

JOICE PEREIRA TERRA E SOUZA

EFEITO MÖSSBAUER DA HEMATITA (α -Fe₂O₃) CREPITANTE

Tese de

MESTRADO

T 537.5352
S 729
14.362/82

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

- Aos meus pais
- Aos meus irmãos
- Ao Waltinho
- À memória dos queridos
Saint Clair e Zezé.

SUMÁRIO

AGRADEOIMENTOS	iii
RESUMO	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vi

INTRODUÇÃO

<u>CAPÍTULO 1</u> - EFEITO MÖSSBAUER E INTERAÇÕES HIPERFINAS .	6
1.1 - A RESSONÂNCIA FLUORESCENTE	6
1.2 - O EFEITO MÖSSBAUER E O FATOR f	15
1.3 - INTERAÇÕES HIPERFINAS	35
1.3.1 - Deslocamento Isomérico	38
1.3.2 - Interação de Quadrupolo	43
1.3.3 - Interação Magnética	51
1.3.4 - Intensidade Relativa das Linhas de Absorção	53
1.3.5 - Interações Magnética e Quadrupolar Coulombiana	55

CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - INTRODUÇÃO	
2.2 - PRINCÍPIO DO ESPECTRÔMETRO MÖSSBAUER	63
2.3 - FONTE	71
2.4 - ABSORVEDOR	72
2.5 - PROCESSAMENTO DE DADOS	73
2.6 - SISTEMAS DE AQUECIMENTO	76
2.7 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	79

CAPÍTULO 3 - PROPRIEDADES GERAIS DA HEMATITA	82
3.1 - DESCRIÇÃO DA HEMATITA	82
3.2 - CARACTERÍSTICAS DAS HEMATITAS DA CSN SOB O PONTO DE VISTA DA CREPITAÇÃO	84
3.3 - ESTUDOS MÖSSBAUER NA HEMATITA	93
3.3.1 - Transição de Morin analisada segundo a espectroscopia Mössbauer	95
3.3.2 - Interações hiperfina e a transição de Morin	99
3.3.3 - Transição de Morin em presença de um Campo Externo	101
3.3.4 - Efeitos de Choque na Hematita	
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSÃO	106
4.1 - ANÁLISE ESPECTROGRAFICA SEMIQUANTITATIVA..	107
4.2 - ANÁLISE DE RAIOS X	
4.3 - INFRA-VERMELHO	
4.4 - ANÁLISE TERMO DIFERENCIAL, TERMO GRAVIMÉ - TRICA E ESTUDOS DE CALORIMETRIA	110
4.5 - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER A ALTAS TEMPERA- TURAS	112
4.5.1 - Hematita Compacto Crepitante	112
4.5.2 - Hematite Compacta Crepitante apos Crepi- tação	124
4.5.3 - Hematite Compacta não Crepitante	
4.6 - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER A BAIXAS TEMPERA- TURAS (Transição de Morin)	
4.6.2 - Efeito de "Textura" no Absorvedor.	131
4.6.3 - Ajustes dos Espectros	135
4.6.4 - Análise dos Espectros Mössbauer em função de temperatura	
4.6.5 - Parâmetros Mössbauer	
4.6.6 - Determinação de Região de Transição e de Temperatura de Morin	149

4.7 - DISCUSSÃO	156
CONCLUSÃO	164
BIBLIOGRAFIA	167

FIGURAS

1.1.1	- Princípio da ressonância gama nuclear	8
1.1.2	- Perfil e largura natural de um raio gama	10
1.1.3	- Representação da distribuição espectral de fotons	11
1.2.1	- Espectros de emissão e absorção de fotons em um sólido	17
1.2.2	- Dependência do fator f com a temperatura	31
1.2.3	- Variações do fator f com a temperatura Fe,Np e Am	32
1.3.1	- Deslocamento Isomérico	40
1.3.2.1	- Interações Quadrupolar	50
1.3.2.1	- Interações Magnética	52
1.3.5.1	- Orientação de H em relação aos eixos	56
2.1.1	- Princípio experimental da Espectroscopia Mössbauer	62
2.1.2	- Ilustrações de um espectro Mössbauer	63
2.2.1	- Variação do campo magnético com a distância ...	64
2.2.2	- Transdutor Mössbauer	65
2.2.3	- Diagrama de bloco da unidade "Driving"	67
2.2.4	- Diagrama de bloco do Espectrometro Mössbauer ...	70
2.3.1	- Esquema de deslocamento do ^{57}Co	71
2.6.1	- Criostato dedo frio	77
3.1.1	- Estrutura cristalográfica da hematita	86
3.2.1	- Alto-ferro	87
3.3.1.1	- Estrutura Magnética da hematita	96
3.3.1.2	- Transições de dipolos magnéticos na hematita ...	97

4.4.1	- Análises termicas na hematita não crepitante	111
4.5.1	- Espectro de hematita crepitante a 295°K ...	113
4.5.1.1	- Parâmetros Mössbauer da hematita crepitante	116
4.5.1.2	- Dependência logarítma da parea de absorção da hematita crepitante com a temperatura ..	122
4.5.1.3	- Dependência da largura de linha das amostras com a temperatura	123
4.5.2.1	- Dependência logaritma da área de absorção da hematita crepitante após crepitação com a temperatura	126
4.6.2.1	- Espectros da hematita crepitante a baixa temperatura	132
4.6.4.1	- Evolução da linha seis da hematita crepitante com a temperatura	141
4.6.4.2	- Evolução da linha seis da hematita crepitante após a crepitação	143
4.6.4.3	- Evolução da linha seis da hematita não crepitante com a temperatura	144
4.6.5.1	- Parâmetros Mössbauer da hematita crepitante na transição de Morin	146
4.6.6.1	- Variação de S/S_{Σ} (X 100) associada a face AF das amostras com a temperatura	150
4.6.6.2	- Variação da linha seis das amostras estudadas com a temperatura	155
4.7.1	- Decomposição da dependência logarítmica da área de absorção de HC	161

TABELAS:

1.3.4.1 - Probabilidades relativas para transições	55
3.1.1 - Dados Cristalográficos da Hematita	88
4.1.1 - Análise Espectrográfica Semiquantitativa da hematita crepitante	101
4.5.1 - Parâmetros Mössbauer das amostras estudadas a 296 ^o K	114
4.5.1.1 - Parâmetros Mössbauer da hematita crepitante e em função da temperatura	117
4.5.1.2 - Parâmetros Mössbauer obtidos após o ajuste na HC	121
4.5.2.1 - Parâmetros Mössbauer obtidos após o ajuste na HAC	125
4.5.3.1 - Parâmetros Mössbauer obtidos após o ajuste na HNC	127
4.5.4.1 - Parâmetros Mössbauer obtidos a partir do ajuste na HC	136
4.6.4.2 - Parâmetros Mössbauer obtidos a partir do ajuste composto na HAC	137
4.6.4.3 - Parâmetros Mössbauer obtidos a partir do ajuste composto na HNC	138
4.6.5.1 - Variações encontradas para os parâmetros hiperfinos na transição de Morin	148
4.6.6.1 - Parâmetros Mössbauer obtidos a partir do ajuste composto na HC	152
4.6.6.2 - Parâmetros Mössbauer obtidos a partir do ajuste simples na HNC	153
4.6.6.3 - Parâmetros Mössbauer obtidos a partir do ajuste simples na HNC	154
4.6.6.4 - Parâmetros associados a transição de Morin ..	156

INTRODUÇÃO

Nos últimos quinze anos a espectroscopia Mössbauer vem dando importante contribuição a muitas áreas científicas, tais como a Química, Física, Bioquímica e, em particular, à Mineralogia. Isto se deve, em grande parte, ao fato de que o ferro, além de ser o elemento mais conveniente para a espectroscopia Mössbauer, é também o principal constituinte da crosta terrestre. Fenômenos importantes que podem ser investigados pelo Efeito Mössbauer incluem reações de óxido redução, comportamento eletrônico e magnético dos íons de ferro, que são determinantes para as propriedades elétricas e magnéticas das rochas e minerais.

A espectroscopia Mössbauer tem sido empregada com frequência nos últimos anos para a caracterização dos íons de ferro que constituem os diversos minerais. Explorando sua característica de um método não destrutivo é possível obter uma informação quantitativa da proporção dos diferentes estados de oxidação do ferro no mineral (1).

Com uma única experiência, a espectroscopia Mössbauer dá informações sobre três parâmetros de interação hiperfina: deslocamento isomérico, interação quadrupolar e interação magnética, que podem bem caracterizar as vizinhanças do íon de ferro assim como o fator de Debye-Waller que está determinado pelas propriedades dinâmicas da rede cristalina.

O átomo Mössbauer pode funcionar como uma sonda no material de estudo para detectar transições de fase que ocorrem

por efeito de variação de temperatura. Quando a transição de fase é acompanhada por mudança importante na estrutura cristalina, a sua ocorrência pode ser detectada através dos parâmetros de interações hiperfinas; este é o caso típico de transições magnéticas. Outras vezes a transição de fase se manifesta como uma anomalia no fator de Debye-Waller, em função da temperatura. Tal tipo de irregularidade foi observada em várias soluções congeladas até 77K (2-4).

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) foi um dos primeiros compostos de ferro a ser estudado pela espectroscopia Mössbauer e desde então atrai a atenção para o estudo de suas propriedades e sua participação na constituição dos minerais naturais. O Brasil possui uma das maiores reservas mundiais de minérios de ferro hematíticos, cujas principais variedades encontradas são: oligisto ou specularita, irisada, granular, fibrosa e compacta, esta última objeto deste trabalho. A hematita compacta corresponde a minério de alto teor de ferro, superior a 66%. Em geral forma as cristas de montanhas, pela sua maior resistência à erosão. Sob o ponto de vista econômico, apresenta características que tornam problemática a sua utilização direta em altos fornos. Estamos nos referindo ao processo de crepitação (5,6), definido como a degradação granulométrica, sofrido por certos tipos de minérios crus durante o seu aquecimento entre temperaturas que variam de 553 a 673K. A ocorrência deste fenômeno no interior do alto forno causa dois tipos de transtorno. O primeiro deles associado à própria eficiência da operação do alto forno, cujo objetivo predominante é reduzir a maior quantidade possível de minério. Para tanto, o ar quente soprado na sua base de-

ve fluir uniformemente através de toda a carga. Isto só acontece se o conjunto for permeável. No entanto, devido à fratura dos minérios hematíticos provocados pela crepitação, os gases responsáveis pela redução do minério passarão a ter caminhos preferenciais, conduzindo a perdas de produção que chegam a atingir 30%. Além deste problema, temos que considerar a aderência dos fragmentos resultantes da fratura do minério nas paredes do alto-forno o que exige o resfriamento deste para limpezas periódicas. Isto resulta num custo considerável para as siderurgias.

O problema representado pela crepitação tem sido contornado utilizando minério sintetizado e pelletizado. No entanto, tal procedimento encarece evidentemente o produto final. Devido a todos estes fatos o fenômeno da crepitação tem sido estudado mas não como o problema exige. Alguns destes trabalhos, por exemplo, estudaram o fenômeno da crepitação registrando sua ocorrência, pela frequência dos estalidos audíveis, bem como por sua dependência com a temperatura, taxa de aquecimento e procedência das amostras no perfil da mina. Destes estudos concluiu-se que o fenômeno da crepitação não é afetado pela velocidade de aquecimento e sua ocorrência se dá no intervalo de 553 a 673K. A relação da crepitação com a composição do minério foi examinada através do cálculo de uma função discriminante, que dá pesos diferentes para certos constituintes, tais como o fósforo, óxido de alumínio, enxofre, considerando também o ponto de fusão do minério e o seu teor de ferro.

Dos estudos realizados até agora, duas hipóteses merecem ser citadas (7). A primeira associa o mecanismo da crepitação à pressão exercida pelo vapor d'água de cristalização resul

tante da limonita presente no minério. Isto porque o desprendimento de água pode se dar naturalmente quando a amostra apresenta certa porosidade, porém a hematita compacta crepitante apresenta alta compacticidade levando a uma ruptura violenta para permitir o desprendimento do vapor d'água. A outra explicação para o fenômeno da crepitação estaria associada à expansão anisotrópica, característica dos cristais de hematita. Como o minério está formado por diferentes domínios, a vizinhança das regiões de alta anisotropia leva a comportamento diferente de expansão térmica, gerando tensões e conseqüentemente à fratura, devido ao alto módulo de Young da hematita. Durante o início deste trabalho, a primeira hipótese vinha sendo abandonada uma vez que a presença de água é maior na hematita compacta não crepitante, não indo além de 0.7% na crepitante.

Tendo em vista que as características da hematita foram muito estudadas com base na espectroscopia Mössbauer, decidimos explorar as potencialidades desta espectroscopia usando o átomo de ferro como sonda, para analisar o comportamento dinâmico do sistema no processo de crepitação. Além disso, a hematita apresenta uma transição de fase magnética, transição de Morin (8,10), que pode ser afetado por propriedades particulares da amostra de hematita crepitante.

Todos os nossos estudos foram comparativos entre a hematita compacta crepitante (HC), hematita compacta crepitante após crepitação (HAC) e hematita compacta não crepitante (HNC).

No Capítulo 1 apresentamos a introdução teórica do efeito Mössbauer, bem como uma discussão das interações hiperfina e no Capítulo 2 a parte experimental. No Capítulo 3 resumi-

mos e discutimos as principais características e propriedades das hematitas, mostrando alguns trabalhos sobre o fenômeno da crepitação e transição de Morin. Finalmente, no último Capítulo, encontram-se os resultados obtidos e a discussão.

CAPÍTULO 1

EFEITO MÖSSBAUER E INTERAÇÕES HIPERFINAS

1.1 - A RESSONÂNCIA FLUORESCENTE

A história da Ressonância Fluorescente começou no final do século passado quando Lord Rayleigh (1894) predisse sua ocorrência em sistemas atômicos. No entanto, foi somente em 1904 que R.W. Wood demonstrou este fenômeno através de uma experiência bastante simples, utilizando a luz amarela emitida por átomos de sódio. A explicação fornecida baseava-se inteiramente em analogias mecânicas. Segundo estas, os ressonadores nos sistemas absorvedores teriam que estar em perfeita sintonia com a radiação incidente e, além disso deveria existir uma relação bem definida da fase entre as radiações incidentes e espalhada que, no entanto, não foi verificada. Foi somente em 1913, com o advento dos postulados de Niels Bohr, que a ressonância fluorescente encontrou uma explicação mais compatível em seus aspectos fundamentais. A interpretação segundo esta teoria, para os resultados obtidos por Wood, é que a luz característica emitida pelos átomos de sódio seria o resultado de uma transição eletrônica entre os estados fundamental e excitado do átomo. A diferença de energia entre estes dois níveis seria emitida depois de um pequeno intervalo de tempo sob a forma de um foton com energia $E = h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν a frequência característica de uma linha D do sódio. Portanto, o processo ressonante só aconteceria porque o foton incidente teria a energia necessária para excitar um átomo de sódio. Desta forma, as

radiações primária e secundária teriam a mesma frequência, mas os processos de emissão e absorção seria totalmente independentes, não existindo assim nenhuma relação fixa de fase entre eles (11).

Embora a teoria de Bohr e a então iniciante mecânica quântica satisfizessem os aspectos fundamentais da Radiação Resonante, foi somente com o aparecimento da teoria da Radiação de Dirac em 1927, desenvolvida por Heitler (1954), Weisskopf (1931), Wigner (1930) e outros, que foi conseguida uma descrição completa dos processos de emissão, absorção e ressonância fluorescente.

A partir da observação e resolução da ressonância fluorescente em sistemas atômicos, era inevitável perguntar-se se seria possível a observação deste fenômeno com outro tipo de radiação e em outro sistema como, por exemplo, os raios gama emitidos por núcleos. A resposta parecia óbvia, pois em sistemas nucleares também existiam níveis quantizados e as pesquisas visando sua observação iniciaram-se com W. Kuhn em 1929. Contudo, foi somente em 1958, depois de várias tentativas mal sucedidas, que R.L. Mössbauer observou a ocorrência da Ressonância Fluorescente em sistemas nucleares com largura natural de linha. Esta demora deveu-se ao fato de que a simples substituição da radiação luminosa pela radiação gama, e de níveis atômicos por níveis nucleares, não eram suficientes para a observação do fenômeno devido às características próprias deste último sistema. Esta troca resultou unicamente na destruição da superposição entre as linhas de emissão e absorção e conseqüentemente o proces

so ressonante não se verificou. Para compreender a razão desta destruição e assim o insucesso nos experimentos por tão longo tempo, é necessário analisar o mecanismo e a distribuição de energia nos processos envolvidos.

Consideremos um núcleo excitado de massa M possuindo energia E_0 acima do seu estado fundamental. Este núcleo pode decair para o nível fundamental emitindo um raio gama. Poderíamos esperar, pelo princípio de conservação de energia, que a radiação gama emitida teria energia E_0 , que é a energia exata perdida pelo núcleo no processo de transição. Esta energia seria a necessária para promover o processo inverso num núcleo de mesma espécie, que estivesse no estado fundamental. Se tal ocorresse, estaria caracterizado um fenômeno ressonante (Figura 1.1.1).

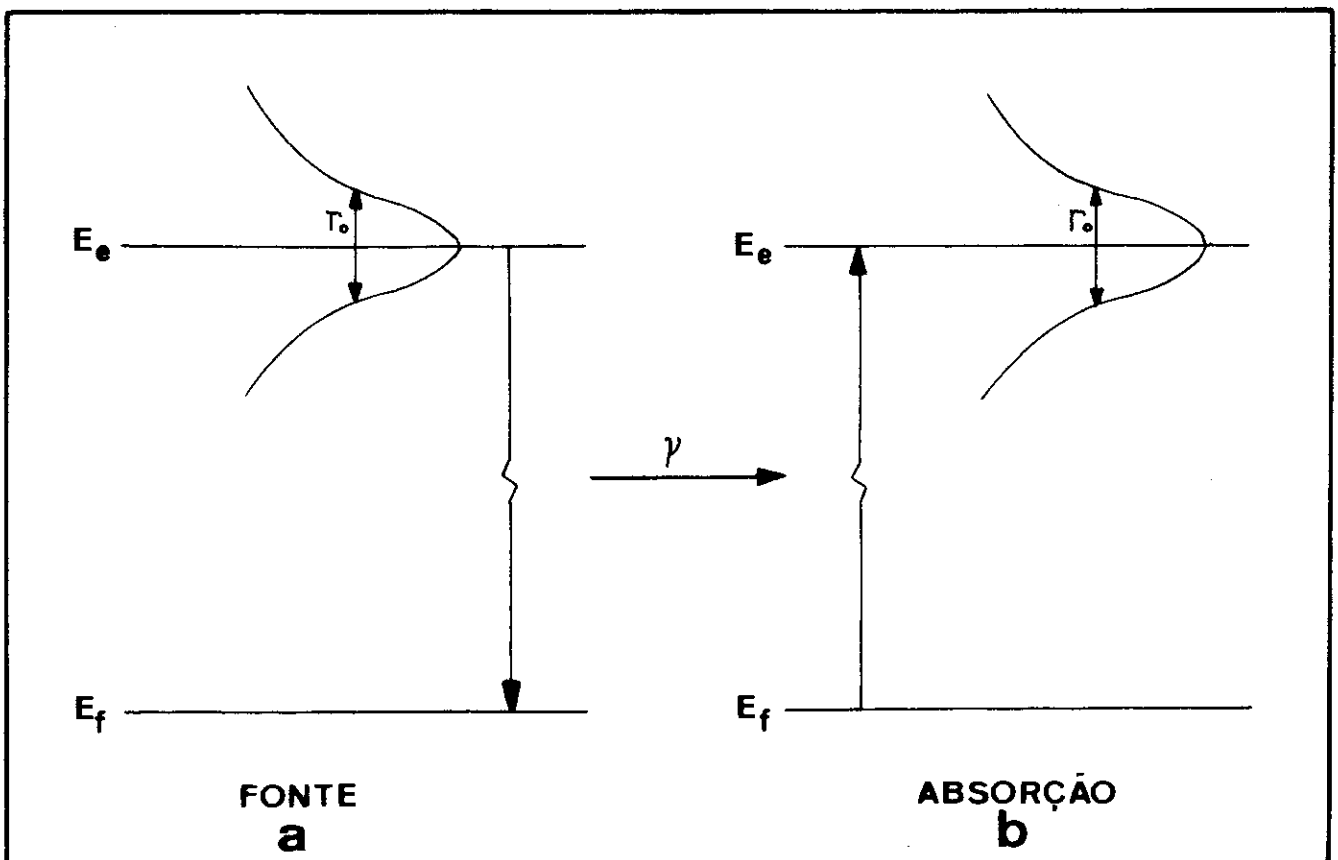


Figura 1.1.1 - Princípio da ressonância gama nuclear

No entanto, verificaremos que a energia da radiação é diferente de E_0 e conseqüentemente o processo descrito acima em geral não ocorre. Isto porque, ao decair, nosso núcleo emissor de massa M , para satisfazer aos princípios não só da conservação da energia mas também do momentum linear, deve recuar com uma energia R . Esta energia de recuo será devida ao momentum linear que o núcleo adquire quando emite o gama e que é igual em módulo, mas de direção oposta, ao do fóton, isto é,

$$\vec{P}_N = - \vec{p} = - \hbar \vec{k} \quad , \quad (1.1.1)$$

onde \vec{k} é o vetor de onda do raio gama. Em termos de conservação de energia, podemos escrever

$$E_\gamma = E_0 - R \quad . \quad (1.1.2)$$

De (1.1.1) e (1.1.2) obtemos para a energia de recuo

$$R = \frac{(-\vec{p})^2}{2M} = \frac{(\hbar \vec{k})^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} = \frac{(E_0 - R)^2}{2Mc^2} \quad , \quad (1.1.3)$$

onde usamos o fato que $E_\gamma = \hbar kc$. Desde que R é muito pequena comparada com E_0 e E_γ , não é necessário resolver a equação quadrática para determiná-la. Então

$$R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \approx \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad . \quad (1.1.4)$$

Percebe-se melhor a validade desta aproximação em termos quantitativos. No caso da transição Mössbauer do ^{57}Fe , $E_0 = 14.4 \times 10^{-3} \text{ eV}$ e a energia de repouso do núcleo cerca de

5.7×10^{10} eV. Para estes valores a equação (1.1.4) fornece $R \approx 2 \times 10^{-3}$ eV e $R/E_0 \approx 1.4 \times 10^{-7}$, que é uma quantidade extremamente pequena, mas não o suficiente para ser desprezada na absorção ressonante. Isto porque, devido ao princípio da incerteza de Heisenberg entre tempo e energia, a radiação gama não tem um valor exatamente igual a E_γ . Sua energia sofre uma dispersão em torno do valor médio de E_γ , originando uma linha de emissão cujo perfil é descrito pela largura natural Γ_0 e segue uma distribuição de Lorentz (Figura 1.1.2). Assim,

$$\Gamma_0 \cdot \tau = \hbar \quad \text{ou} \tag{1.1.5}$$
$$\Gamma_0 = \frac{0.693}{\tau} \hbar \quad ,$$

onde $\tau = \tau_{1/2}/0.693$ e $\tau_{1/2}$ é a meia vida do estado excitado. A absorção ressonante só se verifica quando a energia gama é exatamente aquela requerida para a transição com uma precisão, que sabemos agora, é da ordem da largura natural da linha Γ_0 .

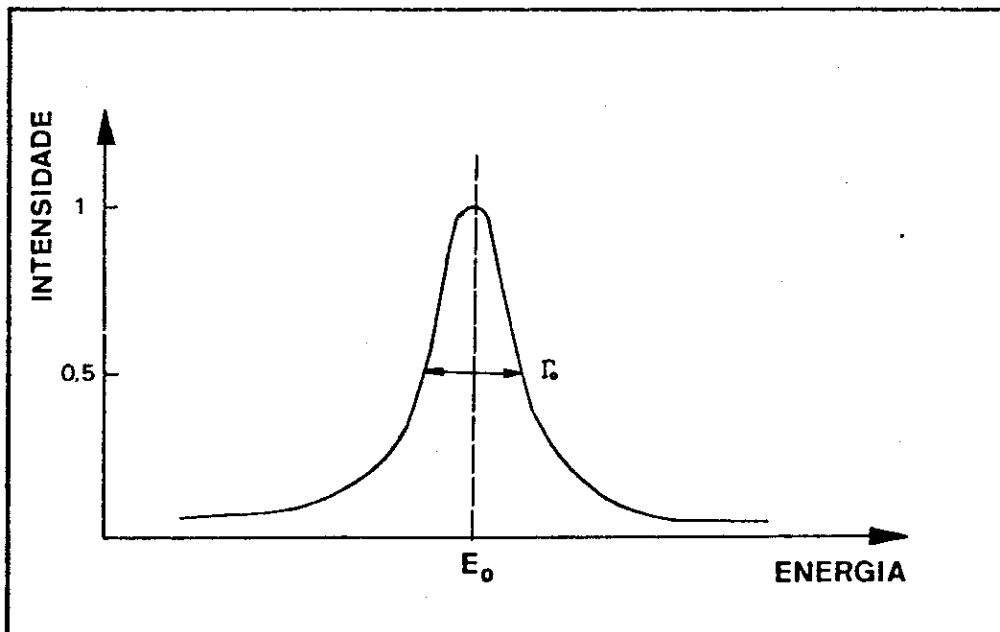


Figura 1.1.2 - Perfil e largura natural de um raio gama.

Em raios gama nucleares. Γ_0 é da ordem de 10^{-5} eV ou até menor, como por exemplo é o caso do ^{57}Fe , cuja largura associada a transição de 14.4 keV é cerca de 4.67×10^{-9} eV ou 0.097 mm/s, que é muito menor do que o valor encontrado anteriormente para a energia perdida no recuo nuclear. Como resultado, as linhas de emissão e absorção da radiação não se superpõem e a absorção ressonante nuclear não ocorre (Figura 1.1.3a).

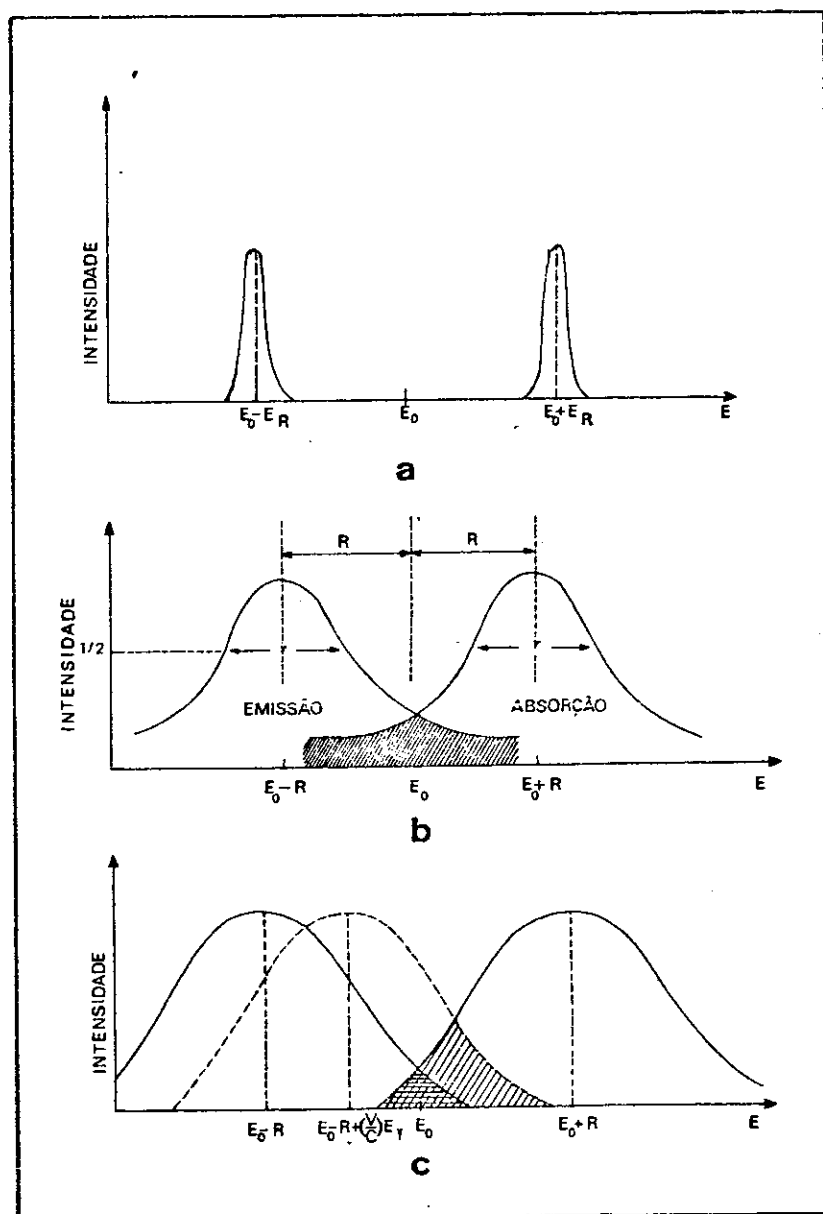


Figura 1.1.3 - Representação da distribuição espectral de fons emitidos e absorvidos conforme discutido no texto.

Fazendo o mesmo tipo de análise para o processo de absorção, verificaremos que um núcleo idêntico, inicialmente no estado fundamental, adquirirá uma energia cinética R ao absorver a radiação gama. Para que ocorra a absorção ressonante, é necessário que a radiação incidente tenha energia suficiente para excitá-la e, ao mesmo tempo, compensar o seu recuo. Assim, a energia do gama deverá ser

$$E'_\gamma = E_0 + R \quad . \quad (1.1.6)$$

Comparando as equações (1.1.2) e (1.1.6), observamos que a diferença entre E_γ e E'_γ é de $2R$ (1.1.3a). Desde que a absorção ressonante só acontece quando existe uma superposição pelo menos parcial, entre as linhas de emissão e absorção, ou seja, quando a condição $2R \approx \Gamma_0$ é obedecida torna-se, necessário que este $\Delta E = 2R$ seja de alguma forma compensado.

Na discussão anterior, supuzemos sempre que os sistemas emissor (fonte) e absorvedor (alvo) estavam inicialmente em repouso. No entanto, o que acontece na realidade é que tanto um quanto outro possuem um movimento térmico, devido ao meio em que se encontram. Este movimento é responsável pela introdução nas equações (1.1.2) e (1.1.6) de um termo adicional que produzirá um alargamento das linhas de emissão e absorção, chamado de alargamento Doppler. Para estimarmos até que ponto este alargamento compensará o recuo sofrido pelo núcleo, consideremos que nossa fonte de massa M e energia de transição E_0 , tenha um momentum \vec{p}_N e, ao decair, emita um fóton de momentum \vec{p} e energia E_γ . Sem perda de generalidade, podemos supor que todo o mecanismo

mo seja unidimensional (direção x), uma vez que as componentes nas demais direções permanecem constantes.

Depois da emissão, a fonte passará a ter um momentum $M(\vec{V}_x + \vec{v})$ devido ao recuo, onde \vec{V}_x é a sua velocidade inicial. A energia adquirida por ela e conseqüentemente perdida pela radiação será

$$E_0 - E_\gamma = \frac{M(V_x + v)^2}{2} - \frac{M V_x^2}{2} \quad \text{ou seja} \quad (1.1.7)$$

$$E_0 - E_\gamma = R - M V_x v \quad ,$$

onde $Mv^2/2 = R$. Assim a energia da radiação difere da energia de separação dos níveis nucleares E_0 por uma quantidade que depende da energia de recuo R , exatamente como no caso do núcleo inicialmente estacionário, e de um segundo termo $D = M V_x v$, que é proporcional à velocidade inicial da fonte na direção da radiação. Este fator representa o termo Doppler referido acima e traduz fisicamente o fato de que, quando uma radiação eletromagnética se move em relação a um observador com velocidade v , sua energia sofre um acréscimo ou decréscimo $\Delta E = \frac{v}{c} E_\gamma$ no seu valor dependendo da aproximação ou afastamento do núcleo emissor. A Figura 1.1.3c ilustra o caso em que a fonte se aproxima do absorvedor com velocidade v . Para nós, ΔE é causado pelo movimento térmico do núcleo e assim depende da temperatura. Isto pode ser facilmente visto introduzindo-se a energia cinética $E_K = \frac{1}{2} M V_x^2$ do sistema antes da emissão do foton, assim como a energia de recuo R no termo Doppler:

$$D = MV_x v = 2\sqrt{E_K R} \quad \text{ou} \quad (1.1.8)$$

$$D = \frac{E_\gamma}{c} \sqrt{\frac{kT}{M}},$$

Finalmente, concluímos que a distribuição de energia do raio gama (equação 1.1.7) para a emissão e absorção, embora permaneça centrada em $E_0 \pm R$, sofre agora um alargamento que é igual a duas vezes a média geométrica entre a energia de recuo e a energia térmica (equação 1.1.8). Seu perfil deixa de ser uma Lorentziana e passamos a ter uma distribuição gaussiana de energia (Figura 1.1.3b). Podemos perceber que, através da excitação térmica, é possível obter-se a condição de ressonância $\Gamma \geq 2R$, pois a superposição será tanto maior quanto mais quentes estiverem fonte e observador. Este método foi empregado por Malmfors (12). Entretanto, é interessante notar que a superposição não se dará pelo decaimento ou eliminação do recuo mas sim pelo alargamento da linha. Este fato é muito importante, pois através da excitação térmica não conseguiu-se obter a ressonância com largura natural de linha, ficando excluída assim a possibilidade de observar-se variações de energia desta ordem, que é a grande vantagem da espectroscopia Mössbauer.

Uma outra forma de compensar a disparidade de energia $2R$ também utilizou o efeito Doppler. Tinha como princípio o movimento mecânico da fonte e do alvo para provocar o deslocamento do centro das linhas de emissão e absorção, sem entretanto alargá-las. Este método foi usado com sucesso pela primeira vez por Moon (13) em 1950 empregando uma ultracentrífuga. Imprimindo-se uma velocidade conveniente, raios gama eram emitidos tangencial-

mente com uma energia adicional suficiente para compensar o recuo. Moon utilizou como fonte radioativa o ^{198}Au , que gera um estado excitado do ^{198}Hg e obteve a superposição à velocidade de 7×10^5 mm/s.

É interessante notar que, tanto na experiência de Malmfors quanto na de Moon, existe o equacionamento constante do problema: obtenção da ressonância somente via compensação da energia de recuo. Veremos a seguir que no efeito Mössbauer a energia de recuo é simplesmente eliminada e nenhuma compensação é necessária.

1.2 - O EFEITO MÖSSBAUER E O FATOR F

Quando em 1958, R.L. Mössbauer investigava a dependência com a temperatura da absorção ressonante, a fim de determinar a largura natural do raio gama de 129 keV do ^{191}Ir , obteve resultados totalmente inesperados. Nesta transição a energia de recuo livre R é 0.05 eV e o alargamento Doppler associado à temperatura ambiente cerca de 0.1 eV. Desta forma, a 300K, existe uma superposição considerável entre os espectros de emissão e absorção e a ressonância pode ser obtida. Suas experiências consistiam em abaixar a temperatura da fonte ou do absorvedor a fim de reduzir a área de coincidência das distribuições térmicas. A hipótese de que a absorção ressonante era devida inteiramente à superposição entre estas distribuições, deixava como único parâmetro desconhecido na descrição teórica a largura natural de linha, que assim poderia ser determinada considerando-se várias temperaturas. Entretanto, quando esfriou simultanea-

mente fonte e absorvedor esperando um decréscimo no efeito, aconteceu o oposto. Um pronunciado aumento na absorção ressonante ocorreu, contrariando totalmente as previsões clássicas. Com a ajuda da teoria desenvolvida por Lamb (14), sobre a captura de neutrons por átomos num cristal, Mössbauer (15) atribuiu este efeito ao fato de que nos sólidos o momentum de recuo nem sempre produz uma variação no estado vibracional da rede cristalina. Isto porque, se a energia da radiação emitida pelo núcleo for suficientemente pequena em relação às forças elásticas que mantêm o átomo preso à rede, o momentum não será suficiente para deslocá-lo do seu sítio. A energia necessária para arrancá-lo é pelo menos da ordem de 10 eV enquanto que a energia disponível não ultrapassa a 0.05 eV. Assim, para que houvesse conservação, o momentum seria transferido ao cristal que recuaria como um todo. A energia de transição seria então repartida entre a radiação e a energia de recuo, a qual poderia ser somente transferida ou para o cristal como um todo ou para os modos de vibração da rede. Entretanto, devido à quantização da energia associada a estes modos (fonons), o recuo nem sempre geraria variações no estado vibracional da rede. Assim, a energia de recuo seria transferida integralmente para o movimento de translação do cristal com um valor desprezível, uma vez que sua massa é muito maior que a do núcleo emissor. Consequentemente, existiria uma probabilidade diferente de zero de que ocorreriam transições, as quais Mössbauer chamou de "zero phonon" em que a rede permaneceria em seu estado inicial. Neste caso, uma fração f de raios gama carregaria toda energia de transição, originando linhas de emissão e absorção centradas na energia de ressonância e cuja largura seria aproximadamente o dobro da largura natural da li-

nha (Figura 1.2.1).

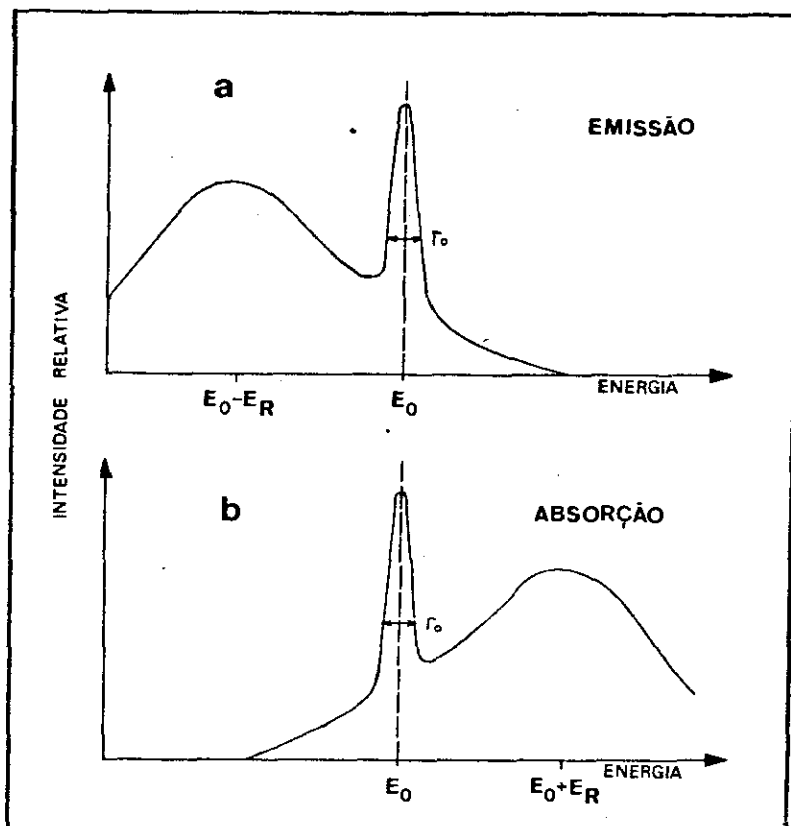


Figura 1.2.1 - Espectros de emissão e de absorção de fons num sólido.

Numa segunda experiência, Mössbauer (16) demonstrou a existência destas linhas não deslocadas utilizando o método de Moon (13). Empregando no entanto velocidade de somente poucos centímetros por segundo, obteve para Γ_0 do ^{191}Ir o valor de $6,5 \times 10^{-6}$ eV ou 2 mm/s que correspondia a um tempo de vida de 1×10^{-10} segundos.

Após a descoberta de Mössbauer, o maior passo dado para o desenvolvimento da nascente espectroscopia foi a verificação da ocorrência do efeito no ^{57}Fe (1959-1960). Até então, todas as experiências eram feitas com amostras que necessitavam

de baixas temperaturas para a observação do fenômeno. No ^{57}Fe este persistia acima de 1000°C com uma largura de linha de ressonância muito estreita.

As primeiras indicações de interações hiperfinas em compostos de ferro foram obtidos por Kistner e Sunyar (17) em 1960. A partir daí a técnica da espectroscopia Mössbauer desenvolveu-se rapidamente devido à sua surpreendente versatilidade, abranguendo uma grande variedade de problemas relacionados à química e estado sólido.

- O FATOR f

Passaremos agora à dedução da expressão exata da fração sem recuo f . Aplicaremos nossos resultados primeiramente ao sólido de Einstein e depois ao modelo de Debye que é uma aproximação mais realística da rede cristalina.

Começaremos considerando o núcleo radioativo, seu átomo e o sólido inteiro em que o átomo está confinado, como um sistema quantum mecânico. Vamos supor a emissão ou absorção de um raio gama por um núcleo embutido num sólido. Em particular, a transição em que o núcleo decai do estado excitado N_i para o estado fundamental N_f , enquanto simultaneamente a rede sofre uma transição de seu estado inicial L_i ao final L_f . Este mecanismo pode ser descrito em termos de um elemento de matriz M de algum operador A entre os estados inicial $|i\rangle$ e final $\langle f|$ de todo o sistema, ou seja,

$$M = \langle f|A(x_i, p_i, \sigma_i)|i\rangle \quad (1.2.1)$$

O operador A nada mais é que o Hamiltoniano de interação responsável pelo decaimento e depende das coordenadas de posição, momentum e spin das partículas constituintes do núcleo. Se considerarmos (18) que o momentum é conservado (invariância translacional) e que a probabilidade de transição para um observador em movimento não relativístico independe de sua velocidade (invariância galileana), podemos escrever A em função do centro de massa \vec{X} do núcleo e de um conjunto de coordenadas relativas y que incluem o spin.

Lipkin (18) mostrou que para a emissão de um raio gama de momentum $\hbar\vec{k}$, os requerimentos acima só serão satisfeitos se A tiver a forma

$$A = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{X}) a(y) \quad , \quad (1.2.2)$$

onde $a(y)$ dependerá da natureza da transição (elétrica, magnética, etc.).

