

RESSONANCIA PARAMAGÉTICA ELETRÔNICA DO ION Gd^{3+} , EM HIDRETOS METÁLICOS DO TIPO FASE DE LAVES AB_2H_x .

Manuel Venceslau Cantó

Orientador: José Suassuna Filho

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, com pré-requisito à obtenção do título de mestre em ciências.

Julho de 1988

Este exemplar corresponde à
última versão final da tese defendida
pelo aluno Manuel Venceslau
Cantó e aprovada pela
Comissão Julgadora
em 11 de julho 1988

José Suassuna Filho

CLASSIF.

AUTOR.

V. EX.

TOMBO B / 9932

I. FÍSICA - UNICAMP

n.º classif. TM

n.º autor C1672

..... ed. V.

n.º tombo TM1728

02/01/79
CM000 299004

INDICE

	Página
AGRADECIMENTOS	i
DEDICATÓRIA	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
INTRODUÇÃO	1

CAPÍTULO I

HIDROGENIO EM METAIS E RPE EM COMPOSTOS METALICOS

I.1- INTERAÇÃO HIDROGENIO-METAL	5
I.2- RPE EM COMPOSTOS METALICOS	12
I.2.1- ASPECTOS GERAIS	12
I.2.2- MODELO DE MULTIBANDAS	18

CAPITULO II

RPE DO Gd^{3+} EM HIDRETOS METALICOS AB_2H_x TIPO FASE DE LAVES

II.1- PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	26
II.2- PREPARAÇÃO DOS HIDRETOS	27
II.3- TÉCNICA EXPERIMENTAL	29
II.3.1- O ESPECTROMETRO DE RPE	29
II.3.2- SISTEMA DE BAIXAS TEMPERATURAS	30
II.4- RESULTADOS EXPERIMENTAIS	30

CAPITULO III

ANALISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

INTRODUÇÃO	48
III.1- HIDRETOS LaRu_2H_x	49
III.2- HIDRETOS YRh_2H_x	52
III.3- HIDRETOS YNi_2H_x	54
III.4- HIDRETOS CeRu_2H_x	56

CAPITULO IV

CONCLUSÃO

CONCLUSÃO	61
REFERENCIAS	64

AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar meus sinceros agradecimentos àquelas pessoas que com boa vontade e amizade contribuíram de inúmeras maneiras para a realização deste trabalho.

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

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

Dedico este trabalho a meus pais, que de tudo fizeram e continuam fazendo para que meus sonhos se tornem realidade.

RESUMO

Os hidretos LaRu_2H_x , YRh_2H_x e YNi_2H_x dopados com o ion paramagnético Gd^{3+} , com a concentração de hidrogênio, x , no intervalo de 0 a 5, foram investigados mediante a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), na faixa de temperatura entre 1,5 K e 4,2 K, e os hidretos CeRu_2H_x por medidas de susceptibilidade magnética AC.

Em concentrações intermediárias de hidrogênio, os espectros de ressonância do Gd^{3+} nos hidretos LaRu_2H_x apresentam duas linhas de ressonância: uma em $g = 1,817$ e outra em $g = 2,08$. Associamos estas linhas à fase- α , baixa concentração de hidrogênio, e fase- β , onde o hidreto propriamente dito encontra-se formado. Para concentrações próximas à de saturação, apenas a linha associada a fase- β , $g = 2,08$, foi observada. Observamos também que a supercondutividade do composto LaRu_2 é parcialmente suprimida em concentrações intermediárias de hidrogênio e totalmente suprimida na saturação, fase- β . Para o YNi_2H_x , a exemplo do que ocorreu no LaRu_2H_x , duas linhas de ressonância do Gd^{3+} foram observadas, porém, superpostas em $g = 1,996$. Detectamos apenas uma linha de ressonância do Gd^{3+} nos hidretos YRh_2H_x . Com o fator- g deslocando-se em função da concentração de hidrogênio de $g = 1,995$, na matriz não hidrogenada, para $g = 2,003$ em $x = 5$.

As medidas de susceptibilidade magnética AC, efetuadas nos hidretos CeRu_2H_x , evidenciam, devido à absorção de hidrogênio, os seguintes efeitos: 1) o caráter supercondutor do

$CeRu_2$ é parcialmente suprimido em concentrações intermediárias de hidrogênio e, na saturação ($x = 5$), a supressão é total. Isto indica a coexistência de duas fases (α e β) na composição destes hidretos; ii) o hidrogênio induz uma transição tipo antiferromagnética ($T_m \approx 1,3$ K), na fase- β dos hidretos. Esta transição está associada à mudança de valência do Ce de Ce^{4+} ($4f^0$) no composto $CeRu_2$ para Ce^{3+} ($4f^1$) na fase β destes hidretos.

A análise de nossos resultados foi efetuada em termos do modelo de multibandas em metais, do modelo de banda rígida (protônico e aniônico), utilizado para interpretar as principais características físicas de hidretos metálicos, e do modelo de transferência de cargas de Miedema. Para uma melhor compreensão dos resultados recorreremos também a princípios fundamentais de estrutura de bandas em sólidos.

Nossos resultados, além de sugerir a transferência de cargas no sentido átomos de hidrogênio \rightarrow estados de banda da matriz hospedeira, fornecem evidências de que a estrutura de banda da matriz metálica desempenha papel fundamental na formação e nas propriedades físicas dos hidretos metálicos.

ABSTRACT

The ternary intermetallic hydrides LaRu_2H_x , CeRu_2H_x , YRh_2H_x and YNi_2H_x , doped with Gd^{3+} ions, were investigated in function of both the hydrogen concentration, x , and temperature.

A single EPR line was observed for Gd in the uncharged LaRu_2 compound ($x = 0$) in the normal state. The EPR parameters were found in good agreement with the previously published data. Two well resolved Gd^{3+} EPR lines were found in the region of intermediate hydrogen concentration ($0.5 \leq x \leq 3$), while a single line with g -value ($g = 2.087$) was observed for high hydrogen concentration ($x \approx 4.5$). Our results clearly indicate that LaRu_2H_x is a double-phase hydride with a low hydrogen concentration phase, α -phase, and a high hydrogen concentration, β -phase. Both phases coexist for intermediate hydrogen concentration ($0.5 \leq x \leq 4.5$). CeRu_2 is a superconducting compound with transition temperature $T_S = 6.18$ K. The hydrogen absorption leads to a suppression of the superconducting behavior and appearance of a magnetic ordering transition at $T = 1.3$ K. These effects were explained in terms of a change in cerium valence of $\text{Ce}^{\approx 4+}$ ($4f^0$) in the CeRu_2 for Ce^{3+} ($4f^1$) in the CeRu_2H_5 . Only moderate effects on the EPR properties of YRh_2 and YNi_2 were observed upon hydrogen absorption.

The analysis and discussion of our results were performed in terms of the multiband model for EPR of rare earth impurities in metal and the rigid band (protonic and anionic)

model for hydrogen absorption in metallic systems. Some aspect of the band structure theory were useful for the understanding of the changes introduced by hydrogen on the physical properties of intermetallic compounds investigated here.

INTRODUÇÃO

A descoberta da habilidade dos metais absorverem hidrogênio data de 1866, quando Thomas Graham verificou que o metal Pd é capaz de absorver grandes quantidades de hidrogênio. A partir daí, um número crescente de pesquisadores de diversas áreas (Física, Química, Engenharia, etc.) tem-se interessado por este fenômeno, não só no caso do Paládio, mas também no de outros metais e compostos intermetálicos.

Verificou-se, inicialmente, como resultado da absorção de hidrogênio por metais que, por possuir a estrutura eletrônica mais simples, com apenas um elétron no orbital 1s, o hidrogênio forma compostos com estequiometria perfeitamente definida com a maioria dos elementos metálicos da tabela periódica. Estes compostos são denominados hidretos binários. Posteriormente, verificou-se também a habilidade de certos compostos binários dos tipos AB_2 , AB_3 e AB_5 , onde A é um elemento de terra rara, ou similar, e B um elemento de transição do grupo do Fe, absorverem hidrogênio, resultando na formação de hidretos ternários do tipo $AB_n H_x$.

O tema hidrogênio e suas interações com metais vem despertando, nos últimos anos, significativo interesse de diversos grupos de pesquisa através do mundo, graças a constante ameaça do esgotamento das fontes energéticas, baseadas em reservas naturais de combustíveis, não renováveis a médio prazo. Este interesse gira

em torno da possibilidade da substituição destes combustíveis por hidrogênio, utilizando hidretos como meio eficaz de armazenamento.

O hidrogênio, além de constituir-se numa fonte inesgotável de energia, desde que pode ser obtido a partir da hidrólise da água, possui vantagens básicas com relação aos combustíveis convencionais tais como, alta taxa de combustão e H_2O como resíduo final da combustão. Esta última de suma relevância quando se considera a questão da poluição ambiental resultante do uso intensivo dos combustíveis fósseis, não renováveis. O armazenamento, no entanto, é um dos principais inconvenientes atuais para a utilização do hidrogênio como combustível em larga escala. Quando efetuado sob forma gasosa, os cilindros são excessivamente pesados e apresentam baixo fator de segurança devido as altas pressões de H_2 utilizadas; sob forma líquida, há necessidade de tanques pesados e isolados termicamente, além da grande quantidade de energia necessária para o processo de liquefação.

Dado os inconvenientes dos meios convencionais de armazenamento, os hidretos metálicos têm tido interesse crescente como opção para viabilizar a utilização do hidrogênio como combustível. Contudo, os hidretos atualmente existentes, que adequam-se a este fim, são relativamente caros e não contam com todas as características ideais de um bom armazenador, dentre as quais podemos citar:

- a) Densidade volumétrica do hidrogênio no metal maior que a do H_2 líquido;
- b) Baixa entalpia de formação, ou seja, baixo consumo

de energia durante o processo de liberação do hidrogênio pelo metal;

- c) Baixa pressão de operação (pressão de equilíbrio metal-hidrogênio de aproximadamente 1 atm);
- d) Velocidade de absorção e desabsorção adequada;
- e) Hidretos metálicos de baixo custo.

Descobertas recentes de uma grande quantidade de ligas e compostos intermetálicos, que absorvem quantidades significativas de hidrogênio a temperatura ambiente e pressões normais, demonstram a viabilidade da utilização dos hidretos metálicos em diversas aplicações tecnológicas, tais como, armazenadores de energia mediante hidrogênio, fabricação de tanques de hidrogênio para uso industrial e como combustível automobilístico, fabricação de bombas de hidrogênio (baixas pressões), compressores (altas pressões) e armazenamento de energia elétrica ociosa (fora das horas de pico), mediante a conversão e reconversão desta energia armazenada em hidretos metálicos⁽¹⁾.

Não obstante o grande interesse do ponto de vista tecnológico, pouco se conhece a respeito da física fundamental envolvida nas interações metal-hidrogênio. Assim, constitui-se o estudo de hidretos metálicos num vasto campo para investigações, não só do ponto de vista aplicado mas, principalmente, do ponto de vista de pesquisa fundamental.

O objetivo do nosso trabalho é tentar contribuir para um melhor entendimento acerca dos mecanismos de troca de cargas entre o hidrogênio e a matriz metálica hospedeira e, a

partir daí, buscar uma correlação entre as propriedades cinéticas dos processos de absorção e desabsorção de hidrogênio em metais com as propriedades eletrônicas da matriz hospedeira. Para tanto, foram estudados hidretos obtidos a partir de compostos metálicos do tipo fase de Laves $(TR)_2B_2$, dopados com o íon paramagnético Gd^{3+} , onde TR são terras raras 4f e B, elementos de transição dos grupos 3d e 4d. Foram estudados, especificamente, os hidretos $LaRu_2H_x$, $CeRu_2H_x$, YRh_2H_x e YNi_2H_x . A escolha destes hidretos deve-se ao fato de absorverem significantes quantidades de hidrogênio e, ao mesmo tempo, serem adequados a investigações, mediante as técnicas de Ressonância Magnética e Magnetização, por possuírem estrutura cúbica.

CAPÍTULO I

HIDROGÊNIO EM METAIS E RPE EM COMPOSTOS METÁLICOS

1.1- INTERAÇÃO HIDROGÊNIO-METAL

Basicamente, três modelos teóricos tem sido propostos para explicar as mudanças provocadas pela absorção de hidrogênio, nas propriedades básicas dos elementos e compostos intermetálicos. Libowitz⁽²⁾ propôs os modelos protônico e aniônico, os quais foram utilizados, com relativo sucesso, para interpretar os primeiros resultados experimentais nos estudos das interações metal-hidrogênio. Posteriormente, devido ao surgimento de resultados experimentais que não encontram consistência nestes modelos, Buschow⁽³⁾ propôs o modelo de "splitting" de bandas, o qual, além de englobar os dois anteriores, tem sido utilizado com significativo sucesso para explicar os efeitos causados pelo hidrogênio nas propriedades básicas das matrizes metálicas não hidrogenadas.

Os modelos aniônico e protônico, mais conhecidos como modelos de "banda rígida", partem da premissa de que os átomos de hidrogênio absorvidos comportam-se como doadores ou receptores de cargas, ou seja, elétrons são transferidos do hidrogênio para os estados de banda da matriz metálica (protônico) ou da matriz para os átomos de hidrogênio (aniônico). O modelo de "banda rígida" não considera a contribuição dos íons H^+ e H^- para

o potencial eletrostático no qual os elétrons deslocalizados movem-se e, conseqüentemente, por este modelo, o hidrogênio não induz distorções na estrutura de bandas da matriz não hidrogenada.

Vamos apresentar dois exemplos ilustrativos, conhecidos na literatura, dos modelos protônico e aniônico.

Entre os metais de transição, o Pd, além de ter sido o primeiro, é o mais estudado do ponto de vista das mudanças provocadas pela absorção de hidrogênio (Biggs⁽⁴⁾, Jamieson⁽⁵⁾) em suas propriedades físicas fundamentais. Foi observado que o forte paramagnetismo do paládio é gradualmente reduzido em razão inversa à concentração de hidrogênio na matriz metálica. Mott e Jones⁽⁶⁾ atribuíram este efeito ao preenchimento dos estados de banda tipo-d do Pd pelos elétrons 1s, transferidos dos átomos de hidrogênio. Podemos considerar esta interpretação para o caso do Pd como precursora do modelo protônico, segundo o qual o hidrogênio contribui com elétrons e não com estados, mais precisamente, os estados adicionados pelo hidrogênio encontram-se acima do nível de Fermi e, conseqüentemente, são inacessíveis à ocupação.

Por outro lado, as terras raras 4f (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm), que absorvem facilmente hidrogênio formando hidretos metálicos do tipo (TR)H₃, evidenciam, de maneira bastante clara, a validade do modelo aniônico. As medidas de condutividade elétrica no LaH_x e CeH_x revelam que a condutividade metálica desaparece quando a concentração x, de hidrogênio, aproxima-se de 3. Na realidade ocorre, em ambos os

casos, uma transição metal-semicondutor nestes hidretos, próximo da saturação. Isto evidencia que as bandas de condução do La e Ce são esvaziadas no processo de absorção de hidrogênio. A transição indica um esvaziamento completo. Ainda mais, estudos de propriedades magnéticas do CeH_x e do GdH_2 mostram que o momento magnético das terras raras, na fase paramagnética, não é afetado com a absorção de hidrogênio. Estes dados estabelecem que, primeiro, os hidretos de terras raras seguem o modelo aniônico e, segundo, a captura de elétrons para a formação dos ânions H^- é feita na banda de condução e não no caroço do átomo de terra rara.

A validade do modelo aniônico para os hidretos de terras raras apresenta-se plenamente consistente com o modelo de transferência de cargas de Miedema⁽⁷⁾. Segundo este modelo, na formação de uma liga ou composto, os elétrons são transferidos dos elementos menos eletronegativos para os mais eletronegativos. De fato, as terras raras têm eletronegatividades quase similares (aproximadamente 3 Volts) enquanto que a eletronegatividade do hidrogênio é de 5 Volts. No processo de formação dos hidretos $(TR)_xH_x$ os elétrons, de acordo com o modelo de Miedema, seriam transferidos da banda de condução do metal para os átomos de hidrogênio.

Para finalizar, vale notar o seguinte: apesar da eficiência dos modelos protônico e aniônico, suportada por dados experimentais diversos, em hidretos binários de metais de transição e de terras raras, há evidências de que estes modelos (banda rígida) não são aplicáveis convincentemente em diversas outras situações.

