

*Nilce Gomes de Souza*

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE COMPLEXOS DE Fe(II) COM LIGANTES  
TRIS(2-PIRIDINALIMINA) E TRIS(2-PIRIDILCETOIMINA)

Tese de

MESTRADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS  
Rio de Janeiro, Brasil

-1977-

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a:

- Prof. Jacques Danon pela orientação deste trabalho.

- Profa. Elisa B. Saitovitch, pela sugestão do tema e colaboração constante durante a realização deste trabalho.

- Prof. Herman Pollak, pelas úteis discussões.

- Prof. Antonio F. da F. Teixeira, pela leitura paciente dos manuscritos.

- Prof. Eduardo J.S. Vichi, do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelo fornecimento das amostras estudadas neste trabalho.

- Profs. Ximenes A. da Silva, Diana Guenzburger, Darcy Esquivel, Elzi Fantine, Valderez Drago, pela ajuda e estímulo no decorrer deste trabalho.

- Gerência de Processamento de Dados do CBPF, pela assistência nos trabalhos de computação.

- Henrique Duarte da Fonseca, pela assistência nos Laboratórios de Baixas Temperaturas do CBPF.

- Helena de S. Ciccarino, pelo eficiente trabalho de datilografia desta tese.

## RESUMO

Neste trabalho, utilizamos a espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  para estudar os parâmetros de interação hiperfina (deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar), bem como o comportamento dinâmico do átomo Mössbauer em complexos moleculares de Fe(II) com ligantes bidentados do tipo tris(2-piridinalimina) e tris(2-piridilcetoimina).

Com base nos parâmetros de interação hiperfina, obtidos dos espectros medidos às temperaturas ambiente e hélio líquido, estudamos as modificações que os diferentes substituintes R e R' destes complexos induzem nas ligações  $\sigma$  e  $\pi$  do metal com os ligantes.

Para estudar o comportamento dinâmico deste tipo de cristais moleculares analisamos os espectros de alguns compostos desta série num intervalo de 86 a 300°K. Para avaliarmos a importância das diferenças encontradas nos parâmetros dinâmicos Mössbauer repetimos estes estudos para três complexos inínicos de Fe(II) com ligantes tridentados.

A análise da dependência com a temperatura do fator f, realizada a partir do modelo de Debye, permitiu determinar frequências características das vibrações intermoleculares desses compostos. Por outro lado, considerando que o efeito Doppler de segunda ordem ( $\delta_{\text{SOD}}$ ) é sensível às vibrações inter e intramoleculares, representadas aqui por duas bandas de frequências características, obtivemos da análise da dependência do deslocamento isomérico com a temperatura a frequência característica das vibrações intramoleculares.

## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
Dedicatória .....	ii
Agradecimentos .....	iii
Resumo .....	iv
Lista de Figuras .....	vi
Lista de Tabelas .....	vii
<u>INTRODUÇÃO</u> .....	1
<u>CAPÍTULO I</u> - O EFEITO MÖSSBAUER .....	5
1.1 - Alguns Aspectos do Efeito Mössbauer .....	6
1.2 - Fator de Lamb Mössbauer (fator f) .....	12
<u>CAPÍTULO II</u> - INTERAÇÕES HIPERFINAS .....	16
2.1 - Deslocamento Isomérico .....	17
2.2 - Efeito Doppler de Segunda Ordem ( $\delta_{SOD}$ ) .....	21
2.3 - Desdobramento Quadrupolar .....	24
<u>CAPÍTULO III</u> - A ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER E A DINÂMICA CRISTALINA....	26
3.1 - Expressões para o Fator f e para o $\delta_{SOD}$ .....	26
3.2 - Cristais Moleculares .....	29
<u>CAPÍTULO IV</u> - INSTRUMENTAÇÃO E TÉCNICAS .....	33
4.1 - Espectrômetro Mössbauer .....	35
4.2 - Sistemas de Baixas Temperaturas .....	37
4.3 - Sistemáticas das Medidas .....	39
4.4 - Processamento dos Dados .....	41
<u>CAPÍTULO V</u> - SISTEMAS ESTUDADOS E OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	43
5.1 - Caracterização dos Complexos de Fe(II) Estudados Neste Trabalho .....	43
5.2 - Resultados da Espectroscopia Mössbauer .....	48
5.3 - Áreas de Absorção em Função da Temperatura .....	51
5.4 - Variação do Deslocamento Isomérico com a Temperatura..	58
<u>CAPÍTULO VI</u> - DISCUSSÃO .....	64
6.1 - Parâmetros Mössbauer de Interação Hiperfina .....	64
6.2 - Dinâmica Cristalina .....	72
<u>CONCLUSÃO</u> .....	77
<u>BIBLIOGRAFIA</u> .....	78

LISTA DE FIGURAS

<u>Fig.</u>	<u>Pág.</u>
1.1.1 .....	8
1.1.2-a e 1.1.2-b .....	9
2.1.1 e 2.1.2 .....	18
2.3.1-a e 2.3.1-b .....	25
4.1 .....	34
4.1.1 .....	36
4.2.1 .....	38
4.3.1 .....	40
5.1.1-I .....	43
5.1.2-II .....	44
5.1.3-III .....	44
5.1.4-Ia e Ib .....	45
5.1.5 .....	47
5.1.6 .....	47
5.2.1 .....	49
5.2.2 .....	50
5.3.1 e 5.3.2 .....	57
5.4.1 .....	60
5.4.2 .....	61
6.1.1 .....	65
6.1.2 .....	71

LISTA DE TABELAS

<u>Tab.</u>	<u>Pág.</u>
5.2.1 .....	48
5.2.2 .....	52
5.2.3 .....	53
5.3.1 .....	55
5.3.2 .....	56
5.3.3 .....	59
5.4.1 .....	63
6.1.1 .....	68

## INTRODUÇÃO

O fenômeno de emissão e absorção de um raio gama por um núcleo, sem transferência de energia para o cristal devido ao recuo nuclear, é conhecido como efeito Mössbauer<sup>(1)</sup>. Associada a este efeito, estabeleceu-se uma nova forma de espectroscopia de alta resolução, que utiliza raios gama com energias no intervalo de 10 a 100 keV. A maior aplicação desta espectroscopia tem sido na análise das estruturas hiperfinas das transições nucleares, que dão informações sobre a simetria, ligações químicas e estado de carga do átomo em questão.

O espectro Mössbauer de complexos de metais de transição fornece informações sobre a configuração eletrônica do metal, e tem sido progressivamente utilizado no esclarecimento da estrutura e ligação de um grande número de complexos<sup>(2)</sup>. Em particular, o deslocamento isomérico ( $\delta$ ) mede variações da densidade de elétrons "s" no núcleo do isótopo Mössbauer e a interação quadrupolar coloca em evidência a assimetria da distribuição eletrônica do isótopo Mössbauer. Estas duas informações não podem ser usadas para definir os vários orbitais moleculares importantes na ligação química, mas elas podem ser importantes na decisão entre os vários modelos de uma dada molécula. Assim, os parâmetros hiperfinos podem ser úteis quando se estuda uma série de compostos nos quais um único grupo é variado sistematicamente.

Por outro lado, a espectroscopia Mössbauer quando analisada apropriadamente pode dar também informações sobre as

propriedades dinâmicas do isótopo Mössbauer no cristal: a área das linhas que compõem o espectro de absorção é proporcional à fração de processos de absorção sem recuo nuclear, fator  $f$ , no absorvedor em estudo. A magnitude deste parâmetro está relacionada com as componentes de baixa frequência dos espectros de fonons do cristal. A posição do centro das linhas do espectro de absorção depende da temperatura através do efeito Doppler de segunda ordem ( $\delta_{SD}$ ). As informações dinâmicas através deste parâmetro são complementares àquelas obtidas através do fator  $f$ , uma vez que é sensível aos modos de vibração de alta frequência.

Apesar da dificuldade de relacionar estes dois parâmetros com modelos que descrevem apropriadamente o cristal, muitos estudos tem sido realizados analisando a dependência destes parâmetros com a temperatura nos mais diversos tipos de cristais (3). Uma nova contribuição ao estudo das propriedades dinâmicas de sólidos moleculares através da espectroscopia Mössbauer foi dada por Herber (4): a dificuldade acima citada poderia ser diminuída se fossem determinados, através da espectroscopia Raman, os modos de vibração com frequências baixas que poderiam contribuir para atenuar o fator  $f$ .

No presente trabalho nos propomos analisar, através do efeito Mössbauer, os parâmetros hiperfinos e dinâmicos de uma série de complexos de Fe(II) com ligantes imônicos bidentados, nos quais certos substituintes são variados sistematicamente, observando quais as perturbações que os substituintes externos ao anel cromóforo (R e R') provocam nas interações hiperfinas e dinâmicas de rede. Para tanto, foram obtidos espec-

tros à temperatura entre  $4.2^{\circ}\text{K}$  e  $300^{\circ}\text{K}$ . A sistemática dos parâmetros hiperfinos à temperatura fixa está associada às modificações que os diferentes substituintes R e R' induzem nas ligações  $\sigma$  e  $\pi$  do metal (ferro) com os ligantes.

Estes complexos foram extensivamente estudados, tanto pelas suas aplicações analíticas como pelas suas aplicações a sistemas biológicos, no grupo de química do Prof. P. Krumholz na Universidade de São Paulo (5). De acordo com ele e com outros autores (6), a excepcional estabilidade, o diamagnetismo, as intensas bandas de transição eletrônica e outras propriedades destes complexos de spin emparelhados são devidas à extensão em que elétrons em orbitais cheios, localizados essencialmente no átomo do ferro, são deslocalizados em orbitais  $\pi^*$  vazios do ligante. O caráter covalente da ligação do ferro com os nitrogênios dos ligantes dependerá essencialmente da capacidade doadora  $\sigma$  e aceitadora  $\pi$  destes ligantes.

Seria interessante tentar estabelecer a sensibilidade dos parâmetros Mössbauer dinâmicos, fator f e  $\delta_{\text{SD}}$ , às mudanças de peso molecular, geometria e estrutura molecular em cristais deste tipo. Sabemos das limitações de tais estudos, pois mesmo uma análise do espectro vibracional de cristais tão complexos não permite uma atribuição unívoca de frequências e massas envolvidas. O fato de estudarmos uma série de compostos onde alguns elementos são variados sistematicamente nos permite analisar não o valor absoluto daqueles parâmetros mas suas modificações ao longo da série. Tal estudo nos permitirá determinar a sensibilidade do átomo Mössbauer às modificações que os substituintes induzem no espectro de fonons do cristal. Uma

indicação de que tais efeitos podem ser observáveis foi encontrada no estudo de polímeros, onde se observou que o fator  $f$  diminuía com o aumento dos substituintes (7).

Para avaliarmos a importância destes efeitos estudaremos também os parâmetros Mössbauer dinâmicos de complexos contendo ligantes imínicos tridentados (8), os quais possuem uma estrutura molecular bastante diferente daquela apresentada pelas aldiminas e cetoiminas de Fe(II).

As amostras para a realização deste trabalho foram fornecidas pelo Prof. Eduardo Vichi, da Universidade de Campinas (UNICAMP).

## CAPÍTULO 1

### O EFEITO MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer está relacionada com o fenômeno de absorção nuclear ressonante. A maioria dos modos de decaimento nuclear produz um núcleo filho com um alto estado de excitação, o qual vai decair para o estado fundamental emitindo uma série de raios gama. O processo é análogo ao da desexcitação eletrônica, exceto pelas maiores energias envolvidas nas transições nucleares. Estava previsto desde 1920, por Khun<sup>(9)</sup>, que deveria ser possível observar em escala nuclear um fenômeno análogo ao da já conhecida fluorescência atômica ressonante: um raio gama, emitido durante uma transição nuclear de um estado excitado para o estado fundamental deve ser capaz de excitar um segundo núcleo do mesmo isótopo, que se encontra no estado fundamental. Acontece que a alta energia e o momento do fóton emitido levam o núcleo a ter uma grande energia de recuo, e reduzem a probabilidade de emissão e absorção sem recuo a valores extremamente pequenos. A solução deste problema foi encontrada por Mössbauer em 1958<sup>(10)</sup>. Sob condições experimentais apropriadas, foi possível observar no "estado sólido" eventos de emissão e absorção sem recuo. Suas experiências criaram as bases para o desenvolvimento de uma nova espectroscopia, que é conhecida agora como espectroscopia Mössbauer, ou ressonância gama nuclear.

Os raios gama emitidos sem recuo são uma fonte de radiação altamente monocromática, tendo a largura em energia determinada pelo tempo de vida do nível nuclear excitado, a partir do princípio de incerteza:  $\Delta E \sim \hbar / \tau$ . Como consequência, pode-se observar as modificações da energia dos níveis nucleares devidas à interação do núcleo com o seu envoltório (interações hiperfinas). Outras espectroscopias também dão informações sobre as interações hiperfinas, porém a resolução da espectroscopia Mössbauer pode atingir até 1 em  $10^{12}$ , dependendo da largura de linha de emissão, que pode variar para os diferentes isótopos. Para observar a ressonância basta modular a energia da fonte de raios gama com o efeito Doppler relativo ao observador (absorvedor). Então, se o raio gama é emitido da fonte com energia  $E_\gamma$  quando estiver com uma velocidade  $+v$  relativa ao absorvedor, a energia "aparente" será de  $(1 + v/c)E_\gamma$ , onde  $c$  é a velocidade da luz. Deste modo, o núcleo emissor pode ser posto em (ou fora de) ressonância mediante um movimento mecânico relativo.

As primeiras observações de interação hiperfina do núcleo com elétrons foram feitas em 1957, por Pound e Rebka<sup>(11)</sup> (interações dipolar magnética), em 1960 por Kistner e Sunyar<sup>(12)</sup>, levando a um rápido desenvolvimento da espectroscopia Mössbauer. Esta veio a ser uma técnica com diversas aplicações em física do estado sólido e em química.

### 1.1 - Alguns Aspectos do Efeito Mössbauer

Para melhor compreensão daremos a seguir uma explica

ção resumida das bases do efeito Mössbauer. Um núcleo atômico, no seu estado excitado ( $E_e$ ), sofre uma transição isomérica para o estado fundamental ( $E_f$ ). Neste processo ele emite um fóton gama, de energia  $E_\gamma$ . Para satisfazer aos princípios de conservação do momento linear e da energia, o núcleo emissor deve recuar com momento  $Mv$  e energia cinética  $E_R$  tais que

$$Mv = E_\gamma/c \quad ,$$

$$E_R = E_e - E_f - E_\gamma$$

Como  $E_R = (1/2)Mv^2$ , tem-se que  $E_R = E_\gamma^2/(2Mc^2)$ .

Ainda da conservação da energia se tem que

$$E_\gamma = (E_e - E_f) - E_R = E_0 - E_R \quad (1.1.1)$$

onde  $E_0 \equiv E_e - E_f$  é a energia de transição. Para que ocorra absorção ressonante é preciso que a radiação incidente sobre o núcleo tenha energia suficiente para levá-lo do estado fundamental para o estado excitado e ainda compensar o seu recuo (fig. 1.1.1). Assim, a energia da radiação incidente deverá ser tal que

$$E_\gamma = E_0 + E_R \quad (1.1.2)$$

Comparando-se as eqs. (1.1.1) e (1.1.2) vemos que os núcleos emissor e absorvedor estão fora de ressonância por uma energia  $2E_R$ . Para que ocorra ressonância é necessário que haja alguma superposição das linhas de emissão e absorção. Existem duas maneiras de se obter esta superposição:

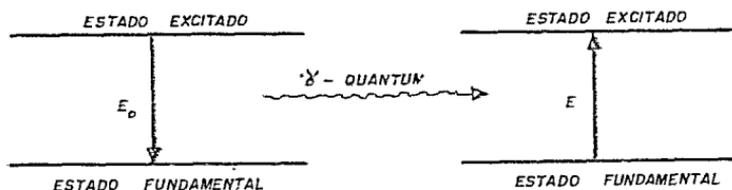
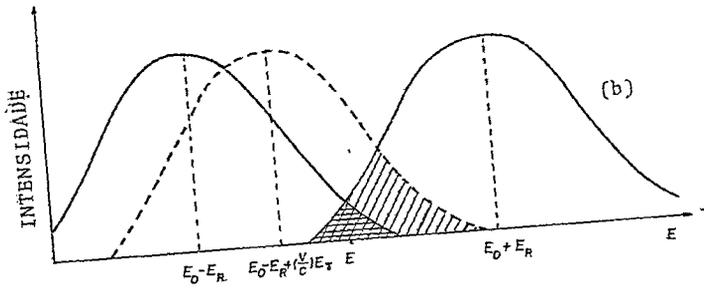
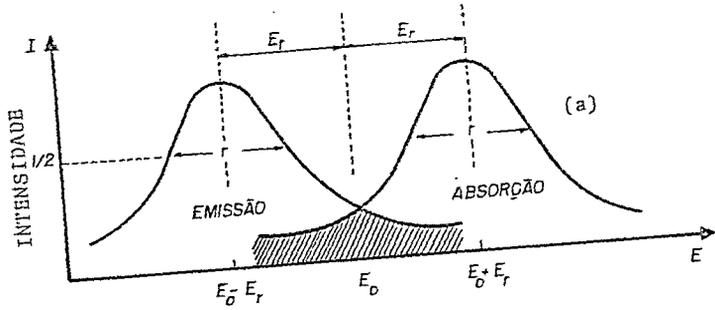


Fig. 1.1.1 - Esquema das transições ressonantes nucleares entre os estados excitado e fundamental em dois núcleos.

