

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

PROGRAMA DE TRABALHO PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORADO

CANDIDATO - Enrico ^{*de Assis*} Mattievich *Kucich*

ORIENTADOR - prof. Jacques A. Danon

ANO: 1974

TÍTULO DA TESE - Estudo por Efeito Mössbauer de fosfatos hidratados de Ferro, naturais e sintetizados. Mineralogia do Ferro em fósseis.

537.5352
K 95

INDICE

Trabalho de pesquisa

- 1.1. Introdução.
- 1.2. Objetivo dēste trabalho
 - 1.2.1. Resultados preliminares do estudo da família homóloga dos fosfatos ferrosos hidratados $Fe_3^{2+}(PO_4)_2 (H_2O)_n$
 - 1.2.2. Resultados preliminares sōbre o mecanismo de oxidação dos fosfatos $Fe_3^{2+}(PO_4)_2 (H_2O)_n$
 - 1.2.3. Medidas da Kryzhanowskita sintetizada (B) $Fe_2^{3+}Fe^{2+}(PO_4)_2 (OH_2)_2 H_2O$ em fase magnética.
 - 1.2.4. Substituição catiônica em $Fe_3^{2+}(PO_4)_2 (H_2O)$
 - 1.2.5. Variações das interações hiperfinas no monohidrato $Fe_3^{2+}(PO_4)_2 (H_2O)$ em função da temperatura.
 - 1.2.6. Resultados preliminares do estudo da mineralogia do ferro em fōsseis.
- 1.3. Parte Experimental
 - 1.3.1. Síntese hidrotérmica dos fosfatos ferrosos hidratados $Fe_3^{2+}(PO_4)_2 (H_2O)_n$
 - 1.3.2. Oxidação controlada dos fosfatos ferrosos hidratados
 - 1.3.3. Espectrômetro Mössbauer
 - 1.3.4. Criostatos
 - 1.3.5. Técnicas Complementares

2. Cursos de Pós-Graduação

2.1. Assunto Principal

2.2. Assuntos Complementares

3. Bibliografia

1. 1.

Introdução

O fato de que as larguras das linhas espectroscópicas do Efeito Mössbauer são em geral menores que as energias de interação entre o núcleo e os elétrons que o cercam possibilita a observação direta da estrutura hiperfina dos níveis nucleares.

A grande versatilidade da espectroscopia por Efeito Mössbauer ficou demonstrada desde seu início em 1960, quando foram obtidos importantes resultados em Física Nuclear e Física do Estado Sólido. Este aspecto interdisciplinar do Efeito Mössbauer aparece também no trabalho de tese proposto neste programa.

A aplicação do Efeito Mössbauer a problemas de Mineralogia deve-se a dois fatos importantes: a) - O Efeito Mössbauer é um método rápido para caracterizar o estado de ionização e o número de coordenação do ferro no mineral. b) - O Efeito Mössbauer detecta o ordenamento catiônico estimando a população relativa de cada sítio ocupado pelo cation em cristais de estruturas complexas.

1. 2.

Objetivos deste Trabalho

O presente trabalho está constituído por dois temas principais:

- a) - O estudo dos fosfatos de ferro hidratados e hidroxilados das famílias homólogas dos ortofosfatos ferrosos hidratados neutros $Fe_3^{2+}(PO_4)_2(H_2O)_n$ e dos ortofosfatos básicos $(Fe^{2+},Fe^{3+})_3(PO_4)_2(OH)_m(H_2O)_n$ b) - O estudo da mineralogia do ferro em fósseis e na matriz sedimentar na qual os fósseis se encontram preservados.

Além da metodologia, estes dois temas apresentam em comum a utilidade dos resultados, de grande interesse nos respectivos campos da Geoquímica. a) - A classe dos fosfatos ferrosos hidratados $Fe_3^{2+}(PO_4)_2(H_2O)_n$ compreende três espécies minerais denominadas: Vivianita, Ludlamita e Fosferrita, com $n = 8$, $n = 4$ e $n = 3$ ligantes H_2O respectivamente.

Na literatura encontra-se duas tentativas de síntese destes compostos. A primeira, realizada por Debray há mais de cem anos, culminou com descoberta do monohidrato $Fe_3^{2+}(PO_4)_2(H_2O)$; a segunda, realizada por Gautier, resultou na síntese do hexahidrato $Fe_3^{2+}(PO_4)_2(H_2O)_6$.

