pode ser devida na realidade à ocupação de um outro interstício não observado pelos autores.

2) O trabalho de D. Fruchart et al⁽¹³⁾ relacionado com medidas de difração de nêutrons em $ZrCr_2D_{3,8}$, também apresenta dificuldades de análise de resultados sendo que uma das possibilidades mencionadas pelos autores, no sentido de melhorar a concordância entre experimento e cálculo do difratograma é a ocupação de sítios do tipo AB3.

3) No trabalho de Sicking et al⁽⁵⁷⁾, é mostrado um resultado de medidas de espalhamento inelástico de nêutrons $Ti(Ti_{0,1}Mn_{0,9})_2H_{2,88}$ no qual foram identificados três frequências de vibração do hidrogênio referentes aos seguintes valores de energia: 103, 135 e 154 meV. Os autores atribuem essas três frequências ao interstício A2B2 porém não apresentam uma análise detalhada de intensidades nos moldes da realizada neste trabalho. Analisando-se os resultados de Sicking et al nota-se que existe a possibilidade de que os três picos encontrados não estejam na relação 1:1:1, que seria de se esperar caso os mesmos pertencessem ao mesmo interstício. Além disso é possível observar a presença de uma " dobra " no espectro apresentado pelos autores, que indicaria a presença de um outro modo de vibração próximo a 170 meV, com isso os resultados de Sicking estariam bem próximos dos nossos, pois os valores encontrados para os quatro picos de seu trabalho são muito semelhantes aos que nós encontramos.

4) Estudos de espalhamento inelástico de nêutrons lentos na liga $HfV_2H_{3,3}$ ⁽¹⁸⁾, também pertencente ao grupo das fase de Laves C15, indicam a existência da ocupação de sítios do tipo AB3. Porém a análise das intensidades neste trabalho mostram que interstícios do AB3 teriam frequências menores que interstícios do tipo A2B2 e além disso, os mesmos interstícios AB3 teriam mais chances de ser ocupados do que os interstícios A2B2, o que vai contra o modelo de preferência de ocupação que se baseia no calor de formação dos hidretos⁽⁵⁵⁾.

Estes exemplos nos dão mostra de que a ocupação de um outro interstício, além do já sabido A2B2 é possível para a liga $ZrCr_2$. Como não há interstícios octaédricos nessa liga, acreditamos que este outro interstício seja do tipo AB3, e que a

ocupação do mesmo seja a responsável pela presença de um modo de baixa frequência e de baixa intensidade nos modos localizados de vibração. Os outros dois modos pertencentes ao sítio AB3 devem provavelmente estar misturados com os modos do interstício A2B2, e como estes últimos possuem mais de noventa por cento da intensidade relativa, não é possível a distinção dos modos.

Outra conclusão que podemos tirar destes trabalhos é que a previsão de ocupação de sítios intersticiais em hidretos metálicos, ainda carece de um modelo teórico mais consistente, que consiga abranger o maior número possíveis de sistemas.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

Neste trabalho estudamos a dinâmica do átomo de hidrogênio na liga intermetálica $ZrCr_2$, restringindo-nos aos modos localizados de vibração. Foi utilizado a técnica de espalhamento inelástico de nêutrons lentos usando-se o espectrômetro de filtro de berílio tempo-de-vôo.

O trabalho cobriu as etapas principais que envolvem um estudo deste tipo :

- a) Fusão da liga
- b) Tratamento térmico e análise
- c) Hidrogenação das amostras
- d) Medida no espectrômetro
- e) Correção e análise dos dados

Os estudos foram efetuados em três concentrações diferentes de hidrogênio, numa razão H/metal (x) de $x = 0,45$; $x = 2$; e $x = 3$; dessa maneira foi possível verificar que não há mudanças significativas no espectro de frequências com o aumento da concentração de hidrogênio.

O ajuste dos espectros foi feito considerando duas condições básicas: a normalização para área unitária (a área dos modos localizados deve ser a mesma dos modos de banda) e a relação de 1:1:1 nas intensidades dos três modos de vibração.