Finalmente, considera-se que as interações magnéticas em terras raras são transmitidas via elétrons de condução. Um íon de terra rara polariza os elétrons de condução (ec) que estão ao seu redor e estes elétrons transmitem esta polarização até que outro íon interaja com os ec polarizados, alinhando-se paralelamente ou antiparalelamente com a onda de polarização, de acordo com o sinal da integral de exchange efetivo. Este tipo de interação é denominado interação RKKY, Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida⁽⁸⁻¹⁰⁾. Os elétrons de condução estão, assim, diretamente envolvidos no mecanismo de acoplamento entre os íons paramagnéticos de terras raras.

A interação RKKY é a interação dominante nos elementos terras raras e, conseqüentemente, é necessária a presença dos ec para que ocorra esta interação. O modelo aniônico prevê o esvaziamento da banda de condução mediante a captura dos ec pelos átomos de hidrogênio para formar o ânion H^- . Portanto, é razoável esperar que ocorra a supressão do ordenamento magnético em hidretos metálicos de terras raras ou uma substancial redução na temperatura de ordenamento, com relação a matriz metálica não hidrogenada.

Resultados experimentais de susceptibilidade magnética⁽¹¹⁾ demonstram que isto claramente ocorre em hidretos de terras raras $(TR)_xH_x$ com $x = 3$ e $x = 2$. Solidificam assim a validade do modelo aniônico no estudo dos hidretos de terras raras, uma vez que, para $x=3$, não há indicação de ordenamento magnético para temperaturas até 4K, enquanto que para $x = 2$, foi verificada a redução da temperatura de ordenamento em relação a

matriz não hidrogenada.

Por outro lado, resultados experimentais de susceptibilidade magnética, χ vs x , obtidos por Nagel e Goretzki⁽¹²⁾, fig-1, para o sistema $Ti_{1-x}V_xH_{2-\delta}$, exemplificam o insucesso do modelo de banda rígida, neste caso. A dependência de χ em função da concentração de V e os dois máximos na curva, refletem a variação da densidade de estados $N(E)$ ao nível de Fermi, de acordo com a quantidade de vanádio presente no sistema. O nível de Fermi é deslocado para energias maiores, conforme o aumento de x , uma vez que a adição de um átomo de vanádio acrescenta uma unidade ao número de elétrons deslocalizados.

As posições dos dois máximos na fig-1 não são dependentes de δ . Isto implica em que o grau de ocupação da banda não é afetado pela concentração de hidrogênio, o que contradiz de maneira categórica o modelo de "banda rígida".

Não obstante as limitações do "modelo de banda rígida", a maioria dos efeitos relacionados com a interação hidrogênio-metal em hidretos binários podem ser interpretados à luz deste modelo, que considera o hidrogênio protônico ou aniônico e desconsidera possíveis perturbações introduzidas pelos átomos de hidrogênio na estrutura de bandas da matriz metálica.

No entanto, resultados obtidos mediante experiências de calor específico, susceptibilidade magnética e supercondutividade (C.A.Mackliet e outros⁽¹³⁾ e H.C.Jamieson e outros⁽¹⁴⁾) evidenciam perturbações significativas na estrutura

de bandas de sistemas metálicos, provocadas pela absorção de hidrogênio, e mostram a necessidade de cálculos de bandas que levem em conta estas perturbações, as quais resultam na adição de novos níveis de energia introduzidos pelos átomos de hidrogênio.

Switendik⁽¹⁵⁾ realizou os primeiros cálculos de estrutura de bandas em hidretos metálicos de metais de transição (PdH_x) e terras raras (TRH_x). Os cálculos levaram às seguintes conclusões, comuns a ambos os sistemas:

- a) Na estrutura de bandas do hidreto há duas bandas, uma característica da matriz metálica hospedeira e a outra, uma nova banda formada pelos orbitais 1s dos átomos de hidrogênio;
- b) A nova banda é geralmente mais baixa em energia do que a banda-d da matriz;
- c) As perturbações devidas aos átomos de hidrogênio abaixam os níveis de energia preenchidos da matriz hospedeira;
- d) Os estados vazios do Pd são deslocados para baixo do nível de Fermi;
- e) Tanto os estados de banda associados à matriz hospedeira como aqueles associados aos átomos de hidrogênio podem ser preenchidos.

Conclui Switendick que ambos os tipos de estados são preenchidos no PdH. Nos hidretos $(\text{TR})\text{H}_3$ a nova banda tem capacidade de absorver 6 elétrons, 3 transferidos de cada átomo de terra rara (TR) e 3 provenientes dos 3 átomos de hidrogênio absorvidos. Estas conclusões explicam, brilhantemente, os dados

LaH_3 e CeH_3 . Finalmente, a banda de condução esvaziada totalmente não pode mais transmitir a interação RKKY. Dai a supressão da temperatura de Curie e de Néel nos hidretos $(\text{TR})\text{H}_3$.

Em conclusão, não obstante os principais aspectos do modelo de banda rígida serem comuns a dois tipos específicos de hidretos metálicos: elétrons serem adicionados à banda de condução da matriz hospedeira (modelo protônico), no caso de hidretos de metais de transição tipo PdH_x , ou transferidos da matriz para estados eletrônicos associados aos átomos de hidrogênio (modelo aniônico), para hidretos binários de terras raras, $(\text{TR})\text{H}_x$, este modelo (banda rígida) tem sido incapaz de explicar consistentemente diversas propriedades físicas de outros sistemas metálicos hidrogenados. Switendick, com seu trabalho pioneiro em cálculo de bandas, utilizando os princípios da teoria moderna de bandas em sólido, demonstrou que os efeitos da incorporação de hidrogênio numa matriz metálica vão muito além de uma simples transferência de cargas. Em verdade, modificações da estrutura de bandas da matriz ocorrem como consequência da interação hidrogênio-metal. O modelo dinâmico de Switendick estabelece que os átomos de hidrogênio contribuem não só com cargas mas também, e principalmente, com novos estados eletrônicos, formando uma sub-banda agregada à banda de condução da matriz metálica, como ilustrado nas figs 2 e 3. Na discussão de nossos resultados experimentais, vamos tentar entendê-los, considerando aspectos tanto do modelo de "banda rígida" como deste modelo dinâmico de Switendick.

I.2- RPE EM COMPOSTOS METALICOS

I.2.1- ASPECTOS GERAIS

O fenômeno de Ressonância Magnética é característico de sistemas que possuem momentos magnéticos. Os momentos magnéticos podem estar associados tanto a spins nucleares, Ressonância Magnética Nuclear, RMN, como a spins eletrônicos, Ressonância Paramagnética Eletrônica, RPE. O termo ressonância está ligado ao fato de que este fenômeno ocorre quando há sintonia entre a frequência natural de precessão dos momentos magnéticos na presença de um campo magnético estático, H_0 , e a frequência de excitação gerada pela aplicação de um campo magnético oscilante, H_1 , perpendicular a H_0 . As frequências de ressonância associadas a spins nucleares e spins eletrônicos encontram-se nas faixas de radiofrequências (MHz) e microondas (GHz), respectivamente.

A Ressonância Magnética, após sua descoberta, que remonta a algumas décadas, tem contribuído de forma significativa como um método de investigação científica em diversas áreas da Física. Isto se deve a sua capacidade em separar as diversas componentes da susceptibilidade magnética do sistema em estudo, mesmo aquelas mais fracas. Um exemplo típico é a observação do fraco paramagnetismo nuclear do ferro em contraste com o forte ferromagnetismo eletrônico. Através da Ressonância Magnética podemos também obter informações estruturais tais como, estruturas cristalinas, estruturas eletrônicas e transições de fase,

geralmente difíceis de serem obtidas por outros métodos.

A seguir, apresentaremos um esboço, sem uma análise matemática detalhada, de alguns aspectos físicos revelados pelos diversos modelos aplicados no estudo, mediante a técnica de RPE, de impurezas magnéticas em matrizes metálicas.

A utilização da técnica de RPE no estudo de impurezas magnéticas diluídas em matrizes metálicas teve seu início há aproximadamente 30 anos atrás, com os trabalhos de Owen e outros⁽¹⁶⁾ em Mn, Cu, Ag e Mg. Já o estudo de sistemas metálicos via Ressonância Magnética Nuclear teve seu início nos anos 40. Acreditamos que esta defasagem se deve a dificuldades técnicas, encontradas naquela época, na detecção dos sinais de RPE, dentre as quais podemos citar o efeito de "skin-depth", que limita o comprimento de penetração da radiação de microondas, utilizada para induzir transições entre os níveis energéticos a poucos microns da superfície do metal. Devido ao "skin-depth", o número de spins sobre os quais o campo da microonda atua é pequeno e, conseqüentemente, a intensidade do sinal de RPE em metais é fraca, na maioria dos casos. Além do efeito de "skin-depth", a velocidade de relaxação das impurezas magnéticas em metais contribui para dificultar a detecção dos sinais de RPE, uma vez que, sendo esta relaxação muito rápida, as linhas são muito largas (da ordem de 100 gauss ou mais), exigindo altas amplitudes de modulação para sua detecção. Por estas razões, entre outras, o estudo de sistemas metálicos mediante a técnica de RPE requer a utilização de Espectrômetros de alta sensibilidade e, conseqüentemente, não foi possível a observação da Ressonância

Magnética Eletrônica em metais antes de 1955.

Knight⁽¹⁷⁾ observou que a frequência de Cu^{63} no cobre metálico é da ordem de 0,23 % mais alta que no composto CuAl diamagnético. Estudos posteriores mostraram que este fenômeno, "Knight-shift", é comum a todos os metais. Foi também observado que a largura de linha de RMN crescia linearmente com a temperatura. A estes fenômenos foi associada uma interação de contato hiperfino entre o momento magnético nuclear e os elétrons de condução.

O estudo de sistemas metálicos via RPE é feito a partir da determinação experimental dos principais parâmetros de RPE, valor-g e largura de linha de Ressonância, característicos do íon de impureza magnética que se encontra diluído na matriz metálica.

O sucesso do modelo de interação de contato local na análise dos resultados experimentais obtidos via RMN, no estudo de sistemas metálicos, levou Zener⁽¹⁸⁾ e, depois Kasuya⁽⁹⁾, a estenderem este modelo para o caso de metais interagindo com impurezas magnéticas. Eles consideraram que, como resultado desta interação, deveria ocorrer a polarização dos elétrons de condução via interação de troca e um alinhamento resultante dos momentos magnéticos dos íons de impureza, tipo ferromagnético. Isto equivale a um acoplamento de troca tipo atômico ($J(0)$ positivo) entre os íons magnéticos, resultando num deslocamento de g positivo, ou seja, o spin da impureza, neste caso, experimenta um campo magnético efetivo e, conseqüentemente, devido ao caráter ferromagnético deste alinhamento, é de se esperar que o valor-g

medido em metais seja maior do que aquele obtido, para a mesma impureza, em isolantes, onde os elétrons de condução não estão presentes.

Yosida⁽¹⁹⁾, considerando a polarização dos elétrons de condução pelos momentos localizados dos íons magnéticos, chegou a uma expressão simples para o "g-shift", Δg , resultante da interação s-d ou s-f (para terras raras). O momento localizado é aquele associado à impureza e que apresenta apenas um grau de liberdade para o spin, obedecendo a lei de Curie-Weiss para a susceptibilidade magnética a altas temperaturas. A expressão obtida por Yoshida para o "g-shift" é dada por:

$$\Delta g = N^{-1} N(E_F) J(0) \quad (I.2.1-1).$$

onde $N(E_F)$ é a densidade de estados ao nível de Fermi e N o número de células por unidade de volume. A integral de troca $J(\vec{k} - \vec{k}')$, em primeira aproximação, difere de zero apenas nas vizinhanças de $\vec{k} = \vec{k}'$, daí o termo $J(0)$ na definição do "g-shift". A interação entre os elétrons de condução e os momentos localizados, utilizada para se chegar à expressão I.2.1-1 é, como já frisamos, de caráter ferromagnético, portanto o "g-shift" observado em metais deveria ser sempre positivo, segundo o modelo de Kasuya. No entanto, Shatell⁽²⁰⁾ obteve experimentalmente Δg 's tanto positivos como negativos, em diversos sistemas metálicos. Isto levou Kondo⁽²¹⁾ a propor um modelo complementar para a interação de troca, no qual foi considerado o efeito de mistura covalente entre o orbital 4f e a banda de condução da matriz metálica. A mistura covalente,

tratada como uma interação usual com sinal negativo (tipo antiferromagnético), resulta num "g-shift" negativo.

A integral de troca, levando em consideração os modelos propostos por Kasuya e Kondo, pode ser escrita da seguinte forma:

$$J_{ef} = J_{at} + J_{mc} \quad (I.2.1-2)$$

onde J_{at} é a integral de troca de Kasuya e J_{mc} está associada ao efeito de mistura covalente (Kondo). Assim J_{ef} pode ser positivo ou negativo, dependendo do mecanismo predominante.

No entanto, o modelo proposto por Kondo, que possibilitou a interpretação de $\Delta g < 0$ para varios sistemas metálicos, como por exemplo em Au:Yb (Watson e outros⁽²²⁾), é restrito a sistemas onde o efeito de mistura covalente é possível, ou seja, a ions instáveis em valência, tais como, Ce, Yb e Eu, onde o nível 4f encontra-se muito próximo do nível de Fermi da matriz.

Assim como o "g-shift", a largura de linha de ressonância também é afetada pela interação de troca entre os elétrons de condução e os momentos localizados. Korrynga⁽²³⁾ efetuou cálculos teóricos, considerando a interação hiperfina entre os elétrons de condução e os núcleos, como o mecanismo responsável pela relaxação nuclear em metais, que resultou numa

relação entre o deslocamento de Knight, o tempo de relaxação spin-rede (T_1) e a temperatura, conhecida como relação de Korringa, dada por:

$$T_1 = \pi / K (\Delta H / H)^2 \epsilon_n K T \quad (I.2.1-3)$$

O resultado obtido por Korringa, transposto para sistemas metálicos dopados com impurezas magnéticas, após o estudo dos processos de relaxação nestes sistemas realizados por Burr e Orbach⁽²⁴⁾ e, por Orbach e Spencer⁽²⁵⁾, resultou na seguinte expressão para a razão de Korringa:

$$T_1^{-1} = \pi / h |J_{sf} N(E_F)|^2 K T \quad (I.2.1-4)$$

que reflete o comportamento térmico da largura de linha de RPE em unidades de energia. A expressão equivalente para a razão de Korringa em unidades de campo magnético é dada por:

$$\Delta H = \pi / 2 \mu_B |J_{sf} N(E_F)|^2 K T \quad (I.2.1-5)$$

A largura de linha é geralmente expressa na forma $\Delta H = a + bT$, onde a é a largura de linha residual para $T = 0$. Portanto, a razão de Korringa pode também ser escrita da seguinte forma:

$$b = \partial \Delta H / \partial T = \pi / 2 \mu_B |J_{sf} N(E_F)|^2 K \quad (I.2.1-6)$$

Desta forma, a largura de linha de RPE em metais possui uma dependência linear com a temperatura, pelo menos no caso de o estado fundamental ser um dubleto, isolado dos níveis excitados.

1.2.2- MODELO DE MULTIBANDAS

Nesta secção descreveremos, de forma resumida, o modelo de multibandas proposto por A.Troper e A.Gomes⁽²⁶⁾ para interpretar o comportamento do "g-shift" ($\Delta g < 0$) de impurezas magnéticas estáveis em ligas e compostos intermetálicos de carácter tipicamente tipo-d.

O modelo proposto por Kasuya e Yosida, que considera apenas o carácter-s dos elétrons de condução, resulta em um "g-shift" sempre positivo, e a complementação deste modelo, proposta por Kondo, levando em conta o efeito de mistura covalente entre o nível 4f das impurezas e os elétrons de condução, explica de maneira satisfatória o "g-shift" negativo observado em sistemas onde o íon de impureza magnética apresenta valência instável, ou seja, sistemas metálicos onde o efeito de mistura covalente é efetivo. Por outro lado, há na literatura resultados experimentais de $\Delta g < 0$, para impurezas estáveis em sistemas metálicos, como por exemplo Gd, Er e Dy em Rh, que não encontram consistência nos modelos propostos por Kasuya, Yosida ou Kondo. Orbach e outros⁽²⁷⁾ sugeriram que o parâmetro de troca efetivo em sistemas do tipo Gd:Rh poderia, devido ao carácter fortemente d dos elétrons de

condução do Rh e, também, devido a possível não ortogonalidade, entre as funções de onda dos orbitais 4f das impurezas magnéticas e as funções de ondas dos orbitais d associados aos sítios vizinhos à impureza, assumir valores negativos e, conseqüentemente, neste caso, o "g-shift" poderia ser também negativo.