Os estudos por Efeito Mössbauer de U. Gonser e R.W. Grant sobre a Vivianita e a detecção de dois campos magnéticos internos na Ludlamita por S. Chandra e G.R. Hoy indicaram que o ion Fe^{2+} ocupa dois sítios não equivalentes com populações relativas de 2:1, de acordo com os dados cristalográficos obtidos nestes minerais. A interação quadrupolar (interação entre o momento nuclear de quadrupolo elétrico e o gradiente de campo elétrico no núcleo) diminui com o número de hidratação n . A fosferrita é um mineral raro; na literatura somente se encontra a determinação da sua estrutura.

Os resultados expostos ofereciam, portanto, a perspectiva de realizar um estudo sistemático de uma família numerosa de compostos, proporcionando a oportunidade de medir o efeito do ligante água em uma série terciária de compostos de ferro.

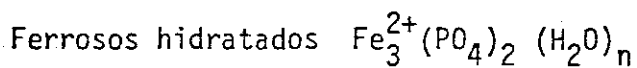
O êxito obtido na síntese da família homóloga dos fosfatos ferrosos hidratados, além de permitir o estudo inicialmente proposto, deu origem a uma série de novos temas de trabalho, como por exemplo: resolução de espectros de compostos que apresentam três sítios não equivalentes de Fe^{2+} , medi-

ante substituição catiônica ou variação das interações hiperfinas com a temperatura; estudo dos mecanismos de oxidação desta série de compostos, medida, na fase magnética, de alguns fosfatos básicos ferroso-fêrricos particularmente interessantes.

b) O propósito do presente estudo foi a investigação da natureza química dos ions de ferro em fósseis, em conexão com a matriz sedimentária na qual se encontram depositados. O processo de mineralização da matéria biorgânica em sedimentos envolve uma multiplicidade de atividades complexas as quais podem induzir mudanças acentuadas no estado químico dos ions de ferro na área imediata. Logo, se espera que a identificação "in situ" dos diferentes minerais de ferro nos fósseis e em suas matrizes possam esclarecer alguns aspectos químicos, biológicos e mecânicos que acontecem durante o processo de fossilização.

Os sedimentos estudados procedem de diversas áreas do território brasileiro, e em sua maioria pertencem ao tipo denominado xisto Betuminoso. A vantagem do método de ressonância Mössbauer sobre a identificação estrutural mediante Raios X e difração de eletrons é devido ao tamanho ultra-microscópico das partículas que as constituem (10^3 \AA). A observação do E.M. - onde cada núcleo absorve raios gama independentemente - não está limitado pelo tamanho das partículas como acontece com a observação dos picos de Bragg nas medidas de difração, onde a radiação deve ser dispersada coerentemente por um grande número de átomos.

1.2.1. Resultados preliminares no estudo da familia homóloga dos fosfatos



Dos quatro minerais conhecidos (incluindo a sarcopsida), unicamer

a vivianita foi sintetizada anteriormente. A síntese sistemática da família homóloga dos fosfatos foi realizada controlando condições físicas e químicas. Desta maneira, no presente trabalho se apresenta um método para a preparação dos minerais restantes conhecidos e de seis novas espécies para as quais temos assinalado as fórmulas que correspondem aos números (2), (4), (6), (7), (8) e (10) na lista que segue:

1)	$Fe_3(PO_4)_2(H_2O)_8$	Vivianita
2)	(A) $Fe_3(PO_4)_2(H_2O)_4$	Forma (A) do mineral Ludlamita
3)	(B) $Fe_3(PO_4)_2(H_2O)_4$	Ludlamita
4)	(A) $Fe_3(PO_4)_2(H_2O)_3$	Forma (A) do mineral Fosfoferrita
5)	(B) $Fe_3(PO_4)_2(H_2O)_3$	Fosfoferrita
6)	$Fe_{17}(PO_4)_{13}(H_2O)_{18}$	
7)	$Fe_{19}(PO_4)_{11}(H_2O)_{12}$	
8)	$Fe_{18}(PO_4)_{11}(H_2O)_5$	
9)	$Fe_3(PO_4)_2(H_2O)$	
10)	(A) $Fe_3(PO_4)_2$	Forma (A) do mineral Sarcopsida
11)	(B) $Fe_3(PO_4)_2$	Sarcopsida

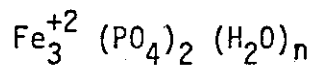
Esta série homóloga se caracteriza do ponto de vista estrutural por ter o ion Fe^{+2} . (High-spin) em coordenação octaédrica associado a ligantes fosfatos tetradenteados e a n ligantes água em primeira coordenação.

