

BR 8819.296
INIS-BR -- 1338

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

**ESTUDO DAS VIBRAÇÕES E MOVIMENTOS LOCALIZADOS RÁPIDOS DO
HIDROGÊNIO NO COMPOSTO ARMAZENADOR $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ POR
ESPALHAMENTO DE NÉUTRONS LENTOS**

JOSÉ MESTNIK FILHO

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Tecnologia Nuclear.**

orientador: Dr. Laercio Antonio Vinhas

SÃO PAULO
1987

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, SP
I. P. E. N.

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

ESTUDO DAS VIBRAÇÕES E MOVIMENTOS LOCALIZADOS RÁPIDOS DO
HIDROGÊNIO NO COMPOSTO ARMAZENADOR $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ POR
ESPALHAMENTO DE NÊUTRONS LENTOS

JOSÉ MESTNIK FILHO

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Tecnologia Nuclear.

orientador: Dr. Laercio Antonio Vinhas



COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP
I. P. E. N.

SÃO PAULO

1987

Aos meus pais

À Sonia

À Natalia

Expresso aqui a minha gratidão a todas as pessoas que de dife-
rentes maneiras contribuíram para a execução deste trabalho.

Em particular, agradeço:

Ao Dr. Laercio Antonio Vinhas, como orientador deste trabalho, pela escolha do tema, pelos frequentes incentivos e discussões e pela leitura minuciosa do manuscrito.

Ao Dr. Roberto Fulfaro, pelo empenho demonstrado durante a mi-
nha transferência para a Divisão de Física Nuclear do IPEN e pelos cons-
tantes incentivos no início deste trabalho.

Ao Dr. Carlos Benedicto Ramos Parente, pelo interesse demonstrado
do pelo trabalho aqui exposto e pelos auxílios com relação à cristalogra-
fia.

Ao Dr. Reynaldo Pugliesi, pela concepção e participação ativa na montagem do sistema de hidrogenação e nas preparações das amostras.

A equipe de supervisão e manutenção dos equipamentos de suporte à pesquisa junto ao reator IEA-RI, em especial, a Hertz Pasqualetto e Rinaldo Fuga, sem os quais não teria sido possível a realização da parte experimental deste trabalho.

Ao Aza Maria de Almeida P. Fonseca pelo excelente trabalho de da-
tiografia desta tese.

A Rosangela Itri pelo auxílio na revisão dos textos e pela exc-
cução de parte dos desenhos deste trabalho.

Ao Dr. Claudio Rodrigues, superintendente do IPEN, pelas faci-
lidades oferecidas ao desenvolvimento do trabalho.

ESTUDO DAS VIBRAÇÕES E MOVIMENTOS LOCALIZADOS RÁPIDOS DO HÍDRÓGENIO NO COMPOSTO ARMAZENADOR $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ POR ESPALHAMENTO DE NEUTRONS LENTOS.

JOSÉ MESTNIK FILHO

R E S U M O

As vibrações e os movimentos localizados rápidos do hidrogênio no material armazenador $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ foram estudados por meio de espalhamento de nêutrons lentos, utilizando um espectrômetro de filtro de berílio-tempo de voo.

Observou-se que a forma da densidade de estados dos modos normais de vibração da rede metálica não muda na hidrogenação, havendo somente um deslocamento do espectro em 25% na direção das frequências baixas. As temperaturas de Debye da liga metálica e do hidreto foram estimadas como sendo respectivamente $(522 \pm 15)K$ e $(311 \pm 10)K$.

Obteve-se também uma distribuição em energia que consiste de três picos de 50mev de largura à meia altura nas transferências de energia de 85, 115 e 141meV que foram atribuídos à vibrações do hidrogênio em três tipos de interstícios com composição diferente de átomos de Ti e Zr.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP
C. N. E. N.

No espalhamento quase elástico foi observado um alargamento de 15 μev para $Q = 2,1\text{\AA}^{-1}$ e $T = 125^{\circ}\text{C}$ que foi atribuído aos movimentos localizados rápidos do hidrogênio em uma distância de salto igual à observada para a difusão, $\lambda = 3\text{\AA}$.

VIBRATIONAL AND RAPID LOCAL MOTIONS OF HYDROGEN IN THE STORAGE COMPOUND $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ STUDIED BY SLOW NEUTRON INELASTIC SCATTERING.

JOSÉ MESTNIK FILHO

A B S T R A C T

The vibrational and the rapid local motions of hydrogen in the storage compound $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ have been studied by slow neutron scattering with the berilium-filter-time-of-flight spectrometer.

The form of the density of states of the normal modes of vibrations in host metal does not appear to change on hydrogenation, but a shift of 25% towards lower frequencies has been observed. Debye temperatures for the metal and corresponding hydride have been estimated to be respectively $(522 \pm 15)K$ and $(311 \pm 10)K$.

An energy distribution consisting of three peaks ~ 50mev (FWHM) wide corresponding to the energy transfer of 85, 115 and 141mev has been observed and were attributed to hydrogen local vibrations in three types of interstices which differs in composition of Ti and Zr atoms.

In the quasielastic scattering, a broadening of $15\mu\text{ev}$ has been detected for the momentum transfer $Q = 2,1\text{\AA}^{-1}$ and for temperature $T = 125^\circ\text{C}$. The broadening has been attributed to rapid local motions of hydrogen in a dumb-bell of length equal to the jump length for diffusion, $l = 3\text{\AA}$.

CAPÍTULO I

I. Introdução	01
I.1. Considerações Iniciais	01
I.2. O Estudo da Dinâmica do Hidrogênio em Metais: Estado da Arte	02
I.2.1. Caracterização dos Movimentos	02
I.2.2. Modos de Banda do Hidrogênio em Metais	04
I.2.2.1. Relações de Dispersão	04
I.2.2.2. Espectros de Frequência dos Modos de Banda	07
I.2.3. Vibrações Localizadas do Hidrogênio em Metais	08
I.2.4. Difusão do Hidrogênio em Metais	11
I.2.4.1. Visão Clássica da Difusão e Incompatibilidade com Resul tados Experimentais	11
I.2.4.2. Visão Quântica da Difusão do Hidrogênio em Metais ...	13
I.2.4.3. Desenvolvimento Espacial - Temporal da Difusão	16
I.3. Motivações e Objetivos da Tese	21

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, SP
I. P. E. N.

CAPÍTULO II

II. Teoria	25
II.1. Propriedades Básicas dos Nêutrons Lentos .	25
II.2. Espalhamento de Nêutrons Lentos por um Nú cleo Livre	26
II.3. Espalhamento por um Sistema Atômico	28
II.3.1. Funções de Correlação	32
II.3.2. Propriedades Analíticas de $S(\vec{Q}, \omega)$ e $G(\vec{r}, t)$	38
II.4. Espalhamento de Nêutrons Lentos por Cris tais	41
II.5. Secções de Choque Devidas às Vibrações do Hidrogênio em Metais	48
II.6. Modelo da Difusão por Saltos	49
II.7. Movimento Localizado Rápido	52
II.8. Secção de Choque de Espalhamento pelo Hi drogênio em Metais	53
II.9. Interpretação da Linha Quase-elástica	54

CAPÍTULO III

III. O Arranjo Experimental e as Amostras	56
III.1. Espectrômetro de Filtro de Berílio-Tempo de Voo	56
III.1.1. Considerações Iniciais	56
III.1.2. Sistema de Obtenção do Feixe Incidente	57
III.1.3. Sistema de Análise por Tempo de Voo	65
III.1.4. A Transmissão do "Chopper" ..	74
III.1.5. Calibração do Espectrômetro ..	81
III.1.6. Resolução do Espectrômetro ...	83
III.2. As Amostras Espalhadoras	87
III.2.1. Os Porta-Amostras e o Arranjo das Amostras no Espectrômetro.	87
III.2.2. A Liga Intermetálica $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$	91
III.2.3. Sistema de Hidrogenação	92
III.2.4. Hidrogenação da Amostra	96

CAPÍTULO IV

IV. Resultados e Discussão	101
----------------------------------	-----

I N D I C E

	<u>PÁGINA</u>
IV.1. Espectros Obtidos	101
IV.2. Tratamento Inicial dos Espectros-Correções	107
IV.2.1. Correção Devida à Radiação de Fun do	108
IV.2.2. Correções Devidas à Absorção na Amostra, Transmissão do "Chopper" Eficiência dos Detetores e Absor ção/Espalhamento pelo Ar	110
IV.3. Análise do Espalhamento Inelástico	113
IV.3.1. Análise dos Modos de Banda	116
IV.3.1.1. Obtenção dos Espectros de Frequência	116
IV.3.1.2. Análise dos Espectros de Frequência	119
IV.3.2. Análise dos Modos Localizados ..	122
IV.3.2.1. A Estrutura dos Inters tícios no $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn_{13}$.	129
IV.3.2.2. Interpretação do Espec tro de Frequência dos Modos Localizados ...	137
IV.4. Análise do Espalhamento Quase-Elástico ...	141

ÍNDICE

PÁGINA

CAPÍTULO V

V. Conclusões	152
---------------------	-----

APÊNDICE

Apêndice A - Cálculo das Frequências dos Modos Localizados	155
--	-----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157
----------------------------------	-----

CAPÍTULO I

I. INTRODUÇÃO

I.1. Considerações Iniciais

Certos metais de transição possuem a propriedade de absorver grandes quantidades de hidrogênio, ao ponto da densidade do gás absorvido em certos casos ultrapassar a densidade do hidrogênio no estado líquido. O processo de absorção de hidrogênio envolve a dissociação das moléculas de hidrogênio na superfície do metal. Em geral, a absorção resulta inicialmente numa solução sólida de metal e hidrogênio, havendo precipitação de hidretos metálicos em concentrações maiores de hidrogênio, ocasionando transições de fase tipo gás-líquido no sistema. A mobilidade do hidrogênio nesses metais é extremamente elevada ($\sim 10^{12}$ saltos/s), chegando a ser 20 ordens de grandeza superior à mobilidade de outros átomos mais pesados, como oxigênio ou nitrogênio.

A constatação dessas propriedades chamou a atenção dos primeiros pesquisadores que estudaram esses sistemas⁽¹⁰²⁾. O prosseguimento natural das pesquisas e o desenvolvimento de novas técnicas, resultaram na descoberta de muitas outras propriedades dos hidretos metálicos, principalmente do ponto de vista microscópico.

Nos anos recentes, pesquisadores de várias áreas do conhecimento como Química, Física, Físico-química e Metalurgia têm devotado muito de seu trabalho científico ao estudo de hidretos metálicos, resultando em inúmeros artigos publicados nos mais diferentes periódicos e em reuniões científicas in

ternacionais de abrangência tipicamente interdisciplinar, onde são mostrados trabalhos sobre termodinâmica e transições de fase, distorções elásticas em metais provocadas pela absorção do hidrogênio, análise de estruturas, mudanças nas propriedades eletrônicas e magnéticas, difusão e vibrações do hidrogênio, entre outros⁽¹¹²⁾.

Um novo estímulo tem se destacado para a realização de pesquisas em hidretos metálicos na atualidade que se traduz na potencialidade de aplicações tecnológicas desses sistemas, como, na separação de isótopos do hidrogênio^(18,41), bombeamento de calor⁽⁶⁶⁾, purificação do hidrogênio⁽⁷⁸⁾, desenvolvimento de veículos automotores⁽⁹⁷⁾, utilização em reatores a fissão ou fusão, entre outros^(89,108).

Nesta tese nos dedicamos ao estudo dos movimentos do átomo de hidrogênio em ligas metálicas de uma maneira geral e em particular na liga armazenadora $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$, utilizando a técnica de espalhamento de nêutrons lentos. Procuramos nesta introdução estabelecer o estado da arte nesses estudos, citando vários resultados obtidos em estudos anteriores coletados em pesquisa bibliográfica para, posteriormente, definir os objetivos do presente trabalho.

I.2. O Estudo da Dinâmica do Hidrogênio em Metais - Estado da Arte

I.2.1. Caracterização dos movimentos

O hidrogênio ao ser absorvido em metais, passa a ocupar posições intersticiais da rede cristalina metálica. As

estruturas dos metais e dos hidretos formados são geralmente determinadas com a técnica de difração de raios x, enquanto que as estruturas das sub-redes de átomos de hidrogênio são definidas com o auxílio da difração de nêutrons (utiliza-se deutério ao invés de hidrogênio para essa finalidade)^(16,67,68). A fim de caracterizar o sistema metal-hidrogênio, são levantados os diagramas de fase, determinadas as propriedades termodinâmicas macroscópicas e são realizados estudos sobre a cinética de reação^(19,87,98,111).

Uma vez dissolvido intersticialmente nos metais, o hidrogênio exibe dois tipos de movimentos: vibrações e difusão.

As vibrações são divididas em duas categorias: as vibrações localizadas (modos localizados de vibração) que resultam na produção de fonons ópticos e os chamados modos de vibração de banda, que resultam na produção de fonons acústicos. Nos modos localizados, as frequências de vibração do hidrogênio são suficientemente elevadas, possibilitando visualizar os átomos metálicos como estacionários. Nos modos de banda, imagina-se o hidrogênio vibrando em fase com átomos metálicos vizinhos.

Ambos os tipos de vibrações do hidrogênio só podem ser detetados por meio de espalhamento inelástico de nêutrons lentos. Utilizando-se espalhamento coerente, obtém-se as relações de dispersão dos modos ópticos e acústicos enquanto que, com a utilização de espalhamento incoerente, é obtido o espectro de frequências (densidade de estados) das vibrações. Nesses espectros são normalmente encontradas duas regiões de interesse: uma região, relativamente estreita, em altas frequên-

cias, devida aos modos ópticos (localizados) e a outra região em baixas frequências, sendo mais alargada, é originária dos chamados modos de "banda".

O segundo movimento, a difusão do átomo de hidrogênio em metais, pode ser estudada por meio de uma grande variedade de métodos macroscópicos como atrito interno e permeabilidade ou por técnicas microscópicas como ressonância magnética nuclear e espalhamento quase-elástico-de nêutrons lentos. Em geral, métodos microscópicos são preferidos por não apresentarem problemas referentes à influência das superfícies ou dos contornos de grãos nos resultados obtidos.

I.2.2. Modos de banda do hidrogênio em metais

I.2.2.1. Relações de dispersão

Em estudos realizados com dinâmica de redes cristalinas de sistemas metais-hidrogênio, empregando espalhamento coerente inelástico de nêutrons lentos, observou-se que existem dois comportamentos distintos nos ramos ópticos das relações de dispersão, dependendo se o tipo de interstício ocupado pelo deutério é tetraédrico ou octaédrico^(44,17,59,86).

O interstício do tipo tetraédrico, no qual o átomo de deutério (ou hidrogênio) se encontra no interior de um tetraedro formado por quatro átomos metálicos, ocorre na maioria dos hidretos metálicos, em particular nos sistemas com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) como nióbio, tântalo e vanádio⁽³¹⁾. No interstício do tipo octaédrico, o átomo de deutério se encontra no interior de um octaedro formado por

seis átomos metálicos e ocorre mais frequentemente em estruturas metálicas cúbicas de face centrada (CFC), como paládio ou cério (103-106).

Nos sistemas que absorvem hidrogênio preferencialmente em interstícios tetraédricos (Nb, Ta, V), resulta que o acoplamento entre o átomo de hidrogênio e os átomos metálicos é muito forte, originando frequências de vibração da ordem das frequências das ligações químicas (100 a 200 meV), muito maiores que as frequências das vibrações da rede metálica (~ 25 meV) (42). A interação entre átomos de hidrogênio (ou deutério) vizinhos é quase imperceptível, resultando em fonons ópticos correspondentes que não apresentam dispersão, nem mesmo devido à desordem em um hidreto não estequiométrico (59, 17, 92). As frequências de vibração dos modos ópticos não mudam quando se passa de uma solução sólida diluída para o caso de um hidreto estequiométrico (92).

Já para o caso do hidrogênio ou deutério absorvido preferencialmente em interstícios octaédricos (Pd), mesmo em baixa concentração (fase α), a interação mútua entre átomos de hidrogênio (ou deutério) é grande comparada ao sistema tetraédrico. Assim, os ramos ópticos das relações de dispersão revelam uma dependência pronunciada com o vetor de onda (92). As forças de ligação entre átomos metálicos e os átomos de hidrogênio são mais fracas, acarretando frequências de vibração mais baixas (~ 50 a 100 meV) e portanto mais próximas às frequências de vibração dos modos normais da rede metálica hospedeira.

Quanto aos ramos acústicos das relações de disper

são, o hidrogênio dissolvido é responsável por vários efeitos. O espaçamento entre átomos da rede metálica hospedeira é aumentado, enfraquecendo as forças de ligação intermetálicas, tendendo a abaixar as frequências de vibração dos modos normais da rede^(17,59). Por outro lado, existem implicações nas forças de ligação intermetálicas devidas à adição de parte dos elétrons dos átomos de hidrogênio à banda de condução do metal, criando novos estados eletrônicos ou alterando a blindagem dos átomos metálicos⁽⁹²⁾. Essas alterações nos estados eletrônicos podem ocasionar um enfraquecimento ou fortalecimento das forças de ligação. O resultado obtido da observação das frequências de vibração, depende de qual destes efeitos é predominante.

Por exemplo, no caso do paládio, a forma das relações de dispersão não é alterada com a introdução de hidrogênio ou deutério, havendo somente uma redução nas frequências de vibração da rede metálica⁽⁹²⁾. Já para metais do tipo CCC, como Nb, V, Ta, observa-se uma alteração razoável na forma das relações de dispersão, em especial no que se refere às anomalias, que podem ser atenuadas ou reforçadas, dependendo da concentração de deutério existente. Além disso, nesses sistemas, é observado um acréscimo nas frequências dos modos normais de vibração acústicos^(86,59).

Esses efeitos nos ramos acústicos das relações de dispersão, provocados pelo hidrogênio absorvido, resultam na alteração das propriedades supercondutoras dos metais devido à alteração da interação eletron-fonon. Por exemplo, no caso do paládio, ocorre um aumento na temperatura crítica da transição supercondutor-condutor enquanto que ocorre o inverso para o caso do nióbio⁽⁹²⁾.

I.2.2.2. Espectros de frequência dos modos de banda

O estudo dos modos de banda do hidrogênio dissolvido em metais, por meio do espectro de frequências obtido através do espalhamento inelástico de nêutrons, provê pouca informação de interesse geral ⁽³⁷⁾. Para fonons de comprimento de onda grande, o átomo de hidrogênio segue os movimentos dos átomos metálicos em fase e amplitude. As amplitudes quadráticas médias correspondentes e conseqüentemente a intensidade espalhada pelo hidrogênio, é proporcional à densidade de estados da rede metálica. Para fonons de comprimentos de onda pequenos, no entanto, foi observado que as amplitudes de vibração do átomo de hidrogênio podem sofrer mudanças drásticas em relação às amplitudes dos átomos metálicos ^(8,55,84).

Um caso típico é observado no hidrogênio absorvido no nióbio ⁽⁸⁴⁾: uma determinada combinação de modos de vibração acústicos da rede metálica, provoca a aproximação de dois átomos que formam o interstício tetraédrico do hidrogênio, ao mesmo tempo em que os outros dois átomos se afastam. Esses movimentos combinados deslocam o átomo de hidrogênio na direção dos dois átomos metálicos que se afastam, sem no entanto tensionar as forças de ligação metal-hidrogênio. Conseqüentemente, para tais modos de vibração da rede, uma grande amplitude do átomo de hidrogênio é esperada, sendo várias vezes maior que as amplitudes de vibração dos átomos metálicos. Esse efeito foi observado para $NbH_{0,82}$ através de uma linha espectral distinta em 18,4 meV, sendo independente da massa isotópica de H ou D. Resultado semelhante foi encontrado no hidreto de $LaNi_5$ ⁽⁸⁾.

I.2.3. Vibrações localizadas do hidrogênio em metais

As vibrações do átomo de hidrogênio nos interstícios metálicos formados pelas redes metálicas, têm sido extensivamente estudadas por espectroscopia envolvendo espalhamento incoerente inelástico de nêutrons lentos.

As informações obtidas desses experimentos são decisivas para a compreensão da interação metal-hidrogênio e portanto do potencial ao qual o átomo de hidrogênio está ligado, determinado através das frequências de vibração, incluindo harmônicos mais altos. Obtém-se também informações a respeito da simetria pontual dos interstícios, determinada pelas razões entre frequências e intensidades dos modos fundamentais. Pode ser determinada a fração de ocupação dos interstícios energicamente diferentes através das intensidades dos modos de vibração apropriados.

Com o advento da técnica do filtro de berílio⁽⁶⁰⁾, foi possível observar, com boa resolução, a estrutura dos níveis de energia de vibração do átomo de hidrogênio absorvido em vários metais simples como Nb, Pd e Ti^(34,39,49). Descobriu-se que o potencial de interação não é puramente harmônico, sendo necessária a introdução de um termo proporcional à quarta potência dos deslocamentos atômicos (αx^4) e que esse potencial não se modifica quando é absorvido deutério ao invés de hidrogênio^(34,39), ou seja, as frequências encontradas são proporcionais ao inverso da raiz quadrada da massa isotópica, como é esperado normalmente em osciladores harmônicos.

Desses experimentos verificou-se também que existem

níveis excitados de energia de vibração do átomo de hidrogênio bem definidos (em geral o 2º ou o 3º nível excitado) que são maiores que a energia de ativação para o processo de difusão (34,39). Esse fato concorreu para uma profunda revisão do mecanismo de difusão do átomo de hidrogênio e será discutido nos próximos itens.

As degenerescências das vibrações estão relacionadas com a simetria pontual da posição intersticial ocupada pelo átomo de hidrogênio. Por exemplo, existem duas energias fundamentais para interstícios tetraédricos e octaédricos em metais do tipo CCC⁽⁷⁾. Enquanto a frequência mais alta é degenerada para os interstícios tetraédricos, a situação inversa ocorre para sítios octaédricos⁽³⁴⁾. Todas as três frequências são diferentes para sítios com menor simetria. Essa sensibilidade das vibrações do átomo de hidrogênio com relação ao seu ambiente constitui um meio espectroscópico poderoso de indexação de posições intersticiais^(6,38,44,65,85).

Uma boa parte dos estudos das vibrações localizadas no hidrogênio em metais, dedica-se à determinação de sítios não ocupados, complementando muitas vezes os resultados obtidos da análise da estrutura de ligas metálicas complexas⁽³⁸⁾.

Exemplos desse tipo de experimento são dados para o caso do vanádio⁽⁸⁰⁾, urânio e ítrio⁽⁷⁹⁾, tório⁽⁷⁷⁾, tântalo⁽⁶⁹⁾, titânio⁽⁶³⁾ e zircônio⁽¹²⁾. No caso de ligas intermetálicas, cujas estruturas são mais complexas, temos como exemplo, ZrCo⁽⁴⁵⁾, TiMn_{1,5}⁽⁸⁸⁾, ZrNi⁽⁶⁾, LaNi₅⁽³⁸⁾ e ZrO₄⁽⁶⁵⁾.

Na maioria das ligas intermetálicas, existem diver

sos tipos de interstícios possíveis de serem ocupados, que são distintos tanto pela posição cristalográfica (e portanto diferentemente distorcidos) como pela composição dos átomos metálicos que formam o interstício.

Há casos particulares em que é possível observar a transferência do hidrogênio de um sítio para outro, na medida em que é aumentada a concentração de hidrogênio^(6,39), ou seja, em baixas concentrações de hidrogênio, somente um determinado tipo de interstício é ocupado ao passo que em concentrações mais elevadas, outros tipos de interstícios vão sendo preenchidos ao mesmo tempo em que os primeiros, que foram ocupados em baixa concentração vão se esvaziando⁽⁶⁾.

A intensidade das linhas espectrais obtidas desses experimentos é diretamente proporcional à fração de ocupação do sítio intersticial correspondente, quando não existem degenerescências dos três modos de vibração possíveis do átomo de hidrogênio. Obtemos, nesse caso, três linhas espectrais de mesma intensidade para cada tipo de interstício. Na eventualidade da existência de uma degenerescência dupla, obtém-se duas linhas espectrais onde a intensidade de uma é o dobro da outra. Na degenerescência tripla, a intensidade da única linha observada é o triplo da fração de ocupação do interstício correspondente.

Desses trabalhos, as conclusões gerais obtidas são as seguintes: a frequência dos modos localizados é inversamente proporcional à distância metal-hidrogênio, para a grande maioria dos metais^(63,39); os interstícios são mais facilmente ocupados quanto maior é o espaço disponível no interstí-

cio (58,109); a menor distância possível entre dois átomos de hidrogênio é da ordem de $2,1 \text{ \AA}$ e, a menor distância metal-hidrogênio permitida é da ordem de $0,4 \text{ \AA}$ (46,109).

Atualmente essas conclusões são utilizadas como critérios para a análise dos tipos de interstícios mais favoráveis de serem ocupados por átomos de hidrogênio.

1.2.4. Difusão do hidrogênio em metais

1.2.4.1. Visão clássica da difusão e incompatibilidades com resultados experimentais

A difusão do hidrogênio e deutério em metais, nos quais a solubilidade do hidrogênio bem como sua mobilidade são excepcionalmente altas, tem sido extensivamente estudada em anos recentes. Os dados experimentais são obtidos por técnicas macroscópicas como permeabilidade e atrito interno ou técnicas microscópicas como ressonância magnética nuclear e espalhamento quase-elástico de nêutrons lentos.

Os resultados dessas medidas têm demonstrado serem incompatíveis com a teoria clássica da difusão. Na visão clássica, imagina-se que uma partícula, para ser transportada de uma posição intersticial para outra vizinha, deve possuir energia suficiente para transpor a barreira de potencial, descrita como sendo uma superfície apresentando um ponto de sela à meia distância entre duas posições intersticiais vizinhas. Essa interpretação resulta na chamada lei de Arrhenius, cujos parâmetros são a energia de ativação que representa a altura da

barreira do potencial e o fator pré-exponencial que está relacionado com a frequência característica de oscilação da partícula no poço de potencial. Classicamente, a energia de ativação é única em todo o intervalo de temperatura e não depende de maneira apreciável da massa isotópica da partícula em difusão. A dependência da energia de ativação com a massa, se originaria do fato da altura da barreira variar devido à alteração do nível de energia do estado fundamental. Por outro lado, o fator pré-exponencial, na teoria clássica, é proporcional ao inverso da raiz quadrada da massa isotópica da partícula.

No entanto, os sistemas NbH, TaH, VH e PdH, claramente apresentam duas energias de ativação em dois regimes diferentes de temperatura. A energia de ativação possui um valor comparativamente baixo e constante em baixas temperaturas que se estendem até aproximadamente 150K. Nesse ponto a energia de ativação começa a crescer continuamente com a temperatura, até atingir novamente um valor constante a partir da temperatura correspondente a aproximadamente 20% da temperatura de Debye (37,71).

Os efeitos isotópicos são bem distintos do comportamento clássico, apresentando uma tendência geral de forte influência na energia de ativação e fraca influência no fator pré-exponencial. Esse fato é conhecido como "efeito isotópico inverso" (37,95,71). À medida que a massa isotópica aumenta, o comportamento da difusão com a temperatura tende a aproximar-se do comportamento clássico, no sentido de apresentar uma única energia de ativação. O fator pré-exponencial, no entan

to, não sofre alterações ao se mudar o isótopo em difusão, com excessão do paládio que segue aproximadamente a previsão clássica (37).

A observação da existência de estados excitados de vibração, bem definidos, em energias bem acima da energia de ativação para a difusão do hidrogênio ou deutério (34), demonstra de uma maneira convincente que o movimento difusivo não consiste simplesmente de saltos sobre a barreira do potencial vibracional.

I.2.4.2. Visão quântica da difusão do hidrogênio em metais

Do ponto de vista da mecânica quântica em certas circunstâncias, é possível uma partícula passar através de uma barreira de potencial por efeito túnel, não havendo a necessidade da partícula possuir energia suficiente para sobrepô-la. No caso da difusão de partículas em redes metálicas, esse efeito é tanto maior quanto menor é a massa da partícula, pois nesse caso, o comprimento de onda da mesma se torna comparável ao espaçamento entre posições intersticiais.

O efeito isotópico sobre a energia de ativação, discutido acima, é mais pronunciado para átomos leves como o hidrogênio, e diminui na medida em que outros isótopos mais pesados, como deutério e trítio se difundem em redes metálicas. Isto sugere que um dos mecanismos de difusão de átomos leves seja o de atravessar a barreira de potencial por efeito túnel.

Uma teoria quântica da difusão, baseada neste princípio, foi desenvolvida utilizando-se a dinâmica do pequeno

polaron^(20,93,27). O polaron é uma entidade constituída pelo átomo intersticial juntamente com o campo de distorção elástica ao seu redor na rede cristalina metálica. O átomo de hidrogênio expande localmente a rede metálica, originando uma energia de "auto-ligação". Assim, a difusão do átomo de hidrogênio é na realidade a difusão de pequenos polarons ao invés de átomos de hidrogênio simplesmente.

Um átomo intersticial pode ocupar um determinado estado vibracional, que isoladamente, é um estado localizado. Porém, devido à presença de outros interstícios vizinhos com formas de potencial semelhantes, o átomo pode se encontrar, em certas circunstâncias, em estados não localizados semelhantes aos das bandas eletrônicas, ocorrendo uma propagação coerente da partícula⁽⁹⁵⁾. A condição necessária para a ocorrência desse fenômeno é que exista um certo grau de alinhamento entre potenciais vizinhos, fazendo com que o pequeno polaron "veja" um potencial periódico, mesmo que a curta distância. Quanto maior é o grau de alinhamento, mais deslocalizado é o estado que descreve o pequeno polaron. Conseqüentemente, maior é o desdobramento dos níveis de energias vibracionais em bandas de energias vibracionais.

Em temperaturas extremamente baixas, da ordem de 10^{-17}K ⁽⁹³⁾, espera-se que a difusão do hidrogênio ocorra exclusivamente por propagação, não havendo redistribuição de fonons no processo. Nessa situação a rede se encontra no estado fundamental, o potencial visto pelo pequeno polaron é periódico em grandes extensões e a banda de energia de vibração é relativamente grande. O comportamento do coeficiente de difusão em função da temperatura nessa situação é do tipo T^{-2}

devido ao espalhamento com fonons que perturba a propagação coerente e resulta em forte decréscimo no coeficiente de difusão com o aumento de temperatura⁽⁹³⁾.

A observação experimental desse fenômeno com hidrogênio, é extremamente difícil. No entanto foi observada uma transição de aproximadamente 200 μeV no estado fundamental do hidrogênio no nióbio à temperatura de 0,09K, por meio de espalhamento inelástico de nêutrons⁽³⁷⁾. Essa transição foi atribuída ao desdobramento do nível fundamental devido à presença do potencial intersticial vizinho, indicando que o hidrogênio "enxerga" uma barreira de potencial dupla. Este estado quântico é denominado "estado desdobrado por efeito tunel" ("tunnel-split state")⁽⁹⁾. Uma comprovação experimental direta da existência de difusão coerente a longo alcance foi obtida de medidas da difusão de mesons μ^+ no cobre e alumínio em baixas temperaturas^(37,14).

Em temperaturas acessíveis aos experimentos, as vibrações da rede cristalina desempenham um papel importante no processo da difusão por tunelamento: provocam uma flutuação contínua entre dois ou vários potenciais vizinhos, possibilitando as ocorrências de coincidência de níveis de energia e conseqüentemente saltos por efeito tunel, com a redistribuição dos números de ocupação de fonons da rede metálica⁽²⁰⁾.

Essa participação dos fonons no processo de difusão levou ao conceito da "difusão auxiliada por fonons" ("phonon-assisted-diffusion")^(13,15) e na definição da energia de ativação da rede metálica ao invés da partícula em difusão. O resultado desse processo é que a energia de ativação está rela

cionada com a diferença entre a energia do centro de uma banda e o estado fundamental enquanto que o fator pré-exponencial é diretamente proporcional à largura da banda⁽⁹⁵⁾.

Em regimes diferentes de temperatura, diferentes bandas excitadas podem estar ativas na difusão, o que explica os resultados experimentais referentes à variação da energia de ativação com a temperatura. É esperada também uma fraca dependência do fator pré-exponencial com a massa isotópica, já que esta não influencia a largura das bandas. Por outro lado, a massa isotópica influencia o distanciamento entre as bandas e o estado fundamental e, em consequência direta, a energia de ativação. Todos estes fatos estão de acordo com os resultados experimentais.

Em temperaturas ordinárias, a teoria do pequeno polaron leva a uma lei de Arrhenius simples para a dependência do coeficiente de difusão, como na teoria clássica. A diferença está no significado da energia de ativação que na teoria do pequeno polaron não representa a altura da barreira do potencial vibracional. Desde que se mantenha esse fato em mente, é possível a interpretação em termos da difusão clássica por saltos quando se estuda o desenvolvimento espacial e temporal do processo de difusão do hidrogênio em metais⁽³⁷⁾.

I.2.4.3. Desenvolvimento espacial-temporal da difusão

O espalhamento quase-elástico de nêutrons lentos permite o estudo do desenvolvimento espacial-temporal da difusão do hidrogênio (ou outro isótopo deste) em metais. A caracte

rística essencial dessa técnica, que a distingue das outras também utilizadas no estudo da difusão, é a possibilidade de se observar os detalhes dos saltos, tanto no que diz respeito à geometria dos mesmos como no tempo envolvido nos saltos (24,102).

O modelo mais simples da difusão por saltos é o desenvolvido por Chudley e Elliott⁽¹⁰⁾, o qual pressupõe que um átomo numa posição intersticial se difunde através da rede metálica através de saltos. O átomo permanece vibrando numa posição durante um determinado tempo, findo o qual, salta para uma posição intersticial vizinha. O tempo de duração do salto é desprezado, a correlação entre movimentos difusivos e vibracionais é suposta inexistente, bem como a correlação entre saltos^(10,91). Os parâmetros desse modelo são o tempo característico de permanência no interstício e a distância de salto.

Um outro modelo utiliza o método estatístico para a difusão, o qual procura determinar a probabilidade de um interstício ser ocupado por um átomo em difusão, após ter sofrido um determinado número de saltos⁽²³⁾. Este modelo na sua versão mais simples, é completamente análogo ao de Chudley e Elliott.

Esses modelos explicam satisfatoriamente os resultados experimentais somente no caso da fase α do sistema PdH^(79,90), com saltos entre posições octaédricas adjacentes.

Os resultados obtidos das medidas com metais CCC como VH⁽²⁸⁾, NbH^(56,75,77,94) e TaH⁽⁶⁹⁾, ou mesmo CFC como β PdH⁽⁵⁾, não puderam ser explicados através dos modelos simples de

Chudley e Elliott. Esses modelos foram portanto reformulados para levar em consideração: a existência de sítios intersticiais não equivalentes cristalograficamente^(50,51); a existência de correlações entre saltos consecutivos⁽³²⁾; e a influência do tempo de salto^(25,52).

Um estudo típico realizado com o sistema NbH⁽⁵⁶⁾, demonstrou que em temperaturas próximas à temperatura ambiente, a difusão do hidrogênio é consistente com o modelo simples de Chudley e Elliott com saltos entre posições tetraédricas não equivalentes cristalograficamente e com um tempo de salto característico independente da posição intersticial ocupada. Em temperaturas mais elevadas (~ 300°C) no entanto, ocorrem saltos múltiplos, ou seja, ao saltar, a partícula não o faz somente para a posição intersticial mais próxima, e sim também para uma posição que é a segunda ou terceira vizinha mais próxima. A interpretação desse resultado foi a seguinte⁽⁵⁶⁾: inicialmente o átomo de hidrogênio ocupa uma posição intersticial na qual está "preso" pela energia elástica de deformação da rede cristalina ao seu redor. Decorrido um certo tempo, a partícula encontra a situação adequada para o salto para uma posição vizinha, que no entanto não está tão deformada como a posição de origem. Consequentemente a partícula pode prosseguir a difusão, saltando rapidamente para a próxima posição ou mesmo voltar para a primeira. Assim, em temperaturas elevadas, o átomo de hidrogênio segue uma sequência de saltos através de barreiras não relaxadas até que a relaxação ocorra em alguma posição mais distante. Por outro lado, em baixas temperaturas, o átomo permanece normalmente na primeira posição vizinha, o tempo suficiente para que ocorra a relaxação da rede nesta posição.

Um resultado idêntico foi observado para o caso do sistema TaH⁽⁹²⁾, ao passo que para o vanádio foi concluído adicionalmente que o tempo de duração dos saltos não é desprezível^(28,92).

Foi estudada também a difusão do átomo de hidrogênio no nióbio na presença de impurezas com espalhamento quase elástico de nêutrons lentos⁽⁷²⁾.

É conhecido experimentalmente que impurezas, como nitrogênio ou oxigênio em metais CCC agem como centros que prendem localmente os átomos de hidrogênio dissolvidos, afetando o processo de difusão. Foi proposto um modelo fenomenológico para a difusão com impurezas, baseado no modelo de Chudley e Elliott⁽⁹²⁾. Neste caso, o hidrogênio alterna entre um estado de difusão livre de impurezas durante um certo intervalo de tempo τ_f e um estado imóvel, ligado à impureza, durante o intervalo de tempo τ_0 . No intervalo de tempo τ_f , o átomo se difunde com tempo de salto característico τ , semelhante ao caso no qual não existem impurezas.

Esse modelo explica satisfatoriamente os dados obtidos. No entanto, várias conclusões podem ser obtidas desses dados pois são independentes do modelo aplicado. Como a técnica permite uma variação no volume da amostra que é observado no experimento⁽¹⁰²⁾, obtém-se um resultado interessante: para volumes de observação grandes, obtém-se um coeficiente de difusão efetivo, menor que no metal sem impurezas, que representa uma média sobre uma trajetória de difusão longa, incluindo portanto os estados ligados às impurezas, ao passo que em volumes de observação pequenos, da ordem de uma distância de

salto, distingue-se dois tempos característicos correspondentes ao estado ligado (τ_0) e ao estado de difusão livre de impurezas com o tempo característico de saltos τ .

Estudos sobre a difusão do átomo de hidrogênio absorvido em ligas metálicas, principalmente as desenvolvidas para a finalidade de armazenamento de hidrogênio, foram também realizados^(73,35,36). Constatou-se que a difusão em certas ligas possui um comportamento análogo à difusão na presença de impurezas⁽³⁵⁾. A origem, no entanto, dos dois tempos característicos observados nesses casos, não é devida à presença de impurezas na rede metálica, e sim, está ligada à presença de interstícios energeticamente diferentes. Os átomos de hidrogênio em difusão nessas ligas, permanecem mais tempo, em média, nos interstícios com menor energia de vibração, ocasionando efeitos semelhantes às impurezas descritas acima.

Em hidretos metálicos com alta concentração de hidrogênio, é normalmente observado um coeficiente de difusão do átomo de hidrogênio extremamente baixo devido ao efeito de bloqueio causado pelo fato da maioria dos interstícios estarem ocupados⁽⁷³⁾. É observado nesses casos uma forte correlação entre saltos consecutivos, especialmente saltos de retorno ("backjumps"), ou seja, um átomo de hidrogênio ao realizar um salto, tem uma chance maior de saltar de volta à posição inicial porque a maioria das posições intersticiais vizinhas já estão ocupadas por átomos de hidrogênio, com exceção da posição original que permanece vazia até que o mesmo ou outro átomo a ocupe^(33,47). Sendo assim, no decorrer de sua difusão relativamente lenta, o átomo de hidrogênio realiza vários sal

tos do tipo vai-vem, com uma frequência de saltos maior que a média no processo de difusão efetivo. Em outras palavras, o átomo de hidrogênio, além da difusão, realiza movimentos localizados rápidos nos compostos com alta concentração de hidrogênio.

Esse efeito é observado com a técnica de espalhamento quase-elástico de nêutrons lentos pela identificação de um tempo característico de saltos, mais de uma ordem de grandeza inferior ao tempo para a difusão efetiva, quando se realizam experimentos na situação de pequenos volumes de observação (1,35,67,68).

1.3. Motivações e Objetivos da Tese

Existem várias ligas intermetálicas, desenvolvidas com a finalidade de serem utilizadas como armazenadores de hidrogênio e que são isoestruturais com os compostos simples como $TiMn_2$ ou $ZrMn_2$.

Como exemplo temos $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$, $Zr_{0,8}Ti_{0,2}MnFe$, $ZrMn_{2,8}$, $TiCr_{1,8}$, $ZrMn_{1,22}Fe_{1,11}$, etc., que constituem uma série homóloga de ligas designadas genericamente "fases de Laves tipo AB_2 " (46).

