

**DETERMINAÇÃO DA FREQUÊNCIA DE VIBRAÇÃO DO HIDROGÊNIO EM
HIDRETO DE TITÂNIO ATRAVÉS DO ESPALHAMENTO INELÁSTICO
DE NÊUTRONS LENTOS**

Professor Responsável:

José MESTNIK Filho

Participantes:

**Antônio Carlos de FREITAS, Mara Regina RIZZATI, Moreno
Mário Sérgio JESUS**

Resumo

Os movimentos de vibração do átomo de hidrogênio no hidreto de titânio foram estudados através da técnica de espalhamento inelástico de nêutrons lentos, utilizando um espectrômetro de filtro de berílio-tempo de voo.

Foi observado um pico isolado na distribuição das energias dos nêutrons espalhados, correspondendo à transferência de energia de 156 ± 1 meV, que foi atribuída às vibrações localizadas do hidrogênio em relação aos quatro átomos vizinhos de titânio arranjados segundo um tetraedro regular.

DETERMINATION OF THE HYDROGEN VIBRATIONAL FREQUENCY IN TITANIUM HYDRIDE BY INELASTIC SLOW NEUTRON SCATTERING

Abstract

The vibrational motions of hydrogen in titanium hydride have been studied by slow neutron inelastic scattering, utilizing a berillium filter-time of flight spectrometer.

An isolated peak was observed from the experiment, corresponding to the energy transfer of 156 ± 1 meV, which was attributed to a localized vibration of hydrogen atoms relative to the four neighbor titanium atoms arranged accordingly a regular tetrahedron.

Introdução

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 nestes metais passa basicamente por duas etapas: a) a dissociação das moléculas do hidrogênio na superfície do metal e a consequente adsorção dos átomos de hidrogênio nessa superfície e; b) a difusão dos átomos de hidrogênio no interior do metal⁽¹⁾. 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, da ordem de 10^{12} saltos/s, chegando a ser 20 ordens de grandeza superior à mobilidade de outros átomos mais pesados como oxigênio ou nitrogênio.

O hidrogênio, ao ser absorvido, passa a ocupar posições intersticiais da rede cristalina do metal e os estudos dos tipos de interstícios ocupados e das constantes das forças de ligação (frequências de vibração) do hidrogênio em relação aos átomos metálicos vizinhos é de interesse pois permite correlacioná-los com propriedades termodinâmicas do sistema metal-hidrogênio, como por exemplo, no cálculo de entalpia de formação de hidretos ^(2,3).

As frequências de vibração dos átomos de hidrogênio em hidretos metálicos ou mesmo outros compostos, podem ser determinadas diretamente através

do espalhamento inelástico de nêutrons lentos⁽⁴⁾. A determinação dos vários tipos de interstícios ocupados por átomos de hidrogênio num determinado hidreto metálico pode ser feita atribuindo-se as várias frequências observadas experimentalmente aos vários tipos de interstícios possíveis de serem ocupados e conhecidos previamente⁽⁵⁾. Em casos mais complicados, onde essa correspondência não é trivial, utilizam-se modelos teóricos que permitem uma pré-avaliação das várias frequências nos diversos tipos de interstícios^(2,6,7).

O objetivo do presente trabalho, que faz parte da quarta escola de verão "Jorge André Swieca", seção de Física Nuclear Experimental, é a determinação da frequência de vibração de átomos de hidrogênio no hidreto de titânio, através do espalhamento inelástico de nêutrons lentos, utilizando para isso um espectrometro de filtro de berílio-tempo de voo.

Teoria

Em espectroscopia com nêutrons lentos, um feixe monocromático de nêutrons é feito incidir em uma amostra e é determinada a energia dos nêutrons espalhados em um dado ângulo de espalhamento. Em materiais hidrogenados, a contribuição devida ao hidrogênio é isolada, uma vez que a seção de choque de espalhamento do hidrogênio é uma ordem de grandeza superior em relação aos outros elementos.

Em se tratando de vibrações localizadas do hidrogênio supõe-se que essas vibrações consistem de osciladores harmônicos isolados, sendo uma boa aproximação quando esses osciladores não apresentam

disperção apreciável, como é frequentemente o caso para interstícios tetraédricos.