Cada um dos compostos (sintéticos e minerais) foi medido a 800 K e a 2950 k, os espectros foram resolvidos em alguns casos para dois sítios

e em outros para três sítios distintos de ocupação do ion Fe^{+2} .

A magnitude de interação quadrupolar $\frac{1}{2} e^2 q Q$ permitiu a estimativa da simetria local de campo cristalino e a variação deste parâmetro com a temperatura, nos proporcionou uma avaliação da razão das magnitudes existentes entre o campo cristalino e o acoplamento spin-órbita para cada sítio.

1.2.2. Resultados preliminares no mecanismo de oxidação dos fosfatos



Os seguintes fosfatos básicos constituem um pequeno grupo de mais de cem fosfatos minerais com metais de transição conhecidos atualmente:

$Fe^{2+} Fe_2^{3+} (OH)_2 (PO_4)_2$	Barbosalita
$Fe^{2+} Fe_2^{3+} (OH)_2 (PO_4)_2$	Lipscombita
$Fe^{2+} Fe_2^{3+} (OH)_{12} (H_2O)_4 (PO_4)_8$	Dufrenita
$Fe_3^{2+} Fe_6^{3+} (OH)_{12} (PO_4)_4$	Laubmannita
$Fe^{2+} Fe_4^{3+} (OH)_5 (PO_4)_3$	Rockbridgeita
$Fe^{2+} Fe_5^{3+} (OH)_5 (H_2O)_4 (PO_4) \cdot 2H_2O$	Beraunita
$Fe_2^{2+} Fe_4^{3+} (OH)_6 (PO_4)_4 \cdot 2H_2O$	Souzalita
$Fe^{2+} Fe_2^{3+} (OH)_2 (H_2O) (PO_4)_2$	Kryzhanowskita

A maioria destas espécies é o produto da oxidação dos fosfatos ferrosos hidratados mencionados anteriormente. A paragenese mineral destes compostos, como dos ferrosos, é desconhecida.

Sem dúvida a realização do presente trabalho mediante a síntese e a oxidação controlada das espécies $Fe_3^{2+}(PO_4)_2(H_2O)_n$, esclarecerá alguns dos mecanismos da paragenese mineral.

Diversos autores estudaram o mecanismo de oxidação. Frondel (1949) encontrou que nos minerais: Rockbridgeita, Laubmannita e Dufrenoyita, a oxidação se realiza sem a adição de oxigênio no cristal, em lugar disto os íons H^+ são removidos dos grupos OH^- . Um processo similar é proposto por P.B. Moore (1972) para explicar o mecanismo de oxidação da Vivianita, Ludlamita e Fosfoferrita.

O mecanismo aceito é portanto o de auto-oxido-redução dependente da temperatura no cristal, $2 Fe^{2+}(H_2O)^0 \rightarrow 2 Fe^{3+}(OH) + H_2 \uparrow$, proposto originalmente por Starke (1939) em conexão com a oxidação da magnetita sintética.

As experiências preliminares de oxidação com as espécies ferrosas da família $Fe_3^{2+}(PO_4)_2(H_2O)_n$ consistem em manter os compostos durante dias, ou mesmo semanas, a temperatura fixas (80° C, 120° C, 230° C) em tubos abertos ao ar ou fechados em vácuo. Controla-se a variação de massa mediante balança analítica e observando o E.M. para determinar quais foram os sítios da ocupação do íon Fe^{+2} afetados.

Na primeira série de experiências nos tubos abertos ao ar observa-se simultaneamente diminuição de massa com oxidação parcial ou total do composto, enquanto que nos tubos fechados em vácuo não ocorre oxidação para nenhuma temperatura estudada. Se a temperatura ultrapassa o máximo tolerado pela estabilidade do cristal, se observa a estabilização do composto em uma espécie ferrosa com menos grau de hidratação.

Estas experiências invalidam as teorias propostas para explicar o

mecanismo de oxidação destes complexos. Fica assim estabelecido experimentalmente bem como por um simples cálculo de calor de dissociação, que a energia KT por si não é suficiente para extrair hidrogênio do ligante água. Para vencer a barreira de oxidação é necessária a presença de oxigênio.

