

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

DIFUSÃO DO HIDROGÊNIO NA LIGA ARMAZENADORA $Ti_{0,8} Zr_{0,2} Cr Mn$
ESTUDADA POR ESPALHAMENTO DE NÉUTRONS

Reynaldo Pugliesi

**Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de "Doutor na Área
de Concentração em Tecnologia Nuclear
Básica".**

Orientador: Dr. Laercio Antônio Vinhas

SÃO PAULO

1983

À Lene

e às crianças

Fafá, Dadá, Boli

AGRADECIMENTOS

À Comissão Nacional de Energia Nuclear e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares que possibilitaram o meu estágio no "Kernforschungsanlage - KFA" na República Federal da Alemanha, onde realizei este trabalho.

Ao meu amigo e orientador, Dr. Laercio A. Vinhas, por suas valiosas e contínuas sugestões e discussões desde o início até o fim desta Tese, e pela idéia do trabalho.

Ao Grupo de Trabalho de Espalhamento de Nêutrons do IFF-KFA, chefiado pelo Doutor Dieter Richter, através do qual pude realizar este trabalho.

Ao meu amigo Dr. Roberto Fulfaro, orientador no meu Mestrado, pelo seu incentivo e apoio durante toda a minha carreira científica.

À Srta. Ana Maria de Almeida e à Srta. Thereza Timonária, pelo serviço de datilografia.

Ao Sr. Italo Salzano Junior, pela confecção dos desenhos.

Ao Sr. Mario Tito Silva Correia, pela sua colaboração na revisão dos textos.

À todos que de uma forma ou de outra me auxiliaram.

À minha família em especial à minha esposa e meus filhos, pelo carinho e compreensão.

ESPALHAMENTO DE NÊUTRONS

REYNALDO PUGLIESI

R E S U M O

A difusão do hidrogênio no material armazenador $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ foi estudada, no intervalo de temperatura entre 260 e 360K, por meio do espalhamento quase-elástico de nêutrons lentos. As medidas experimentais foram realizadas utilizando-se um Espectrômetro de Retroespalhamento e as larguras na meia altura da linha quase-elástica foram determinadas para transferências de quantidade de movimento de 0,24 a $1,85\text{Å}^{-1}$.

Os dados, após serem corrigidos para o efeito de espalhamento múltiplo, foram analisados com base nos modelos da difusão simples e da difusão por saltos.

Os coeficientes de difusão do hidrogênio no composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ obedecem a lei de Arrhenius.

$$D = (3 \pm 1) \times 10^{-8} \text{m}^2/\text{s} \exp \left[-(220 \pm 20) \text{meV}/kT \right],$$

resultando para o coeficiente de difusão a 300K o valor $6,0 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$.

A difusão, relativamente rápida, não é a etapa que controla a cinética de absorção e liberação do hidrogênio nesse material armazenador.

Os resultados obtidos na região de grandes transferências de quantidade de movimento mostram evidências da existência de várias componentes no espectro quase-elástico. Esse fato foi explicado considerando a difusão na presença de posições intersticiais energeticamente não equivalentes e devido ao efeito de "backjump" causado pela alta concentração de hidrogênio no composto.

STUDIED BY NEUTRON SCATTERING

REYNALDO PUGLIESI

A B S T R A C T

The hydrogen diffusion in the storage material $Ti_{0.8}Zr_{0.2}CrMnH_3$ has been studied, in the temperature range 260 to 360K, by means of the quasi-elastic neutron scattering technique. The experimental measurements have been performed using a high resolution Back scattering Spectrometer. The half widths at half maximum of the quasi-elastic line have been determined for momentum transfers in the range 0.24 to 1.85\AA^{-1} .

The data, corrected for multiple scattering effect, have been analysed in terms of simple diffusion and jump diffusion models.

From the diffusion coefficients determined at different temperatures, the following Arrhenius equation was obtained

$$D = (3 \pm 1) \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \exp \left[-(220 \pm 20 \text{ meV}/kT) \right]$$

yielding a diffusion coefficient at room temperature of $6.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

This comparatively fast hydrogen diffusion is not the rate determining step in the absorption and desorption kinetics.

The results at large momentum transfers show evidence for the existence of more than one component in the quasi-elastic spectra. This fact has been explained considering the diffusion governed by the existence of energetically different interstitial sites and by blocking effects due to the high hydrogen concentration.

ÍNDICE

| | <u>PÁGINA</u> |
|--|---------------|
| CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO | 01 |
| CAPÍTULO II - TEORIA | 08 |
| II.1. Interação de Nêutrons com a Matéria | 08 |
| II.1.1. Espalhamento de Nêutrons por um Núcleo | 10 |
| II.1.2. Espalhamento por um Conjunto de Átomos | 12 |
| II.1.3. Teoria de van Hove | 14 |
| II.2. Estudo da Difusão do Hidrogênio Absorvido em Metais | 16 |
| II.3. Modelos para Análise da Linha Quase-Elástica | 17 |
| II.3.1. Modelo da Difusão Simples | 17 |
| II.3.2. Modelo da Difusão por Saltos de Chudley e Elliott | 18 |
| II.3.2.1. Análise do Alargamento $f(Q)$ da Distribuição Lorenziana | 21 |
| CAPÍTULO III - A AMOSTRA E O ARRANJO EXPERIMENTAL | 25 |
| III.1. A Liga Intermetálica $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$ | 25 |

| | <u>PÁGINA</u> |
|--|---------------|
| III.2. Preparação da Amostra Hidrogenada | 25 |
| III.2.1. Considerações Sobre o Processo de Hidrogena ção | 26 |
| III.2.2. Sistema de Hidrogenação | 28 |
| III.2.3. Hidrogenação da Amostra | 30 |
| III.2.4. Determinação de Algumas Características da Amos tra $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$.. | 35 |
| III.3. Espectrômetro de Retroespalhamen- to de Nêutrons | 39 |
| III.3.1. Considerações Gerais .. | 39 |
| III.3.2. Descrição do Espectrôme tro de Retroespalhamen- to de Nêutrons | 43 |
| CAPÍTULO IV - OBTENÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS. | 48 |
| IV.1 . Procedimentos Preliminares | 48 |
| IV.1.1. Escolha do Porta-Amostra | 48 |
| IV.1.2. Determinação do Interva lo de Temperatura de Tra balho | 49 |
| IV.2 . Obtenção dos Espectros, Resolução do Espectrômetro e Radiação de Fundo | 52 |
| IV.2.1. Obtenção dos Espectros Quase- Elásticos do Hidrogênio no Com posto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ | 52 |

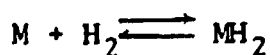
| | <u>PÁGINA</u> |
|---|---------------|
| IV.2.2. Determinação da Resolução do Espectrômetro .. | 53 |
| IV.2.3. Medida da Radiação de Fundo | 54 |
| IV.2.4. Determinação dos Alargamentos $f(Q)$ para os Picos Quase-Elásticos ... | 54 |
| CAPÍTULO V - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 58 |
| V.1 . Determinação dos Parâmetros da Difusão | 61 |
| V.1.1. Análise do Alargamento da Linha Quase-Elástica Usando o Modelo de Chudley e Elliott | 61 |
| V.1.1.1. Análise Preliminar | 61 |
| V.1.1.2. Correção para o Efeito de Espalhamento Múltiplo | 66 |
| V.1.1.3. Análise dos Dados Corrigidos | 73 |
| V.1.2. Análise do Alargamento da Linha Quase-Elástica Segundo o Modelo de Difusão Simples | 79 |
| V.1.3. Comparação entre os Dados Obtidos pelo Modelo de Saltos do Chudley e | |

| | <u>PÁGINA</u> |
|--|---------------|
| Elliott e pelo Modelo de Difusão Simples ... | 83 |
| V.2 . Dinâmica de Absorção e Libera ção de Hidrogênio | 84 |
| V.3 . Difusão do Hidrogênio em Compos tos Contendo Interstícios Não Equivalentes | 85 |
| V.3.1. Evidências da Existên cia de mais do que uma Componente no Espectro Quase-Elástico Observa do | 86 |
| V.3.2. Origem das Componentes. | 89 |
| CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES GERAIS | 92 |
| APÊNDICE A - | 95 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 97 |

I. INTRODUÇÃO

É de conhecimento geral a importância do hidrogênio no modelo energético de qualquer país. Reconhecido mundialmente como o combustível do futuro, o hidrogênio possui propriedades particularmente interessantes que lhe asseguram lugar de destaque na economia mundial nas próximas décadas. Dentre estas se destacam sua grande densidade energética por unidade de massa, sua abundância na natureza, e o fato de não ser poluente. A maior parte do hidrogênio existente na Terra, encontra-se combinado com outro elemento ou elementos em compostos, como por exemplo a água e ele deve ser separado a fim de ser útil aos diversos propósitos. Um fator importante na utilização do hidrogênio é o seu armazenamento. Os hidretos metálicos são materiais excelentes para esse fim, pois possibilitam o armazenamento do hidrogênio de uma forma segura e compacta, facilitando seu transporte e uso na tecnologia e, em particular, em veículos.

Muitos metais formam hidretos e a reação reversível metal-hidrogênio pode ser representada por:



O sentido do processo é determinado pela pressão do gás hidrogênio sobre o metal. Se essa for maior que a pressão de equilíbrio, a reação ocorre no sentido de formar o hidreto metálico enquanto que se for menor, o hidreto metálico se decompõe em metal e gás hidrogênio.

Certos metais têm a capacidade de armazenar hidrogênio em alta densidade. É possível armazenar em um certo volume de metal, mais hidrogênio que o existente no mesmo volume de hidrogênio líquido. A razão dessa capacidade é a existência, na rede cristalina metálica, de um grande número de posições intersticiais que podem ser ocupadas por átomos de hidrogênio. Em muitas ligas metálicas, o número de interstícios existentes pode exceder em até cinco vezes o número de átomos do metal ⁽¹²⁾.

O metal para ser usado como armazenador de hidrogênio deve possuir propriedades termodinâmicas que possibilitem a formação do hidreto com pouco dispêndio de energia, o hidreto formado deve apresentar, preferivelmente, uma pressão de equilíbrio acima de uma atmosfera à temperatura ambiente⁽²⁹⁾ e à essas propriedades deve estar associada uma alta taxa de formação e dissociação do hidreto. Certos hidretos metálicos apresentam propriedades que os caracterizam como materiais armazenadores. Nas aplicações tecnológicas os hidretos são divididos em duas categorias: hidretos que possuem pressões de dissociação acima de um bar somente em temperaturas acima de 100°C, chamados de hidretos de alta temperatura, e aqueles que apresentam pressões de dissociação acima de um bar mesmo em temperaturas abaixo de 0°C. Os hidretos metálicos de alta temperatura, geralmente constituídos por ligas de magnésio, apresentam a vantagem de serem leves. Os hidretos de baixa temperatura, permitem uma gama de aplicações mais amplas. Dentro desse grupo, os compostos mais estudados e utilizados são o LaNi_5H_6 ⁽³⁴⁾ e o FeTiH_2 ⁽⁴¹⁾. Particularmente, o último vem sendo utilizado como tanque de combustível de automóveis movidos a hidrogênio. A firma Daimler-Benz vem realizando pesquisas nesse campo de aplicação dos hidretos metálicos desde 1973⁽⁴¹⁾. Entretanto, pesquisas recentes têm mostrado que hidretos formados a partir de compostos intermetálicos constituídos por titânio, cromo e manganês, apresentam excelentes propriedades visando aplicações tecnológicas:

1. a produção da liga intermetálica é comparativamente mais barata, podendo-se usar como materiais iniciais, ligas mais simples, não sendo necessário o uso de metais puros;
2. as isotérmicas de composição x pressão de equilíbrio do sistema liga-hidrogênio formado, apresenta geralmente, apenas um patamar que se estende praticamente por todo o intervalo de composição, o que não ocorre com o composto FeTiH_x
3. as cinéticas de absorção são excelentes, havendo grande taxa de reação mesmo em temperaturas abaixo de 0°C.

Os hidretos formados com ligas binárias constituídas pelos elementos citados, como $Ti_{1,2}Mn_{1,8}H_3$ ⁽⁴⁶⁾, $TiCr_{1,8}H_{3,5}$ ⁽²⁵⁾, $ZrCr_2H_{3,5}$ ⁽³²⁾, $ZrMn_2H_4$ ⁽³⁶⁾, apresentam propriedades termodinâmicas, apenas razoáveis para sua utilização como armazenadores de hidrogênio. Entretanto, ligas formadas com combinações apropriadas dessas ligas binárias, podem possuir propriedades convenientes, credenciando-as para serem utilizadas em várias aplicações.

Recentemente, os seguintes hidretos foram sugeridos com o propósito de serem usados como armazenadores do hidrogênio: $Ti_{0,8}Zr_{0,2}Cr_{0,8}Mn_{1,2}H_3$ ⁽²⁷⁾; $Ti_{0,9}Zr_{0,1}V_{0,2}Cr_{0,4}Mn_{1,4}H_3$ ⁽¹⁶⁾ e $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$.

Esse último, foi desenvolvido pela Daimler-Benz para ser utilizado no armazenamento de hidrogênio em tanques de combustível de veículos e apresenta as seguintes características:

- 1) a absorção e liberação de hidrogênio ocorre mesmo na presença de 4% em volume de CO ⁽⁴¹⁾;
- 2) relativamente baixo calor de formação do hidreto, o que facilita a solução dos problemas de transferência de calor no tanque durante o processo de carregamento;
- 3) pressão de equilíbrio de cerca de 2 bar a $-20^\circ C$, permitindo a sua utilização em veículos mesmo em regiões frias.

Um aspecto importante em todas as aplicações práticas dos metais e ligas armazenadores de hidrogênio, é a mobilidade do hidrogênio na amostra, pois está correlacionada com a cinética de absorção e liberação de hidrogênio.

Uma vez absorvidos, os átomos de hidrogênio se alojam em posições intersticiais do retículo metálico hospedeiro⁽⁴⁴⁾ e executam vários movimentos:

- 1) vibração do hidrogênio nas posições intersticiais;

- 2) vibrações do hidrogênio induzidas pelos modos vibracionais da rede cristalina do metal;
- 3) difusão do hidrogênio na rede cristalina intersticial, pela passagem de um para outro interstício.

Basicamente, a taxa de difusão dos átomos de hidrogênio absorvidos nos metais é controlada pela altura E_A da barreira do potencial que mantém os átomos nas posições intersticiais. Para que o hidrogênio passe de uma posição intersticial para outra ele deve vencer essa barreira de potencial. A energia que o hidrogênio possui, devido as suas vibrações térmicas, é da ordem de 0,1 eV enquanto que a barreira de potencial pode atingir valores de 1,0 eV⁽¹⁷⁾. As vibrações térmicas conjuntas dos átomos do retículo metálico, dão origem a flutuações locais da energia do átomo de hidrogênio intersticial, a qual ocasionalmente atinge valores iguais ou superiores ao 1,0 eV da barreira de potencial, podendo ocorrer a difusão.

Considerando que o átomo de hidrogênio, devido ao seu movimento vibracional, bate na barreira de potencial v vezes por segundo e que há uma probabilidade $p(E_A)$ da flutuação resultar em uma energia E_A , a frequência de escape f da barreira é dada por⁽¹⁷⁾:

$$f = \frac{1}{\tau_0} = v \times p(E_A) = v \times e^{-\frac{E_A}{kT}}$$

sendo τ_0 o tempo de permanência do átomo no interstício. Pode-se demonstrar que o coeficiente de difusão tridimensional é dado por:

$$D = \frac{f \ell^2}{6}$$

sendo ℓ a distância entre interstícios adjacentes e, portanto:

$$D(T) = \frac{\ell^2 v}{6} \times e^{-\frac{E_A}{kT}} = D_0 \times e^{-\frac{E_A}{kT}}$$

Essa é a clássica lei de Arrhenius que governa o comportamento do coeficiente de difusão em função da temperatura. O parâmetro E_A é denominado energia de ativação para o processo de difusão e D_0 é o fator pré-exponencial.

Vários métodos experimentais podem ser utilizados na obtenção de informações sobre os movimentos difusivos do hidrogênio absorvido em metais⁽³³⁾. Alguns métodos são classificados como macroscópicos, como por exemplo, degaseificação, efeito Gorski, medida de resistividade, e outros como microscópicos estando incluídos nessa classificação a Ressonância Magnética Nuclear (N.M.R.) e o espalhamento incoerente inelástico de nêutrons lentos.

No presente trabalho foi utilizada a técnica do espalhamento incoerente inelástico de nêutrons lentos, a qual permite a obtenção dos parâmetros da difusão, tais como o coeficiente de difusão, energia de ativação etc., para o processo, independentemente da qualidade da superfície da amostra. Além disso, experimentos realizados com o emprego da técnica de espalhamento de nêutrons, fornecem informações sobre detalhes microscópicos da difusão.

O nêutron lento é a partícula de prova ideal para o estudo da matéria condensada por ter ao mesmo tempo energia da ordem das energias correspondentes aos movimentos atômicos e comprimento de onda da ordem das distâncias inter-atômicas.

No estudo dos movimentos difusivos do hidrogênio em metais, a técnica do espalhamento de nêutrons lentos é particularmente conveniente pelo fato do hidrogênio ser um espalhador essencialmente incoerente com secção de choque de espalhamento, pelo menos uma ordem de grandeza maior que para os demais elementos. Esse fato facilita a observação dos efeitos dos movimentos do hidrogênio no espectro de nêutrons espalhados. Esse espectro, mostrado esquematicamente na figura I.1 apresenta três regiões características⁽¹⁸⁾:

- 1) um pico na região correspondente a grandes transferências de energia, da ordem de 150meV, causado pelo movimento vibratório do hidrogênio na posição intersticial;
- 2) um pico achatado na região de transferências de energia intermediárias no intervalo de 10-80meV atribuído às vibrações do hidrogênio induzidas pelos modos vibracionais do retículo hospedeiro;
- 3) o alargamento da linha incidente proveniente dos movimentos difusivos do hidrogênio, correspondendo a região de baixas transferências de energia. Por essa razão, nessa região de energia, o espalhamento de nêutrons é chamado de quase-elástico.

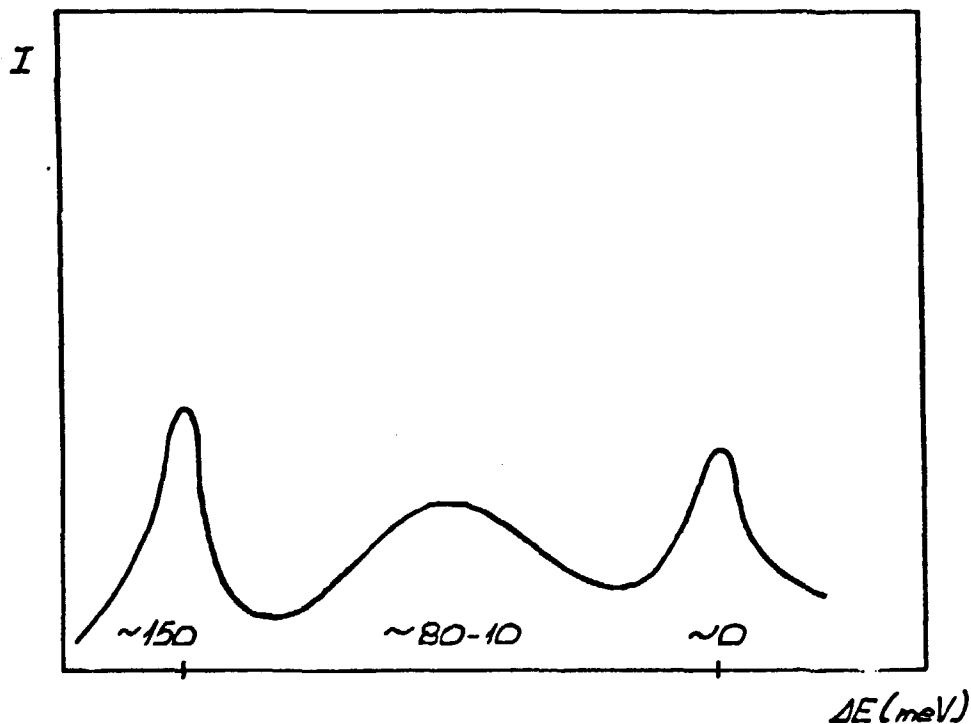


Figura 1.1- Espectro dos nêutrons espalhados por um sistema metal-hidrogênio.

O presente trabalho tem por objetivo estudar a di fusão do hidrogênio no composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ por meio do espalhamento incoerente quase-elástico de nêutrons lentos, com a finalidade de determinar o coeficiente de difusão e a ener gia de ativação para o processo e obter informações sobre os mecanismos de difusão.

No capítulo II, são apresentadas consid erações teó ricas sobre a interação de nêutrons lentos com a matéria dando ênfase ao espalhamento de nêutrons lentos por compostos hidro genados, e são descritos os modelos teóricos propostos para a difusão do hidrogênio absorvido em metais e ligas.

Algumas das propriedades da liga $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$, os procedimentos para a sua hidrogenação e a descrição det alhada do espectrômetro de retroespalhamento utilizado na rea lização das medidas de espalhamento de nêutrons são apre senta dos no capítulo III.

Os procedimentos para a obtenção e tratamento dos dados experimentais são descritos no capítulo IV.

A análise e discussão dos resultados são feitos no capítulo V com base nas consid erações teó ricas apre senta das no capítulo II, dando-se destaque à de ter mi nação dos parâ metros característicos da difusão, à influência da difusão na cinética de absorção e liberação do hidrogênio na liga e aos processos microscópicos de difusão.

Finalmente, no capítulo VI são apresentadas as con clusões gerais resultantes da análise e discussão dos re sultados e são dadas perspectivas de futuras pesquisas no cam po.

II. TEORIA

Os nêutrons não possuem carga, ou melhor, se a possuir, esta deverá ser menor do que $1,3 \times 10^{-13}$. e sendo e a carga elementar⁽¹⁹⁾. Quanto a sua massa de repouso, essa é próxima a do próton, tendo um valor de $1,67 \times 10^{-23}$ kg. O nêutron possui spin $1/2$ e momento magnético igual a $-1,913$ magneton nuclear. Os nêutrons emitidos pela fissão do núcleo do urânio possuem energias entre 0,5 e 3,0 meV. Nos reatores nucleares, esses nêutrons são termalizados por colisões com os átomos leves do moderador e são então utilizados para realizarem outras fissões, tendo lugar a reação em cadeia. Parte desses nêutrons são utilizados na realização de experimentos. Nêutrons termalizados (nêutrons lentos) a 20°C possuem uma energia média de $E = 0,025$ eV correspondendo a uma velocidade de 2200 m/s. Pela relação de De Broglie $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$, o comprimento de onda associado ao nêutron com essa energia é $\lambda = 1,8 \text{ \AA}$. Esses valores de λ e de E são da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas e das energias vibracionais dos átomos respectivamente e portanto os nêutrons lentos são partículas ideais para o estudo da dinâmica de sistemas microscópicos⁽¹¹⁾.

II.1 - INTERAÇÃO DE NÊUTRONS COM A MATÉRIA

Fundamentalmente, a interação dos nêutrons com a matéria pode ser separada em dois processos: interação nuclear e interação eletromagnética. Essa última ocorre devido ao fato do nêutron possuir momento magnético e portanto poder interagir com os momentos magnéticos dos átomos do material. Quanto à interação nuclear, podem ocorrer dois tipos de fenômenos: captura radioativa dos nêutrons pelo núcleo e espalhamento nuclear.

Neste trabalho será dado ênfase apenas ao último tipo de fenômeno citado, em particular ao espalhamento inelástico, no qual há troca de energia entre o nêutron e o núcleo alvo.

O espalhamento nuclear dos nêutrons é influenciado pelo spin do núcleo alvo e pela presença em um sistema composto por N núcleos, de diferentes isotopos de um mesmo elemento. Essa influência dá origem ao espalhamento chamado de incoerente, caracterizado pela aleatoriedade na diferença de fase das ondas espalhadas pelos núcleos alvo. Caso esse tipo de influência não exista, o único tipo de espalhamento presente é o chamado de coerente.

Em um processo de espalhamento, as seguintes quantidades podem ser determinadas:

- a) troca da quantidade de movimento dos nêutrons incidentes;
- b) troca da energia dos nêutrons incidentes;
- c) a intensidade dos nêutrons espalhados ou a frequência com a qual, ocorre o processo de espalhamento.

A secção de choque duplamente diferencial $\frac{d^2\sigma}{d\theta d\omega}$ reúne essas três quantidades e descreve a probabilidade de um nêutron incidente de energia E_0 e momento $\hbar k_0$, ser espalhado dentro de um ângulo sólido $d\Omega$ trocando uma energia $\hbar\omega = \hbar(E_0 - E)$ e uma quantidade de movimento $\hbar Q = \hbar(k_0 - k)$ com o sistema espalhador (11).

O espalhamento de nêutrons por um núcleo, é caracterizado pela grandeza chamada amplitude de espalhamento f , a qual é determinada pela forma do potencial de interação e é a principal característica do processo. Essa grandeza está relacionada com a secção de choque e com as propriedades nucleares sendo diferente para os diferentes isotopos de um mesmo elemento, além de depender da orientação relativa entre os spins do nêutron e do núcleo espalhador.

11.1.1 - ESPALHAMENTO DE NÊUTRONS POR UM NÚCLEO

Na descrição teórica do processo de espalhamento, de início considera-se o núcleo alvo fixo na origem do sistema de coordenadas e o potencial $V(r)$ de interação nêutron-núcleo dependente exclusivamente da distância r (42). O nêutron de energia E_0 , incidente no núcleo alvo é representado por uma onda plana a qual é expandida e convenientemente representada matematicamente por uma superposição de ondas esféricas penetrando e emergindo do alvo. A cada uma dessas ondas, corresponde um valor do momento angular orbital l do nêutron. Como resultado, se obtém que o espalhamento causará uma mudança nas fases das ondas esféricas que emergem do núcleo alvo. Quando o comprimento de onda da partícula for consideravelmente maior do que o alcance do potencial espalhador ($\lambda \gg r_0$), apenas partículas com momento angular orbital $l = 0$ interagirão com o núcleo alvo(19). Essa condição é plenamente satisfeita para nêutrons lentos, $\lambda = 10^{-9}$ cm, espalhados por um potencial nuclear de curto alcance $r_0 = 10^{-12}$ cm. Nessas condições, o espalhamento é isotrópico e a amplitude de espalhamento f é função apenas do vetor de onda k_0 do nêutron incidente e tende para uma constante a quando $k_0 \rightarrow 0$, classicamente representando uma esfera rígida de raio a onde ocorre o espalhamento(19)

$$- \lim_{k_0 \rightarrow 0} f = a$$

A determinação de a através da função de onda na superfície nuclear é um problema complexo envolvendo a interação de muitos corpos ou seja entre o nêutron e os núcleons que compõe o núcleo alvo. A amplitude de espalhamento a não varia de forma regular com o número atômico Z ou de massa A . Essa grandeza pode ser determinada experimentalmente e está tabelada para todos os materiais e para um grande número de isótopos(3).

Considerando agora o caso em que o núcleo alvo possua um spin I , o espalhamento de nêutrons lentos, será descrito por duas amplitudes de espalhamento: a_+ para interação que resulta um spin $J = I + 1/2$ e a_- para $J = I - 1/2$. Levam

do-se em conta as probabilidades ω_+ e ω_- para a formação desses dois estados, obtêm-se para a amplitude total de espalhamento

$$a^2 = \omega_+ a_+^2 + \omega_- a_-^2 = a_{\text{coe}}^2 + a_{\text{inc}}^2$$

com

$$\omega_+ = \frac{I+1}{2I+1} \quad \text{e} \quad \omega_- = \frac{I}{2I+1}$$

onde a_{coe} é a amplitude para espalhamento coerente do núcleo alvo com spin I:

$$a_{\text{coe}} = \frac{I+1}{2I+1} a_+ + \frac{I}{2I+1} a_-$$

Por outro lado a_{inc} é a amplitude para espalhamento incoerente do núcleo alvo com spin I:

$$a_{\text{inc}} = \left| \frac{(I+1)}{(2I+1)^2} \times I \right|^{1/2} \times (a_+ - a_-)$$

Para o caso de um elemento químico com vários isótopos, as amplitudes de espalhamento diferem para cada isótopo surgindo a incoerência isotópica. Genericamente tem-se:

$$a_{\text{coe}}^2 = \langle a \rangle^2 \quad \text{e} \quad (a_{\text{inc}})^2 = \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2$$

onde $\langle \rangle$ significa a média, levando em conta as abundâncias de spin e isotópica.

Usualmente, diferenciam-se as amplitudes de espalhamento para núcleos com as letras a e b , sendo que a última se refere a núcleos ligados. b e a estão relacionados pela expressão:

$$b = a \times \left(\frac{A+1}{A} \right)$$

sendo A a massa atômica do alvo.

II.1.2 - ESPALHAMENTO POR UM CONJUNTO DE ÁTCMOS (19,42)

O problema do espalhamento de nêutrons por um conjunto de núcleos pode ser resolvido, utilizando-se a aproximação de Born⁽⁴²⁾. Em princípio, a aproximação de Born, não é aplicável a esse cálculo uma vez que o potencial de interação entre o nêutron e o núcleo não pode ser considerado como uma pequena perturbação e também porque a função de onda do nêutron no núcleo é totalmente diferente da onda plana incidente. Entretanto, como foi mostrado por Fermi é possível se utilizar a aproximação de Born para o cálculo da secção de choque de espalhamento, introduzindo-se um pseudo-potencial para a interação nêutron-núcleo. A forma de secção de choque é determinada pelo comportamento da função de onda do nêutron, longe do centro espalhador e embora a interação nêutron-núcleo seja intensa, o volume nuclear onde a função de onda do nêutron difere da onda plana incidente, é desprezível comparado ao volume do sistema atômico, tendo em vista o alcance das forças nucleares. Assim, levando em conta que o alcance das forças nucleares é desprezível perante as distâncias interatômicas, Fermi propôs que esse potencial de interação $V(r)$ tivesse a forma de uma função delta δ dada por:

$$V(r) = C \times \delta(r) \quad (II.1)$$

onde a constante C é obtida de modo que o valor da amplitude de espalhamento para um núcleo calculada segundo a aproximação de Born, coincida com o valor a determinado experimentalmente:

$$f = \frac{-\mu}{2\pi \hbar^2} \int e^{-i(k_0 - k)r} V(r) dr = -a \quad (II.2)$$

substituindo II.1 em II.2 resulta para a constante C a expressão:

$$C = \frac{2\pi \hbar^2}{\mu} \times a$$

E o potencial resultante é o chamado pseudo-potencial de Fermi que pode ser escrito como:

$$V(r) = \frac{2\pi \hbar^2}{\mu} \times a \times \delta(r) = \frac{2\pi \hbar^2}{m} \times b \times \delta(r)$$

onde

a = amplitude de espalhamento para o núcleo livre

b = amplitude de espalhamento para o núcleo ligado

μ = massa reduzida do sistema

m = massa do nêutron

A precisão da utilização do pseudo-potencial de Fermi na aproximação de Born foi avaliada por vários autores resultando ser de 0,3% para nêutrons de energia menor do que 0,4 eV⁽¹⁵⁾.

