

ANGEL GUILLERMO BUSTAMANTE DOMINGUEZ

ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE MATERIAIS
DO VULCÃO QUIMSACHATA

Tese de

MESTRADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro, 1988

A meus sobrinhos:

Alex, Erick, Mono,
Milton, Junior e César.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a meus orientadores:

— Ao Prof. Enrico Mattievich, pela sugestão do tema, pela orientação deste trabalho, pelas amostras coletadas e pelas fotografias cedidas. Também meu reconhecimento por seu interesse e dedicação nas pesquisas das origens da Cultura Inca.

— À Profª Rosa Bernstein Scorzelli, pela orientação deste trabalho, pelos conhecimentos ministrados na parte experimental e computacional e ainda pelos úteis conselhos na ordenação e apresentação deste trabalho. Meu profundo agradecimento.

Agradeço ainda a:

— Eng. Luiz Fernando de Carvalho, do Laboratório da CETEM, pela análise espectrográfica da amostra E-2.

— Ms. Romeu Abrahão e Mg. Ademarlaudo Barbosa, do Laboratório de raios-X do CBPF, pelos difractogramas das amostras.

— Ba. Helio Salim de Amorim e Br. M.R. Amaral Junior, do Laboratório de raios-X do IFUFRRJ, pelos difractogramas das amostras.

— Dra. Leticia Baños, do Instituto de Investigaciones de Minerales - UNAM - México, pelas análises de difração de raios-X das amostras.

— Dr. Octavio Alvarez F., do Centro de Investigacion y Estudios Avanzados de IPN (México), pelas fotografias da microscopia ótica e da microscopia eletrônica de varredura (SEM).

— Sr. Nelson Gobim, do CPRM, que me proporcionou as fichas ASTM.

— Ms. Ligia de Farias Moreira e Sr. Carlos J. Borges Delgado, do IFUFRRJ, pelos desenhos dos capítulos 1 e 2.

— Sr. Hiram S.R. Cordeiro, do IME, pelos desenhos do capítulo 3.

— Sr. Henrique Duarte da Fonseca e Sr. Ivanildo Aquilino

no de Oliveira, técnicos do CBPF, pela ajuda no sistema de baixas temperaturas.

- Prof. Jacques Danon, Profª Elisa B. Saitovitch , Profª Izabel S. Azevedo, Prof. Sergio Ivan de Araujo, integrantes do Grupo de Espectroscopia Mössbauer do DME do CBPF, pela acolhida.

- Helena de Souza Ferreira, pelo eficiente trabalho de datilografia.

- Myriam Coutinho e Fátima Dantas, por serem muito gentis.

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq, pela bolsa de estudos concedida.

- Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas-CBPF, pela acolhida.

- Ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro-IFUFRJ, pela acolhida.

- A Universidade Nacional del Callao, pela licença de estudos concedida.

A todos que de alguma maneira me ajudaram nesta fase de estudos.

R E S U M O

Foram estudadas diversas amostras de lava do vulcão extinto Quimsachata, situado a 120 Km ao Sul de Cuzco (Perú), recolhidas na parte externa e interna da cratera por E. Mattievich. A erupção deste vulcão é aludida nas antigas tradições incaicas. Os restos de cerâmica mais antigos (tipo A de Marca- valle), achados acima da lava, indicam que a erupção teria ocorrido há mais de 3200 anos.

A análise das amostras de lava por espectroscopia Mössbauer, difração de raios-X, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (SEM), permitiu identificar diversas fases mineralógicas típicas das rochas vulcânicas, tais como: olivina, piroxênio e plagioclásio, e de goethita, hematita e magnetita, que indicam processos de oxidação.

As medidas de espectroscopia Mössbauer entre temperatura ambiente e 4.2 K, nas amostras oxidadas, permitiram determinar que a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) se encontra finamente subdividida, com dimensão média de partículas entre 100 e 200 Å e apresenta efeitos de superparamagnetismo.

SUMÁRIO

	Pág
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FOTOGRAFIAS	xi
INTRODUÇÃO	1
<u>CAPÍTULO 1</u> - RESSONÂNCIA E EFEITO MÖSSBAUER	7
1.1 - RESSONÂNCIA	7
1.2 - O EFEITO MÖSSBAUER	11
1.3 - INTERAÇÕES HIPERFINAS	17
1.3.1 - Introdução	17
1.3.2 - O Deslocamento Isomérico	18
1.3.3 - Desdobramento Quadrupolar	22
1.3.4 - Desdobramento Magnético	34
1.4 - CAMPO HIPERFINO EM SISTEMAS PARAMAGNÉTICOS...	39
1.5 - SUPERPARAMAGNETISMO	44
<u>CAPÍTULO 2</u> - PARTE EXPERIMENTAL	52
2.1 - ESPECTRÔMETRO MÖSSBAUER	52
2.2 - CRIOSTATO - SISTEMAS DE BAIXAS TEMPERATURAS..	54
2.3 - APARELHOS DE RAIOS-X	56
2.4 - PROCESSAMENTOS DOS DADOS	57
a) Ajuste dos Espectros	57
b) Cálculo das Áreas	58
2.5 - AS AMOSTRAS	59
<u>CAPÍTULO 3</u> - RESULTADOS E ANÁLISE	60
3.1 - ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DAS AMOS- TRAS E-1, E-2 E I-4	62
3.2 - ESTUDO DA AMOSTRA E-3. SUPERPARAMAGNETISMO...	68
3.3 - ESTUDO DA AMOSTRA I-5	77
<u>CONCLUSÕES</u>	84

<u>APÊNDICE A</u> - CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS DA OLIVINA, PIROXÊNIO E PLAGIOCLÁSIO	86
A.1 - OLIVINA	86
A.2 - PIROXÊNIO	87
A.3 - PLAGIOCLÁSIO	88
 <u>APÊNDICE B</u> - CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS DA MAGNETITA E HEMATITA	 90
B.1 - MAGNETITA	90
B.2 - HEMATITA	91
 <u>REFERÊNCIAS</u>	 92

LISTA DE FIGURAS

<u>FIG.</u>	<u>PÁG.</u>
1.1 - Representação esquemática dos processos de emissão e absorção.	8
1.2 - Alteração nos níveis de energia nuclear devido à presença dos elétrons-s no núcleo. a) emissor, b) absorvedor, c) deslocamento isomérico	19
1.3 - Separação de um nível de energia nuclear devido à presença de um gradiente de campo elétrico em um núcleo com momento de quadrupolo $Q \neq 0$	26
1.4 - Desdobramento quadrupolar. a) níveis de energia, b) linhas de absorção ressonantes no espectro Mössbauer	28
1.5 - Identificação das linhas π e σ do desdobramento quadrupolar no espectro Mössbauer para o caso de Fe ($Q > 0$). a) $\Delta E_Q > 0$; $q > 0$; b) $\Delta E_Q < 0$, $q < 0$	32
1.6 - Desdobramento magnético puro; a) níveis de energia, b) espectro Mössbauer	36
1.7 - Desdobramento magnético e desdobramento quadrupolar associados ($H \neq 0$, $q > 0$): a) níveis de energia, b) espectro Mössbauer	38
1.8 - Desdobramento magnético e desdobramento quadrupolar associados ($H \neq 0$, $q < 0$): a) níveis de energia, b) espectro Mössbauer	38
1.9 - Efeito de relaxação sobre os níveis hiperfinos. O parâmetro τ caracteriza a relaxação. O espectro foi calculado assumindo-se que o campo hiperfino flutua entre os valores: +550 KG (paralelo ao eixo da quantização) a -550 KG (antiparalelo ao eixo da quantização)	43
1.10 - Espectro Mössbauer de partículas pequenas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. a) a várias temperaturas, b) como uma função do tamanho médio. O tamanho incrementa de A a D	47

1.11 - a) Espectro Mössbauer de ferrihidrita obtido a 5°K sem e com campo magnético externo aplicado paralelo à direção dos raios-γ. b) Espectro Mössbauer de ferrihidrita obtido a 80°K. O campo magnético externo é aplicado paralelo à direção dos raios-γ	50
2.1 - Esquema de decaimento do ⁵⁷ Co	53
2.2 - Diagrama de bloco do sistema	55
3.1 - Espectros Mössbauer das amostras a) E-2, b) E-1 e c) I-4, à temperatura ambiente	63
3.2 - Difratoograma de raios-X da amostra E-1	67
3.3 - Espectro Mössbauer da amostra E-3. a) Na temperatura ambiente, b) na temperatura de nitrogênio líquido e c) na temperatura de hélio líquido	70
3.4 - Difratoograma de raios-X da amostra E-3	73
3.5 - Espectro Mössbauer da amostra E-3 na temperatura de hélio líquido a) sem campo magnético externo e b) com um campo magnético externo de 30 KOe paralelo aos raios-γ	76
3.6 - Espectro Mössbauer da amostra I-5. a) À temperatura ambiente, b) à temperatura de hélio líquido	78
3.7 - Difratoograma de raios-X da amostra I-5	81

LISTA DE TABELAS

<u>Tab.</u>	<u>Pág.</u>
1.3.1 - Coeficientes de Clebsch-Gordan $C(m, m')$ para $m = \pm 1/2$ e $m' = \pm 3/2, \pm 1/2$	29
3.1 - Características das amostras	60
3.2 - Elementos e concentrações da amostra E-2	61
3.3 - Parâmetros hiperfinos das amostras E-1, E-2 e I-4 na temperatura ambiente	64
3.4 - Valores de $d(\text{Å})$ para a amostra E-1	69
3.5 - Parâmetros hiperfinos da amostra E-3 a diferentes temperaturas	71
3.6 - Valores de H, T e tamanho das partículas da amostra de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	72
3.7 - Valores de $d(\text{Å})$ para a amostra E-3	75
3.8 - Parâmetros hiperfinos da amostra E-3 na temperatura de hélio líquido sem campo magnético externo e com campo magnético externo de 30 KOe	77
3.9 - Parâmetros hiperfinos da amostra I-5	79
3.10 - Valores de $d(\text{Å})$ para a amostra I-5	82

LISTA DE FOTOGRAFIAS

<u>Foto</u>	<u>Pág.</u>
Nº 1 - Vista do sítio arqueológico de Cacha. No primeiro plano aparecem as ruínas do templo de Viracocha (estrutura elevada de parede de adobe). Atrás do templo se encontra o povoado de Cacha. À direita, a colina contígua ao vulcão. À esquerda, o vale de Vilcanota, que se estende ao Norte, na direção da cidade de Cuzco	2
Nº 2 - Vista Norte mostrando a cratera do vulcão Quimsachata. À frente aparece uma das três elevações que dão nome ao vulcão. Horizontalmente, ao meio, nota-se a linha de depressão do cone afundado, na parte interna da cratera	3
Nº 3 - Vista panorâmica desde a ladeira do vulcão Quimsachata, na direção Oeste, mostrando parte do vale de Vilcanota onde corre o rio de mesmo nome. Na parte inferior esquerda nota-se alguns fragmentos piroclásticos de rocha vulcânica preta	4
Nº 4 - Detalhe da rocha fundida e extrudida, na parede interna do lado Norte, ao lado direito do cinzel. Desta rocha extrudida foi extraída a amostra I-5, estudada no presente trabalho	5
Nº 5 - Amostra E-1 (aumento de 500 vezes)	62
Nº 6 - Amostra E-2 (aumento de 1000 vezes)	62
Nº 7 - Amostra E-3 (aumento de 35 vezes).....	62
Nº 8 - Amostra I-5 (aumento de 2000 vezes)	62

INTRODUÇÃO

De 16 a 20 de setembro de 1985, realizou-se na cidade de Leuven-Bélgica a Conferência Internacional sobre as Aplicações do Efeito Mössbauer (ICAME-85), cujos resumos têm sido editados na revista *Hyperfine Interactions* ⁽¹⁾. Na seção de Minerais, Sedimentos e Carvões é feita uma revisão geral de como a Espectroscopia Mössbauer atua nos diversos campos como a Mineralogia e Geologia. Também na seção "Mössbauer Spectroscopy in China" ⁽²⁾ comenta-se a importância da Arqueologia e como a espectroscopia Mössbauer pode fornecer úteis informações acerca dos lugares de origem, técnicas de manufatura e idade de objetos antigos, mostrando ser uma técnica muito usada nas pesquisas arqueológicas.

Com este espírito, estimulado pelas tendências evidenciadas nos ICAMES anteriores, por serem escassos os trabalhos publicados em materiais vulcânicos, deu-se início ao trabalho que leva o título: "Estudo por Espectroscopia Mössbauer de Materiais do Vulcão Quimsachata".

O presente trabalho está dividido em três partes: no primeiro capítulo fazemos uma revisão dos princípios do efeito Mössbauer, das interações hiperfinas e o fenômeno de superparamagnetismo. No capítulo seguinte detalhamos a parte experimental e a análise de dados, e no capítulo final apresentamos os resultados obtidos com as amostras de lavas vulcânicas.

No Perú, na região departamental de Cuzco perto dos povoados de San Pablo de Cacha y Tinta (lugar onde nasceu Tu-

pac Amaru) e de Racchi (Foto nº 1), onde existem as ruínas do templo de Viracocha, na província de Canas, encontra-se o vulcão extinto Quimsachata situado a 3,444 metros sobre o nível do mar (Foto nº 2). Neste lugar observa-se sinais visíveis de uma antiga erupção (Foto nº 3) conectada com a presença de uma pequena cratera. Estes fatos confirmam antiga tradição indígena, que menciona uma chuva de fogo nessa comarca atribuída a um castigo do céu, devido à rejeição dos indígenas a um santo reformador, por alguns espanhóis identificado como sendo o apóstolo Tomás ou Bartolomeu ⁽³⁾.

Segundo algumas tradições peruanas ⁽⁴⁾, Viracocha, como criador, civilizador e legislador, aparece numa época de obscuridade e trevas. Por outros cronistas, a sua presença é especificamente relacionada com um fenômeno que parece descrever uma erupção vulcânica. A narração que estabelece a contem-



FOTO 1. Vista do sítio arqueológico de Cacha. No primeiro plano aparecem as ruínas do templo de Viracocha (estrutura elevada de parede adobe). Atrás do templo se encontra o povoado da Cacha. À direita, a colina contígua ao vulcão. À esquerda, o vale de Vilcanota, que se estende ao Norte, na direção da cidade de Cuzco (fotografia cedida por E. Mattievich).

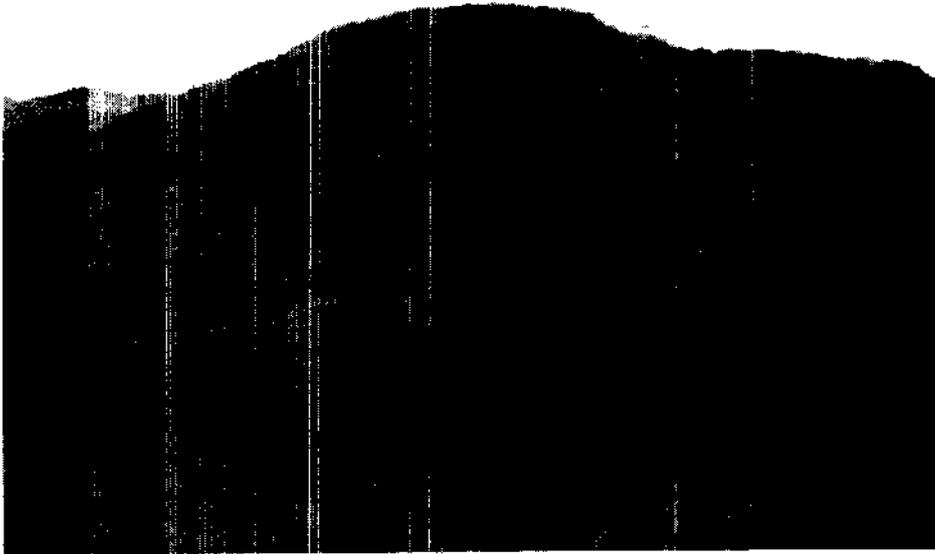


FOTO 2. Vista Norte mostrando a cratera do vulcão Quimsachata. À frente aparece uma das três elevações que dão nome ao vulcão. Horizontalmente, ao meio, nota-se a linha de depressão do cone afundado, na parte interna da cratera (fotografia cedida por E. Mattievich).

poraneidade da erupção vulcânica com a presença de Viracocha, diz que na região de Cacha, para castigar os índios Canas que adoravam uma deusa situada nos pontos elevados das montanhas, Viracocha fez descer um pavoroso fogo do céu, e como reação, o cume da Serra vizinha a Cacha pareceu fundir-se como cera. Como recordação deste evento, em alguma época pré-colombiana, foi construído o templo de Viracocha.

Do templo Viracocha resta apenas alguns muros e as bases de algumas colunas. A construção deste edifício ocupa uma área retangular de 92 m de comprimento por 26 m de largura, orientada no sentido N-S. No meio existe uma elevada parede de 12m de altura. Os fundamentos deste edifício indicam que as paredes foram inicialmente construídas usando grandes blocos de pedra, talhados e ajustados entre si, com notável maestria. O modesto muro de adobe, superposto ao mais nobre de pedra, contrasta



FOTO 3. Vista panorâmica desde a ladeira do vulcão Quimsachata, na direção Oeste, mostrando parte do vale de Vilcanota onde corre o rio do mesmo nome. Na parte inferior esquerda nota-se alguns fragmentos piroclásticos de rocha vulcânica preta (fotografia cedida por E.Mattievich).

ta pela baixa qualidade ,
indicando que se trataria
de uma reconstrução poste
rior, possivelmente para
preservar a estrutura ori
ginal. O templo de Viraco
cha é o edifício Incaico
mais elevado. Além de su
as dimensões, o que mais

chama a atenção são as colunas de grande diâmetro, das quais agora apenas restam as bases, construídas segundo a mesma técnica dos muros. O templo tinha onze colunas equidistantes, alinhadas a cada lado da parede central, dando lugar a doze vãos a Oriente e outros tantos a Ocidente.

Na região circundante ao templo por todo lugar, esparsos, vêm-se fragmentos piroclásticos de rocha negra e porosa de diferentes dimensões. Estes fragmentos, também chamados bombas, foram ejetados pelo vulcão durante a erupção. Um fragmento piroclástico negro, de aspecto vítreo, e muito poroso, como a maior parte das rochas que cobrem o solo de Cacha, foi submetido à análise espectroscópica (ver Capítulo 3). A observação

FOTO 4. Detalhe da rocha fundida e extrudida, na parede interna do lado norte, ao lado direito do cinzel. Desta rocha extrudida foi extraída a amostra I-5, estudada no presente trabalho (fotografia cedida por E. Mattievich).



das rochas vulcânicas in situ (Foto nº 4) indica pouca erosão apesar de serem muito porosas e o clima bastante severo, dando a impressão de uma erupção vulcânica geologicamente recente, que parece confirmar as tradições

mitológicas. Devido a estas considerações não foi tentada a datação direta das amostras de lava, já que, pelos poucos milênios que teriam transcorrido desde a erupção, nenhuma das técnicas físicas disponíveis seriam adequadas para este propósito. Mesmo sem a datação direta da lava, hoje podemos ter uma idéia da antiguidade mínima desta erupção vulcânica. Os restos funerários mais antigos achados sobre a efusão da lava, segundo o arqueólogo peruano Dr. Manuel Chavez Ballón, foram datados em 1100 anos a.C., com base em uma peça de cerâmica, achada por ele mesmo, que apresenta os mesmos desenhos incisos, característicos da cerâmica mais antiga tipo A de Marcavalle. Este tipo de cerâmica foi encontrado na região de Marcavalle a 4 Km ao sul de Cuzco ⁽⁵⁾: a datação, por associação, mediante radio-

carbono permite situá-la entre 950 e 1100 a.C.. A partir desse fragmento de cerâmica podemos inferir que pelo menos temos um limite mínimo da época da erupção; o evento mitológico narrado nas tradições peruanas deve ter ocorrido há mais de 3100 anos.

CAPÍTULO 1

RESSONÂNCIA E EFEITO MÖSSBAUER

1.1 - RESSONÂNCIA

A radiação eletromagnética pode interagir com a matéria através de vários processos. Em particular, os processos nos quais a interação se faz por ressonância são de grande interesse, permitindo novas técnicas espectroscópicas de utilidade principalmente na física e na química. Por exemplo, quando fótons de energia discreta, no entorno de 10^{-1} eV, são ressonantemente absorvidos por átomos vibrantes, temos o que é chamado de "Espectroscopia Infravermelho". Fótons na região de microondas podem sofrer também um processo de ressonância, ao interagir com núcleos absorvedores. Na "Ressonância Nuclear Magnética" tais fótons induzem transições discretas entre as posições do spin nuclear em um campo magnético. Fótons de energia relativamente alta, $10^4 - 10^5$ eV, podem ser absorvidos por núcleos atômicos, induzindo transições entre níveis nucleares discretos. A excitação de níveis nucleares por captura de fótons na região da radiação- γ , no caso particular das transições que se efetuam sem recuo dos núcleos residentes numa rede sólida, é chamada "Efeito Mössbauer", em homenagem ao físico Rudolph Mössbauer, que descobriu o fenômeno em 1958⁽⁶⁾.

Na maioria das técnicas de ressonância o equipamento utilizado é constituído, fundamentalmente, de uma fonte de radiação, um absorvedor e um detetor. A radiação pode ter origem

em transições eletrônicas ou nucleares, que ocorrem nos átomos da fonte. Consideremos, por exemplo, uma transição ocorrendo em um átomo, entre um estado excitado de energia E_e e o seu estado fundamental, de energia E_f . A energia da radiação emitida será, em princípio, $E_0 = E_e - E_f$. Esta radiação, assim emitida, pode ser absorvida por átomos do mesmo tipo, por um processo inverso. A Fig. 1.1 é uma representação desses processos.

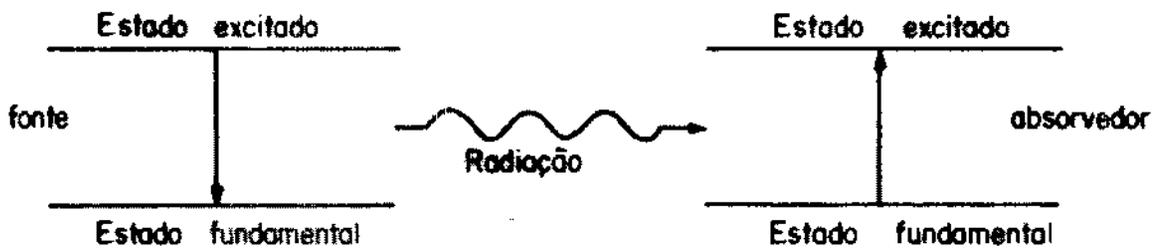


FIGURA 1.1 - Representação esquemática dos processos de emissão e absorção.

Na verdade, o estado excitado não tem uma energia bem definida. Como se sabe, este estado tem um "tempo de vida", τ , finito e, pelo princípio da incerteza de Heisenberg, isto acarreta uma indefinição, na energia do estado, da ordem de $\Gamma = \hbar/\tau$. O estado fundamental é estável, isto é, tem um tempo de vida muito longo e, portanto, uma energia bem definida. Assim estatisticamente, num grande número de transições, o que se tem é uma certa distribuição de energia no entorno da energia E_0 . Essa distribuição, tanto no processo de emissão quanto no de absorção, é dada pela fórmula de Breit-Wigner,

$$W(E) = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (1.1)$$

cuja representação tem a forma de uma Lorentziana ^(6a,7), onde Γ

é a "largura natural de linha" e se refere à largura da linha, na metade da altura máxima. Um valor típico para Γ , quer na espectroscopia atômica quer na nuclear, é 10^{-8} eV. Para a espectroscopia Mössbauer, por exemplo, pode ter valores entre $4,5 \times 10^{-11}$ eV e $4,5 \times 10^{-6}$ eV.

Até aqui nenhuma referência temos feito a respeito da situação do átomo quando da emissão (ou absorção) da radiação. Consideremos pois, um átomo de massa M , em repouso, completamente livre e que realiza uma transição entre algum estado excitado E_e e seu estado fundamental, E_f . A energia de desexcitação é, como antes, $E_0 = E_e - E_f$. Agora, a lei de conservação do momento estabelece que, o átomo ao emitir a radiação sofre um recuo, carregando com ele alguma energia oriunda da energia de desexcitação E_0 chamada energia de recuo, E_R , e usando uma mecânica não-relativística e tendo em vista que $E_R \ll Mc^2$, então:

$$E_R = E_{\gamma}^2 / 2Mc^2 \quad , \quad (1.2)$$

onde E_{γ} é a energia da radiação.