Com o intuito de explicar teoricamente os resultados experimentais de $\Delta g < 0$ em metais, A.T.Troper e A.Gomes⁽²⁶⁾ propuseram o modelo de multibandas. Ao mesmo tempo, este modelo era utilizado na interpretação⁽²⁸⁾ de Δg 's negativos, medidos para os íons de Gd e Nd diluídos em compostos intermetálicos AB₂, do tipo fase de Laves.

O modelo de multibandas considera que os elétrons de condução não estão distribuídos de forma uniforme por todos os sítios da matriz metálica e não têm apenas caráter-s, sendo necessário levar em conta o caráter s ou d dos elétrons nos cálculos do parâmetro de troca. Segundo este modelo, o "g-shift" pode ser expresso da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \Delta g &= \Delta g_s + \Delta g_d^A + \Delta g_d^B \\ &= g(g_j - 1)/g_j (J_s N_s + J_d^A N_d^A + J_d^B N_d^B) \end{aligned} \quad (I.2.2-1)$$

onde, g_j e g são o fator de Landé e o valor g efetivo do dubleto fundamental do íon magnético, respectivamente. N_s, N_d^A e N_d^B são as densidades de estado s e d associadas aos sítios A e B, que devem ser consideradas independentemente, devido ao caráter distinto dos elétrons de condução. J_s é o parâmetro de troca entre os elétrons

4f da impureza magnética, que substitui o átomo A em compostos AB_n e os elétrons de condução tipo-s associados tanto aos sítios A como B. J_d^A é o parâmetro de troca entre os elétrons 4f da impureza e os elétrons-d associados aos átomos que ocupam o sítio A da matriz metálica, e J_d^B o parâmetro de troca indireto, ou seja, entre os elétrons 4f do íon paramagnético e os elétrons-d associados aos átomos que ocupam os sítios B da matriz metálica.

Estimativas numéricas, feitas por A.T.Troper e A.Gomes⁽²⁶⁾ mostram que J_s e J_d^A são da mesma ordem de grandeza e maiores que J_d^B . Como demonstrado para alguns compostos AB_2 , com B pertencente ao grupo VIII da tabela periódica, os elétrons associados ao sítio B formam, geralmente, uma banda-d estreita, enquanto que as bandas formadas pelos elétrons-d associados ao sítio A e elétrons-s são largas. Nestes casos, N_d^B pode ser bem maior do que N_s e N_d^A . Assim, pode-se esperar que, conforme observado nos compostos $LaRu_2$, $CeRu_2$ e $ThRu_2$, em sistemas fortemente-d, a contribuição devida à interação de troca indireta, representada pelo termo $J_d^B N_d^B$ na expressão do "g-shift", seja dominante, resultando num deslocamento negativo do valor de g.

Foi também observado, conforme ilustra a tabela-1, no caso de matrizes metálicas AB_2 tipo fase de Laves, uma dependência sistemática do "g-shift" do Gd^{3+} com o número de ocupação (n) de estados-d relativos ao átomo B, ao longo de uma coluna ou linha (md^n) da tabela periódica. De acordo com a tabela-1, o "g-shift" está relacionado com o posicionamento do elemento B na tabela periódica, da seguinte forma:

a) A componente negativa do "g-shift" decresce com o aumento do grau de ocupação do nível md ao longo de uma linha da tabela. Quanto mais à direita estiver o átomo B, menos negativo será o deslocamento do fator-g.

b) O aumento do número quântico m, associado ao átomo B, implica em um decréscimo da componente negativa do "g-shift". Quanto mais abaixo estiver localizado o átomo B, ao longo de uma coluna da tabela periódica, menos negativo deverá ser o deslocamento do fator-g.

Segundo o modelo de multibandas, a dependência do "g-shift" com o posicionamento do elemento B, ao longo de uma linha da tabela periódica, está associada ao progressivo alargamento da banda-d em função do aumento do número de ocupação do nível-d, o que implica em uma redução de $N_d^B(E_F)$, ou melhor, em um enfraquecimento da contribuição negativa para o "g-shift". Já com relação ao posicionamento do átomo B, ao longo de uma coluna da tabela periódica, esta dependência está associada ao decréscimo do valor de $|E_m^d - E_5^d|$, com o aumento do número quântico (m). E_5^d é a energia dos elétrons 5d associados ao sítio A (acoplamento positivo) e E_m^d é a energia dos elétrons md associados aos sítios B (acoplamento negativo).

O efeito desta diferença de energia, ao longo de uma coluna, equivale a deslocalizar os elétrons-d associados aos sítios B, com conseqüente alargamento da banda-d e redução de $N_d^B(E_F)$. Ao mesmo tempo, espera-se que a amplitude de estados-d no

sítio da impureza magnética aumente com o aumento de m (3d, 4d e 5d). Estes dois efeitos combinados explicam a redução do "g-shift" efetivo (negativo) em função da posição (3d, 4d e 5d) do elemento B na tabela periódica.

Estes conceitos básicos do modelo de multibandas serão utilizados na discussão de nossos resultados experimentais.

	VIIIA	VIII B	VIIIC
3d	Fe	Co	Ni
		$-0,25 \pm 0,1 (\text{YCo}_2)^a$	
4d	Ru	Rh	Pd
	$-0,172 \pm 0,005 (\text{LaRu}_2)^b$	$0,001 \pm 0,005 (\text{LaRh}_2)^c$	$0,05 (\text{LaPd}_3)^d$
	$-0,050 \pm 0,005 (\text{CeRu}_2)^b$	$0,003 \pm 0,004 (\text{CeRh}_2)^c$	$0,03 (\text{CePd}_3)^e$
	$-0,06 (\text{YRu}_2)^f$	$0,004 \pm 0,005 (\text{YRh}_2)^c$	$0,028 \pm 0,003 (\text{YPd}_3)^e$
	$-0,035 \pm 0,004 (\text{ThRu}_2)^b$		
5d	Os	Ir	Pt
	$-0,06 (\text{LaOs}_2)^g$	$-0,013 \pm 0,005 (\text{LaIr}_2)^c$	$0,047 \pm 0,015 (\text{LaPt}_2)^c$
		$0,008 \pm 0,005 (\text{CeIr}_2)^c$	
		$0,001 \pm 0,010 (\text{YIr}_2)^c$	$0,027 \pm 0,010 (\text{YPt}_2)^c$

Tabela-1 Deslocamento do fator-g com relação ao valor medido em isolantes 0,1993 em composto AB_2 . Os resultados estão tabulados de acordo com a posição do elemento B no Grupo VIII da tabela periódica.

^a E. Valach e D. Shatiel

^b Davidov e outros Phys. Rev. B 9, 147(1974)

^c Barberis e outros Phys Rev. B 19, 5495(1979)

^d Kim e Karra, Phys. Rev. B 15, 2598 (1977)

^e Gambke e outros Phys. Rev. Let 40, 1290(1978)

^f R. H. Taylor Ad. Phys. 24, 681(1975)

^g Schrittenlacher e outros Solid State Commun. 16, 923(1975)

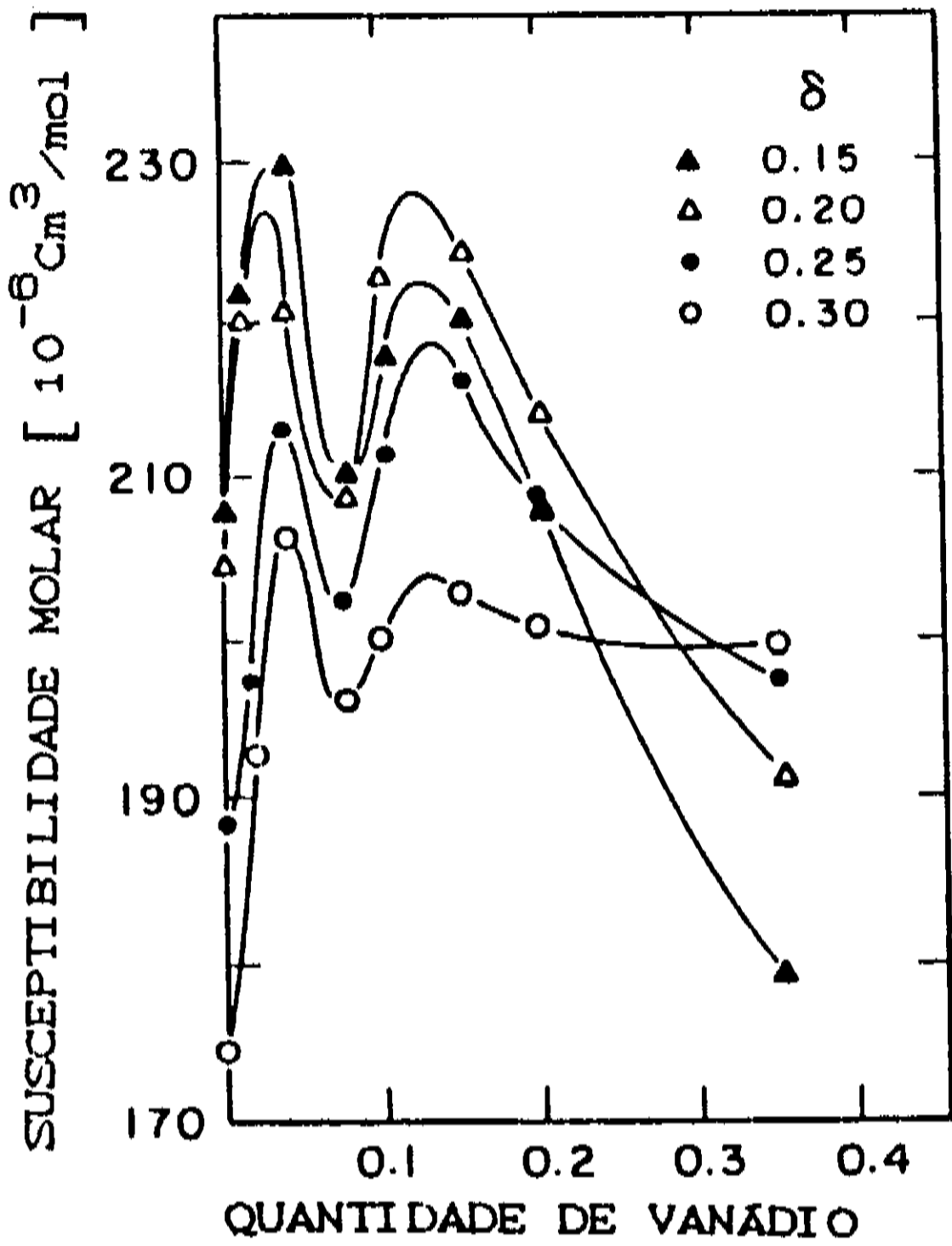


Fig-1 Susceptibilidade molar versus x no sistema $TiV_xH_{2-\delta}$ a 80K

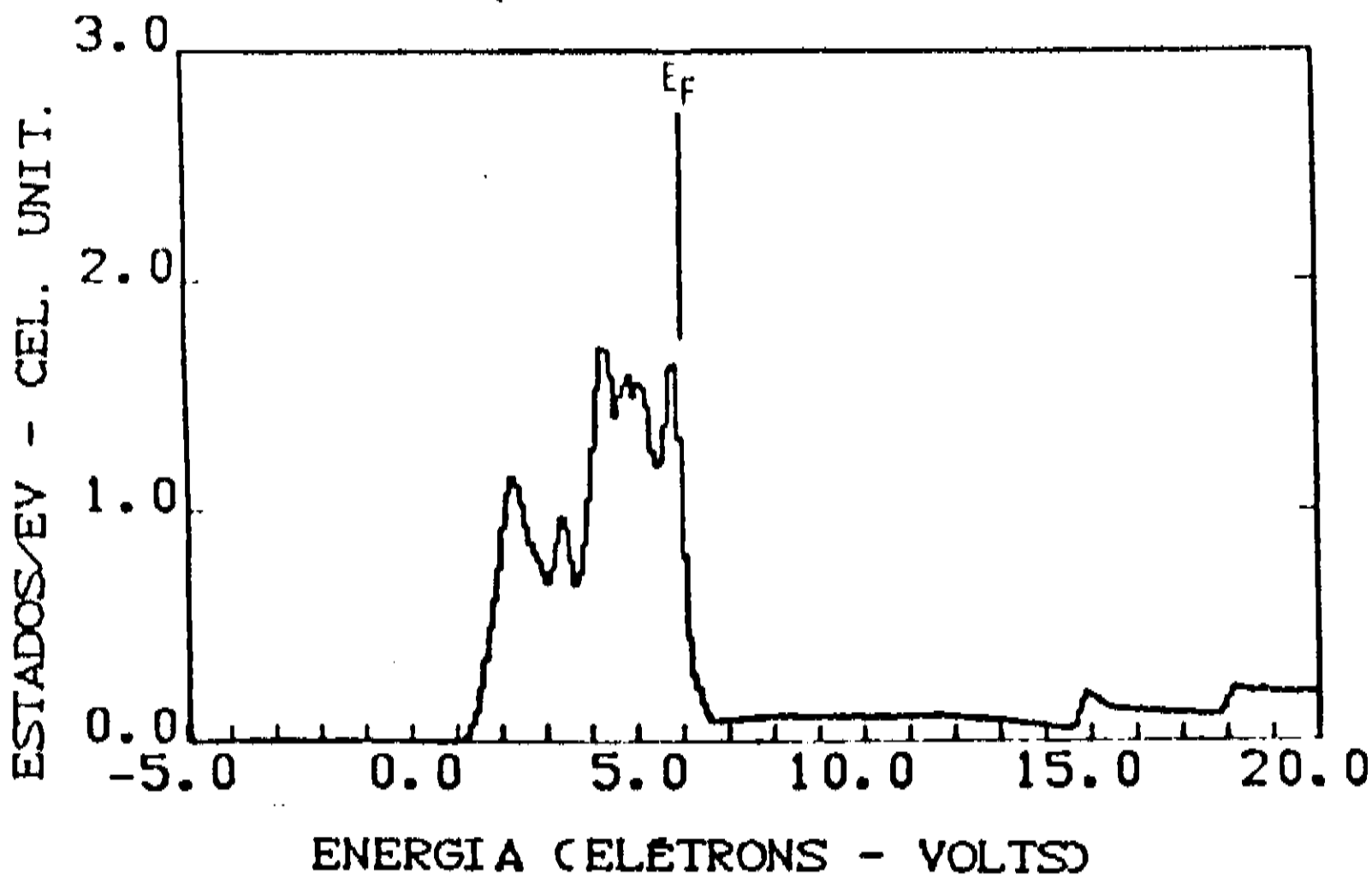


Fig-2 Densidade de estados de um spin para o paládio (LCAO)