A produção dessas ligas é baseada no seguinte princípio: $ZrMn_2$ absorve hidrogênio, ao contrário do que ocorre com $TiMn_2$. Combinando-se átomos de Zr e Ti numa mesma liga, é possível ajustar as características técnicas de absorção-liberação de hidrogênio de acordo com a conveniência. Por exemplo,

o $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$ foi ajustado de maneira a obter uma liga cujo hidreto é relativamente instável, mesmo em temperaturas baixas como as encontradas no inverno europeu, pois visou-se a utilização desse composto como reservatório de hidrogênio em tanque de combustível de automóveis⁽⁹⁷⁾.

O fato de uma liga rica em zircônio absorver facilmente hidrogênio enquanto que para uma liga rica em titânio ocorrer o inverso, resulta uma implicação interessante: os átomos de titânio e zircônio pertencem ao mesmo período da tabela periódica e portanto é esperado que a diferença de afinidades do hidrogênio entre os dois átomos não é de origem química e sim, é devida aos tamanhos diferentes desses átomos.

Não existem na literatura estudos das vibrações do átomo de hidrogênio em quaisquer das ligas mencionadas. Julgamos que a razão da não existência desses trabalhos é devida ao fato de se tratar de compostos não estequiométricos e portanto desordenados, dificultando a interpretação dos resultados. Já a difusão do átomo de hidrogênio em ligas armazenadoras não estequiométricas, foi estudada para vários compostos, incluindo $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ ^(36,70) e $TiMn_{1,5}H_3$ ⁽³⁵⁾, utilizando o método de espalhamento quase-elástico de nêutrons lentos.

Nesta tese estudamos as vibrações do átomo de hidrogênio no composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$, pelos seguintes motivos:

- 1) É esperado que as afinidades do átomo de hidrogênio com relação ao Cr e Mn sejam praticamente idênticas a julgar pelos dados das entalpias de formação dos hidretos correspondentes. Assim, as vibrações do hidrogênio são basi

camente influenciadas pela presença simultânea dos átomos de Ti e Zr no composto, possibilitando-nos fazer uma correlação entre tamanhos de átomos e frequências de vibração e com isso prover subsídios para o entendimento da maneira pela qual o tamanho dos átomos influencia a absorção do hidrogênio. Até onde foi possível constatar, nenhum estudo anterior foi realizado com esse objetivo.

- 2) A solução sólida entre Ti e Zr nesse composto ocorre somente nas posições cristalográficas ocupadas originalmente pelo átomo A, se tomamos como referência a liga AB_2 , ou seja, espera-se que não exista uma troca de posições entre átomos do tipo A e B. Nestas condições a interpretação dos resultados experimentais é facilitada. Não ocorre nesse composto a formação de uma mistura de duas ligas com regiões ricas em Ti ou Zr. Esses fatos são evidenciados pela formação do hidreto na relação de um átomo de hidrogênio para cada átomo metálico.

A outra motivação na realização deste trabalho se refere aos movimentos localizados rápidos do átomo de hidrogênio no composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ e é decorrente do estudo anterior da difusão nesse composto^(36,70). Nesse estudo, não foi possível separar a componente de alta frequência no espalhamento quase-elástico de nêutrons, devido ao movimento localizado rápido do hidrogênio, por ter sido utilizado um espectrômetro de altíssima resolução, porém com uma janela relativamente estreita em energia. A existência desses movimentos foi sugerida através de anomalias observadas nas intensidades dos nêutrons espalhados quase-elasticamente⁽⁷⁰⁾.

Um espectrômetro com janela mais ampla em energia é mais favorável para a observação desse movimento. Além disso, os movimentos localizados rápidos poderiam, a princípio, serem detectados com espectrômetro de menor resolução, como é o caso do espectrômetro de filtro de berílio-tempo de voo do IPEN-CNEN/SP.

Apresentamos no Capítulo II um resumo da teoria do espalhamento inelástico de nêutrons lentos, dando ênfase às vibrações em sólidos cristalinos e às vibrações individuais de átomos em potenciais harmônicos. Citamos o modelo de Chudley e Elliott para a difusão como um passo para a apresentação dos resultados esperados no caso de movimentos localizados rápidos.

No Capítulo III descrevemos e damos as características básicas do espectrômetro de filtro de berílio-tempo de voo, bem como apresentamos o sistema de hidrogenação de amostras e o procedimento utilizado na preparação de ligas hidrogenadas.

No Capítulo IV descrevemos as medidas realizadas no espectrômetro, o tratamento inicial dos dados, sua análise e a interpretação dos resultados. No Capítulo V enfatizamos as conclusões resultantes da análise e discussão dos resultados, apresentamos as contribuições dessa tese e damos as perspectivas de pesquisas futuras no campo.

CAPÍTULO II

II. TEORIA

II.1. Propriedades Básicas dos Nêutrons Lentos

São denominados nêutrons lentos aqueles que possuem energia cinética menor que 1 eV, correspondentes a comprimentos de onda maiores que 10^{-9} cm. A utilidade dos nêutrons lentos no estudo de sólidos, líquidos e gases, advém das seguintes propriedades: 1) o comprimento de onda dos nêutrons lentos é comparável à separação dos núcleos na matéria condensada; 2) a variação na energia dos nêutrons nos espalhamentos inelásticos envolvendo a criação ou aniquilação de excitações elementares em sólidos, líquidos e gases é frequentemente da mesma ordem de magnitude de sua energia inicial; 3) o nêutron é uma partícula neutra; 4) o nêutron possui momento de dipolo magnético.

Dessas propriedades, vê-se que o nêutron lento pode penetrar profundamente em sólidos e líquidos, sofrer efeitos pronunciados de interferência quando espalhado por sistemas condensados e propiciar um meio muito sensível para estudar o espectro de energia das excitações elementares, e portanto a dinâmica do sistema alvo na escala atômica. Além disso, o nêutron lento é sensível à estrutura e dinâmica magnética do alvo.

Do ponto de vista do interesse prático, as interações dos nêutrons com a matéria se resumem a dois tipos: a interação do nêutron com os núcleos do alvo, através de forças puramente nucleares e a interação entre o momento magnético

do nêutron e o momento magnético dos elétrons. Outros tipos de interações existem, como por exemplo, a interação do momento magnético do nêutron com momento magnético nuclear ou com o campo elétrico nuclear. São no entanto, interações muito mais fracas que as duas citadas anteriormente e são normalmente desprezadas quando se utiliza nêutrons lentos em estudos da dinâmica e estrutura atômicas da matéria.

Nesta tese nos ocupamos somente com o primeiro tipo de interação, ou seja, a interação puramente nuclear pois não estamos interessados nas propriedades magnéticas do sistema em estudo.

II.2. Espalhamento de Nêutrons Lentos por um Núcleo Livre

Da teoria geral do espalhamento, deduz-se que o estado de uma partícula em interação com um campo de forças localizado, é descrito assintoticamente pela seguinte função de onda⁽⁸¹⁾:

$$\psi(\vec{r}, \theta) = e^{ikz} + f(\theta, k) \frac{e^{ikr}}{r} \quad 2.1$$

onde \vec{r} representa a distância entre duas partículas em colisão (sistema centro de massa)

k = vetor de onda da partícula incidente

θ = ângulo de espalhamento

O primeiro termo em 2.1 representa a onda incidente e o segundo a onda esférica divergente devida ao espalhamento. A função $f(\theta, k)$ é chamada de amplitude de espalhamento e é determinada pela forma do potencial de interação entre as duas partículas.

A secção de choque diferencial de espalhamento na direção de um elemento de ângulo sólido $d\Omega$, é expressa por⁽⁸¹⁾:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, k)|^2 \quad 2.2$$

Uma maneira de tratar os problemas de espalhamento é utilizar o método dos deslocamentos de fase ("phase-shifts"). Primeiramente representa-se a onda plana incidente por uma sobreposição de ondas esféricas convergentes e divergentes, cuja soma se estende através de valores do "momentum" angular orbital destas. O efeito do potencial espalhador é medido através de deslocamentos de fase das ondas esféricas emergentes⁽⁸¹⁾.

Utilizando-se do fato do alcance do potencial de interação nêutron-núcleo ($\sim 10^{-12}$ cm) ser muito menor que o comprimento de onda dos nêutrons lentos ($\sim 10^{-9}$ cm), obtém-se o resultado importante de que somente as ondas esféricas com "momentum" angular nulo são afetadas no espalhamento. Essa conclusão é independente da forma explícita do potencial de interação. Portanto, o espalhamento de nêutrons lentos por núcleos atômicos individuais é isotrópico no sistema de referência solidário ao centro de massa das duas partículas em colisão.

Além disso, no limite de energias incidentes baixas, obtemos⁽³⁰⁾:

$$\lim_{k \rightarrow 0} f(k) = \text{cte} = -a \quad 2.3$$

onde a é uma constante denominada "comprimento de espalhamento".

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, SP
I. P. E. N.

to", que representa o deslocamento de fase, em unidades de comprimento, das ondas esféricas divergentes com "momentum" angular nulo, no limite de baixas energias.

A amplitude de espalhamento para energias diferentes de zero é em geral um número complexo que depende da energia incidente. A parte imaginária de $f(k)$ leva em conta a absorção radioativa do nêutron (reação n, γ) e o espalhamento com a formação do núcleo composto (espalhamento ressonante). Se o termo de absorção em $f(k)$ é descartado, resulta uma função fracamente dependente de k na região de baixas energias da qual fazem parte os nêutrons lentos. Nessa região portanto, é possível aproximar a amplitude de espalhamento como sendo uma constante que não depende da energia e a absorção pode ser tratada independentemente como uma correção⁽³⁰⁾.

II.3. Espalhamento por um Sistema Atômico

O resultado obtido acima é válido para o caso de um núcleo livre que recua no processo de espalhamento. No caso mais geral de núcleo ligado a um sistema atômico de massa grande, o sistema de referência no centro de massa se torna o mesmo que o sistema de referência no laboratório e a massa reduzida das duas partículas passa a ser $\mu=1$ ao invés de $\mu=(A+1)/A$, onde A é o peso atômico do núcleo alvo. Resulta então que a amplitude de espalhamento é acrescida da maneira seguinte:

$$a \rightarrow b = a \frac{(A+1)}{A} \quad 2.4$$

onde representa-se o comprimento de espalhamento por b no caso de núcleo ligado.

A amplitude de espalhamento depende da orientação relativa dos "spins" do nêutron e do núcleo alvo, pois para um dado núcleo com "spin" I , dois estados de "momentum" angular total são possíveis, dados por $J = I \pm 1/2$. Para cada estado de "momentum" angular total define-se um comprimento de espalhamento, representado por b^+ e b^- , respectivamente.

O fato do núcleo alvo estar ligado ao restante do sistema atômico que pode sofrer transições de estado ao interagir com nêutrons lentos, significa que o problema de espalhamento não é de fato um problema de dois corpos, e assim a análise por deslocamentos de fase passa a não ser mais apropriada.

O tratamento mais adequado para esse problema é utilizar a teoria de perturbação que resulta na aproximação de Born.

Nesse caso, a secção de choque de espalhamento é definida em termos da probabilidade de transição entre estados do sistema, dada pela regra áurea de Fermi⁽⁶²⁾:

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{\eta\sigma} P_{\eta} P_{\sigma} \sum_{\eta'\sigma'} |\langle \vec{k}' \sigma' \eta' | \hat{V} | \vec{k} \sigma \eta \rangle|^2.$$

$$\cdot \delta(\hbar\omega + E_{\eta} - E_{\eta'}) \quad 2.5$$

onde $|\vec{k}\sigma\eta\rangle$ representa o estado do sistema antes do espalhamento, ou seja, o vetor de onda do nêutron é \vec{k} , seu estado de "spin" é σ e P_{σ} representa a polarização dos nêutrons. A grandeza η representa todos os números quânticos requeridos para

especificar completamente o estado do sistema atômico alvo: a distribuição dos isótopos, as orientações dos "spins" nucleares, as posições ocupadas pelos núcleos, etc. A probabilidade de ocupação do estado η é P_η e E_η e $E_{\eta'}$ representam a energia inicial e final do sistema atômico, enquanto que $\hbar\omega$ é a diferença das energias inicial e final do nêutron:

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k'^2) = E - E' \quad 2.6$$

\hat{V} é o operador de energia potencial de interação entre nêutron e sistema espalhador, m = massa do nêutron e \hbar é a constante de Plank. $d^2\sigma/d\Omega dE'$ representa a secção de choque duplamente diferencial em ângulo sólido e energia final do nêutron. A princípio essa aproximação não poderia ser utilizada porque o potencial de interação nuclear com os nêutrons é muito forte e não pode ser tratado como uma pequena perturbação. No entanto, Fermi observou que o único potencial que ao ser utilizado na primeira aproximação de Born resulta em espalhamento isotrópico no centro de massa é o representado por uma função delta de Dirac⁽⁶²⁾. Assim, o potencial introduzido por Fermi para representar a interação nêutron-núcleo, está de acordo com a análise feita por deslocamentos de fase das ondas parciais. O chamado "pseudo-potencial" de Fermi é dado por:

$$\hat{V}(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b \delta(\vec{r} - \vec{R}) \quad 2.7$$

para o caso de um único núcleo. \vec{R} denota o vetor posição do núcleo alvo e \vec{r} a posição do nêutron.

Desse modo, a secção de choque de espalhamento pode

ser determinada utilizando-se a aproximação de Born porque, embora a interação nuclear é forte, a região do espaço dentro da qual ela atua é muito pequena⁽³⁰⁾.

O potencial de interação para um sistema constituído de N núcleos é descrito por:

$$\hat{V}(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{j=1}^N b_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad 2.8$$

Considerando inicialmente os núcleos rigidamente fixos no espaço (não há troca de energia entre o sistema atômico e o nêutron), obtemos ao aplicar 2.8 em 2.5:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\sigma_c}{d\Omega} + \frac{d\sigma_i}{d\Omega}$$

com

$$\frac{d\sigma_c}{d\Omega} = \bar{b}^2 \left| \sum_j e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j} \right|^2 \quad 2.9$$

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega} = N (\bar{b}^2 - \bar{b}^2)$$

onde c = coerente ; i = incoerente

as barras representam médias sobre estados de "spin" e isótopos

$\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}' =$ vetor de espalhamento

A secção de choque coerente possui um termo que depende das orientações dos átomos em relação ao vetor de espalhamento e reflete as interferências das ondas espalhadas pelos N átomos do sistema. No caso de cristais, essa relação leva diretamente para a condição de difração de Bragg⁽⁶²⁾.

Efetuada a integração angular em 2.9, obtemos as secções de choque totais para N átomos:

$$\begin{aligned}\sigma_c &= N4\pi \bar{b}^2 \\ \sigma_g &= \sigma_c + \sigma_i = N4\pi \bar{b}^2\end{aligned}\tag{2.10}$$

Essas relações são utilizadas para determinar o grau de coerência ou incoerência no espalhamento por um determinado material. Por exemplo, para o hidrogênio resulta $\sigma_c = 1,77$ barn por átomo e $\sigma_g = 81,6$ barn por átomo, mostrando que o hidrogênio é um espalhador tipicamente incoerente. Isto acontece porque os comprimentos de espalhamento b^+ e b^- , representando os estados tripleto e singlete do deutério respectivamente, possuem sinais contrários e módulos aproximadamente na relação 1:3, resultando em $\bar{b} \approx 0$. A secção de choque total de espalhamento do hidrogênio é mais de uma ordem de grandeza superior à secção de choque total de outros materiais. Devido a isso, o hidrogênio é muito utilizado em experimentos de espalhamento de nêutrons lentos como partícula de prova porque é possível separar a sua contribuição no espalhamento quando misturado com outros materiais. Já o deutério é mais utilizado quando se necessita de espalhamento coerente pois $\sigma_c = 5,8$ barns e $\sigma_g = 7,6$ barns.

II.3.1. Funções de correlação

Utilizando-se o potencial de interação entre o nêutron e o sistema alvo, representado na equação 2.8, na regra áurea de Fermi (equação 2.5) e, permitindo a existência de

transições de estado no sistema, obtemos as seguintes expressões para a secção de choque:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_c = N \frac{k'}{k} \frac{\sigma_c}{4\pi} S(\vec{Q}, \omega) \quad 2.11$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_i = N \frac{k'}{k} \frac{\sigma_i}{4\pi} S_1(\vec{Q}, \omega) \quad 2.12$$

com $\hbar\omega = E - E'$ \equiv troca de energia entre o nêutron e o sistema alvo

$\hbar\vec{Q} = \hbar\vec{k} - \hbar\vec{k}'$ \equiv troca de quantidade de movimento entre o nêutron e o sistema alvo

Dessa forma, as secções de choque são expressas pelo produto de dois fatores: o primeiro reflete as propriedades nucleares do espalhamento e o segundo termo, representado pelas funções $S(\vec{Q}, \omega)$ e $S_1(\vec{Q}, \omega)$, contém as propriedades estruturais e dinâmicas do sistema espalhador. Essas funções, denominadas "leis de espalhamento", são dadas por:

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar N} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{jj'} \langle e^{-i\vec{Q}\cdot\hat{R}_j(0)} e^{i\vec{Q}\cdot\hat{R}_j(t)} \rangle \quad 2.13$$

$$S_1(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar N} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_j \langle e^{-i\vec{Q}\cdot\hat{R}_j(0)} e^{i\vec{Q}\cdot\hat{R}_j(t)} \rangle \quad 2.14$$

onde $\hat{R}_j(t)$ representa o operador posição do j-ésimo núcleo em função do tempo e definido explicitamente pelo seguinte operador de Heisenberg:

$$e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j(t)} = e^{it\hat{H}/\hbar} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j} e^{-it\hat{H}/\hbar} \quad 2.15$$

onde \vec{R}_j é a coordenada espacial do j-ésimo núcleo

\hat{H} é a hamiltoniana do sistema atômico em consideração ,
cujos auto estados são representados por $|n\rangle$.

O sinal $\langle \hat{A} \rangle$ representa uma média dos valores esperados do operador \hat{A} sobre uma distribuição térmica dos auto estados da hamiltoniana \hat{H} , ou seja:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n \frac{e^{-E_n/KT}}{Z} \langle n | \hat{A} | n \rangle \quad 2.16$$

onde K = constante de Boltzman ; T = temperatura absoluta do sistema atômico e Z = função partição do sistema atômico.

Observando as relações 2.13 e 2.14, nota-se que as leis de espalhamento são dadas em termos das correlações de funções dos operadores de posição em tempos diferentes. É através dessas correlações que são introduzidas as características dinâmicas e estruturais do sistema físico em observação.

Van Hove⁽⁴³⁾ demonstrou que as leis de espalhamento estão ligadas às funções de correlação espaço-tempo, através de transformados de Fourier:

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \int d\vec{r} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} G(\vec{r}, t) \quad 2.17$$

$$S_1(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \int d\vec{r} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} G_s(\vec{r}, t) \quad 2.18$$

onde

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{jj'} \int d\vec{r}' \langle \delta[\vec{r} - \vec{r}' + \hat{R}_j(0)] \delta[\vec{r}' - \hat{R}_{j'}(t)] \rangle \quad 2.19$$

$$\text{com } \int d\vec{r} G(\vec{r}, t) = N \quad 2.20$$

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_j \int d\vec{r}' \langle \delta[\vec{r} - \vec{r}' + \hat{R}_j(0)] \delta[\vec{r}' - \hat{R}_j(t)] \rangle \quad 2.21$$

$$\int d\vec{r} G_s(\vec{r}, t) = 1 \quad 2.22$$

É conveniente subdividir a função $G(\vec{r}, t)$ em uma parte denominada auto-correlação (G_s) e outra parte denominada correlação distinta (G_d):

$$G(\vec{r}, t) = G_s(\vec{r}, t) + G_d(\vec{r}, t) \quad 2.23$$

onde

$$G_d(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\substack{jj' \\ j \neq j'}} \int d\vec{r}' \langle \delta[\vec{r} - \vec{r}' + \hat{R}_j(0)] \delta[\vec{r}' - \hat{R}_{j'}(t)] \rangle \quad 2.24$$

Para interpretar as funções de correlação de Van Hove, fazemos inicialmente $t = 0$. Nesse caso os dois operadores em 2.19 comutam e a integração do produto das duas funções δ pode ser realizada, resultando em:

$$G(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}) + \frac{1}{N} \sum_{\substack{jj' \\ j \neq j'}} \langle \delta[\vec{r} - \hat{R}_{j'}(0) + \hat{R}_j(0)] \rangle = \delta(\vec{r}) + g(\vec{r}) \quad 2.25$$

A parte de auto-correlação, $\delta(\vec{r})$, resulta dos ter

mos $j = j'$. A parte de correlação distinta é a função de correlação de pares estática, conhecida em difração de raios x⁽⁴³⁾. A grandeza $g(\vec{r})d\vec{r}$ dá a probabilidade de encontrar uma partícula em um elemento de volume em torno de \vec{r} , se outra partícula estiver simultaneamente na posição $\vec{r} = 0$.

Para $t > 0$, $G(\vec{r}, t)$ é uma função complexa, sem significado clássico. No entanto se o sistema se comporta classicamente, ou seja, os operadores $\hat{R}_j(0)$ e $\hat{R}_{j'}(t)$ comutam, podemos definir as funções de correlação clássicas, integrando 2.21 e 2.24:

$$G_s^{CL}(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \delta[\vec{r} + \hat{R}_j(0) - \hat{R}_j(t)] \right\rangle \quad 2.26$$

$$G_d^{CL}(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\substack{j, j' \\ j \neq j'}} \delta[\vec{r} + \hat{R}_j(0) - \hat{R}_{j'}(t)] \right\rangle \quad 2.27$$

Assim, $G_s^{CL}(\vec{r}, t)d\vec{r}$ é a probabilidade de encontrar a partícula em $d\vec{r}$ na posição distante \vec{r} no instante t , com a condição da partícula se encontrar inicialmente em $\vec{r} = 0$ para $t = 0$. A função G_d^{CL} tem o mesmo significado, porém para partículas distintas, ou seja, dá a probabilidade de encontrar uma partícula em $d\vec{r}$ na posição \vec{r} no instante t , sabendo-se que outra partícula se encontrava em $\vec{r} = 0$ para $t = 0$.

Vemos que, em essência, as secções de choque de espalhamento estão relacionadas por transformadas de Fourier às funções de correlação, que são uma espécie de equações estatísticas dos movimentos dos átomos do sistema espalhador. A

variável \vec{r} das funções de correlação corresponde a variável \vec{Q} da secção de choque duplamente diferencial representando a transferência da quantidade de movimento. A variável t corresponde a que mede a transferência de energia entre sistema espalhador e o nêutron. O comportamento de G para argumentos pequenos determina o comportamento de S para argumentos grandes e vice-versa. Essa propriedade geral da secção de choque de espalhamento é decorrente da utilização da primeira aproximação de Born no espalhamento, pois estabelece que a secção de choque está intimamente relacionada com a transformada de Fourier do potencial de interação entre o nêutron e o sistema espalhador.

Consideremos o comportamento geral das funções de correlação, supondo inicialmente o caso de um líquido: para $t = 0$, por definição, uma partícula deve estar em $\vec{r} = 0$ e portanto $G_s^{CL}(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r})$. Com o passar do tempo, essa função delta se alarga continuamente devido à difusão das partículas, tendendo a zero para $t \rightarrow \infty$. $G_d^{CL}(\vec{r}, t)$ revela, para $t = 0$, máximos pronunciados em torno das posições das partículas vizinhas a $\vec{r} = 0$, devido à ordem a curto alcance existente em líquidos. Em tempos posteriores esses máximos diminuem de amplitude e se alargam até que $G_d^{CL}(\vec{r}, \infty) = \rho$, onde ρ é a densidade média de partículas. No caso de sólidos cristalinos, para $t=0$, $G_s^{CL} = \delta(\vec{r})$ e G_d^{CL} é uma soma de funções delta centradas em pontos de todo o espaço, representando as posições atômicas e a ordem a longo alcance. Decorrido um tempo da ordem de 10^{-12} s, as funções delta se degradam em gaussianas, devido às vibrações térmicas dos átomos, e assim permaneceriam indefinidamente caso não existisse a difusão. Com a existência desta, as

funções de correlação se degradam de modo semelhante ao caso dos líquidos, porém mais lentamente.

É conveniente subdividir as funções de correlação em uma parte estacionária $G(\vec{r}, \omega)$ e uma parte que decai a zero para $t \rightarrow \infty$:

$$G'_x(\vec{r}, t) = G_x(\vec{r}, t) - G_x(\vec{r}, \omega) \quad 2.28$$

onde $x = s$ ou d .

A parte estacionária das funções de correlação dá origem ao espalhamento puramente elástico (coerente ou incoerente) enquanto que a parte não estacionária origina o espalhamento inelástico. Desse modo, caso existam correlações para $t \rightarrow \infty$ (como nos sólidos), haverá espalhamento elástico e, em contra partida, não existe o espalhamento puramente elástico quando as correlações se anulam para $t \rightarrow \infty$ (líquidos ou átomos em difusão nos sólidos).

II.3.2. Propriedades analíticas de $S(\vec{Q}, \omega)$ e $G(\vec{r}, t)$

A condição que relaciona as leis de espalhamento para ganho e perda de energia pelo nêutron é conhecida como condição de balanço detalhado, sendo expressa formalmente por:

$$S(\vec{Q}, \omega) = e^{\hbar\omega/KT} S(-\vec{Q}, -\omega) \quad 2.29$$

Esta equação indica que a probabilidade de um nêutron perder energia equivalente a $\hbar\omega$ deve ser igual a $e^{\hbar\omega/KT}$

vezes a probabilidade de ganhar energia $\hbar\omega$, quando interage com um sistema à temperatura T.

A condição de balanço detalhado implica na seguinte condição para as funções de correlação:

$$G(\vec{r}, t) = G(-\vec{r}, -t + i\hbar / KT) \quad 2.30$$

O fato das leis de espalhamento não serem funções pares (equação 2.29) implica, necessariamente, que as funções de correlação não sejam reais. No entanto, utiliza-se frequentemente as leis de espalhamento simetrizadas, definidas por:

$$\tilde{S}(\vec{Q}, \omega) = e^{-\hbar\omega/2KT} S(\vec{Q}, \omega) \quad 2.31$$

que implicam em funções de correlação dadas por:

$$\tilde{G}(\vec{r}, t) = G(\vec{r}, t + i\hbar/2KT) \quad 2.32$$

As leis de espalhamento simetrizadas, por serem reais e pares, implicam que as funções de auto correlação \tilde{G} sejam pares e reais, respectivamente.

As leis de espalhamento obedecem às chamadas regras de soma ("sum rules") definidas pelas seguintes relações de momento:

$$\begin{aligned} \langle \omega^n \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} S(\vec{Q}, \omega) \omega^n d\omega \\ \langle \omega \rangle &= \frac{Q^2}{2M} \quad \langle \omega^2 \rangle = \frac{Q^2 KT}{M} \end{aligned} \quad 2.33$$

Existe uma relação entre o segundo e quarto momentos que determina se a lei de espalhamento é mais próxima a uma gaussiana (por exemplo, espalhamento por um gás perfeito) ou a uma lorentziana (por exemplo, gás não ideal e baixos valores de Q , indicando processos envolvendo relaxação).

Todas essas relações são importantes quando é necessário testar a consistência de modelos teóricos de dinâmica de um sistema atômico. Muitos desses modelos utilizam a aproximação clássica das funções de correlação⁽⁹⁹⁾. Para justificar essa aproximação, considera-se um sistema atômico à temperatura T , cujos átomos possuem massa M . O comprimento de onda de Broglie desses átomos é dado por $\lambda = h(2MKT)^{-1/2}$, e é da ordem de 10^{-9} a 10^{-8} cm. Assim, não é esperado que a função de auto-correlação clássica seja válida para tempos pequenos já que nesse caso o alargamento da função seria menor que o comprimento de onda da partícula. A largura da função G_S^{CL} é aproximadamente igual a $\sqrt{KT/2M} t$ e comparada ao comprimento de onda da partícula resulta que G_S^{CL} não seria válida para $t < 10^{-13}$ s.

Para a maioria dos problemas envolvendo difusão de partículas, como hidrogênio em metais, os tempos característicos entre passos sucessivos são maiores que 10^{-12} s, e neste sentido a descrição clássica é justificável.

A função de correlação calculada a partir de princípios clássicos resulta ser real, o que não satisfaz a condição de balanço detalhado e nem a relação do primeiro momento da lei de espalhamento. No entanto, introduzindo um tempo complexo, dado por $t' = t + i\hbar/2KT$, na função de correlação clas

sica, obtêm-se um resultado que satisfaz a condição de balanço detalhado e é correto até primeira ordem em \hbar (91).

A determinação experimental das funções de correlação envolve uma transformada de Fourier das secções de choque obtidas a partir de medidas. Essa tarefa no entanto é muito difícil de ser realizada na prática porque é necessário utilizar uma grande porção do espaço \vec{Q} , com resolução adequada, ou seja, é necessário um número grande de pontos experimentais finamente espaçados. O inverso do intervalo entre pontos experimentais define a abcissa máxima da função correlação a ser determinada e o inverso da abcissa máxima dos pontos experimentais define o espaçamento entre pontos da função correlação obtida. Pequenas correções como radiação de fundo são em geral facilmente controladas quando os dados experimentais são analisados. Seus efeitos na transformada de Fourier, no entanto, são muito difíceis de prever, podendo mascarar completamente o efeito estudado.

A sistemática mais simples a ser adotada portanto é uma vez estabelecido o modelo e calculadas as funções de correlação nele baseadas, determinam-se as leis de espalhamento que são então comparadas aos resultados experimentais e os valores dos parâmetros do modelo podem ser estimados utilizando métodos de ajustes por mínimos quadrados.

II.4. Espalhamento de Nêutrons Lentos por Cristais

Os átomos de um cristal estão ligados uns aos outros e, portanto, o movimento de um átomo provoca necessariamente

o dos outros. Devido a isso descreve-se o movimento dos átomos coletivamente ao invés de individualmente, utilizando-se funções definidas em todo o cristal (ondas planas progressivas).

Primeiramente faz-se o desacoplamento entre movimentos nucleares e eletrônicos pela suposição de que os elétrons, por se moverem mais rapidamente, adaptam-se a cada nova configuração instantânea dos núcleos no decorrer de um ciclo da vibração nuclear. Resulta então a chamada "aproximação adiabática" que permite considerar a energia potencial de vibração nuclear como dependente unicamente das coordenadas nucleares, não envolvendo portanto as coordenadas eletrônicas.

A energia potencial é descrita em termos de uma série de Taylor dos deslocamentos dos núcleos em relação às posições de equilíbrio. Quando a série é truncada no segundo termo, o que corresponde aos quadrados dos deslocamentos, obtem-se a chamada "aproximação harmônica". Nesta aproximação, é possível descrever algumas propriedades macroscópicas dos sólidos, como o calor específico, porém para outras propriedades como condutividade térmica dos isolantes ou a dilatação térmica, é necessário adicionar outros termos na energia potencial. No entanto, esses termos (em geral o terceiro) são tratados com teoria de perturbação que utiliza os resultados obtidos da aproximação harmônica.

Consideremos então o potencial harmônico. Neste caso as vibrações dos átomos em um cristal são descritas como sendo compostos pelos chamados "modos normais de vibração", que são ondas progressivas de deslocamentos atômicos, expressos de maneira simples, por⁽⁶²⁾;

$$\vec{u}(\vec{l}, t) = \frac{\vec{\sigma}^j(\vec{q})}{\sqrt{M}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{l} - \omega_j(\vec{q})t} \quad 2.34$$

onde supomos inicialmente tratar-se de uma rede de Bravais,

e $\vec{u}(\vec{l}, t)$ = deslocamento em relação à posição de equilíbrio do l -ésimo átomo, contado a partir de uma origem arbitrária

\vec{q} = vetor de onda do modo normal. É um vetor pertencente à primeira zona de Brillouin

$\vec{\sigma}^j(\vec{q})$ = vetor de polarização do modo normal; $j = 1, 2, 3 = \underline{n}^{\underline{u}}$ mero do modo de vibração

\vec{l} = vetor da rede direta do cristal

M = massa do átomo

$\omega_j(\vec{q})$ = frequência do j -ésimo modo normal de vibração

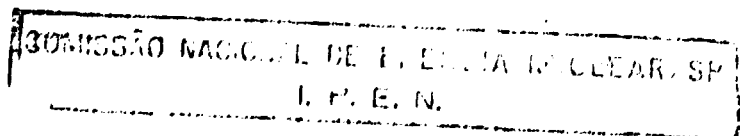
Das propriedades mais importantes dos modos normais de vibração, destacamos:

- 1) Existem três modos normais de vibração para cada valor de \vec{q} , no caso especial de rede de Bravais (especificados pela letra j). Nas direções de maior simetria cristalina, esses três modos são divididos em dois modos transversais ($\vec{\sigma}$ perpendicular a \vec{q}) e um modo longitudinal ($\vec{\sigma}$ paralelo a \vec{q}). Em outras direções de menor simetria, esta relação simples não existe. Assim, nos casos em que \vec{q} coincide com direções de maior simetria, os modos normais de vibração consistem de três ondas, duas transversais e uma longitudinal, para cada valor de \vec{q} . Como \vec{q} é um vetor do espaço recíproco, ele

é perpendicular a um plano cristalino (ou família de planos cristalinos) no espaço direto, definido por $\vec{q} \cdot \vec{l} = \text{constante}$. Vemos então que um modo normal de vibração consiste de ondas de planos cristalinos deslocando-se perpendicularmente ou paralelamente a \vec{q} .

- 2) Existem N valores possíveis do vetor \vec{q} , onde $N = \text{número de células unitárias do cristal}$. Portanto, existem $3N$ modos normais de vibração distintos. Os vetores \vec{q} são vetores internos da primeira zona de Brillouin. Seus módulos variam de $|\vec{q}| = 0$ até $|\vec{q}|_{\text{max}}$ onde $|\vec{q}|_{\text{max}}$ é definido pela superfície da zona de Brillouin.
- 3) Existe uma relação entre frequência e vetor de onda \vec{q} , $\omega_j(\vec{q})$, chamada "relação de dispersão". Esta relação é característica para cada material e é necessária e suficiente para descrever completamente as vibrações de um sólido cristalino. Como existem 3 modos para cada valor de \vec{q} , define-se três ramos da relação de dispersão, no caso de uma rede de Bravais. No caso mais geral, são necessários $3s$ ramos, onde s representa o número de átomos por célula unitária do cristal. Nesse caso, os três ramos de menor frequência são denominados ramos acústicos enquanto que os outros, de maior frequência, são denominados ramos ópticos das relações de dispersão.
- 4) É definida uma função, chamada "espectro de frequências" dos modos normais de vibração dada por:

$$Z(\omega) = \int_{\omega=\text{cte}} d\vec{q} \quad 2.35$$



que é também característica para cada material. Esta função, apesar de não ser completa na descrição das vibrações de um cristal, é muito útil nos casos em que se quer calcular propriedades cristalinas que dependem da energia total de vibração.

- 5) Os modos normais de vibração possuem um espectro discreto de energia de vibração, dado por:

$$E_j(\vec{q}) = \left[n_j(\vec{q}) + 1/2 \right] \hbar \omega_j(\vec{q}) \quad 2.36$$

Os "quanta" de energia de vibração, definidos por $\hbar \cdot \omega_j(\vec{q})$, são denominados "fonons".

As secções de choque de espalhamento de nêutrons lentos por cristais são obtidas a partir de relações que representam os deslocamentos atômicos, do tipo apresentado na equação 2.34, e que são introduzidas nas fórmulas das leis de espalhamento, equação 2.13 e 2.14, obtendo para espalhamento elástico⁽⁶²⁾:

$$\frac{d^2 \sigma_c}{d\Omega dE'} = \frac{N \sigma_c}{4\pi} \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{Q} - \vec{G}) e^{-2W(\vec{Q})} \delta(\hbar\omega) \quad 2.37$$

$$\frac{d^2 \sigma_i}{d\Omega dE'} = \frac{N \sigma_i}{4\pi} e^{-2W(\vec{Q})} \delta(\hbar\omega) \quad 2.38$$

onde \vec{G} = vetor da rede recíproca

v_0 = volume do cristal

$2W(\vec{Q})$ = fator de Debye-Waller = $\langle |\vec{Q} \cdot \hat{u}(\vec{r}, 0)|^2 \rangle$ = deslocamento quadrático médio de um núcleo projetado na direção do vetor de espalhamento \vec{Q} .

O fator de Debye-Waller pode ser dado em termos do espectro de frequências no caso de cristais cúbicos, que no entanto é uma boa aproximação para cristais não cúbicos⁽⁶²⁾.

Resulta:

$$W(\vec{Q}) = \frac{\hbar Q^2}{4M} \int d\omega \frac{Z(\omega)}{\omega} \coth(\hbar\omega/2KT) \quad 2.39$$

Na aproximação de Debye, o espectro de frequências é representado por $Z(\omega) = 3\omega^2/\omega_D^3$, de onde obtemos:

$$W(\vec{Q})_{\text{Debye}} = \frac{\hbar^2 Q^2}{2M} \frac{6KT}{(K\theta_D)^2} \quad 2.40$$

com θ_D = temperatura de Debye ; $\hbar\omega_D = K\theta_D$

Para o caso de espalhamento inelástico com a troca de um fonon considerando somente espalhamento incoerente, temos:

$$\frac{d^2\sigma_i}{d\Omega dE'} = \frac{N\sigma_i}{8\pi M} \frac{k'}{k} Q^2 e^{-2W(\vec{Q})} \frac{Z'(\omega)}{\omega} [n(\omega) + 1] \quad 2.41$$

$$\text{onde } n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/KT} - 1} \quad 2.42$$

$\omega < 0$ + aniquilação de um fonon ; $\omega > 0$ + criação de um fonon

$$Z'(\omega) = 3 \left| \vec{Q} \cdot \vec{\sigma}^j(\vec{q}) \right|_m^2 Z(\omega) \quad 2.43$$

Vemos assim, que a medida do espalhamento incoerente inelástico de nêutrons lentos, com a troca de 1 fonon, nos fornece uma função que descreve o espectro de frequências dos

modos normais de vibração ponderado de acordo com a média quadrática das componentes dos vetores de polarização na direção do vetor de espalhamento. No caso de cristais cúbicos, essa média é exatamente igual a $1/3$ e o espalhamento incoerente fornece exatamente $Z(\omega)$. No caso de cristais monoatômicos não cúbicos, obtém-se também $Z(\omega)$, caso a amostra seja policristalina. Em amostras policristalinas de materiais ordenados que possuem diversas espécies atômicas, o espectro obtido é, inevitavelmente, o expresso pela equação 2.44, sendo uma boa aproximação para $Z(\omega)$ porque este aparece multiplicado por uma função de ω monótona e suave⁽³⁰⁾. No entanto, nesses casos, é possível obter exatamente $Z(\omega)$ realizando-se medidas com monocristais em duas ou três orientações pré-determinadas⁽³⁰⁾. Já para ligas desordenadas é definido um espectro de frequências generalizado que não possui o sentido formal de uma densidade de estados e sim uma distribuição de frequências devidas a modos internos de macro-moléculas⁽³⁰⁾.

Resta comentar que as expressões 2.38 e 2.41 são os dois primeiros termos de uma expansão que representa a secção de choque de espalhamento incoerente. Esses termos representam o espalhamento envolvendo a troca de zero e um fonon respectivamente. Os próximos termos envolvem a troca de dois, três, etc., fonons. No entanto esses termos são de pouca utilidade prática porque as informações obtidas desses termos são uma combinação de informações já obtidas com os dois primeiros termos. Por exemplo, com o espalhamento envolvendo a troca de dois fonons, três processos podem ocorrer: o nêutron aniquila dois fonons, o nêutron cria dois fonons ou o nêutron cria um fonon e simultaneamente aniquila outro. Assim, em primeira

aproximação, a secção de choque de espalhamento que descreve esses processos é uma auto-convolução da secção de choque envolvendo um fonon. Devem ser tomadas precauções para que o efeito predominante seja o do espalhamento por um fonon, ou seja, deve-se utilizar baixas energias incidentes e baixos vetores de espalhamento⁽³⁰⁾. Na eventualidade de se utilizar energias incidentes altas, aproveitando-se do fator de população mais favorável, o efeito de multifonons pode ser diminuída melhorando-se a resolução do equipamento^(34,48).

II.5. Secção de Choque de Espalhamento Devida às Vibrações do Hidrogênio em Metais

Quando o hidrogênio se encontra dissolvido nos interstícios da rede metálica, dois tipos de movimentos de vibração são distinguidos, como já foi dito anteriormente. O primeiro tipo é o da vibração em fase com os átomos da rede metálica, onde as forças de ligação Metal-hidrogênio não são tensionadas. O espectro de frequências das vibrações do hidrogênio nesse caso, reflete o espectro de frequências das vibrações dos átomos da rede metálica hospedeira.