Para essa situação, a secção de choque diferencial de espalhamento de nêutrons é dada por⁽¹⁾:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{N\sigma_l}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \{n(\omega)+1\} \exp \{-2W(Q)\} \frac{\hbar Q^2}{2M\omega_l} \delta(\omega - \omega_l) \quad (1)$$

onde:

ω_l = frequência do modo normal de vibração l do átomo de hidrogênio

$\hbar\omega = E_i - E_f$ representa a transferência de energia do nêutron no processo de espalhamento. E_i e E_f é a energia inicial e final do nêutron, respectivamente

N = número total de átomos de hidrogênio

σ_l = secção de choque microscópica de espalhamento incoerente

k_i, k_f = vetores de onda do nêutron, inicial e final, respectivamente

K = constante de Boltzman

$n(\omega)+1 = \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{e^{\hbar\omega/kT}-1}$, representa o fator de população de níveis de energia de um oscilador harmônico à temperatura absoluta T . No caso da aniquilação de um fonon (ganho de energia pelo nêutron e portanto $\hbar\omega < 0$), este fator pode ser aproximado por $(n(\omega) + 1) \approx \exp(\hbar\omega/KT)$, e na criação de um fonon, $(n(\omega) + 1) \approx 1$, com $\hbar\omega > 0$.

Q representa o módulo do vetor espalhamento $Q = k_i - k_f$.

$\exp \{-2W(Q)\}$ representa o fator de Debye-Waller.

M é a massa do hidrogênio e $\delta(\omega - \omega_l)$ é uma função gaussiana que representa a função resolução do

espectrômetro convoluída com a função de dispersão das vibrações do hidrogênio.

As várias frequências de vibração do hidrogênio em um hidreto metálico são portanto observadas como picos na secção de choque duplamente diferenciada. As posições dos máximos desses picos situam-se nas transferências de energia $|E_i - E_f| = \hbar\omega_i$, o que possibilita obter-se diretamente as frequências ω_i . As diversas frequências que podem ser observadas são decorrentes de diversos tipos de interstícios no composto e da não degenerescência dos três modos normais de vibração num determinado interstício.

Para que se tenha um conhecimento a priori do número de frequências e da relação aproximada entre as mesmas, para um dado composto, é necessário resolver a seguinte equação de auto-valores, para cada interstício do tipo $j^{(1)}$:

$$M \omega_j^2 X_\alpha^j = \sum_\beta A_{\alpha\beta} X_\beta^j \quad (2)$$

onde:

X_β^j = deslocamento do átomo de hidrogênio em relação à sua posição de equilíbrio ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$)

ω_j = frequência de vibração do hidrogênio

M = massa do átomo de hidrogênio

$$A_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 U}{\partial X_\alpha \partial X_\beta}$$

U = energia potencial do átomo de hidrogênio, usualmente escrita na forma:

$$U = 1/2 \sum_i K_i d_i^2 = 1/2 \sum_i K_i \sum_\alpha (X_\alpha - X_{i\alpha})^2$$

com:

K_i = constante de força entre o átomo de hidrogênio e o

átomo metálico vizinho i

d_i = distância entre o hidrogênio e o átomo metálico i

X_α = coordenadas do átomo de hidrogênio (supondo a origem como sendo a posição de equilíbrio)

X_{ia} = coordenadas do átomo metálico i

No caso específico do hidreto de titânio, sabe-se que os átomos metálicos formam uma estrutura cúbica de face centrada e os átomos de hidrogênio ocupam posições tetraedrais nessa estrutura. Todos os interstícios são, nesse caso, iguais, formando tetraedros regulares com aresta $A = a / \sqrt{2}$, onde a = parâmetro da rede cúbica do titânio. Devido a razões de simetria, os três modos de vibração do hidrogênio nesses interstícios apresentam a mesma frequência, que é dada por :

$$\omega = 2 \sqrt{K/M} \quad (3)$$

)

e que pode ser obtida das soluções da equação secular (2). Espera-se portanto que o espectro dos nêutrons espalhados pelo TiH_2 apresente somente um único pico na região dos modos de vibrações localizadas.

