

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS  
BIBLIOTECA

ESTUDO DE EFEITOS DE HIDRATAÇÃO EM FERRICIANETOS ALCALINOS E  
ALCALINO-TERROSOS POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

TESE DE DOUTORADO

a ser defendida

por

PAULO HENRIQUE PORCHETO DOMINGUES

no

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

- 1975 -

95825

534.6352  
D 671

T 80  
D 671



	<u>Pág.</u>
Introdução -----	60
Cálculo da Probabilidade de Transição -----	61
Cálculo dos $P_n$ -----	65
Cálculo do Fator $f'(\theta, \phi)$ -----	66
Análise da Razão de Áreas -----	69
<u>CAPÍTULO V</u> - INFLUÊNCIA DO CAMPO CRISTALINO SOBRE OS NÍVEIS DE ENERGIA DOS ÍONS DE ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO -----	72
<u>CAPÍTULO VI</u> - GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO -----	85
Simetria Axial -----	90
<u>CAPÍTULO VII</u> - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS -----	98
Generalidades -----	98
Ferricianetos Alcalinos -----	101
- Resultados em Solução Congelada de Glicerina -----	101
- Resultados em Policristais -----	107
- Ferricianeto de Lítio - $Li_3Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O$ -----	109
- Ferricianeto de Sódio - $Na_3Fe(CN)_6 \cdot H_2O$ -----	113
- Ferricianeto de Potássio - $K_3Fe(CN)_6$ -----	117
- Ferricianeto de Césio - $Cs_3Fe(CN)_6$ -----	117
- Análise dos Ferricianetos Alcalinos em Forma Policris- talina -----	119
Ferricianetos Alcalino-Terrosos -----	123
- Ferricianeto de Magnésio - $Mg_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ -----	127
- Ferricianeto de Cálcio - $Ca_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ -----	131
- Ferricianeto de Estrôncio - $Sr_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ -----	133
- Ferricianeto de Bário - $Ba_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ -----	136
REFERÊNCIAS -----	141

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Jacques A. Danon, Orientador desta Tese, a quem devo o aprendizado do método de trabalho em Física, os meus maiores agradecimentos pelo incentivo e entusiasmo que sempre demonstrou em relação ao meu trabalho.

Aos Profs. Celso S. Müller, Rubens T. Carrilho, Durvaldo Gonçalves e Eugenio R. Marins, a quem devo os conhecimentos adquiridos até agora na área de Instrumentação Científica, os meus agradecimentos pela paciência e interesse que sempre demonstraram na solução dos problemas por mim a eles apresentados e que muito influenciaram na minha formação profissional.

Ao Prof. Fernando de Souza Barros agradeço o apoio, compreensão e incentivo que sempre me deu e que possibilitaram a conclusão deste trabalho, principalmente na época crítica da minha vida em que tive de deixar o Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

Agradeço ainda às seguintes pessoas e instituições:

- Rosa Scorzelli e Leonor de Almeida pela paciente preparação dos primeiros ferricianetos deste trabalho.

- Alfredo Ventura e Rubens Pinto pela eficiência com que resolveram os problemas eletrônicos do instrumental de Efeito Mössbauer.

- Lothar Bergter da PUC RGS e Lucia Pires do IME, pelos dados de análise térmica.

- À Helena de Souza Ciccarino pelo carinho e dedicação com que datilografou este trabalho.

- À CAPES/Fundação Ford pela bolsa de Pós-Graduação oferecida, o que permitiu minha vinda para o Rio de Janeiro e a execução deste trabalho.

- Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas que me acolheu e propiciou minha formação científica básica.

- Ao Instituto de Física da UFRJ que me acolheu numa hora difícil, pelo apoio que me deu e vem dando na realização da minha atividade profissional.

Finalmente, um agradecimento todo especial aos colegas que me incentivaram e ajudaram ao longo deste período, e que por serem muitos não poderia citá-los nominalmente.

R E S U M O

O presente trabalho refere-se aos efeitos de hidratação em ferricianetos alcalinos e alcalino-terrosos por técnicas de efeito Mössbauer. Mostrou-se que o valor da interação quadripolar nestes compostos, principalmente os alcalino-terrosos, é fortemente dependente do número de moléculas de água de cristalização. Obtivemos indicações que a perda de moléculas de água não é contínua e ocorre de forma bem definida para cada uma das substâncias estudadas sendo que a cada hidrato formado corresponde um espectro Mössbauer bem definido dando uma indicação clara de que ocorrem transições de fase locais, pois pode ocorrer o aparecimento de vários hidratos na mesma substância simultaneamente, indicando que esta transição de fase não é um efeito coletivo e propôs-se um modelo para explicar esses fenômenos.

Fez-se também estudos dos ferricianetos alcalinos em solução congelada de água e glicerina. Os resultados obtidos foram analisados baseados no fato de que o octaédro  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  não pode existir na forma de um octaédro regular e sofre uma distorção axial devido ao efeito Jahn-Teller. Para tanto, desenvolvemos uma expressão para o campo cristalino em função de um parâmetro de distorção e mostramos que a única distorção compatível com a condição de energia mínima é uma alongação axial (Cap. V). Este resultado é compatível

vel também com outro, desenvolvido por nós para o gradiente de campo elétrico (Cap. VI), no qual propomos um modelo, partindo de primeiros princípios, para o gradiente de campo elétrico em complexos "low-spin" apresentando simetria axial, e com o modelo proposto por Flinn e Ruby que relaciona uma assimetria definida nas linhas de absorção ressonante de interação quadripolar pura ao modo pelo qual o octaédro é distorcido axialmente (Cap. IV).

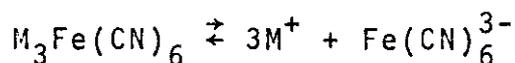
Finalmente, é proposto (Cap. II) um processo de substituição do analisador multicanal por minicomputadores para registrar dados em experimentos de efeito Mössbauer com grandes vantagens tanto do ponto de vista operacional e funcional como do ponto de vista econômico pois um minicomputador, que custa o preço de um multicanal, além de poder controlar vários espectrômetros simultaneamente, pode ainda efetuar o processamento dos dados. A interface básica para controlar espectrômetros Mössbauer é descrita com detalhes no Cap. II.

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

O presente trabalho refere-se basicamente ao estudo por técnicas de efeito Mössbauer da ação de campos cristalinos sobre núcleos de  $^{57}\text{Fe}$  localizados em complexos de ferricianetos de metal alcalino ( $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ) e alcalino-terroso ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ). Este estudo visa esclarecer alguns mecanismos de interação do tipo elétrico nestas substâncias como ponto de partida para estudos mais detalhados e aprofundados, pois praticamente nenhum estudo foi realizado sobre o assunto e, por isso, na maioria dos aspectos abordados este trabalho é único, principalmente no que se refere a soluções congeladas e ferricianetos alcalino-terrosos.

Os ferricianetos pertencem à classe dos chamados cristais covalentes para os quais, ao contrário dos cristais iônicos, a teoria do campo cristalino não se aplica muito bem e sua extensão natural, a teoria do campo ligante, apresenta uma série de dificuldades. Os ferricianetos apresentam uma estrutura básica constituída de um átomo de ferro no estado de valência  $3+$  cercado por seis moléculas de cianetos  $(\text{CN})^-$  formando um octaédro. A ligação entre o ferro e os cianetos é tão forte que o octaédro permanece formado mesmo em solução de forma que podemos escrever para o ferricianeto do tipo  $\text{M}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , por exemplo, a expressão



O único composto do grupo que, devido principalmente a sua estabilidade, tem sido exaustivamente estudado, principalmente por técnicas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), susceptibilidade magnética e efeito Mössbauer é o ferricianeto de potássio<sup>(1,2,3)</sup>,  $K_3Fe(CN)_6$ . Entretanto, os modelos formulados até agora para este composto não conseguem satisfazer aos resultados obtidos pelos três tipos de espectroscopia simultaneamente. Esta ineficiência talvez se deva a uma transição de fase que ocorra à temperatura de  $130^{\circ}K$  ou a uma variação contínua do campo cristalino com  $T$ <sup>(3a)</sup> e que não permite que um modelo único, que cubra todas as temperaturas desde temperatura ambiente ( $300^{\circ}K$ ) até temperatura de hélio líquido ( $4,2K$ ) ou mesmo abaixo, seja verificado, ou talvez se deva mesmo à ineficiência do tratamento da molécula por teoria do campo cristalino (campo ligante) visto que todas estas espectroscopias utilizam este método de tratamento. Enfim, além do ferricianeto de potássio, cuja questão ainda está aberta, nada mais existe a respeito dos outros ferricianetos além da constatação para os de metal alcalino de que o efeito Mössbauer ocorre apresentando interação quadripolar e que o seu valor varia com a mudança do cátion  $M^{+}$ <sup>(4)</sup>. Alguns ferricianetos de alcalino-terrosos nem sequer foram medidos. O problema está de tal ordem aberto que nem estruturas de raios-X dispõe-se para os ferricianetos alcalino-terrosos e para os alcalinos, somente dispomos da estrutura de raios-X detalhada para o  $K_3Fe(CN)_6$ <sup>(5)</sup>.

O nosso ponto de vista é que a solução para o ferricianeto de potássio e daí, por extensão, para todos os ferricianetos somente poderá advir de um estudo coletivo e sistemático de suas proprieda -

des do qual o ferricianeto de potássio é um caso particular. Uma vez conhecidos estes mecanismos o problema pode ser grandemente simplificado. Os nossos resultados indicam que existem propriedades nos outros ferricianetos e que não ocorrem no ferricianeto de potássio, e que este pode ser colocado como um caso particular dentro do comportamento geral.

O nosso trabalho não pretende esgotar o assunto, e antes, pelo contrário, devido à vastidão do assunto representa um mínimo do que pode ser feito nesta área pois como já dissemos o campo está completamente inexplorado e apresenta excelentes perspectivas. Ele se baseia no estudo comparativo do valor da interação quadripolar em compostos do tipo  $M_3Fe(CN)_6 \cdot nH_2O$  e  $M_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$  em função da substituição dos ligantes  $M^+$  e  $M^{2+}$  e da variação do número de águas de hidratação. Fez-se também um estudo paralelo e complementar dos ferricianetos em solução congelada de glicerina e água. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no Cap. VII.