Obtivemos uma distribuição nos modos localizados que consiste em quatro picos, três de 28 meV de largura a meia altura nas energias médias de 183,67 meV, 151 meV e 133,67 meV , e um pico de 35 meV de largura a meia altura na energia média de 106 meV. Os três primeiros picos podem ser explicados como sendo pertencentes aos três modos de vibração do hidrogênio em um interstício formado por dois átomos de zircônio e dois átomos de crômio (interstício A2B2), pois estão na relação de intensidades de 1:1:1 e apresentam uma largura a meia altura compatível com a largura natural de outros hidretos⁽²⁴⁾. Já o outro pico possui uma largura a meia altura relativamente grande e sua intensidade relativa é pequena,

cerca de 8 % . Acreditamos que este pico seja devido à ocupação de um outro tipo de interstício, provavelmente um interstício formado por um átomo de zircônio e três átomos de crômio (interstício AB3). Apesar de não ser possível separar os três modos de vibração deste quarto pico, não acreditamos que eles sejam degenerados pois isto resultaria em um pico mais estreito. Os três modos devem possuir frequências bem próximas que não são passíveis de separação com a resolução que este espectrômetro possui. Uma outra possibilidade é que dois destes modos estejam misturados com os modos do interstício A2B2, os quais possuem intensidades bem maiores que estes, assim os modos desse outro interstício ficariam encobertos pelos modos do interstício A2B2.

As diferenças de energia entre os átomos que ocupam um interstício A2B2 e átomos que ocupam um interstício AB3 foram calculadas. Os valores encontrados foram: $\Delta U = -45,9$ meV ; $\Delta U = -50,4$ meV e $\Delta U = -60,8$ para H_3 , H_2 e $H_{0,45}$ respectivamente.

Tentamos utilizar cálculos de frequências através da criação de um programa de computador que utiliza um tipo de formalismo proposto por Hempelmann et al⁽²²⁾ o qual assume as frequências de vibração como sendo dependentes do inverso da distância H-metal. Este modelo mostrou ser inadequado para a previsão das frequências de vibração deste sistema, uma vez que os valores previstos, tanto para o sítio A2B2 quanto para o AB3, não concordam com os obtidos no experimento.

Acreditamos que a contribuição maior deste trabalho seja fornecer, ainda que poucos, subsídios a mais para o entendimento dos fenômenos que estão ligados à ocupação de sítios intersticiais pelo átomo de hidrogênio em hidretos metálicos. Outras contribuições que merecem destaque são:

a) O tratamento dos dados no que se refere às correções devida ao espalhamento por multi-fônons, pois notamos que em trabalhos da literatura, é dada muito pouca, ou mesmo nenhuma atenção às contribuições deste tipo de espalhamento, que nem sempre pode ser desprezado. Como em trabalhos preliminares que realizamos e neste próprio, surgiram picos desconhecidos , geralmente de pouca

intensidade, achamos que o cálculo deste tipo de espalhamento seria de vital importância para o esclarecimento destes picos. Como foi mostrado este esforço resultou em um método de correção que permite levar em consideração nos espectros, a contribuição do espalhamento por multi-fônons e assim estimar qual parte do espectro é devido a este tipo de espalhamento.

b) Aprimoramento do aparato experimental como : a construção de uma matriz para compactação de pastilhas, desenvolvimento de um sistema que permite a obtenção de hidrogênio mais puro, confecção de porta-amostras, desenvolvimento de um novo arranjo na bateria de detetores que resultou numa melhora significativa na resolução do espectrômetro de filtro de berílio tempo-de-vôo.

c) Conhecimento das técnicas que envolvem a preparação de uma liga: pesagem, compactação, fusão, tratamento térmico e caracterização.

d) Desenvolvimento e aprimoramento de programas de computadores que servirão para trabalhos futuros na área.