Utilizando a aproximação de Born para o espalhamento onde o potencial de interação $V(r)$ é o pseudo-potencial de Fermi, obtem-se para as secções de choque diferenciais para espalhamento inelástico, coerente e incoerente⁽⁴²⁾ as seguintes expressões:

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{coe}}}{d\theta d\omega} = \frac{1}{N} \times \frac{k}{k_0} \times (b_{\text{coe}})^2 \times \sum_{\tau, \tau_0} P_{\tau_0} \times \left| \sum_{i=1}^N |e^{iQr_i}| \frac{\tau}{\tau_0} \right|^2 \times x \delta |E_{\tau} - E_{\tau_0} + \hbar\omega| \quad (II.3)$$

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{inc}}}{d\theta d\omega} = \frac{1}{N} \times \frac{k}{k_0} \times (b_{\text{inc}})^2 \times \sum_{\tau, \tau_0} P_{\tau_0} \times \left| \sum_{i=1}^N |e^{iQr_i}| \frac{\tau}{\tau_0} \right|^2 \times x \delta |E_{\tau} - E_{\tau_0} + \hbar\omega| \quad (II.4)$$

onde

k_0 e k são os vetores de onda do nêutron antes e após o espalhamento, N o número de núcleos do sistema de estados quânticos final e inicial, τ e τ_0 respectivamente e $\left| \frac{\tau}{\tau_0} \right|$ é o elemento de matriz e P_{τ_0} a probabilidade de o sistema estar no estado τ_0 .

II.1.3 - TEORIA DE VAN HOVE(22)

Basicamente, a teoria de Van Hove considera que há um correlacionamento entre os movimentos das partículas individuais sendo a correlação caracterizada pelos parâmetros r_0 , alcance da correlação e por t_0 , tempo de relaxação. A presença de uma partícula em $t = 0$ na origem $r = 0$, perturba o movimento do restante das partículas em uma região de raio r_0 do espaço ao redor de $r = 0$ durante um tempo $t_0 - 0$. Esse distúrbio é representado por uma função de correlação, $G(\vec{r}, t)$. Essas quantidades r_0 e t_0 , determinam a ordem de grandeza das trocas de quantidade de movimento e energia nos processos de espalhamento(42) que são afetados pelas propriedades coletivas do sistema.

Segundo van Hove(22) as seções de choque diferenciais para espalhamento estão relacionados à $G(\vec{r}, t)$ que é uma função que exprime a dependência temporal das coordenadas atômicas. As expressões II.3 e II.4 para as seções de choque podem ser escrita de forma proposta por van Hove:

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{coe}}}{d\theta d\omega} = \frac{k}{k_0} \times b_{\text{coe}}^2 \times S_{\text{coe}}(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{II.5})$$

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{inc}}}{d\theta d\omega} = \frac{k}{k_0} \times b_{\text{inc}}^2 \times S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{II.6})$$

As funções $S_{\text{coe}}(\vec{Q}, \omega)$ e $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$ são chamadas leis de espalhamento coerente e incoerente e são determinadas apenas pelas propriedades do sistema espalhador e governam as possíveis trocas de quantidade de movimento e energia entre o nêutron e o sistema espalhador e não possuem qualquer termo relativo ao nêutron e sua interação. As funções $S_{\text{coe}}(\vec{Q}, \omega)$ e $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$ estão relacionadas com as funções de correlação pela transformada dupla de Fourier dessa última(42) ou seja:

$$S_{\text{coe}}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int \int e^{-i(\vec{Q}\vec{r} - \omega t)} G(\vec{r}, t) d\vec{r} dt \quad (\text{II.7})$$

$$S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int \int e^{-i(\vec{Q}\vec{r} - \omega t)} G_s(\vec{r}, t) d\vec{r} dt \quad (\text{II.8})$$

Pode-se mostrar que as funções de correlação $G(\vec{r}, t)$ e $G_s(\vec{r}, t)$ são dadas por (42):

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \int dr' x \delta(r+R_i(0)-r') x \delta(r'-R_j(t)) \right\rangle$$

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \int dr' x \delta(r+R_i(0)-r') x \delta(r'-R_i(t)) \right\rangle$$

onde as funções δ são operadores e N é o número de átomos do sistema. Tomando os termos da somatória em $G(\vec{r}, t)$ tais que $i = j$ pode-se escrever:

$$G(\vec{r}, t) = G_s(\vec{r}, t) + G_d(\vec{r}, t)$$

$$\text{com } G_d(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j=1}^N \int dr' \delta(r+R_i(0)-r') \delta(r'-R_j(t)) \right\rangle.$$

$G_s(\vec{r}, t)$ é a função de auto-correlação para o caso de partículas não distinguíveis e $G_d(\vec{r}, t)$ a função de correlação distinta que correlaciona pares de partículas distintas.

As funções de correlação são complexas. van Hove mostrou que a parte real de $G(\vec{r}, t)$, fornece a densidade média dos átomos em \vec{r} , enquanto que a imaginária reflete as propriedades quânticas do sistema. No limite clássico, $G_s(\vec{r}, t)$ e $G_d(\vec{r}, t)$ são funções da probabilidade dadas por:

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(r + R_i(0) - R_i(t)) \right\rangle$$

$$G_d(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j=1}^N \delta(r + R_i(0) - R_j(t)) \right\rangle$$

e tem o seguinte significado:

$G_s(\vec{r}, t)$ é a probabilidade de que uma partícula esteja na coordenada \vec{r}, t se estava em $r = 0$ para $t = 0$

$G_d(\vec{r}, t)$ tem a mesma definição que $G_s(\vec{r}, t)$, mas refere-se a partículas distintas.

Para o caso de $t = 0$:

$$G_s(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}) \quad \text{e} \quad G_d(\vec{r}, 0) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j=1}^N \delta(\vec{r} + \vec{R}_i(0) - \vec{R}_j(0)) \right\rangle = g(\vec{r})$$

e

$$G(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}) + g(\vec{r})$$

sendo $g(\vec{r})$ uma função que descreve a distribuição instantânea de partículas no sistema relativamente a uma partícula situada na origem.

Se houver difusão dos átomos do sistema⁽³⁸⁾ essa função $\delta(\vec{r})$ que caracteriza $G_s(\vec{r}, 0)$ sofrerá um contínuo alargamento com o passar do tempo, até que $G_s(\vec{r}, \infty) \rightarrow 0$.

11.2 - ESTUDO DA DIFUSÃO DO HIDROGÊNIO ABSORVIDO EM METAIS

Utilizando nêutrons como partícula de prova, o estudo da difusão do hidrogênio absorvido em metais, pode ser realizado por meio da secção de choque duplamente diferenciada para espalhamento incoerente de nêutrons dada por:

$$\frac{d^2 \sigma_{inc}}{d\theta d\omega} = \frac{k}{k_0} \times \sigma_{inc} \times S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$$

uma vez que a fonte espalhadora é o átomo de hidrogênio o qual possui uma secção de choque para espalhamento incoerente de 80b e ainda que há uma pequena troca de energia de alguns micro elétron-volt (μeV) entre o átomo de hidrogênio e o nêutron, cuja consequência é um alargamento da linha elástica incidente.

que origina o pico chamado quase-elástico. É no alargamento e na intensidade desse pico quase-elástico, que estão contidas as informações a respeito do movimento difusivo do hidrogênio no metal. A análise desses parâmetros (alargamento e intensidade) depende do modelo de difusão utilizado, cuja essência está contida na lei de espalhamento $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$.

II.3 - MODELOS PARA ANÁLISE DA LINHA QUASE-ELÁSTICA

II.3.1 - MODELO DA DIFUSÃO SIMPLES

Segundo o modelo da difusão simples, um átomo sofre alterações aleatórias em sua velocidade devido a colisões rápidas e aleatórias. A probabilidade $\rho(\vec{r}, t)$ de deslocamento desse átomo, obedece a lei de Fick dada por:

$$D \times \nabla^2 \rho(\vec{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t)$$

onde D é o coeficiente de difusão.

Vineyard⁽⁴³⁾ propôs a utilização da lei de Fick para a determinação de $G_s(\vec{r}, t)$, seguindo a interpretação clássica dessa função de auto-correlação:

$$D \times \nabla^2 G_s(\vec{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} G_s(\vec{r}, t)$$

cuja solução é

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{|4\pi \rho(t)|^{3/2}} \times e^{-\frac{r^2}{4 \rho(t)}}$$

sendo $\rho(t)$ uma função largura^(13,45)

A transformada dupla de Fourier dessa expressão fornece a lei de espalhamento incoerente $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ para a difusão, segundo esse modelo:

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \times \frac{DQ^2}{|DQ^2|^2 + \omega^2}$$

Substituindo $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ na expressão II.6 para a secção de choque se obtem que os nêutrons espalhados obedecem a uma distribuição Lorenziana a qual possui uma meia largura ã meia altura teórica dada por:

$$f(Q) = Q^2 D$$

(Em unidades de energia o alargamento $f(Q)$ é dado por $f(Q) = \hbar Q^2 D$).

Resultados experimentais⁽²³⁾ mostram que os alargamentos dos picos quase-elásticos observados obedecem ao comportamento previsto pelo modelo ($f(Q) = Q^2 D$) apenas nas medidas realizadas em pequenas transferências de quantidade de movimento, não havendo concordância na região de grandes valores de Q , onde os detalhes do mecanismo de difusão influenciam significativamente no comportamento de $f(Q)$.

II.3.2 - MODELO DA DIFUSÃO POR SALTOS DE CHUDLEY E ELLIOTT⁽⁹⁾

Fundamentalmente, no caso de líquidos, o modelo de Chudley e Elliott considera os átomos ligados aos vizinhos durante parte do tempo, com movimentos oscilatórios, como em um sólido e parte do tempo com movimentos difusivos. Dois tempos característicos fazem então parte do modelo; o tempo τ_0 durante o qual o átomo vibra em sua posição e o tempo τ_1 de difusão. Se $\tau_1 \ll \tau_0$, o processo torna-se essencialmente o de difusão por saltos. Esse modelo, foi originalmente proposto para líquidos e para o caso da difusão do hidrogênio absorvido em metais, o modelo estabelece que:

- a) o hidrogênio é capturado por um interstício da rede metálica e permanece vibrando nessa posição durante um tempo médio de residência τ_0 e em seguida, salta ao interstício vizinho durante um tempo τ_1 , sendo $\tau_1 \ll \tau_0$. Considera-se que os movimentos oscilatórios e difusivos não estão correlacionads;
- b) os sítios intersticiais ocupados pelo átomo de hidrogênio são equivalentes;

c) não haja interação entre os átomos de hidrogênio.

Segundo esse modelo, é possível obter-se algum detalhe microscópico relativo ao movimento difusivo do hidrogênio nos metais, o que não era possível com o modelo de difusão simples.

Durante a fase de residência, o hidrogênio vibra em seu interstício (modos óticos), esse sítio acompanha os movimentos vibracionais da rede metálica (modos de banda) e decorrido o tempo τ_0 , esse átomo salta dessa a outra posição intersticial adjacente (difusão). Uma vez que esses movimentos não sejam relacionados^(9,18), a função de auto-correlação $G_S(\vec{r}, t)$ pode ser expressa da seguinte forma:

$$G_S(\vec{r}, t) = \int G_S^V(\vec{r} - \vec{r}', t) \times G_S^d(\vec{r}', t) dr'$$

Nessas condições, $G_S^V(\vec{r}, t)$ e $G_S^d(\vec{r}, t)$, descrevem os movimentos vibracionais e difusivo do hidrogênio respectivamente.

Tomando a transformada de Fourier(T.F.) da expressão anterior em relação à coordenada \vec{r} , tem-se:

$$TF G_S(\vec{r}, t) = I_S(\vec{Q}, t) = I_S^V(\vec{Q}, t) \times I_S^d(\vec{Q}, t)$$

E uma nova transformada em relação à coordenada t , tem-se:

$$TF I_S(\vec{Q}, t) = S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = \int S_S^V(\vec{Q}, \omega - \omega') \times S_S^d(\vec{Q}, \omega') d\omega'$$

Considerando inicialmente a contribuição da parte vibracional S_S^V , a qual caracteriza os modos óticos e de banda do hidrogênio em seu sítio, a lei de espalhamento $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ pode ser expressa mediante as relações:

$$a) S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = e^{-2W} \times S_S^d(\vec{Q}, \omega) \text{ para processos que não envolvam fonons }^{(9)};$$

$$b) S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = e^{-2W} \times \frac{Q^2}{4\pi M} \int \frac{g(\nu)}{\nu |1 - \exp(-h\nu/kT)|} \times S_S^d(\vec{Q}, \omega - \nu) d\nu$$

para os processos que envolvam a criação ou aniquilação de um fonon(9,19)

sendo M a massa do átomo de hidrogênio e $g(v)$ é o espectro de distribuição de frequências. Uma vez que os picos quase-elásticos, através dos quais se manifesta a difusão, são centrados em $\hbar\omega - 0$, o processo a) é o que mais contribui na lei de espalhamento incoerente $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ para o processo aqui em estudo.

Especificada $S_s^v(\vec{Q}, \omega)$ resta agora uma análise de $S_s^d(\vec{Q}, \omega)$ para uma especificação total da lei de espalhamento $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ segundo o modelo de saltos de Chudley e Elliott e conseqüentemente da secção de choque duplamente diferenciada para o espalhamento incoerente quase-elástico. Essa lei de espalhamento $S_s^d(\vec{Q}, \omega)$ caracteriza o movimento difusivo, e contém informações a respeito do alargamento dos espectros quase-elástico, cuja análise é fundamental para o conhecimento dos fatores que determinam o processo da difusão do hidrogênio nos metais. Para a determinação de $S_s^d(\vec{Q}, \omega)$ considera-se a equação de difusão para saltos discretos no espaço que é uma equação diferencial(7,38). Se $P(r, t)$ é a probabilidade de se encontrar uma partícula em \underline{r} a qual pode saltar uma distância fixa \underline{l} de \underline{r} a \underline{n} posições vizinhas equivalentes, então:

$$\frac{\partial P(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{n\tau_0} \sum_{\underline{l}}^n |P(r + \underline{l}, t) - P(r, t)| \quad (II.9)$$

nota-se que $G_s^d(r, t) = P(r, t)$ se

$$P(r, 0) = \delta(r) \text{ (partícula localizada na origem } r \text{ em } t = 0)$$

Assim, uma vez que pela definição das funções de auto-correlação,

$$S_s^d(\vec{Q}, \omega) = \iiint e^{i(\vec{Q} \cdot \vec{r} - \omega t)} \times G_s^d(\vec{r}, t) \, d\vec{r} dt$$

a dedução de $S_s^d(\vec{Q}, \omega)$ é realizada encontrando-se a transformada de Fourier em relação a \vec{r} e t da expressão II.9. Dessa transformada de Fourier em relação a \vec{r} e t , resulta

$$S_s^d(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \times \frac{f(\vec{Q})}{|f(\vec{Q})|^2 + \omega^2} \quad (II.10)$$

com

$$f(\vec{Q}) = \frac{1}{n\tau_0} \times \left| \sum_{\vec{l}} e^{-i\vec{Q}\vec{l}} - 1 \right| \quad (II.11)$$

A expressão II.10 representa uma função Lorentziana, com meia largura a meia altura dada pela expressão II.11. Convém salientar que a informação obtida por $S_s^d(\vec{Q}, \omega)$ está contida na função $f(\vec{Q})$, a qual é determinada pela geometria e distância entre os sítios e pelo tempo de residência em cada um deles. Dessa forma, fica especificada a lei de espalhamento incoerente para espalhamento quase-elástico e como consequência também a secção de choque duplamente diferenciada para o caso da difusão de acordo com o modelo de Chudley e Elliott, como sendo:

$$\frac{d^2\sigma_{inc}}{d\theta d\omega} = \frac{k_0}{k_1} \times \sigma_{inc}^H e^{-2W} \times \frac{f(\vec{Q})}{|f(\vec{Q})|^2 + \omega^2} \quad (II.12)$$

Por essa expressão II.12, a distribuição dos nêutrons espalhados quase-elasticamente é descrita por uma função Lorentziana, cuja intensidade é governada pelo fator de Debye-Waller e^{-2W} .

II.3.2.1 - Análise do Alargamento $f(\vec{Q})$ da Distribuição Lorentziana

De acordo com o modelo de saltos de Chudley e Elliott o alargamento de um pico quase-elástico é dado pela expressão II.11 como:

$$f(\vec{Q}) = \frac{1}{n\tau_0} \sum_{\vec{l}} |e^{-i\vec{Q}\vec{l}} - 1|$$

Os detalhes que estão contidos nessa expressão, relativos ao movimento difusivo, são aqueles relacionados à geometria do salto, ao tempo τ_0 de permanência em um interstício e ao módulo e direção do vetor do salto \vec{l} a outro interstício.

Quando o módulo do vetor \vec{Q} , troca da quantidade de movimento do nêutron, tende para zero, $|\vec{Q}| \rightarrow 0$, a expressão II.11 tende para Q^2D ou:

$$f(\vec{Q}) = \frac{1}{n\tau_0} \sum_{\vec{l}}^n |e^{-i\vec{Q}\vec{l}} - 1| \rightarrow Q^2D \quad (\text{II.13})$$

Nessa condição a expressão dos alargamentos $f(\vec{Q})$ dos picos quase-elásticos fornecerá apenas o valor do coeficiente de difusão em função da temperatura em que se realizou a medida.

A perda dos detalhes da difusão na informação contida em $f(\vec{Q})$, é fisicamente explicável pelo fato de que nêutrons ao sofrerem uma troca de quantidade de movimento Q com o sistema espalhador, são sensíveis a fenômenos que ocorram em um volume de dimensões $r^3 \sim (\frac{2\pi}{Q})^3$. Se $Q \rightarrow 0$, o valor para r será maior que o vetor de salto ($r > l$) desse modo, a informação obtida será relativa a muitos saltos realizados pelo átomo de hidrogênio ao se difundir pela rede intersticial, perdendo-se detalhe. A função de auto-correlação $G_S(\vec{r}, t)$ nessas condições, tende a uma forma Gaussiana⁽⁹⁾, cuja lei de espalhamento é a mesma que a obtida para o modelo de difusão simples, tendo para $f(Q)$ a expressão: $f(Q) = Q^2D$. Assim, os detalhes do processo difusivo só poderão ser observados por nêutrons que no processo de espalhamento, trocarem uma quantidade de movimento Q com o sistema espalhador, tal que $r \sim l$. O modelo de saltos de Chudley e Elliott fornece uma interpretação para os espectros quase-elásticos obtidos em todo o intervalo de Q medido, resultando para $f(Q)$ a expressão: $f(Q) = \frac{1}{n\tau_0} \sum_{\vec{l}}^n |e^{-i\vec{Q}\vec{l}} - 1|$.

A dedução da expressão II.11, oriunda da expressão II.9, refere-se ao alargamento de picos quase-elásticos para o caso em que os sítios ocupados pelo hidrogênio sejam equivalentes.

Esse tipo de rede intersticial, é característico para as matrizes metálicas cuja estrutura cristalográfica seja f.c.c. (cúbica face centrada). Há dois tipos dessas redes intersticiais para os materiais f.c.c.: a rede octaédrica e a tetraédrica. A geometria octaédrica ou tetraédrica, refere-se à disposição dos átomos do retículo hospedeiro em torno do interstício. O número de vizinhos próximos a qualquer posição do

retículo intersticial é $n = 12$ e $n = 6$ para as geometrias octaédricas e tetraédricas respectivamente nesses casos, a expressão (II.11) tem a forma⁽³⁷⁾:

$$f(Q) = \frac{1}{3\tau_0} \left| 3 - \cos\left(\frac{a}{2} Qx\right) \times \cos\left(\frac{a}{2} Qy\right) - \cos\left(\frac{a}{2} Qx\right) \times \cos\left(\frac{a}{2} Qz\right) - \cos\left(\frac{a}{2} Qy\right) \cos\left(\frac{a}{2} Qz\right) \right|$$

para geometria octaédrica regular e

$$f(Q) = \frac{1}{3\tau_0} \left| 3 - \cos \frac{a}{2} Qx - \cos \frac{a}{2} Qy - \cos \frac{a}{2} Qz \right|$$

para geometria tetraédrica regular.

Para os retículos hospedeiros nos quais a rede intersticial seja tal que, nem todas as posições intersticiais sejam equivalentes, a obtenção da expressão para os alargamentos dos picos quase-elásticos requer a solução de m equações semelhantes a equação II.9, sendo m o número dessas posições não equivalentes. Fazem parte dessa classe de retículos hospedeiros, os materiais tipo b.c.c. (cúbico corpo centrado). Dessa forma e seguindo o mesmo raciocínio para os materiais f.c.c., obtem-se para $S_s^d(\vec{Q}, \omega)$ não uma curva Lorenziana como a expressão II.10, mas uma soma de Lorenzianas dada por⁽¹⁸⁾

$$S_s^d(\vec{Q}, \omega) = \sum_{i=1}^m \alpha_i(\vec{Q}) \times \frac{f_i(\vec{Q})}{|f_i(\vec{Q})|^2 + \omega^2}$$

onde os fatores $\alpha_i(\vec{Q})$, são pesos associados à cada Lorenziana de cada posição intersticial não equivalente.

Para o caso de materiais em que a distribuição não seja regular como em monocristais, mas isotrópica, os saltos executados pelo átomo de hidrogênio nessa distribuição são aleatórios e o produto escalar $\vec{Q} \cdot \vec{\ell}$, deve levar em conta essa aleatoriedade. Nesse caso, a somatória da expressão II.11 é substituída pela integral e obtém-se como resultado:

$$f(Q) = \frac{1}{\tau_0} \left| 1 - \frac{\text{sen } Q\ell}{Q\ell} \right| \quad (9,37) \quad (\text{II.14})$$

sendo \bar{l} e τ_0 , valores médios ou efetivos para a distância de salto e tempo de residência respectivamente, os quais coincidem com a distância geométrica entre interstícios e com o tempo de permanência no interstício, somente no caso de redes intersticiais para os quais os sítios sejam todos equivalentes, como é o caso da rede intersticial, por exemplo, do paládio.

III. A AMOSTRA E O ARRANJO EXPERIMENTAL

III.1- A LIGA INTERMETALICA $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$

A liga $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$ utilizada nesse trabalho, foi produzida pela firma "Gesellschaft für Elektrometallurgie" a pedido da Daimler-Benz.

As principais impurezas nos materiais de partida são: 0,5%Al, 0,1%C e 0,02%Si no Titânio; 0,02%Fe e 0,003%Si no Manganês; 0,3%Al, 0,25%Fe e 0,1%Si no Cromo e no Zircônio. Após um processo de fundição por indução em atmosfera de Argônio, a liga resultante $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$ continha menos do que 0,05% de O e de N. Esses valores referem-se a porcentagem em massa.

A determinação da estrutura cristalográfica dessa liga e a verificação de sua homogeneidade, foram realizadas pela técnica de difração de Raios-X, cujos resultados demonstraram tratar-se de um composto com estrutura hexagonal C-14, semelhante a do composto $ZrMn_2$ o qual possui uma célula unitária, com 12 átomos e 68 interstícios. Com base nos parâmetros cristalográficos obtidos nessa medida, foi determinada a densidade da liga cujo valor é de $6,4 \text{ g/cm}^3$.

A liga foi triturada mecanicamente de modo a facilitar o processo de hidrogenação, obtendo-se um pó cuja dimensão média dos grãos, determinada por meio de estudos realizados com microscópio eletrônico, é da ordem de 100μ . Essa liga foi então submetida ao processo de hidrogenação e sua superfície tratada convenientemente. Esses processos estão descritos nos itens seguintes:

III.2- PREPARAÇÃO DA AMOSTRA HIDROGENADA

III.2.1- CONSIDERAÇÕES SOBRE O PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO

A reação do gás hidrogênio com um metal "M", da qual resulta um hidreto MH_s , pode ser expressa pela seguinte relação⁽²⁸⁾:



onde a transição à MH_s (\rightarrow) é o processo de absorção do hidrogênio pelo metal, e o processo inverso (\leftarrow) é o de liberação. A grandeza s é igual a 1 para monohidreto, 2 para dihidreto, etc. A formação desse hidreto MH_s a partir da reação do metal M com o gás hidrogênio H_2 , é precedida pela dissociação da molécula de hidrogênio H_2 na superfície do metal⁽³⁵⁾. A facilidade ou dificuldade dessa dissociação estão associadas às condições da superfície do metal. Camadas de óxido e a presença de outros gases na superfície do metal podem inibir a dissociação⁽⁶⁾. Nesse caso, para facilitar a ocorrência da reação, torna-se necessário o emprego de técnicas para a remoção dessas camadas, tais como, deixar a amostra em alto vácuo sob aquecimento ou não, atacar a superfície com ácidos e até mesmo, como no caso do Nióbio, após esses tratamentos, metalizar sua superfície com um fino filme de Paládio para prevenir a reconstrução da camada de óxido, ao contacto com a atmosfera⁽⁶⁾.

Denomina-se Ativação da Superfície, os processos para obtenção de uma superfície limpa, pronta para receber o hidrogênio⁽²⁹⁾. A técnica empregada para a ativação da superfície da liga utilizada nesse trabalho - $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$ - será descrita no ítem III.2.3.

Por outro lado, a probabilidade de hidrogenação é proporcional à área do metal ou liga exposta ao hidrogênio. Por esta razão, é mais conveniente trabalhar-se com a amostra na forma de pó, pois a relação área/volume para uma amostra nessa forma, é muito superior que na forma de um bloco.

O progresso da reação descrita pela expressão III.1, pode ser estudado por meio das curvas isotérmicas de um certo

sistema metal-hidrogênio em particular, as quais são determinadas medindo-se a pressão de equilíbrio como função da concentração do hidrogênio no metal em uma certa temperatura $T^{(29)}$. Essas curvas isotérmicas apresentam, em geral, para os sistemas metal-hidrogênio o aspecto mostrado na figura III.1. No

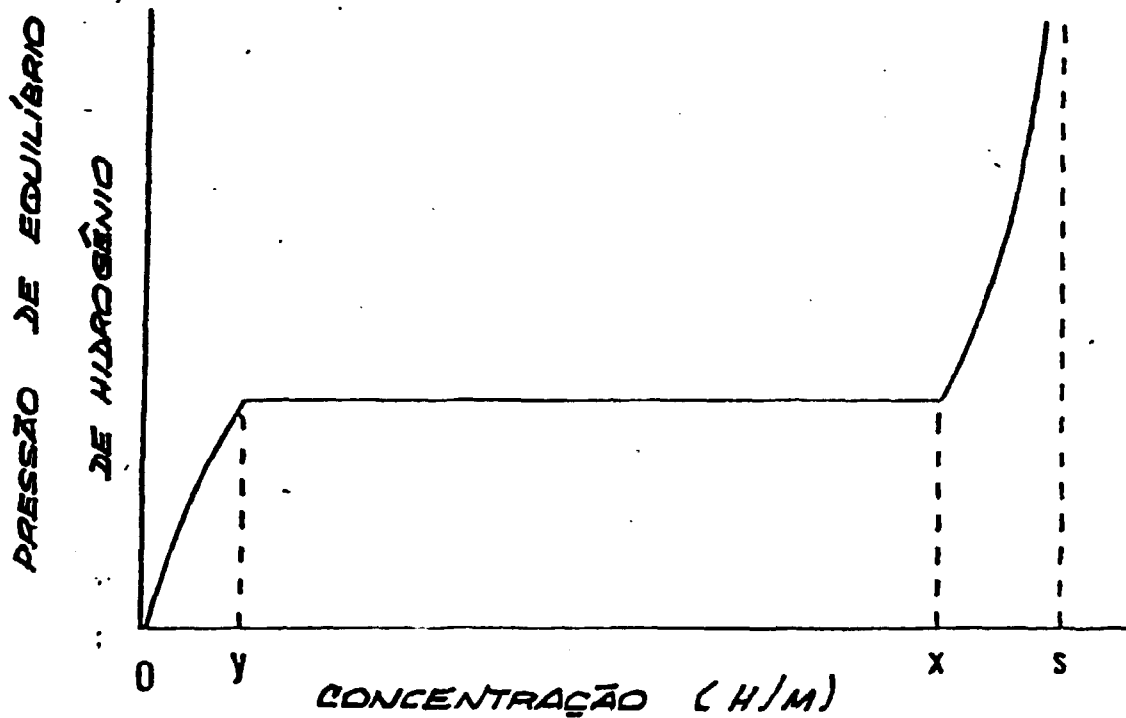
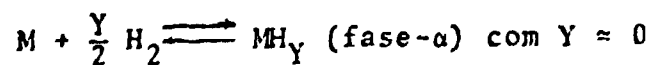
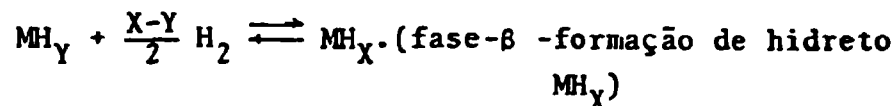


Figura III.1 - Isotérmica pressão-composição.

caso de baixas concentrações de hidrogênio, há uma forte dependência entre a concentração e a pressão do equilíbrio de hidrogênio. Essa região chamada de fase- α , na qual uma pequena fração de hidrogênio pode ser dissolvida, é representada na figura pela porção 0 a Y da curva e pela reação:



O próximo estágio do processo envolve uma região onde a pressão de equilíbrio de hidrogênio é independente da concentração e na qual a fase- α saturada coexiste com a fase- β incompleta com relação à formação do hidreto. No ponto X, toda fase- α foi convertida em fase- β . O patamar Y-X é representado pela seguinte reação:



Com um posterior aumento de pressão, o hidrogênio passa a se dissolver no hidreto MH_X e ocorre novamente uma forte dependência entre a pressão de equilíbrio do hidrogênio e a concentração no hidreto (ponto s no gráfico III.1 com s ~ X). Havendo formação de mais hidretos, mais patamares surgirão nessa mesma curva isotérmica.

Outro aspecto importante no processo de hidrogenação de amostras é o conhecimento da entalpia de formação do hidreto metálico, uma vez que essa grandeza está relacionada com a estabilidade do hidreto e portanto com o grau de dificuldade para sua formação⁽²⁸⁾. A partir de modelos teóricos^(30,31) é possível calcular-se esses valores e, estimar quanto um metal ou liga será estável ou não, relativo à formação do hidreto. É evidente a importância do conhecimento prévio dessa grandeza no preparo de novos compostos metálicos a serem utilizados como armazenadores de hidrogênio.

No caso da liga $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMn}$, estima-se esse valor da entalpia de formação, como sendo $\Delta H = -5\text{Kcal/molH}_2$, indicando ser uma liga relativamente instável.

III.2.2- SISTEMA DE HIDROGENAÇÃO

O sistema de hidrogenação da amostra foi projetado de maneira a permitir a realização de três processos: Ativação da Superfície, Hidrogenação e o posterior tratamento da

superfície da amostra cuja finalidade é prevenir a fuga do hidrogênio absorvido pela liga armazenadora.

O sistema convencional para essa finalidade, consta basicamente de um recipiente de aço inoxidável onde é inserida a amostra a ser hidrogenada, um sistema de alto vácuo, manômetros, válvulas e um cilindro contendo hidrogênio de alta pureza. Um diagrama esquemático do sistema é mostrado na figura III.2. O sistema de alto vácuo, composto por duas bombas, uma mecânica e outra turbo molecular, permite atingir no sistema em questão pressões de até 10^{-7} mbar. As válvulas utilizadas, em número de quatro, são projetadas para trabalhar tanto em vácuo como sujeitas a altas pressões. Os tubos associados ao sistema são de aço inoxidável, de pequeno diâmetro, os quais resistem a pressões internas superiores a 100bar. O manômetro é do tipo de membrana, de alta sensibilidade e trabalha num intervalo de pressão de 0 a 200 bar. Todas as conexões do sistema, entre os tubos e as válvulas e os instrumentos são metálicas, de modo a resistirem às altas pressões de hidrogênio, não apresentando problemas quando o sistema é evacuado. Há ainda um filtro sobre o tubo porta-amostra, cuja finalidade é evitar que os pequenos grãos da amostra penetrem no sistema de alto vácuo ao se realizar o processo de evacuação.