### O Efeito Mössbauer

O efeito Mössbauer, uma técnica espectroscópica de alta resolução consiste na emissão e absorção sem recuo (por núcleos atômicos diferentes) de radiação gama. Ele foi descoberto em 1957 por R.L. Mössbauer durante os seus estudos de pós-graduação<sup>(6)</sup>. Atualmente o efeito Mössbauer constitui-se numa poderosa ferramenta para o estudo de problemas de Física do Estado Sólido e Física Molecular sendo uma técnica complementar às técnicas mais tradicionais como ressonância magnética, susceptibilidade magnética, etc..

Sua mecânica é a seguinte: Quando um núcleo atômico no seu estado excitado ( $E_e$ ) sofre uma transição isomérica para o estado fundamental ( $E_g$ ) com a emissão de um fóton (raio gama) de energia  $E_\gamma$ , o núcleo emissor, para satisfazer aos princípios de conservação do momento linear e da energia, deve recuar com uma energia  $E_R$ . Esta energia de recuo será devida ao momentum linear que o núcleo adquire quando emite o gama e que é igual em módulo mas de direção oposta ao do fóton. Podemos escrever

$$Mv = E_\gamma/c \quad \text{donde} \quad v = E_\gamma/Mc.$$

Como  $E_R = Mv^2/2$  vem

$$E_R = E_\gamma^2/2Mc^2$$

onde  $c$  é a velocidade da luz.

Em termos de conservação da energia, podemos escrever

$$E_e = E_g + E_\gamma + E_R$$

donde

$$E_\gamma = (E_e - E_g) - E_R = E_0 - E_R \quad (\text{I.1})$$

$E_0 = E_e - E_g$  é a energia da transição. Para que haja absorção ressonante é necessário que a radiação incidente sobre um núcleo igual tenha energia suficiente para excitá-lo do estado fundamental para o mesmo estado excitado e ainda compensar o seu recuo. Desta forma a energia da radiação deverá ser tal que

$$E_\gamma = (E_0 + E_R) \quad (\text{I.2})$$

Comparando-se as Eqs. (1) e (2) notamos que os núcleos emissor e absorvedor estão fora de ressonância por uma energia  $2E_R$ . Portanto, para que ocorra a ressonância devemos encontrar um meio de compensar este valor  $\Delta E = 2E_R$ .

Devido ao princípio da incerteza entre tempo e energia, a energia da radiação gama não é exatamente  $E_\gamma$  mas sofre uma dispersão em torno do valor de  $E_\gamma$  médio, dando uma linha de emissão cujo perfil é descrito pela largura  $\Gamma$  e segue uma distribuição de Lorentz. Temos então

$$\Gamma \cdot \tau \geq \hbar$$

ou, pondo-se  $\tau = t_{1/2}/0,693$  onde  $t_{1/2}$  é a meia-vida do estado excitado

$$\Gamma \cdot t_{1/2} \geq 0,693 \hbar$$

Para o caso do  $^{57}\text{Fe}$ , por exemplo,  $t_{1/2} \approx 10^{-7}$  s que dá uma largura natural de  $4,67 \cdot 10^{-9}$  eV que é muito menor do que a energia de recuo ( $\approx 2 \cdot 10^{-3}$  eV). Vemos pois que não poderá ocorrer uma absorção ressonante pois não ocorre superposição entre as linhas de emissão e absorção. Este caso está descrito na Fig. (I.1a). Para que possa haver ressonância é necessário que ocorra uma superposição, ao menos parcial, das duas linhas. Esta superposição pode ser obtida de duas formas. A primeira utiliza o movimento térmico dos átomos (efeito Doppler) para provocar um alargamento nas linhas de absorção e emissão e assim obter a sua superposição, isto é, a ressonância será tanto mais facilitada quanto mais quentes estiverem a fonte radioativa e o absorvedor, Fig. (I.1b); a segunda maneira utiliza movimen

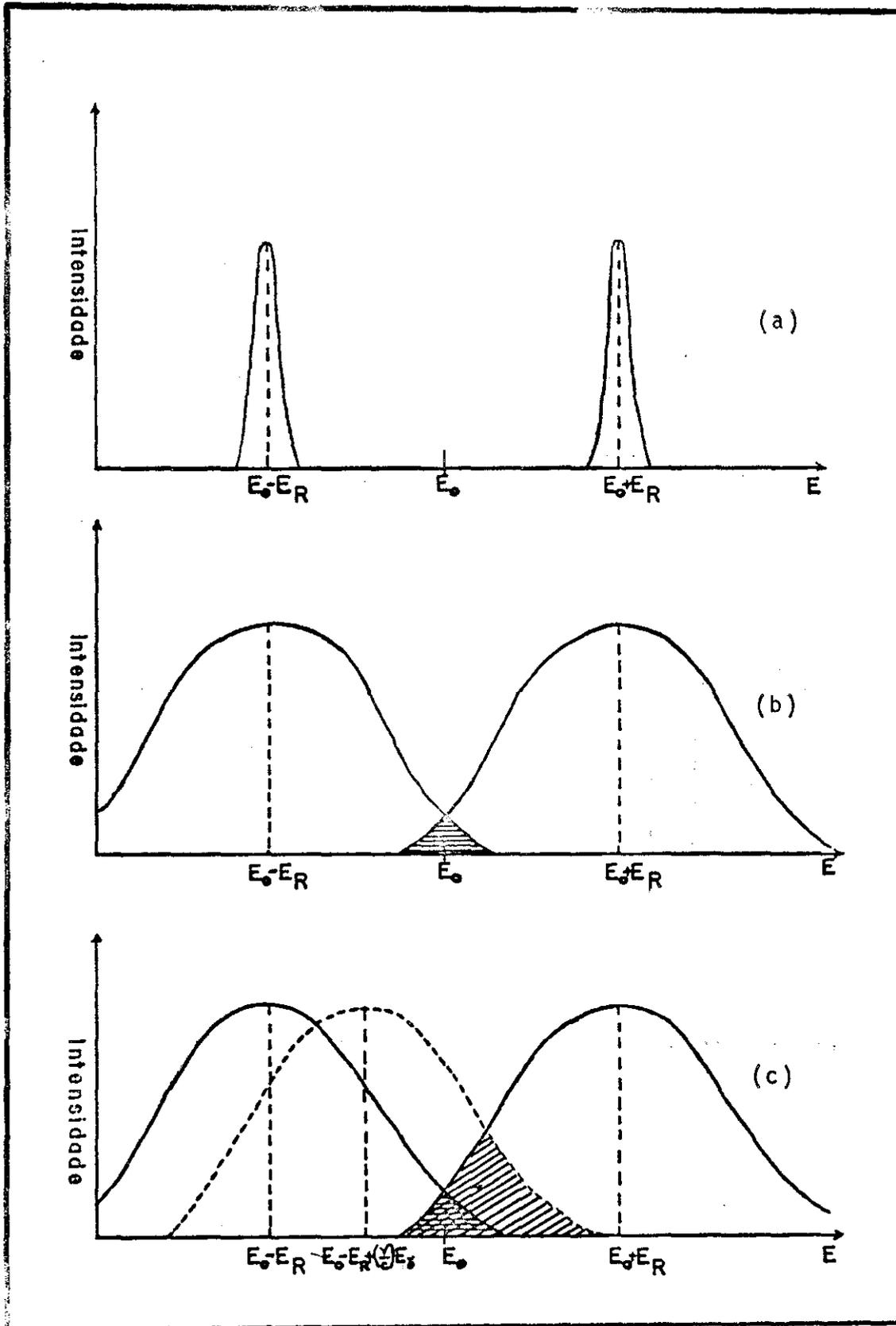


FIG. I.1

tos mecânicos para provocar um deslocamento do centro (valor médio) das linhas de emissão e absorção sem provocar o seu alargamento. Am bos os métodos utilizam o efeito Doppler que nos diz que quando uma fonte de radiação eletromagnética se move em relação a um observa- dor (núcleo absorvedor), sua energia sofre um acréscimo ou decrê- scimo de  $\Delta E = (v/c)E_\gamma$  no seu valor conforme o núcleo emissor esteja se aproximando ou se afastando do observador com velocidade  $v$ . Es- tes casos estão mostrados na Fig. (I.1c) para o caso em que a fonte está se aproximando do absorvedor com velocidade  $v$ .

Mössbauer quando realizava seus estudos de absorção resso- nante com a radiação de 129 KeV do  $^{191}\text{Ir}$  em Ir metálico observou justamente o contrário, que a absorção ressonante aumentava quando a temperatura diminuía, e que, ao contrário do que a teoria predi- zia para a energia de recuo, ele necessitava somente de alguns mm/s para obter um espectro de absorção cuja largura era aproximadamente o dobro da largura natural da linha.

Para explicar este fenômeno, Mössbauer baseou-se no traba- lho de W.E.Lamb<sup>(7)</sup> sobre captura de neutrons por átomos num cristal e propôs que quando o núcleo emissor (e absorvedor) estão ligados a uma rede cristalina (sólido), devido às forças elásticas que mantêm o átomo preso à rede pode acontecer que, se a energia da radiação for suficientemente fraca em relação a essas forças elásticas, a emis- são de radiação gama ocorra sem o recuo do núcleo emissor (ou absor- vedor). O momentum neste caso seria transferido ao cristal que recu- aria como um todo. Entretanto, como a massa do cristal é muito mai- or que a massa do núcleo emissor o cristal se deslocará com veloci-

dade desprezível, e teremos

$$E_R = 0 \quad \text{e} \quad E_\gamma = E_0$$

Do ponto de vista da Mecânica Quântica isto significa dizer que existe uma probabilidade diferente de zero de que este processo ocorra sem que haja variação da energia do sólido. Mössbauer interpretou os seus resultados em termos destas transições chamadas "zero phonon" e obteve sucesso, abrindo um novo campo de espectroscopia.