Como sugestões para trabalhos futuros propomos:

Que seja dada continuidade a análise dos modos localizados em ligas similares como $ZrMn_2$ e ZrV_2 . Acreditamos que estes trabalhos serão de grande importância, principalmente no caso da liga contendo vanádio, pois é sabido que este é um grande absorvedor de hidrogênio, fazendo com que este ocupe interstícios AB3.

Outra pesquisa de interesse é a investigação dos picos que apareceram entre os modos localizados e os modos de banda deste trabalho, e que apresentaram um comportamento estranho com a variação da concentração de hidrogênio. Para o desenvolvimento desta pesquisa faz-se necessário uma maior variedade na concentração e medidas mais demoradas.

Uma última sugestão é a medida em uma largura de canal (Δt) menor. Isto torna a medida mais demorada, mas define melhor o espectro, tornando mais perceptível o aparecimento de picos de baixa intensidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASHCROFT, N. W. & MERMIN, N. D. *Solid state physics*
Philadelphia, Saunders College , 1976.
2. BECK, R. L. & MUELLER, W. M. Zirconium hydrides and hafnium
hydrides. In: MUELLER, W. M. ; BLACKLEDGE, J. P. ; LIBOWITZ,
G. G. (eds.). *Metal hydrides*. New York, Academic Press,
1968. pp. 241-335.
3. BLACKLEDGE, J. P. An introduction to the nature and technology
of hydrides. In: MUELLER, W. M. ; BLACKLEDGE, J. P. ;
LIBOWITZ, G. G. (eds.). *Metal hydrides*. New York, Academic
Press, 1968. PP. 2-20.
4. BOUTEN, P. C. P. & MIEDEMA, A. R. On the stable compositions
in transition metal-nitrogen phase diagrams. *J. Less-common
Met.* , 65:217-228 , 1979.
5. BOUTEN, P. C. P. & MIEDEMA, A. R. On the heats of formation
of the binary hydrides of transition metals. *J. Less-common
Met.* , 71:147-160 , 1980.
6. CADOGAN, J. M. & COEY, J. M. D. Hydrogen absorption and
desorption in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}$. *B. Appl. Phys. Lett.* 48(6):442-444,1986.
7. CHUNG, H. S. & LEE, J. Y. Hydriding and dehydriding reaction
rate of FeTi intermetallic compound. *Int. J. Hydrogen Energy*,
10(7/8):537-542, 1985.
8. COUCH, J. G. ; HARLING, O. K. ; CLUME, L. C. Structure in the
neutron spectra of zirconium hydride. *Phys. Rev. B* , 4(8) :
2675-2681, 1971.
9. DIDISHEIM, J. J. ; YVON, K. ; SHALTIEL, D. The distribution of
the deuterium atoms in the deuterated hexagonal Laves-phase
 ZrMn_2D_9 . *Solid State Commun.*, 31:47-50, 1979

10. DIDISHEIM, J. J. ; YVON, K. ; FISCHER, P. ; SHALTIEL, D. The deuterium site occupation in ZrV_2D_x as a function of the deuterium concentration. *J. Less-Common Met.*, 73:355-362, 1980.
11. DOMAGALA, R. F. ; McPHERSON, D. J. ; HANSEN, M. System zirconium-chromium. *J. Met.*, 5:279-283, 1953.
12. FLANAGAN, T. B. & OATES, W. A. Thermodynamics of metal/hydrogen systems. *Ber. Bunsenges.*, 76(8):706-713, 1972.
13. FRUCHART, D. ; ROUAULT, A. ; SHOEMAKER, C. B. SHOEMAKER, D. P. Neutron diffraction studies of the cubic $ZrCr_2D_x$ and $ZrV_2D_x(H)_x$ phases. *J. Less-Common Met.*, 73:363-368, 1980.
14. FUKAI, Y. Site preference of interstitial hydrogen in metal. *J. Less-common Met.*, 101:1-16, 1984.
15. GIBB Jr, T. R. P. ; McSHARRY, J. J. ; BRADGON R. W. The titanium-hydrogen system and titanium hydride. II. Studies at high pressure. *J. Am. Chem. Soc.*, 73:1751-1755, 1951.
16. HARRIS, I.R. ; NOBLE, C. ; BAILEY, T. The hydrogen decrepitation of an $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ magnetic alloy. *J. Less-Common Met.*, 106: L1-L3, 1985.
17. HARRIS, I. R. The potential of hydrogen in permanent magnet production. *J. Less-Common Met.*, 131:245-262, 1987.
18. HAVILL, R. L. ; TITMAN, J. M. ; WRIGHT, M. S. ; CROUCH, M. A. Neutron inelastic scattering. *Z. Phys. Chem., Neue Folge. (Wiesbaden)*, 164:1083-1088, 1989.
19. HAYES, E.T. ; ROBERSON, A.H. ; DAVIES, M.H. Zirconium-chromium phase diagram. *J. Met.*, 4:304-306, 1952.
20. HEMPELMANN, R. ; RICHTER, D. ; HEIDEMANN, A. Hydrogen Mobility in $Ti_{1.2}Mn_{1.8}$ hydride: A quasi-elastic neutron scattering study. *J. Less-Common Met.*, 88:343-351, 1982.