Uma implicação imediata da eq. (1.2) e da conservação da energia é que, a radiação é emitida com uma energia $E_{\gamma} < E_0$, ou mais precisamente, $E_{\gamma} = E_0 - E_R$. Com a eq. (1.2) podemos estimar o valor de E_R , tanto para transições eletrônicas quanto nucleares. Tomemos como exemplo o caso nuclear, o ^{57}Fe , onde $E_0 = 14,4$ KeV. Sem que haja mudança significativa no valor de E_R , E_{γ} pode ser substituído por E_0 , na eq. (1.2). Assim acha-se que $E_R \approx 2 \times 10^{-3}$ eV. Comparemos este valor com a largura de linha também do ^{57}Fe para o qual a "meia vida" do estado

excitado é da ordem de $9,7 \times 10^{-8}$ s. O valor de Γ é 5×10^{-9} eV. No temos então, que $E_R \gg \Gamma$, para este caso, e isto é verdade para todos os casos de emissão nuclear. Consideremos agora a emissão eletrônica, por exemplo, aquela proveniente da transição no átomo de sódio, cuja energia é de 2,1 eV. O resultado para este caso é, $E_R = 2 \times 10^{-10}$ eV e $\Gamma = 4 \times 10^{-8}$ eV, o que mostra que E_R é bem menor que Γ .

Com a finalidade de aumentar a superposição das linhas de emissão e absorção e, deste modo, aumentar a taxa de ressonância, foram utilizados vários métodos como por exemplo compensar mediante o efeito Doppler a energia perdida no recuo. Outro método consistia no aumento do movimento térmico dos átomos da fonte e do absorvedor, aumentando a temperatura.

A seção de choque de absorção para uma radiação de energia E_r , é dada por:

$$\sigma(E_r) = \sigma_0 \frac{(\Gamma/2)^2}{(E_r - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (1.3)$$

onde σ_0 é a seção de choque máxima e depende basicamente dos spins do estado excitado e do estado fundamental e da energia da radiação incidente ⁽⁶⁾. A seção de choque total é dada por:

$$\sigma_T = (\sigma_0/4) (\pi/2E_R KT)^{1/2} \Gamma \{ \exp[(-M/4KT) (E_r/2Mc - V)^2] \} \quad (1.4)$$

Se $V = E_r/2Mc$ (velocidade Doppler para compensar a energia de recuo), teremos

$$\sigma_T = \sigma_{T_{\max}} = (\sigma_0/4) (\pi/2E_R KT)^{1/2} \Gamma \quad (1.5)$$

e se $V = 0$,

$$\sigma_T = (\sigma_0/4) (\pi/2E_RKT)^{1/2} \Gamma \exp\{-(E_R/2KT)\} , \quad (1.6)$$

onde se observa que se T aumenta, σ_T aumenta e se T diminui σ_T diminui.

1.2 - O EFEITO MÖSSBAUER

Entre 1957-58, Rudolph Mössbauer trabalhava em ressonância nuclear e seus problemas básicos eram justamente os descritos acima. Especificamente ele investigava a absorção ressonante da transição- γ de 129 KeV do nuclídeo de ^{191}Ir . Na tentativa de eliminar esta absorção ressonante, Mössbauer baixou a temperatura de ambos, emissor e absorvedor. Contrariando todas as idéias até então estabelecidas, Mössbauer observou, surpreso, um aumento considerável da absorção ressonante e mais ainda, observou que a largura da linha de absorção era simplesmente $\sim \Gamma$ (largura natural) e não Γ_D , como esperado. A explicação para este fenômeno, hoje chamado "efeito Mössbauer", foi dada por ele em sua tese de doutorado publicada em 1958⁽⁹⁾ e em trabalhos posteriores. Por ela, Mössbauer ganhou o prêmio Nobel de Física de 1961.

Em princípio, a explicação é que, em um sólido, o átomo emissor (ou absorvedor) não está livre e sim ligado aos seus vizinhos por forças atômicas, enquanto cada vizinho está também ligado a outros vizinhos e assim por diante, formando uma "rede". A energia necessária para "arrancar" um átomo de

sua posição na rede (energia de ligação) é, para um sólido típico, da ordem de 10-50 eV. Se a radiação emitida tem energia da ordem de (ou maior que) 10 MeV, a energia de recuo pode estar acima da energia de ligação e o átomo, neste caso, será arrancado deixando em seu lugar uma "vacância", indo se alojar em algum outro lugar da rede. Porém, se essa energia é de apenas poucas centenas de KeV, a energia de recuo será insuficiente para arrancar o átomo e, neste caso, o momento que seria transferido para o átomo, se livre, pela radiação, é agora transferida para o sólido (cristal) como um todo. Ora, um cristal tem pelo menos cerca de 10^{10} átomos, o que torna a energia de recuo, $E_R = E_\gamma^2/2Mc^2$ ($\sim 10^{-13}$ eV, para o ^{57}Fe) muito menor que a largura de linha natural (10^{-8} eV, também para o ^{57}Fe). Assim, se os átomos (emissores e absorvedores) estão rigidamente ligados, devemos ter $E_R \approx E_0$ e as linhas se superpõem completamente. Notemos ainda que se os átomos não têm nenhuma velocidade no momento da emissão (ou absorção), nenhum efeito Doppler ocorre e então, deste modo estaria justificada a largura natural de linha no efeito Mössbauer.

Contudo, ainda que fortemente ligados aos seus vizinhos, os átomos em uma rede cristalina não podem ser considerados em repouso. Na verdade estes átomos vibram em torno de alguma posição de equilíbrio, tendo instantaneamente uma velocidade que satisfaz à relação $(Mv^2/2) = (KT/2)$, onde T é a temperatura do sólido. No modelo de Einstein, por exemplo, as propriedades térmicas da rede cristalina são determinadas pela frequência angular ω_E com a qual os átomos oscilam. Nele, a interação entre os átomos pode ser devida a forças harmônicas

e, em tal caso, a energia total (cinética média + potencial média) por grau de liberdade, é dada por

$$E_t = KT = (1/2)M\langle v^2 \rangle + (1/2) M \omega_E^2 \langle x^2 \rangle \quad , \quad (1.7)$$

onde $\langle x^2 \rangle$ é a amplitude vibracional quadrática média, na direção x . Uma vez que a energia cinética média é igual à energia potencial média, teremos

$$KT = M\langle v^2 \rangle = M\omega_E^2 \langle x^2 \rangle \quad . \quad (1.8)$$

Vejamos como estas condições podem favorecer ou não a ressonância. Do ponto de vista clássico, por exemplo, o átomo ao emitir (ou absorver) uma radiação, deve transferir o correspondente à sua energia de recuo para os demais átomos da rede, qualquer que seja o valor dessa energia. Neste caso a ressonância não será favorecida. Do ponto de vista quântico no entanto, a rede não pode ser excitada de modo arbitrário, isto é, a transferência de energia, do átomo emissor (ou absorvedor) para a rede só será possível para determinados valores da energia de recuo. No modelo de Einstein as energias possíveis para uma excitação da rede são $\hbar\omega_E, 2\hbar\omega_E, 3\hbar\omega_E \dots$ (Isto decorre do fato de que na teoria quântica as energias de um oscilador são dadas por $\hbar\omega (n+1/2)$, onde $n = 0, 1, 2, \dots$) Assim, se a energia de recuo E_R for igual a um destes valores, a rede sofrerá uma alteração no seu estado vibracional, ou seja, haverá propagação de fonons através do cristal. Novamente neste caso, não teríamos ressonância. Se, contudo, a energia E_R for menor que $\hbar\omega_E$ (separação entre dois níveis vibracionais consecutivos)

tivos), então, a rede não sofrerá nenhuma transição de estado e, em consequência, a emissão (ou absorção) se fará sem recuo, ou seja, sem emissão de fonons. A radiação emitida neste caso carregará toda a energia disponível da transição ($E_r = E_0$) e a ressonância ocorrerá. Um exemplo: para uma rede formada de átomos, ω_E tem um valor típico 10^{13} rad/s, de modo que $\hbar\omega_E \sim 10^{-2}$ eV. Para o raio- γ de 14.4 KeV do ^{57}Fe , a energia de recuo é de apenas 10^{-3} eV, menos portanto do que a energia necessária para excitar a rede. Geralmente, emissão de raios- γ com energia entre 5 KeV e 150 KeV são importantes para o efeito Mössbauer, uma vez que a energia de recuo nestes casos é menor ou próxima da energia de excitação da rede.

Um ponto importante no efeito Mössbauer é a existência de uma fração, f , de átomos de uma rede cristalina que emitem ou absorvem raios- γ , sem recuo. Esta fração tem caráter probabilístico, uma decorrência do fato de serem esses processos sem recuo, de origem essencialmente quântica. Na verdade, tais processos já eram conhecidos muito antes da descoberta do efeito Mössbauer, quando dos estudos de espalhamento de raios-X por cristais e nos quais a fração f é chamada o fator de Debye-Waller. Apesar da sua origem quântica, a fração f no efeito Mössbauer, devido à analogia com o espalhamento de raios-X, pode ser determinada com base no eletromagnetismo clássico ⁽¹⁰⁾. Um tratamento completo e elegante parte da fórmula de Breit - Wigner e considera a seção de choque na forma

$$\sigma(E) = (\sigma_0 \Gamma^2 / 4) \sum_{n,m} g_n \frac{|\langle n | \exp i \vec{k} \cdot \vec{x} | m \rangle|^2}{(E - E_0 - E_m + E_n)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (1.9)$$

onde $E = \hbar\omega = \hbar c k$ é a energia da radiação incidente, $E_0 = E_e - E_f$

é a diferença entre as energias dos estados, excitado e fundamental do átomo, E_n e E_m aos estados inicial e final da rede e $\langle n | \exp i \vec{k} \cdot \vec{x} | m \rangle$ é um elemento de matriz que diz respeito à mudança de estado da rede por meio da transferência de momento $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ do átomo emissor (ou absorvedor) para a rede, sendo x o seu deslocamento a partir da sua posição de equilíbrio (8,10). Uma emissão (ou absorção) sem excitação de fonons, corresponde aos termos da dupla soma em (1.9), nos quais $m = n$. Portanto,

$$\sigma_M(E) = \sum_n g_n |\langle n | \exp i \vec{k} \cdot \vec{x} | n \rangle|^2 \sigma_0 \frac{(\Gamma/2)^2}{(E-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} ,$$

ou

$$\sigma_M(E) = f \sigma_0(E) , \quad (1.10)$$

onde

$$f = \sum_n g_n |\langle n | \exp i \vec{k} \cdot \vec{x} | n \rangle|^2 \quad (1.11)$$

e

$$\sigma_0(E) = \sigma_0 \frac{(\Gamma/2)^2}{(E-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} . \quad (1.12)$$

Na eq. (1.10), $\sigma_M(E)$ representa a secção de choque do efeito Mössbauer e na eq. (1.11) f é chamada fração Mössbauer. O cálculo desta fração depende do modelo do cristal considerado. Uma consideração usual é a do cristal harmônico, ou seja, a de que as forças exercidas entre os átomos, são harmônicas. Considerações e cálculos da mecânica quântica conduzem à seguinte expressão de f para esses cristais:

$$f(T) = \exp\{-k^2 \langle x^2 \rangle_T\} , \quad (1.13)$$

onde T como índice, indica a dependência de $\langle x^2 \rangle$ com a temperatura

tura ⁽⁸⁾. Dentro destas características estão os modelos de Einstein (já comentado antes) e o de Debye. O de Debye, mais realista que o de Einstein, particularmente em baixas temperaturas, considera o sólido como sendo um meio isotrópico cujos estados vibracionais são dados por uma certa distribuição contínua de frequência com uma frequência vibracional máxima ν_D (ou $\omega_D = 2\pi\nu_D$), característica de cada sólido. Também é definida uma temperatura θ_D , chamada temperatura de Debye, relacionada com ω_D através da equação $\hbar\omega_D = k\theta_D$. Esta temperatura pode ser entendida como o limite aproximado que separa a região de alta temperatura na qual o sólido pode ser tratado classicamente, daquelas onde os efeitos quânticos são importantes. Para este modelo o cálculo de $\langle x^2 \rangle_T$ é tal que a fração $f(T)$ é dada por ^(6a):

$$f(T) = \exp\left\{-\left(3E_R/2k\theta_D\right) \left[1 + 4(T/\theta_D)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1}\right]\right\} \quad (1.14)$$

onde E_R é a energia de recuo, eq. (1.2). Se $(\theta_D/T) \gg 1$, a integral tem valor $\pi^2/6$ e (1.14) pode ser escrita

$$f(T) = \exp\left\{-\left(3E_R/2k\theta_D\right) \left[1 + (2\pi^2/3)(T/\theta_D)^2\right]\right\} \quad (1.15)$$

Como se pode observar da expressão acima, a fração sem recuo aumenta quando a temperatura T diminui. Por outro lado, vê-se que $f(T)$ decresce com o quadrado da energia do fóton, o que explica porque o efeito Mössbauer é limitado a transições de até cerca de 200 KeV.

Finalmente, discutiremos aqui a justificativa para o

fato de que no efeito Mössbauer a largura da linha de emissão (ou absorção) é da ordem da largura de linha natural ($\sim 10^{-8}$ eV). Como vimos, ainda que fortemente ligados aos seus vizinhos, os átomos têm um movimento de vibração a partir de um ponto de equilíbrio. Para uma dada temperatura T, a velocidade instantânea de cada átomo é praticamente a mesma que teriam os átomos de um gás à essa mesma temperatura. Em consequência a largura da linha de emissão (ou absorção) deveria ser 10^{-2} eV na temperatura ambiente, muito maior, portanto, do que aquela observada por Mössbauer ($\sim 10^{-8}$ eV). Analisemos um pouco mais profundamente a questão, ainda que qualitativamente. Ora, a frequência típica de vibração de átomos em um sólido é da ordem de 10^{13} Hz. Como o tempo de vida de um estado é da ordem de 10^{-8} s, teremos pois que, neste tempo, o átomo executa cerca de 10^5 oscilações. Em outras palavras, a velocidade do átomo (emissor ou absorvedor) troca de sentido cerca de 10^5 vezes, durante o tempo de vida do estado excitado. Em consequência, o que é observado é um alargamento Doppler médio extremamente menor que aquele calculado por uso do Doppler instantâneo (Γ_D). Um tratamento formal disso pode ser visto no livro de A. Abragam⁽³⁾.

1.3 - INTERAÇÕES HIPERFINAS

1.3.1 - Introdução

Vimos no item anterior que o ambiente físico, nas vizinhanças de um átomo de um sólido, modifica de algum modo os níveis de energia do núcleo atômico. Isto resulta na verdade

de interações de campos elétricos e magnéticos existentes na região do átomo com o núcleo atômico. Três destas interações são de grande importância para a espectroscopia Mössbauer. Uma, a chamada interação monopolar elétrica, é proveniente da interação Coulombiana entre os elétrons no sítio nuclear e o núcleo; outra, a interação quadrupolar elétrica, diz respeito à interação do momento de quadrupolo elétrico do núcleo, com o gradiente de campo elétrico, presente no sítio nuclear; por fim a terceira, a interação dipolar magnética, que resulta da interação entre o dipolo magnético nuclear e o campo magnético efetivo no núcleo. A primeira afeta os níveis de energia nuclear sem contudo alterar a degenerescência de tais níveis, o que resulta simplesmente em um deslocamento da linha de emissão ou absorção. A segunda e a terceira, desdobram os níveis de energia em subníveis sem entretanto afetar a posição da centroide dos multipletos. Os parâmetros que resultam dessas interações são, respectivamente, conhecidos por, deslocamento isomérico (δ), desdobramento quadrupolar (ΔE_Q), e desdobramento magnético (H). Nota: a fim de simplificar as notações, usaremos o símbolo δ para o deslocamento isomérico nas fórmulas teóricas e IS nas apresentações dos resultados experimentais.

1.3.2 - O Deslocamento Isomérico

Existe uma probabilidade finita para a presença de elétrons atômicos (do tipo s) na região do núcleo do átomo. A carga nuclear interage então eletrostaticamente com a carga eletrônica e o resultado é uma alteração (δE) no nível de ener

gia nuclear, quer do estado fundamental, quer do estado excita do. Essa alteração é, em geral, diferente para os dois estados tendo em vista que a distribuição da carga nuclear é diferente para os dois estados ($\delta E_f \neq \delta E_e$). Isto implica que a energia de transição nuclear é agora diferente da que teria o núcleo, se completamente isolado ($E \neq E_0$). Notemos ainda que um mesmo núcleo deve ter energias de transição diferentes quando situado em materiais diferentes pois, neste caso, suas estruturas eletrônicas deverão ser diferentes. Assim, na espectroscopia Mössbauer a energia de transição do núcleo emissor deverá ser diferente da energia da transição correspondente do núcleo absorvedor ($E^f \neq E^a$). Veja partes (a) e (b) da Fig. 1.2.

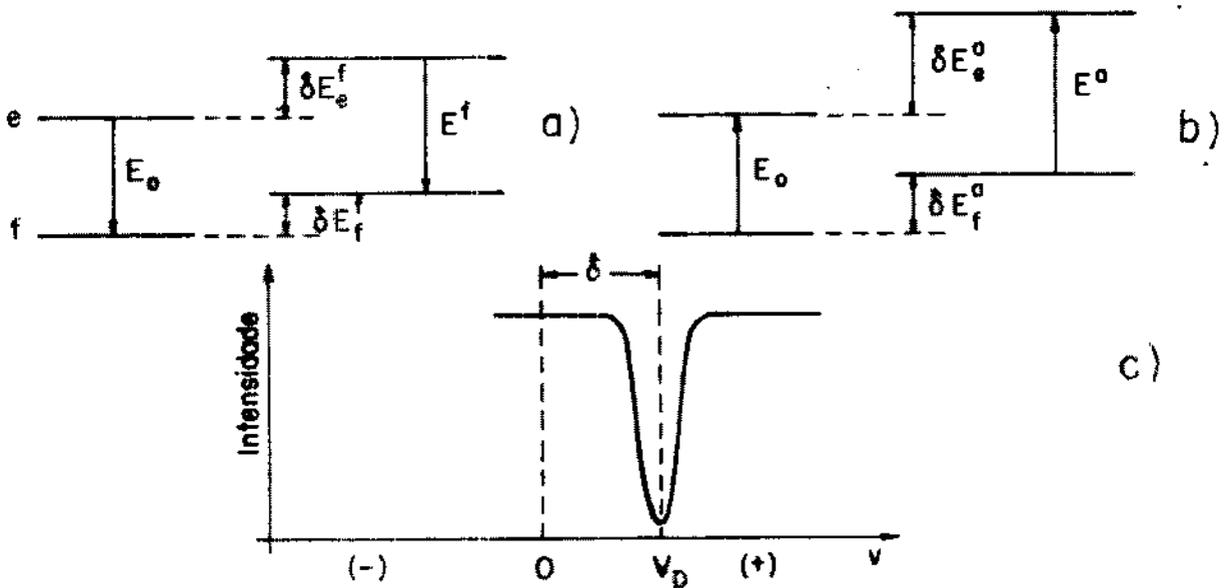


FIGURA 1.2 - Alteração nos níveis de energia nuclear devido à presença dos elétrons-s no núcleo (a) emissor (b) absorvedor (c) deslocamento isomérico.

O deslocamento isomérico é justamente a diferença, δ , entre as energias de transição do absorvedor e do emissor, e pode ser observado experimentalmente pelo deslocamento da centroide do espectro Mössbauer, parte (c) da Fig. 1.2. Do ponto de vista

teórico, δ pode ser calculado classicamente tendo em vista o efeito da interação da densidade de elétrons com a densidade de carga nuclear. É necessário lembrar que são os elétrons que têm probabilidade finita de uma superposição com a densidade de carga nuclear e desse modo, de interagir com ela. Além disso, existem duas condições restritivas: (a) o núcleo é considerado uma esfera de rádio R uniformemente carregada; (b) a densidade de elétrons-s (ρ_e) é imposta constante em toda a região nuclear. δE representa deste modo, a diferença de energia entre as interações eletrostáticas da densidade de carga eletrônica, $-e\rho_e$, com o núcleo finito de rádio R e com o núcleo pontual, ambos com carga Ze. Formalmente,

$$\delta E = \int_V -e\rho_e V_R(r) dV - \int_V -e\rho_e V_P(r) dV \quad , \quad (1.16)$$

onde \int_V indica que a integral deve ser feita sobre todo o volume nuclear. $V_R(r)$ e $V_P(r)$ são, respectivamente, os potenciais Coulombianos para o núcleo finito e o núcleo puntiforme e são dados por:

$$V_R(r) = \begin{cases} (Ze/R) [(3/2) - (r^2/2R^2)] & , \quad r \leq R \\ Ze/r & , \quad r \geq R \end{cases} \quad (1.17)$$

e

$$V_P(r) = Ze/r \quad , \quad 0 \leq r \leq \infty. \quad (1.18)$$

Devido à condição (a), de simetria esférica do núcleo e a condição (b), da constância de ρ_e , a eq. (1.16) pode ser escrita na forma

$$\delta E = -4\pi e \rho_e \int_0^R V_R(r) r^2 dr + 4\pi e \rho_e \int_0^R V_P(r) r^2 dr \quad . \quad (1.19)$$

Substituindo (1.17) e (1.18) em (1.19) e efetuando a integração, teremos

$$\delta E = (2/5) \pi Z e^2 R^2 \rho_e \quad . \quad (1.20)$$

É conveniente expressar a densidade de elétrons-s, (ρ_e) em termos da densidade de probabilidade $|\psi(0)|^2$, onde ψ é a função de onda de tais elétrons. Assim,

$$\delta E = (2/5) \pi Z e^2 R^2 |\psi(0)|^2 \quad . \quad (1.21)$$

Consideremos agora o núcleo emissor (fonte), numa experiência Mössbauer. Como vimos, a distribuição de cargas do estado excitado é diferente daquela do estado fundamental porque seus volumes são diferentes, ou seja, $R_e \neq R_f$ uma vez que ambos são considerados esféricos. Teremos, então, dois valores de δE , um para o estado excitado δE_e^f e outro para o estado fundamental δE_f^f (o índice superior f indica fonte). A diferença entre a energia do raio γ emitido e a energia de desexcitação será, portanto,

$$\Delta E^f = (2/5) \pi Z e^2 (R_e^2 - R_f^2) |\psi^f(0)|^2 \quad , \quad (1.22)$$

onde $|\psi^f(0)|^2$ indica a densidade de elétrons-s no núcleo-fonte. Analogamente, teremos para o absorvedor

$$\Delta E^a = (2/5) \pi Z e^2 (R_e^2 - R_f^2) |\psi^a(0)|^2 \quad . \quad (1.23)$$

A quantidade observada na espectroscopia Mössbauer é a diferença $\delta = \Delta E^a - \Delta E^f = E^a - E^f$, que é, como foi dito anteriormente, deslocamento isomérico. Portanto,

$$\delta = (2/5)\pi Z e^2 (R_e^2 - R_f^2) [|\psi^a(0)|^2 - |\psi^f(0)|^2] \quad (1.24)$$

se R_e não difere muito de R_f , a expressão (1.24) pode ser escrita na forma

$$\delta = (4/5)\pi Z e^2 R^2 (\Delta R/R) [|\psi^a(0)|^2 - |\psi^f(0)|^2] \quad (1.25)$$

A velocidade Doppler para a obtenção da ressonância numa experiência Mössbauer é dada por

$$V_D = (c/E_\gamma) \delta \quad (1.26)$$

e está indicada na Fig. 1.2(c). Ela é considerada positiva quando a fonte se aproxima do absorvedor e negativa quando se afasta. Finalmente, deve ser dito que a expressão (1.25) e, em consequência, (1.26) são aproximações excelentes para elementos leves. Entretanto, para elementos pesados correções relativísticas devem ser introduzidas (12,13).

1.3.3 - Desdobramento Quadrupolar

Para o cálculo do deslocamento isomérico o núcleo do átomo emissor (ou absorvedor) foi considerado como sendo uma esfera com densidade de carga uniformemente distribuída. Ainda que para tal cálculo essa consideração seja razoável mesmo quan

do a distribuição de carga não é verdadeiramente uniforme, uma outra modificação no espectro Mössbauer surge, justamente devido a essa não uniformidade. Nos referimos ao chamado desdobramento quadrupolar, o qual será discutido a seguir.

A ocorrência no núcleo de uma distribuição de cargas não uniforme dá lugar a um momento quadrupolar elétrico eQ , que pode ser diferente para cada estado de excitação nuclear. Núcleos com estados nucleares de spin 0 ou 1/2, não possuem momento quadrupolar, ou seja, $Q = 0$. Entretanto, estados nucleares com spin $I > 1/2$ têm momento quadrupolar não nulo, isto é, $Q \neq 0$. Quando presente, o momento quadrupolar pode interagir com gradientes de campo elétrico (GCE) que aparecem na região nuclear resultando daí uma modificação na linha de ressonância, quer por desdobramento dessa linha, quer por distorção na sua forma. Esta interação é chamada interação quadrupolar elétrica. É bom lembrar, que para um dado núcleo Mössbauer, Q é constante mesmo quando em compostos diferentes, porém, a interação quadrupolar elétrica produz efeitos diferentes, já que o GCE no núcleo é diferentes compostos.