Assim, em primeira aproximação, a secção de choque de espalhamento incoerente pelos modos de banda do átomo de hidrogênio é expressa pela equação 2.41, que representa a secção de choque de espalhamento incoerente para troca de um fonon em cristais. Essa aproximação é válida na maioria dos casos, especialmente para as frequências baixas. Para frequências próximas à frequência máxima do espectro, correspondentes aos modos com vetores de onda da superfície da zona de Brillouin, essa aproximação deixa de ser válida⁽⁵⁵⁾.

Mesmo assim a aproximação é normalmente utilizada porque a validade deixa de existir somente em uma região pequena do espectro dos modos de banda.

O espalhamento incoerente de nêutrons lentos por modos localizados do átomo de hidrogênio é descrito pelas equações 2.41 e 2.39 colocando-se $Z(\omega) = \sum_{l=1}^3 \delta(\omega - \omega_l)$, onde ω_l representa as frequências de vibração localizadas. Resulta:

$$\frac{d^2\sigma_l}{d\Omega dE'} = \sum_{l=1}^3 \frac{N\sigma_l}{8\pi M} \frac{k'}{k} Q^2 e^{-2W(\vec{Q})_{Loc}} \frac{\delta(\omega - \omega_l)}{\omega_l} \frac{e^{\hbar\omega_l/KT}}{e^{\hbar\omega_l/KT} - 1}$$

2.44

$$\text{com } W(\vec{Q})_{Loc} = \sum_{l=1}^3 \frac{\hbar^2 Q^2}{2M} \frac{\coth(\hbar\omega_l/2KT)}{\hbar\omega_l}$$

2.44.a

Quando um interstício possui três modos de vibração com frequências muito diferentes, resulta que a vibração se torna excessivamente anisotrópica e o fator de Debye-Waller correspondente não pode ser calculado utilizando-se a equação 2.44.a (29,45).

Desse modo, a secção de choque de espalhamento incoerente inelástico devida ao hidrogênio em metais é representada pela soma das equações 2.44 e 2.41 e o espectro obtido apresenta duas regiões distintas, em energias diferentes, devidas respectivamente aos dois fatores.

II.6. Modelo da Difusão por Saltos

O modelo da difusão por saltos proposto por Chudley

e Elliott⁽¹⁰⁾ pressupõe que uma partícula permaneça vibrando durante um tempo τ numa posição intersticial, findo o qual, salta rapidamente (o tempo de duração do salto é desprezado), para uma posição intersticial vizinha.

Se $P(\vec{r})$ mede a probabilidade de encontrar uma partícula em \vec{r} e se a partícula pode saltar para posições vizinhas a \vec{r} , das quais existem n , então a equação que descreve a difusão é dada por⁽¹⁰⁾:

$$\frac{\partial P(\vec{r})}{\partial t} = \frac{1}{n\tau} \sum_{\vec{l}} [P(\vec{r} + \vec{l}) - P(\vec{r})] \quad 2.45$$

onde \vec{l} representa o conjunto de vetores vizinhos a \vec{r} , indicando as possíveis posições que podem ser ocupadas após o salto.

A função de auto-correlação $G_S^D(\vec{r}, t)$ é dada pela solução de 2.45 com a condição inicial:

$$G_S^D(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}) \quad 2.46$$

Em termos da lei de espalhamento, a solução de 2.45 é dada por:

$$S_1^D(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi\hbar} \frac{f(\vec{Q})}{|f(\vec{Q})|^2 + \omega^2} \quad 2.47$$

representando uma função lorentziana centrada em $\hbar\omega = 0$ e com meia largura ã meia altura dada por:

$$f(\vec{Q}) = - \frac{1}{n\tau} \sum_{\vec{l}} (e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{l}} - 1) \quad 2.48$$

$$= \frac{1}{\tau} \left(1 - \frac{\text{sen } Ql}{Ql} \right) \quad (\text{para saltos distribuídos isotropicamente}) \quad 2.49$$

A função $f(\vec{Q})$ tende a DQ^2 para valores pequenos de Q , onde $D = l^2/6\tau$ é o coeficiente de difusão. Esse resultado é geral e não depende explicitamente do modelo adotado. No entanto, para valores maiores de Q , a dependência de $f(\vec{Q})$ com o vetor de espalhamento, determina os detalhes do movimento difusivo, particularmente quanto à distribuição dos vetores \vec{l} e, conseqüentemente, quanto a geometria dos saltos em relação a uma posição do espaço.

É interessante observar a composição da função de auto correlação⁽²³⁾: o 1º termo $G_g^D(\vec{r}, t) = \delta(\vec{r}) e^{-t/\tau}$, indica o decaimento da probabilidade de encontrar a partícula em $\vec{r} = 0$. As posições vizinhas a $\vec{r} = 0$ têm uma dependência temporal do tipo $t/\tau e^{-t/\tau}$, indicando que inicialmente a probabilidade de encontrar a partícula em uma posição vizinha a $\vec{r} = 0$ cresce para posteriormente decrescer. A dependência temporal das probabilidades nas posições ocupadas após o segundo salto, é do tipo $(t/\tau)^2 e^{-t/\tau}$. A determinação dessas posições é no entanto mais complicada, e uma delas é a posição $\vec{r}=0$, pois no segundo salto, a partícula tem uma certa chance de voltar para a posição inicial $\vec{r} = 0$. Essa idéia, extendendo-se indefinidamente para números maiores de saltos, resulta em uma série de potências que equivale à lei de espalhamento apresentada na equação 2.47.

II.7. Movimento Localizado Rápido

Baseados na interpretação da função de auto-correlação para a difusão por saltos, podemos representar essa função para o caso do movimento localizado rápido, da maneira seguinte:

$$G_s^R(\vec{r}, t) = \frac{1 + e^{-t/\tau_R}}{2} \delta(\vec{r}) + \frac{1 - e^{-t/\tau_R}}{2} \delta(\vec{r}-\vec{a}) \quad 2.49$$

significando que a probabilidade de encontrar a partícula em $\vec{r} = 0$ decai de 1 para a metade com a constante de tempo τ_R , enquanto que a probabilidade de encontrá-la em $\vec{r} = \vec{a}$ cresce de zero até 1/2 com a mesma constante de tempo. Em outras palavras, sabe-se que a partícula encontra-se inicialmente na posição $\vec{r} = 0$ e decorridos alguns tempos de relaxação τ_R , muito menores que os tempos τ devido à difusão, a partícula pode-se encontrar em duas posições vizinhas com a mesma probabilidade.

Realizando-se as transformadas de Fourier necessárias para a determinação da lei de espalhamento (equação 2.18) juntamente com uma média espacial nas direções de salto, obtemos:

$$S_i^R(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{1/\tau_R}{(1/\tau_R)^2 + \omega^2} \left[1 - \frac{\text{sen } Qa}{Qa} \right] + \frac{1}{2\hbar} \delta(\omega) \left[1 + \frac{\text{sen } Qa}{Qa} \right] \quad 2.50$$

O resultado é uma lei de espalhamento que contém duas componentes: uma delas é uma lorentziana de largura fixa

($\Gamma = 1/\tau_R$) definida pela frequência de saltos localizados, cuja intensidade cresce com o vetor de espalhamento segundo $F = (1 - \sin Qa/Qa)/2$ e a outra é uma componente elástica (que é na realidade alargada de acordo com equação 2.47, devido à difusão a longo alcance) que decresce segundo $(1-F)$.

II.8. Secção de Choque de Espalhamento por Hidrogênio em Metais

Os movimentos do átomo de hidrogênio dissolvido em metais são compostos por movimentos de vibração e movimentos de difusão com as respectivas funções de auto-correlação representadas por G_S^V e G_S^D . Supõe-se que não existem correlações entre esses dois tipos de movimentos. Assim a função de auto-correlação total é dada pela convolução das auto-correlações individuais⁽²⁴⁾:

$$G_S(\vec{r}, t) = \int G_S^V(\vec{r} - \vec{r}', t) G_S^D(\vec{r}', t) d\vec{r}' \quad 2.51$$

Isto implica numa convolução das leis de espalhamento:

$$S_1(\vec{Q}, \omega) = \int S_1^V(\vec{Q}, \omega - \omega') S_1^D(\vec{Q}, \omega') d\omega' \quad 2.52$$

A convolução da lei de espalhamento difusiva (equação 2.47) ou aquela devida ao movimento localizado rápido (equação 2.50) com a lei de espalhamento elástico (zero fonon, equação 2.38) origina uma linha quase elástica representada por uma ou duas componentes lorentzianas multiplicadas por um fa

tor de Debye-Waller. A convolução das leis de espalhamento di fusivas com as leis de espalhamento por um fonon (equação 2.41 e 2.44) dá origem a um espectro de frequências alargado pelos efeitos difusivos. Esse alargamento no entanto é tão pequeno que pode ser desprezado na maioria dos casos.

Portanto, a estrutura da secção de choque incoeren te de espalhamento do hidrogênio em metais, é a seguinte: uma linha quase elástica devida aos movimentos difusivos e movi mentos localizados rápidos e uma estrutura que representa o espectro de frequências dos modos de vibração, sendo todo o espectro multiplicado por um fator de Debye-Waller que é tam bém função do espectro de frequências.

II.9. Interpretação da Linha Quase Elástica

Sabe-se que em um experimento de espalhamento com determinado valor de Q , observa-se uma região da função de auto-correlação $G_S(\vec{r}, t)$ definida por $|\vec{r}(t) - \vec{r}(0)| \approx 2\pi/Q$, durante um tempo $t \approx 2\pi/\omega$ (24). Como geralmente $\vec{r}(t)$ cresce com o tempo, temos que para valores grandes de Q observamos uma re gião pequena de $G_S(\vec{r}, t)$ e conseqüentemente um intervalo de tempo pequeno correspondendo a valores grandes de ω , ou seja, grandes alargamentos da linha quase elástica.

Imaginemos que estejamos observando um movimento localizado rápido que ocorre numa região do espaço de dimenção linear a , como tratado no item II.6. Imaginemos também que a janela de observação é do tipo degrau, definida pela dimen são $r = 2\pi/Q$. Se $r > a$, não existe fluxo de probabilidade

através da superfície definida por r porque a partícula se encontra confinada em uma região menor. Consequentemente não existiria alargamento da linha incidente (com exceção é claro, do pequeno alargamento causado pela difusão lenta). Se por outro lado, $r < a$, existe "fuga" de probabilidade através da superfície e consequentemente alargamento da linha incidente.

O alargamento está diretamente relacionado com o tempo de relaxação, pois a transformada de Fourier de uma função lorentziana de largura γ é uma exponencial com constante de relaxação $1/\gamma$, ou seja, $e^{-\gamma t}$.

A janela de observação não é, no entanto, uma função degrau e sim é do tipo $\text{sen}(Qr)/Qr$ ⁽⁹¹⁾, e devido a isso aparece frequentemente em relações como as equações 2.49 e 2.50. Essa função janela se comporta como uma oscilação amortecida, porém a maior contribuição ocorre no primeiro ciclo da oscilação, ou seja, para $Qr \approx 2\pi$ ⁽⁹¹⁾.

CAPÍTULO III

III. ARRANJO EXPERIMENTAL E AS AMOSTRAS

III.1. O Espectrômetro de Filtro de Berílio-Tempo de Vôo

III.1.1. Considerações iniciais

O espectrômetro de filtro de berílio-tempo de vôo do IPEN foi construído no final da década de 1960⁽⁷⁴⁾, tendo sido idealizado no exterior já há algum tempo⁽⁵³⁾. Suas características principais, como resolução e intensidade, são bastante limitadas quando comparadas com os modernos espectrômetros existentes atualmente^(60,48,24). Esses espectrômetros no entanto, operam junto a reatores de alto fluxo ($\sim 10^{15}$ n/cm².s), além de serem instalados em feixes de nêutrons com espectros otimizados obtidos das chamadas fontes "frias" ou "quentes". Nesses casos, os nêutrons são extraídos do reator após terem estado em contacto com blocos de moderadores especiais como hidrogênio líquido ou grafita a alta temperatura, com a finalidade de deslocar o pico da distribuição energética dos nêutrons na direção de menores ou maiores energias, respectivamente, de acordo com a conveniência. São também utilizados os chamados guias de nêutrons que permitem a instalação dos espectrômetros a grandes distâncias (~ 30 metros) da parede do reator, com a vantagem adicional de minimizar a radiação de fundo, aumentando sensivelmente a relação sinal/ruído. É bastante comum também a instalação de um espectrômetro atrás de outros, utilizando o mesmo guia de nêutrons.

O espectrômetro que será descrito a seguir e que foi utilizado neste trabalho, não sofreu modificações desde

que foi construído, pois trata-se de um aparelho já bastante otimizado para operar junto a reatores de baixo fluxo ($\sim 10^{13}$ n/cm².s), sendo que qualquer melhoramento no sentido de aumentar sua resolução, implica necessariamente no de crêscimo da intensidade do fenômeno a ser observado.

O espectrômetro é constituído basicamente por dois sistemas interdependentes: o sistema de obtenção do feixe incidente de nêutrons na amostra em estudo e o equipamento de análise por tempo de vôo dos nêutrons espalhados pela amostra. Daremos a seguir a descrição e as características mais relevantes de cada uma dessas partes.

III.1.2. Sistema de obtenção do feixe incidente

Para se obter o feixe de nêutrons incidente na amostra é utilizado o canal de extração de feixes nº 3 do reator de pesquisas IEA-R1, constituído de um tubo de alumínio de 8 polegadas de diâmetro interno e 2,67 metros de comprimento que atravessa a parede de concreto da piscina e estende-se até uma das faces do núcleo do reator, formando assim um canal radial, conforme pode ser observado na fig.3.1. No interior do canal de extração é inserido outro tubo de alumínio, dentro do qual são colocados os colimadores e os filtros do feixe, de berílio e chumbo, que são refrigerados à temperatura do nitrogênio líquido por meio de um criostato. Esse tubo é evacuado por meio de um sistema de vácuo, constituído de uma bomba mecânica e uma bomba de difusão atingindo a pressão de 10^{-7} torr. A folga existente entre o canal de extração e o tubo de alumínio inserido em seu interior é preenchida com água para efei

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA ATÔMICA
I.P.E.N.

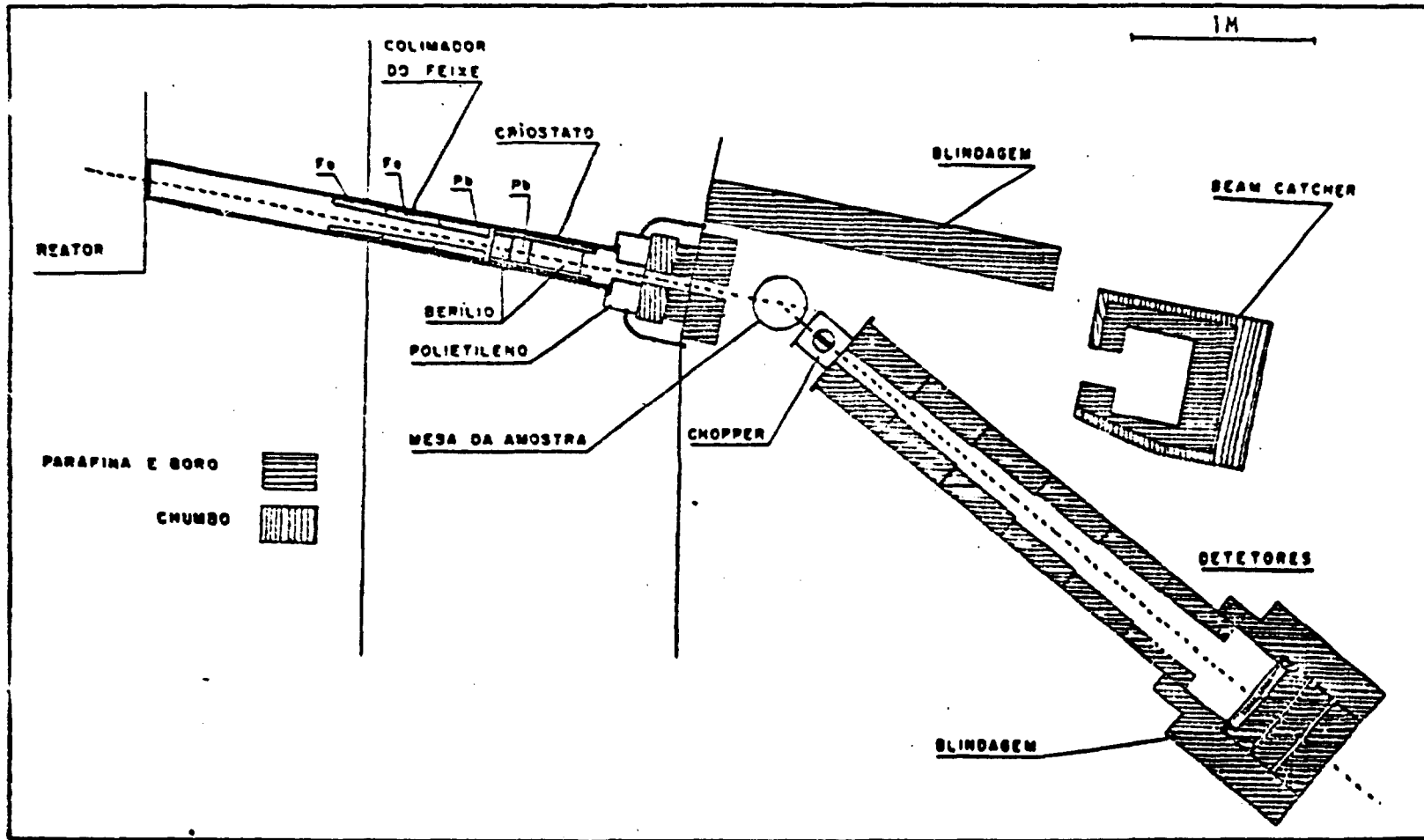


Figura 3.1 - Espectômetro de Filtro de Berílio - Tempo de Vôo

tos de blindagem da radiação e consequente proteção radiológica.

Os colimadores no interior do tubo de alumínio, que definem o feixe de nêutrons, são em número de três, sendo dois de ferro e um de chumbo, cada qual com 30 cm de comprimento e são dispostos lado a lado de maneira a formarem, em conjunto, um único colimador. Os diâmetros internos desses colimadores são variáveis, apresentando uma abertura de secção reta circular de 8 cm de diâmetro no final.

Logo após esses colimadores vem o criostato no interior do qual estão colocados os filtros do feixe (fig. 3.2), sendo o primeiro constituído por 10 cm de berílio, o segundo por 10 cm de chumbo e em seguida mais um com 30 cm de berílio, todos com 12 cm de diâmetro. O criostato é feito de dois tubos de aço inox de diâmetros diferentes, colocados um dentro do outro e soldados nas bordas. Um pequeno tubo flexível soldado ao criostato e transpassado através da flange para o meio exterior, é utilizado para o preenchimento do criostato com nitrogênio líquido (ver detalhe da fig. 3.2). Dessa maneira, após o equilíbrio térmico, que demora cerca de 30 horas, os filtros do feixe atingem uma temperatura próxima à temperatura do nitrogênio líquido, ou 77K.

Na saída do tubo de irradiação, do lado externo da parede do reator, existe mais um colimador feito de parafina misturada com ácido bórico e revestido com cádmio. Esse colimador define o feixe extraído e possui uma abertura retangular de 4,5 cm no sentido horizontal e 9 cm no sentido vertical e cerca de 40 cm de comprimento. O espaço que restou en

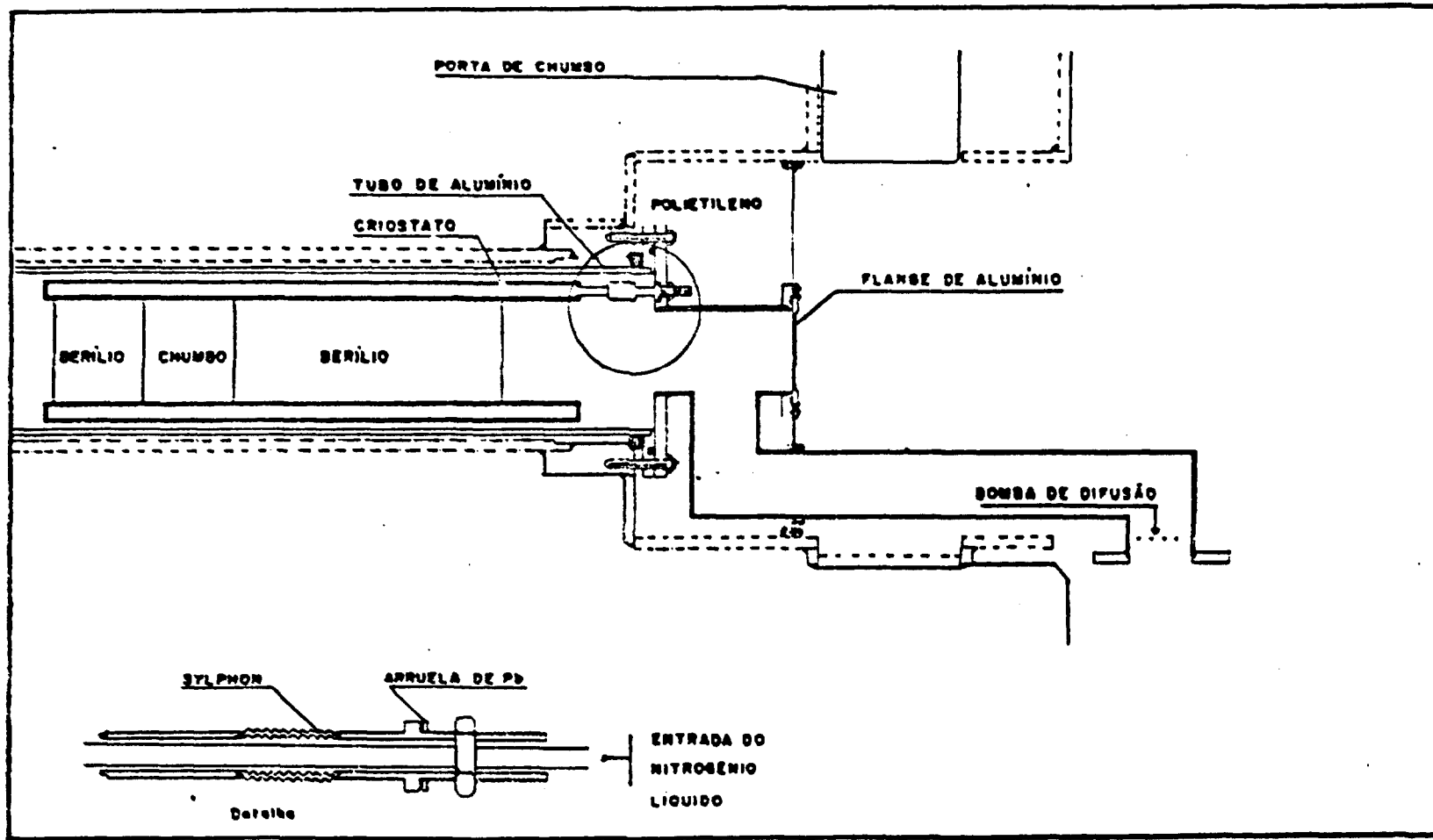


Figura 3.2 - Detalhes do Criostato com os filtros do feixe de nêutrons

tre esse colimador e o final do tubo evacuado é preenchido com blindagens de polietileno e chumbo.

Instalado na saída do feixe, existe um detector tipo câmara de fissão, de baixa eficiência, com diâmetro ativo de 10 cm, que é utilizado para monitorar a intensidade de nêutrons incidente na amostra.

Com o sistema descrito acima, dois objetivos são atingidos: um deles é colimar e definir o feixe de nêutrons e o outro consiste na filtragem da radiação proveniente do reator.

A ação principal de filtragem é devida ao berílio que é um material de baixa secção de choque de absorção para nêutrons (0,01 barns) e o espalhamento de nêutrons é predominantemente coerente ($\sigma_c = 7,53$ barns; $\sigma_s = 7,54$ barns). Assim, um bloco de berílio policristalino colocado em um feixe de nêutrons, tem o efeito de espalhar, coerente e elasticamente, para fora do feixe, todos os nêutrons com comprimentos de onda satisfazendo a condição de Bragg: $n\lambda = 2d \sin \theta$. Devido à natureza policristalina do filtro, todos os ângulos e todos os planos cristalinos caracterizados pelas distâncias interplanares d , contribuem para o espalhamento (excluindo, é claro, as reflexões proibidas). No entanto, para comprimentos de onda maiores que $2d_{\max}$, onde d_{\max} é a maior distância interplanar existente no filtro, a condição de Bragg não é mais satisfeita, não havendo, portanto, espalhamento coerente e a secção de choque total de espalhamento sofre uma queda brusca, denominada 1º degrau de Bragg. Outros degraus aparecem para $\lambda < 2d_{\max}$ na medida que outros planos cristalinos com $d < d_{\max}$ se tornam efetivos no espalhamento coerente. Para o berílio, o primeiro degrau ocorre em $3,96 \text{ \AA}$ e o segundo em $3,58 \text{ \AA}$.

Do exposto acima, vê-se que a ação do filtro de berílio é deixar passar apenas os nêutrons do espectro térmico maxwelliano com comprimento de onda maior que $3,96 \text{ \AA}$, que corresponde às energias menores que $5,2 \text{ meV}$.

O filtro de chumbo existente no sistema de obtenção do feixe de nêutrons é praticamente transparente aos nêutrons transmitidos pelo berílio e sua função é atenuar a radiação gama proveniente do reator. É também um espalhador predominantemente coerente e seu primeiro degrau de Bragg ocorre em $5,72 \text{ \AA}$ devido aos planos (111) da sua estrutura tipo CFC. No entanto esses planos praticamente não espalham nêutrons para fora do feixe porque o filtro de Pb é monocristalino e está orientado de maneira que os planos (111) estejam perpendiculares ao feixe, dando origem apenas a um pico de difração em $5,72 \text{ \AA}$. O segundo pico de difração devida ao chumbo ocorre em $4,04 \text{ \AA}$.

A disposição dos filtros utilizada no sistema de obtenção do feixe de nêutrons foi escolhida empiricamente, no intuito de otimizar a relação sinal/ruído. A idéia foi utilizar primeiramente um filtro de berílio para atenuar os nêutrons epitérmicos e rápidos provenientes do reator, pois se fossem dirigidos diretamente para o filtro de chumbo, haveria produção de nêutrons rápidos através da reação $(n,2n)$.

Para mostrar o efeito desses filtros, mostramos na figura 3.3 o espectro térmico de nêutrons emergentes do canal de extração⁽¹⁰⁰⁾ e na figura 3.4 o espectro filtrado que é feito incidir na amostra em estudo. Vemos, nesse espectro, a ação dos dois primeiros degraus de Bragg do berílio, bem como

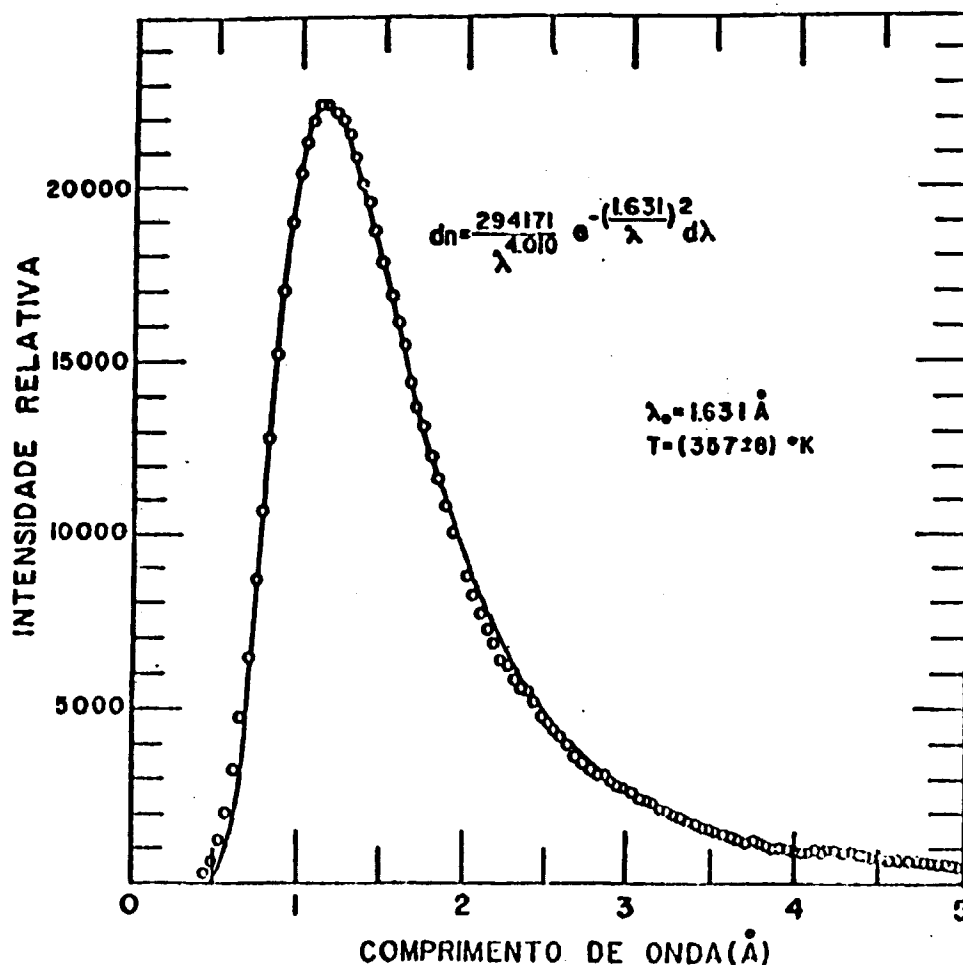


Figura 3.3 - Espectro emergente do canal de irradiação

as perturbações provocadas pelo espalhamento no chumbo e alumínio. Esse espectro é denominado espectro de nêutrons frios; sua energia média é 3,5 meV e a largura total à meia altura é de 2 meV.

Os filtros do feixe são refrigerados à temperatura do nitrogênio líquido e assim a intensidade do feixe de nêutrons na saída dos filtros é aumentada por um fator 12 quando comparada à intensidade com os filtros à temperatura ambiente. Esse efeito é devido à diminuição com a temperatura da secção

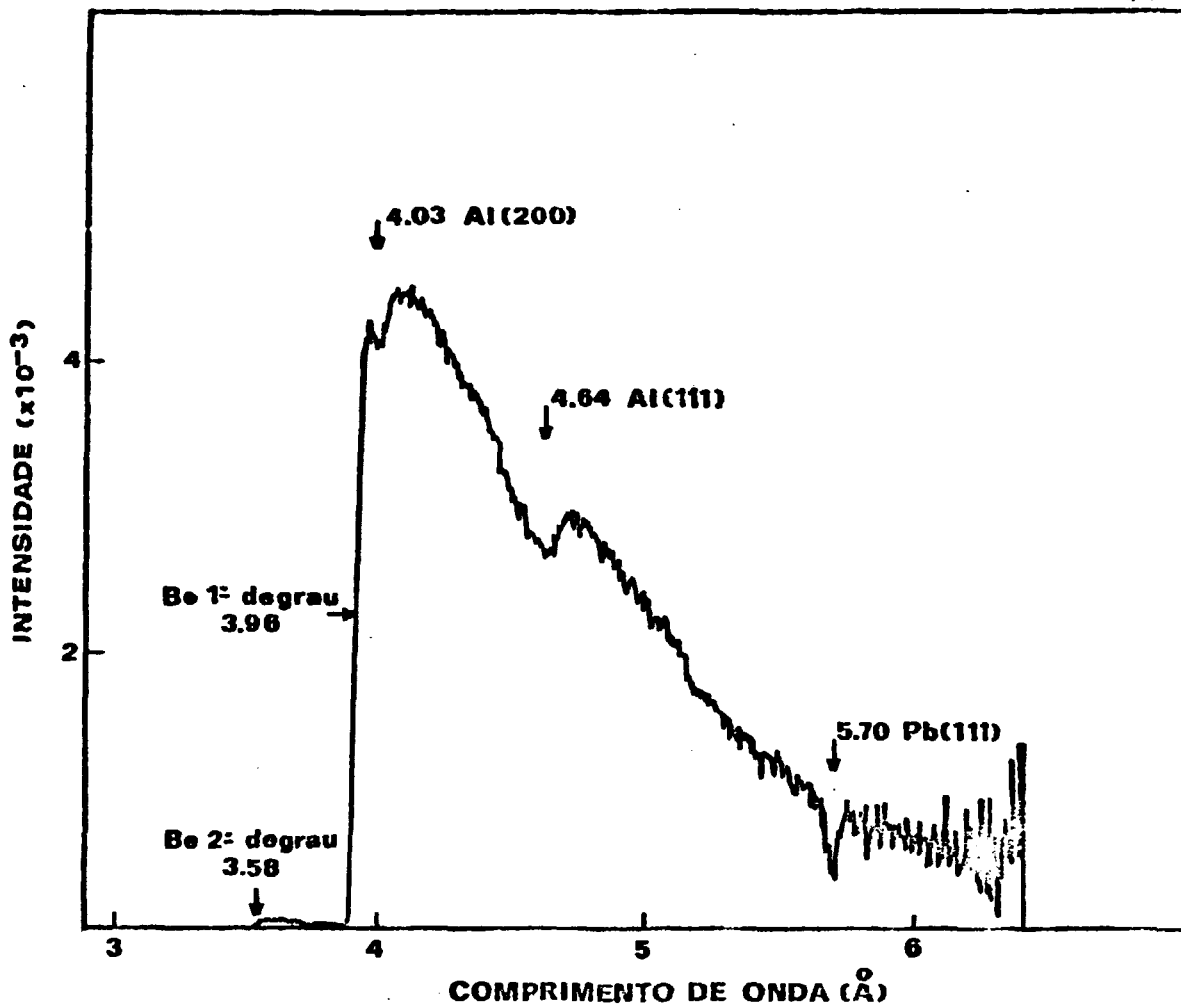


Figura 3.4 - Espectro Filtrado e Normalizado

de choque de espalhamento inelástico nos filtros. O fluxo máximo de nêutrons frios emergentes desse sistema é de aproximadamente $10^6 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$, enquanto que o fluxo térmico de nêutrons, no centro do núcleo do reator é de $2 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$, quando este opera a uma potência de 2 MW.

O fornecimento de nitrogênio líquido ao criostato é automático, consistindo de um sensor eletrônico de nível, que abre uma válvula magnética a fim de inicializar o preenchimen

to do criostato toda vez que o nível de nitrogênio atinge um valor mínimo e fecha a válvula quando atinge o nível máximo. Em condições de equilíbrio, esse ciclo é de aproximadamente duas horas.

O sistema de vácuo é também automático no sentido de não causar grandes distúrbios na ocorrência de falta de energia elétrica ou água de refrigeração da bomba difusora. Basta retornar a energia elétrica ou água e o sistema volta a funcionar normalmente. No entanto, na ausência prolongada de bombeamento de vácuo, o sistema permanece estanque à pressão de 10^{-3} torr, aumentando o consumo de nitrogênio líquido do criostato e conseqüentemente a temperatura dos filtros. Nessas ocasiões é frequente a necessidade de se esperar um longo período de tempo a fim de atingir novamente o equilíbrio térmico e dar prosseguimento ao experimento em andamento.

III.1.3. Sistema de análise por tempo de voo

A energia dos nêutrons espalhados pela amostra é determinada pela técnica de tempo de voo, que consiste em determinar o tempo decorrido para um nêutron percorrer uma distância conhecida. A maneira usualmente utilizada para alcançar este objetivo é realizar a pulsação do feixe de nêutrons, ou seja, abrir e fechar a passagem de nêutrons em tempos regulares. O tempo em que o feixe permanece aberto é geralmente muito pequeno comparado com o tempo no qual permanece obturado. No interregno de abertura do feixe, define-se o instante no qual inicia-se a contagem do tempo de voo, que é realizada durante o próximo intervalo de tempo no qual o feixe está inter

rompido. O intervalo de tempo de obstrução do feixe deve ser suficientemente grande para que os nêutrons mais lentos percorram a distância de vôo antes da ocorrência de um novo pulso.

Convém notar que se por um lado com este método é possível a determinação da distribuição energética do feixe de nêutrons, por outro implica numa baixa eficiência de utilização do feixe. Essa eficiência é da ordem de 1% ou menor e é determinada diretamente da relação entre o tempo de abertura e o tempo de obstrução do feixe. Assim, métodos para aprimorar essa eficiência estão sendo constantemente desenvolvidos e testados, como é o caso do "espectrômetro de tempo de vôo pseudo-estatístico" que permite a utilização do feixe com uma eficiência de até 50%⁽²¹⁾. Esses métodos, no entanto, não estão ainda completamente estabelecidos. Além disso, com a utilização deste tipo de espectrômetro perde-se um pouco a versatilidade dos espectrômetros convencionais quanto ao intervalo de ângulos entre feixe incidente e feixe espalhado disponíveis para os experimentos. Os espectrômetros pseudo-estatísticos são atualmente mais apropriados para experimentos de espalhamento quase elástico em baixo ângulo⁽²¹⁾.

O espectrômetro por tempo de vôo do IPEN é constituído por um obturador mecânico do feixe de nêutrons ("chopper"), um tubo de vôo, uma bateria de detetores de nêutrons e várias blindagens, como pode ser visto no diagrama da figura 3.1. Todo esse conjunto é suportado por uma estrutura de ferro que por sua vez é suportada por um lado no próprio eixo de suporte da mesa da amostra e por outro lado através de rodas. Essa

montagem permite a movimentação giratória do espectrômetro em torno da amostra, selecionando-se assim um ângulo de espalhamento de cada vez, que é lido através de um goniômetro calibrado existente no eixo de suporte da mesa da amostra. Detalhes dessa montagem são mostrados na figura 3.5. O eixo da mesa da amostra pode se movimentar sobre dois trilhos, fixos no chão e posicionados longitudinalmente na direção do feixe de nêutrons emergente do canal de extração.

Da combinação desses dois movimentos, ou seja, de rotação do espectrômetro em torno da amostra e do deslocamento da amostra em relação ao feixe, é possível variar o ângulo de espalhamento no intervalo de 20° a 90° .

O tubo de vôo, feito de aço, possui 48 cm de diâmetro interno e 3 metros de comprimento, sendo totalmente vedado de ambos os lados por flanges de alumínio de 6 mm de espessura. No interior do tubo existe um conjunto de 6 colimadores construídos com uma mistura de parafina e ácido bórico e revestidos com cádmio. Em conjunto, eles formam um cilindro que se encaixa no tubo de vôo e que possui uma passagem para os nêutrons na forma de um tronco de pirâmide de base retangular. Sua função é definir a trajetória dos nêutrons e reduzir a intensidade da radiação de fundo no interior do tubo de vôo. Esse tubo é normalmente mantido em vácuo de 10^{-3} torr para reduzir o espalhamento de nêutrons pelo ar.