21. HEMPELMANN, R. ; RICHTER, D. ; PUGLIESI, R. ; VINHAS, L. A.
Hydrogen diffusion in the storage compound $Ti_{0.8}Zr_{0.2}CrMnH_9$.
J. Phys., F (London). Met. Phys., 13:59-68, 1983.
22. HEMPELMANN, R. ; RICHTER, D. ; ECKOLD, G. ; RUSH, J. J. ;
ROWE, J. M. ; MONTOYA, M. Localized hydrogen modes in
 $LaNi_5H_x$. *J. Less-Common Met.*, 104:1-12, 1984.
23. HERDADE, S. B. ; AMARAL, L. Q. ; RODRIGUEZ, C. ; VINHAS, L. A.
*Experimental study of a curved slit slow-neutron chopper and
time-of-flight spectrometer.* São Paulo, Instituto de
Energia Atômica, 1967. (IEA-Pub-136).
24. IKEDA, S. & WATANABE, N. Local modes and hydrogen potentials
in metal hydrides. *J. Phys. Soc. Japan.*, 56(2):565-576,
1987.
25. IRVINE, S. J. C. & HARRIS, I. R. The effect of induced
disorder on the hydrogenation behaviour of the phase ZrCo.
In: ANDRESEN, A. F. & MAELAND, A.J. (eds.). *Hydrides for
energy storage. Proceedings of an international symposium
held in Geilo, Norway, 14-19 august 1977.* Oxford, Pergamon
Press, 1978. pp. 431-446.
26. IVEY, D. G. & NORTHWOOD, D. O. The effects of electron
concentration on alloy stabilities and hydrogen storage
properties of $Zr (Fe_xCr_{1-x})_2$. *J. Less-Common Met.*,
115:295-306, 1986.
27. IVEY, D. & NORTHWOOD, D. Hydrogen site occupancy in AB_2
Laves phases. *J. Less-Common Met.*, 115:23-33, 1986.
28. JACOB, I. & SHALTIEL, D. A note on the influence of Al on
the hydrogen sorption properties of $Ti (Al_xB_{1-x})_2$ (B = Cr,
Mn, Fe, Co). *Mat. Res. Bull.*, 13:1193-1198, 1978.
29. JACOB, I. ; STERN, A. ; MORAN, A. ; SHALTIEL, D. ; DAVIDOV, D.
Hydrogen absorption in $(Zr_xTi_{1-x})B_2$ (B = Cr, Mn) and the
phenomenological model for the absorption capacity in

pseudo-binary Laves-phase compounds. *J. Less-Common Met.* 73:369-376, 1980.