Além disso, segundo Lamb (14), a expressão (1.2.1) pode ser fatorada num elemento de matriz nuclear e noutro associado a rede. Isto é possível porque as forças cristalinas são muito fracas comparadas às forças nucleares; podemos supor que as forças de ligação agem somente sobre o movimento do centro de massa do núcleo e não perturbam os seus graus de liberdade internos. Em outras palavras, a função de onda nuclear não é influenciada pelo estado de sólido e a função de onda do sólido não é afetada pelo estado do núcleo. Assim, o elemento de matriz M passa a ser escrito como

$$M = \langle L_f | e^{i\vec{K} \cdot \vec{X}} | L_i \rangle \langle N \rangle , \quad (1.2.3)$$

onde $N = \langle N_f | a(y) | N_i \rangle$ depende somente das propriedades nucleares e $\langle L_f | e^{i\vec{K} \cdot \vec{X}} | L_i \rangle$ é o elemento de matriz que descreverá a transferência de um momentum $\hbar\vec{K}$ para a rede, fazendo-a passar do estado L_i para L_f .

Portando, a probabilidade de transição $P(L_f, L_i)$ da rede de sofrer uma variação no seu estado vibracional será

$$P(L_f, L_i) = \frac{|\langle L_f | e^{i\vec{K} \cdot \vec{X}} | L_i \rangle|^2}{\sum_{L_f} |\langle L_f | e^{i\vec{K} \cdot \vec{X}} | L_i \rangle|^2} , \quad (1.2.4)$$

onde o denominador expressa a condição

$$\sum_{L_f} P(L_f, L_i) = 1 .$$

A fração f de raios gama emitidos sem perda de energia para a rede, isto é, a transição $L_i \rightarrow L_i$ será

$$f = \frac{|\langle L_i | e^{i\vec{K} \cdot \vec{X}} | L_i \rangle|^2}{\sum_{L_f} |\langle L_f | e^{i\vec{K} \cdot \vec{X}} | L_i \rangle|^2}$$

Lembrando (19) que $\sum_{n'} |n' \rangle \langle n'| = 1$, o denominador

$$\begin{aligned} \sum_{L_f} |\langle L_f | e^{i\vec{K} \cdot \vec{X}} | L_i \rangle|^2 &= \sum_{L_f} \langle L_i | e^{-i\vec{K} \cdot \vec{X}} | L_f \rangle \langle L_f | e^{i\vec{K} \cdot \vec{X}} | L_i \rangle \\ &= \langle L_i | e^{-i\vec{K} \cdot \vec{X}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{X}} | L_i \rangle \\ &= 1 \quad . \end{aligned}$$

Desta forma, a expressão geral para a probabilidade de emissão (ou absorção) da radiação com "zero phonon", conhecida como fator f , será

$$f = |\langle L_i | e^{i\vec{K} \cdot \vec{X}} | L_i \rangle|^2 \quad . \quad (1.2.5)$$

Um cristal é um sistema constituído por um grande número de partículas. Isto torna extremamente complicada a tarefa de obtermos uma expressão mais formal para a expressão (1.2.5), uma vez que teremos de trabalhar com um grande número de graus de liberdade, todos acoplados entre si. Um dos modelos utilizados para simplificar o problema é o da aproximação harmônica.

Sabemos que num cristal os átomos vibram ao redor de suas posições de equilíbrio. Entretanto, a energia potencial associada a estas oscilações não tem uma forma parabólica, embora tenha um mínimo bem definido. Isto resulta num movimento oscilatório anarmônico, situação encontrada com bastante frequência nos sistemas físicos.

Assim, se a energia total for E , o átomo oscilará entre as posições X_1 e X_2 que, em geral, são assimétricas em relação à posição de equilíbrio x_0 . Expandindo-se o potencial $E_p(x)$

numa série de potência (Teorema de Taylor) e observando-se que E_p é mínimo no ponto x_0 , isto é, $(dE_p/dx)_{x_0} = 0$, obteremos

$$E_p(x) = E_p(x_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E_p}{dx^2} \right)_{x_0} (x-x_0)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 E_p}{dx^3} \right)_{x_0} (x-x_0)^3 + \dots \quad (1.2.6)$$

O primeiro termo é constante. O segundo é justamente o termo quadrático correspondente a um oscilador harmônico, com a constante elástica igual a $\left(\frac{d^2 E_p}{dx^2} \right)_{x_0}$. Os termos restantes são responsáveis pela anarmonicidade - termos anarmônicos.

Verificamos então que, ao tratarmos a dinâmica do cristal na aproximação harmônica, estamos simplesmente desprezando na expansão (1.2.6) os termos maiores que o quadrático. Em suma, estamos supondo que a amplitude das oscilações é pequena e portanto que a energia é baixa: nosso cristal reduz-se então a um sistema de partículas, sofrendo pequenas oscilações. Através de uma simples transformação ortogonal para os modos normais de vibração (20), o seu hamiltoniano pode ser escrito como a soma de um conjunto de osciladores harmônicos independentes, descritos pelas coordenadas normais ξ_j . Em outras palavras, cada coordenada normal ξ_j corresponde a uma vibração do sistema com uma única frequência ω_j . O estado da rede será determinado por um conjunto de $3N$ números quânticos $\{L_j\}$, onde N é o número de átomos no cristal, que descreverão o estado de excitação de cada modo normal.

Então, a coordenada do centro de massa \vec{X} do iésimo $nú$

ção na equação (1.2.5) pode ser escrita como uma combinação linear das coordenadas normais ξ_j . Lembrando que só a componente x_{iK} na direção do vetor de onda \vec{K} entrará nos cálculos teremos finalmente

$$x_{iK} = \hat{K} \cdot \vec{X}_i = \sum_{j=1}^{3N} a_{ij} \xi_j \quad , \quad (1.2.7)$$

onde os coeficientes a_{ij} satisfazem a relação de ortogonalidade

$$\sum_{j=1}^{3N} a_{ij}^2 = 1 \quad (1.2.8)$$

e expressam a contribuição de cada modo normal no deslocamento do átomo x_{iK} .

Substituindo a expansão (1.2.7) na equação (1.2.5) acharemos:

$$\begin{aligned} f &= |\langle \{L_j\} | \exp(iK \sum_{j=1}^{3N} a_{ij} \xi_j) | \{L_j\} \rangle|^2 \\ &= |\langle \{L_j\} | \prod_{j=1}^{3N} e^{iK a_{ij} \xi_j} | \{L_j\} \rangle|^2 \end{aligned} \quad (1.2.9)$$

Desde que os modos normais de vibração são totalmente independentes, o estado $|\{L_j\}\rangle$ pode ser considerado como o produto direto dos 3N estados associados a cada modo normal. Desta forma, a função de Schrödinger para este estado é escrita em termos das coordenadas normais ξ_j simplesmente como um produto das funções de onda do oscilador harmônico, isto é,

$$|\{L_j\}\rangle = \prod_{j=1}^{3N} \psi_{L_j}(\xi_j) = \prod_{j=1}^{3N} |L_j\rangle, \quad (1.2.10)$$

onde $|L_j\rangle$ é o estado de apenas um oscilador, com frequência ω_j .

O fator f (eq. 1.2.9), passa a ser escrito como

$$f = \prod_{j=1}^{3N} |\langle L_j | e^{iKa_{ij}\xi_j} | L_j \rangle|^2. \quad (1.2.11)$$

Expandindo o termo exponencial, obteremos

$$f = \prod_{j=1}^{3N} |\langle L_j | 1 + iKa_{ij}\xi_j - \frac{1}{2} K^2 a_{ij}^2 \xi_j^2 - \frac{i}{6} K^3 a_{ij}^3 \xi_j^3 + \dots | L_j \rangle|^2. \quad (1.2.12)$$

Uma vez que os elementos de matriz na equação (1.2.12) são os valores prováveis de ξ_j nos auto-estados do oscilador harmônico, somente as potências pares de ξ_j são diferentes de zero. Além disso, podemos desprezar os termos de quarta ordem em a_{ij} . Isto porque, num cristal macroscópico, N é da ordem de 10^{23} . Se todas as constantes a_{ij} forem aproximadamente da mesma ordem de grandeza, podemos ver de (1.2.8) que cada uma deve ser da ordem de $(3N)^{-1/2}$ e os termos em a_{ij}^2 da ordem $(3N)^{-2}$. Isto nos fornecerá um erro da ordem de $(3N)^{-1}$, uma vez que desprezamos $3N$ termos cada qual da ordem de $(3N)^{-2}$. Obteremos então para (1.2.12)

$$f = \prod_{j=1}^{3N} |1 - \frac{1}{2} K^2 a_{ij}^2 \langle L_j | \xi_j^2 | L_j \rangle|^2 + O(3N^{-1}). \quad (1.2.13)$$

A equação acima pode ser escrita por uma exponencial (21), já que o produto é constituído por um grande número de fa

tores, todos muito próximos da unidade. Assim,

$$f \approx \exp \left| \left(-1/2 K^2 \sum_{j=1}^{3N} a_{ij}^2 \langle L_j | \xi_j^2 | L_j \rangle \right) \right|^2 \quad \text{ou}$$

$$f \approx \exp \left(-K^2 \sum_{j=1}^{3N} a_{ij}^2 \langle L_j | \xi_j^2 | L_j \rangle \right) . \quad (1.2.14)$$

De (1.2.9), temos

$$\begin{aligned} \langle \{L_j\} | x_{iK}^2 | \{L_j\} \rangle &= \sum_{j=1}^{3N} \sum_{\ell=1}^{3N} \langle L_j | a_{ij} a_{i\ell} \xi_j \xi_\ell | L_j \rangle \\ &= \sum_{j=1}^{3N} a_{ij}^2 \langle L_j | \xi_j^2 | L_j \rangle . \end{aligned} \quad (1.2.15)$$

Substituindo (1.2.15) em (1.2.14) e lembrando que $x_{iK} = \vec{K} \cdot \vec{X}_i$, acharemos finalmente que

$$f \approx \exp \left(-K^2 \langle L_j | x_{iK}^2 | L_j \rangle \right) = \exp \left(-K^2 \langle x_{iK}^2 \rangle \right) \quad \text{ou}$$

$$f \approx \exp \left(-\langle L_j | (\vec{K} \cdot \vec{X}_i)^2 | L_j \rangle \right) = \exp \left(-\langle (\vec{K} \cdot \vec{X}_i)^2 \rangle \right) \quad (1.2.16)$$

Desde que $K^2 = 4\pi/\lambda^2 = 1/\lambda^2 = E_\gamma^2/(\hbar c)^2$, onde λ é o comprimento de onda do raio gama, podemos ainda escrevê-la na forma

$$f = \exp \left\{ -\frac{\langle X_i^2 \rangle}{\lambda^2} \right\} = \exp \left\{ -\frac{E_\gamma^2 \langle X_i^2 \rangle}{(\hbar c)^2} \right\} . \quad (1.2.17)$$

A probabilidade do efeito Mössbauer (equação 1.2.16) é conhecida como o fator f de Lamb-Mössbauer e tem uma expressão

semelhante à do fator f de Dabye-Waller (22), que calcula a probabilidade do espalhamento elástico de raio X.

A equação (1.2.17) indica que o fator f depende fundamentalmente de dois fatores: o nuclear, a energia da radiação, e o cristalino, o deslocamento quadrático médio $\langle X_1^2 \rangle$ do núcleo emissor (ou absorvedor) da sua posição de equilíbrio na direção do foton gama. Assim, podemos observar que a probabilidade de transição "zero phonon" decresce exponencialmente com o quadrado da energia da radiação. Isto explica porque o efeito Mössbauer está limitado a transições abaixo de 200 keV. Verificamos também que f aumenta exponencialmente com o decréscimo de $\langle X_1^2 \rangle$ que, por sua vez, depende da rigidez do reticulado, isto é, das constantes da rede e da temperatura. Esta dependência fica clara ao constataremos que, para a maioria dos núcleos capazes de produzir efeito Mössbauer, este somente seja observado quando fonte e absorvedor são mantidos a baixas temperaturas. Além disso, a amplitude de vibração do núcleo ressonante deve ser pequena comparada ao comprimento de onda λ da radiação. Este é o motivo pelo qual a ressonância fluorescente nuclear está geralmente restrita ao estado sólido embora o efeito tenha sido observado também em sistemas não sólidos tais como líquidos viscosos (23) e líquidos cristalinos (24).

A equação (1.2.16) é válida para qualquer estado $\{L_j\}$ da rede cristalina, desde que o sólido possa ser descrito dentro da aproximação harmônica e que o deslocamento X_1 de cada núcleo seja a soma das contribuições de todos os modos normais (equação 1.2.7).

Devemos observar ainda que o cristal não está inicialmente num estado particular $\{L_j\}$ conhecido. Na realidade, seu estado é uma mistura estatística de todos os possíveis estados i niciais. Então na equação (1.2.16) deve ser incluído um fator estatístico adequado, que nos dará a probabilidade de encontrar mos o sistema num determinado estado a temperatura T (25). Assim, desde que o nosso cristal é representado por $3N$ osciladores de frequência ω_j , podemos escrever que a energia média de excitação associada a cada oscilador em equilíbrio térmico a temperatura T será

$$\bar{\epsilon}(\omega_j, T) = h\omega_j \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp \frac{h\omega_j}{kT} - 1} \right] \quad , \quad (1.2.18)$$

onde o segundo termo da soma é a função distribuição de Planck. A projeção $\langle X^2 \rangle_T$ na direção da radiação que, no caso de um sólido isotrópico, descreve o deslocamento quadrático médio da posição de equilíbrio de todos os núcleos ressonantes será

$$\langle X^2 \rangle_T = \frac{1}{3MN} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\bar{\epsilon}(\omega_j, T)}{\omega_j} \quad .$$

Trocando-se o somatório por uma integral e introduzindo-se a densidade de estados vibracionais $g(\omega)$ obteremos então a expressão geral

$$\langle X^2 \rangle_T = \frac{1}{3MN} \int_0^{\infty} \frac{\bar{\epsilon}(\omega, T)}{\omega^2} g(\omega) d\omega \quad , \quad (1.2.19)$$

onde $g(\omega)$ obedece à condição de normalização

$$\int_0^{\infty} g(\omega) d\omega = 3N \quad .$$

Supondo um s3lido harm3nico, estamos agora aptos a calcular o f em fun33o da temperatura para diferentes distribu33es de frequ3ncia. Estamos interessados principalmente naquelas deduzidas por Einstein e Debye que discutiremos a seguir.

Classicamente, os 3tomos de um s3lido t3m energia cin3tica que concorda essencialmente com a express3o $\langle E_K \rangle = 1/2M\langle V_X^2 \rangle \approx (1/2)kT$ e vibram ao redor de suas posi33es de equil3brio com uma energia que varia continuamente com a temperatura. Esta teoria, entretanto, n3o interpretava corretamente o decr3scimo sofrido pelo calor espec3fico nos s3lidos abaixo de uma determinada temperatura cr3tica. Einstein (26) em 1907 foi o primeiro a explicar qualitativamente tal comportamento, supondo que o s3lido 3 tamb3m um sistema quantum mec4nico, constitu3do de um grande n3mero de osciladores lineares independentes, cada qual vibrando com frequ3ncia ω_E . Dentro dessa descri33o, a densidade $g(\omega)$ pode ser escrita analiticamente como

$$g_E(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_E) \quad . \quad (1.2.20)$$

A temperatura de Einstein θ_E 3 definida por $k\theta_E = h\omega_E$, onde k 3 a constante de Boltzman.

Introduzindo (1.2.20) em (1.2.19) e combinando o resultado a (1.2.16), a express3o do fator f torna-se

$$f = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{R}{\theta_E} \right)^{3/2} \coth \left(\frac{\theta_E}{2} \right) \quad (1.2.21)$$

No entanto, a temperatura muito baixas, ocorria uma dependência do calor específico com o cubo da temperatura que o modelo de Einstein não interpretava. Em 1912, Debye (27) deduziu a dependência T^3 , considerando que os osciladores apresentavam uma distribuição contínua de frequência dada por

$$g(\omega) = \text{const} \times \omega^2, \quad (1.2.22)$$

onde as frequências percorriam o intervalo de zero a um valor máximo ω_D , que está relacionado à temperatura de Debye θ_D por $\hbar \omega_D = k \theta_D$. Normalizando (1.2.22), obteremos para a função distribuição a forma

$$g_D(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 \quad (0 < \omega \leq \omega_D) \quad (1.2.23)$$

Substituindo (1.2.23) em (1.2.19), obteremos

$$\langle X^2 \rangle_T = \frac{1}{2M} \frac{6}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{u \, du}{e^u - 1} \right\} \quad (1.2.24)$$

onde por uma questão de simplificação fizemos uma troca de variáveis. Definimos $u = \hbar\omega/kT$. Então para $\omega = \omega_D$, $u = \hbar \omega_D/kT = \theta_D/T$. Introduzindo o resultado acima em (1.2.16), obteremos para a expressão geral do fator de Lamb-Mössbauer no modelo de Debye a forma

$$f_D(T) = \exp \left[- \frac{6R}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \frac{T}{\theta_D} \int_0^{\theta_D/T} \frac{u \, du}{e^u - 1} \right\} \right], \quad (1.2.25)$$

onde a integral $\int \frac{u \, du}{e^u - 1}$ pode ser escrita na forma de uma série infinita

Para temperaturas extremas, a equação (1.2.25) pode ser aproximada e expressa de modo mais simples. Por exemplo, a baixas temperaturas onde $T \ll \theta_D$, resolveremos a integral trocando o seu limite superior para o infinito

$$\int_0^{\infty} \frac{u \, du}{e^u - 1} = \frac{\pi^2}{6} \quad ,$$

reduzindo desta forma (1.2.25) a

$$f_D(T \ll \theta_D) = \exp \left\{ - \frac{R}{k\theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2}{\theta_D^2} T^2 \right) \right\} \quad , \quad (1.2.26)$$

e no limite do zero absoluto este fator dependerá somente da razão entre energia de recuo e a temperatura de Debye, ou seja,

$$f_D(T=0) = \exp \left\{ - \frac{3}{2} \frac{R}{k\theta_D} \right\} \quad . \quad (1.2.27)$$

A altas temperaturas, consideramos que $T > 0.5 \theta_D$ e usaremos no integrando a aproximação $e^u \approx 1+u$. O fator f torna-se então

$$f_D(T > \frac{1}{2} \theta_D) = \exp \left\{ - \frac{6R}{k\theta_D} \frac{T}{\theta_D} \right\} \quad . \quad (1.2.28)$$

Neste limite, o modelo harmônico prediz que o $\ln f$ varia linearmente com a temperatura. A Figura 1.2.2, mostra a dependência da quantidade entre colchetes da equação (1.2.25), em unidades de $6R/k\theta_D$ com T/θ_D , bem como seus limites a baixas e altas temperaturas, descritos respectivamente pela equações (1.2.27 e 28).

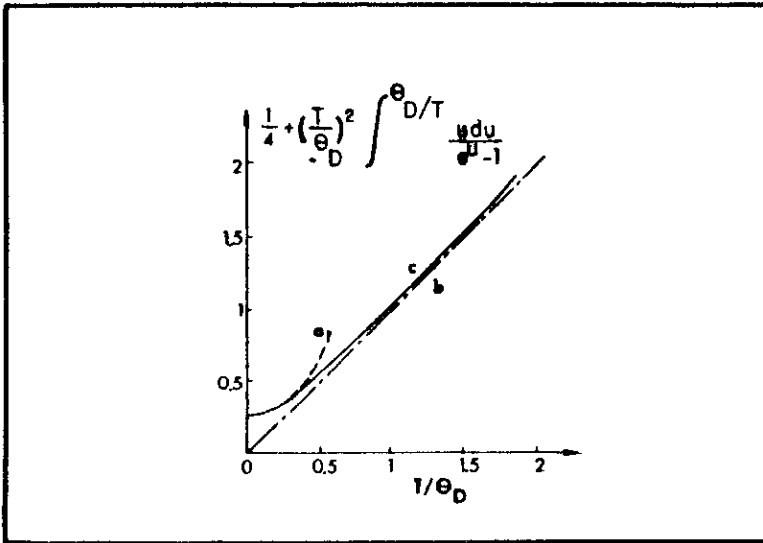


Figura 1.2.2 - Dependência da quantidade $\frac{1}{4} + \frac{T}{\theta_D} \int_0^{\theta_D/T} \frac{u du}{e^u - 1}$ com $\frac{T}{\theta_D}$: a, no limite de baixas temperaturas e b no limite de altas temperaturas (28).

A partir de (1.2.25) e suas aproximações (1.2.26, 27 e 28), concluímos que o experimento Mössbauer está comprometido com três temperaturas ou energias; a energia de recuo, a temperatura característica da rede (por exemplo, a temperatura de Debye) e a temperatura da fonte e absorvedor. O efeito será tanto maior quanto menores forem a energia de recuo e a temperatura e maior a ligação do núcleo à rede, isto é, maior a temperatura de Debye. No limite, a energia de recuo seria, no máximo, da mesma ordem de grandeza da temperatura da rede e a temperatura da medida e seria baixa comparada a elas.

A influência desses três parâmetros (29) fica evidente ao observarmos a Figura (1.2.3), onde apresentamos o fator f, calculado de (1.2.25), em função de T a diferentes temperaturas de Debye para as transições de ^{57}Fe de 50 e 54 de 237 Me

83.9 keV do ^{242}Am , cujas energias de recuo são respectivamente 0.195, 0.802 e $1,56 \times 10^{-2}$ eV. Para um dado núcleo observa-se um decréscimo significativo no fator f , tão logo a temperatura exceda θ_D do sólido considerado. Comparando-se cada uma das curvas, verifica-se ainda que a probabilidade do efeito Mössbauer é sempre maior para o ^{57}Fe , não importando se $\theta_D = 100$ ou 250 C. O mesmo já não ocorre para os outros dois isótopos. Embora a energia de recuo assim como da radiação do ^{237}Np seja menor que a do ^{242}Am , o fator f é maior para aquele que apresentar maior temperatura de Debye. Este fato reflete a dependência exponencial do fator f com R, θ_D e T . No caso particular do ^{237}Np e ^{243}Am , cujos valores quer da energia de recuo quer da radiação estão próximos, a variação no parâmetro θ_D passa a ter papel dominante na intensidade do fator f .

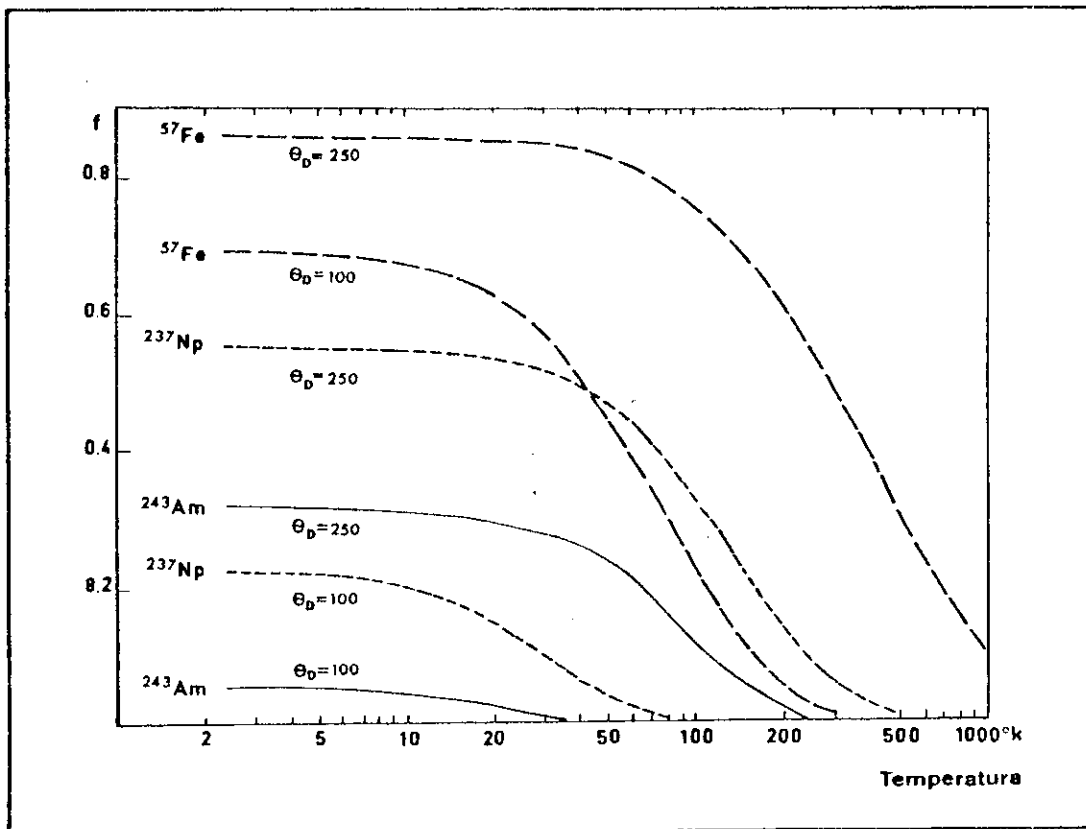


Figura 1.2.3 - Variação do fator f com a temperatura para o ^{57}Fe , ^{237}Np e ^{242}Am .



A equação (1.2.19) nos diz que a probabilidade da emissão ou absorção sem recuo na aproximação harmônica é altamente sensível à distribuição de fonons na região de altas frequências. Por outro lado, é exatamente nesta região que o modelo de Debye fornece uma descrição falha do espectro real do sólido. Uma consequência desse fato é por exemplo a discordância do valor obtido da temperatura de Debye, por meio da espectroscopia Mössbauer, a partir da expressão (1.2.25) em comparação com outras técnicas. Se, para cristais cúbicos monotômicos, o modelo de Debye dá pelo menos uma descrição qualitativamente correta do fator f , essa aproximação tem pouca aplicabilidade na descrição de f em função de T em redes que não tem simetria cúbica ou aquelas que contêm diferentes massas. Entretanto, através de aproximações adequadas as expressões (1.2.26, 27 e 28) podem fornecer uma estimativa razoável.

Um exemplo são os cristais moleculares. Esta estrutura cristalina geralmente não é cúbica e sua cela unitária contém átomos diferentes. Consequentemente, a relação entre os parâmetros dinâmicos Mössbauer torna-se complexa, uma vez que dificilmente obtem-se modelos suficientemente precisos para descrever tais cristais. Entretanto é possível considerar a vibração do átomo ressonante como resultado das vibrações do centro de massa da molécula e daquelas dentro dela.

Frequentemente, as forças intermoleculares são muito mais fracas (tipo Van Der Waals) do que as intramoleculares. Consideram-se então separadamente os modos óticos que correspondem às vibrações intramoleculares de alta frequência e os modos acústicos

ticos que originam-se das ligações intermoleculares. Os primeiros são descritos por uma ou mais frequências que podem ser analisadas por outras técnicas tal como espectroscopia vibracional. Já os últimos são convenientemente descritos pelo espectro de Debye de baixas frequências e podem ser determinados por espectroscopia Raman. Nesse caso, numa primeira aproximação, considera-se que o fator f pode ser escrito na forma $f=f_0 \cdot f_a$, onde f_0 e f_a são respectivamente as probabilidades que as vibrações intra e intermoleculares não sejam excitadas. Uma vez que a quantidade f_0 é suficientemente grande a baixas e médias temperaturas, que são as usuais na espectroscopia Mössbauer, ou seja $f_0 \ll 1$ e depende muito pouco de T , o fator de Debye-Waller é determinado somente pelo espectro de frequência acústico, isto é, pelas vibrações intermoleculares. Sua dependência com a temperatura é dada pelas expressões deduzidas a partir do modelo de Debye (3,2,25), lembrando-se que agora M é a massa efetiva de toda a molécula.

A validade dessa aproximação pode ser ilustrada por vários trabalhos tais com o de Belov et al. (28), que estudaram o espectro de dois tipos de polímeros do ferroceno, assim como pelas medidas do fator f em compostos orgânicos de estanho (30, 31).

Sklyarevskii et al. (28) encontraram um decréscimo considerável no fator f dos átomos de Fe no composto $Pb_2(FeNb)_{65}$, próximo ao seu ponto de transição do estado paraelétrico para o ferroelétrico a 387 K. Dezsi et al. (28), já não observaram nenhum efeito Mössbauer dos átomos de Fe em soluções congeladas dos sais $Fe(ClO_4)_2$ e $FeCl_2$; quando estes estavam próximos ao

ponto da transição de fase de primeira ordem do gelo ($\sim 183\text{K}$). Em ambos os casos a causa para o decréscimo em f foi atribuída ao aumento no deslocamento dos átomos no sólido próximo à temperatura de transição.

Estes três casos ilustram o tipo de informações que se pode obter sobre as propriedades de vibração do núcleo ressonante através do fator de Lamb-Mössbauer. Embora existam relativamente poucos exemplos destas aplicações, vale a pena enfatizar a possibilidade de tais estudos utilizando-se o efeito Mössbauer.

1.3 - INTERAÇÕES HIPERFINAS

As interações eletromagnéticas entre distribuições de cargas eletrônicas e nucleares são conhecidas como interações hiperfinas. A energia associada a elas é da ordem de 10^{-8} eV, isto é, de mesma grandeza da largura do gama nuclear ressonante. Como resultado, três tipos de interações hiperfinas são detectadas com a ajuda da espectroscopia Mössbauer. São elas:

- a interação de monopolo elétrico E0 (interação eletrostática entre a distribuição de carga nuclear e o potencial externo), que originará, como veremos adiante, o deslocamento isomérico;
- a interação de quadrupolo elétrico E2 (interação entre o momento de quadrupolo nuclear e a distribuição não esférica de cargas elétricas externas);
- a interação de dipolo magnético M1 (acoplamento do spin nuclear com o campo magnético H presente no núcleo)

Esquemáticamente o Hamiltoniano pode ser escrito como

$$H \cong H_0 + E0 + E2 + M1 \quad ,$$

onde H_0 representa todos os outros termos no Hamiltoniano do átomo considerado.

Fundamentalmente, todas as aplicações do efeito Mössbauer na Química e Física do estado sólido estão baseadas nas interações hiperfinas do átomo Mössbauer. Vamos portanto começar a discutí-las.

Consideremos um núcleo de raio R e carga Ze uniformemente distribuída, mergulhando numa nuvem eletrônica cuja densidade $\rho_e(\vec{r}_e)$ é constante sobre todo o volume nuclear. A energia de interação eletrostática deste sistema é dada por

$$H_E = \int \rho_N(\vec{r}) V(\vec{r}) d^3r \quad , \quad (1.3.1)$$

onde $\rho_N(\vec{r})$ é a densidade de matéria nuclear no ponto \vec{r} e $V(\vec{r})$ é o potencial criado em \vec{r} pelas cargas elétricas e os ions cristalinos. Se o potencial $V(\vec{r})$ varia suavemente na região onde $\rho_N(\vec{r})$ é diferente de zero, podemos expandí-lo (32) numa série de Taylor em relação a uma origem adequada que escolheremos para ser o centro de simetria da carga nuclear. Assim

$$V(\vec{r}) = V(0) + \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V(0) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} + \dots \quad (1.3.2)$$

Introduzindo (1.3.2) em (1.3.1) e lembrando que

$\int \rho_N(\vec{r}) d^3r = Ze$, obteremos

$$H_E = Ze(0) + \vec{\nabla}V(0) \cdot \int \vec{r} \rho_N(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \int x_i x_j \rho_N(\vec{r}) d^3r + \dots \quad (1.3.3)$$

O primeiro termo em (1.3.3) representa a energia de interação eletrostática dos eletrons e íons com o núcleo, que se comporta como uma carga pontual Ze . Desde que o valor de $ZeV(0)$ é o mesmo quer o núcleo esteja no estado fundamental quer esteja no estado excitado, veremos que para o tipo de cálculo que pretendemos fazer este termo pode ser omitido. O segundo corresponde à interação entre o momento de dipolo $\vec{p} = \int \vec{r} \rho_N(\vec{r}) d^3r$ do núcleo e o campo elétrico externo $\vec{E}(0) = -\vec{\nabla}V(0)$. Este termo é nulo porque os estados nucleares são autoestados do operador paridade e assim o momento de dipolo elétrico nuclear é zero. Além disso, considerações de invariância das forças nucleares quanto à mudança das coordenadas e do tempo levam-nos a concluir que, na expansão (1.3.3), os termos de ordem maior que 3 são iguais a zero (28). Então da expressão acima só nos resta o terceiro termo, que pode ser escrito como a soma de uma componente isotrópica e uma quadrupolar:

$$H'_E = \frac{1}{6} \nabla^2 V(0) \int r^2 \rho_N(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \int (x_i x_j - \frac{r^2}{3} \delta_{ij}) \rho_N(\vec{r}) d^3r \quad (1.3.4)$$

A equação de Poisson (32) nos diz que

$$\nabla^2 V(0) = -4\pi \rho_e(0) = -4\pi e |\psi(0)|^2 , \quad (1.3.5)$$

onde - e $|\psi(0)|^2$ representa a densidade de carga eletrônica no sítio nuclear. Substituindo este resultado no termo isotrópico, obteremos finalmente para (1.3.4).

$$H'_E = \frac{2}{3} \pi e |\psi(0)|^2 \int \rho_N(\vec{r}) r^2 d^3r + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \int (x_i x_j - \frac{r^2}{3} \delta_{ij}) \rho_N(\vec{r}) d^3r . \quad (1.3.6)$$

1.3.1 - Deslocamento isomérico (δ)

O termo isotrópico em (1.3.6) descreve a interação da carga nuclear com a nuvem eletrônica que o cerca. Podemos reescrevê-lo na forma

$$\Delta E = \frac{2\pi}{3} Z e^2 |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle , \quad (1.3.1.1)$$

onde

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int \rho_N(\vec{r}) r^2 d^3r}{\int \rho_N(\vec{r}) d^3r} = \frac{\int \rho_N(\vec{r}) r^2 d^3r}{Z e}$$

é o raio quadrático médio da distribuição de carga nuclear. Como na formulação inicial do problema consideramos que a densidade de $\rho_N(\vec{r})$ é uniforme sobre todo o volume nuclear, podemos escrever ainda que $\rho_N = \frac{3Ze}{4\pi R^3}$ e então

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3}{4\pi R^3} \int r^2 d^3r = \frac{3}{5} R^2 . \quad (1.3.1.2)$$

Substituindo (1.3.1.2) em (1.3.1.1) resultará que

$$\Delta E = \frac{2\pi}{5} Z e^2 R^2 |\psi(0)|^2 \quad . \quad (1.3.1.3)$$

A expressão acima relaciona a energia de interação eletrostática entre a nuvem eletrônica e o núcleo com o raio deste, que em geral é diferente para os diferentes estados de energia nuclear. Consequentemente, a energia do sistema associada a esta interação dependerá, no nosso modelo, do estado de energia do núcleo, se supusermos que a densidade de carga eletrônica é a mesma para todos os níveis de energia considerados.

Examinemos agora o caso da emissão e absorção ressonante do raio gama. De (1.3.1.3) podemos escrever que a energia de radiação E_γ , resultante da transição entre o estado excitado e fundamental do núcleo emissor (ou absorvedor), é

$$E_{\gamma s} = (E_e + \Delta E_e^s) - (E_f + \Delta E_f^s) = E_o + \Delta E^s \quad ,$$

onde

$$\Delta E^s = \Delta_s = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (R_e^2 - R_f^2) |\psi(0)|_s^2 \quad (1.3.1.4)$$

para o emissor e

$$\Delta E^a = \Delta_a = \frac{2\pi Z e^2}{5} (R_e^2 - R_f^2) |\psi(0)|_a^2$$

para o absorvedor. Concluimos que o efeito da interação (1.3.1.4) é dado por um acréscimo de energia Δ à energia de transição E_o (Figura 1.3.1.1). Usamos o índice s e a em (1.3.1.4) porque, na

maioria dos casos, o emissor e o absorvedor são compostos diferentes. Portanto, é de se supor que sejam caracterizados por diferentes densidades eletrônicas.

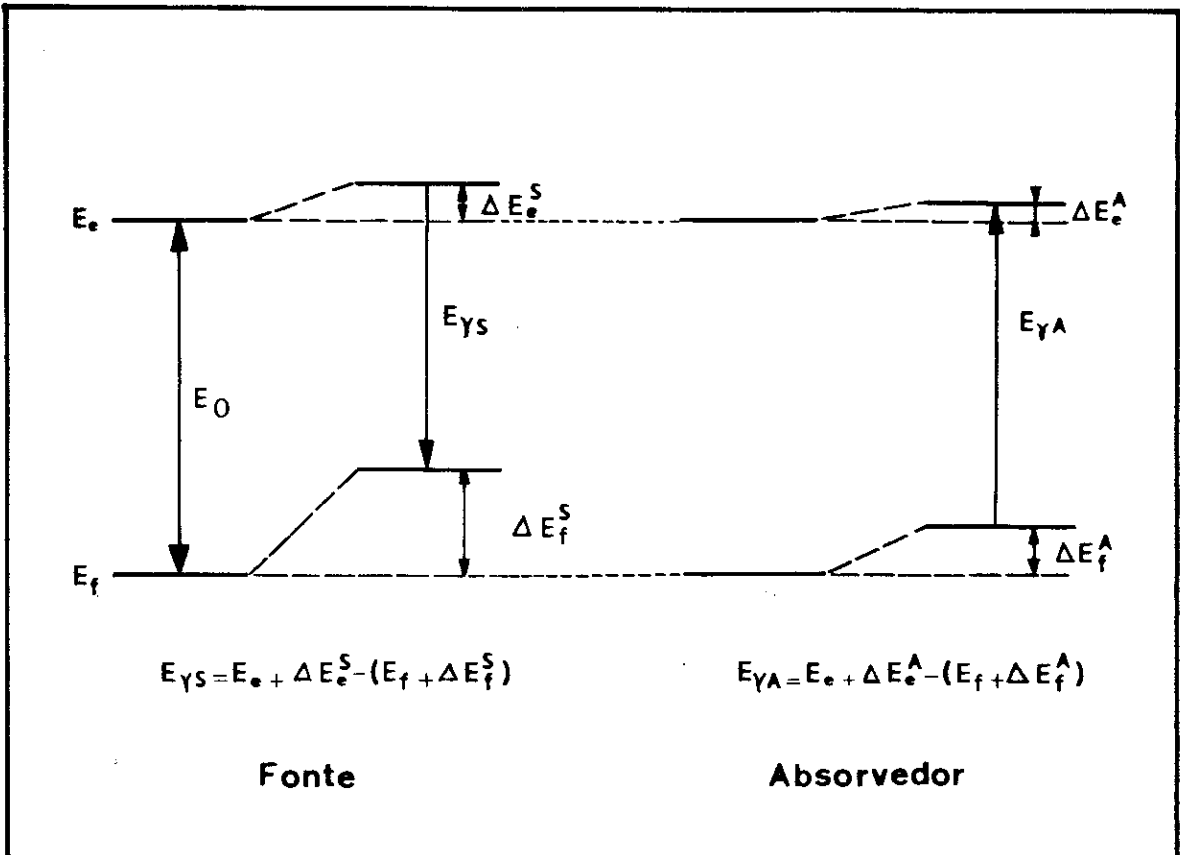


Figura 1.3.1 - Deslocamento isomérico. A energia E_0 refere-se ao núcleo pontual, $E_{\gamma S}$ e $E_{\gamma A}$ ao núcleo de dimensões finitas.

O efeito resultante da diferença de densidade eletrônica no núcleo emissor e absorvedor manifesta-se na espectroscopia Mössbauer através do deslocamento do centro de gravidade do espectro ressonante, dado por

$$\begin{aligned}
 \delta &= E_{\gamma A} - E_{\gamma S} = \Delta_a - \Delta_s \\
 &= \frac{2\pi}{5} Ze^2 (R_e^2 - R_f^2) \{ |\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_s^2 \}
 \end{aligned}$$

ou

$$\delta = \frac{4\pi}{5} z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \{ |\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_s^2 \} , \quad (1.3.1.5)$$

onde usando a aproximação $R_e \approx R_f$ chegamos a $R_e - R_f = 2R \Delta R$.

A diferença δ de energia da radiação γ entre emissor e absorvedor é conhecida como deslocamento isomérico e medida experimentalmente em relação a uma fonte padrão. Como todas as interações hiperfinas, é descrita pelo produto de um fator nuclear e um eletrônico.

Numa primeira aproximação, somente os eletrons s têm probabilidade diferente de zero de estarem presentes no núcleo (28). No entanto, para que possamos usar as funções de onda não relativísticas, devemos introduzir em (1.3.1.5) o fator de correção $S(z)$. Feito isto, obteremos finalmente que

$$\delta = F(Z) \frac{\Delta R}{R} \{ |\psi_s(0)|_a^2 - |\psi_s(0)|_s^2 \} , \quad (1.3.1.6)$$

onde

$$F(Z) = \frac{4\pi}{5} z e^2 R^2 S(Z) , \quad e \quad S(Z) |\psi_s(0)|_a^2 \quad e \quad S(Z) |\psi_s(0)|_s^2$$

são as densidades totais de eletrons s nos núcleos absorvedor e emissor respectivamente. Uma vez que $S(z)$ é conhecido para um bom número de núcleos e δ é obtido experimentalmente, então através da espectroscopia Mössbauer, é possível determinar o produto $(\Delta R/R) \{ |\psi_s(0)|_a^2 - |\psi_s(0)|_s^2 \}$. Desta forma, se as densidades eletrônicas são conhecidas o raio nuclear pode ser calculado e vice-versa. Na prática, o termo nuclear é constante para uma dada transição e portanto o deslocamento isomérico associa-

do a ela é diretamente proporcional à densidade eletrônica, ou seja,

$$\delta = \text{const} \times \{ |\psi_s(0)|_a^2 - |\psi_s(0)|_s^2 \},$$

onde a diferença $\{ |\psi_s(0)|_a^2 - |\psi_s(0)|_s^2 \}$ nos permitirá medir a densidade total de elétrons s no núcleo absorvedor a em relação àquela na fonte s .