No final do tubo de vôo está montado um arranjo de 10 detetores de ^3He , cada um com 1 polegada de diâmetro, 12 polegadas de comprimento e uma pressão de gás de 2 atmosferas. Esses detetores são colocados verticalmente um ao lado do ou

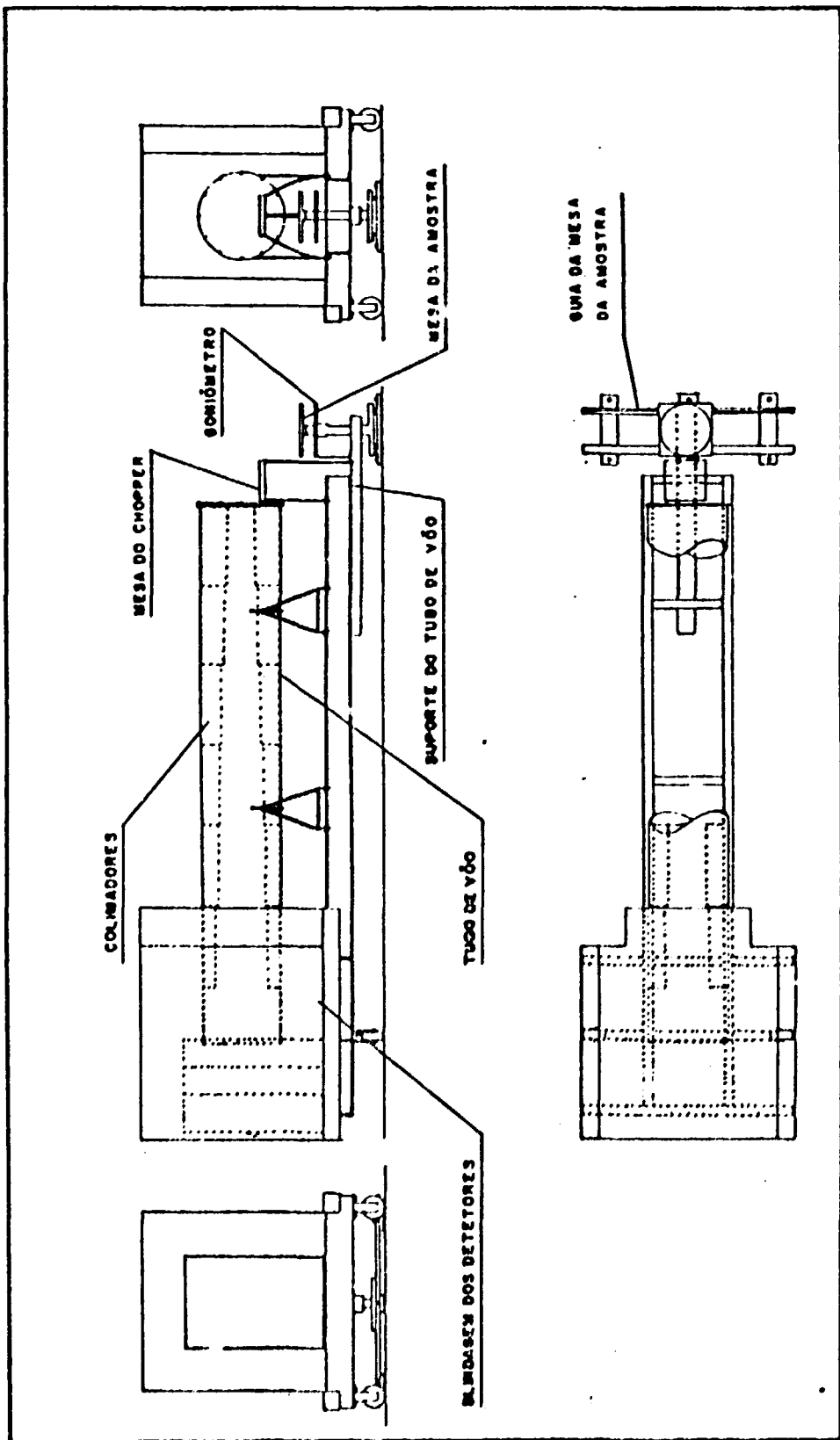


Figura 3.5 - Diagrama do Espectômetro de Tempo de Voo

tro e suportados por uma estrutura de alumínio formando na parte inferior uma caixa metálica dentro da qual são feitas as ligações elétricas em paralelo dos detetores e tendo na saída um único cabo coaxial. O conjunto de detetores é revestido externamente por um conjunto de blindagens bastante espessas (~ 30 cm), feitas de parafina misturada com ácido bórico, com a finalidade de reduzir a radiação de fundo em torno dos detetores.

Na frente do tubo de vóç, e entre este e a amostra, localiza-se o obturador mecânico do feixe de nêutrons("chopper"). O "chopper" é constituído de um rotor cilíndrico, de paredes de alumínio com 0,9 mm de espessura, 5 cm de raio e 14 cm de comprimento. No interior do cilindro estão contidas 9 placas de aço inoxidável de 0,5 mm de espessura, 4,5 cm de largura e 11 cm de comprimento, conforme pode ser observado na figura 3.6. Essas placas estão cobertas por uma camada de ~ 50 μ m de cádmio em ambas as faces sendo portanto opacas a nêutrons de energia menor que 0,4 eV e são ligeiramente curvadas com raio de curvatura de 74,5 cm⁽⁴⁰⁾. Um conjunto de espaçadores e suportes de alumínio mantêm as placas no interior do rotor formando 10 fendas curvas de 0,4 cm de espessura, permitindo a passagem dos nêutrons quando alinhadas ao feixe. O volume restante do rotor foi preenchido com uma mistura em partes iguais de carbeto de boro e araldite.

O rotor está montado, através de dois mancais com rolamentos, no interior de uma caixa de aço de forma cúbica com paredes de meia polegada de espessura possuindo duas aberturas diametralmente opostas de 11 cm x 8 cm que servem de passagem para os nêutrons. O eixo de rotação do "chopper" en

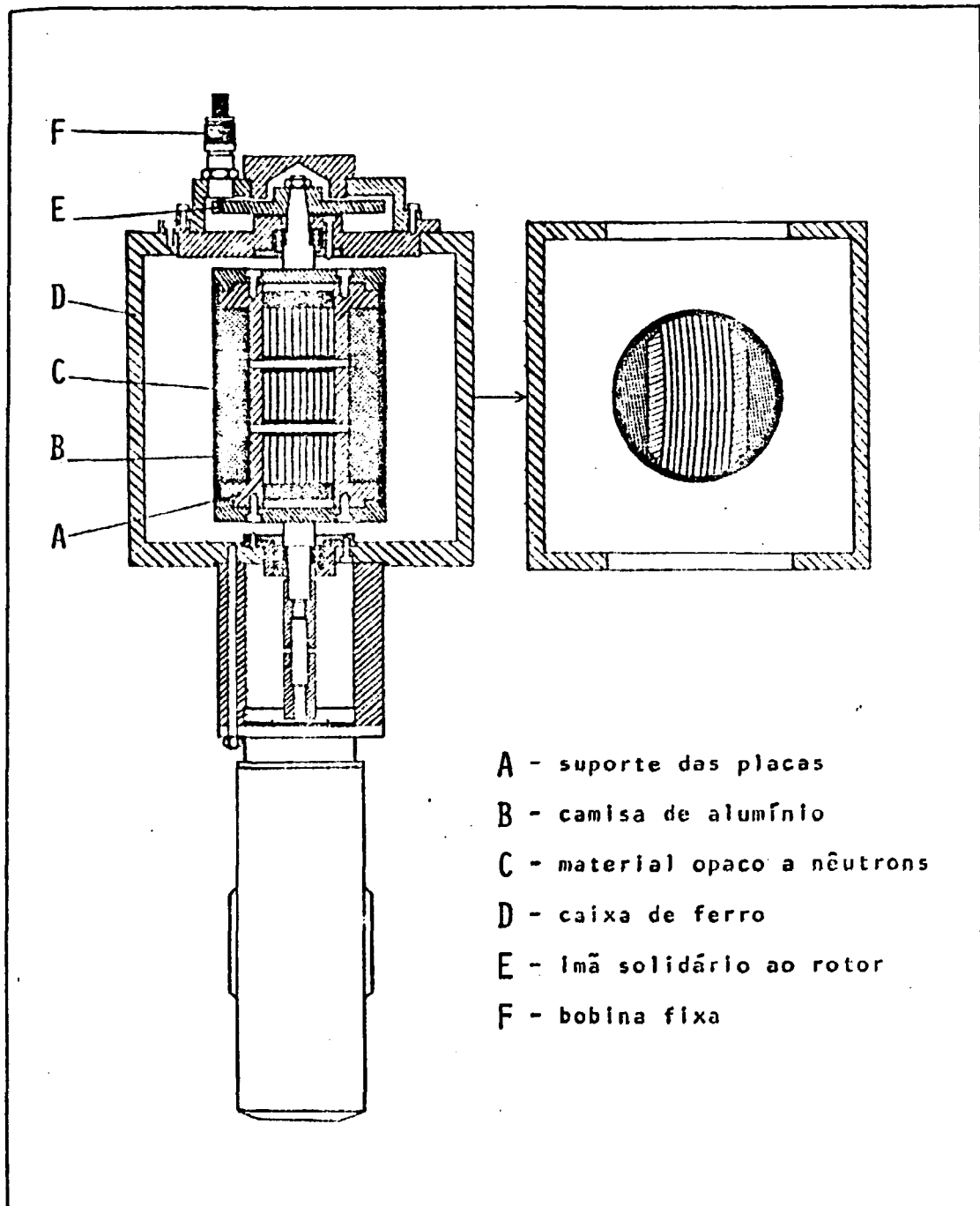


Figura 3.6 - Esquema do "Chopper"

contra-se na posição vertical. O "chopper" é acionado por um motor do tipo universal de 320 W de potência máxima que é fixado à caixa estacionária e cujo eixo de rotação está ligado ao eixo do "chopper" por um acoplamento elástico. Com esse motor é possível atingir rotações de até 15000 RPM sendo que a rotação normal de operação é de 13000 RPM.

No outro lado do eixo do "chopper", do lado de fora da caixa de aço, existe um pequeno disco de alumínio no qual está fixado um pequeno ímã permanente que passa próximo a uma bobina de indução magnética, solidária à caixa de aço, toda vez que o "chopper" completa uma revolução. A montagem do sistema ímã-bobina é feita de maneira a permitir pequenos ajustes em torno do eixo de rotação, com os quais é possível obter a situação na qual o ímã passe em frente da bobina no momento exato em que as placas do "chopper" estejam alinhadas ao feixe de nêutrons. Neste momento, através do sinal elétrico induzido na bobina, inicia-se a contagem do tempo de voo do pulso de nêutrons formado no centro do "chopper". A distância de voo é definida pela distância entre o centro do "chopper" e os detetores, que no caso, é de 3,15 m.

Para a análise do tempo de voo utiliza-se um analisador multicanal TMC de 1024 canais cujas larguras de canal podem variar de 0,25 μ s a 64 μ s e cujo tempo morto é independente da largura de canal escolhido, sendo fixo em 16 μ s. O princípio de funcionamento do analisador é o seguinte: ao receber um pulso elétrico de disparo, proveniente da bobina descrita acima, o analisador começa a abrir consecutivamente os canais de contagem para os pulsos provenientes dos detetores

de nêutrons. Cada canal permanece aberto durante o tempo estipulado, findo o qual, este é fechado enquanto o próximo canal é aberto. Na ocorrência de um pulso proveniente dos detetores, uma contagem é adicionada no canal aberto, permanecendo bloqueada a entrada de novos pulsos dos detetores durante o tempo morto de 16 μ s. Durante este tempo de processamento, a contagem dos canais continua, para que possa ser aberto o canal correto após a decorrência do tempo morto.

Os instantes de início e final de abertura dos canais é, no entanto, dependente da largura de canal escolhida e é mais facilmente observada na tabela abaixo⁽⁴⁰⁾.

Largura do canal	Intervalo de tempo de abertura do canal (μ s)			
	19 canal	29 canal	39 canal	...
$\Delta t = 0,25$ a 16μ s	Não Abre	1 a $1 + \Delta t$	$1 + \Delta t$ a $1 + 2 \Delta t$...
$\Delta t = 32 \mu$ s	1 a 17	17 a $17 + \Delta t$	$17 + \Delta t$ a $17 + 2 \Delta t$...
$\Delta t = 64 \mu$ s	1 a 49	49 a $49 + \Delta t$	$49 + \Delta t$ a $49 + 2 \Delta t$...

A saída dos dados do analisador é feita através de impressora ou fita perfurada.

O analisador multicanal não é disparado pelo sinal da bobina magnética, pois este não satisfaz às características requeridas, além de apresentar uma variação indesejável com a rotação do chopper. É utilizado um circuito eletrônico formador de pulsos (detetor de passagem por zero) que é acionado pelo sinal da bobina, como pode ser observado na figura 3.7. Este sinal é utilizado tanto para disparar o analisador multicanal como também para controlar a rotação do chopper

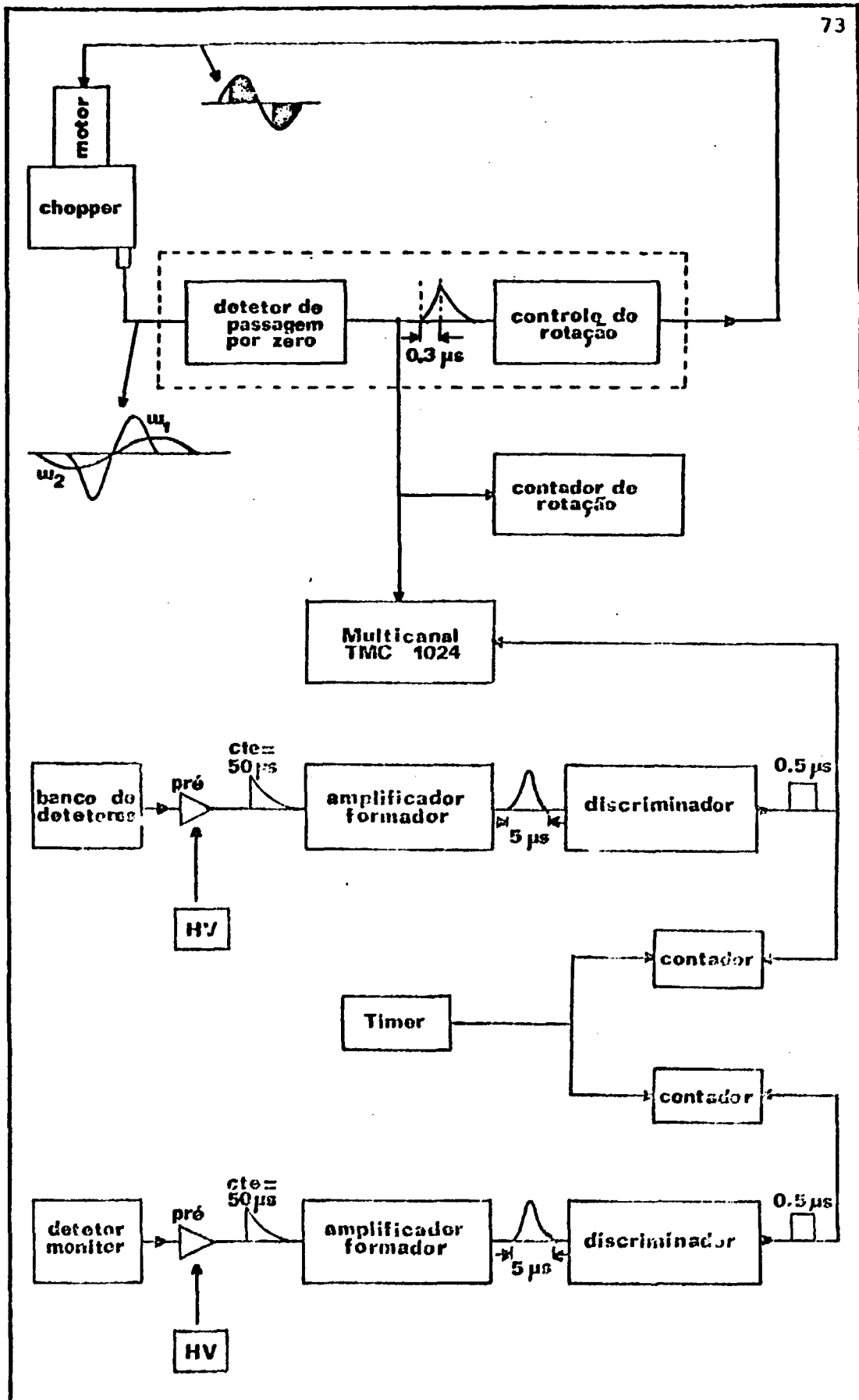


Figura 3.7 - Diagrama Eletrônico do Espectômetro

dentro de 0,5%, com a utilização de um circuito eletrônico de malha de realimentação fechada⁽¹¹⁰⁾. O restante da eletrônica do espectrômetro é convencional.

III.1.4. A transmissão do "chopper"

A teoria de funcionamento do "chopper" está completamente estabelecida^(53,54,61). Seu objetivo é descrever em que condições um "chopper" de placas curvas transmite nêutrons de velocidades diferentes e também prever a forma, em função do tempo, do pulso de nêutrons transmitido. A razão das placas serem curvadas será discutido mais abaixo e está intimamente ligada ao fato da trajetória do nêutron ser uma parábola, num sistema de referência rotativo e solidário ao "chopper". A região de interesse da trajetória do nêutron se resume à parte da parábola próxima ao vértice que assim pode ser aproximada por um setor circular de raio de curvatura R_0 ⁽⁵³⁾.

A função transmissão do "chopper", dada por $T(\alpha, v)$, é função da velocidade do nêutron no sistema de referência rotativo (e portanto dependente da rotação ω) e do ângulo α de incidência do nêutron em relação às placas. Interessamo-nos particularmente a transmissão total, ou seja, a função transmissão integrada em todos os ângulos de incidência possíveis. Tal função, chamada de $T(\omega\lambda)$, é dada por⁽⁵³⁾:

$$T(\omega\lambda) = \begin{cases} \frac{d}{r} \left[1 - \frac{2}{3} \frac{r^4}{d^2} \frac{m^2}{h^2} (\omega\lambda)^2 \right] & \text{para } 0 \leq \omega\lambda \leq \frac{d}{2r^2} \frac{h}{m} \\ \frac{8}{3} \left(2 \frac{m}{h} d \omega\lambda \right)^{1/2} - 4 \frac{m}{h} r \omega\lambda + \frac{2}{3} \frac{m^2}{h^2} \frac{r^3}{d} (\omega\lambda)^2 & \text{para} \\ \frac{h}{m} \frac{d}{2r^2} \leq \omega\lambda \leq \frac{h}{m} \frac{2d}{r^2} \end{cases} \quad 3.1$$

onde fêz-se a substituição:

$$v = \frac{h}{m\lambda}$$

e h = constante de Planck

m = massa do nêutron

λ = comprimento de onda do nêutron

$2d$ = distância entre placas do "chopper"

r = raio do "chopper"

O "chopper" transmite nêutrons em duas direções (veja figura 3.6), porém diferentemente. Quando está na posição de transmissão a 0° $\Delta\lambda$ é dado por:

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 \quad ; \quad \lambda_0 = \frac{h}{m} \frac{1}{2\omega R_0} \quad 3.2$$

onde λ_0 é o comprimento de onda correspondente à velocidade do nêutron cuja transmissão é máxima e é dada por:

$$v_0 = 2\omega R_0 \quad 3.3$$

Um novo pulso de nêutrons é emitido após o "chopper" girar em 180° . Nesse caso a transmissão é ainda dada pela equação 3.1, mas com $\Delta\lambda = \lambda + \lambda_0$.

A transmissão do "chopper" foi estudada experimentalmente utilizando-se o fato de ser função do produto $\omega\lambda$, ou seja, fixando-se uma das variáveis é possível determinar a transmissão em função da outra. Este estudo foi realizado num arranjo de feixe direto no qual alinhou-se, em um feixe de nêutrons de espectro maxwelliano, o "chopper", seguido de apenas

um detetor colocado a uma distância razoável definindo a distância de vôo^(40,2). A transmissão do chopper foi determinada experimentalmente através da observação da deformação do espectro constatando-se que obedecia a previsão teórica dada pela expressão 3.1.

No início do presente trabalho, tendo o "chopper" sofrido reparos no eixo, resolvemos determinar novamente a transmissão, introduzindo um novo método, bem mais simples que o anterior, que tem a vantagem de se utilizar o mesmo arranjo diferencial utilizado normalmente nas medidas de espalhamento de nêutrons lentos, bem como também, permitir a determinação simultânea da transmissão a 0° e 180° ⁽⁶⁴⁾.

O método consiste em realizar medidas de tempo de vôo de nêutrons com comprimento de onda bem definido. Inicialmente o espectrômetro por tempo de vôo foi posicionado no ângulo de espalhamento de 35° e um cristal de mica ($d = 9,95 \text{ \AA}$) com dimensões de $10 \times 8 \times 0,05 \text{ cm}^3$ foi colocado na posição normalmente ocupada pela amostra e orientado de maneira a obter o feixe de nêutrons difratado, de 6 \AA , na direção do espectrômetro. Em seguida foram obtidos espectros de tempo de vôo para várias rotações do "chopper". Espectros típicos, para duas rotações do chopper, podem ser observadas na figura 3.8, onde para cada ω , estão presentes dois picos de forma gaussiana. O primeiro pico corresponde aos nêutrons transmitidos pelo "chopper" na posição de 0° e o segundo está relacionado com a transmissão de 180° . Isto pode ser verificado pela coincidência do intervalo de tempo entre os dois picos e o período de meia revolução do chopper, dada por π/ω . Na escala

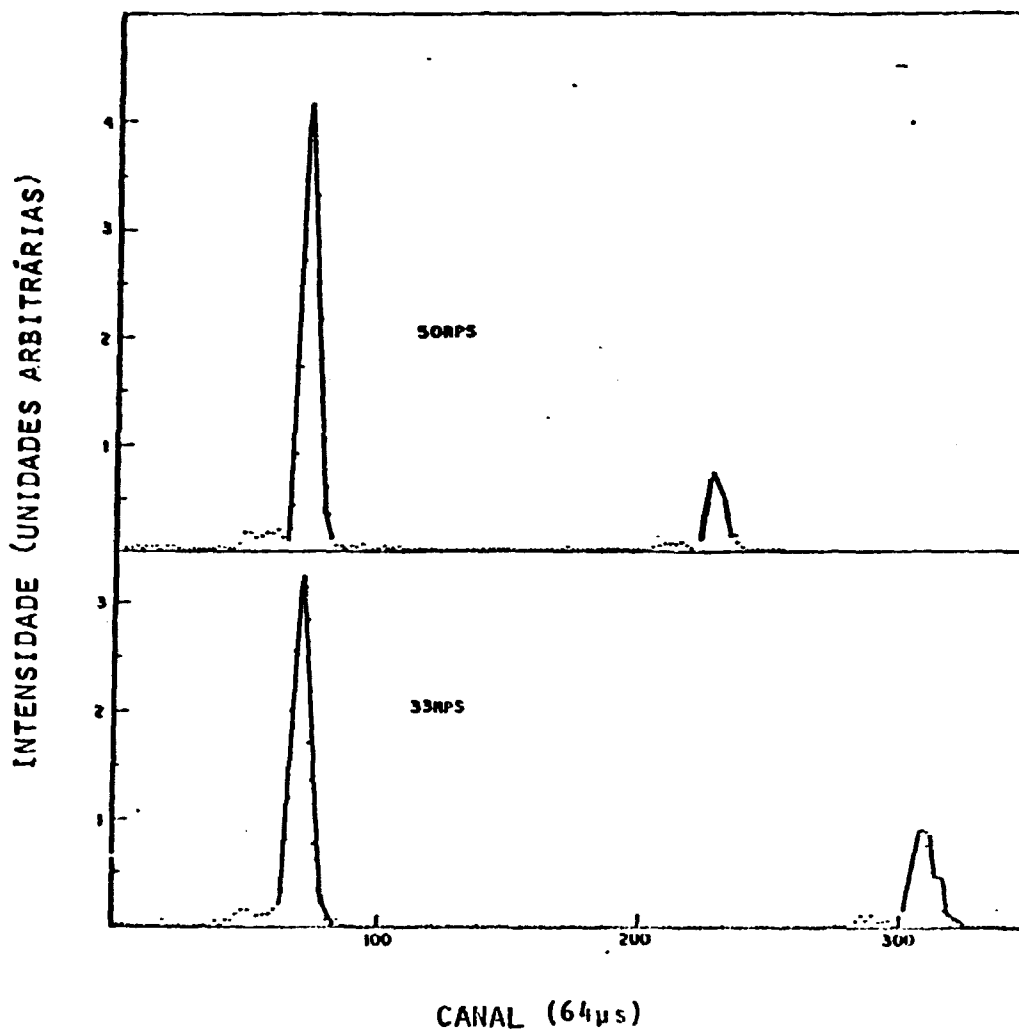


Figura 3.8 - Espectro de tempo de voo da mica para duas rotações do "chopper"

de tempo da figura 3.8, o primeiro pico aparece na posição que corresponde ao tempo decorrido para nêutrons de 6 \AA percorrerem a distância de voo de 3,15 m, entre o "chopper" e os detetores. (Os pequenos picos que antecedem os picos de interesse são devidos a imperfeições na amostra de mica).

As intensidades dos picos, normalizados pela contagem do monitor, são proporcionais à curva de transmissão no ponto $\omega \lambda$ correspondente. Utilizando nêutrons de 6 \AA , espectros

de transmissão do "chopper" foram medidos para $\omega\lambda$ no intervalo de 1000 a 8300 \AA rad/s. O resultado, no entanto, foi surpreendente pois além da transmissão não seguir a previsão, dada pela equação 3.1, o chopper transmitia quase que igualmente nas duas posições, 0° e 180° . Muitos testes e ensaios foram feitos antes de constatarmos que os suportes das placas curvas do "chopper", feitos de alumínio, agiam como duas grandes fendas (veja figura 3.6), bem maiores que a distância normal entre as placas, que é de 0,4 cm. O problema foi resolvido colocando-se na frente do chopper uma placa de cádmio, recortada no centro, de maneira a formar uma abertura de 4 cm x 10 cm, ou seja, igual à abertura lateral do "chopper".

Com esta janela de cádmio, a curva de transmissão obtida experimentalmente é a esperada e é mostrada na figura 3.9. Uma vez obtida esta curva para nêutrons de 6 \AA , obteve-se outra curva utilizando nêutrons de 4,3 \AA , correspondentes à difração com mica num ângulo de espalhamento de 25° . Os pontos experimentais correspondentes a cada um dos dois experimentos foram normalizados através do máximo de cada curva, e como pode ser visto na figura 3.9, os pontos remanescentes são praticamente coincidentes em todo o intervalo sobreposto, mostrando que ambas as curvas obedecem à mesma função do produto $\omega\lambda$.

Do ajuste por mínimos quadrados da equação 3.1 aos pontos experimentais, puderam ser obtidos os valores numéricos de R_0 e r/d . As curvas contínuas da figura 3.9 são o resultado do ajuste feito simultaneamente com os dois ramos da curva, 0° e 180° . Obteve-se $r = 4,97 \pm 0,01$ cm e $R_0 = 74,8 \pm 0,3$ cm tomando-se o valor 0,2 cm para d . Dentro dos erros experi

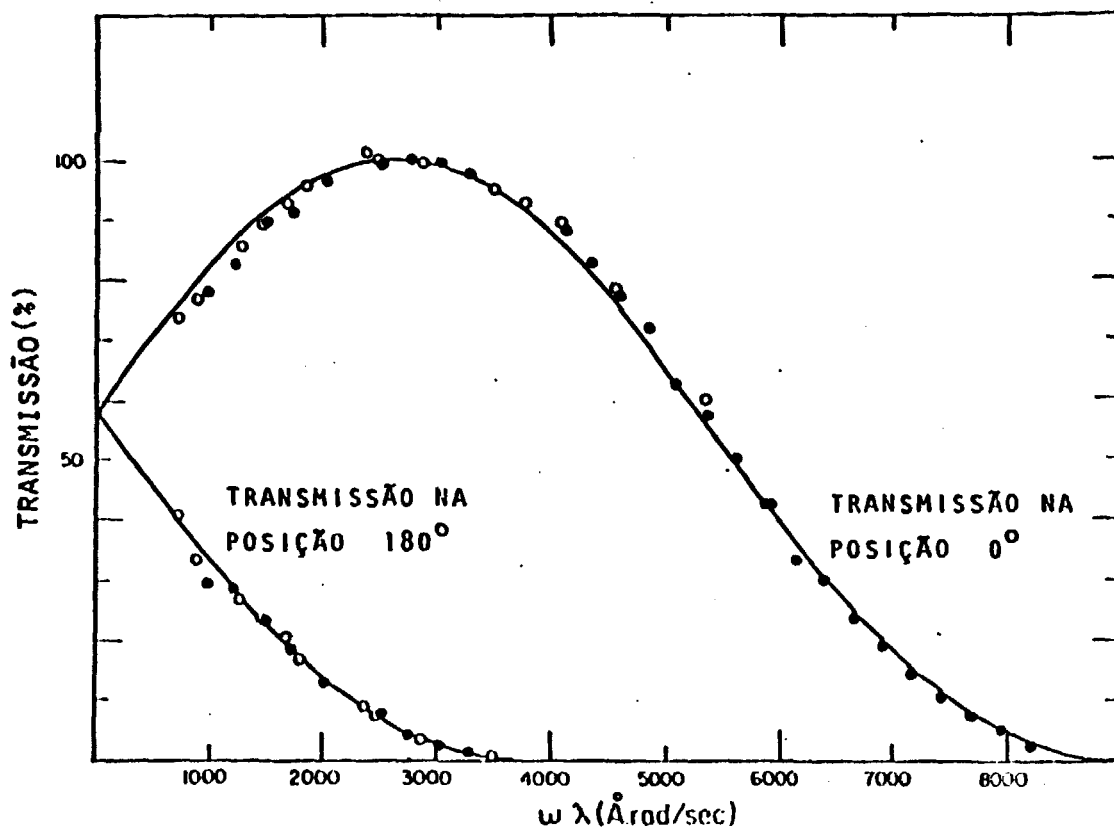


Figura 3.9 - Curva de Transmissão do "Chopper".

Círculos brancos: $\lambda = 4.3 \text{ \AA}$

Círculos pretos: $\lambda = 6.0 \text{ \AA}$

mentais, esses parâmetros estão de acordo com os valores nominais de projeto do "chopper".

Para se notar o efeito introduzido pelas placas curvas, observemos a curva de transmissão mostrada na figura 3.9. Ao fazermos a curvatura R_0 aumentar, que corresponde a tornar as placas mais planas, o ramo da transmissão a 0° se desloca para a esquerda até o limite em que o máximo da curva coincide com a abscissa $\omega \lambda = 0$. (A escala $\omega \lambda$ permanece imóvel e inalterada). Ao mesmo tempo o ramo de 180° se desloca para a direita, mantendo sempre o ponto em comum com o ramo de 0° em

$\omega\lambda = 0$, até o limite em que os dois ramos se sobrepõem, o que corresponde ao caso do "chopper" de placas planas ($R_0 = \infty$). O interesse em se utilizar "chopper" com placas curvas está no fato de se obter transmissão no intervalo compreendido entre $\omega\lambda = 0$ e o ponto correspondente ao máximo da curva de transmissão, sem alterar a razão r/d que define essencialmente a largura da curva. Além disto a curva se torna mais suave e portanto mais adequada para o estudo por espalhamento inelástico de nêutrons. A razão r/d define a curvatura da função ou seja, para r/d maior, o ramo de 0° tende a se fechar, de ambos os lados, na direção da linha vertical que define o máximo, (diminuir a largura total a $1/2$ altura) tendo um efeito maior de "monocromatização" do feixe de nêutrons.

Os parâmetros do espectrômetro foram definidos primeiramente escolhendo-se uma distância de vôo razoável, que no caso é da ordem de 3 metros⁽⁵³⁾. O raio de curvatura R_0 , a rotação de operação do "chopper" ω e a razão r/d foram ajustados tendo-se em mente os seguintes critérios: transmissão máxima para nêutrons da ordem de 2 \AA , corte na transmissão para nêutrons com $\lambda > 6,5 \text{ \AA}$ e da condição da não existência de sobreposição do espectro, ou seja, os nêutrons mais lentos que são transmitidos ($\lambda = 6,5 \text{ \AA}$) devem atingir os detetores antes da ocorrência de um novo pulso. Vemos assim que esses parâmetros, escolhidos dessa maneira, otimizam a utilização do espectrômetro de tempo de vôo para estudos de espalhamento inelástico, com ganho de energia pelo nêutron no espalhamento, pois o espectro incidente se estende na banda de 4 \AA a $\sim 6,5 \text{ \AA}$ enquanto o espectro emergente se encontra na banda de $\sim 1 \text{ \AA}$ a $\sim 4 \text{ \AA}$, na grande maioria dos experimentos de dinâmica atômica

e molecular. Essas duas bandas são transmitidas pelo chopper na região de maior transmissão.

Os parâmetros r e d separadamente são definidos de critérios gerais tais como dimensão do feixe de nêutrons e massa em rotação do chopper, que deve ser escolhida como sendo a menor possível para minimizar a energia cinética de rotação e assim diminuir o efeito de possíveis acidentes, sendo o mais grave, a "quebra" do chopper.

III.1.5. Calibração do espectrômetro

A correspondência entre o número de canal c e tempo de voo t_v , levando-se em conta as características do multicanal descritos no item III.1.3, é feita com o auxílio das seguintes fórmulas⁽⁴⁰⁾:

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

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

3.4

Δt = largura do canal

A conversão para comprimento de onda e para energia correspondente E é dada por:

$$\lambda (\text{Å}) = t_v (\mu s) / 796,16 \quad 3.5$$

$$E(\text{ev}) = 0,081783 / \lambda^2 (\text{Å}^2) \quad 3.6$$

A calibração do espectrômetro é feita utilizando-se nêutrons de comprimento de onda bem determinado, como aqueles

provenientes do primeiro degrau do berílio. No presente trabalho efetuamos essa calibração colocando o espectrômetro na direção do feixe incidente mantendo os filtros do feixe à temperatura ambiente com a finalidade de reduzir a intensidade e evitar correções de tempo morto do analisador multicanal. Utilizou-se largura de canal de 4 μ s.

A calibração é feita ajustando-se a bobina magnética do "chopper" de duas maneiras: a posição angular da bobina em torno do eixo de rotação do "chopper" e a posição vertical que define a distância da bobina ao disco onde está fixo o ímã permanente. Esses dois graus de liberdade da bobina influenciam o instante de disparo do multicanal, deslocando o espectro de tempo de voo ao longo da abcissa.

A posição angular incorreta da bobina introduz um atraso no instante de disparo dado por $\Delta t = \Delta\phi/\omega$ onde ω é a velocidade de rotação do "chopper" e $\Delta\phi$ representa a incorreção na posição angular. Como se vê, esse atraso é dependente da rotação do "chopper". Assim, o ajuste angular da bobina é feito sucessivamente até encontrar a situação na qual a posição do degrau do berílio não varia mais com a rotação, indicando que $\Delta\phi = 0$. A precisão com a qual é feito esse ajuste é da ordem de $|\Delta\phi| \sim 0,1^\circ$ correspondente a um desvio em tempo da ordem de 1 μ s quando a rotação é 13.000 RPM. Como a rotação é controlada dentro de 0,5%, esse desvio em tempo permanece fixo dentro de 0,005 μ s, permitindo-nos afirmar que a flutuação da posição do espectro devida à variação na rotação do chopper é desprezível.

O segundo ajuste da bobina, referido acima, é feito

até que a posição do degrau do berílio, que representa nêutrons de $3,96 \text{ \AA}$, se localize no canal correspondente, dado pelas equações 3.5 e 3.4. A rigor este ajuste não é necessário, podendo-se outrossim, introduzir um fator de correção constante que é somado às equações 3.4. De qualquer maneira, esse ajuste tende a corrigir o pequeno desvio em tempo que ainda restou do ajuste tratado anteriormente e além disso não depende da rotação do "chopper".

No presente trabalho a posição do degrau foi determinada como sendo a abcissa correspondente ao ponto de inflexão da curva que representa o degrau, que de acordo com estudos anteriores⁽⁴⁰⁾ está localizado a ~ 30% da altura do degrau. Com esse critério em mente e utilizando-se de ajustes por mínimos quadrados aos degraus obtidos, calibrou-se o espectrômetro por ajustes sucessivos da bobina magnética. Estima-se que o erro nessa calibração é de $2 \mu\text{s}$ o que corresponde a um erro menor que 0,1% para nêutrons de 4 \AA e da ordem de 0,3% para nêutrons de 1 \AA .

III.1.6. Resolução do espectrômetro

A resolução do espectrômetro de tempo de voo depende essencialmente de quatro fatores: 1) o grau de colimação das placas do "chopper", representado pela relação r/d ; 2) a geometria do espectrômetro no arranjo diferencial; 3) a espessura da superfície detetora; 4) a largura em tempo do analisador multicanal.

O grau de colimação do "chopper" representa uma imprecisão no instante de formação do pulso de nêutrons no caso

de um feixe paralelo. Para o estudo da resolução, podemos nos restringir a nêutrons de velocidade $v_0 = 2\omega R_0$ para os quais a função transmissão, em função do ângulo de incidência α , é um triângulo isósceles de base $2d/r$ e área unitária⁽⁵³⁾.

A geometria do espectrômetro é mostrada na figura 3.10. A amostra espalhadora é representada por uma superfície emissora de nêutrons com uma largura $2D_1$ e localizada a uma distância L_1 em relação ao centro do "chopper". No sentido oposto deste, localiza-se a superfície detetora de largura $2D_2$ a uma distância L_2 do "chopper". A medida que o "chopper" gira, suas fendas varrem as superfícies emissora e detetora simultaneamente. A colimação do feixe, ou largura angular do pulso de nêutrons é determinada pela abertura angular do "chopper" $2d/r$ e pelo menor dentre os ângulos $2D_1/L_1$ e $2D_2/L_2$, que será denotado simplesmente $2D/L$.

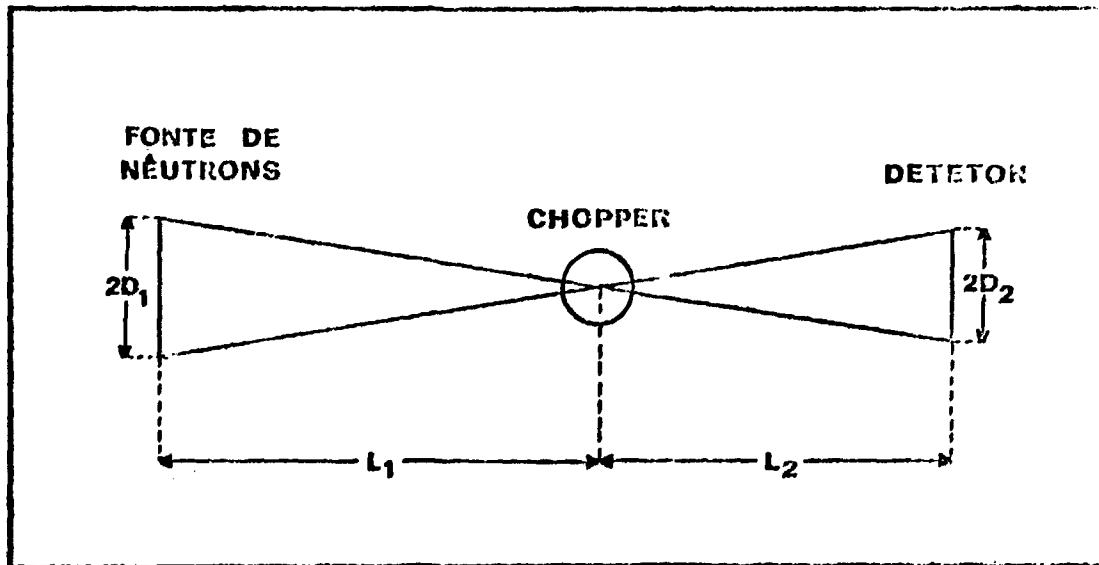


Figura 3.10 - Geometria do Espectrômetro

Admitindo-se um fluxo de nêutrons constante sobre a superfície emissora efetiva e uma eficiência constante sobre a superfície detetora efetiva, a intensidade transmitida pelo "chopper" e detetada é dada pela convolução da função de transmissão triangular com uma função retangular de base $2D/L$. A forma analítica dessa intensidade transmitida foi deduzida por Larson⁽⁵³⁾ para o caso $d/r \leq 2D/L$. Nesse laboratório foi feita uma análise para o caso $2D/L \leq d/r$ ^(40,2,3).

No arranjo diferencial, estamos no caso mais comum $d/r \leq 2D/L \leq 2d/r$ em que a transmissão máxima varia entre 0,75 e 1 e a resolução pode ser expressa aproximadamente por uma função gaussiana cuja largura na meia altura é⁽⁵³⁾:

$$\Gamma_{1/2} = \frac{2D}{L} + \frac{2d}{r} - 2\sqrt{\left(\frac{d}{r}\right)^2 - \left(\frac{d}{r} - \frac{D}{L}\right)^2} \quad 3.7$$

e, portanto, varia no intervalo $2d/r \geq \Gamma_{1/2} \geq (3 - \sqrt{3})d/r$

Numa escala de tempo, obtemos: $\delta t_w = \Gamma_{1/2} / \omega$

A espessura finita da superfície detetora leva a uma imprecisão na distância de voo enquanto que a largura de canal do analisador acarreta uma imprecisão no instante em que o nêutron é detetado. Essas duas contribuições adicionais na resolução do espectrômetro de tempo de voo têm uma distribuição retangular e são aproximadas por gaussianas de mesmo máximo e mesma área. Dessa maneira, a resolução total do espectrômetro será uma função gaussiana de largura à meia altura dada por:

$$\delta t = \sqrt{(\delta t_w)^2 + 0,8825 \left[\left(\frac{l}{v}\right)^2 + (\delta t_c)^2 \right]} \quad 3.8$$

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA ATÔMICA
1.11.1.11

onde t é a espessura efetiva dos detetores para nêutrons de velocidade v .

Nas condições normais de operação do espectrômetro no arranjo diferencial, a colimação é determinada pela superfície detetora, sendo $\frac{2 D}{L} = \frac{24,5}{315} = 0,0778$

$$\text{Resulta } \Gamma_{1/2} = 0,0778$$

Para $\omega = 1361 \text{ rd/s}$ (13.000 rpm) temos $\delta t_{\omega} = 57,2 \mu\text{s}$

como $t = \pi/4 \times 2,44 = 1,91 \text{ cm}$

$$\delta t_c = 16 \mu\text{s}$$

obtemos

$$\delta t = 62 \mu\text{s} \text{ para nêutrons de } 4 \text{ \AA}$$

$$\text{e } \delta t = 59 \mu\text{s} \text{ para nêutrons de } 1 \text{ \AA}$$

onde observa-se que a maior contribuição para a resolução provém do 1º termo de 3.8.