Consideremos um núcleo Mössbauer na origem de um sistema cartesiano e uma carga puntiforme q localizada em um ponto (x,y,z) e portanto, a uma distância $d = (x^2+y^2+z^2)^{1/2}$, do núcleo. O potencial no núcleo é dado por $V = q/r$ e o campo elétrico \vec{E} , também no núcleo, é dado pelo gradiente negativo de V , isto é,

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}V = (qr^{-3}x, qr^{-3}y, qr^{-3}z) \quad .$$

O gradiente de campo elétrico \vec{E} é então um tensor dado por

$$\vec{\nabla} \vec{E} = \begin{vmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{vmatrix} , \quad (1.27)$$

cujas componentes são $V_{ij} = \partial^2 V / \partial_i \partial_j$, $i, j = x, y, z$. O tensor GCE é um tensor simétrico ⁽¹¹⁾, de modo que $V_{ij} = V_{ji}$ se $i \neq j$ e ainda os elementos da diagonal não são independentes já que a equação de Laplace estabelece que o tensor GCE tem traço nulo, ou seja,

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad . \quad (1.28)$$

É possível em geral, a escolha de um conjunto de eixos (eixos principais) de tensor, tal que somente os elementos da diagonal sejam diferentes de zero e tais que possam ser ordenados como se segue:

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad . \quad (1.29)$$

Isto reduz para dois o número de parâmetros independentes, especificamente, V_{zz} , convencionalmente definido em termos de q e da carga do próton e , por

$$V_{zz} = eq \quad , \quad (1.30)$$

e um parâmetro de assimetria η , definido por

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad , \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad . \quad (1.31)$$

A Hamiltoniana que expressa a interação de quadrupo

lo elétrico Q e o tensor GCE pode ser escrita como:

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} (V_{xx}\hat{I}_x^2 + V_{yy}\hat{I}_y^2 + V_{zz}\hat{I}_z^2) , \quad (1.32)$$

onde \hat{I}_x, \hat{I}_y e \hat{I}_z são os operadores componentes do operador spin nuclear \hat{I} e I é o número quântico do spin nuclear. Note que se o núcleo em questão estiver em um meio com simetria cúbica ou tetraédrica, então $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$ e, de acordo com a eq. (1.28) cada componente deve ser nula e assim nenhuma interação quadrupolar existe.

Uma forma mais interessante de expressar H_Q é,

$$H_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + (\frac{1}{2}\eta)\{\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2\}] , \quad (1.33)$$

para o que, usamos as eqs. (1.30) e (1.31) e introduzimos os operadores $\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y$ e $\hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y$, respectivamente, o operador de levantamento e o operador de abaixamento, para o spin (14).

Consideremos o caso simples de uma simetria axial, isto é, o caso em que o eixo-z é um eixo de simetria e portanto $V_{xx} = V_{yy}$. Neste caso $\eta = 0$ e a Hamiltoniana (1.33), torna-se

$$H_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) . \quad (1.34)$$

Os autovalores dos operadores \hat{I}_z^2 e \hat{I}^2 são, respectivamente, m^2 e $I(I+1)$ de modo que, para este caso, os autovalores de H_Q são dados por:

$$E_Q(I, m) = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] , \quad (1.35)$$

onde $m = I, I-1, \dots, -I+1, -I$, é o número quântico magnético . Note que os autoestados com números quânticos $\pm m$ são degenerados. Por exemplo, para um núcleo com spin $I = 3/2$ os autovalores são, de acordo com (1.35)

$$E_Q(3/2, 3/2) = E_Q(3/2, -3/2) = +3a \quad (1.36.a)$$

e

$$E_Q(3/2, 1/2) = E_Q(3/2, -1/2) = -3a \quad (1.36.b)$$

onde,

$$a = e^2 q Q / 12 \quad . \quad (1.37)$$

Assim, devido à degenerescência dos estados com $m = \pm 1/2$, a energia do nível nuclear de spin $I = 3/2$ se desdobra em apenas dois subníveis cuja separação é dada por $\Delta E_Q = 6a$, como mostra a Fig. 1.3.

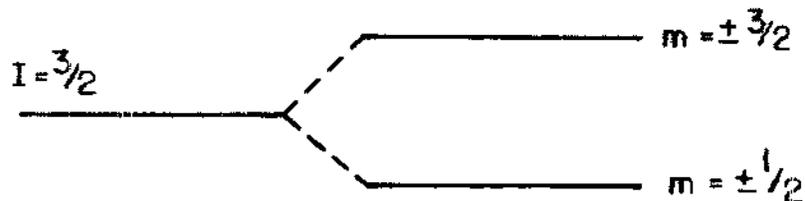


FIGURA 1.3 - Separação de um nível de energia nuclear devido à presença de um gradiente de campo elétrico em um núcleo com momento de quadrupolo $Q \neq 0$.

Se o tensor GCE não tem uma simetria axial, $\eta \neq 0$, o cálculo da interação quadrupolar é um pouco mais complicado (8,15). O resultado é que os autovalores da Hamiltoniana (1.33) são dados agora, para $I = 3/2$, por

$$E_Q(I, m) = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad . \quad (1.38)$$

Note que a presença de r não levanta a degenerescência dos estados - os estados são novamente caracterizados pela grandeza de m mas não são diferenciados pelo seu sinal. Especificamente, os autovalores são:

$$E_Q(3/2,+3/2) = E_Q(3/2,-3/2) = +3a(1+n^2/3)^{1/2} \quad (1.39.a)$$

e

$$E_Q(3/2,+1/2) = E_Q(3/2,-1/2) = -3a(1+n^2/3)^{1/2}, \quad (1.39.b)$$

onde a tem o valor dado pela eq. (1.37). Neste caso, como antes, o nível nuclear de spin $3/2$ é separado em dois subníveis mas, agora com energia de separação dada por $\Delta E_Q = 6a(1+n^2/3)^{1/2}$.

É justamente a quantidade ΔE_Q que pode ser determinada pela espectroscopia Mössbauer. Consideremos, por exemplo, o ^{57}Fe , como núcleo absorvedor numa experiência Mössbauer. O estado fundamental desse núcleo tem spin $1/2$ e portanto, este nível de energia não se separa, uma vez que $Q = 0$. Já o primeiro estado excitado tem spin $3/2$, desse modo, se desdobra em dois subníveis com separação ΔE_Q , como vimos anteriormente. Assim duas transições podem ocorrer e na verdade, ambas são permitidas do ponto de vista físico. A Fig. 1.4(a) mostra os níveis de energia nuclear, o desdobramento quadrupolar e as transições possíveis, enquanto a Fig. 1.4(b) mostra o espectro Mössbauer resultante. Note ainda, na Fig. 1.4(b), a existência do deslocamento isomérico (centroide do espectro deslocado da posição $\nu = 0$).

Informações sobre as intensidades dos picos no espectro Mössbauer são importantes. No caso da Fig. 1.4(b) por exemplo, os picos do DQ aparecem como tendo a mesma intensidade. Na

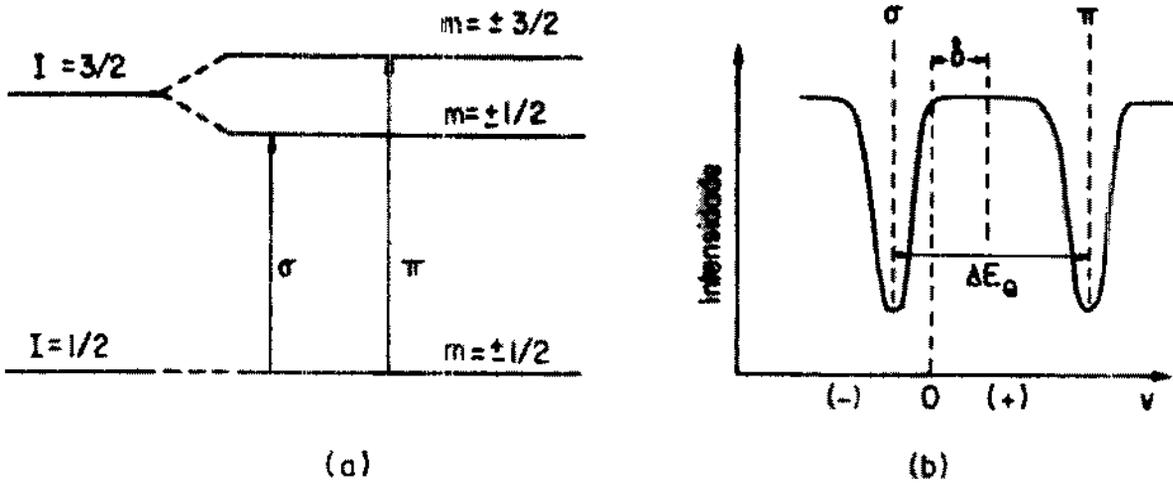


FIGURA 1.4 - Desdobramento quadrupolar (a) níveis de energia (b) linhas de absorção ressonantes no espectro Mössbauer.

verdade isto pode ocorrer se a amostra é um material policristalino (um pó muito fino, p.e.), onde há uma distribuição isotrópica da direção do eixo-z. Contudo, se a amostra é um monocristal cujo eixo-z tem uma inclinação θ com a direção da radiação- γ incidente, então a probabilidade de cada transição tem uma dependência angular diferente e, em consequência, as linhas de absorção correspondentes, σ e π na Fig. 1.4(b), terão intensidades diferentes. Vejamos isso formalmente, considerando o caso de um monocristal axialmente simétrico ($\eta = 0$). A probabilidade de transição entre estados com números quânticos magnéticos m e m' , para o caso de transições do tipo M1 (dipolares magnéticas) (16,17,18) é dada por

$$P_{m,m'} = (C_{m,m'}) F_1^M(\theta) \quad , \quad (1.40)$$

onde $C_{m,m'}$ é o coeficiente de Clebsch-Gordan, $M = \Delta m = m - m'$ e

$$F_1^0(\theta) = \text{sen}^2\theta \quad (1.41a)$$

$$F_1^{\pm 1}(\theta) = 1/2 (1 + \cos^2 \theta) \quad , \quad (1.41b)$$

sendo θ o ângulo entre o eixo de simetria do tensor GCE e a direção do raio- γ incidente. Para o caso das transições que estamos considerando ($I = 1/2 \rightarrow I = 3/2$) os coeficientes de Clebsch-Gordan são dadas na Tabela 1.3.1. A intensidade de cada linha é dada então pela soma das probabilidades das transições possíveis correspondentes.

TABELA 1.3.1: Coeficientes de Clebsch-Gordan - $C(m, m')$ para $m = \pm 1/2$ e $m' = \pm 3/2, \pm 1/2$.

$m \backslash m'$	+3/2	+1/2	-1/2	-3/2
+1/2	$\sqrt{3}$	$\sqrt{2}$	1	0
-1/2	0	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$

A linha π (Fig. 1.4(a)) se deve às transições $\Delta m = \pm 1$ e sua distribuição angular é I_π dado por:

$$I_\pi(\theta) = 3(1 + \cos^2 \theta) \quad . \quad (1.42)$$

A linha σ é uma mistura de 4 transições $\Delta m = 0, \pm 1$, a distribuição angular é I_σ dado por:

$$I_\sigma(\theta) = 5 - 3\cos^2 \theta \quad . \quad (1.43)$$

Assim, a razão das intensidades será

$$\frac{I_\pi(\theta)}{I_\sigma(\theta)} = \frac{1 + \cos^2 \theta}{5/3 - \cos^2 \theta} \quad . \quad (1.44)$$

Notemos que, para $\theta = 0^\circ$, $I_\pi(\theta)/I_\sigma(\theta) = 3$ e para $\theta = 90^\circ$,

$I_{\pi}(\theta)/I_{\sigma}(\theta) = 3/5$. Um caso muito comum é aquele em que a amostra está na forma de um pó muito fino constituindo desse modo um sólido policristalino. Neste caso, devemos tomar uma média sobre todos os ângulos possíveis. O resultado é

$$\frac{\langle I_{\pi}(\theta) \rangle}{\langle I_{\sigma}(\theta) \rangle} = \frac{\int_0^{\pi} 3(1+\cos^2\theta) \text{sen}\theta d\theta}{\int_0^{\pi} (5-3\cos^2\theta) \text{sen}\theta d\theta} = 1 \quad (1.45)$$

Então, com amostras desse tipo, o DQ deverá ser observado na espectroscopia Mössbauer como sendo um dubleto com linhas de mesma intensidade. (Se $\eta \neq 0$, a razão entre as intensidades das linhas é dada por uma expressão bem mais complexa ⁽¹⁹⁾ que aquela para o caso de simetria axial de tensor GCE. Mesmo assim, tomando-se a média sobre todos os ângulos, novamente a razão tem valor 1.)

Existem casos em que essa igualdade nas intensidades das linhas não é observada mesmo para amostras policristalinas. Tal efeito de assimetria, chamado efeito Goldanskii-Karyagin ^(20,21,22), tem origem no fato de que a fração-f de absorção sem recuo pode depender da direção de absorção dos raios- γ (anisotropia vibracional). O fator-f é então, neste caso, uma função de θ e a razão das intensidades é agora dada por:

$$\frac{I_{\pi}(\theta)}{I_{\sigma}(\theta)} = \frac{\int_0^{\pi} 3(1+\cos^2\theta) f(\theta) \text{sen}\theta d\theta}{\int_0^{\pi} (5-3\cos^2\theta) f(\theta) \text{sen}\theta d\theta} \quad (1.46)$$

a qual pode ser diferente de 1. Deve ser lembrado que outros efeitos podem competir com o efeito G.K. Um deles, de natureza macroscópica, tem origem em sólidos nos quais existe orien-

tação preferencial dos cristalitos, moléculas ou dos spins e , em geral, não é fácil distinguí-lo do efeito G-K, por simples observação experimental ⁽²³⁾. Outro efeito, também importante , provém de flutuações no valor do GCE e será comentado mais adiante.

Vejamos agora um aspecto, algumas vezes importante na análise do desdobramento quadrupolar de um espectro Mössbauer . Nos referimos à identificação das linhas σ e π e, a partir disso, o sinal do gradiente de campo, V_{zz} (ou $q = V_{zz}/e$)

Foi visto que

$$\Delta E_Q = 6a(1+\eta^2/3)^{1/2} \quad (1.47)$$

ou

$$\Delta E_Q = 6a \quad , \quad \text{se} \quad \eta = 0 \quad , \quad (1.48)$$

onde $a = e^2qQ/12$, eq. (1.37). Portanto, q terá o mesmo sinal de ΔE_Q se Q é positivo e sinal contrário se Q é negativo. Restringiremos a nossa discussão ao caso do ^{57}Fe para o qual Q é positivo, de modo que ΔE_Q e q terão sempre sinais iguais.

Existem duas situações importantes, do ponto de vista experimental. A primeira, a amostra é um monocristal e neste caso, a razão entre as intensidades é dada, se $\eta = 0$, pela relação (1.44) onde θ é, como sabemos, o ângulo entre o eixo principal do cristal e a direção do γ incidente. Portanto, se a priori, θ é conhecido então, em princípio, as linhas podem ser identificadas. Por exemplo, se $\theta = 0^\circ$, a linha $\pi (\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2)$ é mais intensa que a $\sigma (\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2)$, já que $I_\pi = 3I_\sigma$. Assim , se no espectro a linha mais intensa a aparecer na região de velocidades positivas (maior energia) então $\Delta E_Q > 0$ e $q > 0$

(Fig. 1.5(a)). Se contudo, a linha mais intensa surgir ao lado esquerdo (menor energia), então $\Delta E_Q < 0$ e $q < 0$ (Fig. 1.5(b)).

Notemos que para $\theta = 90^\circ$ a linha π é agora menos intensa que a linha σ ($I_\pi = 0.6 I_\sigma$) e assim, neste caso, as conclusões serão contrárias às do caso anterior.

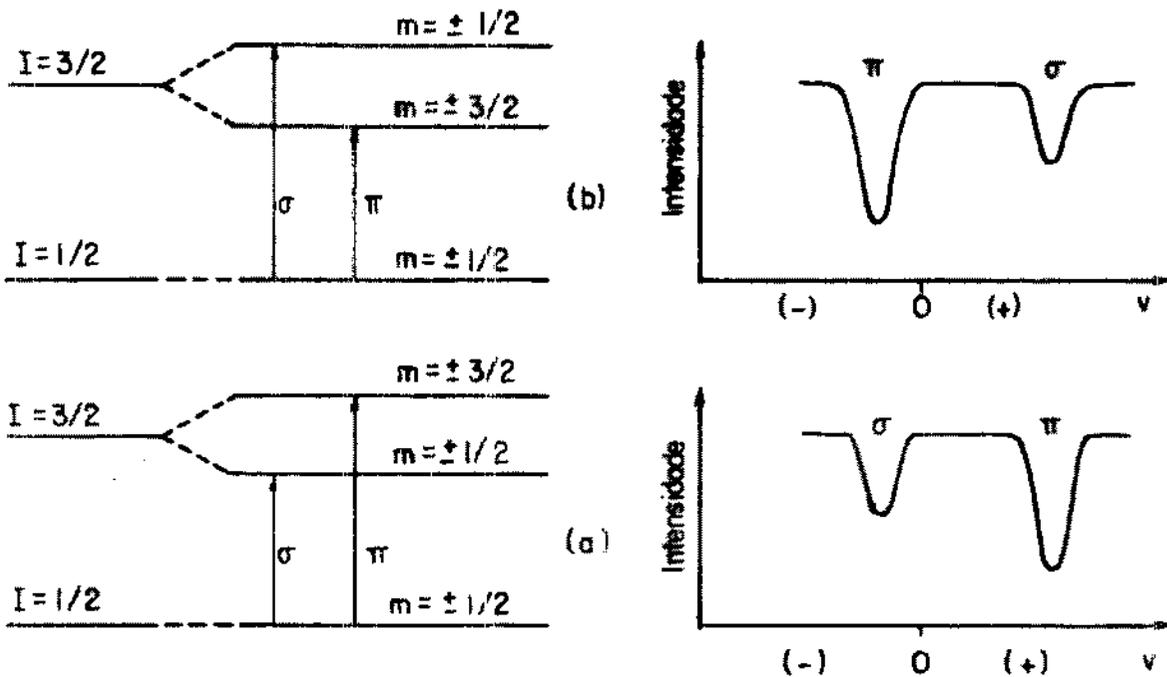


FIGURA 1.5 - Identificação das linhas π e σ do desdobramento quadrupolar no espectro Mössbauer para o caso de ^{57}Fe ($Q > 0$).
 (a) $\Delta E_Q > 0$, $q > 0$; (b) $\Delta E_Q < 0$, $q < 0$.

A outra situação se refere à amostra policristalina. Neste caso, na ausência de efeitos do tipo G.K., as intensidades das linhas π e σ são iguais, eq. (1.45), e a distinção entre elas seria impossível por uma simples observação do espectro. O problema pode ser resolvido com a aplicação de um campo magnético forte. Com isto, a degenerescência dos níveis nucleares é levantada afetando de modo diferente às linhas σ e π , permitindo assim a identificação do sinal do gradiente de campo (24).



Em nossas considerações iniciais o gradiente de campo elétrico foi definido como sendo gerado por uma carga pontual q . Contudo, o GCE é, em geral, devido a um grupo ou grupos de cargas situadas próximas ao núcleo. Dois desses grupos são importantes: um constituído dos íons situados nas vizinhanças do núcleo Mössbauer, o outro, das cargas dos elétrons de valência do próprio átomo Mössbauer. A contribuição do primeiro grupo para o GCE é dita "contribuição da rede" (q_r), e a do segundo, "contribuição dos elétrons de valência" (q_v). Essas contribuições dependem fundamentalmente da configuração que cada grupo tem com respeito ao núcleo Mössbauer. Se a configuração de cada grupo tem simetria cúbica, por exemplo, então a contribuição de cada um deles é nula e, portanto, o GCE total é nulo. Para o caso de simetria não-cúbica e se $n = 0$, o valor efetivo total de GCE pode ser dado por ⁽²⁵⁾

$$q_{ef} = (1 - \gamma_\infty)q_r + (1 - R)q_v \quad , \quad (1.49)$$

onde,

$$q_r = (V_{zz})_r/e = (1/e) \sum_i^n q_i (3\cos^2\theta_i - 1)r_i^{-3} \quad , \quad (1.50)$$

$$e \quad q_v = -(V_{zz})_v/e = - \sum_j^m \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle_j \langle r_j^{-3} \rangle \quad . \quad (1.51)$$

Em (1.49) as grandezas γ_∞ e R são chamadas de "fator de anti-blindagem" e "fator de blindagem" de Sternheimer ^(26,27), respectivamente. Em (1.50) n é o número de íons e q_i a carga de cada íon, e em (1.51) m é o número de elétrons de valência. O fator γ_∞ diz respeito ao grande número que sofre o gradiente

de campo q devido à distorção das camadas eletrônicas do átomo Mössbauer, provocada pelos íons vizinhos, em distribuição não-cúbica. Por outro lado, o fator R dá conta da diminuição de q_v tendo em vista que as camadas eletrônicas internas formam uma blindagem diminuindo assim o efeito dos elétrons de valência. Este efeito é pequeno comparado com o anterior. Para o ^{57}Fe , por exemplo, $(1-\gamma_\infty) \sim 10$ enquanto $(1-R) \sim 0.7$ (28,29). Um outro fato importante é que o desdobramento quadrupolar quando produzido por q_r independe praticamente da temperatura, ao contrário do que ocorre com o produzido por q_v (15).

1.3.4 - Desdobramento Magnético

Nas seções anteriores discutimos as interações monopolar e quadrupolar elétricas. Delas tiramos, respectivamente, o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar. Trataremos agora da interação dipolar magnética, que resulta no "desdobramento magnético" ou, como também é chamado "efeito Zeeman nuclear". Tal interação somente existe se o spin I do estado nuclear for maior que zero ($I > 0$).

Seja $\vec{\mu}$ o momento magnético do núcleo e seja \vec{H} o campo magnético presente no referido núcleo. A Hamiltoniana que descreve a interação é dada por

$$\tilde{H}_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g_N \beta_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad , \quad (1.52)$$

onde g_N é o fator de Landé no estado nuclear e β_N é o magneton de Bohr para o núcleo ($\beta_N = eh/2Mc$). Se o eixo-z é escolhi

do como tendo a direção do campo \vec{H} , a equação (1.52) torna -se particularmente simples:

$$\tilde{H}_M = -g_N \beta_N H \hat{I}_z \quad , \quad (1.53)$$

e neste caso, as energias possíveis (autovalores) são dadas por

$$E_M(m_I) = -g_N \beta_N H m_I \quad , \quad (1.54)$$

onde $m_I = I, I-1, \dots, -I+1, -I$. Deste modo, um estudo nuclear de spin I é desdobrado em $2I+1$ subestados cada um dos quais caracterizado por um número quântico magnético (m_I). A separação em energia entre dois subníveis adjacentes é dada por $g_N \beta_N H$. Para o ^{57}Fe , por exemplo, no estado fundamental, $I=1/2$, teremos dois subníveis correspondentes aos valores de $m_{1/2} = +1/2, -1/2$ os quais são separados por uma quantidade $\Delta E_M^{(0)} = g_N^{(0)} \beta_N H$. Para o primeiro estado excitado, $I = 3/2$, teremos quatro subníveis correspondentes aos valores $m_{3/2} = \pm 3/2, \pm 1/2$ cuja separação entre dois subníveis adjacentes é dada por $\Delta E_M^{(1)} = g_N^{(1)} \beta_N H$. $g_N^{(0)}$ tem valor e sinal diferentes de $g_N^{(1)}$ ($g_N^{(0)} \sim -1.7g_N^{(1)}$, para o caso considerado).