- a) - Provocando um alargamento nas linhas de emissão e absorção através do movimento térmico dos átomos;
- b) - Provocando um deslocamento do centro das linhas de emissão e absorção sem produzir o seu alargamento, por meio de movimentos mecânicos.

Os dois métodos estão baseados no efeito Doppler. No primeiro, a ressonância será tanto maior quando mais quentes estiverem a fonte radioativa e o absorvedor (fig. 1.1.2a). No segundo, lembramos que quando uma fonte de radiação eletromagnética se move em relação a um observador (núcleo absorvedor), sua energia aparente sofre um aumento ou diminuição.  $\Delta E = (v/c)E_\gamma$ , conforme o núcleo emissor esteja se aproximando ou se afastando do observador com velocidade  $v$  (fig. 1.1.2b).

É interessante observar que as eqs. (1.1.1) e (1.1.2), não são peculiares da absorção nuclear ressonante, e podem igualmente ser aplicadas à absorção ressonante da radiação ultravioleta pelos átomos. Contudo, no último caso a energia de recuo é muito menor do que o alargamento Doppler, de modo que



as linhas de emissão e absorção não se superpõem intensamente. O recuo é o problema importante para a transição de alta energia ( $E_\gamma$ ).

Devemos considerar agora um núcleo que recua em uma rede cristalina. A energia de recuo é insuficiente para deslocar o átomo na rede, porém da ordem de grandeza das energias de vibrações dos fonons cristalinos. Podemos considerar, de um ponto de vista simplificado, que as energias vibracionais do cristal são quantizadas, de modo que somente quantidades discretas podem ser absorvidas:  $0, \pm \hbar\omega, \pm 2\hbar\omega, \text{ etc.}$  Considerando-se um grande número de processos de emissão ou absorção, existe uma probabilidade de que a transição de fonon zero (na qual não há energia transferida para o cristal) ocorra; essa probabilidade é dada por

$$f = 1 - E_R/\hbar\omega, \quad (1.1.3)$$

ou seja, a quantidade  $f$  é finita se  $E_R$  for diferente de  $\hbar\omega$ . Neste processo o átomo não pode recuar livremente, pois está restrito ao seu sítio, levando a massa do cristal a recuar como um todo. Assim, a energia do recuo ( $E_R = E_\gamma^2/2Mc^2$ ) será extremamente pequena se comparada com  $E_\gamma$ , pois neste caso  $M$  será a massa de todo o cristal. É válido então substituir  $E_\gamma$  por  $E_0$ , uma vez que no processo acima descrito o raio gama levará toda a energia de transição nuclear. Assim sendo, existe uma parte de probabilidade de ocorrência dos eventos sem recuo nos processos de emissão e absorção de raios gama por núcleos.

Para melhor entendimento destes processos devemos considerar três casos:

- a) - Se a energia de recuo do átomo for maior do que sua energia de ligação química, o átomo será arrancado de sua posição na rede. Esta possibilidade é eliminada porque as energias de ligação química e da rede estão na faixa de 1 a 10 eV, enquanto que a faixa de energia de recuo é de  $10^{-4}$  a  $10^{-1}$  eV.
- b) - Se as transições gama são acompanhadas de excitação de fonons, onde parte da energia de transição é cedida aos osciladores que representam a rede (com a energia de recuo maior do que a energia de vibração, porém menor do que a energia de ligação), o átomo permanece em seu sítio, transferindo a energia de recuo para os modos vibracionais do cristal.
- c) - Se as transições são realizadas sem excitação de fonons, isto é, a energia de recuo é menor que um fonon de energia mínima (onde nenhuma energia é cedida aos osciladores da rede, não decorrendo portanto mudança de estado em nenhum destes osciladores), temos os eventos sem recuo. Este tipo particular de transição é chamado "transição sem recuo", e são estas transições que levam ao chamado efeito Mössbauer.

Para resumir, existe uma probabilidade finita numa matriz sólida, de que a emissão ou absorção de um raio gama ocorra sem recuo nuclear; neste caso a largura de linha de emissão será determinada pelo princípio de incerteza de Heisenberg.

## 1.2 - Fator de Lamb Mössbauer (fator f)

A análise original feita por R. Mössbauer, sobre o processo de emissão de um raio gama sem recuo nuclear, foi baseada num trabalho teórico<sup>(13)</sup> desenvolvido para descrever o espalhamento de neutrons por átomos presos em uma rede cristalina. Ambos consideraram as excitações vibracionais elementares (fonons) ativadas no cristal devidas ao recuo nuclear quando da emissão do raio gama, ou quando do espalhamento de neutrons.

Qualitativamente, a fração sem recuo, ou probabilidade de eventos sem excitação de fonons, dependerá de três fatores<sup>(14)</sup>:

- a)  $E_R$  do átomo livre, aproximadamente  $(E_\gamma^2/2Mc^2)$ ,
- b) propriedades da rede do sólido,
- c) temperatura do cristal.

Quantitativamente, a probabilidade  $W$  de emissão gama de fonon zero por um núcleo embutido num sólido, que muda simultaneamente seu estado de vibração, pode ser calculada pela teoria da dispersão<sup>(15)</sup>. Esta probabilidade é proporcional ao quadrado do elemento de matriz que liga os estados iniciais  $|i\rangle$  e final  $|f\rangle$  do sistema quântico pelo núcleo e pelo cristal,

$$W = \text{cte } |\langle f|H|i\rangle|^2, \quad (1.2.1)$$

onde  $H$  é o hamiltoniano de interação do sistema quântico. Uma transformação de coordenadas conveniente permite escrevê-lo como

$$H = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \cdot H_1$$

onde  $H_1$  depende apenas de variáveis nucleares.

Supondo desprezível a interação entre as forças nucleares e o sólido (forças de curto alcance), enquanto que as forças que mantêm a rede unida são de alcance muito longo, o decaimento nuclear é independente do estado vibracional e vice-versa. Isto permite descrever o sistema pelo produto de uma função de onda que depende das coordenadas do núcleo e outra função de onda que depende das coordenadas do cristal. Deste modo, o elemento de matriz pode ser reduzido a um termo para a transição do estado vibracional inicial  $L_i$  do cristal para o estado final  $L_f$  (16),

$$W = \text{cte} |\langle L_f | e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} | L_i \rangle|^2, \quad (1.2.2)$$

onde  $\vec{k}$  é o vetor de onda associado ao foton emitido.

Para a emissão do fonon zero os modos vibracionais da rede permanecem inalterados, e portanto a probabilidade de emissão sem recuo é, numa aproximação harmônica,

$$f = \text{cte} |\langle L_i | e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} | L_i \rangle|^2, \quad (1.2.3)$$

e uma vez que  $L_i$  é normalizado,

$$f = e^{-k^2 x^2} \quad (1.2.4)$$

Além disso, como  $\vec{x}$  é um vetor de vibração aleatória, devemos substituir  $x^2$  por  $\langle x^2 \rangle$ , a componente do deslocamento quadrati-

co médio do núcleo emissor na direção da emissão do foton gama:

$$f = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle} \quad , \quad (1.2.5)$$

uma vez que  $\vec{k}^2 = \frac{4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2} = - \frac{E_Y^2 \langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2}$  temos

$$f = \exp - \left[ \frac{E_Y^2 \langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2} \right] \quad , \quad (1.2.6)$$

onde  $\langle x^2 \rangle$  é a amplitude quadrática média das vibrações do núcleo na direção do raio gama emitido.

A probabilidade do efeito Mössbauer está relacionada à dinâmica da rede cristalina através de  $\langle x^2 \rangle$ , que traz em si uma dependência com a temperatura e com as forças de ligação dos átomos.

Admitindo que os átomos no cristal vibram harmonicamente, podemos escrever para um particular modo de vibração <sup>(17)</sup>

$$\langle x^2 \rangle = (N + 1/2) \hbar / M\omega \quad (1.2.7)$$

onde  $\omega$  é a frequência de vibração e  $M$  é a massa do oscilador.  $N$  é a probabilidade de excitar este modo de vibração (fônon) à temperatura  $T$ , e que segundo Planck pode ser escrita como

$$N = \left[ \exp(\hbar\omega/kT) - 1 \right]^{-1} \quad ; \quad (1.2.8)$$

então

$$f = \exp \{ (-2E_R / \hbar \omega) \left[ (e^{\hbar \omega / kT} - 1)^{-1} + 1/2 \right] \} \quad (1.2.9)$$

No caso de um sólido, a amplitude de vibração de um átomo pode ser expressa como uma média ponderada das várias vibrações harmônicas de frequência  $\omega_j$ , que tem uma probabilidade  $N_j$  de serem excitadas a uma temperatura  $T$ :

$$\langle x^2 \rangle = \sum_j |A_j|^2 \hbar / M \omega_j (N_j + 1/2) \quad , \quad (1.2.10)$$

onde  $|A_j|^2$  é a densidade de distribuição de frequências dos osciladores, ou seja,  $|A_j|^2$  representa o espectro de fonons do sólido.

Formas mais explícitas para a dependência do fator  $f$  nos parâmetros dinâmicos da rede cristalina são podem ser obtidas a partir de um modelo para descrever os modos de vibração do cristal.

## CAPÍTULO II

### INTERAÇÕES HIPERFINAS

As posições dos níveis de energia dos estados nucleares excitado e fundamental são afetadas pela interação do núcleo com os elétrons que o envolvem e com os íons da rede. Usando-se redes cristalinas diferentes, essa interação na amostra é diferente da que ocorre na fonte, implicando numa desigualdade nas energias de transições nucleares correspondentes. Esta interação pode simplesmente deslocar as posições dos níveis de energia dos estados excitado e fundamental (deslocamento isomérico), e portanto modificar a energia de transição nuclear, ou então produzir um desdobramento dos níveis nucleares dando origem a várias linhas de absorção.

O hamiltoniano que descreve a energia do núcleo pode ser escrito como

$$H = H_0 + E_0 + M_1 + E_2 .$$

$H_0$  só depende dos parâmetros nucleares.  $E_0$  é a interação coulombiana do núcleo com os elétrons, e dá origem ao deslocamento isomérico. O termo  $M_1$  se refere à interação do spin nuclear com o campo magnético. O termo  $E_2$  descreve a interação do momento de quadrupolo nuclear com o gradiente de campo elétrico local produzido pela distribuição de cargas que cercam o núcleo; este

termo também leva a um desdobramento da linha, e é conectado como interação quadrupolar elétrica. Todos os termos podem ocorrer juntos, mas será conveniente discutí-los separadamente. Não entraremos em detalhes sobre desdobramento hiperfino magnético, uma vez que os compostos estudados neste trabalho apresentam diamagnetismo.

## 2.1 Deslocamento Isomérico

O deslocamento isomérico (DI) é o resultado da interação eletrostática entre a distribuição da carga nuclear e os elétrons que tem uma probabilidade finita de serem encontrados na região nuclear. Na aproximação não relativística, somente elétrons "s" têm probabilidade não nula de se encontrar no núcleo. Esta interação faz com os níveis de energia Mössbauer sofram um pequeno deslocamento do centro de simetria das linhas de absorção da velocidade zero. O valor do deslocamento isomérico é determinado a partir do espectro Mössbauer, pela distância da linha de ressonância (ou centróide de um múltiplete) ao zero da velocidade Doppler.

A fig. 2.1.1 mostra a mudança nos níveis dos estados excitado e fundamental, devida à interação eletrostática. As energias de transição da fonte ( ${}^F E_{\gamma}$ ) e do absorvedor ( ${}^A E_{\gamma}$ ) são diferentes, quando a densidade de elétrons "s" nos núcleos ressonantes é alterada em função do meio químico. Aqui F e A referem-se à fonte e a absorvedor respectivamente.

A energia do raio gama da fonte  ${}^F E_{\gamma}$  e a energia necessária para que ocorra ressonância,  ${}^A E_{\gamma}$ , diferem de uma quantidade

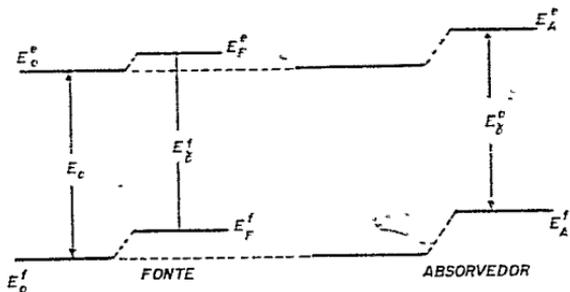
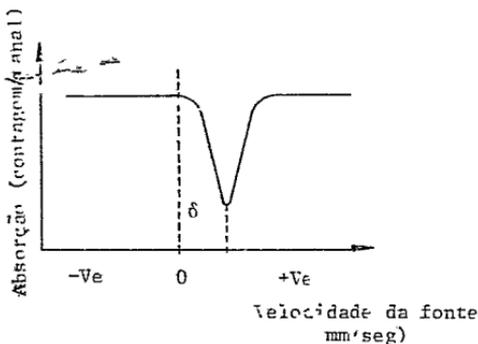


Fig. 2.1.1 - Deslocamento isomérico das linhas de ressonância. A interação desloca os níveis nucleares na fonte e no absorvedor.

de da ordem de  $10^{-9}$  eV (18). Para que se observe a ressonância, uma velocidade Doppler será fornecida para a fonte ou absorvedor:  $E_Y^F \pm (v/c) E_Y^A = E_Y^A$ . Como resultado, temos um espectro com uma única linha, conforme pode ser visto na fig. 2.1.2.

Fig. 2.1.2 - Espectro Mössbauer com pico deslocado da velocidade zero. O material da fonte e do absorvedor são diferentes.



O deslocamento do centro de simetria, ou deslocamento químico, que se observa no espectro Mössbauer é o resultado de duas contribuições: uma de origem eletrônica e outra de origem térmica:  $DI = \delta_{eletr} + \delta_{SOD}$ . O termo de origem térmica, deslocamento Doppler de segunda ordem ( $\delta_{SOD}$ ) é muito menor do que o deslocamento isomérico, de modo que suas variações de composto para composto são muito pequenas, podendo ser desprezadas na mai

oria dos casos.

Classicamente calcula-se o deslocamento isomérico considerando-se o efeito de recobrimento da densidade dos elétrons "s" com a densidade de carga nuclear. Para isto seguimos o seguinte modelo<sup>(19)</sup>: por hipótese, o núcleo é uma esfera de raio R uniformemente carregada, e a densidade  $|\psi(0)_s|^2$  de elétrons "s" no núcleo é considerada constante dentro das dimensões nucleares. Por simplicidade, calcula-se a diferença entre a interação eletrostática de um núcleo puntual hipotético e um núcleo de raio R, real, tendo ambos a mesma densidade de carga  $|\psi(0)_s|^2$ .

Sabemos que para um núcleo puntual o potencial eletrostático é da forma  $V = Ze/r$ , enquanto que para um núcleo de dimensões finitas o potencial é

$$V = (Ze/R) \left[ 3/2 - r^2/2R^2 \right] \quad \text{para } r \leq R$$

e

$$V = Ze/r \quad \text{para } r \geq R$$

A diferença em energia é dada por

$$\Delta E = K \left[ \psi(0)_s \right]^2 R^2 \quad (2.1.1)$$

onde K é uma constante nuclear.

A energia do raio gama representa a diferença em energia eletrostática do núcleo em dois estados excitados diferentes. No presente modelo o deslocamento isomérico é devido

unicamente a variação do raio R do núcleo,

$$\delta E_e - \delta E_f = K \left[ |\psi(0)_S| \right]^2 (R_e^2 - R_f^2) \quad ; \quad (2.1.2)$$

os índices  $e$  e  $f$  referem-se aos estados excitado e fundamental, respectivamente. Os valores de  $|\psi(0)_S|^2$  variam de composto para composto. A diferença das energias acima torna-se mensurável numa experiência Mössbauer, comparando-se a energia de transição nuclear numa fonte ( $E_Y$ ) com a energia de transição nuclear num absorvedor ( $E_A$ ). O deslocamento isomérico é a velocidade Doppler que é fornecida à fonte para se observar a ressonância, e é dado pela diferença da eq. (1.3.2) para fonte e absorvedor, ou seja, (1.3.3).

O deslocamento isomérico relativo a substâncias tomadas como padrão é obtido da seguinte maneira:

$$DI = K(R_e^2 - R_f^2) \{ |\psi(0)_S|_A^2 - |\psi(0)_S|_F^2 \} \quad (2.1.3)$$

Como a variação no raio,  $R_e - R_f$ , é muito pequena, o deslocamento isomérico pode ainda ser escrito da forma

$$DI = 2KR^2 (\delta R/R) \{ |\psi(0)_S|_A^2 - |\psi(0)_S|_F^2 \} \quad ; \quad (2.1.4)$$

ou

$$DI = 2KR^2 (\delta R/R) \{ |\psi(0)_S|_A^2 - C \} \quad (2.1.5)$$

onde  $\delta R = R_e - R_f$  e C é uma constante que depende da fonte usada na experiência. Da equação acima podemos ver que o deslocamento isomérico depende de um fator nuclear,  $\delta R$ , e de um fator

eletrônico,  $|\psi(0)_s|^2$ . Como para um dado núcleo  $\delta R$  é uma constante, a dependência do deslocamento isomérico reduz-se ao fator eletrônico  $|\psi(0)_s|^2$ , ou seja, é diretamente proporcional à densidade de elétrons "s" no núcleo.