A resolução em tempo esperada do espectrômetro de tempo de voo é portanto 1,9% para nêutrons de 4 Å, chegando a 7,4% para nêutrons de 1 Å. A conversão para energia dos nêutrons é feita utilizando-se $\delta E/E = 2 \delta t/t$.

A verificação experimental da validade da equação 3.8, em função do comprimento de onda dos nêutrons e rotação do "chopper" foi realizada através de medidas da transmissão de substâncias policristalinas como Be, Fe, grafita, que apresentam degraus de Bragg característicos^(40,2,3). Utilizando o mesmo método, determinou-se, neste trabalho, a resolução do espectrômetro de tempo de voo em condições normais de operação para nêutrons de 4 Å, utilizando-se o degrau do berílio.

87
Para tanto obteve-se um espectro de tempo de voo de uma amostra de vanádio à temperatura ambiente no ângulo de espalhamento de 45° .

O vanádio é um espalhador puramente incoerente e não apresenta alargamento da linha incidente. O espectro obtido é então uma reprodução do espectro incidente na região $\lambda > 4 \text{ \AA}$, alargado apenas pela resolução do espectrômetro.

A partir da curva medida do degrau, alargada pela resolução, traçam-se duas retas, uma pela parte inferior e outra pela parte superior do degrau. A reta tangente à curva no seu ponto de inflexão intercepta as duas retas que definem o degrau nos pontos F_1 e F_2 , como é visto na figura 3.11. A largura do degrau, definida como a diferença entre as abscissas correspondentes aos pontos F_1 e F_2 , é igual a $1,0645 \delta t$, onde δt é a largura na meia altura da função de resolução^(2,3). Assim obteve-se $\delta t = 64 \pm 4 \text{ \mu s}$ que concorda com o valor calculado anteriormente.

III.2. As Amostras Espalhadoras

III.2.1. Os porta-amostra e arranjo das amostras no espectrômetro

Dois tipos de amostras foram utilizadas, neste trabalho, no espectrômetro de filtro de berílio-tempo de voo. Uma delas é a liga $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMn}$ não hidrogenada e a outra é a mesma liga carregada com hidrogênio, cuja preparação é descrita nos itens seguintes.

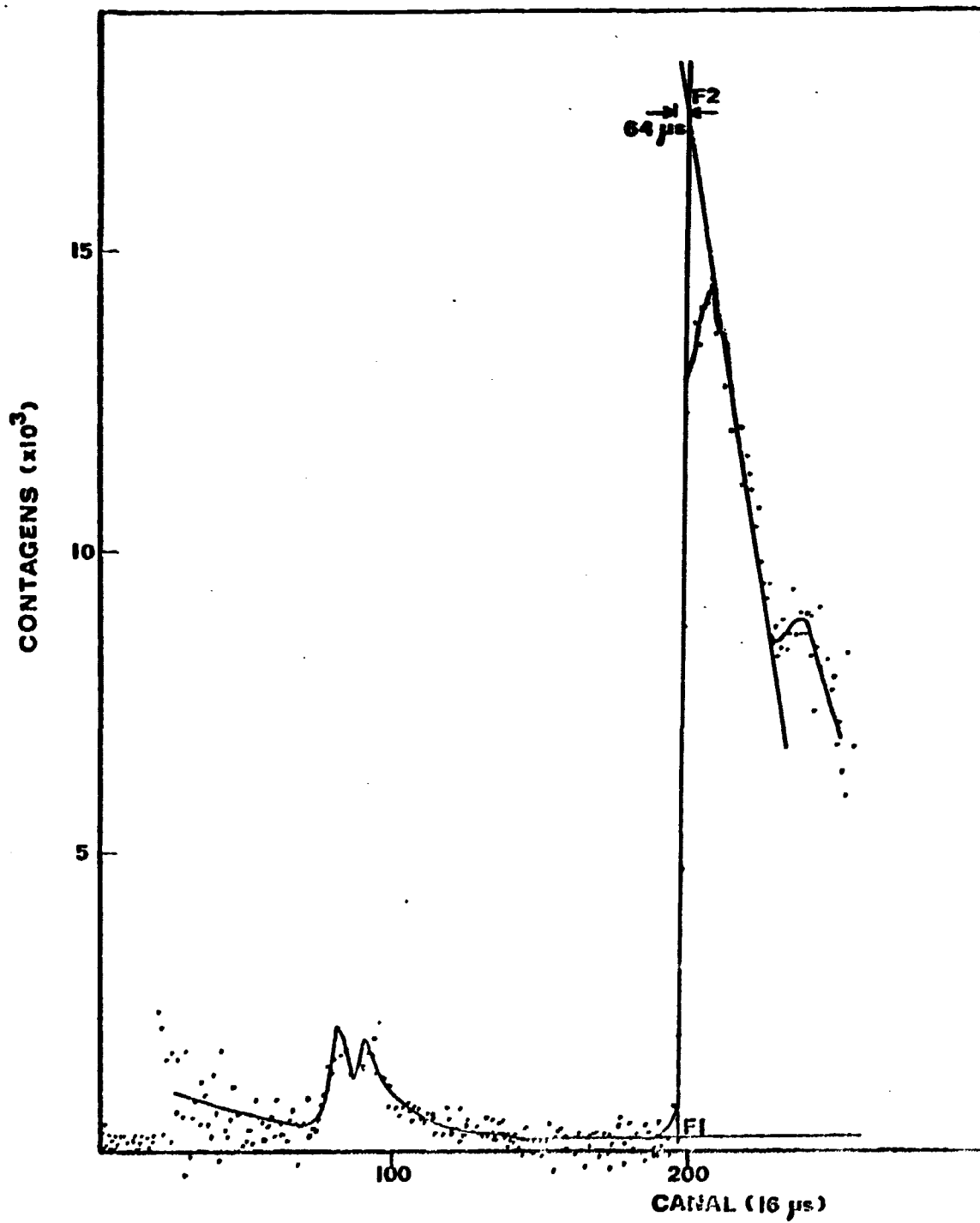


Figura 3.11 - Espectro do Vanádio.
Determinação da Resolução

O metal não hidrogenado, em forma de pó, foi colocado em um porta-amostra de alumínio de formato retangular com paredes planas de 1 mm de espessura. Esse porta-amostra é um pouco maior que as dimensões do feixe de nêutrons e para minimizar o espalhamento devido ao alumínio, este foi encoberto com cádmio mantendo-se uma abertura de forma retangular a qual foi efetivamente exposta aos nêutrons. Dessa maneira a parte da amostra exposta tinha as dimensões de 4,5 cm x 9,1 cm e uma espessura de 0,28 cm. A massa do metal exposto ao feixe era de 53,3 g enquanto que a massa de alumínio era de 22,8 g.

O metal hidrogenado, também em forma de pó, foi acondicionado em um porta-amostra de forma circular de 11 cm de diâmetro, com duas paredes de alumínio de 1 mm de espessura. Uma das tampas circulares desse porta-amostra pode ser removida e o pó colocado no seu interior. Porém, foi colocado no interior desse porta-amostra um disco de cádmio de 0,25 mm de espessura com uma abertura retangular de 4,5 cm x 9,1 cm. Nessa abertura retangular que foi depositado o pó do metal hidrogenado. Uma vez fechado o porta-amostra, define-se uma película de amostra de 0,25 mm de espessura com as dimensões definidas pela abertura no disco de cádmio. A massa de amostra exposta ao feixe, nesse caso, é de 4,4 g.

Em torno do porta-amostra foi enrolado um fio resistor blindado ("termo-coax") para aquecer a amostra durante a realização das medidas no espectrômetro.

Na mesa de suporte da amostra, no espectrômetro, esse porta-amostra foi colocado no interior de um cilindro feito de chapa de alumínio de 0,5 mm de espessura, e coberto com

amianto somente nas bases, de forma a evitar perdas de calor por convecção nas proximidades do porta-amostra. Com esse arranjo pudemos realizar medidas em temperaturas até da ordem de 150°C , sem apreciável gradiente de temperatura ao longo da amostra, que foi determinado como sendo menor que 5°C nessa temperatura. As temperaturas foram medidas utilizando termo-pares de cobre-"constantan" e mantidas fixas dentro de 2°C sem qualquer controle automático, o que foi possibilitado pela relativamente grande inércia térmica do sistema.

Os porta-amostras foram colocados no espectrômetro na situação de transmissão de nêutrons, na bissetriz do ângulo formado entre o feixe incidente e o feixe espalhado. Esse arranjo facilita as correções devidas à absorção de nêutrons na amostra, que é apreciável no caso do metal não hidrogenado por causa da presença do Mn. No entanto são necessárias pequenas correções de intensidade devido à variação da iluminação da amostra com o ângulo de espalhamento. Em todas as situações nas quais foram realizados os experimentos sempre a superfície detetora definia a abertura angular do feixe espalhado (ver figura 3.10).

As transmissões das amostras, medidas com o espectro de nêutrons frios, resultaram estar em torno de 85%. Em trabalhos anteriores afirma-se que a transmissão ótima, tornando o efeito de espalhamento múltiplo desprezível, se situa em torno de 90%⁽⁴⁾. Assim, neste trabalho espera-se alguma contribuição devida a esse efeito que, no entanto, ainda é considerada pequena e será discutida em capítulos posteriores.

III.2.2. A liga intermetálica $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$

A liga intermetálica $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$ utilizada neste trabalho, foi produzida pela firma "Gesellschaft für Elektrometallurgie" a pedido da Daimler-Benz, com a finalidade de ser testada como armazenador de hidrogênio.

Estudos anteriores relacionados com a difusão do hidrogênio e a cinética de reação metal-hidrogênio neste material^(70,36) determinaram que as principais impurezas nos materiais de partida para a formação da liga 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. O Zircônio tem aproximadamente a mesma pureza. (Esses valores referem-se a porcentagem em massa).

A liga foi obtida por meio de fusão por indução sob uma atmosfera de argônio e subsequente resfriamento rápido ("quenching") e o material resultante $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$ continha menos que 0,05% de oxigênio e menos que 0,05% de nitrogênio. Esse dado é importante, uma vez que é sabido que O e N intersticiais agem como armadilhas para o hidrogênio, e em grandes quantidades no interior da liga têm o efeito de perturbar drasticamente a difusão do hidrogênio, mascarando as propriedades da rede metálica hospedeira⁽⁹²⁾.

A estrutura cristalina da liga foi determinada anteriormente, e trata-se de uma estrutura tipo fase de Laves hexagonal C14, semelhante à estrutura da liga binária $ZrMn_2$ ⁽³⁶⁾ cuja simetria é do tipo $P6_3/mmc$ com 4 átomos de Zr e 8 átomos de Mn por célula unitária⁽¹⁶⁾. O composto em estudo é portan

to uma liga pseudo-binária onde, partindo-se do $ZrMn_2$, foi feita a substituição do Zr por uma solução sólida de Ti e Zr e os dois átomos de Mn são substituídos por Cr e Mn. A composição $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$ foi estabelecida com a finalidade de se obter propriedades termodinâmicas requeridas para o armazenamento de hidrogênio, especialmente para a utilização em veículos automotores (97).

O material encontra-se na forma de pó cuja dimensão dos grãos é da ordem de 0,5 mm. Antes de passar para a fase de hidrogenação, o pó foi triturado com almofariz de ágata, reduzindo a dimensão dos grãos para ~ 100 μ m a fim de facilitar o processo de hidrogenação.

III.2.3. Sistema de hidrogenação

Um sistema foi construído especialmente para a hidrogenação de metais, cujo diagrama esquemático é mostrado na figura 3.12. É constituído de tubos, válvulas, manômetros e um sistema de alto vácuo com bomba mecânica e difusora. Os tubos são de aço inox com 6 mm de diâmetro externo e 1 mm de parede e podem resistir a pressões maiores que 200 bar. As válvulas, em número de 7, são do tipo agulha também de aço inox, com paredes bastante espessas de maneira a resistirem também a altas pressões. Foram fornecidas, juntamente com as conexões especiais, denominadas "Hi-seal", pela firma "Metalurgica Detroit", sediada em São Paulo.

— A válvula nº 1 é utilizada para a entrada de gases provenientes de cilindros equipados com válvulas redutoras de pressão de duplo estágio. A saída dos gases, é feita para o vá

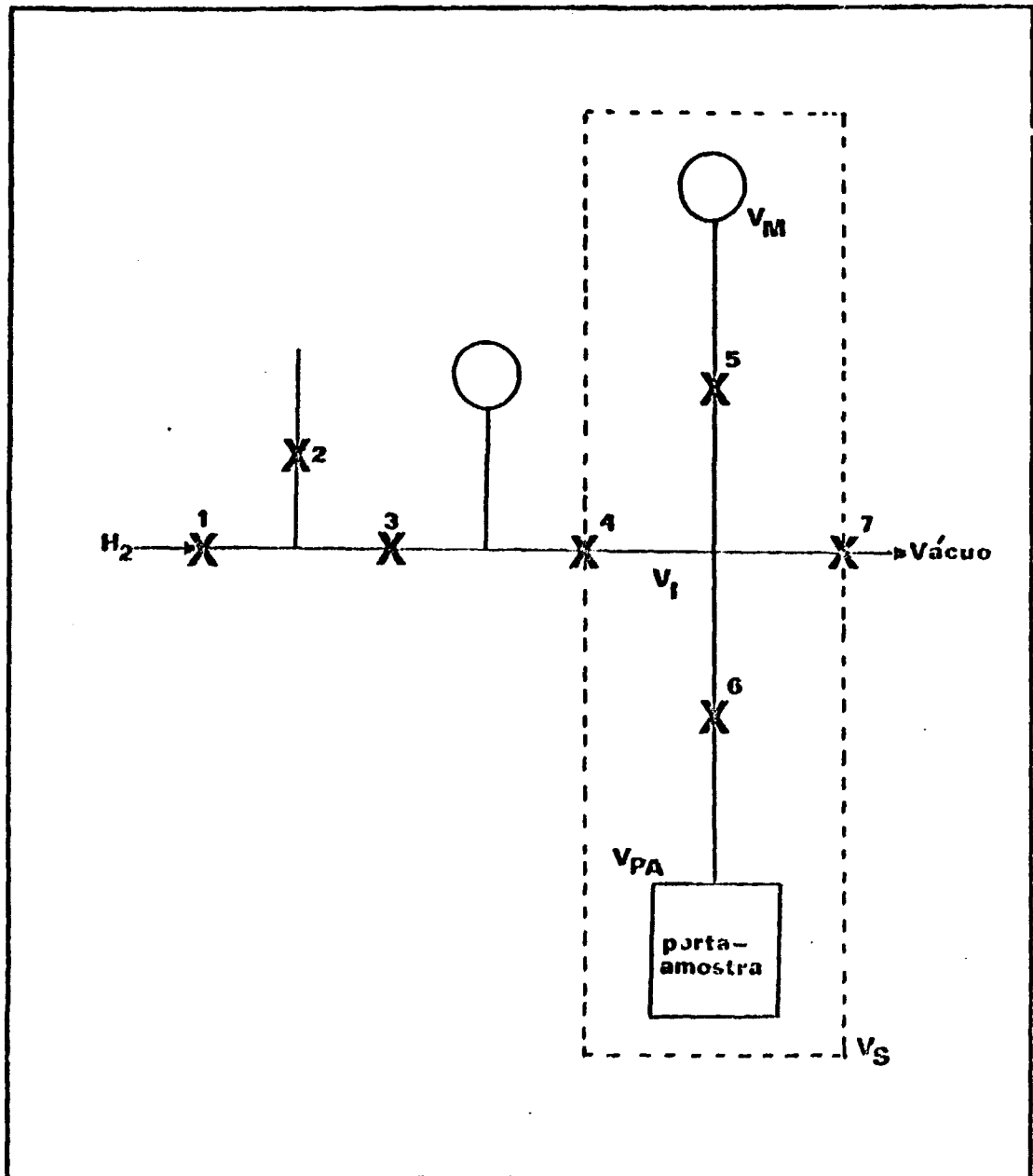


Figura 3.12 - Sistema de Hidrogenação

cuo através da válvula nº 7 ou para a atmosfera através da válvula nº 2.

Temos ainda dois manômetros: o primeiro, localizado entre as válvulas nº 3 e nº 4, serve para medidas de pressões altas, até 160 bar, porém é de baixa precisão (~ 10 bar); o segundo manômetro possui precisão maior (10 m bar) mas seu fundo de escala é baixo e igual a 2 bar. Na hidrogenação das amostras, por ser necessário atingir pressões elevadas, da ordem de 100 bar, é utilizado o primeiro manômetro enquanto que o segundo manômetro, de baixa pressão, é utilizado para a determinação da quantidade de hidrogênio absorvido em amostras previamente hidrogenadas.

Na saída da válvula nº 6 está montado o porta-amostra, no interior do qual é colocado o metal, geralmente em forma de pó, a ser hidrogenado ou para determinar a quantidade de hidrogênio absorvido. O porta-amostra foi confeccionado com um tubo de aço inox especial (316) por ser mais resistente no que se refere a desgaste por fadiga. Essa providência é necessária, pois é requerido que esse porta-amostra suporte altas pressões mesmo tendo sido exposto a grandes variações de temperatura, desde 77K (nitrogênio líquido) até - 600°C. As dimensões internas do porta-amostra são ~ 20 mm de diâmetro por ~ 110 mm de comprimento, e a espessura da parede é da ordem de 2 mm.

Na parte superior do porta-amostra, no interior deste, foi colocado um filtro de metal poroso cuja finalidade é evitar que os pequenos grãos da amostra penetrem no restante do sistema danificando as válvulas.

Todo o sistema foi montado em uma estrutura metálica ("rack") através de braçadeiras e é visto de frente como é mostrado na figura 3.12, com o porta-amostras conectado verticalmente à válvula nº 6. É possível dessa maneira, aquecê-lo com a introdução de um forno elétrico ou resfriá-lo com um líquido apropriado, em geral, nitrogênio líquido.

Este sistema mostrou-se bastante eficaz ao longo do tempo de preparação das amostras pois permanece vários dias sem vazamentos em duas situações distintas: ou com pressões altas de hidrogênio ou em vácuo.

Para que seja possível a determinação da quantidade de hidrogênio absorvido em quantidades conhecidas de amostra, é necessário conhecer os volumes V_{PA} , V_M e V_I especificados na figura 3.12. O volume V_S é igual à soma dos outros três. Estes volumes foram determinados utilizando-se o seguinte procedimento: 1) foi feito o vácuo em todo o sistema, até a válvula reguladora de pressão do reservatório de hidrogênio; 2) introduziu-se H_2 no sistema até uma pressão de aproximadamente 2 bar, mantendo a válvula nº 7 fechada; 3) fecham-se as válvulas nº 5 e nº 4 e abre-se a nº 7. Com isso é feito vácuo em V_I e V_{PA} , mantendo-se 2 bar de H_2 em V_M ; 4) fecha-se a válvula nº 7 e abre-se a válvula nº 5 para que o gás contido em V_M se expanda em $V_M + V_I$ e anota-se a nova pressão do gás expandido. Da relação entre as pressões determina-se a relação entre os volumes V_M e $(V_I + V_M)$; 5) abre-se a válvula nº 6 e o gás se expande por todo o volume V_S . Anotando-se a pressão atingida determina-se V_M/V_S .

O procedimento descrito acima foi repetido mais uma

vez, porém foi colocado previamente, no porta amostras, um tarugo de aço inox de volume conhecido. Esse tarugo foi usinado cuidadosamente para que seu volume pudesse ser determinado com bastante precisão. Suas dimensões são de 10,77 cm de comprimento por 1,605 cm de diâmetro resultando em um volume de $21,79 \pm 0,03 \text{ cm}^3$.

É fácil perceber que com dois procedimentos pode-se obter um número de equações suficiente para determinar todos os volumes procurados, que resultaram:

$$V_S = (89,3 \pm 2,1) \text{ cm}^3$$

$$V_M = (29,5 \pm 0,85) \text{ cm}^3$$

$$V_I = (14,8 \pm 0,6) \text{ cm}^3$$

$$V_{PA} = (45,0 \pm 2,3) \text{ cm}^3$$

III.2.4. Hidrogenação da Amostra

Uma massa de 11 gramas da liga em pó de $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{Cr}_{0,1}$ foi colocada no porta-amostra do sistema de hidrogenação onde foi inicialmente submetida, durante duas horas, a um vácuo de 5×10^{-6} mbar, à temperatura ambiente de 20°C . Após esse tempo, a amostra foi exposta a uma pressão de 80 bar de hidrogênio, de pureza 99,99%, fornecido pela firma "White Martins". Decorrido um tempo de aproximadamente 15 min a pressão de H_2 no sistema baixou para 64 bar, indicando que a amostra reagiu quase que prontamente.

A formação de um hidreto metálico a partir da reação do metal com o gás hidrogênio é precedida pela dissociação

ção da molécula de hidrogênio na superfície do metal⁽⁸²⁾. A facilidade ou dificuldade dessa dissociação estão associadas às condições dessa superfície. Assim, em geral, é necessário realizar um processo denominado "ativação da superfície" do metal a ser hidrogenado que consiste na remoção de camadas de óxidos ou outras impurezas superficiais. O processo mais utilizado é manter a amostra em alto vácuo sob aquecimento durante um determinado intervalo de tempo. Em outros casos é necessário atacar a superfície com ácidos.

No caso específico do $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$ ou dos compostos similares, a ativação da superfície não é necessária devido ao fato do Cr e Mn (e não Ti ou Zr) segregarem para a superfície onde são preferencialmente oxidados⁽⁸³⁾. Zr e Ti foram precipitados metálicos na sub-superfície abaixo dos Cr e Mn oxidados, podendo assim catalizar a reação $H_2 \rightleftharpoons 2H$ nessa sub-superfície⁽⁸³⁾.

A hidrogenação da amostra de $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$ foi prosseguida aumentando-se a pressão de H_2 novamente para 80 bar e decorridos mais 30 min a pressão baixou para 60 bar que foi mais uma vez aumentada para 80 bar. Esse processo foi repetido mais duas vezes e ao final de 3 horas a pressão de H_2 permaneceu praticamente estável em 80 bar indicando a saturação da liga metálica.

Devido à alta concentração de hidrogênio, os grãos da liga ao absorverem o gás, sofrem uma dilatação suficiente para quebrá-los. O processo de quebra dá origem a novas superfícies completamente limpas e portanto ativadas, que facilitam o processo de absorção de hidrogênio.

O hidrogênio contido na amostra é então retirado 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 μm .

O carregamento final de hidrogênio foi realizado mantendo-se a amostra sob uma pressão de H_2 de 80 bar durante 100 minutos. De acordo com as curvas isotermas para o composto, mostrado na figura 3.13, essa pressão de equilíbrio resulta em uma concentração de hidrogênio de aproximadamente 2% em massa, correspondendo ao composto $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMnH}_3$.

Em seguida passou-se ao processo de desativação das superfícies da amostra que evita a saída de H_2 do metal na ausência do gás. Além disso, esse processo permite a exposição da amostra à atmosfera sem a ocorrência perigosa de oxidação rápida acompanhada de liberação de calor na presença de H_2 .

O recipiente que contém a amostra foi mergulhado em nitrogênio líquido durante aproximadamente duas horas, para diminuir a temperatura da amostra até 77K. O sistema foi então evacuado até uma pressão de 10^{-7} mbar e, a seguir, introduziu-se, muito lentamente, oxigênio no sistema. Esse gás foi mantido em contato com a amostra por um período de quatro horas, formando uma camada fina de óxido e selando o gás H_2 no interior da liga metálica. 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.

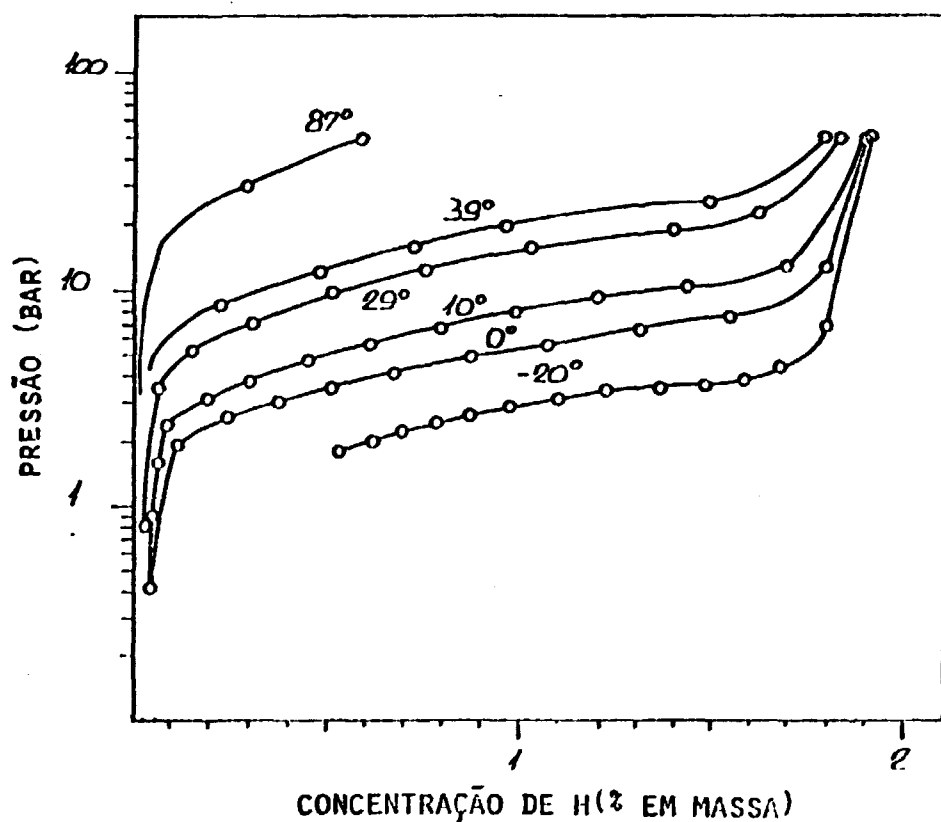


Figura 3.13 - Curvas Isotermas do composto
 $Ti_{0.8}Zr_{0.2}CrMnH_x$

A concentração de hidrogênio na amostra assim obtida foi determinada utilizando-se o mesmo sistema de hidrogenação utilizado para prepará-la. Para tanto, 0,5 gr de amostra foram colocados novamente no sistema que então foi evacuado. Em seguida foram fechadas as válvulas nº 7 e nº 4 (ver figura 3.12) do sistema e um forno elétrico foi colocado para aquecer o porta-amostras.

Uma liberação de H_2 muito lenta foi observada ao se atingir a temperatura de $\sim 200^\circ C$. Porém continuou-se a subir a temperatura da amostra até atingir $\sim 550^\circ C$. Observando-se a

pressão no sistema enquanto a temperatura subia, notou-se que a taxa de liberação de H_2 atingiu um máximo em torno de $450^\circ C$. Nesse momento começou-se a extrair o gás H_2 de dentro do sistema, utilizando-se o seguinte procedimento: 1) fecha-se a válvula nº 6 e abre-se a válvula nº 7, e assim é evacuada a parte do sistema compreendida pelos volumes V_I e V_M . Antes porém é feita a leitura da pressão e como os volumes V_I e V_M são conhecidos, é possível determinar a quantidade de gás extraído do nesse processo; 2) fecha-se a válvula nº 7 e abre-se a nº 6 e espera-se que a pressão atinja o equilíbrio. Esses dois passos são repetidos até o ponto em que não é mais possível medir a pressão residual do gás. A quantidade de hidrogênio então, é dada pela soma das quantidades de gás extraídas em cada passo.

O valor encontrado para a concentração foi $x = 2,99 \pm 0,07$, onde x representa o número de átomos de hidrogênio na fórmula $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_x$. Uma nova determinação da concentração foi feita com parte da amostra que foi utilizada nas medidas com nêutrons. Obtivemos, nesse caso, $x = 3,02 \pm 0,07$, que indica que dentro dos erros experimentais não houve perda de hidrogênio na amostra durante a realização das medidas.

Foram também obtidos diagramas de raios x da amostra hidrogenada que foram comparados aos diagramas obtidos em trabalhos anteriores⁽⁸³⁾. Certificou-se dessa maneira que a amostra obtida consistia de uma única fase. É sabido que $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$ não sofre alterações de estrutura cristalina ao ser hidrogenado, ocorrendo apenas uma expansão da rede cristalina original.

CAPÍTULO IV

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Espectros Obtidos

Foram obtidos espectros de nêutrons espalhados pela amostra de $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ para ângulos de espalhamento de 25° , 45° , 65° e 86° , com a amostra mantida às temperaturas ambiente ($26^\circ C$), $70^\circ C$, $100^\circ C$ e $125^\circ C$.

Duas outras séries de medidas foram realizadas, uma com amostra de liga metálica não hidrogenada e outra com uma amostra de alumínio, simulando os porta-amostras. Neste caso, as medidas foram realizadas para os mesmos ângulos de espalhamento, porém à temperatura ambiente ($26^\circ C$).

Devido ao baixo ritmo de operação do reator de apenas 40 horas semanais e da necessidade de esperar da ordem de trinta horas para a estabilização térmica do filtro de berílio, essas medidas podem ser realizadas num ritmo de no máximo 32 horas por semana, ou seja, quatro dias de 8 horas em uma semana. Essa dificuldade, aliada à baixa intensidade espalhada, impõe que a obtenção de um espectro demore cerca de três semanas consecutivas para acumular uma estatística razoável de contagens. Desse modo, a realização da parte experimental deste trabalho demandou um período muito grande de tempo.

Nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3 são apresentados alguns dos espectros obtidos para a amostra hidrogenada; na figura 4.4 observam-se dois espectros para amostra não hidrogenada e na figura 4.5 temos um espectro do porta-amostras de alumínio

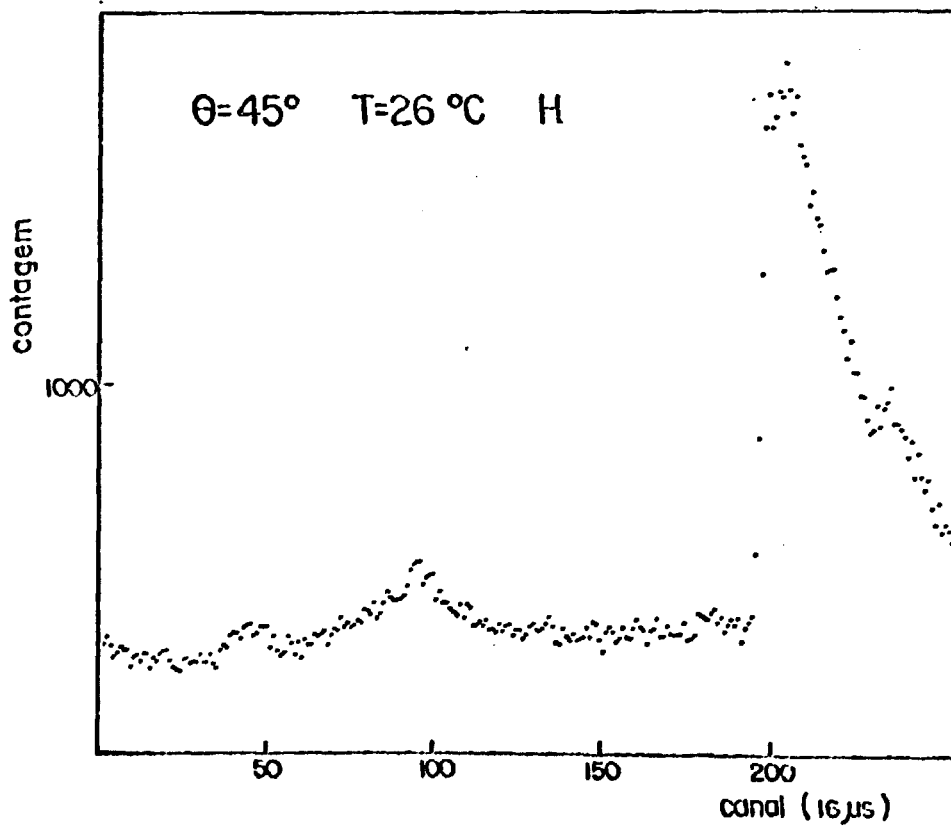
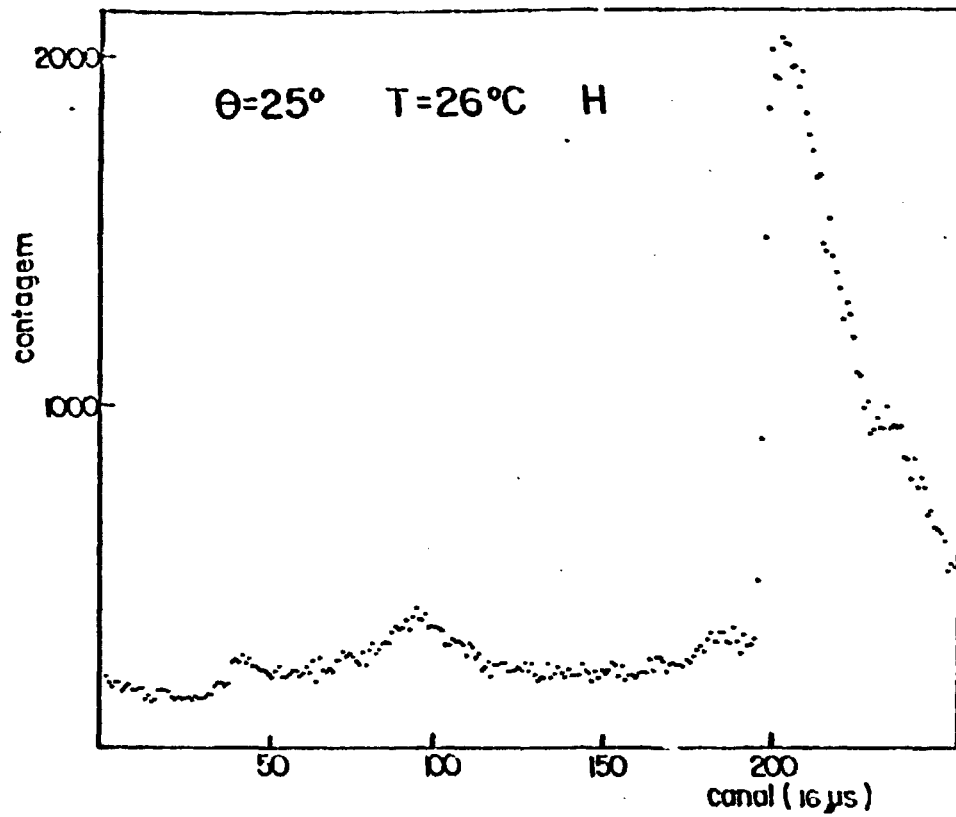


Figura 4.1 - Espectros em Tempo de Vôo dos Nêutrons Espalha-
dos pelo Hidreto $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMnH}_3$ nos Ângulos de
Espalhamento de 25° e 45° à Temperatura de 26°C .

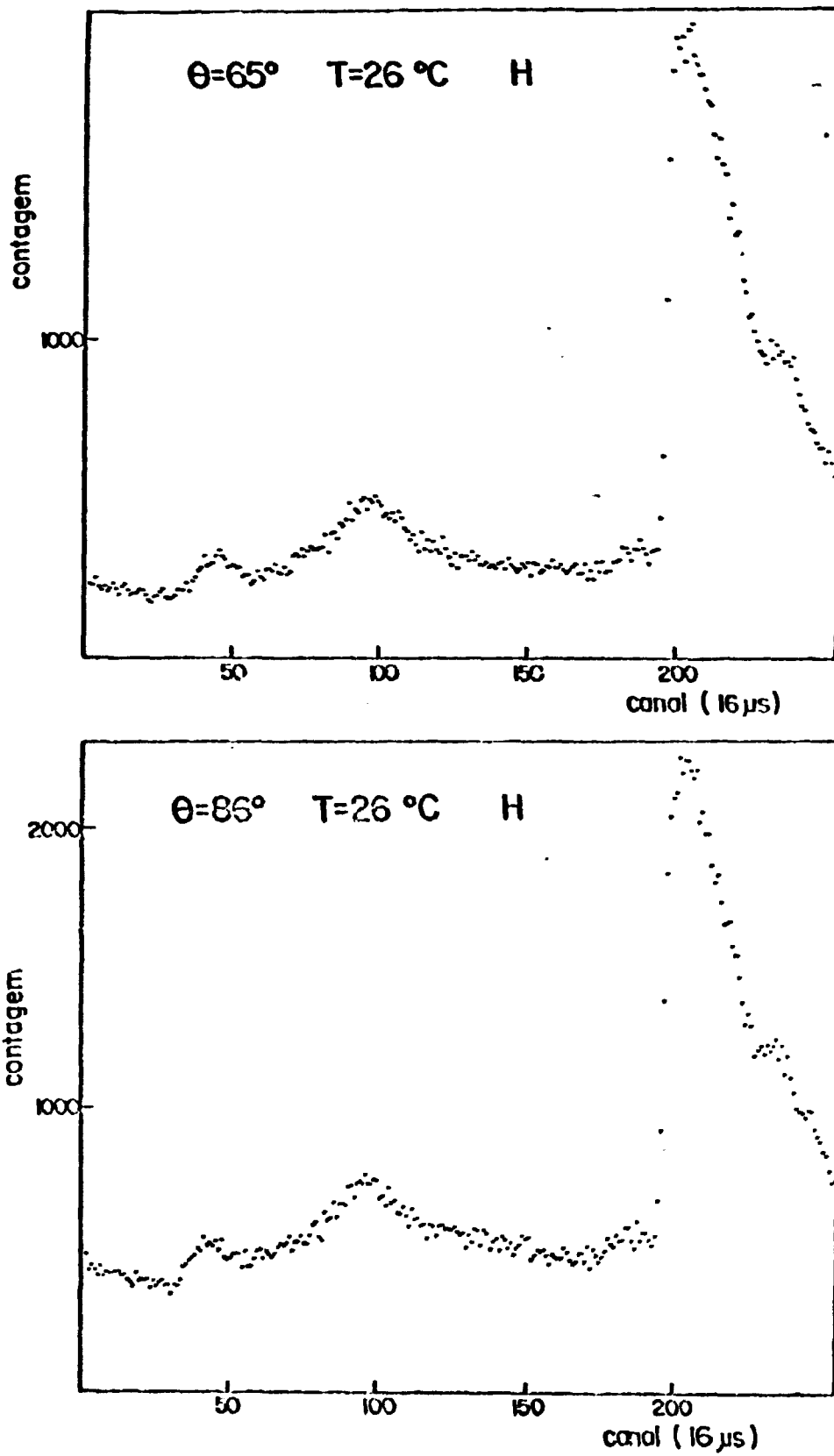


Figura 4.2 - Espectros em Tempo de Vôo dos Nêutrons Espalhados pelo Hidreto $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMnH}_3$ nos Ângulos de Espalhamento de 65° e 86° à temperatura de 26°C .