As transições- γ permitidas, são determinadas pelas regras de seleção apropriadas: $\Delta I = 1$ e $\Delta m_I = 0, \pm 1$. Ainda para o caso de ^{57}Fe , as transições entre os estados $I = 1/2$ e $I = 3/2$ são mostradas na parte (a) da Fig. 1.6. Os números 1, 2, ..., 6 indicam as transições na ordem crescente das energias dos raios- γ absorvidos. Como no caso do desdobramento quadrupolar aqui também a probabilidade de cada transição é em

consequência a intensidade da linha Mössbauer correspondente, depende do quadrado do coeficiente de Clebsh-Gordan, $C_{m,m'}$, e de uma função angular, apropriados para o caso. Acha-se que

$$I_1(\theta) = I_6(\theta) = \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \theta) \quad , \quad (1.55a)$$

$$I_2(\theta) = I_5(\theta) = \sin^2 \theta \quad , \quad (1.55b)$$

$$I_3(\theta) = I_4(\theta) = \frac{1}{4} (1 + \cos^2 \theta) \quad , \quad (1.55c)$$

onde θ é o ângulo entre o campo \vec{H} no núcleo e a direção de propagação da radiação γ . Para $\theta = 0^\circ$, as intensidades I_2 e I_5

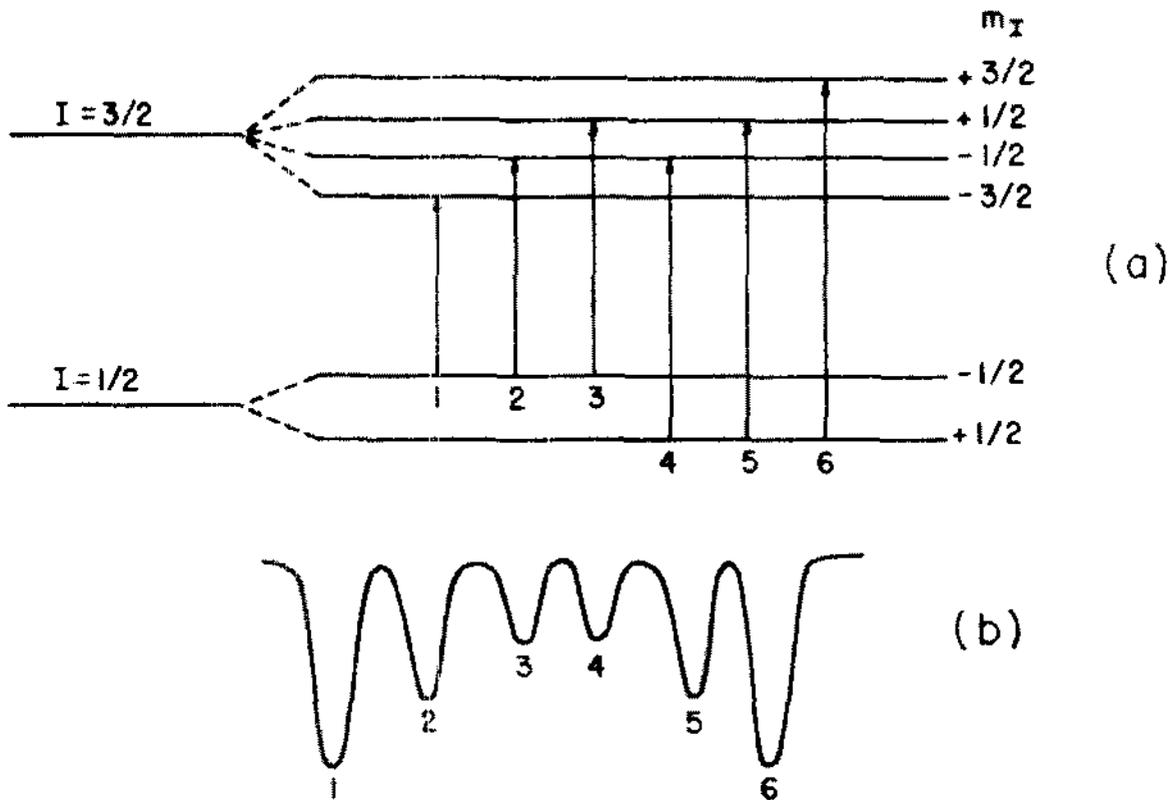


FIGURA 1.6 - Desdobramento magnético puro: (a) níveis de energia; (b) espectro Mössbauer.

são nulas, e somente quatro linhas estão presentes no espectro Mössbauer. Suas intensidades relativas ($I_1 : I_3 : I_4 : I_6$) são, 3:1:1:3. Para $\theta = 90^\circ$ as seis linhas aparecem no espectro sen-

do suas intensidades relativas ($I_1: I_2: I_3: I_4: I_5: I_6$) dadas por, 3:4:1:1:4:3. Para amostras policristalinas ou ferro natural, onde os domínios magnéticos são caoticamente orientados, devemos integrar as expressões (1.55) em todo o espaço. As intensidades relativas são nestes casos, 3:2:1:1:2:3 e estão representadas na parte (b) da Fig. 1.6. Esta relação entre as intensidades das linhas nem sempre é verificada uma vez que efeitos tais como G.K., quando presentes, alteram diferentemente cada linha.

Consideremos agora o caso em que juntamente com a interação dipolar magnética ocorre também a interação quadrupolar elétrica. Na verdade, com excessão do ferro metálico, a maioria dos materiais contendo ferro apresentam, tanto uma quanto outra interação tendo em vista que o átomo de ferro nesses materiais quase nunca ocupa um sítio com simetria cúbica. A presença do desdobramento quadrupolar é indicada pelo fato dos subníveis do estado nuclear de spin $I = 3/2$ não serem mais igualmente espaçados, como era no caso de uma interação dipolar magnética pura, Fig. 1.6(a), e sim como mostram as Figs. 1.7(a), para $q > 0$ e 1.8(a) para $q < 0$. A parte (b) de cada figura mostra o espectro Mössbauer correspondente. Sendo \vec{H} paralelo ao eixo-z e se $\eta = 0$, o desdobramento quadrupolar é dado por

$$\Delta E_Q = [1/2] |(L_6 - L_5) - (L_2 - L_1)| \quad , \quad (1.56)$$

onde L indica a posição da linha no espectro Mössbauer. Assim, não só o valor mas também o sinal de ΔE_Q pode ser determinado e, em consequência, o sinal do gradiente de campo q .

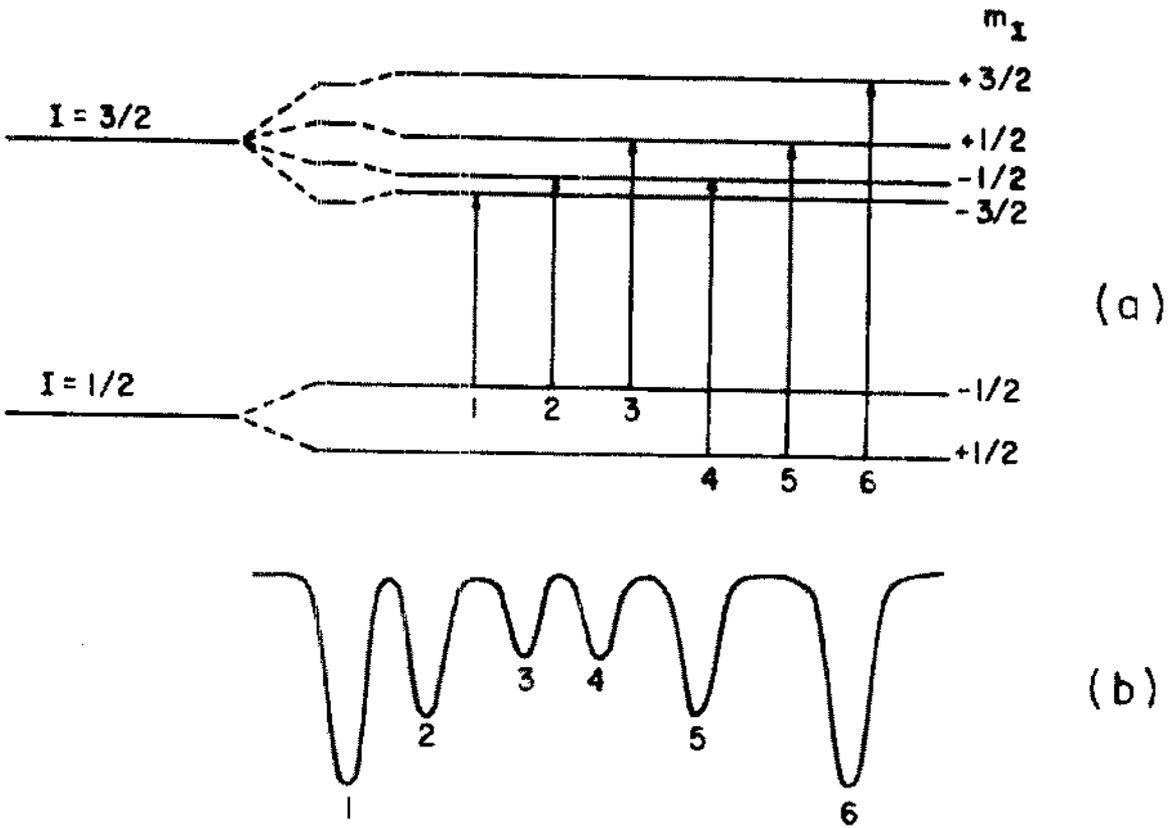


FIGURA 1.7 - Desdobramento magnético e desdobramento quadrupolar associados ($H \neq 0, q > 0$): (a) níveis de energia; (b) espectro Mössbauer.

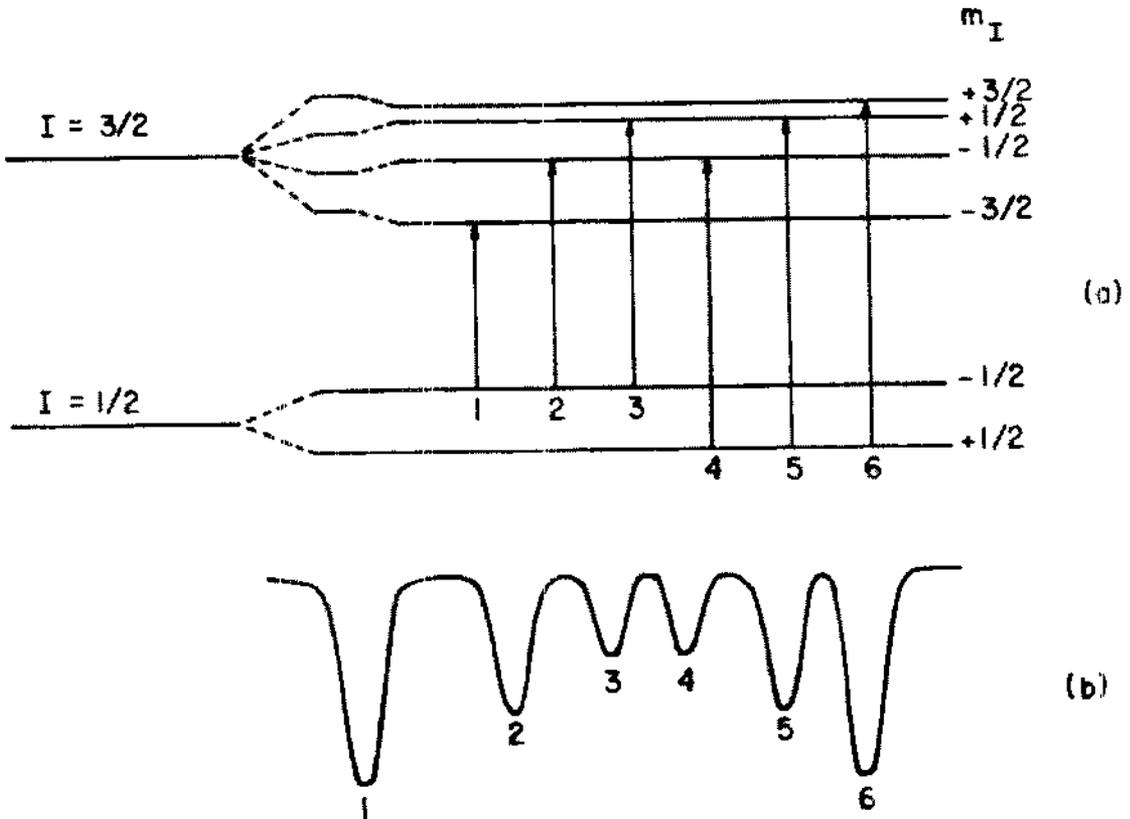


FIGURA 1.8 - Desdobramento magnético e desdobramento quadrupolar associados ($H \neq 0, q < 0$): (a) níveis de energia; (b) espectro Mössbauer.

Deve-se ressaltar que existe um método analítico para achar os autovalores quando $H \neq 0$ e $\Delta E_Q \neq 0$ que indica a presença de uma família de soluções para a Hamiltoniana ⁽³⁰⁾.

1.4 - CAMPO HIPERFINO EM SISTEMAS PARAMAGNÉTICOS

Os campos magnéticos hiperfinos podem ser observados não só em materiais magneticamente ordenados como também em materiais paramagnéticos. Em substâncias ordenadas magneticamente, o campo hiperfino é produzido principalmente pela polarização interna causada pelos elétrons não emparelhados sobre o íon Mössbauer. Para materiais paramagnéticos a mesma situação é responsável pelos campos hiperfinos observados. A diferença básica entre os dois sistemas está no fato de que o tempo de correlação do spin eletrônico nos sistemas ordenados magneticamente é muito grande, enquanto que nos sistemas paramagnéticos é muito pequeno (10^{-12} s a 10^{-14} s). Devido à ausência de qualquer interação de troca nos sistemas paramagnéticos, as interações spin-rede e spin-spin orientam aleatoriamente no tempo e no espaço o spin sobre os íons, resultando com isto um tempo de correlação spin eletrônico muito pequeno. Como consequência de um tempo tão pequeno o momento magnético do íon e o campo hiperfino resultante para o núcleo flutuam aleatoriamente no tempo. Com isto o spin nuclear gira em mais de uma direção em torno do campo hiperfino, dando um campo médio no tempo para o núcleo de valor nulo. Em sistemas ordenados magneticamente as fortes interações de troca fazem com que o tempo de correlação

do spin eletrônico seja muito maior e, em contraste, nestes sistemas a direção do campo hiperfino é uniforme e o spin nuclear gira em torno dele, eliminando a degenerescência dos níveis nucleares e abrindo o espectro hiperfino ⁽³¹⁾.

Os efeitos hiperfinos em sistemas paramagnéticos podem ser observados se o tempo de correlação do spin atômico for da ordem do tempo de precessão nuclear de Larmor. Isto pode ser feito ou reduzindo as interações spin-rede e spin-spin, ou aplicando um forte campo magnético externo. No caso da aplicação de um campo externo os íons paramagnéticos serão orientados ao longo da direção do campo.

Supondo um núcleo de número quântico de spin I. Este núcleo pertence a um átomo ou íon que contém um certo número de elétrons não emparelhados com um spin resultante ao longo da direção de quantização. A presença deste spin leva à polarização do spin dos elétrons-s internos, dando origem ao campo hiperfino. O espectro Mössbauer terá um desdobramento Zeeman bem resolvido quando

$$g_n \mu_n H_n \geq \Gamma \quad , \quad (1.57)$$

onde $\Gamma = \hbar/\tau_0$ (largura de linha natural). A frequência de Larmor ω_L e o correspondente tempo de precessão de Larmor serão:

$$\omega_L = g_n \mu_n H_n / \hbar \quad (1.58)$$

$$\tau_L = 1/\omega_L \quad .$$

A equação (1.57) fica

$$W_L \hbar \geq \Gamma \quad ,$$

ou

$$W_L \geq 1/\tau_0 \quad , \quad (1.59)$$

ou

$$\tau_0 \geq \tau_L \quad ,$$

isto é, o tempo de vida do núcleo no estado excitado será maior do que o tempo requerido para a precessão de Larmor de um radiano. Uma outra condição para se ter um desdobramento Zeeman é que H_n permaneça constante numa dada direção por um tempo tão longo quanto o tempo necessário para o núcleo fazer uma precessão de Larmor de um radiano. Então:

$$W_L \tau_0 \geq 1 \quad \text{ou} \quad \tau_0 \geq \tau_L \quad (1.60)$$

$$W_L \tau_s \geq 1 \quad \text{ou} \quad \tau_s \geq \tau_L$$

onde τ_s é o tempo de correlação do spin eletrônico. Sendo o tempo de correlação do spin (τ_s) pequeno em sistemas paramagnéticos, a segunda condição das equações (1.60) não é satisfeita. Contudo, este tempo poderá ser alterado variando as interações spin-rede e spin-spin.

Exemplo: estrutura hiperfina do Fe^{3+} no Al_2O_3 . Nesta substância os átomos do ferro têm spin $S = 5/2$. Por causa do campo cristalino o estado ${}^6S_{5/2}$ do Fe^{3+} é desdobrado nos estados $|\pm 5/2\rangle$, $|\pm 3/2\rangle$ e $|\pm 1/2\rangle$. Pelo fato de Fe^{3+} estar no estado S , o acoplamento spin-órbita é muito fraco. O tempo de correlação do spin τ_s para o Fe^{3+} no Al_2O_3 pode ser modificado se a concentração de ferro variar. Se a concentração for grande, a

interação spin-spin é muito importante, o que faz τ_s pequeno. Se a concentração for pequena, o ferro é suficientemente diluído e, as interações spin-spin não são importantes e τ_s será grande.

Resumindo, se o campo magnético no sítio de um núcleo flutua com um tempo de relaxação característico τ , a energia hiperfina também flutuará bem como a separação entre qualquer par de linhas simétricas no espectro Mössbauer. A forma do espectro será determinada pela razão entre o tempo de relaxação (τ) e o valor de W_L^{-1} para uma dada transição.

Cálculos detalhados da forma de linha de um E.M. mostrando o fenômeno de relaxação são complicados. Não entraremos nos detalhes desses cálculos, nos restringiremos a uma breve descrição qualitativa de como a forma do espectro depende de τ .

Para uma lenta relaxação, isto é, $\tau \gg W_L^{-1}$ valores estáticos do campo hiperfino são observados e o espectro Mössbauer apresenta uma distribuição hiperfina bem resolvida.

Para valores intermediários de τ ($\tau \approx W_L^{-1}$) o espectro reflete as diferenças na frequência hiperfina (W_L) associada com cada par de linhas. Como o tempo de relaxação decresce, as linhas internas, que têm os valores mais altos para W_L^{-1} , são as primeiras linhas a serem influenciadas pela relaxação, tendendo a colapsar a uma única linha. Portanto as linhas do meio seguiriam e finalmente as linhas externas, como se observa na Fig. 1.9.

Se uma rápida relaxação ocorre, isto é, $\tau \ll W_L^{-1}$ a precessão do momento magnético nuclear não pode seguir as rápidas flutuações do campo hiperfino, e o valor médio do campo

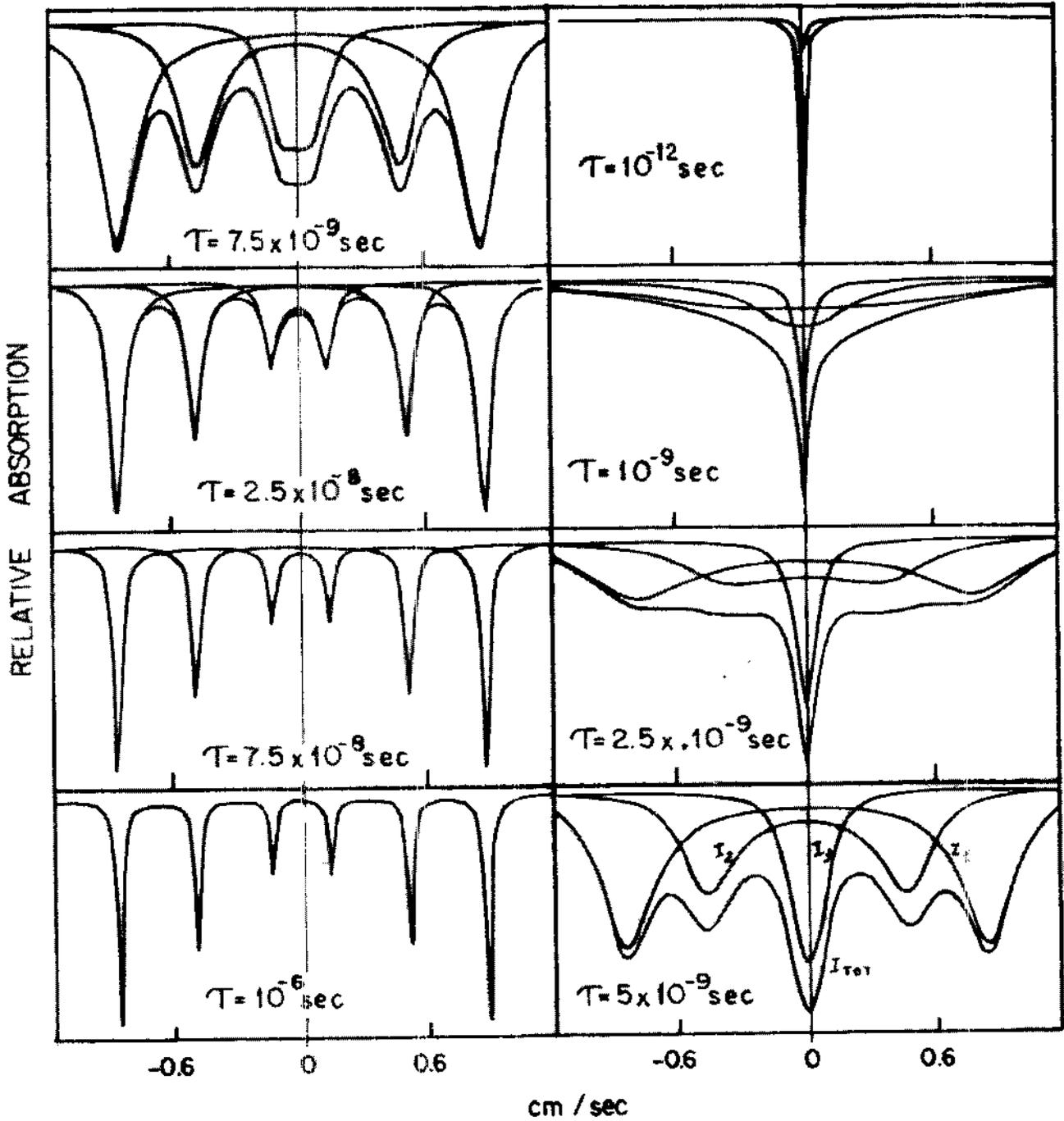


FIGURA 1.9 - Efeito de relaxação sobre os níveis hiperfinos. O parâmetro τ caracteriza a relaxação. O espectro foi calculado assumindo-se que o campo hiperfino flutua entre os valores: +550 KG (paralelo ao eixo de quantização), a -550 KG (antiparalelo ao eixo da quantização) ⁽³²⁾.

magnético hiperfino é observado. Se a média é zero e não está presente um desdobramento quadrupolar o espectro colapsa a uma única linha.

1.5 - SUPERPARAMAGNETISMO

O fenômeno de superparamagnetismo está associado com as flutuações do vetor de magnetização em microcristais magnéticos.

Para um material ferromagnético finamente dividido existe um tamanho crítico abaixo do qual cada partícula se constituirá em um simples domínio magnético. O vetor de magnetização em um domínio magnético tem certas orientações preferenciais. A energia de anisotropia magnética determina a chamada direção fácil de magnetização.

No caso mais simples de anisotropia uniaxial a energia de anisotropia magnética para uma partícula pequena seria dada por (33, 33a) :

$$E(\theta) = KV \operatorname{sen}^2 \theta \quad , \quad (1.61)$$

onde K é a constante de anisotropia, V é o volume da partícula e θ é o ângulo entre a direção de magnetização e uma direção fácil de magnetização. De acordo com a eq. (1.61) as duas energias mínimas estão separadas por uma barreira de potencial KV . A probabilidade de que o vetor de magnetização forme um ângulo entre θ e $\theta+d\theta$ com uma direção fácil, é dado por:

$$f(\theta)d\theta = \exp[-E(\theta)/kT] \operatorname{sen}\theta d\theta \int_0^\pi \exp[-E(\theta)/kT] \operatorname{sen}\theta d\theta \quad . \quad (1.62)$$

Para $KV \gg kT$ (k constante de Boltzmann), $E(\theta)$ será diferente de zero apenas na energia mínima. A magnetização estará fixada em uma das direções fáceis. Este é o comportamento exibido por grandes cristais magnéticos ordenados.

Pequenos valores de KV/kT conduzem a um alargamento da distribuição angular $f(\theta)$ próximo à energia mínima, é o fenômeno conhecido com excitações coletivas magnéticas.

Para $KV \ll kT$ o vetor de magnetização tem uma probabilidade finita de superar a barreira de energia que separa os dois mínimos. Este fenômeno está relacionado à relaxação superparamagnética.

A razão dos processos de troca do vetor de magnetização é caracterizado pelo tempo de relaxação τ . Isto é, a frequência de relaxação (τ^{-1}) é definida como a razão na qual o vetor de magnetização supera a barreira de energia separando os dois mínimos.