Apesar de depender formalmente da ocupação dos orbitais s , no caso da primeira série de transição (ferro), o deslocamento isomérico difere para as diversas configurações d^n . Esta diferença foi interpretada como uma consequência de blindagem dos elétrons $3s$ pela presença de elétrons nos orbitais $3d$. Isto ocorre porque os elétrons $3d$ ocupam uma região limitada ao redor do núcleo, enquanto que os elétrons s espalham-se sobre todo o espaço atômico. Assim ao removermos um elétron d , baixando portanto a carga efetiva do orbital $3d$, a repulsão eletrônica decrescerá, aumentando conseqüentemente a densidade eletrônica no núcleo. Como $\Delta R/R < 0$ para o ^{57}Fe , concluímos que

$$\delta_{\text{Fe}^0(4s^2 3d^6)} < \delta_{\text{Fe}^{3+}(d^5)} < \delta_{\text{Fe}^{2+}(d^6)}$$

Quando fonte e absorvedor são mantidos a diferentes temperaturas, uma outra contribuição para o deslocamento relativo das linhas de emissão e absorção deve ser considerada. Este termo, Efeito Doppler de segunda ordem, resultante da variação da energia de recuo com a temperatura (11), é dado por

$$\frac{1}{E_0} \frac{\partial E_0}{\partial T} = \frac{1}{2c^2} \frac{\partial \langle v_a^2 \rangle}{\partial T} ,$$

onde $E_0 = 14.4 \text{ keV}$ e $\langle v_a^2 \rangle$ é a velocidade quadrática média do núcleo no absorvedor, ou por

$$\frac{1}{E_0} \frac{\partial E_0}{\partial T} = \frac{C_V}{2M C^2}$$

se supuzermos harmônicas as forças da rede. Nesta equação, M é a massa atômica e C_V o calor específico por átomo, a volume constante. Observando tais expressões, verifica-se que o efeito Doppler de segunda ordem é escrito em termos de grandezas, que descrevem o estado vibracional do núcleo absorvedor. Assim como o fator f , este coeficiente pode nos dar também informações sobre a dinâmica da rede onde está confinado o átomo Mössbauer.

1.3.2 - Interação de Quadrupolo

O termo quadrupolar em (1.3.6) ,

$$H_Q = \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} Q_{ij} , \quad (1.3.2.1)$$

descreve a interação de quadrupolo elétrico resultante do acoplamento entre o momento de quadruplo Q do núcleo e o gradiente de campo elétrico q , criado no sítio nuclear pelas distribuições assimétricas de cargas eletrônicas e pontuais da rede. É o termo que fornece a maior contribuição de H_E^1 e dá origem ao chamado desdobramento quadrupolar dos níveis de energia dos estados nucleares.

O gradiente de campo elétrico é um tensor simétrico 3x3 cujas componentes V_{xx} , V_{xy} , etc ... são definidas na base cartesiana como:

$$V_{ij} = - \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \quad . \quad (1.3.2.2)$$

Escolhendo-se entretanto um sistema adequado de eixos, é possível diagonalizá-lo, ou seja, definiremos o tensor gradiente de campo elétrico num sistema de eixos principais tal que $\frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} = 0$ se $x_i \neq x_j$. Como resultado, este tensor passa a ter somente duas componentes independentes. Concluimos isto baseados na equação (1.3.5). Já sabemos que $|\psi(0)|^2$ é diferente de zero unicamente para os eletrons s e $p_{1/2}$. Estes eletrons, no entanto, têm uma distribuição de carga esfericamente simétrica relativa ao núcleo e como resultado não contribuem para H_Q . Assim, desde que os eletrons que produzem o gradiente de campo não penetram no volume nuclear, obteremos conseqüentemente que

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (1.3.2.3)$$

onde V_{xx} , V_{yy} e V_{zz} são os gradientes de campo medidos no ponto $\vec{r} = 0$. Portanto, uma vez que o tensor GCE é diagonal e de traço nulo, somente dois parâmetros são necessários para determinar completamente suas componentes.

Estes parâmetros são usualmente definidos como

$$q = \frac{V_{zz}}{e} \quad , \quad (1.3.2.4)$$

que chamaremos de gradiente de campo elétrico, e

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad (1.3.2.5)$$

o parâmetro de assimetria. Por convenção escolheremos V_{xx} , V_{yy} e V_{zz} de tal forma que

$$|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$$

tornando deste modo $0 < \eta < 1$.

As contribuições para o gradiente de campo elétrico na região nuclear originam-se essencialmente de duas fontes: das camadas eletrônicas de valência e das cargas iônicas da rede cristalina. As camadas cheias internas, cuja simetria é esférica, podem contribuir quando são polarizadas. Este efeito acontece devido à interação dos elétrons de valência com aquelas camadas mais internas do átomo, ocasionando por repulsão sua deformação. A intensidade maior ou menor de tais fontes para a existência de um GCE no núcleo dependerá do tipo de sólido considerado. Para os elementos de transição, por exemplo, a contribuição dominante virá das camadas de valência.

A densidade de carga nuclear $\rho_N(\vec{r})$ é definida (33) como

$$\rho_N(\vec{r}) = \langle \psi_{I m \alpha}(r_1, \dots, r_a) | \sum_{k=1}^Z e_k \delta(r - r_k) | \psi_{I m \alpha}(r_1, \dots, r_a) \rangle = \sum_{K=1}^Z e |\psi_{I m \alpha}(r_1, \dots, r_a)|^2,$$

onde $\psi_{I m \alpha}$ é a função de onda do núcleo, I o seu spin, m os au-

tovalores do operador I_z , α o conjunto de números quânticos necessários para caracterizar completamente seu estado e r_1, \dots, r_a os vetores posição dos nucleons. Levando-se em conta esta definição, podemos escrever o tensor momento de quadrupolo Q_{ij} na forma

$$Q_{ij} = \langle I m \alpha | \sum_{k=1}^Z (3x_k^i x_k^j - r_k^2 \delta_{ij}) | I m \alpha \rangle, \quad (1.3.2.6)$$

onde $|I m \alpha\rangle$ é a função de onda na representação de spin. Para um dado estado nuclear de spin I , pode-se mostrar pelo teorema de Wigner-Eckart para tensores simétricos que a correspondência entre os elementos de matriz (1.3.2.6) para os argumentos \vec{r} e \vec{I} é dada por

$$\langle I m \alpha | \sum_{k=1}^Z (3x_k^i x_k^j - r_k^2 \delta_{ij}) | I m \alpha \rangle = C \langle I m \alpha | 3 \frac{\hat{I}_i \hat{I}_j + \hat{I}_j \hat{I}_i}{2} - \hat{I}^2 \delta_{ij} | I m \alpha \rangle. \quad (1.3.2.7)$$

De acordo com a convenção, definiremos o momento de quadrupolo nuclear Q como o valor médio da componente Q_{33} do tensor Q_{ij} , calculado no estado $I_z = I$,

$$Q = \langle I I \alpha | \sum_{k=1}^Z (3z_k^2 - r_k^2) | I I \alpha \rangle$$

ou

$$Q = \langle I I \alpha | \sum_{k=1}^Z r_k^2 (3\cos^2\theta_k - 1) | I I \alpha \rangle, \quad (1.3.2.8)$$

Pode-se mostrar, na integração do termo angular em (1.3.2.8), que $Q \neq 0$ somente no caso em que $I \geq 1$. Isto porque núcleos com $I = 0$ ou $I = 1/2$ são esfericamente simétricos e nes

te caso $Q = 0$. O momento de quadrupolo então refletirá a não esfericidade da distribuição de carga nuclear. Utilizando a igualdade (1.3.2.7) podemos escrever ainda

$$Q = C \langle II \alpha | 3 \hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 | II \alpha \rangle,$$

resultando então que

$$C = \frac{Q}{I(2I-1)} .$$

Substituindo este valor em (1.3.2.6), o tensor Q_{ij} passa a ser escrito como:

$$Q_{ij} = \frac{e Q}{I(2I-1)} \langle Im \alpha | 3 \frac{\hat{I}_i \hat{I}_j + \hat{I}_j \hat{I}_i}{2} - \hat{I}^2 \delta_{ij} | Im \alpha \rangle. \quad (1.3.2.9)$$

Introduzindo o resultado acima em (1.3.2.1) e levando-se em consideração que o tensor V_{ij} é diagonal, obteremos.

$$\hat{H}_Q = \frac{e Q}{2I(2I-1)} \{ V_{xx} \hat{I}_x^2 + V_{yy} \hat{I}_y^2 + V_{zz} \hat{I}_z^2 \}. \quad (1.3.2.10)$$

Utilizando os operadores I_+ e I_- (34) e as definições (1.3.2.4 e 5) em (1.3.2.0) podemos finalmente escrever que o Hamiltoniano de interação entre o momento de quadrupolo Q de um nível nuclear de spin I ($I > 1$) e o gradiente de campo elétrico será:

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q C}{4I(2I-1)} \{ 3 \hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \}. \quad (1.3.2.11)$$

A solução mais simples de (1.3.2.11) ocorre quando o gradiente de campo elétrico tem simetria axial. Neste caso $V_{xx} = V_{yy}$ ou seja, $\eta = 0$. A matriz de interação H_Q é então dia

gonal e seus elementos são dados por

$$\langle I m' | \hat{H}_Q | I m \rangle = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \{ 3 m^2 - I(I+1) \} \delta_{M', M} . \quad (1.3.2.12)$$

Os autovalores de energia da interação quadrupolar atuarão como perturbação dos níveis nucleares. No caso de GCE apresentar simetria axial obteremos diretamente de (1.3.2.16) a solução

$$E_{I,Q} = \frac{c_q^2 Q}{4I(2I-1)} \{ 3m^2 - I(I+1) \} . \quad (1.3.2.13)$$

Na expressão acima o número quântico m está elevado ao quadrado. Isto significa que os estados cujos m 's diferem unicamente no sinal permanecerão degenerados. Aplicando o resultado anterior para o ^{57}Fe , obteremos que o estado fundamental, cujo $I_f = 1/2$, não sofre desdobramento pelos motivos já discutidos. Mas seu primeiro estado excitado, com $I = 3/2$, apresenta dois estados duplamente degenerados, são eles: $|3/2, \pm 3/2\rangle$ e $|3/2, \pm 1/2\rangle$, com perturbações de energias $E_Q(\pm 3/2) = e^2 q Q / 4$ e $E_Q(\pm 1/2) = e^2 q Q / 4$ respectivamente, correspondendo a um desdo-

$$\Delta E_Q = \frac{e^2 q Q}{2} . \quad (1.3.2.14)$$

No caso geral, $\eta \neq 0$, e a matriz de interação H_Q , além dos termos (1.3.2.12), conterá elementos não diagonais (34) dados por

$$\langle I m' | \hat{I}_{\pm}^2 | I m \rangle = \sqrt{[I(I+1) - m(m\pm 1)] [I(I+1) - (m\pm 1)(m\pm 2)]} \delta_{m, m\pm 2} \quad (1.3.2.15)$$

A matriz resultante calculada para $I = 3/2$ entre os estados $|3/2, m\rangle$ tem então a forma

$$\langle \frac{3}{2} | \hat{H}_Q | \frac{3}{2} \rangle = \frac{e^2 q Q}{4} \begin{matrix} m_I^* & \frac{3}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{3}{2} \\ \frac{3}{2} & \left[\begin{array}{cccc} 1 & 0 & \eta/\sqrt{3} & 0 \\ 0 & -1 & 0 & \eta/\sqrt{3} \\ \eta/\sqrt{3} & 0 & -1 & 0 \\ 0 & \eta/\sqrt{3} & 0 & 1 \end{array} \right] & & & \\ \frac{1}{2} & & & & \\ -\frac{1}{2} & & & & \\ \frac{3}{2} & & & & \end{matrix} , \quad (1.3.2.16)$$

e a equação secular associada a ela é do tipo

$$E^2 - 1 + \eta^2/3 = 0 ,$$

cuja solução fornece

$$E_Q (\pm 3/2) = \frac{e^2 q Q}{4} (1 + \eta^2/3)^{1/2} , \quad (1.3.2.17)$$

$$E_Q (\pm 1/2) = - \frac{e^2 q Q}{4} (1 + \eta^2/3)^{1/2} ,$$

corresponde a um desdobramento de

$$\Delta E_Q = \frac{e^2 q Q}{4} \left\{ 1 + \frac{\eta^2}{3} \right\}^{1/2} . \quad (1.3.2.18)$$

Devido às leis de conservação do momento angular e da paridade (28), somente transições entre os níveis de energias cujos $\Delta m = 0, \pm 1$ têm probabilidade de ocorrer. Assim, no caso do ^{57}Fe onde $I_e = 3/2$ e $I_f = 1/2$, seu espectro consistirá de duas componentes correspondendo às transições $\pm 3/4 \longrightarrow \pm 1/2$

chamada de transição Π e $\pm 1/2 \longrightarrow \pm 1/2$, conhecida como transição σ (Figura 1.3.2.1a). Deste modo, o efeito da existência de um gradiente de campo elétrico no sítio nuclear é remover parcialmente a degenerescência do estado $I = 3/2$ e, como resultado, observamos duas linhas no espectro de absorção do ^{57}Fe (Figura 1.3.2.1b), cuja separação em energia é dada por (1.3.2.14 e 18).

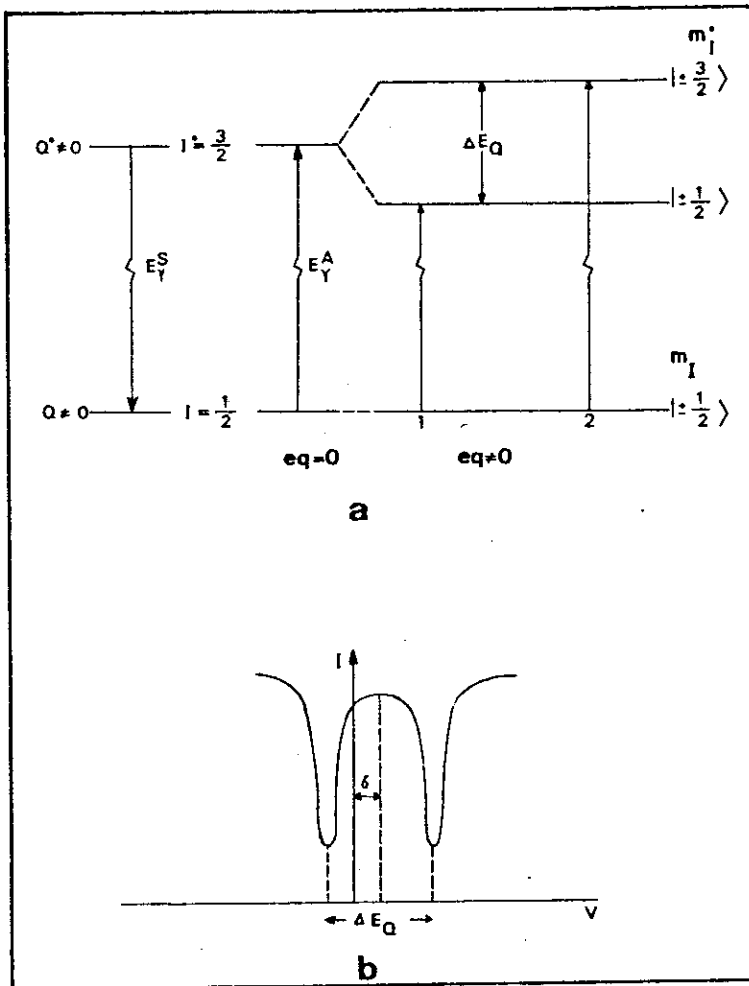


Figura 1.3.2.1 - Interação Quadrupolar: a, Efeito do GCE sobre os níveis nucleares $I^* = \frac{3}{2}$ e $I = \frac{1}{2}$ ($\delta = 0$ mm/s) e b, espectro resultante com $\delta \neq 0$ mm/s .

1.3.3 - Interação Magnética

Outra das interações hiperfinas observadas na espectroscopia Mössbauer é devida à existência de um campo magnético não nulo na região nuclear. Ele pode ser gerado por uma fonte externa (H_{ext}) ou pode estar associado à presença de elétrons desemparelhados (H_{hf}) na vizinhança do núcleo.

O campo magnético hiperfino H_{hf} , frequentemente denominado de campo interno, é composto por três termos (35). A primeira destas contribuições relaciona-se com o movimento orbital dos elétrons e é dada por

$$H_L = - 2 \mu_\beta \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle L \rangle , \quad (1.3.3.1)$$

onde $\langle L \rangle$ é o momento angular orbital, $\mu_\beta = e\hbar/2mc$ é o magneton de Bohr e $\langle 1/r^3 \rangle$ é o valor esperado do inverso do cubo da distância entre o elétron considerado e o núcleo, calculado em relação a função de onda orbital.

O segundo termo é o campo magnético dipolar induzido no sítio nuclear pelo momento magnético $\vec{\mu}_s = - 2\mu_\beta \vec{s}$ associado aos elétrons externos, e tem a forma

$$H_D = - 2 \mu_\beta \left\langle \frac{3\vec{r}(\vec{s} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{s}}{r^3} \right\rangle \quad (1.3.3.2)$$

O último e geralmente mais importante é o termo de contato de Fermi, que consiste no acoplamento direto dos elétrons \underline{s} , não emparelhados, com o núcleo e é escrito como

$$H_F = - \frac{16\pi}{3} \mu_B \langle \sum (\rho_{\uparrow}(0) - \rho_{\downarrow}(0)) \rangle , \quad (1.3.3.3)$$

onde $\rho_{\uparrow}(0)$ e $\rho_{\downarrow}(0)$ são respectivamente as densidades de elétrons no núcleo com spin "up" e spin "down" e o somatório estende-se sobre todas as camadas s do átomo. Isto porque os orbitais s cheios podem também contribuir para o termo de contato, devido ao efeito de polarização causado pelas camadas de valência d ou f . A interação de um elétron d polarizado com um elétron s de spin paralelo é atrativa e repulsiva no caso de elétrons s de spin oposto. Como resultado, $\rho_{\uparrow}(0) \neq \rho_{\downarrow}(0)$ e os termos no somatório (35) associados aos elétrons emparelhados não se cancelam.

Podemos então dizer que, na ausência de um campo externo, o campo efetivo agindo no sítio nuclear é a soma dessas três contribuições. A interação deste campo com o momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$ do núcleo dá origem à interação de dipolo magnético descrita pelo Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} = - g_i \mu_N \vec{I} \cdot \vec{H} , \quad (1.3.3.4)$$

onde μ_N é o magneton nuclear ($e\hbar/2Mc$), \vec{I} é o spin nuclear e g_i é o fator g associado ao estado nuclear i [$g_i = \mu/(I\mu_N)$].

A contribuição da interação magnética aos níveis de energia nuclear é

$$E_m = - \frac{\mu H m_I}{I} = - g_i \mu_N H m_I . \quad (1.3.3.5)$$

O campo magnético desdobra então cada nível de energia

de spin I em $(2I+1)$ subestados equidistantes, removendo totalmente a degenerescência de spin de cada nível nuclear. Uma vez que as transições obedecem às regras de seleção $\Delta m = 0, \pm 1$, observamos o aparecimento de seis linhas de ressonância no espectro Mössbauer do ^{57}Fe (figura 1.3.3.1).

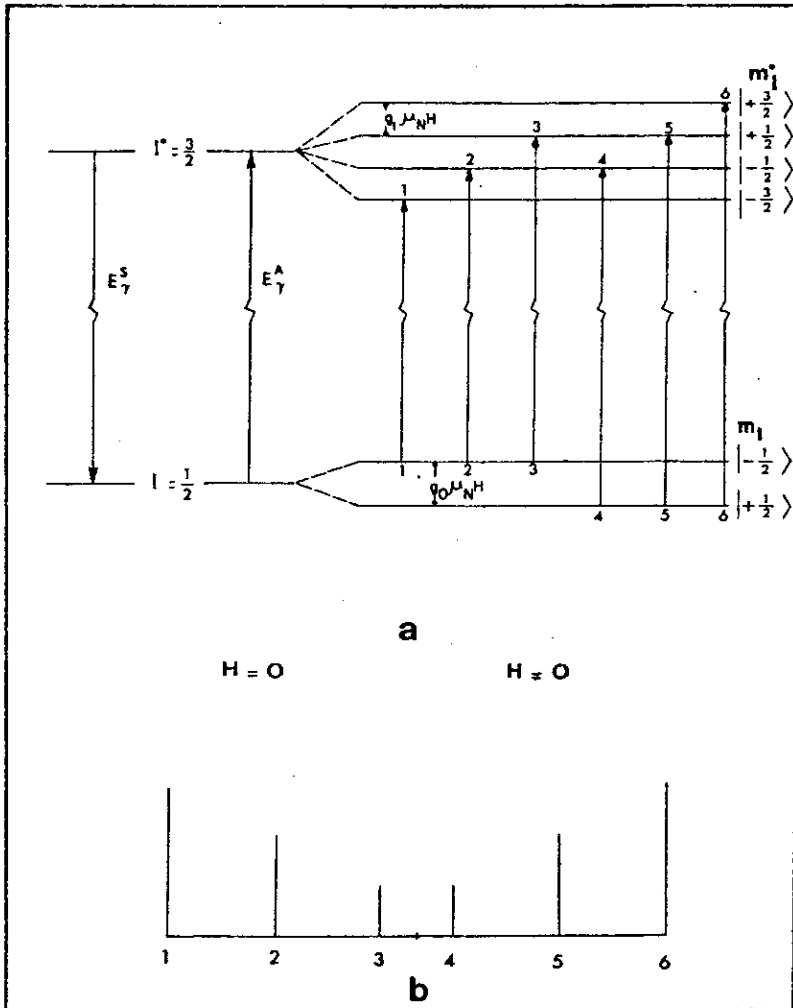


Figura 1.3.3.1 - Interação Magnética: a, desdobramento dos níveis nucleares $I^* = \frac{3}{2}$ e $I = \frac{1}{2}$ sob o efeito de um campo magnético ($\delta = 0$ mm/s e eq. = 0) e b, a intensidade relativas das linhas num policristal.

1.3.4 - Intensidade Relativa das Linhas de Absorção

A intensidade das linhas é determinada pela probabilidade de transição $P_{L,\Delta m}$, calculada entre os vários subestados de energia e escrita como o produto dos coeficientes de Clebsch-Gordan apropriados e um termo angular $(H)_{Lm}(\theta)$ descrevendo a probabilidade de radiação numa direção θ do vetor de onda do raio gama em relação ao eixo principal do campo magnético ou do tensor gradiente de campo elétrico:

$$P_{L,\Delta m} = |C(m_e, m_f)|^2 (H)_{L,m}(\theta) \quad , \quad (1.3.4.1)$$

onde

$$|C(m_e, m_f)|^2 = \langle I_e I_f m_e m_f | I_e I_f L \Delta m \rangle^2 \quad , \quad (1.3.4.2)$$

$\Delta m = m_e - m_f$ e $L = I_e + I_f, \dots, |I_e - I_f|$. Como, para o ^{57}Fe , $I_e = \frac{3}{2}$ e $I_f = \frac{1}{2}$, resultará que $L = 1$ ou 2 . Experimentalmente verificou-se que a transição $\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ para este isótopo (28) faz-se basicamente para $L = 1$, ou seja, pela transição de dipolo magnético M_1 . Neste caso o fator angular é dado por

$$(H)(\theta) = 1 + \frac{1}{4} (3\Delta m^2 - 2)(3 \cos^2 \theta - 1) \quad , \quad (1.3.4.3)$$

onde devido ao caráter da transição, Δm está restrito a 0 e ± 1 e os coeficientes de Clebsch-Gordan normalizados serão

$$\begin{aligned} \langle \frac{3}{2} \frac{1}{2} \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right. 1 \pm 1 \rangle &= 1, \\ \langle \frac{3}{2} \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right. 1 0 \rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} \quad \text{e} \quad (1.3.4.4) \\ \langle \frac{3}{2} \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right. 1 \pm 1 \rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}}. \end{aligned}$$

Na Tabela 1 mostramos os resultados para o espectro magnético de policristais. Nesse caso devemos calcular a média de $\langle H \rangle (\theta)$ para todos os valores possíveis de θ . Uma vez que $\langle H \rangle (\theta)$ tem o mesmo valor médio para todas as transições permitidas, podemos observar que a distribuição de intensidades das diversas linhas é dada pelos quadrados dos coeficientes de Clebsch-Gordan. Se quizéssemos generalizar deveríamos incluir em (1.3.4.1) o fator de Debye-Waller $f(\theta)$. Como resultado, para as mostras policristalinas, teríamos de calcular a média sobre o produto $\langle H \rangle (\theta) f(\theta)$. Nossos cálculos foram feitos para o caso de $f(\theta) = \text{constante}$, ou seja considerando-o isotrópico.

No caso da interação quadrupolar (1.3.2.1) devemos lembrar que θ em (1.3.4.3) define agora a direção do vetor de onda em relação ao tensor gradiente de campo elétrico. A probabilidade de transição é obtida de (1.3.4.1), somando-se simplesmente $P_{L, \Delta m}$ sobre todas as componentes degeneradas Δm de cada linha ressonante. Utilizando-se a tabela 1 obteremos para

$$P \left\{ \frac{3}{2} \pm \frac{3}{2} \longrightarrow \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\} = \frac{3}{2} (1 + \cos^2 \theta)$$

e para

$$P\left\{\frac{3}{2} \pm \frac{1}{2} \longrightarrow \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\right\} = 1 + \frac{3}{2} \text{sen}^2 \theta$$

Lembrando-se ainda que $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ e $\langle \text{sen}^2 \theta \rangle = 2/3$, concluimos que em policristais as intensidades relativas das duas linhas resultantes são 1:1,

Tabela 1.3.4.1 - Probabilidades relativas para transição dipolar 3/2, 1/2 em policristais.

m_e	m_f	Δm	$C(m_e, m_f)$	$H(\theta)$	Intensidades relativas
$+\frac{3}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	1	$\frac{3}{4}(1+\cos^2 \theta)$	3
$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	0	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\frac{3}{2} \text{sen}^2 \theta$	2
$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	-1	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\frac{3}{4}(1+\cos^2 \theta)$	1
$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	+1	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\frac{3}{4}(1+\cos^2 \theta)$	1
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\frac{3}{2} \text{sen}^2 \theta$	2
$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	1	$\frac{3}{4}(1+\cos^2 \theta)$	3

1.3.5 - Interações Magnética e Quadrupolar Combinadas

Em geral, os três tipos de interações hiperfinas discutidas aqui ocorrem simultaneamente e o Hamiltoniano total será simplesmente a soma dos Hamiltonianos de interação quadrupolar e magnética mais o termo da expressão (1.3.1.6). No sistema de eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico (Figura 1.3.5.1).

o Hamiltoniano geral de interação combinada é escrito

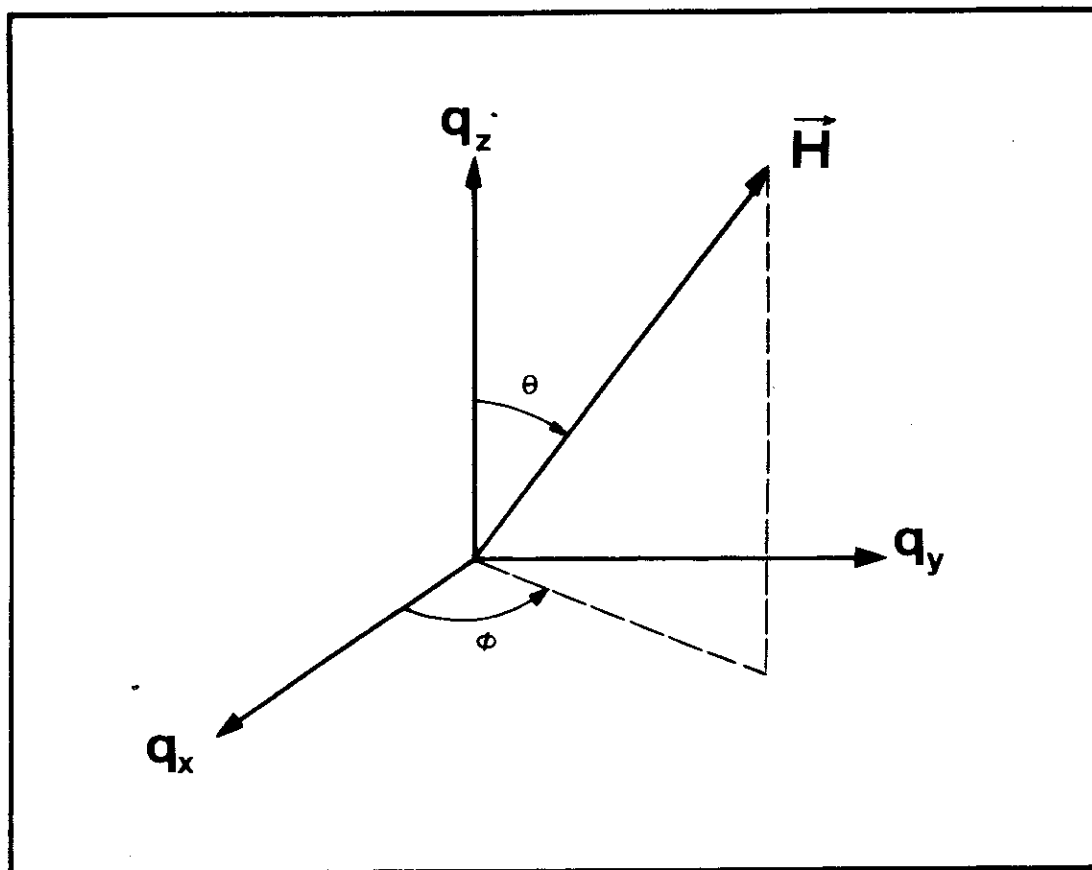


Figura 1.3.5.1 - Orientação de H em relação aos eixos principais do gradiente de campo elétrico.

$$\mathcal{H} = \Delta E + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ 3 \hat{I}_Z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 - \hat{I}_-^2) \right\} - g_i \mu_N H \{ \hat{I}_Z \cos \theta + (\hat{I}_X \cos \varphi + \hat{I}_Y \sin \varphi) \sin \theta \}, \quad (1.3.5.1)$$

onde os ângulos de Euler θ e φ definem a orientação do campo magnético efetivo no sistema de eixos principais do tensor GCE.

A interação do monopolo elétrico ΔE , que origina o deslocamento isomérico δ , desloca simplesmente o espectro de ressonância como um todo, por um valor constante de energia. Entretanto, tanto a interação quadrupolar quanto a magnética apresen

tam dependência angular e conseqüentemente é de se esperar que, quando combinadas, a interpretação do espectro resultante seja bem mais complexa.

A determinação dos autovalores de energia e das intensidades das transições a partir do Hamiltoniano (1.3.5.1) em geral não tem solução analítica. O problema é no entanto simplificado se a interação do quadrupolo elétrico é pequena comparada a interação magnética. Neste caso, a primeira pode ser tratada como uma perturbação (36) e os autovalores da equação (1.3.5.1) são escritos nesta aproximação como

$$e^2qQ \ll g_i \mu_N H_{ef} = [3m_I^2 - I(I+1)] [3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\psi], \quad (1.3.5.2)$$

enquanto as intensidades relativas ao espectro resultante permanecem iguais àquelas de um espectro magnético puro. Se além disso o gradiente de campo elétrico for axialmente simétrico e seu eixo principal fizer um ângulo θ com o eixo magnético (36), os autovalores de energia serão dados por:

$$E_{m_I} = -g_i \mu_N H_{ef} m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \frac{e^2qQ}{4} \cdot \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \quad (1.3.5.3)$$

A Figura 1.3.5.2 ilustra este último caso.

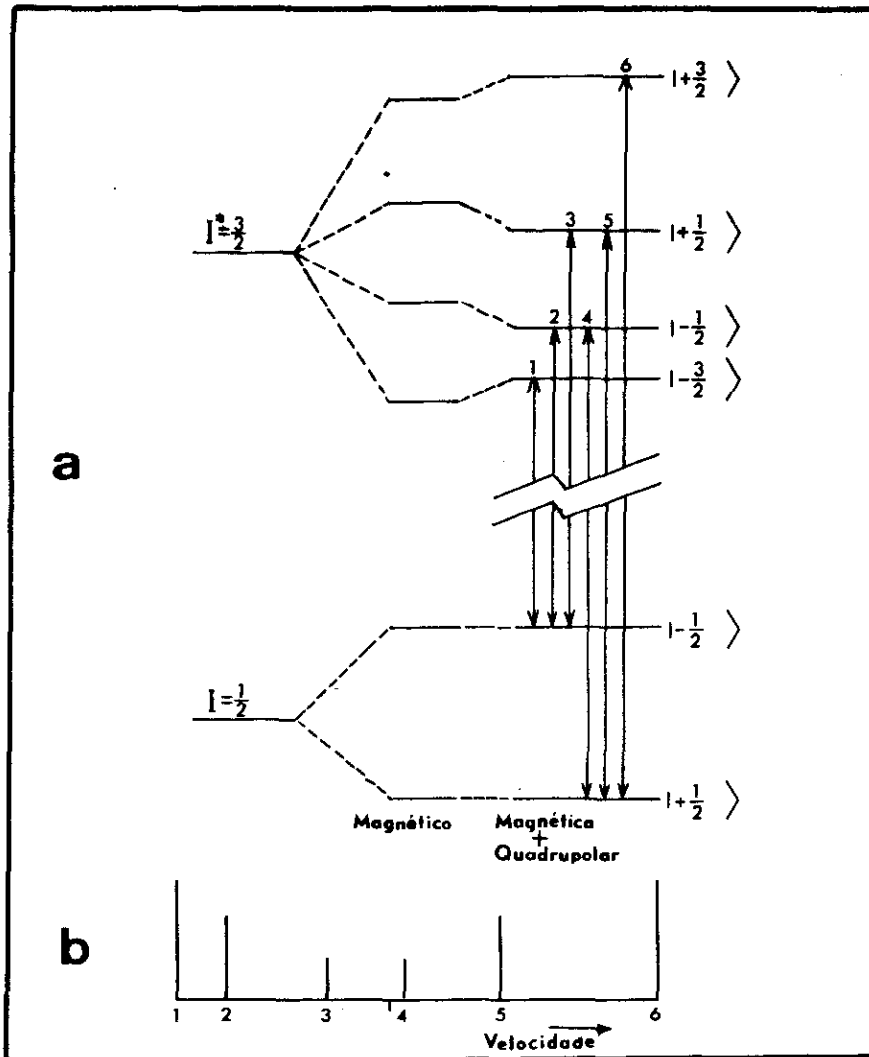


Figura 1.3.5.2 - Interação Magnética e Quadrupolar combinadas:
(a) desdobramento dos níveis nucleares $I^* = 3/2$ e $I = 1/2$ ($\delta = 0$ mm/s) e (b) intensidade relativa das linhas.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - INTRODUÇÃO

O efeito Mössbauer, como já foi dito, consiste na emissão sem recuo de raios gama, seguido por sua subsequente reabsorção ressonante sem recuo por um núcleo no seu estado fundamental. Como em outros processos ressonantes, sua observação é determinada pela superposição entre as linhas de distribuição de energia do emissor e absorvedor. Vamos considerar agora mais detalhadamente este processo, através da apresentação das três expressões que mais caracterizam o mecanismo da ressonância Mössbauer, na geometria de transmissão.

Quando discutimos um fenômeno de ressonância, a primeira coisa que nos vem à mente é a imagem da coincidência, isto é, a ocorrência de um evento que gerará a ocorrência de outro somente porque existe um mecanismo sincronizado de qualquer espécie entre eles. Em nosso caso particular será a energia, pois teremos de um lado o núcleo decaindo do seu primeiro estado excitado para o estado fundamental (emissor-fonte) e do outro um núcleo idêntico pronto a executar o processo inverso (absorvedor). Assim, a participação da fonte na situação descrita acima ficará completamente caracterizada por sua distribuição de energia ao redor de E_0 (Figura 1.1.2), isto é, o número de transições $N(E)$ com energia entre $(E - E_0)$ e $(E - E_0 + dE)$, cujo perfil é uma lorentziana e é dada pela relação de Breit-Wigner (37),

$$N(E) dE = \frac{f_s \Gamma_s}{2\pi} \frac{dE}{(E-E_0)^2 + (\Gamma_s/2)^2}, \quad (2.1.1)$$

onde f_s e Γ_s são a probabilidade de emissão sem recuo e a largura natural da fonte, respectivamente. A seção de choque $\sigma(E)$ descreverá o processo de absorção, uma vez que ela expressa a probabilidade que o raio γ de uma dada energia tem de ser absorvido ressonantemente no efeito Mössbauer. Do mesmo modo podemos escrevê-la como

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{(\Gamma_a/2)^2}{(E-E_0)^2 + (\Gamma_a/2)^2}, \quad (2.1.2)$$

onde Γ_a é a largura Heisenberg e σ_0 a seção de choque efetiva dada por

$$\sigma_0 = 2\pi\lambda^2 \frac{2I_e + 1}{2I_f + 1} \frac{1}{1 + \alpha},$$

onde λ , I_e e I_f são respectivamente o comprimento de onda da radiação, os números quânticos de spin nuclear dos estados excitado e fundamental, e α é o coeficiente de conversão interna. Finalmente, Margulies e Ehrman (38) considerando $\Gamma_a = \Gamma_s = \Gamma$ e a espessura tanto da fonte como do absorvedor tendendo a zero, resolveram a equação (36) que descreve o resultado do processo ressonante. A partir destas aproximações encontraram

$$I(\xi) = \frac{\Gamma_r}{2\pi} \frac{1}{(\xi-E_0)^2 + (\Gamma_r/2)^2}, \quad (2.1.3)$$

cuja forma é uma lorentziana de largura Γ_r igual à soma das larguras de emissão e absorção, ou seja $\Gamma_r = \Gamma_a + \Gamma_s = 2\Gamma$ e obedece à condição de normalização $\int_0^\infty I(\xi) d\xi = 1$. Para núcleos da fonte e absorvedor em diluição infinita num meio ideal, $\Gamma_a = \Gamma_s = \Gamma_0$ (largura natural de linha ou Heisenberg), logo $\Gamma_r = 2\Gamma_0$. Na prática, no entanto, isto não ocorre devido a desvios que causam alargamento de linha tais como efeitos de quadrupolo determinados por imperfeições na rede. Consequentemente $\Gamma_a \neq \Gamma_s \neq \Gamma_0$.

A equação (2.1.3) expressa o decréscimo na transmissão, em relação ao deslocamento ξ entre a distribuição máxima de energia da fonte e absorvedor, causado pela diferença das matrizes onde estão localizados os núcleos Mössbauer destes dois sistemas. Contudo, tal deslocamento pode ser controlado movendo-se a fonte em relação ao absorvedor com uma velocidade v . O efeito Doppler dado por

$$\xi = \left(\frac{v}{c}\right) E_\gamma \quad (2.1.4)$$

nos diz que nesse caso a radiação gama terá sua energia aumentada ou diminuída conforme o núcleo emissor esteja se aproximando ou afastando do núcleo absorvedor.

Assim, quando as energias da radiação E_γ para fonte e absorvedor se igualarem para uma dada velocidade, a absorção ressonante será máxima. Qualquer acréscimo ou decréscimo em v implicará somente na diminuição da absorção até atingir-se a extremos onde nenhuma ressonância se observará.

Desse modo, o princípio básico de obtenção do espectro

Mössbauer é registrar a transmissão de raios gama de uma fonte, através do absorvedor, em função da velocidade Doppler, que criará e destruirá a condição de ressonância em todo o intervalo de interesse (Figura 2.1.1)

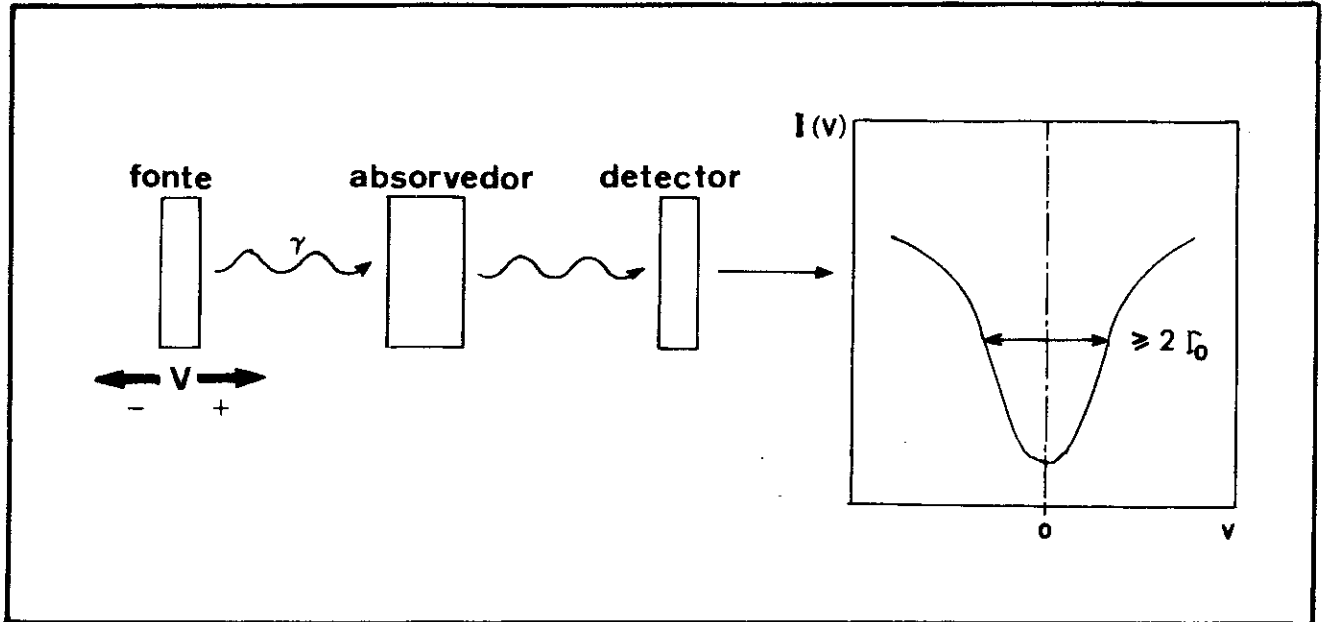


Figura 2.1.1 - Princípio experimental da Espectroscopia Mössbauer na geometria de transmissão.

A intensidade de absorção máxima está associada principalmente à $\sigma(E)$, à espessura e ao fator f do absorvedor. Contudo, assim como existe absorção ressonante, existem também outros processos competitivos não ressonantes, tais como o espalhamento Compton, que podem causar um aumento da radiação "back-ground". Isto impõe por exemplo um limite efetivo na espessura do absorvedor. Na Figura 2.1.2, mostramos os vários fatores que influenciam o espectro de transmissão.