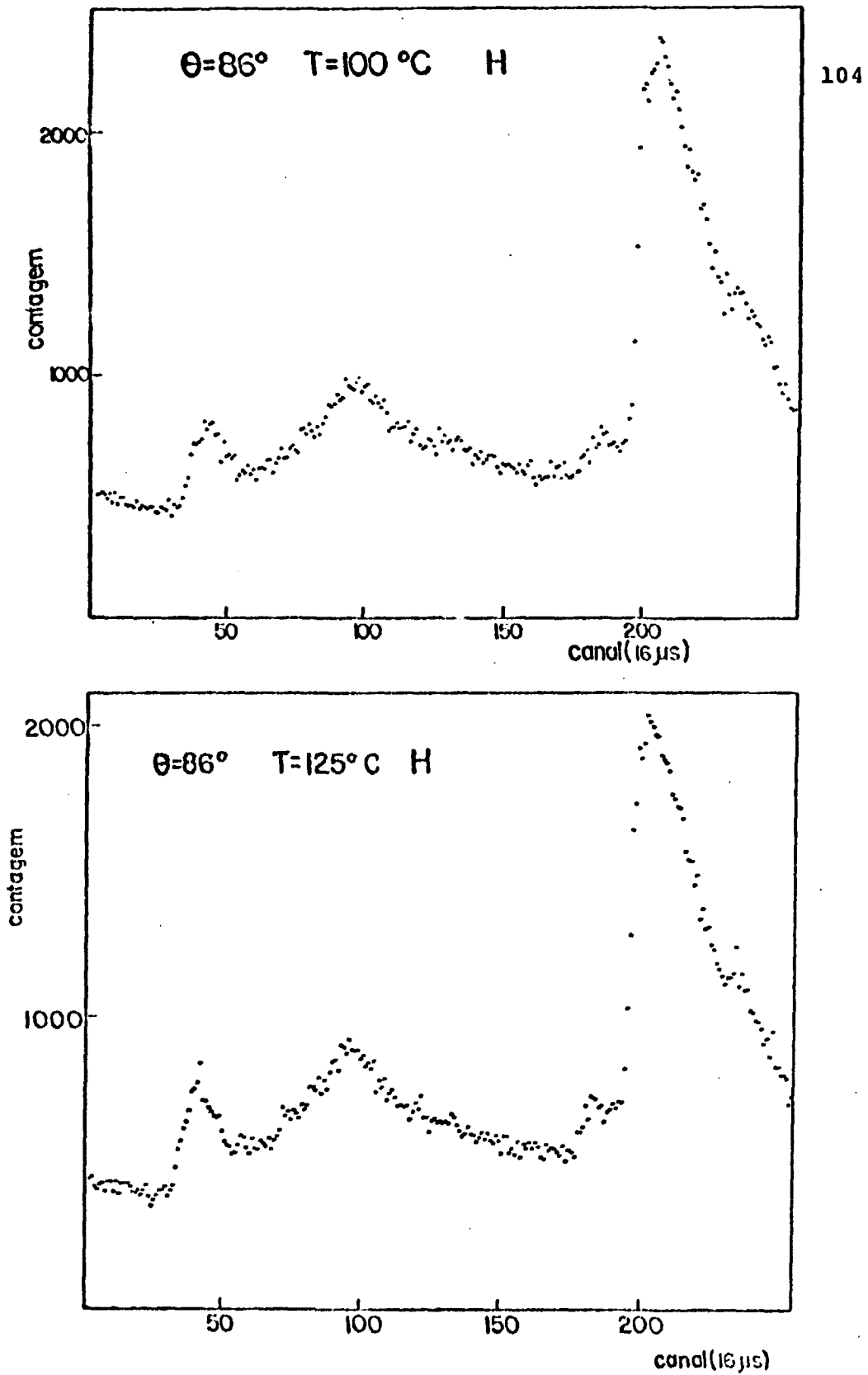


Figura 4.3 - Espectros em Tempo de Vôo dos Nêutrons Espalhados pelo Hidreto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ às Temperaturas de $100^{\circ}C$ e $125^{\circ}C$ no Ângulo de Espalhamento de 86° .

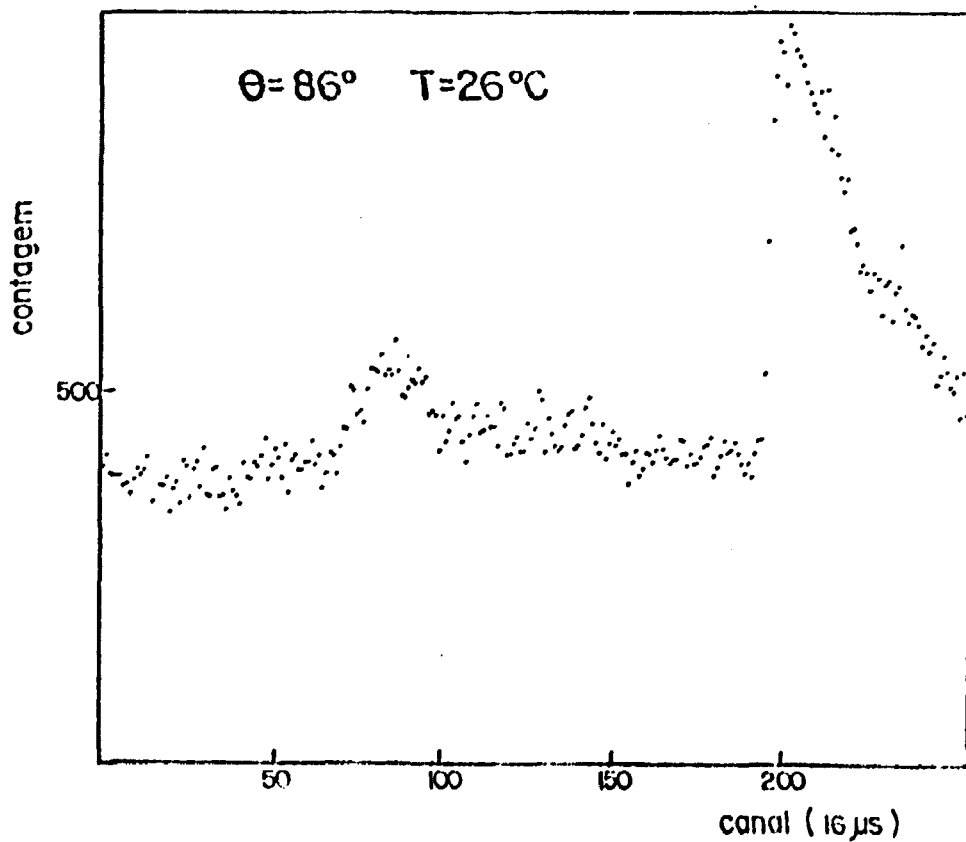
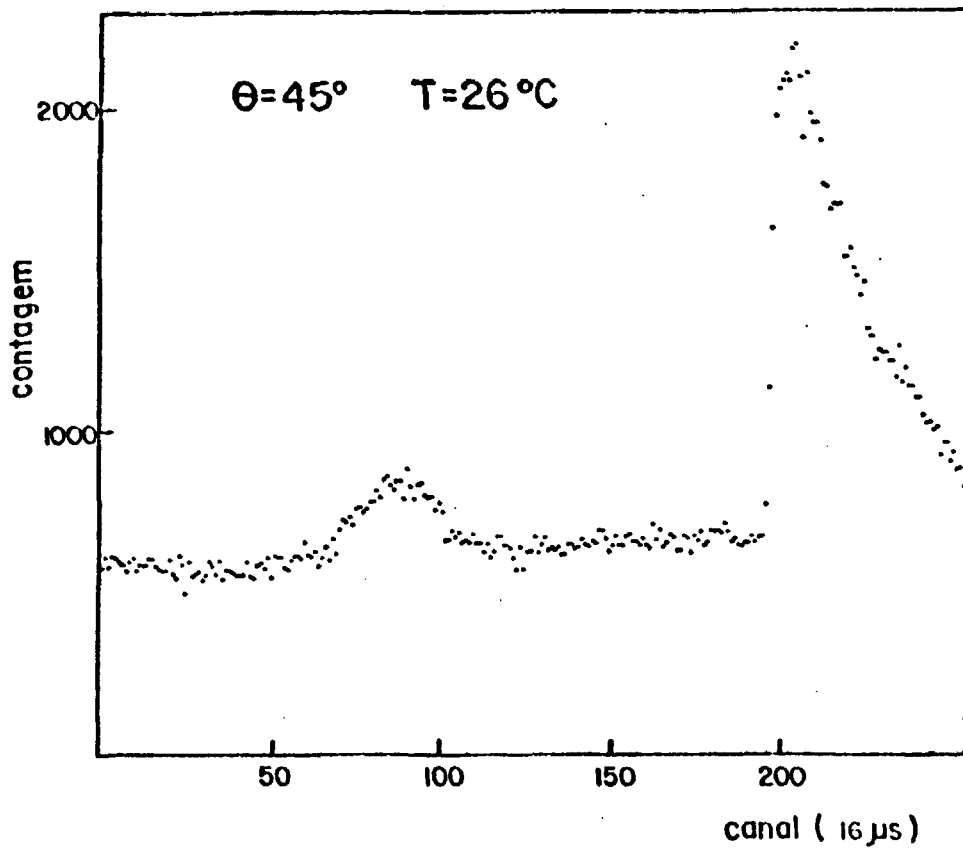


Figura 4.4 - Espectros em Tempo de Vôo dos Nêutrons Espalhados pela Liga Não Hidrogenada $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMn}$ nos Ângulos de Espalhamento de 45° e 86° à Temperatura de 26°C .

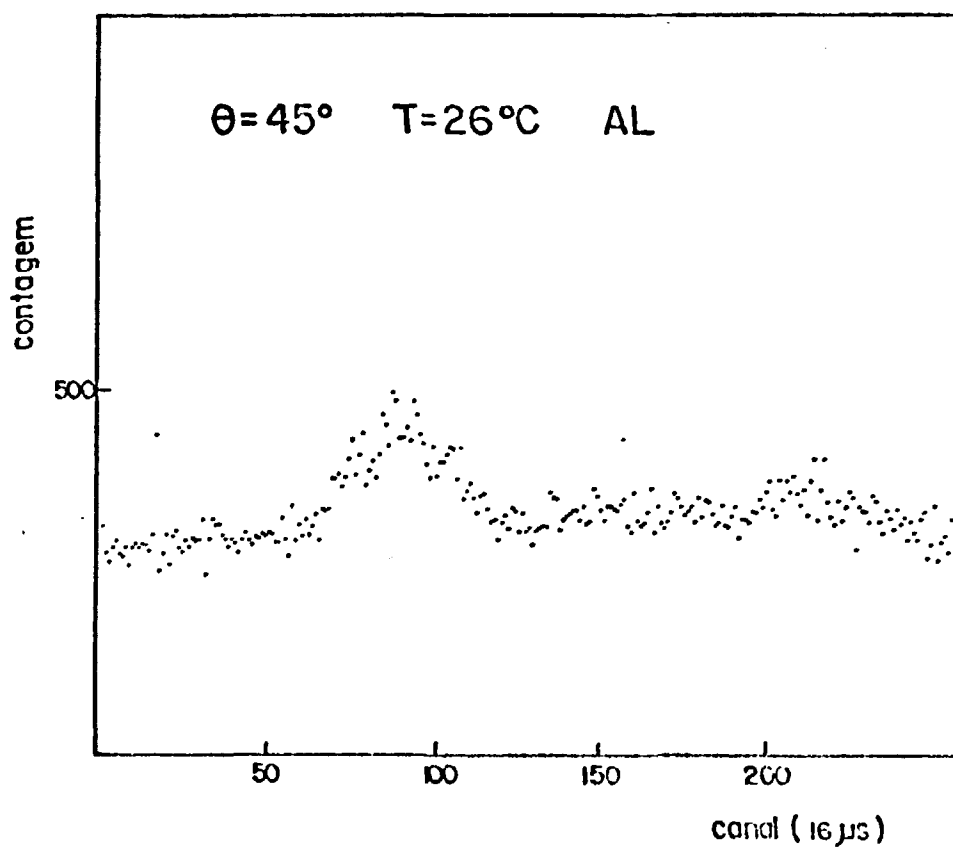


Figura 4.5 - Espectro em Tempo de Voo dos Nêutrons Espalhados pelo Alumínio no Ângulo de Espalhamento de 45° à Temperatura de 26°C .

nio. Esses espectros são os obtidos dos experimentos, não envolvendo nenhuma correção, tendo-se na abcissa uma escala em tempo de v \tilde{o} e e, sendo assim, a energia dos n \tilde{e} utrons espalhados cresce em sentido contr \tilde{a} rio ao da escala.

Nos espectros correspondentes \tilde{a} liga hidrogenada, observam-se tr \tilde{e} s distribui \tilde{c} oes distintas: a primeira reflete os modos localizados do hidrog \tilde{e} nio, a segunda \tilde{e} devida aos modos de banda e a terceira \tilde{e} referente ao espalhamento quase-el \tilde{a} stico. No caso da liga n \tilde{a} o hidrogenada (figura 4.4) obtemos somente duas distribui \tilde{c} oes distintas nos espectros, referentes aos modos normais das vibra \tilde{c} oes at \tilde{o} micas e ao espalhamento estritamente el \tilde{a} stico, j \tilde{a} que n \tilde{a} o existe a difus \tilde{a} o nesse caso. Para o alum \tilde{i} nio (figura 4.5) temos somente uma distribui \tilde{c} ao correspondente aos modos normais de vibra \tilde{c} ao; a intensidade do pico el \tilde{a} stico \tilde{e} relativamente fraca devido ao fato do alum \tilde{i} nio ser um espalhador essencialmente coerente.

Nos espectros referentes \tilde{a} liga hidrogenada, nota-se que n \tilde{a} o existe mudan \tilde{c} a apreci \tilde{a} vel nas posi \tilde{c} oes dos picos ao se mudar o \tilde{a} ngulo de espalhamento ou a temperatura da amostra, havendo somente varia \tilde{c} ao das intensidades relativas. Este resultado \tilde{e} esperado quando n \tilde{a} o existe mudan \tilde{c} as de fase da amostra. Para o alargamento da linha quase-el \tilde{a} stica no entanto, \tilde{e} esperado uma varia \tilde{c} ao tanto em \tilde{a} ngulo como em temperatura.

IV.2. Tratamento Inicial dos Espectros - Corre \tilde{c} oes

V \tilde{a} rias corre \tilde{c} oes nos espectros s \tilde{a} o necess \tilde{a} rias para

convertê-los inicialmente em uma grandeza proporcional a $d^2\sigma/d\Omega dt$, com dt referindo-se à escala de tempo de voo dos nêutrons espalhados. São elas a subtração do espalhamento devido ao alumínio ou liga não hidrogenada (nos espectros referentes à liga hidrogenada), a correção devida à absorção de nêutrons na amostra, a correção devida ao espalhamento e absorção de nêutrons no ar e as correções devidas à transmissão do chopper e eficiência dos detetores. Todas essas correções são realizadas utilizando-se um programa de computador desenvolvido para essa finalidade e denominado "TVCOR".

IV.2.1. Correção devida à radiação de fundo

A radiação de fundo é em geral dependente da presença da amostra no espectrômetro e é dividida em duas partes: uma parte dependente do tempo, proveniente de nêutrons epitérmicos espalhados pela amostra e que atingem os detetores após passarem pelo "chopper" e tubo de voo; a outra parte é independente do tempo, ou seja, aparece como uma contribuição constante no espectro e é devida a nêutrons provenientes da radiação do ambiente e que acabam por atingir os detetores, apesar das blindagens.

A contribuição devida aos nêutrons epitérmicos e da radiação de fundo do ambiente pode ser estimada realizando-se uma medida interpondo-se uma folha de cádmio na saída do "chopper".

É necessário pois, quatro medidas para estimar o mais exatamente possível o espectro espalhado unicamente pela

amostra: espectro espalhado pelo porta-amostras cheio (A), espectro espalhado pelo porta-amostras vazio (PA) e ainda essas duas medidas colocando-se a folha de cádmio na saída do "chopper".

O espectro de "back ground" é estimado através dessas medidas, normalizadas para uma mesma contagem de monitor, ou seja,

$$BG = PA + (A + cd) - (PA + cd) \quad 4.1$$

É verificado se a estimativa foi correta se chegarmos a um espectro corrigido (A-BG) com intensidade praticamente nula nos primeiros 30 canais, devido à queda de intensidade com o fator de população dos níveis de energia⁽⁴⁾.

No entanto, foi verificado em trabalhos anteriores⁽⁴⁾ e em medidas efetuadas com vanádio durante a realização deste trabalho que a contribuição $(A + cd) - (PA + cd)$ é um espectro praticamente constante, sendo as flutuações devidas aos nêutrons epitérmicos muito pequenas e portanto podem ser desprezadas.

Assim, como as medidas com a folha de cádmio são também demoradas e tendo-se em mente a aproximação referida acima, estimamos a contagem de fundo (BG) como sendo a devida ao porta-amostras vazio (PA) e mais uma constante que é ajustada de maneira que o espectro resultante possua contagens nulas, em média, nos primeiros canais.

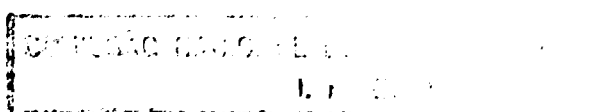
O procedimento adotado para a subtração das contagens de fundo foi distinto dependendo do tipo de amostra medi-

da. Para a amostra hidrogenada, na região de espalhamento inelástico, que se estende do canal inicial até o canal nº 179, foi subtraído somente o espectro do alumínio; na região do espalhamento quase-elástico, compreendida entre os canais 180 e 256, foi subtraído o espectro devido à amostra não hidrogenada sem ter sido previamente subtraído o espectro devido ao alumínio. Desse modo, o espectro obtido para a amostra hidrogenada depois de subtrair a radiação de fundo, representa na região dos modos localizados a contribuição devida unicamente ao espalhamento pelo hidrogênio; na região dos modos de banda, a contribuição devida ao espalhamento pelo hidrogênio e pela liga metálica; e na região quase-elástica, novamente a contribuição é devida unicamente ao hidrogênio. Nestas correções, o espectro subtraído foi previamente corrigido para a temperatura correspondente da amostra hidrogenada. Essas correções envolvem uma pequena variação das intensidades relativas do espectro devido ao fator de Debye-Waller. Particularmente na região do espalhamento quase-elástico, a variação na intensidade do pico elástico da liga não hidrogenada ao se passar da temperatura ambiente para 125°C, é muito pequena (~ 1%), sendo menor que o erro encontrado no espectro a ser corrigido.

Para a amostra da liga metálica não hidrogenada, subtraiu-se somente o espectro correspondente do alumínio.

IV.2.2. Correções devidas à absorção na amostra, transmissão do "chopper", eficiência dos detetores e absorção/espalhamento pelo ar

Uma vez feitas as subtrações necessárias da conta



gem de fundo, passa-se para às outras correções que são funções da energia dos nêutrons espalhados. Primeiramente é feita a correção da transmissão de 180° do "chopper" da maneira seguinte: um determinado ponto do espectro é dividido pelo valor correspondente da função transmissão a 0° e multiplicado pelo valor correspondente da função transmissão a 180° . O valor assim obtido é subtraído de um ponto do espectro deslocado equivalentemente a meia revolução do "chopper". Essa correção é em geral pequena porém julgou-se necessária porque boa parte de sua contribuição ocorre exatamente ao redor do degrau de Bragg do berílio, onde se encontram as informações do alargamento quase-elástico.

As correções devidas à transmissão a 0° do "chopper", à eficiência dos detetores e à absorção e espalhamento no ar podem ser colocadas na forma de fatores multiplicativos. O fator de multiplicação do espectro em função do comprimento de onda, para as três correções em conjunto, pode ser observado na figura 4.6. Vemos que para $\lambda < 1 \text{ \AA}$ e $\lambda > 5 \text{ \AA}$ os fatores são relativamente grandes, distorcendo apreciavelmente o espectro nessas regiões. O aumento do fator na região $\lambda < 1 \text{ \AA}$ é devido ao efeito da diminuição da eficiência dos detetores com o aumento da energia dos nêutrons, enquanto que para a região $\lambda > 5 \text{ \AA}$ existe decréscimo da função transmissão do chopper a 0° .

A correção devida à absorção de nêutrons na amostra é dada por:

$$F = e^{\Sigma_a(\lambda)d/\cos(\theta/2)} \frac{[\Sigma_a(\lambda_0) - \Sigma_a(\lambda)]d/\cos(\theta/2)}{1 - e^{-[\Sigma_a(\lambda_0) - \Sigma_a(\lambda)]d/\cos(\theta/2)}}$$

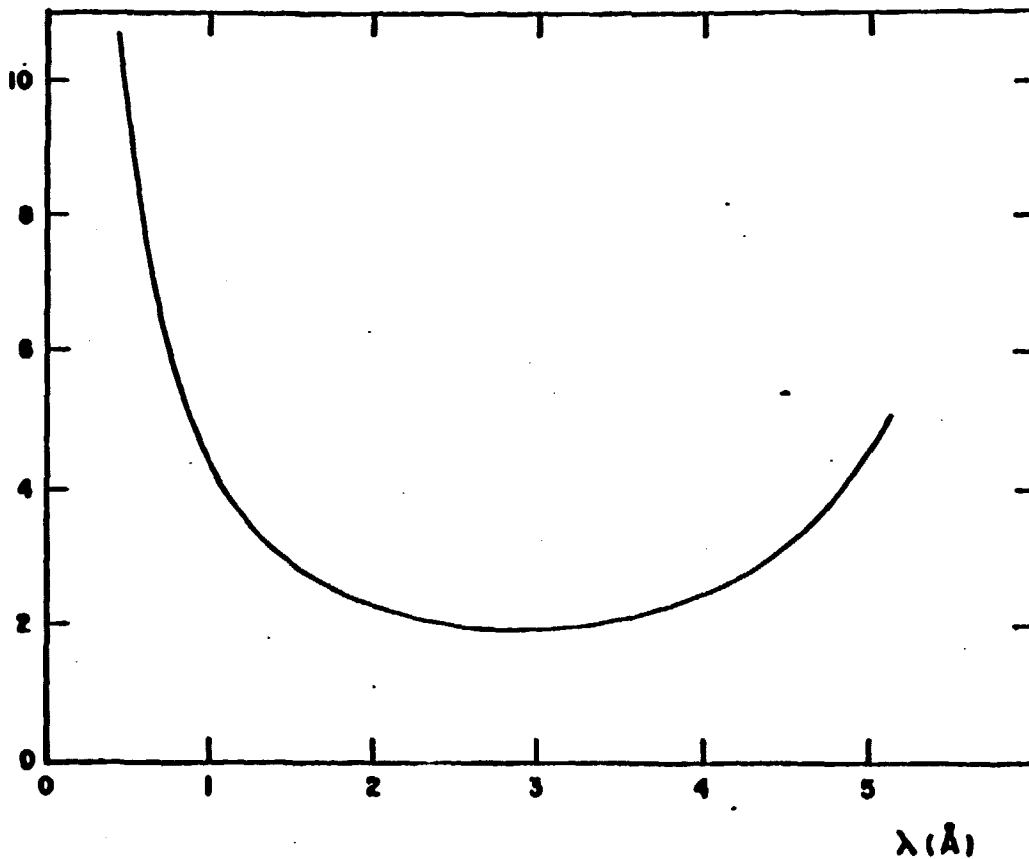


Figura 4.6 - Curva do Fator de Correção Multiplicativo Aplicado aos Espectros em Tempo de Voo.

onde θ = ângulo de espalhamento

λ_0 = comprimento de onda dos nêutrons incidentes na amostra

λ = comprimento de onda dos nêutrons emergentes da amostra

$\Sigma_a(\lambda)$ = secção de choque macroscópica de absorção para nêutrons de comprimento de onda λ

d = espessura da amostra

A equação 4.2 é válida somente no caso em que a

amostra esteja localizada na bissetriz do ângulo de espalhamento.

Essa correção não é apreciável (< 5%) no caso da amostra hidrogenada. Já para a amostra não hidrogenada, passa a ser uma correção importante devido à presença do Mn que é um elemento relativamente grande absorvedor de nêutrons ($\sigma_a(0,025 \text{ ev}) = 13,2 \text{ barn}$).

Uma parte dos espectros corrigidos é mostrada nas figuras 4.7 e 4.8 onde destacamos somente a região do espalhamento inelástico. A região do espalhamento quase-elástico é tratada independentemente nos itens seguintes.

IV.3. Análise do Espalhamento Inelástico

Para analisar a parte do espectro correspondente ao espalhamento inelástico, procede-se inicialmente à conversão da distribuição em tempo de voo para uma distribuição em energia final dos nêutrons, de acordo com a relação:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \alpha E'^{-3/2} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dt} \quad 4.3$$

O espectro em energia final dos nêutrons espalhados é transformado no espectro em função da transferência de energia (ΔE), subtraindo-se da escala de energias, a energia média dos nêutrons incidentes, ou seja, $\Delta E = \hbar\omega = E' - E_0$ com $E_0 = 3,5 \text{ meV}$. Finalmente transforma-se o espectro em espectro de frequências $Z'(\Delta E)$, utilizando-se a equação 2.41.

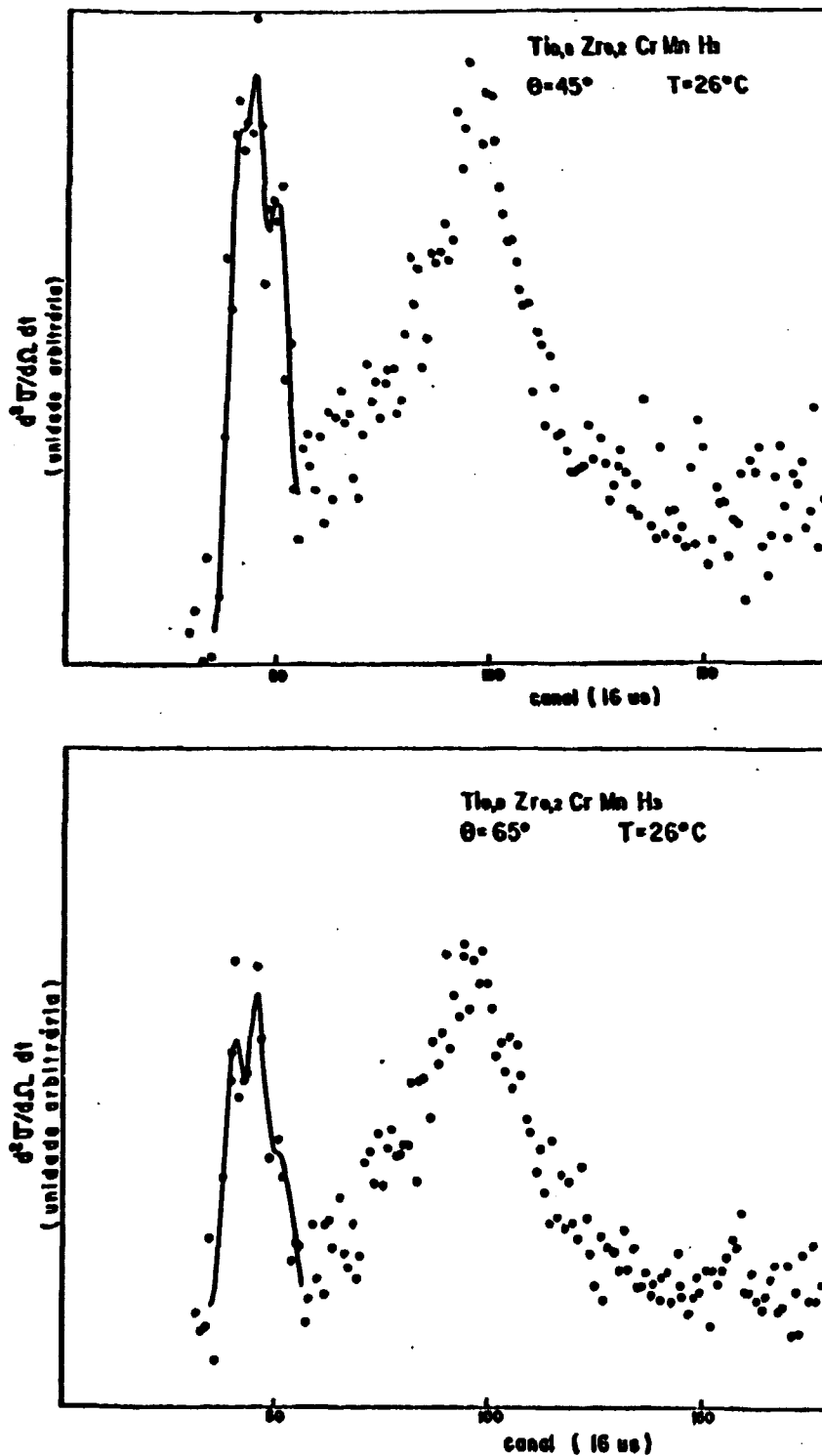


Figura 4.7 - Distribuição em Tempo de Vôo da Secção de Choque Duplamente Diferenciada para o Hidreto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ nos Ângulos de Espalhamento de 45° e 65° à Temperatura de $26^\circ C$.

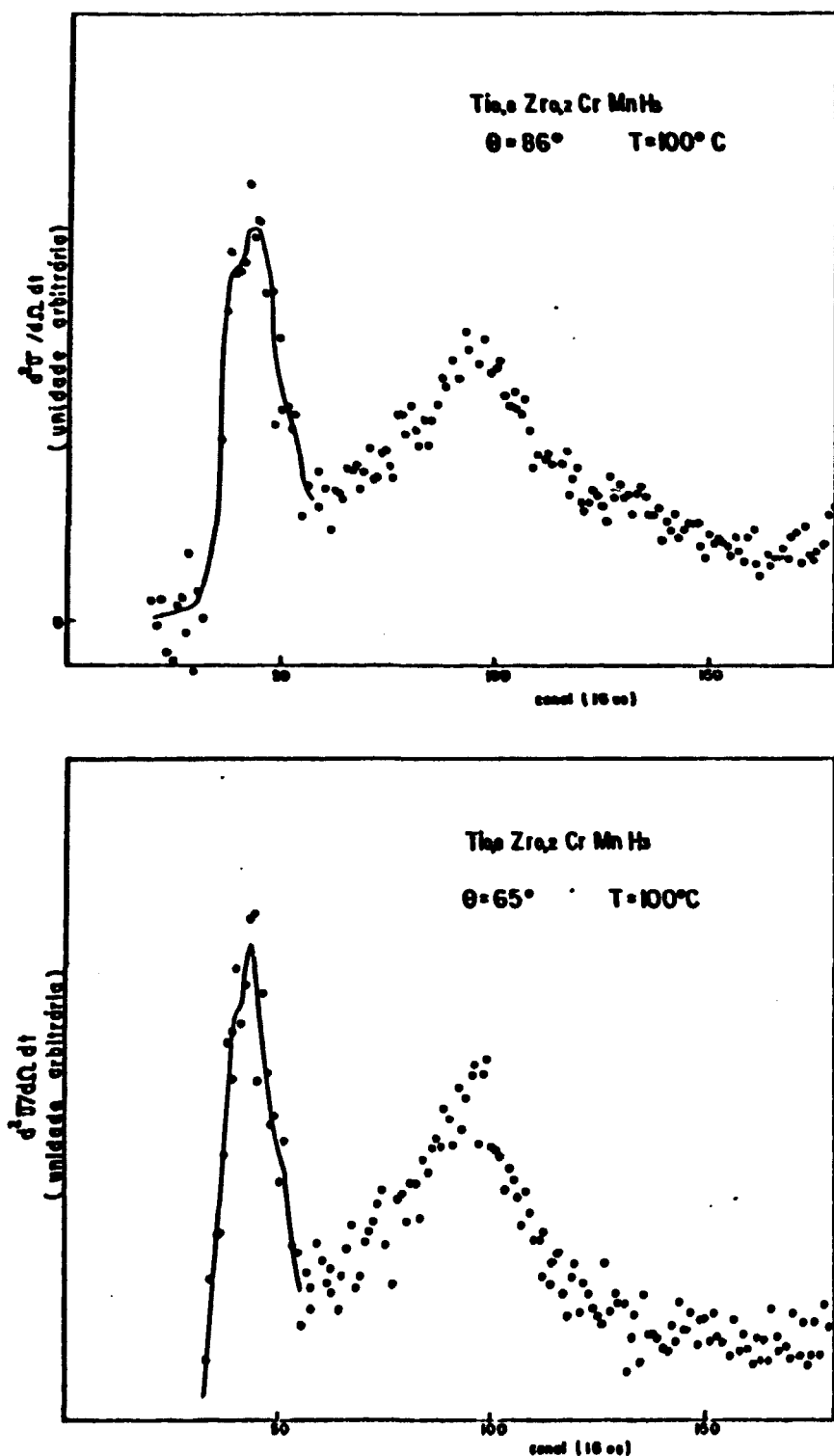


Figura 4.8 - Distribuição em Tempo de Vôo da Secção de Choque Duplamente Diferenciada para o Hidreto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ nos Ângulos de Espalhamento de 65° e 86° à Temperatura de $100^\circ C$.

IV.3.1. Análise dos modos de banda

IV.3.1.1. Obtenção dos espectros de frequência

A análise do espectro de frequências na região dos modos de banda possibilita a determinação das temperaturas de Debye do composto sem hidrogênio e hidrogenado, bem como estimar as frequências dos modos normais de vibração da rede cristalina e dos movimentos vibracionais do hidrogênio induzidos pelos movimentos da rede.

Para se obter o espectro de frequências ponderado com a média quadrática dos deslocamentos atômicos, $Z'(\Delta E)$, (vide equação 2.43), é necessário conhecer a temperatura de Debye da amostra, a qual é utilizada no cálculo do fator de Debye-Waller (equação 2.40). Como não tínhamos conhecimento do valor da temperatura de Debye para o composto em estudo, e queríamos determiná-la, utilizamos o método iterativo descrito a seguir:

- a) Inicialmente, atribuímos à temperatura de Debye da liga e do composto hidrogenado um valor estimado. Para tanto utilizamos como valores iniciais as temperaturas de Debye para uma liga similar, o $\text{TiMn}_{1,5}$ (ou $\text{Ti}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}$), cujos valores são:

$$\begin{aligned} \theta_D^{\text{metal}} &= 486 \text{ K} \\ & \quad (\text{TiMn}_{1,5}) \quad \quad \quad 4.4 \\ \theta_D^{\text{hidreto}} &= 287 \text{ K} \end{aligned}$$

- b) De cada espectro medido, utilizando a equação 2.41, obtivemos um espectro de frequências. Os espectros de frequên-

cias correspondentes ao hidreto foram todos somados, de modo a minimizar a flutuação estatística, obtendo-se um espectro único. O mesmo procedimento foi adotado para a liga não hidrogenada. Esse procedimento é possível de ser adotado, uma vez que o espectro de frequências representa uma propriedade fundamental da amostra, e não contém qualquer dependência com a temperatura ou ângulo nos quais foram medidos os espectros.

- c) A cada espectro assim obtido (um para o hidreto e outro para a liga metálica não hidrogenada) foi ajustado um espectro de Debye, variando-se a temperatura de Debye (corte na frequência máxima). O ajuste foi feito de maneira que ambos os espectros, aquele obtido a partir dos dados experimentais e o espectro de Debye calculado teoricamente, tenham a mesma área. Desse modo, é determinada uma nova temperatura de Debye, a qual irá substituir o valor estimado na etapa A do método iterativo, iniciando um novo ciclo.

Repete-se as etapas a, b e c até que o valor encontrado para a temperatura de Debye em uma iteração coincida com o valor encontrado na iteração anterior. No presente trabalho, foram necessárias apenas duas iterações.

Os espectros $Z'(\Delta E)$ obtidos são mostrados na figura 4.9. As barras verticais indicam os pontos experimentais com as respectivas estimativas dos erros, e a curva contínua é o resultado do ajuste de um espectro de Debye.

Observa-se nesses espectros a existência de um nível diferente de zero nas energias baixas e também na região

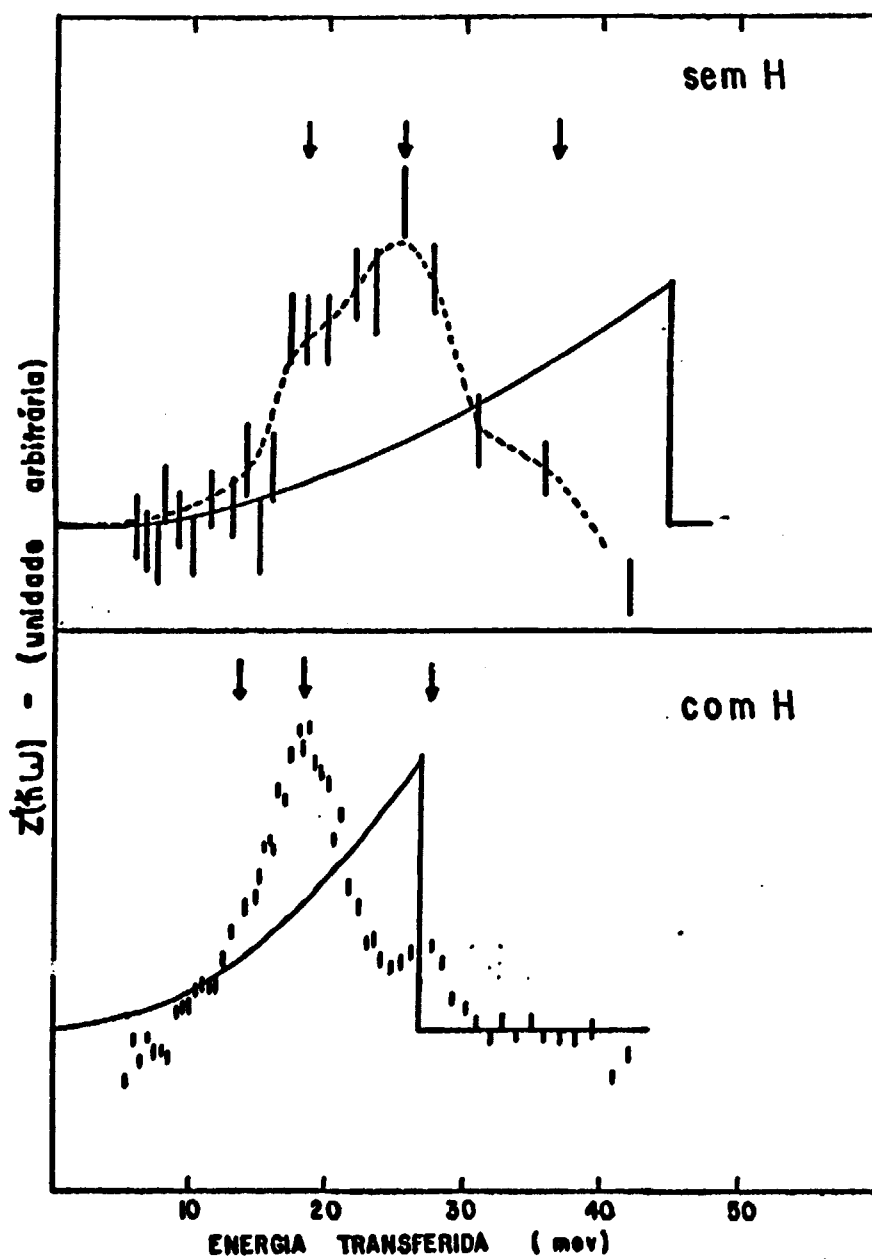


Figura 4.9 - Espectros de Frequência dos Modos de Banda da Liga Não Hidrogenada $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$ e do Hidreto Correspondente. Barras verticais = dados experimentais; linhas contínuas = espectros de Debye ajustados; linha pontilhada = alisamento do espectro. As setas representam posições de picos.

após o corte de Debye. A existência desse nível é devida à contribuição do espalhamento por multifonons, ao espalhamento múltiplo e ao fato da linha incidente não ser monocromática.

A principal contribuição é devida ao espalhamento múltiplo, pois para atenuar o problema da baixa intensidade de nêutrons espalhados na realização do experimento, utilizamos uma amostra com transmissão relativamente baixa (85%), aumentando a probabilidade de espalhamento múltiplo. Para levar esse efeito em consideração nos ajustes realizados na etapa c do método iterativo, adicionou-se um espectro plano ao espectro de Debye.

IV.3.1.2. Análise dos espectros de frequência

Utilizando os procedimentos descritos no item anterior, estimamos as temperaturas de Debye para a liga $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$ e para o hidreto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$, tendo obtido os valores seguintes:

$$\begin{aligned} \theta_D^{\text{metal}} &= 522 \pm 15 \text{ K} \\ & \qquad \qquad \qquad (Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn) \qquad \qquad 4.5 \\ \theta_D^{\text{hidreto}} &= 311 \pm 10 \text{ K} \end{aligned}$$

Observando os espectros da figura 4.9, notamos que ambos apresentam praticamente a mesma forma. O espectro correspondente à liga não hidrogenada apresenta três picos nas transferências de energia de 18, 25 e 37 meV enquanto que o espectro correspondente ao hidreto apresenta picos em 13, 18 e 28 meV. Em ambos os espectros a relação entre as intensidades dos três picos é aproximadamente a mesma.

Vemos assim que a introdução do hidrogênio na liga $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$, não altera substancialmente os modos normais de vibração dos átomos metálicos, ocorrendo somente um deslocamento do espectro para frequências aproximadamente 26% mais baixas, indicando a ocorrência de um relaxamento das forças de ligação intermetálicas. Esse fato é também observado pela diminuição da temperatura de Debye na hidrogenação.

Este resultado é de certa maneira esperado, já que a hidrogenação provoca apenas uma expansão em - 25% da rede cristalina metálica. Não existe nem mesmo uma variação na estrutura cristalina hexagonal da liga, havendo somente uma variação na relação dos parâmetros da rede cristalina c/a de 1,641 no caso da liga metálica para 1,631 no caso do hidreto, ou seja, uma deformação da célula unitária hexagonal por um fator de apenas 0,6%.

Não é possível identificar nenhum pico extra no espectro correspondente ao hidreto, que poderia ser atribuído a movimentos do hidrogênio decorrente de modos combinados de vibração dos átomos metálicos (veja item I.2.2.2).

Não nos empenhamos em analisar por completo os espectros de frequências dos modos normais de vibração do composto em estudo por considerarmos que qualquer modelo, como por exemplo o de Born-Von Karman, envolveria um número maior de parâmetros do que o que se poderia ajustar aos dados experimentais, ocasionando certamente uma ambiguidade de valores. Tal análise é em geral feita utilizando-se as relações de dispersão obtidas experimentalmente, as quais, como se sabe, possuem o maior número de informações possível de se obter a

respeito de modos normais de vibração, ao contrário do que ocorre com o espectro de frequências.