Estes resultados podem ser explicados da seguinte maneira: as estruturas atribuídas aos minerais Vivianita, Ludlamita e Fosfoferrita mostram a presença de canais contínuos conformados pelos octaedros que contêm o ion Fe^{+2} e os tetraedros PO_4^{3-} que contêm o ion P. Os campos elétricos presentes neste espaço são principalmente devidos ao ligante hidrogênio e podem ser eventualmente ocupados por impurezas intersticiais (H_2O, NH_3, Ca, \dots)

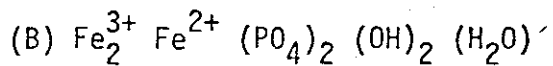
As dimensões transversais destes canais mostram uma secção de 3.0 \AA no plano cristalográfico (a,c) e 3.2 \AA no plano (a,b) para a Vivianita, na Ludlamita perpendicular ao plano (a,c) existem os canais paralelos de 2.6 e 2.7 \AA . A Fosfoferrita apresenta um canal de 2.9 \AA paralelo ao eixo a.

A molécula de oxigênio com um diâmetro de 2.95 \AA e com uma velocidade de difusão de $440 \times 10^2 \text{ cm/seg}$. a temperatura ambiente, pode ser facilmente absorvida nos canais. Este processo é facilitado em temperaturas mais altas quando simultaneamente aumentam as distâncias intermoleculares e a velocidade de difusão do oxigênio. Nestas condições a presença de oxigênio molecular reduz a barreira de oxidação transferindo-se quatro hidrogenios do cristal com a oxidação simultânea dos ions, Fe^{+2} e a formação de dímeros $(H_2O)_2$.

A molécula $(H_2O)_2$ é dificilmente retida nos cristais a temperatura maiores de que $80^\circ C$; porém se o processo é efetuado a temperatura ambien

te, esta água poderá permanecer no cristal com água não essencial. Isto explicaria as diferentes porcentagens de água zeolítica que uma mesma espécie mineral pode conter.

1.2.3 Medidas na Fase Magnética da Kryzhanowskita sintética



A Kryzhanowskita é isomorfa à Fosfoferrita. À temperatura ambiente as duas interações quadrupolares diferentes indicam em primeiro lugar, que o ferro correspondente ao tipo $\text{Fe}^{2+}(\text{II})$ na Fosfoferrita se encontra totalmente oxidado e, em segundo lugar, que a variação de carga de dois dos vértices afetados pela hidroxilação $(\text{H}_2\text{O})^0 \rightarrow \text{OH}^-$ no plano rômico do octaedro ocupado pelo ion $\text{Fe}^{2+}(\text{I})$, produz sobre este uma forte distorção que se manifesta na interação quadrupolar incomum de 3.52 mm/seg.

A 800K, exibe em espectro complexo devido à interação magnética hiperfina distinguindo-se perfeitamente o conjunto das linhas correspondentes ao sítio $\text{Fe}^{3+}(\text{II})$ do sítio $\text{Fe}^{2+}(\text{I})$ pela área aproximadamente dupla do primeiro conjunto em relação ao segundo.

A transição de fases se encontra entre 800 K e 2950K; é de particular interesse determinar este ponto a fim de se verificar se nesta espécie ocorre o mesmo fenômeno que foi descrito recentemente (1971) num estudo do mineral Vivianita, onde a ordem magnética em cada sítio se estabelece a diferentes temperaturas.

1.2.4. Substituição Catiônica no Monohidrato $\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$

Este composto tem três sítios distintos para o ion Fe^{2+} com igual

população, sendo diferentes os deslocamentos isoméricos. Nêstes casos é necessãria a substituição catiônica que geralmente é dependente do sítio; isto permite a resolução do espectro. Por êste motivo é conveniente sintetizar o monohidrato com diferentes metais de transição e a diferentes percentuais molares.

1.2.5 Variação das interações hiperfinas com a temperatura no monohidrato $Fe_3^{2+} (PO_4)_2 (H_2O)$

Pode-se verificar e em alguns casos complementar a interpretação dos especetros complexos realizada com o método do parágrafo anterior através do estudo da variação do I.S. e Δ com a temperatura. Admitindo a hipótese de que as variações são contínuas e aproximadamente paralelas pode-se fazer uma correlação das linhas correspondentes a cada sítio de ocupação do ion Fe^{2+} no complexo.

1.2.6 Resultados Preliminares no Estudo dos Fósseis.

O E.M. revela acentuadas mudanças químicas nas fases sólidas do ferro presentes no fóssil em relação ao sedimento no qual êle se encontra conservado, que podem ser interpretados como se segue:

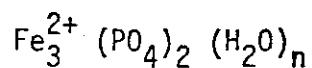
A ausência do ion Fe^{3+} nas amostras indica que os sedimentos considerados foram formados em meio anóxico, permitindo a estabilização do ion ferroso.