Detalhes Experimentais e Resultados

O hidreto de titânio (TiH_2) foi preparado em um sistema de hidrogenação de metais cujo diagrama esquemático está mostrado na figura 1. Este sistema é composto de válvulas e tubos de aço inox, um manômetro digital (com precisão de 0,1 bar), um volume calibrado, um porta-amostras de aço inox, um forno resistivo e de um sistema de alto vácuo com bomba

difusora. Com esse sistema é possível expor uma amostra metálica com até 100 bar de hidrogênio, à temperatura ambiente.

Uma massa de 10 gramas de limalha de titânio comercial, com pureza da ordem de 97 % , foi colocada no porta-amostras do sistema de hidrogenação onde foi inicialmente submetida a um tratamento de degaseificação em 400 °C e vácuo de 10^{-6} mbar durante 24 horas. Com esse processo é possível remover parte das impurezas gasosas existentes inicialmente no metal, tais como oxigênio e nitrogênio. Subsequentemente a amostra foi exposta a uma baixa pressão de hidrogênio, a aproximadamente 1 bar, em 600°C durante doze horas e em seguida colocada sob vácuo de 10^{-6} mbar, com o intuito de remover parte da oxidação superficial.

O processo subsequente de hidrogenação consistiu na colocação de 10 bar de hidrogênio no volume calibrado que foi posteriormente utilizado na reação do hidrogênio com o metal, inicialmente a 400°C. Uma vez absorvido todo esse gás, o processo foi repetido cerca de 25 vezes até se atingir o limite de absorção do hidrogênio pelo Ti em 520°C. Em cada etapa é possível determinar a quantidade de hidrogênio absorvida. Em seguida deixou-se a amostra retornar à temperatura ambiente, exposta a aproximadamente 10 bar de hidrogênio. Subsequentemente o sistema foi evacuado, introduziu-se ar vagarosamente e a amostra foi retirada do sistema.

No processo de absorção de hidrogênio, o titânio sofre uma mudança de estrutura cristalina de hexagonal compacta para cúbica de face centrada. Essa transição de fase é acompanhada por uma expansão da rede cristalina metálica, resultando em um material

extremamente quebradiço, que foi então triturado até o aspecto de pó com um almofariz de ágata.

Tomou-se posteriormente 5 gramas desse pó de TiH_2 que foi espalhado, com o auxílio de um adesivo, de maneira a formar um filme com dimensões de $5,5 \times 11 \times 0,025$ cm³, no interior de uma moldura de cádmio revestida em ambos os lados por folhas de alumínio. Esse arranjo, que forma o porta-amostras para o espalhamento com nêutrons, possibilita que o filme formado com o pó e o adesivo fique na posição vertical sem a ocorrência de derramamento do pó. (As folhas de alumínio são transparentes aos nêutrons enquanto que a moldura de cádmio é opaca a nêutrons).

O espectrômetro para espalhamento inelástico de nêutrons lentos utilizado neste trabalho é um espectrômetro tradicional de filtro de berílio-tempo de voo, instalado junto ao reator de pesquisas IEA-R1 do IPEN, cujo diagrama esquemático é mostrado na figura 2. Esse espectrômetro consiste basicamente de um sistema de obtenção de feixe de nêutrons e de um sistema de análise por tempo de voo.

A obtenção de um feixe de nêutrons apropriado para o estudo de espalhamento inelástico em hidretos metálicos em particular ou outros materiais em geral, é feita introduzindo-se filtros adequados no canal de extração de feixes do reator nuclear, conforme observado na figura 2. O filtro principal, no caso, é de berílio policristalino, que permite somente a passagem dos nêutrons cuja energia é inferior a 5,2 meV. O restante do espectro de energia dos nêutrons é espalhado para fora do feixe e absorvido na parede do reator que serve como blindagem. Os filtros de chumbo são utilizados somente para a atenuação da radiação

gama proveniente do reator. Todos esses filtros são refrigerados à temperatura do nitrogênio líquido com a finalidade de atenuar os espalhamentos inelásticos dos nêutrons com os filtros, obtendo-se assim, um fluxo maior de nêutrons na posição da amostra. O espectro de nêutrons assim obtido, é representado por uma curva Maxwelliana com um corte agudo em 5,2 meV, tendo uma energia média de 3,5 meV e largura total a meia altura (FWHM) de 2 meV.