Para determinar as relações de dispersão para o composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$ e o hidreto correspondente, são necessárias amostras monocristalinas desses materiais, que são muito difíceis de se obter na prática. Além disso, no caso da amostra hidrogenada, tal experimento só é possível em baixas concentrações de hidrogênio, uma vez que a hidrogenação total pulveriza completamente a amostra.

Quanto aos picos observados nos espectros, vale comentar que esses possuem íntima relação com as relações de dispersão. Em geral, eles aparecem devido às partes planas das relações de dispersão, pois essas partes abrangem um intervalo grande da rede recíproca que contribue exclusivamente para o mesmo ponto do espectro de frequências.

Outra origem dos picos podem ser as anomalias que porventura existam nas relações de dispersão, anomalias essas, que são caracterizadas por uma flutuação das curvas de dispersão em torno de um valor do vetor de onda \vec{q} dos modos normais de vibração.

Por outro lado, essas singularidades encontradas nas relações de dispersão estão intimamente ligadas às constantes de força dos átomos metálicos. As constantes de força dependem tanto do número de átomos vizinhos envolvidos como também da direção de um átomo em relação a outros.

Colocado dessa maneira, fica mais evidente a difi

culdade de se tentar fazer alguma consideração sobre o possível comportamento das constantes de força a partir unicamente do espectro de frequências.

IV.3.2. Análise dos modos localizados

O estudo dos modos localizados do hidrogênio no composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ deve ser feito com base na análise do espectro de frequências, obtido a partir do espectro da seção de choque duplamente diferenciada, utilizando a equação 2.41, juntamente com as equações 2.40 e 2.44.a. Entretanto, por razões que ficarão claras adiante, em uma primeira etapa estudamos os modos localizados do hidrogênio a partir dos espectros em tempo de voo.

Quatro desses espectros são mostrados, como exemplo, nas figuras 4.7 e 4.8. Em todos os espectros em tempo de voo obtidos, nos vários ângulos e temperaturas, observamos a presença de três picos, os quais ficam evidenciados quando da aplicação de um processo de alisamento ("smoothing") aos dados experimentais. A linha contínua mostrada nas figuras 4.7 e 4.8 representa o resultado desse processo de alisamento que consiste essencialmente de um ajuste de um polinômio do segundo grau a cada grupo de 5 canais.

Baseados nesta observação, tentamos inicialmente ajustar a cada espectro em tempo de voo, a soma de três funções gaussianas, mantendo como parâmetros livres as posições, as larguras e as áreas das gaussianas. Um espectro plano, representado analiticamente por uma reta, foi somado às gaussias

nas para levar em conta a contribuição devida ao espalhamento múltiplo e ao espalhamento por multifonons.

Eram portanto onze parâmetros livres para um número de 48 pontos experimentais que se estendem entre os canais 33 e 80 do espectro de tempo de voo.

Não pudemos efetuar esse ajuste para todos os espectros pois o algoritmo de iteração utilizado não permite a convergência em situações em que a flutuação estatística é grande. Nas situações favoráveis no entanto, pudemos observar que as posições dos picos eram praticamente as mesmas nos diversos espectros, variando dentro de um canal, e suas larguras eram bastante semelhantes, ao redor de 5,5 canais.

Considerando esses fatos e para possibilitar um tratamento estatístico mais preciso, resolvemos realizar o ajuste em um espectro resultante da soma de todos os espectros obtidos. Esse procedimento foi adotado com a finalidade de determinar com maior precisão as posições dos três picos. Ao espectro resultante da soma, foi ajustada uma soma de três gaussianas de mesma largura e nesse caso os parâmetros livres utilizados foram em número de oito: três para as posições, três para as intensidades das gaussianas, um parâmetro que representa a largura das gaussianas e mais um parâmetro representando a base do espectro.

O resultado desse ajuste foi excelente pois o valor de χ^2 reduzido obtido foi 1,028. O resultado desse ajuste pode ser observado na figura 4.10, onde as barras verticais representam os pontos experimentais, a linha contínua represen

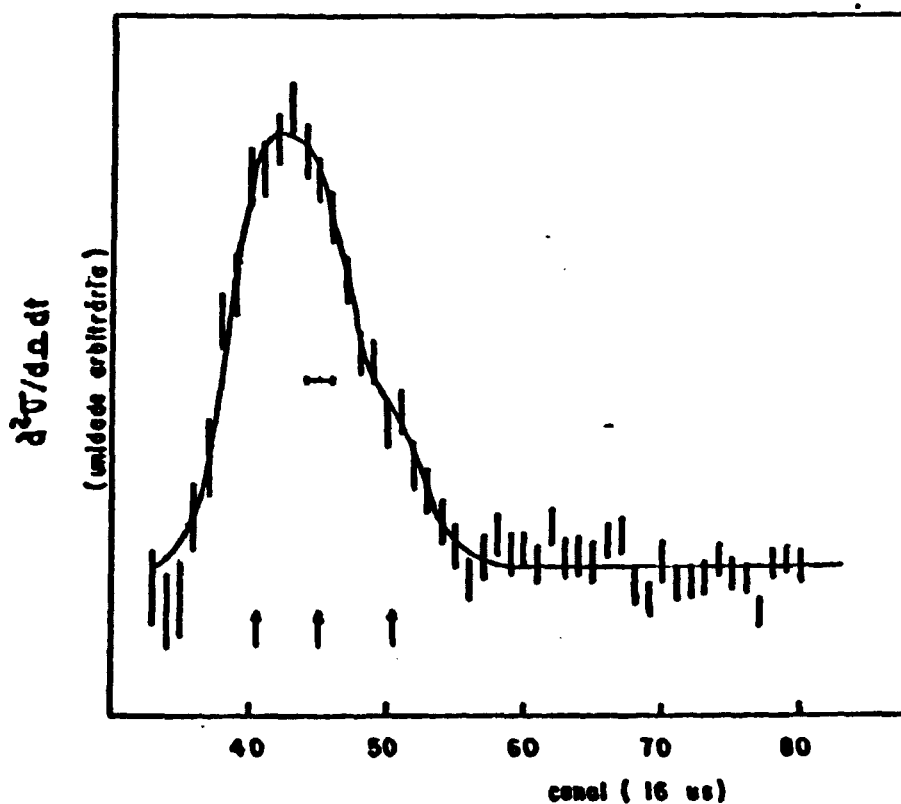


Figura 4.10 - Distribuição em Tempo de Voo da Secção de Choque Duplamente Diferenciada de Espalhamento de Nêutrons pelos Modos Localizados do Hidrogênio em $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$. Barras verticais = dados experimentais obtidos da soma de vários espectros; linha contínua = ajuste de três gaussianas; setas = posições das gaussianas; barra horizontal = largura da resolução do espectrômetro.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA ATÔMICA
I. P. E. N.

ta o ajuste feito com as três gaussianas, as setas verticais indicam as posições dos três picos e uma barra horizontal representa o alargamento devido à resolução do espectrômetro. Os valores dos parâmetros obtidos são mostrados na tabela 4.1, onde notamos que o alargamento dos picos é maior que a largura da resolução do espectrômetro.

Tabela 4.1 - Valores dos Parâmetros Obtidos pelo Ajuste de Três Gaussianas aos Pontos Representando os Modos Localizados do Hidrogênio no $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ - Espectro de $d^2\sigma/d\Omega dt$.

Gaussiana	Posição (canal)	Largura à 1/2 Altura (canal)	Intensidade Relativa (%)
1	$40,5 \pm 0,28$	$5,5 \pm 0,23$	43 ± 4
2	$45,0 \pm 0,37$	$5,5 \pm 0,23$	41 ± 4
3	$50,5 \pm 0,47$	$5,5 \pm 0,23$	16 ± 3
Largura da resolução = 3,8 canais			

Esses resultados se referem a dados obtidos à temperatura média de $67,4^\circ\text{C}$ no ângulo de espalhamento médio de $56,1^\circ$. Podemos determinar diretamente as intensidades relativas e as frequências correspondentes, utilizando a equação 2.44 e os resultados da tabela 4.1. Esses resultados são mostrados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Intensidades Relativas e Frequências dos Modos Localizados do Hidrogênio no $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$, Obtidas do Espectro de $d^2\sigma/d\Omega dt$.

Gaussiana	Posição (canal)	$h\nu$ (mev)	Intensidade Relativa (%)
1	40,5 \pm 0,28	129 \pm 5	71 \pm 7
2	45,0 \pm 0,37	102 \pm 5	24 \pm 3
3	50,5 \pm 0,47	80,3 \pm 5	5,0 \pm 1

Concluída esta análise preliminar, passamos para uma segunda etapa, correspondendo ao estudo dos modos localizados com base nos espectros de frequência.

Da mesma maneira que no item IV.3.1, vamos utilizar para a análise, o espectro de frequências resultante da soma dos espectros de frequência obtidos nos vários ângulos e temperaturas; como já foi dito, podemos adotar esse procedimento porque ao utilizarmos o espectro de frequência, eliminamos toda a dependência com a temperatura ou ângulo de espalhamento.

Quando se passa do espectro em tempo de voo para o espectro de frequências, ocorre uma deformação no espectro causada pelo fator de população, dado na equação 2.42. Esta deformação provoca um desvio das frequências no sentido de se obter frequências mais altas que as mostradas na tabela 4.2 e é tanto maior quanto maior for a largura das gaussianas. Como as larguras das gaussianas são maiores que a largura devida à resolução, julgamos que o desvio das frequências é devido aos modos de vibração e não devido simplesmente a um efeito experimental.

Outro efeito do fator de população quando se obtém o espectro de frequências, é realçar a intensidade dos picos de maior frequência, ao contrário do que ocorre com os picos de menores frequências. Se partirmos de um espectro em tempo de voo apresentando um pico relativamente menos intenso em frequências menores (canais maiores), observaremos no espectro de frequências esse pico com intensidade relativa ainda menor (compare tabela 4.1 com tabela 4.2).

Na figura 4.11 é mostrado o espectro de frequências do composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ na região característica dos modos de vibração localizados. Os pontos experimentais são indicados pelas barras verticais, as quais representam o erro estatístico.

Observamos nesse espectro apenas um pico bastante largo, em vez dos três picos identificados no espectro em tempo de voo, devido aos efeitos do fator de população. Nessas condições, não foi possível realizarmos o ajuste da soma de três gaussianas, mantendo todos os parâmetros livres.

O ajuste da soma das três gaussianas ao espectro de frequências, foi feito mantendo-se as posições das gaussianas, determinadas na etapa anterior, fixas. No entanto, devido ao efeito do desvio para frequências mais elevadas, foram necessários outros ajustes adotando-se outros valores para as posições das gaussianas, mas mantendo-os fixos em cada ajuste. O ajuste final foi escolhido pelo critério do menor valor de χ^2 obtido.

Os resultados do ajuste são apresentados na figura

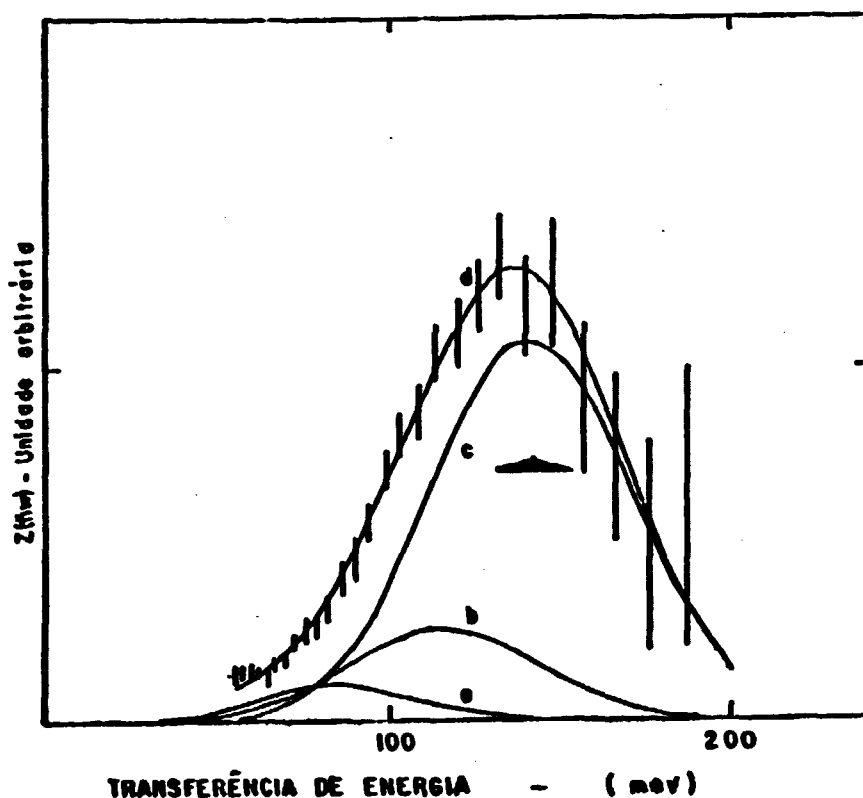


Figura 4.11 - Espectro de Frequências dos Modos Localizados do Hidrogênio em $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$. Barras verticais = dados experimentais; Curva d: resultado de ajuste de três gaussianas; Curvas a, b e c são as componentes da curva d; triângulo = largura da resolução do espectrômetro.

4.11, onde a curva contínua (d) representa o ajuste da soma de três gaussianas cujas componentes são as curvas a, b e c, também mostradas na figura. O pequeno triângulo representa a resolução do equipamento.

Apresentamos na tabela 4.3 os valores das gaussianas ajustadas ao espectro de frequências obtido experimentalmente. Os erros nas frequências foram estimados como sendo a menor variação que possibilita uma variação significativa do valor de χ^2 reduzido.

Tabela 4.3 - Intensidades Relativas e Frequências dos Modos Localizados do Hidrogênio no $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ Obtidos do Espectro de Frequências.

Gaussiana	Transferência de Energia $\hbar\omega$ (mev)	Intensidade Relativa %	Largura Total à Meia Altura Descontada a Resolução
1	141 ± 5	75 ± 7	
2	115 ± 5	18 ± 7	51 ± 9 mev
3	85 ± 5	6,5 ± 4	

Portanto, as medidas das secções de choque de espalhamento, na região dos modos localizados do hidrogênio no composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$, possibilitaram-nos identificar três bandas de frequências bastante largas e interpenetrantes. A interpretação desse resultado será feita nos próximos itens.

IV.3.2.1. A estrutura dos interstícios no $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$

Neste item determinamos as estruturas dos interstícios do composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ com a finalidade de correlacioná-las com os resultados obtidos no item anterior. Para tanto é necessário conhecer a estrutura cristalina da liga intermetálica.

Como mencionado anteriormente, esta liga possui a mesma estrutura $P6_3/mmc$ do $ZrMn_2$, havendo somente uma troca do Zr por $(Ti_{0,8}Zr_{0,2})$ e a substituição de um átomo de manganês

por cromo. Portanto, nossa análise dos tipos de interstícios existentes no composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ foi baseada na estrutura do $ZrMn_2D_3$, cujos interstícios ocupados pelo átomo de deutério foram determinados pela técnica de difração de nêutrons por Didisheim et al⁽¹⁶⁾.

Neste trabalho ficou estabelecido que existem três tipos de interstícios tetraédricos no $ZrMn_2D_3$, de acordo com os átomos que os constituem: interstícios formados por quatro átomos de manganês, interstícios formados por três átomos de manganês e um de zircônio e interstícios formados por dois átomos de manganês e dois de zircônio. Comprovou-se também que somente os interstícios do último tipo são ocupados por átomos de deutério.

Dos interstícios ocupados por deutério no $ZrMn_2$, existem 4 tipos distintos pela posição cristalográfica ocupada na rede cristalina e foram designados interstícios D_1 , D_2 , D_3 e D_4 , possuindo frações de ocupação distintas.

Na figura 4.12 apresentamos a célula unitária do $ZrMn_2$ e na figura 4.13, a disposição dos átomos de deutério em torno dos átomos de Zr, de acordo com os dados obtidos da referência (16). Existem 48 interstícios por célula unitária possíveis de serem ocupados pelo deutério, dos quais somente 36 são verdadeiramente ocupados. As frações de ocupação também podem ser observadas na figura 4.13.

— Como primeiro passo para determinar a forma dos interstícios no $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$, desenvolvemos um programa de

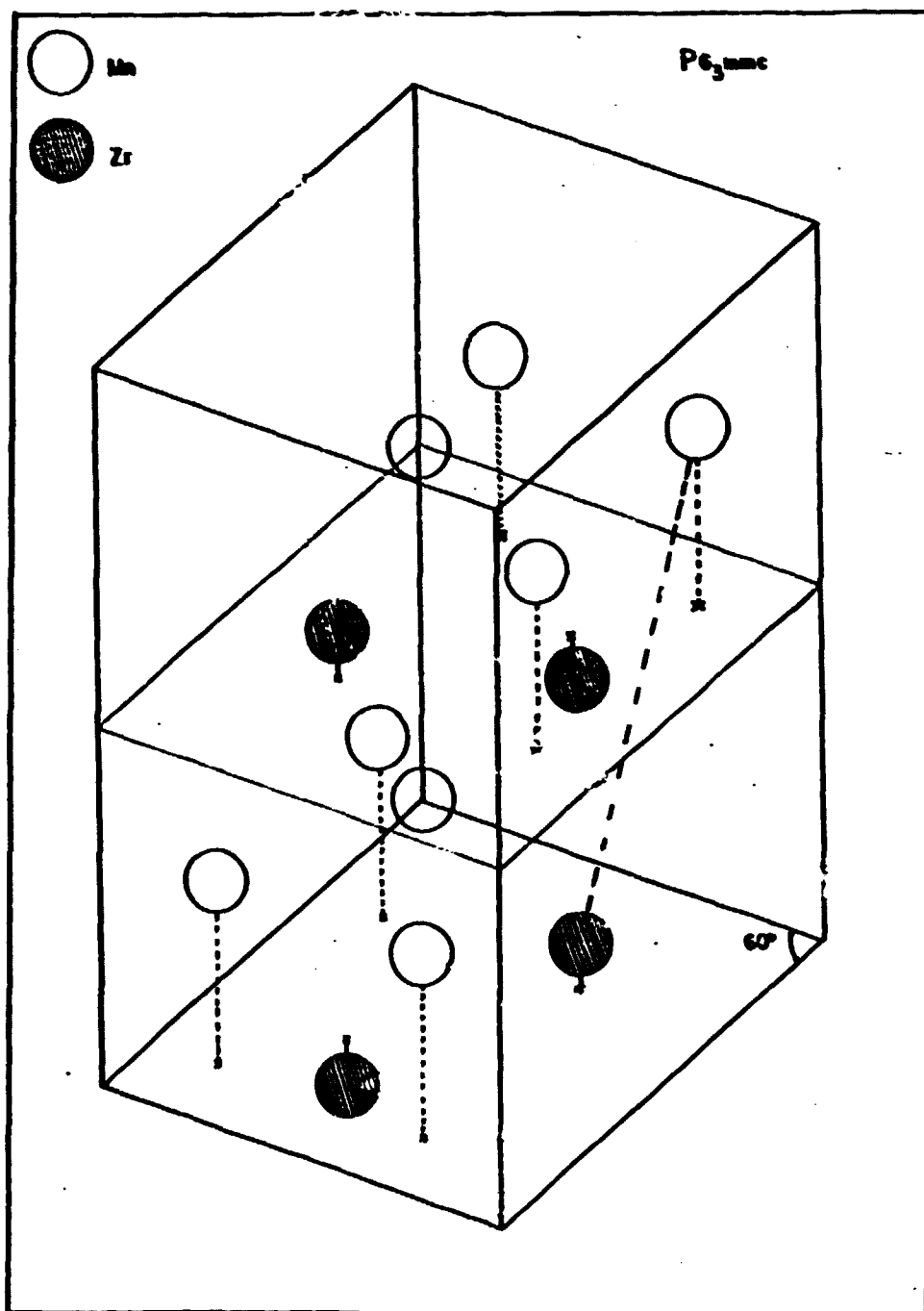


Figura 4.12 - Célula Unitária Hexagonal do ZrMn_2 .

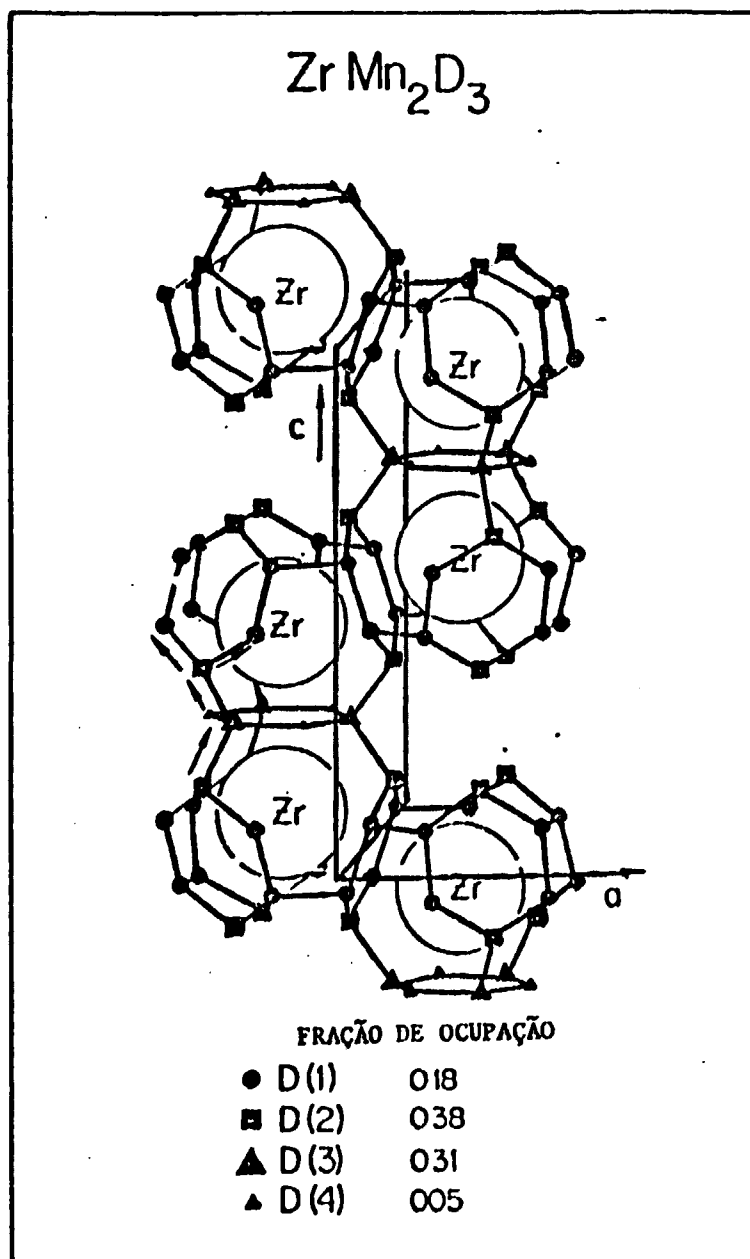


Figura 4.13 - Distribuição dos Átomos de Deutério no Composto ZrMn_2D_3 com as Respetivas Frações de Ocupação dos Diversos Tipos de Interstícios.

computador denominado "REDE TZCM", que tem por finalidade pesquisar as posições dos átomos metálicos mais próximos de um átomo de hidrogênio, com base nas posições cristalográficas atômicas obtidas do trabalho de Didisheim et al⁽¹⁶⁾. Utilizamos nesse programa os parâmetros da rede do $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$, ao invés dos parâmetros da rede do $ZrMn_2$. Além disso, convencionamos que o grupo atômico $Ti_{0,8}Zr_{0,2}$ fosse designado por "átomo do tipo Z" e o cromo ou manganês por "átomo do tipo M".

Dessa maneira conseguimos determinar a forma dos interstícios ocupados pelo hidrogênio no composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$, que são mostrados na figura 4.14.

Dos quatro interstícios, D_1, D_2, D_3 e D_4 , encontramos dois (D_3 e D_4) que são aparentemente iguais, pois possuem a mesma forma e as mesmas dimensões. A diferença entre ambos está na posição ocupada pelo átomo de hidrogênio no interior do interstício, resultando em uma distância média metal-hidrogênio diferente.

Os interstícios de maior simetria são D_3 e D_4 , pertencentes ao grupo pontual C_{2v} (mm), que é um grupo de simetria baixa, possibilitando que os três modos de vibração do hidrogênio sejam todos não degenerados⁽⁹⁶⁾. Os outros interstícios pertencem a grupos de simetria ainda menores.

No entanto, a diferença entre os diversos interstícios é muito pequena. Os interstícios D_3 ou D_4 possuem dois átomos do tipo M (Cr ou Mn) exatamente na metade das arestas do paralelepípedo, enquanto que no interstício do tipo D_2 , es

TIPO		distância H-Me média	grupo pontual
D1		0,406	E (1)
D2		0,412	Cs (m)
D3 ou D4		0,393 ou 0,385	C _{2v} (mm)

Figura 4.14 - Apresentação Geométrica dos Interstícios Ocupados por Hidrogênio no Composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$; Z = Ti ou Zr; M = Mn ou Cr; Dimensões em Angstroms.

ses átomos se encontram deslocados em relação à metade da aresta. Porém, esse deslocamento é muito pequeno, correspondendo a 4% da aresta. O mesmo fato ocorre para um dos átomos do tipo M no interstício σ_1 . Assim, apesar de não serem rigorosamente iguais em simetria, esses interstícios, considerando os erros usualmente envolvidos nas medidas dos modos localizados, podem ser considerados como pertencentes ao mesmo grupo de simetria pontual.

Por outro lado, as diferenças encontradas nas dimensões dos diversos tipos de interstícios são também pequenas, conforme pode ser observado na figura 4.14.

Como os interstícios pertencem praticamente ao mesmo grupo pontual e possuem dimensões praticamente iguais, podemos, em primeira aproximação, considerá-los como cristalograficamente equivalentes. Para fortalecer esta hipótese, fizemos os cálculos para determinar as frequências de vibração do hidrogênio nos diversos interstícios. A maneira como são feitos esses cálculos é mostrada no Apêndice A e os resultados são mostrados na tabela 4.4.

A constante de força, $k = 5 \times 10^4$ dina/cm, entre o hidrogênio e os átomos metálicos, foi escolhida de maneira que a maior frequência calculada fosse semelhante à maior frequência observada experimentalmente, ou seja, 141 mev.

Observamos na tabela 4.4 que as frequências resultantes não variam apreciavelmente ao se mudar o tipo de interstício, como já era esperado. Concluimos, portanto, que do ponto de vista da simetria e das dimensões dos interstícios, estes podem ser considerados como equivalentes.

Tabela 4.4 - Frequências de Vibração do Hidrogênio em Função do Tipo de Interstício.

Número do Modo de Vibração	Tipo de Interstício			
	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄
1	140,5	138,9	140,0	142,2
2	130,4	129,2	128,6	128,4
3	122,4	125,5	124,8	122,6

Frequências em meV ($h\nu$)

Resta agora considerar a composição dos interstícios. Se no lugar dos átomos do tipo Z, considerarmos a mistura sólida de Ti e Zr, encontramos três tipos de interstícios, diferentes em composição atômica, apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Interstícios Diferentes em Composição e Respetivas Percentagens de Ocorrência.

Tipo do Interstício	Percentagem de Ocorrência
TiTiCrMn	64%
TiZrCrMn	32%
ZrZrCrMn	4%

Estes interstícios são diferentes em composição de átomos de Ti e Zr. Como esses átomos possuem raios diferentes

(o raio do átomo de Zr é cerca de 30% maior que o raio do Ti) é de se esperar que os interstícios sejam diferentemente distorcidos, dependendo da composição.

IV.3.2.2. Interpretação do espectro de frequência dos modos localizados

As frequências dos três modos de vibração para cada interstício, apresentadas na tabela 4.4, estão menos espaçadas que os 50 meV de largura observada dos picos no espectro de frequências dos modos localizados do hidrogênio no composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$. Dessa maneira, supomos inicialmente que cada pico experimental contenha três modos de vibração.

As percentagens de ocorrência dos diversos tipos de interstícios, mostradas na tabela 4.5, concordam aproximadamente com as intensidades dos três picos observados, dadas na tabela 4.3.

Esses dois fatos, ou seja, que cada pico aparentemente possui três modos de vibração e que as intensidades dos picos concordam aproximadamente com as ocorrências dos três tipos de interstícios, nos sugerem, de imediato, que a estrutura observada experimentalmente é devida à composição dos interstícios.

Podemos então associar a maior energia de vibração, que é 141 meV, ao interstício $TiTiCrMn$, a energia de 115 meV ao interstício $TiZrCrMn$ e a menor energia, de 85 meV ao interstício rico em zircônio.

Tentamos obter uma explicação para o fato das intensidades não concordarem, dentro dos erros experimentais, com as ocorrências dos três tipos de interstícios, ou seja, a intensidade do pico de maior frequência é maior que a ocorrência correspondente enquanto que a intensidade do pico na frequência média de 115 mev é menor que a ocorrência do interstício TiZrCrMn. Isto nos sugere que um dos modos de vibração deste interstício poderia estar deslocado para a banda de maior frequência.

Sabe-se, da teoria de grupos⁽⁹⁶⁾, que quanto maior é a assimetria de um interstício tetraédrico, maior é a diferença entre as frequências dos três modos de vibração; em interstícios simétricos (tetraedros regulares), as três frequências se degradam em uma única frequência, dando origem à degenerescência.

O interstício do tipo TiZrCrMn é o mais assimétrico dentre os três por possuir dois átomos diferentes, Ti e Zr, ao invés de dois átomos iguais Ti e Ti ou Zr e Zr como nos outros dois interstícios. É de se esperar que as frequências dos três modos normais de vibração para o interstício TiZrCrMn sejam mais espaçadas que as frequências correspondentes nos dois outros interstícios. A maior separação entre as frequências no interstício TiZrCrMn, deslocaria um dos modos para a banda de alta energia no espectro de frequências observado.

Baseados nessa hipótese, calculamos as intensidades esperadas no caso de um modo de vibração do interstício TiZrCrMn ser deslocado para a região do espectro correspon

te aos modos de vibração do interstício TiTiCrMn. Os resultados podem ser observados na tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Intensidades Esperadas no Caso de um Modo de Vibração ser Deslocado para a Banda de Altas Frequências.

Pico	Modos de Vibração	Intensidade Relativa Esperada (%)
1	3 do (TiTiCrMn) + 1 do (TiZrCrMn)	$64 + 32/3 = 74,6$
2	2 do (TiZrCrMn)	$32 - 32/3 = 21,3$
3	3 do (ZrZrCrMn)	4

Os resultados observados para as intensidades esperadas assim obtidas, concordam melhor com os resultados experimentais (veja tabela 4.3).

O fato mais marcante dos resultados obtidos neste item é a correlação existente entre os picos observados experimentalmente e a composição dos interstícios encontrados. Além disso, a partir do estudo realizado, atribuímos a maior frequência ao interstício composto por átomos de titânio enquanto que a menor frequência é devida ao interstício rico em zircônio. Podemos então concluir que interstícios ricos em zircônio possuem uma distância metal-hidrogênio maior que os interstícios ricos em titânio. Átomos maiores como zircônio, expandem localmente a rede cristalina, afastando os átomos metá

licos vizinhos, produzindo uma cavidade maior para o átomo de hidrogênio.

A distância média metal-hidrogênio no composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ é de $0,40 \text{ \AA}$ e proporções maiores de Ti tendem a diminuir a distância média metal-hidrogênio devido ao fato do raio atômico do Ti ser menor que o do Zr.

O composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ é um composto relativamente instável (libera hidrogênio facilmente) e proporções maiores que 80% de Ti, não permitiram a absorção de hidrogênio.

Podemos concluir então que a razão pela qual o TiH_2 não absorve hidrogênio é o fato de possuir cavidades muito pequenas para o átomo de hidrogênio e além disso, que a distância metal-hidrogênio mínima necessária para a absorção de hidrogênio é da ordem de $0,40 \text{ \AA}$.

Este resultado concorda com as observações feitas por Lundin et al⁽⁵⁸⁾, que estudaram os compostos da família do ZrNi (TiFe). Nesse trabalho foi realizado um estudo comparativo das distâncias metal-hidrogênio encontradas em um grande número de hidretos da família do ZrNi, onde observou-se que a menor distância encontrada foi de $0,37 \text{ \AA}$.

Podemos concluir que a distância metal-hidrogênio mínima, da ordem de $0,4 \text{ \AA}$, é válida para hidretos da família das fases de Laves da mesma maneira como na família do ZrNi e que estruturas que apresentem cavidades menores que este valor não apresentam condições de absorver hidrogênio.

IV.4. Análise do Espalhamento Quase-Elástico

A análise do espalhamento quase-elástico requer a determinação do alargamento do pico quase-elástico provocado por movimentos difusivos, ou mais explicitamente no nosso caso, pelos movimentos localizados rápidos. A análise da dependência do alargamento com o vetor de espalhamento \vec{Q} nos fornece informações sobre os detalhes dos movimentos enquanto que a dependência com a temperatura nos fornece a energia de ativação para o processo de difusão.

Para a determinação dos alargamentos partimos do espectro de feixe incidente na amostra, ou seja, do espectro obtido sem a amostra e com o espectrômetro posicionado a zero graus. Esse espectro já foi mostrado anteriormente, na figura 3.4.

O espectro de feixe incidente não representa o espalhamento puramente elástico devido à geometria do espectrômetro utilizada para sua determinação ser diferente em relação ao arranjo diferencial (veja figura 3.10), ou seja, o espectro de feixe incidente aparece menos alargado do que o devido à resolução do espectrômetro para medidas diferenciais por não estar influenciado pela contribuição mais importante da resolução que é a varredura das placas do "chopper" na superfície da amostra.

Nessas condições, para determinar o espectro que representa alargamento nulo da linha quase-elástica, realizamos uma convolução numérica de uma função gaussiana de área unitária

ria, com o espectro de feixe direto normalizado para área unitária. A convolução foi feita pelo programa de computador de nominado "CONVGAUS", que utiliza o método de Simpson para integração numérica, com o qual utilizamos 8 intervalos de integração por canal de 16 μ s. Esse programa realiza as integrações necessárias para a convolução e fornece na saída uma biblioteca com vários espectros convoluídos, diferindo na largura da gaussiana.

Uma vez realizadas as convoluções, fizemos o ajuste por mínimos quadrados, utilizando o programa AMINQ, dos espectros convoluídos com o espectro obtido da amostra de vanádio à temperatura ambiente num ângulo de espalhamento de 45° . Os parâmetros livres de cada ajuste foram a intensidade do espectro convoluído e três parâmetros de uma parábola representando as contagens de fundo. A parábola no caso, é necessária uma vez que temos a contribuição do espalhamento inelástico juntamente com o espalhamento elástico no vanádio.

Dessa maneira escolhemos o espectro convoluído, como representante do alargamento nulo, aquele que resultou em um ajuste com o menor valor de χ^2 . O resultado desse ajuste é mostrado na figura 4.15, onde temos os pontos experimentais obtidos da medida do vanádio e a linha cheia representando o ajuste obtido.

Para a análise dos alargamentos dos espectros obtidos do $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$, um procedimento análogo foi adotado. Primeiramente realizou-se a convolução do espectro obtido anteriormente, que representa alargamento nulo, com uma função

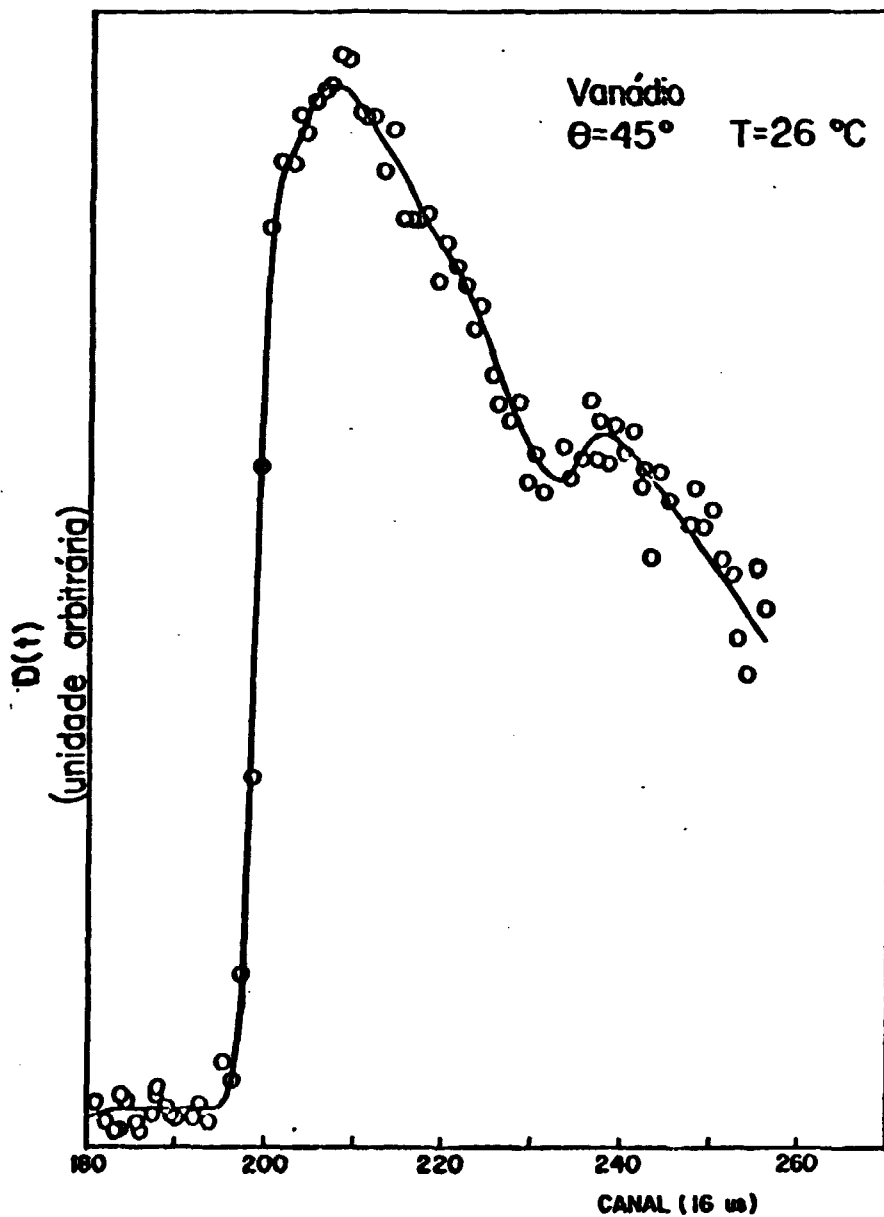


Figura 4.15 - Distribuição dos Nêutrons Espalhados pelo Vanádio na Região do Espalhamento Elástico. Círculos = dados experimentais; Curva contínua = resultado de ajuste de um espectro incidente convolvido com gaussiana.

que é aproximadamente igual a uma função lorentziana de área unitária e largura Γ :

$$\frac{d^2\sigma_{\text{conv}}}{d\Omega dE'} = \frac{\sigma_s}{4\pi} \frac{A}{r} e^{-2W(\vec{Q})} \int S(E_0) \frac{\sqrt{E}}{\sqrt{E_0}} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (E - E_0)^2} dE_0 \quad 4.6$$

onde $S(E_0) \equiv$ espectro de alargamento nulo

$A =$ intensidade do espectro medido

e os outros termos já foram definidos previamente

A rigor o fator de Debye-Waller é função da energia dos nêutrons e deveria se encontrar no interior da integral em 4.6. No entanto, sua contribuição, para um dado valor de E , se resume a valores de E_0 próximos de E devido à pequena largura da lorentziana. Neste intervalo podemos considerar o fator de Debye-Waller constante e colocá-lo fora da integral, simplificando bastante os cálculos. O mesmo raciocínio poderia ser adotado para a razão $\sqrt{E} / \sqrt{E_0}$ que no entanto foi mantido no interior da integral por não acarretar dificuldades na integração numérica.

Em termos de canais, que é a variável com a qual foram realizados todos os cálculos, a integral em 4.6 se transforma em:

$$I(c) = \int \frac{f_0(c_0)}{f^4(c)} S(c_0) \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + 2.689 \times 10^9 \left[\frac{1}{f^2(c)} - \frac{1}{f^2(c_0)} \right]^2} dc_0 \quad 4.7$$

$$\text{com } f(c) = (c - 0,5) \Delta t - \Delta t + 1$$

$$f_0(c_0) = (c_0 - 0,5) \Delta t_0 - \Delta t_0 + 1$$

c = canal do espectro convoluído

c_0 = canal do espectro de alargamento nulo

Δt \equiv largura de canal em μs do espectro medido

Δt_0 \equiv largura de canal em μs do espectro de largura nula

Foi desenvolvido um programa de computador, denominado "CONVLORNTZ" que efetua a integração 4.7 pelo método de Simpson, semelhantemente ao programa "CONVGAUS". Observou-se no entanto que esse método não possibilita resultados satisfatórios devido ao fato da largura do espectro convoluído, de alguma maneira, depender do intervalo de integração numérica apesar de ter sido tomado o cuidado de se efetuar as somas no computador, sempre em ordem crescente das parcelas.