A presença sistemática do mineral Chamosita $[Mg^{2+}, Fe_2^{2+}] <Al Si_3 > O_{10} (OH)_2 [Al, Fe_2^{2+}] (OH)_6$ na área não ocupada pelos fósseis mostra que êste silicato é um importante constituinte dos sedimentos.

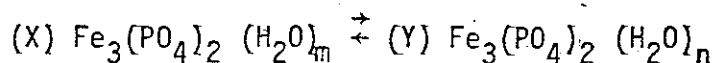
A eliminação do mineral Chamosita, concomitante com o aumento de Pirita $\text{Fe}^{(\text{II})}\text{S}_2$ observada na região do fósil, pode ser interpretada como consequência da grande concentração de H_2S produzido durante a decomposição da matéria bio-orgânica ocorrida no processo inicial de fossilização.

1. 3. Parte Experimental

1.3.1 Síntese Hidrotérmica dos fosfatos ferrosos hidratados



O sistema ternário $\text{FeO}-\text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ submetido a condições controladas de temperatura, pressão e condições químicas no processo de síntese hidrotérmica obedece ao princípio de Le Chatelier. O equilíbrio entre duas espécies distintas $(\text{X})\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ de maior densidade e energia livre que $(\text{Y})\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_m$, ambas em solução aquosa, pode ser expressa:



Um aumento de pressão (mantendo as outras condições constantes) é favorável para a estabilização da fase mais densa; um aumento de temperatura no sistema em equilíbrio é favorável para estabilizar $(\text{X})\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_m$ que corresponde a direção na qual o calor é absorvido.

A síntese hidrotérmica foi realizada invertendo a ordem de sua paragenese natural, a partir de Vivianita sintética quimicamente pura. Com a elevação da temperatura e pressão se obtêm as espécies menos hidratadas e mais densas que o composto inicial; variando a concentração de ions hidrônios H_3O^+ em relação aos ions hidroxilos HO^- e pela natureza anfôtera destes fos

fatos se obtêm as espécies de caráter ácido ou básico dependendo neste último caso do valor do PH dado à solução mediante adequados buffers.

1.3.2. Oxidação controlada dos fosfatos ferrosos hidratados.

Como foi exposto anteriormente, as experiências de oxidação são realizadas a partir das diferentes espécies ferrosas $Fe_3^{2+}(PO_4)_2(H_2O)_n$ sintetizadas hidrotermicamente.

Duas séries de amostras são aquecidas a diferentes temperaturas; 80°, 120°, 230°C., etc. durante vários dias. A primeira série com tubos abertos ao ar e a segunda com tubos fechados em vácuo. Controlando a massa, antes e depois de esquentados, pode-se determinar a natureza do mecanismo de oxidação, quando os E.M. dos compostos indicarem uma variação no estado de ionização do ion Fe^{2+} no cristal.

1.3.3. Espectrômetro Mössbauer.

As medidas são realizadas em um espectrômetro Elrom com analisador multicanal Nuclear Chicago. O sistema de detecção da radiação gama ressonante de 14.4 KeV., consiste de um contador proporcional a gas, um pré-amplificador e um analisador monocanal fabricado pela Companhia Austin Texas.

Antes de cada medida calibra-se o instrumento com uma amostra de ferro natural (10 mg/cm^2). Estas calibrações permitem controlar a estabilidade do espectrômetro, proporcionando simultaneamente a informação estatística para estimar o erro experimental. A fonte usada é de Co^{57} em matriz de Pd, com intensidade 10 mC.

1.3.4. Criostatos

Para as medidas à temperatura de Nitrogênio líquido, construímos

um simples e eficaz criostato; suas características são: perfeita transferência térmica entre o absorvedor e o nitrogênio líquido e sólida construção que garante um baixo nível de vibração, permitindo melhor resolução das linhas do E.M. Um criostato Elron com dispositivo termostático foi usado para as medidas entre as temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido.

1.3.5. Técnicas Complementares.

As análises químicas são efetuadas seguindo o método padrão de Scott; usando para o fósforo a determinação Gravimétrica do Molibdato Amônico, para o ferro, determinação volumétrica com solução 0.1 N de permanganato de potássio.

Para a determinação de água nos compostos, construímos um pequeno forno a resistência, totalmente isolado do ar; consiste de um recipiente de quartzo no qual se introduz gás inerte para evitar a oxidação do composto.

As determinações de grupo e estrutura cristalográfica das novas espécies sintetizadas serão realizadas pelo professor P.B. Moore, chefe do Departamento de Cristalografia da Universidade de Chicago que gentilmente ofereceu sua inestimável colaboração.