Supondo negligível a interação entre as forças nucleares e o sólido, podemos escrever a função de onda do sistema como o produto de uma função nuclear e uma função do sólido. A equação de Schrödinger para o sólido fica então

$$H u_n = \epsilon_n u_n$$

onde os  $u_n$  representam um conjunto completo ortonormal de autofunções de  $H$  que descrevem os estados estacionários do sólido. Supondo que o núcleo antes da emissão esteja no estado estacionário inicial  $\psi_i = u_i$ , após a emissão ele passará a um estado final  $\psi_f$  que não será mais uma autofunção de  $H$ . Expandindo-se  $\psi_f$  em termos do conjunto  $u_n$ , podemos escrever

$$\psi_f = \sum_n a_n u_n \quad (1.3)$$

onde os  $a_n$  são coeficientes definidos como

$$a_n = \int_0^\Gamma u_n \psi_f d^3x .$$

As funções  $\phi_i$  e  $\phi_f$  que descrevem o estado do sólido antes e após a emissão da radiação podem ser expandidas como uma combinação linear de ondas planas

$$\psi_i = \sum_k c_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} = u_i$$

$$\psi_f = \sum_k c_k e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{x}} = e^{-i\vec{k}_0 \cdot \vec{x}} u_i$$

onde  $\hbar \vec{k}$  e  $\hbar(\vec{k} - \vec{k}_0)$  são os momenta lineares do núcleo antes e depois da emissão respectivamente e  $\hbar \vec{k}_0$  é o momentum linear do fóton emitido. A probabilidade de que a emissão ocorra sem recuo será dada pelo coeficiente  $|a_i|^2$  que dá a probabilidade que o núcleo permaneça no mesmo estado inicial após emitir a radiação gama.

$$|a_i|^2 = \left| \int u_i^* \psi_f d^3x \right|^2 = \left| \int u_i^*(x) e^{-i\vec{k}_0 \cdot \vec{x}} u_i(x) d^3x \right|^2$$

Na aproximação em que supomos que os átomos descrevem movimentos harmônicos simples, a transição "zero phonon" pode ser escrita como

$$f_0 = \left| \int_{-\infty}^{\infty} u_0^*(x) e^{-i\vec{k}_0 \cdot \vec{x}} u_0(x) dx \right|^2 = \exp \left\{ -\frac{k_0^2 \hbar}{2M\omega} \right\} \quad (I.4)$$

onde  $u_0(x) = (M\omega/\pi\hbar)^{1/4} \exp \{-(M\omega/2\hbar) x^2\}$

Como para um oscilador harmônico, a energia potencial  $M\omega^2 \langle x^2 \rangle / 2 = E_n / 2 = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) / 2$ , resulta, para  $n = 0$

$$2M\omega \langle x^2 \rangle = \hbar \quad \text{ou} \quad \langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2M\omega}$$

Substituindo-se este valor na Eq. (4), obtemos

$$f_0 = \exp \left\{ -k_0^2 \langle x^2 \rangle \right\} \quad (I.5)$$

que é o chamado fator  $f$  que mede a probabilidade de um processo de emissão de radiação gama ocorrer sem recuo.

Vemos pois que o fator  $f$  depende basicamente de dois termos: um nuclear, a energia da radiação gama, e o outro cristalino, o deslocamento quadrático médio  $\langle x^2 \rangle$  da sua posição de equilíbrio.  $\langle x^2 \rangle$  é função das constantes do reticulado e da temperatura. Da análise da Eq. (5) verificamos que para a ocorrência do efeito Mössbauer existe um certo compromisso entre a energia da radiação gama emitida por um lado e a rigidez do reticulado e a sua temperatura por outro lado, que faz com que para a maioria dos núcleos capazes de produzir efeito Mössbauer este somente seja observado baixando-se a temperatura da fonte e absorvedor até a temperatura de 4,2K.

## CAPÍTULO II

### INSTRUMENTAÇÃO E TÉCNICAS

O efeito Mössbauer como foi dito consiste na emissão e absorção de radiação gama por núcleos diferentes sem que eles recuem. Este efeito é chamado também de ressonância fluorescente de radiação gama. Esta ressonância (como qualquer outro tipo de ressonância) somente pode ser detectada se fizermos o sistema entrar e sair de ressonância e então, através de equipamento apropriado, podemos determinar a sua forma.

Como a probabilidade de excitação  $W(E)$  em função da energia  $E$  é uma Lorentziana descrita pela relação de Breit-Wigner

$$W(E) = \frac{\Gamma^2/4}{(E-E_0)^2 + \Gamma^2/4}$$

onde  $E$  varia em torno do valor  $E_0$  da transição cuja largura natural é  $\Gamma$ ; é necessário pois para se observar o perfil da ressonância que se varie a energia da radiação incidente  $E$  de forma que ela varra uma região tal que  $W(E_{\max}) \approx W(E_{\min}) \approx 0$ . Isto se consegue através do efeito Doppler pelo qual a radiação gama tem a sua energia aumentada ou diminuída conforme o núcleo emissor esteja se aproximando ou afastando do núcleo absorvedor com velocidade  $v$ . A relação entre velocidade e energia é dada pela relação

$$\Delta E/E_\gamma = v/c \quad (II.1)$$

onde  $\Delta E$  é a variação de energia que se obtém na radiação gama quando a fonte se move com velocidade  $v$  em relação ao absorvedor;  $c$  é a velocidade da luz e  $E_\gamma$  é a energia da transição nuclear.

O problema principal da instrumentação em efeito Mössbauer consiste em se obter sistemas onde a Eq. (II.1) seja conhecida, ou seja, sistemas onde se pode determinar a velocidade relativa da fonte com precisão.

O sistema adotado quase universalmente para tal fim é que foi também usado por nós é o sistema de aceleração constante, no qual a fonte se move com aceleração constante em relação ao absorvedor num movimento periódico fazendo desta forma que a velocidade da fonte seja uma função linear do tempo. Este sistema, fundamentalmente, utiliza o princípio de funcionamento do auto-falante, do qual somente temos as bobinas (duas) e a suspensão, como fonte de efeito Doppler e funciona da seguinte forma: joga-se uma tensão na forma de uma onda triangular ou dente de serra numa das bobinas do auto-falante descrito acima. O efeito desta tensão será o movimentar as bobinas num movimento parabólico pois a força magnética que agirá sobre as bobinas será

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

onde  $i(t) = k \int v(t) dt$  é proporcional à integral do sinal de entrada  $v(t)$ .

Na segunda bobina (bobina sensora) é induzida uma força eletromotriz (Lei de Faraday) que será proporcional à derivada do movimento e, portanto, proporcional à velocidade real com que o sistema se movimenta. Este sinal é então comparado com o sinal de en -

trada e a sua diferença é jogada novamente na bobina motora para corrigir as distorções harmônicas que ocorrerão pois o movimento parabólico não é o movimento natural e torna-se necessário forçar o sistema a incluir harmônicos de ordem superior a fim de descrever o movimento desejado. Este processo de corrigir continuamente o sinal de entrada para forçar o sistema a executar o movimento desejado é chamado de realimentação negativa. No presente trabalho foram usados dois tipos de excitação: onda triangular e rampa (dente de serra).

O espectrômetro usado nos nossos experimentos foi o do tipo convencional consistindo de um sistema de aquisição de dados e um sistema de modulação de energia.

#### Sistema de Modulação da Energia da Radiação Gama

O sistema usado para modular a energia da radiação gama consta basicamente de três partes: o gerador de função, o amplificador de potência e o transdutor de velocidade.

No sistema que trabalha com onda triangular, o gerador de função recebe uma onda retangular que conformada amplificada e integrada eletronicamente gerando desta forma uma onda triangular que vai então a um amplificador de potência cuja finalidade é fornecer muita corrente de forma que as distorções harmônicas do movimento real de tectadas na bobina sensora possam ser corrigidas eficientemente. Esta onda triangular é então jogada na bobina motora do transdutor de velocidade e teremos então a velocidade desejada

$$v = v(t) = at$$

O esquema simplificado da eletrônica desta parte é mostrado na Fig.

(II.1). O transdutor de velocidade usado neste trabalho é descrito esquematicamente na Fig. (II.2). Na Fig. (II.3) mostramos a tensão  $v(t)$  nas diversas fases do circuito da Fig. (II.1) tanto para onda triangular, Fig. (II.3a), como para rampa, Fig. (II.3b).

Este tipo de movimento (onda triangular) é o mais simples e gera um espectro de energias que é simétrico em relação ao ponto central pois quando ocorre a inversão na onda retangular ocorre também uma inversão na velocidade. Na primeira metade do ciclo a velocidade vai de um valor máximo negativo a um valor máximo positivo passando pelo zero e na segunda metade do ciclo a velocidade vai de um valor máximo positivo a um valor máximo negativo passando de volta pelo zero. Devemos, para evitar perdas, somar então as duas metades do espectro para obtermos um espectro com mais contagens. Esta soma pode ser feita de duas formas: manualmente (por programa de computador p.ex.) ou eletronicamente pela alteração dos mecanismos de armazenagem sequencial dos dados no multicanal. A soma eletrônica, entretanto, pode apresentar problemas devido à inércia do transdutor ou a algum problema mecânico como problemas de contragem ou roçamento que faz com que a resposta do sistema à excitação seja um pouco retardada e, se fizermos a soma eletronicamente neste caso ocorrerá um alargamento das linhas de absorção. Nestes casos a soma por programa ou manual é mais eficiente.

O sistema de utilização de onda triangular (ou onda simétrica no caso mais geral) apresenta uma grande vantagem que é a correção de efeitos geométricos pois a taxa de radiação que chega ao detector depende do inverso do quadrado da distância entre a fonte e