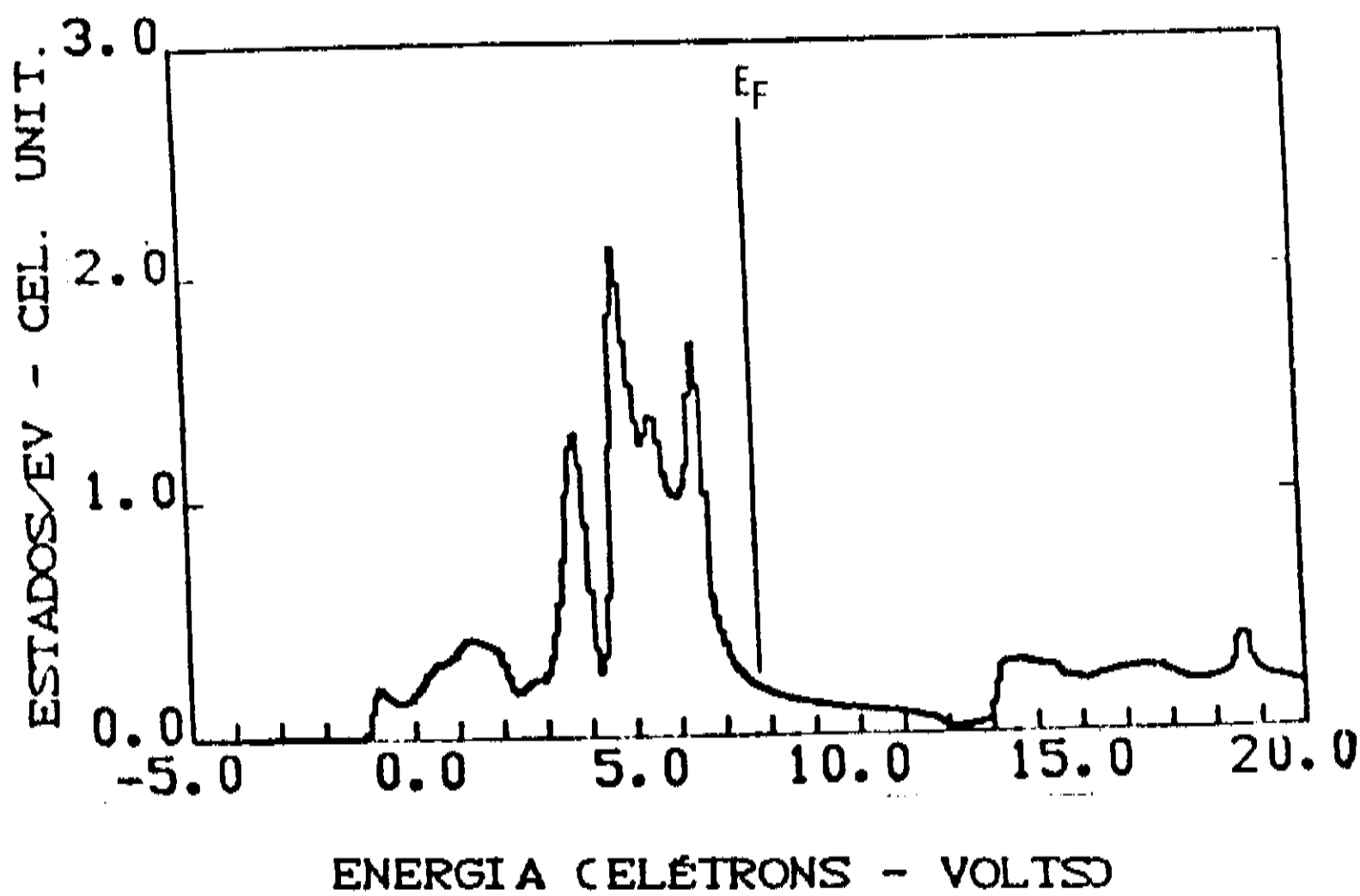


Fig-3 Densidade de estados de um spin para o PdH (LCAO)

CAPÍTULO II

RPE DO Gd^{3+} EM HIDRETOS METÁLICOS AB_2H_x TIPO FASE DE LAVES

II.1- PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Os compostos metálicos, a partir dos quais foram obtidos os hidretos por nós estudados neste trabalho, foram preparados mediante a fusão dos elementos componentes em um forno a arco, sob atmosfera de Argônio. Utilizamos na preparação destas amostras metais de alta pureza, terras raras: Lântano, Cério e "Ytrio", 99.9%, metais de transição: Rutênio, Ródio e Níquel, 99,999%.

A obtenção destes compostos obedeceu às seguintes etapas: inicialmente dopamos o elemento A do composto AB_2 , na concentração desejada, com o íon de prova em questão, Gd^{3+} . A seguir, fundimos o elemento A, já dopado, com o elemento B, na proporção estequiométrica adequada para a obtenção do composto AB_2 desejado. A massa dos elementos envolvidos na preparação das amostras foram medidas com precisão de 0,1 mg e as perdas detectadas após a fusão final, menos que 1 % da massa total, não comprometem a estequiometria dos compostos.

Para utilização em experiências de RPE a baixas temperaturas, as amostras foram preparadas em forma de pó e diluídas em parafina no interior de tubos de quartzo com cerca de 3mm de diâmetro. Este procedimento, além de superar os problemas técnicos envolvidos neste tipo de experiência, reduz

significativamente o efeito de "skin-depth" usual em amostras metálicas.

II.2- PREPARAÇÃO DOS HIDRETOS

Com o objetivo de implementar um programa de trabalho em hidretos metálicos tendo por finalidade estudar estes sistemas, desde os princípios básicos até possíveis aplicações tecnológicas, projetamos e contruímos um reator de hidrogenação destinado à obtenção e caracterização de hidretos metálicos. A fig-4 ilustra o esquema do referido reator, que é essencialmente composto das seguintes partes: duas câmaras de hidrogenação, sendo uma em aço inox (A) e outra de quartzo (D), forno com temperatura controlada (E), volumes calibrados (B e P) e um sistema de vácuo mecânico (C) com capacidade de aproximadamente 10^{-2} torr.

A preparação dos hidretos, a partir das amostras metálicas, foi conduzida obedecendo-se a seguinte sequência de passos:

- a) Após a trituração, até pó, cada amostra foi pesada com precisão de 0,1 mg e introduzida na câmara de hidrogenação(A). Com a finalidade de degasificar as amostras, elas foram submetidas, por duas horas, a um vácuo de aproximadamente 10^{-2} torr mantidas a uma temperatura de 500° C;
- b) Com o sistema resfriado a temperatura ambiente, foi introduzida uma certa quantidade de H_2 no volume calibrado (P), com pressão controlada pelos manômetros II e IV. A seguir, mediante o acionamento

da válvula (1), efetuamos a expansão do H_2 para a câmara de hidrogenação (A);

c) Após o isolamento da câmara com amostra (pelo fechamento da válvula (1)), controlamos a quantidade de hidrogênio absorvido, através do monitoramento da queda de pressão de H_2 , lida no manômetro I, dentro da câmara de hidrogenação. O controle da pressão final é de importância fundamental na determinação da concentração de hidrogênio absorvido pela amostra;

d) A concentração de hidrogênio absorvido pelo composto foi determinada usando-se a lei dos gases perfeitos, a partir da diferença de pressão e temperatura no volume, previamente calibrado, da câmara de hidrogenação. A aplicação da lei dos gases perfeitos, com os parâmetros adequados, conduz à seguinte expressão para a concentração de hidrogênio absorvido:

$$n_H = 2V_R / RT (P_i - P_f). \quad (II.2-1)$$

Onde, V_R é o volume da câmara, P_i e P_f são as pressões e R a constante universal dos gases.

Após a preparação dos hidretos, para evitar possíveis perdas do hidrogênio absorvido, eles foram resfriados à temperatura de Nitrogênio líquido, antes de serem utilizados em experiências de RPE a baixas temperaturas. Para tais experiências as amostras em forma de pó foram embebidas em graxa de silicone.

Este procedimento cria uma camada superficial de óxido em volta das partículas, evitando possíveis perdas de hidrogênio por desabsorção.

II.3- TÉCNICA EXPERIMENTAL

II.3.1- O ESPECTRÔMETRO DE RPE

Utilizamos neste trabalho, um equipamento padrão de RPE de fabricação VARIAN, modelo E-15. A radiação de microondas é gerada por um "Klystron", que opera num intervalo de frequência de 8,8 a 9,6GHz, Banda-X, e potência de até 200mW. O sistema de detecção, tipo homodino, conta com um pré-amplificador e um registrador X-Y. A detecção do sinal é feita através de uma ponte de microondas com a ajuda de um diodo detector.

O eletroimã, utilizado para gerar o campo magnético estático, é também de fabricação VARIAN, de 15 polegadas, modelo 7400, com peças polares de 7/2 polegadas e "gap" de aproximadamente 3 polegadas. A estabilidade da varredura de campo magnético é obtida com o auxílio de um sistema de efeito Hall, comercial, da VARIAN (mark II fieldial).

Foi ainda utilizado no trabalho uma cavidade ressonante retangular TE-102 acoplada a um par de bobinas destinadas a gerar o campo de modulação utilizado na detecção e na otimização da razão sinal ruído. Para monitorarmos a frequência utilizada no decorrer dos experimentos contamos com um contador digital de frequência, fabricado pela HEWLETT-PACKARD, operando na faixa de Ghz's.

II.3.2- SISTEMA DE BAIXAS TEMPERATURAS

Os experimentos de RPE descritos neste trabalho foram todos realizados no intervalo de temperatura de 1,5 a 4,2K. Para variar a temperatura, no referido intervalo, utilizamos um criostato de aço inox (F.F.Gandra, Tese de doutorado, IFGW, UNICAMP 1983) para Hélio líquido, que se encontra esquematizado na fig-5. Este criostato constitui-se basicamente de dois reservatórios, um interno de aço inox onde fica depositado o He líquido, e outro externo, de parede dupla de inox e latão, onde é depositado nitrogênio líquido. Entre as paredes do reservatório externo é feito o vácuo de isolamento inicial de aproximadamente 10^{-6} torr. A extremidade inferior deste sistema foi construída em quartzo, adaptável à cavidade ressonante TE-102 (VARIAN). O controle da temperatura é feito automaticamente pelo controle da pressão mediante o bombeamento de He líquido.

II.4- RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nesta secção descreveremos os resultados experimentais obtidos para os parâmetros de RPE, "g-shift" e razão de Korríngia, do íon Gd^{3+} diluído em hidretos metálicos AB_2H_x tipo fase de Laves. O nosso objetivo, neste trabalho, é contribuir, a nível fundamental, para o entendimento dos mecanismos de interação entre os átomos de hidrogênio absorvidos e a matriz metálica hospedeira.

Usualmente, as coordenadas dos espectros de ressonância são a derivada da absorção versus o campo magnético externo aplicado. Em isolantes, os espectros possuem linhas de forma Lorentzianas ou Gaussianas, isto é, com a primeira derivada simétrica em relação ao eixo associado ao campo magnético. Já no caso de sistemas metálicos, devido à dispersão da microonda na superfície, que reduz significativamente o comprimento de penetração (efeito de "skin depth"), os espectros possuem uma linha com acentuada assimetria em relação ao eixo do campo magnético. Dyson⁽²⁹⁾, após estudos detalhados da influência da dispersão nas formas de linha de ressonância em metais, introduziu a seguinte expressão para a derivada do espectro de RPE em amostras metálicas:

$$\frac{\partial E}{\partial H} = \frac{2x}{(1 - x^2)^2} + \frac{\alpha(1 - x^2)}{(1 - x^2)^2} \quad (\text{II.4-1})$$

$$x = \frac{H - H_R}{\Delta H} \quad (\text{II.4-2})$$

onde E é a energia absorvida, H o campo magnético aplicado, H_R o campo de ressonância, ΔH largura de linha e α o coeficiente de dispersão, $\alpha = 0$ para amostra isolante e $\alpha > 0$ para amostra metálica. Neste trabalho, usamos a equ. (II.4-1), que resume a teoria de Dyson, no ajuste dos espectros de RPE e obtenção dos parâmetros de Ressonância.

A tabela-2 ilustra os resultados obtidos do fator-g, Δg , Δg_h , e $\Delta H/T$ do Gd^{3+} em todos os hidretos AB_2H_x

investigados. Δg é o deslocamento do fator-g do Gd^{3+} , medido na matriz metálica não hidrogenada em relação ao fator-g deste ion, medido em matrizes isolantes. Δg_h é o deslocamento de g, medido no hidreto em relação a $g = 1,993$ do Gd^{3+} em matrizes isolantes.

O fator-g e a razão de Korríngá obtidos para o Gd^{3+} nos compostos não hidrogenados, estão em pleno acordo com aqueles existentes na literatura, obtidos via RPE para este ion em matrizes metálicas AB_2 . A seguir, descreveremos os efeitos observados, em consequência da absorção de hidrogênio, nos parâmetros de RPE, para cada um dos hidretos estudados.

HIDRETOS $LaRu_2H_x$

Este hidreto foi investigado nas concentrações de hidrogênio $x = 0,5; 1; 2; 3; e 4,5$. Conforme ilustra a fig-6, os espectros de ressonância, para concentrações menores do que $x = 2$, apresentam duas linhas, uma centrada no mesmo campo magnético de ressonância da linha associada à matriz não hidrogenada e outra, deslocada para campos magnéticos de valores inferiores. Isto caracteriza a coexistência de duas fases na composição do hidreto, sendo que em uma delas (fase α) a concentração de hidrogênio não é suficiente para provocar mudanças perceptíveis nos parâmetros de RPE. Por essa razão, associamos esta fase a linha centrada no mesmo campo de ressonância referente à matriz não hidrogenada e, a outra linha, foi associada à fase na qual o hidreto propriamente dito encontra-se formado, fase β . Em concentrações superiores a $x = 2$, devido à queda da intensidade da linha associada a fase α ,

observamos nos espectros apenas uma linha, associada a fase β do hidreto. Os parâmetros de RPE referentes ao hidreto, na sua fase β , estão listados na tabela-2 e foram obtidos a partir da análise da linha de ressonância, usando-se a teoria de Dyson para o ajuste dos dados experimentais. Os nossos resultados, constantes na tabela-2, evidenciam os seguintes efeitos, provocados pela presença do hidrogênio nesta matriz metálica.

- a) O "g-shift" varia drasticamente de um valor negativo, -0,177, na matriz não hidrogenada, para valores positivos maiores que 0,05 na fase β do hidreto;
- b) A razão de Korríngá sofre uma significativa redução na fase β em relação ao valor obtido para a matriz não hidrogenada;
- c) Embora não ilustrado nos espectros, detectamos que o composto LaRu_2 , que é supercondutor com temperatura de transição, T_s , próxima a 3 K, teve sua supercondutividade totalmente suprimida para concentrações de hidrogênio superiores a $x = 3$. Para concentrações $x > 3$, não foi mais detectada a linha de RPE do composto hidrogenado, na sua fase α .

Acreditamos que as mudanças observadas nos parâmetros de RPE, devidas a presença do hidrogênio, estejam associadas ao preenchimento dos estados de banda-d do composto, uma vez que, à luz do modelo de multibandas, a alta densidade de estados-d neste composto é responsável pelo "g-shift" negativo observado, para o Gd^{3+} , na matriz não hidrogenada.

O referido hidreto foi estudado nas concentrações de hidrogênio $x = 2, 3, e 5$, como ilustra a fig-7. Os espectros de ressonância apresentam, neste caso, apenas uma linha, o que nos leva a crer que este hidreto é do tipo homogêneo, isto é, não ocorre a coexistência das fases α e β , como acontece claramente nos hidretos $LaRu_2H_x$. Assim sendo, os hidretos $YR_h_2H_x$ se comportam como uma solução sólida semelhantes a outros hidretos conhecidos na literatura como, por exemplo, o ZrV_2H_x e HfV_2H_x . Com base nos dados apresentados na tabela-2 podemos citar os seguintes efeitos, devido a presença do hidrogênio, nos parâmetros de RPE do Gd^{3+} no $YR_h_2H_x$:

- a) O "g-shift" varia moderadamente com a concentração de hidrogênio de $\Delta g = 0,002$, na matriz não hidrogenada, para $\Delta g = 0,010$ no hidreto com $x = 5$;
- b) Foi observada uma leve redução na razão de Korringa de $1,5 G/K$ para $1,2G/K$.

Acreditamos também, neste caso, que as mudanças observadas nos parâmetros de RPE estejam associadas ao preenchimento dos estados da banda-d do composto pelos elétrons associados aos átomos de hidrogênio. Isto porque, à luz do modelo de multibandas, a redução da densidade de estado-d implica em uma redução da componente negativa do "g-shift", tornando este parâmetro mais positivo.

O estudo destes hidretos foi realizado nas concentrações $x = 1, 2, 3$ e 5 . Os espectros de RPE para estes hidretos, conforme ilustra a fig-8, aparentemente compõem-se de apenas uma linha de ressonância, para concentrações de hidrogênio que vão até $x = 3$. Para $x = 5$, foram observadas, visualmente, duas linhas centradas no mesmo campo de ressonância. No entanto, verificamos a presença de duas linhas para todas as concentrações de hidrogênio. Tal observação só foi possível através de cálculos computacionais, quando se fez necessário a adição de mais uma expressão tipo Dyson, equ-II.4-1, para obtenção do melhor "fitting" para as linhas de ressonância, para concentrações de hidrogênio inferiores a $x = 5$. A fig-9 ilustra o ajuste das linhas feito com uma e duas expressões tipo Dyson para representar o espectro do YNi_2H_x . A presença destas duas linhas nos espectros, associamos a coexistência das fases α e β , a exemplo do que ocorreu nos hidretos $LaRu_2H_x$. Assim sendo, nossos resultados de RPE no hidreto YNi_2H_x parecem divergir dos resultados de cinética de absorção e desabsorção de hidrogênio no YNi_2 , obtidos por R.H.Van Essen⁽³⁰⁾. Este autor, com base em seus resultados experimentais, argumentou que os hidretos YNi_2H_x são homogêneos. Vale notar que as experiências de cinética foram realizadas a altas temperaturas, enquanto que nossos resultados de RPE foram obtidos a temperaturas de hélio líquido. Há diversos casos na literatura onde as curvas de cinética de hidrogenação (P_{eq} vs N_H

) evidenciam a ocorrência de hidretos homogêneos a altas temperatura e multifases (tipo $\alpha\text{-}\beta$) a baixas temperaturas. Nossos resultados de RPE, confrontados com os de R. H. Van Essen⁽³⁰⁾, sugerem que o YNi_2H_x se enquadra nesta categoria de hidretos.