O problema aparece porque para valores de Γ pequenos, em geral $< 20 \mu ev$, o intervalo de integração se torna comparativamente grande.

Assim, desenvolvemos um método de realizar a integração 4.7 que é válido para quaisquer larguras Γ , mesmo as menores.

O método se baseia no fato do espectro de alargamento nulo ser na realidade um histograma em canais de comprimento Δt . Em cada intervalo entre dois canais consecutivos, $S(c_0)$ é constante e pode ser retirado da integral 4.7. A integral restante pode ser calculada exatamente para um intervalo de integração correspondente a c_0 . Chamemo-lá $L(c, c_0^i)$, onde i representa o i -ésimo canal de $S(c_0)$. Portanto a integral 4.7 se transforma simplesmente em uma soma exata:

$$I(c) = \sum_i S(c_0^i) L(c, c_0^i) \quad 4.8$$

Com este método obtemos espectros alargados no intervalo de $\Gamma = 1 \mu\text{ev}$ a $50 \mu\text{ev}$, que serviram posteriormente para serem ajustados aos dados experimentais.

Tentamos inicialmente ajustar aos dados experimentais duas componentes, ou seja, a soma de dois espectros, um alargado pela função lorentziana e outro com alargamento nulo. O primeiro representaria alargamento devido ao movimento localizado rápido e o segundo representaria o alargamento, muito menor ($\sim 0,5 \mu\text{ev}$), devido ao movimento de difusão do átomo de hidrogênio. Espera-se que a componente larga tenha largura independente de Q e sua intensidade varie de acordo com a equação 2.50. A dependência da largura dessa componente com a temperatura permite estimar o valor da energia de ativação, que no caso é esperado ser a mesma daquela obtida no estudo anterior sobre a difusão do hidrogênio no $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMnH}_3$ (70).

No entanto não logramos êxito nesses ajustes. A dificuldade está no alargamento muito pequeno, mesmo da componente de largura maior, fazendo com que não seja possível observá-lo, nem mesmo quando tentamos ajustar uma única componente. A largura natural do espectro de alargamento nulo (resolução) é de $150 \mu\text{ev}$, sendo portanto praticamente impossível observar alargamentos menores que $10 \mu\text{ev}$.

Um único espectro, correspondente a medida realizada com a amostra à temperatura de 125°C e ângulo de espalhamento de 86° demonstrou possuir alargamento suficientemente

grande de maneira a permitir sua observação, num ajuste de uma única componente. Apresentamos nas figuras 4.16 e 4.17, dois espectros, um não alargado e outro com largura de 15 μev obtido com a amostra nas condições mencionadas. Observa-se visualmente o alargamento notando-se que neste caso a subida do degrau apresenta uma curvatura maior ao mesmo tempo em que diminui o efeito da corcova devida ao degrau do chumbo, já no final da subida do degrau do berílio.

Apresentamos na tabela 4.7 os resultados obtidos para os alargamentos em vários ângulos de espalhamento com a amostra à temperatura de 125°C, ajustando-se uma única componente.

Tabela 4.7 - Alargamentos da Linha Quase-elástica para $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMnH}_3$, para Vários Ângulos de Espalhamento, à Temperatura de 125°C - Ajuste de uma Única Componente.

Ângulo de Espalhamento	$Q(\text{Å}^{-1})$	$2\pi/Q$ (Å)	Largura (μev)
45	1,2	5,2	3 ± 7
65	1,7	3,7	2 ± 7
86	2,1	3,0	15 ± 6

Na tabela 4.7 apresentamos também os alargamentos em função da grandeza $2\pi/Q$, que dá a região do espaço observada experimentalmente na função de correlação $G(\vec{r}, t)$. Essa região do espaço é geralmente denominada "janela de observação" ("window") conforme discutido no item II.9.

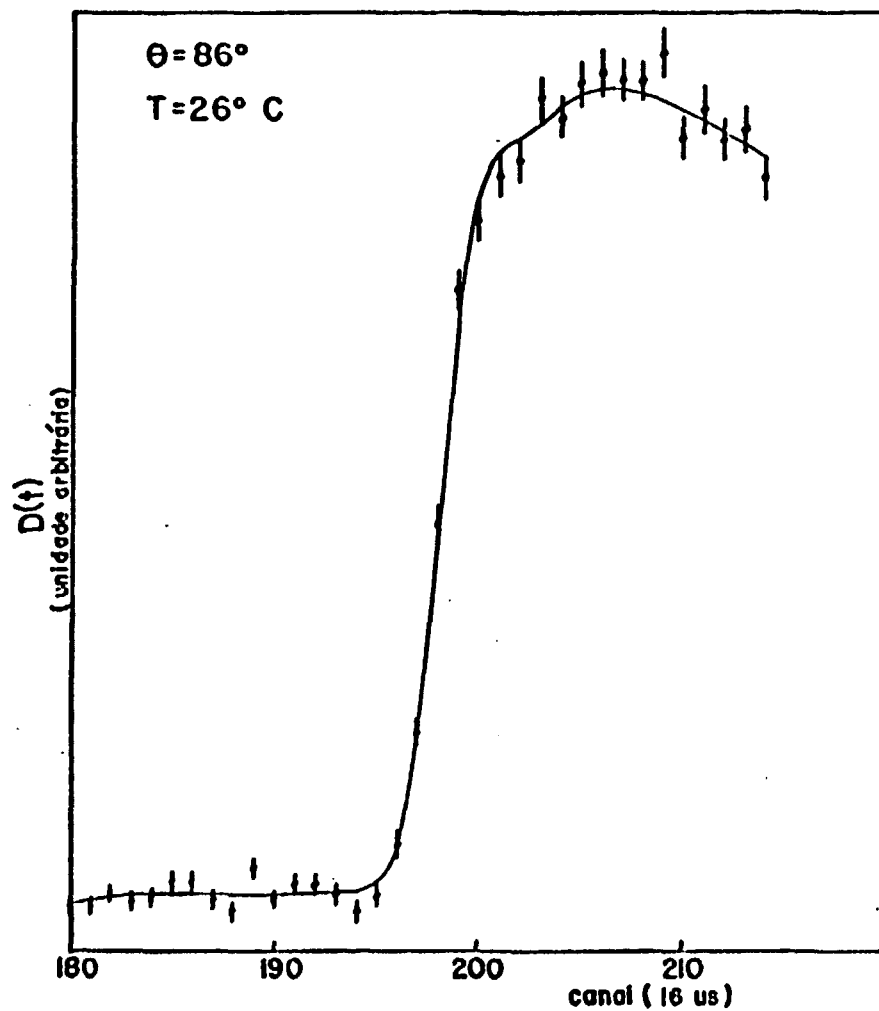


Figura 4.16 - Espectro de Nêutrons Espalhados pelo Hidrogênio no Composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ na Região do Espalhamento Quase-elástico. Barras Verticais = dados experimentais; Linhas contínuas = resultado de ajuste de espectro incidente duplamente convoluido com gaussiana e lorentziana.

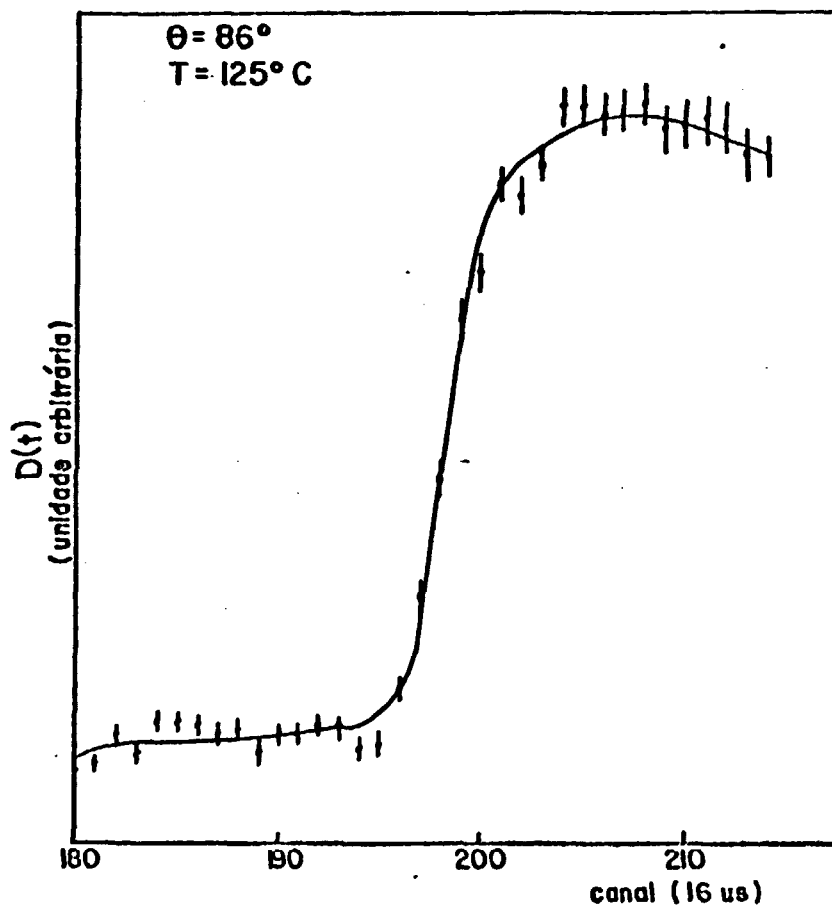


Figura 4.17 - Espectro de Nêutrons Espalhados pelo Hidrogênio no Composto $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMnH}_3$ na Região do Espalhamento Quase-elástico. Barras Verticais = dados experimentais; Linhas contínuas = resultado de ajuste de espectro incidente duplamente convoluido com gaussiana e lorentziana.

Como pode ser observado nos resultados obtidos, obtivemos alargamento para a situação na qual a "janela de observação" é de 3 \AA , semelhante à distância média de saltos para a difusão, $\lambda = (2,8 \pm 4) \text{ \AA}$, obtida em trabalho anterior⁽³⁶⁾. Para as situações nas quais as janelas de observação são maiores que a distância de salto, não pudemos observar alargamentos porque esses são menores do que o limite para observação com o nosso espectrômetro.

Atribuimos esse alargamento como sendo decorrente de movimentos localizados rápidos (movimentos de vai-vem) do átomo de hidrogênio em torno de uma distância média de saltos no decorrer da difusão do hidrogênio. Em outras palavras, o átomo de hidrogênio realiza vários movimentos rápidos de vai-vem no decorrer de sua difusão, dificultada pelo fato das posições intersticiais estarem na maioria ocupadas por átomos de hidrogênio.

O alargamento encontrado de 15 \mu ev é cerca de 30 vezes maior que o alargamento de $0,5 \text{ \mu ev}$ encontrado no estudo sobre a difusão do hidrogênio⁽⁷⁰⁾. Assim, a frequência de saltos no movimento localizado rápido é cerca de 30 vezes maior que a frequência média de saltos encontrada na difusão do hidrogênio no composto $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{CrMnH}_3$. No entanto essa comparação é apenas uma estimativa grosseira, uma vez que não conseguimos separar a componente larga do espectro; o alargamento observado de 15 \mu ev é resultante da composição de uma componente estreita e uma componente larga e sendo assim é esperado que a largura dessa última seja maior que 15 \mu ev .

Não conseguimos caracterizar totalmente o movimento

localizado rápido do hidrogênio no composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$, o que teria sido possível se conseguíssemos separar a componente de maior alargamento e comparar sua intensidade com a prevista na equação 2.50. Foi-nos possível, no entanto, detectar a existência desses movimentos.

A existência desses movimentos no composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ foi sugerida em trabalho anterior, quando foi observada uma anomalia do fator de Debye-Waller em função da temperatura da amostra⁽⁷⁰⁾. Nossos resultados corroboram portanto resultados obtidos anteriormente.

CAPÍTULO V

V. CONCLUSÃO

Nesta tese estudamos as vibrações e os movimentos localizados rápidos do hidrogênio no composto armazenador $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$, utilizando a técnica de espalhamento incoerente de nêutrons lentos.

Do estudo dos modos de banda, pudemos constatar que a densidade de estados das vibrações metálicas não muda ao se efetuar a hidrogenação da amostra metálica. Ocorre apenas um desvio da ordem de 25% da densidade de estados no sentido de frequências baixas, ocasionado pela expansão da rede cristalina metálica com a introdução do hidrogênio e consequente distorção das forças de ligação intermetálicas.

Pudemos, também nesse estudo, estimar as temperaturas de Debye da liga metálica e do hidreto correspondente, como sendo respectivamente, $(522 \pm 15)K$ e $(311 \pm 10)K$.

O estudo dos modos localizados de vibração do hidrogênio, possibilitou-nos obter resultados mais originais. Obtivemos uma distribuição que consiste de três picos de 50 meV de largura à meia altura nas energias de 85,115 e 141 meV. Essa distribuição pode ser explicada como sendo devida a três interstícios diferentes em composição de átomos de Ti e Zr, sendo os interstícios, sob outros aspectos, equivalentes. A relativamente grande largura dos picos pode ser explicada como sendo devida principalmente ao fato da existência de vários modos de vibração não degenerados para cada pico. Outra contribuição para a largura dos picos é a desordem estrutural decorrente da solução sólida entre Ti e Zr.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
 INSTITUTO DE FÍSICA
 CAIXA DE CORREIO 247
 SÃO CARLOS - SP

As composições distintas dos interstícios oferecem cavidades de dimensões diferentes para o átomo de hidrogênio, sendo tanto maiores quanto maiores forem os átomos que compõem os interstícios. A cavidade mínima é tal que a distância metal-hidrogênio seja da ordem de $0,4 \text{ \AA}$. A razão pela qual TiMn_2 não absorve hidrogênio é que este composto oferece cavidades com dimensões menores que esse valor mínimo.

Podemos afirmar que estendemos o conceito da cavidade mínima para a família dos hidretos do tipo fase de Laves AB_2 , antes conhecido para a família do ZrNi , e estabelecido a partir de estudos comparativos de distâncias metal-hidrogênio, obtidas de análises estruturais (58).

Apesar de não ter sido possível caracterizar totalmente os movimentos localizados rápidos do hidrogênio no decorrer de sua difusão, estes foram detetados através da observação de um alargamento, comparativamente grande, da linha quase-elástica, para valores grandes da transferência da quantidade de movimento Q . Esse alargamento foi observado para valores de Q que correspondem a uma janela de observação da ordem de uma distância de salto, ou $l \approx 3 \text{ \AA}$. Este resultado corrobora estudos anteriores sobre a difusão do hidrogênio nesse composto (70).

No caso específico dos movimentos do átomo de hidrogênio no composto estudado, foram essas as contribuições dessa tese. Existem outras contribuições que podemos mencionar: a introdução de um novo método de análise da linha quase-elástica, que permite a observação de alargamentos até da ordem de $10 \text{ } \mu\text{ev}$, bem como a utilização de um método simples e preci-

so para determinar a curva de transmissão do "chopper", sem mencionar a implantação de um sistema de programas de computador que permite a análise de resultados em trabalhos futuros.

Outra contribuição refere-se à ampla pesquisa bibliográfica exposta no Capítulo I desta tese e que situa o estado da arte no estudo dos movimentos do hidrogênio absorvido em metais, que julgamos ser de relevante utilidade para pesquisadores que porventura estudem esses sistemas futuramente.

Quanto a trabalhos futuros na área de hidretos metálicos temos a dizer que devemos nos restringir ao espalhamento inelástico, particularmente na região dos modos localizados, uma vez que não é possível estudar movimentos difusivos do hidrogênio em ligas metálicas com o espectrômetro de filtro de berílio-tempo de voo.

Dois trabalhos são possíveis de se realizar, de imediato. Num deles, seria utilizado o próprio composto $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$ com concentrações variáveis de hidrogênio, de maneira a observar os interstícios preferencialmente ocupados em função da concentração do hidrogênio. Espera-se que interstícios do tipo $ZrZrCrMn$ sejam ocupados antes dos interstícios do tipo $TiTiCrMn$.

A outra pesquisa que julgamos interessante é estudar o composto $Ti_{1,2}Mn_{1,8}$. Nesse caso a solução sólida se dá nos átomos do tipo B, se tomarmos como base a liga AB_2 . Este caso é de interesse, pois a diferença entre Ti e Mn não é devida ao tamanho dos dois átomos, mas às propriedades químicas distintas.

APÊNDICE A - CÁLCULO DAS FREQUÊNCIAS DOS MODOS LOCALIZADOS

A energia potencial devido a interação entre um átomo de hidrogênio e um átomo de metal é dada por:

$$U = \frac{1}{2} k (d - d_0)^2$$

onde $(d - d_0)$ = distância metal hidrogênio

k = constante de força

Em termos explícitos temos:

$$U = \frac{1}{2} k \left\{ \left[(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2 \right]^{1/2} - \left[x_0^2 + y_0^2 + z_0^2 \right]^{1/2} \right\}^2$$

onde x_0 , y_0 e z_0 = coordenadas do átomo de metal

x , y e z = coordenadas do átomo de hidrogênio

As constantes de força direcionais são obtidas fazendo-se:

$$k_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \bigg|_{\substack{x_i=0 \\ x_j=0}} = k \frac{x_{0i} x_{0j}}{x_0^2 + y_0^2 + z_0^2}$$

onde $x_{i,j,k}$ = x, y, z

k_{ij} = força atuando no hidrogênio, na direção i , ao se deslocar o átomo de hidrogênio na direção j .

Para se obter as forças devido a um interstício, basta somar para todos os átomos que o compõem:

$$k_{ij} = k_{ij}^{\text{metal 1}} + k_{ij}^{\text{metal 2}} + k_{ij}^{\text{metal 3}} + k_{ij}^{\text{metal 4}}$$

As frequências são obtidas, resolvendo-se o sistema:

$$\begin{vmatrix} k_{xx} - \omega^2 & k_{xy} & k_{xz} \\ k_{yx} & k_{yy} - \omega^2 & k_{yz} \\ k_{zx} & k_{zy} & k_{zz} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACHARD, J.C.; LARTIGUE, C.; PERCHERON-GUMGAN, A. Hydrogen mobility in LaNi_5 hydride and its aluminum and manganese substituted hydrides. J. Less-Common Met., 88:89-96, 1982.
2. AMARAL, L.Q.; VINHAS, L.A.; RODRIGUEZ, C.; HERDADE, S.B. Certain aspects of the calibration and resolution of slow neutron spectrometers. Nucl. Instrum. Methods, 63:13-22, 1968.
3. AMARAL, L.Q. Estudo de um método para calibrar e determinar a resolução de espectrômetros para nêutrons lentos: aplicação num espectrômetro de tempo de voo. São Paulo, 1969. (Dissertação de mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo).
4. AMARAL, L.Q. Estudos dos movimentos atômicos do t-butanol por espalhamento de nêutrons lentos. São Paulo, 1972, (Tese de doutoramento, Instituto de Física, Universidade de São Paulo).
5. BEG, M.M.; ROSS, D.K. The quasielastic scattering of cold neutrons from the β -phase of palladium hydride. J. Phys., C (London). Solid State Phys., 3:2487-500, 1970.

6. BENHAM, M.J.; BROWNE, J.D.; ROSS, D.K. Inelastic neutron scattering from ZrNi₁₁. J. Less-Common Met., 103:71-80, 1984.
7. BLAESSER, G.; PERETTI, J.; TOTH, G. Theory of localized vibrations of interstitial atoms in bcc lattices. Phys. Rev., 171 (3):665-73, 1968.
8. BÖHRER, W.; FURRER, A.; HÄLG, W.; SCHLAPBACH, L. Low-energy excitations of hydrogen and deuterium in LaNi₅. J. Phys., F(London). Met. Phys., 9(7):L141-3, 1979.
9. CASELLA, R.C. Theory of neutron scattering of hydrogen in metals involving transitions to excited tunnel-split states. Phys. Rev., B: Condens. Matter, 24(6):2913-20, 1981.
10. CHUDLEY, C.T. & ELLIOTT, R.J. Neutron scattering from a liquid on a jump diffusion model. Proc. Phys. Soc., 77:353-61, 1961.
11. CIRACI, S.; BUTZ, R.; OELLIG, E.M.; WAGNER, H. Chemisorption of hydrogen on the Si(100) surface: monohydride and dihydride phase. Phys. Rev., B, 30(2):711-20, 1984.
12. COUCH, J.G.; HARLING, O.K.; CLUNE, L.C. Structure in the neutron scattering spectra of zirconium hydride. Phys. Rev., B, 4(8):2675-81, 1971.

13. DHAWAN, L.L. & PRAKASH, S. Optical-phonon-assisted hydrogen diffusion in metal hydrides. Phys. Rev., B, 28(12):7294-307, 1983.
 14. DHAWAN, L.L. & PRAKASH, S. Quantum diffusion of hydrogen isotopes in copper. J. Phys., F (London). Met. Phys., 14:2329-42, 1984.
 15. DHAWAN, L.L. & PRAKASH, S. Acoustic-phonon assisted hydrogen diffusion in metal hydrides. Phys. Rev., B, 29(6):3661-70, 1984.
 16. DIDISHEIM, J.J.; YVON, K.; SHALTIEL, D. The distribution of the deuterium atoms in the deuterated hexagonal laves-phase CrMn_2D_3 . Solid State Commun., 31:47-50, 1979.
 17. EISENHAEUER, C.M.; PELAH, I.; HUGHES, D.J.; PALEVSKY, H. Measurement of lattice vibration in vanadium by neutron scattering. Phys. Rev., 109(4):1046-52, 1958.
 18. EWENS, J.; HARRIS, I.R.; ROSS, D.K. A proposed method of hydrogen isotope separation using palladium alloy membranes. J. Less-Common Met., 89:407-14, 1983.
 19. FLANAGAN, T.B. & OATES, W.A. Thermodynamics of metal/hydrogen systems. Ber. Bunsenges., 76(8):706-13, 1972.
-

20. FLYNN, C.P. & STONEHAM, A.M. Quantum theory of diffusion with application to light interstitials in metals. Phys. Rev., B, 1(10):3966-78, 1970.
 21. FREUDENBERG, U. & GLÄSER, W. A new pseudostatical time-of-flight spectrometer for quasielastic neutron scattering studies. Nucl. Instrum. Methods Phys., A, 243:429-34, 1986.
 22. GAMO, T.; MORIWAKI, Y.; YANAGIHARA, N.; IWAKI, T. Life properties on Ti-Mn alloy hydrides and their hydrogen purification effect. J. Less-Common Met., 89:495-504, 1983.
 23. GISSLER, W. & ROTHER, H. Theory of the quasielastic neutron scattering by hydrogen in bcc metals applying a random flight method. Physica, 50:380-90, 1970.
 24. GISSLER, W. Quasielastic neutron scattering by hydrogen in transition metals. Ber. Bunsenges., 76(8):770-80, 1972.
 25. GISSLER, W. & STUMP, N. Theory of quasielastic neutron scattering by hydrogen in metals considering finite jump times. Physica, 65:109-17, 1973.
 26. GISSLER, W.; JAY, B.; RUBIN, R.; VINHAS, L.A. Integrated quasielastic neutron scattering intensity of hydrogen in niobium. Phys. Lett., A, 43(3):279-81, 1973.
-

27. GORHAM-BERGERON, E. Quantum mechanical theory of hydrogen diffusion. Phys. Rev. Lett., 37(3):146-50, 1976.

 28. DE GRAAF, L.A.; RUSH, J.J.; FLOTOW, H.E.; ROWE, J.M. Quasielastic thermal neutron scattering by hydrogen in α -vanadium hydride. J. Chem. Phys., 56(9):4574 - 81, 1972.

 29. GRIFFIN, A.; JOBIC, H. Theory of the effective Debye-Waller factor in neutron scattering from high frequency molecular modes. J. Chem. Phys., 75(12):5940 - 3, 1981.

 30. GUREVICH, I.I. & TARASOV, L.V. Low energy neutron physics. Amsterdam, North-Holland Publ., 1968.

 31. HAUCK, J. Structural relations between vanadium, niobium, tantalum hydrides and deuterides. Acta Crystallogr., Sect. A, 34:389-99, 1978.

 32. HAUS, J.W.; KEHR, K.W. A generalization of random walk models to correlations over two jumps. Solid State Commun., 26:753-5, 1978.

 33. HAUS, J.W.; KEHR, K.W. Random walk model with correlated jumps: self-correlation function and frequency dependent diffusion coefficient. J. Phys. Chem. Solids., 40(12):1019-25, 1979.
-

34. HEMPELMANN, R. & RICHTER, D. Localized vibrations of H and D in Ta and their relations to the H(D) potential. Z. Phys., B, 44:159-65, 1981.
35. 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., 88:343-51, 1982.
36. HEMPELMANN, R.; RICHTER, D.; PUGLIESI, R.; VINHAS, L.A. Hydrogen diffusion in the storage compound $Ti_{0,8} Zr_{0,2} Cr MnH_3$. J. Phys., F (London). Met. Phys., 13:59-68, 1983.
37. HEMPELMANN, R. Diffusion of hydrogen in metals. J. Less-Common Met., 101:69-96, 1984.
38. HEMPELMANN, R.; RICHTER, D.; ECKOLD, G. Localized hydrogen modes in $LaNi_5H_x$. J. Less-Common Met., 104(1):1-12, 1984.
39. HEMPELMANN, R. & RUSH, J.J. Neutron vibrational spectroscopy of disordered metal-hydrogen systems. In: BOMBABIDIS, G. & BOWMAN JR, R.C. Hydrogen in disordered and amorphous solids. New York, Plenum, 1986. p.283-301.
40. HERDADE, S.B.; AMARAL, L.Q.; RODRIGUEZ, C.; VINHAS, J.A.

Experimental study of a curved slit slow-neutron chopper and time-of-flight spectrometer. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1967. (IEA-Pub-136).

41. HILL, F.B. & GRZETIC, V. Cascades for hydrogen isotope separation using metal hydrides. J. Less-Common Met., 89:399-405, 1983.
42. HO, K.M.; FU, C.L.; HARMON, B.N. Vibrational frequencies via total-energy calculations. Application to transition metals. Phys. Rev., B, 29(4):1575-87, 1984.
43. HOVE, L.V. Correlations in space and time and Born approximation scattering in systems of interacting particles. Phys. Rev., 95(1):249-62. 1954.
44. HUNT, D.G. & ROSS, D.K. Optical vibrations of hydrogen in metals. J. Less-Common Met., 49:169-91, 1976.
45. IRVINE, S.J.; ROSS, D.K.; HARRIS, J.R.; BROWNE, J.D. Neutron energy-loss measurements from $ZrCoH(D)_x$. J. Phys., F(London). Met. Phys., 14:2881-97, 1984.
46. IVEY, D. & NORTHWOOD, D. Hydrogen site occupancy in AB_2 laves phases. J. Less-Common Met., 115:23-33, 1986.
47. KEHR, K.W.; KUTNER, R.; BINDER, K. Diffusion in concentrated lattice gases: self diffusion of monin

teracting particles in three-dimensional lattices.

Phys. Rev., B, 23(10):4931-45, 1981.

48. KHODA-BAKHSI, R. & ROSS, D.K. Determination of the hydrogen site occupation in the α phases of zirconium hydride and in the α and β phases of titanium hydride by inelastic neutron scattering. J. Phys. F (London). Met. Phys., 12(1):15-24, 1982.
49. KORN, C. & ZAMIR, D. On the model for the diffusion of hydrogen in titanium hydride. J. Phys. Chem. Solids, 34:725-34, 1973.
50. KUTNER, R. & SOSNOWSKA, I. Application of the multi-parameter jump diffusion model to the theory of the thermal neutron scattering from the $\alpha\text{-PdH}_x$ system. Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys., 23(1):87-92, 1975.
51. KUTNER, R. & SOSNOWSKA, I. Thermal neutron scattering from a hydrogen-metal system in terms of a general multi-sublattice jump diffusion model-I. J. Phys. Chem. Solids, 38:741-46, 1977.
52. KUTNER, R. & SOSNOWSKA, I. Influence of the finite lifetime of hydrogen jump phase on the quasi-elastic neutron scattering by hydrogen in metals. J. Phys. Chem. Solids, 40:915-22, 1979.

53. LARSON, K.E.; DAHLBORG, U.; HOLMRYD, S.; OTNES, K.; STEDMAN, R. The slow chopper and time-of-flight spectrometer-theory and experiment. Ark. Fys., 16:199 - 217, 1959.
54. LARSON, K.E.; STEDMAN, R.; PALEVSKY, H. Slow-neutron spectrum measurements from the Swedish heavy-water reactor, R1. J. Nucl. Energy., 6:222-32, 1958.
55. LOTTNER, V. & SCHÖBER, H.R. Band modes of hydrogen in the bcc metals Nb, V, and Ta. Phys. Rev. Lett., 42(17): 1162-5, 1979.
56. LOTTNER, V.; HAUS, J.W.; HEIM, A.; KEHR, K.W. Study of jump models for the diffusion of hydrogen in $NbH_{0,02}$ by means of the quasielastic scattering of slow neutrons. J. Phys. Chem. Solids., 40:557-63, 1979.
57. LOVESEY, S.W. & SPRINGER, T. (eds). Dynamics of solids and liquids by neutron scattering. Berlin, Springer-Verlag, 1977. (topics in current physics, 3).
58. LUNDIN, C.E.; LYNCH, F.E.; MAGEE, C.B. A correlation between the interstitial hole sizes in intermetallic compounds and the thermodynamic properties of the hydride formed from these compounds. J. Less-Common Met., 56:19-37, 1977.

59. MAGERL, A.; STUMP, N.; TEUCHERT, W.D.; WAGNER, V.; ALFELD, G. phonons in Ta-D and Ta-H alloys. J. Phys.; C (London). Solid State Phys., 10:2783-89, 1977.
60. MAIER, B. Neutron facilities at the ILL high flux reactor. Grenoble, Institut Max von Laue-Paul Langevin, 1983.
61. MARSEGUERRA, M. & PAULI, G. Neutron transmission probability through a curved revolving slit. Nucl. Instrum. Methods, 4:140-50, 1959.
62. MARSHALL, W. & LOVESEY, S.W. Theory of thermal neutron scattering. Oxford, Clarendon Press, 1971.
63. SAKAMOTO, M. Studies of hydrogen vibrations in transition metal hydrides by thermal neutron transmissions. J. Phys. Soc. Jpn., 19(10):1862-66, 1964.
64. MESTNIK F9, J.; VINHAS, L.A.; FULFARO, R. An alternative method of determining chopper transmission function. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A, 224:149-52, 1984.
65. MUKAWA, S.; KAJITANI, T.; HIRABAYASHI, M. Site occupation and local mode of hydrogen in $ZrO_{0.4}$ studies by time-of-flight neutron scattering. J. Less-Common Met. 103:19-26, 1984.

66. NISHIZAKI, T.; MIYAMOTO, K.; YOSHIDA, K. Coefficients of performance of hydride heat pumps. J. Less-Common Met., 89:559-66, 1983.
67. NOREUS, D. & OLSSON, L.G. The structure and dynamics of hydrogen in Mg_2NiH_4 studied by elastic and inelastic neutron scattering. J. Chem. Phys., 78(5):2419-27, 1983.
68. NOREUS, D.; OLSSON, L.G.; WERNER, P.E. The structure and dynamics of hydrogen in $LaNi_5H_6$ studied by elastic and inelastic neutron scattering. J. Phys., F (London). Met. Phys., 13:715-27, 1983.
69. PEDERSEN, B.; KROGDAL, T.; STOKKELAND, O.E. On the motion of hydrogen in tantalum-hydrogen system. J. Chem. Phys., 42(1):72-9, 1965.
70. PUGLIESI, R. Difusão do hidrogênio na liga armazenadora $Tr_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$ estudada por espalhamento de nêutrons. São Paulo, 1983. (Tese de doutoramento, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear - São Paulo).
71. RICHTER, D.; ALEFELD, B.; HEIDEMANN, A; WAKABAYASHI, N. Investigation of the anomalous temperature dependence of the diffusion constant of hydrogen in niobium by quasielastic neutron scattering. J. Phys., F (London). Met. Phys., 7(4):569-74, 1977.

72. RICHTER, D. & SPRINGER, T. Diffusion of hydrogen in niobium in the presence of trapping impurities studied by neutron spectroscopy. Phys. Rev., B, 18(1):126-40, 1978.
73. RICHTER, D.; HEMPELMANN, R.; VINHAS, L.A. Hydrogen diffusion in LaNi_5H_6 studied by quasi-elastic neutron scattering. J. Less-Common Met., 88:353-60, 1982.
74. RODRIGUEZ, C. Contribuição ao estudo dos movimentos atômicos no metanol através do espalhamento de nêutrons lentos. Campinas, 1970. (tese de doutoramento, Instituto de Física, Universidade de Campinas).
75. ROWE, J.M.; SKÖLD, K.; FLOTOW, H.E. Quasielastic neutron scattering by hydrogen in the α and β phases of vanadium hydride. J. Phys. Chem. Solids., 32:41-54, 1971.
76. ROWE, J.M.; RUSH, J.J.; DE GRAAF, L.A.; FERGUSON, G.A. Neutron quasielastic scattering study of hydrogen diffusion in a single crystal of palladium. Phys. Rev., 29(18):1250-3, 1972.
77. RUBIN, R. & CLAESSEN, Y. Inelastic and quasi-elastic scattering of subthermal neutrons in the ThH and NbH. Solid State Commun., 8:1321-4, 1970.
78. RUDMAN, P.S.; SANDROCK, G.D.; GOODELL, P.D. Hydrogen separation from gas mixtures using LaNi_5 pellets. J.

Less-Common Met., 89:437-46, 1983.

79. RUSH, J.J.; FLOTOW, H.E.; CONNOR, D.W.; THAPER, C.L. Vibration spectra of yttrium and uranium hydrides by the inelastic scattering of cold neutron. J. Chem. Phys., 45(10):3817-25, 1966.
80. RUSH, J.J. & FLOTOW, H.E. Vibration spectra of vanadium of hydride in three crystal phases by inelastic neutron scattering. J. Chem. Phys., 48(8):3795-804, 1968.
81. SCHIFF, L.I. Quantum Mechanics. New York, McGraw-Hill , 1965.
82. SCHLABACH, L.; SEILER, A.; STUCKI, F. SIEGMANN, H.C. Surface effects and the formation of metal hydrides. J. Less-Common Met., 73:145-60, 1980.
83. SCHLABACH, L. Surface properties of hydride-forming AB_2 compounds. J. Less-Common Met., 89:37-43, 1983.
84. SHAPIRO, S.M.; NODA, Y.; BRUN, T.O.; MILLER, J.; BIRNBAUM, H.; KAJITANI, T. Observation of low-frequency excitations of deuterium and hydrogen in niobium. Phys. Rev. Lett., 41(15):1051-4, 1978.
85. SHAPIRO, S.M.; REIDINGER, F.; LYNCH, J.F. Hydrogen vibrations in the α , β_1 , β_2 , and γ phases of $FeTi_{1-x}$. J. Phys., F (London). Met. Phys., 12:1869-76, 1982.

86. SHARP, R.I. The lattice dynamics of niobium I. Measurements of the phonon frequencies. J. Phys., C. (London). Solid State Phys., 2(2):421-31, 1969.
87. SHITIKOV, V.; HILSCHER, G.; STAMPFL, H.; HIRCHMAYR, H. Thermodynamics and kinetics of $Zr(Fe_{1-x}Mn_x)_2 H_x$ and the storage compound $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$. J. Less-Common Met., 102:29-40, 1984.
88. SICKING, G.; MAGOMEDBEBOV, E.; HEMPELMANN, R. Tracer experiments on the exchange equilibrium of tritium between hydrogen gas and the hydrogen-storage materials $TiMn_{1,5}$ -hydride. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 85:686-92, 1981.
89. SINHA, V.K. Hydrides of $ZrMn_2$ based alloy substoichiometric in zirconium for engineering applications. J. Less-Common Met., 106:199-210, 1985.
90. SKÖLD, K. & NELIN, G. Diffusion of hydrogen in the α -phase of Pd-H studied by small energy transfer neutron scattering. J. Phys. Chem. Solids., 28:2369-80, 1967.
91. SPRINGER, T. Quasielastic neutron scattering for the investigation of diffusive motions in solids and liquids. Berlin, Springer-Verlag, 1972. (Springer tracts in modern physics, 64).

92. SPRINGER, T. Investigation of metal-hydrogen systems by means of neutron scattering. Mem. Sci. Rev. Metall. , (août/sept.):545-58, 1979.
93. STONEHAM, A.M. Theory of the diffusion of hydrogen in metals. Ber. Bunsenges., 76(8):816-23, 1972.
94. STUMP, N.; GISSLER, W.; RUBIN, R. Quasielastic neutron scattering of hydrogen in niobium single crystals. Phys. Status Solidi B, 54:295-302, 1972.
95. SUSSMANN, J.A. & WEISSMANN, Y. Application of the quantum theory of diffusion to H and D in niobium. Phys. Status Solidi B, 53:419-29, 1972.
96. TINKHAM, M. Group theory and quantum mechanics. New York, McGraw-Hill, 1974.
97. TÖPLER, J.; BERNAUER, O.; BUCHNER, H.; SÄUFFERER, H. Development of hydrides for motor vehicles. J. Less-Common Met., 89:519-26, 1983.
98. UCHIDA, M.; BJURSTRÖM, H.; SUDA, S. On the equilibrium properties of some $ZrMn_2$ related hydride-forming alloys. J. Less-Common Met., 119:63-74, 1986.
99. VINEYARD, G.H. Scattering of slow-neutrons by a liquid. Phys. Rev., 110(5):999-1010, 1958.

100. VINHAS, L.A.; RODRIGUEZ, C. Espectro de nêutrons t \acute{e} rmi-
cos do reator IEA-R1 medido com o espectrômetro obtu-
rador para tempo de voo. Cienc. Cult. (São Paulo), 20
(2):132, 1968.
101. VINHAS, L.A. Estudo da interação de nêutrons lentos com
o ferro-policristalino. Campinas, 1970. (Tese de dou-
toramento, Universidade de Campinas).
102. VÖLKL, J. & ALEFELD, G. Diffusion of hydrogen in metals
In: ALEFELD, G. & VÖLKL, J. (eds.). Hydrogen in metals
I. Basic properties. Berlin, Springer-Verlag, 1978 .
p.321-48. (Topics in applied physics, 28).
103. VORDERWISCH, P. & HAUTECLER, S. Inelastic neutron
scattering by cerium hydrides I. Phys. Status Solidi
B, 64:495-501, 1974.
104. VORDERWISCH, P.; HAUTECLER, S.; DECKERS, H. Inelastic
neutron scattering by cerium hydrides II. Phys. Status
Solidi B, 65:171-80, 1974.
105. VORDERWISCH, P. & HAUTECLER, S. Inelastic neutron
scattering by cerium hydrides III. Phys. Status Solidi
B, 66:595-606, 1974.
106. VORDERWISCH, P.; HAUTECLER, S.; SUCK, J.B. Inelastic neu-
tron scattering by cerium hydrides IV. Phys. Status
Solidi B, 94:569-76, 1979.
-

107. WAKABAYASHI, N.; ALEFELD, B.; KEHR, K.W.; SPRINGER, T.
The anomalous Debye-Waller factor of hydrogen in niobium as determined by quasielastic neutron scattering. Solid State Commun., 15:503-6, 1974.
108. WELTER, J.M. Nb-H alloys: model substances for electrothermal resistors. J. Appl. Phys., 56(3):850-5, 1984.
109. WESTLAKE, D.G. Stoichiometries and interstitial site occupation in the hydrides of ZrNi and other isostructural intermetallic compounds. J. Less-Common Met., 75:177-85, 1980.
110. WOLFGANG, S.A.; FERREIRA, A.; LIRA, M.A. Controle de velocidade de um obturador de nêutrons lentos. Cienc. Cult. (São Paulo), 21:161-2, 1969.
111. YU, G.Y.; POURARIAN, F.; WALLACE, W.E. The crystallographic, thermodynamic and kinetic properties of the $Zr_{1-x}Ti_xCrFe-H_2$ system. J. Less-Common Met., 106:79 - 87, 1985.
112. WALLACE, W.E.; SCHÖBER, T.; SUDA, S. (eds.). The properties and applications of metal hydrides: proceedings of the international symposium on ... held in Toba, May 30-Jun. 4, 1982. J. Less-Common Met., 88-89, 1982-1983.
-