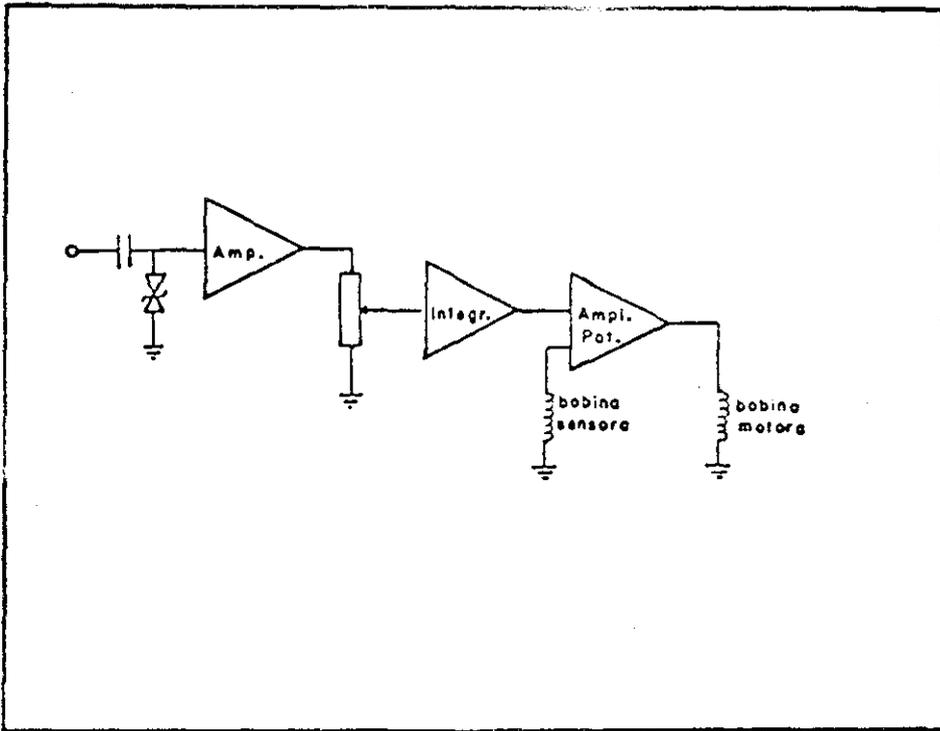


FIG. II 1

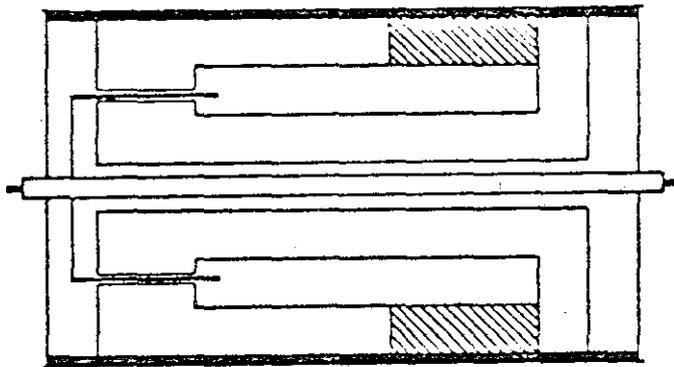


FIG. II 2

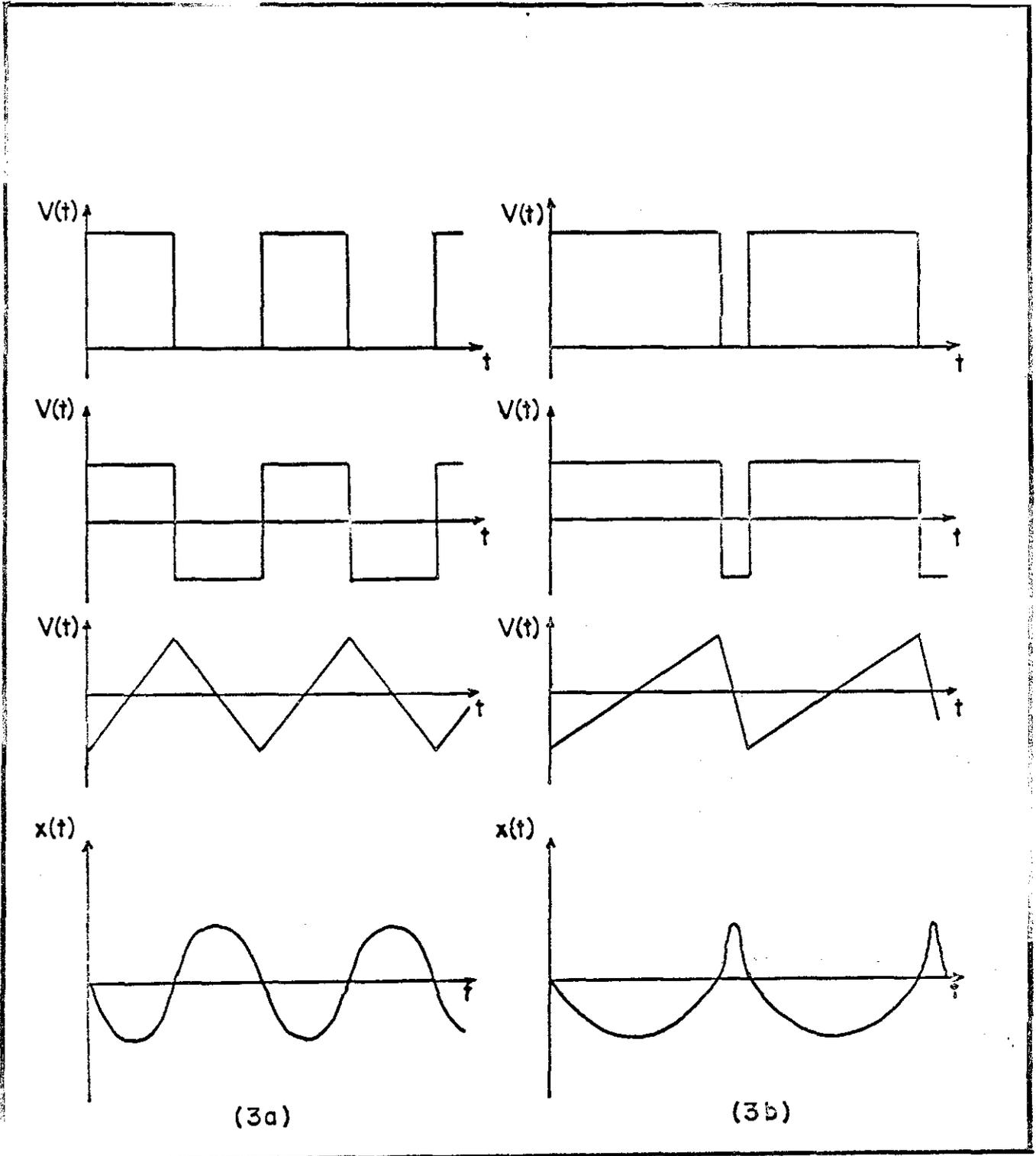


FIG. II.3

o detector. Como a fonte descreve movimento parabólico simétrico em relação ao ponto de equilíbrio, numa espécie de movimento harmônico, ora a fonte estará mais próxima do detector, ora mais afastada, fazendo com que aos espectros seja superposta uma parábola com concavidade de acordo com a posição relativa da fonte. Desta forma, ao somarmos as duas metades este efeito é anulado e a linha de base passa a ser uma reta.

A outra forma que usamos para excitar o transdutor foi através de um dente de serra. Neste caso, o espectro é único e podemos aproveitar totalmente o espaço de memória reservado para a acumulação de dados melhorando a resolução em energia por um fator de dois em relação ao sistema operado a onda triangular. Neste caso os efeitos de geometria aparecem e o efeito da parábola deve ser corrigido por intermédio de um procedimento de ajuste do espectro por mêtodos de mínimos quadrados o qual fornecerá então os parâmetros da parábola cujo efeito poderá, então, ser descontado.

### Sistema de Aquisição de Dados

O sistema de aquisição de dados utilizados nos nossos experimentos consta de um contador proporcional contendo criptônio com 3% de CO<sub>2</sub> que garante uma longa vida ao tubo, um prê-amplificador, um monocanal, um amplificador e um analisador multicanal. Este equipamento é convencional e é o sistema mínimo usado em qualquer sistema de detecção de radiação, e por isso não há necessidade de maiores esclarecimentos quanto ao seu funcionamento.

A radiação de 14,4 KeV proveniente da fonte de <sup>57</sup>Co é se-

lecionada ajustando-se a janela do analisador monocanal convenientemente de forma a eliminar qualquer outro tipo de radiação que chegue ao amplificador.

O analisador multicanal funciona aqui como acumulador de dados e controlador do sistema de modulador de energia da radiação gama. Ele trabalha no regime chamado "time mode" no qual os dados são acumulados durante um certo intervalo de tempo conveniente e pré-determinado num dado canal. Após este intervalo de tempo os dados são armazenados na memória correspondente e o multicanal reinicia a acumulação de dados que após o mesmo intervalo de tempo anterior serão armazenados na memória ou canal seguinte, e assim sucessivamente. A base de tempo para o sequenciamento da abertura dos canais é fornecida por um oscilador de quartzo que geralmente está incluído dentro do multicanal. Esta base de tempo é ajustada de forma que a frequência de varredura da memória coincida com a frequência de ressonância do transdutor. A varredura do multicanal deve ser sincronizada com o movimento do transdutor de tal forma que a velocidade máxima negativa da fonte corresponda ao canal de número zero. Este sincronismo é obtido por duas formas diferentes, conforme estejamos trabalhando com onda triangular ou dente de serra. Quando trabalhamos com onda triangular, o sinal de sincronismo é retirado do "fli-flop" que divide a memória utilizada em duas partes. Este sinal corresponderá, portanto, à onda retangular descrita no item anterior. Ela será negativa quando o canal endereçado estiver na primeira metade da memória e positiva quando o canal endereçado estiver na segunda metade da memória. No caso de trabalharmos com on-

da dente de serra (rampa) o procedimento para se obter o sincronismo é um pouco mais complicado pois o gerador de função deve fornecer o pulso que dará início ao sequenciamento automático do multicanal. O multicanal descreverá neste caso somente um ciclo completo. Enquanto os canais estiverem sendo avançados, a onda retangular de sincronismo ou uma fonte externa estará fornecendo uma onda dente de serra ao transdutor. Quando o último canal da memória disponível for atingido, ocorrerá um pulso de "overflow" que fará com que a tensão fornecida ao transdutor volte ao seu valor inicial. Como o transdutor, por razões eletromecânicas, não responde instantaneamente ao comando de retorno à origem, o pulso para o reinício do avanço sequencial é retardado durante um intervalo de tempo necessário para o sistema voltar às condições iniciais. Este retrocesso do transdutor é chamado "flyback" enquanto que o sinal gerado pelo pulso de "overflow" e que retarda o reinício do ciclo é chamado de pulso inibidor. Quando o pulso inibidor desaparece aparece um pulso de comando para o reinício do ciclo. Na Fig. II.4 mostramos o diagrama de blocos de um sistema convencional de espectroscopia Mössbauer.