30. JUNGBLUT, B. & SCKING, G. The H-D isotope exchange reaction on $ZrMn_2H_x$. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd.*, 164:1177-1184, 1989.
31. KHALIFEH, J. ; MORAITIS, G. ; DEMANGEAT, C. The dipole force tensor in α -PdH. *J. Less-Common Met.*, 85:171-179, 1982.
32. LIBOWITZ, G. G. The nature and properties of transition metal hydrides. *J. Nucl. Mater.*, 2(1):1-22, 1960.
33. LIBOWITZ, G. G. A pressure-composition-temperature study of the zirconium-hydrogen system at high hydrogen contents. *J. Nuclear Materials*, 5(2):228-233, 1962.
34. LIBOWITZ, G. G. The prospects of hydrogen as an energy carrier for the future. In: ANDRESEN, A. F. & MAELAND, A.J. (eds.). *Hydrides for energy storage. Proceedings of an international symposium held in Geilo, Norway, 14-19 august 1977.* Oxford, Pergamon Press, 1978. pp. 1-12.
35. MAELAND, A. J. Survey of the different types of hydrides. In: ANDRESEN, A. F. & MAELAND, A.J. (eds.). *Hydrides for energy storage. Proceedings of an international symposium held in Geilo, Norway, 14-19 august 1977.* Oxford, Pergamon Press, 1978. pp. 19-31.
36. MARSHALL, W. & LOVESEY, S. M. *Theory of thermal neutron scattering.* Oxford, Clarendon Press, 1971.
37. MESTNIK F , J. *Estudo das vibrações e movimentos localizados rápidos do hidrogênio no composto armazenador $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_9$ por espalhamento de nêutrons lentos.* São Paulo , 1987. (Tese de doutoramento, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear - São Paulo).

38. MESTNIK F , J. & VINHAS, L.A. Localized vibrational motions of hydrogen in the storage compound $Ti_{0.8}Zr_{0.2}CrMnH_9$, studied by slow neutron inelastic scattering. *Z. Phys. Chem., Neue Folge (Wiesbaden)*, 164:1089-1094, 1989.
39. MIEDEMA, A.R.; BOER, F.R.; CHATEL, P.F. Empirical description of the role of electronegativity in alloy formation. *J. Phys., F. Met. Phys.*, 3:1558-1576, 1973.
40. MIEDEMA, A. R. The electronegativity parameter for transition metals: heat of formation and charge transfer in alloys. *J. Less-Common Met.*, 32:117-136, 1973.
41. MIEDEMA, A. R. On the heat of formation of solid alloys. *J. Less-Common Met.*, 41:283-298, 1975.
42. MIEDEMA, A. R. On the heat of formation of solid alloys. II. *J. Less-Common Met.*, 46:67-83, 1976.
43. MONZANI, D. & PASCHOAL, J. O. A. Redução de tetracloreto de zircônio por magnésio. *Metalurgia-ABM*, 45 (381):777-779, 1989.
44. MORAITIS, G. ; KHALIFEH, J. ; DEMANGEAT, C. Tight-binding calculation of force constants in α palladium hydrides. *J. Less-Common Met.*, 101:203-210, 1984.
45. MUELLER, W. M. Titanium hydrides. In: MUELLER, W. M. ; BLACKLEDGE, J. P. ; LIBOWITZ, G. G. (eds.). *Metal hydrides*. New York, Academic Press, 1968. PP. 336-383.
46. PARSHIN, P. P. & ZEMLYANOV, M. G. Dynamics of hydrogen atoms dissolved in intermetallic ZrV_2 . *Z. Phys. Chem., Neue Folge (Wiesbaden)*, 164:1095-1100, 1989.
47. PÁVLOV, P. V. & JOFLOV, A. F. *Física del estado sólido*. Moscou, MIR, 1987.