2. Cursos de Pós-Graduação

- (2,01) Métodos Matemáticos da Física I
Créditos: 4
- (2,05) Mecânica Quântica I
Créditos: 4
- (2,06) Mecânica Quântica II
Créditos: 4
- (2,09) Eletromagnetismo I
Créditos: 4
- (2,10) Eletromagnetismo II
Créditos: 4
- (2,11) Instrumentos e Métodos de Física I
Créditos: 4
- (2,12) Instrumentos e Métodos de Física II
Créditos: 4
- (2,23) Introdução à Física do Estado Sólido I
Créditos: 4
- (2,24) Introdução à Física do Estado Sólido II
Créditos: 4



2.1 Assunto Principal

(2,45) Trabalhos de Laboratório

Estágio realizado no laboratório de Mössbauer sob a supervisão do orientador - Crédito: 3

(3,45) Métodos de Estudo do Magnetismo de Metais e Ligas I

Introdução ao Estudo da Estrutura Eletrônica dos sistemas Meta

licos - Magnetismo de ligas e Compostos, Intermetálicos de Terras Raras - Susceptibilidade Estática do Gás de Eletrons - Medidas de Susceptibilidades Magnéticas - Créditos: 3

(3,46) Métodos de Estudo do Magnetismo de Metais e Ligas II

Interação Hiperfina em Metais - Medidas dos Campos Hiperfinos - Susceptibilidade Dinâmica - Técnicas de Ressonância Magnética - Mecanismo de Relaxação em Terras Raras. - Créditos: 3

(3,12) Tópicos de Física do Estado Sólido II

Efeito Mössbauer - Introdução - Captura ressonante de fons - Emissão sem recuo de raios gama - Métodos experimentais - Interações hiperfinas do Efeito Mössbauer - Deslocamento isomérico - Interação quadrupolar - Interações magnéticas - Aplicações à estrutura molecular - Aplicações aos fenômenos de magnetismo. - Créditos: 3

2.2. Assuntos Complementares

(3,11) Tópicos de Física do Estado Sólido I

Teoria dos Espectros Atômicos: Aproximação de campo central; Funções de Slater; operador de repulsão coulombiana entre pares de Eletrons; interação spin-órbita - Teoria dos Grupos: definições e teoremas básicos; representações; ligações com a Mecânica Quântica - Teoria do Campo Cristalino: Formalismo; Campos fortes, fracos e intermediários; funções de onda e níveis de energia de eletrons em Campos Cristalinos; Séries spectroquímicas - Ressonância paramagnética eletrônica; Efeito Zeeman; interações hiperfinas e quadrupolares; Hamiltoniano de spin; Cálculo dos parâmetros do Hamiltoniano de spin utilizando as funções de onda do campo cristalino; teoria de perturbações

no Hamiltoniano de Spin; dependência angular dos parâmetros do Hamiltoniano de spin; interação quadrupolar forte; interpretação de espectros de RPE. - Créditos: 4

(3,47) Tópicos de Espectroscopia Ótica

Revisão da Teoria de Grupos - Aproximações utilizadas no cálculo dos níveis de energia moleculares: método CI, método LCAO MO - Espectros óticos - Probabilidades de transição - Transições d-d - Matrizes de energia - Exemplos de interpretação de espectros óticos - Parte experimental. Créditos: 4

Nota: As séries com três algarismos que antecedem as disciplinas correspondem ao Catálogo dos Cursos de Pós-Graduação de 1972.

3.2

Vivianita $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8$

- 3.2.1) The Structure of Vivianita and Symplectite
H. Mori and T. Ito
Acta Cryst. 3 1 (1950) X-Struct.
- 3.2.2) The $\text{Fe}_3^2(\text{H}_2\text{O})_n(\text{PO}_4)_2$ Homologous Series:
Crystal-Chemical Relationship and Oxidized
Equivalents
P.B. Moore
Amer. Min. 56 1 (1971) Cryst.
- 3.2.3) Magnetic Structure of Vivianite
R. Kleinberg
S. Chem. Phys. 51 2279 (1969) magnet.
- 3.2.4) Mössbauer Study of magnetic Properties in
Ferrous Compounds
Kazuo Ono and Atsuko Ito
J. Physical Soc. Jap. 19 869 (1964) Mössb.
- 3.2.5) Determination of Spin Directions and
Electric Field Gradient Axes in Vivianite
by Polarized Recoil-Free Gamma Rays
U. Gonser and R.W. Grant
Phys. Stat. Sol. 21 331 (1967) Mössb.
- 3.2.6) Magnetic Behaviour of Vivianite
H.C. Meijer, J. Van den Handel and
E. Frikee
Physica 34 475 (1967) Magnet.
- 3.2.7) The Splitting of the Nuclear Magnetic
Resonance ions in Vivianite
W. Van der Lugt and N.J. Poulis
Physica 27 733 (1961) N.M.R.
- 3.2.8) The Mössbauer Spectra of several Inorganic
Iron Salts
Yoshimaza Takashima and S. Ohashi
Mössb.
- 3.2.9) Mössbauer Spectroscopy in the Study of
Fossils
E. Mattievich and J. Danon
Communication to the International Conference
on M.E. (Israel) August, 1972 Mössb.