O espectrômetro por tempo de voo, utilizado para analisar a energia dos nêutrons espalhados pela amostra, consiste de um colimador rotativo (chopper), um tubo de voo e uma bateria de detectores localizados à distância de 3,15 metros do chopper, definindo assim a distância de voo. O chopper é utilizado para pulsar o feixe de nêutrons. No decorrer de uma volta, permite a passagem máxima dos nêutrons quando suas placas estão alinhadas na direção definida pelo centro do chopper e o centro dos detectores e no restante do período da revolução, o feixe permanece obturado. A cada instante no qual a passagem dos nêutrons é máxima, um pulso elétrico é gerado para disparar um analisador multicanal, que em seguida, acumula contagens em canais cujos números são proporcionais ao tempo de voo requerido pelos nêutrons detectados. A resolução desse espectrômetro é constante em função do tempo de voo (64 μ s) e portanto varia de acordo com a energia do nêutron analisado. Para nêutrons de 100 meV, a resolução é 16 meV (FWHM)⁽⁴⁾.

A medida do espalhamento inelástico de nêutrons na amostra de TiH_2 foi realizada com as seguintes características:

- 1) O porta-amostras foi colocado na bissetriz do ângulo formado entre o feixe incidente e o feixe espalhado
- 2) O ângulo de espalhamento foi de 50°
- 3) Rotação do chopper: 216 rps
- 4) Calibração: $16 \mu\text{s}$ por canal
- 5) Analisador multicanal TMC de 1024 canais com tempo morto de $16 \mu\text{s}$
- 6) Temperatura da amostra 120°C

O espectro dos nêutrons espalhados, após feitas as correções, é mostrado na figura 3. Neste espectro, toma-se como correções preponderantes, a eficiência dos detetores que varia segundo $E^{-1/2}$ e a função transmissão do chopper⁽⁴⁾ e podem ser observados três picos: O pico a partir do canal 200, representa o espectro de nêutrons incidentes na amostra que, em geral, aparece alargado devido aos movimentos de difusão do átomo de hidrogênio na rede metálica do titânio. O pico central, próximo do canal nº 100, faz parte do espalhamento inelástico devido aos movimentos de vibração do hidrogênio, em fase com os movimentos de vibração dos átomos metálicos. Esses movimentos são chamados de modos de banda do hidrogênio. O terceiro pico em torno do canal nº 40, é devido ao espalhamento inelástico dos nêutrons, refletindo as vibrações localizadas do hidrogênio em relação aos átomos metálicos, chamados de modos ópticos do hidrogênio ou simplesmente, vibrações localizadas, e são os movimentos de interesse nesse trabalho.

A essa região do espectro foi ajustada uma função gaussiana cuja centróide ocorreu no canal $37,08 \pm 0,3$.

Da correspondência entre tempo de voo e energia, dada por:

$$t_v (\mu s) = (\alpha - 0,5) \Delta t - (\Delta t - 1)$$

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

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

determinou-se a energia dos nêutrons correspondentes à centróide do pico:

$$\hbar\omega = 156 \pm 1 \text{ meV} \quad \text{ou} \quad f = 3,77 \times 10^{13} \text{ Hz.}$$

Discussão

O valor encontrado para a frequência do modo localizado do hidrogênio no hidreto de titânio, 156 meV, difere do valor mais recente encontrado na literatura, e igual a 147,6 meV⁽¹²⁾.

Essa discrepância pode ser atribuída a um efeito secundário no espalhamento inelástico de nêutrons, denominado espalhamento por multifonons⁽⁸⁾. O resultado devido a Ikeda e Watanabe⁽¹²⁾, por utilizar o espalhamento com perda de energia pelos nêutrons, pode estar influenciado por espalhamento de dois fonons (um devido aos modos localizados e outro devido aos modos de banda) de modo a desviar a frequência para valores mais baixos. No nosso caso, ao contrário, por utilizarmos espalhamento com ganho de energia pelos nêutrons, temos um desvio de frequência para valores maiores devido ao mesmo efeito. Uma indicação experimental nesse sentido é a constatação da existência de um alargamento natural do pico observado em aproximadamente 15 meV (FWHM) tanto no presente trabalho como também no trabalho de Ikeda e Watanabe⁽¹²⁾, que foi realizado com um espectrômetro de maior poder de resolução. Esperaria-se nesses resultados a observação de picos sem esse alargamento, como discutido anteriormente, pois não existem nesse

composto intersticiais de natureza diferentes bem como todos os modos de vibração são degenerados.