O hidrogênio é admitido no recipiente que contém a amostra pela válvula 1 e o vácuo é realizado pela válvula 2. Outros gases podem ser admitidos pela válvula 3. A válvula 4, de duplo estágio, está conectada ao reservatório que contém o gás hidrogênio a uma pressão de 150 bar.

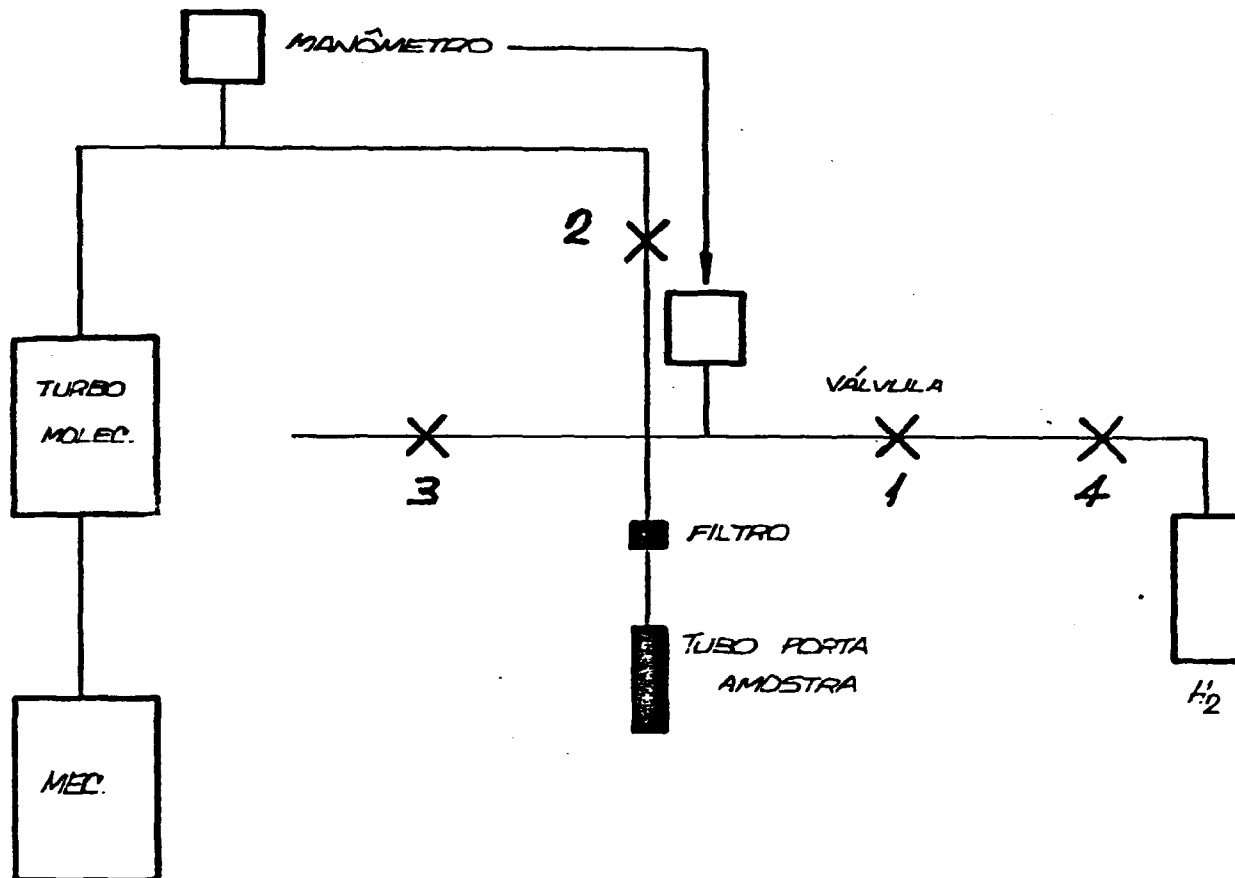


Figura III.2- Esquema do sistema de hidrogenação.

III.2.3- HIDROGENAÇÃO DA AMOSTRA

Uma massa de 10 gramas da liga em pó de $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$ foi depositada em um recipiente de aço inoxidável e levada em seguida ao sistema de hidrogenação, onde foi inicialmente submetida, durante duas horas, a um vácuo de 10^{-7} mbar, como parte do processo de Ativação da Superfície. Após esse tempo, a amostra foi exposta a uma pressão de 25 bar de hidrogênio de pureza 99,9996%. A liga em pó não absorveu qualquer quantidade a temperatura ambiente devido, como já salientado, ao estado da superfície dos grãos da liga.



Figura III.3a - Fotografia da superfície do $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$, obtida com o auxílio de um microscópio eletrônico.



Figura III.3b- Fotografia da superfície do composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ após 3 ciclos de carregamento e descarregamento do hidrogênio, obtida com o auxílio de um microscópio eletrônico.

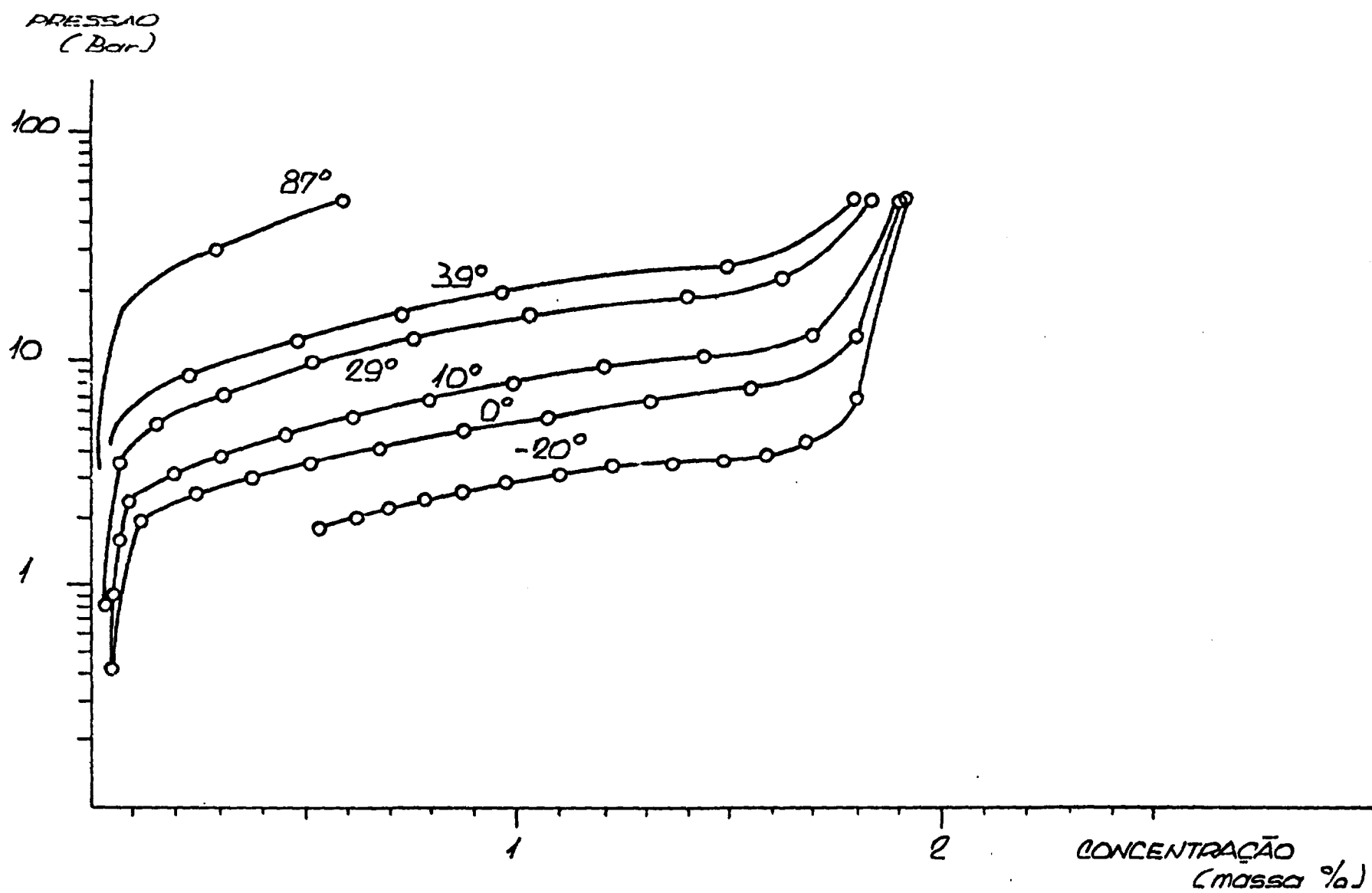


Figura III.4 - Isotérmicas pressão-composição para o composto $Ti_{0.8}Zr_{0.2}CrMnH_x$

Em uma segunda tentativa, utilizou-se uma pressão de hidrogênio de 82 bar e nesse caso, a amostra reagiu. Após 100 minutos, a pressão interna de hidrogênio no sistema passou a ser 68 bar.

Trabalhando-se em altas concentrações de hidrogênio, os grãos do pó da liga, ao absorverem o gás, sofrem uma dilatação interatômica suficiente para quebrá-los. Dessa forma, o processo de quebra dá origem a novas superfícies completamente limpas, portanto ativadas. Essas superfícies facilitam o processo de absorção do hidrogênio. A quantidade de hidrogênio contida na amostra é então retirada e um segundo carregamento é feito. Repetindo-se esse processo, após alguns ciclos de carregamento e descarregamento pode-se obter uma amostra completamente homogênea. Esse procedimento foi adotado para a amostra em estudo e após 3 ciclos, essa se desintegrou em um pó fino constituído de partículas de dimensões da ordem de $-0,5\mu$ como pode ser observado nas fotografias apresentadas nas figuras III.3a e III.3b, obtidas com o auxílio de um microscópio eletrônico.

O carregamento final de hidrogênio foi realizado partindo de uma pressão inicial de 78 bar. Após 100 minutos, a pressão do sistema decresceu até estabilizar em 46 bar. De acordo com as curvas isotérmicas para o composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_x$ mostradas na figura III.4, essa pressão de equilíbrio resulta em uma concentração de hidrogênio de aproximadamente 2% em massa, correspondendo ao composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$.

A exposição dessa amostra à atmosfera, após ter sido realizada a hidrogenação, é perigosa uma vez que a amostra além de liberar o gás hidrogênio absorvido, sofrerá à temperatura ambiente uma rápida oxidação em consequência das superfícies limpas surgidas no processo de hidrogenação, liberando grande quantidade de calor em presença de hidrogênio. Entretanto, no caso da presente amostra é possível proceder-se a desativação da superfície por meio de um processo de oxidação realizado a baixas temperaturas. Nestas condições, a oxidação da amostra é lenta e o hidrogênio contido em seu interior encon

tra-se praticamente imóvel, conforme previsto pela lei de Arrhenius.

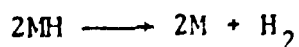
Esse processo de desativação, foi realizado da maneira descrita abaixo.

Após a pressão interna do sistema ter atingido o valor constante de 46 bar, o recipiente que contém a amostra, foi mergulhado em nitrogênio líquido durante aproximadamente duas horas, para diminuir a temperatura da amostra até 77K. Então, o sistema foi evacuado até uma pressão de 10^{-7} mbar e, a seguir, introduziu-se o oxigênio no sistema. Esse gás foi mantido em contacto com a amostra por um período de quatro horas. Por esse procedimento, a amostra foi selada por uma fina camada de óxido. Na etapa seguinte deixou-se a amostra retornar à temperatura ambiente, sendo então aberto o sistema e a amostra exposta à atmosfera, sem qualquer perigo.

III.2.4- DETERMINAÇÃO DE ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DA AMOSTRA $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$

Para verificar o intervalo de temperatura no qual a camada de óxido resultante do processo de desativação da superfície dos grãos da liga é efetiva para a retenção do hidrogênio, foi feita uma análise termo-diferencial-D.T.A.- da amostra hidrogenada. A análise foi feita de maneira padronizada, sendo usada para referência de temperatura uma amostra de Al_2O_3 .

Aquecendo-se a amostra hidrogenada, em certa temperatura haverá liberação do hidrogênio contido em seu interior, dando origem a uma reação endotérmica representada por:



Nesse instante, surge um pico no gráfico de $\Delta T(T_{\text{padrão}} - T_{\text{amostra}}) \times T_{\text{padrão}}$, que caracterizará a liberação do hidrogênio pela amostra. Os resultados dessa medida estão apresentados na figura III.5.

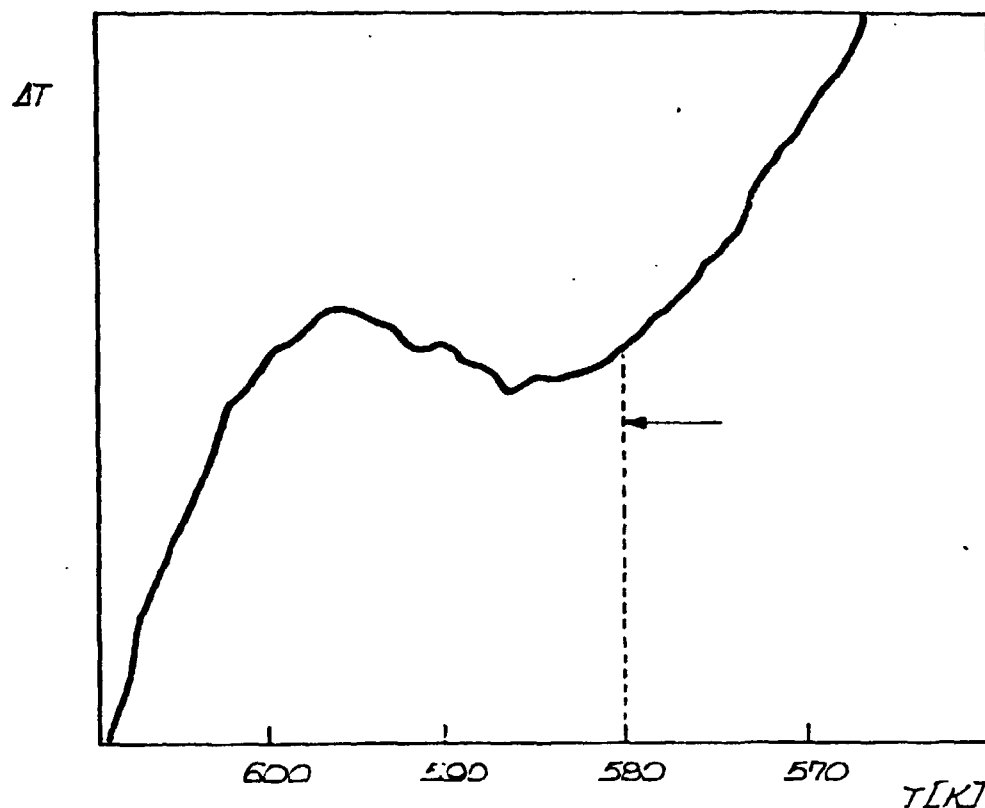


Figura III.5- Análise termo-diferencial para o composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ após oxidação.

Da análise dessa figura concluímos que a camada de óxido evita a liberação do hidrogênio pela amostra até a temperatura de 580K; esse valor da temperatura é o limite superior, no qual a amostra poderá ser submetida durante a realização das medidas de espalhamento de nêutrons.

O conteúdo de hidrogênio na liga $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$, foi determinado por extração a quente e volumetria, utilizando um sistema semelhante ao usado para a hidrogenação, descrito anteriormente. A principal diferença entre os dois sistemas consiste na inclusão, no sistema para a determinação do conteúdo de hidrogênio na amostra, de um recipiente com volume conhecido, associado a um manômetro de alta precisão.

O princípio da análise consiste no aquecimento de uma certa massa conhecida do material hidrogenado, causando a

liberação do hidrogênio nele contido. O gás se expande ocupando o recipiente de volume conhecido V_c . Ao iniciar o processo de análise, esse recipiente se encontra em alto vácuo. A admissão do hidrogênio liberado pela amostra a uma certa temperatura, causa nesse recipiente um aumento de pressão ΔP_i , mantido a temperatura ambiente T . É feito novamente vácuo no recipiente e uma nova quantidade de hidrogênio é admitida. Esse ciclo se repete até que o manômetro não registre a presença de hidrogênio liberado pela amostra. Terminados os ciclos, determina-se a massa de hidrogênio contida na amostra por meio da equação:

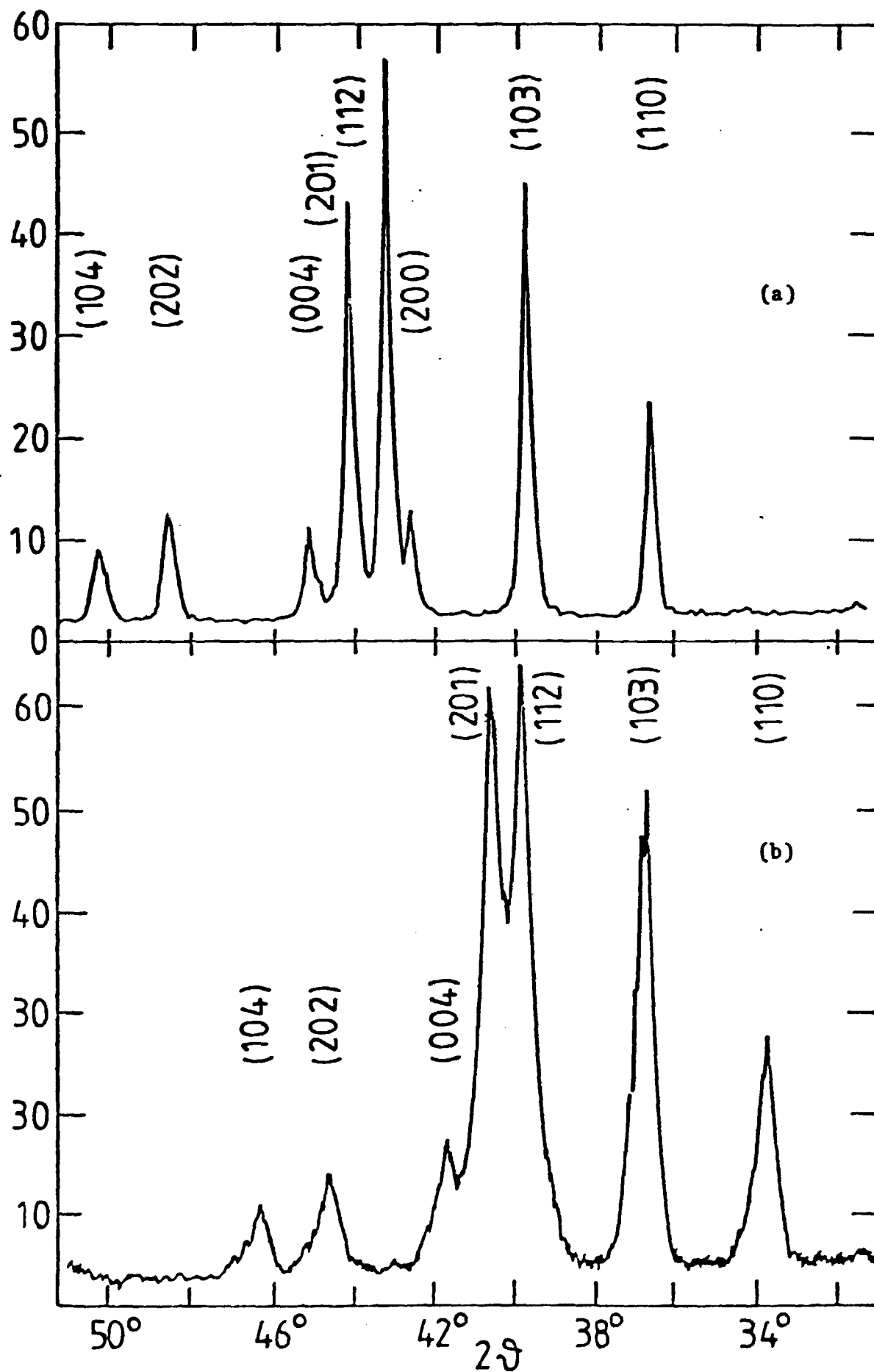
$$\sum_{i=1}^m \Delta P_i \times V_c = \sum_{i=1}^m n_i \times R \times T$$

sendo m o número de ciclos realizados.

Utilizou-se uma massa de 9mg da amostra hidrogenada e os resultados dessa análise volumétrica indicam que a composição da amostra era $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_{3,1}$ no início das medidas e $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_{3,0}$ no final.

Foram realizados estudos utilizando a técnica de difração de Raios-X, com a finalidade de verificar a presença de apenas uma fase cristalina na liga metálica e se ocorreu alguma variação em sua estrutura devido a presença do hidrogênio. Partes dos difratogramas obtidos para a liga e seu hidreto, são mostrados nas figuras III.6a e III.6b. Em ambas, são observadas apenas os picos característicos da estrutura cristalina hexagonal, indicando, portanto, a existência de apenas uma fase cristalina na liga metálica e que a introdução do hidrogênio não altera a estrutura cristalina, causando somente a dilatação da célula unitária. Os parâmetros da rede cristalina de terminados para a liga foram $a_0 = 4,911\text{Å}$ e $c_0 = 8,059\text{Å}$ e para a amostra carregada $a_0 = 5,311\text{Å}$ e $c_0 = 8,660\text{Å}$. Portanto, em consequência da hidrogenação, o volume da rede se expande em 26%, mas sua estrutura não se modificou. A densidade do composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$, calculada com base nos parâmetros da rede foi de $5,2\text{g/cm}^3$ que é 1,2 vezes menos densa do que a liga

INTENSIDADE (UNIDADE ARBITRÁRIA)



Figuras III.6a - III.6b - Difractogramas de Raios-X da Liga $Ti_{0.8}Zr_{0.2}CrMn$ e do Composto $Ti_{0.8}Zr_{0.2}CrMnH_3$. (Linha Cu-K α).

$Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$. Convém salientar que esses valores se referem à densidade da liga ou do composto na forma compacta e não na forma de pó.

III.3- ESPECTRÔMETRO DE RETROESPALHAMENTO DE NÊUTRONS

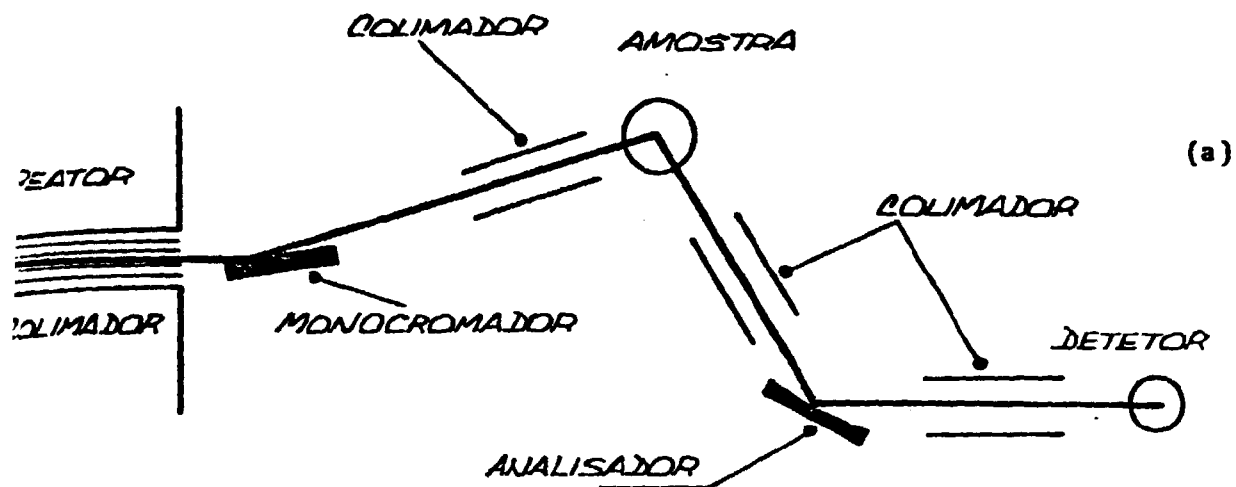
III.3.1- CONSIDERAÇÕES GERAIS

Como foi discutido anteriormente, a análise da componente quase-elástica do espectro de nêutrons espalhados por um material hidrogenado fornece informações importantes a respeito da dinâmica do hidrogênio absorvido no material. Essa análise se refere à determinação dos alargamentos, em energia, dos picos quase-elásticos os quais para muitos materiais hidrogenados, em especial o composto do presente trabalho, apresentam valores da ordem de $0,1 \times 10^{-6}$ eV. e até menores. Para o estudo desses processos que envolvem pequenas transferências de energia, é necessário utilizar-se espectrômetros de alta resolução.

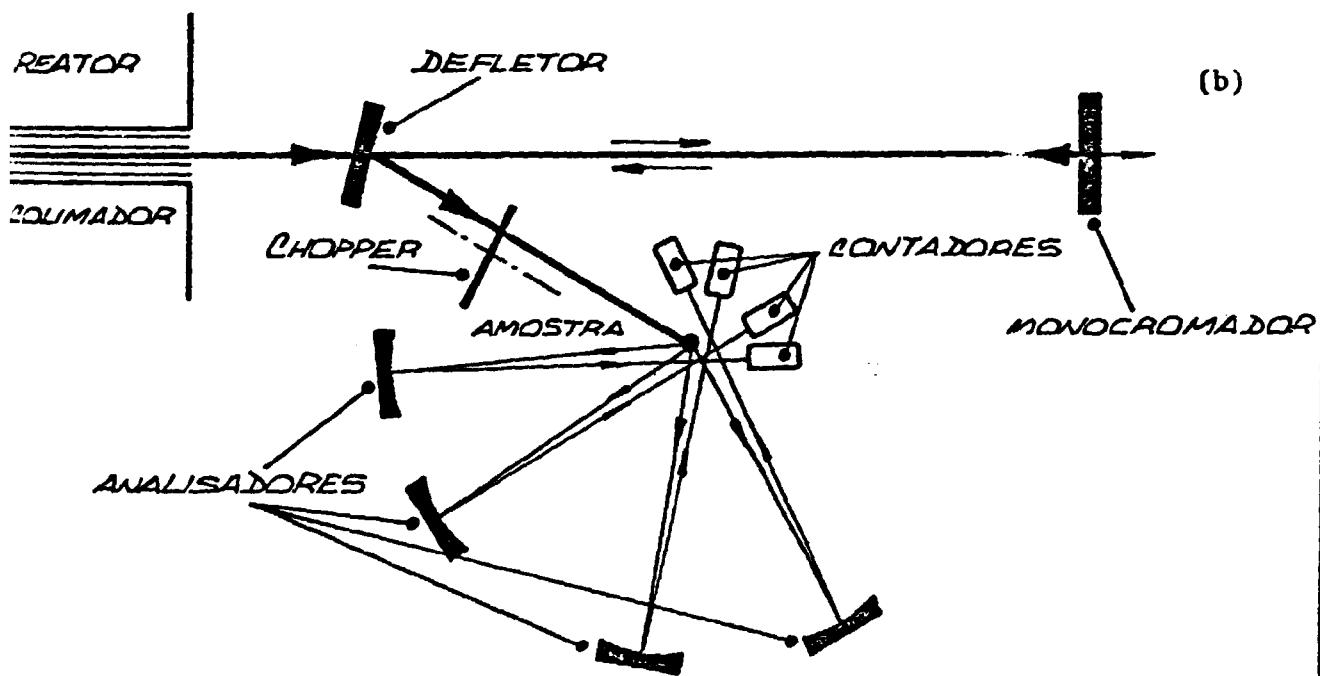
Os espectrômetros de nêutrons construídos até 1970 não possuíam resolução melhor do que 10^{-5} eV. O espectrômetro de retroespalhamento proposto por H. Maier Leibnitz apresenta resolução que é mais do que uma ordem de grandeza melhor que a dos espectrômetros desenvolvidos anteriormente, permitindo a determinação de alargamentos da linha quase-elástica, correspondente a trocas de energia menores do que $0,01 \times 10^{-6}$ eV.

O espectrômetro de retroespalhamento é, em princípio, similar a um espectrômetro de três eixos, fig. III.7^(1,5,20). Entretanto, em alguns pontos, existem diferenças de projeto e operação, sendo as mais importantes:

- 1) O espectrômetro de retroespalhamento (ou espectrômetro π), trabalha em ângulos de Bragg próximos a 90° permitindo, como será visto, a obtenção de feixes de nêutrons extremamente monocromatizados.



(a)



(b)

Figuras III.7a - III.7b - Comparação entre os Espectrômetros de Nêutrons: 3 Eixos e Retroespalhamento.

- 2) A análise em energia dos nêutrons espalhados pela amostra também é realizada por retroespalhamento.
- 3) A energia dos nêutrons incidentes na amostra, não é variada modificando-se o ângulo entre a direção do feixe incidente no monocromador e uma de suas direções cristalográficas, como no espectrômetro de três-eixos, mas por meio do efeito Doppler no monocromador, causado por um movimento vibratório desse, na direção ao longo do feixe de nêutrons incidente.
- 4) O ângulo de espalhamento entre o feixe de nêutrons incidente e emergente do cristal analisador é mantido constante. Dessa forma, são analisados em energia somente os nêutrons que após o processo de espalhamento pela amostra, obedecerem a condição energética dada pela expressão III.2.

$$E_A = E_M + \delta E_D + \delta E_S \quad (\text{III.2})$$

onde,

- E_M e E_A representam a energia dos nêutrons que sofreram espalhamento de Bragg no monocromador estático e no cristal analisador respectivamente.
- δE_D = variação de energia existente no feixe incidente na amostra, devido ao efeito Doppler do monocromador.
- δE_S = fração da energia ganha ou perdida pelos nêutrons durante o processo de espalhamento.

Portanto, se um espectro de nêutrons com energias compreendidas no intervalo $E_M + \delta E_D$ incide na amostra, somente os nêutrons que no processo de espalhamento perderem ou recebem

rem a quantidade de energia igual à recebida ou cedida no processo de monocromatização ($\delta E_s = \delta E_D$), terão condições de serem analisados em energia pelos cristais analisadores e atingirem os detectores.

A resolução desse espectrômetro pode ser estimada a partir de expressão de Bragg:

$$\lambda_0 = 2d \operatorname{sen} \theta \quad \text{ou} \quad \tau = 2k_0 \operatorname{sen} \theta \quad \text{com} \quad \tau = \frac{2\pi}{d} \quad \text{e} \quad \kappa_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$$

Calculando-se a derivada em relação à k obtém-se

$$\frac{\Delta k}{k_0} = \operatorname{cotg} \theta \cdot \Delta \theta + \frac{\Delta \tau}{\tau} = \frac{\Delta E}{E} \times \frac{1}{2} \quad (\text{III.3})$$

onde,

- k_0 representa o vetor de onda do nêutron incidente no monocromador.
- θ = ângulo de Bragg.
- $\Delta \theta$ = representa a divergência angular do feixe de nêutrons e a largura de mosaico do cristal monocromador.