O tempo de relaxação é fortemente dependente da temperatura e do volume da partícula. Para um microcristal isolado com anisotropia uniaxial, τ é dado aproximadamente por ⁽³⁴⁾:

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/kT) \quad , \quad (1.63)$$

onde τ_0 é da ordem de 10^{-9} s.

Na presença de um efeito de relaxação magnética o espectro dependeria fortemente de W_L (frequência de Larmor). Se $\tau \approx W_L^{-1}$, $\tau \ll W_L^{-1}$, ou $\tau \gg W_L^{-1}$. Para um composto Fe^{3+} o valor crítico do tempo de relaxação é normalmente de 10^{-9} s. Deste modo, se uma partícula superparamagnética Fe^{3+} possui um tempo de relaxação $\tau \gg 10^{-9}$ seria observado um espectro Mössbauer

desdobrado magneticamente. Se o vetor de magnetização flutua com um tempo característico que é substancialmente menor que 10^{-9} s, o espectro colapsa para uma linha ou duas se está presente um desdobramento quadrupolar.

A temperatura de bloqueio (T_B) de uma partícula pequena é definida como a temperatura abaixo da qual a partícula se comporta como um macrocristal ordenado magneticamente. Do ponto de vista da espectroscopia Mössbauer, T_B pode ser definida como a temperatura onde τ é da ordem de 10^{-9} s. De acordo com a equação (1.63) o tempo de relaxação a uma dada temperatura é muito sensível ao volume da partícula. Na prática, o espectro Mössbauer de um absorvedor que contenha uma distribuição de tamanhos de partículas será uma soma de espectros correspondente a diferentes tempos de relaxação.

Em muitos casos apenas uma fração das partículas tem seu tamanho que corresponde aos tempos de relaxação nas regiões críticas ($\approx 10^{-9}$ s). Em tal caso o espectro Mössbauer consistiria de uma componente desdobrada magneticamente e uma componente paramagnética.

Na Figura 1.10(a) as partículas têm um diâmetro médio de 135 \AA e foram produzidas em laboratório. Observa-se a coexistência de uma componente desdobrada magneticamente e uma paramagnética, numa faixa de temperatura entre 83° e 296° K. A razão entre as áreas das duas componentes reflete a proporção relativa das partículas que estão abaixo e acima da temperatura de bloqueio (T_B), respectivamente.

A Figura 1.10(b) mostra a dependência com o tamanho médio das partículas (que permitem estimar o volume) do espec-

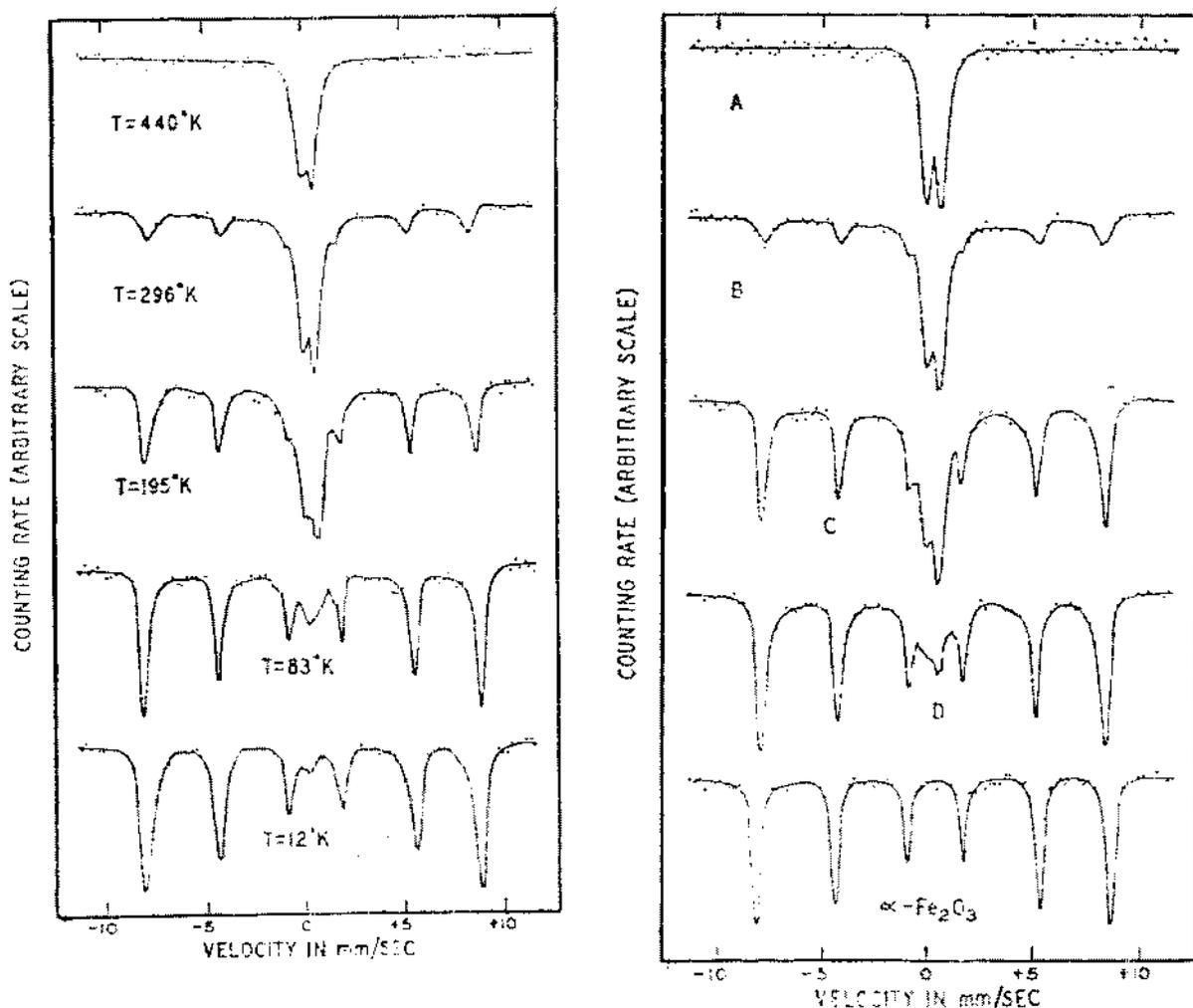


FIGURA 1.10 - Espectros Mössbauer de partículas pequenas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (a) a várias temperaturas; (b) como uma função do tamanho médio. O tamanho incrementa de A a D (35).

tro Mössbauer: as amostras A, B, C, D têm respectivamente diâmetro de $< 100 \text{ \AA}$, 135 \AA , 150 \AA , 180 \AA e de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com partículas de grande dimensão incluído para comparação.

O espectro Mössbauer de partículas pequenas ferro - magnéticas é muito sensível à aplicação de um campo magnético externo acima da temperatura de bloqueio. A energia de uma partícula superparamagnética na presença de um campo magnético H é dado por:

$$E(\theta) = KV \sin^2\theta - HM_0 V \cos\theta \quad , \quad (1.64)$$

onde M_0 é a magnetização criada pela interação de troca entre os íons na partícula, e θ é o ângulo entre M_0 e \vec{H} .

A magnetização média de um microcristal ferromagnético sobre um período de tempo é dado por ⁽³³⁾

$$M = \frac{M_0 \int_0^\pi \exp[-E(\theta)/kT] \cos\theta \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \exp[-E(\theta)/kT] \sin\theta d\theta} \quad (1.65)$$

Se os efeitos de anisotropia são desprezíveis comparados ao efeito do campo aplicado, a expressão da eq. (1.65) se reduz a:

$$M = M_0 L(\mu H/kT) \quad , \quad (1.66)$$

onde $\mu = M_0 V$ é o momento magnético da partícula e L é a função de Langevin,

$$L(\mu H/kT) = \coth(\mu H/kT) - kT/\mu H \quad . \quad (1.67)$$

Nos casos limites a magnetização é dada por:

$$M = M_0 \mu H/3kT \quad (\mu H \ll kT) \quad , \quad (1.68)$$

e

$$M = M_0 (1 - kT/\mu H) \quad (\mu H \gg kT) \quad . \quad (1.69)$$

O valor de μ para partículas superparamagnéticas é, em geral, muito grande (da ordem de 10^4 magneton de Bohr). Deste modo, partículas superparamagnéticas estão fortemente acopladas a um campo magnético externo aplicado. Em contraste com substâncias paramagnéticas normais, a saturação magnética é geralmente con

seguida com campos relativamente pequenos, mesmo à temperatura ambiente.

Na presença de um campo magnético aplicado, o desdobramento magnético observado no espectro Mössbauer seria proporcional à soma do campo externo H e o campo hiperfino induzido. O campo induzido seria proporcional a M . O campo observado é dado por:

$$H_{\text{obs}} = H + H_0 L (\mu H / kT) \quad , \quad (1.69)$$

onde H é o campo no núcleo em ausência de flutuações do vetor de magnetização.

Para $\mu H \gg kT$, encontra-se

$$H_{\text{obs}} \approx H + H_0 (1 - kT / \mu H) \quad , \quad (1.70)$$

onde um gráfico de $H_{\text{obs}} - H$ versus $1/H$ daria uma linha reta, com inclinação $-H_0 kT / \mu$ e interceptando H_0 . Deste modo um gráfico do desdobramento magnético do espectro Mössbauer em função do campo aplicado nos permite determinar o momento magnético das partículas.

Para ilustrar o comportamento do espectro Mössbauer de partículas superparamagnéticas na presença de um campo magnético aplicado, discutiremos com mais detalhes o espectro mostrado na Fig. 1.11. Este exemplo será também importante na discussão posterior acerca do comportamento superparamagnético de compostos de ferro em lavas vulcânicas.

A Fig. 1.11(a) mostra o espectro Mössbauer de ferrihydrita (um amorfo precipitado formado por Fe^{3+} em água) a

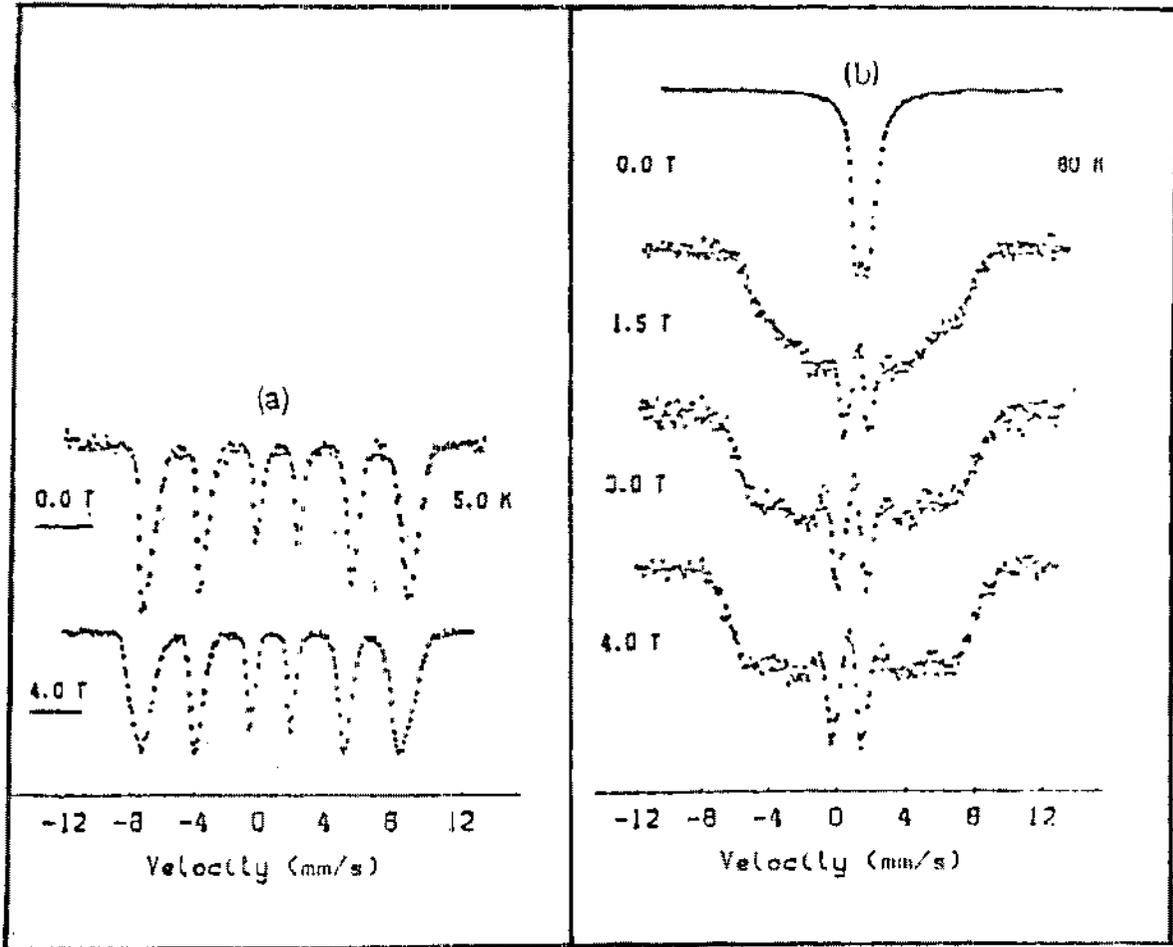


FIGURA 1.11 - (a) Espectro Mössbauer de ferrihidrita obtida a 5^oK sem e com campo magnético externo aplicado paralelo à direção dos raios- γ . (b) Espectro Mössbauer de ferrihidrita obtida a 80^oK. O campo magnético externo é aplicado paralelo à direção dos raios- γ (36).

T = 5^oK sem campo e com um campo magnético externo aplicado paralelo à direção dos raios- γ . O efeito da aplicação do campo externo (B = 40 KG) é um alargamento das linhas. As intensidades relativas das linhas não mudam com a aplicação do campo (36).

Este resultado mostra que as partículas de ferrihidrita se acoplam fracamente ao campo aplicado. Se as micropartículas tivessem um acoplamento ferromagnético entre os spins, as partículas poderiam orientar-se e o campo hiperfino em todos os núcleos seria paralelo à direção dos raios- γ ; neste caso, as linhas 2 e 5 do espectro desdobrado magneticamente poderiam desa-

parecer. O comportamento do espectro de ferrihidrita a $T = 5^{\circ}\text{K}$ mostra que os spins dentro de cada partícula devem ser fixados em relação a cada um dos outros mas orientado em direções ao acaso. Tal configuração é referida como SPERIMAGNÉTICA (37). A Fig. 1.11(b) mostra um espectro Mössbauer de ferrihidrita a 80°K sem campo magnético aplicado, a rápida relaxação superparamagnética destrói o desdobramento magnético. A aplicação de um campo magnético externo, paralelo à direção dos raios- γ , conduz a um alargamento substancial das linhas. Isto indica que as partículas têm um momento magnético macroscópico mensurável.

Apesar da distribuição ao acaso, os spins dentro de uma partícula sperimagnética, devem mostrar alguma magnetização. Um momento magnético não compensado, provavelmente na superfície, certamente estaria presente nas partículas pequenas (37).

Como se discutiu anteriormente, a dependência do desdobramento Mössbauer observado em presença de um campo magnético aplicado, pode ser usado para estimar um momento magnético médio das partículas. No caso da ferrihidrita, um momento magnético médio de ≈ 339 magnetons de Bohr foi calculado.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

Nosso trabalho baseia-se na espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe . O nível excitado do ^{57}Fe é populado no decaimento do ^{57}Co por captura eletrônica (Fig. 2.1). O gama Mössbauer é o do nível $E_0 = 14.4 \text{ KeV}$ da cascata do ^{57}Fe . O isótopo do ^{57}Fe apresenta características físicas que favorecem a espectroscopia Mössbauer ⁽³⁸⁾:

- a) O tempo de vida do nível 14.4 KeV é de $9.9 \times 10^{-8} \text{ s}$; a largura natural (Γ) desta linha é de 0.192 mm/s ($4.7 \times 10^{-8} \text{ eV}$). A resolução para esta espectroscopia é de $\Gamma/E_0 = 10^{-13}$.
- b) A baixa energia de transição do ^{57}Fe favorece à emissão ou absorção sem recuo, de uma ponderável fração de raios- γ . A baixa abundância natural do isótopo (2.19%) é compensada pela grande seção de choque para absorção ressonante do nível de 14.4 KeV que é da ordem de $2.57 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$.

2.1 - ESPECTRÔMETRO MÖSSBAUER

A geometria usada é a de transmissão e os espectros são obtidos medindo-se a intensidade dos raios- γ Mössbauer através de um absorvedor fino, que contenha o isótopo Mössbauer no estado fundamental.

A velocidade relativa entre o absorvedor e a fonte radioativa permite-nos criar e destruir as condições de ressonância, causadas pela modulação Doppler da energia dos raios- γ

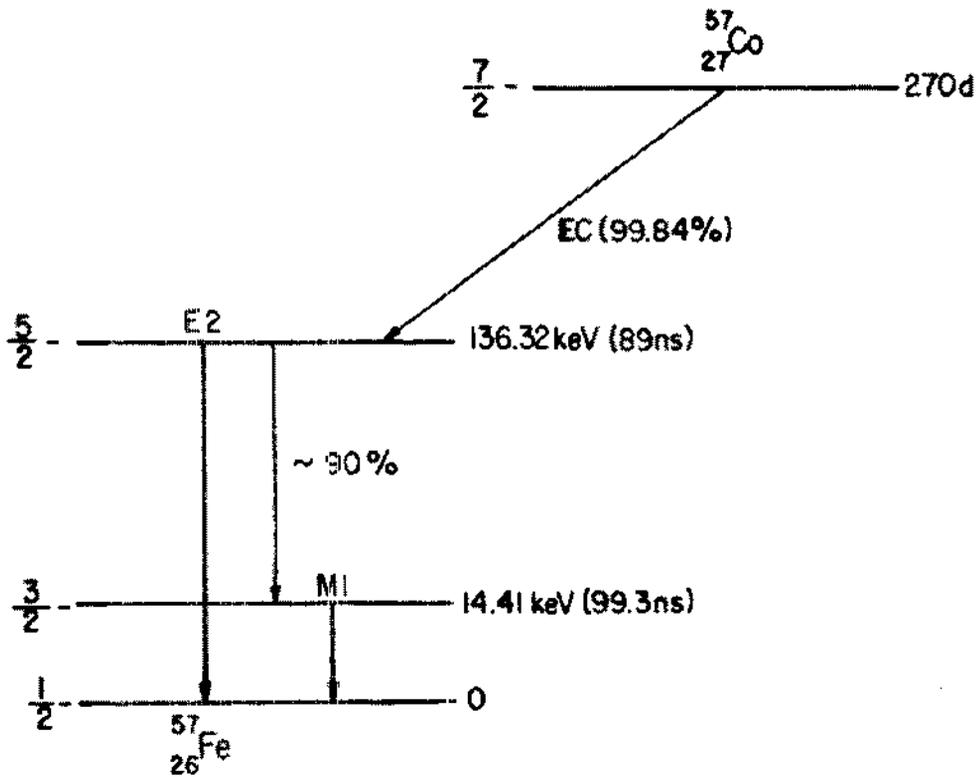


FIGURA 2.1 - Esquema de decaimento do ^{57}Co .

emitidos pela fonte, que é dada pela equação:

$$E_v = E_0 (1 \pm v/c) \quad , \quad (2.1)$$

onde E_0 é a energia de transição, que é a diferença de energia entre os estados nucleares fundamental e excitado; c é a velocidade da luz, v é a velocidade relativa entre o absorvedor e a fonte radioativa; E_v é a energia modulada da radiação gama.

O transdutor é excitado por uma forma de onda senoidal. Um gerador de pulso de alta frequência comanda independentemente o avanço de canais. Os dados são coletados num multicanal Hewlett Packard de 1024 canais operando em regime de multiscalar. Essa aparelhagem foi usada na maioria das medidas em temperatura ambiente e temperatura de hélio líquido.

o detetor é um proporcional. A fonte é de ^{57}Co

difundido em uma matriz de Ródio, com atividade de 50 mCi. A calibração é feita a partir de espectros de ressonância Mössbauer de amostras padronizadas, cujas interações hiperfinas são bem conhecidas. Utiliza-se normalmente: aço inox, nitroprussiato de sódio, Fe metálico e outros. Para o nosso caso, as calibrações foram feitas usando um absorvedor de Fe natural. A largura de linha à meia altura com este absorvedor é de 0.28 mm/s. O diagrama de bloco do sistema é dado na Fig. 2.2.

2.2 - CRIOSTATOS - SISTEMAS DE BAIXAS TEMPERATURAS

Foram realizadas medidas à temperatura de hélio líquido em condições normais, sem campo e com campo magnético externo, usando-se dois tipos de criostatos.

a) Criostato para hélio líquido sem campo magnético externo

Este criostato permite efetuar medidas à temperatura de hélio líquido. Neste caso, fonte e absorvedor ficam à temperatura de 4.2 °K. Pode-se também conseguir medidas à temperatura de 105° - 110° K, utilizando este criostato apenas refrigerado com nitrogênio líquido na câmara externa. Para realizar as medidas, adaptou-se ao transdutor senoidal um longo tubo metálico que contém no seu interior uma haste fina que propaga o movimento oscilatório.

A fonte e o absorvedor estão colocados na extremidade do tubo metálico, que por sua vez é mergulhado diretamente no reservatório de hélio. O tubo deve ser previamente resfriado a fim de reduzir a evaporação de hélio. A câmara externa deve ser alimentada constantemente com nitrogênio líquido. O

tanque de hélio tem uma capacidade de 4 litros e em condições normais de vácuo (10^{-8} mm-Hg) e manutenção de nitrogênio líquido, na blindagem externa, pode-se manter o hélio líquido por 40 horas.

Através de um fluxímetro para gas e pela perda de vácuo do sistema, pode-se perceber a evaporação total de hélio, que é recolhido num sistema fechado de recuperação, permitindo o seu reaproveitamento para novas liquefações.

b) Criostato para hélio líquido com campo magnético externo

O modelo usado corresponde ao tipo MD4A Oxford Instruments-England, que tem um solenoide supercondutor que pode proporcionar um campo magnético de até 50 KG.

O magneto é enrolado com um filamento de Nb-Ti, utilizando uma corrente entre 45 - 50 mA.

2.3 - APARELHOS DE RAIOS-X

As amostras em pó foram analisadas por difração de raios-X usando-se o modelo HZG4 do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas utilizando-se um tubo com anticatodo do Cobalto. Para as amostras E-2 e I-5 repetiu-se a análise por difração usando-se um aparelho de raios-X da SIEMENS do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro, com um tubo com anticatodo de cobre. Os dados foram obtidos em tempo fixo registrando-se os dados passo a passo para cada posição do goniômetro aumentando-se desta forma a resolução.

2.4 - PROCESSAMENTOS DOS DADOS

a) Ajuste dos Espectros

Para o ajuste dos espectros Mössbauer foi usado um computador IBM 370/158 do Laboratório Nacional de Computação Científica. Empregou-se um programa de ajuste feito por G.K. Shenoy. Este programa consiste em:

- i) processar os dados experimentais: linearizando a velocidade senoidal e a superposição ("folding") das duas imagens do espectro;
- ii) simular o espectro por composição de Lorentzianas, a partir dos parâmetros de entrada, tais como largura de linhas, intensidades e posições;
- iii) ajustar por mínimos quadrados, o espectro experimental, até conseguir uma boa convergência dos resultados;
- iv) imprimir os valores dos parâmetros ajustados e seus erros. Imprimir os gráficos dos espectros experimentais e ajustados.

A função χ^2 é usada como critério de ajuste, para espectros de alta estatística. Quando $\chi^2 = 1$ temos um bom ajuste. Para espectros de baixa estatística, este critério não pode ser aplicado⁽³⁹⁾. Define-se:

$$\chi^2 = 1/N-n \sum_{\ell=1}^N \{ Y_c(\ell) - Y_d(\ell) / \sqrt{Y_d(\ell)} \}^2, \quad (2.2)$$

onde N é o número de pontos (canais), n é o número de parâmetros a serem ajustados, $Y_d(\ell)$ e $Y_c(\ell)$ são os pontos de es-

pectros experimental e ajustado, em cada canal.

O ajuste dos espectros se faz impondo inicialmente vínculos nos parâmetros de entrada e em seguida o espectro é ajustado variando independentemente todos os parâmetros.

Nos espectros onde temos somente os dois dubletos de Fe consegue-se um bom ajuste sem impor vínculos. A largura de linha é geralmente superior a 0.30 mm/s, podendo esse alargamento ser causado pela superposição de uma ou mais Lorentzianas não coincidentes.

b) Cálculo das Áreas

A razão das áreas que correspondem às linhas de absorção das espécies de ferro presentes no espectro é:

$$\frac{A_2(T)}{A_3(T)} = \frac{N_2 f_2(T)}{N_3 f_3(T)} \quad , \quad (2.3)$$

onde $A_2(A_3)$ é a área correspondente às linhas de absorção atribuída à espécie de Fe^{2+} (Fe^{3+}). $N_2(N_3)$ e $f_2(f_3)$ são, respectivamente, o número e a fração de átomos Mössbauer da espécie Fe^{2+} (Fe^{3+}).