Contrariamente aos argumentos expostos acima, temos a possibilidade da existência de efeitos do tempo de vida dos níveis excitados dos osciladores harmônicos. Nesse caso, é de se esperar a existência de uma largura natural nos níveis de energia, que poderia ser observada experimentalmente através da forma apresentada pelo pico no espalhamento inelástico que tenderia para uma curva lorentziana ao invés de gaussiana.

Agradecimentos

Os participantes dessa escola de verão desejam expressar seus agradecimentos ao bolsista de Mestrado Jacó Izidro de Moura por sua assistência na parte experimental desse trabalho.

Referências

1. SCHÖBER, T.; WENZL, H. The Systems NbH(D), TaH(D), VH(D): Structures, Phase diagrams, Morphologies, Methods of Preparation. In Hydrogen in Metals II, Topics in Applied Physics Vol. (29), Alefeld, G. and Voelkl, J. (Editors). Springer Verlag, Berlin, 1978, p. 60.

2. WANG, Y.B. & NORTHWOOD, D.O. Calculation of the Entalpy of Metal Hydride Formation. J. Less-Common Met. 135:239-45, 1987.

3. IVEY,D. & NORTHWOOD,D.O. Hydrogen Site Occupancy in AB_2 Laves Phases. J.Less-Common Met. 115:23-33, 1986
4. MESTNIK FILHO,J.; Estudo das vibrações e movimentos localizados rápidos do hidrogênio no composto armazenador $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH$, por espalhamento de nêutrons lentos. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1987.
5. MESTNIK FILHO,J. & VINHAS,L.A. Localized Vibrational Motions of Hydrogen in the Storage Compound $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH$, Studied by Slow Neutron Inelastic Scattering. Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge. 164:1089-1094, 1989.
6. MIEDEMA,A.R.; BOOM,R.;DE BOER,F.R. On the heat of formation of Solid Alloys. J.Less-Common Met. 41:283-98, 1973.
7. MIEDEMA,A.R. On the Heat of Formation of Solid Alloys II. J.Less-Common Met. 46:67-83,1976.
- 8) MARSHALL,W. & LOVESEY,S.W. Theory of Thermal Neutron Scattering. Oxford University Press, Ely House, London W.1, 1971, (4)

- 9) IKEDA, S. & WATANABE, N. Local Modes and Hydrogen Potentials in Metal Hydrides. *J. Phys. Soc. Japan* 36(2):76, 1987.

Lista de Figuras

Figura 1. - Diagrama do sistema de hidrogenação de metais

Figura 2. - Espectrômetro de filtro de berílio-tempo de voo

Figura 3. - Espectro em tempo de voo dos nêutrons espalhados por TiH_2 . Temperatura da amostra $120^\circ C$. Ângulo de espalhamento: 50° .