- 3.2.10) The Polarized Optical Absorption Spectra of Tourmaline, Cordierite, Chloritoid and Vivianite: Ferrous - Ferric Electronic Interaction as a Source of Pleochroism
G. H. Faye, P. G. Manning and E.H. Nickel
Amer. Min. 53 1174 (1968) Optics
- 3.2.11) Unusual Phosphatic Material in the Sutton Hoo Ship Burial
H. Barker
Nature 166 348 (1950) Arg.
- 3.2.12) Mössbauer Quantitative Analysis Fe^{+3}/Fe^{+2} Ratios in some Phosphate and Oxide mixture possibilities and limitations.
A. Lerman, M. Stiller, E. Hermon
Earth and Planetary Science Lett. 3 409 (1968) Mössb.
- 3.2.13) The Mössbauer Spectra of Various Natural Minerals
Y. Takashima, S. Chashi
Bull. Chem. Soc. Jap. 41 88(1968) Mössb.
- 3.2.14) Vivianite Spin Flipping in One Site Only
Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 49 314 (1971) Mössb.

3.3. $Fe_3(PO_4)_2(H_2O)_6$

- 3.3.1) Phosphates Mineraux Nouveaux
A. Gautier
Bull. Soc. Chem. 9 905 (1893) Chem.

3.4. Ludlamita (B) $Fe_3(PO_4)_2(H_2O)_4$

- 3.4.1) Ludlamite from the Palermo Mine, North Groton, New Hampshire
C.W. Wolfe
Am. Mineralogist 34 94 (1949) Chrystal.

- 3.4.2) X-Ray Studies on Polymorphism
Maruzen, Tokio, 1950, p. 168
X-Struct.
- 3.4.3) T. Ito and H. Mori
Acta Cryst. 4 412 (1951)
X-Struct.
- 3.4.4) S.C. Abrahams
Rev. Sci. Instr. 33 913 (1962)
Neutron Diffract.
- 3.4.5) Crystal Structure of Paramagnetic
Ludlamite, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at 2980 K
S.C. Abrahams and J. L. Bernstein
Jour. Chemical Phys. 44 (6) 2223 (1966)
X-Struct.
- 3.4.6) Ferromagnetic and Crystal Structure
of Ludlamite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at 4.40K
S. C. Abrahams
Jour. Chem. Phys. 44 (6) 2230 (1966)
X-Struct.
- 3.4.7) Detection of Two Internal magnetic
Field in $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$
S. Chandra and G.R.Hoy
Phys. Letters 24A (7) 377 (1967)
Mössb.
- 3.4.8) Susceptibility Measurements on Single
Crystals of Ludlamite
H.C. Meijer, J.J.Giesen and J.Van Den Handel
Physica 38 227 (1968)
Magnet. Suscep.
- 3.4.9) The Weak Ferromagnetic Behaviour
of Ludlamite at Low Fieldstrengths
H.C. Meijer, J.J. Giesen and J.Van Den Handel
Physica 38 233 (1968)
Magnet.
- 3.4.10) Specific Heat of an Ising Linear-Chain
Crystal (Ludlamite)
H. Forstater, N.D.Love, J.N.Mc. Elearney
and G.J. Butterworth
Physical Rev. 1 (7) 3097 (1970)
Heat.

3.5. Phosphoferrite $(B)Fe_3(PO_4)_2(H_2O)_3$

3.5.1) Zur Kristallstruktur von Phosphoferrit
Flacksbart I.
Z. Kristallogr. 118 327 (1963)

X-Struct.

3.5.2) Morphology and Structure of Redingite
Acta. Cryst. 6 215 (1953)

X-Struct.

3.6. Monohidrato $Fe_3(PO_4)_2(H_2O)$

3.6.1) Debray
Ann. Chem. Phys. 61 437 (1861)

Chem.