Nos espectrômetros convencionais, a resolução é governada pelo primeiro termo da equação III.3, que é da ordem de 10^{-2} enquanto que o segundo termo é da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} . Dessa forma, procura-se trabalhar nos espectrômetros de retroespalhamento de maneira a reduzir o primeiro termo da equação III.3. A melhor resolução em energia combinada com a melhor intensidade possível de nêutrons ($\Delta \theta$ limita essa intensidade) é obtida reduzindo-se o primeiro termo da equação III.3) a valores de 10^{-4} a 10^{-5} por meio do aumento do ângulo de espalhamento de Bragg no monocromador. Com uma divergência nos colimadores de $\sim 10^{-2}$ rad, esse ajuste requer um ângulo de espalhamento de pelo menos 89° . Nesse ângulo $\operatorname{cotg} 89^\circ \times 10^{-2} \approx 2 \times$

10^{-4} e a resolução de espectrômetro de retroespalhamento pode ser estimada em:

$$\frac{\Delta E}{E} = 0,06\% \equiv \Delta E \approx 1 \text{ eV}$$

III.3.2- DESCRIÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DE RETROESPALHAMENTO DE NÊUTRONS

O espectrômetro de retroespalhamento está instalado a aproximadamente 30 metros do núcleo do reator de pesquisa DIDO, em um guia de nêutrons. O reator trabalha a uma potência de 23MW e fornece um fluxo de nêutrons de algumas unidades de 10^{14} n/s/cm². Um diagrama esquemático do espectrômetro é mostrado na figura III.8.

Os nêutrons necessários ao experimento são conduzidos do reator ao espectrômetro por meio do guia de nêutrons. Este é um colimador cujas paredes são constituídas por placas de vidro niqueladas. A condução dos nêutrons é conseguida por meio de um grande número de reflexões dos nêutrons nas placas. Sendo o ângulo de espalhamento menor do que o ângulo crítico para esse material, ocorre o fenômeno de reflexão total havendo, portanto, pequena redução na intensidade do feixe emergente do reator. No experimento são utilizados nêutrons de $6,28\text{\AA}$ cujo ângulo crítico para reflexão total no níquel é $\theta_{cT} = 1,07 \times 10^{-2} \text{ rad}(0,6^\circ)$.

A radiação de fundo no local onde o espectrômetro está instalado, é muito baixa, cerca de 10 contagens por hora, em consequência da grande distância que esse se encontra do reator.

O feixe policromático de nêutrons, oriundo do guia, incide inicialmente, no cristal monocromador do espectrômetro. Esse cristal é composto por pequenos monocristais de silício na forma de pastilhas hexagonais de espessura 0,4mm, cuja superfície de maior área é paralela aos planos (111), coladas em

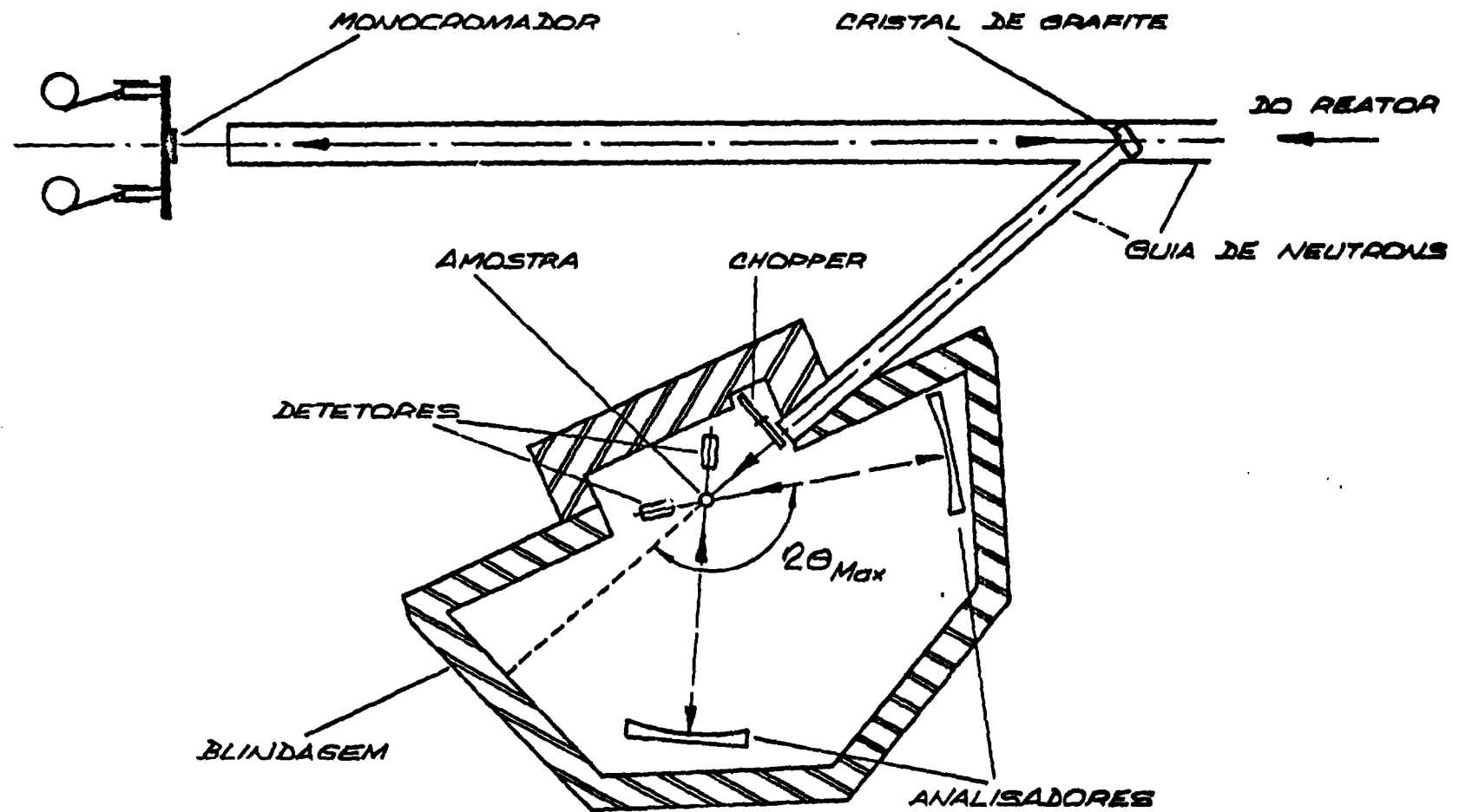


Figura III.8 - Esquema do Espectrômetro de Retroespalhamento.

uma placa de alumínio. Essa está fixada a um sistema eletromecânico cuja função é proporcionar o movimento vibratório ao cristal monocromador de modo a causar o efeito Doppler entre os nêutrons e o cristal. A figura III.9 mostra um esquema do cristal monocromador e do sistema eletromecânico. Se o monocromador estiver estático relativamente ao feixe de nêutrons incidente, somente serão espalhados segundo o ângulo de Bragg de 89° , nêutrons com comprimento de onda $\lambda = 6.28\text{\AA}$ ou de energia $E_M = 2,07 \text{ meV}$. Com o movimento do monocristal o efeito Doppler está presente. Quando o cristal realiza um movimento vibratório com uma frequência ν fixa, sua velocidade translacional $V(t)$ varia entre $V(t) = 0$ e um valor máximo $V(t) = V_{\text{máx}}$, segundo uma lei senoidal relativamente ao tempo t . Para uma dada velocidade máxima, o cristal monocromador causa um alargamento Doppler em energia, δE_D , dado pela relação

$$2\delta E_D = 2E_M \times \frac{V_{\text{máx}}}{v_n}$$

onde v_n é a velocidade do nêutron.

Considerando que a velocidade do monocromador varia no intervalo $0-V_{\text{máx}}$, estarão portanto presentes no feixe emergente do cristal monocromador, nêutrons com energias entre $E_M - \delta E_D$ e $E_M + \delta E_D$. Para esse espectrômetro, valores típicos da frequência são 3Hz correspondendo a uma velocidade máxima de, aproximadamente, 1,0m/s e, portanto, a um alargamento em energia máximo de $2\delta E_D = 9 \times 10^{-3} \text{ meV}$, para nêutrons de energia $E_M = 2,07 \text{ meV}$.

Parte do feixe retroespalhado é difratado na direção da amostra por meio de um monocristal de grafite pirolítico (planos 002 paralelo à face), situado à cerca de 6 metros do monocromador. O cristal de grafite possui largura de mosaico de $0,4^\circ$; desse modo todos os nêutrons provenientes do monocromador podem ser difratados. O feixe difratado é conduzido até a amostra por meio de um outro guia de nêutrons semelhante ao descrito anteriormente. Entre o final desse guia de nêutrons e a amostra, está instalado um pulsador de nêutrons ("Chopper"), cuja função será descrita abaixo e um monitor de nêutrons constituído por uma câmara de fissão com uma eficiência de detecção de 0,7%. O feixe monocromático incidente, de dimensões

de 3 x 3cm apresenta na posição da amostra um fluxo de 10^3 n/s/cm².

Os nêutrons espalhados pela amostra são analisados em ângulo e em energia por meio de cristais analisadores. Os cristais analisadores são constituídos por cristais de silício na forma de pastilhas hexagonais idênticas às usadas no cristal monocromador, isto é, planos (111) paralelos à face de maior área (2,6cm²) e uma espessura de 0,4mm. Essas pastilhas são coladas em uma superfície curva, de raio 1,5 metros, em painéis de alumínio ou celeron, de dimensões 45 x 45cm, contendo cada painel cerca de 800 dessas pastilhas. Um desses painéis é mostrado de forma esquemática na figura III.10. Esses painéis, em número de 6, permitem que a análise dos nêutrons espalhados seja feita simultaneamente em 4 ângulos de espalhamentos diferentes. Os painéis sustentados por trilhos metálicos são móveis, possibilitando a realização de medidas em ângulos de espalhamento de 9° a 150° correspondendo a valores do vetor \vec{Q} de $0,15\text{\AA}^{-1} \leq Q \leq 1,92\text{\AA}^{-1}$.

Os nêutrons provenientes da amostra sofrem nos cristais analisadores, um novo espalhamento de Bragg em 89° e são registrados por detectores de ³He com uma polegada de diâmetro, situados no centro de curvatura desses analisadores focalizados próximo à posição da amostra.

O "Chopper", citado anteriormente, transforma o feixe monocromático contínuo em feixe pulsado. Um dispositivo eletrônico trabalhando sincronizado com o "Chopper", controla os equipamentos de contagem associados de maneira que sejam contados somente os nêutrons espalhados e que foram analisados, impedindo a contagem dos nêutrons que, após serem espalhados, atingem diretamente o detector.

Um sistema "Chopper"-dispositivo eletrônico realiza uma medida do tempo de voo, isto é, o tempo gasto pelo nêutron desde o instante que passa pelo "Chopper" até atingir o detector, após ter sido espalhado pela amostra e ser difratado pelos cristais analisadores.

O controle do espectrômetro, a aquisição e o armazenamento dos dados são feitos por meio de um computador PDP-8. O espectrômetro dispõe de um sistema criostato-forno que permite a realização de medidas com variação da temperatura da amostra entre 4K e 400K.

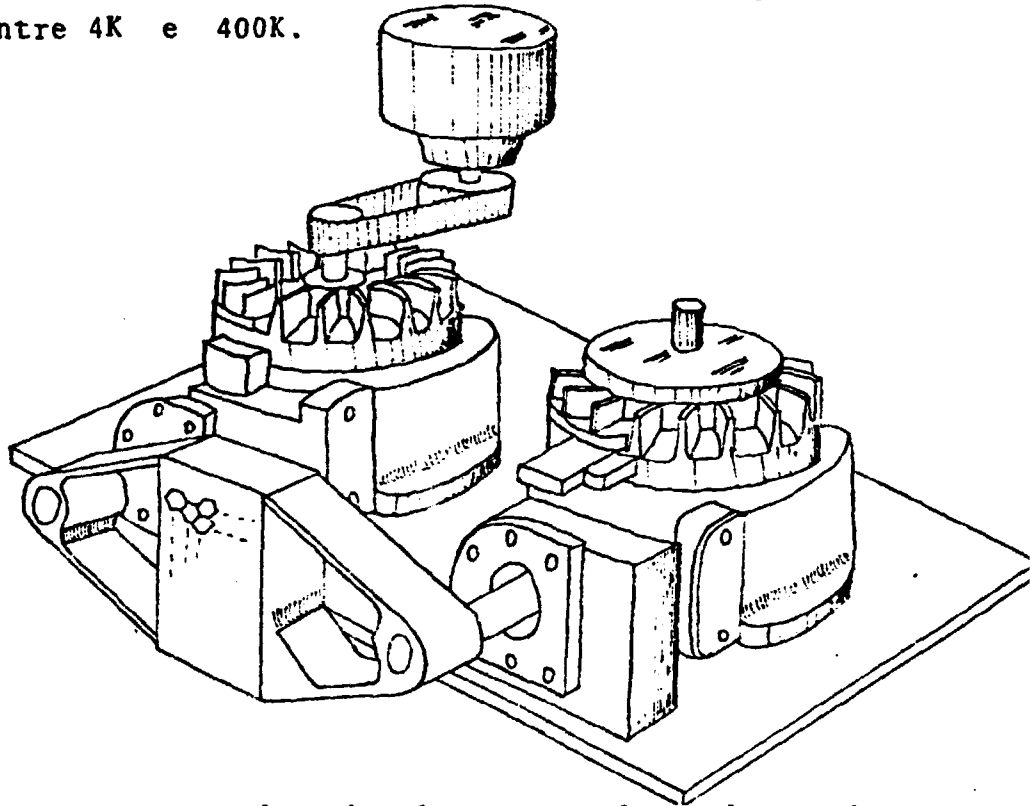


Figura III.9 - Esquema do cristal monocromador e do sistema eletromecânico.

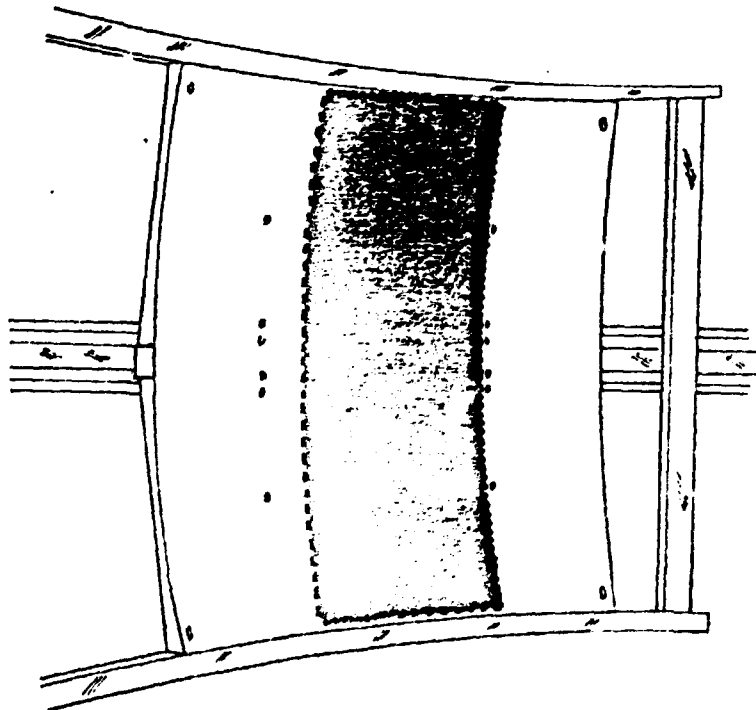


Figura III.10 - Esquema de um cristal analisador.

IV. OBTENÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

IV.1. PROCEDIMENTOS PRELIMINARES

IV.1.1 - ESCOLHA DO PORTA-AMOSTRA

O material que deve ser confeccionado o porta-amostra e as suas dimensões, foram convenientemente escolhidos de modo a minimizar sua contribuição à radiação de fundo e proporcionar um melhor aproveitamento de feixe de nêutrons incidente na amostra em termos de geometria e de intensidade. Como é usual em experiências que envolvam nêutrons, o porta-amostra foi confeccionado em alumínio, devido ao fato desse material apresentar baixa secção de choque para nêutrons lentos ou seja $\sigma_T = 2$ barn para $E = 2,07$ meV. Dessa forma, sua contribuição para a radiação de fundo é desprezível, pois a secção de choque para espalhamento incoerente é baixa. Além disso, as reflexões de Bragg ($\lambda = 2d \sin \theta$) não ocorrem para os nêutrons incidentes com comprimento de onda $6,28 \text{ \AA}$, pois nesse caso $\lambda > 2d$ mesmo para o plano cristalográfico de maior espaçamento, plano 111- para o qual $d = 2,34 \text{ \AA}$.

Visando o máximo aproveitamento do feixe de nêutrons incidente de dimensões 3×3 cm, o porta-amostra foi projetado de modo a acomodar uma certa quantidade de amostra cujas dimensões sejam maiores que aquela do feixe incidente. Além disso, baseado na secção de choque total do alumínio, estipulou-se uma espessura de 0,04 mm para as paredes do porta-amostra, correspondendo a uma atenuação do feixe inicial menor do que 0,1%, garantindo que praticamente todo o feixe interaja com a amostra. Quanto à espessura da amostra esta é determinada por um balanço competitivo entre duas variáveis: a intensidade do feixe espalhado pela amostra e o efeito de espalhamento múltiplo (Capítulo V). Esse efeito torna-se desprezível para amostras que apresentam transmissão para nêutrons ($I_{\text{Detectada}}/I_{\text{incidente}}$) superior a 95%. Nesse caso, somente 5% dos nêutrons incidentes na amostra seriam espalhados, o que re

sultaria uma experiência demorada, mesmo utilizando-se reatores de alto fluxo ($\sim 10^{14}$ n/s/cm²). Dessa forma, optou-se em utilizar uma amostra que possua uma transmissão de aproximadamente 75% sabendo-se que a análise de dados seria dificultada pela correção do efeito de espalhamento múltiplo. Cálculos teóricos indicam que uma amostra de $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ terá transmissão de 75% se possuir uma espessura aproximada de 0,8 mm.

Com esses dados, projetou-se o porta-amostra mostrado na figura IV.1. É composto por dois circuitos de 2,5 cm de raio em alumínio, um dos quais contem uma depressão de -0,8 mm onde é depositada a amostra. Quando sobrepostos, os dois círculos determinam a espessura da amostra. Esse porta-amostra contem em sua periferia, um anel de teflon cuja finalidade é evitar a perda da amostra, composta por pequenos grãos de tamanho aproximado 0,5 μ . Foi feito no porta-amostra, um pequeno orifício para acomodar um termo-par cuja finalidade é controlar a temperatura da amostra contida em seu interior.

Uma vez confeccionado, o porta-amostra foi levado ao espectrômetro para uma verificação experimental da transmissão de nêutrons da amostra contida em seu interior. Comprovou-se que a transmissão era de 76% correspondendo a uma espessura de 0,7 mm de amostra.

IV.1.2 - DETERMINAÇÃO DO INTERVALO DE TEMPERATURA DE TRABALHO

O espectrômetro do retroespalhamento, foi projetado para se observar com excelente resolução, pequenas trocas de energia.

O alargamento $f(Q)$ dos picos quase-elásticos de acordo com a expressão V.1 é função da troca de quantidade de movimento Q sofrida pelo nêutron durante o processo de espalhamento pelo hidrogênio e da temperatura T da amostra. Como esse alargamento é característico para cada sistema metal-hidrogênio, determinou-se então o intervalo de temperatura no qual o espectrômetro do retroespalhamento é sensível à observação do processo de difusão no composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$, ou seja das va

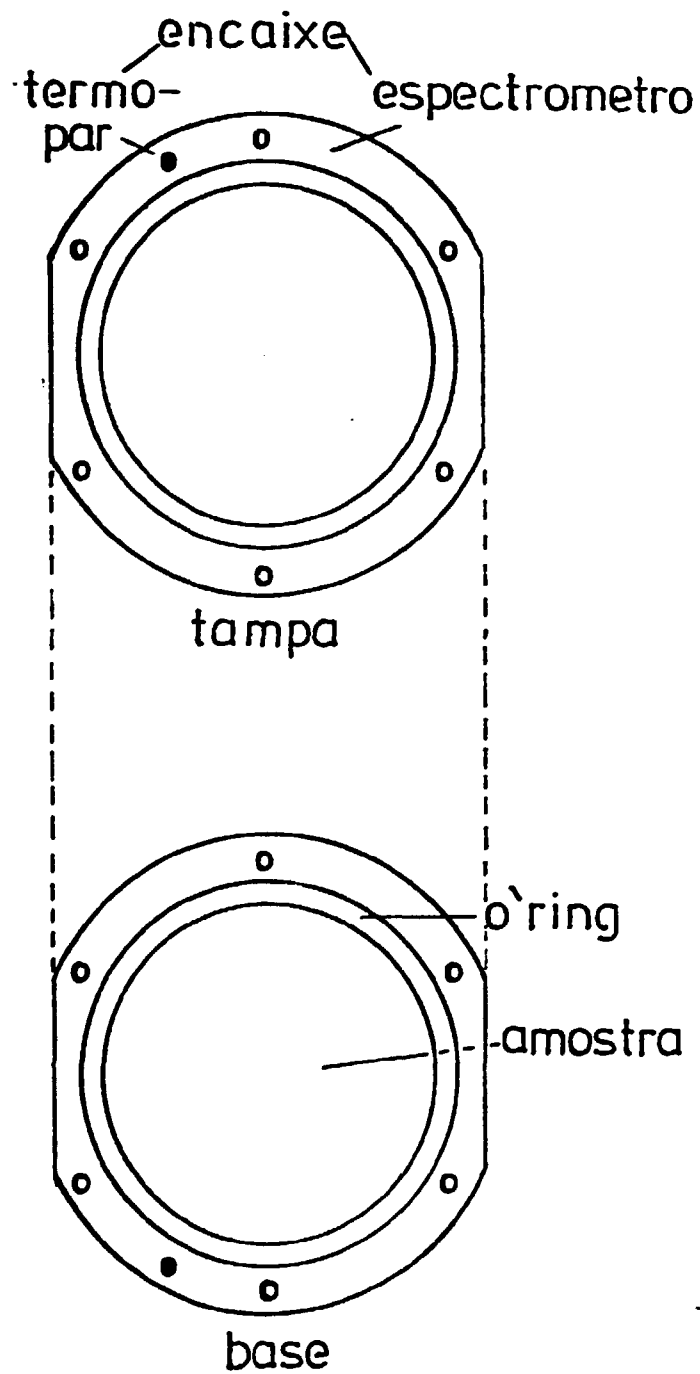


Figura IV.1. Desenho do Porta-Amostra Utilizado nas Medidas de Espalhamento de Nêutrons.

riações de $f(Q)$ relativamente a Q e a temperatura. O método utilizado para essa determinação foi observar-se em uma janela fixa em energia a variação da intensidade de uma série de picos quase-elásticos, obtidos para um determinado valor da troca de quantidade de movimento Q , em função da variação da temperatura. Os alargamentos dos picos quase-elásticos aumentam com o aumento da temperatura e como a medida de intensidade está sendo feita com uma janela fixa, espera-se que parte da intensidade se situe fora da janela para as medidas realizadas em temperaturas mais altas. A limitação da sensibilidade para o caso de altas temperaturas, é causada pela não definição do pico quase-elástico dentro da janela fixa em energia, enquanto que para o caso de baixas temperaturas embora o pico quase-elástico esteja bem definido, a largura $f(Q)$ a ele associada é tão pequena que é impossível distingui-la da resolução do espectrômetro.

Para a realização desse experimento, 5,00 g da liga hidrogenada foram encapsuladas no porta-amostra de alumínio já descrito no item IV.1.1 e ambos foram levados ao espectrômetro. A janela em energia foi fixada em 0,6 μev . Foram realizadas duas medidas simultâneas, no sentido de se determinar essas variações para dois espectros quase-elástico, um relativo a troca de quantidade de movimento $Q = 0,32 \text{ \AA}^{-1}$ e outro para $Q = 1,85 \text{ \AA}^{-1}$. A variação da intensidade integrada para esses dois picos em função da temperatura é mostrado na figura IV.2. Pode-se observar dessa figura que até aproximadamente 200 K as medidas não poderão ser realizadas pois o alargamento $f(Q)$ dos picos quase-elásticos se confundem com a resolução do espectrômetro. Entre 200 K a 350 K o espectrômetro é sensível às variações de intensidade e é nesse intervalo de temperatura que serão realizadas as medidas. A partir de 350 K, é de se esperar problemas na análise de $f(Q)$ pois o pico quase-elástico torna-se largo demais refletindo uma difusão muito rápida e a intensidade desse pico tende a zero dentro da janela de energia do espectrômetro. É conveniente salientar que essa temperatura máxima de trabalho, de aproximadamente 350 K, é compatível com a temperatura onde ocorre a liberação de hidrogênio pela amostra (-580K), determinada pela análise diferencial de temperatura, D.T.A.

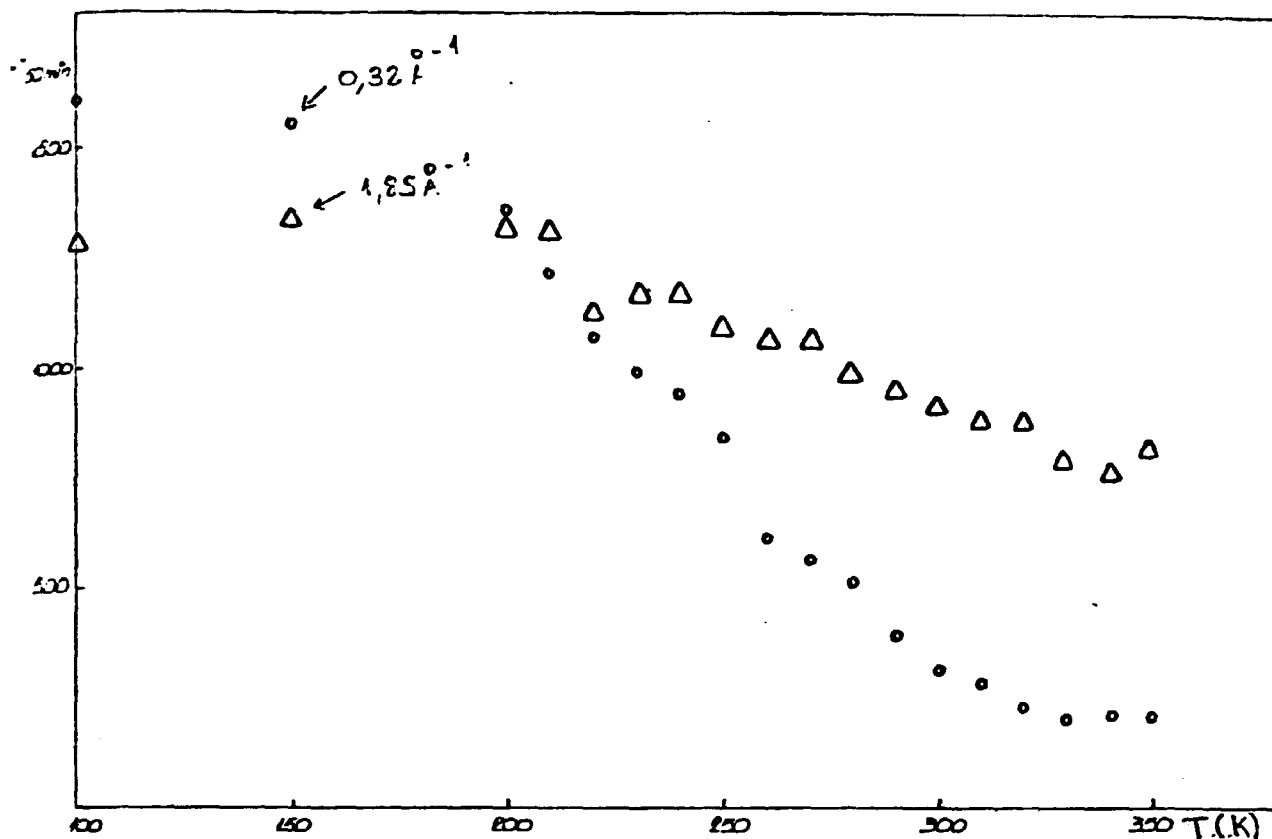


Figura IV.2. Variação da Intensidade dos Nêutrons Espalhados em uma Janela fixa em energia, com a Temperatura.

Cada ponto do gráfico foi obtido em um intervalo de 50 minutos de medida e a temperatura da amostra foi mantida com precisão de $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

IV.2. OBTENÇÃO DOS ESPECTROS, RESOLUÇÃO DO ESPECTRÔMETRO E RADIAÇÃO DE FUNDO

IV.2.1 - OBTENÇÃO DOS ESPECTROS QUASE-ELÁSTICOS DO HÍDROGÊNIO NO COMPOSTO $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMnH}_3$

Uma massa de 5,00 g do composto $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMnH}_3$ foi depositada no porta-amostra, descrito no item IV.1.1, e levado ao espectrômetro do retroespalhamento.

Os espelhos de silício desse espectrômetro foram

posicionados em sete posições angulares pré-estabelecidas correspondentes aos seguintes valores de Q : $Q = 0,24\text{\AA}^{-1}$; $0,32\text{\AA}^{-1}$; $0,44\text{\AA}^{-1}$; $0,59\text{\AA}^{-1}$; $1,00\text{\AA}^{-1}$; $1,36\text{\AA}^{-1}$; $1,85\text{\AA}^{-1}$, o termo-par foi instalado ao porta-amostra e ambos foram instalados dentro do criostato de Hélio líquido já citado no Capítulo III. Junto ao suporte do porta-amostra há uma resistência elétrica, cuja finalidade é a de elevar a temperatura da amostra.

Foram realizadas medidas em sete temperaturas diferentes, ou seja 230K, 250K, 270K, 300K, 320K, 340K, 360 cobrindo o intervalo já determinado anteriormente no item IV.1.2, a fim de se poder analisar o comportamento do coeficiente de difusão $D(T)$ em uma ampla faixa de temperatura. Para cada temperatura, foram realizadas medidas nas várias posições angulares. Devido às excelentes características do espectrômetro de retroespalhamento, ou seja a existência de vários espelhos de silício, foi possível a realização de todas as medidas, com apenas dois posicionamentos do conjunto de analisadores e detectores. Em cada etapa foram realizadas:

- 1) Medidas simultâneas para os ângulos correspondentes aos valores de $Q = 0,24\text{\AA}^{-1}$; $Q = 0,32\text{\AA}^{-1}$; $Q = 0,44\text{\AA}^{-1}$ e $Q = 0,59\text{\AA}^{-1}$, variando a temperatura;
- 2) Medidas simultâneas para os ângulos correspondentes aos valores de $Q = 0,59\text{\AA}^{-1}$; $Q = 1,00\text{\AA}^{-1}$; $Q = 1,36\text{\AA}^{-1}$ e $Q = 1,85\text{\AA}^{-1}$, variando a temperatura.

O tempo de medida para cada espectro quase-elástico, oriundo do movimento difusivo do hidrogênio no composto $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMnH}_3$ foi de 40 horas.

IV.2.2 - DETERMINAÇÃO DA RESOLUÇÃO DO ESPECTRÔMETRO

A importância da determinação da resolução do espectrômetro, será salientada no item IV.2.4.

A resolução do espectrômetro, nas posições angulares

res onde foram realizadas as medidas dos espectros quase-elásticos, foi obtida utilizando-se o mesmo porta-amostra que no item anterior. Após o término de cada etapa de medida, resfriou-se a amostra até 50K, temperatura essa, para a qual os átomos de hidrogênio estão praticamente imóveis, não havendo qualquer troca de energia com o nêutron. Qualquer alargamento do pico quase-elástico, nessas condições e atribuído a resolução do espectrômetro. O tempo de medida de cada espectro da resolução foi de 40 horas. A cada espectro foi ajustada uma função Lorentziana tendo-se obtido os seguintes valores para o alargamento, correspondente a resolução:

| | | | | | | | |
|--------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $Q(\text{Å}^{-1})$ | - 0,24 | 0,32 | 0,44 | 0,59 | 1,00 | 1,36 | 1,85 |
| $f(\mu\text{eV})$ | - 0,904 | 0,817 | 0,546 | 0,579 | 0,473 | 0,539 | 0,318 |

IV.2.3 - MEDIDA DA RADIAÇÃO DE FUNDO

A principal fonte de radiação de fundo nas medidas é o espalhamento incoerente do nêutrons provenientes da matriz metálica. Para a determinação da radiação de fundo, uma massa de 4,95 g da matriz metálica sem hidrogênio foi depositada em um recipiente semelhante ao descrito no item IV.1.1 e o conjunto foi levado ao espectrômetro. A radiação de fundo foi medida durante um intervalo de tempo de 40 horas, em cada posição angular e o espectro obtido, será posteriormente subtraído daquele oriundo do composto $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMnH}_3$. As contagens da radiação de fundo são em média 13% da contagem do espectro.