Podemos ainda fazer as seguintes considerações <sup>(20)</sup> :

1. Quando  $\delta R$  é positivo, um aumento na densidade dos elétrons "s" no núcleo do absorvedor significa um deslocamento isomérico mais positivo.
2. Quando  $\delta R$  é negativo, um aumento na densidade dos elétrons "s" no núcleo do absorvedor traduz-se num deslocamento isomérico mais negativo.

Nos elementos de transição, os elétrons d também influem na densidade eletrônica no núcleo, porém de forma indireta. Cálculos Hartree-Fock para diferentes configurações  $d^n$  feitos por Watson <sup>(21)</sup> mostram que uma diminuição no número de elétrons d provoca um aumento considerável na densidade total de elétrons "s" no núcleo do ferro, devido principalmente a mudanças na densidade 3s no sítio nuclear (efeito de blindagem), devendo-se esperar portanto deslocamentos isoméricos mais negativos ao se diminuir o número de elétrons d. O valor de DI é também função da ionicidade das ligações químicas e do grau de delocalização dos elétrons nas ligações  $\sigma$  e  $\pi$  do ferro em seus compostos.

## 2.2 - Efeito Doppler de Segunda Ordem ( $\delta_{SOD}$ )

A interpretação do deslocamento isomérico determina-

do experimentalmente apresenta dificuldades em separar a contribuição do deslocamento químico ( $\delta_{\text{elet}}$ ) da contribuição do deslocamento devido ao efeito Doppler de segunda ordem ( $\delta_{\text{SOP}}$ ).

O efeito Doppler de segunda ordem, também chamado deslocamento térmico para o vermelho, é um pequeno deslocamento da energia do raio gama emitido, devido a efeitos relativísticos nas velocidades das vibrações térmicas dos átomos no cristal. A modificação da massa do núcleo, ao emitir o raio sem alterar o seu momento linear, induz uma mudança na energia vibracional do cristal, a qual por sua vez, modifica a frequência do raio gama emitido.

Quando o núcleo emite ou absorve um raio gama e se encontra animado de uma velocidade instantânea  $v$ , a frequência da radiação é modificada devido ao efeito Doppler. Assim,

$$v' = v(1 - v/c)(1 - v^2/c^2)^{-1/2}, \quad (2.2.1)$$

e, como  $v \ll c$ ,

$$v' = v(1 - v/c)(1 + v^2/2c^2) \quad (2.2.2)$$

Quando consideramos que o movimento de vibração dos átomos no cristal é harmônico e que as frequências são da ordem de  $10^{13} \text{s}^{-1}$ , concluímos que durante o tempo de vida  $\tau$  do estado excitado  $\langle \vec{v} \rangle \sim 0$ , enquanto que  $\langle v^2 \rangle \neq 0$ . Assim, a energia do raio gama emitido será

$$E_{\gamma} = E_0(1 + v^2/2c^2) \quad (2.2.3)$$

Na ausência do deslocamento químico, e para um par fonte-absorvedor a temperaturas diferentes, o deslocamento da linha Mössbauer será

$$\Delta E = - (E_0/2c^2) \left[ \langle v^2 \rangle_A - \langle v^2 \rangle_F \right] = \delta_{SOD} . \quad (2.2.4)$$

O deslocamento Doppler de segunda ordem também traz informações sobre a dinâmica da rede cristalina. Num modo particular de vibração temos

$$\langle v^2 \rangle = (N + 1/2) \hbar \omega / M , \quad (2.2.5)$$

e portanto

$$\delta_{SOD} = - (3E_\gamma/2Mc^2) (N + \frac{1}{2}) \hbar \omega . \quad (2.2.6)$$

Aqui, como nas considerações feitas para o fator  $f$ ,  $N$  é a probabilidade de excitar o modo de vibração de frequência  $\omega$  à temperatura  $T$ .

Na aproximação harmônica

$$\delta_{SOD} = - (3E_\gamma/2Mc^2) \sum_j |A_j|^2 (N_j + 1/2) \hbar \omega_j , \quad (2.2.7)$$

onde  $M$  é a massa do átomo Mössbauer, e  $|A_j|^2$  é a densidade de estados com frequência  $\omega_j$ . O fator 3 aparece porque esta é uma média em três dimensões.

### 2.3 - Desdobramento Quadrupolar

### 2.3 - Desdobramento Quadrupolar

O desdobramento quadrupolar decorre da interação de campos elétricos extranucleares não cúbicos com a densidade nuclear de carga, para núcleos com spin  $I > 1/2$ , tendo neste caso o núcleo um momento quadrupolar  $Q \neq 0$ . A interação deste com o gradiente de campo elétrico externo ao núcleo resulta no desdobramento dos níveis nucleares degenerados nos diversos  $|m_I\rangle$ .

O gradiente de campo elétrico pode originar-se da distribuição dos íons vizinhos do átomo Mössbauer na rede cristalina; neste caso, suas componentes podem ser calculadas através de um modelo de cargas puntuais. No entanto, em complexos covalentes a principal contribuição para o gradiente de campo origina-se da distribuição eletrônica em volta do núcleo Mössbauer, quando a simetria se afasta da cúbica. O gradiente de campo é um tensor  $3 \times 3$ , que pode ser diagonalizado mediante a escolha de um sistema de referência adequado. Nesse sistema, suas três componentes não nulas satisfazem a equação de Laplace

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$$

de modo que o gradiente de campo elétrico (GCE) pode ser determinado por dois parâmetros independentes:  $V_{zz} = eq$ , na direção da componente principal  $z$ , e  $\eta$ , que é definido por

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$$

com  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$  de maneira que  $\eta$  fica restrito a

$$0 \leq \eta \leq 1 .$$

O desdobramento quadrupolar ( $\Delta E_q$ ) se manifesta no espectro Mssbauer do  $^{57}\text{Fe}$  pela presença de duas linhas de ressonância para as transições entre os níveis de  $I = 3/2$  e  $I = 1/2$ . Como os núcleos com  $I = 0$  ou  $I = 1/2$  são esfericamente simétricos, logo  $Q = 0$ , a contribuição do núcleo do  $^{57}\text{Fe}$  são  devida ao nível com  $I = 3/2$ .

A separação em energia destas linhas corresponde à velocidade Doppler de

$$\Delta E = (1/2)e^2qQ \left[ 1 + (1/3)\eta^2 \right]^{1/2} .$$

onde  $Q$  é o momento de quadrupolo do núcleo no estado citado;  $eq = V_{zz}$  a componente  $z$  do tensor gradiente de campo elétrico,  $e =$  carga do proton e  $\eta$  é o chamado parâmetro de assimetria.

Na fig. 2.3.1 é mostrado um esquema do desdobramento quadrupolar para o núcleo do  $^{57}\text{Fe}$ .

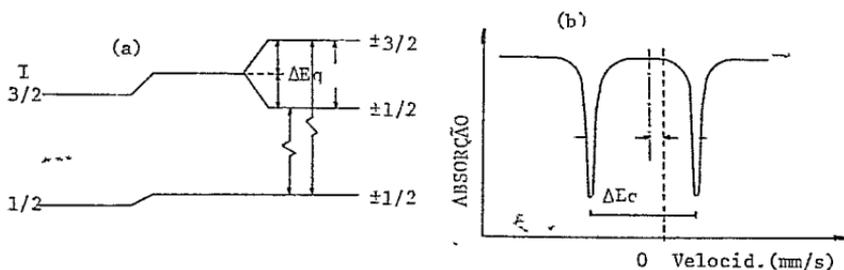


Fig. 2.3.1 (a) - Desdobramento quadrupolar dos níveis hiperfinos na transição Mssbauer do  $^{57}\text{Fe}$  com  $I = 3/2$ .  
 (b) - Espectro Mssbauer resultante do desdobramento quadrupolar.

## CAPÍTULO III

### A ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER E A DINÂMICA CRISTALINA

Tanto a probabilidade de absorção sem recuo, fator  $f$ , como o efeito Doppler de segunda ordem,  $\delta_{SOD}$ , são governados pelas características vibracionais do núcleo absorvedor. Portanto, um estudo desses parâmetros pode dar informações sobre a dinâmica cristalina do sólido onde se encontra o átomo Mössbauer, refletindo primeiramente as propriedades dinâmicas deste.

O fator  $f$  é determinado pela eq. (1.2.9) e é função da amplitude vibracional quadrática média  $\langle x^2 \rangle$ , na direção do gama absorvido. O  $\delta_{SOD}$  é determinado pela eq. (2.2.7), e portanto depende da velocidade quadrática média  $\langle v^2 \rangle$  das mesmas vibrações. Esta diferença é importante, pois o fator  $f$  é atenuado pelas vibrações de baixa frequência, enquanto o  $\delta_{SOD}$  é sensível às vibrações de alta frequência.

O comportamento vibracional de qualquer sólido real é geralmente complexo, e estes parâmetros não são comparáveis, exceto para sólidos "ideais", dos quais mesmo metais puros são apenas uma aproximação.

#### 3.1 - Expressões para o Fator $f$ e para o $\delta_{SOD}$

O modelo mais simples para um sólido foi proposto por Einstein em 1907, quando assumiu ser o sólido composto de uma

série de osciladores linearmente independentes vibrando a uma mesma frequência  $\omega_E$ . Esta frequência define uma temperatura característica do cristal ( $\theta_E$ ) através da relação  $\hbar\omega_E = k\theta_E$ .

Reescrevendo as expressões dos dois parâmetros Mössbauer que nos interessam para os estudos dinâmicos a partir de (1.2.8) e (2.2.6) teremos

$$\ln f = - \frac{E_Y^2}{Mc^2} \frac{1}{k\theta_E} \{ [\exp(\theta_E/T) - 1]^{-1} + 1/2 \} \quad (3.1.1)$$

e

$$\delta_{SOD} = - 3/2 (E_Y/Mc^2) k\theta_E \{ [\exp(\theta_E/T) - 1]^{-1} + 1/2 \} \quad (3.1.2)$$

Nos limites extremos de temperatura teremos para o fator f

$$\ln f(E)_{T \rightarrow 0} = - \frac{1}{2} \frac{E_Y^2}{Mc^2} \times \frac{1}{k\theta_E} \quad , \quad (3.1.3)$$

$$\ln f(E)_{T \rightarrow \infty} = - (E_Y/Mc^2) (T/k\theta_E^2) \quad (3.1.4)$$

No limite de altas temperaturas a expressão do  $\delta_{SOD}$  ficará

$$\delta_{(SOD)}_{T \rightarrow \infty} = - \frac{3}{2} \times \frac{E_Y}{Mc^2} kT \quad (3.1.5)$$

Tal resultado corresponde ao limite clássico quando  $Mv^2/2 = 3kT/2$ . Para o  $^{57}\text{Fe}$  a  $(d\delta_{SOD}/dT)_{\text{class}} = - 7,35 \times 10^{-4} \text{ mm/s K}^{-1} (E_Y/c)$ .

O modelo de Debye, por sua vez, considera que o sólido tem um grande número de frequências características de vi -

bração; cada cristal tem uma frequência máxima, acima da qual não existe qualquer modo normal de vibração. Esta frequência máxima define uma temperatura característica,  $\theta_D$ , através da relação  $\hbar\omega_{\max} = k\theta_D$ . As vibrações possuem um espectro contínuo de frequências para  $\omega \leq \omega_{\max} = \omega_D$ , com uma função densidade de estados normalizada dada por (22)

$$g(\omega) = 3\omega^2/\omega_D^3 \quad (3.1.6)$$

A vibração de um modo no cristal deverá ser calculada considerando todos os estados que podem ser excitados a uma temperatura T. Deste modo teremos que

$$\ln f = - \frac{E_Y^2}{Mc^2} \int_0^{\omega_D} \frac{g(\omega)}{\hbar\omega} \left[ (e^{\hbar\omega/kT} - 1)^{-1} + \frac{1}{2} \right] d\omega, \quad (3.1.7)$$

ou

$$\ln f = - \frac{3E_Y^2}{Mc^2} \frac{1}{k\theta_D} \left[ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} (e^x - 1)^{-1} x dx \right]. \quad (3.1.8)$$

No limite de altas temperaturas teremos

$$\ln f(D)_{T \rightarrow \infty} = - \frac{3E_Y^2}{Mc^2} \times \frac{T}{k\theta_D^2}. \quad (3.1.9)$$

Quando analisamos o fator f no limite de altas temperaturas temos um comportamento análogo para os modelos de Einstein e de Debye, desde que consideremos  $\theta_D^2 = 36E^2$ . Apesar de sabermos que tanto o modelo de Debye como o modelo de Einstein são des-

crições aproximadas do sistema cristalino, eles podem ser utilizados para obtenção de informações qualitativas. O modelo de Einstein implica numa aproximação extrema, pois tenta descrever o sistema cristalino a partir de uma única frequência característica. Por outro lado, é sabido que o modelo de Debye fornece um espectro de frequência vibracional que descreve bem as componentes de baixa frequência de um espectro vibracional real. É, portanto, válido utilizar o modelo de Debye quando quisermos estudar as propriedades físicas do cristal que são determinadas pelas componentes de baixa frequência do espectro vibracional. Este vem a ser o caso do fator  $f$ . Assim deixaremos a temperatura de Debye como um parâmetro a ser determinado pelo ajuste dos dados experimentais à expressão analítica da dependência do fator  $f$  com a temperatura.

### 3.2 - Cristais Moleculares

É sabido que a estrutura cristalina de cristais moleculares geralmente não é cúbica, e que a cela unitária contém vários átomos diferentes. Em consequência, a relação entre os parâmetros dinâmicos Mössbauer torna-se complicada, uma vez que dificilmente se obtém modelos suficientemente precisos para descrever tais cristais.

Um modelo bastante aproximado é aquele que considera que cada molécula poliatômica pode ser representada por um "átomo" rígido, que se repete periodicamente formando a rede cristalina. A ligação entre tais "átomos" é fraca, do tipo van der Waals, e podemos supor que as vibrações intermoleculares

("átomos") serão de baixa frequência com um espectro quase contínuo. Elas serão descritas pelo modelo de Debye.

As vibrações intermoleculares possuem um conjunto discreto de frequências vibracionais cujas energias associadas são muito maiores do que a energia de recuo no processo de absorção de um raio gama pelo núcleo. Além disso, a excitação de outros estados vibracionais só se inicia a temperaturas muito altas. Como consequência admitimos que as vibrações intramoleculares não contribuem para a atenuação do fator  $f$  é muito menos para sua dependência com a temperatura.

Em cristais moleculares o fator  $f$  será determinado pelas vibrações intermoleculares, podendo ser analisado a partir do modelo de Debye. Como os osciladores que vibram harmonicamente tem massa molecular, o fator  $f$  dependerá da massa das unidades estruturais do cristal (moleculares) bem como da força de ligação entre elas.

Sabemos que o  $\delta_{\text{SQD}}$  é mais sensível às componentes de alta frequência do espectro vibracional, as quais não podem ser descritas pelo modelo de Debye. Uma forma simplificada de introduzir a dependência nas vibrações intra e intermoleculares é considerando bandas características associadas aos dois tipos de vibrações.

Assim, consideraremos que no sólido molecular as forças intramoleculares são muito mais fortes do que as forças intermoleculares, resultando num intervalo apreciável entre as frequências que descrevem o movimento de um átomo no centro de massa da molécula. Neste caso podemos aproximar a função distribuição de frequência por duas bandas <sup>(23)</sup>, com temperaturas

e frequências características

$$\hbar\omega_b = k\theta_b$$

$$\hbar\omega_a = k\theta_a$$

onde os subscritos  $b$  e  $a$  se referem a baixas e altas frequências, respectivamente. Vamos considerar aqui que as vibrações intramoleculares têm frequência suficientemente alta, comparada com a energia de recuo devido à absorção do raio gama, para que o fator  $f$  não seja atenuado. Assim este fator  $f$  será determinado ainda a partir do modelo de Debye, onde levaremos em conta apenas as vibrações  $\theta_b$  intermoleculares, e a massa do oscilador será a massa molecular.

$\delta_{\text{SOD}}$  será então descrito por <sup>(24)</sup>

$$\delta_{\text{SOD}} = -\frac{3}{2} \frac{E_\gamma k}{Mc^2} \left[ A_b^2 \theta_b \left( 1/2 + (e^{\theta_b/T} - 1)^{-1} \right) + A_a^2 \theta_a \left( 1/2 + (e^{\theta_a/T} - 1)^{-1} \right) \right] \quad (3.2.1)$$

com

$$A_b^2 + A_a^2 = 1$$

sendo  $A_b$  e  $A_a$  função peso.