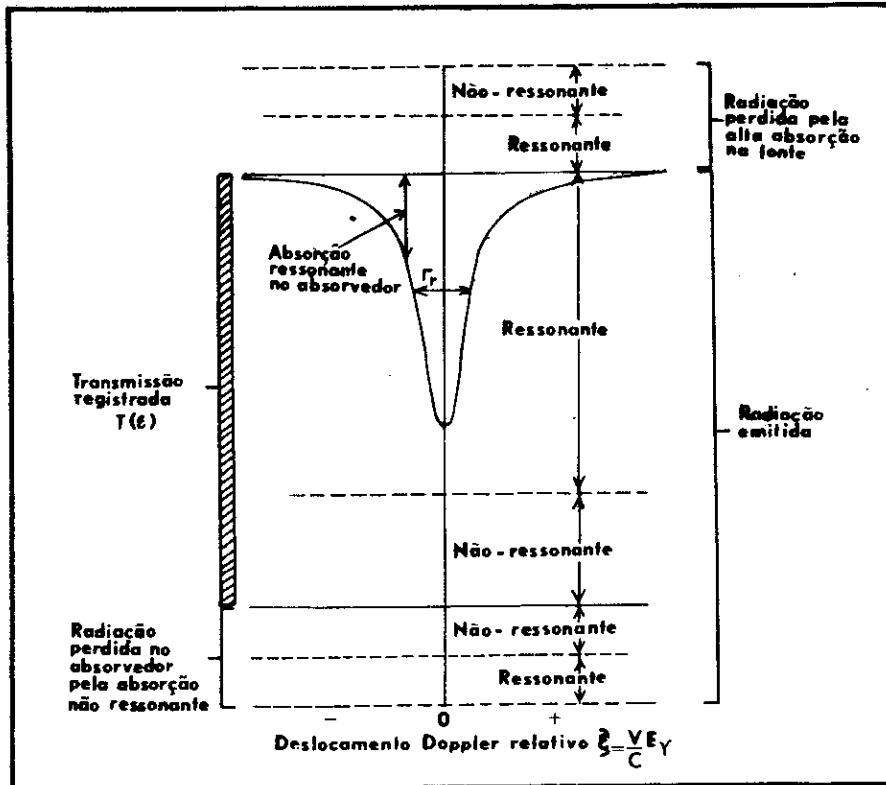


Figura 2.1.2 - Espectro Mössbauer e os fatores que o afetam.

2.2 - PRINCÍPIO DO ESPECTRÔMETRO MÖSSBAUER

O espectrômetro utilizado neste trabalho foi do tipo convencional, consistindo de um sistema de modulação de energia e de um sistema de aquisição de dados.

O sistema de modulação de energia gama é constituído basicamente de três partes: unidade controle, o transdutor eletromagnético de velocidade Mössbauer, que formam o sistema "driving" (Mod. 250/350 MWE) e o gerador de função (Mod.FG-350-MWE).

A modulação de energia do foton é realizada pelo deslocamento da fonte em relação ao absorvedor. A fonte está presa ao

transdutor que se movimenta comandado pela unidade de controle.

O transdutor de velocidade Mössbauer é baseado no princípio de dois alto-falantes mecanicamente acoplados (bobinas motora e sensora). A bobina motora causa o movimento nos elementos do transdutor e a sensora, rigidamente ligada a ela por um tubo conector, dá informação do valor da velocidade resultante para a unidade de controle. Estas duas bobinas estão imersas em um campo magnético fornecido por dois ímãs permanentes, cuja uniformidade é de poucas partes em 10^{-4} ao longo do eixo de movimento, com intensidade de 2.5kG. A Figura 2.2.1 mostra a dependência deste campo com a distância na direção axial.

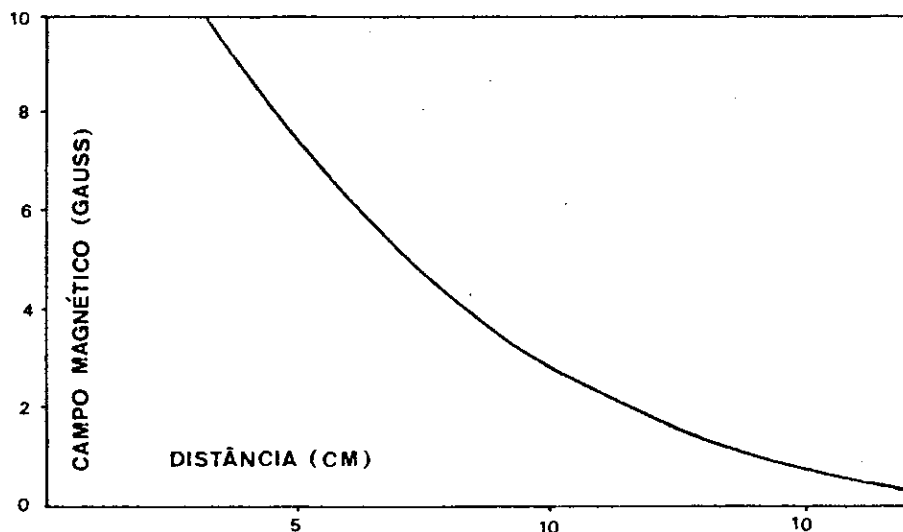


Figura 2.2.1 - Variação do campo magnético no transdutor em relação a distância na direção axial.

A centragem do tubo conector em relação ao eixo de simetria do transdutor é garantida por um sistema de molas (guide springs). A Figura 2.2.2 mostra o transdutor em todos os seus de

talhes.

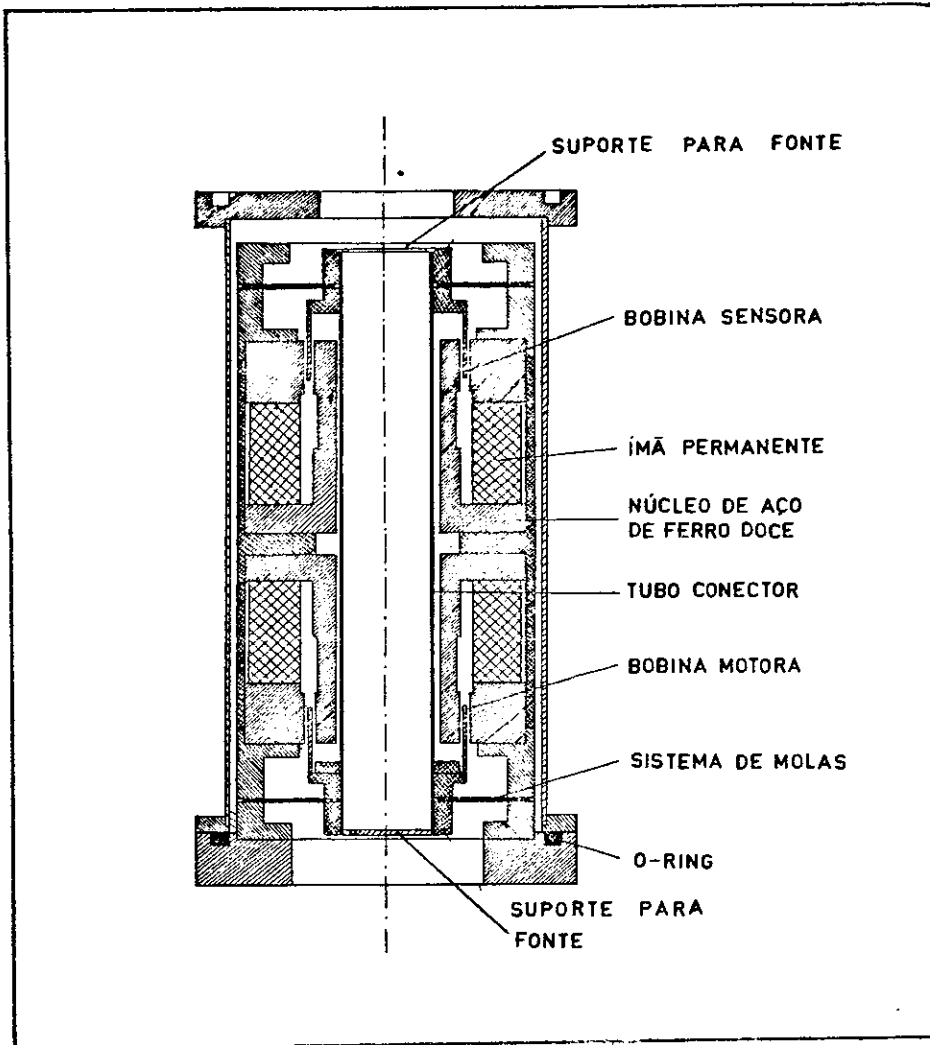


Figura 2.2.2- Transdutor Mössbauer.

O mecanismo de funcionamento do sistema "driving" essencialmente é o seguinte: a unidade de controle, alimentada pelo gerador de função; fornece uma tensão na forma triangular ou senoidal a uma das bobinas, que passará a fazer o papel do que chamamos de bobina motora. Sobre ela começará a atuar uma força da forma

$$F(t) = i(t) \vec{l} \times \vec{B} ,$$

onde $i(t)$ é proporcional ao sinal de entrada e \vec{B} o campo gerado pelo ímã. Uma vez que as bobinas estão acopladas entre si, o efeito desta força será deslocar tanto uma quanto outra num movimen-

to oscilatório. A segunda bobina (sensora), onde está montada a fonte, ao movimentar-se no campo magnético sofrerá a indução de uma força eletromotriz (lei de Faraday-Henry), cuja intensidade depende da rapidez de seu movimento e portanto é proporcional à velocidade real com que o sistema se movimenta. Este sinal, proporcional ao movimento dos elementos do transdutor, é então mandado para a unidade de controle que o compara ao sinal referência do gerador de função, que por sua vez é proporcional ao movimento ideal. A diferença entre estes dois pulsos será proporcional ao desvio da velocidade real de seu valor correto. O sinal diferença é então amplificado e utilizado para corrigir a tensão aplicada à bobina motora e todo o processo é reiniciado para corrigir continuamente o sinal de entrada. A Figura 2.2.3 mostra a representação esquemática do sistema "driving".

O gerador de função utilizado neste trabalho oferece dois tipos de excitação: a onda triangular que proporciona uma varredura linear da velocidade (aceleração constante) e a onda senoidal. A escolha deve ser feita dependendo do tipo de experiência a ser realizada, da velocidade máxima escolhida, etc., pois as duas apresentam vantagens e desvantagens. Nossas medidas foram feitas com a do tipo senoidal e é sobre ela que passaremos a falar.

O movimento gerado pela onda senoidal tem a vantagem de minimizar as forças inerciais, desde que não acontecem variações bruscas na aceleração. Conseqüentemente, este tipo de tensão é o mais adequado para experiências em que é usado um longo acoplamento mecânico entre o transdutor e a fonte ou absorvedor,

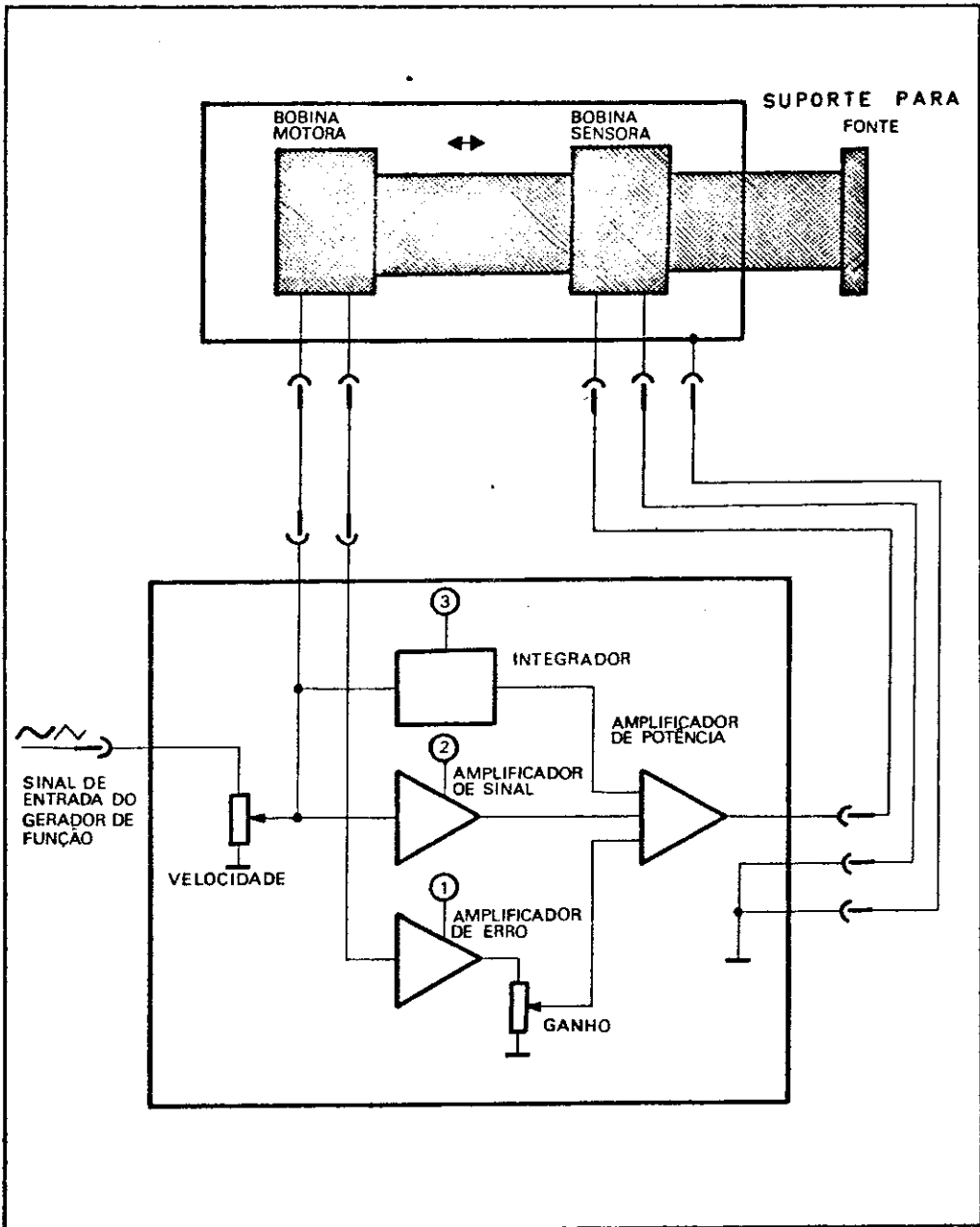


Figura 2.2.3 - Diagrama de bloco da Unidade "Driving"

como por exemplo em aplicações a baixas temperaturas. Este tipo de movimento leva ao aparecimento de efeitos de geometria, pois a taxa de radiação que chega ao detector é inversamente proporcional ao quadrado da distância entre este e a fonte. Como esta descreve um movimento oscilatório, simétrico em relação ao ponto de equilíbrio, ora ela estará se afastando ora se aproximando do detector, fazendo com que aos espectros seja superposta u ma parábola com concavidade de acordo com a posição relativa da fonte. Este efeito só é anulado quando somamos via computador as duas metades do espectro, fazendo com que a linha de base passe a ser uma reta.

O espectro de energias gerado pela onda senoidal é simétrico em relação ao ponto central, desde que na primeira metade do ciclo a velocidade aumenta de seu valor máximo negativo ao máximo positivo, passando pelo zero senoidalmente e então decresce do mesmo modo.

Além do movimento, o gerador de função comanda o avanço de canais no analisador multicanal durante a acumulação de dados, sendo que o tempo de permanência em cada um é mantido constante. No caso de trabalharmos com uma onda do tipo senoidal, isto resulta em uma relação não linear entre o número do canal e a velocidade do transdutor. Além disso, devido à não linearidade da velocidade, é gasto mais tempo próximo à velocidade máxima (negativa e positiva) do que próximo à velocidade zero. No entanto, estas desvantagens não chegam a ser um obstáculo, uma vez que o espectro será linearizado por um programa de computador. Este procedimento é feito normalmente junto com a soma das duas metades

do espectro. Nos ítems seguintes, estes aspectos serão novamente abordados.

O sistema de aquisição de dados tem como principais objetivos a detecção da radiação, a seleção da radiação de interesse e a acumulação num esquema de memória da taxa de contagem em função da velocidade da fonte. Vamos a seguir discutir a dinâmica de todo este mecanismo, mencionando sempre que preciso o equipamento utilizado por nós.

Os raios gama transmitidos através do absorvedor são detectados por um contador - em nosso caso, usou-se um contador proporcional com uma mistura de Xe em CO₂ sob a pressão de uma atmosfera. Daí, estes pulsos são conduzidos a um sistema de amplificação (pré-amplificador e amplificador principal) e então para um discriminador (analisador monocanal), onde são rejeitados quaisquer pulsos fora de um intervalo de voltagem pré-determinado. Deste modo, serão eliminados os eventos envolvendo qualquer outro tipo de radiação, que não estejam associados à energia de transição Mössbauer de 14.4 keV da fonte de ⁵⁷Co, exceto os ruídos. Esta seleção é feita ajustando-se a janela do analisador monocanal convenientemente. Os fons gama restantes somados aos ruídos são então armazenados num analisador multicanal operando em regime de "multiscaler" (usamos um analisador multicanal da HP de 1024 canais). Este modo de operação dá ao multicanal o caráter de um contador que acumula os dados em função da velocidade da fonte, durante um intervalo de tempo constante e escolhido convenientemente, em seus vários canais disponíveis. Assim, no primeiro intervalo de tempo, os fons gama associados ao primei

ro valor da velocidade do ciclo senoidal (velocidade máxima negativa) serão contados e armazenados no primeiro canal. A seguir, o multicanal recomeça o processo de acumulação de dados que, após o término do segundo intervalo de tempo, serão armazenados no segundo canal e assim sucessivamente, até que todos os canais tenham sido percorridos e então o ciclo é reiniciado. A sincronização entre o tempo de varredura do multicanal e o movimento do transdutor é feita por um pulso dado pelo gerador de função, a fim de que a velocidade máxima negativa da fonte esteja associada ao canal zero do analisador. Este pulso é gerado toda vez que o ciclo é iniciado, e portanto é ele quem abre o avanço de canais. A escolha da base de tempo para a permanência em cada posição de memória é selecionada de forma que a frequência de

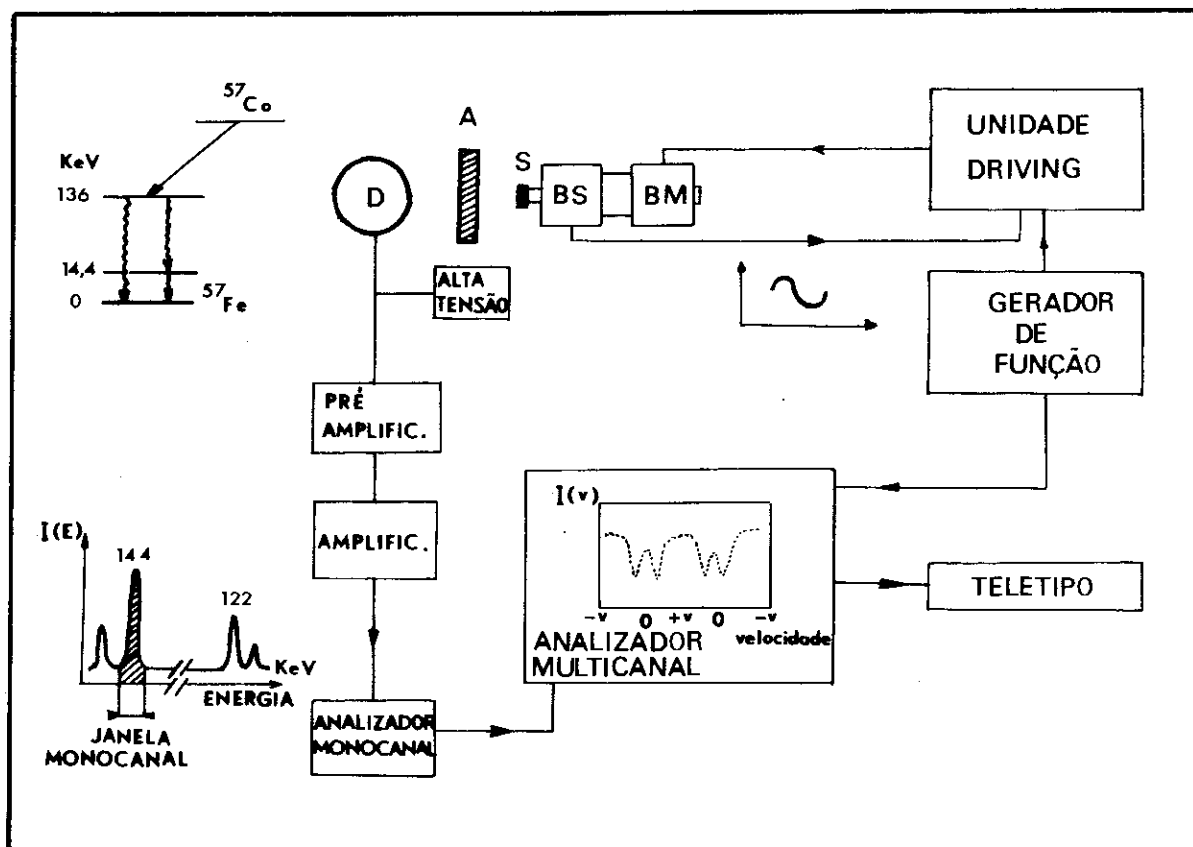


Figura 2.2.4- Diagrama de bloco do Espectrômetro Mössbauer.

varredura dos canais coincida com a frequência de ressonância do transdutor. Após o último canal ter sido chamado, o analisador libera um pulso de "overflow" que fechará o avanço de canais. O multicanal permanecerá então no canal zero, até que o pulso de partida do gerador apareça e, outra vez, toda a sequência é repetida. Na Figura 2.2.4, mostramos o diagrama de blocos de um espectrômetro Mössbauer convencional.

2.3 - Fonte

A importância da Espectroscopia Mössbauer está na facilidade da observação de variações muito pequenas de energia e das interações hiperfinas. A exploração desta alta resolução vai depender da utilização de fontes que emitam radiações sem recuo, com larguras de linhas estreitas, e conseqüentemente da escolha adequada de matrizes. Vários fatores têm que ser considerados quando selecionamos estas matrizes.

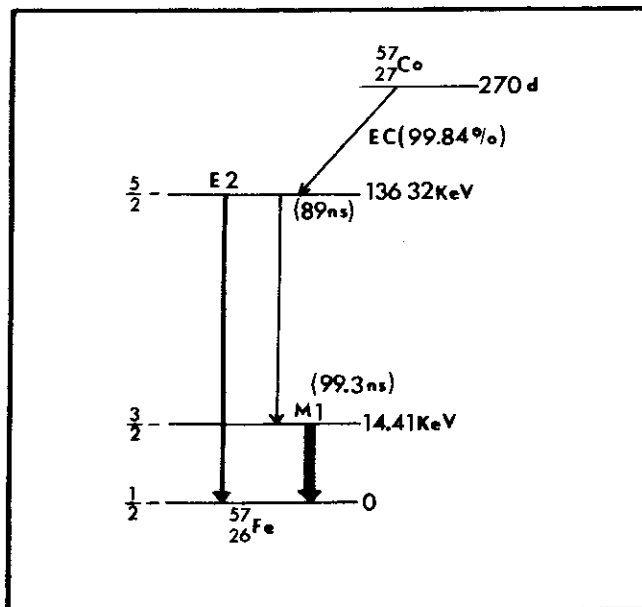


Figura 2.3.1 - Esquema de Decaimento do ^{57}Co .

Quando queremos utilizar fontes que emitam linhas únicas e estreitas é necessário que a radiação gama seja proveniente de núcleos que experimentem um campo eletrônico isotrópico e um campo efetivo igual a zero. O sistema nuclídeo-matriz deve apresentar além disto um alto fator f . Isto quer dizer que o núcleo fonte deve permanecer ligado em sítios fixos da rede por um longo tempo de vida do estado excitado, e que as vibrações da rede devem ser de curta duração comparado com este tempo de vida. No caso do ^{57}Co a preferência na escolha das matrizes tem se concentrado em alguns metais não magnéticos tais como Cr, Rh e Cu.

Em nosso trabalho utilizamos uma fonte de linha única de ^{57}Co , preparada pela NEN (New England Nuclear) onde uma porção de 23.2 mCi de ^{57}Co foi eletroplaqueada sobre uma área ativa de 6mm de diâmetro de uma folha de ródio de 12 microns de espessura cujo diâmetro total é de 12mm. Na Figura 2.3.1 apresentamos o esquema de decaimento do ^{57}Co .

Embora cerca de 85% dos decaimentos do nível 136.32 keV no ^{57}Fe populam o nível Mössbauer, somente 10% das transições deste estado para aquele com $I = 1/2$ geram raios gama com energia de 14.4 keV. As restantes produzem eletrons de conversão interna e raio X de 6.5 keV.

2.4 - Absorvedor

Todas as medidas foram realizadas com material pulverizado sob forma policristalina embora, devido à natureza do problema abordado neste trabalho, fosse interessante medir lâmina de hematita crepitante. Entretanto, foi impossível obtê-las su-

ficientemente finas por causa da pouquíssima resistência do material. A preparação da amostra crepitante foi muito simples. Após quebrarmos a pedra, o material era triturado com o auxílio de um gral de ágata. Já na hematita não crepitante tivemos que considerar a presença de incrustações pardas devido a impurezas que veremos mais adiante tratar-se essencialmente de goethita. Devido a isto procedemos à separação manual da parte escura da parda antes de triturá-la.

Em geral usou-se de 30 a 40 mg de material em pó para cada amostra com granulometria por volta de 0,149 mm, resultando uma espessura efetiva aproximadamente da ordem de 12 mg de Fe/cm^2 .

Nas experiências da Transição de Morin, devido à posição do absorvedor dentro do Dedo Frio (Figura 2.6.1), foi preciso na sua preparação misturá-la a um verniz cujas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas não se alteram a baixas temperaturas. Espectroscopicamente puro, é muito utilizado como isolante elétrico e condutor térmico em sistemas deste tipo. Este procedimento introduziu uma orientação parcial na amostra que muito nos ajudou na identificação da região de transição. Falaremos mais sobre isto no capítulo 4.

2.5 - Processamento de Dados

Nossos espectros foram ajustados pelos métodos dos mínimos quadrados, através do programa elaborado em Munique por G.K. Shenoy. Utilizamos o computador IBM 370/145 do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas operando no sistema MTS.

Basicamente o programa plota o espectro experimental ,
simula um espectro teórico a partir dos parâmetros de entrada ,
e a seguir, pelo método dos mínimos quadrados, busca uma super-
posição entre os espectros experimental e teórico até conseguir
uma otimização.

Processando-se os dados experimentais, a velocidade se-
noidal é linearizada através da relação abaixo e procede-se o "fold-
ing" entre as duas imagens do espectro

$$V(I) = - V_{\max} \cdot \cos \frac{6.2830 (B(I) - PFP)}{N},$$

onde N é o número de canais usados durante a medida, B(I) é uma
variável que assume valores de 1 a N/2 e PFP é o número do ca-
nal onde ocorreu o "folding" do espectro. O desenho das linhas
resultantes, como sabemos, tem a forma de lorentzianas.

A simulação da lorentziana teórica é feita com o auxí-
lio de somente três parâmetros: a posição P da linha, a largura
a meia altura Γ e a amplitude A do pico, estimadas por nós a par-
tir da curva experimental. Esta lorentziana teórica é escrita co-
mo

$$Y_c(x) = \frac{A}{1 + \left[\frac{x-P}{\Gamma/2} \right]^2}, \quad (2.5.1)$$

onde x é a abcissa em unidade de energia ou de velocidade.

Fixando-se um valor aproximado para os parâmetros ini-

ciais P_0 , Γ_0 e A_0 é possível calcular a curva teórica, que será comparada ao espectro experimental. A função χ^2 dada por

$$\chi^2 = \frac{1}{N-n} \sum_{i=1}^N \left[\frac{Y_i(x) - \frac{A_0}{1 + \left[\frac{x_i - P_0}{\Gamma_0/2} \right]^2}}{\sqrt{Y_i(x)}} \right]^2 \quad (2.5.2)$$

é usada como critério de ajuste e estimará o desvio quadrático médio entre as duas curvas. Nessa expressão N é o número de canais, n é o número de parâmetros a serem ajustados, $Y_i(x)$ é o valor experimental do i ésimo ponto e x_i a velocidade correspondente.

Essencialmente o cálculo é feito do seguinte modo: aos parâmetros de entrada P_0 e Γ_0 são acrescentadas as quantidades α e β cujos valores resultantes

$$\begin{aligned} P_1 &= P_0 + \alpha, \\ \Gamma_1 &= \Gamma_0 + \beta \end{aligned} \quad (2.5.3)$$

serão substituídos na equação (2.5.1). Desprezando-se os termos em segunda ordem das correções e expandindo-se a equação resultante em série de potência, obteremos uma expressão escrita em termos da amplitude do pico A e das quantidades α e β . Esta equação é então resolvida determinando-se assim os valores α e β que, por sua vez, através das expressões (2.5.3) nos darão no-

vos valores para a largura e posição. A esses valores serão somados novas correções α_1 e β_1 que serão calculadas do mesmo modo. O processo continuará, visando sempre minimizar a função χ^2 até a convergência, isto é, até que a diferença $\Delta\chi^2$ entre duas iterações sucessivas seja inferior a um limite fixado no programa.

No ajuste de dados relativos à experiência de transição de Morin, utilizamos uma nova versão (1978) deste programa feita em Munique (Universidade Técnica) por W. Koch. O programa é basicamente o mesmo, apresentando no entanto inúmeras vantagens na saída como por exemplo o desenho somente das linhas de interesse do espectro, e a representação gráfica do ponto de "folding" provável.

2.6 - Sistema de Aquecimento

Basicamente nossas medidas foram feitas com variação de temperatura. O intervalo total percorrido nas diversas medidas foi de 177 a 673K.

Um criostato de Dedo Frio foi utilizado na experiência de transição de Morin, onde varreu-se a região de 177K à temperatura ambiente. O criostato (Figura 2.6.1) é constituído essencialmente por um tubo de cobre onde numa das extremidades é feita a montagem para a amostra num suporte de alumínio encaixado ao tubo, enquanto que a outra é mergulhada em nitrogênio líquido. Ao redor deste suporte foi enrolada uma resistência (10 Ω) para aquecimento, e na sua face posterior fixado um diodo para controle da temperatura. A sua curva de calibração foi feita com

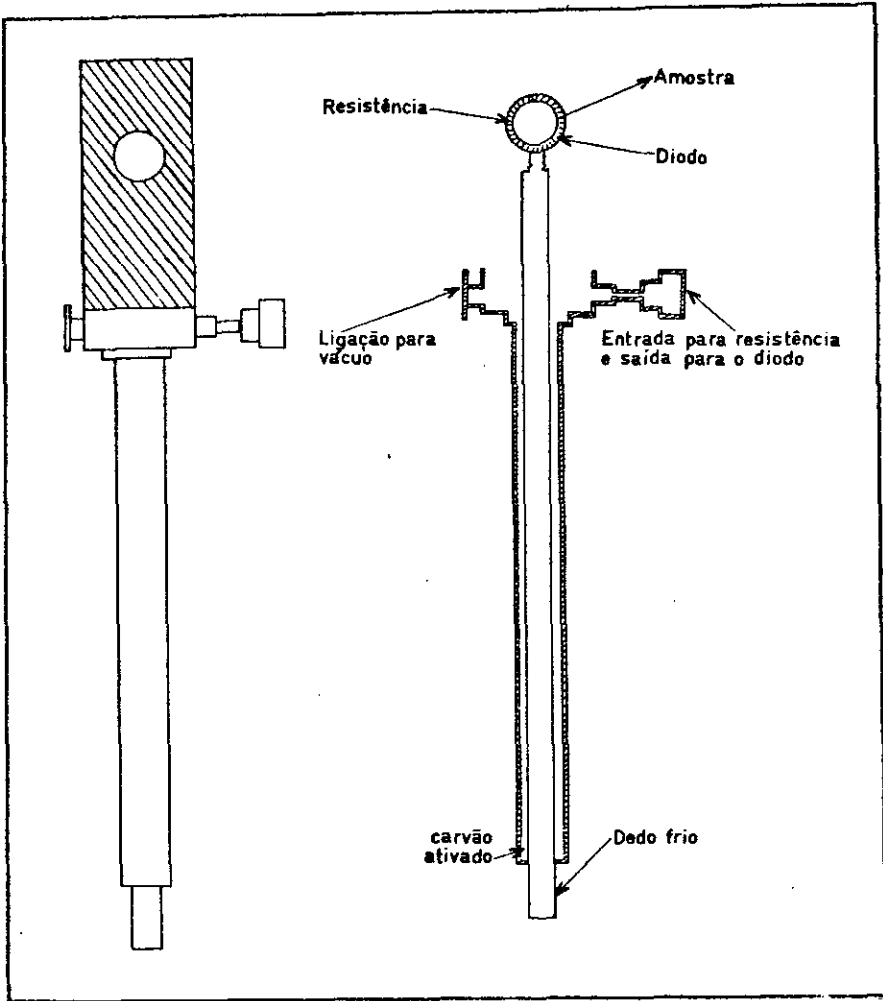


Figura 2.6.1 - Criostato Dedo Frio.

a ajuda de um termopar de cromel-alumel. Devido à posição vertical dentro do criostato as amostras foram misturadas a um verniz, que paralelamente proporcionou uma melhora no contato térmico, e espalhadas em discos de alumínio espectroscopicamente puros. O bombeamento durante as medidas foi dispensado pois o vácuo era mantido por carvão ativado, colocado na parte inferior do criostato, o qual ficava sempre em contato com o nitrogênio líquido.

Para a obtenção dos espectros Mössbauer a altas temperaturas usamos o forno modelo MF-2A da Ricor que opera satisfatoriamente na faixa de 300 a 973K, ligado a um sistema de vácuo (bomba primária e difusora). Interiormente o forno apresenta três cilindros concêntricos, sendo que os dois mais externos são de aço inox, fechados por discos e com janelas de alumínio espectroscopicamente puros. A finalidade destes cilindros é blindar a radiação térmica. O último cilindro, onde fica depositada a amostra, é feito de cerâmica e percorrido pelo aquecedor, uma resistência de 11Ω e corrente máxima de 2.5A. Exteriormente, o forno é construído de aço inox apresenta janelas de mylar fino a luminizado, próprio para radiação gama de baixa energia.

A unidade utilizada para o controle da temperatura foi o modelo MTC-3 da ELSCINT. Com a ajuda da tabela da calibração do termopar (ou diodo) ajustamos inicialmente a voltagem referência do controlador para o valor desejado. A seguir, a corrente resultante é enviada à resistência do forno (ou criostato) aquecendo deste modo a amostra. O termopar (ou diodo) mede então a temperatura e fornece a tensão correspondente ao contro

lador que a comparará com a voltagem referência. Através de um sistema "feed-back" esta comparação resultará em um aumento ou decréscimo da corrente de saída a fim de manter sempre as duas tensões em equilíbrio. A leitura da tensão do termopar bem como do diodo foi feita por um voltímetro digital da ANALOGIC.

2.7 - Técnicas Experimentais

Nosso objetivo neste trabalho foi estudar as características da hematita crepitante que pudessem estar relacionadas com o fenômeno da crepitação. Apesar de basearmos nosso estudo fundamentalmente na espectroscopia Mössbauer, fizemos uso de outras técnicas experimentais. Assim, podemos diferenciar dois tipos de técnicas de apoio: as análises de raio-X, espectroscopia de Infra-vermelho bem como a análise espectrográfica semiquantitativa serviram para caracterizar a composição dos dois tipos de hematitas. Já as análises termo diferencial (ATD), termo gravimétrica (TG) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC) ajudaram a identificar possíveis mudanças de fases que pudessem estar associadas ao fenômeno da crepitação. Vamos a seguir falar um pouco sobre elas.

- Infra-vermelho

As frequências nas quais um material absorve energia na faixa do infra-vermelho dependem das frequências características de vibração de suas moléculas. É possível portanto através desta espectroscopia identificar os componentes da amostra.

O espectrômetro usado nesta medida foi o modelo 180 da

Perkin-Elmer que opera na região do infra-vermelho médio, ou seja, de 400 a 4000 cm^{-1} . Os absorvedores foram preparados da seguinte forma: misturou-se brometo de potássio puro à amostra, numa proporção de 1mg de hematita compacta para 100mg de KBr. Com a ajuda de um gral de ágata triturou-se então o material a fim de obter-se grãos da ordem de 25μ . A seguir o absorvedor foi prensado e sob a forma de pastilhas de 0.5mm de espessura ficou finalmente pronto para a medida.

- Análise Termo Diferencial e Termo Gravimétrica

Através da análise termo diferencial, determina-se a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância padrão quando o sistema é aquecido ou resfriado. O desequilíbrio térmico pode ocorrer por perda (reação exotérmica) ou absorção de calor (reação endotérmica). Neste último caso estão incluídos processos tais como a desidratação, redução, mudanças de fase magnética, etc.

A análise termo gravimétrica (TG) registra a perda de massa ΔM da amostra em função da temperatura, como resultado de alguns dos processos mencionados acima.

Para estas medidas, utilizamos o equipamento da Mettler, modelo TAI-210, que fornece simultaneamente os dois espectros. A experiência foi realizada em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 7l/h e usamos como padrão Al_2O_3 que não sofre qualquer variação na região de temperatura estudada. Percorremos o intervalo de 300 a 1223K com velocidade de aquecimento igual a 10K/min u-

utilizando 43.64mg e 49.00mg para as hematitas crepitante e não crepitante respectivamente. A granulometria das amostras foi da ordem de 0.149 mm.

- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Esta espectroscopia determina a variação da quantidade de calor por segundo com a temperatura. Nesta medida percorremos a região de 323 a 973K com velocidade de aquecimento igual a 20K/min usando 4.76mg de hematita crepitante e 5.32mg para a não crepitante.

Através da espectroscopia Mössbauer realizamos uma longa série de medidas utilizando como absorvedores hematita crepitante, não crepitante e crepitante após a crepitação com o auxílio do sistema de aquecimento descrito no item 2.6.

Desde que todas as medidas envolviam variação de temperatura (varremos um intervalo total de 177 a 673K) a amostra teve que ser sempre mantida em vácuo. Como já foi dito, nas medidas a baixa temperatura usamos um criostato de Dedo Frio. Uma vez feito o vácuo e resfriado o carvão ativado, não foi necessário mais qualquer bombeamento, estando o sistema pronto para a medida. Já o forno para altas temperaturas precisou de bombeamento durante durante toda a experiência. Em ambos os casos o controle de temperatura teve uma precisão melhor do que 1K.

Neste item deveríamos descrever toda a sistemática seguida nas nossas medidas. No entanto tal rotina está tão relacionada aos resultados obtidos, sua interpretação, enfim toda a dinâmica do trabalho, que resolvemos mostrá-la no capítulo 4.

CAPÍTULO 3

PROPRIEDADES GERAIS DA HEMATITA

3.1 - DESCRIÇÃO DA HEMATITA

A hematita (α -Fe₂O₃) constitui a maioria dos minerais brasileiros e origina-se de sedimentos metamórficos. Seus enormes depósitos são explicados pela ação de águas de superfície que dissolvem o ferro. As condições ideais parecem existir onde correntezas lentas trazem o ferro sob forma coloidal ou de carbonato. A deposição pode ter ocorrido por via química, mecânica ou bioquímica pela perda de CO₂ da solução, pela sedimentação quando a velocidade da correnteza foi drasticamente reduzida, ou pela ação de bactérias (39).

A pesquisa das imensas reservas começou em 1821, com von Eschwege, que as classificou no período pré-cambriano. Mais tarde, estudos de Deby em 1874-1912, Gorceix (1877-1891) e von Freyberg (1932-1934) confirmaram a formação das camadas no período proterozóico.

A composição ideal da hematita é Fe₂O₃, mas encontra-se também uma série de outras substâncias tais como MgO, FeO, SiO₂, Al₂O₃, fósforo e enxofre. Quanto ao aspecto externo e à cor, qualidades que dependem do tamanho dos grãos, as principais variedades encontradas desse mineral são: oligisto ou especularista, irisada, granular, fibrosa e compacta, esta última objeto deste trabalho.

Tabela 3.1.1.1 - Dados cristalográficos da Hematita (α -Fe₂O₃)

GRUPO ESPACIAL: R $\bar{3}c$ - D $_{3d}^6$	
SISTEMA ROMBOÉDRICO	SISTEMA HEXAGONAL
Posição dos átomos:	$(0, 0, 0; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}) +$
Fe ³⁺ : $(4c) \pm (u, u, u; \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} + u)$	$(12c) \pm (00u; 0, 0, u + \frac{1}{2})$
O ²⁻ : $(6e) \pm (v, \frac{1}{2} - v, \frac{1}{4})$	$(18e) \pm (v0\frac{1}{4}; 0v\frac{1}{4}; \bar{v}\bar{v}\frac{1}{4})$
$u = .355$ $v = .550$	$u = .355$ $v = .300$
Constantes de Rede: $a_0 = 5.4135 \text{ \AA}$ $\alpha = 55.28^\circ$	$a_0 = b_0 = 5.035 \text{ \AA}$, $c_0 = 13.72 \text{ \AA}$

A hematita é constituída por camadas de íons de oxigênio e camadas de íons de ferro perpendiculares aos eixos triáde, originando uma rede que à temperatura ambiente tem estrutura romboédrica com o grupo espacial $R\bar{3}c - D_{3d}^6$. Na tabela 3.1.1 estão reunidas algumas informações cristalográficas importantes. Sua cela unitária contém quatro íons de F_e^{3+} , localizados ao longo da diagonal do romboedro, isto é, o eixo $[111]$. Cada um deles possui seis íons de oxigênio em sua vizinhança, dispostos de forma octaédrica. Por sua vez, os íons de O^{2-} estão arrumados num espesso pacote hexagonal ($c/a = 1.362$) ligeiramente distorcido, enquanto que entre suas camadas os pequenos íons de F_e^{3+} ocupam dois terços dos buracos octaédricos na rede de oxigênio (Figura 3.1.1).