A fórmula (2.3) rigorosamente só é válida para absorvedores com espessura tendendo a zero, e para espectros com linhas não superpostas. Nos espectros dos silicatos essa condição é violada, tendo-se, no entanto, evidências⁽⁴⁰⁾ de que os erros assim introduzidos são pequenos.

A fração f_2/f_3 é uma constante, podendo-se por uma aproximação considerá-la igual à unidade. Portanto, a fração da espécie (X_{L_i}) será dada por:

$$X_{L_i} = A_{L_i} / A_T \quad , \quad (2.4)$$

onde A_T é a área total de absorção, e A_{L_i} é a área correspondente à linha de absorção L_i , obtida pelo processo de ajuste das curvas experimentais ⁽⁴¹⁾.

2.5 - AS AMOSTRAS

As cinco amostras selecionadas foram transformadas em pó usando-se um gral de ágata, e colocadas em um porta-amostra de plexiglass. O peso da amostra variou entre 100 e 150 mg. A área efetiva do porta-amostra foi de 1.43 cm².

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E ANÁLISE

Para a realização deste estudo foram selecionadas cinco (5) amostras de lava vulcânica do vulcão extinto Quimsachata, sendo três da parte externa da cratera e duas da parte interna. As amostras utilizadas estão designadas e descritas na Tabela 3.1.

TABELA 3.1

Amostra	Característica
E-1	Vidro vulcânico, esponjoso de cor cinza claro. Parte externa da cratera.
E-2	Fragmento piroclástico, esponjoso, preto. Exterior da cratera.
E-3	Material piroclástico, esponjoso, vermelho. Exterior da cratera.
I-4	Material piroclástico, preto, denso. Interior da cratera.
I-5	Material extrudido da parede interna do vulcão, de cor marrom escuro.

A análise espectrográfica semiquantitativa de um fragmento da lava do vulcão Quimsachata (amostra E-2) foi realizada no Laboratório da CETEM. Na Tabela 3.2 estão dados os elementos e suas concentrações.

A concentração de ferro (10%) permite fazer um estudo das amostras usando a técnica de espectroscopia Mössbauer (E.M.). Realizou-se também um estudo de difração de raios-X

em todas as amostras.

TABELA 3.2

Elementos predominantes (Conc. Aprox. %)		Elementos traços (Conc. Aprox. %)		Elementos ausentes (ou fora do limite de detecção)
Al	10	V	0.03	Cd
Fe	10	Cu	< 0.001	Zn
Na	7	Ba	0.10	Ag
Si	> 10	Ni	0.02	etc.,
Mg	7	Ga	0.01	
Ti	7	Mn	0.007	
Ca	10	B	< 0.10	

Todas as amostras foram submetidas à análise por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (SEM) no Centro de Investigación y de Estudios Avanzados do IPN (México).

As fotografias do SEM das amostras E-1, E-2, E-3 e I-5 são mostradas a seguir com os números 5, 6, 7 e 8, respectivamente.

A fotografia Nº 5 da amostra E-1 evidenciou um estado amorfo tipo vidro esponjoso; a fotografia Nº 7 indicou que a amostra E-3 é bastante porosa. A fotografia Nº 6 da amostra E-2 e a Nº 8 da amostra I-5 refletiu um aspecto granular das amostras.

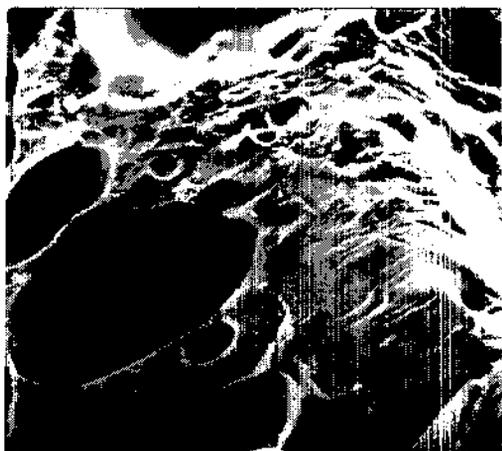


FOTO Nº 5 - Amostra E-1
(Aumento de 500 vezes).



FOTO Nº 6 - Amostra E-2
(Aumento de 1000 vezes).

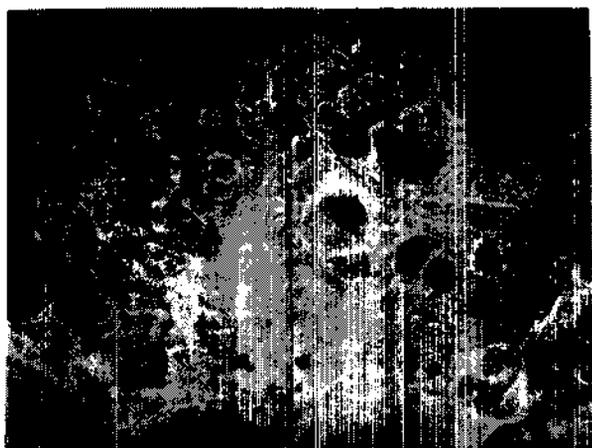


FOTO Nº 7 - Amostra E-3
(Aumento de 35 vezes).



FOTO Nº 8 - Amostra I-5
(Aumento de 2000 vezes).

3.1 - ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DAS AMOSTRAS E-1, E-2 e I-4

As amostras E-1, E-2 e I-4 foram analisadas por E.M. à temperatura ambiente e à temperatura de hélio líquido e por difração de raios-X.

As amostras E-1 e E-2 à temperatura ambiente exibiram espectros Mössbauer paramagnéticos com parâmetros hiperfinos semelhantes, como indica a Fig. 3.1, apresentando a mesma composição mineralógica.

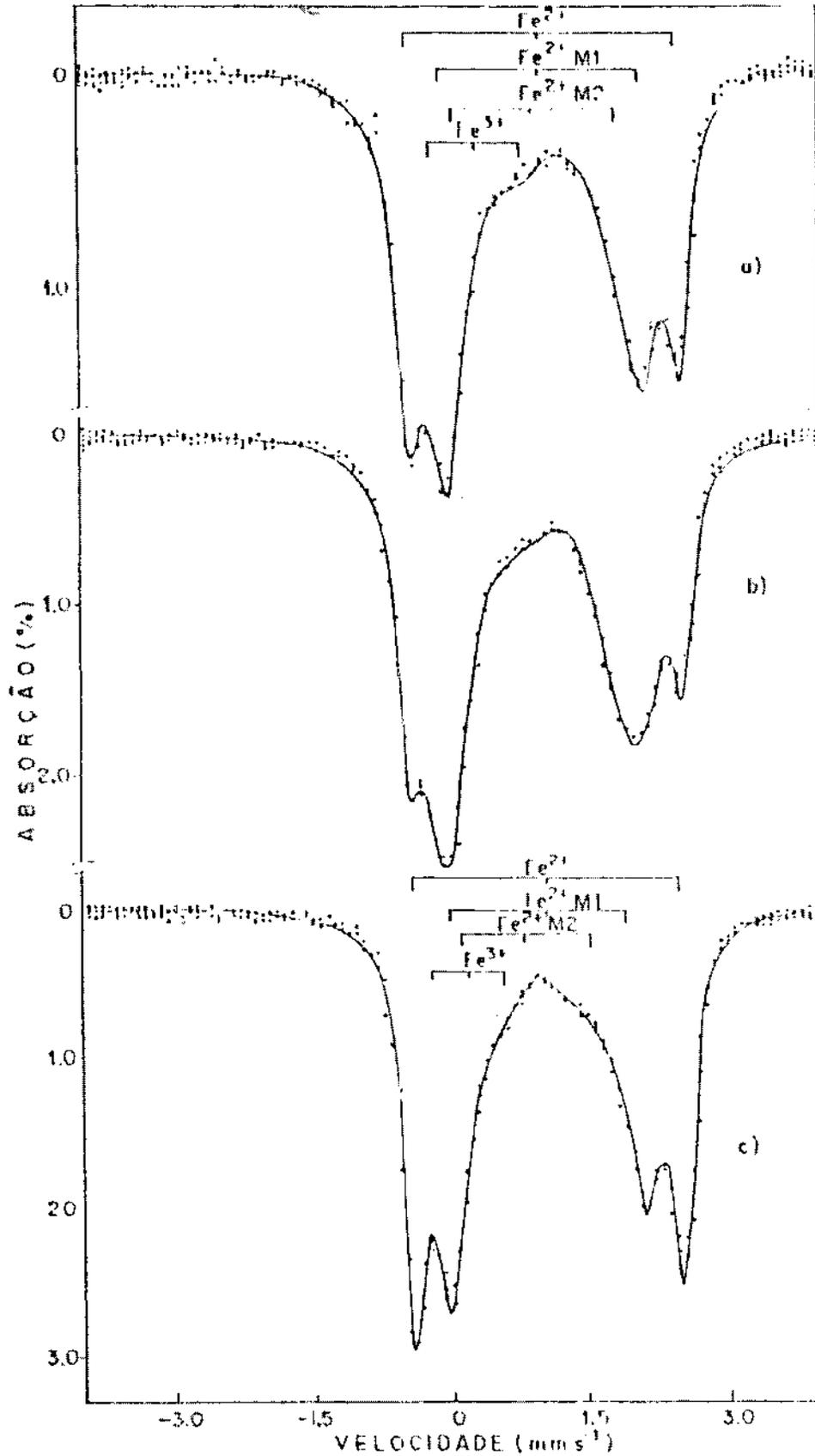


FIGURA 3.1 - Espectros Mössbauer das amostras a) E-2, b) E-1 e c) I-4 à temperatura ambiente.

A amostra I-4 à mesma temperatura entretanto apresentou parâmetros hiperfinos correspondentes à outra espécie mineralógica.

A superposição de linhas e o alargamento de algumas destas linhas, se deve à complexidade do material, parcialmente vitrificado e às diferentes espécies mineralógicas presentes.

Os ajustes foram efetuados considerando-se os doubletes com linhas de mesma intensidade e mesma largura.

O ajuste das amostras E-1 e E-2 foi feito considerando-se quatro doubletes associados a duas espécies minerais: 3 doubletes correspondentes a Fe^{2+} e um doublete de Fe^{3+} . Os parâmetros hiperfinos obtidos estão mostrados na Tabela 3.3.

TABELA 3.3 - Parâmetros hiperfinos das amostras E-1, E-2 e I-4 à temperatura ambiente.

Amostra		IS mms ⁻¹	ΔE_Q mms ⁻¹	Γ mms ⁻¹	A %
E-1	Olivina (Fe^{2+})	1.14	2.92	0.27	17
	Pyroxênio (Fe^{3+})	0.39	1.01	0.74	16
	Pyroxênio (Fe^{2+})M1	1.11	2.19	0.48	33
	Pyroxênio (Fe^{2+})M2	1.03	1.69	0.56	34
E-2	Olivina (Fe^{2+})	1.15	2.90	0.28	38
	Pyroxênio (Fe^{3+})	0.45	0.98	0.76	28
	Pyroxênio (Fe^{2+})M1	1.14	2.12	0.47	10
	Pyroxênio (Fe^{2+})M2	1.06	1.68	0.52	25
I-4	Olivina (Fe^{2+})	1.15	2.91	0.28	30
	Plagioclasio (Fe^{3+})	0.32	0.82	0.53	10
	Plagioclasio (Fe^{2+})M1	1.15	2.08	0.49	44
	Plagioclasio (Fe^{2+})M2	0.92	1.43	0.67	16

IS = Deslocamento Isomérico relativo a ferro; ΔE_Q = Desdobramento quadrupolar; Γ = largura da linha; A = Área relativa. Erros típicos: IS (± 0.02 mm/s); ΔE_Q (± 0.02 mm/s); Γ (± 0.05 mm/s e A ($\pm 4\%$)).

O sítio de Fe^{2+} que apresenta o maior deslocamento

isomérico (IS) e o maior desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) pode ser atribuído ao mineral do tipo OLIVINA $(Mg,Fe)_2SiO_4$ (43, 44, 45, 47).

Os outros dois dubletes de Fe^{2+} foram correlacionados com os sítios cristalográficos M1 e M2 do mineral tipo PIROXÊNIO $(Fe_xMg_{1-x})SiO_3$. Os parâmetros hiperfinos do dublete de menor intensidade permite associá-lo ao íon de Fe^{3+} podendo ser também relacionado com os sítios M do piroxênio (43, 44, 45, 46, 47).

A literatura reporta que os piroxênios da fase ortorrômbica comumente ocorrem em rochas plutônicas, rochas vulcânicas e rochas de alto grau de metamorfismo. Pode ocorrer que a ocupação dos sítios por íons de Fe^{2+} e Mg nas posições cristalográficas M1 e M2 nem sempre sigam as condições de equilíbrio durante a petrogênese e subsequente esfriamento da rocha. Em particular, se o mineral é resfriado rapidamente após sua cristalização, como em algumas rochas vulcânicas, a distribuição de Fe^{2+} e Mg observada sobre os sítios, pode não corresponder às condições de recozimento (46).

Na amostra I-4 também foram considerados 3 dubletes de Fe^{2+} e um de Fe^{3+} sendo que um dublete de Fe^{2+} apresentou os mesmos parâmetros hiperfinos que as amostras E-1 e E-2 correspondendo ao mineral OLIVINA, porém os outros dois dubletes de Fe^{2+} diferem das anteriores. Procurando-se outros minerais de rochas eruptivas foi possível identificar estes últimos dubletes como característicos do silicato tipo PLAGIOCLASIO (48), onde um dublete de Fe^{2+} ocupa o sítio do íon Ca^{2+} e outro dublete ocupa o sítio do íon Al^{3+} que é coordenado tetraedricamente (42).

Através de análise por difração de raios-X de pó dessa amostra não foi possível identificar esta fase mineralógica por tratar-se de um material muito vitrificado com linhas de difração pouco intensas e mal definidas. Esta amostra por ser muito densa e pouco porosa, indica que sua origem é completamente diferente das anteriores, tendo sido, provavelmente, ejetada de grandes profundidades.

O pequeno dublete de Fe^{3+} possivelmente corresponde aos íons de ferro que substituem o Al^{3+} no sítio que é coordenado tetraedricamente. Esta substituição é certamente mais comum em plagioclásios terrestres (42).

Na Tabela 3.3 podemos observar que o dublete correspondente à Olivina nas três amostras apresenta uma largura de linha pequena indicando que os sítios de ferro nesta fase mineralógica estão bem ordenadas enquanto que para os piroxênios e os plagioclásios as linhas são muito alargadas, indicando que os íons de ferro nestas fases encontram-se com alto grau de desordem.

Estas amostras também foram medidas à temperatura de hélio líquido e seus espectros não apresentaram ordenamento magnético. No caso das amostras E-1 e E-2 a ausência de ordenamento magnético pode indicar que não se trata de um piroxênio rico em ferro, mas sim de piroxênios com alta concentração de magnésio. Nestas condições, os espectros medidos a baixas temperaturas apresentam um típico efeito de relaxação paramagnética, dependente da temperatura, devido aos íons de Fe^{2+} que se encontram isolados (42).

Com a finalidade de confirmar as espécies mineralógi

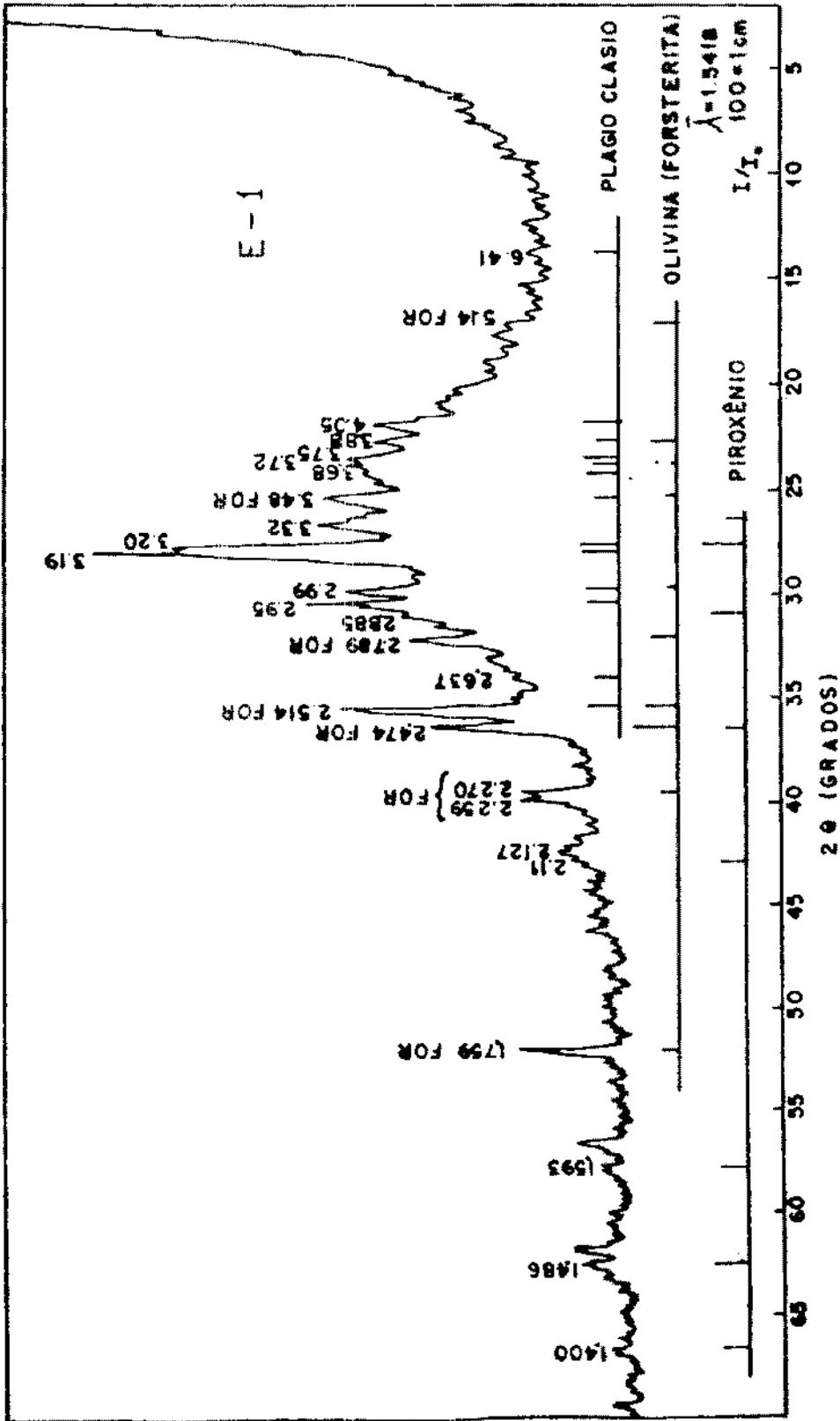


FIGURA 3.2 - Difratoograma de raios-X da amostra E-1.

cas previamente identificadas por E.M., efetuaram-se medidas de difração de raios-X nas amostras E-1 e E-2, que evidenciaram a presença de um grande número de picos que correspondem a várias espécies mineralógicas, tornando a interpretação do difractograma bastante complicado.

Numa análise realizada na amostra E-1 cujo difractograma é mostrado na Fig. 3.2, observou-se a OLIVINA (do tipo forsterita) e o PIROXÊNIO (do tipo hypersthenio). Detetou-se também a presença de PLAGIOCLÁSIO (do tipo andesina) que pode não conter ferro ou contê-lo em pequena concentração, não sendo detectado por E.M., pois os íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} substituem os íons de Ca^{2+} e Al^{3+} na estrutura dos plagioclásios.

A Tabela 3.4 mostra os valores de d (Å) do respectivo difractograma e sua comparação com os valores tabelados nas fichas ASTM de cada uma das principais espécies mineralógicas.

Sabe-se da literatura que os minerais tipo olivina, piroxênio e plagioclásio são comuns nas rochas vulcânicas e nas rochas ígneas fragmentadas ou piroclásticas, assim como em meteoritos e rochas lunares (42,44,46,49).

Para melhor esclarecimento inclui-se no Apêndice A as características mineralógicas dos silicatos citados.

3.2 - ESTUDO DA AMOSTRA E-3. SUPERPARAMAGNETISMO

A amostra E-3 apresentou uma cor ocre avermelhada típica dos minerais que contêm ferro e que foram expostos a um processo de oxidação. Os espectros Mössbauer de absorção dessa

TABELA 3.4 - Valores d (Å) para a amostra E-1.

Amostra E-1	OLIVINA ASTM		PIROXÊNIO ASTM		PLAGIOCLÁSIO ASTM	
	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
6.41					6.41	50
5.14	5.10	50				
4.05					4.04	80
3.88	3.883	70			3.88	50
3.75					3.76	80
3.72	3.723	10			3.72	60
3.68					3.65	70
3.48	3.478	20			3.47	50
3.32			3.36	30		
3.20			3.20	100	3.21	100
3.19					3.18	90
2.99	3.007	10			3.00	60
2.95					2.93	70
2.885			2.89	80		
2.789	2.768	60				
2.637					2.65	50
2.514	2.512	70			2.53	70
2.474	2.458	100	2.48	50		
2.270	2.269	40				
2.11			2.11	50		
1.759	1.750	40				
1.593			1.60	60		
1.486			1.49	80		
1.40			1.39	60		

amostra foram realizados à temperatura ambiente, nitrogênio líquido (77°K) e hélio líquido (4.2°K).

O espectro Mössbauer à temperatura ambiente (Fig. 3.3a) mostrou um sexteto característico de um desdobramento Zeeman dos níveis nucleares de Fe produzido por um só campo

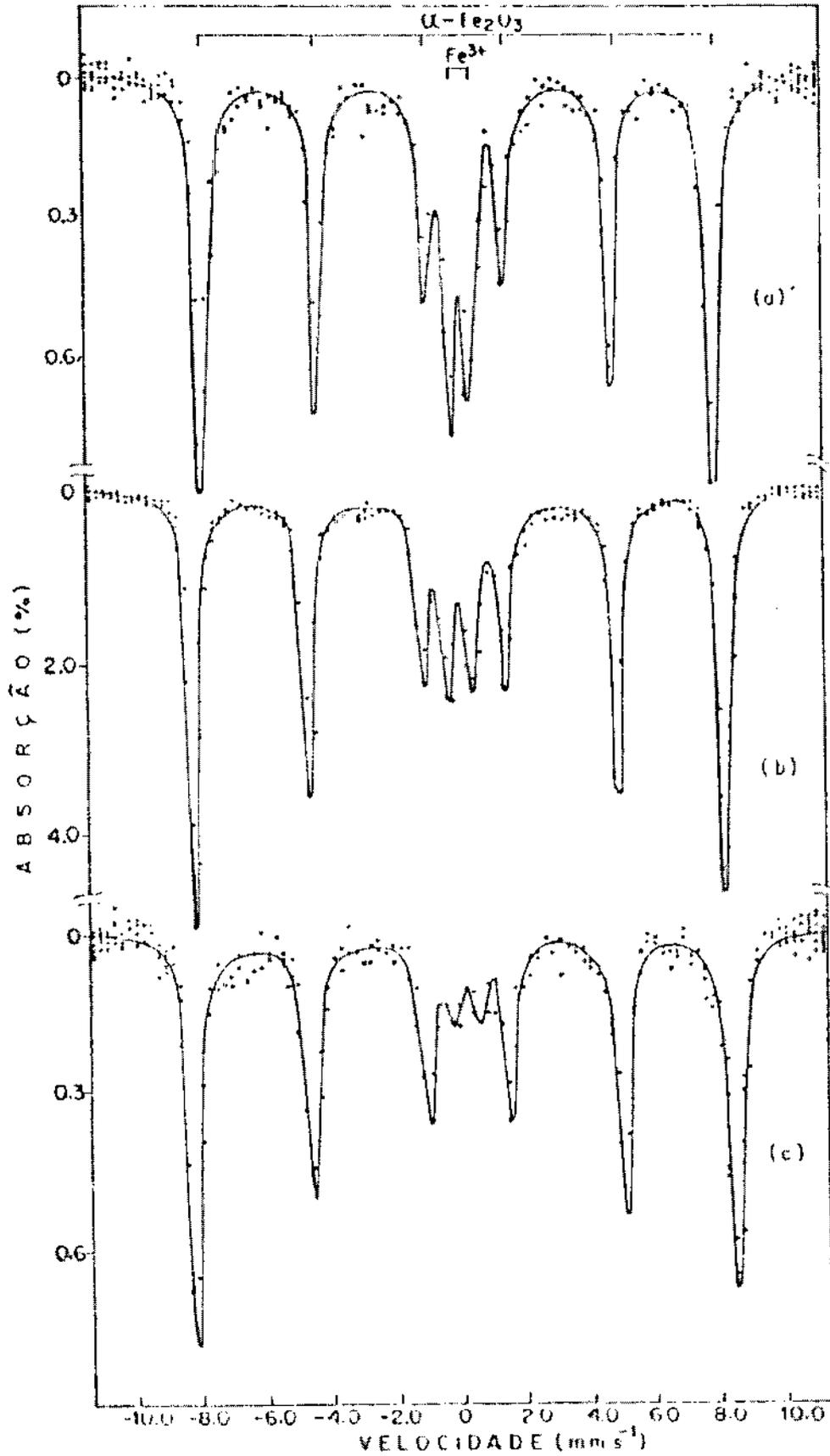


FIGURA 3.3 - Espectro MÖssbauer da amostra E-3, a) na temperatura ambiente; b) na temperatura de nitrogênio líquido, e c) na temperatura de hélio líquido.

magnético no núcleo de ferro mais um dublete paramagnético. O sexteto magnético foi identificado como Fe_2O_3 .