Como ilustrado na tabela-2, devido à proximidade dos campos de ressonância associados as duas linhas presentes nos espectros de RPE para estes hidretos, nas concentrações estudadas, não foi possível detectarmos variações significativas, devido aos efeitos de hidrogenação nos parâmetros de RPE. No entanto, como ilustrado na tabela-3, uma das linhas apresenta um sensível aumento na largura de linha residual, $\Delta H(0)$, e uma drástica diminuição do parâmetro α que caracteriza o caráter metálico da amostra. A outra linha possui estes parâmetros semelhantes aos parâmetros da linha de ressonância do Gd^{3+} no composto não hidrogenado. O aumento da largura de linha residual, assim como a redução do caráter metálico da amostra, podem estar associados a deformações sensíveis ou até mesmo destruição da estrutura cristalina do hidreto na sua fase saturada, conforme tem sido observado por difração de raios-x em alguns hidretos de compostos de metais de transição.

Hidretos do tipo CeCo_2H_x e LaNi_2H_x , por exemplo, apresentam caráter amorfo. Este efeito drástico na estrutura dos compostos é possível de ocorrer quando os átomos de hidrogênio, ao serem absorvidos, provocarem difusões dos átomos da rede cristalina. Estas difusões, associadas aos efeitos de dilatação, comumente observados em matrizes hidrogenadas, devido ao fato de os átomos de hidrogênio se localizarem em sítios intersticiais, são

geralmente evocadas como responsáveis pelas deformações que usualmente ocorrem na estrutura cristalina de hidretos metálicos, para altas concentrações de hidrogênio.

HIDRETOS CeRu_2H_x

Com base em medidas de susceptibilidade magnética AC efetuadas com este hidreto, antes e após a hidrogenação com $x = 3,6$, como ilustra a fig-10, podemos citar as seguintes mudanças provocadas pelo hidrogênio absorvido nas propriedades físicas da matriz não hidrogenada:

- a) O composto CeRu_2 , que é supercondutor com T_s próximo a 6,5 K, teve seu caráter supercondutor parcialmente suprimido;
- b) Além da supressão da supercondutividade do composto CeRu_2 , o hidrogênio induz uma transição tipo antiferromagnética, com T_m próximo a 1,3K.

Neste hidreto, em contraste com o que ocorre em supercondutores dopados com impurezas magnéticas, onde T_s decresce com a concentração de impurezas até a total supressão do caráter supercondutor da amostra, verificamos que parte da amostra perdeu totalmente o caráter supercondutor, enquanto a outra parte permaneceu supercondutora, com o mesmo T_s da matriz não hidrogenada. Vale notar que a intensidade relativa do pico de transição supercondutora no CeRu_2H_x decresce com o acréscimo da concentração de hidrogênio, enquanto que a intensidade do pico da

transição magnética cresce com o aumento de x . Isto evidencia, a exemplo do que ocorre com os hidretos LaRu_2H_x e YNi_2H_x , a coexistência das fases α e β , também, nestes hidretos.

Devido à transição magnética, induzida pelos átomos de hidrogênio absorvidos, não nos foi possível realizar com sucesso experiências de RPE com este hidreto, uma vez que, a interação magnética resultante do efeito de hidrogenação dá origem a uma linha de ressonância excessivamente larga, ΔH aproximadamente 2000Gauss, característica deste tipo de interação, a qual mascara totalmente a linha de ressonância associada ao íon de prova Gd^{3+} . Acreditamos que o ordenamento magnético presente neste hidreto esteja associado com a mudança de valência do cério, como observado por Bushow⁽³¹⁾ nos hidretos CeNi_3H_x e CeCo_3H_x , de Ce^{4+} ($4f^0$ não magnético), nos compostos puros, para Ce^{3+} ($4f^1$ magnético), nos hidretos correspondentes.

No capítulo seguinte analisaremos, à luz dos modelos teóricos propostos pelos estudiosos da área, os resultados experimentais e as questões levantadas neste capítulo.

COMPOSTO	CONC. ppm	g_{med}	Δg	Δg_h	$\Delta H/T$
LaRu ₂	IN	1,816±0,005	-0,177±0,005		19±3
LaRu ₂ H _{0,5}	IN	2,081±0,005		0,088±0,005	17±1
LaRu ₂ H ₁	IN	2,053±0,005		0,060±0,005	1,6±1
LaRu ₂ H ₂	IN	2,083±0,005		0,090±0,005	0,5±1
LaRu ₂ H ₃	IN	2,106±0,005		0,113±0,005	1,3±1
LaRu ₂ H _{4,5}	IN	2,103±0,005		0,110±0,005	9±3
YRh ₂	1000	1,991±0,002	-0,002±0,002		2,4±0,3
YRh ₂ H ₂	1000	1,995±0,002		0,002±0,002	1,5±0,15
YRh ₂ H ₃	1000	1,998±0,002		0,005±0,002	1,2±0,12
YRh ₂ H ₅	1000	2,003±0,002		0,010±0,002	1,3±0,13
YNi ₂	1200	1,998±0,005	0,003±0,002		3,5±1
YNi ₂ H ₁ ⁺	1200	1,995±0,005		0,002±0,005	4,5±1
YNi ₂ H ₂ ⁺	1200	1,997±0,005		0,004±0,005	1,9±0,2
YNi ₂ H ₃ ⁺	1200	1,997±0,007		0,004±0,005	1,4±0,2
YNi ₂ H ₅ ⁺	1200	2,000±0,010		0,007±0,005	
YNi ₂ H ₁ [*]	1200	1,990±0,010		0,006±0,010	49±5
YNi ₂ H ₂ [*]	1200	2,000±0,010		0,007±0,010	21±2
YNi ₂ H ₃ [*]	1200	2,000±0,010		0,007±0,010	1,4±2
YNi ₂ H ₅ [*]	1200	2,010±0,010		0,017±0,010	

Tabela-2 Parâmetros de RPE do Gd³⁺ nos compostos LaRu₂, YRh₂, YNi₂
e nos seus respectivos hidretos.

*parâmetros associados à fase-β do hidreto

+parâmetros associados à fase-α do hidreto

IN impureza natural

COMPOSTO	$\Delta H(0 \text{ K})$	$\alpha(4,2 \text{ K})$	COMPOSTO	$\Delta H(0 \text{ K})$	$\alpha(4,2 \text{ K})$
YNi_2	82	0,98			
YNi_2H_1^+	70,2	1,8	YNi_2H_1^*	121	0,67
YNi_2H_2^+	71	1,2	YNi_2H_2^*	212	0,40
YNi_2H_3^+	85,2	1,1	YNi_2H_3^*		0,47
YNi_2H_5^+		0,22	YNi_2H_5^*		0,02

TABELA-2 Parâmetros de ajuste dos espectros de RPE do Gd^{3+}
no composto YNi_2 e seus respectivos hidretos

+parâmetros associados à fase- α dos hidretos.
*parâmetros associados à fase- β dos hidretos.

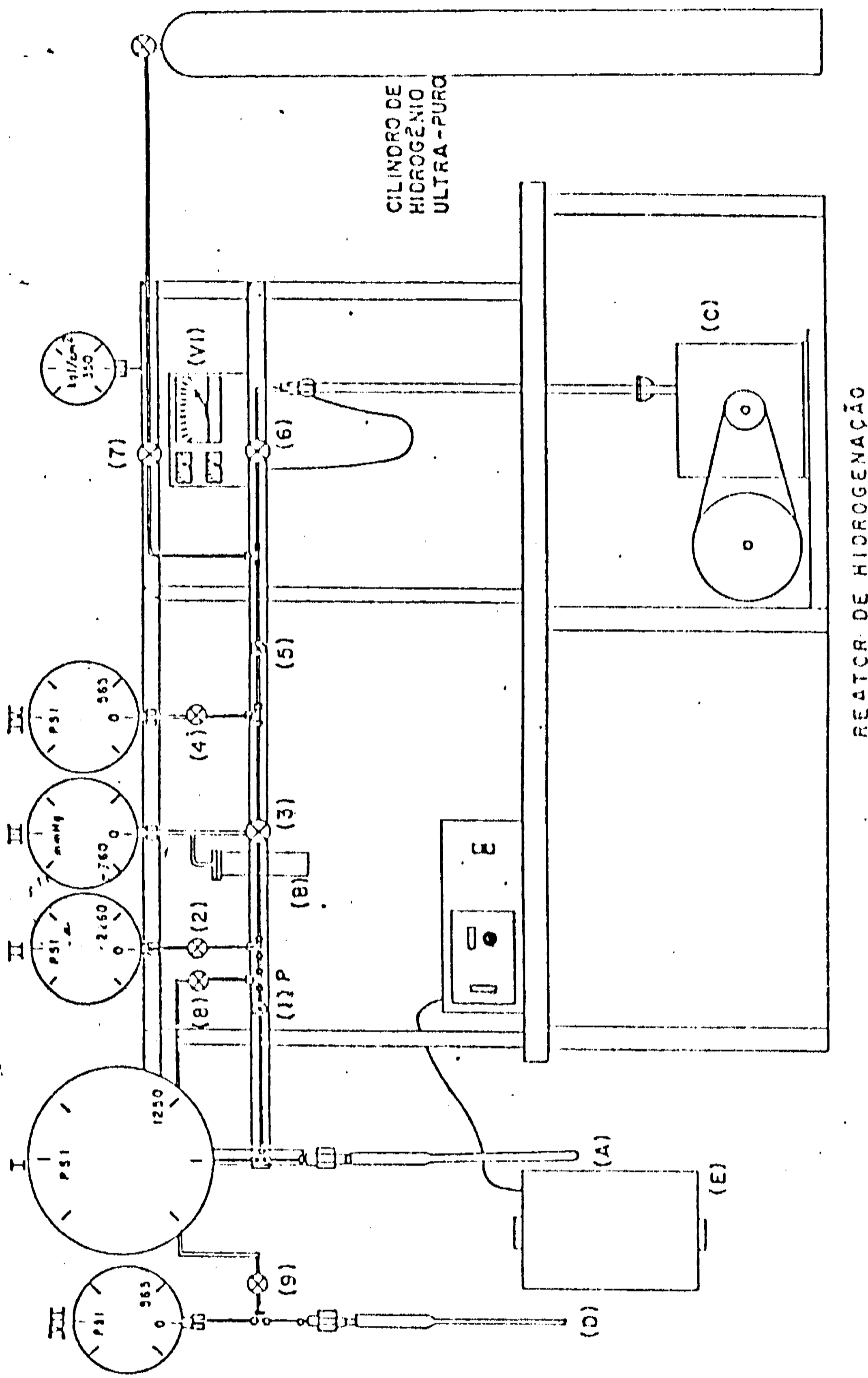


Fig-4 Reator de hidrogenação, utilizado na preparação dos hidretos estudados neste trabalho.

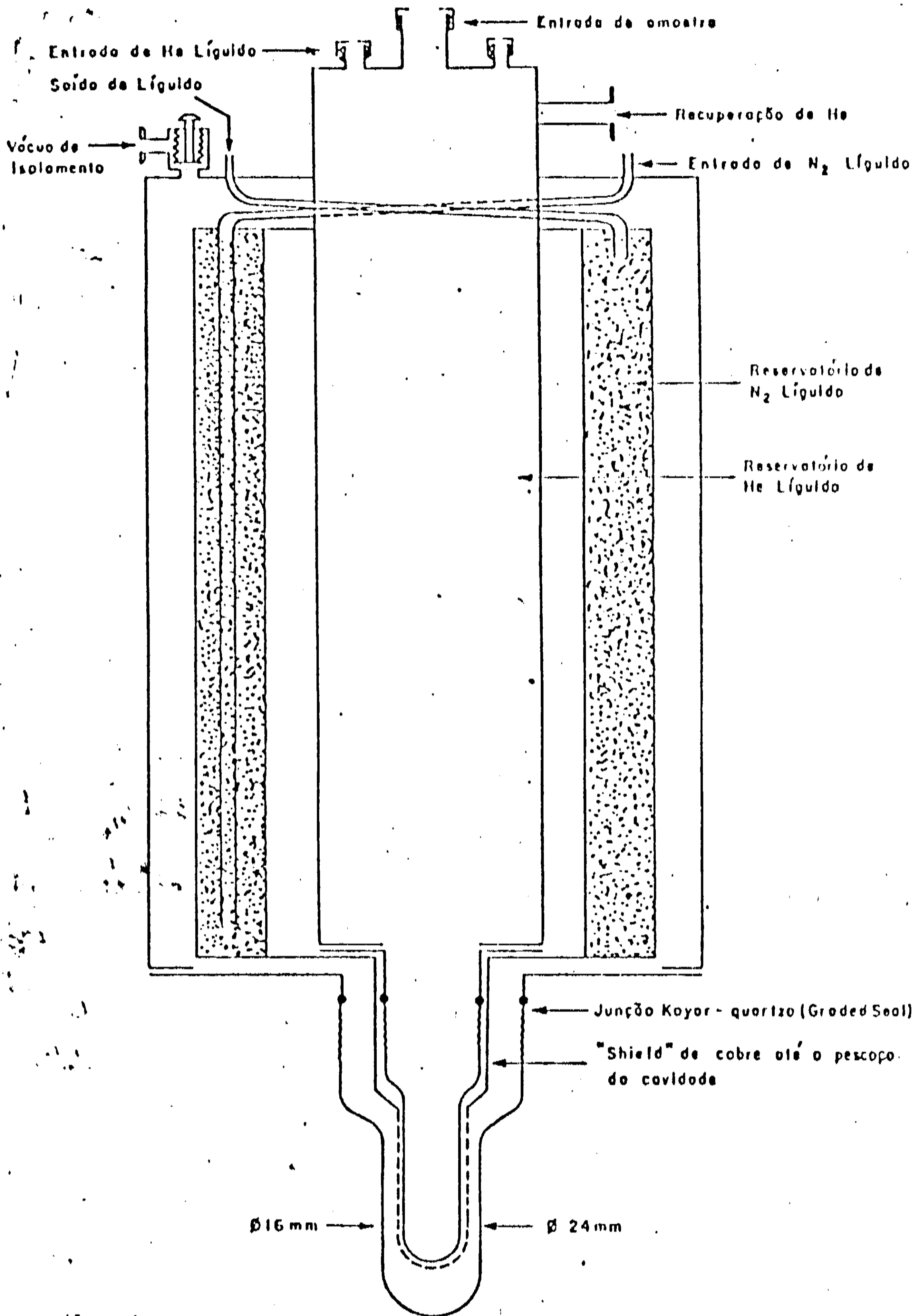
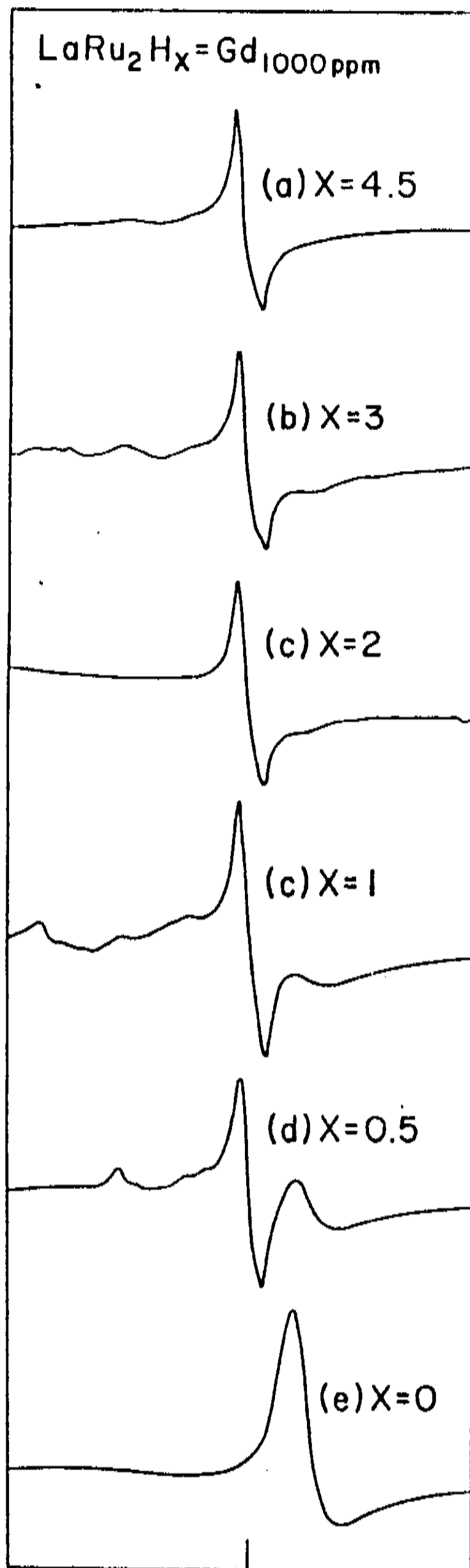


Fig-5 Criostato de He⁴ utilizado na experiências de RPE a baixas temperaturas.