A utilização de um multicanal como elemento para armazenar dados e controlar o movimento do transdutor é prática mas não é o mais eficiente. Atualmente, com o advento dos minicomputadores, estão sendo desenvolvidas interfaces que estão substituindo os multicanais com grandes vantagens como por exemplo: o custo de um minicomputador é menor do que o de um multicanal e podemos com um minicomputador controlar vários espectrômetros simultaneamente e ao

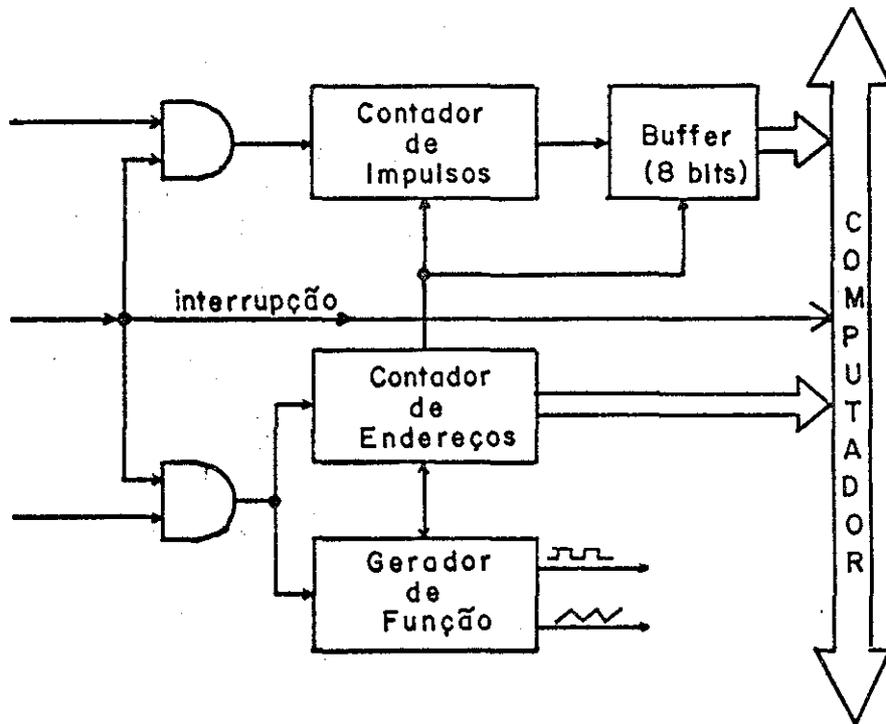


FIG. II.5

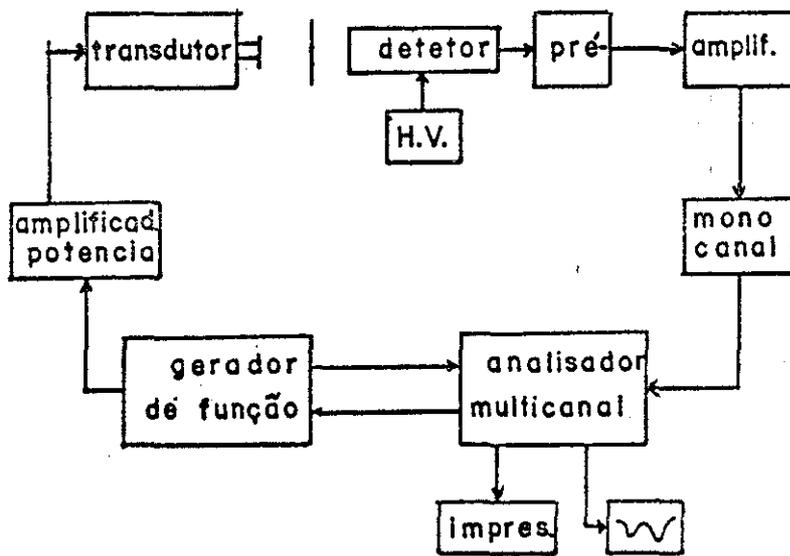


FIG. II.4

mesmo tempo efetuar o tratamento dos dados enquanto que o analisador multicanal, além de ser um instrumento muito geral, permite o controle de apenas um espectrômetro por analisador. Os multicanais estão se tornando obsoletos e várias das grandes companhias fabricantes de tais aparelhos o estão colocando fora de linha de produção.

Existe um sistema desenvolvido por nós que está operando com um minicomputador HP-2100A no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e serviu de base para o sistema a ser implantado, com melhorias operacionais consideráveis, com um minicomputador PDP-11/40 no Instituto de Física da UFRJ. Este sistema trabalha com onda triangular podendo a soma das metades do espectro ser feita eletronicamente fazendo com que a varredura dos canais (ou memórias, no caso) vá do canal zero ao canal máximo e do canal máximo ao canal zero num vai-vem contínuo. Há previsão para trabalhar com qualquer outro tipo de forma de onda convencional tais como senoide e rampa. Este sistema consiste de dois contadores: um para endereços (ou canal) que indica a memória onde os dados que estão acumulados serão armazenados (existe previsão para até 1024 pontos) e outro para acumular os impulsos que chegam do detector (no máximo 255 contagens por intervalo de tempo). O sistema está projetado para trabalhar com até oito espectrômetros simultaneamente e a base de tempo para controle da abertura dos canais é de  $100\mu\text{s}$ . Este sistema além da vantagem de poder usar vários espectrômetros simultaneamente permite que os dados sejam processados pelo próprio minicomputador ou até por um computador de grande porte desde que este es

teja em linha com o minicomputador. Na Fig. (II.5) apresentamos o diagrama de blocos desta interface.

A Fig. II.5a mostra o Circuito Controlador da Entrada que controla a entrada de pulsos provenientes de uma base de tempo com período fixo de 100  $\mu$ seg. Deste circuito saem quatro ramificações. O ramo A vai para o Circuito Gerador de Função, Fig. II.5d. Os outros três ramos passam por um circuito lógico "E" que é controlado por um flip-flop tipo "master-slave" cuja finalidade é dividir por 2 os pulsos da base de tempo quando são selecionados 256 canais para operação de forma a manter constante a frequência de vibração do transdutor. Do circuito 'E' os pulsos são dirigidos para um circuito contador de impulsos, para o contador de endereços e para o computador. Este último tem como finalidade produzir uma interrupção na sua atividade a fim de que os dados sejam transferidos para sua memória.

Todo o funcionamento da interface é controlado pelo pulso da base de tempo. Cada vez que esse pulso chega aos circuitos contadores ocorre o seguinte: o contador de endereços é incrementado de uma unidade enquanto que o contador de impulsos é bloqueado por 200ns a fim de que os dados acumulados sejam transferidos para um registro (2 x 7475); após esta transferência os contadores (2 x 7493) são apagados e se inicia um novo ciclo de contagens. O tempo morto é, portanto, de 0,2% no máximo.

Quando o computador transfere os dados para a sua memória, ele transfere primeiramente o endereço relativo onde os dados serão acumulados. Este endereço (conteúdo do contador de endere -