Se considerarmos

$$A_b^2 = M'/M'' \quad \text{e} \quad A_a^2 = M/M'' \quad ,$$

onde  $M'$  e  $M''$  são as massas associadas com as frequências  $\omega_b$  e  $\omega_a$ , o  $\delta_{\text{SOD}}$  será descrito pela superposição de duas vibrações. No caso de um modelo simples, como o átomo Mössbauer no centro de massa da molécula, a escolha dos pesos é simples.  $M'$  é a mas

sa molecular que participa, em primeira aproximação, com uma esfera rígida nas vibrações intermoleculares.  $M''$  seria a massa efetiva que descreve os movimentos intramoleculares.

Uma descrição mais precisa para sólidos moleculares apresenta um grau de complexidade que cresce com o tamanho da molécula. As vibrações intramoleculares podem apresentar diferentes frequências associadas a "pedaços" da molécula cujas massas precisamos determinar. Existe ainda a necessidade de considerar o possível acoplamento entre os diferentes modos vibracionais.

Assim sendo a descrição que utilizaremos aqui é bastante aproximada e poderá apenas dar-nos informações quantitativas sobre a dinâmica cristalina.

## CAPÍTULO IV

### INSTRUMENTAÇÃO E TÉCNICAS

A detecção da absorção ressonante de raios gama exige a elaboração de um dispositivo que permita criar e destruir as condições de ressonância. Estas condições são conseguidas pela modulação Doppler da energia dos raios gama emitidos pela fonte, dada pela equação

$$E_v = E_0(1 + v/c)$$

onde  $E_0$  é a diferença de energias entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado.  $v$  é a velocidade relativa entre o absorvedor e a fonte, e  $E_v$  é a energia modulada de radiação gama proveniente da fonte.

O gama Mössbauer é o do nível  $E_0 = 14,4$  keV da cascata do  $^{57}\text{Co}$ , como visto na fig. 4.1. . O isótopo do  $^{57}\text{Co}$  apresenta características físicas muito apropriadas para a espectroscopia Mössbauer<sup>(25)</sup>, quais sejam:

- a) - o estado excitado de 136,2 keV é populado por captura eletrônica, com uma eficiência de 99.84% a partir do  $^{57}\text{Fe}$  cuja meia vida é de 270 dias;
- b) - somente 11% da radiação decai diretamente do estado de 136,2 keV para o estado fundamental. Isto faz com que o

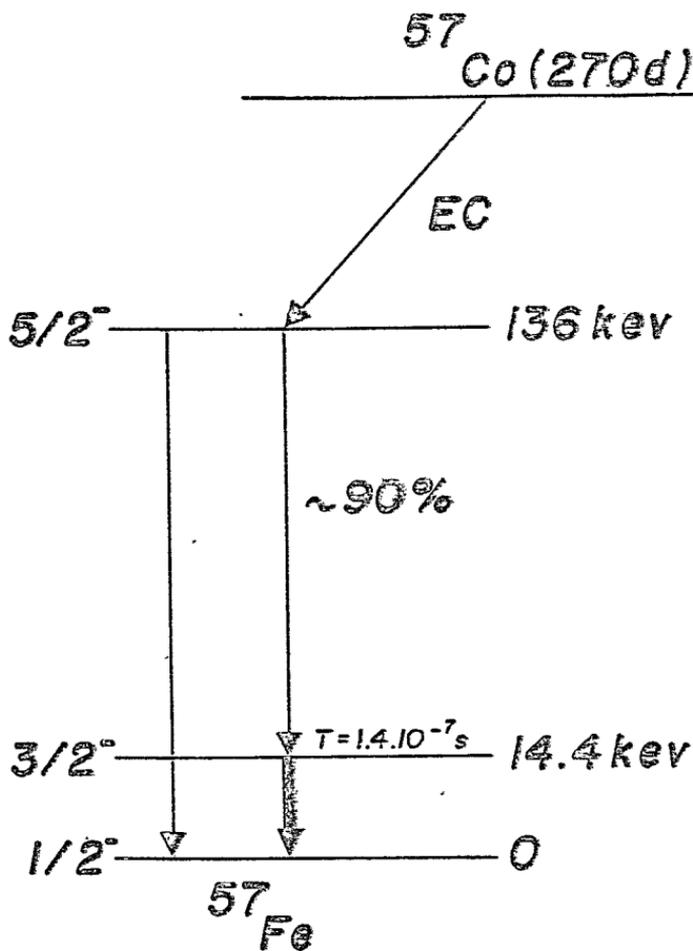


Fig. 4.1 - Esquema de decaimento do  $^{57}\text{Co}$ .

nível de 14,4 keV seja "eficientemente populado";

- c) - o tempo de vida do 14,4 keV é de  $9,9 \times 10^{-8}$  seg, o que corresponde a uma largura de linha ( $\Gamma$ ) de 0,192 mm/s ( $4,7 \times 10^{-8}$  eV). A resolução desta espectroscopia é de  $\Gamma/E_0 = 10^{-13}$ ;
- d) - a baixa energia de transição do  $^{57}\text{Fe}$ , juntamente com sua alta temperatura de Debye, favorecem a emissão ou absorção, sem recuo, de uma ponderável fração de raios gama. Tal fato compensa a baixa abundância isotópica do  $^{57}\text{Fe}$ , 2,19%.

#### 4.1 - Espectrômetro Mössbauer

Para a realização deste trabalho foi utilizado um espectrômetro, no qual usa-se um transdutor construído nos laboratórios da Universidade Técnica de Munique, que é excitado com uma fonte de onda senoidal. O comando de avanço de canais é feito independentemente por um gerador de pulso de alta frequência. Os dados são coletados em um multicanal Ewlett-Packard de 1024 canais, operando em regime de "multi-scaler". O diagrama de bloco do sistema é dado na fig. 4.1.1. O detetor utilizado foi um contador proporcional formado de uma mistura de Kr e  $\text{CO}_2$ .

O fator de calibração é usualmente determinado a partir de espectros de ressonância Mössbauer de amostras padronizadas, cujas interações hiperfinas são conhecidas. Nossas calibrações foram realizadas usando um absorvedor de ferro natural.

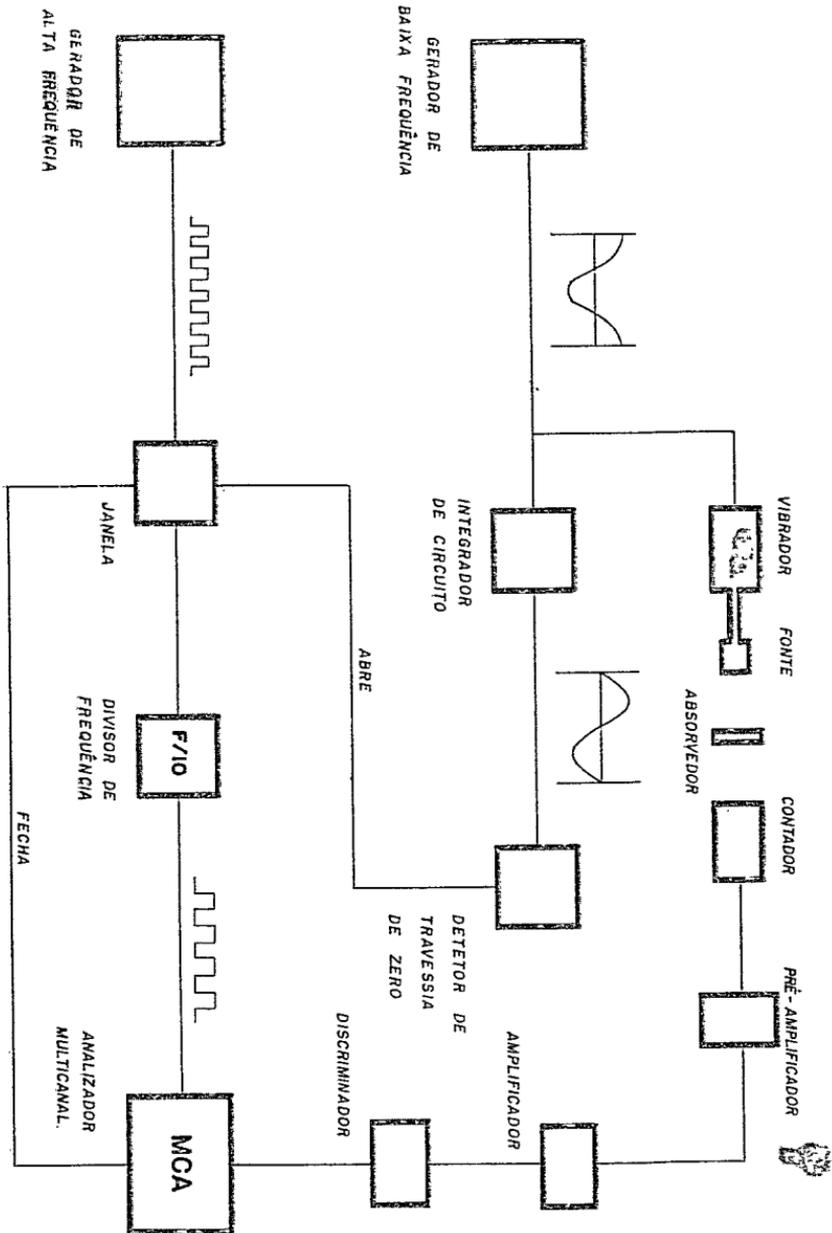


Fig. 4.1.1 - Esquema de Blocos dos Espectrômetros.

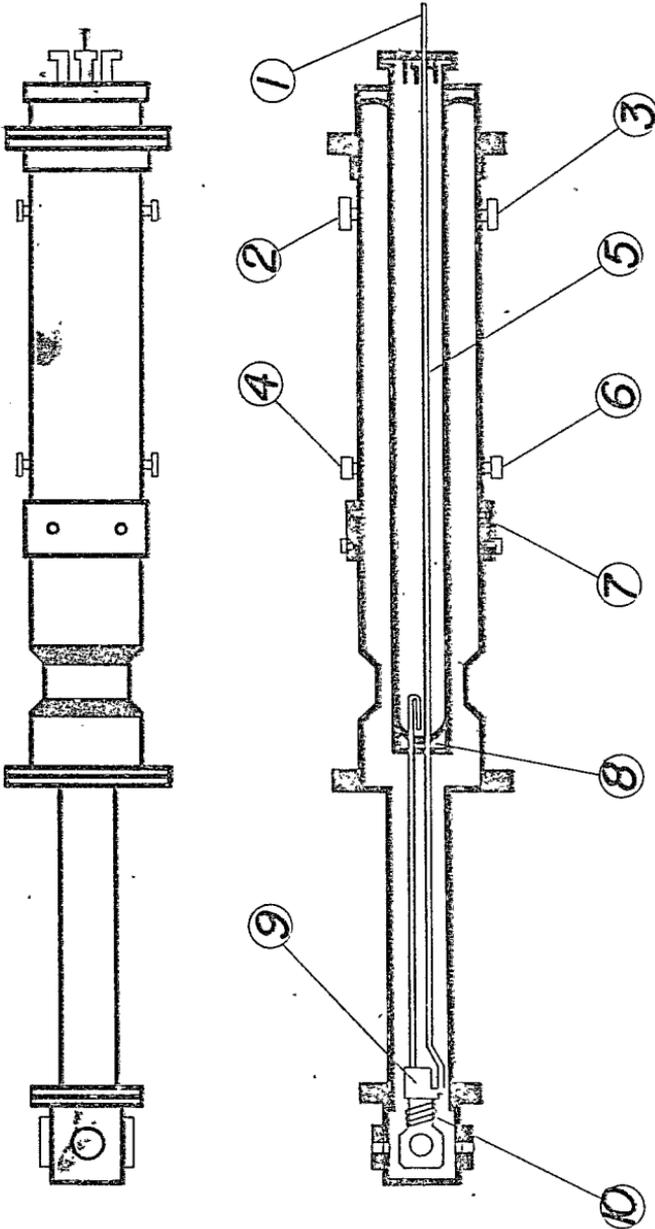
## 4.2 - Sistemas de Baixas Temperaturas

### a) - Criostato para Nitrogênio Líquido

Um criostato especial para nitrogênio líquido, conforme esquematizado na fig. 4.2.1. Este criostato foi projetado pelo Prof. Ramiro Muniz e construído na Sulfrisan Cryogenics. Suas características fundamentais para estas medidas são:

1. carvão ativado na câmara de vácuo, o que dispensa o bombeamento durante as medidas;
2. um segundo reservatório  $R_2$  de nitrogênio líquido próximo ao suporte da amostra; a entrada de nitrogênio líquido pode ser controlada limitando-se o fluxo de nitrogênio gasoso que deixa este segundo reservatório;
3. uma resistência para aquecimento da amostra;
4. um termopar (cobre constantan) situado ao lado da amostra para o controle de temperatura;
5. um sistema automático de abastecimento durante as medidas, devido à pequena capacidade do tanque de nitrogênio.

As amostras são colocadas em cápsulas de cobre, com janelas de alumínio espectroscopicamente puro, de 0,01 mm de espessura (transparentes ao gama de 14,4 keV). A finalidade das janelas é de aumentar a condutividade térmica da amostra, evitando gradientes térmicos.



(1) TUBO DE CIRCULAÇÃO DO N<sub>2</sub>, (2) LIGADÃO P/ VÁCUO, (3) VÁLVULA DE SEGURANÇA, (4) ENTRADA P/ RESISTENCIA DE AQUECIMENTO, (5) RESERVATÓRIO DE N<sub>2</sub>, (6) TERMO PAR, (7) SISTEMA DE ROTAÇÃO, (8) CARVÃO ATIVADO, (9) R<sub>2</sub> RESERVATÓ. AQUECIMENTO DE N<sub>2</sub>, (10) RESISTENCIA DE AQUECIMENTO

### CRIOSTATO DE NITROGÊNIO LÍQUIDO

Figura 4.2.1

#### b) - Criostato para Hélio Líquido

O criostato para hélio líquido foi construído pela Sulfrían Cryogenics. Para as medidas feitas com este criostato, adapta-se ao transdutor senoidal um longo canhão metálico, tendo no seu interior uma haste fina que propaga o movimento oscilatório. A fonte e o absorvedor são montados convenientemente na extremidade do canhão, o qual é mergulhado diretamente no reservatório de hélio, ficando a fonte e a amostra à temperatura de hélio líquido. O canhão é previamente resfriado para diminuir tanto quanto possível a evaporação de hélio.

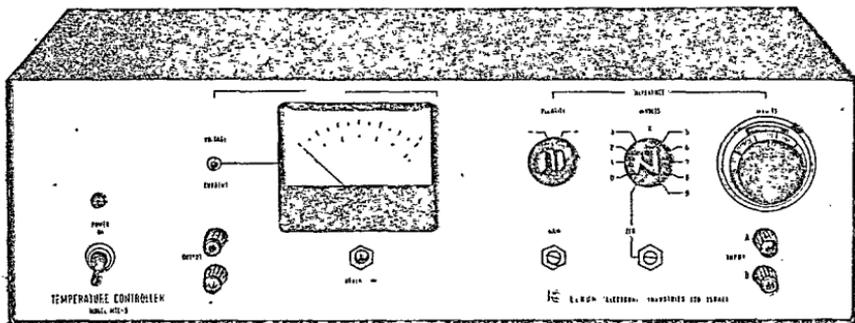
A capacidade do tanque de hélio é de 4 litros, e em condições normais de vácuo ( $10^{-8}$  Torr) e alimentação de nitrogênio líquido, o hélio mantém-se líquido por 40 horas. A evaporação total do hélio é notada através de um fluxímetro para gás e pela perda de vácuo do sistema.

O gás hélio é recolhido num sistema fechado de circulação, que permite o seu reaproveitamento para novas liquefações.

#### 4.3 - Sistemáticas das Medidas

Os complexos diimínicos de Fe(II) com ligantes BiPi, PEI, MPI, PED, PPD e PDM, foram estudados desde a temperatura de nitrogênio líquido até a temperatura ambiente. Para fazer tal variação de temperatura, utilizamos o controlador de temperatura esquematizado na fig. 4.3.1.

O termopar utilizado foi o de cobre-constantan com



# CONTROLADOR DE TEMPERATURA

Figura 4.3.1

junção de referência colocada no gelo. Este termopar, ligado no sistema criogênico e no voltímetro digital, nos dava a tensão na junção do termopar em milivolts. A temperatura pôde ser determinada através de uma tabela de calibração para este tipo de junção.

Um sistema de realimentação enviava uma corrente à resistência R de aquecimento sempre que a tensão era superior ao valor correspondente à temperatura desejada. A temperatura se manteve estável dentro de  $\pm 1^{\circ}\text{K}$  de precisão. O vácuo do criostado chegava até  $10^{-5}$  mm de Hg.

As medidas foram realizadas primeiramente à temperatura mais baixa, da ordem de  $86^{\circ}\text{K}$ . Depois a temperatura foi aumentada gradativamente, e a medida era iniciada somente após manter a amostra por uma hora na temperatura desejada, para ter uniformidade na temperatura no interior da amostra.