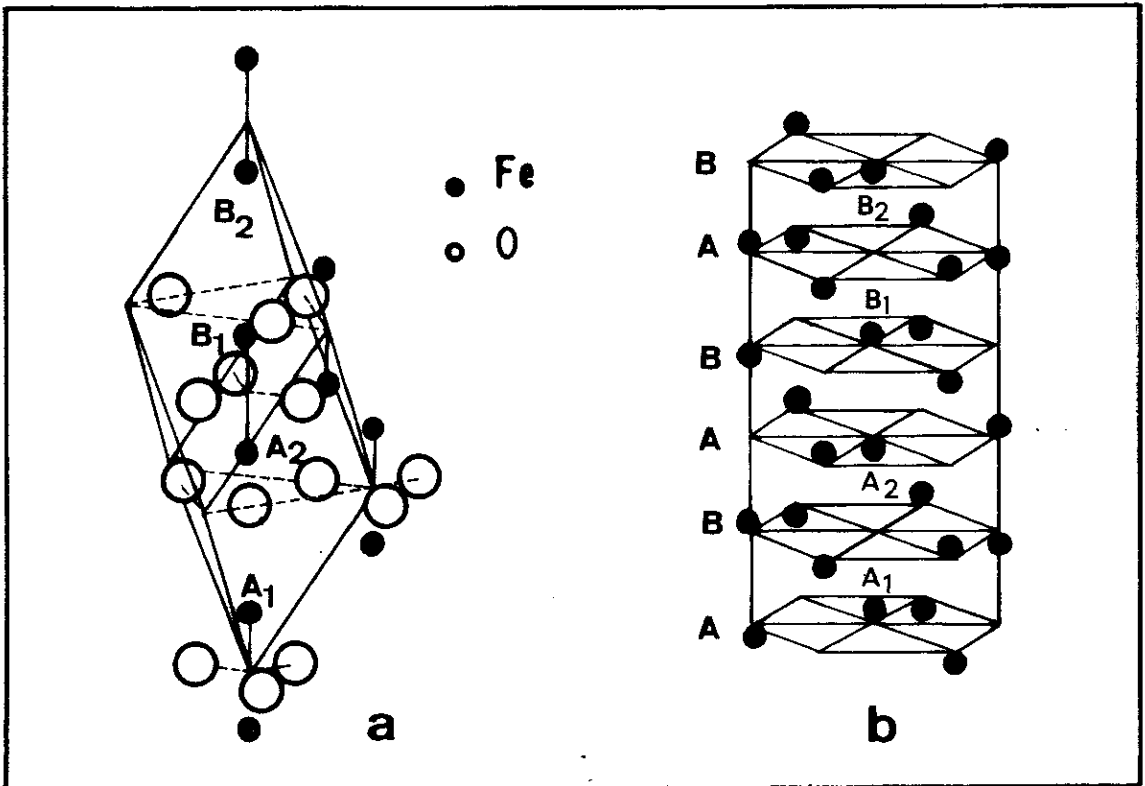


Figura 3.1.1 - Estrutura cristalográfica da Hematita: a, cela unitária romboédrica com quatro átomos de F_e ao longo do eixo $[111]$ e b, cela unitária hexagonal com átomos de F_e ao longo do eixo $[001]$.

3.2 - CARACTERÍSTICAS DAS HEMATITAS DA CSN SOB O PONTO DE VISTA DA CREPITAÇÃO

Existe, em praticamente todas as usinas siderúrgicas, uma variedade considerável de testes destinados a avaliar a resistência das matérias-primas antes de seu enforamento. Estes testes caracterizam, em geral, a resistência mecânica dos materiais frente às solicitações mecânicas a que estão sujeitos durante seu transporte e manuseio. Entretanto, tais ensaios são incapazes de dar a mínima informação sobre o comportamento do material sob o ponto de vista das solicitações a que é submetido no interior do forno. Estes resultados seriam contudo de extrema utilidade, uma vez que sob a ação de efeitos térmicos, físico-mecânicos e físico-químicos a que estão sujeitos dentro do alto forno, os materiais ferrosos da carga podem sofrer uma degradação física que provoca muitas vezes perturbações consideráveis no trabalho de cuba, conduzindo a perdas de produção que chegam a atingir 30%. Devido a este fato, tornou-se clara a importância representada principalmente pelo fenômeno da crepitação, definido como uma desintegração granulométrica sofrida por certos tipos de minérios crus durante o seu aquecimento, entre temperaturas que variam de 290 a 400 C, e a urgência do estudo das matérias primas para altos-fornos. Em 1964, no Centro de Pesquisas da Companhia Siderúrgica Nacional, iniciaram-se estudos visando especialmente a redutibilidade dos minérios de ferro, bem como sua degradação sob a ação de gás redutor. Mais tarde, devido à simplicidade e à experiência comprovada em siderurgias japonesas, adotou-se como rotina o ensaio da crepitação da hematita.

A propriedade da crepitação da hematita sob a ação do calor é uma característica altamente indesejável, e é hoje largamente conhecida quanto à sua existência, porém ainda carece de uma explicação clara de seu mecanismo. Existe muito pouco na literatura sobre o assunto. Focalizaremos aqui os resultados e conclusões obtidos pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da CSN (5,6). Para compreendermos melhor o problema que representa a desintegração do minério, vamos começar a discutí-lo na sua origem, ou seja, no alto forno.

A metalurgia do ferro consiste basicamente na redução dos seus óxidos por meio de um redutor, o qual geralmente é um combustível carbonoso (coque ou carvão de madeira). Tal agente desempenha uma dupla função no alto forno: através de sua queima, gerar calor para que as reações metalúrgicas de redução normalmente endotérmicas tenham lugar, e fornecer o elemento redutor para a remoção do oxigênio combinado com o ferro.

Os materiais carregados no alto forno - minério de ferro, combustível e fundentes - durante o processo de redução transformam-se em ferro gusa, escória, gás de alto forno e poeira. Na prática nunca se produz ferro em estado puro, pois sua preparação, além de bastante difícil, é antieconômica para a maioria dos propósitos. Por outro lado, o ferro impuro apresenta várias propriedades vantajosas, principalmente quando a impureza específica é o carbono (aço), em quantidade cuidadosamente controladas. A produção industrial de aço em escala maciça é efetuada em altos fornos (Figura 3.2.1) onde, a partir dos elementos citados acima, ocorrem complicadas reações a temperaturas ele

vadas,

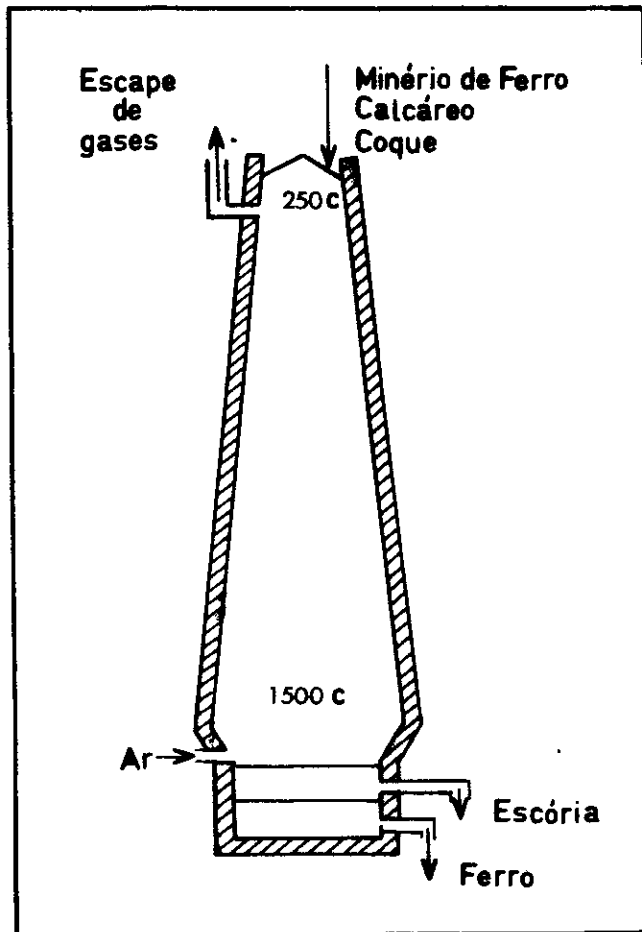
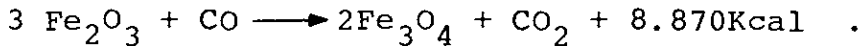


Figura 3.2.1 - Alto Forno.

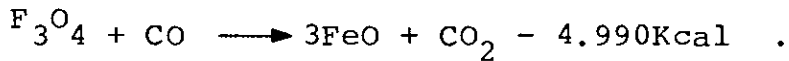
A redução dos óxidos de ferro se processa à medida que o minério, o agente redutor e os fundentes (calcário ou dolomito) descem no interior do forno, enquanto que os gases resultantes da queima do coque pelo ar quente ascendem através da coluna de carga. Durante o aquecimento, a composição dos constituintes da mistura vai se alterando até realizarem-se as reações de redução, quando o oxigênio combinado com o ferro do minério passa sob a forma de óxidos de carbono, a fazer parte dos gases. A primeira modificação que sofre a carga ao entrar em contato com a corrente de gases quentes a 150C é a de secagem da umidade natural com a remoção da água higroscópica. A seguir, no interva-

lo de 200 a 500C, é liberada a água de cristalização.

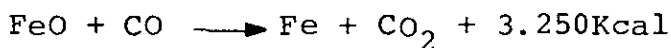
A partir daí, a carga, com os espaços entre os grãos ocupados pela atmosfera contendo gás redutor (CO), desce para regiões de temperaturas cada vez mais elevadas, onde acontecerão os vários estágios de redução indireta. A primeira delas inicia-se aproximadamente a 455C, onde o minério de ferro, na sua grande maioria constituído de Fe_2O_3 , é reduzido a Fe_3O_4 pela reação



Logo depois, por volta dos 570C, a magnetita é reduzida a FeO, estável somente acima de 575C, segundo

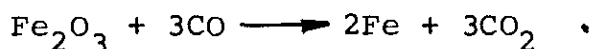


Finalmente, ao sedimentar-se, o FeO é reduzido ao ferro pela reação



iniciada por volta de 705C.

No processo descrito acima, os óxidos são reduzidos do seu grau máximo de oxidação (Fe_2O_3) até o mínimo (FeO), numa série de reações reversíveis e muito rápidas que podem ser sintetizadas na equação



Pode-se perceber claramente que o objetivo dominante na operação de um alto forno é soprar o maior volume possível de ar através da carga, possibilitando desse modo maior queima de coque e assim reduzir maior quantidade de minério. A característica do movimento ascendente dos gases e descendente do material é de importância vital para que tal objetivo seja alcançado. Os gases devem ceder o seu calor aos materiais e o seu poder de redução deve ser utilizado ao máximo. Quando os gases não se distribuem uniformemente em toda seção, mas sim têm caminhos preferenciais na periferia do revestimento, ou no eixo do forno, não fluirão através de toda a coluna de carga, e tanto seu calor como sua ação redutora não serão utilizados com eficiência.

A velocidade com que o ar pode atravessar uma câmara cheia de pedaços sólidos depende quase inteiramente da permeabilidade das camadas que a enchem. O coque contribui fortemente para esse fim, pois é material poroso, que retém a sua forma e tamanho até ser queimado. Mais ainda, o seu volume é o dobro do volume de carga. Entretanto, o mesmo não acontece com o minério crepitável. Devido assencialmente ao fenômeno da crepitação, os "finos" resultantes de sua desintegração ocuparão os interstícios entre os pedaços maiores, quebrando a permeabilidade do conjunto e conseqüentemente dificultando grandemente a marcha do forno. Atualmente tal dificuldade é contornada utilizando-se aglomerados, isto é, minérios sinterizado e pelletizado (39).

O problema ficaria ainda melhor colocado se levássemos

também em consideração a degradação granulométrica sofrida tanto por minérios como por aglomerados, principalmente hematíticos, durante sua redução a temperaturas inferiores a 700C. Baseados nisso, poderíamos pensar que o fenômeno determinante para as perturbações no trabalho de cuba seria o da degradação, pois in dependente da crepitação, ela aconteceria de qualquer modo, já que é comum à maioria dos minérios. Na prática, porém, nada é mais incorreto. Experiências concretas na CSN mostraram que os altos fornos funcionavam com rendimento total quando hematita não crepitável era utilizada. Depois, segundo ela, começaram a se formar cascões. Este fato obrigou a realização de intensa pesquisa, que culminou com a constatação de que tais períodos correspondiam exatamente às explorações das hematitas com alto índice de crepitação. A importância de tal fenômeno foi confir mada na visita de um grupo de engenheiros da CSN a várias usinas japonesas, onde se dizia que "em hipótese alguma o minério brasileiro deveria ser usado diretamente no alto forno".

Segundo Watanabe (7), existem dois tipos de mecanismo na crepitação da hematita. O primeiro ocorre quando a hematita compacta e dura contém de 1 a 2% de água combinada, derivada de óxidos de ferro hidratados, como a goethita (α - FeOOH) ou a le pidocrosita (γ - FeOOH). Aquela desidrata-se por volta de 320C e o acréscimo da pressão de vapor d'água, devido à dificuldade de sua expulsão, provoca a crepitação. O outro mecanismo deve-se à esfoliação em camadas paralelas, provocadas pela expansão térmica. Este tipo de crepitação ocorre com minério constituído de cristais lamelares e dispostos em camadas paralelas. Tais cristais seriam direcionais, sofrendo expansões diferentes durano

te o aquecimento, o que provocaria tensões internas capazes de romper a coesão intercrystalina. Neste segundo caso estariam incluídos os minérios brasileiros crepitáveis.

Existe ainda uma terceira hipótese que relaciona o efeito da profundidade em que se encontra o minério e do grau de oxidação ao fenômeno da crepitação. Segundo Babour (40), quanto mais oxidado mais o minério tende a crepitar. Uma vez que o grau de oxidação, definido pela razão F_e^{3+}/F_e^{2+} diminui da superfície para o interior da mina, pode-se concluir daí que o minério com maior índice de crepitação será aquele que mais perto estiver da superfície.

A análise destas hipóteses, feita pelo Centro de Pesquisa da CSN, foi condensada em dois trabalhos, cujos resultados passaremos a apresentar.

O primeiro trabalho (5), utilizando hematita do tipo compacto, o mesmo usado nessa tese, visou essencialmente determinar os fatores que poderiam contribuir para o fenômeno da crepitação. Tal avaliação se fez com o auxílio da função discriminante, onde se tomou para variáveis o ponto de fusão da amostra dada em centígrados e as concentrações de $\alpha - Fe_2O_3$, SiO_2 , Al_2O_3 , fósforo e enxofre. Após separá-las, com ajuda do ensaio de crepitação, em hematitas compactas crepitadas e não crepitadas, o valor dessa equação foi então calculado para cada uma das amostras. O histograma resultante mostrou que a aplicação da função descrita acima distingue com sucesso as duas classes de hematitas. A partir daí foi possível indicar que a hematita com

pacta crepita quando, em ordem de importância, são altos seu ponto de fusão e teor de ferro, e baixo o teor do fósforo. Esta conclusão contudo não é válida isoladamente. Não é o material possuidor por exemplo do mais alto teor de ferro que crepitará, mas sim aquele que, considerando os valores de todas as variáveis, satisfaça a condição acima. Constatou-se, além disso, uma variação sistemática do índice de crepitação da hematita em função das diferentes frentes de mineração, entre os veios hematíticos e ao longo destes, quer horizontalmente quer em profundidade.

A outra pesquisa (6), bem mais detalhada, utilizou três tipos de minérios hematíticos crepitáveis: a hematita compacta e as hematitas limoníticas com alto (HLA) e baixo (HLB) teores de ferro. Esta última é caracterizada pelo alto grau de oxidação e altos teores de água de cristalização, é pouco densa, bastante porosa e foi a que menos crepitou. Já a hematita limonítica de alto teor de ferro apresentou baixo grau de oxidação, água de cristalização um pouco menor que a HLB e também resistiu bastante à crepitação. A hematita compacta, além de dura e densa, caracteriza-se pelos altos índice de crepitação e grau de oxidação. Ao contrário dela, as limoníticas são fisicamente fracas, podendo ser facilmente quebradas.

A primeira hipótese de Watanabe entrou em completa contradição com os resultados obtidos neste trabalho. Isto porque foi o minério limonítico o que apresentou menor índice de crepitação. Os dados recolhidos permitiram concluir então exatamente o oposto, ou seja: a crepitação é tanto menor quanto maior o teor de água de cristalização. Já a segunda hipótese, que

associa o mecanismo da crepitação à expansão térmica anisotrópica, resultando sua desintegração ao longo de planos preferenciais, foi considerada uma explicação mais plausível, principalmente quando se supõe que a hematita compacta crepitante é altamente frágil, possuindo módulo de Young excessivamente alto. Neste caso, qualquer que seja a variação de volume são geradas tensões internas muito elevadas que provocariam então a fratura do material. Dentro deste raciocínio, a presença de poros no minério limonítico serviriam de folgas que impediriam a formação de tensões internas atenuando-se conseqüentemente o índice de crepitação. A explicação da porosidade como elemento moderador da crepitação é válida para os minérios limoníticos com alto teor de ferro. No caso daqueles com baixo teor não é aplicável, pois são mecanicamente tão frágeis que a qualquer manuseio esfarelam-se

3.3 - ESTUDOS MÖSSBAUER NA HEMATITA

Historicamente Kistner e Sunyar (41) foram os primeiros a utilizar a espectroscopia Mössbauer no estudo da hematita, observando pela primeira vez através desta técnica as interações hiperfinas de quadrupolo elétrico e deslocamento isomérico. A partir daí, a hematita tem sido alvo de inúmeras pesquisas. Vamos a seguir apresentá-las e discutí-las.

A hematita apresenta a combinação das três interações hiperfinas discutidas no capítulo 1.

O campo magnético efetivo, cujo acoplamento com o mo-

mento magnético nuclear originará a interação magnética, é produzido predominantemente pelo termo de contato de Fermi (equação 1.3.3.3). Como resultado, ocorre o desdobramento do estado fundamental e primeiro estado excitado do íon Fe^{3+} , em dois e quatro subestados respectivamente, cujas energias são dadas pela equação (1.3.3.5) onde $\mu_N = 5.05 \times 10^{-24}$ erg/0e, $g_0 = +0.180$ e $g_1 = -0.103$. Levando-se em conta as regras de seleção para a radiação de dipolo magnético, o espectro de absorção da hematita, a temperatura ambiente, é constituído por seis picos, quando se utiliza uma fonte de linha única. Seu campo nesta temperatura é de aproximadamente 515 kG, enquanto que seu valor extrapolado para $T = 0K$ cerca de 544 kG.

Observa-se interação de quadrupolo elétrico na hematita porque, embora o íon Fe^{3+} tenha uma configuração eletrônica esfericamente simétrica ($S_{5/2}$), os íons vizinhos geram, na região nuclear, um gradiente de campo elétrico cuja simetria é axial ao longo do eixo trigonal [111]. A sua interação com o momento de quadrupolo nuclear Q^* do primeiro estado excitado resulta, como já mencionamos, no deslocamento dos quatro níveis de energia deste estado. Uma vez que a interação de quadrupolo elétrico é pequena comparada à interação magnética, é válido tratarmos a primeira como uma perturbação. Podemos escrever a partir desta aproximação (equação 1.3.5.3) que os deslocamentos induzidos no espectro Mössbauer pela diferentes interações será

$$\Delta E = \delta - \mu_N H_{ef} (g_1 m_I^* - g_0 m_I) + (-1)^{|m_I^*| + 1/2} \frac{e^2 q Q}{4} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} .$$

Experimentalmente a interação quadrupolar é proporcional à diferença de energias entre o primeiro e segundo picos e o par de linhas cinco e seis, sendo seu valor a temperatura ambiente cerca de 0.12 mm/s. O deslocamento isomérico observado nesta mesma temperatura é 0,38 mm/s relativo ao ferro metálico.

3.3.1 - Transição de Morin analisada segundo a espectroscopia Mössbauer

Ao considerarmos as propriedades magnéticas da hematita, dois fenômenos têm significativa importância. O primeiro está relacionado ao fraco ferromagnetismo apresentado por ela a temperatura ambiente, cerca de 2.1 emu/cm^3 que, segundo Dzyaloshinsky (42), é o resultado de uma pequena inclinação da configuração antiferromagnética de spin. O segundo está relacionado a uma transição de fase magnética, chamada de transição de Morin (43), que se caracteriza pela rotação espontânea de spins dos íons de ferro por 90° , aproximadamente a 260K.

O comportamento magnético de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em função de T pode ser então descrito do seguinte modo: entre a temperatura de Morin e a de Néel (956K), a hematita é um antiferromagneto não colinear, com fraco ferromagnetismo (WF). Neste estado, os momentos magnéticos dos íons Fe^{3+} alinham-se no plano (111) do cristal, mas não estão rigorosamente antiparalelos e sim levemente inclinados em relação um ao outro, apresentando consequentemente um vetor de magnetização espontânea (Figura 3.3.1.1a). Abaixo da temperatura de Morin, ocorre um rearranjo que resulta no desaparecimento desta magnetização, transformando-se então a

hematita num puro antiferromagneto (AF). Neste estado os spins dos íons Fe^{3+} permanecem antiparalelos (Figura 3.3.1.b) ao longo do eixo $[111]$.

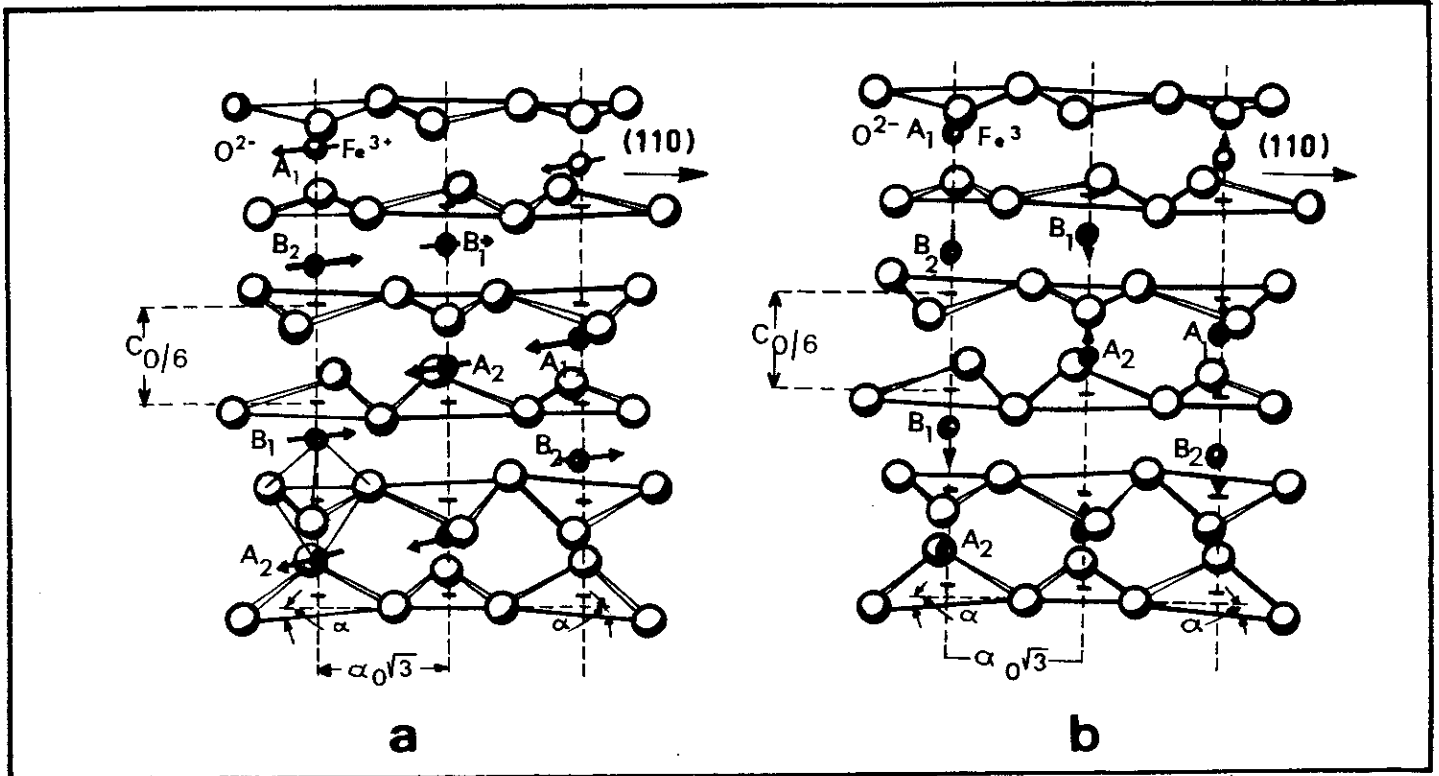


Figura 3.3.1.1 - Estrutura magnética da hematita: a, fase fraco ferromagnética e b, fase antiferromagnética.

Devido à presença do termo angular em 3.3.1, mais precisamente naquele associado à interação quadrupolar, fica evidente a possibilidade de se observar a transição de Morin nos espectros Mössbauer da hematita em função da temperatura.

Supondo que o tensor gradiente de campo elétrico permanece orientado segundo o eixo $[111]$, o ângulo θ na equação 3.3.1 abaixo de T_M é de 0° . Neste caso encontra-se para a interação de quadrupolo elétrico os valores

$$\epsilon(I=3/2, m_I^* = \pm 3/2) = + \frac{1}{8} e^2 q Q (3 \cos^2 \theta - 1) = + \frac{1}{4} e^2 q Q \quad e$$

$$\epsilon(I=3/2, m_I^* = \pm 1/2) = - \frac{1}{8} e^2 q Q (3 \cos^2 \theta - 1) = - \frac{1}{4} e^2 q Q \quad , \quad (3.3.1.1)$$

situação mostrada na Figura 3.3.1.2b. Acima da temperatura de transição os spins estão perpendiculares ao eixo [111] significando que agora $\theta = 90^\circ$. Obteremos então

$$\epsilon(I=3, m_I^* = \pm 3/2) = + \frac{1}{8} e^2 q Q (3 \cos^2 \theta - 1) = - \frac{1}{8} e^2 q Q \quad e$$

$$\epsilon(I=3/2, m_I^* = \pm 1/2) = - \frac{1}{8} e^2 q Q (3 \cos^2 \theta - 1) = + \frac{1}{8} e^2 q Q \quad (3.3.1.2)$$

Estes deslocamentos estão ilustrados na Figura 3.3.1.2c.

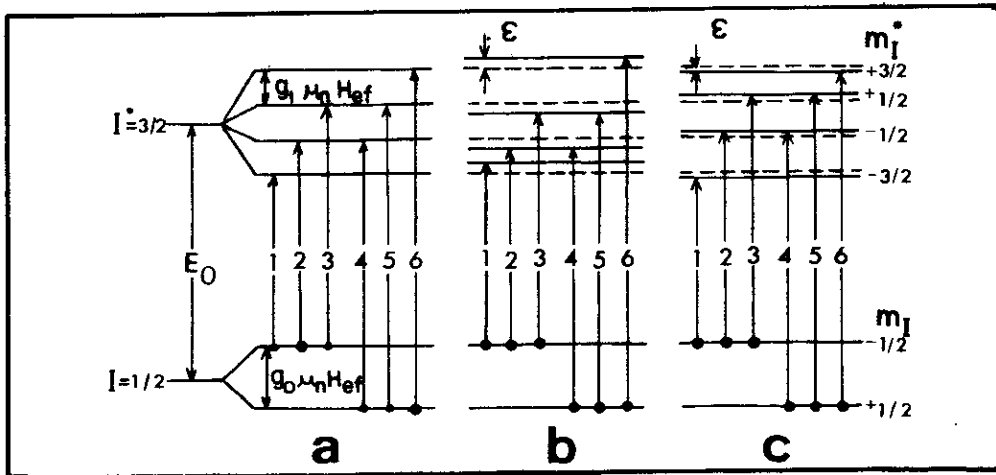


Figura 3.3.1.2 - Transições de Dipolo Magnético na Hematita:
 a) desdobramento magnético
 b) desdobramento magnético + quadrupolar na fase AF
 c) desdobramento magnético + quadrupolar na fase WF

A consequência imediata da variação na direção do eixo magnético é refletida na mudança do valor e sinal de interação

quadrupolar observada claramente nos espectros Mössbauer antes e depois de T_M . Abaixo da transição de Morin, por exemplo, seu valor está em torno de -0.22 mm/s (36), enquanto que a temperaturas maiores de T_M já encontramos $\epsilon = + 0.12$ mm/s. Inicialmente tal variação foi atribuída a uma rotação contínua do eixo magnético na região de transição. Isto seria o mesmo que classificá-la como uma transição de fase magnética de segunda ordem. No entanto, a espectroscopia Mössbauer contestou tal interpretação. Observando a forma das linhas próximo à transição de Morin, Ono e Ito (44) concluíram que estas eram melhor descritas nesta região como a composição das duas configurações de spin em proporções variáveis. Isto quer dizer que o eixo magnético de cada átomo de ferro passa instantaneamente de 0° para 90° em relação à direção [111] como aumento de T. Entretanto, no material como um todo, o processo acontece num intervalo de temperatura devido a heterogeneidade da amostra. Desse modo, a temperatura da transição de Morin seria definida como aquela onde os dois estados de spin estão presentes em iguais quantidades.

Imbert e Gerard (45) chegaram a uma conclusão semelhante, ou seja, que a transição de Morin é de primeira ordem, estudando monocristais de hematita natural com os raios incidentes paralelos ao plano (111). Neste caso, a baixas temperaturas o espectro Mössbauer apresentou quatro linhas uma vez que as transições $\Delta m = 0$ são proibidas, indicando que os spins de todos os íons de ferro estão paralelos ao eixo cristalográfico. Já acima da transição de Morin, apareceram seis picos e as taxas de intensidade mostraram que os momentos magnéticos dos íons Fe^{3+} estavam alinhados no plano (111). Durante a transição,

o espectro resultante mostrou uma composição dessas duas situações, isto é, superposição dos espectros de quatro e seis linhas, associados respectivamente às fases AF e WF.

3.3.2 - Interações hiperfinas e a transição de Morin

Não é só na forma das linhas que os espectros Mössbauer se diferenciam durante a varredura de temperatura. As interações hiperfinas apresentam igualmente resultados bastante interessantes. van der Woude (8) mediu-as no intervalo de 80K a 1000K utilizando amostras policristalinas de hematita sintética e natural.

O campo magnético efetivo, por exemplo, apresentou uma redução brusca, cerca de 8 kG, na região de transição, ao aquecer-se o absorvedor. Este decréscimo foi explicado levando-se em conta os termos dipolar e orbital (equações 1.3.3.1 e 2) pois, embora o termo de Fermi seja o dominante, é improvável que uma rotação de spin por 90° possa variá-lo. Geralmente as contribuições dipolar e orbital são negligenciadas, desde que os íons Fe^{3+} numa boa aproximação pertencem ao estado $S_{5/2}$. Entretanto, quando estamos interessados em variações da ordem de 8 kG, devemos considerar a assimetria introduzida pelo campo cristalino na distribuição de carga (8), não justificando mais portanto a exclusão desses termos. Na região de transição, onde o eixo magnético passa de paralelo para uma direção perpendicular ao eixo trigonal, calculou-se uma variação de -6 kG e +12 kG para as componentes orbital e dipolar respectivamente. Adicionando-as ao termo de Fermi, cujo valor é -500 kG, antiparalelo ao momen

to magnético do átomo, encontrou-se uma redução de 6 kG no campo efetivo. Este resultado indica que as variações sofridas pelos termos orbital e dipolar, na região de transição de fase, explicam razoavelmente o comportamento do campo magnético efetivo em T_M . Além disso, neste mesmo intervalo de temperatura, o campo hiperfino mostrou uma pequena histerese térmica, assim como a interação de quadrupolo. Segundo o modelo de Artman (46), o aparecimento de tal fenômeno é a maior indicação de que estamos tratando com uma transição de fase de primeira ordem.

A interação de quadrupolo apresenta também uma descontinuidade em T_M . A princípio associou-se tal irregularidade unicamente à variação de direção do eixo magnético. Se isto estivesse correto a razão entre ϵ antes e depois de T_M deveria ser igual a dois como mostram as expressões (3.3.1.1 e 2). Experimentalmente contudo tal não ocorreu. van der Woude, por exemplo, determinou 1.94 enquanto que T. Ruskov et al. (9) encontraram o valor de 2.2. A explicação mais razoável para estes resultados foi dada supondo-se a inexistência de simetria axial no tensor gradiente de campo elétrico, em relação ao eixo [111], acima de T_M . Uma pequena assimetria no plano (111), descrita por $\eta \approx 0.03$ (equação 1.3.2.5), foi suficiente para interpretar a variação da interação quadrupolar na temperatura de Morin.

O comportamento do deslocamento do centro de gravidade do espectro Mössbauer, deslocamento isomérico + efeito Doppler de segunda ordem, é igualmente curioso na região de transição de fase magnética. Sua dependência em T é não-linear, embora a inclinação da curva decresça com o abaixamento da temperatura e observa-se uma pequena irregularidade em T_M . van der Woude esti

mou esta descontinuidade da ordem de -0.007 mm/s e dentro da precisão de suas medida não considerou-a como ocasionada por possíveis modificações, quer na densidade dos eletrons s no núcleo de ^{57}Fe quer no coeficiente $(1/E_0)(\partial E_0/\partial T)$. Ninninger e Schrocher (47) também observaram uma pequena irregularidade do centro de gravidade na temperatura de Morin. Trabalhando com policristais, determinaram tal variação em torno de -0.014 mm/s, que correspondia segundo eles a um decréscimo de 0.5% na densidade dos eletrons 4s no núcleo do íon Fe^{3+} . Já Ruskov et al. (9) consideraram o deslocamento isomérico constante e atribuíram a irregularidade, observada por eles apenas em monocristais, ao termo Doppler. A ausência da descontinuidade em policristais foi explicada por eles, baseando-se no fato que a temperatura de transição é influenciada pelo tamanho das partículas. Logo, concluíram que para cada uma delas ocorreria uma variação semelhante àquela observada em monocristais. A única diferença é que esta variação aconteceria a diferentes temperaturas e nenhum efeito resultante seria então visível.

3.3.3 - Transição de Morin em presença de um campo externo

O processo de transição de fase pode ser induzido por um campo magnético externo. Diversas experiências foram realizadas neste sentido. Blum et al (10) por exemplo utilizaram absorvedores mono e policristalinos a 80K, submetidos a um campo magnético paralelo ao eixo trigonal, variando de 64 a 71 kG. As amostras monocristalinas orientadas com a radiação paralela a direção $[111]$, apresentaram a 64 kG um espectro constituído por dois campos, indicando que o momento magnético para uma metade

dos átomos de ferro alinhava-se paralelamente com o campo externo, enquanto para outra o alinhamento era antiparalelo. O primeiro e sexto picos apresentaram dubletes resolvidos, o mesmo não acontecendo com as linhas três e quatro. Como era esperado, o par de linhas médio está ausente uma vez que o campo magnético externo é paralelo à direção da radiação gama. A 71 kG, observou-se um espectro qualitativamente similar àquele da temperatura ambiente, para $H_{\text{ext}} = 0$. Isto significa que o campo hiperfino neste caso já é perpendicular ao eixo cristalográfico $[111]$ e que portanto $H_{\text{ef}} = (H_{\text{hf}}^2 + H_{\text{ext}}^2)^{1/2}$ é único. Outra indicação de que a transição ocorreu foi o aparecimento das linhas $\Delta m = 0$. Demonstrou-se ainda que os spins dos íons Fe^{3+} não sofrem simultaneamente a rotação, basicamente porque existe heterogeneidade no alinhamento dos cristais. O campo crítico, onde as duas configurações estão presente ocorreu para o valor de $H_{\text{ext}} = 67.5$ kG.

A não ser pelo alargamento visível dos picos um e seis o espectro Mössbauer da amostra policristalina apresentou seis linhas para os diferentes valores do campo. Este alargamento é o resultado da diversidade de situações encontradas no material, onde a orientação dos cristais é bastante heterogênea. Pode-se entender isto lembrando-se por exemplo que só contribuirão para o dublete formado a 64 kG aqueles cristais cujo eixo trigonal estiver paralelo ao campo externo. Baseados nos resultados obtidos em monocristais, concluiu-se então que a transição de fase deve acontecer para aquele valor de H_{ext} cuja largura de linha dos picos um e seis for máxima. Isto ocorreu por volta de 65 kG.

Utilizando monocristais de hematita sintética (raio $\gamma \perp [111]$) submetidas a um campo constante de 6 kG, perpendicular ao eixo $[111]$, T. Roskov et al varreram o intervalo de 115 a 300K. Verificaram que a temperatura de Morin é função do campo externo e segundo eles $\partial H_{\text{ext}}/\partial T = (2.0 \pm 0.1) \text{ kG/K}$. Logo para o campo aplicado de 6 kG, a temperatura de transição de fase foi abaixada por 3 K. Este resultado diferiu consideravelmente dos dados experimentais encontrados por Simkin e Bernheim (48) que, trabalhando com um campo de 5 kG, verificaram uma redução de 9K em T_M . Por outro lado, está de acordo com os resultados de Cindler et al (49) que para $H_{\text{ext}} = 20 \text{ kG}$ observaram um decréscimo de 10K.

3.3. 4 - Efeitos de Choque na Hematita

Medidas Mössbauer (50) para determinar a influência de choques da ordem de 400 kbar em policristais de hematita entre 100 e 300 K concluíram que a região de transição de fase foi alargada sobre um intervalo de 70 K e ocorre somente para uma metade do número total dos átomos de ferro. Estes dados independentem do valor da temperatura na qual a amostra foi submetida ao choque. Os resultados foram discutidos em termos da formação de defeitos pontuais localizados principalmente próximos à superfície dos grãos. Sua concentração média foi estimada por volta de 10^{20} a $10^{21} / \text{cm}^3$. Assim, enquanto o intervalo de temperatura, que caracteriza a região de reorientação de spin, em monocristais de hematita crua é somente de alguns graus, as imperfeições provocadas por ondas de choque aumentam este mesmo intervalo por várias dezenas de graus. Este fato ficou evidenciado no gráfico da

área associada a fase AF, normalizada com a área total do espectro, em função da temperatura. Além do alargamento na região de transição, constatou-se que abaixo da temperatura de Morin coexistiam as duas possíveis configurações de spin. Concluiu-se a partir daí que as imperfeições geradas pelas ondas de choque estão distribuídas de modo extremamente heterogêneo, podendo existir na amostra regiões com diferentes concentrações de defeitos pontuais. Naquelas onde a densidade é maior, os íons de Fe^{3+} estariam congelados na fase WF. Consequentemente, a reorientação de spin ocorreria somente nas regiões restantes, onde as concentrações médias são comparativamente mais baixas.

As interações hiperfinas não são particularmente sensíveis aos defeitos na estrutura cristalina e os valores encontrados estão de acordo com aqueles da hematita crua. O mesmo entretanto não aconteceu com a temperatura de Debye efetiva. Para amostras não chocadas por exemplo, o valor encontrado foi de 360K que reduziu-se a 270K e 140K para aquelas chocadas a 80K e 300K respectivamente. Desses dados pode-se concluir que uma amostra submetida a uma onda de choque apresentará um número maior de defeitos quando se encontra a 300K do que a 80K.

Resultados semelhantes foram obtidos dopando-se a hematita com pequenas quantidades de cromo (50). Observou-se também, que 50% dos spins encontravam-se no estado de fraco ferromagnetismo na solução sólida de $(Fe_{0.98}Cr_{0.02})_2O_3$, embora a temperatura fosse de 80K. Interpretou-se isto, supondo-se que cada íon de Cr^{3+} inibia a reorientação dos seus vizinhos Fe^{3+} , localizados num raio de perturbação cujo alcance foi estimado em

torno de 3 a 4 Å.

Observa-se efeitos semelhantes aos do choque e impurezas, produzindo-se hematita na forma de microcristais (51). Neste caso, efeitos de superfície induzem variações na rede, que se refletirão nos vários parâmetros relacionados à transição de Morin inclusive com o abaixamento da temperatura de transição .

Concluindo, é interessante enfatizar a importância, para nós, do estudo da transição de fase na hematita. Isto não se deve somente ao comportamento apresentado pelas interações hiperfinas nesta região. Mas especialmente ao procedimento dos parâmetros relacionados à transição de Morin que, como constatamos, são afetados de modo significativo por pequenas variações na estrutura da rede, o que os tornam extremamente sensíveis à presença de defeitos, impurezas e ao grau de cristalinidade da amostra.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Este capítulo refere-se aos dados experimentais e sua interpretação. Basicamente nosso objetivo foi tentar, através da análise e comparação dos parâmetros Mössbauer, determinar alguma diferença entre os dois tipos de hematitas compactas - a crepitante e não crepitante - e relacioná-las ao fenômeno da crepitação.

Realizamos uma longa série de experiências que eram programadas a medida que os dados obtidos nos abriam novos caminhos. Achamos portanto interessante apresentar nossos resultados e discutí-los seguindo os mesmos passos dados experimentalmente.

As amostras de hematita compacta são provenientes da Casa de Pedra da Companhia Siderúrgica Nacional, localizada na região de Congonhas, ao sul do Quadrilátero Ferrífero, onde o teor de ferro das jazidas varia de 67.3 a 68% e chega a atingir 2% de Al_2O_3 . Sua classificação quanto ao fenômeno da crepitação - hematita crepitante e não crepitante - foi feita pelo Centro de Pesquisa da CSN.

Comparando-se as duas amostras, observam-se diferenças evidentes. Enquanto a hematita compacta crepitante é dura de cor cinzenta escura e brilho metálico, a hematita não crepitante

te já apresenta porosidades e incrustações pardas devido a impu_{re}zas, que veremos mais adiante tratar-se essencialmente de Geo_{th}ita. As amostras utilizadas procederam de diferentes pedras de hematita crepitante e não crepitante e foram preparadas do modo descrito na seção 2.5.

A composição e caracterização das amostras foram reali_zadas com base em técnicas complementares à espectroscopia Möss_bauer e os resultados serão descritos a seguir.

4.1 - ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA SEMIQUANTITATIVA

A análise espectrográfica semiquantitativa mostrou pou_{ca} diferença entre as amostras HC e HNC. Por isto, apresentamos apenas àquela associada a hematita crepitante, cujo resultado encontra-se na Tabela 4.1.1.

Somente o Fe, Mg, Ca e Ti são expressos em %. os vala_{re}s de todos os outros elementos estão em ppm. As letras G, L e N significam respectivamente maior que o valor registrado, me_{no}r que o valor registrado e não detectado. Os números entre pa_renteses são os limites inferiores de detecção relacionados a ca_{da} um dos elementos.