3.7. Basic Iron Phosphates

3.7.1) The Dufrenite Problem
Clifford Frondel
Am. Miner. 34 513 (1949)

Miner.

3.7.2) Lipscombite, a new Synthetic Iron
Lazulite
Mohamed A. Gheith
Am. Miner. 38 612 (1953)

Miner.

3.7.3) Crystal Chemistry of the Basic Iron
Phosphates
P.B. Moore
Am. Miner. 55 135 (1970)

Chem.

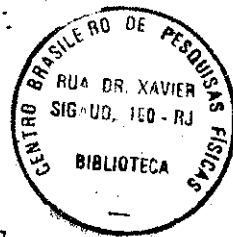
3.8. Others

3.6.1) Mössbauer Effect Metodology
Ed. I.J. Gruverman
Plenum Press, N.Y. 1 to 6 (1965-1970)

Mössb.

3.8.2) Mössbauer Spectroscopy in Mineralogy.
In Mössbauer Effect in Science and
Technology
A.G. Maddock
International Atomic Energy Agency,
Viena 1971

Mössb.



3.8.3) Applications of the Mössbauer Effect to
Mineralogy
Bancroft, Burns
Fifth Inter. Mineralogical Assoc. Meeting
Symposium I

Mössb.

3.8.4) Electric-Field Gradient Tensor in Ferrous
Compounds
R. Ingalls
Phys. Rev. 133 (A 787) (1964)

Mössb.

3.8.5) Chemical Application of Mössbauer
Spectroscopy
Ed. V.I. Goladanskii and R.H. Herber
Academic Press N.Y. (1968)

Mössb.

3.8.6) Structural Problems in Solid State
Chemistry
C.E. Johnson
Proceedings of the Conference on the
Application of the Mössbauer Effect
(Tihany, 1969)

Mössb.

3.8.7) Hydrothermal Growth
A.A. Ballman and R.A. Laudise

Hid.Synth.

3.8.8) Síntesis Hidrotérmica de Monocristales
R.A. Laudise y E.D. Kolb

Hid.Synth.

3.8.9) Mössbauer Study of Isomorphism in
Borates of Ludvigite and Vonsenite Series
T.V. Malisheva, A.N. Yamakov, S. Alexandrov
and V.V. Kurash
Proceeding of the Conference on the
Application of the Mössbauer Effect
(Tihany, 1960)

Mössb.

3.8.10) The Systems Ferric Oxide-Phosphoric
Acid- Water. A New Phosphate
Sydney Raymond Carter, N.H. Hartshorne
J. Chem. Soc. 123 2223 (1923)

Chem.

3.8.11) The Systems Ferrous Oxide-Phosphoric
Acid- Water and some of its Oxidation
Products.
Sydney Raymond Carter, N.H. Hartshorne
J. Chem. Soc. 363 (1926)

Chem.

3. Bibliografia3.1 Mössbauer in Fossils and Sediments

- 1) Mössbauer Spectroscopy in the Study of Fossils.
E. Mattievich and J. Danon
Communications to the International Conference
on M.E., Israel, Aug. 1972 Mössb.
- 2) Use of Mössbauer Spectroscopy in the Study of
Fossils.
E. Mattievich and J. Danon
Notas de Física, Vol. XVII 5 237 (1971) Mössb.
- 3) Iron Compounds in Lake Sediments
J.M.D. Coey and D.W. Schindler
Communications to the International Conference
on M.E., Israel, Aug. 1972 Mössb.
- 4) Isomorphous Replacement in the Kaolin Group of
Mineral
R.F. Youell
Nature, 181 (1958) Miner.
- 5) Magnesium-Iron Replacement in Clay Minerals in
Anoxic Marine Sediments
James I. Drewer
Science, 172, 1334 (1971) Miner.
- 6) Mössbauer Studies of Iron Sulphides
J.A. Morice, L.V.C. Rees and D.T. Rickard
J. Inorg. Nucl. Chem., 31 3797 (1969) Mössb.
- 7) Mössbauer Study of the Magnetic Structure
of Fe_7S_8
Lionel M. Levinson and D. Treves
J. Phys. Chem., Vol. 29 2227 (1968) Mössb.
- 8) Geochemistry
K. Rankama and Th. G. Sahama
University of Chicago Press (1954) Miner.
- 9) Geochemistry of Marine Sediments
E.G. Degens
Prentice Hall, N.Y., (1965) Geoch.
- 10) Role of Clay Mineral in the transportation
of Iron
Dorothy Carroll
Geoch. et Cosmoch. Acta 14 1 (1958) Geoch.