DERIVADA DA ABSORÇÃO

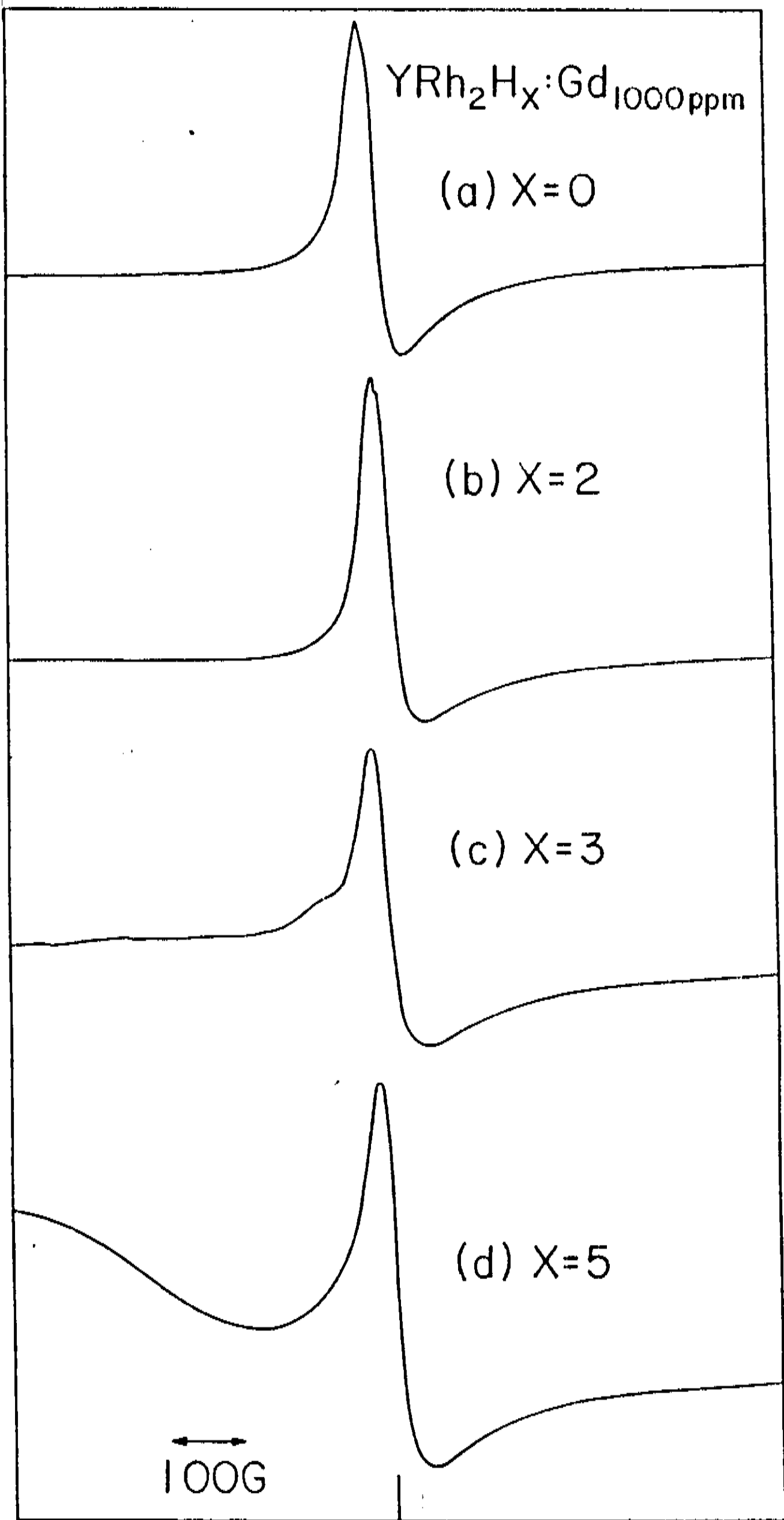


3150

CAMPO MAGNÉTICO (G)

Fig-6 Espectros de RPE do Gd^{3+} nos Hidretos LaRu_2H_x .

DERIVADA DA ABSORÇÃO



2300

3300

4300

CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

Fig-7 Espectros de RPE do Gd³⁺ nos

Hidretos YRh₂H_x.

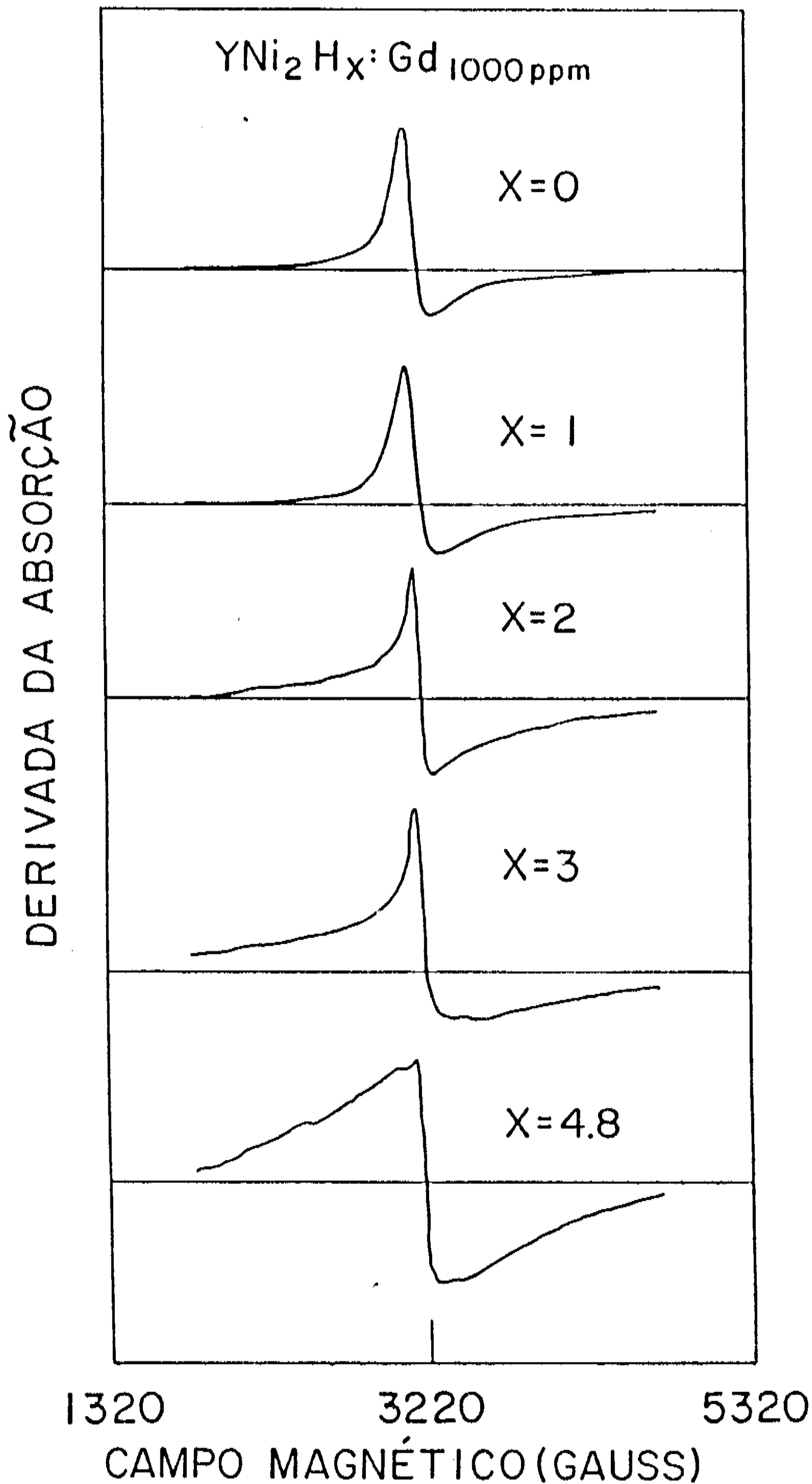


Fig-8 Espectros de RPE do Gd^{3+} nos
Hidretos YNi_2H_x .

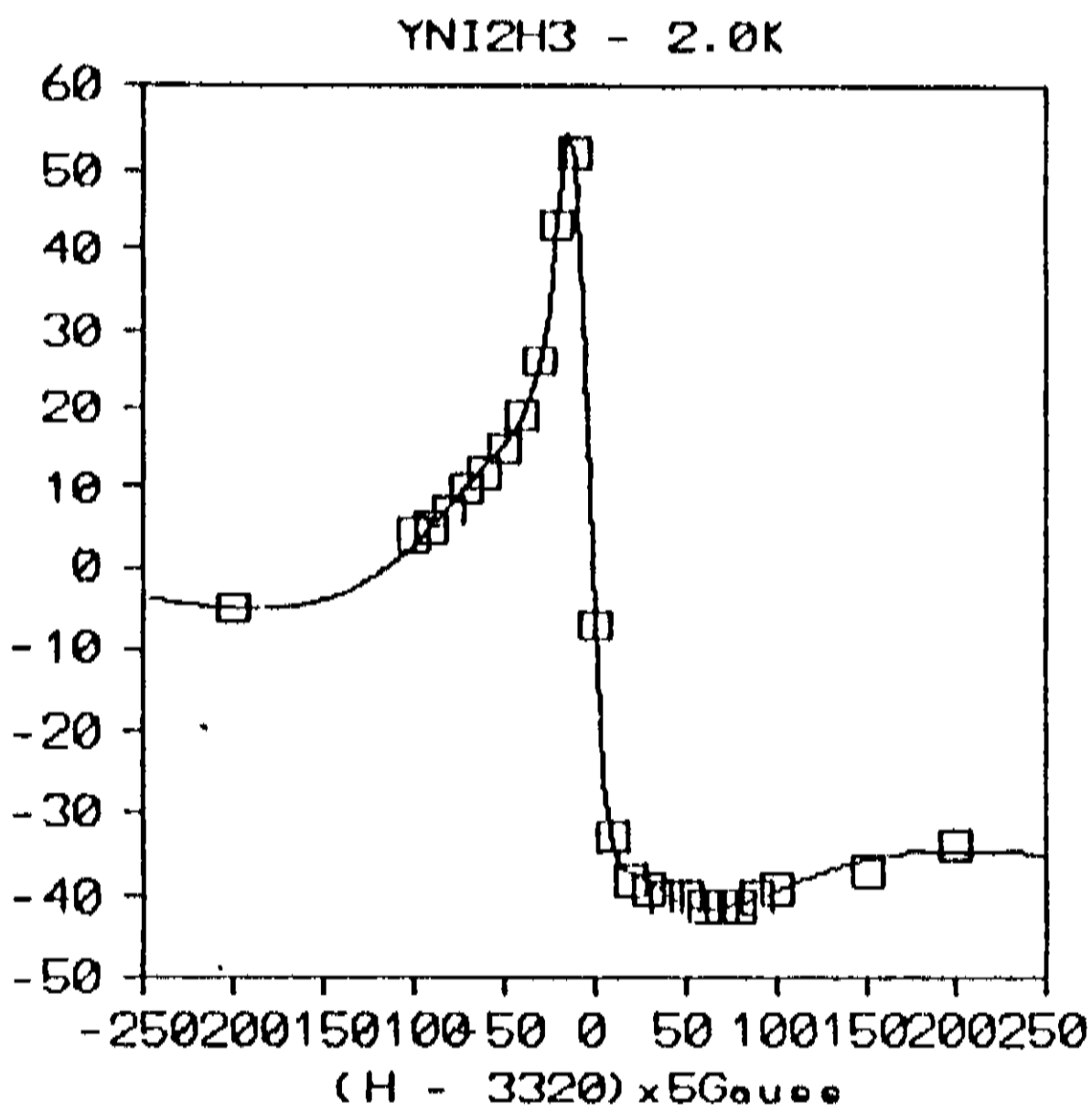
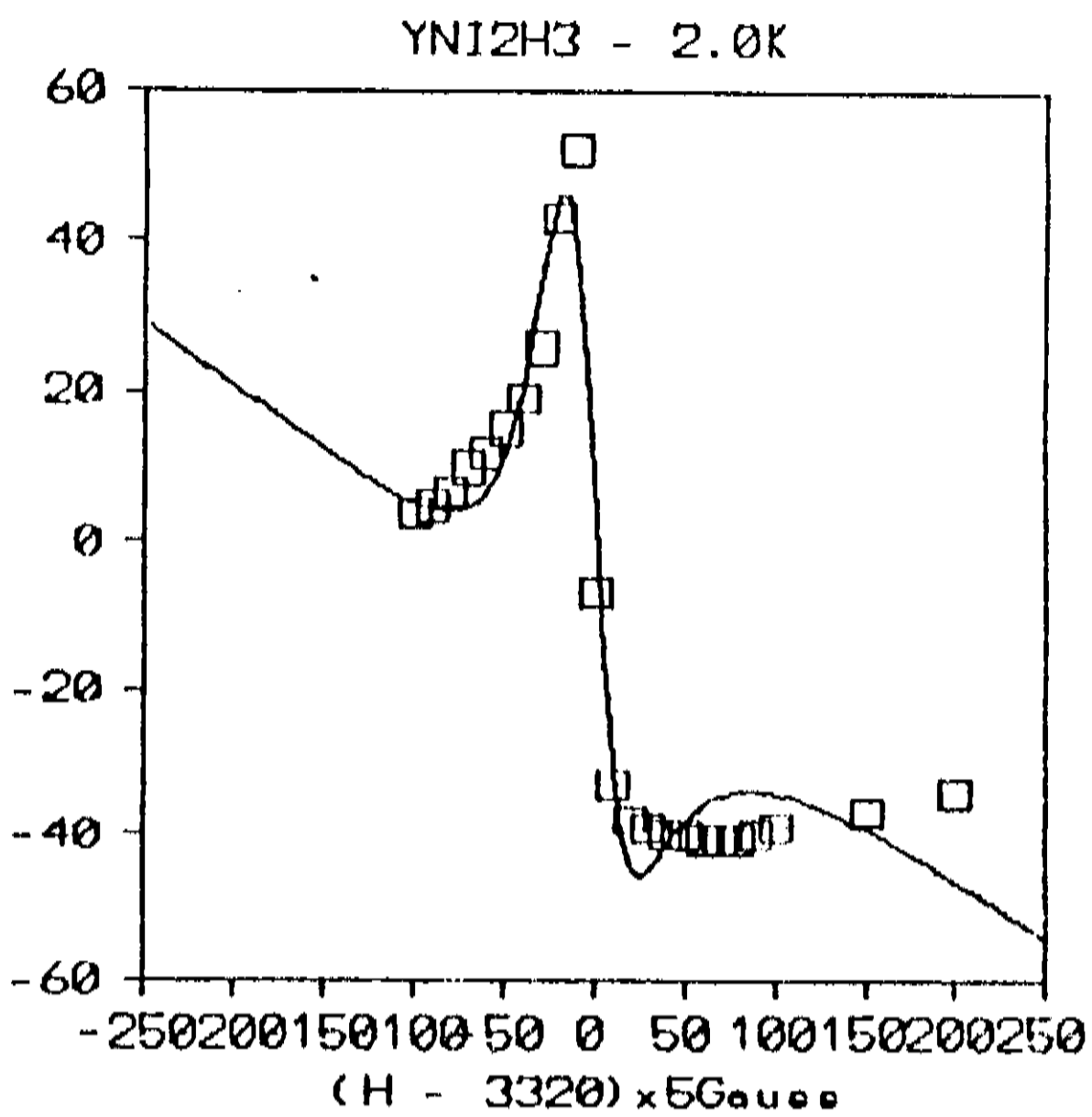


Fig-9 Ajuste das linhas de ressonância do Gd^{3+} no hidreto YNi_2H_3 , utilizando-se para representar o espectro de RPE do Gd^{3+} uma e duas expressões do tipo Dyson.