IV.2.4 - DETERMINAÇÃO DOS ALARGAMENTOS $f(Q)$ PARA OS PICOS QUASE-ELÁSTICOS

A determinação dos alargamentos $f(Q)$ dos picos quase-elásticos, cujos valores servirão de base para o cálculo dos parâmetros que caracterizam o movimento difusivo do hidrogênio no composto $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMnH}_3$, é feita comparando os espectros medidos experimentalmente com a convolução entre a fun

ção que representa a secção de choque e a função resolução do espectrômetro determinada anteriormente. Portanto envolve o conhecimento da função resolução $RES(\vec{Q}, \omega)$ e a forma da lei de espalhamento para a difusão, usualmente considerada como sendo uma função Lorentziana⁽³⁸⁾ dada por:

$$S_s^d(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \times \frac{f(\vec{Q})}{|f(\vec{Q})|^2 + \omega^2}$$

Este fato está de acordo com os modelos para a difusão do hidrogênio absorvido em metais, descritos no Capítulo II.

Esse ajuste foi realizado para todos os espectros obtidos experimentalmente, alguns dos quais estão apresentados na figura IV.3, e os resultados obtidos para o alargamento da linha quase-elástica, estão apresentados na Tabela IV.1.

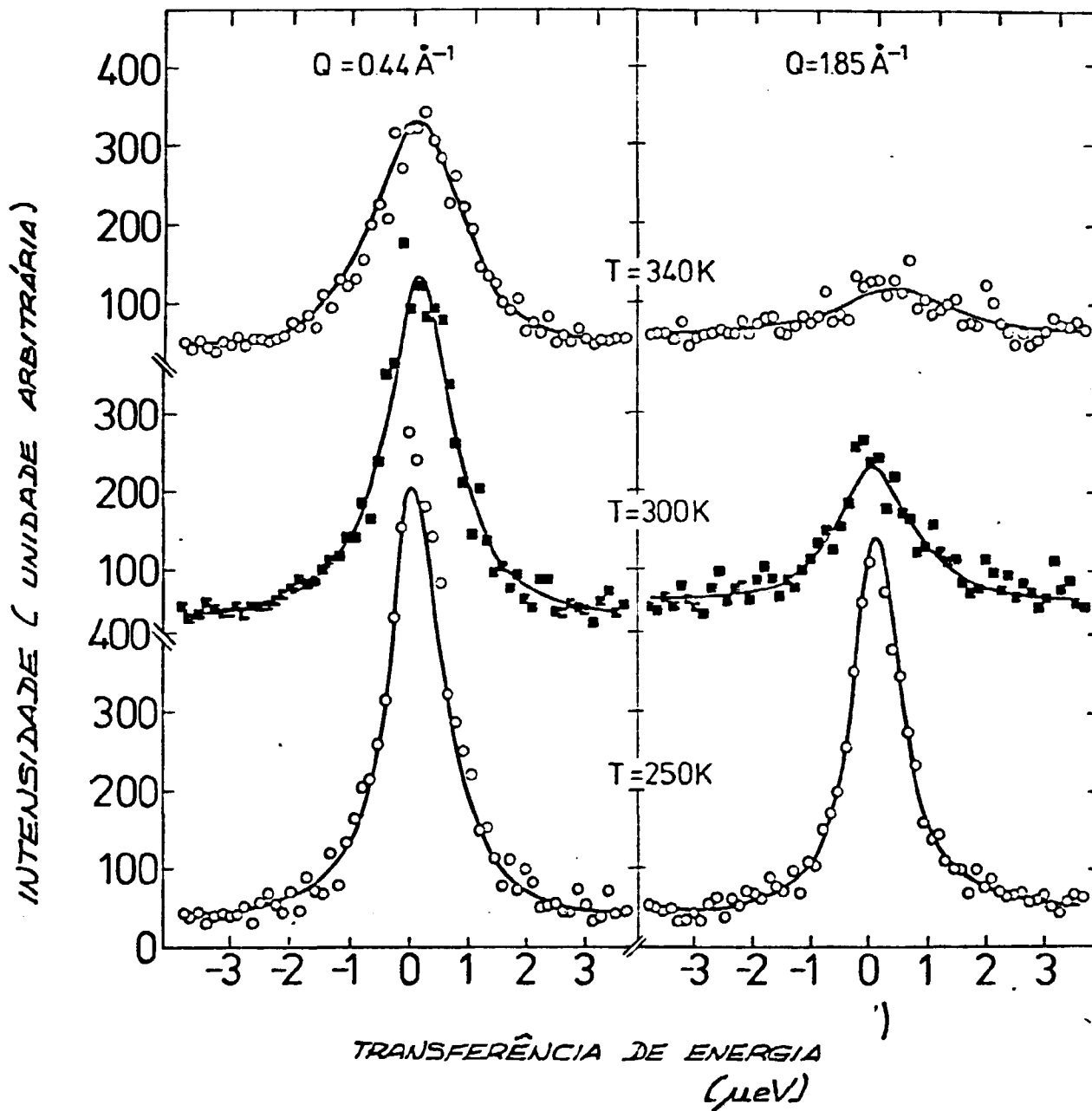


Figura IV.3. Espectros Típicos Obtidos do Espalhamento Quase-Elástico do Composto $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{MnH}_3$. As Curvas Representam os Ajustes das Lorentzianas Convoluídas à Intensidade Experimental.

Tabela IV.1. Alargamento dos Picos Quase-Elastico (μeV), Não Corrigidos para o Efeito de Espalhamento Múltiplo.

| $Q(\text{\AA}^{-1}) \backslash T(\text{K})$ | 230 | 250 | 270 | 300 | 320 | 340 | 360 |
|---|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0,24 | 0,0091 \pm 0,0047 | 0,073 \pm 0,024 | 0,062 \pm 0,021 | 0,106 \pm 0,042 | 0,174 \pm 0,036 | 0,220 \pm 0,062 | 0,251 \pm 0,059 |
| 0,32 | - | 0,093 \pm 0,035 | 0,083 \pm 0,032 | 0,189 \pm 0,055 | 0,045 \pm 0,024 | 0,119 \pm 0,049 | 0,215 \pm 0,054 |
| 0,44 | 0,0061 \pm 0,0042 | 0,041 \pm 0,016 | 0,051 \pm 0,015 | 0,133 \pm 0,027 | 0,128 \pm 0,042 | 0,263 \pm 0,033 | 0,383 \pm 0,041 |
| 0,59* | 0,027 \pm 0,018 | 0,065 \pm 0,035 | 0,091 \pm 0,024 | 0,195 \pm 0,061 | 0,348 \pm 0,021 | 0,448 \pm 0,087 | 0,700 \pm 0,076 |
| 1,00 | 0,059 \pm 0,009 | 0,122 \pm 0,013 | 0,232 \pm 0,024 | 0,451 \pm 0,042 | 0,665 \pm 0,048 | 0,926 \pm 0,096 | 1,62 \pm 0,23 |
| 1,36 | 0,063 \pm 0,013 | 0,147 \pm 0,020 | 0,304 \pm 0,031 | 0,590 \pm 0,059 | 0,815 \pm 0,073 | 0,74 \pm 0,13 | 0,76 \pm 0,18 |
| 1,85 | 0,072 \pm 0,009 | 0,179 \pm 0,014 | 0,274 \pm 0,032 | 0,462 \pm 0,058 | 0,716 \pm 0,086 | 0,676 \pm 0,151 | 2,4 \pm 1,9 |

* Valor médio das duas medidas realizadas.

V. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

INTRODUÇÃO

A utilização da técnica do espalhamento de nêutrons lentos para se obter informações a respeito do movimento difusivo do hidrogênio absorvido em metais, requer a definição da lei de espalhamento $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ para o modelo aplicado para a interpretação dos espectros quase-elásticos.

A dedução de uma lei de espalhamento que contenha detalhes microscópicos do movimento difusivo é algo relativamente complexo. Para o caso do modelo da difusão por saltos de Chudley e Elliott essa dedução é simplificada, tendo em vista as considerações iniciais estabelecidas (cap. II). Ao considerar-se em um modelo a presença no retículo metálico de posições intersticiais energética e cristalográficamente diferentes, ou seja, inequivalentes, é razoável admitir-se que o tempo τ_0 de permanência em um interstício não seja o mesmo para todos os interstícios, bem como o comprimento do vetor \underline{l} de salto. Ao lado dessas considerações, há ainda a interação mútua entre os átomos de hidrogênio quando esses se encontram em alta concentração na rede intersticial e é necessária a inclusão do tempo τ_1 do salto entre interstícios. Não há uma lei de espalhamento que englobe tais detalhes.

O sucesso da utilização do modelo de saltos de Chudley e Elliott para a explicação do processo difusivo do hidrogênio dissolvido na fase- α do sistema Pd-H⁽³⁷⁾ e o fato de se ter uma lei de espalhamento definida para esse modelo, levou-nos, no caso do presente trabalho, a utilizá-lo na obtenção dos parâmetros que caracterizam o processo difusivo do hidrogênio no composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$. Entretanto, os valores obtidos para esses parâmetros são valores médios ou efetivos, uma vez que:

- 1) Microscopicamente, a difusão do hidrogênio em ligas é muito complexa. As ligas são compostas

por diferentes átomos e devido a sua estrutura ser também complexa, os interstícios ocupados pelos átomos de hidrogênio podem ter diferentes dimensões e serem diferentemente distorcidos implicando na existência de interstícios energética e cristalograficamente diferentes.

- 2) O hidrogênio encontra-se em alta concentração nessa liga e, nessas condições, poderá haver interação entre os átomos de hidrogênio. Baseado nos dados relativos à liga $ZrMn_2$ carregada com deutério⁽¹²⁾, cuja estrutura cristalográfica é a mesma que a da liga $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$, existem por célula unitária 12 átomos metálicos e também 68 interstícios, os quais são parcialmente ocupados. Para o composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$, 12 átomos de hidrogênio dividem a ocupação dos 68 interstícios.

Os dados relativos à difusão do hidrogênio na fase- β do sistema Pd-H⁽⁴⁾, indicam que a interação entre átomos de hidrogênio deve ser efetiva a distâncias da ordem de $2,75\text{Å}$. O volume da célula unitária do $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$, calculado com base nos parâmetros da rede $a = 5,311\text{Å}$, $c = 8,66\text{Å}$ obtidos pela difração de Raios-X (ítem III.2.4 - cap. III) é aproximadamente 211Å^3 , resultando em um volume de 9Å^3 por átomo de hidrogênio. Esse volume pode ser representado por uma esfera de raio $r = 1,3\text{Å}$ tendo o átomo de hidrogênio em seu centro. Isso corresponde a uma distância entre átomos de hidrogênio de $2,6\text{Å}$. Assim, é de esperar que nesse composto também haja alguma interação hidrogênio-hidrogênio.

O modelo de saltos de Chudley e Elliott não considera os fatos citados em 1) e 2). O espectro quase-elástico de nêutrons observado pode ser composto não somente por uma, mas por várias componentes sobrepostas de diferentes larguras e intensidades, cada uma caracterizando um modo microscópico de difusão. De acordo com o modelo de Chudley e Elliott utilizado, ao espectro observado é ajustada uma única função Lorenziana.

Por esse motivo, os valores obtidos dos parâmetros $f(Q)$, $D(T)$, ξ , D_0 e E_A são valores médios ou efetivos. Na Figura V.1 abaixo, as duas componentes (linhas cheias) representam dois movimentos difusivos diferentes microscopicamente, enquanto que a terceira componente (linha interrompida) representa a sobreposição no espectro desses movimentos.

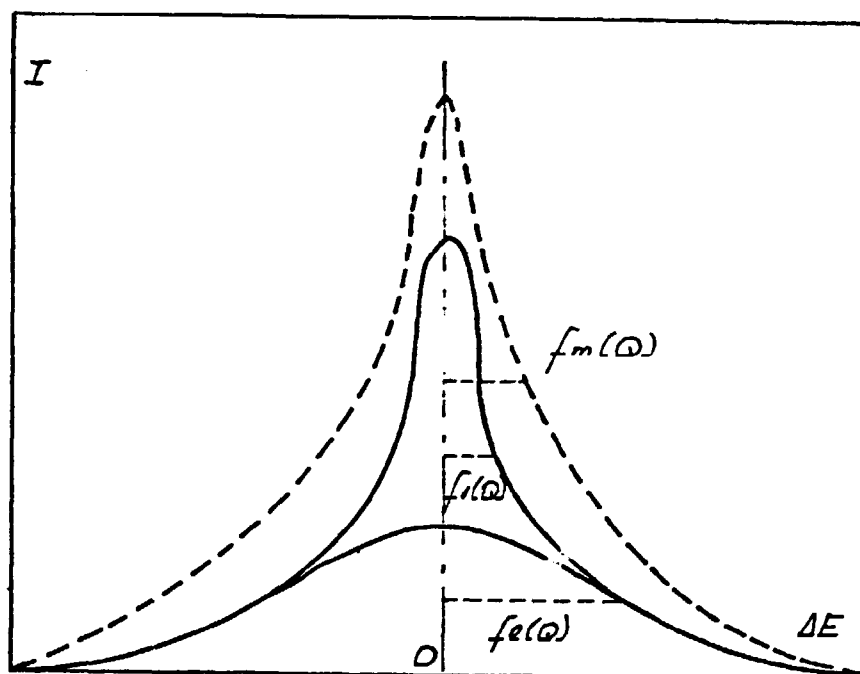


Figura V.1. - Espectro Quase-Elástico.

- Movimentos Difusivos Microscopicamente Diferentes
- Sobreposição desses Movimentos.

Assim, a observação de evidências da existência de mais que uma componente no espectro observado é de grande importância para ratificar que nessa liga há mais que um tipo de processo microscópico difusivo e também para caracterizar os parâmetros $f(Q)$, $D(T)$, D_0 , ξ e E_A determinados como sendo parâmetros efetivos. Essas evidências serão mostradas no item V.3.1 desse capítulo.

Além do modelo de saltos de Chudley e Elliott, o modelo da difusão simples foi também utilizado. Isso porque além de se ter a lei de espalhamento definida, as medidas experimentais utilizadas são aquelas obtidas para $Q \rightarrow 0$, e portanto esse modelo permite a determinação dos parâmetros difusivos do hidrogênio em metais independentemente de qualquer detalhe de salto.

Com os valores dos parâmetros que caracterizam o movimento difusivo do hidrogênio no composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$, fornecidos por esses dois modelos, é possível se estabelecer uma base de comparação entre os dados e observar até que ponto as aproximações impostas pelo modelo de saltos de Chudley e Elliott influenciam os resultados.

V.1. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DA DIFUSÃO

V.1.1- ANÁLISE DO ALARGAMENTO DA LINHA QUASE-ELÁSTICA USANDO O MODELO DE CHUDLEY E ELLIOTT

V.1.1.1- Análise Preliminar

De acordo com o modelo de Chudley e Elliott os espectros quase-elásticos obtidos experimentalmente são analisados por uma lei de espalhamento incoerente $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$, composta por uma única função Lorenziana cujo alargamento $f(Q)$ a meia-altura é dado pela expressão II.11

$$f(Q) = \frac{1}{\tau_0} \left| 1 - \frac{\text{sen}Q\ell}{Q\ell} \right|$$

O coeficiente de difusão $D(T)$ pode ser expresso por $D(T) = \frac{\ell^2}{6\tau_0}$ e a expressão anterior pode ser escrita como

$$f(Q) = \frac{6D(T)}{\ell^2} \left| 1 - \frac{\text{sen}Q\ell}{Q\ell} \right| \quad (V.1)$$

Os parâmetros $D(T)$ e $\bar{\lambda}$ foram determinados por meio do ajuste da função V.1, pelo método dos mínimos quadrados, aos valores do alargamento da linha quase-elástica em função de \bar{Q} determinados experimentalmente em cada temperatura T . Nas figuras V.2a. a V.2g. são apresentados os valores de $f(Q)$ determinados experimentalmente (pontos isolados) listados na Tabela IV.1 e a curva ajustada (curva contínua) por mínimos quadrados para as várias temperaturas.

Os valores encontrados para os coeficientes de difusão $D(T)$ em função da temperatura T e para o módulo do vetor λ , estão apresentados na Tabela V.1:

Tabela V.1 - Coeficientes de difusão em função da temperatura e o salto efetivo, obtidos do ajuste realizado da expressão V.1 aos alargamentos não corrigidos para o efeito de espalhamento múltiplo.

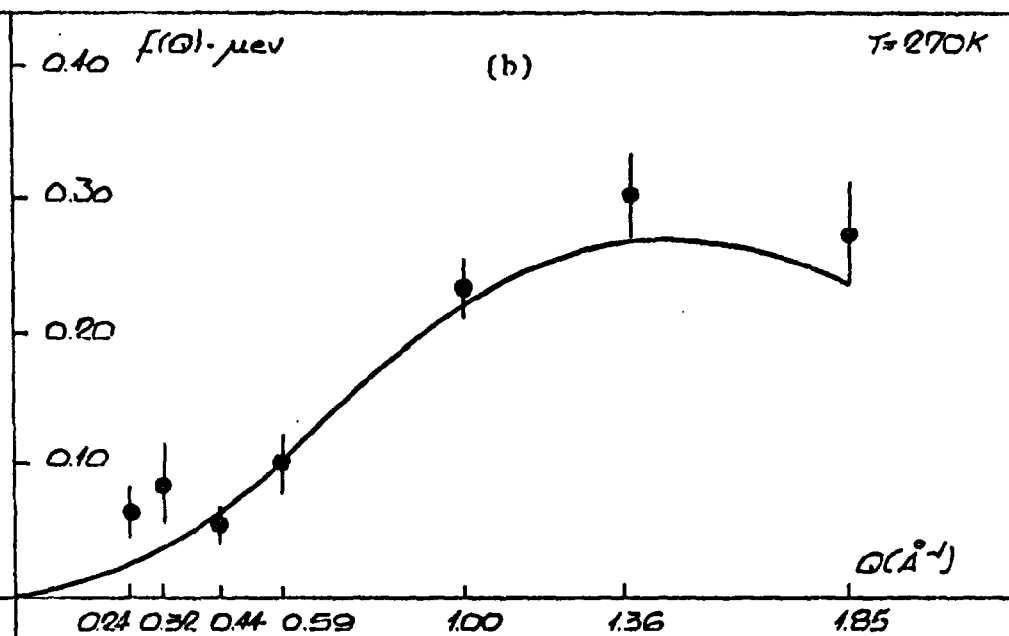
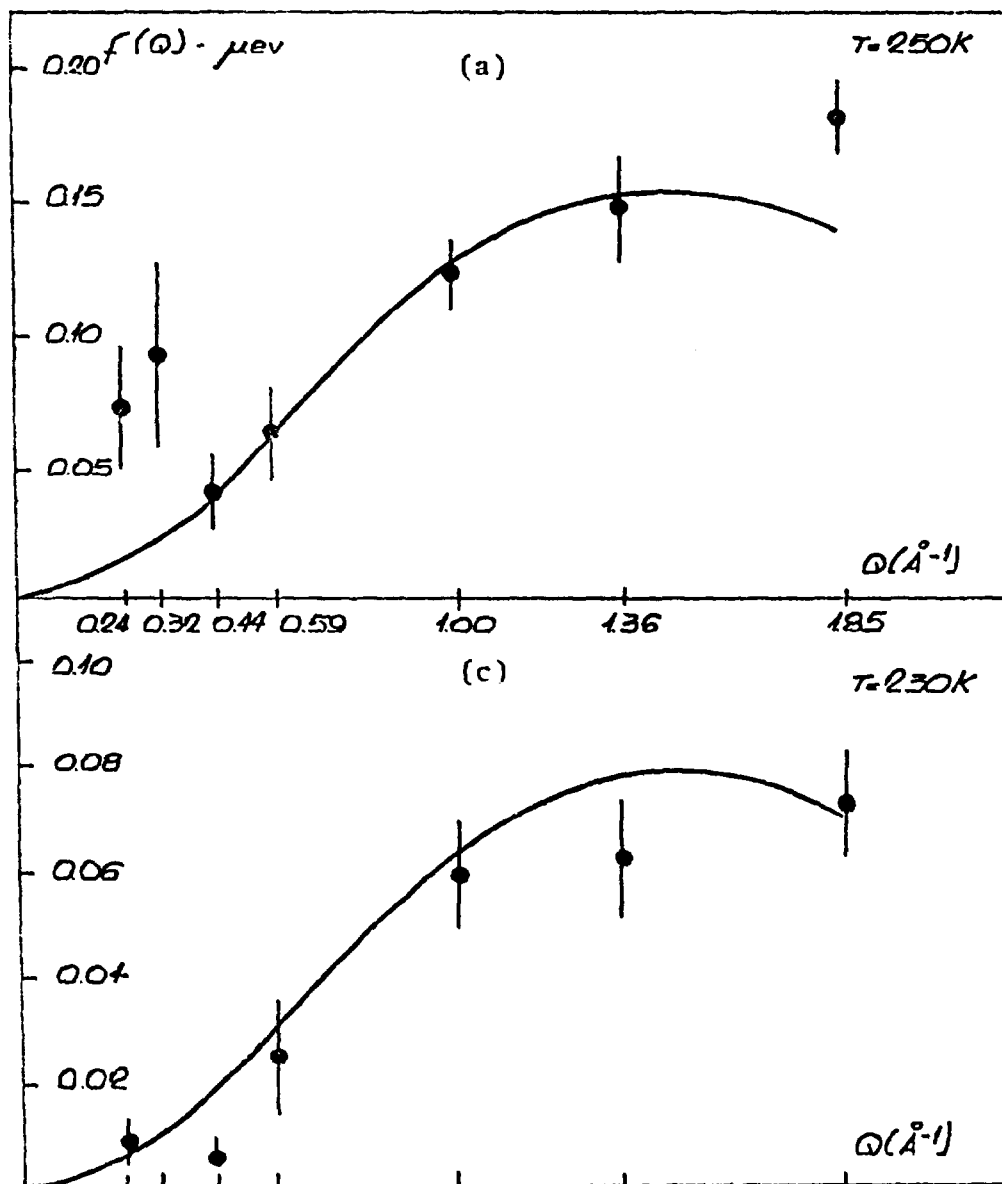
| $T[K]$ | $D(T) \times 10^{12} [m^2/s]$ |
|--------|-------------------------------|
| 230 | $1,0 \pm 0,3$ |
| 250 | $2,9 \pm 0,6$ |
| 270 | $5,1 \pm 0,7$ |
| 300 | 11 ± 2 |
| 320 | 17 ± 2 |
| 340 | 25 ± 3 |
| 360 | 39 ± 5 |

$$\bar{\lambda} = (3,2 \pm 0,2) \text{ \AA}$$

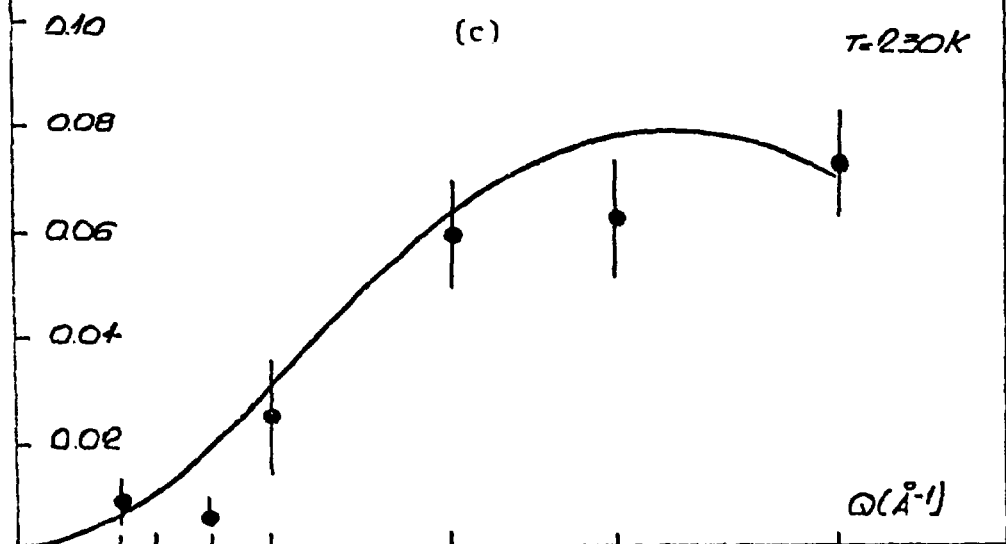
Utilizando a lei de Arrhenius, $D(T) = D_0 \times e^{-E_A/kT}$, realizou-se um ajuste desses valores dos coeficientes de difusão $D(T)$ em função da temperatura T e obteve-se os seguintes valores para o fator pré-exponencial D_0 e para a energia de ativação E_A :

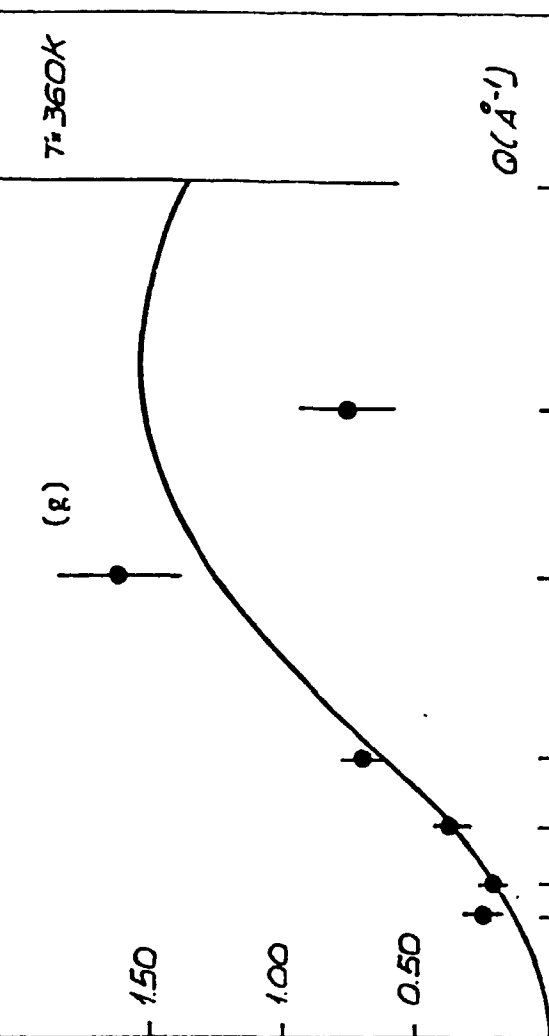
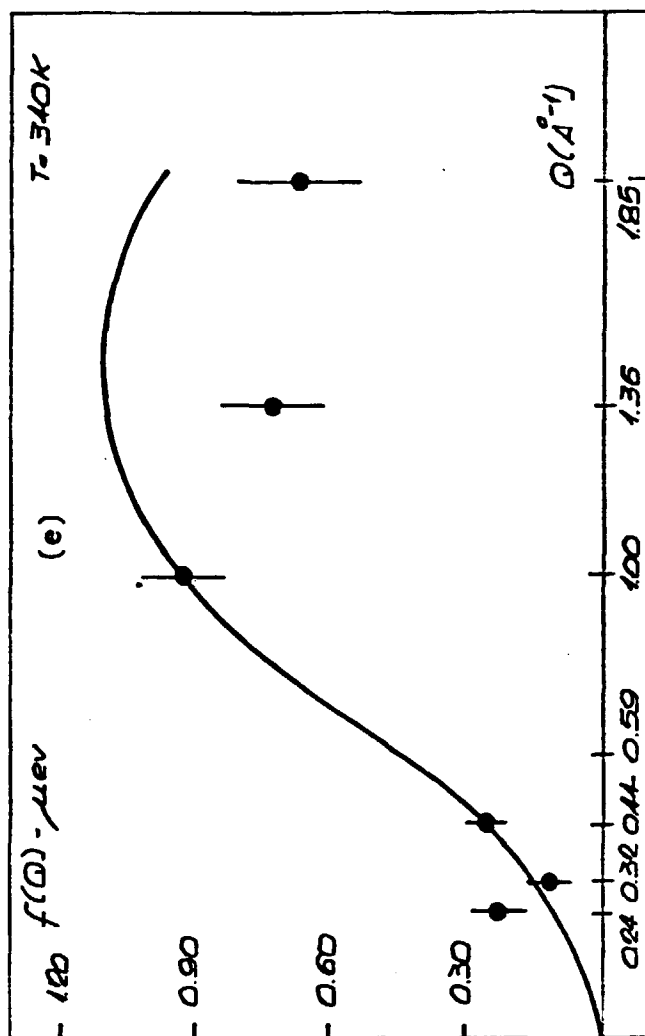
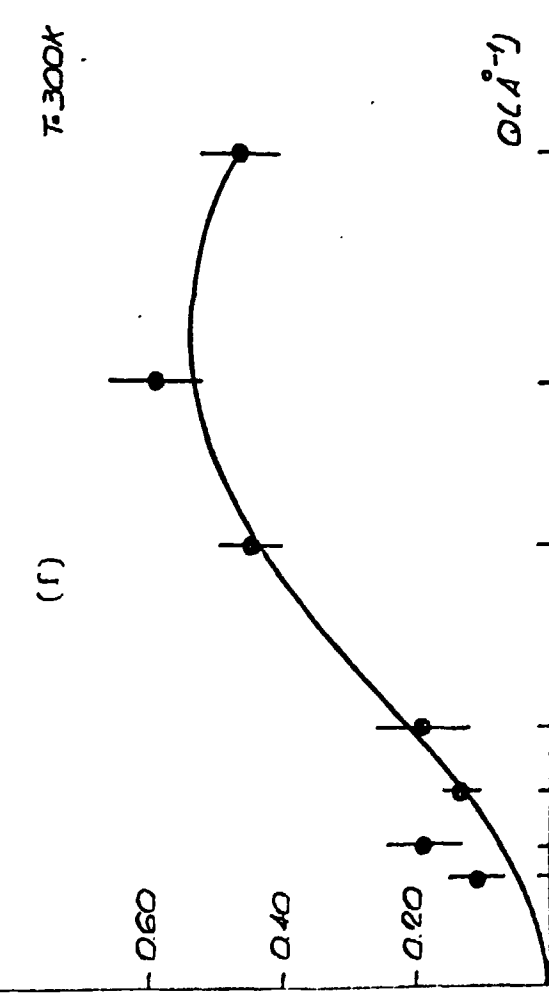
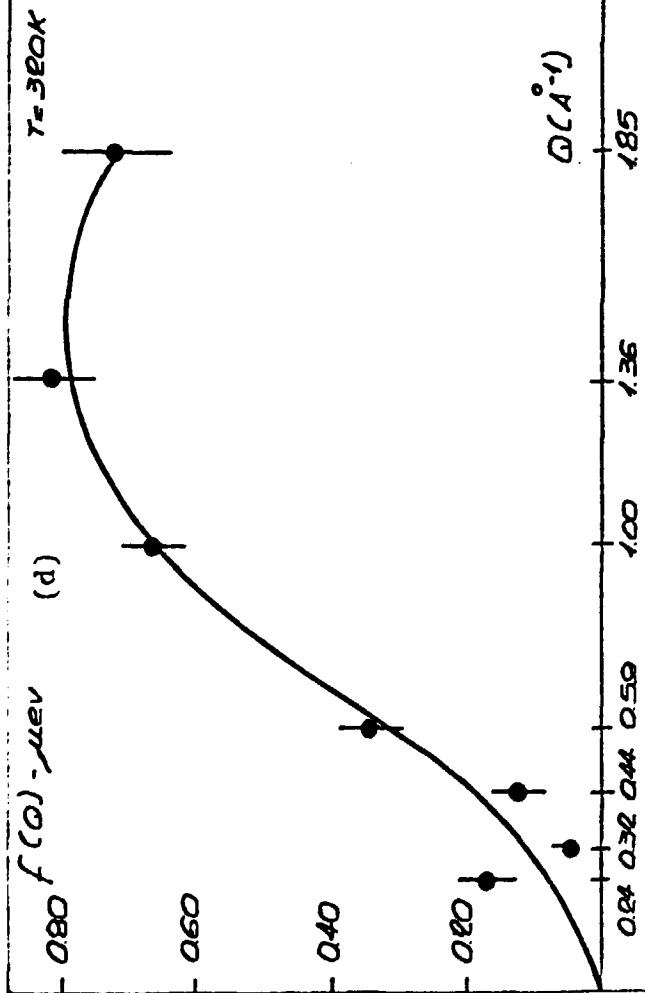
$$D_0 = (1,7 \pm 0,4) \times 10^{-8} m^2/s$$

$$E_A = (190 \pm 5) \text{ meV.}$$



Figuras V.2a - V.2g - Dependência com Q e T dos alargamentos dos picos qu se-elásticos não corrigidos para o efeito de espalhamento múltiplo. As curvas cor respondem ao ajuste da expressão V.1 aos alargamentos obtidos.