48. PEBLER, A. & GULBRANSEN, E. A. Equilibrium studies on the systems $ZrCr_2-H_2$, ZrV_2-H_2 , and $ZrMo_2-H_2$ between 0° and $900^\circ C$. *Transactions of the metallurgical society of AIME*, 239:1593-1600, 1967.
49. PRYDE, J. A. & TSONG, I. S. T. Thermodynamic functions and phase diagrams of tantalum + hydrogen and tantalum + deuterium systems. *Trans. Faraday Soc.*, 67(2):297-304, 1971.
50. REILLY, J. J. Applications of metal hydrides. In: ANDRESEN, A. F. & MAELAND, A. J. (eds.). *Hydrides for energy storage. Proceedings of an international symposium held in Geilo, Norway, 14-19 august 1977*. Oxford, Pergamon Press, 1978. pp. 527-540.
51. RIESTERER, T. ; KOFEL, P. ; OSTERWALDER, J. ; SCHLAPBACH, L. The electronic structure of $Zr(V_{1-x}Cr_x)_2$ Laves phase compounds and their hydrides studied by photoelectron spectroscopy. *J. Less-Common Met.*, 101:221-228, 1984.
52. ROSTOKER, W. Allotropy in the phase $ZrCr_2$. *Journal of Metals*, 5:304-304, 1953.
53. RUDMAN, P. S. ; SANDROCK, G. D. ; GOODELL, P. D. Hydrogen separation from gas mixtures using $LaNi_5$ pellets. *J. Less - Common Met.*, 89:437-446, 1983.
54. SHALTIEL, D. ; JACOB, I. ; DAVIDOV, D. Hydrogen absorption and desorption properties of AB_2 Laves-phase pseudobinary compounds. *J. Less-Common Met.*, 53:117-131, 1977.
55. SHALTIEL, D. Hydride properties of AB_2 Laves-phase compounds. *J. Less-Common Met.*, 73:329-338, 1980.
56. SHITIKOV, V. ; HILSCHER, G. ; STAMPFL, H. ; KIRCHMAYR, H. Thermodynamics and kinetics of $Zr(Fe_{1-x}Mn_x)_2H_x$ and the storage compound $Ti_{0,8}Zr_{0,2}MnCrH_9$. *J. Less-Common Met.*, 102:29-40, 1984.

57. SICKING, G. ; MAGOMEDBEKOV, E. ; HEMPELMANN, R. Experiments on the exchange equilibrium of tritium between hydrogen gas and the hydrogen-storage material $TiMn_{1.5}$ -hydride. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 83:686-692, 1981.
58. SWITENDICK, A. C. Electronic structure of group IV hydrides and their alloys. *J. Less-Common Met.*, 101:191-202, 1984.
59. TÖPLER, J. & FEUCHT, K. Results of a test fleet with metal hydride motor cars. *Z. Phys. Chem., Neue Folge (Wiesbaden)*, 164:1451-1461, 1989.
60. UCHIDA, M. ; BJURSTRÖM, H. ; SUDA, S. ; MATSUBARA, Y. On the equilibrium properties of some $ZrMn_2$ - Related hydride - forming alloys. *J. Less-Common Met.*, 119:63-74, 1986.
61. WALLACE, W. E. & MALIK, S. K. Structure and bonding in metal hydrides. In: ANDRESEN, A.F. & MAELAND, A.J. (eds.) . *Hydrides for energy storage. Proceedings of an international symposium held in Geilo, Norway, 14-19 august 1977.* Oxford, Pergamon Press, 1978. pp. 33-42.
62. WANG, Y. B. & NORTHWOOD, D. O. Calculation of deuterium site occupancy in $LaNi_5D_{6.5}$, $LaNi_4AlD_{4.8}$ and $LaNi_4MnD_{5.9}$. *J. Less-Common Met.*, 141:163-167, 1988.
63. WENZL, H. & WELTER, J. M. Properties and synthesis of Nb-H interstitial alloys. In: KALDIS, E. (ed.). *Materials science.* Amsterdam, North-Holland, 1978. 1:pp.603-656.
64. WESTLAKE, D. G. Stoichiometries and interstitial site occupation in the hydrides of ZrNi and other isostructural intermetallic compounds. *J. Less-Common Met.*, 75:177-185, 1980.
65. WESTLAKE, D. G. Hydrides of intermetallic compounds: a review of stabilities, stoichiometries and preferred hydrogen sites. *J. Less-Common Met.*, 91:1-20, 1983.