#### 4.4 - Processamento dos Dados

Os espectros Mössbauer foram ajustados no computador IBM 370/145 do C.B.P.F., usando um programa de ajustes feito por G.K. Shenoy<sup>(26)</sup>. Este programa consta de:

- a) - processamento dos dados experimentais: linearização da velocidade senoidal e superposição ("folding") das duas imagens do espectro;
- b) - simulação do espectro por composição de lorentzianas, a partir dos parâmetros de entrada, tais como larguras de linhas, posições e intensidades;

- c) - ajuste por mínimos quadrados (interação entre o espectro simulado e o experimental, até conseguir uma otimização);
- d) - impressão dos valores dos parâmetros ajustados e de seus erros; impressão dos gráficos dos espectros experimentais ajustados.

O ponto de "folding" foi calculado por comparação da simetria das duas imagens. Desta maneira, os efeitos geométricos são quase anulados pela operação de "folding".

O valor da função  $\chi^2$  é uma indicação importante da qualidade do ajuste para espectros de alta estatística. Assim, para que um ajuste seja considerado bom, o valor de  $\chi^2$  deve ser aproximadamente igual a um.  $\chi^2$  é dado pela equação:

$$\chi^2 = \frac{1}{N-n} \sum_{\ell=1}^N (y_c(\ell) - y_d(\ell) / \sqrt{y_d(\ell)})^2,$$

onde  $N$  é o número de canais,  $n$  é o número de parâmetros a serem ajustados,  $y_c(\ell)$  e  $y_d(\ell)$  são os pontos dos espectros experimental e ajustado em cada canal.

Como as amostras medidas apresentam um pequeno quadrupolo, uma subrotina contendo uma soma de duas lorentzianas foi utilizada para ajustar os espectros. Os parâmetros ajustados foram o deslocamento isomérico (DI), interação quadrupolar ( $\Delta E_Q$ ) e a largura de linha à meia altura (L).

## CAPÍTULO V

### SISTEMAS ESTUDADOS E OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### 5.1 - Caracterização dos Complexos de Fe(II) Estudados Neste Trabalho

Entre os compostos de coordenação, aqueles formados por íons de metais de transição com fenantrolina (phen), dipiridina (dipy) e ligantes mistos tem merecido especial atenção dos químicos devido às suas aplicações analíticas e semelhança com sistemas biológicos<sup>(27)</sup>. Trataremos aqui somente dos casos em que o metal de transição é o ferro.

Estes complexos apresentam uma intensa coloração e grande semelhança nos espectros óticos de absorção. Isto foi atribuído por Sone<sup>(28)</sup> à presença de um elemento estrutural comum (fig. 5.1.1-I) denominado por ele de "anel cromóforo" ou "cromóforo diimínico".

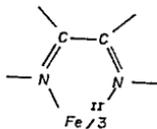


Fig. 5.1.1-I

Em 1953 Krumholz<sup>(29)</sup> preparou novos complexos ( fig. 5.1.2-II) contendo radicais puramente alifáticos ligados ao cromóforo I.

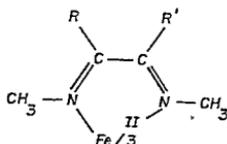


Fig. 5.1.2-II

Alguns anos mais tarde, novos tipos de complexos (fig. 5.1.3-III) de ferro contendo o cromóforo diimínico seriam obtidos. Estes complexos bidentados são intermediários entre aqueles de radicais aromáticos (phen e dipy) e os de radicais alifáticos. Complexos do tipo III contendo radicais assimétricos ( $R \neq R'$ ) serão o centro de interesse do nosso estudo.

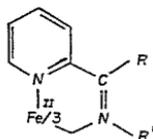


Fig. 5.1.3-III

A semelhança dos espectros de absorção na região do visível dos complexos dos tipos I, II e III veio reforçar a proposição de Sone de atribuir a absorção no visível ao cromóforo diimínico. Supondo que os elétrons do metal estão envolvidos em ligações coordenadas, ele relacionou as propriedades espectrais com a possibilidade de ressonância dos elétrons  $\pi$  do metal sobre os átomos dos ligantes, tendo sugerido uma ressonância das estruturas Ia e Ib.

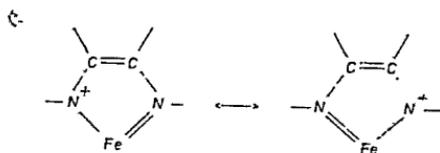


Fig. 5.1.4- Ia e Ib

Este tipo de delocalização eletrônica foi descrita por Krumholz<sup>(30)</sup> em termos de retrodoação ("back-donation") dos elétrons que originalmente ocupam os orbitais  $3d_{\pi}$  do metal para os orbitais  $\pi^*$  vazios do ligante.

Krumholz<sup>(31)</sup> ainda tentou verificar se além das semelhanças espectrais os complexos diimínicos de Fe(II) também apresentam outras propriedades em comum. Observou que alguns destes complexos obedeciam à mesma cinética de dissociação.

O centro de nosso trabalho será o estudo por espectroscopia Mössbauer de complexos com ligantes bidentados assimétricos. Analisaremos as informações que a espectroscopia Möss

bauer nos oferece sobre as modificações que os radicais R e R' introduzem nas ligações químicas do ferro com os ligantes, às quais os parâmetros de interação hiperfina são sensíveis. Estes estudos já foram realizados para complexos do tipo II(32) e para complexos com ligantes tridentados contendo o cromóforo I(33).

Da dependência do espectro Mössbauer com a temperatura tentaremos tirar informações sobre a dinâmica de rede. Para comparar, faremos medidas semelhantes para três complexos de Fe(II) com ligantes tridentados que apresentam uma geometria molecular completamente diferente, porém contendo ainda o cromóforo diimínico.

Os compostos estudados neste trabalho são, portanto, de dois tipos:

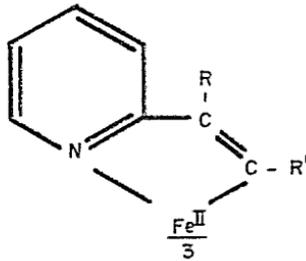
a) - compostos com ligantes bidentados, contendo três ligantes iguais ao da fig. 5.1.5, coordenados a um íon de ferro. Classificaremos estes compostos em duas séries, conforme o tipo de substituinte R:

I - tris(2-piridinaliminas) de Fe(II): R = H

1. PMI (R' = CH<sub>3</sub>)
2. PEI (R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)
3. PPI (R' = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)
4. BiPi (R' = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)

II - tris(2-piridilcetoíminas) de Fe(II): R = CH<sub>3</sub>

5. MPI (R' = H)
6. PAI (R' = CH<sub>3</sub>)
7. (R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)



I - R = H; R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

II - R = CH<sub>3</sub>; R' = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Fig. 5.1.5

b) - compostos com ligantes tridentados contendo dois ligantes iguais aos mostrados na fig. 5.1.6, coordenados a um íon de ferro. Apesar destes ligantes terem estruturas bastante diferentes das dos ligantes bidentados, ainda apresentam o cromóforo diimínico.

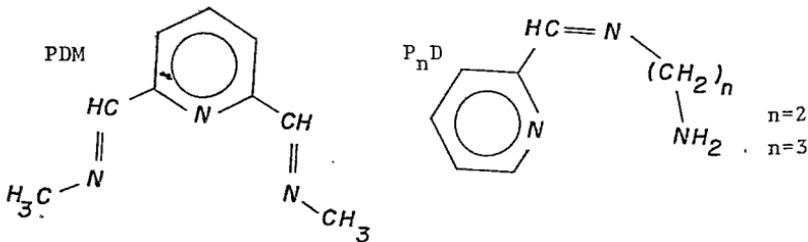


Fig. 5.1.6

## 5.2 - Resultados da Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer de todos os complexos de Fe(II) por nós estudados apresentam um pequeno dublete bem resolvido. A fig. 5.2.1 mostra os espectros Mössbauer de alguns desses compostos medidos à temperatura de hélio líquido. A absorção é bastante diminuída à temperatura ambiente (fig.5.2.2).

Os parâmetros Mössbauer, deslocamento isomérico e interação quadrupolar, obtidos pelo ajuste de uma soma de duas lorentzianas aos dados experimentais são dados na tab.5.2.1. Aqui consideramos apenas medidas à temperatura ambiente e à do hélio líquido, quando fonte e absorvedor foram mantidos à mesma temperatura. Estes parâmetros são característicos de complexos de Fe(II) com spin fraco, quando a coordenação do ferro é feita a nitrogênio<sup>(33,34)</sup>.

Tabela 5.2.1

Parâmetros Mössbauer Obtidos para os Complexos de Fe(II)  
Tris(2-Pyridinalimina) e Tris(2-Pyridilketoinima)

Nº	R ; R'	$\delta$ (mm/s)		$\Delta E_q$ (mm/s)	
		295 <sup>o</sup> K	4.2 <sup>o</sup> K	295 <sup>o</sup> K	4.2 <sup>o</sup> K
1	H ; CH <sub>3</sub>	0.020	-0.031	0.370	0.395
2	H ; C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.038	-0.015	0.366	0.393
3	H ; n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (a) (b)	0.047	-0.011	0.365	0.389
		0.044	-0.018	0.350	0.367
4	H ; n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.040	-0.011	0.370	0.392
5	CH <sub>3</sub> ; H	-0.022	-0.064	0.570	0.581
6	CH <sub>3</sub> ; CH <sub>3</sub> (a) (b)	0.015	-0.020	0.461	0.486
		0.021	-0.017	0.456	0.480
7	CH <sub>3</sub> ; C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.081	0.030	0.361	0.382

O erro em  $\delta$  e  $\Delta E_q$  está em torno de  $\pm 0.008$  mm/s e a largura de linha do dublete é em média .25 mm/s. (a) e (b) são isômeros geométricos.

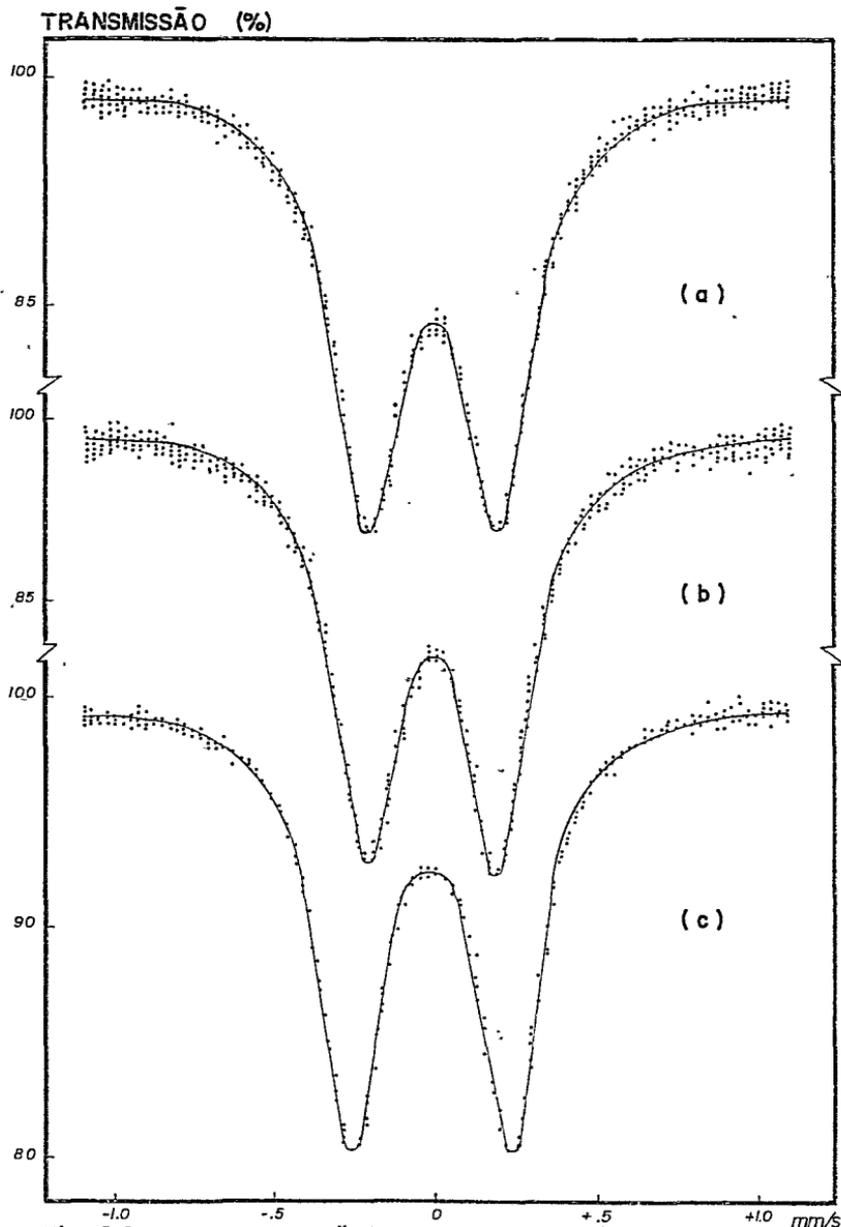


Fig. 5.2.1 - Espectros Mössbauer obtidos em 4,2°K  
a) PPI ; b) BiPi ; c) MPI.

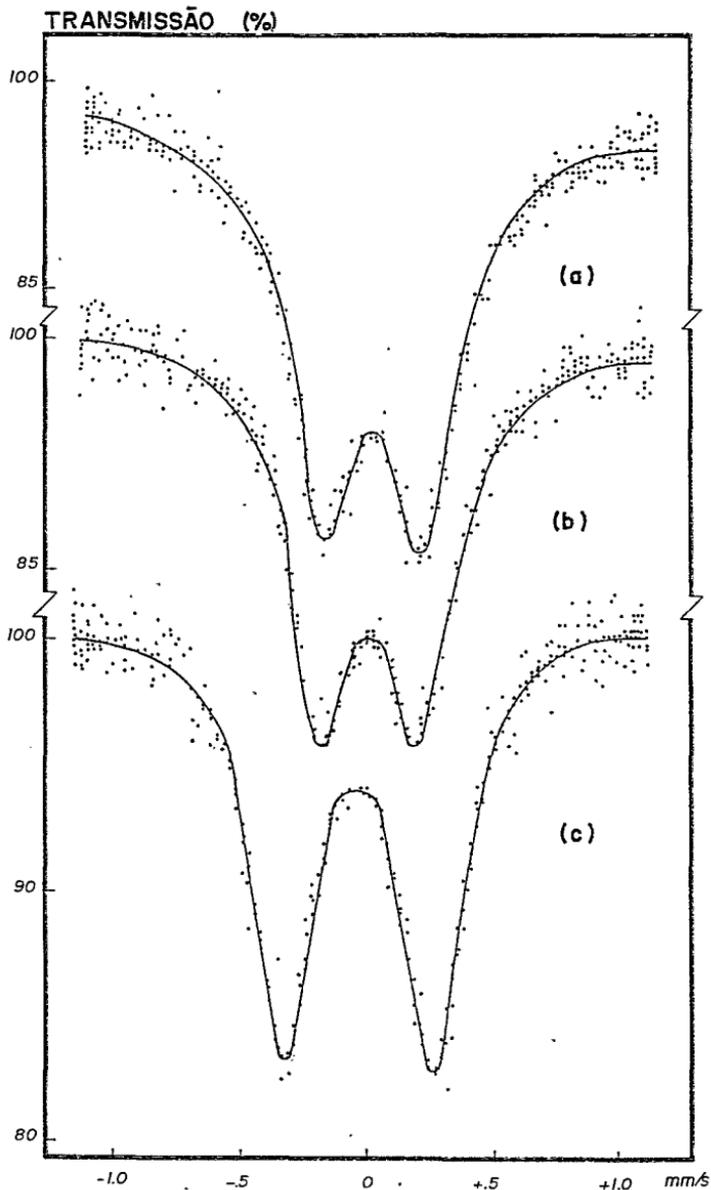
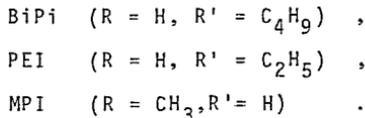


Fig. 5.2.2 - Espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente. a) PPI ; b) BiPi ; c) MPI .

Na tab. 5.2.1 transformamos os valores dos deslocamentos isoméricos experimentais medidos em relação à fonte de  $\text{Co}^{57}/\text{Cu}$  para valores em relação a um absorvedor de ferro metálico à temperatura ambiente. Para tanto, subtraímos o deslocamento isomérico do ferro metálico, medido em relação à mesma fonte ( $\sim 0,226$  mm/s), de todos os valores experimentais.

Foram realizadas medidas em várias temperaturas para três compostos de ferro com ligantes bidentados



Tais medidas foram também realizadas com três complexos de  $\text{Fe(II)}$  com ligantes tridentados: PED, PPD e PDM.

Os valores experimentais obtidos estão listados nas tabs. 5.2.2 e 5.2.3, onde temos deslocamento isomérico (DI), desdobramento quadrupolar ( $\Delta E_q$ ) e a área de absorção dos complexos citados para cada temperatura.

### 5.3 - Áreas de Absorção em Função da Temperatura

As áreas foram calculadas da seguinte maneira:

$$A = H(1)L(1) + H(2)L(2) \quad (5.3.1)$$

onde  $H(I)$  é a intensidade de absorção em percentagem e  $L(I)$  é a largura de linha à meia altura, para as componentes (1) e (2) do dublete. O erro experimental em  $A$  é da ordem de 3-4%.