Como uma primeira análise dos dados obtidos para $f(Q)$, $D(T)$, D_0 , λ e E_A pode-se constatar os seguintes fatos:

O comportamento dos valores numéricos dos alargamentos $f(Q)$ dos picos quase-elásticos em função do módulo do vetor \vec{Q} , segue aproximadamente o estabelecido segundo o modelo de salto de Chudley e Elliott para amostras policristalinas como pode ser observado nas figuras V.2a - V.2g.

Os valores de $f(Q)$ correspondentes aos pequenos valores dos módulos do vetor \vec{Q} , ou seja $Q = 0,24 \text{ \AA}^{-1}$, $Q = 0,32 \text{ \AA}^{-1}$, $Q = 0,44 \text{ \AA}^{-1}$ e $Q = 0,59 \text{ \AA}^{-1}$, desviam-se acentuadamente desse comportamento pré-estabelecido, enquanto que para $Q = 1,00 \text{ \AA}^{-1}$, $Q = 1,36 \text{ \AA}^{-1}$ e $Q = 1,85 \text{ \AA}^{-1}$ o desvio é muito menor. A explicação desse comportamento dos valores $f(Q)$ na região de pequenos Q , como será visto posteriormente, deve-se à ocorrência do efeito de espalhamento múltiplo nessa amostra hidrogenada.

Utilizando o modelo de saltos de Chudley e Elliott, a lei de espalhamento $S^d(\vec{Q}, \omega)$ para a difusão é representada por uma única função Lorenziana cujo alargamento $f(Q)$ para o caso em que $Q \rightarrow 0$ tende para:

$$f(Q) \rightarrow Q^2 D$$

Dessa forma, ao realizar-se medidas de espectros para valores de Q cada vez menores, analisar-se-á cada vez menos os detalhes do processo difusivo, recaindo no modelo de difusão simples citado no Capítulo de Teoria. É interessante salientar que nessas condições de medida, $Q \rightarrow 0$, o ajuste de uma Lorenziana ao espectro observado é mais representativo do que no caso de valores para Q relativamente grandes. Isso significa que o grande desvio do comportamento dos valores dos alargamentos obtidos para espectros em $Q \rightarrow 0$ é devido à contribuição do efeito de espalhamento múltiplo. Um gráfico de $f(Q) \times Q^2$ para os valores dos alargamentos dos picos quase-elástico obtidos em pequenos valores de Q é mostrado na figura V.9. Pode-se observar o comportamento atípico dos valores de $f(Q)$, desviando-se muito do comportamento linear $f(Q) = Q^2 D$.

Esta análise preliminar dos resultados demonstra a necessidade de corrigir os dados para o efeito de espalhamento múltiplo.

V.1.1.2- Correção para o Efeito de Espalhamento Múltiplo

As expressões para as secções de choque de espalhamento, duplamente diferenciadas apresentadas no Capítulo II, referem-se a processos nos quais ocorre uma única interação entre o nêutron e o sistema espalhador. Em uma amostra de dimensões finitas, existe a probabilidade de ocorrer mais de uma interação e essa contribuição deve ser eliminada dos dados observados. O fenômeno pelo qual a partícula espalhada interage mais de uma vez na amostra é chamado de espalhamento múltiplo. No estudo da difusão, esse tipo de espalhamento, tem como consequência, um falso alargamento adicional do pico quase-elástico, causando uma interpretação errônea dos dados, os quais devem ser corrigidos.

O espalhamento múltiplo ocorre mais intensamente em amostras essencialmente espalhadoras como é o caso das ligas contendo hidrogênio. Para que uma amostra apresente espalhamento múltiplo desprezível, é necessário se ter uma transmissão de nêutrons superior a 95%, correspondendo por exemplo a uma espessura da ordem de 0,2 mm para uma amostra de água e de 0,1 mm para uma amostra metálica carregada com hidrogênio em alta concentração⁽¹⁴⁾. Entretanto, a intensidade do feixe espalhado é muito reduzida, inviabilizando a realização de experimentos diferenciais mesmo em reatores de alto fluxo de nêutrons. No estudo do composto $Ti_{0,8} Zr_{0,2} CrMnH_3$, optou-se por utilizar uma espessura maior como citado no Capítulo IV, apresentando a amostra uma transmissão de 75%, pois embora sendo necessária a correção para espalhamento múltiplo, tem-se uma intensidade de nêutrons espalhados suficiente para realização dos experimentos. Em estudos de difusão, os processos de espalhamento múltiplo tem maior influência nos espectros quase-elásticos obtidos em pequenos valores de Q. Este fato pode ser entendido facilmente: em pequenas transferências de quantidade

de movimento a maioria dos nêutrons duplamente espalhados, que representam a maior contribuição para o espalhamento múltiplo, são espalhados duas vezes em grandes Q onde a função de espalhamento, apresenta larguras maiores. Na região de grandes transferências de quantidade de movimento entretanto, o efeito do espalhamento múltiplo é de menor importância, pois os nêutrons duplamente espalhados, são espalhados duas vezes em Q médios ou uma vez em Q grande e outra em Q pequeno etc. Em ambos os casos, a largura não difere muito da largura da função de espalhamento dos nêutrons espalhados uma só vez em Q grande.

Um esquema desses casos de espalhamento múltiplo é mostrado nas figuras V.3a e V.3b.

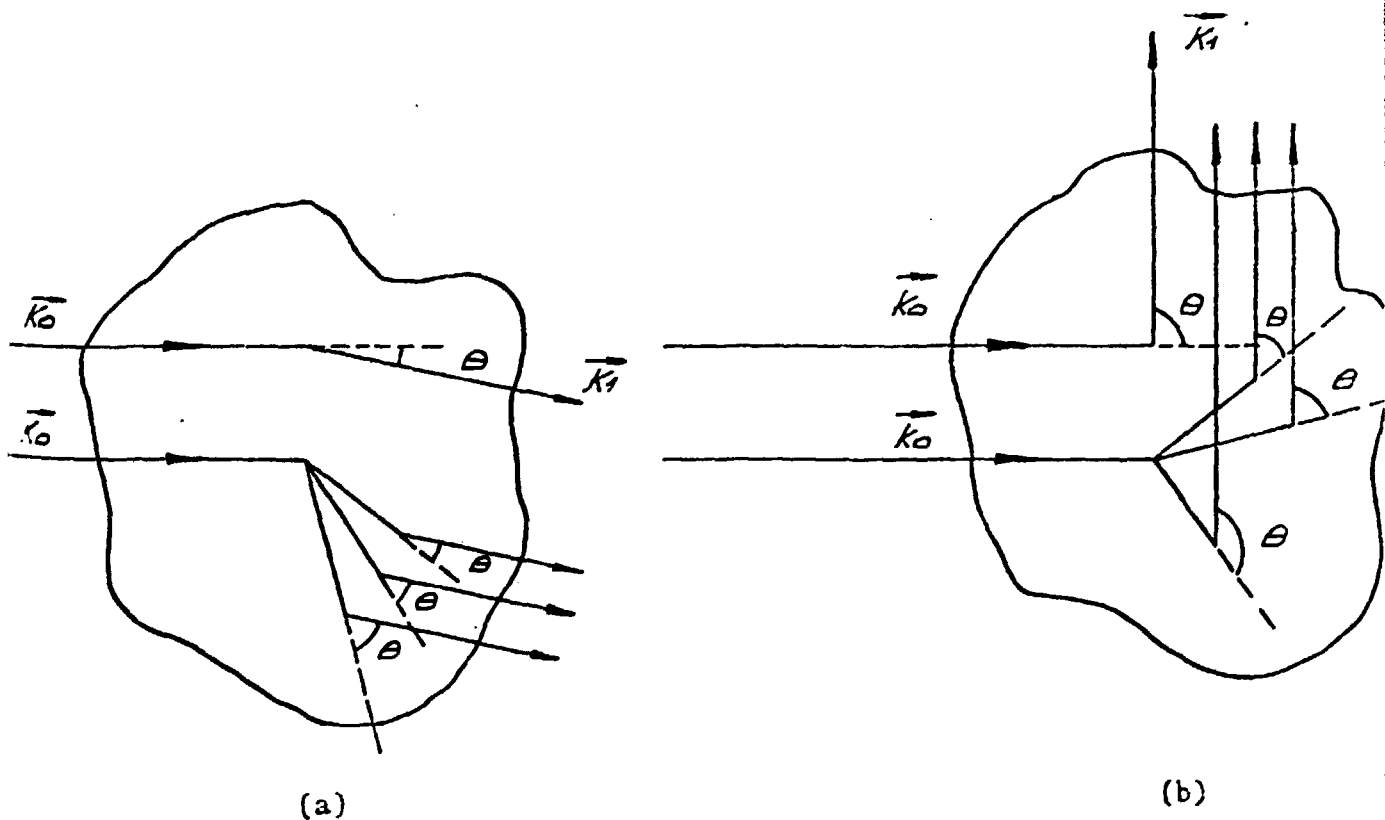


Figura V.3 - Esquema representando a contribuição do espalhamento múltiplo para o caso de:

a) Q pequeno

b) Q grande

Para o cálculo do fator de correção para espalhamento múltiplo é necessário determinar-se os fluxos de nêutrons espalhados uma, duas --- i vezes na amostra. Johnson⁽²⁴⁾ desenvolveu um programa de computador denominado DISCUS que simula o processo de espalhamento pelo método de Monte Carlo e fornece os fluxos de nêutrons espalhados i-vezes na amostra e o fator de correção $R(\vec{Q}, \omega)$ para espalhamento múltiplo, dado por:

$$R(\vec{Q}, \omega) = \frac{J_1}{J_1 + J_2 + \dots + J_i}$$

onde J_i representa o fluxo de nêutrons espalhados i-vezes na amostra em função de \vec{Q} , ω e T.

Como dados de entrada o programa utiliza as seções de choque de absorção e de espalhamento do material, as dimensões geometria e densidade da amostra, seu posicionamento em relação ao feixe incidente de nêutrons e aos detectores e a lei de espalhamento $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$. Esses dados específicos para a amostra $Ti_{0,8} Zr_{0,2} CrMnH_3$ utilizada, estão listados no Apêndice A.

No presente trabalho as correções para espalhamento múltiplo foram feitas por um processo iterativo, cujos procedimentos, mostrados em forma de fluxograma na figura V.4, são descritos a seguir:

- A) A lei de espalhamento $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ convoluída com a função resolução $RES(\vec{Q}, \omega)$ é ajustada a cada espectro quase-elástico independentemente, obtendo-se em cada temperatura para cada transferência de quantidade de movimento, o alargamento $f(Q)$ da linha quase-elástica.
- B) Aos valores dos alargamentos $f(Q)$ resultantes do procedimento descrito em A e agrupados em cada temperatura, ajusta-se a expressão V.1 dada pelo modelo de Chudley e Elliott obtendo-se os parâmetros $D(T)$ e λ . Pela lei Arrhenius

obtem-se a partir dos coeficientes de difusão $D(T)$, os parâmetros D_0 e E_A . Os valores des ses parâmetros são intermediários.

- C) Usando esses valores juntamente com os dados listados no Apêndice A como dados de entrada, o programa Discus calcula para cada espectro a correção para efeito de espalhamento múltiplo, $R(\vec{Q}, \omega)$. Como exemplo, alguns fatores são mostrados na Figura V.5.
- D) O fator de correção é inserido na convolução da lei de espalhamento $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ com a função resolução $RES(\vec{Q}, \omega)$ do espectrômetro:

$$\int \frac{S_{inc}(\vec{Q}, \omega)}{R(\vec{Q}, \omega)} \times RES(\vec{Q}, \omega - \omega') d\omega'$$

Essa expressão é ajustada ao espectro quase-elástico medido experimentalmente e são de terminados os valores de $f(Q)$ corrigidos.

- E) Como em B, para a determinação dos novos valores para $D(T)$, λ , D_0 e E_A .

O procedimento acima é repetido, até se obter uma auto-consistência dos dados $f(Q)$, $D(T)$, λ , D_0 e E_A . No presente trabalho foram realizados três ciclos de correção e os valores finais obtidos para $f(Q)$ estão listados na Tabela V.2.

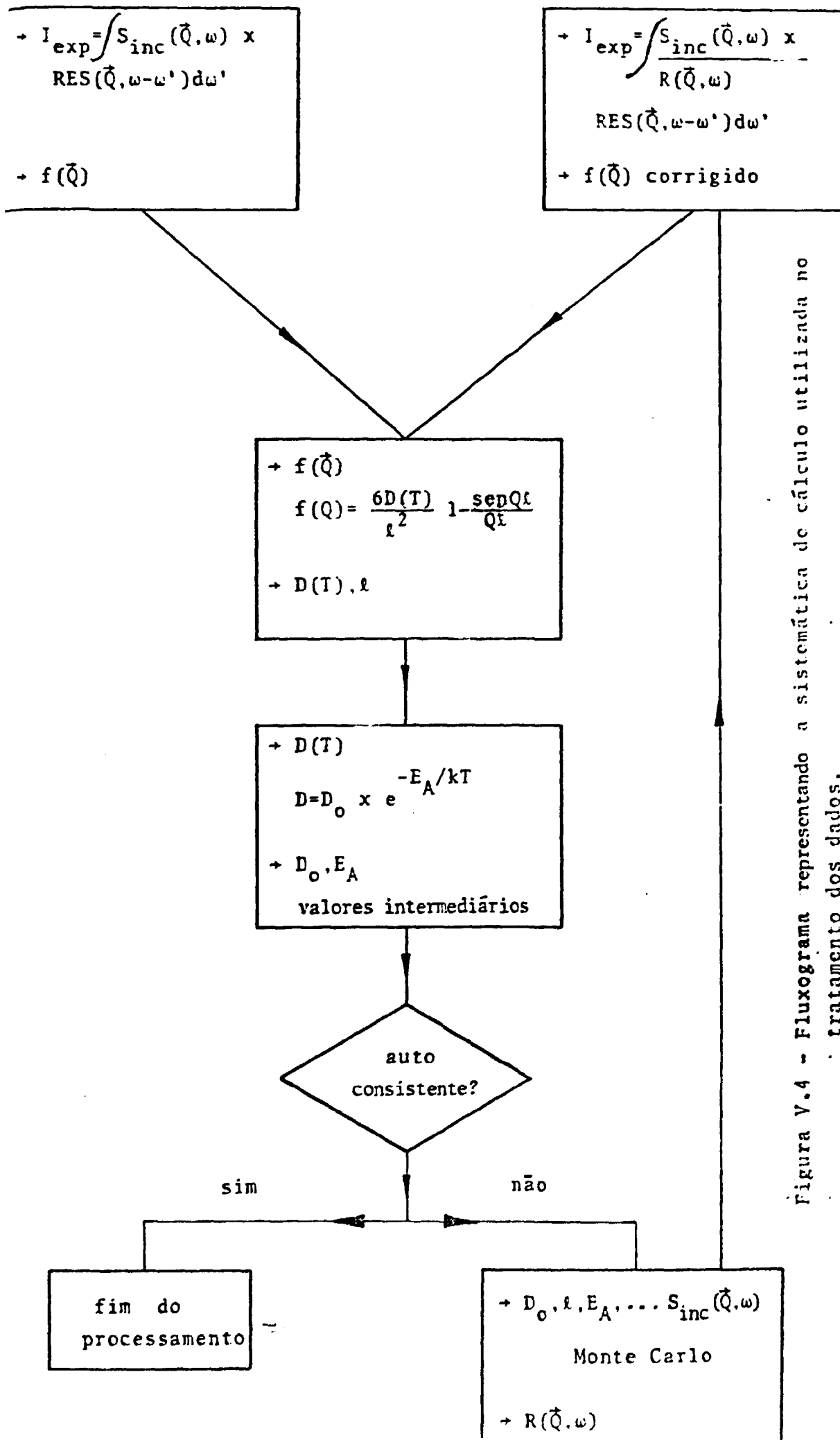


Figura V.4 - Fluxograma representando a sistemática de cálculo utilizada no tratamento dos dados.

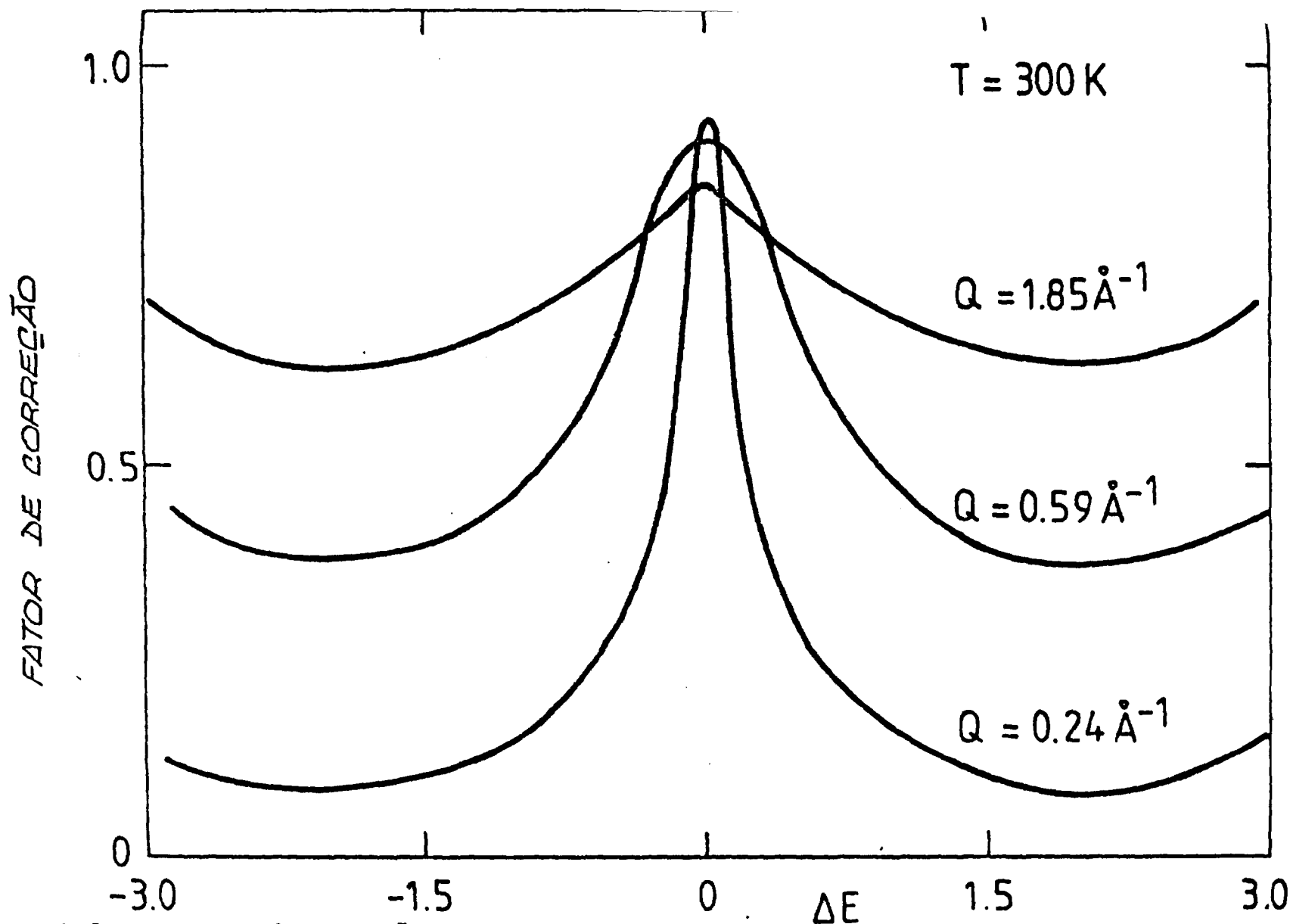


Figura V.5. - Fatores de correção para espalhamentos múltiplos obtidos para o composto $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMnI}_3$

Tabela V.2. Alargamentos dos Picos Quase-Elastico (μeV), Corrigidos para o Efeito de Espalhamento Múltiplo

| $\frac{\omega}{Q} [\text{\AA}^{-1}] \backslash T [\text{K}]$ | 230 | 250 | 270 | 300 | 320 | 340 | 360 |
|--|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0,24 | - | 0,014 \pm 0,005 | 0,0094 \pm 0,0045 | 0,025 \pm 0,009 | 0,059 \pm 0,012 | 0,089 \pm 0,025 | 0,121 \pm 0,030 |
| 0,32 | - | 0,033 \pm 0,013 | 0,022 \pm 0,009 | 0,075 \pm 0,021 | 0,033 \pm 0,014 | 0,076 \pm 0,029 | 0,152 \pm 0,036 |
| 0,44 | - | 0,016 \pm 0,007 | 0,019 \pm 0,006 | 0,069 \pm 0,014 | 0,084 \pm 0,027 | 0,190 \pm 0,024 | 0,309 \pm 0,031 |
| 0,59* | 0,015 \pm 0,011 | 0,034 \pm 0,023 | 0,051 \pm 0,010 | 0,127 \pm 0,038 | 0,260 \pm 0,017 | 0,368 \pm 0,073 | 0,593 \pm 0,063 |
| 1,00 | 0,048 \pm 0,009 | 0,094 \pm 0,010 | 0,175 \pm 0,018 | 0,364 \pm 0,032 | 0,561 \pm 0,037 | 0,810 \pm 0,077 | 1,38 \pm 0,17 |
| 1,36 | 0,056 \pm 0,012 | 0,127 \pm 0,018 | 0,257 \pm 0,026 | 0,508 \pm 0,049 | 0,726 \pm 0,061 | 0,69 \pm 0,12 | 0,72 \pm 0,17 |
| 1,85 | 0,064 \pm 0,009 | 0,169 \pm 0,014 | 0,248 \pm 0,029 | 0,405 \pm 0,049 | 0,637 \pm 0,074 | 0,59 \pm 0,13 | 1,81 \pm 0,99 |

* Valor médio das duas medidas realizadas

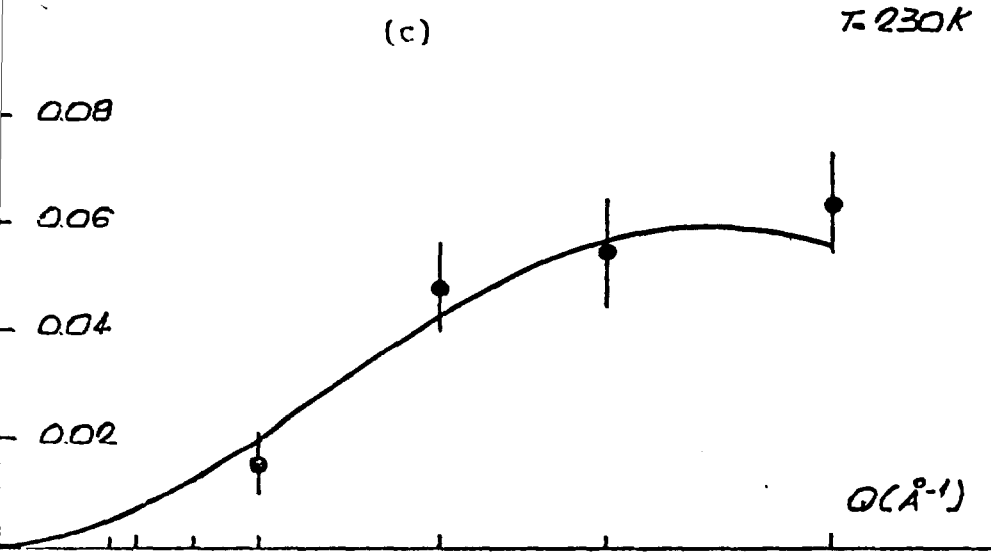
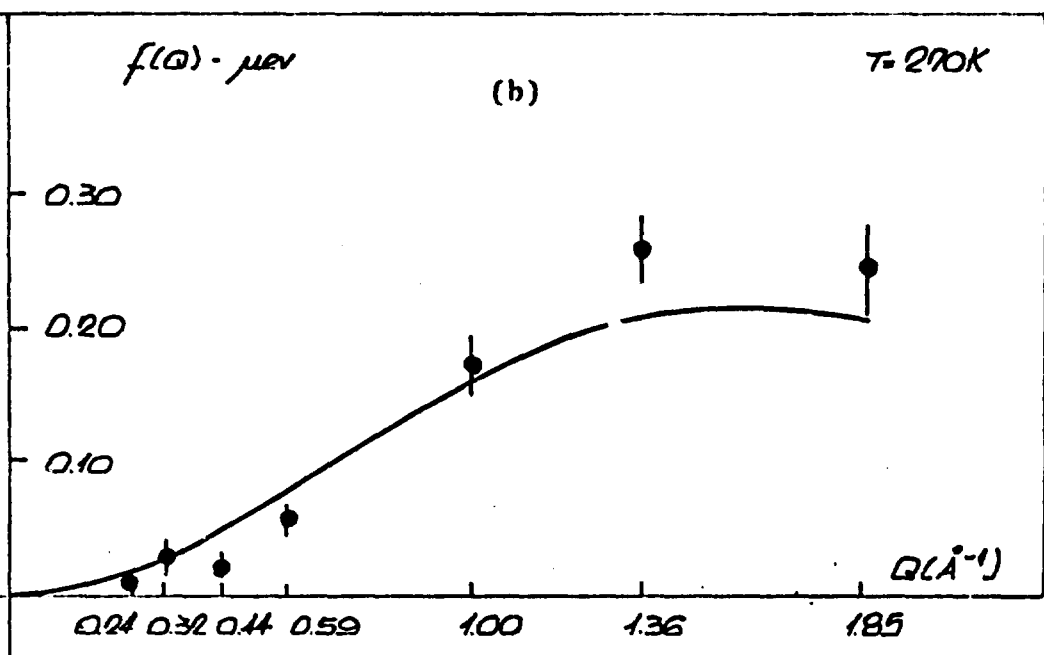
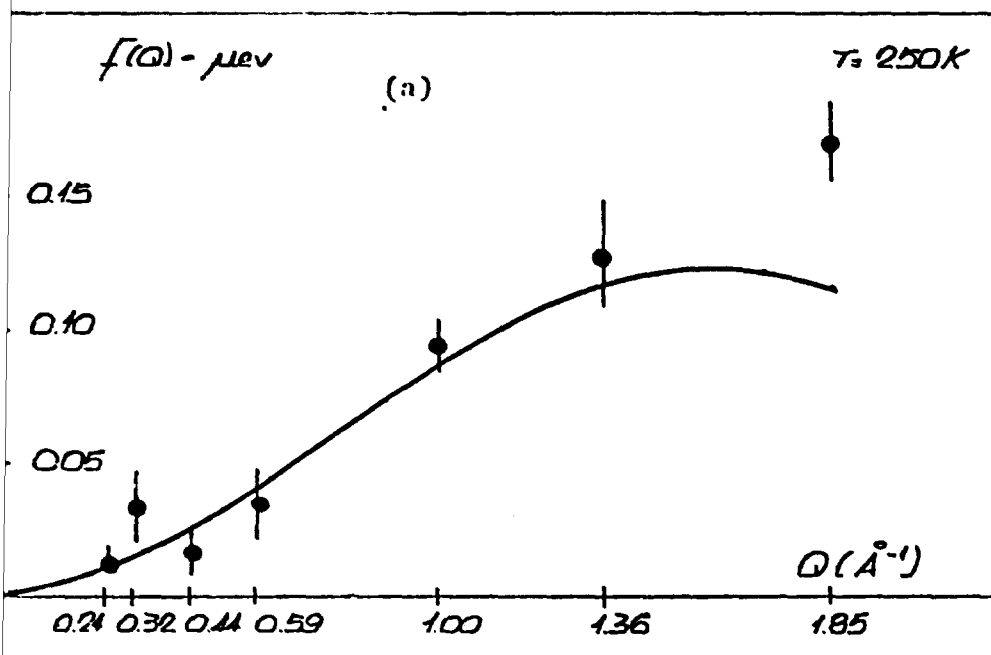
V.1.1.3 - Análise dos Dados Corrigidos

Aos alargamentos da linha quase-elástica obtidos em cada temperatura, corrigidos para o efeito de espalhamento múltiplo listados na Tabela V.2, foi ajustado pelo método dos mínimos quadrados a função para $f(Q)$, expressão V.1, fornecida pelo modelo de Chudley e Elliott. Os pontos experimentais corrigidos e as curvas ajustadas, em função de Q , são apresentadas nas figuras V.6a a V.6g.