Contador de Endereços

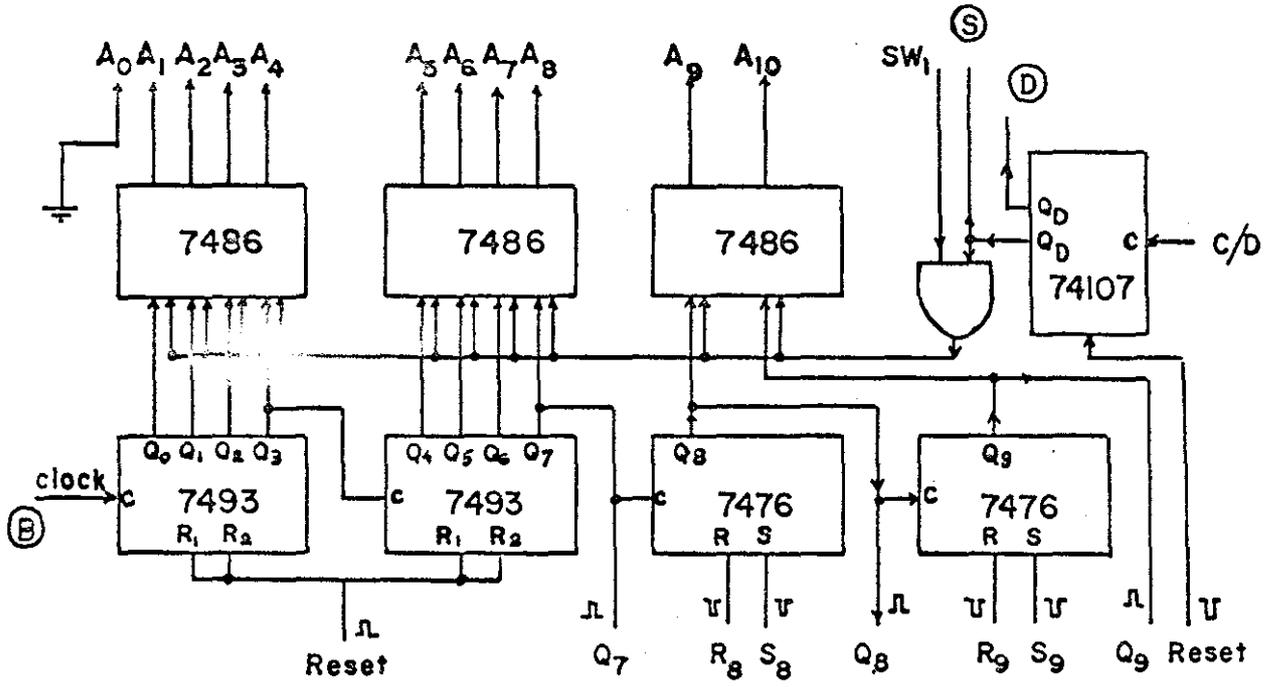


FIG. II. 5b

Controlador da entrada

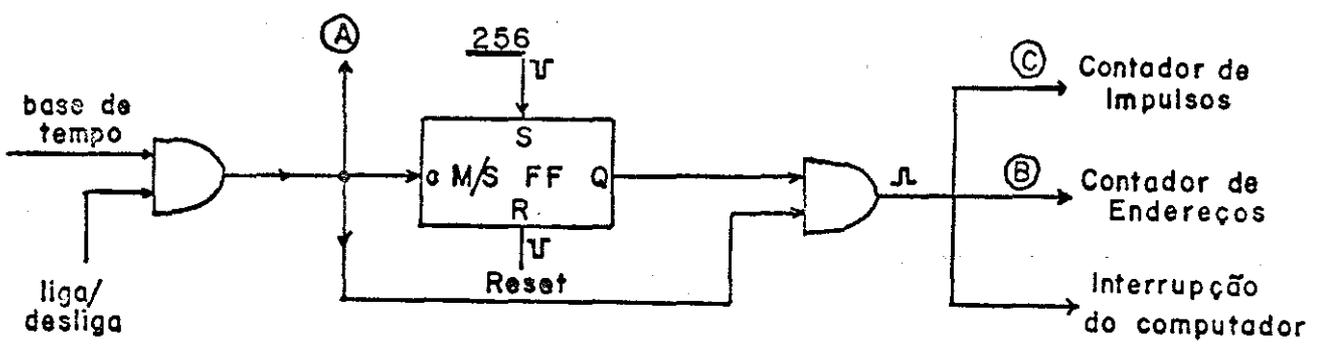


FIG. II. 5a

Contador de Impulsos

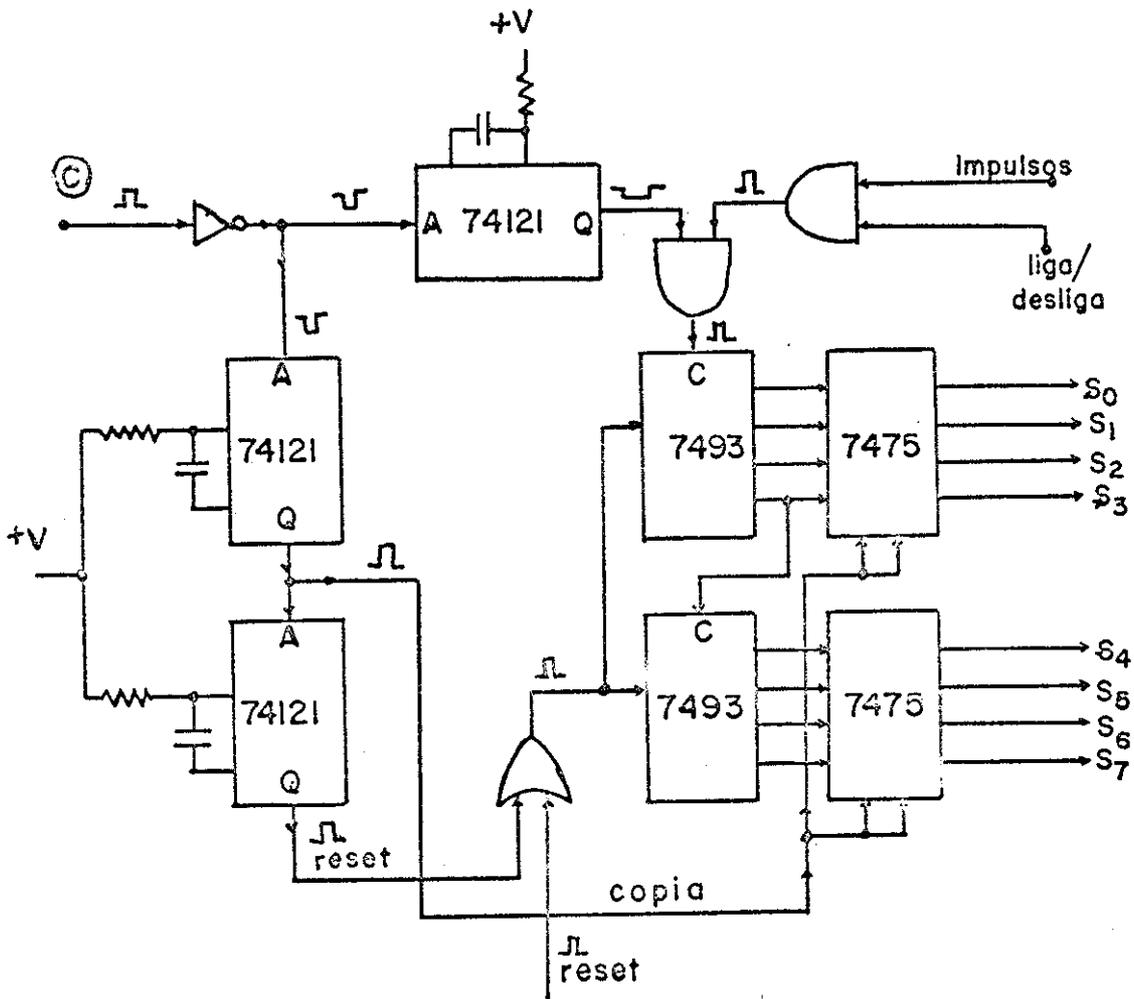


FIG. 11.5c

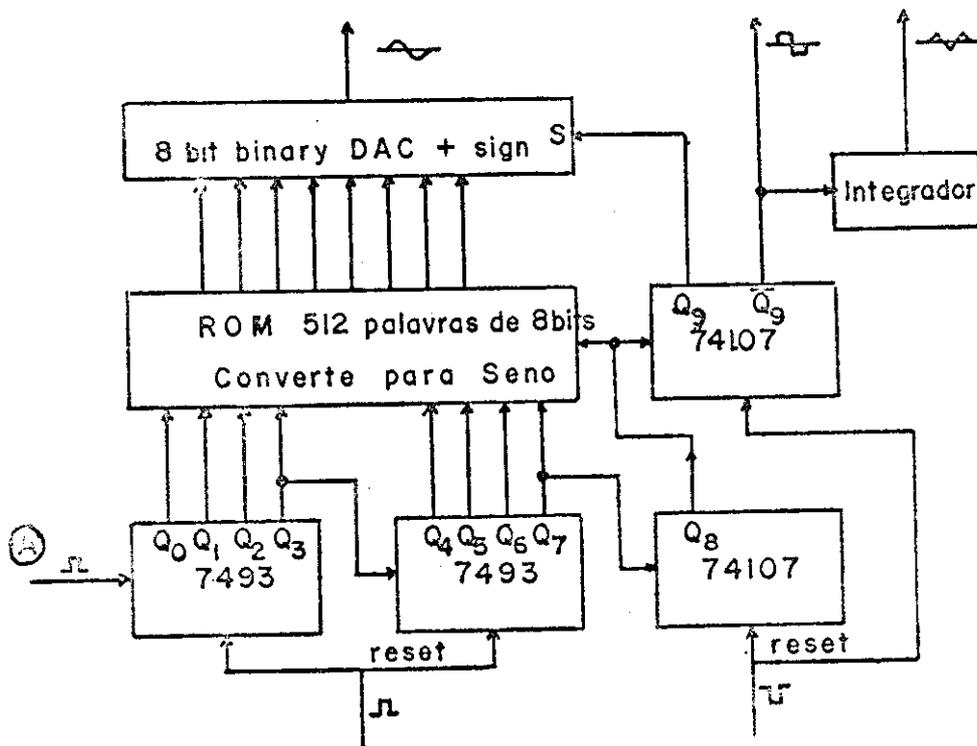


FIG. II.5d

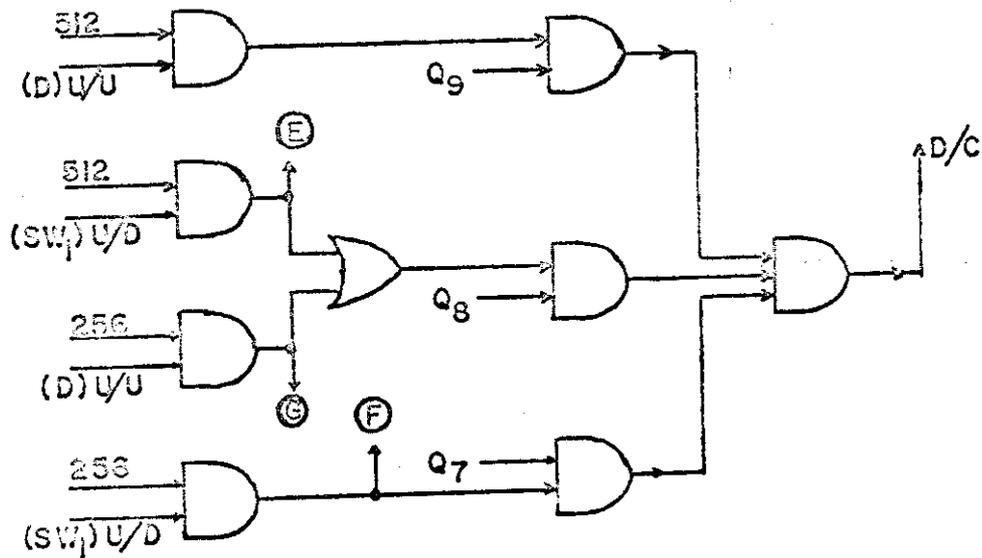


FIG. II.5e

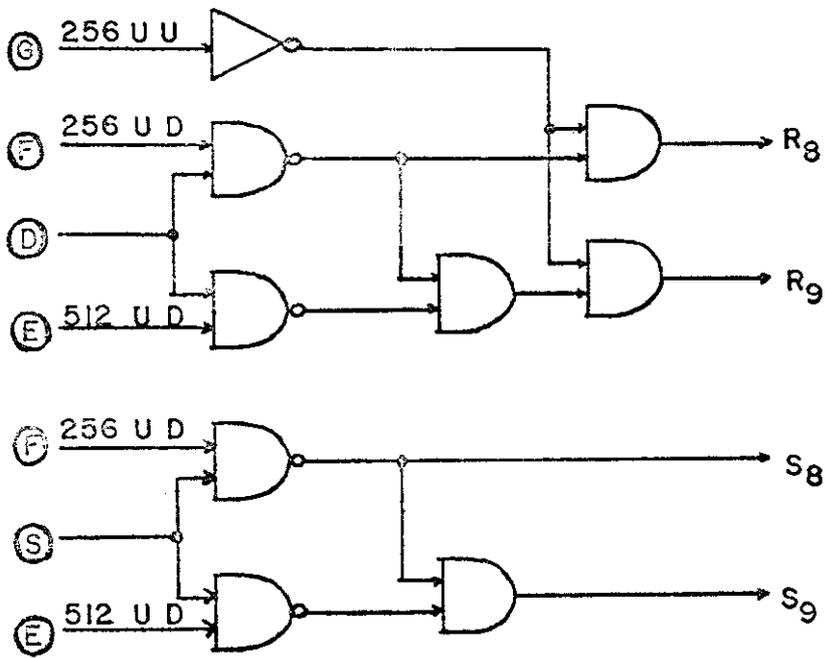


FIG. II.5f

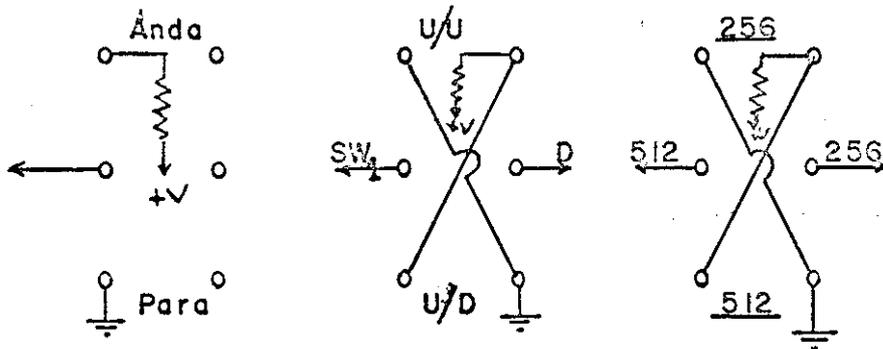


FIG. II.5g

ços) é somado a uma base gerando desta forma o endereço absoluto. Como o computador deve acumular dados em forma de dupla palavra de 16 bits, o endereço relativo que é transferido para o computador já vai multiplicado por 2, conforme pode ser visto na Fig. II.5b bits  $(A_0, A_1, \dots, A_{10})$ . Na Fig. II.5b estão os circuitos que permitem que se escolha a maneira como os dados serão acumulados. Na primeira forma U/U o flip-flop D/C atua nos circuitos "OU-exclusive" (7486) de tal forma que os bits  $(A_1, A_2, \dots, A_{10})$  sejam os mesmos que  $(Q_0, Q_1, \dots, Q_9)$ . Neste caso os dados serão acumulados da seguinte forma: na primeira metade do período os dados acumulados corresponderão a velocidades desde  $v_{\min}$  até  $v_{\max}$  e na segunda metade os dados acumulados corresponderão a velocidade desde  $v_{\max}$  até  $v_{\min}$ . Portanto, os espectros serão simétricos em torno do ponto central e terão de ser somados posteriormente para formar o espectro final. Este processo utiliza o dobro de memórias do computador que o necessário. No segundo caso U/D quando o contador de endereços chega na metade dos canais previstos o endereço relativo onde os dados serão acumulados ao invés de aumentar começa a diminuir até zero num movimento de vai-vem contínuo. Neste caso, para a primeira metade do ciclo teremos  $(A_1, A_2, \dots, A_{10}) = (Q_0, Q_1, Q_2, \dots, Q_9)$  enquanto que para a segunda metade teremos  $(A_1, A_2, \dots, A_{10}) = (\overline{Q_0}, \overline{Q_1}, \dots, \overline{Q_9})$ . Neste caso a soma dos espectros é feita automaticamente em torno do ponto zero, e utilizamos menos memórias que o caso anterior.

O circuito gerador de função, Fig. II.5d, tem como finalidade gerar as formas de onda (simétricas) que serão utilizadas pelo transdutor de velocidade.

Em princípio qualquer tipo de função pode ser gerado. As mais comuns são quadrado, triângulo e seno. Este circuito é sincronizado com o contador de endereços de forma que quando o contador do gerador de função vai a zero o contador de endereços também vá.

Os circuitos das Figs. II.5e, f, g, mostram esquemas para controle do número de canais a ser utilizado e a forma da varredura dos canais.

Este sistema de aquisição de dados é controlado por programa e as somas (de endereços e contagens) são feitas na memória do computador. Isto faz com que se gaste cerca de  $50\mu s$  para processar cada dado o que limita a eficiência do minicomputador. O sistema sendo desenvolvido no Instituto de Física prevê as somas realizadas eletronicamente na interface fazendo desta forma com que possamos acumular dados correspondentes a oito espectrômetros simultaneamente em cerca de  $16\mu s$  o que aumenta consideravelmente a potência do computador e permite inclusive que ele possa processar os dados experimentais. O programa permite ainda o controle do "display" de cada conjunto bem como a saída de dados e o apagamento de partes da memória.

### Técnicas e Métodos Experimentais

O equipamento utilizado na realização deste trabalho foi inicialmente um espectrômetro fabricado no próprio Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e um analisador multicanal de 400 canais da Nuclear Chicago. A maior parte deste trabalho foi realizado com um espectrômetro Elscint trabalhando com aceleração constante e on

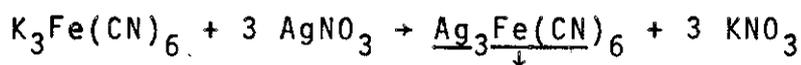
da dente de serra. A parte final foi realizada com um espectrômetro da Nuclear Sciences Instruments e um analisador multicanal Hewlett Packard de 1024 canais.

Todos os espectros foram obtidos com fontes de  $^{57}\text{Co}$  difundida em matriz de paládio de forma que a radiação emitida seja monocromática. A fonte de  $^{57}\text{Co}$  em Pd tem uma vida média de 270 dias e apresenta a vantagem de possuir uma linha estreita.

Os dados provenientes do multicanal eram registrados em fita de papel (em código ASCII) e então levados para serem ajustados por mínimos quadrados nos computadores IBM-1620 e IBM/370/145 do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

#### Preparação dos Compostos

Os ferricianetos foram preparados a partir do ferricianeto de prata que se obtém a partir da seguinte reação