χ_{AC} (unidade arbitria)

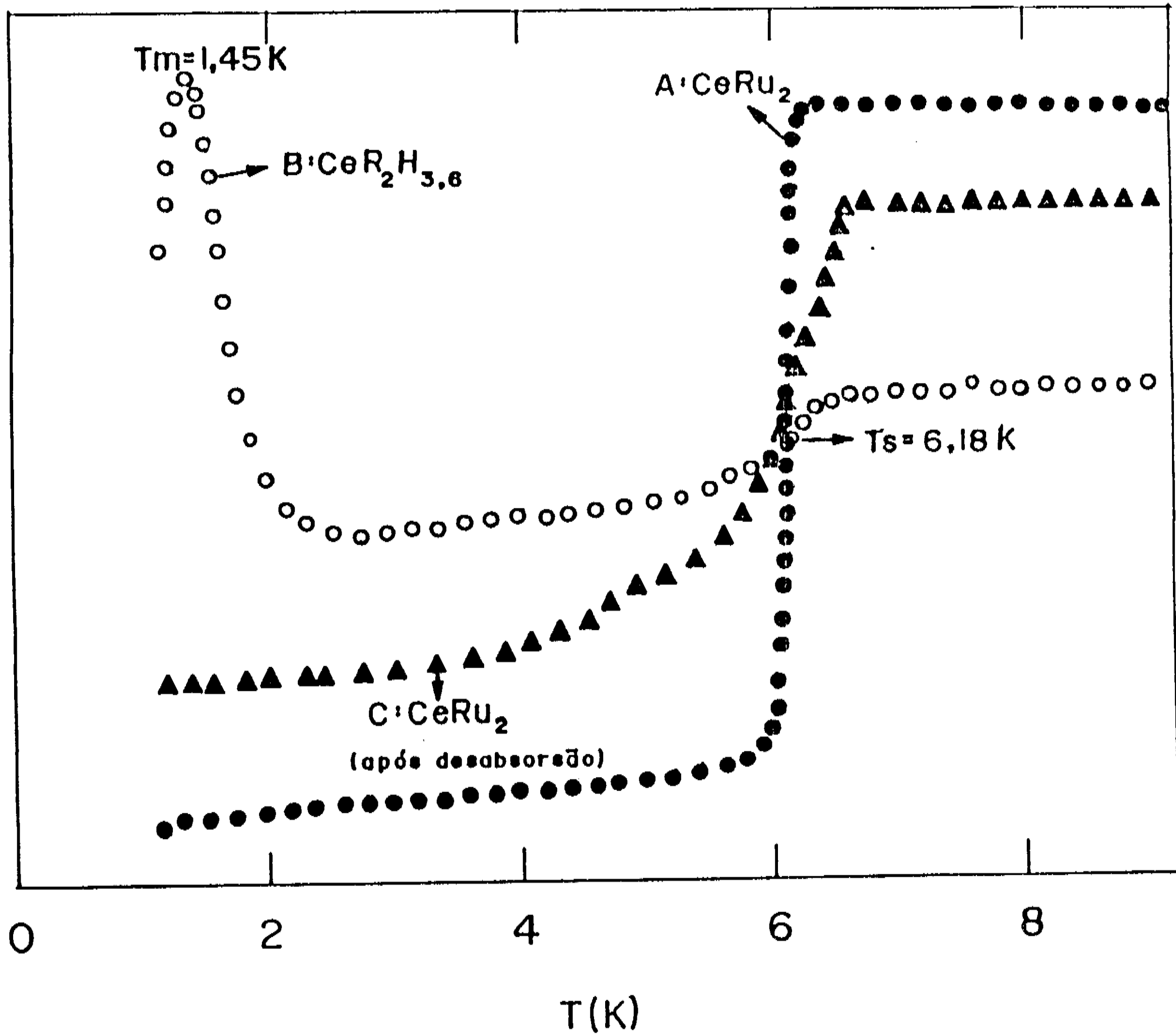


Fig-10 Medidas de susceptibilidade magnética AC
nos hidretos CeRu_2H_x

ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

INTRODUÇÃO:

No intuito de investigarmos as interações hidrogênio-metal, efetuamos medidas de RPE em hidretos metálicos, dopados com o ion paramagnético Gd^{3+} , obtidos a partir de compostos intermetálicos AB_2 , tipo fase de Laves (A = La, Y, e Ce; B metais de transição do grupo VIII da tabela periódica). A escolha destes compostos deve-se basicamente a duas circunstâncias favoráveis: primeira, os compostos AB_2 tipo fase de Laves são de estrutura cúbica e foram já exaustivamente estudados por ressonância^(28,32); segunda, invariavelmente absorvem quantidades significantes de hidrogênio em condições usuais de temperatura e pressão^(33,34).

Como descrito no capítulo I desta tese, dois modelos são geralmente utilizados no estudo das interações hidrogênio-metal. O modelo de banda rígida e o de "splitting" de bandas. A utilização do modelo de "splitting" de bandas requer o conhecimento da estrutura de bandas do sistema antes e após a hidrogenação. Por não dispormos de tais informações, em ambos os casos, discutiremos nossos resultados enfocando basicamente os modelos protônico e aniônico de interação hidrogênio-metal. No entanto, aspectos importantes de nossos resultados experimentais, tais como o efeito de absorção de hidrogênio sobre os parâmetros de RPE, "g-shift" e alargamento térmico das linhas de ressonância,

serão analisados tendo em vista conceitos fundamentais dos modelos dinâmicos de estrutura de bandas. Mais especificamente, nossa análise será feita à luz do modelo de multibandas de Troper e outros⁽²⁶⁾, que leva em conta os distintos caracteres dos elétrons de condução (s e d).

III.1 - HIDRETOS LaRu_2H_x

Como ilustra a tabela-2 do capítulo anterior, os parâmetros de RPE do íon Gd^{3+} sofreram significativas mudanças em relação aos valores medidos na matriz não hidrogenada. O "g-shift" variou drasticamente, de $\Delta g = -0,177$ para valores positivos próximos de 0,05, e a razão de Korringa, $\Delta H/T$, sofreu uma redução significativa de $\Delta H/T = 19\text{G/K}$, na ausência de hidrogênio, para valores próximos da unidade, na fase β do hidreto.

À luz do modelo de multibandas, este resultado sugere que as variações observadas nos parâmetros de RPE do íon de prova se devem ao preenchimento dos estados de banda-d, ao nível de Fermi, pelos elétrons dos átomos de hidrogênio absorvidos. Mais especificamente, como a variação observada do "g-shift" foi de $\Delta g < 0$ para $\Delta g > 0$ e, como os estados disponíveis na banda de condução são de caráter fortemente tipo-d, no LaRu_2 , nos presumimos que este efeito no "g-shift" se deve ao preenchimento dos estados-d, associados aos sítios B da matriz. De acordo com esta hipótese, podemos esperar a ocorrência de um alargamento sensível da banda-d, na fase saturada do hidreto (β), como

consequência do elevado número de elétrons envolvidos no preenchimento. Consequentemente, pode-se esperar uma correspondente redução da densidade de estados $N_d^B(E_F)$. Deste modo, a contribuição negativa ao "g-shift" efetivo, expressa pelo termo $J_d^B N_d^B(E_F)$ na equ-1.2.2-1, seria sensivelmente reduzida e a parte positiva prevaleceria, resultando num "g-shift" efetivo positivo do Gd^{3+} , na fase β dos hidretos $LaRu_2H_x$, conforme experimentalmente observado. O efeito desta ocupação dos estados-d da banda de condução estaria, também, se refletindo fortemente sobre a razão de Korringa (alargamento térmico da linha de RPE). De fato, houve uma drástica redução em $\Delta H/T$, conforme mostrado anteriormente (ver tabela-2). De acordo com expressão da razão de Korringa, eq 1.2.1-6 do capítulo I, uma drástica redução de $N_d^B(E_F)$ reduziria, drasticamente também, o termo $[J_d^B N_d^B(E_F)]^2$, enquanto que os demais termos não seriam sensivelmente afetados. Logo, na fase saturada do hidreto pode-se esperar uma forte redução de $\Delta H/T$, em consequência do preenchimento efetivo da banda-d da matriz.

Em suma, os resultados experimentais de RPE obtidos para o "g-shift" e para a razão de Korringa, sugerem que a interação hidrogênio-metal nos hidretos $LaRu_2H_x$ é governada pela transferência de elétrons dos átomos de hidrogênio para a banda de condução da matriz hospedeira, segundo o modelo protônico. Esta interpretação estaria consistente também com o modelo de Miedema⁽⁷⁾ de transferência de cargas. No caso, sendo a eletronegatividade do Ru (5.5 Volts) maior do que a do hidrogênio (5 Volts) o fluxo de cargas é favorecido na direção: átomos de H \rightarrow

Ru. Finalmente G. X. Tessema⁽³⁵⁾ estudou os hidretos LaRu_2H_x por magnetização e observou que a susceptibilidade paramagnética do LaRu_2 reduz-se marcadamente quando a amostra é hidrogenada à LaRu_2H_4 , semelhante ao que ocorre com o PdH_x , sugerindo a ocorrência do preenchimento da banda-d do LaRu_2 (composta predominantemente por orbitais tipo-d dos átomos de Ru) por elétrons dos átomos de hidrogênio.

Vale ressaltar, mesmo não ilustrado nesta tese, que o hidrogênio provoca a supressão parcial da supercondutividade do composto LaRu_2 em concentrações intermediárias de hidrogênio, o que caracteriza a coexistência de duas fases na composição do hidreto: a fase α , solução sólida metal-hidrogênio, e a fase β , onde o hidreto propriamente dito encontra-se formado. A supressão da supercondutividade é total na fase β , ou seja, na saturação. Resultados experimentais de calor específico e supercondutividade evidenciam que o caráter supercondutor do composto LaRu_2 está associado a sua alta densidade de estados d ao nível de Fermi, de forma que a supressão da supercondutividade deste composto, devida a hidrogenação, também deve estar associada ao preenchimento dos estados de banda-d, pelos elétrons dos átomos de hidrogênio absorvidos, o que corrobora os nossos resultados de RPE nestes hidretos.

III.2 - HIDRETOS $YR_h_2H_x$

Nestes hidretos, ao contrário do observado nos hidretos $LaRu_2H_x$, tabela-2, os parâmetros de RPE variaram moderadamente com a concentração de hidrogênio. O "g-shift" variou de $\Delta g = -0,002$, na matriz não hidrogenada, para $\Delta g = 0,01$, no hidreto com $x = 5$. A razão de Korringa sofreu uma redução de $2,4H/K$ no composto puro, para valores próximos de $1H/K$ no hidreto em concentrações próximas a de saturação. O caráter distinto destas mudanças (drásticas no $LaRu_2H_x$ e moderadas no $YR_h_2H_x$) pode ser, pelo menos parcialmente, entendido em termos do modelo de multibandas descrito no capítulo I. A diferença básica do $LaRu_2$ para o YR_h_2 deve-se ao fato de que no composto YR_h_2 (Rh, $4d^8$), cada átomo de Rh contribui com 1 elétron-d a mais do que o Ru no composto $LaRu_2$ (Ru, $4d^7$). Assim sendo, espera-se que a banda de condução-d no primeiro composto seja mais larga do que a mesma banda no segundo composto. Consequentemente, o termo $J_d^B N_d^H(E_F)$, cuja contribuição ao "g-shift", equ-I.2.2-1, é negativa, seria menor no $YR_h_2:Gd$ do que no $LaRu_2:Gd$, conforme experimentalmente observado. Nota-se na tabela I, capítulo I, que o "g-shift" do Gd^{3+} no YR_h_2 é bem próximo de zero, o que sugere que as contribuições positivas e negativas ao "g-shift" praticamente se compensam, neste caso.

Atribuímos, então, as variações moderadas nos parâmetros de RPE do Gd^{3+} no YR_h_2 ao fato de que, nesta matriz, a banda de condução de caráter tipo-d já se encontra parcialmente preenchida antes da hidrogenação.

Por outro lado, o sentido da variação do "g-shift" no YRh_2 , que é de negativo (na matriz não hidrogenada, $\Delta g = -0,002$) para positivo (na matriz hidrogenada, $\Delta g = 0,01$), sugere que elas têm a mesma origem que no $LaRu_2$, ou seja, seriam devidas ao preenchimento da banda de condução pelos elétrons dos átomos de hidrogênio. A eletronegatividade do Rh (5,4 Volts) é maior do que a do hidrogênio (5 Volts) de modo que a transferência de cargas no sentido hidrogênio \rightarrow matriz estaria consistente com o modelo de Miedema⁽⁷⁾.

A razão de Korringa medida experimentalmente no YRh_2 é pequena (2,4 H/K), comparada com aquela medida no $LaRu_2$ (19 H/K), o que reflete, provavelmente, a menor densidade de estados $N(E_F)$ no primeiro composto do que neste último. Note-se que $\Delta H/T$ depende de $N^2(E_F)$, de acordo com a equ-1.2.1-6. Deste modo, a variação moderada de $\Delta H/T$ no YRh_2H_x estaria refletindo a variação moderada em $N(E_F)$ nestes hidretos, devido a banda de condução do composto não hidrogenado já se encontrar parcialmente preenchida pelos próprios elétrons-d pertencentes aos átomos de Rh. De fato, para bandas de condução mais largas esperaram-se efeitos bem menos drásticos na densidade de estados ao nível de Fermi. Consequentemente, variações moderadas dos parâmetros de RPE, dela dependentes pelas equações 1.2.1-6 e 1.2.2-1.

Para este hidreto, ao contrário, também, do observado no $LaRu_2H_x$ analisado anteriormente, não foram observadas mudanças significativas nos parâmetros de RPE do Gd^{3+} ("g-shift" e $\Delta H/T$), devido à hidrogenação. No entanto, a partir de uma análise criteriosa das linhas de ressonância, conseguimos ajustar estas linhas usando a fórmula de Dyson e o resultado está ilustrado na figura-9. Destes ajustes foram extraídos, além do "g-shift" e a razão de Korrinça, a largura residual das linhas para $T = 0$, $\Delta H(0)$, e o parâmetro α que está associado ao caráter da amostra ($\alpha > 0$, metálica e $\alpha < 0$, não metálica). Vê-se, pelos dados dispostos na tabela-3, que o efeito da absorção foi, basicamente, provocar um acréscimo considerável na largura de linha residual e uma redução do parâmetro que caracteriza a linha de RPE no YNi_2H_x , em sua fase β (saturada), em relação aos valores de α obtidos no composto não hidrogenado ou na fase α , baixa concentração de hidrogênio no hidreto.

Quanto ao "g-shift" e razão de Korrinça, a não detecção de variações significantes, como resultado da hidrogenação, provavelmente está associada a grande largura das linhas de RPE na fase β destes hidretos.

Por outro lado, seguindo a mesma análise anterior, para o caso $YRh_2:Gd$, e sendo o "g-shift" do Gd^{3+} no YNi_2 também próximo de zero, o que esperaríamos seria uma variação também moderada destes parâmetros nos hidretos YNi_2H_x . Como as linhas de RPE, neste caso, são excessivamente largas, pequenas variações do

"g-shift" e da razão de Korrinça estariam dentro do erro experimental, impossibilitando a sua detecção.

Quanto à largura de linha residual que foi observada na fase β deste hidreto, convém lembrar que, usualmente, larguras desta ordem são atribuídas a defeitos de ordem estrutural nas amostras em investigação. Acreditamos que tanto a redução do parâmetro α como o aumento da largura de linha residual são devidos a deformações ou desordem estrutural, provocadas na estrutura cristalina do composto, em consequência da hidrogenação, como observado por difração de raios-x em alguns hidretos de compostos de metais de transição. Por exemplo, hidretos do tipo $CeCo_2H_x$ e $LaNi_2H_x$, que apresentam caráter amorfo para $x = 4$. O efeito de deformação, ou até mesmo destruição da estrutura cristalina, é passível de ocorrer quando os átomos de hidrogênio, ao serem absorvidos, provocarem difusões dos átomos da rede cristalina. Estas difusões, associadas a dilatações, comumente observadas em matrizes hidrogenadas, devido ao fato da ocupação do hidrogênio ser intersticial, resultam na deformação da estrutura cristalina da matriz hospedeira. Ou seja, a amostra em vez de contar com uma estrutura cristalina definida, passa a ser composta por inúmeros microcristais com parâmetros de rede diferentes. Assim sendo, a linha de ressonância observada para os hidretos na sua fase β seria uma composição das diversas linhas de ressonância associadas aos microcristais que compõem a amostra. Acreditamos que este seja o caso para o YNi_2H_x na fase saturada. Isto nos impossibilitou uma análise conclusiva a respeito das possíveis mudanças que poderiam ocorrer nos parâmetros de RPE do Gd^{3+} ,

devidas à hidrogenação desta matriz metálica.