O espectro da Fig. 3.3 revela que a área relativa do dublete de Fe^{3+} decresce gradualmente com a temperatura, enquanto que a área da componente desdobrada magneticamente aumenta. Este comportamento observado na amostra E-3 é típico de sistemas contendo microcristais superparamagnéticos com distribuição de tamanhos de partículas ⁽³⁵⁾. Portanto, o E.M. indica que os íons de Fe^{3+} estão presentes, porém em domínios magnéticos que exibem relaxação superparamagnética em baixa temperatura.

Na Tabela 3.5 estão listados os parâmetros hiperfinos da amostra E-3 nas diferentes temperaturas.

TABELA 3.5

Parâmetros hiperfinos da amostra E-3 a diferentes temperaturas.

COMPONENTE MAGNETICAMENTE ORDENADA						COMPONENTE SUPERPARAMAGNÉTICA			
T	Γ	IS	ΔE_Q	H	A	Γ	IS	ΔE_Q	A
($^{\circ}K$)	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)	(KOe)	(%)	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)	(%)
	± 0.05	± 0.02	± 0.02	± 3	± 4	± 0.05	± 0.02	± 0.02	± 4
300	0.43	-0.40	-0.11	504	73	0.51	0.39	0.63	27
77	0.39	0.38	-0.07	519	78	0.59	0.37	0.80	22
4.2	0.46	0.37	-0.04	527	90	0.65	0.35	0.83	10

H = campo magnético hiperfino.

Como indica Kunding et al. ⁽³⁵⁾ é possível correlacionar o diâmetro médio das partículas com o valor do campo magnético hiperfino. Na Tabela 3.6 podemos ver os valores do campo magnético hiperfino em função da temperatura para $\alpha-Fe_2O_3$

(hematita) em amostras constituídas por partículas de tamanho grande (bulk) e amostras constituídas de partículas de diâmetro médio de 180 Å.

TABELA 3.6

Valores de H, T e tamanho das partículas da amostra de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Amostra	T °K	H KOe	IS* mm/s
Bulk	296	518 ± 6	+0.39±0.02
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	83	524 ± 6	----
180 Å	296	503 ± 6	+0.38±0.03
(amostra D)	80	527 ± 6	----
	10	531 ± 6	----

* IS relativo a ferro metálico.

Comparando-se os valores obtidos com a amostra E-3 , Tabela 3.5, e os valores da Tabela 3.6, podemos estimar que as dimensões médias das partículas dessa amostra estão na faixa de 100 - 200 Å.

Como o óxido de Fe_2O_3 pode apresentar-se em duas fases, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita), e como os parâmetros hiperfinos Mössbauer não são conclusivos para definir a fase presente nesta amostra, foi realizada uma análise por difração de raios-X.

A amostra E-3 foi analisada por difração de raios-X em pó, usando-se um tubo com anticatodo de cobre ($\bar{\lambda}=1.5418$ Å). No difratograma mostrado na Fig. 3.4 foi confirmada a presença de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) como fase principal dos óxidos férricos. Foi também encontrado em quantidades pequenas o mineral goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) que pode ter-se formado por intemperis

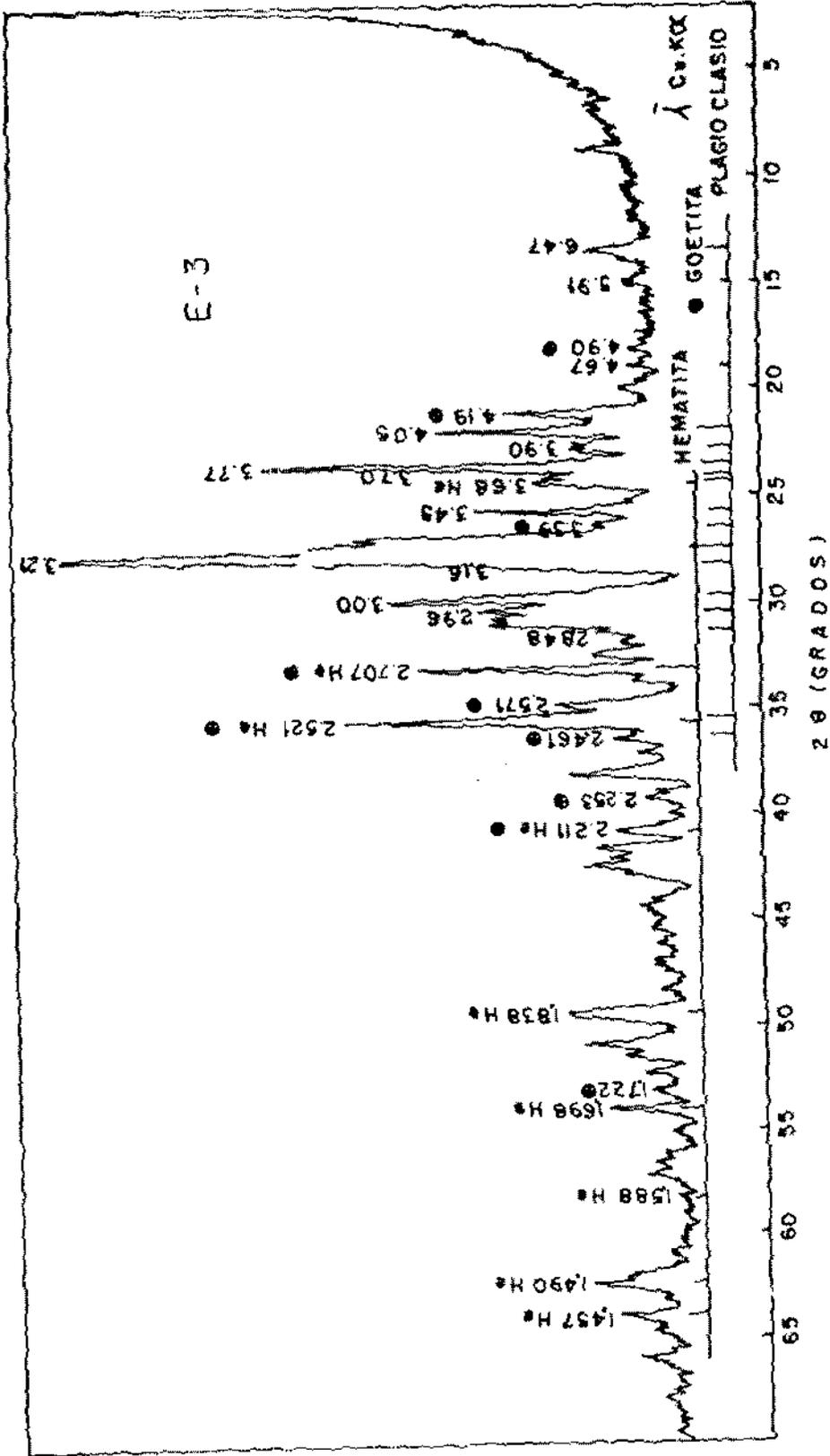


FIGURA 3.4 - Difratoograma de raios-X da amostra E-3.

mo, pois a hematita e os silicatos tendem a oxidar-se e hidratar-se quando são expostas à intempérie. Também foi encontrado o mineral tipo plagioclásio que, geralmente, não contém ferro ou se encontra em pequena concentração, não detectável por E.M., pois como foi dito anteriormente, os íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} substituem os íons do Ca^{2+} e Al^{3+} em plagioclásios.

Na Fig. 3.3c a presença do pequeno dublete paramagnético do íon de Fe^{3+} ainda à temperatura de hélio líquido, pode indicar a presença de uma fase paramagnética em uma matriz de silicato.

A Tabela 3.7 mostra os valores de $d(\text{Å})$ para a amostra E-3 a qual é comparada com as fichas ASTM da Hematita, Goethita e o Plagioclásio.

Outra forma de distinguir as duas fases do óxido férrico, mediante a E.M., é pela aplicação de um campo magnético externo.

Como foi observado por Coey et al. (50) a ação do campo magnético externo a baixas temperaturas permite separar os sítios magnéticos A e B característicos da maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, o que não acontece com $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Com a finalidade de efetuar esta medida, foi aplicado na amostra E-3 esfriada na temperatura de hélio líquido, um campo magnético externo de 30 KOe paralelo à direção dos raios- γ .

Como mostra o espectro da Fig. 3.5b, não foi observado um desdobramento em nenhuma das linhas, o que permite concluir que não se encontra presente a fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Por outro lado, observou-se um aumento de intensida-

TABELA 3.7

Valores de $d(\text{Å})$ para a amostra E-3.

E-3	PLAGIOCLÁSIO ASTM		HEMATITA ASTM		GOETITA ASTM	
	$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$	I/I_0
6.47	6.41	50				
5.91	5.86	20				
4.90					4.98	10
4.67	4.68	20				
4.19					4.18	100
4.05	4.04	80				
3.90	3.88	50				
3.77	3.76	70				
3.70	3.72	60				
3.68	3.65	70	3.66	25		
3.45	3.47	50				
3.39	3.37	60			3.38	10
3.21	3.21	100				
3.16	3.18	90				
3.00	3.00	60				
2.96	2.93	70				
2.848	2.84	60				
2.707			2.69	100	2.69	30
2.571					2.58	8
2.521	2.53	70	2.51	50	2.52	4
2.461	2.49	60			2.452	25
2.253					2.252	10
2.211			2.201	30		
1.838			1.838	40		
1.722					1.721	20
1.698			1.69	60		
1.588			1.596	16		
1.490			1.484	35		
1.457			1.452	45		

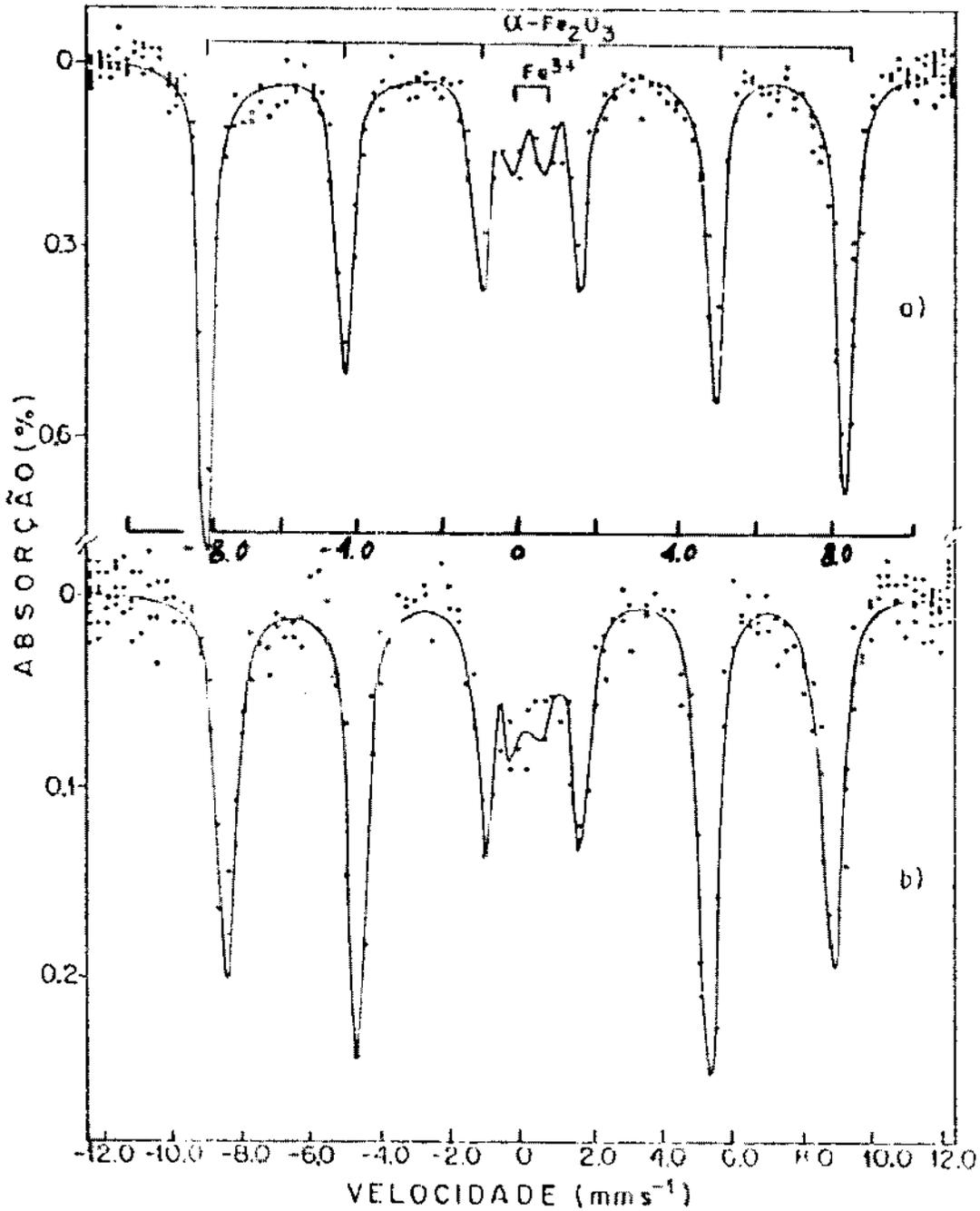


FIGURA 3.5 - Espectro Mössbauer da amostra E-3 na temperatura de hélio líquido, a) sem campo magnético externo e b) com um campo magnético externo de 30 kOe paralelo aos raios- γ . Note a mudança na escala da velocidade.

de das linhas 2 e 5 que correspondem às transições $\Delta m = 0$, que geralmente para as amostras em pó com partículas de tamanho grande (bulk) tendem a desaparecer. Isto demonstra que a estrutura magnética para partículas muito pequenas difere daquelas de tamanho grande e que a magnetização não é colinear com a direção do campo magnético externo (51,52).

TABELA 3.8

Parâmetros hiperfinos da amostra E-3 na temperatura de hélio líquido sem campo magnético externo e com campo magnético externo.

	IS mm/s	ΔE_Q mm/s	Γ mm/s	H KOe	A (%)
Sem campo:					
Fase Magnética	0.37	-0.04	0.46	527	90
Fase Superparamagnética	0.35	0.83	0.65	---	10
Com campo:					
Fase Magnética	0.46	-0.09	0.61	548	89
Fase Superparamagnética	0.39	0.70	0.82	---	11

3.3 - ESTUDO DA AMOSTRA I-5

Esta amostra teve um interesse especial pois foi coletada in situ, quebrando um fragmento da rocha extrudida das paredes internas do vulcão. Pela sua cor marrom escuro, apresenta o aspecto de terra argilosa fundida e extrudida. Na Fotografia Nº 4 (página 5), vê-se a rocha da qual foi extrudida a amostra I-5.

Esta amostra foi estudada por espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente e à temperatura de hélio líquido e

por difração de raios-X.

O espectro Mössbauer à temperatura ambiente, mostrado na Figura 3.6a, apresenta uma fase magnética e dois dubletes paramagnéticos característicos dos íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} .

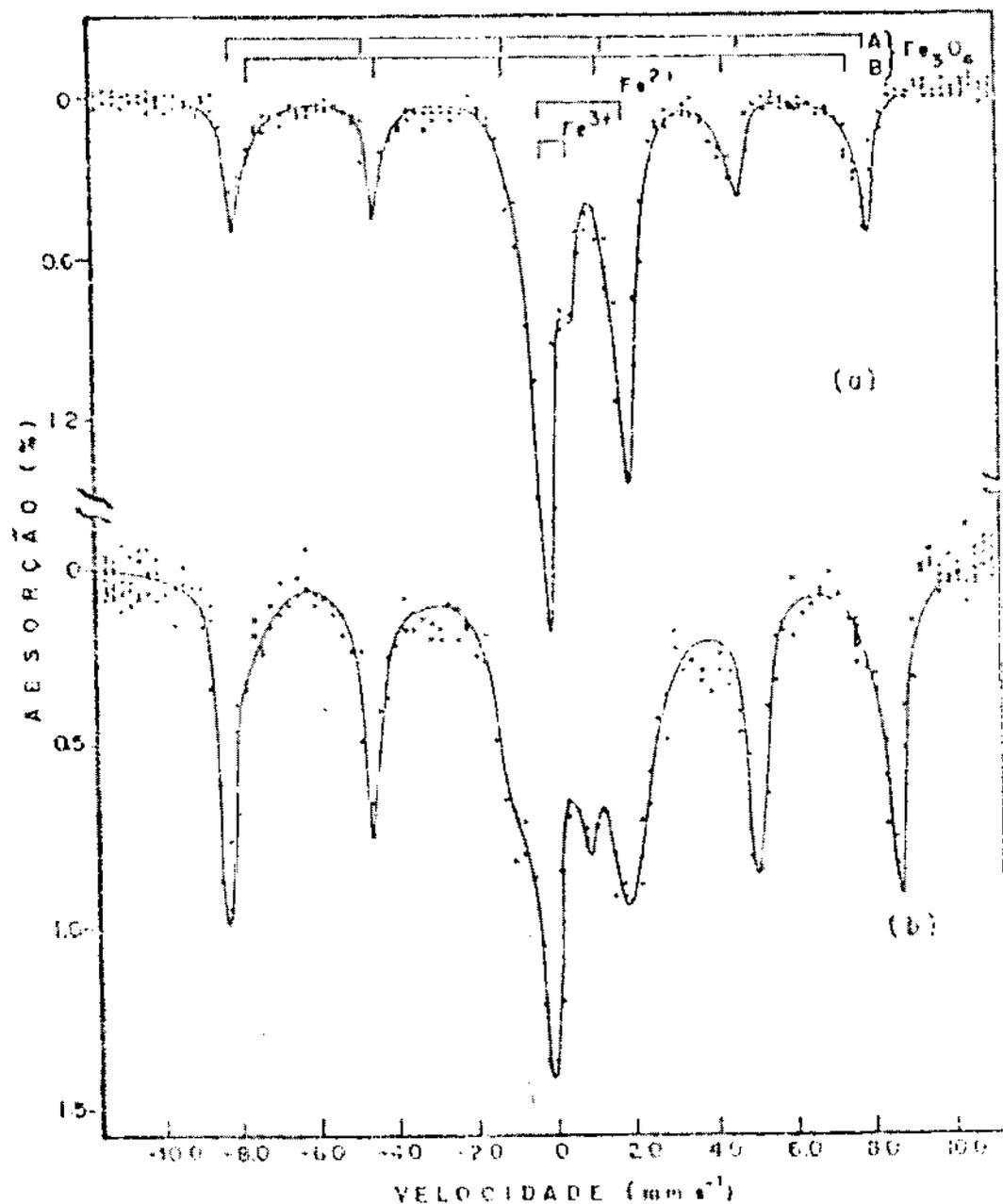


FIGURA 3.6 - Espectro Mössbauer da amostra I-5. a) à temperatura ambiente; b) à temperatura de hélio líquido.

O espectro magnético foi ajustado com 2 sextetos, com pequena interação quadrupolar cada um deles, com amplitudes re

lacionadas 3:2:1, mais dois dubletes de igual intensidade e larguras de linhas que totalizaram 19 parâmetros.

Os parâmetros hiperfinos dos espectros à temperatura ambiente e à temperatura de hélio líquido estão listados na Tabela 3.9. A fase magnética identificada corresponde ao mineral magnetita (Fe_3O_4). Seus parâmetros Mössbauer estão de acordo com os da magnetita originária de alta temperatura (53). Outros óxidos também se encontram presentes, em menor proporção.

TABELA 3.9

Parâmetros Hiperfinos da amostra I-5.

Fases	Íon	T °K	IS mms ⁻¹	ΔE_Q mms ⁻¹	Γ mms ^{-s}	H KOe	A %
Magnética (A)	Fe^{3+}	300	0.37	-0.10	0.37	507	19
Magnética (B)	$\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$	300	0.32	-0.04	0.81	478	18
Paramagnética	(Fe^{2+})	300	1.11	2.16	0.64	---	48
Paramagnética	(Fe^{3+})	300	0.44	0.64	0.42	---	15
Magnética (A)	Fe^{3+}	4.2	0.37	-0.06	0.43	527	29
Magnética (B)	Fe^{2+}	4.2	0.35	-0.08	1.08	493	21
Paramagnética	(Fe^{2+})	4.2	1.11	2.39	1.42	---	42
Paramagnética	(Fe^{3+})	4.2	0.56	0.98	0.45	---	08

A razão entre as áreas das componentes magnéticas A e B à temperatura ambiente indica que a magnetita é mais oxidada que a magnetita com estequiometria ideal, na qual a razão de áreas é 1:2. Para esta temperatura a fase magnética (A+B) é aproximadamente 37% enquanto que as componentes paramagnéticas ($\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}$), é 63%. Os parâmetros Mössbauer da fase paramagnética dos íons Fe^{2+} possivelmente se devem à presença de silicatos (54).

O espectro Mössbauer na temperatura de hélio líquido (4.2 °K) mostrada na Figura 3.6b, apresenta-se mais complexo. Observou-se que a área relativa do dublete paramagnético do íon de Fe^{3+} diminuiu consideravelmente (50%), enquanto que a área total das componentes desdobradas magneticamente aumentou. Este comportamento observado é típico de sistemas contendo microcristais superparamagnéticos.

Devido à superposição de muitas componentes desdobradas magneticamente no espectro de baixas temperaturas, é difícil determinar com precisão os parâmetros Mössbauer.

Com a finalidade de confirmar a presença da magnetita na amostra I-5, realizou-se um difratograma por raios-X, usando-se um tubo com anticatodo de cobre ($\bar{\lambda} = 1.5418 \text{ \AA}$). O difratograma mostrado na Fig. 3.7 revelou a presença das seguintes espécies mineralógicas: Magnetita (Fe_3O_4), Hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) e Plagioclásio. Na Tabela 3.10 mostra-se os valores de d (\AA) do respectivo difratograma comparado com as fichas ASTM da Magnetita, Hematita e Plagioclásio. O mineral do tipo plagioclásio observado por raios-X nesta amostra não contém ferro ou contém em pequena concentração, não sendo detectado por E.M.. Podemos observar que os parâmetros Mössbauer encontrados para os dubletes de Fe^{2+} e Fe^{3+} da Fig. 3.6 não correspondem aos publicados na literatura para o plagioclásio.

A presença da hematita à temperatura ambiente é facilmente detectável na presença da magnetita porque seu desdobramento magnético é maior (507 até 520 KOe). O fato que não foi detectado a hematita no E.M. é devido à sua baixa concentração.