O ferricianeto de prata precipitado é então lavado diversas vezes com água destilada para eliminar vestígios de excessos de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  ou de  $\text{AgNO}_3$ . Reage-se então o ferricianeto de prata com o cloreto do ferricianeto que se deseja obter através da reação



A solução é filtrada e o líquido resultante é deixado evaporar até secar.

Usou-se nas medidas realizadas uma quantidade de ferricianaeto equivalente a  $10 \text{ mg-Fe/cm}^2$ . Nas soluções congeladas de glicerina e de água não medimos a quantidade de ferro por  $\text{cm}^2$  que utilizamos.

### Técnicas de Medidas

Fizemos medidas em ferricianetos na forma policristalina a temperaturas de nitrogênio líquido (77K) e temperatura ambiente e em soluções congeladas de glicerina e água a 77K. Nos ferricianetos de lítio e sódio fizemos medidas da interação quadripolar em função da temperatura no intervalo de 77K a 300 K pois na ocasião não dispúnhamos criostatos de temperatura variável na região de temperaturas entre 77 K e 4,2K. Na realização das medidas em solução congelada de glicerina e água utilizou-se a técnica do resfriamento rápido que consiste na imersão da cápsula com a solução dentro do nitrogênio líquido por um intervalo de tempo de uns dois minutos até que o nitrogênio parasse de ferver indicando que a substância atingiu a temperatura de equilíbrio de 77K. Transferia-se então a cápsula rapidamente para o criostato no qual se colocava  $\text{N}_2$  e se fazia vácuo.

### Ajuste dos Espectros por Mínimos Quadrados

Os espectros obtidos foram processados usando-se um programa de ajuste de Lorentzianas pelo método de mínimos quadrados. Basicamente o programa usa o processo de aproximações sucessivas até que a diferença nos parâmetros entre duas iterações sucessivas

seja menor que um dado valor que é especificado a priori no programa. No nosso caso consideramos o espectro ajustado quando a diferença nas posições e larguras das linhas entre duas iterações sucessivas fosse menor ou igual a  $10^{-2}$ .

Para se efetuar o ajuste inicialmente realizamos a linearização das Lorentzianas que são da forma

$$L(x) = A \frac{\Gamma^2/4}{(x-P)^2 + \Gamma^2/4}$$

onde  $A$  é a amplitude da linha,  $\Gamma$  a largura da linha medida a meia altura,  $P$  a sua posição e  $x$  o número do canal em que os dados são registrados. Para efetuar a linearização da Lorentziana devemos colocá-la na forma

$$L(x) = \frac{1}{h^2(x-P)^2 + 1} \quad (\text{II.2})$$

onde  $h = 2/\Gamma$ . A filosofia do programa é a seguinte: faz-se inicialmente estimativas das larguras e posições,  $h_0$  e  $P_0$ , e supõe-se que os melhores valores para estes parâmetros sejam  $h$  e  $P$  dados por

$$h = h_0 + \delta \quad (\text{II.3})$$

$$P = P_0 + \gamma \quad (\text{II.4})$$

onde  $\delta \ll h_0$  e  $\gamma \ll P_0$ . Substituindo-se estes valores na Eq. (II.2) e desprezando os termos em segunda ordem nas correções e expandindo-se a expressão resultante em série de potência em termos de  $\delta$  e  $\gamma$  obtemos a expressão

$$L(x) = \frac{A_i}{Q_{ij}} + \frac{(x_j - P_i)}{Q_{ij}^2} B_i + \frac{(x_j - P_i)^2}{Q_{ij}^2} C_i \quad (\text{II.5})$$

com  $Q_{ij} = h_{oi}^2 (x_j - P_{oi})^2$ ,  $B_i = 2h_{oi} A_i \gamma_i$  e  $C_i = -\gamma_i A_i$ . Portanto, resolvendo-se a Eq. de mínimos quadrados obtemos os valores de  $A_i$ ,  $B_i$  e  $C_i$  e daí os valores das correções que nos darão, pelas Eqs. (II.3) e (II.4), novos valores para a largura e posição. Estes novos valores substituem os valores antigos de  $h_{oi}$  e  $P_{oi}$  e novos valores de  $\gamma_i$  e  $\delta_i$  são calculados. O processo continua até que  $\delta_i$  e  $\gamma_i$  sejam tão pequenos quanto se queira. Para compensar os efeitos de geometria na taxa de contagens, acrescenta-se na Eq. (II.5) uma parábola na forma

$$E + F x_j + G x_j^2 .$$

Para um espectro de interação quadripolar pura são necessárias cerca de cinco iterações. A essência do programa está na resolução de uma equação matricial de  $(3N+3) \times (3N+3)$  onde  $N$  é o número de linhas a serem ajustadas.



## CAPÍTULO III

### INTERAÇÕES HIPERFINAS

#### Interações Eletrostáticas

Consideremos a interação eletrostática de um núcleo com o meio que o cerca. A energia de interação elétrica deste sistema é dada por

$$H_{el} = \sum_{ip} \frac{e_p k_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}_p|}$$

onde o índice  $i$  refere-se à soma sobre as cargas eletrônicas e o índice  $p$  à soma sobre as cargas nucleares, sendo  $e$  a carga eletrônica e  $k_i$  a carga efetiva sobre o orbital  $i$ .