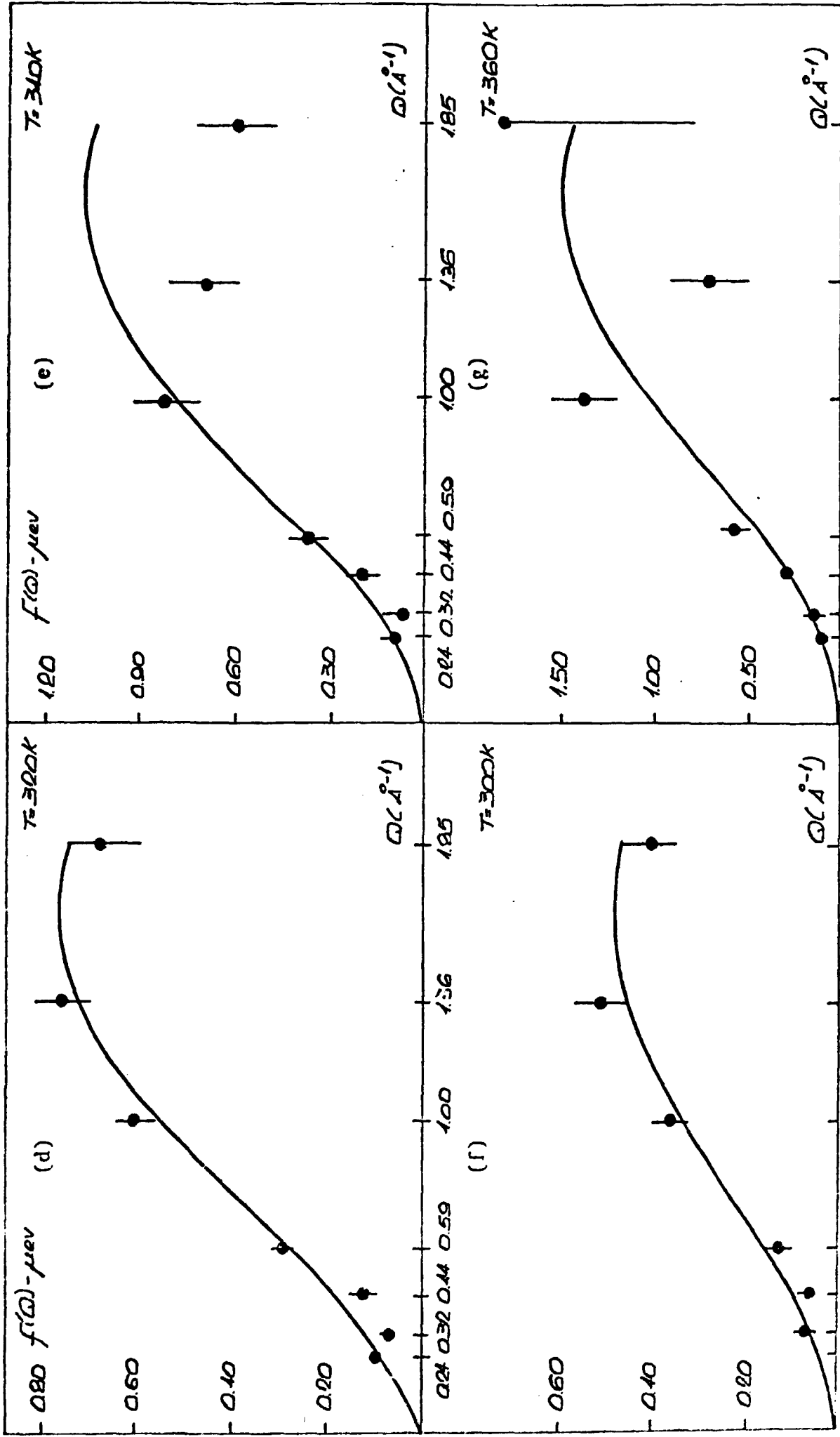
Observa-se nessas figuras que os pontos experimentais obedecem melhor o comportamento previsto pelo modelo de Chudley e Elliott, especialmente na região de Q pequenos, quando comparado com os dados não corrigidos para o efeito de espalhamento múltiplo. A importância dessa correção, fica mais evidente na figura V.9 que será discutida quando da análise dos resultados segundo o modelo da difusão simples.

Os valores obtidos, pelo procedimento descrito, para os coeficientes de difusão em função da temperatura, constantes na Tabela V.3, são mostrados na figura V.7 em um gráfico de $\ln D(T) \times 1000/T$. A esses dados foi ajustada a lei de Arrhenius $D(T) = D_0 \times e^{-E_A/kT}$, obtendo-se para o fator pré-exponencial $D_0 = (3 \pm 1) \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ e para a energia de ativação $E_A = 213 \pm 6 \text{ meV}$.

Na figura V.7, o ajuste é representado por uma reta. Nessa figura são mostrados também os valores obtidos para os coeficientes de difusão, com os dados não corrigidos para o efeito de espalhamento múltiplo. Como mencionado anteriormente, o ajuste da função $f(Q)$ fornecido pelo modelo de Chudley e Elliott (expressão V.1) possibilitou também a determinação da distância efetiva do salto. Esses dados são mostrados na Tabela V.3.



Figuras V.6a - V.6g - Dependência com Q e T dos alargamentos dos picos quase-elásticos corrigidos para o efeito de espalhamento múltiplo. As curvas correspondem ao ajuste da expressão V.1 aos alargamentos obtidos.



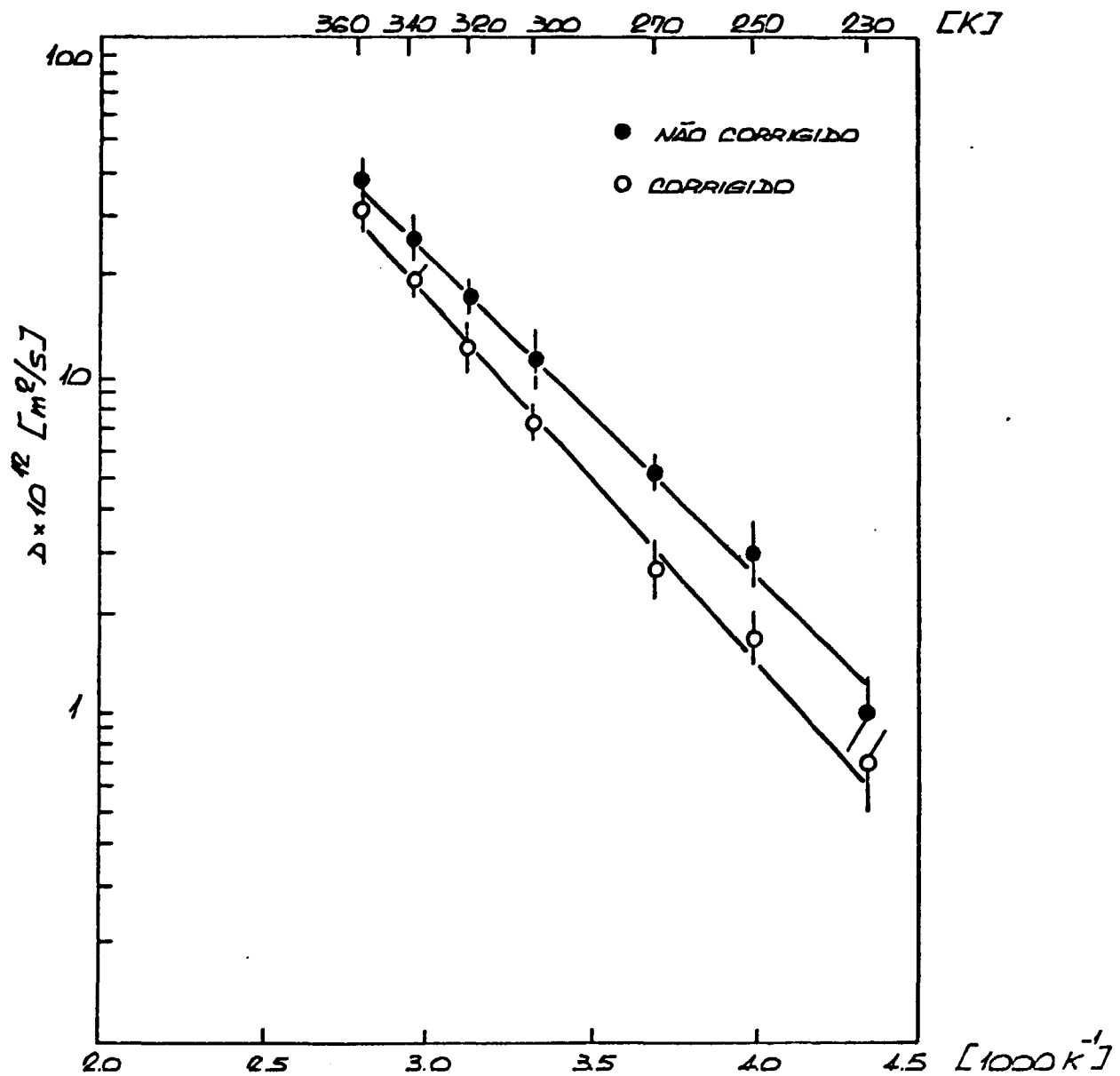


Figura V.7. Gráfico de Arrhenius para os coeficientes de difusão do hidrogênio no composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$, das Tabelas V.1 e V.3, com e sem correção para o efeito de espalhamento múltiplo respectivamente.

Tabela V.3 - Coeficientes de Difusão e Salto Efetivo em Função da Temperatura, Obtidos do Ajuste Realizado da Expressão V.1 aos Alargamentos Corrigidos para o Efeito de Espalhamento múltiplo.

| T [K] | D x 10 ¹² [m ² /s] | $\bar{\lambda}$ [Å] |
|-------|--|---------------------|
| 230 | 0,7 ± 0,2 | 2,2 ± 0,6 |
| 250 | 1,7 ± 0,3 | 2,2 ± 0,3 |
| 270 | 2,7 ± 0,4 | 2,1 ± 0,3 |
| 300 | 7,3 ± 0,8 | 2,7 ± 0,3 |
| 320 | 12 ± 2 | 2,9 ± 0,3 |
| 340 | 19 ± 2 | 3,4 ± 0,3 |
| 360 | 31 ± 4 | 3,8 ± 0,4 |

$$\bar{\lambda} = (2,8 \pm 0,4) \text{ \AA}$$

A validade da lei de Arrhenius para o composto $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMnH}_3$ no intervalo de temperatura estudado, está demonstrado pelo excelente ajuste da expressão de Arrhenius aos pontos do gráfico da figura V.7. Esse resultado indica que o processo de difusão do hidrogênio nesse composto pode ser considerado ativado termicamente. A lei de Arrhenius para o composto $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMnH}_3$ usando-se os parâmetros determinados segundo o modelo de Chudley e Elliott é dado por:

$$D(T) = (5 \pm 1) \times 10^{-8} \times e^{-[(213 \pm 6)/kT]} \text{ m}^2/\text{s}$$

Observando-se a figura V.7 e comparando-se os valores para a energia de ativação para o processo de difusão obtidos utilizando-se os dados corrigidos e não corrigidos para o efeito de espalhamento múltiplo, pode-se concluir que esse efeito além de produzir variações nos valores de $D(T)$, tendem a causar um decréscimo aparente na energia de ativação. Isso pode ser explicado pelo fato do efeito de espalhamento múltiplo ter uma influência maior nas medidas realizadas em baixas tem

peraturas onde os alargamentos são intrinsecamente menores, especialmente na região de Q pequeno.

Discutamos agora, os resultados obtidos para a distância efetiva de salto $\underline{\lambda}$ apresentados na Tabela V.3. A figura V.8 mostra um gráfico do parâmetro $\underline{\lambda}$ em função da temperatura T . Analisando a Tabela V.3 e o gráfico V.8, observa-se que a partir de 300K, ocorre um aumento do valor do salto efetivo $\underline{\lambda}$ com a temperatura. Esse fato poderia ser explicado considerando-se que a difusão possa se realizar segundo mais de um processo, sendo que a probabilidade de ocorrência de cada processo apresente comportamentos diferentes com a temperatura. A existência de mais de um processo de difusão será discutida em detalhes posteriormente no item V.3.

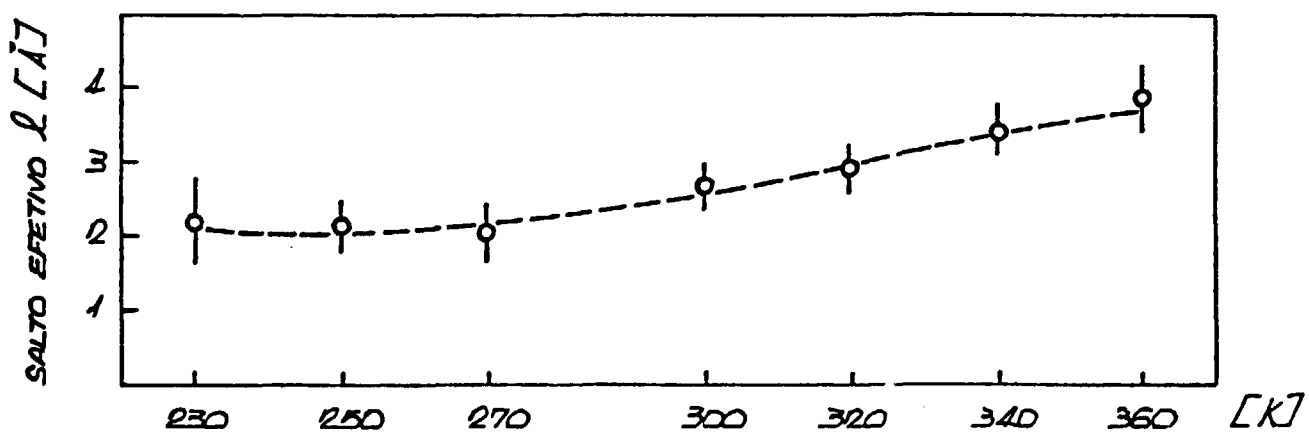


Figura V.8 - Variação do Salto Efetivo com a Temperatura.

V.1.2 - ANÁLISE DO ALARGAMENTO DA LINHA QUASE-ELÁSTICA SE-
GUNDO O MODELO DE DIFUSÃO SIMPLES

De acordo com o modelo da difusão simples, esta ocorre continuamente e os espectros quase-elásticos obtidos experimentalmente são analisados por uma lei de espalhamento incoerente $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ composto por uma função Lorenziana dada por:

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{f(\vec{Q})}{|f(\vec{Q})|^2 + \omega^2} \quad \text{com } f(Q) = Q^2 D \quad (V.2)$$

A linearidade $f(Q) \times Q^2$ imposta por esse modelo, só é mantida para os alargamentos dos espectros quase-elásticos obtidos para valores de $Q \rightarrow 0$. Esse fato foi citado qualitativamente no Capítulo de Teoria. Sabe-se que o nêutron, trocando uma quantidade de movimento Q com o sistema espalhador observará o fenômeno em uma região de volume dado por: $V = (\frac{2\pi}{Q})^3$. Dessa forma, para pequenos valores do módulo do vetor \vec{Q} , o volume experimentado pelo nêutron é $V \sim 4000 \text{Å}^3$, sendo impossível o nêutron, nessas circunstâncias, trazer consigo qualquer detalhe microscópico do processo. No presente trabalho, para a determinação do coeficiente de difusão, segundo esse modelo, foram utilizados somente os alargamentos $f(Q)$ dos espectros obtidos nos seguintes valores de Q : $Q = 0,24 \text{Å}^{-1}$; $Q = 0,32 \text{Å}^{-1}$; $Q = 0,44 \text{Å}^{-1}$ e $Q = 0,59 \text{Å}^{-1}$. Como os valores dos alargamentos $f(Q)$ para pequenos valores de Q são os mais afetados pelo efeito de espalhamento múltiplo e desde que somente esses são os utilizados para o cálculo do coeficiente de difusão, a correção é crucial para se obter resultados corretos e os valores de $f(Q)$ utilizados são os das Tabelas IV.1 e V.2. O comportamento dos alargamentos $f(Q)$ corrigidos e não corrigidos para o efeito de espalhamento múltiplo em função de Q^2 para três das sete temperaturas em que foram realizadas as medidas é mostrado na figura V.9. Essa figura evidencia a importância de se corrigir os dados para esse efeito.

Aos dados experimentais do alargamento da linha quase-elástica em função de Q^2 na região de Q pequeno ($Q \leq 0,59 \text{Å}^{-1}$)

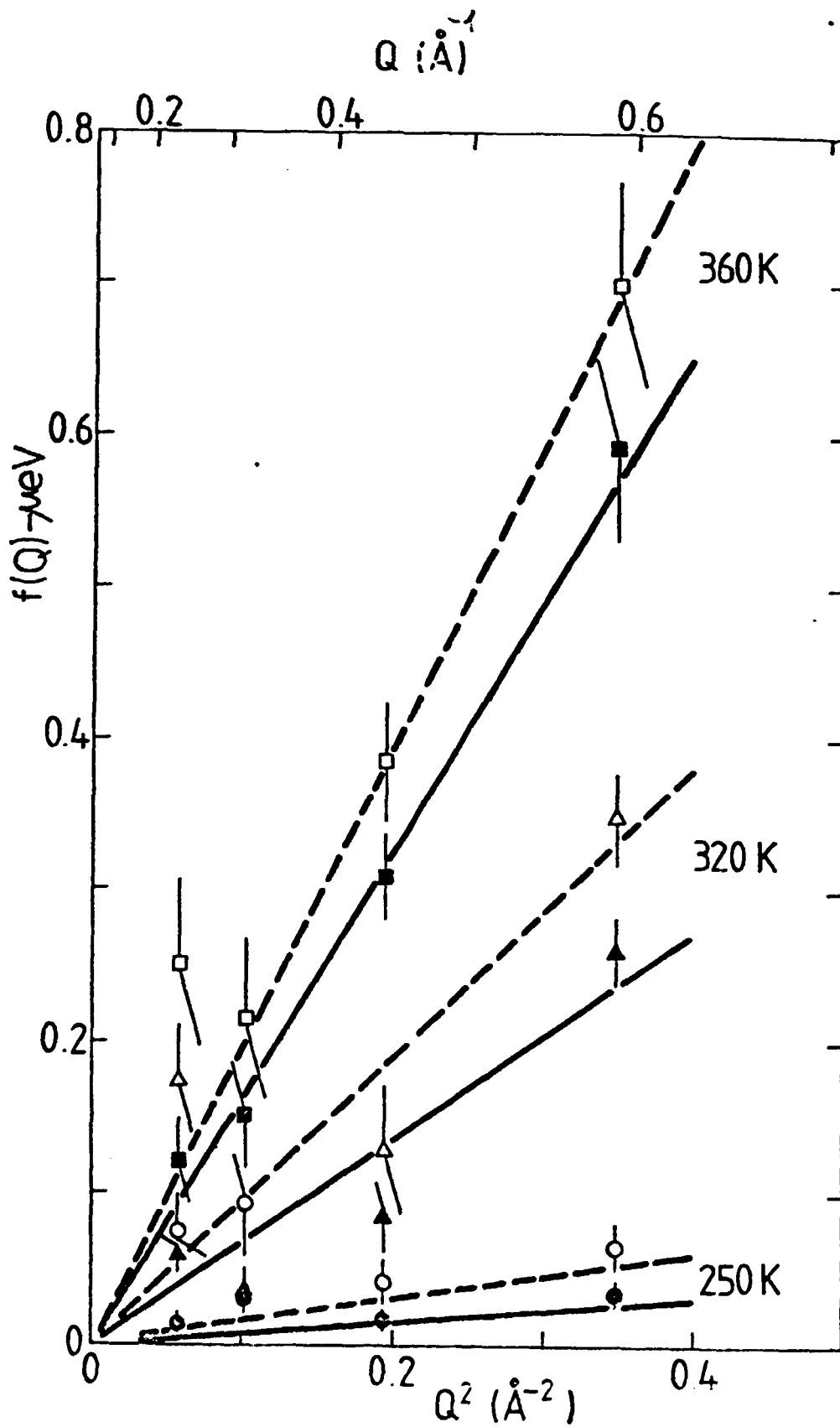


Figura V.9. Dependência com Q^2 e T dos Alargamentos dos Picos Quase-Elasticos Não Corrigidos (Símbolos Abertos) e Corrigidos (Símbolo Fechados) para o Efeito de Espalhamento Múltiplo para 250K, 320K e 360K. As Retas Correspondem ao Ajuste da Expressão V.2 aos Alargamentos Obtidos das Tabelas IV.1 e V.2.

para cada temperatura, foi ajustada por mínimos quadrados a função $f(Q) = \ln Q^2 D(T)$ deduzida pelo modelo da difusão simples. Desse modo foi possível obter-se os coeficientes de difusão $D(T)$ para cada temperatura.

O intervalo de Q^2 para se fazer o ajuste é escolhido analisando-se a curva de $f(Q) \times Q^2$ e verificando-se qual a região próxima à origem que pode ser ajustada por uma reta. Na Tabela V.4 são apresentados os valores de $D(T)$ obtidos utilizando-se os dados de $f(Q)$ corrigidos e não corrigidos para o efeito de espalhamento múltiplo.

Devido ao caráter de saturação da curva de $f(Q) \times Q^2$, na região de grandes transferências de quantidade de movimento, é evidente que a difusão não se processa como difusão simples. Entretanto, o modelo pode ser utilizado na região de Q pequeno para a obtenção do coeficiente de difusão em virtude das razões expostas anteriormente.

Tabela V.4. Coeficientes de Difusão, Não Corrigidos e Corrigidos para o Efeito de Espalhamento Múltiplo, em Função da Temperatura Obtidos do Ajuste Realizado da Expressão V.2 aos Alargamentos $f(Q)$.

| T [K] | Não Corrigido | Corrigido |
|-------|---|---|
| | $D \times 10^{12} \text{ m}^2/\text{s }$ | $D \times 10^{12} \text{ m}^2/\text{s }$ |
| 230 | 0,8 \pm 0,4 | 0,5 \pm 0,3 |
| 250 | 3,0 \pm 0,9 | 1,5 \pm 0,5 |
| 270 | 4,2 \pm 0,8 | 2,1 \pm 0,3 |
| 300 | 10 \pm 2 | 5,9 \pm 0,7 |
| 320 | 15 \pm 2 | 11 \pm 2 |
| 340 | 20 \pm 2 | 16 \pm 2 |
| 360 | 31 \pm 3 | 25 \pm 2 |

Novamente como no ítem anterior, foi feito um gráfico de $\ln D(T) \times 1000/T$, figura V.10 e aos pontos foi ajustada a expressão da lei de Arrhenius, tanto para os coeficientes de difusão determinados utilizando-se os alargamentos corrigidos para o efeito de espalhamento múltiplo como para os não corrigidos.

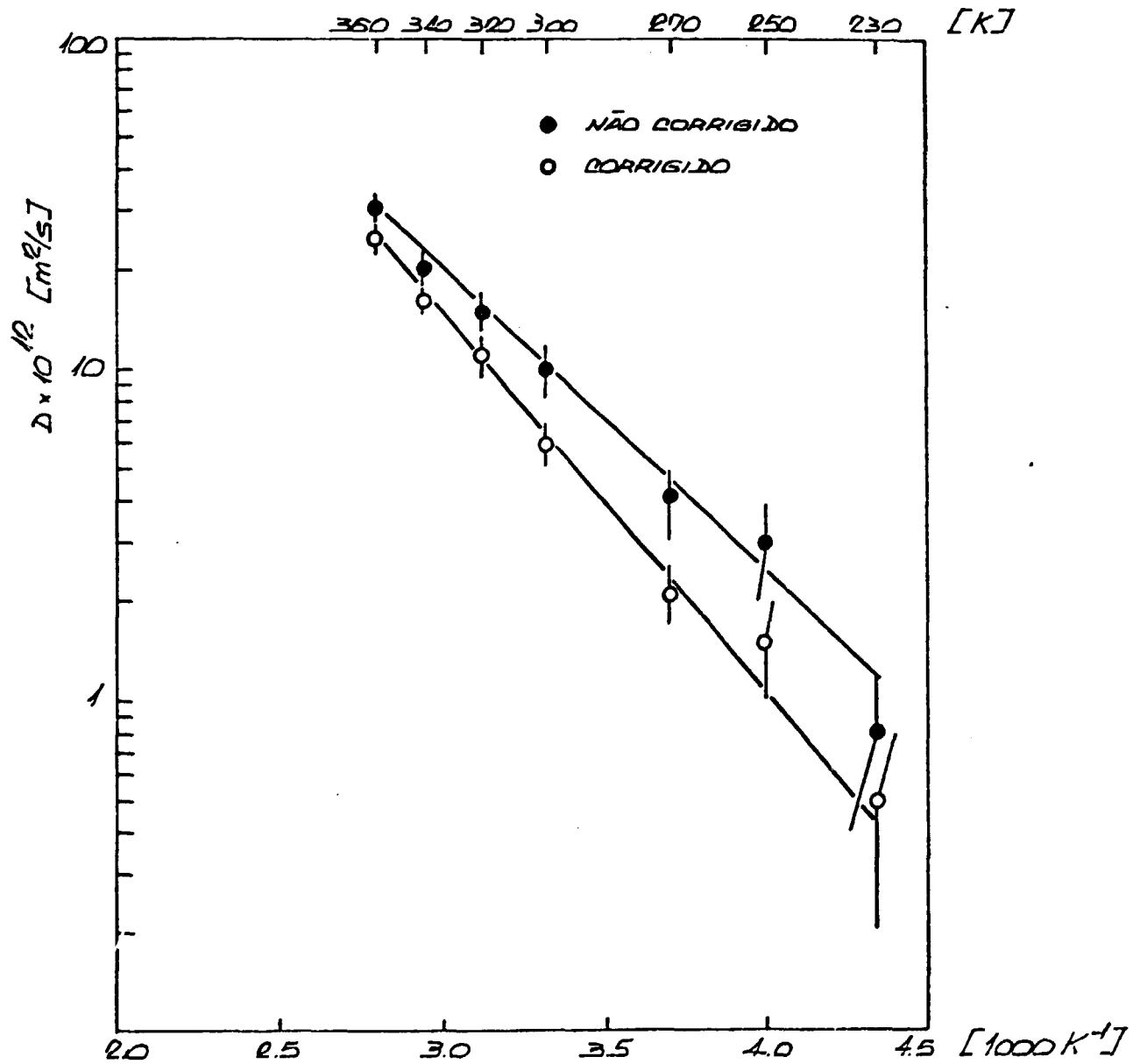


Figura V.10 - Gráfico de Arrhenius para os Coeficientes de Difusão do Hidrogênio no Composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ da Tabela V.4 Não Corrigidos e Corrigidos para o Efeito de Espalhamento Múltiplo.

Como resultado desses ajustes, obteve-se os valores dos fatores pré-exponenciais D_0 e da energia de ativação E_A :

Não Corrigido:

$$D_0 = (1,2 \pm 0,4) \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$E_A = 185 \pm 8 \text{ meV}$$

e para os Dados Corrigidos:

$$D_0 = (3 \pm 1) \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$E_A = 220 \pm 20 \text{ meV}$$

Portanto a expressão que representa a lei de Arrhenius, segundo o modelo de difusão simples é dada por:

$$D(T) = (3 \pm 1) \times 10^{-8} \times e^{-[(220 \pm 20)/kT]} \text{ m}^2/\text{s}$$

Neste caso, como no anterior, observa-se que o espalhamento múltiplo conduz a uma energia de ativação artificialmente mais baixa, como dito anteriormente, esse fato ocorre porque o efeito de espalhamento múltiplo tem influência maior nas medidas realizadas em baixas temperaturas onde o alargamento intrínseco das linhas quase-elásticas na região de Q pequeno é menor que em altas temperaturas. Variações semelhantes na energia de ativação devido ao efeito do espalhamento múltiplo foram observadas também em medidas realizadas recentemente no composto LaNi_5H_6 (34).

V.1.3 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS OBTIDOS PELO MODELO DE SALTOS DE CHUDLEY E ELLIOTT PELO MODELO DE DIFUSÃO SIMPLES

Os valores dos parâmetros que caracterizam o processo difusivo do hidrogênio no composto $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMnH}_3$ determinados segundo o modelo de Chudley e Elliott, são efetivos em consequência das hipóteses impostas pelo modelo. Isto é a informação contida na lei de espalhamento que descreve os picos quase-elásticos representa uma média dos efeitos difusivos microscópicos.

Segundo o modelo da difusão simples, o processo também é analisado sobre média de efeitos. Portanto, pode-se esperar que os valores obtidos para o fator pré-exponencial D_0 e para a energia de ativação E_A , utilizando ambos os modelos, sejam próximos. Realmente, como pode ser visto na Tabela V.5, os resultados para os parâmetros da difusão do hidrogênio no composto aqui estudado são concordantes dentro do erro considerado.

Tabela V.5. Valores para D_0 e E_A Segundo os Modelos de Chudley e Elliott e Difusão Simples.

| <u>Chudley e Elliott</u> | <u>Simples</u> |
|--|--|
| $D_0 = (3 \pm 1) \times 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$ | $D_0 = (3 \pm 1) \times 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$ |
| $E_A = 213 \pm 6 \text{ meV}$ | $E_A = 220 \pm 20 \text{ meV}$ |

V.2. DINÂMICA DE ABSORÇÃO E LIBERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Sob vários aspectos, é muito importante conhecer-se a cinética de absorção e liberação do hidrogênio em um composto. Esse processo é composto de várias etapas elementares⁽²⁹⁾: adsorção das moléculas de H_2 ; absorção química dissociativa; migração superficial; transição da absorção química para o estado absorvido; difusão. O processo mais lento dos citados acima, governa a taxa de absorção e liberação do hidrogênio^(2,40). Os resultados obtidos no presente trabalho para o coeficiente de difusão, permitem verificar se a difusão e a etapa elementar que governa os processos de absorção e liberação do hidrogênio no sistema $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMn}/\text{H}_2$. A constante da taxa de reação obtida da segunda lei de Fick^(2,8,10) para a difusão é dada por:

$$\kappa^{\text{DIF}} = \frac{D(T) \times \pi^2}{r^2}$$

onde r é o raio de uma partícula esférica que contém hidrogênio (grãos). Para esse cálculo, utilizaremos o coeficiente de difusão obtido a 300K igual a $D = 6 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ e o raio das partículas estimado a partir dos resultados apresentados na fi

gura III.3.b obtido com o auxílio de um microscópio eletrônico como sendo $r = 0,5 \mu$. Desse modo calculou-se κ^{DIF} o valor:

$$\kappa^{DIF} = 200 \text{ s}^{-1}$$

Comparando-se esse valor de κ^{DIF} com os valores de $\kappa^{abs} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ e $\kappa^{lib} = 0,06 \text{ s}^{-1}$ determinados por Suda(40) para o composto $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{H}_x$, muito semelhante ao composto em estudo, κ^{DIF} é algumas ordens de grandeza superior aos valores de κ^{abs} e κ^{lib} . Essa comparação indica que o processo difusivo não é a etapa que controla a dinâmica total de absorção e de liberação de hidrogênio no sistema $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMn}/\text{H}_2$.

V.3. DIFUSÃO DO HIDROGÊNIO EM COMPOSTOS CONTENDO INTERSTÍCIOS NÃO EQUIVALENTES

Como já citado no início desse capítulo, a difusão do hidrogênio em ligas é muito complexa, devido a existência em sua estrutura, de interstícios energética e cristalograficamente diferentes. Em estudos realizados no composto $\text{Ti}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{H}_3$ (21), foi constatada a ocorrência de processos difusivos por meio de interstícios energeticamente diferentes. Em virtude das razões citadas acima e da semelhança desse composto com o estudado no presente trabalho, $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMnH}_3$, pode-se prever a existência do mesmo fenômeno nesse composto. A existência de processos difusivos mais complexos que os descritos nos modelos apresentados no Capítulo II é constatada por meio da necessidade de se incluir mais de uma componente na lei de espalhamento para descrever os espectros provenientes do espalhamento quase-elástico de nêutrons pelo hidrogênio absorvido no composto intermetálico. No ítem seguinte, são mostrados os resultados de medidas experimentais que comprovam a presença de mais de uma componente sobreposta aos espectros quase-elásticos medidos.

V.3.1 - EVIDÊNCIAS DA EXISTÊNCIA DE MAIS DO QUE UMA COMPONENTE NO ESPECTRO QUASE-ELÁSTICO OBSERVADO

Embora a variação do salto efetivo f com a temperatura seja uma evidência da existência de mais de uma componente sobreposta ao espectro observado, dois experimentos foram realizados de modo a fornecer mais duas evidências permitindo uma conclusão mais segura a esse respeito. Um experimento consistiu no estudo da variação da intensidade de nêutrons na linha quase-elástica com a temperatura medida em uma janela fixa em energia e outro referente à medida do espalhamento de nêutrons obtido com o auxílio de um espectrômetro de tempo de voo para nêutrons.