Sabemos que a área de absorção é proporcional ao fa-

Tabela 5.2.2

Parâmetros Mössbauer obtidos em várias temperaturas para os complexos de Fe(II) Tris(2-Piridinalimina) e Tris(2-Piridilcetoimina). A é a área de absorção.

LIGANTE Temp (°K)	BiPi			MPI			PEI		
	(cm <sup>2</sup> ) A	(mm/s) δ	(mm/s) ΔEq	(cm <sup>2</sup> ) A	(mm/s) δ	(mm/s) ΔEq	(cm <sup>2</sup> ) A	(mm/s) δ	(mm/s) ΔEq
86	9.74	.105	.392	10.40	.052	.581	8.63	.104	.382
110	8.98	.098	.386	9.47	.045	.576	-	-	-
147	7.35	.093	.383	-	-	-	-	-	-
149	-	-	-	8.11	.039	.574	4.90	.088	.381
183	5.83	.080	.375	-	-	-	-	-	-
188	-	-	-	-	-	-	2.81	.071	.370
217	4.72	.060	.374	-	-	-	-	-	-
218	-	-	-	4.93	.016	.568	-	-	-
246	3.93	.057	.364	-	-	-	-	-	-
248	-	-	-	3.78	-.004	.563	-	-	-
274	3.21	.041	.364	-	-	-	-	-	-
275	-	-	-	3.08	-.006	.565	1.80	.042	.371
300	2.09	.038	.376	1.82	-.094	.564	1.33	.039	.363

O erro em  $\delta$  e  $\Delta Eq$  está em torno de  $\pm 0,008$  mm/s e a largura de linha do dupleto é em média 0,25 mm/s.

Tabela 5.2.3

Parâmetros Mössbauer obtidos para várias temperaturas de complexos Fe(II) contendo ligantes tridentados. A é a área de absorção.

Temp( <sup>o</sup> K)	LIGANTE			PED			PPD			PDM		
	(cm <sup>2</sup> )	(mm/s)	(mm/s)									
	A	δ	ΔEq									
86	7.28	.053	.935	13.19	.177	.652	11.67	-.039	.808			
109	6.79	.050	.938	-	-	-	-	-	-			
110	-	-	-	-	-	-	-	-.040	.811			
128	6.18	.046	.933	-	-	-	-	-	-			
148	-	-	-	-	-	-	10.59	-.044	.816			
149	-	-	-	9.88	.163	.640	-	-	-			
183	-	-	-	-	-	-	8.69	-.057	.812			
185	4.75	.029	.925	-	-	-	-	-	-			
218	3.92	.022	.929	7.81	.136	.639	7.55	-.066	.816			
247	-	-	-	-	-	-	6.10	-.077	.812			
275	2.60	-.010	.902	5.19	.115	.636	4.97	-.088	.815			
300	1.39	-.014	.902	3.62	.103	.636	1.58	-.100	.815			

O erro em δ e ΔEq está em torno de ± 0,008 mm/s e a largura de linha do dupleto é em média 0,25 mm/s.

tor  $f$ , sendo que a constante de proporcionalidade está relacionada com a espessura da amostra, geometria, efeitos de "background" e outras variáveis experimentais. Como estamos interessados nas variações relativas de  $f$  para os diferentes complexos, não procuraremos determinar a constante, procurando apenas trabalhar com amostras finas ( $8\text{mg}/\text{cm}^2$  de Fe natural) para evitar efeitos de saturação na absorção  $H(I)$ . Assim,  $A = \alpha f$ ,

$$(d/dT)\ln A = (d/dT)\ln \alpha + (d/dT)\ln f \quad (5.3.2)$$

Como nada foi alterado durante a variação de temperatura para cada amostra, podemos assumir que

$$(d/dT)\ln \alpha = 0 \quad (5.3.3)$$

e portanto

$$(d/dT)\ln A = (d/dT)\ln f \quad (5.3.4)$$

Os valores de  $A$  e  $\ln A$  para cada um dos complexos estão nas tabelas 5.3.1 e 5.3.2.

Nas figs. 5.3.1 e 5.3.2 podemos observar os gráficos de  $\ln A$  contra  $T$  para os diferentes compostos. Verifica-se que os pontos experimentais se situam nas vizinhanças de uma reta, o que reforça a hipótese inicial de que o modelo de Debye pode ser aplicado a estes sistemas. As tangentes das retas (a) dos gráficos  $\ln A$  contra  $T$  são obtidas pelo método de mínimos quadrados. Este ajuste apresenta um erro que varia de 5 - 12%. Consideraremos pois um erro médio de 8%.

Tabela 5.3.1

Valores experimentais dos complexos bidentados diimínicos Fe(II) para área de absorção (A) e logaritmo natural da área de absorção ( $\ln A$ ).

Temp (°K)	LIGANTES		BiPi		MPI		PEI	
	A (cm <sup>2</sup> )	$\ln A$ (cm <sup>2</sup> )	A (cm <sup>2</sup> )	$\ln A$ (cm <sup>2</sup> )	A (cm <sup>2</sup> )	$\ln A$ (cm <sup>2</sup> )	A (cm <sup>2</sup> )	$\ln A$ (cm <sup>2</sup> )
86	9.74	2.276	10.40	2.340	8.63	2.155		
110	8.98	2.195	9.47	2.248	-	-		
147	7.35	1.994	-	-	-	-		
149	-	-	8.11	2.093	4.90	1.589		
183	5.83	1.763	-	-	-	-		
188	-	-	6.29	1.839	-	-		
215	-	-	-	-	2.81	1.033		
217	4.72	1.551	-	-	-	-		
218	-	-	4.93	1.595	-	-		
246	3.93	1.368	-	-	-	-		
248	-	-	3.78	1.329	-	-		
274	3.21	1.166	-	-	-	-		
275	-	-	3.08	1.124	1.80	.587		
300	2.09	.737	1.82	.598	1.33	.285		

Tabela 5.3.2

Valores experimentais dos complexos tridentados diimínicos Fe(II) para área de absorção (A) e logarítmo natural da área de absorção ( $\ln A$ ).

Temp ( $^{\circ}$ K)	PED		PPD		PDM	
	A ( $\text{cm}^2$ )	$\ln A$ ( $\text{cm}^2$ )	A ( $\text{cm}^2$ )	$\ln A$ ( $\text{cm}^2$ )	A ( $\text{cm}^2$ )	$\ln A$ ( $\text{cm}^2$ )
86	7.28	1.985	13.19	2.579	11.60	2.457
109	6.79	1.915	-	-	-	-
128	6.18	1.821	-	-	-	-
148	-	-	-	-	10.59	2.359
149	-	-	9.88	2.290	-	-
183	-	-	-	-	8.69	2.162
185	4.75	1.558	-	-	-	-
218	3.92	1.366	7.81	2.055	7.55	2.021
247	-	-	-	-	6.10	1.808
275	2.60	.955	5.19	1.646	4.97	1.603
300	1.39	.329	3.62	1.286	1.58	.457

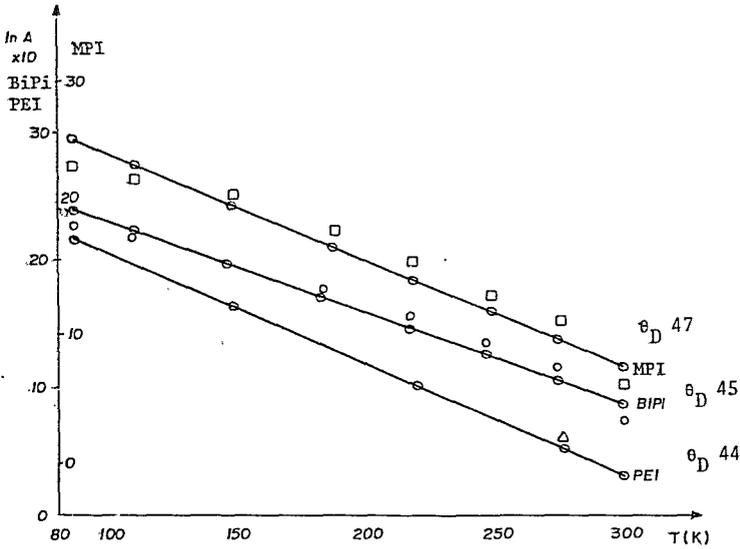


Fig. 5.3.1 - Dependência com a temperatura do fator f para compostos com ligantes MPI, BiPi e PEI.

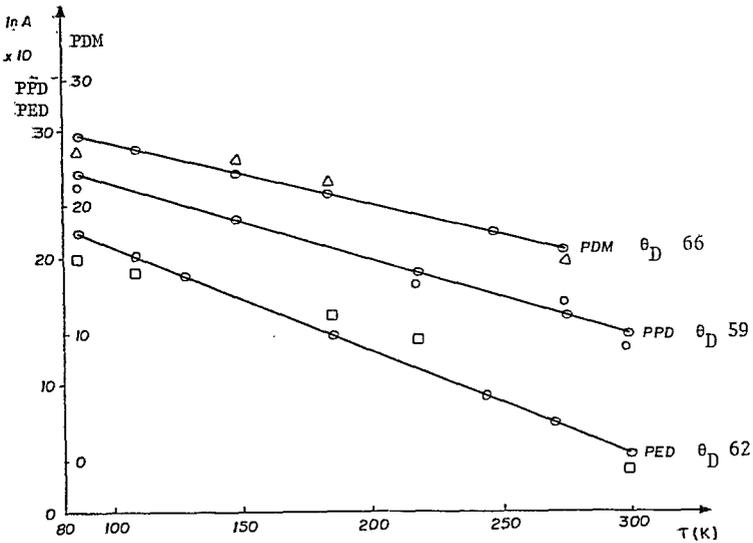


Fig. 5.3.2 - Dependência com a temperatura do fator f para compostos com ligantes PDM, PPD e PED.

De posse dos valores da tangente,  $a$ , podemos calcular a temperatura de Debye,  $\theta_D$ , associada a estes complexos. Para tanto tomamos a expressão

$$f_{T \rightarrow \infty} = \exp \left\{ \left[ -3E_Y^2 / (Mc^2 k \theta_D^2) \right] T \right\} , \quad (5.3.5)$$

de onde obtemos (35)

$$(d/dT) \ln A = (d/dT) \ln f = -3E_Y^2 / (Mc^2 k \theta_D^2) , \quad (5.3.6)$$

e portanto

$$\theta_D^2 = -3E_Y^2 / (Mc^2 k a) , \quad (5.3.7)$$

uma vez que  $(d/dT) \ln f = a < 0$ .

Os valores experimentais de  $1/a$  e  $M$ , estão aqui considerada como a massa molecular, estão dados na táb. 5.3.3 para os seis compostos, assim como as temperaturas de Debye,  $\theta_D$ .

Os dados obtidos pela espectroscopia Mössbauer, como vistos nas figs. 5.3.1 e 5.3.2 mostram que existe uma dependência linear de  $\ln f$  contra  $T$ , indicando que os dados podem ser discutidos no contexto do modelo de Debye no limite de alta temperatura, e que as contribuições vindas de vibrações intramoleculares (altas frequências) podem ser ignoradas (36).

#### 5.4 - Variação do Deslocamento Isomérico com a Temperatura

Os valores do deslocamento isomérico obtidos para as

Tabela 5.3.3

Valores calculados de  $1/a$  e  $\theta_D$  para os complexos diimínicos de Fe(II) bi e tridentados.  $M$  é a massa molecular de cada composto.

Ligante		M(g/mol)	$1/a(^{\circ}\text{K})^{-1}$	$\theta_D(^{\circ}\text{K})$
Bid.	Trid.			
MPI		416,29	-119,76	47
BiPi		542,50	-139,38	45
PEI		458,37	-114,18	44
	PPD	382,27	-170,06	59
	PED	354,22	-179,32	62
	PDM	378,27	-212,49	66

diferentes temperaturas estão dados nas tabs. 5.2.2 e 5.2.3, para os compostos com ligantes bidentados e tridentados. Nas figs. 5.4.1 e 5.4.2, temos estes valores plotados contra temperatura. As escalas do deslocamento isomérico são análogas, porém foram deslocadas para que os valores se superpuzessem à temperatura ambiente. As escalas para os diferentes compostos estão indicadas. Traçamos também a reta correspondente a  $\delta_{\text{SOD}}$  no limite clássico; que deve ser válida para temperaturas muito mais altas do que as consideradas nestas medidas. O afastamento da curva do limite clássico para baixas temperaturas depende da força relativa das ligações intramoleculares e das massas efetivas envolvidas nas vibrações dentro da molécula.

Desta análise qualitativa poderíamos dizer que nos compostos com ligantes bidentados os diferentes substituintes não alteram as vibrações intramoleculares. O efeito dos substi-

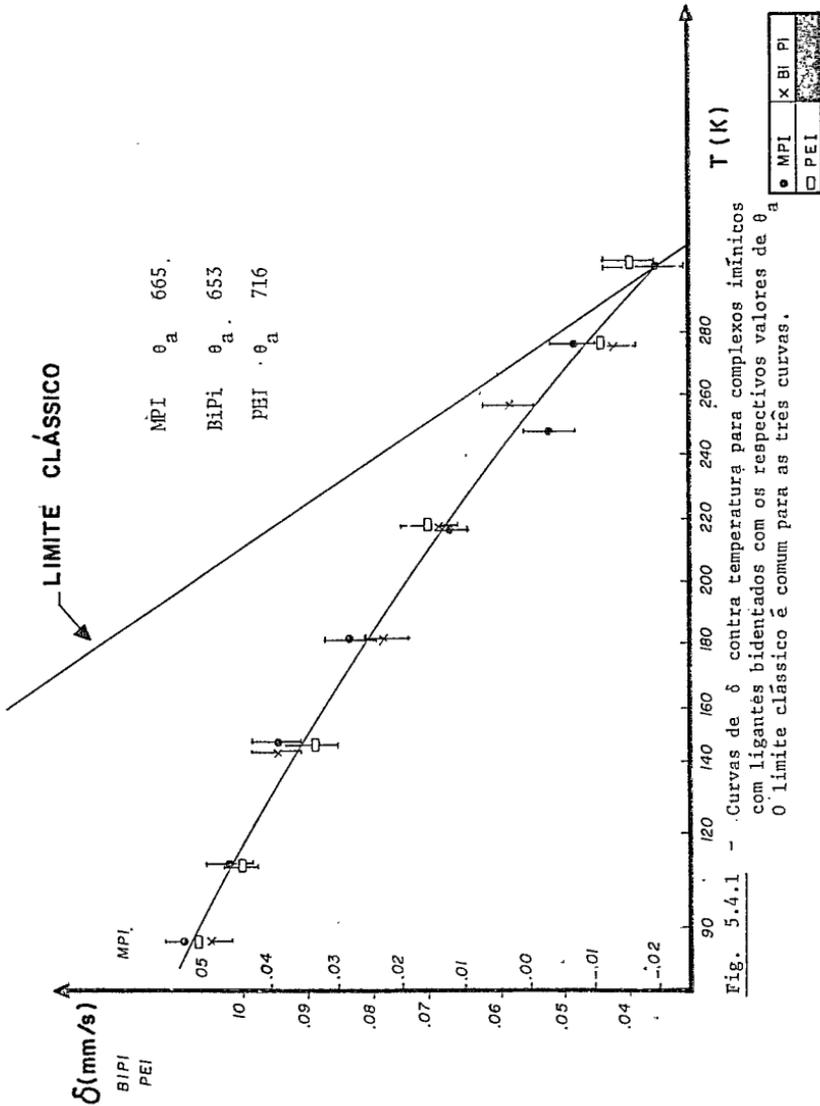


Fig. 5.4.1 - Curvas de  $\delta$  contra temperatura para complexos iminicos com ligantes bidentados com os respectivos valores de  $\theta_a$ . O limite classico é comum para as três curvas.