As hematitas crepitante e não crepitante distinguem₋se basicamente nas quantidades de Ti, Mn, Ba e Y bem como na presença de Sc e Co detectado somente nesta última. A partir das diferentes concentrações de Ti e Mn, podemos tentar explicar a divergência entre os valores encontrados para as temperaturas de

(0.05)	(0.02)	(0.05)	(0.002)	(10)	(0.5)	(200)	(10)	(10)	(20)
Fe %	Mg %	Ca %	Ti %	Mn	Ag	As	Au	B	Ba
G 20	L 0.02	L 0.05	0.03	L 10	N 0.5	N 200	N 10	L 10	30
(1)	(10)	(20)	(5)	(10)	(5)	(20)	(5)	(10)	(5)
Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	La	Mo	Nb	Ni
I	N 10	N 20	N 5	L 10	L 5	30	N 5	L 10	L 5
(10)	(100)	(5)	(10)	(100)	(10)	(50)	(10)	(200)	(10)
Pb	Sb	Sc	Sn	Sr	V	W	Y	Zn	Zr
L 10	N 100	N 5	N 10	N 100	L 10	N 50	L 10	100	L 10

Tabela 4.1.1 - Análise Espectrográfica Semiquantitativa da Hematita Crepitante

Nêel das duas amostras (53) na análise Termo Diferencial.

4.2 - ANÁLISE DE RAIOS-X

A análise de raios X estabeleceu o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como o único constituinte dos dois tipos de hematitas compactas. Isto porque, embora tenhamos algumas impurezas tais como SiO_2 , Al_2O_3 , fósforo e enxofre, sem contar a goethita presente apenas na NHC, nenhuma delas ultrapassam a 2%, sendo que o P e S não chegam a 0.05%, tornando-as conseqüentemente transparentes ao raios X. Desta forma nossas amostras apresentam fundamentalmente o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puro, cujas concentrações são aproximadamente de 97% e 95% para as hematitas compactas crepitante e não crepitante respectivamente.

4.3 - INFRA-VERMELHO

O espectro obtido para a hematita crepitante concordou inteiramente com aquele atribuído na literatura (52) ao $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puro. A hematita não crepitante já apresentou além disto, linhas relativas a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$). Observamos claramente por exemplo as vibrações de "stretching" associadas ao grupo OH, que neste hidróxido, produzem uma banda muito larga, de intensidade média e localizada entre 3200 a 2985 cm^{-1} . Na região de 1000 a 400 cm^{-1} a superposição das bandas de absorção do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-FeOOH}$ foi a única responsável pela diferença entre os dois tipos de hematita compacta.

4.4 - ANÁLISE TERMO DIFERENCIAL, TERMO GRAVIMÉTRICA E ESTUDOS DE CALORIMETRIA

Os dados obtidos nas análises térmicas ATD e TG relativas a hematita não crepitante encontram-se na Figura 4.4.1a e b. O espectro da Análise Termo Diferencial mostra um pico endotérmico cujo valor máximo está em torno de 573K. Esta reação está associada a desidratação dos grupos OH devido a presença de goethita (53) na amostra e corresponde, como podemos notar, no gráfico da Análise Termo Gravimétrica, a uma perda de 2 mg de massa. Já os resultados encontrados para a hematita crepitante não apresentaram quaisquer novidades.

O pico endotérmico relativo a transição de fase magnética na temperatura de Néel, que em termos de ATD é a única reação observada na α -Fe₂O₃ puro (53), apresentou-se discreto nas duas amostras. Isto porque um bom efeito só é obtido com grandes quantidades de material (>80 mg de hematita). Entretanto foi possível determinar para a hematita crepitante $T_N = 953K$ e $T_N = 933K$ para a não crepitante. A diferença entre estes valores, como vimos, é devido às diferentes concentrações de Ti e Mn nas duas amostras.

O último gráfico da Figura 4.4.1 apresenta o resultado obtido através do calorímetro diferencial de varredura. Neste espectro observamos com clareza o pico endotérmico associado a decomposição da goethita.

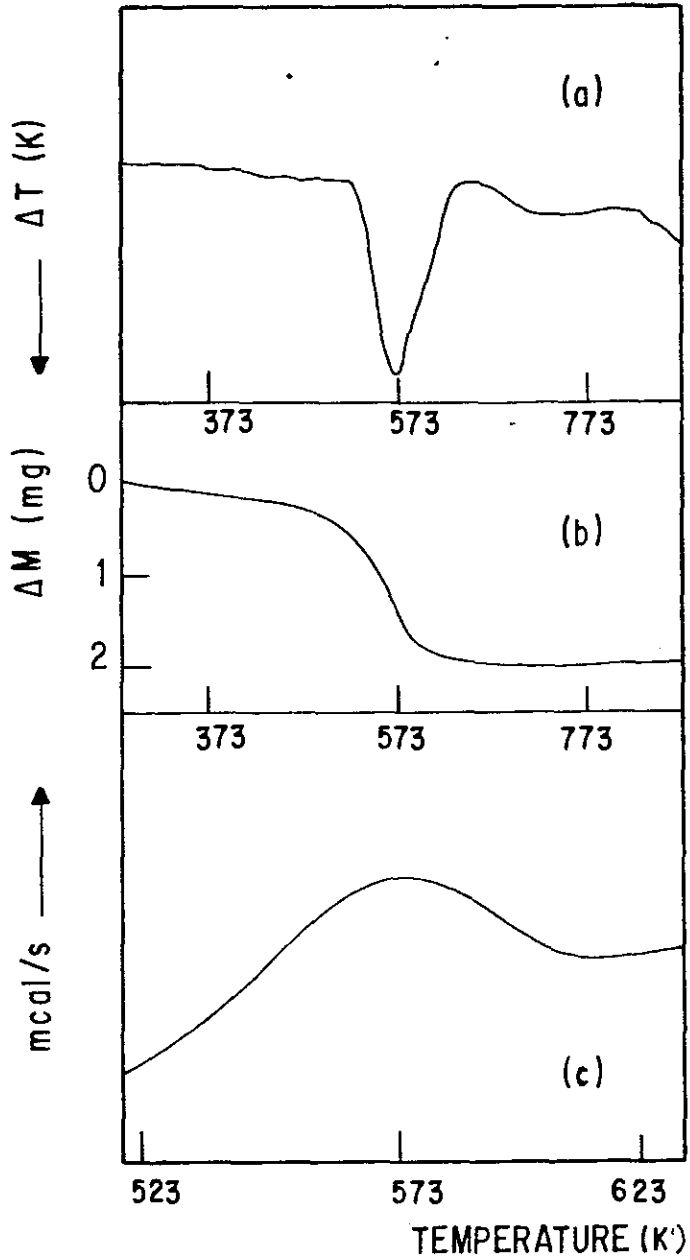


Figura 4.4.1 - Análises térmicas na hematita não crepitante:
(a) ATD; (b) ATG; (c) DSC .

4.5 - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER A ALTAS TEMPERATURAS

Sob o ponto de vista do efeito Mössbauer, a hematita já foi objeto de exaustivos estudos, sendo portanto seus parâmetros de estrutura fina suficientemente conhecidos. Sabemos que utilizando-se uma fonte de linha única, seu espectro consiste de seis linhas como resultado da interação magnética, apresentando ainda uma pequena interação de quadrupolo que obedece a condição $e^2qQ \ll \mu_N g_1 H_{ef}$ além evidentemente do deslocamento isomérico. Para ilustrar, mostramos na Figura 4.5.1 o espectro da hematita crepitante a temperatura ambiente.

Nosso primeiro estudo visou evidenciar qualquer diferença, do ponto de vista das interações hiperfinas, que pudesse estar associada ao fenômeno da crepitação. Para tanto obtivemos espectros Mössbauer a temperatura ambiente de várias amostras: hematita crepitante, hematita não crepitante e hematita sintética. A hematita crepitante foi estudada também após sofrer o processo de aquecimento com conseqüente crepitação.

Os espectros resultantes são aparentemente iguais ao da Figura 4.5.1 e os parâmetros obtidos para cada amostra após o ajuste no computador podem ser observados na Tabela 4.5.1. Estes dados não diferiram significativamente entre si e estão de acordo com os valores encontrados na literatura.

4.5.1 - Hematita Compacta Crepitante

O resultado apresentado acima levou-nos a estudar os

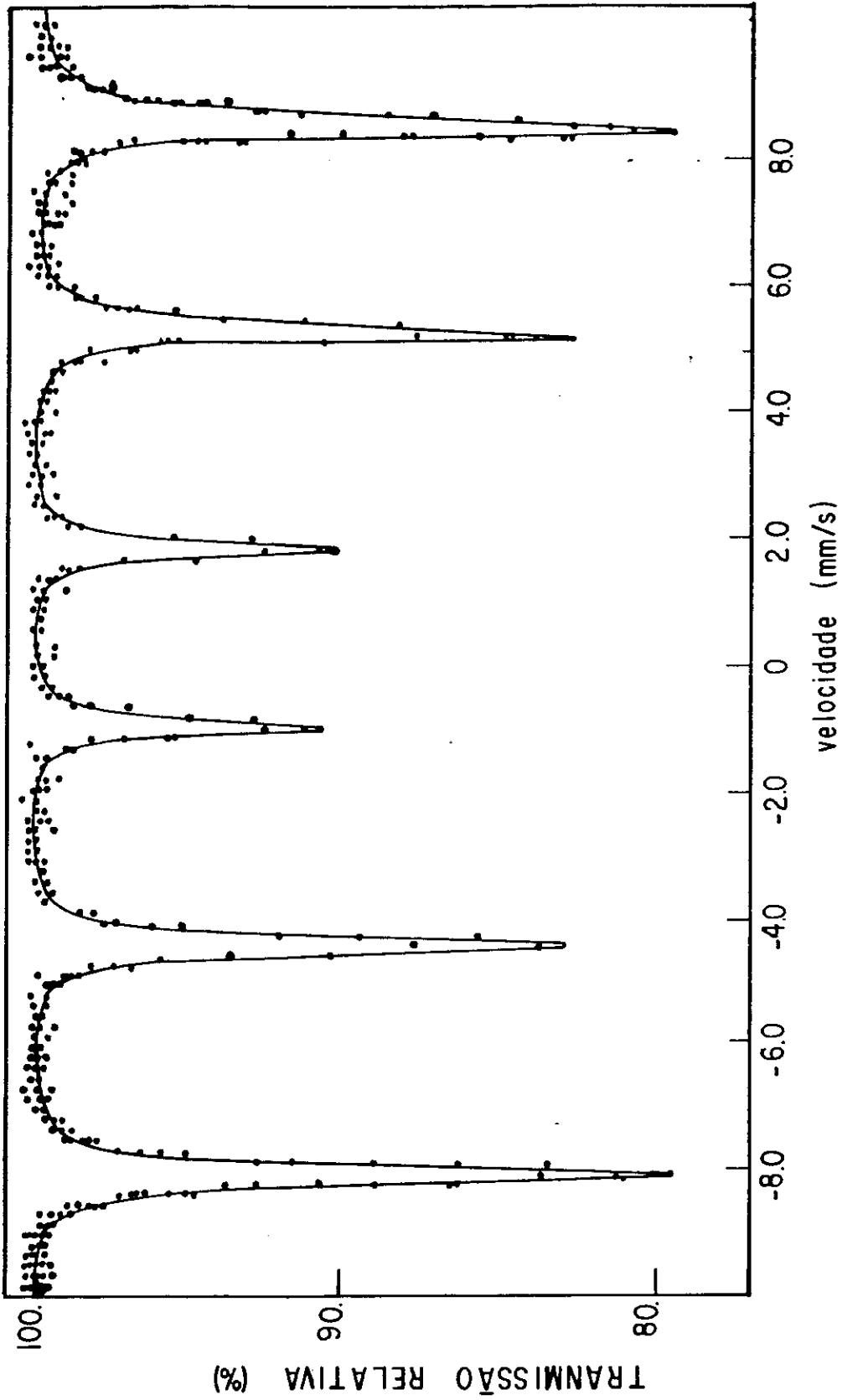


Figura 4.5.1 - Espectro de hematita crepitante a 295° K.

Tabela 4.5.1. Parâmetros Mössbauer das Amostras Estudadas a 295K.

Amostra	δ (mm/s) (*)	ϵ (mm/s)	Hef (kG) (**)	Γ (mm/s)
Sintética	0.374 \pm 0.009	-0.106 \pm 0.004	515.3	0.32 \pm 0.01
HC	0.391 \pm 0.011	-0.101 \pm 0.003	516.3	0.28 \pm 0.01
HCAC	0.391 \pm 0.011	-0.105 \pm 0.002	516.4	0.27 \pm 0.01
HNC	0.390 \pm 0.012	-0.090 \pm 0.002	515.8	0.31 \pm 0.01

(*) relativo ao ferro metálico.

(**) erro em torno de \pm 3kG.

espectros da hematita crepitante durante o aquecimento, buscando revelar alguma modificação durante a ocorrência do processo de crepitação. Aquecemos a amostra a temperaturas sucessivamente altas, desde a ambiente até 673K em intervalos convenientes, isto é, mais espaçadas fora da região de crepitação, localizada entre 563 e 603K e menor dentro deste intervalo.

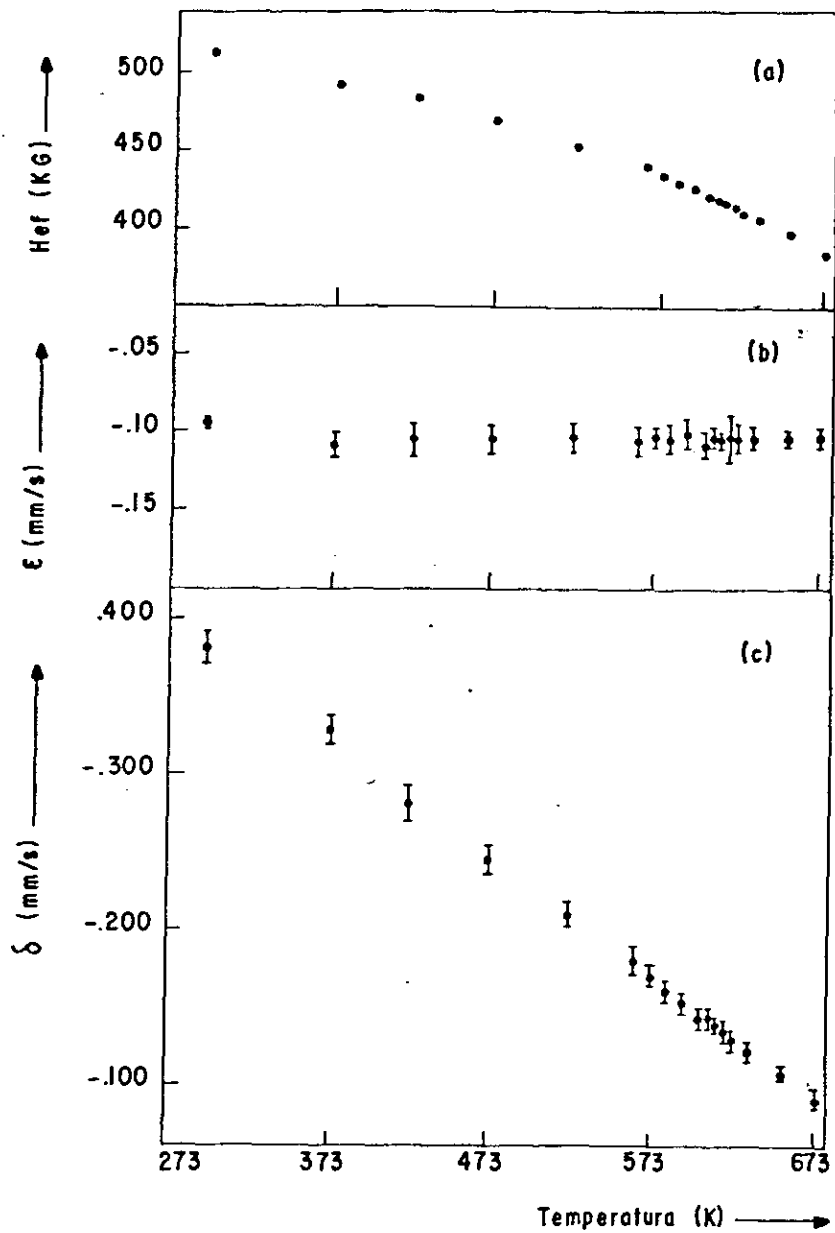
A Tabela 4.5.1.1 mostra os parâmetros Mössbauer obtidos após o ajuste dos espectros resultantes de três horas de contagem nas diferentes temperaturas da amostra. Os dados constantes nesta tabela comportam-se conforme mostra a Figura 4.5.1.1. Nenhuma variação anômala com a temperatura foi encontrada para o campo efetivo, a interação quadrupolar e o deslocamento isomérico. Tal resultado reforça a informação contida na Tabela 4.5.1 que sugere não haver manifestação ao nível da vizinhança local do átomo de ferro, devido às causas ou efeitos do fenômeno da crepitação.

A área de absorção de um espectro Mössbauer pode ser obtido através da soma dada por

$$S = \sum_i \Gamma(i) A(i) \quad , \quad (4.5.1.1)$$

onde $A(i)$ e $\Gamma(i)$ são respectivamente a intensidade de absorção em percentagem e a largura de linha à meia altura associadas ao iéssimo pico. O somatório estende-se sobre todas as componentes do sexteto.

A área de absorção tem um significado importante dentro da espectroscopia Mössbauer pois é proporcional ao fator f .



< Figura 4.5.1.1 - Parâmetros Mössbauer da hematita crepitante:
(a) campo magnético efetivo; (b) interação quadrupolar; (c) deslocamento isomérico.

4.5.1.1.1 - Parâmetros Mössbauer da hematita crepitante em função da temperatura.

Temperatura	δ^* (mm/s)	ϵ (mm/s)	Heff (kG)	S (mm/s)
295	0.381	- 0.095	513.0	28.45 \pm 0.15
373	0.329	- 0.108	492.3	27.31 \pm 0.42
423	0.282	- 0.105	484.6	26.57 \pm 0.46
473	0.245	- 0.105	469.7	25.17 \pm 0.38
523	0.210	- 0.103	453.6	24.06 \pm 0.39
563	0.181	- 0.105	439.2	24.01 \pm 0.38
573	0.171	- 0.103	433.0	23.44 \pm 0.20
583	0.161	- 0.103	429.5	23.56 \pm 0.36
593	0.153	- 0.100	425.0	23.29 \pm 0.44
603	0.143	- 0.108	419.9	22.60 \pm 0.46
608	0.143	- 0.103	418.6	22.41 \pm 0.56
613	0.139	- 0.105	416.5	22.20 \pm 0.18
618	0.135	- 0.103	414.0	23.14 \pm 0.43
623	0.129	- 0.103	411.4	22.41 \pm 0.36
633	0.122	- 0.103	406.9	22.44 \pm 0.30
653	0.108	- 0.103	396.8	21.90 \pm 0.18
673	0.091	- 0.103	383.1	21.22 \pm 0.20

(*) relativo ao ferro metálico; o erro experimental em δ e ϵ é da ordem de 2% e em Heff está em torno de \pm 3kG.

A constante de proporcionalidade depende de variáveis experimentais relacionadas com a espessura do absorvedor e efeitos de "background", que devem ser determinados cuidadosamente a fim de corrigir o valor experimental de S e não determinar o valor absoluto de f. Estas dificuldades entretanto podem ser evitadas no presente caso, pois estamos interessadas apenas nas variações relativas do fator f com a temperatura. Devemos procurar unicamente trabalhar com amostras suficientemente finas, a fim de evitar efeitos de saturação. Podemos então escrever

$$S = \alpha f \quad \text{logo,}$$

$$\frac{d}{dT} \ln S = \frac{d}{dT} (\ln \alpha + \ln f) .$$

Uma vez que as condições experimentais mantiveram-se inalteradas durante a varredura de T podemos supor que

$$\frac{d}{dT} \ln \alpha = 0 \quad \text{consequentemente}$$

$$\frac{d}{dT} \ln S = \frac{d}{dT} \ln f . \quad (4.5.1.2)$$

Dentro do um modelo de Debye para o sólido, a dependência do $\ln S$ com a temperatura é linear no limite de altas temperaturas, sendo fácil identificar qualquer desvio que altere este comportamento.

A análise da área de absorção, determinada a partir da equação (4.5.1.1) e mostrada na Tabela 4.5.1.1 indica, entretanto certas irregularidades na região de temperatura associada a crepitação. Uma vez que estes parâmetros dependem muito das condi

ções de medida, tais como a estabilidade da temperatura, estabilidade da parte eletrônica do espectrômetro, é necessário testar a reprodutibilidade deste resultado antes de inferir qualquer informação de sua variação. Para esclarecer este ponto de vemos enfatizar algumas características do método de aquisição de dados em relação ao processo de crepitação.

Os espectros Mössbauer exigem uma acumulação de eventos que se realizam em períodos equivalentes a algumas horas. A informação obtida deste modo reflete uma média no tempo de medida. Portanto se durante as três horas de contagem, houver apenas um intervalo em que o efeito da crepitação manifesta-se, sua importância será reduzida em relação ao espectro total. Existe, portanto uma limitação da espectroscopia Mössbauer para estudar efeitos dinâmicos devido ao tempo necessário para uma medida.

Pelas razões apresentadas acima, decidimos analisar uma nova amostra de hematita variando o tempo de acumulação de dados na região de crepitação. Assim, varremos todo o intervalo de temperatura obtendo espectros com três horas de contagem, porém, no intervalo de 553 a 623K, registramos os dados correspondentes ao período intermediário de duas horas. O comportamento da área em função da temperatura foi análogo àquele mostrado na Tabela 4.5.1.1.

No entanto, verificamos um aumento da descontinuidade quando somente considerávamos os pontos com menor tempo de acumulação. É importante assinalar que a variação dos parâmetros hiperfinos com a temperatura, independentemente do tempo de medida

concordaram com aqueles da Figura 4.5.1.1. A partir deste resultado ficou claro que se quiséssemos informações mais precisas, teríamos que diminuir o tempo de contagem, sem contudo aumentar o erro na determinação da área de absorção, calculada das expressões 4.5.1.1. Resolvemos a questão, escolhendo um intervalo de velocidade para o transdutor que permitisse registrar apenas o par de linhas interno. Tal procedimento nos pareceu o mais adequado pois por um lado mediríamos menos tempo e por outro melhorariamos ainda mais a definição das linhas pelo aumento do número de canais em cada uma delas. Permanecemos nesta nova fase do trabalho uma média de hora e meia em cada temperatura. Observamos mais uma vez a descontinuidade na área de ressonância, só que bem mais acentuada que nas experiências anteriores. A partir daí, voltamos a nos preocupar com os parâmetros Mössbauer. Dentro da nova sistemática de medidas, a informação contida na presença da irregularidade no $\ln S$ poderia ser detectada em alguns deles.

O espectro de absorção contendo as duas linhas internas de um sexteto magnético, permite obter valores para o campo efetivo e a diferença entre a interação quadrupolar e o deslocamento isomérico. Na Tabela 4.5.1.2 onde estão os resultados obtidos após o ajuste, mostramos apenas o primeiro destes parâmetros. Como já determinamos através dos espectros constituídos por todas as linhas do sexteto, o comportamento do deslocamento isomérico em função da temperatura, podemos obter, se necessário, a variação da interação quadrupolar. Procedendo deste modo, detectamos um pequeno aumento neste parâmetro a partir de 573K. O campo magnético efetivo não apresentou qualquer novidade. Entre

Tabela 4.5.1.1.2 - Parâmetros Mössbauer obtidos após o ajuste na HC.

TEMPERATURA (K)	B_{ef} (KG)	Γ (mm/s)	S (mm/s)	$\ln S$
295	514.2	0.297 ± 0.008	4.80 ± 0.11	1.568 ± 0.023
373	500.7	0.297 ± 0.010	4.50 ± 0.14	1.504 ± 0.031
423	489.3	0.292 ± 0.012	4.30 ± 0.14	1.458 ± 0.033
473	474.8	0.290 ± 0.011	4.07 ± 0.13	1.403 ± 0.032
523	457.9	0.287 ± 0.012	3.85 ± 0.18	1.348 ± 0.047
553	442.2	0.321 ± 0.012	3.81 ± 0.13	1.337 ± 0.034
563	441.7	0.284 ± 0.011	3.66 ± 0.11	1.297 ± 0.030
573	438.9	0.303 ± 0.012	3.82 ± 0.13	1.340 ± 0.034
583	434.4	0.323 ± 0.012	3.90 ± 0.13	1.360 ± 0.033
593	429.7	0.316 ± 0.013	3.86 ± 0.13	1.350 ± 0.034
603	424.8	0.298 ± 0.011	3.73 ± 0.11	1.316 ± 0.029
613	420.1	0.295 ± 0.012	3.65 ± 0.13	1.294 ± 0.036
623	415.6	0.266 ± 0.012	3.55 ± 0.14	1.266 ± 0.039
643	405.1	0.273 ± 0.013	3.54 ± 0.13	1.264 ± 0.037
663	396.1	0.261 ± 0.010	3.35 ± 0.11	1.208 ± 0.033

(*) Erro experimental da ordem de ± 3 kG.

tanto, na variação da largura de linha Γ com a temperatura notamos uma descontinuidade significativa também na região de Crepitação.

A Figura 4.5.1.2 mostra a dependência do logaritmo da área de absorção, correspondente aos dois picos internos com a temperatura. Desde que esta dependência deve ser linear, fica

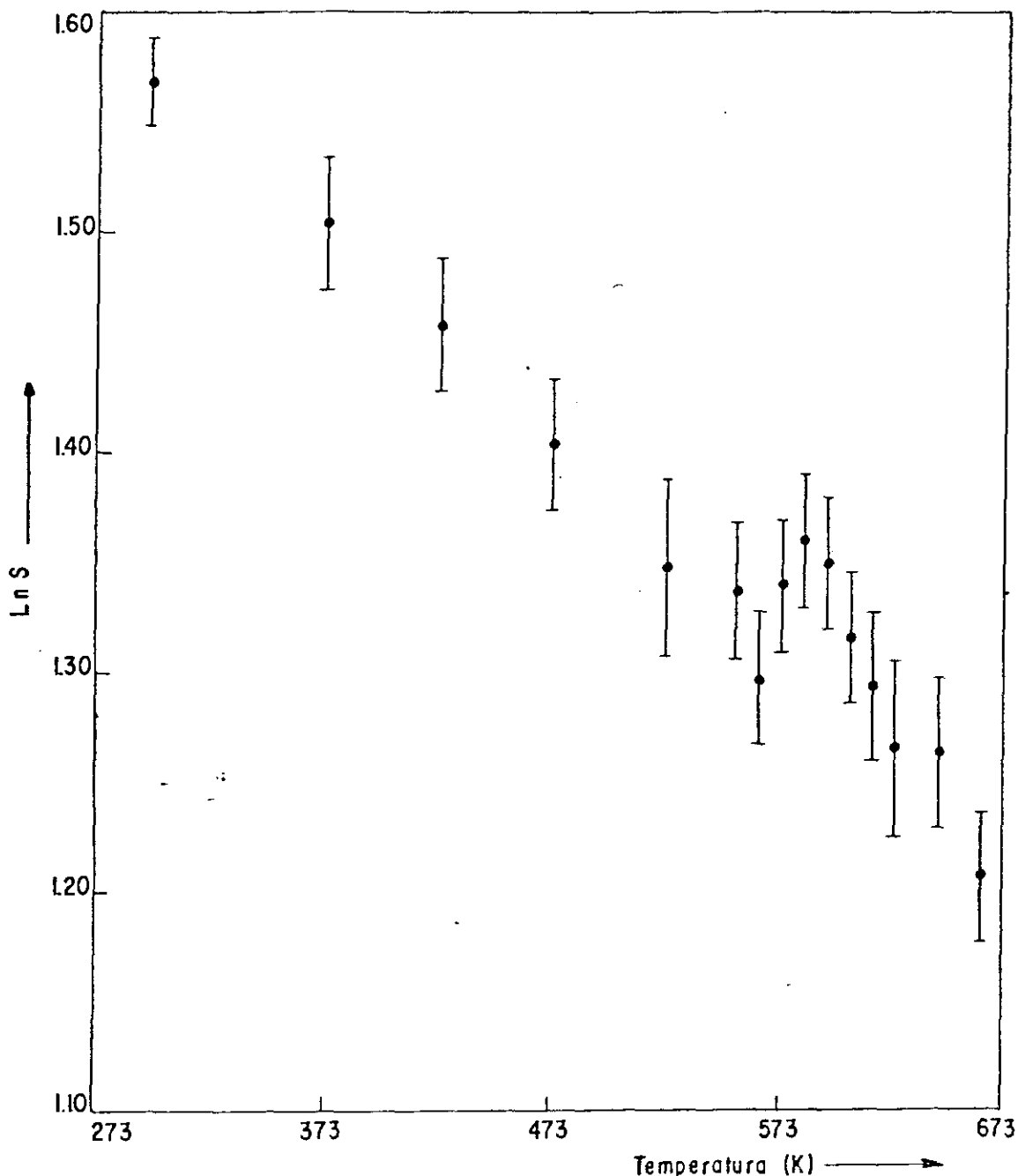


Figura 4.5.1.2 - Dependência logarítmica da área de absorção de hematita crepitante com a temperatura.

bastante claro o desvio existente na faixa de temperatura que coincide com aquela associada ao fenômeno da crepitação. Já a Figura 4.5.1.3 apresenta o comportamento da largura de linha .

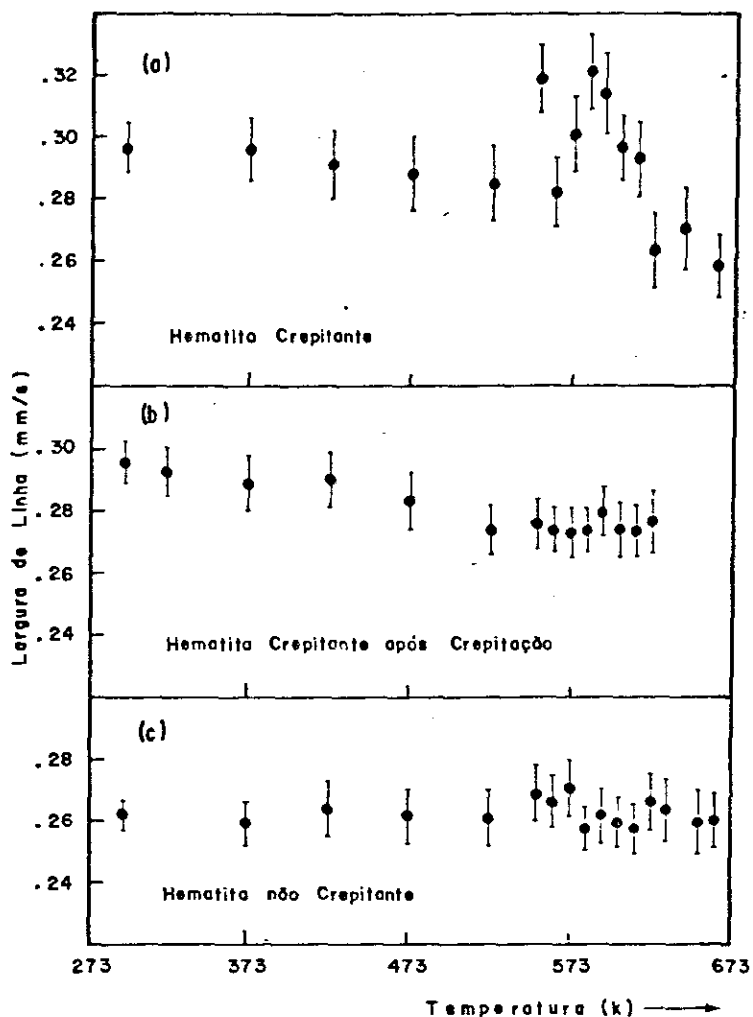


Figura 4.5.1.3 - Dependência da largura de linha das três amostras estudadas com a temperatura.

A fim de testar a reprodutibilidade deste resultado fizemos um total de cinco medidas com absorvedores provenientes de diferentes pedras de hematita compacta crepitante. Os efeitos mostrados nas Figuras 4.5.1.2 e 4.5.1.3a estiveram sempre presentes, em maior ou menor intensidade. Apesar da descontinuidade encontrada na variação do $\ln S$ com a temperatura ser da ordem de

7%, consideramos que ele é significativo diante dos erros experimentais. Portanto, atribuímos que tanto esta observação como o alargamento das linhas de ressonância devem estar associadas ao processo de crepitação na hematita compacta. Um bom teste para verificar a validade desta interpretação será obtido com o estudo do comportamento das amostras HAC e HNC nas mesmas condições.

4.5.2 - Hematita Compacta Crepitante após Crepitação

Estudamos várias amostras já aquecidas de hematita crepitante e tomamos como um dos resultados típicos o que se encontra registrado na Tabela 4.5.2.1. Os parâmetros foram ajustados da mesma maneira que os da amostra HC.

Como já era de se esperar não foi encontrada qualquer anomalia na variação das interações hiperfinas em função da temperatura. As Figuras 4.5.2.1 e 4.5.1.3b mostram respectivamente a variação do logaritmo da área de absorção e da largura de linha em função de T. Podemos observar na primeira delas, a inexistência de qualquer afastamento claro da dependência linear dentro do erro experimental. Na outra também já não detectamos a descontinuidade na largura de linha.

Estes resultados reproduziram-se para a maioria dos aquecimentos realizados.

Tabela 4.5.2.1 - Parâmetros Mössbauer obtidos após o ajuste na HAC

TEMPERATURA (K)	H _{ef} (KG) (*)	Γ (mm/s)	S (mm/s)	λn S
295	514.9	0.296 ± 0.007	4.137 ± 0.05	1.420 ± 0.012
323	510.8	0.293 ± 0.008	4.026 ± 0.05	1.393 ± 0.013
373	501.0	0.290 ± 0.009	3.849 ± 0.06	1.348 ± 0.016
423	487.4	0.291 ± 0.009	3.747 ± 0.05	1.321 ± 0.013
473	470.9	0.285 ± 0.010	3.553 ± 0.06	1.268 ± 0.015
523	453.4	0.276 ± 0.008	3.428 ± 0.05	1.232 ± 0.015
553	443.8	0.278 ± 0.008	3.246 ± 0.05	1.208 ± 0.015
563	439.1	0.276 ± 0.007	3.257 ± 0.04	1.181 ± 0.013
573	435.6	0.275 ± 0.008	3.267 ± 0.05	1.184 ± 0.015
583	431.9	0.276 ± 0.007	3.287 ± 0.05	1.190 ± 0.015
593	426.6	0.282 ± 0.008	3.228 ± 0.05	1.172 ± 0.015
603	420.6	0.276 ± 0.009	3.167 ± 0.05	1.153 ± 0.016
613	417.8	0.276 ± 0.008	3.139 ± 0.05	1.144 ± 0.016
623	412.4	0.279 ± 0.010	3.129 ± 0.06	1.141 ± 0.019

(*) Erro experimental em torno de ± 3 KG.

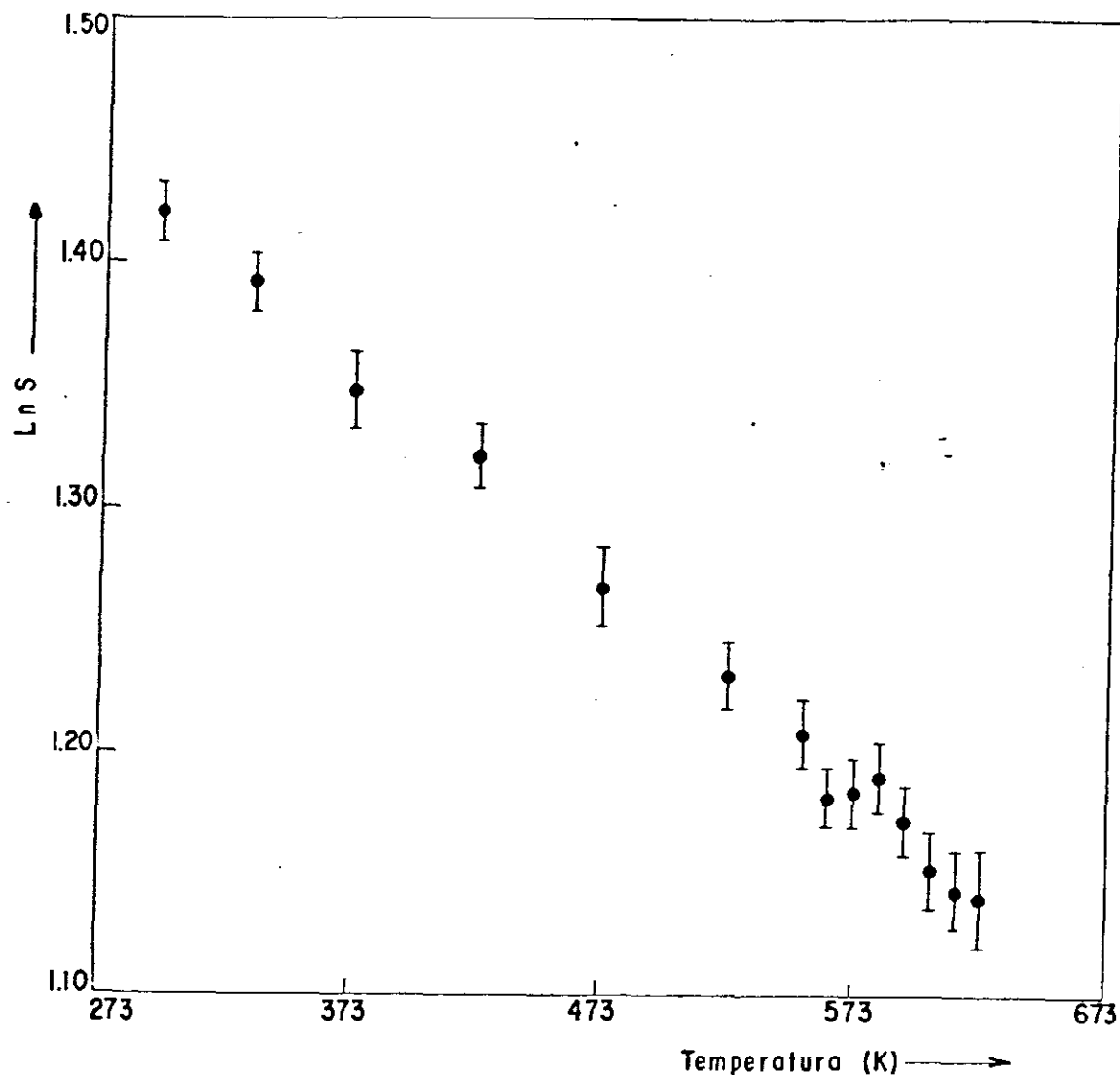


Figura 4.5.2.1 - Dependência logarítmica da área de absorção da hematita crepitante após crepitação com a temperatura.

4.5.3 - Hematita Compacta não Crepitante

De posse dos resultados anteriores era natural não esperarmos qualquer descontinuidade da área de absorção bem como da largura Γ , na região de crepitação. De fato isto ocorreu nas três experiências realizadas, medindo-se absorvedores procedentes de diferentes pedras de hematita não crepitante.

Tabela 4.5.3.1.1 - Parâmetros Mössbauer obtidos após o ajuste na HNC.

TEMPERATURA (K)	H _{ef} (KG)	(*)	Γ (mm/s)	S (mm/s)	ln S
295	514.0		0.262 ± 0.005	3.15 ± 0.02	1.147 ± 0.006
373	498.9		0.261 ± 0.008	3.07 ± 0.06	1.121 ± 0.020
423	487.7		0.265 ± 0.009	2.89 ± 0.05	1.061 ± 0.017
473	471.9		0.263 ± 0.009	2.80 ± 0.05	1.030 ± 0.018
523	456.1		0.263 ± 0.009	2.67 ± 0.05	0.982 ± 0.019
553	446.2		0.271 ± 0.009	2.62 ± 0.05	0.963 ± 0.019
563	440.3		0.268 ± 0.008	2.63 ± 0.05	0.966 ± 0.019
573	438.3		0.273 ± 0.009	2.59 ± 0.05	0.951 ± 0.019
583	431.2		0.261 ± 0.008	2.55 ± 0.04	0.936 ± 0.016
593	430.9		0.264 ± 0.009	2.57 ± 0.05	0.943 ± 0.019
603	426.5		0.262 ± 0.008	2.50 ± 0.05	0.916 ± 0.020
613	424.5		0.260 ± 0.008	2.51 ± 0.04	0.920 ± 0.016
623	416.6		0.269 ± 0.009	2.43 ± 0.05	0.887 ± 0.021
633	412.7		0.266 ± 0.010	2.45 ± 0.05	0.896 ± 0.020
653	404.8		0.262 ± 0.011	2.43 ± 0.05	0.887 ± 0.021
663	396.9		0.263 ± 0.009	2.41 ± 0.05	0.879 ± 0.021

(*) Erro experimental em torno de ± 3kg.

Na Tabela 4.5.3.1 estão contidos os dados obtidos após o ajuste para uma delas. A Figura 4.5.3.1 mostra a dependência da $\ln S$ com a temperatura, que se mantém linear ao longo das temperaturas estudadas. Também não observamos qualquer irregularidade na largura de linha (Figura 4.5.1.3c).