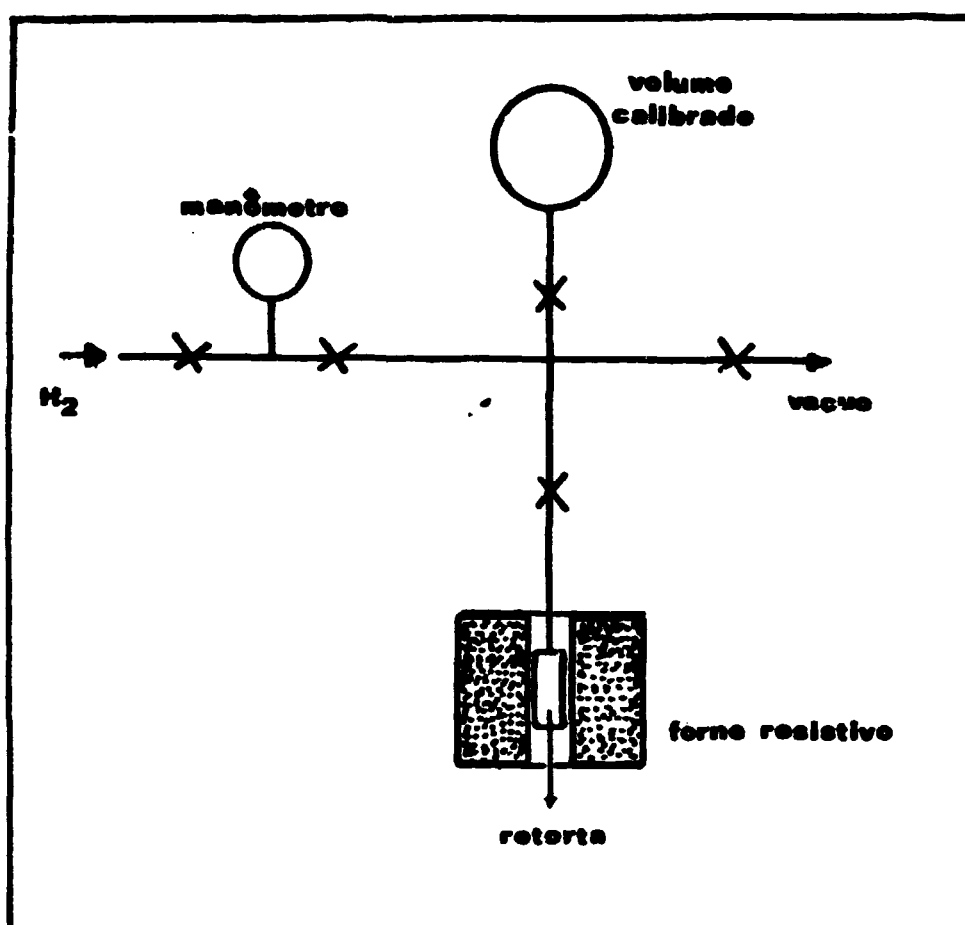


FIGURA 1

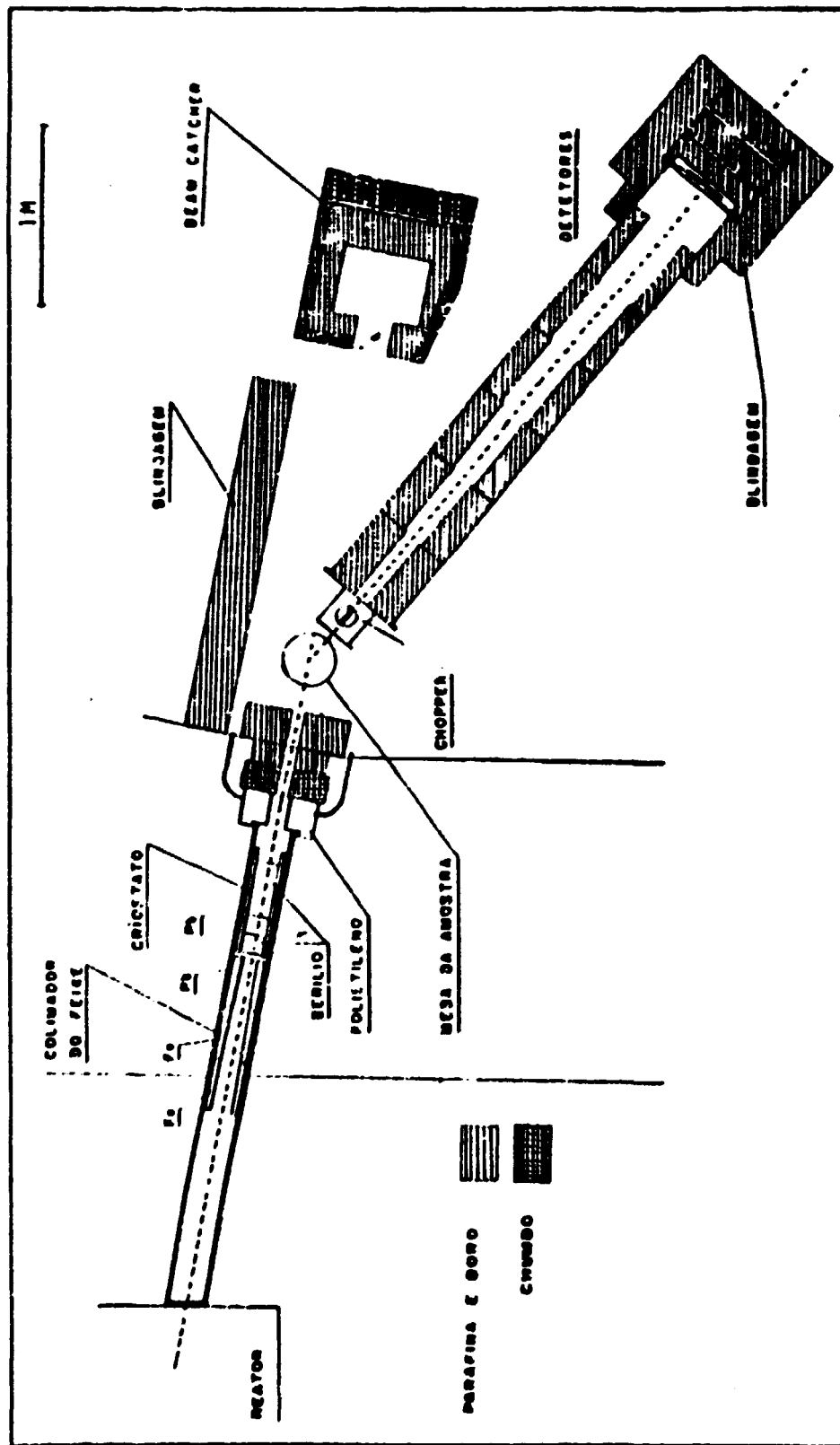