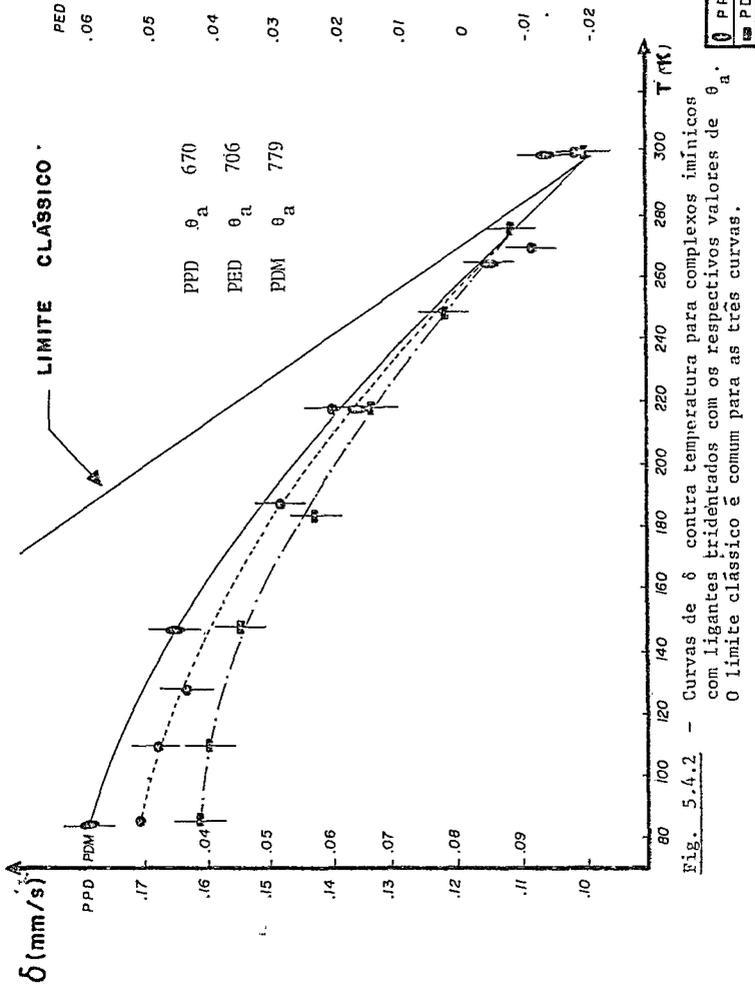


Fig. 5.4.2 - Curvas de  $\delta$  contra temperatura para complexos iminicos com ligantes tridentados com os respectivos valores de  $\theta_a$ . O limite classico é comum para as três curvas.

tuíntes é mais evidente para os complexos com ligantes tridentados, os quais tem uma geometria molecular diferente.

Podemos fazer uma análise mais quantitativa, se bem que ainda muito aproximada, da dependência do deslocamento isomérico com a temperatura. Para tanto vamos determinar a frequência do centro da banda característica das vibrações intermoleculares a partir do modelo de Einstein. Tentaremos ajustar os valores do deslocamento isomérico para diferentes temperaturas, tendo como parâmetro a temperatura característica das vibrações intramoleculares  $\theta_a$ .

A partir da equação (37)

$$\delta_{SOD} = -\frac{3}{2} \frac{E_Y k}{Mc^2} \left[ \frac{M}{M'} \theta_b \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_b/T} - 1} \right) + \frac{M}{M''} \theta_a \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_a/T} - 1} \right) \right],$$

onde  $M$  é a massa atômica do átomo de ferro,  $M'$  é a massa molecular e  $M''$  é a massa reduzida, isto é,

$$M'' = MM'/(M' - M)$$

Assim, na ausência de informações mais precisas sobre as vibrações intramoleculares, consideramos que serão as vibrações do átomo de ferro com o resto da molécula como um todo que contribuirão para  $\delta_{SOD}$ .

Os resultados obtidos assim como as massas moleculares  $M'$ , massas reduzidas  $M''$  e temperaturas características das vibrações intermoleculares  $\theta_b$ , são utilizados como valores conhecidos para que, dos valores do deslocamento isomérico para

as diferentes temperaturas, podemos determinar as temperaturas características  $\theta_a$  das vibrações intramoleculares. Todos estes valores se encontram na tab. 5.4.1.

Temos também, como resultado do ajuste, o valor do deslocamento químico  $\chi$  para cada complexo.

Tabêla 5.4.1

Valores calculados de  $\theta_b$ ,  $\theta_a$  e  $\chi$  para os complexos diimínicos Fe(II) bi e tridentados.  $M'$  e  $M''$  são massas moleculares e reduzidas para cada composto.

Ligantes		$\theta_b$ ( $^{\circ}\text{K}$ )	$\theta_a$ ( $^{\circ}\text{K}$ )	$M'$ (g/mol)	$M''$ (g/mol)	$\chi$ (mm/s)
Bid.	Trid.					
MPI		27	665	416,29	66,04	.268
BiPi		26	653	542,50	63,69	.321
PEI		25	716	458,37	65,09	.337
	PPD	34	670	382,27	66,99	.396
	PED	36	706	534,22	67,93	.282
	PDM	38	779	378,27	67,11	.214

## CAPÍTULO VI

### DISCUSSÃO

#### 6.1 - Parâmetros Mössbauer de Interação Hiperfina

Nesta série de complexos de Fe(II), assim como para outros complexos com ligantes bidentados, é considerado que o metal ocupa um sítio com simetria  $D_3$ . Não levamos em conta a possibilidade de um decaimento adicional da simetria devido aos diferentes substituintes.

Os orbitais d do metal que numa simetria cúbica são classificados como  $t_{2g}$ , vão se desdobrar num singlete e num dublete que se transformam como as representações irredutíveis  $a_1$  e  $e$  do grupo de simetria  $D_3$ . Por outro lado, aqueles orbitais que numa simetria cúbica formam o dublete  $e_g$  permanecem de generados e se transformam como a representação  $e$  do grupo  $D_3$ .

A fig. 6.1.1 mostra o diagrama de energia dos orbitais moleculares obtido do esquema de correlação a partir da simetria cúbica. Estes argumentos de simetria, porém, não indicam as energias relativas dos orbitais moleculares e não dão informações sobre a distribuição eletrônica. A distribuição eletrônica ao redor do núcleo de ferro é determinada pela ocupação dos orbitais moleculares e por sua forma. Ligantes fortes, como os destes complexos, levam a um emparelhamento do spin dos seis elétrons do Fe(II) dando uma configuração  $(a_1)^2(e)^4$ .

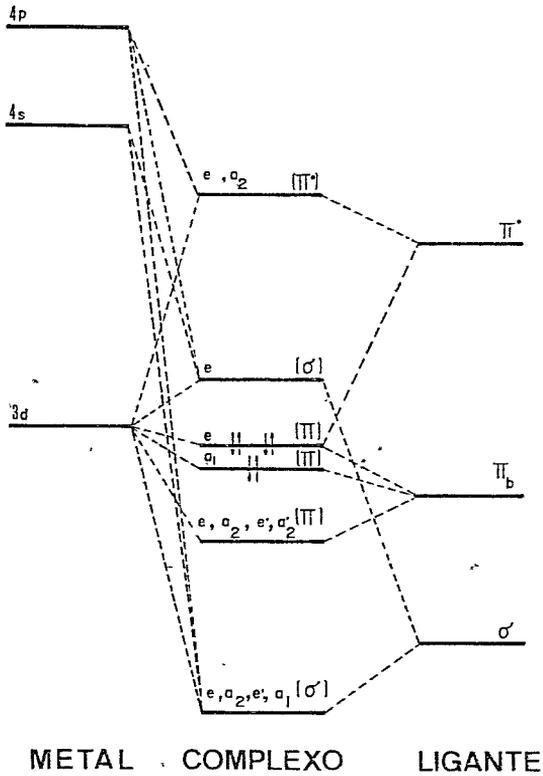


Fig. 6.1.1 - Diagrama de nı́veis de energia do orbital molecular para complexos tris-diiminicos de Fe(II), considerando o grupo de simetria puntual  $D_{3h}$ .

O grau de "overlap" (superposição) covalente entre os orbitais do ferro e aqueles dos ligantes depende da habilidade destes para formar ligações doadoras  $\sigma$  e  $\pi$  e aceitadoras  $\pi$ . As informações dadas pela espectroscopia Mössbauer, através dos parâmetros hiperfinos, sobre a natureza das ligações estão relacionadas principalmente com a população dos orbitais 4s e 3d (38,39).

Muitos autores concordam (40,41,42) que a estabilização dos complexos de Fe(II) contendo o cromóforo diimínico é devida à extensão em que os elétrons que ocupam os orbitais  $d_{\pi}$  do metal são delocalizados para orbitais vazios  $\pi^*$  dos ligantes ("back-donation"). Esta série de complexos nos permite correlacionar os resultados experimentais com as modificações da habilidade covalente dos ligantes, devido a uma variação sistemática dos substituintes R e R', uma vez que estes perturbam a molécula mudando sua simetria e suas ligações covalentes.

#### a) - Deslocamento Isomérico

Como já vimos, o deslocamento isomérico está relacionado à densidade total de elétrons s no núcleo do ferro e se torna mais negativo com o aumento desta densidade, pois  $\Delta R/R < 0$ . O grau de superposição covalente entre o metal central e os ligantes pode afetar a densidade de carga no núcleo, principalmente por um aumento direto da população 4s, ou por uma modificação da blindagem que os elétrons 3d exercem sobre os elétrons que ocupam os orbitais 3s-4s.

O deslocamento vai se tornar mais negativo com o aumento da doação  $\sigma$  e com o aumento da aceitação  $\pi$  dos li-

gantes (43,44), de tal modo que a modificação do deslocamento isomérico para os diferentes substituintes não pode ser atribuída exclusivamente à modificação na ligação  $\sigma$  ou à retrodoação ("back-donation"). Somente com base nestes parâmetros não podemos chegar a qualquer conclusão sobre a importância relativa de cada um daqueles efeitos.

#### b) - Desdobramento Quadrupolar

Os valores de  $\Delta E_q$  (desdobramento quadrupolar) são importantes para dar informações sobre o gradiente de campo elétrico (GCE), que depende da simetria dos complexos de ferro. Eles também podem ser úteis para examinar a capacidade de ligação  $\sigma$  e  $\pi$  dos ligantes, especialmente se analisados em conjunto com os valores do deslocamento isomérico.

A componente do gradiente de campo elétrico no núcleo ( $V_{zz} = eq$ ) pode ser tomada como a soma de duas contribuições: o gradiente de campo gerado pela nuvem eletrônica do próprio átomo ( $q_{val}$ ) e aquela devido a cargas da rede distantes do núcleo. Das duas contribuições, a primeira certamente é a mais importante em compostos covalentes e, portanto, em nossas considerações vamos ignorar contribuições além daquelas dadas pelos elétrons do metal.

Para os complexos de Fe(II) com spin fraco não existe contribuição ao gradiente de campo devido a elétrons desemparelhados. Este depende apenas da simetria do complexo e da natureza das ligações metal-ligante.

Nos compostos por nós estudados, onde a simetria é

$D_3$ , a maior contribuição ao gradiente de campo elétrico deve vir dos elétrons que ocupam o singlete  $a_1$  e o dublete  $e$ , os quais possuem um forte caráter  $3d(Fe)$ . Esta contribuição vai depender da participação do orbital  $3d(Fe)$  nas funções de onda do singlete  $a_1$  e do dublete  $e$ .

Se considerarmos <sup>(45)</sup> que o eixo  $z$  é o eixo de simetria  $C_3$ , o orbital associado ao singlete  $a_1$  terá um caráter  $d_{z^2}$ , enquanto que aqueles que representam as componentes degeneradas do dublete  $e$  serão

$$e_a = (\sqrt{2}|d_{x^2-y^2}\rangle + |d_{xz}\rangle)/\sqrt{3} ,$$

$$e_b = (\sqrt{2}|d_{xy}\rangle - |d_{yz}\rangle)/\sqrt{3}$$

A contribuição à componente principal do gradiente de campo elétrico feita por cada elétron nos diferentes orbitais  $3d$  <sup>(46)</sup> é apresentada na tab. 6.1.1.

Tabela 6.1.1

Orbital	$q = V_{zz}/e$
$d_{x^2-y^2}$	$4/7 \langle r^{-3} \rangle$
$d_{z^2}$	$-4/7 \langle r^{-3} \rangle$
$d_{xy}$	$4/7 \langle r^{-3} \rangle$
$d_{xz}$	$-2/7 \langle r^{-3} \rangle$
$d_{yz}$	$-2/7 \langle r^{-3} \rangle$

Assim, os elétrons que ocupam o singlete  $a_1$  com caráter  $d_{z^2}$  darão uma contribuição negativa ao gradiente de campo elétrico. Os elétrons que ocupam o dublete  $e$  darão uma contribuição positiva a  $V_{zz}$ .

São os elétrons  $d$  que ocupam os orbitais  $e_a$  e  $e_b$  que serão delocalizados para os ligantes devido ao "back-donation", assim à medida que aumenta esta delocalização diminui a contribuição positiva a  $V_{zz}$ .

A coordenação  $\sigma$  deve aumentar a população dos orbitais moleculares de simetria  $e$  de origem cúbica  $e_g$ . Elétrons nestes orbitais devem dar contribuição positiva a  $V_{zz}$ , pois a simetria de suas funções de onda é análoga ao dublete  $e$  de origem cúbica  $t_{2g}$ .

c) - Correlação entre Deslocamento Isomérico e Interação Quadrupolar

Vimos na seção anterior que se ao longo da série houver um aumento de ligação  $\sigma$  o deslocamento isomérico ficará mais negativo, enquanto que a interação quadrupolar será mais positiva. Se o "back-donation" aumentar teremos também um deslocamento isomérico mais negativo, porém neste caso será reforçada a componente negativa do  $V_{zz}$ .

Qualitativamente podemos escrever

$$\delta \sim (\sigma + \pi)$$

$$\Delta E_q \sim (\sigma - \pi)$$

Assim a correlação entre  $\delta$  e  $\Delta E_q$  pode indicar qual a ligação

que é principalmente reforçada ao longo da série de compostos. Uma relação linear entre estes parâmetros significa que uma das ligações se mantêm relativamente constante.

Um gráfico de interação quadrupolar versus deslocamento isomérico é mostrado na fig. 6.1.2. Um grau de correlação considerável existe para os compostos com ligantes de piridilcetoimina ( $R = H$ ), mas o mesmo não é verdade para os compostos com ligantes de Piridinalimina ( $R = CH_3$ ), visto que seus parâmetros Mössbauer caem num intervalo pequeno de valores.

Para discutir as informações obtidas da fig. 6.1.2, vamos considerar que  $\Delta E_q < 0$ , como tem sido observado para compostos de Fe(II) semelhantes (47,48,49). Com base nisto, podemos dizer que na série de compostos com ligantes piridilcetoimina o "back-donation" diminui na ordem MPI, PAI, ..., ou seja, o "back-donation" diminui à medida que o tamanho do substituinte R' aumenta.

Este resultado reforça a interpretação de Krumholz (50,51) para o deslocamento das bandas de transferência de carga nos espectros eletrônicos; o impedimento espacial entre os substituintes R' e  $CH_3$  pode levar a um deslocamento da estrutura coplanar dos ligantes, causando uma diminuição do "back-donation", já que a conjugação se torna menos favorável. O afastamento do plano, representado por um ângulo de distorção, deve aumentar com o tamanho do substituinte, como foi discutido por Favini e Simonetta (52).

Este resultado é qualitativamente diferente daquele obtido (53) para a série de complexos de tris-diimina-Fe(II). Lá, o substituinte phenil induziu um aumento de 80% no desdo-

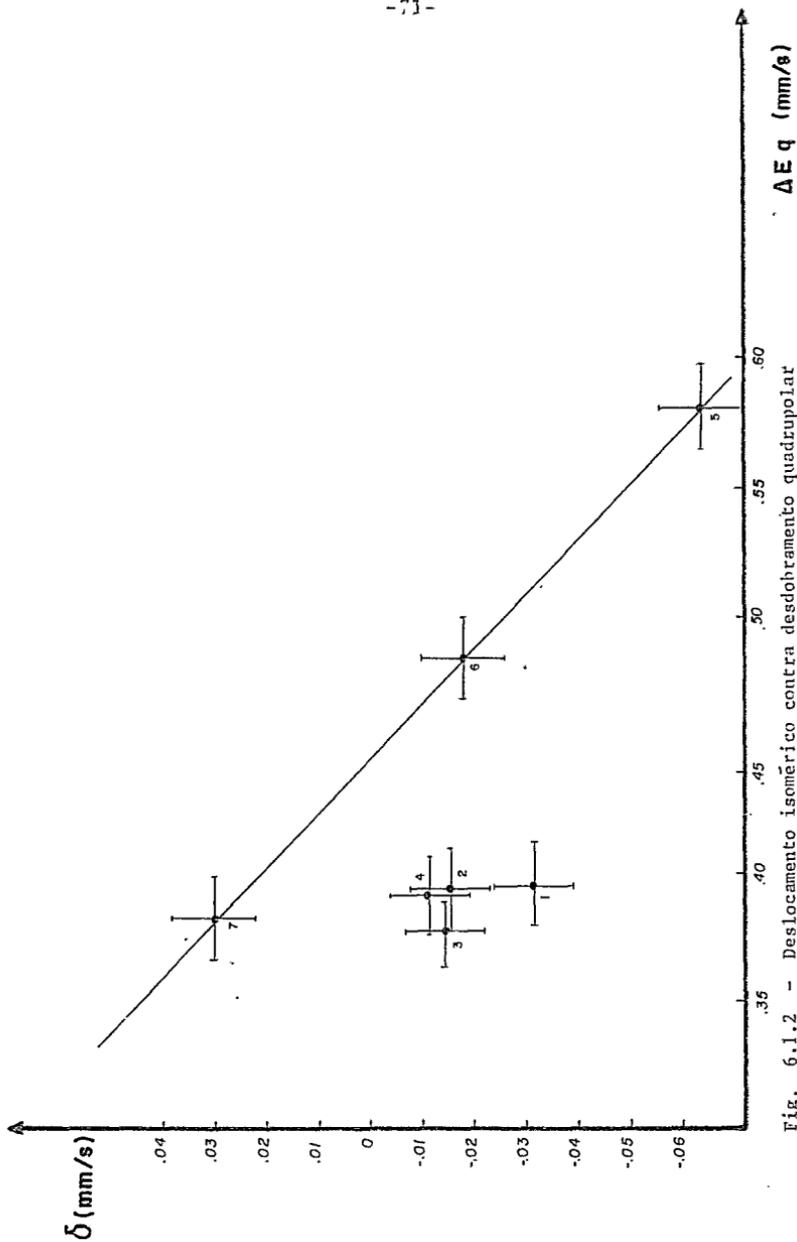


Fig. 6.1.2 - Deslocamento isomérico contra desdobramento quadrupolar dos complexos Fe(II) listados na tabela 5.2.1.

bramento quadrupolar enquanto que o deslocamento isomérico não foi afetado. Foi principalmente um decréscimo na simetria do complexo que ocorreu. No presente caso, a modificação do desdobramento quadrupolar é seguida por uma mudança do deslocamento isomérico, de modo que nós concluímos que a capacidade aceitadora  $\pi$  dos ligantes é sensível ao substituinte R'.