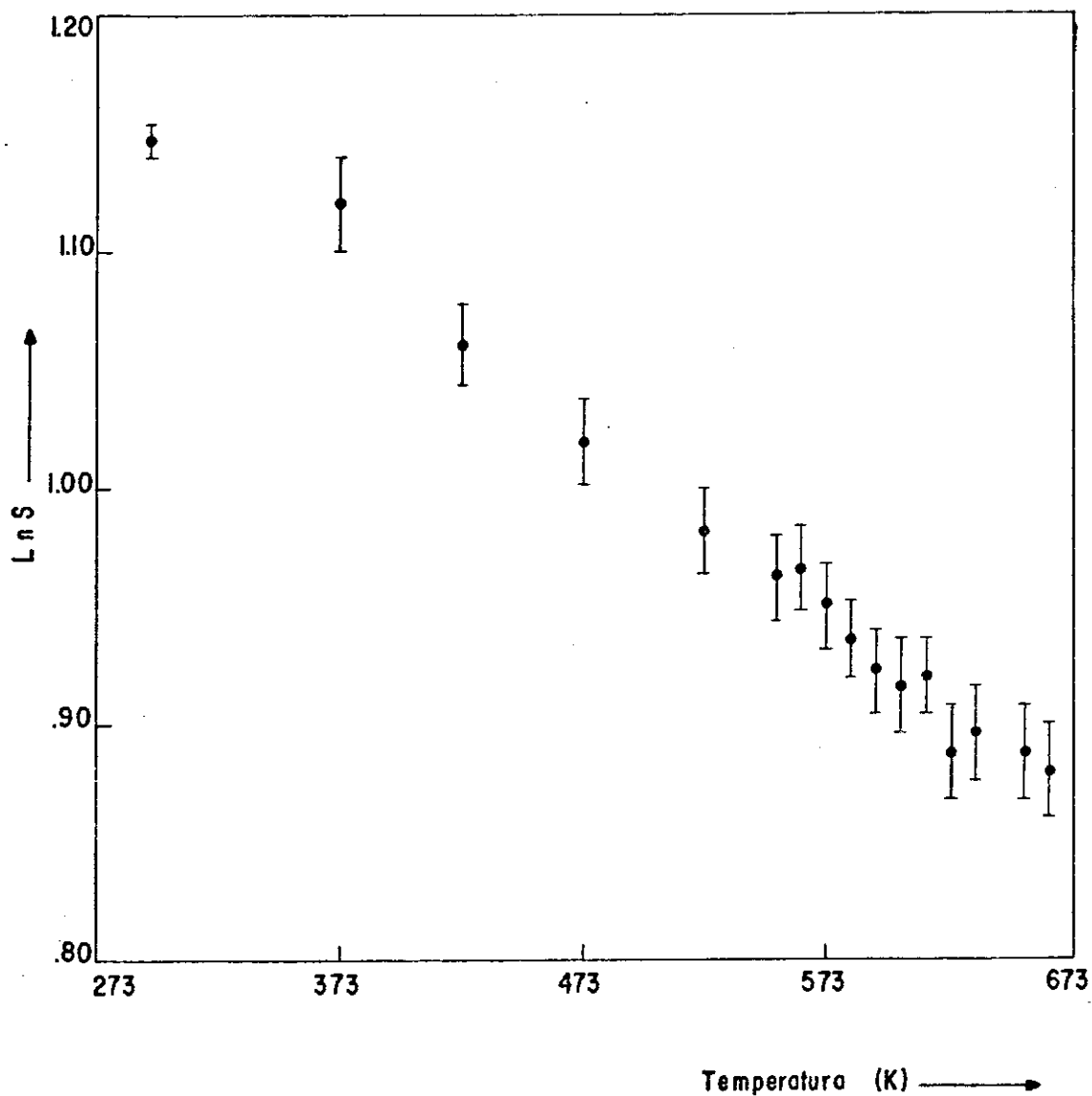


Figura 4.5.3.1 - Dependência logarítmica da área de absorção da hematita não crepitante com a temperatura.

4.6 - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER A BAIXAS TEMPERATURAS (TRANSIÇÃO DE MORIN)

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é descrita na literatura como tendo uma estrutura romboédrica, isomorfa a do corundum (Al_2O_3), com cela unitária contendo quatro ions Fe^{3+} localizados ao longo da diagonal do romboedro, ou seja o eixo $[\bar{1}11]$. A hematita magneticamente ordenada existe nas fases antiferromagnética (AF) e fraco ferromagnética (WF). A estrutura colinear AF com spins paralelos ao eixo trigonal é observada a temperaturas abaixo da de Morin, enquanto que a não colinear WF com spins aproximadamente perpendiculares a este mesmo eixo ocorre a temperaturas acima de T_M , determinada por volta de 260K (44 - 48). A transição de fase magnética verifica-se entre estes dois estados.

Embora intensivamente, estudado, existe muito ainda a ser compreendido a nível de detalhes sobre este processo de reorientação. É aí que a espectroscopia Mössbauer desempenha um papel muito útil. Sendo uma técnica cujos parâmetros são visivelmente afetados durante a transição de Morin, é possível através dela não só estudar tal fenómeno como também testar os modelos teóricos criados para explicá-lo.

Particularmente com a ajuda do efeito Mössbauer pode-se determinar os parâmetros associados à transição magnética, como por exemplo a temperatura de Morin que é significativamente sensível a pequenas variações da rede cristalina. Uma prova disto é o considerável aumento observado no intervalo de reorientação por várias dezenas de graus devido a imperfeições na re

de cristalina, provocadas por ondas de choque (50), impurezas ou quaisquer outros defeitos. Ao lado da heterogeneidade da amostra verifica-se também que o tamanho dos grãos influencia no alargamento da região de transição, pois o valor de T_M abaixa com o decréscimo de suas dimensões (47). A observação de tais manifestações foi inicialmente nossa principal motivação para estudar a transição de Morin. Por esta razão, os pontos percorridos por nós na varredura de temperatura concentram-se basicamente em torno do intervalo associado àquela transição.

4.6.1 - Sistemática de Medida

As temperaturas mínimas alcançadas no Dedo Frio foram aproximadamente de 177, 204 e 206K para HC, HAC e HNC respectivamente. Após atingí-las, fizemos uma primeira varredura a fim de determinarmos a região de transição. Para isto, levamos em consideração a forma das linhas bem como a inversão no sinal da interação quadrupolar ϵ . Logo que identificada, desligamos o aquecimento e esperamos outra vez a temperatura mínima ser alcançada. Este procedimento se fez necessário pela existência comprovada da histerese térmica na interação ϵ e no campo H_{ef} (8). Utilizando velocidade máxima correspondente a todo o espectro, aquecemos a seguir o absorvedor, desta vez percorrendo apenas o espaço de interesse. O tempo médio de acumulação foi de uma hora para as temperaturas fora da região de Morin e duas dentro deste intervalo.

A rotina descrita acima foi comum às três amostras.

4.6.2 - Efeito de "Textura" no Absorvedor

A Figura 4.6.2.1 ilustra três momentos distintos no aquecimento da hematita crepitante: os espectros a e c registrados respectivamente a 240.3K e 260.2K, vizinhos de T_M e b a 257.1K, próximo a temperatura de Morin.

Como estamos trabalhando em amostras policristalinas, esperamos que fora da região de transição, caracterizada pela presença de apenas um sítio magnético, o espectro Mössbauer deva constituir-se por seis linhas de absorção. Da discussão na seção 1.3.4, sabemos ainda que as intensidades relativas destes picos devem obedecer a relação 3:2:1. Dentro da região de Morin, a descrição feita acima continua a ser basicamente a mesma. Só que neste caso, devido a coexistência das fases AF e WF, obteremos dois sextetos magnéticos.

Voltando aos espectros da Figura 4.6.2.1, observa-se nitidamente entretanto, pela intensidade dos picos médios, que a relação 3:2:1 não se verifica. Baseados no termo angular (equação 1.3.3.3) da probabilidade de transição podemos deduzir a presença de alguma orientação na amostra.

Examinando o primeiro desses espectros, verificamos que o par de linhas dois e cinco têm aproximadamente a mesma intensidade das internas, enquanto na Figura 4.6.2.1c elas já se apresentam bem mais alongadas. Podemos dizer a partir destas duas observações que uma parte do absorvedor foi orientado com o eixo $[111]$ paralelo a direção dos raios gama incidentes. Assim, a

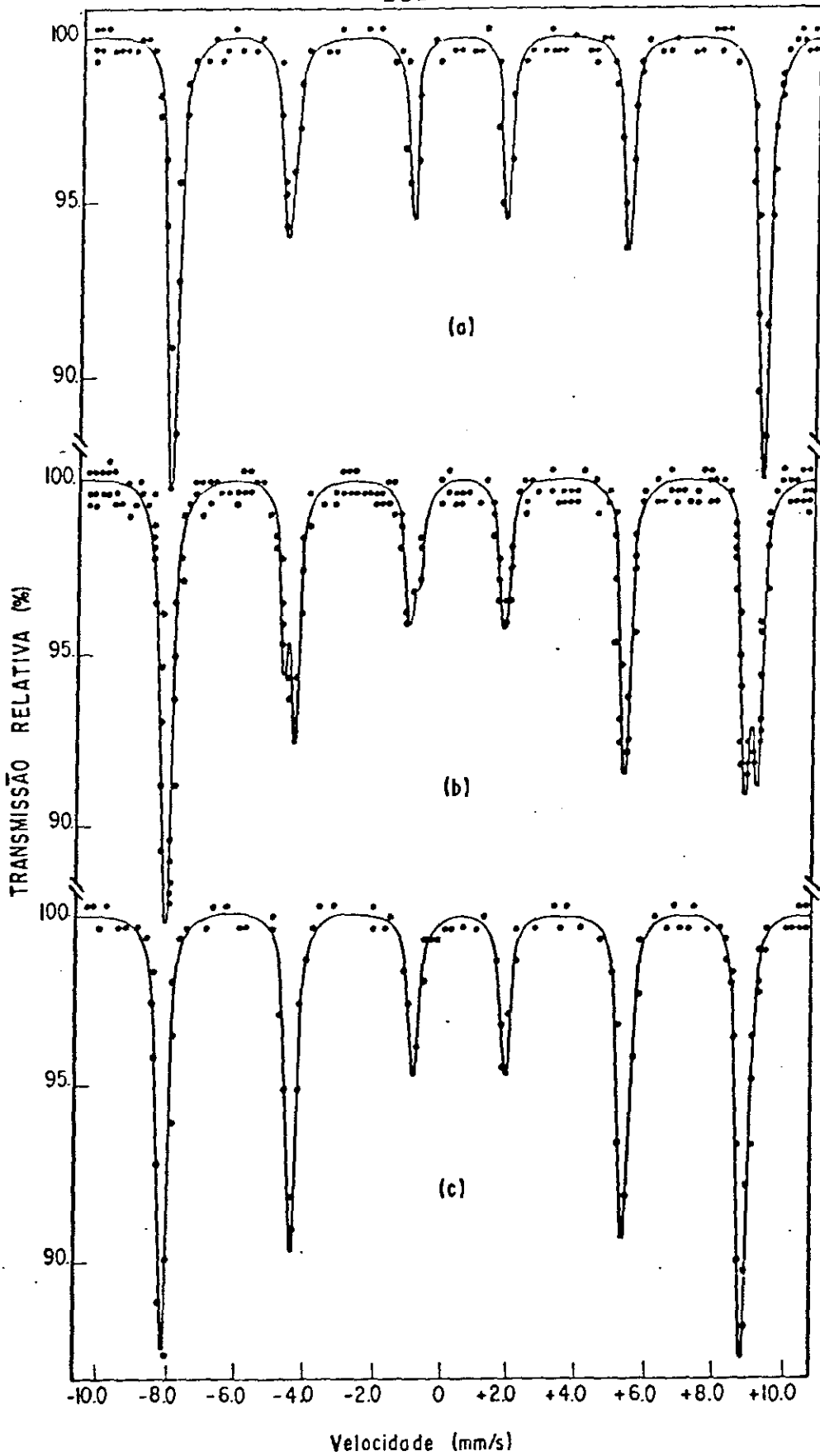


Figura 4.6.2.1 - Três espectros da hematita Crepitante a baixas temperaturas: (a) 240.3K; (b) 257.0K; (c) 260.2K.

presença do verniz na preparação do absorvedor resultou na ori entação parcial da hematita crepitante numa direção perpendicular ao plano (111). Vamos analisar separadamente o comportamento deste tipo de orientação antes, durante e depois da transição de Morin para provar que nossa conclusão está coerente com a Figura 4.6.2.1.

Na fase AF, o eixo de magnetização coincide com a direção trigonal $|111|$. Neste caso o ângulo θ entre a radiação incidente e a direção do campo hiperfino será igual a 0° . Como resultado as transições $\Delta m = 0$, na porção orientada da amostra, estarão ausentes e as amplitudes das linhas de absorção deverão obedecer a relação 3:0:1. Após a região de transição, onde somente a fase WF está presente, o eixo de magnetização será paralelo ao plano (111) e portanto agora $\theta = 90^\circ$. Deste modo, o espectro resultante apresentará seis picos cujas intensidades satisfazem a relação 3:4:1. Durante o processo de transição, onde as duas fases coexistem, obteremos uma superposição das duas situações discutidas acima. Vamos agora compor os espectros da Figura 4.6.2.1.

Abaixo da região de Morin a figura resultante é descrita com a superposição de dois espectros magnéticos: um de seis linhas, associado à porção policristalina da amostra, e outro de quatro, devido àquela que sofreu orientação. Neste caso, devemos esperar que as intensidades dos picos médios e internos sejam da mesma ordem de grandeza. Isto é exatamente o que encontramos na Figura 4.6.2.1a.

Após a reorientação de spins, o espectro é agora composto por dois sub-espectros de seis linhas. Aquele relativo ao policristal continua a obedecer a relação 3:2:1, porém a parte monocristalina do absorvedor apresenta picos de absorção onde a taxa que se verifica como sabemos é 3:4:1. O resultado desta superposição deverá ser uma figura cujas linhas médias tenham crescido de modo significativo em comparação com aquelas de fase antiferromagnética. Observamos realmente tal efeito na Figura 4.6.2.1c.

Durante o processo de reorientação, podemos enfim concluir que o espectro resultante será uma superposição daqueles obtidos abaixo e acima de T_M . A Figura 4.6.2.1b é particularmente boa para verificar-se esta composição, pois está bem próxima a temperatura de Morin, onde por definição as duas fases magnéticas devem existir em iguais quantidades. Este fato se manifesta com clareza no dublete próximo a + 8.8 mm/s pois este é o resultado da superposição de linhas que não são afetadas pela orientação de amostra. O mesmo já não acontece com aquele situado a - 4.3 mm/s: O pico interno deste dublete apresenta-se bem mais alongado que o outro, sendo este efeito devido somente a orientação parcial sofrida pelo absorvedor.

A orientação introduzida casualmente na preparação da amostra pode ser classificada como um efeito de textura, uma vez que afastou-o da qualidade de um policristal perfeito. Este fato foi comum às três amostras.

4.6.3 - Ajuste dos Espectros

Todos os nossos espectros foram ajustados partindo da interpretação que, uma faixa de temperatura, chamada de região de Morin, são constituídos por dois sistemas de linhas correspondentes às fases AF e WF, que diferem fundamentalmente pelos valores e sinal da interação quadrupolar e do campo magnético hiperfino. A superposição destes dois sistemas apresenta-se normalmente em policristais através do aparecimento nas linhas dois e seis de dubletes resolvidos e do alargamento nas demais. Devido não só ao efeito de textura mas principalmente a homogeneidade de nossas amostras, comprovada pelas análises de raio X, obtivemos espectros de ótima qualidade.

A partir deste fato, foi possível adotar o que chamamos de ajuste composto. Nele, levamos em consideração, na região de Morin, a presença simultânea dos dois sítios magnéticos e apenas um fora deste intervalo.

Este tipo de ajuste contudo apresentou uma falha, pois só funcionou com eficiência naqueles espectros cuja proporção dos estados AF e WF era bem definida durante o processo de reorientação de spins. Entretanto, próximo ao limite da região de transição, existem temperaturas onde esta condição não é satisfeita e a presença dos dois sítios magnéticos manifesta-se somente através do alargamento das linhas. Nestes casos, só conseguimos um bom ajuste considerando a existência apenas da fase dominante, excluirmos conseqüentemente tais temperaturas da região de Morin. Contornamos o problema com a ajuda do ajuste sim

Tabela 4.6.4.1 - Parâmetros Mössbauer obtidos a partir do ajuste composto na HC.

Temperatura (K)	Orientação (*)	δ (mm/s) (**)	ϵ (mm/s)	Hef (KG)	Γ (mm/s)	S (mm/s)	S/S_{Σ} ($\times 100$)
177.4	1	0.441	+0.198	538.5	0.32	16.31 \pm 0.14	100.00 \pm 1.20
240.2	1	0.421	+0.177	533.9	0.33	17.11 \pm 0.23	100.00 \pm 1.90
246.9	1	0.416	+0.168	533.2	0.34	17.66 \pm 0.19	100.00 \pm 1.52
250.0	1	0.418	+0.159	532.7	0.36	17.96 \pm 0.29	100.00 \pm 2.20
251.8	1	0.413	+0.156	532.1	0.38	18.16 \pm 0.21	100.00 \pm 1.63
252.6	1	0.415	+0.153	532.3	0.38	18.14 \pm 0.33	100.00 \pm 2.57
256.2	1	0.403	+0.178	529.4	0.25	8.47 \pm 0.33	53.68 \pm 2.73
	2	0.411	-0.022	524.6	0.33	7.31 \pm 0.40	46.32 \pm 2.95
257.0	1	0.397	+0.157	531.1	0.29	7.86 \pm 0.25	43.68 \pm 1.61
	2	0.399	-0.069	525.4	0.30	10.14 \pm 0.24	56.32 \pm 1.71
257.9	1	0.382	+0.155	531.8	0.29	5.49 \pm 0.33	29.87 \pm 1.95
	2	0.390	-0.070	526.2	0.34	12.90 \pm 0.34	70.13 \pm 2.58
258.4	1	0.393	+0.127	529.6	0.29	6.32 \pm 0.38	34.45 \pm 2.30
	2	0.401	-0.087	525.2	0.32	12.03 \pm 0.39	65.55 \pm 2.88
260.2	2	0.407	-0.070	525.2	0.35	18.21 \pm 0.36	100.00 \pm 2.79
295.0	2	0.381	-0.098	516.07	0.31	8.66 \pm 0.13	100.00 \pm 1.40

(*) Orientação 1: fase AF; Orientação 2: fase WF; (**) relativo ao ferro metálico.

Tabela 4.6.4.2 - Parâmetros Mössbauer obtidos a partir do ajuste composto na HAC.

Temperatura (K)	Orientação (*)	δ (mm/s) (**)	ϵ (mm/s)	Hef (kG)	Γ (mm/s)	S (mm/s)	S/S $_{\Sigma}$ (x100)
204.4	1	0.453	+0.204	535.5	0.27	17.06 \pm 0.06	100.00 \pm 0.40
	-	-	-	-	-	-	-
254.9	1	0.399	+0.186	530.7	0.28	13.98 \pm 0.37	76.23 \pm 2.34
	2	0.379	-0.030	524.9	0.36	4.36 \pm 0.39	23.77 \pm 2.15
256.2	1	0.410	+0.178	530.4	0.29	13.63 \pm 0.38	76.00 \pm 2.36
	2	0.412	-0.043	525.0	0.31	4.30 \pm 0.32	24.00 \pm 1.81
257.0	1	0.414	+0.169	530.9	0.32	13.43 \pm 0.41	72.41 \pm 2.62
	2	0.410	-0.047	524.4	0.32	5.12 \pm 0.44	27.59 \pm 2.43
257.9	1	0.382	+0.183	530.7	0.29	8.86 \pm 0.29	46.71 \pm 1.60
	2	0.386	-0.060	524.7	0.35	10.11 \pm 0.33	53.29 \pm 1.82
258.8	1	0.404	+0.149	531.7	0.33	7.03 \pm 0.27	37.20 \pm 1.45
	2	0.398	-0.091	525.8	0.31	11.87 \pm 0.26	62.80 \pm 1.45
260.6	1	0.416	+0.134	530.3	0.31	4.33 \pm 0.94	23.75 \pm 5.32
	2	0.404	-0.094	525.5	0.29	13.92 \pm 0.38	76.25 \pm 4.77
295.0	-	-	-	-	-	-	-
	2	0.378	-0.111	514.7	0.28	9.65 \pm 0.05	100.00 \pm 0.92

(*) Orientação 1: fase AF; Orientação 2: fase WF; (**) relativo ao ferro metálico.

Tabela 4.6.4.3 - Parâmetros Mössbauer obtidos a partir do ajuste composto na HNC.

Temperatura (K)	Orientação (*)	δ (mm/s) (**)	ϵ (mm/s)	Hef (kG)	Γ (mm/s)	S (mm/s)	S/S $_{\Sigma}$ (x100)
206.2	1	0.442	+0.172	536.4	0.33	8.94 ± 0.05	100.00 ± 0.79
	-	-	-	-	-	-	-
251.8	1	0.413	+0.131	531.0	0.36	7.39 ± 0.33	76.49 ± 3.80
	2	0.393	-0.106	521.0	0.31	2.27 ± 0.32	23.51 ± 3.35
254.4	1	0.392	+0.179	531.4	0.33	3.77 ± 0.28	33.83 ± 2.25
	2	0.385	-0.030	524.0	0.40	7.38 ± 0.30	66.17 ± 2.87
256.2	1	0.402	+0.118	533.7	0.41	4.64 ± 0.31	48.74 ± 3.37
	2	0.431	-0.016	521.5	0.35	4.88 ± 0.28	51.26 ± 3.08
258.4	1	0.365	+0.127	533.6	0.37	3.53 ± 0.41	35.45 ± 4.29
	2	0.424	-0.026	521.8	0.39	6.42 ± 0.42	64.55 ± 4.77
260.2	1	0.395	+0.066	533.6	0.39	2.69 ± 0.51	28.45 ± 5.54
	2	0.405	-0.049	522.5	0.32	6.76 ± 0.41	71.55 ± 5.41
262.4	-	-	-	-	-	-	-
	2	0.402	-0.064	523.7	0.35	9.14 ± 0.19	100.00 ± 2.93
262.8	-	-	-	-	-	-	-
	2	0.402	-0.067	523.7	0.36	9.19 ± 0.18	100.00 ± 2.76
295.0	-	-	-	-	-	-	-
	2	0.375	-0.098	515.6	0.33	5.54 ± 0.20	100.00 ± 3.31

(*) Orientação 1: fase AF; Orientação 2; fase WF; (**) relativo ao ferro metálico,

ples, onde levamos em conta apenas um campo magnético efetivo médio para todas as temperaturas. Sobre ele falaremos mais adiante.

Nas Tabelas 4.6.4.1, 4.6.4.2 e 4.6.4.3 encontram-se os parâmetros Mössbauer e as áreas de absorção após o ajuste com - posto para HC, HAC e HNC. A segunda coluna relaciona cada uma destas grandezas às fases magnéticas existentes na amostra para uma dada temperatura. A orientação 1 está associada à fase AF enquanto que a 2 descreve o estado WF. Assim, por exemplo, as colunas 7 e 8 fornece-nos respectivamente os valores das áreas S e sua normalização com a área total do espectro S/S_{Σ} ($\times 100$) em relação aos estados AF (orientação 1), WF (orientação 2) ou aos dois, quando ambos estiverem presentes.

4.6.4 - Análise dos Espectros Mössbauer em função da temperatura

Os espectros Mössbauer obtidos para as amostras HC, HAC e HNC através da região de Morin serão analisados neste ítem. A transição de fase magnética na hematita já foi objeto de vários estudos utilizando-se o efeito Mössbauer, sendo portanto seus parámetros de estrutura hiperfina suficientemente conhecidos. Desta forma, diremos por exemplo que a interação quadrupolar na fase AF é positiva, sem entrar em detalhes.

A Figura 4.6.2.1 mostra três dos espectros registrados na varredura de 177 a 295K para a hematita crepitante. Com

parando-se na Tabela 4.6.4.1 a média das larguras de linhas associadas às temperaturas de 177.4 e 240.2, podemos dizer que o primeiro desses espectros apresenta apenas um sítio magnético. Pelo sinal positivo da interação quadrupolar podemos afirmar ainda que, nesta temperatura, a hematita crepitante encontra-se no estado antiferromagnético. Vê-se claramente que a diferença de energia entre as primeira e sexta linhas é menor do que aquela do par cinco e seis.

No espectro seguinte, já observamos nitidamente a presença das duas fases magnéticas, principalmente pelo desdobramento das linhas dois e seis em dubletes resolvidos. O pico mais externo do dublete próximo a + 8.8 mm/s é a linha seis da fase antiferromagnética, enquanto que a outra está associada ao estado WF. A mesma disposição é obedecida pelo dublete localizado em - 4.3 mm/s.

O valor negativo da interação quadrupolar indica a predominância da fase WF, no último espectro da Figura 4.6.2.1.

Dizemos isto porque, embora em termos de ajuste tenhamos considerado a presença apenas deste estado, notamos ainda um alargamento de linha. Tal fato sugere a existência, ainda que em pequenas proporções, da fase AF.

A Figura 4.6.4.1 já mostra em detalhes o processo de transição de Morin na hematita crepitante, através das transformações experimentadas pelo sexto pico, no intervalo de 252.6 a 260.2K. A observação de apenas uma linha do espectro é uma das

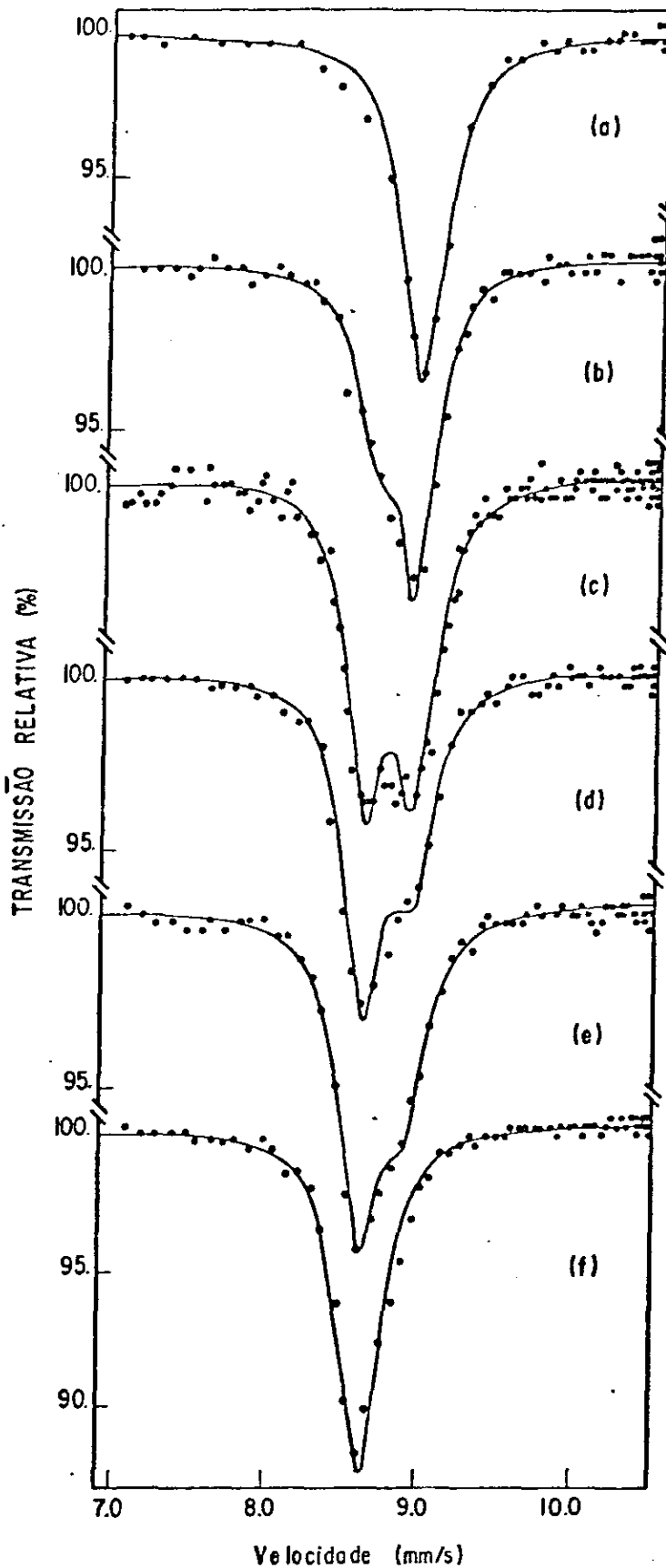


Figura 4.6.4.1 - Evolução da linha seis da hematita crepitante com a temperatura: (a) 252.6K; (b) 256.2K; (c) 257.0K; (d) 257.9K; (e) 258.4K; (f) 260.2K.

vantagens proporcionadas pelo programa mencionado na seção 2.5. Os espectros a e f foram ajustados considerando-se somente um sítio magnético, ou seja as fases AF e WF para 252.6K e 260.2K respectivamente. Nos quatro espectros restantes foi possível levar ambas em conta.

As Figuras 4.6.4.2 e 4.6.4.3 mostram o processo de reorientação de spins, a partir também das modificações sófridas pelo sexto pico nas amostras HAC e HNC respectivamente.

Exceto para as temperaturas de 204.4K e 295.0K (Tabela 4.6.4.2), todos os outros espectros da hematita crepitante após crepitação foram ajustados considerando-se simultaneamente os estados AF e WF, cujas presenças são evidentes em todas as linhas da Figura 4.6.4.2. Já no último espectro da Figura 4.6.4.3 da amostra HNC, tivemos que levar em conta em termos de ajuste somente o estado WF, embora a largura de linha apresente-se alterada (veja Tabela 4.6.4.3).

4.6.5 - Parâmetros Mössbauer

O comportamento dos parâmetros hiperfinos com a temperatura estão na Figura 4.6.5.1, onde apresentamos apenas os gráficos relativos a hematita crepitante, uma vez que aqueles associados as outras duas amostras não apresentam interesse maior. O erro experimental em δ , ϵ e Γ fora da região de transição é da ordem de 2.5% e dentro está próximo de 4%. Já no campo efetivo H_{ef} está em torno de $\pm 3kG$.

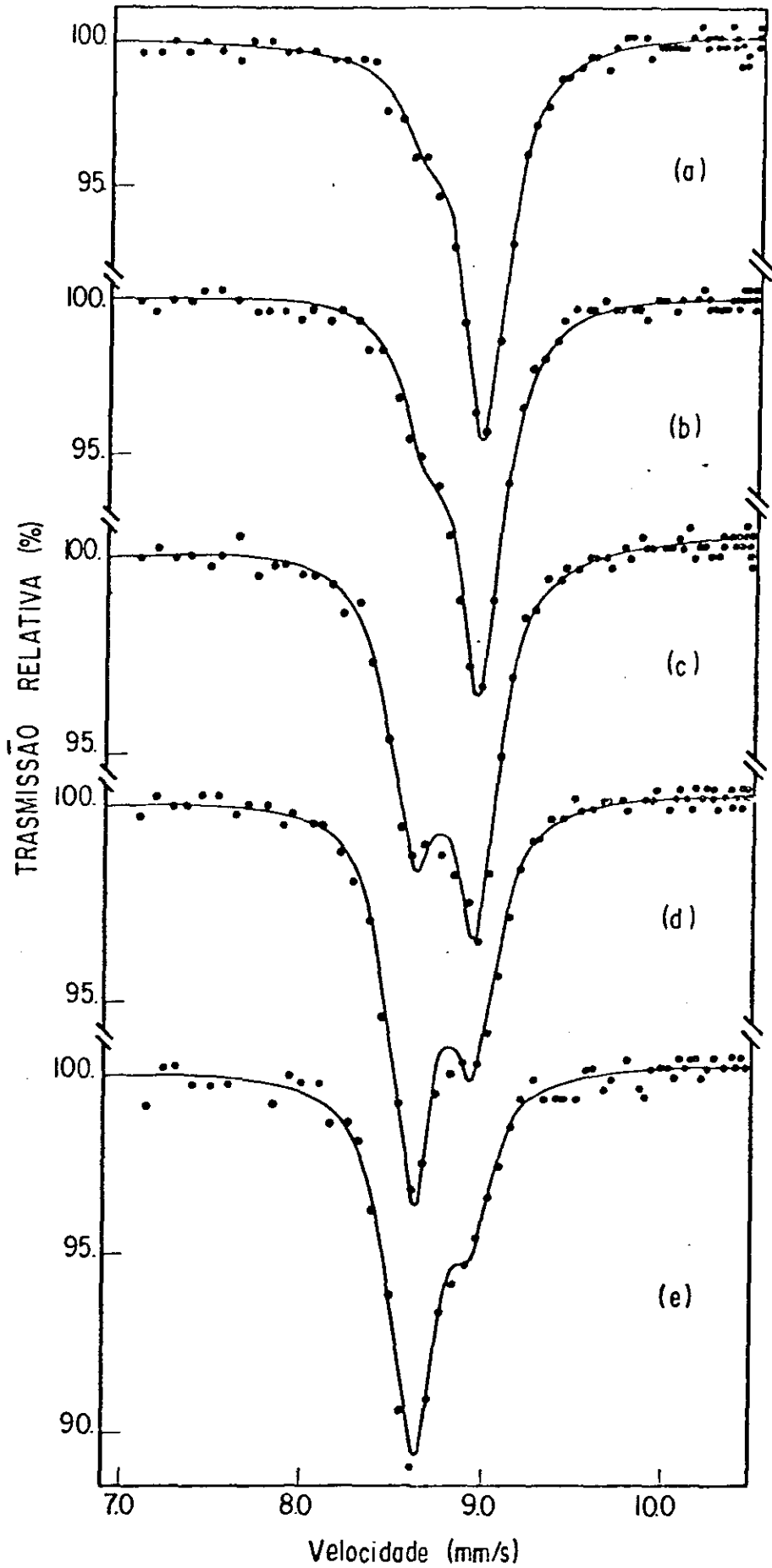


Figura 4.6.4.2 - Evolução da linha seis da hematita crepitante após crepitação com a temperatura: (a) 254.9K; (b) 256.2K; (c) 257.9K; (d) 258.8K; (e) 260.6K.

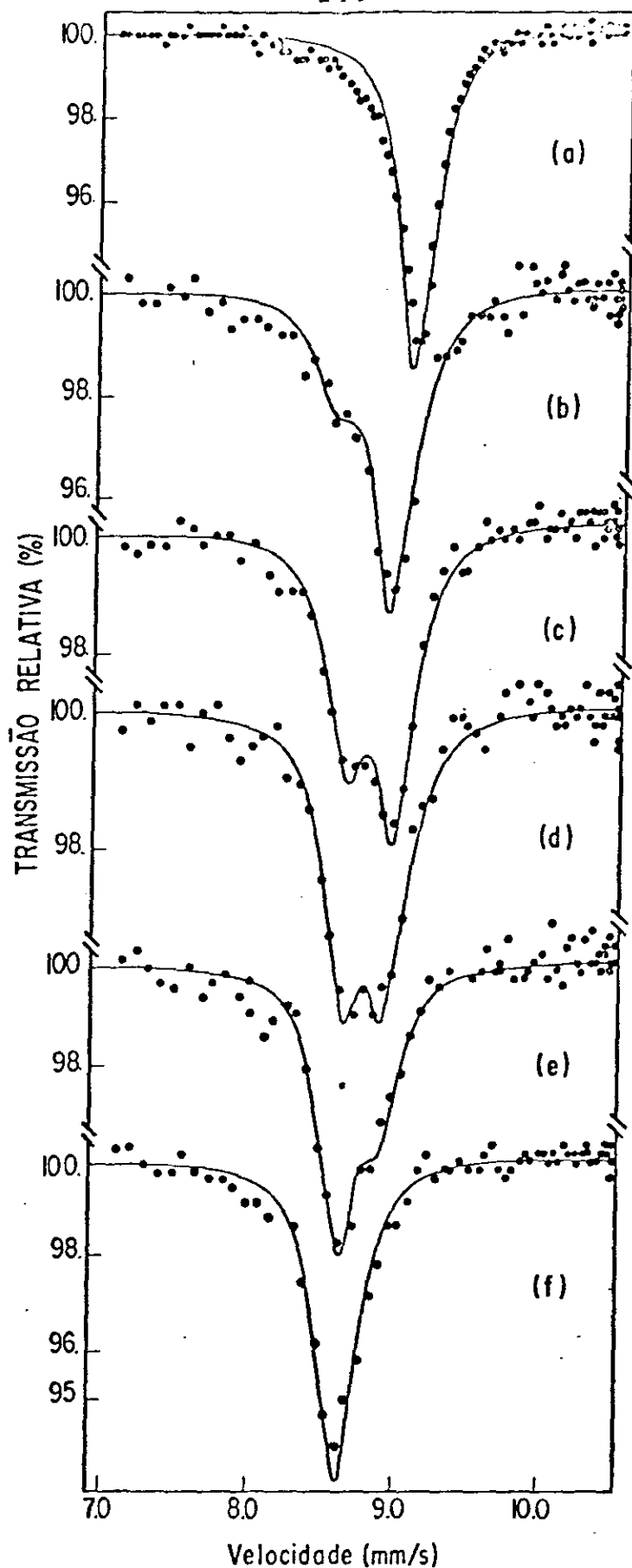


Figura 4.6.4.3 - Evolução da linha seis da hematita não crepitante com a temperatura: (a) 206.2K; (b) 251.8K; (c) 254.4K; (d) 258.4K; (e) 260.2K; (f) 262.8K.

A interação quadrupolar mostrada na Figura 4.6.5.1a é sem dúvida o parâmetro Mössbauer mais sensível à transição de Morin. Isto se deve ao fato que, quando combinada à interação magnética apresenta uma dependência angular da forma

$$\epsilon = (-1)^{|m_I^*|+1/2} \frac{e^2qQ}{4} \frac{3 \cos^2\theta - 1}{2}$$

Como discutimos no capítulo 3, esta solução está associada à validade de duas aproximações: o gradiente de campo apresentar simetria axial e a interação quadrupolar pode ser encarada como uma perturbação de primeira ordem, ou seja $e^2qQ/4g_N\mu_N H_{ef} \ll 1$. Na hematita tais aproximações são inteiramente justificáveis. Como consequência, ao se verificar o "spin-flip" por 90° entre o eixo trigonal $[111]$ e o plano basal $(\underline{111})$, obteremos valores característicos de θ para cada uma das duas fases magnéticas existentes em $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Experimentalmente podemos determiná-las iguais a e^2qQ e $(-1/2)e^2qQ$ para os estados de spin AF e WF respectivamente.

A dependência angular na expressão de ϵ resultará então numa descontinuidade bem definida na região de transição, cujos valores devem ser constantes para cada uma das fases. Tal comportamento é visto claramente na Figura 4.6.5.1a.

Nossos resultados podem ainda ser conferidos se lembrarmos que a razão ideal entre os módulos de ϵ abaixo e acima de T_M deve ser 1:2 respectivamente. Nestes cálculos devemos analisar valores de ϵ a temperaturas suficientemente afastadas de T_M , onde somente uma das fases magnéticas esteja presente. Considerando para $T < T_M$ aqueles associados às temperaturas mais bai-

xas encontradas nas Tabelas 4.6.4.1, 4.6.4.2 e 4.6.3.3 e para $T > T_M$, 295K, encontramos as taxas de 0.198:0.098, 0.204:0.111 e 0.172:0.098 para os absorvedores HC, HAC e HNC respectivamente. A menos de um fator (8) associado a uma pequena assimetria no plano (111), descrita pelo parâmetro $\eta = 0.03$, nestes resultados obedecem à relação 1:2.

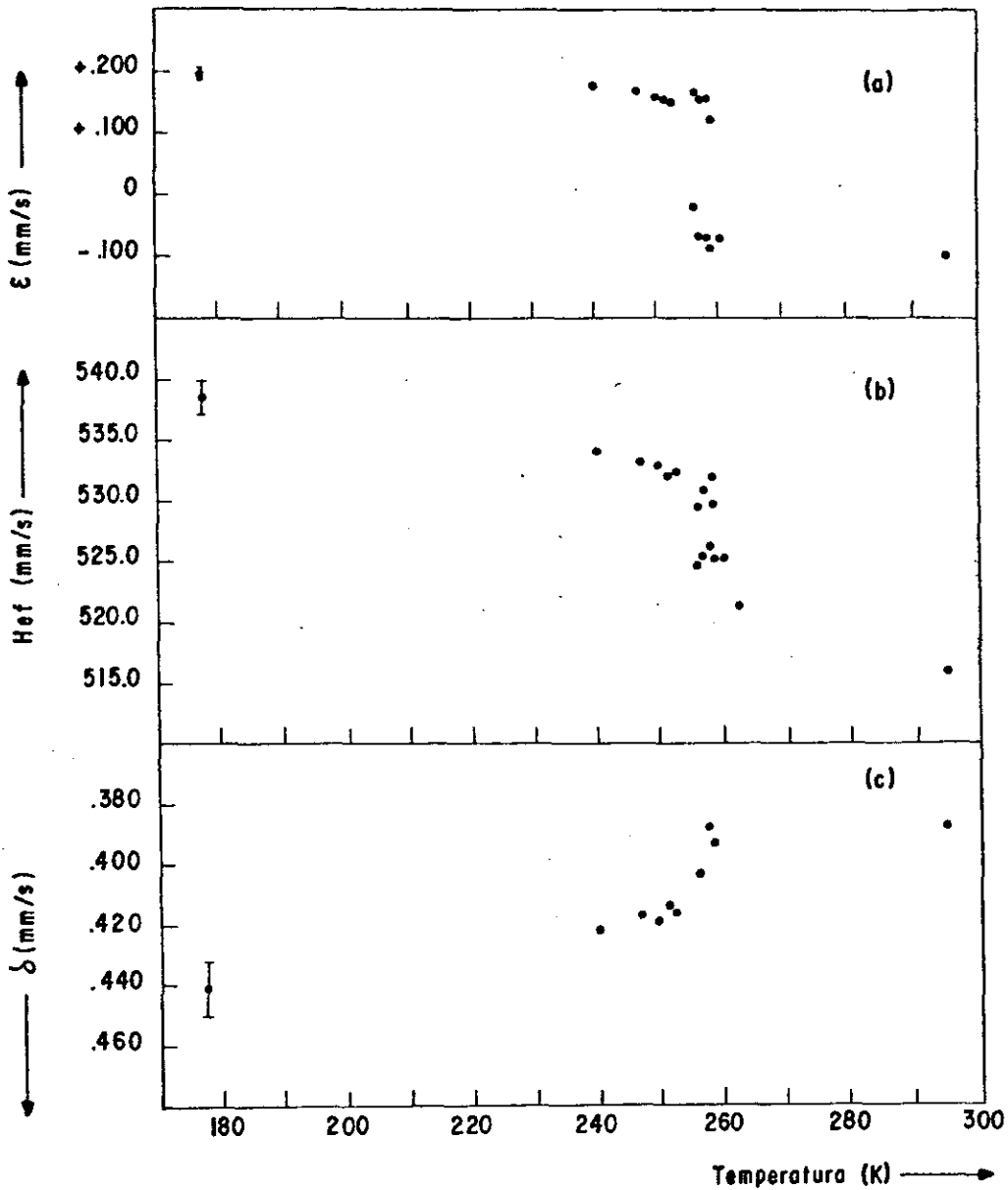


Figura 4.6.5.1 - Parâmetros Mössbauer da hematita crepitante na transição de Morin.

Na Figura 4.6.5.lb pode-se notar claramente a brusca redução sofrida pelo campo magnético efetivo na região de transição de Morin.