FIGURA 2

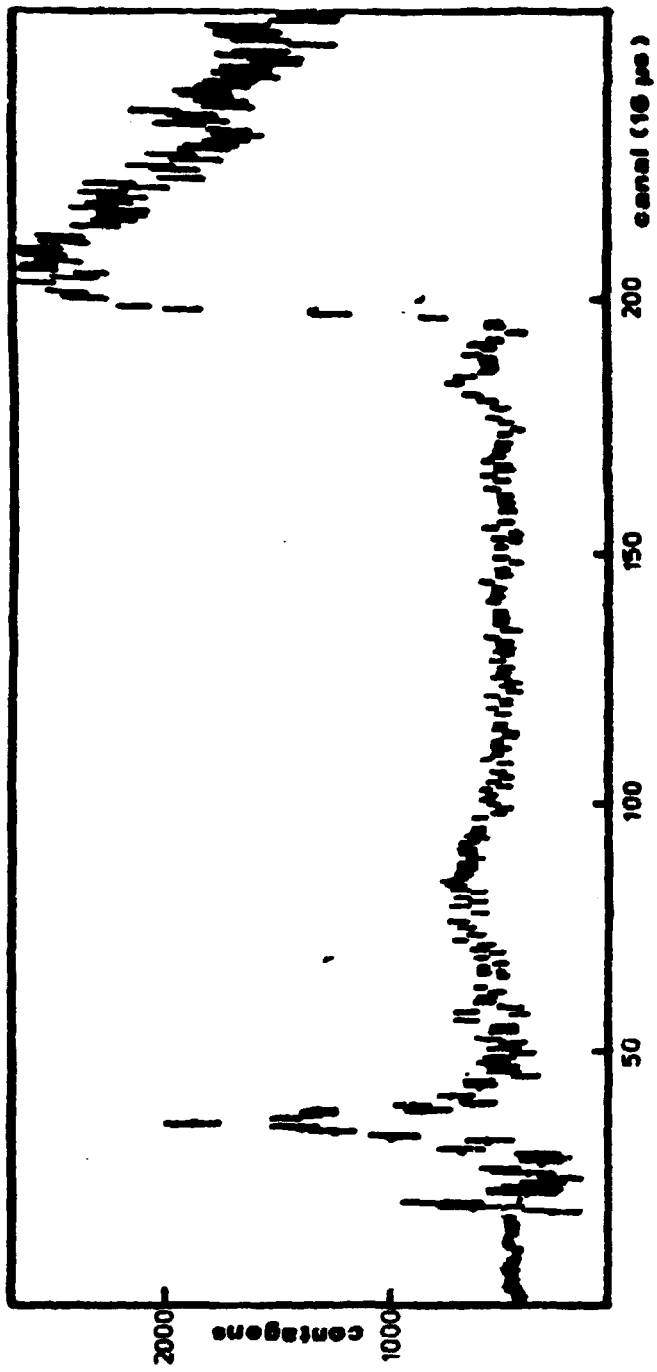


FIGURA 3