III.4 - HIDRETO CeRu_2H_x

O CeRu_2 é dos compostos tipo fase de Laves AB_2 , um dos mais estudados experimentalmente, devido a dois aspectos importantes. Primeiro, é um composto supercondutor, aliás o composto intermetálico de Ce que apresenta a mais alta temperatura de transição supercondutora ($T_s \approx 6\text{K}$). Segundo, como nos compostos de cério em geral, o estado de valência do Ce no CeRu_2 ainda apresenta controvérsias. Justamente por ser supercondutor e possuir volume colapsado quando comparado aos compostos binários $(\text{TR})\text{Ru}_2$, diversos autores têm considerado que o Ce, neste composto, assim como no CeCo_2 , é tetravalente (Ce^{4+} , $4f^0$), o que seria também consistente com a presumível ausência de momento magnético em ambos os compostos. Por outro lado, Wohllben⁽³⁶⁾, baseado em estudos sobre o volume atômico do Ce e sobre o espectro de absorção 2p do "core-level" argumenta fortemente que não existe composto intermetálico de Ce onde este seja tetravalente. J. W. Allen e outros⁽³⁷⁾, em estudo recente de fotoemissão ressonante, dão evidências de que o CeRu_2 e o CeCo_2 são compostos de valência intermediária. Estes resultados contrapõem-se às hipóteses usuais já feitas acerca de um estado $4f^0$ para o Ce nestes compostos.

Resultados experimentais de RPE, reproduzidos na tabela-1, dão para a linha de ressonância do Gd^{3+} no CeRu_2 o seguinte deslocamento do valor-g, $\Delta g = -0,172$. Para estudar os efeitos da absorção de hidrogênio sobre os parâmetros de RPE do

Gd^{3+} no $CeRu_2$, realizamos experiências de ressonância nos hidretos $CeRu_2H_x$ (x variando de 0 a 5). O efeito principal observado foi de certa forma similar ao ocorrido nos hidretos $LaRu_2H_x$, com a linha de RPE deslocando-se de sua posição original no composto não hidrogenado ($\Delta g = -0,172$) para a região de $\Delta g \approx 0$. No entanto, não foi possível a medida dos parâmetros de RPE nos compostos hidrogenados, devido a presença, no espectro, de imenso desnível da linha de base, que mascara quase que por completo a linha de RPE do Gd^{3+} nestes hidretos. Por outro lado, medidas de magnetização⁽³⁸⁾ e de susceptibilidade magnética AC⁽³⁹⁾ (ver fig-10, para o $CeRu_2H_{3,5}$), revelam a presença de uma transição de fase magnética em $T \approx 1,3K$ no hidreto $CeRu_2H_x$. O pico na susceptibilidade cresce em intensidade com o aumento da concentração de hidrogênio (x), enquanto decresce a intensidade da transição supercondutora. Na fase saturada $x \approx 5$ a supercondutividade é totalmente suprimida, porém tanto a temperatura de transição magnética, $T_m \approx 1,3 K$, como a temperatura da transição supercondutora, $T_s \approx 6 K$, independem da concentração de hidrogênio. Estes resultados foram interpretados, pelos autores, em termos do caráter heterogêneo assumido para os hidretos $CeRu_2H_x$, semelhante aos hidretos $LaRu_2H_x$. Neste aspecto, duas fases presentes, a fase α de baixa concentração de hidrogênio e a segunda fase, β , de alta concentração de hidrogênio (fase saturada).

Na fase α , como não se deve esperar mudanças consideráveis nas propriedades físicas do composto, a supercondutividade é mantida. Na fase β (saturada), além da

supressão do caráter supercondutor, surge a transição magnética. A supressão da supercondutividade e o aparecimento da transição de fase magnética no CeRu_2H_x têm sido atribuídos pelos diversos autores que investigaram estes hidretos, a uma mudança de valência do cério de tetravalente para trivalente. Em adição, estudos recentes de difração de neutrons⁽³⁹⁾ foram interpretados em termos desta mudança de valência de Ce^{4+} para Ce^{3+} no CeRu_2H_x .

Nossos resultados de RPE, que mostram o deslocamento do "g-shift" de $\Delta g = -0,172$ no CeRu_2 para valores em torno de zero no CeRu_2H_x , a confirmação da supressão da supercondutividade em nossas amostras na fase saturada, e o surgimento da transição magnética em torno de 1,3K, podem ser conjuntamente entendidos em termos da variação da valência do Ce, proposta por outros autores.

De fato, a fase β (saturada) do hidreto CeRu_2H_x ocorre na concentração de hidrogênio de aproximadamente $x = 5$. Considerando, em primeira aproximação, a validade do modelo protônico, neste caso, e considerando que (embora dados experimentais, já referidos, evidenciem o caráter de valência intermediária do Ce no composto CeRu_2) a valência do Ce neste composto seja de algum modo próxima de $4+$ então, podemos concluir que a transferência de 2 elétrons de átomos de hidrogênio para cada estado-d associado a um átomo de Ru e a transferência de um elétron de átomo de hidrogênio para cada orbital 4f de um átomo de Ce, totalizando 5 elétrons transferidos, seria consistente com a formação do CeRu_2H_5 e com a mudança de valência do Ce de Ce^{4+} , ($4f^0$) no CeRu_2 , para Ce^{3+} , ($4f^1$) no hidreto correspondente.

Conforme mencionado anteriormente, no caso do LaRu_2H_x , a transferência de elétrons no sentido $\text{H} \rightarrow \text{Ru}$ tem suporte no modelo de Miedema. A transição magnética do CeRu_2H_x a baixas temperaturas estaria então associada com o Ce no estado localizado $4f^1$ (magnético). O preenchimento dos estados-d do Ru na banda de condução reduziria a contribuição negativa do "g-shift" (terceiro termo da equ-1.3.2-1), devido à redução na densidade de estados $N_B^d(E_F)$, consistente com a variação por nós observada do "g-shift" de $\Delta g = -0,172$ para próximo de zero no CeRu_2H_5 .

Em adição, nossa interpretação dos resultados experimentais obtidos no CeRu_2H_x , em termos da mudança de valência do Ce, é respaldada por dados experimentais em outros hidretos de compostos de Ce obtidos por Buschow⁽³¹⁾. Este autor observou que a absorção de hidrogênio causa substanciais modificações nas propriedades magnéticas dos compostos CeNi_3 , CeCo_3 e Ce_2Co_7 . O CeNi_3 e o CeCo_3 são compostos paramagnéticos de Pauli, enquanto o Ce_2Co_7 é ferromagnético ($T_c = 50\text{K}$). Os hidretos CeCo_3H_4 e $\text{Ce}_2\text{Co}_7\text{H}_7$, por sua vez, são ferromagnéticos com T_c igual a 80K e 233K respectivamente. O CeNi_3H_3 apresentou um acréscimo substancial da susceptibilidade magnética quando comparada com àquela do CeNi_3 e não foi observado, neste caso, ordenamento magnético. Por outro lado, o momento magnético efetivo medido no CeNi_3H_3 foi de $\mu = 2,5\mu_B$, por átomo de Ce. Todas estas variações foram explicadas de maneira consistente por Buschow em termos da variação da valência do Ce; de Ce^{4+} , nos compostos puros, para Ce^{3+} , nos hidretos correspondentes.

Finalmente, não obstante os resultados

experimentais evidenciarem efeitos importantes causados pela absorção de hidrogênio por compostos intermetálicos, os entendimentos qualitativo e quantitativo, das interações hidrogênio-metal, carecem de estudos mais sistemáticos dos pontos de vista experimental e, mais urgente, teórico. Particularmente, achamos de fundamental importância, para o estudo de compostos que apresentam o problema de valência intermediária, o fato de a absorção de hidrogênio introduzir variações de valência em elementos componentes destes compostos. Este fato, certamente, despertará interesse redobrado nos estudiosos desta interessante e atual questão de valência intermediária.

CONCLUSÃO

Conforme foi mencionado, o objetivo deste trabalho é o de tentar contribuir para um melhor entendimento acerca dos mecanismos de interação hidrogênio-metal, usando a técnica de RPE.

Buscamos no capítulo anterior, interpretar nossos resultados experimentais em diversas matrizes metálicas hidrogenadas do tipo fase de Laves AB_2H_x , onde A = La, Ce e Y e B = Rh, Ru e Ni. Basicamente, demonstramos que os efeitos causados nos parâmetros de RPE pela absorção de hidrogênio nestas matrizes podem ser, ao menos qualitativamente, entendidos em termos do modelo de transferência de cargas e do modelo de multibandas. O primeiro, proposto por Miedema⁽⁷⁾, governa a formação de compostos metálicos e o segundo, proposto por Troper e outros⁽²⁶⁾ leva em conta os caracteres s e d dos elétrons de condução da matriz para explicar o comportamento dos parâmetros de RPE em sistemas metálicos ("g-shift" e razão de Korringa).

Acreditamos que na formação dos hidretos AB_2H_x , objetos de nosso estudo, o processo de transferência de cargas envolvido, para ser consistente com nossas observações do "g-shift" e razão de Korringa, envolveria transferência de elétrons dos átomos de hidrogênio absorvidos para os estados-d da banda de condução da matriz metálica. Esta interpretação tem suporte no modelo de Miedema, segundo o qual na formação de

compostos (hidretos metálicos, em nosso caso) os elétrons tendem a se deslocar dos elementos menos eletronegativos para os mais eletronegativos, isto é, para a região de mais baixo potencial. Sob o ponto de vista do modelo de banda rígida, proposto por Libowitz⁽²⁾, nossos resultados são consistentes com o modelo protônico, ou seja, transferência de cargas no sentido hidrogênio → metal de transição.

No caso do hidreto CeRu_2 , acreditamos que a transferência de cargas dos átomos de hidrogênio para os estados de banda da matriz ocorre da seguinte forma: 1 elétron para o orbital 4f do átomo de Ce e 2 elétrons para os orbitais-d correspondentes a cada átomo de Ru. Tal transferência de cargas, além de consistente com o modelo protônico, explica tanto a mudança de valência do cério de Ce^{4+} no composto CeRu_2 , para Ce^{3+} na fase- β (saturado) do hidreto CeRu_2H_x , como a transição de fase magnética (resultante da mudança de valência do Ce) observada neste hidreto a baixas temperaturas ($T_m = 1,3 \text{ K}$).

Em adição, conceitos fundamentais de teoria de bandas em sólidos foram utilizados no entendimento das variações de sinal e magnitude do "g-shift" das linhas de ressonância, quando passamos dos compostos para os correspondentes hidretos. Infelizmente, uma análise mais profunda dos hidretos metálicos em termos da estrutura eletrônica da matriz metálica hospedeira, requer cálculos bem elaborados de teoria de bandas, como fez Switendick no caso de hidretos de metais elementares como PdH_x , TiH_x e $(\text{TR})\text{H}_x$. No entanto, para hidretos ternários obtidos a partir de compostos metálicos não há cálculos de estrutura de

bandas, com exceção daqueles desenvolvidos para o $\text{FeTi}^{(41)}$,
 ZrB_2 (B = V, Fe e Co)⁽⁴²⁾ e Mg_2NiH_x ⁽⁴³⁾.

Nos poucos casos onde cálculos de teoria de bandas foram efetuados foi demonstrado que, além de fatores geométricos (dimensão dos sítios intersticiais e distâncias entre eles) e fatores termodinâmicos (energia de formação), fatores eletrônicos também desempenham papel fundamental na formação e nas características dos hidretos metálicos.

REFERENCIAS

- 1- Adv. In Phys. Hydrogen in Metals II Ed. Spring Verlag (1979)
- 2- G. C. Libowitz, Sol. St. Chem. of Binary Metal Hydrides Ed. W. A. Benjamin Inc. N. Y (1965)
- 3- K. J. Bushow e P. F. Chatel, Pure Appl. Chem. 135, 52 (1980)
- 4- H. Biggs, Phil. Mag. 32, 131 (1961)
- 5- H. C. Jamieson e F. D. Manchester, J. Phys. F 2, 232 (1972)
- 6- N. F. Mott e H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys (Dover Publications, 1958) p200
- 7- A. R. Miedema, J. Less-Common Met. 32, 117 (1973)
- 8- M. A. Ruderman e C. Kittel, Phys. Rev. 96, 99 (1954)
- 9- T. Kasuya, Prog. Theor. Phys. 16, 45 (1956)
- 10- K. Yosida, Phys. Rev. 106, 893 (1957)
- 11- Topics in Applied Physics Hydrogen in Metals I 28, 169 (1978)
Ed. Spring Verlag
- 12- H. Nagel e H. Goretzki, J. Phys. Chem. Sol. 36, 431 (1975)
- 13- C. A. Mackllet, D. J. Gillespie e A. L. Shindles, J. Phys. Chem. Sol. 37, 379 (1976)
- 14- H. C. Jamieson e F. D. Manchester, J. Phys. F 2, 323 (1972)
- 15- Topics in Applied Physics Hydrogen in Metals I 28, 101 (1978)
Ed. Spring Verlag
- 16- J. Owen, M. Browne, W. D. Knight e C. Kittel, Phys. Rev. 102, 1501 (1956)
- 17- W. D. Knight, Phys. Rev. 17, 746 (1950)
- 18- C. Zener, Phys. Rev. 81, 440 (1951)

- 19- K. Yosida Phys. Rev. 107, 398 (1957)
- 20- D. Shatiel , J. H. Wernick, J. H. Williams e M. Peter, Phys. Rev. 135, 1348 (1964)
- 21- Kondo, J. Progr. Theor. Phys. Japan, 32, 37 (1964)
- 22- R. E. Watson, K. Kold, M. Peter e J. Freeman, Phys. Rev. 134 A, 167 (1965)
- 23- J. Korringa, Physica 16, 601 (1950)
- 24- C. R. Burr, R. Orbach, Phys. Rev. Lett. 19, 1133 (1967)
- 25- R. Orbach, H. J. Spencer, Phys. Lett. 26, 10, (1968)
- 26- A. Troper, O. L. T. Menezes e A. A Gomes, J. Phys. F, Metal Phys. 9, 2457 (1979)
- 27- R. Orbach, D. Davidov, C. Rettori, D. Shatiel , L. J. Tao e B. Ricks, Phys. Lett. 37 A, 361 (1971)
- 28- G. E. Barberis, D. Davidov, J. P. Donoso, C. Rettori , J. F. Suassuna e H. D. Dokler, Phys. Rev. 19 B, 5495 (1979)
- 29- F. J. Dyson, Phys. Rev. 98, 349 (1955)
- 30- K. J. Van Enssen e K. J. Bushow, J. Less-Common Met. 70, 189 (1980)
- 31- K. J. Bushow, J. Less-Common Met. 72, 257 (1980)
- 32- R. H. Taylor, Advanced in Physics 24, 681 (1975)
- 33- D. Shatiel, J. Less-Common Met. 62, 407 (1978)
- 34- A. Pebler e E. A. Gulbransen Trns. Metall. Soc. AIME, 239, 1593 (1967)
- 35- G. X. Tessema, Thèse de 3^o cycle, Genoble (1979)
- 36- Wohleben, in Valence Flutuations in Solids, North Holland, Amsterdam, pg1 (1981)

- 37- J. W. Allen, S. O. Oh, F. Lindau, M. B. Maple e J. F. Suassuna, Phys. Rev. 28 B, 445 (1982)
- 38- G. X. Tessema, J. Peyrard, A. Nemoz, J. P. Senateur, A. Rouault, e R. Fruchart, J. de Physique Lett. 40, 105 (1979)
- 39- M. V. Canté e J. F. Suassuna, a ser publicado
- 40- D. Fruchart, F. Vaillant, A. Rouault, A. Benoit e J. Flouquet, J. Less-Common Met. 101, 285 (1984)
- 41- D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. 11 B, 4801 (1975)
- 42- B. M. Klein, W. E. Pickett , D. A. Papacontantopoulos e L. L. Boyer, Phys. Rev. 27 b, 6721 (1983)
- 43- M. Gupta, J. Less-Comm Met. 101, 35 (1980)