No capítulo 3, mostramos que este decréscimo podia ser explicado ao considerar-se os diferentes valores obtidos para os termos orbital e dipolar nas duas possíveis configurações de spin. Quando tais contribuições são adicionadas ao termo de Fermi, os valores encontrados para o campo efetivo abaixo da temperatura de Morin difere por 6kG daquele acima de T_M . Nossos resultados após o ajuste estão bem próximos deste valor. Calculando-se a média do campo efetivo para cada uma das fases magnéticas, obtivemos uma redução de 5.1, 5.7 e 10.5 kG para as amostras HC, HAC e HNC respectivamente. Estes valores podem ser comparados com aqueles encontrados por van der Woude (8), que o determinou por volta de 8 kG, e R.C. Nininger et al. (47) que mediram um decréscimo de 7.0kG para o campo efetivo. Tais resultados foram obtidos em absorvedores policristalinos, embora sejam da mesma ordem de grandeza daqueles determinados em monocristais (9).

O deslocamento isomérico é o parâmetro hiperfino menos sensível ao processo de reorientação de spin, embora van der Woude tenha encontrado indicações evidentes da presença de uma pequena descontinuidade em T_M , estimada para ser da ordem de -0.007 mm/s. Extrapolando dados para altas e baixas temperaturas, não pode contudo levá-la em consideração uma vez que era da mesma ordem de grandeza do erro experimental.

Nossas medidas entretanto mostraram claramente tal variação principalmente pelo fato talvez, das amostras terem sofrido uma orientação parcial (9). Nestes cálculos utilizamos somente os dados relativos a hematita crepitante, pois nas outras duas os pontos estão concentrados num intervalo muito pequeno de temperatura.

Extrapolando dados para altas temperaturas estimamos uma variação de -0.012 mm/s em T_M . Este valor está bem próximo de -0.014 mm/s encontrado por R.C. Nininger et al. (47). Na Figura 4.6.5.1c, apresentamos o comportamento de δ com a temperatura associada à fase AF mais o valor relativo à temperatura ambiente.

Em outros materiais, já foram observadas descontinuidades no deslocamento isomérico durante uma transição de fase magnética. Entretanto, como estes são geralmente ligas e metais, as explicações oferecidas para tais variações até o presente não são relevantes para o caso da transição de Morin.

Abaixo reunimos esquematicamente, os resultados discutidos acima.

Amostra	Interação Quadrupolar	Interação Magnética	Deslocamento Isomérico
H. Crepitante	0.198:0.098	5.1	-0.012
H. Crep. após Crepitação	0.204:0.111	5.7	—
H. não Crepitante	0.172:0.098	10.5	—

Tabela 4.6.5.1 - Variações encontradas para os parâmetros hiperfinos na transição de Morin.

4.6.6 - Determinação da Região de Transição e da Temperatura de Morin

Das Tabelas 4.6.4.1, 4.6.4.2 e 4.6.4.3 constatamos que existe uma faixa de temperatura onde coexistem as fases AF e WF. Já sabemos que isto se deve à reorientação de spins nos diferentes domínios ocorrer a diferentes temperaturas por causa das imperfeições na rede, bem como o tamanho dos grãos constituintes da amostra. Desta forma, levando-se em conta a heterogeneidade da amostra, define-se o ponto de Morin como aquela temperatura onde estão presentes em iguais quantidades os dois estados de spins. Utilizamos dois métodos de ajuste para determinarmos a região e a temperatura de Morin. O primeiro deles, já discutido aqui, foi o ajuste composto, onde levamos em consideração a presença dos sítios AF e WF na região de reorientação de spins.

O intervalo de transição foi determinado através do ajuste composto, calculando-se a área S associada a cada uma das fases magnéticas e normalizando-a em relação à área total do espectro. Distribuimos em gráfico os valores resultantes para as várias temperaturas correspondentes à fase WF das amostras HC, HAC e HNC, conforme mostrado na Figura 4.6.6.1. Os pontos representados por triângulos correspondem as temperaturas nas quais a fase não dominante era tão reduzida que não foi possível realizar o ajuste composto. Utilizamos o alargamento da sexta linha de ressonância obtido do ajuste simples, que será discutido a seguir, como uma forma de estimar e proporção da fase não dominante. A temperatura de Morin corresponde à situação em que temos 50% de cada fase magnética presente na amostra.

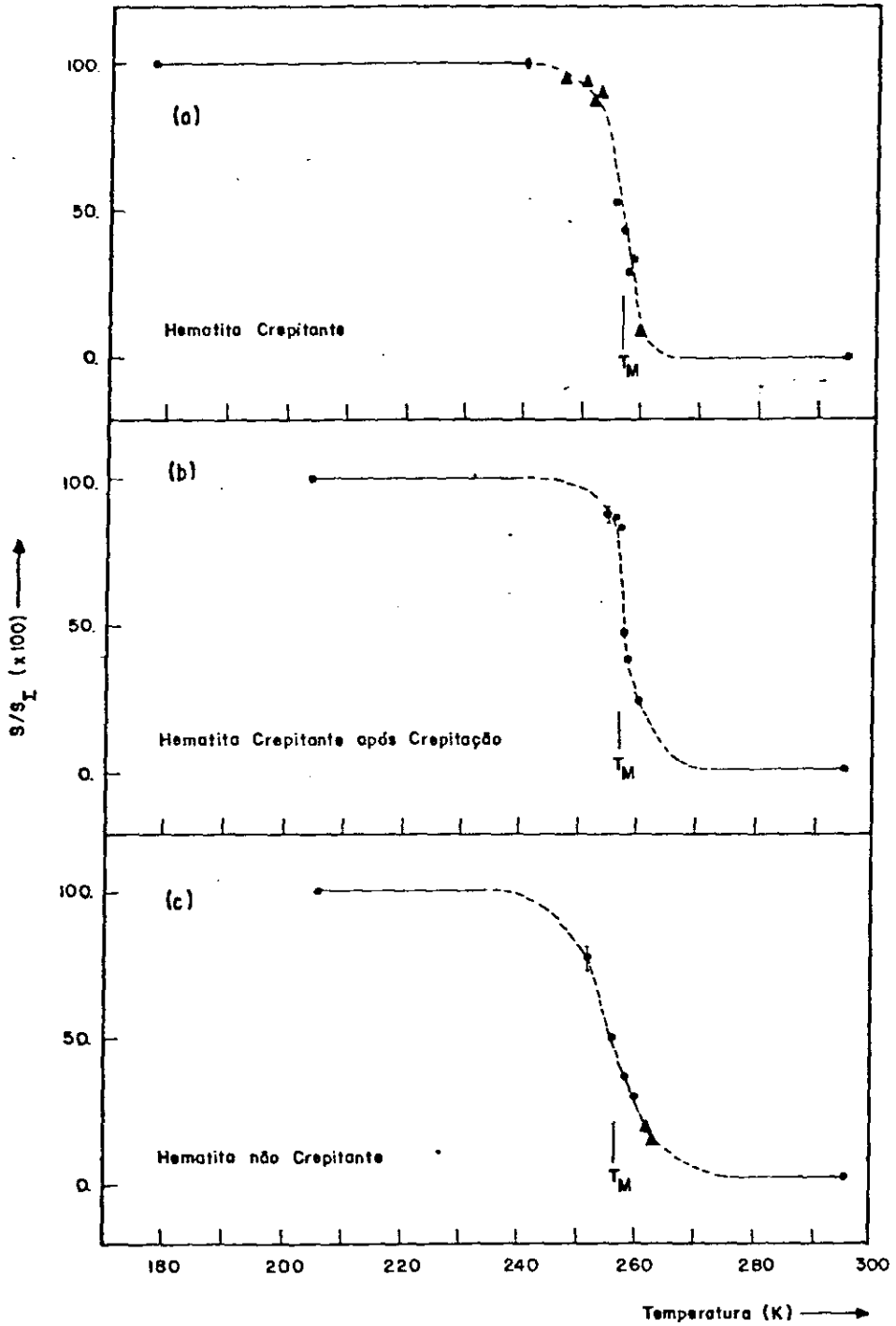


Figura 4.6.6.1 - Variação de $S/S_I \text{ (x100)}$ associada à fase AF das três amostras estudadas com a temperatura.

Torna-se claro, a partir das implicações relativas ao ajuste e ao número de pontos muito concentrados numa região muito estreita de temperatura, principalmente nas amostras HAC e HNC, que teremos de estabelecer critérios a fim de determinar a região de transição. Resolvemos este problema definindo-a como aquele intervalo de temperatura que inicia-se com 90% e termina com 20% da fase AF. Na Tabela 4.6.6.1 estão os valores obtidos dentro destas condições, bem como a temperatura de Morin dos três absorvedores.

O segundo método adotado foi o ajuste simples, que leva em consideração a presença apenas de um campo magnético efetivo médio para todas as temperaturas. Neste caso, o fenômeno de reorientação de spins manifestar-se-á através do alargamento contínuo da largura de linha, que atingirá seu valor máximo na temperatura de Morin. Este comportamento indica que abaixo do T_M , a fase WF é minoritária e com o aumento da temperatura tende a atingir uma situação de equilíbrio em relação à fase AF. Tal equilíbrio ocorrerá por definição em T_M . A partir daí, o estado AF contribuirá em proporções cada vez menores. A largura começará então a decrescer, apresentando deste modo um comportamento oposto daquele abaixo de T_M , até atingir outra vez o valor que caracteriza a presença apenas de um sítio magnético.

Nossos cálculos foram feitos levando-se em conta a linha seis, por ser a que sofre maior transformação durante o processo de transição. Nas Tabelas 4.6.6.1, 4.6.6.2 e 4.6.6.3 estão os dados obtidos após o ajuste simples e, na Figura 4.6.6.2, mostramos o comportamento da largura da linha seis em função da

Tabela 4.6.6.1 - Parâmetros Mössbauer obtidos a partir do ajuste composto na HC.

TEMPERATURA (K)	δ (mm/s) (*)	ϵ (mm/s)	H_{ef} (KG)	Γ_6 (mm/s) (**)
177.4	0.440	+ 0.198	538.5	0.326 \pm 0.010
240.2	0.420	+ 0.177	533.9	0.346 \pm 0.010
246.9	0.415	+ 0.168	533.2	0.355 \pm 0.010
250.0	0.417	+ 0.159	532.7	0.361 \pm 0.008
251.8	0.413	+ 0.154	532.0	0.391 \pm 0.008
252.6	0.416	+ 0.152	532.2	0.384 \pm 0.010
256.2	0.412	+ 0.112	528.2	0.479 \pm 0.011
257.1	0.423	+ 0.024	528.4	0.608 \pm 0.011
257.9	0.401	- 0.013	527.4	0.553 \pm 0.012
258.4	0.413	- 0.028	526.5	0.522 \pm 0.013
260.2	0.407	- 0.069	525.2	0.382 \pm 0.008
295.0	0.388	- 0.115	515.6	0.328 \pm 0.010

(*) Relativo ao ferro metálico; erro experimental em δ e ϵ é da ordem de 2% e em H_{ef} em torno de ± 3 KG

Tabela 4.6.6.2 - Parâmetros Mössbauer obtidos a partir do ajuste simples na HAC.

Temperatura (K)	δ (mm/s) (*)	ϵ (mm/s)	Hef (kG)	Γ_6 (mm/s)
204.4	0.433	+0.201	535.5	0.288 \pm 0.008
254.9	0.408	+0.161	530.6	0.366 \pm 0.010
256.2	0.415	+0.144	530.3	0.398 \pm 0.012
257.1	0.418	+0.127	530.3	0.446 \pm 0.012
257.9	0.404	+0.067	528.7	0.570 \pm 0.013
258.9	0.404	-0.017	527.2	0.581 \pm 0.014
260.6	0.403	-0.061	525.7	0.445 \pm 0.011
295.0	0.377	-0.107	514.7	0.288 \pm 0.010

(*) relativo ao ferro metálico; erro experimental em δ e ϵ é da ordem de 2% e em Hef está em torno de \pm 3kG.

Tabela 4.6.6.3 - Parâmetros Mössbauer obtidos a partir do ajuste simples na HNC.

Temperatura (K)	δ (mm/s) (*)	ϵ (mm/s)	Hef (kG)	Γ_6 (mm/s)
206.2	0.440	+0.173	536.4	0.332 \pm 0.010
251.8	0.424	+0.093	530.7	0.476 \pm 0.021
254.4	0.420	+0.063	528.4	0.589 \pm 0.020
256.2	0.421	+0.047	527.9	0.567 \pm 0.017
258.4	0.415	+0.022	526.8	0.554 \pm 0.027
260.2	0.403	-0.032	524.8	0.503 \pm 0.024
262.4	0.401	-0.060	523.8	0.419 \pm 0.012
262.8	0.401	-0.063	523.8	0.402 \pm 0.014
295.0	0.375	-0.098	516.6	0.334 \pm 0.010

(*) relativo ao ferro metálico; erro experimental em δ e ϵ é da ordem de 2% e em Hef está em torno de \pm 3kG.

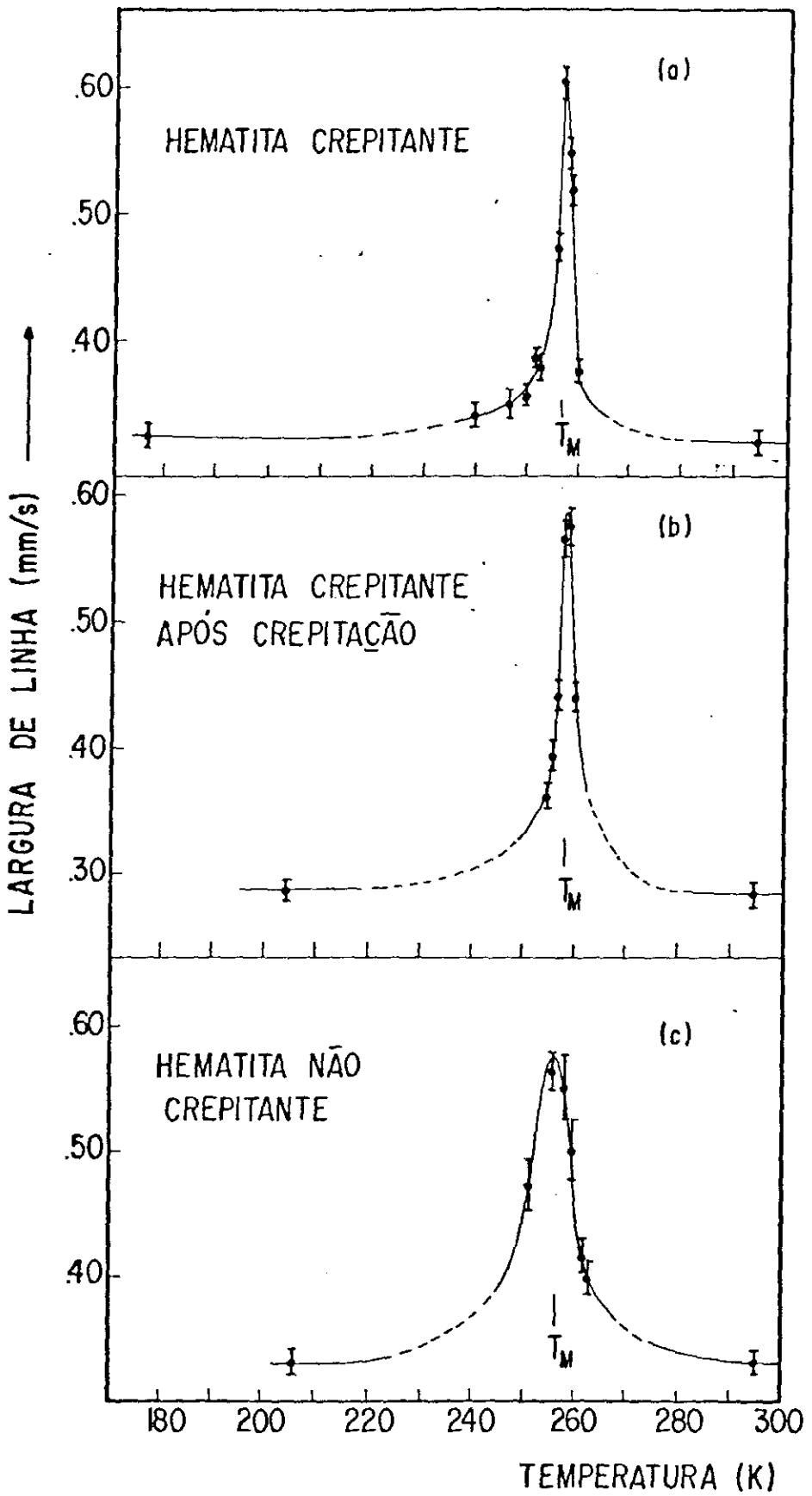


Figura 4.6.6.2 - Variação da linha seis das três amostras estudadas com a temperatura.

temperatura para as três amostras.

A região de transição foi definida neste tipo de ajuste como o intervalo de temperatura à meia altura das curvas apresentadas na Figura 4.6.6.2. Na Tabela 4.6.6.4 estão os resultados obtidos.

Amostra	Ajuste Composto		Ajuste Simples	
	ΔT (K)	T_M (K)	ΔT (K)	T_M (K)
H.Crepitante	7.5	257.0	2.4	257.0
H.A.Crepitação	7.5	258.0	4.0	258.5
H.N.Crepitante	15.5	256.0	10.0	256.5

Tabela 4.6.6.4 - Região de transição ΔT e temperatura de Morin T_M das três amostras estudadas em relação ao ajuste composto e simples.

4.7 - DISCUSSÃO

O estudo de minerais naturais tem sido bastante enriquecido com a aplicação de espectroscopia Mössbauer, tornando possível obter informações sobre características da micro estrutura destes sistemas, que não são acessíveis por difração de raios X ou medidas macroscópicas. Os óxidos de ferro têm sido estudados sob suas diversas formas e despertam um interesse especial por estarem presentes, como impureza em muitos minerais e por participarem na composição dos solos.

A hematita compacta foi escolhida como nosso objeto de

estudo por apresentar o fenômeno da crepitação, para a compreensão do qual esperávamos contribuir com o auxílio da espectroscopia Mössbauer. A análise de raios X e estudos de transição de Morin revelaram que a hematita compacta procedente da Casa de Pedra da CSN, apresenta um grau de cristalinidade comparável somente com monocristais sintetizados em laboratório.

A espectroscopia Mössbauer sugere que as vizinhanças do átomo de ferro não apresentam diferenças quando se trata de uma amostra de HC, HNC ou sintética. Além disso, nenhuma modificação é provocada, na vizinhança do ferro, pelo fenômeno da crepitação. Isto porque os parâmetros de interação hiperfina, obtidos dos espectros Mössbauer para os diferentes tipos de hematitas, podem ser considerados iguais dentro do erro experimental, como podemos ver na Tabela 4.5.1.

Tendo em vista as características do fenômeno da crepitação, podemos estudar as propriedades da dinâmica cristalina deste sistema segundo a espectroscopia Mössbauer. As informações neste sentido foram obtidas a partir da análise dos espectros Mössbauer em função da temperatura. Isto porque, como já vimos, a área de absorção apresenta uma dependência com a temperatura que é determinada pela dinâmica da rede cristalina, através do fator f de Debye-Waller. Este tipo de análise tem sido bastante explorado no estudo de transições de fase em sistemas contendo o isótopo Mössbauer, quer como parte integrante do absorvedor quer como impureza (2,3,4).

Nos estudos de aquecimento, trabalhamos dentro de uma

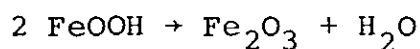
região de temperatura que possibilitou analisarmos a dependência da área de absorção a partir do fator f descrito pelo modelo de Debye. No limite de altas temperaturas, a dependência do logaritmo natural da área de ressonância com a temperatura deve ser linear.

A análise da variação da área de absorção durante o aquecimento foi realizado para os absorvedores HC, HAC e HNC. Somente na amostra crepitante, durante o primeiro aquecimento, observamos um desvio do comportamento linear esperado para o logaritmo natural da área de ressonância em função da temperatura. Este resultado está baseado em várias séries de medidas realizadas com o objetivo de afastar a possibilidade de que tal desvio estivesse associado às condições experimentais.

O desvio do comportamento linear da área de absorção foi observado em todas as amostras de hematita crepitante, variando sua intensidade e a temperatura de ocorrência, porém manifestando-se sempre na região de crepitação. Esta, como já foi determinado em estudos anteriores (5,6), pode se dar com maior ou menor intensidade dentro de uma certa faixa de temperatura, inclusive para amostra de mesma procedência. A análise dos espectros Mössbauer, obtidos em função da temperatura, sugere que a crepitação se manifesta por uma descontinuidade no logaritmo natural da área de absorção.

Para interpretar os resultados acima, realizamos medidas calorimétricas da hematita crepitante e não crepitante. A possibilidade de que a crepitação estivesse associada a qualquer

transição de fase deveria ser confirmada numa descontinuidade nas análises térmicas na região correspondente. Os resultados são pouco esclarecedores, pois não foi observado no estudo da hematita crepitante. A descontinuidade observada na hematita não crepitante foi atribuída à decomposição da goethita.



que ocorre nesta faixa de temperatura com a liberação de água (54). Esta interpretação foi confirmada pela análise dos espectros de infra-vermelho que indicam a presença de pequenas quantidades de goethita apenas na hematita não crepitante. Devemos registrar neste ponto como um fato a considerar que a crepitação se dá na região de temperatura associada à decomposição da goethita.

Afastada a hipótese de que a crepitação pudesse ser atribuída a uma transição de fase, voltamos nossa atenção para a possível existência de impurezas ou defeitos na rede cristalina da hematita. Mais uma vez a espectroscopia Mössbauer pode ser aplicada, pois sabemos que a hematita apresenta uma transição de fase magnética, transição de Morin, que é extremamente sensível à presença daqueles fatores. Os resultados obtidos para o estudo da transição de Morin realizados para as amostras HC, HAC e HNC indicam mais uma vez que é a hematita não crepitante que poderia apresentar impurezas ou defeitos na rede cristalina. O intervalo em que se dá a transição de Morin é bastante sensível à presença de tais fatores (50) e, como podemos perce

ber na Figura 4.6.6.1, o alargamento é mais pronunciado na hematita não crepitante.

Os estudos da transição de Morin tanto quando analisamos a largura da região de transição bem como quando analisamos os parâmetros Mössbauer, sugerem que a hematita crepitante apresenta um grau de cristalinidade que é igual às melhores amostras já examinadas (8,9). Este resultado está de acordo com as análises de raio-X que revelaram para a hematita crepitante espectros com linhas muito estreitas, indicando uma boa cristalinidade da amostra.

Afastada a hipótese de que as impurezas ou defeitos tenham um papel importante na dinâmica da rede cristalina, devemos retornar à discussão do desvio observado no $\ln S$ com a temperatura. Neste ponto, devemos chamar a atenção para dois resultados importantes na experiência de aquecimento. O desvio do comportamento linear através de um aumento do $\ln S$ para um acréscimo de temperatura. Este fato é bastante difícil de interpretar, pois exigiria que fosse considerado um aumento do fator f absoluto naquele intervalo. Preferimos dirigir nossa discussão para a análise do logaritmo natural da área de ressonância em duas regiões com comportamento linear em cada uma delas conforme a Figura 4.7.1. Teríamos assim duas temperaturas de Debye associadas à hematita crepitante. Este resultado está consistente com o efeito de ondas de choque na hematita (50) que levou a uma diminuição da temperatura de Debye. Assim poderíamos interpretar os nossos resultados de aquecimento como sendo uma manifestação do efeito de crepitação na hematita: a fratura violenta

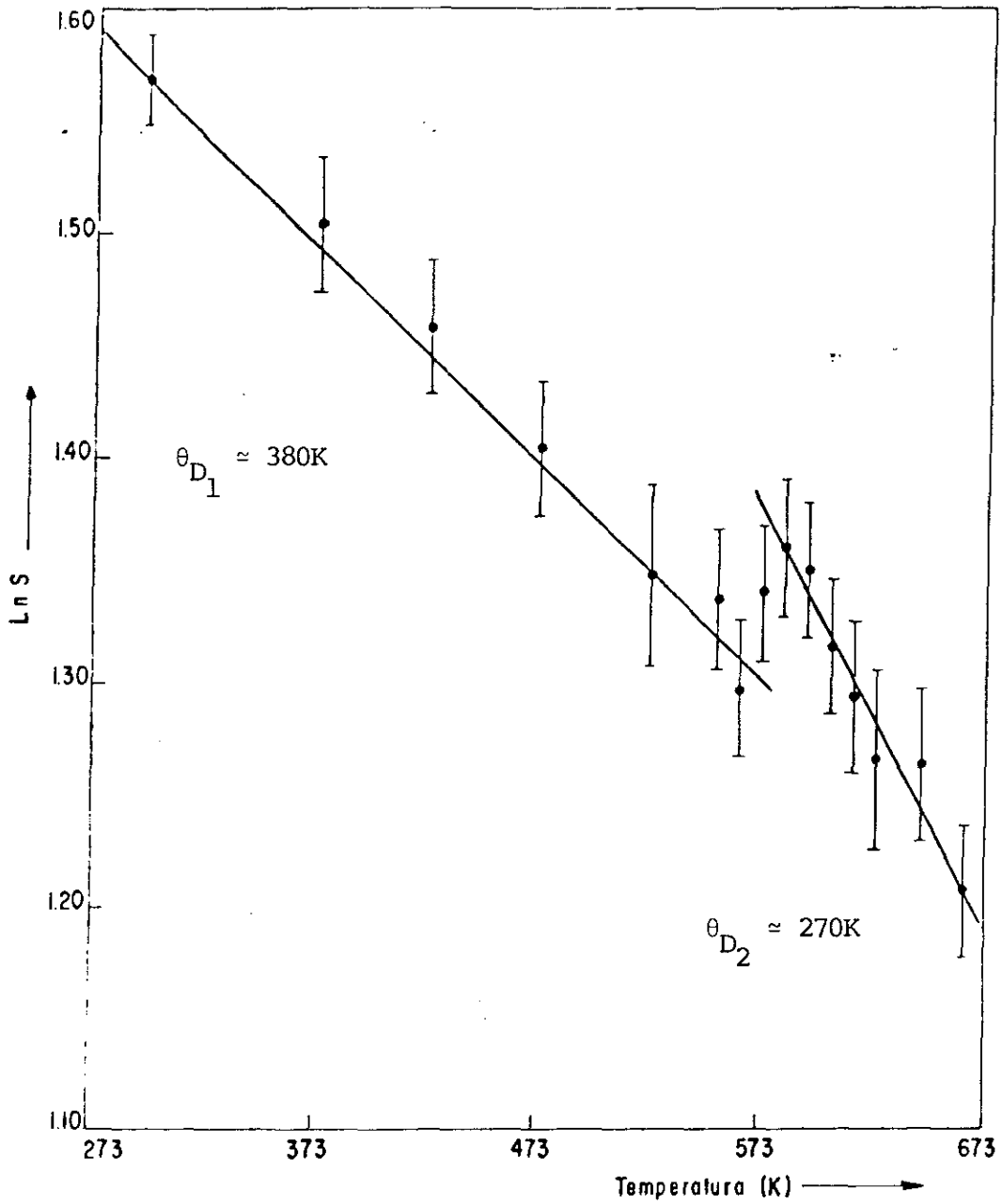


Figura 4.7.1 - Decomposição da dependência logarítmica da área de absorção da hematita Crepitante com a temperatura.

ta que ocorre no minério reproduz, ao nível da rede cristalina, os efeitos de uma onda de choque. A análise de largura das linhas de ressonância do espectro Mössbauer indica que ocorre um alargamento na região de temperatura associada ao desvio do comportamento linear, que desaparece na medida em que a amostra é mantida algumas horas a temperaturas de ordem de 600K. Este resultado pode ser interpretado consistentemente com o aparecimento de outra temperatura de Debye, pois estaria refletindo modificações da vizinhança do ferro devido à granulação da amostra como consequência de crepitação. Este efeito desaparece com o aquecimento, revelando uma reformação das condições ideais do cristal.

Assim os estudos realizados com base na espectroscopia Mössbauer revelaram os efeitos atribuídos ao processo de crepitação, não permitindo decidir sobre as hipóteses propostas quanto a sua origem.

Muitos estudos têm sido realizados, principalmente com base na espectroscopia eletrônica (55), para analisar deformações existentes em minerais naturais, bem como aquelas induzidas em laboratório com pressão e temperatura controladas. Os diferentes tipos de deformações encontradas podem se caracterizar por quebra de simetria de longo alcance pelo deslocamento de planos ou eixos. Estes defeitos geram sempre regiões de tensões no material. Outro tipo de defeito encontrado em rochas terrestres e lunares são as microfraturas, cuja origem ainda é pouco conhecida porém devem estar relacionadas à formação de tensões que ultrapassam os limites de elasticidade do sistema cristali-

no. Estas microfraturas são caracterizadas por aberturas nas rochas com uma relação de extensão para largura de 10^{-2} até 10^{-5} . As microfraturas podem ser induzidas pelo aquecimento reciclado das rochas (55). Por outro lado, estudos de magnetização natural remanente (56), realizados em hematitas naturais, revelam a existência de defeitos atribuídos a tensões internas do material, que são eliminados com o aquecimento.

Assim não é difícil aceitar que a hematita crepitante, possuindo módulo de Young bastante alto, apresenta defeitos de cristalização que geram planos de grande tensão. A grande anisotropia da hematita poderia ser responsável pelas ligações de domínios com direções de anisotropia diferente que provocaria tensões internas capaz de romper violentamente a coesão intercristalina com o aquecimento.

CONCLUSÃO

A análise dos espectros Mössbauer obtidos a 295K para a hematita Crepitante (HC), hematita não Crepitante (HNC) e hematita Crepitante após crepitação (HAC) indica que as vizinhanças dos átomos de ferro são as mesmas para as três amostras, uma vez que os parâmetros de interação hiperfina são iguais dentro do erro experimental. Este resultado sugere que o fenômeno da Crepitação não está associado a propriedades locais da hematita que envolvam o íon de Fe^{3+} .

O comportamento das três amostras frente ao aquecimento, foi determinado com base nos espectros Mössbauer registrados em temperaturas variando de 295 a 673K. Somente a HC apresentou um desvio do comportamento esperado com a temperatura. Este desvio manifestou-se na área de absorção, calculada a partir do ajuste dos espectros, na região de temperatura correspondente à crepitação. Testamos a reprodutibilidade do efeito de aquecimento na HC medindo uma série de amostras. Tal anomalia foi observada com maior ou menor intensidade sempre no intervalo de temperatura associado ao processo de crepitação.

A temperatura de transição de Morin (T_M) foi determinada pela análise dos espectros Mössbauer obtidos no intervalo de 177 a 295K para as amostras HC, HAC e HNC. Apesar de não haver uma diferença significativa nos valores encontrados para T_M , a HNC apresenta uma região de transição bastante alargada.

A hipótese levantada no início deste trabalho de que

características da hematita crepitante pudessem dar informações sobre o fenômeno de crepitação não se confirmou nas análises térmicas realizadas e no estudo da transição de Morin. Isto porque é exatamente a HNC que apresentou descontinuidade nas análises térmicas na região de temperatura correspondente à crepitação e interpretada como proveniente da decomposição de impurezas de geothita presentes na amostra. Além disso é a HNC que apresentou um alargamento na região de transição de Morin, o qual pode ser atribuído a defeitos ou impurezas presentes na rede cristalina.

O comportamento dos parâmetros hiperfinos e a pequena faixa de temperatura associados à transição de Morin na hematita Crepitante indicam que o seu grau de cristalinidade é comparável a cristais crescidos em laboratório. Este resultado é confirmado pelos espectros de difração de raios-X que apresentam linhas muito estreitas.

Podemos decompor o gráfico de $\ln S \times T$ em duas retas cujas inclinações mudam ao passar pela temperatura associado à crepitação, permitindo definir duas temperaturas de Debye. O processo de crepitação, de modo análogo ao efeito de ondas de choque em hematita, induziria o abaixamento de temperatura de Debye associado ao material.

Assim, consideramos que a descontinuidade apresentada na área de absorção dos espectros Mössbauer em função da temperatura é causado pelo processo de crepitação nas amostras de HC. Entretanto, este processo parece estar associado a defeitos macroscópicos da hematita, tais como tensões na rede cristalina, falhas de grandes dimensões e outros, e não a defeitos mi-

croscópicos, já que parâmetros de interação hiperfina não são visíveis ao fenômeno da crepitação.

BIBLIOGRAFIA

- (1) - G.M. Bancroft. Mössbauer Spectroscopy. Ed.: McGraw-Hill Company (VK) Ltda, London (1973).
- (2) - P.M. Thomas, M. Sanders, I. Dezsi e P.J. Ouseph. Study of Frozen Solutions of Ferrous Compounds by Mössbauer Effect and Differential Thermal Analysis, Chem.Phys.Lett. 11 (1971), 42.
- (3) - A.J. Nozik e M. Kaplan. Mössbauer Resonance Studies of Ferrous Ions on Ice, J. Chem. Phys., 47(1967), 2960.
- (4) - J.V. Dilorenzo e M. Kaplan. Pseudo-Melting of Doped Ice at -65C, Chem. Phys. Lett., 2(1968), 509.
- (5) - I. Masuda. Características das Hematitas da CSN sob o Ponto de Vista da Crepitação, Metalurgia-ABM, 29(1973) , 783.
- (6) - I. Masuda, R.P. Marroquin e M. Franco. Crepitação e Degradação da Hematita e sua Importância na Siderurgia Brasileira, Metalurgia-ABM, 31(1975), 159.
- (7) - S. Wanatabe e M.Yoshinaga. The Abnormal Behavior of Some Ore Constituents and their Effect on Blast Furnace Operation, Trans. Soc. Mining Engrs. Aime, 241(1968), 1.
- (8) - F. van der Woude. Mössbauer Effect in α -Fe₂O₃, Phys.Stat. Sol., 17(1966), 417.
- (9) - T. Ruskov, T. Tomov e S. Georgiev. Mössbauer Investigation of the Morin Transition in Hematite, Phys.Stat.Sol., 37(1976), 295.
- (10) - N. Blum, A.J. Freeman e J.W. Shaner. Mössbauer Studies of Spin Flop in Antiferromagnetic Hematite, J.App.Phys., 36(1965), 1169.
- (11) - H. Frauenfelder. The Mössbauer Effect. Ed.: W.A. Benjamin, Inc., New York (1962).

- (12) - K.G. Malmfors. Beta, Gamma Ray Spectroscopy, K. Sieghban. Ed.: North Hollana, Amsterdam, (1965), vol.2, Capítulo XVIII.
- (13) - P.B. Moon. Resonant Nuclear Scattering of Gamma-Ray : Theory and Preliminary Experiments, Proc. Phys. Societ, A64(1951), 76.
- (14) - W.E. Lamb Jr. Capture of Neutrons by Atoms in a Crystal, Phys. Rev., 55(1939), 190.
- (15) - R.L. Mössbauer. Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in ^{191}Ir , Z. Phys., 151(1958), 124.
- (16) - R.L. Mössbauer. Kernresonanzabsortion von γ -Strahlung in ^{191}Ir , Z. Naturforschung, 14A(1959), 211.
- (17) - O.C. Kistner e A.W. Sunyar. Evidence for Quadrupole Interaction of $\text{Fe}^{57\text{m}}$ and Influence of Chemical Binding on Nuclear Gamma-Ray Energy, Phys.Rev.Lett., 4(1960), 412.
- (18) - H.J. Lipkin. Some Simple Features of the Mössbauer Effect, Ann. Phys., 9(1960), 332.
- (19) - L.I. Schiff. Quantum Mechanics. Ed.: Mc Graw-Hill Book Company, New York(1955), Capítulo VIII.
- (20) - H. Goldstein. Classical Mechanics. Ed.: Addison-Wesley Publishing Company (1972), vol.II.
- (21) - M. Alonso e E.J. Finn. Fundamental University Physics. Ed.: Addison-Wesley Publishing Company (1972), Capítulo VI.
- (22) - A.H. Compton e S.K. Allison. X-Rays in Theory and Experiment. Ed.: Van Nostrand, Princenton, N.J. (1935).
- (23) - P.P. Craig e N. Sutin. Mössbauer Effect in Liquids. Influence of Diffusion Broadening, Phys. Rev. Lett., 11(1963), 460.
- (24) - J.M. Wilson e D.L. Uhrich. A Mössbauer Study of ^{119}Sn Bearing Solute in an Ordered Smectic Liquid Crystal at 77K, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 25(1974), 113.

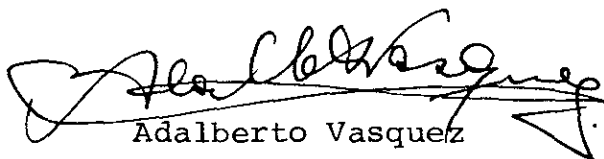
- (25) - H.J. Lipkin. Quantum Mechanics. Ed.: North Holland Publishing Co., Amsterdam (1973), Capítulo 3, 61.
- (26) - A. Einstein. Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärmen, *Ann.Phys.*, 39 (1912), 789.
- (27) - P. Debye. Zur Theorie der spezifischen Wärmen, *Ann. Phys.*, 39 (1912), 789.
- (28) - V.I. Goldanskii e R.H. Herber. Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. Ed.: Acad. Press, New York (1979), Capítulo I.
- (29) - E. Fluck e V.I. Goldanskii. Modern Physics in Chemistry. Ed.: Acad. Press, New York (1979), Capítulo 2.
- (30) - R.H. Herber, J. Fisher e Y. Hazony. Vibrational Modes in Covalent Organotin Compounds from Mössbauer Effect and Raman Data, *J.Chem.Phys.*, 58 (1973), 5185.
- (31) - R.H. Herber, M.F. Leahy e Y. Hazony. Molecular Dynamics in Solid State : Mössbauer and Raman Spectroscopy of $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, *J.Chem.Phys.*, 60 (1974), 5070.
- (32) - J.D. Jackson. Classical Electrodynamics. Ed.: John Wiley and Sons Inc., New York (1962), Capítulo 4.
- (33) - J. Danon. Lectures on the Mössbauer Effect. Ed.: Gordon and Breach, Science Publ.Inc. New York (1968), Capítulo 5.
- (34) - S. Gasiorowicz. Quantum Physics. Ed.: John Wiley and Sons Inc., New York (1974), Capítulo 14.
- (35) - G.K. Wertheim. Mössbauer Effect: Principles and Applications. Ed.: Acad. Press, New York (1964), Capítulo VII.
- (36) - N.N. Greenwood e T.C. Gibb. Mössbauer Spectroscopy . Ed.: Chapman and Hall Ltda., London (1971), Capítulo 3.
- (37) - G. Breit e E. Wigner. Capture of Slow Neutrons, *Phys. Rev.*, 49 (1936), 519.
- (38) - S. Margulies e J.R. Ehrman. Transition and Line Broadening of Resonance Radiation Incident on a Resonance Absorber, *Nuclear Instr. Methods*, 12 (1961), 131.

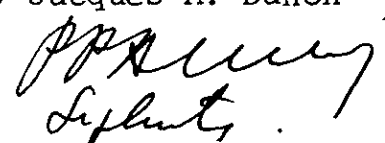
- (39) - L.A. de Araujo. Siderurgia. Ed.: F.T.D S.A, São Paulo (1967), vol. 1, Capítulo VII.
- (40) - A.B. Barbour. Mineração e Metalurgia, LI (1970).
- (41) - O.C. Kistner e A.W. Sunyar. Evidence for Quadrupole Interaction of Fe^{57m} and Influence of Chemical Binding on Nuclear Gamma-Ray Energy, Phys. Rev. Lett., 4 (1960), 412.
- (42) - I. Dzyaloshinsky. A Thermodynamic Theory of "weak" Ferromagnetism of Antiferromagnetics, J.Phys.Chem.Sol., 4 (1958), 241.
- (43) - F.J. Morin. Magnetic Susceptibility of $\alpha-Fe_2O_3$ and $\alpha-Fe_2O_3$ with Added Titanium, Phys.Rev., 78(1950), 819.
- (44) - K. Ono e A. Ito. A Mössbauer Study of Internal Field at ^{57}Fe in $\alpha-Fe_2O_3$, J.Phys.Soc.Japan, 17(1962), 1012.
- (45) - P. Imbert e A. Gérard. Etude par Effet Mössbauer de la Transition de Morin sur un Monocristal Naturel D'Hematite, C.R. Acad.Sci., 257 (1963), 1054.
- (46) - J.O. Artman, J.C. Murphy e S. Farner. A Study of Magnetic Phase Transition, Phys.Rev., 138 (1965), A912.
- (47) - R.C. Nininger Jr e D. Schroer. Mössbauer Studies of the Morin Transition in Bulk and Microcrystalline $\alpha-Fe_2O_3$, J. Phys. Chem. Sol., 39 (1978), 137.
- (48) - D.J. Simkin e R.A. Bernheim. Mössbauer Study of Magnetic Field Dependence of the Spin-Flip in $\alpha-Fe_2O_3$ near the Morin Transition, Phys.Rev.,153(1967), 621.
- (49) - G. Cinader, P.J.Flanders e S. Shtrikman. Magnetization and Mössbauer Study of the Field Dependence of the Morin Transition in Hematite, Phys.Rev.,162(1967),419.
- (50) - S.V. Koptisik, V.A. Povitskii, M. Yu. Messinev, Yu. V. Baldokhin e N.F. Shchukin. Mössbauer Study on Shocked Hematite, Phys.Stat.Sol.,47(1978), 39.
- (51) - A.M. van der Kraan. Mössbauer Effect Study of Surface Ions of Ultrafine $\alpha-Fe_2O_3$ Particles, Phys.Stat.Sol.,18 (1973), 215.

- (52) - J.A. Gadsden. Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds. Ed.: Butterworth Group, London (1975), 45.
- (53) - W. Smykatz-Kloss. Differential Thermal Analysis. Ed.: Springer-Verlag, Berlin (1974), 36.
- (54) - I. Dézsi e M. Fodor. On the Antiferromagnetism of α -FeOOH, Phys. Stat. Sol., 15 (1966), 247.
- (55) - R.G.J. Strens. The Physics and Chemistry of Minerals and Rocks. Ed.: John Wiley and Sons, London (1976) , Capítulo I.
- (56) - D.J. Dunlop. Hematite: Intrinsic and Defect Ferromagnetism, Science, 169 (1970), 859.

Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:


Elisa Baggio Saitovitch


Adalberto Vasquez

p/ Jacques A. Danon

Siphant.

Rio de Janeiro, 21 de dezembro de 1981