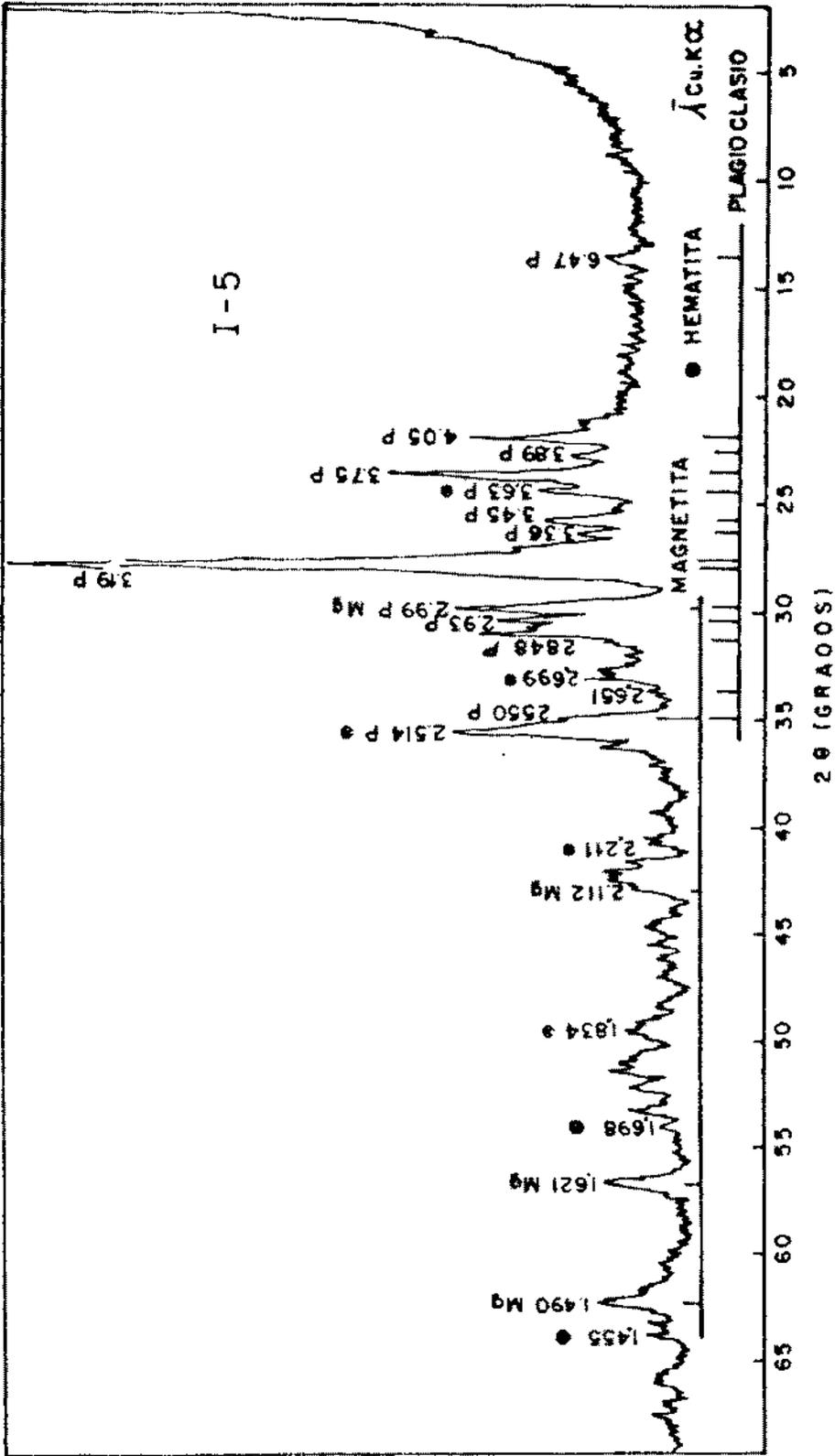


FIGURA 3.7 - Difratoograma de raios-X da amostra I-5.

TABELA 3.10

Valores de d (Å) para a amostra I-5.

Amostra I-5	PLAGIOCLÁSIO ASTM		MAGNETITA ASTM		HEMATITA ASTM	
	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
6.47	6.41	50				
4.05	4.04	80				
3.89	3.88	50				
3.75	3.76	70				
3.63	3.65	70			3.66	25
3.45	3.47	50				
3.36	3.37	60				
3.20	3.21	100				
3.19	3.18	90				
2.99	3.00	60	2.967	30		
2.93	2.93	70				
2.848	2.84	60				
2.699					2.69	100
2.651	2.65	50				
2.55	2.53	70	2.532	100		
2.514					2.51	50
2.211					2.201	30
2.112			2.099	20		
1.698					1.69	60
1.621			1.616	30		
1.490			1.485	40		
1.455					1.452	35

Pode-se concluir que este material parece ter sido formado do solo sedimentário original, fundido na borda da cratera. Neste caso, a formação da magnetita pode ser consequência da desidratação do hidróxido férrico (α -FeOOH) formando Fe_2O_3 com a subsequente redução à magnetita na atmosfera redutora da cratera do vulcão.

As características mais importantes do mineral tipo magnetita (Fe_3O_4) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são dadas no Apêndice B.

CONCLUSÕES

O estudo das amostras de lava do vulcão Quimsachata, recolhidas tanto da parte externa como da interna, indicam a presença de várias espécies mineralógicas, tais como os silicatos: olivina, piroxênio e plagioclásio. Estas espécies são usualmente encontradas nas rochas magmáticas e nas rochas ígneas fragmentadas, ou piroclásticas. Também a literatura indica que estes silicatos são encontrados nas rochas lunares e nos meteoritos. Estas espécies foram confirmadas por difração de raios-X.

As larguras das linhas nos espectros Mössbauer são grandes, refletindo um grau relativamente alto de desordem das fases mineralógicas presentes nas amostras, indicando que os materiais não estão bem cristalizados.

À baixa temperatura o espectro Mössbauer da amostra E-3 da fase Fe_2O_3 apresenta fenômeno de superparamagnetismo, indicando uma grande subdivisão das partículas magnéticas. A avaliação das interações hiperfinas nesta amostra permite inferir que a dimensão média das partículas magnéticas está na faixa de 100 a 200 Å.

Para esta amostra E-3, o difratograma de raios-X constatou a presença dos óxidos de ferro hematita e goetita e outras espécies que não contêm ferro, tais como: plagioclásio, mica e cristobalita. A cristobalita é uma fase de silício (SiO_2), estável à alta temperatura e frequentemente mencionada nas rochas vulcânicas.

O espectro Mössbauer da amostra E-3 à temperatura de

hélio líquido, em presença de um campo magnético externo paralelo aos raios- γ , evidenciou um aumento de intensidade nas linhas 2 e 5 (contrariamente ao que é observado para este óxido). Isto foi interpretado como um comportamento originado da dimensão das partículas que nesta amostra são muito pequenas, diferindo, conseqüentemente, do comportamento magnético deste óxido quando apresenta partículas muito grandes (bulk).

A amostra I-5, que foi extrudida das paredes internas da cratera durante a fase eruptiva do vulcão, apresentou um espectro Mössbauer que evidenciou a presença da magnetita (Fe_3O_4), confirmada por difração de raios-X. Outras espécies detectadas nesta amostra por difração de raios-X foram: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita), plagioclásio, mica e cristobalita.

A identificação de magnetita na amostra extrudida I-5, permite inferir que a sua origem se deveria à redução dos óxidos férricos presentes no solo original, tais como goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), devido à atmosfera redutora da cratera do vulcão.

É necessário notar que as medidas por difração de raios-X são importantes para a caracterização das amostras, porém, nada revelam da sua natureza magnética. O comportamento superparamagnético dos óxidos foi o tema do presente estudo, por espectroscopia Mössbauer.

Dado que o lugar de onde foram recolhidas, as amostras têm um grande interesse arqueológico, a presença da magnetita evidenciada na cratera, pode possibilitar futuros estudos por paleomagnetismo que possam determinar a idade da erupção vulcânica.

APÊNDICE A

CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS DA OLIVINA, PIROXÊNIO E PLAGIOCLÁSIO

A.1 - OLIVINA

O mineral tipo OLIVINA representa um grupo de minerais que cristalizam com simetria ortorrômbica, cujas estruturas consistem de tetraedros independentes de $[\text{SiO}_4]$ acoplados por átomos divalentes em uma coordenação 6.

Nas OLIVINAS existem dois sítios distintos octaédricos, M1 e M2, com distorções ligeiramente diferentes. Diversos estudos por espectroscopia Mössbauer sobre olivinas mostraram um espectro simples com um dublete, isto indica que a interação quadrupolar e o deslocamento isomérico para ambos os sítios estiveram proximamente idênticos, o que resulta um espectro não resolvido. Posto que, em ambos os sítios M1 e M2, o cátion está rodeado a distâncias similares por 6 átomos de oxigênio, o meio ambiente eletrônico para ambos os sítios é muito similar. Uma razoável hipótese é que alguma diferença na orientação dos eixos principais do GCE pode ser atribuída às diferenças no arranjo espacial dos 6 átomos de oxigênio que rodeiam cada sítio ⁽⁵⁵⁾.

Dependendo da proporção entre os elementos magnésio e ferro as OLIVINAS tomam a seguinte nomenclatura ^(56,57):

<u>% de mol de Ferro</u>	<u>Nome da Olivina</u>
0 - 10	Forsterita
10 - 30	Chrysolita
30 - 50	Hyalosiderita
50 - 70	Hortonolita
70 - 90	Ferro-hortonolita
90 - 100	Fayalita

A.2 - PIROXÊNIO

O PIROXÊNIO é o grupo mais comum entre as rochas formativas ferromagnéticas e ocorre em fase estável em quase todos os tipos de rochas ígneas. Sua estrutura característica consiste de uma cadeia infinita de grupos silicatos SiO_3 enlaçados por cátions que se estendem ao longo de um eixo de simetria.

Os piroxênios incluem variedades as quais têm simetria ortorrômbica; deste modo chamam-se ortopiroxênios aos piroxênios que consistem essencialmente de uma simples série química de minerais $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ em contraste com o maior subgrupo de piroxênios monoclinicos o qual tem uma extensa faixa de composição química.

Os piroxênios ortorrômbicos formam uma série que se sucede e, dependendo da proporção entre Mg e Fe^{2+} , tomam a seguinte nomenclatura (56,57):

<u>% de mol de Ferro</u>	<u>Nome do Piroxênio</u>
0 - 10	Enstatita
10 - 30	Bronzita
30 - 50	Hypersthenio
50 - 70	Ferro-hypersthenio

70 - 90	Eulita
90 - 100	Ferrosilita

A fórmula geral para os piroxênios pode ser expressado como XYZ_2O_6 , onde X refere-se à posição M2, Y refere-se à posição M1 e Z à posição do Si. A posição M2 é normalmente ocupada por Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , enquanto que a posição M1 é ocupada preferencialmente por Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} .

O espectro Mössbauer do Fe^{57} em piroxênios consiste de dois dubletes quadrupolares superpostos que podem ser atribuídos a íons de Fe^{2+} em duas posições, M1 e M2, não equivalentes. Os valores observados do deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar indicam que o Fe^{2+} está em uma configuração de alto spin. De acordo com isso, o desdobramento quadrupolar é principalmente devido ao estado dos elétrons na camada 3d do íon. Ainda que as posições M1 e M2 possuam o mesmo número de coordenação, eles são topologicamente distintos; cada oxigênio do poliedro M1 comparte dois Si tetraédricos ("bridging atoms") enquanto que um dos oxigênios do poliedro M2 está acoplado somente a um tetraedro ("non-bridging atom"). Deste modo, a interação quadrupolar do Fe^{2+} nas duas posições são diferentes ⁽⁴²⁾.

Desde que os piroxênios e as olivinas são usualmente considerados cristais iônicos, espera-se que a teoria do campo cristalino proporcione um modelo teórico aproximado.

A.3 - PLAGIOCLÁSIOS

Os PLAGIOCLÁSIOS são minerais que constituem uma sé-

rie binária, cujos membros terminais denominam-se Albita e Anortita. A classificação convencional das espécies desta série isomorfa é a seguinte:

		Conteúdo da molécula de anortita (An) em %	Sistema de cristalização triclinico
Albita (Ab)	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	0 - 10	" "
Oligoclásio	} Misturas isomorfas Ab+An	10 - 30	" "
Andesina		30 - 50	" "
Labrador		50 - 70	" "
Bytownita		70 - 90	" "
Anortita (An)	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	90 - 100	" "

Sua fórmula química é $(100-n)\text{Na}[\text{Al}_3\text{O}_8].n\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, onde n varia de 0 até 100.

Os plagioclásios, que são os mais comuns do grupo dos feldspatos, se apresentam na maioria das rochas eruptivas e quase sempre com impurezas do tipo K_2O , que chega às vezes a alguns por centos. São também frequentes impurezas insignificantes de BaO (até 0.2%), SrO (até 0.2%), FeO , Fe_2O_3 , etc⁽⁵⁸⁾.

O íon de ferro é esperado acontecer predominantemente em forma de íons de Fe^{3+} substituindo o íon de Al^{3+} no sítio que é coordenado tetraedricamente. Esta substituição é certamente mais comum nos plagioclásios terrestres. Ademais, pequenas quantidades de ferro podem possivelmente estar localizadas como Fe^{2+} na posição do Ca^{2+} (42). O espectro hiperfino do ^{57}Fe em plagioclásio lunar consiste de três picos aparentes os quais são interpretados em termos de dois dupletes devido a íons de Fe^{2+} em dois sítios diferentes C e T. O duplete C, mais provavelmente resulta desde Fe^{2+} nos sítios de Ca^{2+} com coordenação 7, enquanto que o duplete T é assinalado ao Fe^{2+} em sítios com mais baixo número de coordenação (48).

APÊNDICE B

CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS DA MAGNETITA E HEMATITA

B.1 - MAGNETITA

A magnetita (Fe_3O_4) cristaliza-se em uma estrutura spinel inversa cujo grupo espacial é $Fd3m$.

Os 32 íons de oxigênio formam uma rede cúbica compacta (fcc) e os íons metálicos estão localizados nos interstícios entre os íons de oxigênio. Existem dois tipos de interstícios ocupados pelos átomos de ferro: os sítios tetraédricos (A), rodeados por 4 íons de oxigênio, e os sítios octaédricos (B), rodeados por 6 íons de oxigênio (59).

Na célula unitária existem dois sítios B, populados por Fe^{2+} e Fe^{3+} , como os sítios A, populados por Fe^{3+} (59). Existem 64 sítios com simetria tetraédrica, dos quais um máximo de 8 estão ocupados, e 32 sítios com simetria octaédrica, dos quais um máximo de 16 estão ocupados. A magnetita estequiométrica tem todos os sítios intersticiais disponíveis ocupados por íons férricos e ferrosos; 8 íons de Fe^{2+} e 8 íons de Fe^{3+} estão em sítios octaédricos, enquanto que 8 íons de Fe^{3+} estão em sítios tetraédricos. Entretanto, em magnetitas não estequiométricas também existem vários sítios disponíveis como vacâncias ou simplesmente elas estão ocupadas por impurezas cationicas (60).

Na temperatura de Verwey ($T_V \approx 120^\circ\text{K}$) existe uma distorção na estrutura cristalina de uma simetria cúbica a uma

simetria ortorrômbica quando a temperatura é diminuída, dando lugar a mudanças consideráveis nas propriedades físicas, por exemplo, o calor específico possui um pico anômalo, a condutividade elétrica cai bruscamente abaixo desta temperatura.

Acima da temperatura de transição (T_V), existe um rápido intercâmbio de elétrons entre os íons férricos e ferrosos nos sítios octaédricos, enquanto que abaixo desta temperatura os íons férricos e ferrosos estão separados e ordenados com uma simetria ortorrômbica (61, 62).

Acima da temperatura de T_V o espectro Mössbauer de Fe_3O_4 é uma superposição de apenas dois sextetos, originados pelos sítios A (Fe^{3+}) e B ($Fe^{2+,3+}$). Observa-se que os picos das linhas que correspondem ao sítio B são mais alargadas que as linhas do sítio A. Este fato poderia ser devido ao intercâmbio eletrônico nos sítios B, com tempos de transferência eletrônica não tão rápidos comparado com a frequência de precessão de Larmor do ^{57}Fe (63).

B.2 - HEMATITA

A hematita tem uma estrutura cristalina romboédrica a qual é magneticamente ordenada abaixo de $960^{\circ}K$ (T_N), e essencialmente antiferromagnética. Abaixo do ponto de transição de Morin (chamado também temperatura de Morin $\sim 262^{\circ}K$) está na fase antiferromagnética e os spins são paralelos ao eixo cristalográfico [111], enquanto que acima de $262^{\circ}K$ apresenta uma débil fase ferromagnética, onde os spins antiparalelos estão ligeiramente inclinados no plano basal [111] (64).

REFERÊNCIAS

- (1) J.D. Cashion, P.S. Cook and L.J. Brown; Hyperfine Interactions 27, 23 (1986).
- (2) Hsia Yuanfu and Zheng Yufang; Hyperfine Interactions 27, 69 (1986).
- (3) José Toribio Polo, Boletín de la Sociedad Geografica de Lima, año IX-tomo IX - trimestre primeiro (Abril, Mayo, Junio), Lima (1899).
- (4) Enrico Mattievich, Ciência e Sociedade, CBPF-CS-013/86.
- (5) Karen Lynne Mohr Chavez; The Archeology of Marcavalle: Sonderdruck aus Aessler; Archiv. Beitrage Zum Völkerkunde Band XXIX, 1981.
- (6) Heliomar Abraão Maia, "Estudo por Espectroscopia Mössbauer da Ferrita Natural(Mn,Fe)₃O₄ - Jacobsita", Tese de Doutorado, CBPF (1985).
- (6a) P.G. Debrunner, H. Frauenfelder; "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy", Ed. por L. May, Plenum Press, N.York, 1971.
- (7) V. Weisskopf e E. Wigner; Z. Physik, 63, 54 (1930).
- (8) A. Abragam; "L'Effect Mössbauer et ses Applications a L'Étude des Champs Internes"; Gordon & Breach, N. York, 1964.
- (9) R.L. Mössbauer; Z. Physik, 151, 124 (1958).
- (10) J. Danon; "Lectures on the Mössbauer Effect", Gordon & Breach, N. York, 1968.
- (11) N. Benczer-Koller e R.H. Herber; "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy"; Ed. por V.I.Goldanskii e R.H. Herber, Academic Press, 1968.
- (12) L.R. Walker, G.K. Wertheim, V. Jaccarino; Phys. Rev. Lett., 6, 98 (1961).
- (13) D.A. Shriley; Rev. Mod. Phys., 36, 339 (1964).
- (14) A. Abragam; "The Principles of Nuclear Magnetism", Oxford University Press, Clarendon, London, N. York, 1961,pg.161.
- (15) J.C. Travis; "An Introduction to Mössbauer Espectroscopy", Ed. por L. May, Plenum Press, N. York, 1971.
- (16) R.W. Grant; "Mössbauer Spectroscopy", Ed. por U. Gonser , Springer-Verlag, Berlin, 1975.

- (17) R.L. Mössbauer e M.J. Clauser; "Hiperfine Interactions" , Ed. por A.J. Freeman e R.B. Frankel, Academic Press, N. York, 1967.
- (18) M.F. Thomas e M.A. Grace; Phys. Lett., 10, 306 (1964).
- (19) P.G.L. Williams e G.M. Bancroft; "Mössbauer Effect Methodology", Ed. por I.J. Gruverman, vol. 7, Plenum Press , 1967.
- (20) V.I. Goldanskii, E.F. Makarov e V.V. Krapov; Phys. Lett., 3, 344 (1963).
- (21) S.V. Karyagin; Soviet Physics Solid State, 5, 1552(1964).
- (22) U. Gonser; "Mössbauer Spectroscopy", Ed. por U. Gonser , Springer-Verlag, Berlin, 1975.
- (23) H.D. Pfannes e U. Gonser; Appl. Phys., 1, 93 (1973).
- (24) R.L. Collins e J.C. Travis; "Mössbauer Effect Methodology", Ed. por I.J. Gruverman, vol. 3, Plenum Press, 1967.
- (25) R. Ingalls, Phys. Rev., 133, A787 (1964).
- (26) P. Gütlich; "Mössbauer Spectroscopy", Ed. por U. Gonser , Springer-Verlag, Berlin, 1975.
- (27) R.M. Sternheim; Phys. Rev., 80, 102 (1950).
- (28) R. Ingalls; Phys. Rev. 128, 1155 (1962).
- (29) R.M. Sternheim; Phys. Rev. 130, 1423 (1963).
- (30) E. Mattievich, N.V. Vugman, L.M.A. Diehl and J. Danon; Le Journal de Physique, 40, 1195 (1979).
- (31) T.P. Arsenio, C.A. Taft e V.K. Garg; "Interações Hiperfinas Detectadas pela Espectroscopia Mössbauer", CBPF-MO-005/83.
- (32) H.H. Wickman; "Mössbauer Effect Methodology", Ed. por I. J. Gruverman, vol. 2, p. 39, Plenum Press, N. York(1966).
- (33) S. Morup and H. Topsoe; Appl. Phys.,11, 63 (1976).
- (33a) T.V.V. Costa (UFC); "Mössbauer Spectroscopy of Iron Compounds from Selected Primitive Meteorites", Tese de Doutorado, Physics Laboratory H.C. Orsted Institute, University of Copenhagen.
- (34) L. Néel; Ann. Geophys., 5, 99 (1949).
- (35) W. Kunding, H. Bömmel, G. Constabaris and R.H.Lindquist , Phys. Rev., 142, 327 (1966).

- (36) M.A. Madsen, "Microcristalline Systems Studied by Mössbauer Spectroscopy" (Ph.D Thesis), Technical University of Denmark (1985).
- (37) J.M.D. Coey and P.W. Readman, *Nature*, 246, 476 (1973).
- (38) E.M.B. Saitovitch, Tese de Doutorado, CBPF (1973).
- (39) S.L. Ruby, "Mössbauer Effect Methodology", Ed. por I. J. Gruverman, vol. 8, p. 263, Plenum Press, N. York (1973).
- (40) G.M. Bancroft, "Mössbauer Spectroscopy", McGraw-Hill(1973).
- (41) R.B. Scorzelli, Tese de Mestrado, CBPF (1974).
- (42) S.S. Hafner, "Topics in Applied Physics - Mössbauer Spectroscopy", vol. 5, pag. 167, Ed. U. Gonser, Springer Verlag, 1979.
- (43) O. Helgason, S. Steinhörson, S. Morup, J. Lipka and J.E. Knudsen, *Colloq. C-6*, 37 (1976) 829.
- (44) Sprenkel, Segel and Hanna; *Geochim.-Cosmochim. Acta* 28 , 1913 (1964).
- (45) G.M. Bancroft, A.g. Maddock, and R.G. Burns, *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 2219 (1967).
- (46) David Virgo and Stefan S. Hafner; *The American Mineralogist*, vol. 55, January - February, 1970, 201.
- (47) Mineral Data and Mineral References, Editors: J.G. Stevens, H. Pollak, L. Zhe, V.E. Stevens, R.M. White and J.L.Gibson, Mössbauer Effect Data Center, University of North-Carolina, USA (1983).
- (48) S.S. Hafner, D. Virgo and D. Warburton; *Earth and Planetary Science Letters*, 12 (1971) 159-166.
- (49) James Dana; "Manual de Mineralogia", vol. 2, page 573, 1976.
- (50) J.M.D. Coey and D. Khalafalla; *Phys. Stat. Sol. (a)* 11 , 229 (1972).
- (51) J.M.D. Coey; *Phys. Rev. Letters*, 27 (1971) 1140.
- (52) A.H. Morrish and K. Haneda, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 35 (1983) 105.
- (53) E.L. Sprenkel-Segel; *J. Geophys. Res.* 75, 6618 (1970).
- (54) M.B. Madsen, S. Morup, T.V.V. Costa, J.M. Knudsen and M. Olsen; *Nature* 321, 501 (1986).
- (55) J.F. Duncan e J.H. Johnston; *Austr. J. Chem.*, 26, 231-9 1973.

- (56) W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman; "Rock-Forming Minerals", vols. 1 and 2. Ed. Longman Group Ltd., 1975.
- (57) P.F. Gauld, "Mössbauer Spectroscopy and its Applications in Chemistry". Advances in Chemistry Series N^o 68, Washington D.C. (1981), pg. 72.
- (58) A. Betejtin; "Curso de Mineralogia", Ed. MIR - Moscou(1977) pg. 636.
- (59) L. Häggström, H. Annestem, T. Ericson, R. Wäppling, W.Korner and S.Bjorman; Hyperfine Interactions 5, 201 (1978).
- (60) J.M. Daniels and A. Rosencwaig; J. Phys. Chem. Solids, 30 1561 (1969).
- (61) W.C. Hamilton; Phys. Rev. 110, 1050 (1958).
- (62) Atsuko Ito, Kazuo Ono and Yoshikazu Ishikawa; Journal of the Physical Society of Japan; 18, 1465 (1963).
- (63) J. Evans and S.S. Hafner; Journal of Applied Physics, 40, 1411 (1969).
- (64) G. Cinader, P.J. Flanders and S. Shtrikman; Phys. Rev.162, 419 (1967).

“Estudo por espectroscopia Mössbauer de materiais do vulcão Quimsachata”

Angel Guillermo Bustamante Dominguez

Dissertação de Mestrado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes Professores:

Enrico Elemente Mattievich-UFRJ

Rosa Bernstein Scorzelli-CBPF

Eustáquio Galvão da Silva-UFMG

Jacques A. Danon-CBPF

Suplente: Henrique SaitovitchCBPF

Rio de Janeiro, 19 de maio de 1988