No caso da série de compostos com ligantes de piridinalimina (R = H), pequenas modificações são introduzidas pelos diferentes substituintes R' (54): os parâmetros Mössbauer são os mesmos dentro da precisão experimental para os complexos 2, 3 e 4 (tab. 5.2.1). Contudo, o composto 1, que tem o menor substituinte R', mostra um pequeno aumento da retrodoação ("back-donation"). No caso o impedimento não pode ser entre H e R', mas se ocorrer deverá ser entre a piridina e o substituinte R' pertencente a ligantes diferentes, o efeito sendo muito pequeno como se esperaria.

## 6.2 - Dinâmica Cristalina

Os compostos de Fe(II), que foram estudados aqui, formam cristais moleculares cujas estruturas ainda não foram analisadas por raios-X. Os estudos de espectroscopia de infravermelho existentes referem-se a faixas de frequências que caracterizam as vibrações intramoleculares. As atribuições das frequências observadas a vibrações entre os diferentes grupos de átomos são muito controvertidas. Além disso, poucos são os estudos publicados sobre as propriedades dinâmicas deste tipo de sistemas.

Se levarmos em conta a estrutura dos ligantes que formam estas moléculas podemos esperar um empacotamento não muito favorável na formação da estrutura cristalina. No caso dos complexos com ligantes bidentados os substituintes alifáticos devem acentuar ainda mais os efeitos de volume e geometria molecular levando a formação de interações intermoleculares fracas.

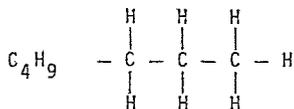
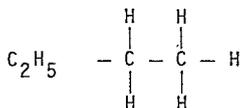
Para estes compostos de Fe(II) assumimos que são válidas as aproximações descritas no cap. III para cristais moleculares. Assim, analisamos a dependência dos espectros Mössbauer com a temperatura para os complexos com ligantes bidentados BiPi, PEI e MPI e com ligantes tridentados PED, PPD e PDM.

Da variação das áreas de absorções com a temperatura analisadas segundo o modelo de Debye, obtivemos temperaturas características das vibrações intermoleculares. Os resultados estão reproduzidos na tab. 5.3.3.

A espectroscopia Mössbauer, segundo a tab. 5.3.3, nos sugere haver intervalos de temperaturas de Debye distintos associados aos compostos com ligantes bidentados e tridentados. Poderíamos atribuir este resultado à diferente geometria molecular destes dois tipos de complexos: os ligantes tridentados dão maior rigidez à molécula, devido ao sistema de anéis quelatos acoplados, permitindo um melhor empacotamento na formação da estrutura cristalina. Portanto atribuímos os valores mais altos da temperatura de Debye dos complexos com ligantes tridentados ao fato da geometria molecular permitir uma interação intermolecular mais forte do que aquela dos complexos com ligantes bidentados.

O fato da temperatura característica de Debye do composto PPD estar entre os dois intervalos característicos é coerente com seus parâmetros Mössbauer de interação hiperfina (55). Estes quando analisados numa série contendo compostos com ligantes bidentados e tridentados, indicam que PPD tem um comportamento intermediário.

As diferenças encontradas dentro da série de compostos com ligantes bidentados pode ser interessante porém necessitam de informações adicionais na medida em que pouco excedem a precisão de 8%, estimada para as temperaturas características de Debye. De qualquer forma as modificações que os diferentes substituintes podem induzir nas vibrações intermoleculares devem estar correlacionadas com suas diferentes eletronegatividades e distribuições espaciais. Lembramos que os substituintes R' são para os compostos BiPi:C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> e PEI:C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> que tem as estruturas



as quais poderiam ocasionar diferentes efeitos de volume no empacotamento das moléculas na formação da estrutura cristalina.

Aqui seriam valiosas as informações dadas pela espec

troscopia Raman a qual poderia indicar se o número de bandas de baixa frequência se mantêm, e se apresentam modificações nos valores de suas frequências.

A análise dos valores do deslocamento isomérico como função da temperatura revela a importância das vibrações intramoleculares. Na tab. 5.4.1 temos os parâmetros usados para ajustar a variação de  $\delta_{SOD}$  com a temperatura; somente  $\chi$  e  $\theta_a$ , características das vibrações intramoleculares, são livres no nosso ajuste. As massas  $M'$  e  $M''$  são valores fixos, enquanto  $\theta_b$  é a temperatura característica das vibrações intermoleculares, obtidas da análise de  $\ln A$  contra  $T$  seguindo o modelo de Einstein.

O parâmetro  $\chi$  indica a componente do deslocamento isomérico independente da temperatura.

As temperaturas características das vibrações intramoleculares destes compostos tem valores que podem ser considerados iguais dentro de sua precisão que estimamos em 10%. Exceção feita para o PDM que apresenta anomalias também no espectro eletrônico.

A possibilidade de caracterizar as vibrações intramoleculares de complexos com ligantes bidentados e tridentados por uma mesma temperatura  $\theta_a$  poderia ser tomada como um reflexo de importância do anel cromóforo imínico comum a estrutura de todos estes compostos.

Assim, a análise do  $\delta_{SOD}$  destes complexos sugere que as propriedades dinâmicas moleculares são mantidas na estrutura cristalina, revelando a importância do anel cromóforo nos complexos de Fe(II) com ligantes imínicos.

Consideraremos que os resultados obtidos aqui são

bastante promissores se lembrarmos a aproximação dos modelos utilizados para analisar os parâmetros dinâmicos Mössbauer. Sua validade pode ser reforçada pelos estudos através da espectroscopia Raman, bem como por uma análise de uma série maior de compostos. Planejamos repetir tais estudos em compostos nos quais o perclorato, ânion presente nesta série, seja substituído por outro ânion não sensível à luz para que possamos realizar uma análise comparada utilizando os resultados das duas espectroscopias: Raman e Mössbauer.

### CONCLUSÃO

O estudo dos parâmetros de interação hiperfina desta série de complexos im̄nicos de Fe(II) com ligantes bidentados confirma que as características de tais complexos são determinadas principalmente pela delocalização eletrônica dentro do anel quelato. Esta delocalização é fortemente afetada quando os substituintes induzem uma diminuição na conjugação, sendo os parâmetros Mössbauer sensíveis a estas modificações.

As frequências de Debye (determinadas a partir da dependência do fator  $f$  com a temperatura) permitem atribuir frequências distintas às bandas características das vibrações intermoleculares para complexos com ligantes bidentados e tridentados. As pequenas modificações que os substituintes parecem introduzir nas vibrações intermoleculares poderiam ser testadas analisando uma série maior de complexos bem como complementando os estudos Mössbauer com a espectroscopia Raman.

É possível (a partir da análise da dependência do deslocamento isomérico com a temperatura) caracterizar com uma mesma frequência as vibrações intramoleculares tanto dos complexos com ligantes bidentados como aqueles com ligantes tridentados. Um mesmo valor para a frequência característica (dentro da precisão experimental) das vibrações intramoleculares em compostos que apresentam uma geometria molecular tão diferente pode ser atribuído à importância do anel cromóforo im̄nico comum a todos eles.

REFERÊNCIAS

1. Mössbauer, R.L. - "Kernresonanzfluoreszenz von Gammas trahlung in Ir<sup>191</sup>" - Z. Physik, 151 (1958), 124.
2. Gibb, T.C. - "Principles of Mössbauer Spectroscopy" - Ed. Chapman and Hall (London, New York, N.Y. 1976) pag. 45.
3. Hazony, Y. - "Mössbauer Effect and the Dynamic of the Molecular Solid. SnI<sub>4</sub>" - J. Chem. Phys. 49 (1968), 159.
4. Herber, R.H. and Stückler, H.A. - "Intermolecular Bonding Effects in <sup>119</sup>Sm Mössbauer Spectroscopy" - IAEA Technical Reports Series 50 (1966) 110.
5. Krumholz, P. - "Structure and Bonding" - ed. Springer Verlag Berlin Heidelberg (New York 1971) pag. 139.
6. Ito, I. and Tanaka, N. - "Delocalized Ground State and Chemical Properties of tris (α-Diimine) Iron(II) Complexes" - J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (1970) 155.
7. Goldanskii, V.I. and Herber, R.H. - "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy" - ed. Academic Press (New York and London 1968), pag. 297.
8. Saitovitch, E.B. and Paoli, M.A. de - "Electronic and Mössbauer Spectroscopy Studies of Iron(II) Complexes with Tridentate Unsaturated Nitrogen Containing Ligands" - aceito para publicação em Inorg. Chim. Acta., 1977.
9. Kuhn, W. - "Scattering of Thorium C" - radiation by Radium G and Ordinary Lead" - Phil. Mag. 8 (1929), 625.
10. Frauenfelder, H. - "The Mössbauer Effect" - ed. Benjamin, W.A. Inc. Publishers (New York, N.Y. 1962) pag. 11.
11. Pound, R.V., and Rebka, G.A. Jr. - Phys. Rev. Lett 7(1961) 405.
12. Kistner, O.C. and Sunyar, A.W. - "Evidence for Quadrupole Interaction of Fe<sup>57m</sup> and Influence of Chemical Binding" on nuclear gamma-ray energy" - Phys. Rev. Lett. 4 (1960), 412.

13. Lamb, W.E. - "Capture of Neutrons by Atom in a Crystal" - Phys. Rev. 55 (1939), 190.
14. Greenwood, N.N. and Gibb, T.C. - "Mössbauer Spectroscopy" - ed. Chapman and Hall Ltd. (London 1971) pág. 7.
15. Heitler, W. - "Quantum Theory of Radiation" - ed. Clarendon Press (Oxford 1949) pag. 196.
16. Heitler, W. - "Quantum Theory of Radiation" - ed. Clarendon Press (Oxford 1949) pag. 201.
17. Omar, M.A. - "Elementary Solid State Physics: Principles and Applications" - ed. Addison Wesley Publishing Company (1975) pag. 67.
18. Bancroft, G.M. - "Mössbauer Spectroscopy" - ed. McGraw-Hill Book Company (UK) Ltd. (England 1973) pag. 17.
19. Wertheim, G.K. - "Mössbauer Effect Principles and Applications" ed. Acad. Press. (New York, N.Y. 1964) pag. 49.
20. Gutlich, P. - "Mössbauer Spectroscopy in Chemistry" - ed. Springer Verlag Berlin Heidelberg (New York, N.Y. 1975) pag. 68.
21. Golding, R.H. - "Applied Wave Mechanics" - ed. van Nostrand 1970, pag. 376.
22. Hill, T.L. - "An Introduction to Statistical Thermodynamics" ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (London 1960) pag. 494.
23. Hazony, Y. - "Effect of Zero-Point Motion on the Mössbauer Spectra of  $K_4Fe(CN)_6$  and  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ " - J. Chem. Phys. 45 (1966), 2664.
24. Hazony, Y. - "Mössbauer Effect and the Dynamic of the Molecular Solid  $SnI_4$ " - J. Chem. Phys. 49 (1968), 162.
25. Saitovitch, E.B. - "Efeito Mössbauer em Complexos Moleculares de Ferro Irrradiados com Elêtrons" - Tese de Doutorado (CBPF, 1973) pag. 17.
26. Drago, V. - "Efeito Mössbauer em Micas Irrradiadas com Elêtrons" - Tese de Mestrado (CBPF, 1974) pág. 32.

27. Paoli, M.A. de - "Síntese, Propriedades Espectrais e Comportamento Fotoquímico dos Complexos Dimínicos de Ferro" Tese de Doutorado (USP, 1974) pag. 1.
28. Sone, K. - Bull. Chem. Soc., Japan, 25 (1952), 1
29. Krumholz, P. - "Structure and Bonding" - ed. Springer Verlag Berlin Heidelberg (New York 1971), pag. 142.
30. Krumholz, P. - "Studies on the Coordinate Bond. II. Ferrous Complexes of Diimines" - J. Am. Chem. Soc., 75 (1953), 2163.
31. Krumholz, P. - Proc. Int. Conf. Coord. Chem., 7<sup>th</sup> (1962) pag. 280.
32. Saitovitch, E.B. and Paoli, M.A. de - "Mössbauer Spectroscopy of Iron(II) Diimine Complexes" - Inorg. Chim. Acta, 17 (1976), 59.
33. Greenwood, N.N. and Gibb, T.C. - "Mössbauer Spectroscopy" ed. Chapman and Hall (London, 1971) pag. 140.
34. Saitovitch, E.B. and Paoli, M.A. de - "Mössbauer Spectroscopy of Iron(II) Diimine Complexes" - Inorg. Chim. Acta, 17 (1976), 61.
35. Hazony, Y. and Herber, R.H. - "Vibrational Spectroscopy, Resonance Fraction and Molecular Motion" - Journal de Physique, Colloque C6, supplément au n° 12, Tome 35 (1974), C6-131.
36. Hazony, Y. and Herber, R.H. - "Vibrational Spectroscopy, Resonance Fraction and Molecular Motion" - Journal de Physique, Colloque C6, supplément au n° 12, Tome 35 (1974), C6-132.
37. Hazony, Y. - "Mössbauer Investigation of the Intra and Inter-Molecular Dynamics of  $K_3Fe(CN)_6$  - Electron-Phonon Instability at 130K" - Discussion of the Faraday Society, 48 (1969), 148.
38. Danon, J. - "Electronic Structure of Transition Metal Complexes with Nitrosyl Ligand. Mössbauer Effect Investigation" Rev. Mod. Phys. 41 (1964), 3378.
39. Erickson, N. - Adv. in Chem. Series, 68 (1969), 86.

40. Krumholz, P. - "Iron(II) Diimine and Related Complexes" - Structure and Bonding - ed. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 1971, pag. 142.
41. Williams, R.J.P. - "The Absorption Spectra and Stability of Complexes Ions" - J.Chem. Soc., 89 (1956), 8.
42. Ito, I. and Tanaka, N. - "Delocalized Ground State and Chemical Properties - of tris(Diimine)Iron(II) Complexes" - J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970), 155.
43. Shulman, R.G. and Sugano, S. - "Molecular Orbital Analysis of Iron-Group Cyanides" - J. Chem. Phys. 42 (1965), 39.
44. Danon, J. - "Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid-State Physics" - IAEA Technical Reports Series 50 (1966), 89.
45. Ballhausen, L.J. - "Introduction to Ligand Field Theory" ed. McGraw-Hill (New York, N.Y., 1962), pag. 66.
46. Ingalls, R. - "Electric-Field Gradient Tensor in Ferrous Compounds" - Phys. Rev. 133A (1964) A787.
47. Saitovitch, E.B. and Paoli, M.A. de - "Mössbauer Spectroscopy of Iron(II) Diimine Complexes" - Inorg.Chim.Acta, 17, (1976), 60.
48. Epstein, L.M. - "Mössbauer Isomer Shifts of Ferrous Phenantroline and Related Complexes" - J.Chem.Phys. 40 (1964), 435.
49. Collins, R.L., Pettit, R. and Baker, A. - "Mössbauer Studies of Iron Organometallic Complexes.III.Octahedral Complexes" - J.Inorg. Nucl. Chem. 28 (1966), 1001.
50. Krumholz, P. - "Studies on the Coordinate Bond.V. Ferrous Complexes of 2-pyridylketoimines" - Inorg. Chem. 4 (1965), 609.
51. Collins, R.L., Pettit, R. and Baker, A. - "Mössbauer Studies of Iron Organometallic Complexes.III. Octahedral Complexes" - J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (1966), 1002.
52. Favini, G. and Simonetta, M. - Theor. Chim. Acta, 1(1963) 294.

53. Saitovitch, E.B. and Paoli, M.A. de - "Mössbauer Spectroscopy of Iron(II) Diimine Complexes" - Inorg. Chim. Acta, 17, (1976), 64.
54. Saitovitch, E.B., Souza, N.G. and Vichi, E.J.S. - "Mössbauer Spectroscopy Studies of tris(2-pyridinalimine) and tris(2-pyridilketoimine)-Iron(II) Complexes" - Inorg.Chim. Acta, Lett. 25 (1977), 1.
55. Saitovitch, E.B. and Paoli, M.A. de - "Mössbauer Spectroscopy of Iron (II) Diimine Complexes" - Inorga. Chim.Acta, 17, (1976) 62.