O estudo da intensidade da linha quase-elástica em função da temperatura foi realizada pela comparação entre as intensidades medidas experimentalmente em uma janela fixa em energia e os valores das intensidades calculados teoricamente. Com base nos modelos teóricos cuja lei de espalhamento $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ seja composta por uma única função Lorenziana, a intensidade da linha quase-elástica, levando em conta o fator de Debye-Waller é obtida pela integração dessa lei de espalhamento $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ em energia:

$$I = \int S_{inc}(\vec{Q}, \omega) \alpha e^{-2W} \Big|_{-\Delta E}^{+\Delta E} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \omega^2} d\omega$$

com $\Gamma = f(Q) + f(\text{resolução})$

No cálculo das intensidades utilizou-se os alargamentos $f(Q)$, listados na Tabela IV.1 não corrigidos para o efeito do espalhamento múltiplo a fim de se considerar as contribuições dos feixes espalhados mais do que uma vez. A integração foi feita para os alargamentos dos espectros obtidos em $Q = 1,85 \text{ \AA}^{-1}$ para as temperaturas de 230 K, 250 K, 270 K, 300 K, 320 K, 340 K e 360 K e considerando como intervalo de integração $\Delta E = \pm 4 \mu\text{eV}$. Os resultados são mostrados na figura V.11 onde os círculos vazios representam os pontos da integração. As medidas experimentais da intensidade integrada da linha quase-elástica foram realizadas nas temperaturas mencionadas em uma jane

la fixa em energia cujo valor é o mesmo do utilizado no cálculo teórico, isto é, $\pm 4 \mu\text{eV}$. Os resultados obtidos, para uma comparação com os provenientes do cálculo, são mostrados na mesma figura V.11. Observa-se que a intensidade integrada da linha quase-elástica medida experimentalmente decresce com o aumento da temperatura de maneira mais pronunciada que a prevista teoricamente. Esse fato pode ser entendido considerando-se a presença de várias componentes com grandes alargamentos, no espectro quase-elástico observado. Grande parte de suas intensidades está fora da janela de energia de $\pm 4 \mu\text{eV}$ do espectrômetro e essa parte aumenta com o aumento da temperatura.

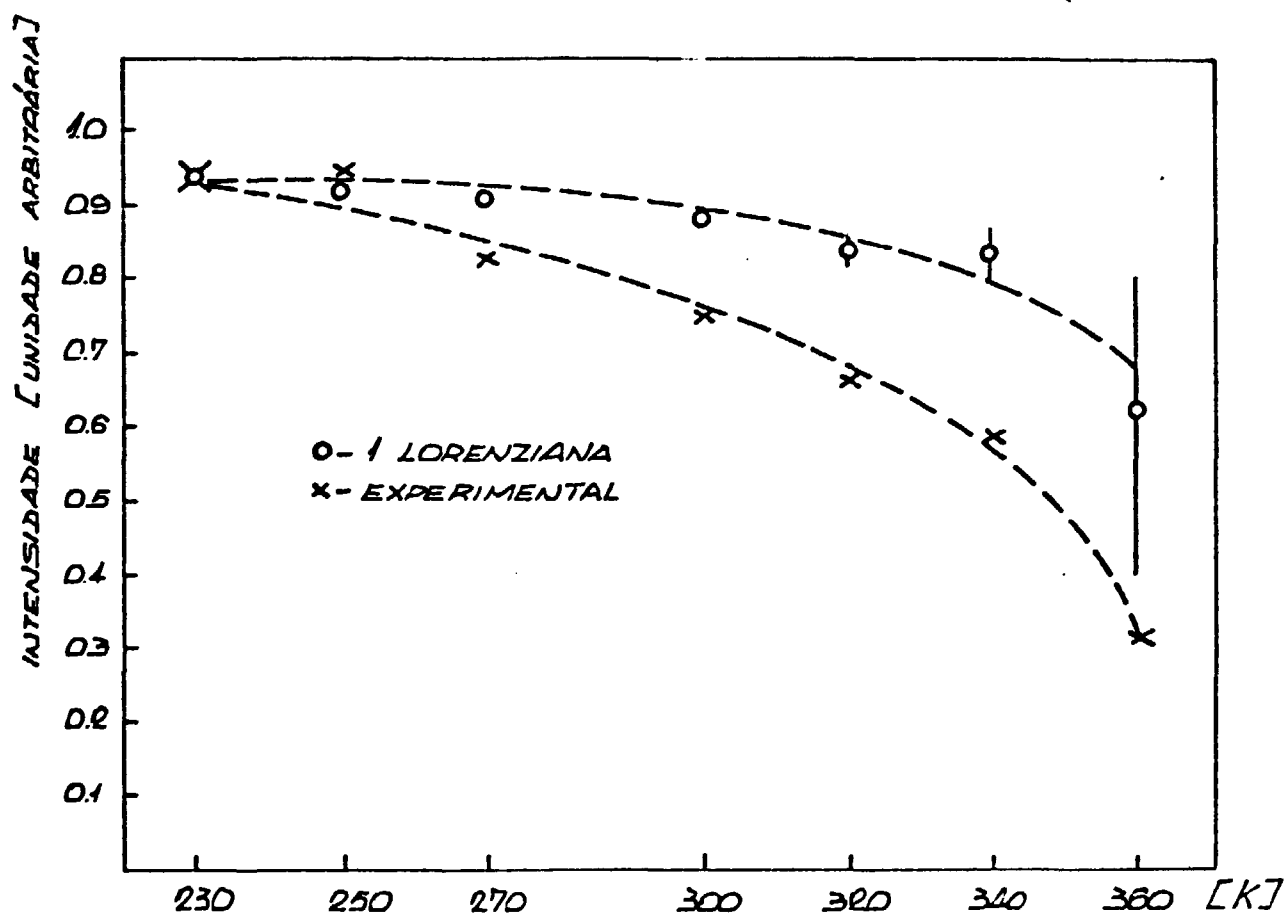


Figura V.11. Comparação da Variação das Intensidades Experimental e Calculada Teoricamente em Função da Temperatura, em uma Janela Fixa em Energia.

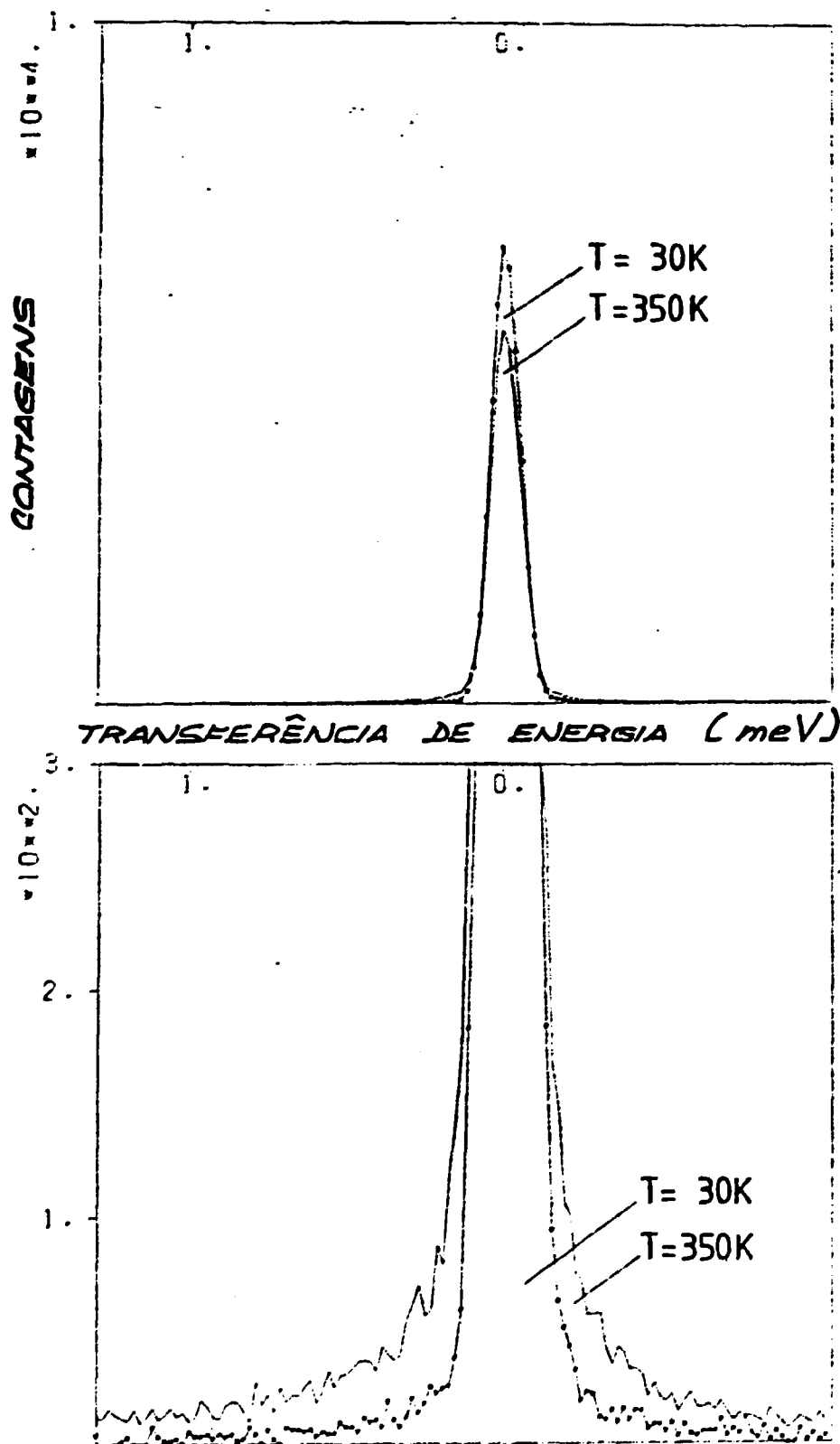


Figura V.12. Espectros Referentes ao Espalhamento Quase-Elástico de Nêutrons pelo Composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ Obtidos com um Espectrômetro de Tempo de Voo, nas Temperaturas de 50K e 350K.

A hipótese da presença de componentes com larguras maiores que as estudadas anteriormente no espectro quase-elástico sugere a realização de medidas com espectrômetros onde seja possível determinar transferências de energia maiores que $\pm 4 \mu\text{eV}$ permitidas pelo Espectrômetro de Retroespalhamento. Optou-se por utilizar o Espectrômetro de Tempo de Vôo⁽³⁹⁾ instalado junto ao reator DIDO do KFA-Jülich. Esse equipamento, embora tenha resolução pior que a do espectrômetro de retroespalhamento, $\sim 300 \mu\text{eV}$, possibilita medir trocas de energia superiores. Os espectros quase-elásticos do $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMnH}_3$ medidas utilizando-se esse espectrômetro estão mostrados na figura V.12, onde pode-se observar uma componente quase-elástica, cujo alargamento em energia a 350K é aproximadamente $40 \mu\text{eV}$ caracterizando a existência de um movimento difusivo microscópico cerca de 100 vezes mais rápido que a média dos movimentos difusivos estudados anteriormente.

Com esses experimentos complementares, ficou caracterizada a existência de mais de que uma componente no espectro observado, para grandes transferências de quantidade de movimento, indicando a ocorrência de vários processos difusivos microscópicos no composto $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMnH}_3$.

V.3.2 - ORIGEM DAS COMPONENTES

A ocorrência de vários processos difusivos microscópicos do hidrogênio no composto $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMnH}_3$ pode ser atribuída à presença de interstícios energeticamente diferentes e a alta concentração de hidrogênio no composto, de acordo com o modelo de "Três Estados de Movimento" (Three-State-Model)⁽²¹⁾, após estudos realizados no composto $\text{Ti}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{H}_3$. Em virtude da alta concentração de hidrogênio, a taxa de salto de um átomo de hidrogênio é diminuída devido ao bloqueio causado pelo fato de não haver na vizinhança de sua posição, interstícios não ocupados para possibilitar o salto. Nessas condições, o átomo de hidrogênio abandona e retorna à sua posição intersticial original. Esse movimento previsto teoricamente⁽²⁶⁾ é denominado de "backjump" e se caracteriza por ser um movimento

rápido e localizado, dando origem a uma componente muito alargada sobreposta a outra da linha quase-elástica. Por corresponder a um movimento localizado, isto é, realizado em uma pequena região do espaço, essa componente alargada só pode ser observada em medidas de espalhamento quase-elástico de nêutrons, realizadas em grandes transferências de quantidade de movimento. Embora esse movimento "backjump" dê origem a uma componente alargada, o efeito de bloqueio, dificulta a difusão do hidrogênio e conseqüentemente causa uma diminuição no coeficiente de difusão. De acordo com estudos realizados⁽²⁶⁾, o coeficiente de difusão se torna menor por um fator $(1-c)$:

$$D_c = D_b (1 - c)$$

sendo D_c e D_b , respectivamente, os coeficientes de difusão em alta e baixa concentração e c , a relação entre o número de interstícios ocupados e existentes.

A existência de posições intersticiais energeticamente diferentes, dá origem a várias componentes da linha quase-elástica, pois a taxa de salto depende da altura da barreira de potencial a ser vencida pelo átomo de hidrogênio. Considerando como exemplo a existência de dois tipos de posições intersticiais com barreiras de potencial diferentes, conforme esquema mostrado na figura V.13, a probabilidade do hidrogênio saltar das posições intersticiais mais energéticas, 2 e 4 no esquema, é maior que das posições intersticiais menos energéticas 1 e 3.

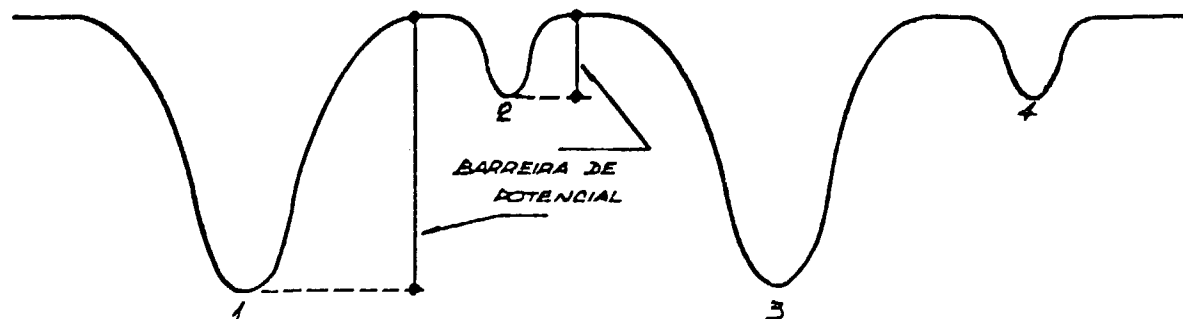


Figura V.13. Potencial Representando Interstícios Energeticamente não Equivalentes.

Os resultados experimentais para o $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ obtidos na região de Q grande mostram evidências da existência de um espectro quase-elástico, composto de várias componentes, cujas intensidades apresentam diferentes dependências com a temperatura, confirmando a hipótese da difusão do hidrogênio na presença de posições intersticiais diferentes e do efeito de bloqueio causado pela alta concentração do hidrogênio na liga.

De acordo com o "Three-State-Model", a difusão do hidrogênio no $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$, em uma escala microscópica, poderia ser descrito em termos de três estados de movimento nos quais os átomos de hidrogênio:

- 1) se difundem principalmente pelos interstícios mais energéticos;
- 2) permanecem um tempo maior nos interstícios menos energéticos;
- 3) exibem um movimento localizado devido ao "back jump".

Os resultados obtidos nesse trabalho, juntamente com aqueles obtidos em estudos da mobilidade do hidrogênio nos compostos $Ti_{1,2}Mn_{1,8}H_3$ ⁽²¹⁾ e $LaNi_5H_6$ ⁽³⁴⁾, indicam a validade do modelo proposto pelo menos do ponto de vista qualitativo.

A ocorrência da difusão por meio de intersticiais energeticamente diferentes poderia ser confirmado com estudos da difusão do hidrogênio em amostras com baixa concentração de hidrogênio. Entretanto, a realização de experimentos de espalhamento de nêutrons nessas condições, apresenta dificuldades devido a baixa intensidade espalhada pelos átomos de hidrogênio sendo necessária a utilização de reatores de alto fluxo de nêutrons.

VI. CONCLUSÕES GERAIS

Essa tese teve como objetivo o estudo da difusão do hidrogênio no composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ por meio do espalhamento quase-elástico de nêutrons lentos, incluindo a determinação dos parâmetros da difusão e a obtenção de informações sobre os mecanismos microscópicos de difusão.

O desenvolvimento do trabalho ofereceu a oportunidade de abordar, de maneira pormenorizada, os aspectos básicos da interação de nêutrons com o hidrogênio absorvido em metais, da teoria da difusão do hidrogênio em metais e ligas e dos procedimentos teóricos e experimentais necessários para a obtenção dos parâmetros da difusão por meio do espalhamento quase-elástico de nêutrons lentos.

A análise dos dados mostrou a influência do efeito de espalhamento múltiplo sobre os espectros quase-elásticos medidos nas regiões de pequenas transferências de quantidade de movimento, onde o coeficiente de difusão pode ser determinado independentemente dos detalhes do processo de difusão. O espalhamento múltiplo além de alterar os valores do coeficiente de difusão, tende a causar a determinação de uma energia de ativação aparente menor que a real.

Utilizando-se os dados corrigidos para o efeito de espalhamento múltiplo por meio do programa DISCUS, adaptado e implantado com essa finalidade, foram determinados os coeficientes de difusão em função da temperatura, resultando os seguintes parâmetros para a difusão do hidrogênio no composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$: fator pré-exponencial $D_0 = (3 \pm 1) \times 10^{-8} m^2/s$, energia de ativação para o processo de difusão $E_A = (220 \pm 20) meV$ e coeficiente de difusão a temperatura de 300K, $D(300K) = 6,0 \times 10^{-12} m^2/s$. Esses valores representam a primeira determinação dos parâmetros da difusão para esse novo material armazenador.

O coeficiente de difusão determinado a 300K indica que o hidrogênio tem grande mobilidade no composto

$Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ quando comparado com outras ligas armazenadoras, e, portanto, a difusão não é a etapa que controla a taxa de absorção e liberação.

Os resultados referentes ao alargamento da linha quase-elástica foram analisados com base no modelo da difusão simples, na região de pequenas transferências de quantidade de movimento, e no modelo da difusão por saltos em todo intervalo de transferência de quantidade de movimento estudado.

O modelo de difusão por saltos descreve de maneira satisfatória os resultados experimentais, apresentando certas discordâncias apenas na região de grandes transferências de quantidade de movimento, onde o nêutron é sensível a detalhes microscópicos da difusão. Nessa região é necessário se considerar a presença de várias componentes no espectro quase-elástico para explicar os resultados experimentais, indicando a existência de mais de um processo de difusão.

Foram realizadas duas experiências complementares que forneceram evidências para a ocorrência de vários processos difusivos, concomitantes, no composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$. Esse fato foi explicado considerando que o processo difusivo nesse composto ocorre na presença de posições intersticiais energeticamente não equivalentes e devido ao efeito de "backjump" causado pela alta concentração de hidrogênio no composto. Fenômenos semelhantes foram observados recentemente em outros materiais armazenadores de hidrogênio.

No futuro, pretende-se estudar o espalhamento inelástico de nêutrons lentos pelo hidrogênio absorvido no $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$ e em outras ligas armazenadoras para obter informações sobre os modos ópticos e de banda. Seria interessante realizar esses estudos para várias concentrações do hidrogênio nas amostras de modo a verificar a existência de modos vibracionais diferentes causados pela presença de posições intersticiais não equivalentes e pela interação hidrogênio-hidrogênio. Essa pesquisa tem condições de ser realizada utilizando-se os espectrômetros para nêutrons instalados junto ao reator IEA-RL

Tendo-se possibilidade de se realizar pesquisas em um reator de alto fluxo, seria conveniente estudar-se a difusão do hidrogênio no sistema $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn/H_2$ na fase α , de baixa concentração. Nessa fase, considerando-se a difusão na presença de intersticiais não equivalentes, estariam ocupados apenas os intersticiais menos energéticos e seria de se esperar coeficientes de difusão menores que na fase β , devido a energia de ativação ser maior, apesar de não ocorrer o fenômeno de "backjump" em virtude da baixa concentração de hidrogênio no composto. Essa experiência permitiria, portanto, complementar o trabalho desenvolvido nesta tese e, em conjunto, contribuir significativamente de modo a esclarecer os mecanismos de difusão do hidrogênio neste composto.

Dados de entrada para o programa Discus

- 1) Secção de choque de absorção do composto
 $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3 = 22,2 \text{ b/atH}$
- 2) Secção de choque de espalhamento do composto, que é essencialmente a do hidrogênio = 81b
- 3) Geometria da amostra - espessura - 0,7 mm
 diâmetro - 50 mm

 dimensões do feixe - 3 x 3 cm
- 4) Posicionamento da amostra, relativa ao feixe incidente e aos analisadores.

Relativamente ao feixe de nêutrons incidente, o posicionamento da amostra era tal que sua normal formava um ângulo de 5° na primeira série de medidas, relativa a $Q=0,24 \text{ \AA}^{-1}$; $Q = 0,32 \text{ \AA}^{-1}$; $Q = 0,44 \text{ \AA}^{-1}$; $Q = 0,59 \text{ \AA}^{-1}$ e de 20° na segunda série de medidas relativa a $Q = 0,59 \text{ \AA}^{-1}$; $Q = 1,00 \text{ \AA}^{-1}$; $Q = 1,36 \text{ \AA}^{-1}$ e $Q = 1,85 \text{ \AA}^{-1}$.

Em relação aos analisadores, os ângulos de espalhamento eram de:

| $Q(\text{Å}^{-1})$ | ϕ° | $Q(\text{Å}^{-1})$ | ϕ° |
|--------------------|--------------|--------------------|--------------|
| 0,24 | 13,78 | 1,00 | 60,00 |
| 0,32 | 18,41 | 1,36 | 85,69 |
| 0,44 | 25,41 | 1,85 | 135,34 |
| 0,59 | 34,62 | | |

- 5) Lei de espalhamento incoerente:

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = e^{-2W} \times S_s^d(\vec{Q}, \omega) = e^{-2W} \times \frac{f(\vec{Q})}{f(\vec{Q})^2 + \omega^2}$$

O fator de Debye-Waller e^{-2W} é composto por dois termos que consistem na contribuição dos modos de banda e óticos

$$e^{-2W} = e^{(-2W_b - 2W_o)}$$

com

$$2W_b = \frac{\hbar^2 Q^2}{m_M} \times \frac{3kT}{|k \theta_D|^2}$$

$$2W_o = \frac{\hbar^2 Q^2}{6m_H} \times \frac{3}{\hbar\omega} \times \coth(\hbar\omega/2kT)$$

onde: m_M é a massa média dos átomos do metal e m_H é a massa do próton.

A temperatura de Debye, θ_D , e as energias dos modos óticos $\hbar\omega$ do composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$, não são conhecidas, mas utilizou-se os valores correspondentes para o composto $Ti_{1,2}Mn_{1,8}H_3$ com a seguinte justificativa: ambos os hidretos tem a mesma estrutura e dentro de 1% os mesmos parâmetros de rede; a massa média dos átomos dos metais são próximas e a concentração dos elétrons de valência é muito similar. Dessa forma, utilizou-se para $\theta_D = 287$ K e para $\hbar\omega = 135$ meV de finindo o fator de Debye-Waller.

6) Densidade dos átomos de hidrogênio: $0,04 \text{ atH/\AA}^3$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALEFELD, B. Neutron backscattering spectrometer. Kerntechnik, 14(1): 14-17, 1972.
2. ARITA, M.; TAKASHIMA, N.; ICHINOSE, Y.; MAYUMI, S. Absorption and diffusion rates of hydrogen in $TiMn_2$. Z. Metallkd., 72:238-43, 1981.
3. BACON, C.E. Neutron diffraction. 2 ed. New York, John Wiley 1954.
4. BEG, M.M. & ROSS, D.K. The quasielastic scattering of cold neutrons from the β phase of palladium hydride. J. Phys. C., 3:2487-500. 1970.
5. BIRR, M.; HEIDEMANN, A.; ALEFELD, B. A neutron crystal spectrometer with extremely high resolution. Nucl. Instrum. methods, 95:435-9, 1971.
6. BOES, N. & ZUCHNER, H. Secondary ion mass spectrometry and Auger electron spectroscopy investigation of Vb metals foils prepared for hydrogen permeation measurements. Surf. Tech., 7:401-11, 1978.
7. BORN, M. Atomic physics. 6 ed. London, Blackie and Son, 1957.
8. CARSLAW, H.S. & JAEGER, J.C. Conduction of heat in solids. 2 ed. Oxford, Clarendon 1959.
9. CHUDLEY, C.T. & ELLIOTT, R.J. Neutron scattering from a liquid. Proc. Phys. Soc., 77:353-61, 1960.
10. CRANK, J. The mathematics of diffusion. Oxford, Oxford University, 1970.

11. DACHS, H. Principles of neutron diffraction. Berlin, Springer-Verlag, 1978. (Topics in current physics,6).
12. DIDISHEIM, J.J.; YVON, K.; SHALTIEL, D.; FISCHER, P. The distribution of the deuterium atoms in the deuterated hexagonal Laves-phase-ZrMn₂ D₃. Solid St. Comm., 31:47-50, 1979.
13. EGELSTAFF, P.A. Thermal neutron scattering. New York, Academic, 1965.
14. EGELSTAFF, P.A. & POOLE, M.J. Experimental neutron thermalization. Oxford, Pergamon, 1969.
15. ERICKSSON, J.D. Michigan 1966. (Ph. D. Thesis, University of Michigan) apud AMARAL, L.Q. Estudo dos movimentos atômicos do t-butanol por espalhamento de nêutrons lentos. São Paulo, 1972. (Tese de Doutorado, Instituto de Física, USP).
16. GAMO, T.; MORIWAKI, Y.; YANAGIHARA, N.; YAMASHITA, T.; IWAKI, T. Ti-Mn alloy systems for hydrogen storage material. Kadoma, Japan National Technical Report Matsushita Electric Industrial Company, 1979.
17. GIRIFALCO, L.A. Atomic migration in crystals. New York, Blaisdell, 1964.
18. GISSLER, W. Quasielastic neutron scattering by hydrogen in transition metals. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 76(8):771-80, 1972.
19. GUREVICH, I.I. & TARASOV, L.V. Low energy neutron physics. Amsterdam, North-Holland, 1968.
20. HEIDEMANN, A. & HOWELLS, S. Users guide to the basic scattering spectrometer IN10, high flux reactor. CERN, Institut Louis-Langevin, 1976.

21. HEMPELMANN, R.; RICHTER, D.; HEIDEMANN, A. Hydrogen mobility in $Ti_{1,2}Mn_{1,8}$ hydride. A quasielastic neutron scattering study. J. Less-Common met., 88:343-351, 1982.
22. HOVE, L. Van Correlations in space and time and Born approximation scattering in systems of interacting particles. Phys. Rev., 95:249-62, 1954.
23. HUGHES, D.J.; PALEVSKY, H.; KLEY, W.; TUNKELO, E.S. Atomic motions in water by scattering of cold neutrons. Phys. Rev., 119:872-81, 1960.
24. JOHNSON, M.W. DISCUS. Computer program for the calculation of multiple scattering effects in inelastic neutron scattering experiments. Harwell, Atomic Energy Research Establishment, Research Group, 1974. (AERE-R-7682).
25. JOHNSON, J.J. & REILLY, J.J. Reaction of hydrogen with low temperature form. (C15) of $TiCr_2$. Inorg. Chem., 17(11):3103-8, 1978.
26. KEHR, K.W.; KUTNER, R.; BINDER, K. Diffusion in concentrated lattices gases. Self diffusion of non interacting particles in three dimensional lattices. Phys. Rev. B, 23(10):4931-45, 1981.
27. MACHIDA, Y.; YAMADAYA, T.; ASSANUMA, M. Hydride formation of C-14 type Ti alloy. In: ANDRESEN, A.F. & MAELAND, A.J. eds. Hydrides for energy storage: proceedings of an international symposium held in Geilo, Norway, 14-17 August, 1977. s.d. p.329-36.
28. MAELAND, A.J. Survey of the different types of hydrides. In: ANDRESSEN, A.F. & MAELAND, A.J. eds. Hydrides

for energy storage: proceedings of an international symposium held in Geilo, Norway, 14-17 August, 1977.
s.d. p.19-31.

- √ 29. MAL, H.H. Van Stability of ternary hydrides and some applications. Holland, Phillips, 1976.
30. MIEDEMA, A.R. The electronegativity parameter for transition metals. Heat of formation and charge transfer in alloys. J. Less-Common Met., 52:117-36, 1973.
31. MIEDEMA, A.R.; BOOM, R.; BOER, F.R.De. On the heat of formation of solid alloys. J. Less-Common. Met., 41: 283-98, 1975.
32. PEBLER, A. & GULBRANSEN, E.A. Equilibrium studies on the systems $ZrCr_2-H_2$; ZrV_2-H_2 ; $ZrMo_2-H_2$ between 0° and $900^\circ C$. Trans. metall. Soc. A.I.M.E., 239:1593-1600, 1953.
33. RICHTER, D. Hydrogen diffusion and trapping in b.c.c. and f.c.c. metals. In: KENNETH, C.; DUCLOS, J.; FIORENTINI, C.; TORELLI, G. eds. Exotic atoms. New York, Plenum, 1980.
34. RICHTER, D.; HEMPELMANN, R.; VINHAS, L.A. Hydrogen diffusion in $La Ni_5H_6$ studied by quasielastic neutron scattering. J. Less-Common met., 88(2):353,60, 1982.
35. SCHLAPBACH, I.; SEILER, A.; STUCKI, F.; SIEGMANN, H.C. Surface effects and the formation of metal hydrides. J. Less-Common Met., 73:145-60, 1980.
36. SHALTIEL, D.; JACOB, T.; DAVIDOV, D. Hydrogen absorption and desorption properties of AB_2 Laves phase pseudobinary compounds. J. Less-Common Met., 53:117-31, 1977.

37. SKÖLD, K.; NELIN, G. Diffusion of hydrogen in α -phase of Pd-H system studied by small energy transfer neutron scattering. J. Phys. Chem. Solids, 28:2369-80, 1967.
38. SPRINGER, T. Quasielastic neutron scattering for the investigation of diffusive motion in solids and liquids. Berlin, Springer-Verlag, 1972. (Springer-Tracts in Modern Physics, 64).
39. STOCKMEYER, R. Time of flight spectrometer for slow neutrons. Kerntechnik, 14:15-17, 1972.
40. SUDA, S.; KOBAYASHI, N.; YOSHIDA, K. Reaction kinetics of metal hydrides and their mixtures. J. Less-Common Met., 75:119-26, 1973.
41. TÖPLER, J.; BERNAUER, O.; BUCHNER, H. Use of hydrides in motor vehicles. J. Less-Common Met., 74:385-99, 1980.
42. TURCHIN, V.F. Slow neutrons. New York, Daniel Davey, 1965.
43. VINEYARD, G.H. Scattering of slow neutrons by a liquid. Phys. Rev., 110:999-1006, 1958.
44. WERT, C.A. & THOMSON, R.M. Physics of solids. New York, McGraw-Hill, 1964.
45. WILLIS, B T.M. Chemical applications of thermal neutron scattering. Oxford, Oxford University, 1973.
46. YAMASHITA, T.; GAMO, T.; MORIWAK, Y.; FUKUDA, M. Nippon Kinzoku Gakkai-Shi, 41:148, 1977 apud HEMPELMANN, R.; RICHTER, D.; PUGLIESI, R.; VINHAS, L.A. Hydrogen diffusion in the storage compound $Ti_{0.8}Zr_{0.2}CrMnH_3$. J. Phys. E., 13:59-68, 1983.