Utilizando-se a expansão

$$\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_p|} = \sum_{LM} \frac{4\pi}{2L+1} \frac{r_{<}^L}{r_{>}^{L+1}} Y_{LM}(\theta_p, \phi_p) Y_{LM}^*(\theta_i, \phi_i) \quad (\text{III.1})$$

resulta para  $H_{el}$

$$H_{el} = \sum_{LM} \left\{ \sum_p \left( \frac{4\pi}{2L+1} \right)^{1/2} e_p r_{<}^L Y_{LM}(\theta_p, \phi_p) \right\} \left\{ \sum_i \left( \frac{4\pi}{2L+1} \right)^{1/2} k_i \frac{Y_{LM}^*(\theta_i, \phi_i)}{r_{>}^{L+1}} \right\} \quad (\text{III.2})$$

Os termos em colchetes são tensores que representam, respectivamente, as componentes dos momentos de multipolo elétrico do núcleo e a expansão do potencial criado pelos elétrons no núcleo

em harmônicos esféricos. Podemos escrever, pois, a interação elétrica como

$$H_{el} = \sum_{LM} E_{LM} V_{LM}^* \quad (\text{III.2'})$$

onde  $V_{LM} = (-1)^M V_{L-M}$ .

O termo correspondente a  $L=0$  representa a interação eletrostática entre o núcleo e o potencial externo e dará origem, como veremos adiante, ao deslocamento isomérico. O termo com  $L=1$  representa a interação entre o momento de dipolo do núcleo e o campo elétrico externo. Este termo é nulo porque os estados nucleares são autoestados do operador paridade e, portanto, não existe momento de dipolo elétrico nuclear. O termo para  $L=2$  corresponde a interação do momento de quadrupolo nuclear com o gradiente de campo elétrico gerado pelas cargas externas no núcleo e geralmente é diferente do zero. É o termo que fornece a maior contribuição de  $H_{el}$  capaz de remover a degenerescência dos níveis nucleares. Inicialmente analisaremos o termo com  $L=0$ .

### Deslocamento Isomérico

Como já dissemos acima, o termo com  $L=0$  na Eq. (III.2) corresponde à interação do potencial no núcleo gerado pela distribuição de carga eletrônica com a carga nuclear e é da forma

$$H_{L=0} = \iint \frac{\rho_n(\vec{r}_n) \rho_e(\vec{r}_e)}{r_{ne}} d\tau_n d\tau_e \quad (\text{III.3})$$

onde substituímos o somatório sobre as cargas por integrais. Para efe

tuarmos a integração da Eq. (III.3), faremos inicialmente as seguintes hipóteses:

- 1) O núcleo é uma esfera de raio R;
- 2) A carga nuclear, Ze, está uniformemente distribuída sobre todo o volume nuclear;
- 3) A densidade de carga eletrônica dentro do núcleo é constante sobre todo o volume nuclear.

A primeira hipótese nos permite escrever a Eq. (III.3) como

$$H_{L=0} = \int_0^R \rho_n(\vec{r}_n) d\tau_n \left\{ \int_0^{r_n} \frac{\rho_e(\vec{r}_e)}{r_n} r_e^2 dr_e d\Omega_e + \int_{r_n}^{\infty} \frac{\rho_e(\vec{r}_e)}{r_e} r_e^2 dr_e d\Omega_e \right\} \quad (\text{III.4})$$

onde a integral  $\int_r^{\infty} \frac{\rho_e(\vec{r}_e)}{r_e} d\tau_e$  inclui, além dos termos de interação dentro do núcleo, a interação dos elétrons externos ao núcleo com ele, que nesse caso pode ser considerado como um ponto. Para eliminarmos esta última interação que não nos interessa, pois todos os estados nucleares são igualmente afetados, vamos escrever esta integral como

$$\int_{r_n}^{\infty} \frac{\rho_e(\vec{r}_e)}{r_e} d\tau_e = \int_0^{\infty} \frac{\rho_e(\vec{r}_e)}{r_e} d\tau_e - \int_0^{r_n} \frac{\rho_e(\vec{r}_e)}{r_e} d\tau_e$$

Substituindo-se esta expressão na Eq. (III.4), obtemos

$$H_{L=0} = \int_0^R \rho_n(\vec{r}_n) d\tau_n \int_0^{r_n} \rho_e(\vec{r}_e) \left( \frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_e} \right) d\tau_e + H_0$$

onde  $H_0 = Ze \int_0^{\infty} \frac{\rho_e}{r_e} d\tau_e$ , teremos então

$$H_{L=0} - H_0 \Delta E = \int_0^R \rho_n(\vec{r}_n) d\tau_n \int_0^{r_n} \rho_e(\vec{r}_e) \left( \frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_e} \right) d\tau_e \quad (\text{III.5})$$

Usando-se a 3ª hipótese, vemos que

$$\int_0^{r_n} \rho_e(\vec{r}_e) d\Omega_e = -4\pi e |\psi(0)|^2$$

onde  $-e|\psi(0)|^2$  representa a densidade total de elétrons dentro do núcleo. Levando-se este resultado na Eq. (III.5) resulta

$$\Delta E = \frac{2\pi}{3} e |\psi(0)|^2 \int_0^R \rho_n(\vec{r}_n) r_n^2 d\tau_n$$

ou seja

$$\Delta E = \frac{2\pi}{3} Z e^2 |\psi(0)|^2 \langle r_n^2 \rangle \quad (\text{III.6})$$

onde

$$\langle r_n^2 \rangle = \frac{\int_0^R \rho_n(\vec{r}_n) r_n^2 d\tau_n}{\int_0^R \rho_n(\vec{r}_n) d\tau_n} = \frac{\int_0^R \rho_n(\vec{r}_n) r_n^2 d\tau_n}{Ze}$$

Entretanto, se considerarmos que a densidade de cargas nucleares é uniforme sobre todo o volume nuclear (2ª hipótese), poderemos escrever que  $\rho_n = 3Ze/4\pi R^3$ , e neste caso

$$\langle r_n^2 \rangle = \frac{3}{4\pi R^3} \int_0^R r_n^2 d\tau_n = \frac{3}{5} R^2$$

o que dá, substituindo-se na Eq. (III.6)

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

Esquemáticamente podemos representar esta interação com o auxílio da Fig. (III.1). Supondo que a densidade de carga eletrônica dentro do núcleo seja a mesma quer o núcleo esteja no estado fundamental, quer esteja no estado excitado, o efeito líquido desta interação será um acréscimo de energia  $\Delta$  à energia de transição  $E_0 = 14,4$  KeV, ou seja

$$\Delta = \Delta E_2 - \Delta E_1 = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (R_{exc}^2 - R_{gd}^2) |\psi(0)|^2$$

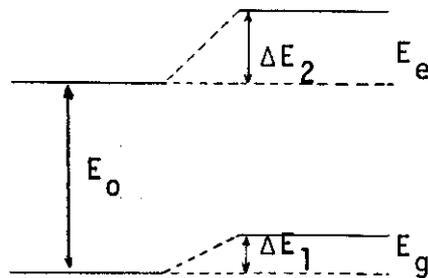


Fig. III.1

Se o emissor e o absorvedor forem compostos diferentes, como de fato ocorre na maioria dos casos, é de se supor que a densidade eletrônica no núcleo emissor e no núcleo absorvedor sejam diferentes, e nesse caso teremos

$$\Delta_a = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (R_{exc}^2 - R_{gd}^2) |\psi(0)|_a^2$$

para o absorvedor, e

$$\Delta_s = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (R_{exc}^2 - R_{gd}^2) \left| \psi(o) \right|_s^2$$

para o emissor.

O efeito resultante da diferença de densidade eletrônica no núcleo emissor e no núcleo absorvedor faz com que haja um deslocamento do centro de gravidade, para a direita ou para a esquerda, do espectro de absorção ressonante. Esta variação do centro de gravidade do espectro é dada por

$$\delta = \Delta_a - \Delta_s = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (R_{exc}^2 - R_{gd}^2) \left\{ \left| \psi(o) \right|_a^2 - \left| \psi(o) \right|_s^2 \right\} \quad (III.7)$$

O deslocamento  $\delta$  é chamado deslocamento isomérico (Isomer Shift ou Chemical Shift). Poderemos simplificar um pouco mais a Eq. (III.7) escrevendo

$$R_{exc}^2 - R_{gd}^2 = (R_{exc} - R_{gd})(R_{exc} + R_{gd})$$

como  $R_{exc} \sim R_{gd}$ , podemos pôr  $R_{exc} + R_{gd} \approx 2R$ , e teremos então

$$R_{exc}^2 - R_{gd}^2 \approx 2R \Delta R$$

e nesse caso a Eq. (III.7) fica

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \left\{ \left| \psi_s(o) \right|_a^2 - \left| \psi_s(o) \right|_s^2 \right\} \quad (III.8)$$

Desta relação vemos que o I.S. por ser o resultado da in-

teração eletrostática entre elétrons e núcleo, depende do produto de um termo nuclear por um termo eletrônico sendo, portanto, impossível determinarmos diretamente qualquer um dos termos somente por este tipo de espectroscopia.

Para a determinação das quantidades  $|\psi(0)|_a^2$  e  $|\psi(0)|_s^2$  é necessário levar em conta dois fatores principais: a relatividade e a blindagem mútua dos elétrons atômicos.

A relatividade deve ser considerada pois a velocidade dos elétrons na região no núcleo se aproxima muito da velocidade da luz, principalmente para valores grandes de Z. Ao resolver-se a equação de Dirac para o átomo de hidrogênio nota-se que além dos elétrons s, os elétrons  $p_{1/2}$  podem ter funções de onda diferentes de zero dentro do núcleo, e que a relação  $|\psi_{np_{1/2}}(0)|^2 / |\psi_{ns}(0)|^2 \approx \alpha^2 Z^2$ , onde  $\alpha = 1/137$  é a constante de estrutura fina. Devido a efeitos de blindagem interna e ao pequeno número atômico do ferro ( $\alpha^2 Z^2 = 0,03$ ), a contribuição dos elétrons  $p_{1/2}$  ao deslocamento isomérico, em primeira aproximação, é desprezível e, neste caso, podemos usar as funções de onda não relativísticas multiplicadas por um termo adicional  $S(Z)$  que dá conta das correções relativísticas. A forma desta correção<sup>(7)</sup> é dada na Fig. (III.2). Levando em conta o que foi dito, podemos ainda escrever que

$$|\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_s^2 \approx |\psi_s(0)|_a^2 - |\psi(0)|_s^2$$

que dará, então, para a Eq. (III.8) a seguinte forma

$$\delta = F(Z) \frac{\Delta R}{R} \left\{ |\psi_s(0)|_a^2 - |\psi_s(0)|_s^2 \right\} \quad (\text{III.9})$$

onde  $F(Z) = (4\pi/5)Ze^2R^2S(Z)$ . Supondo-se  $F(Z)$  conhecido, a determinação do deslocamento isomérico resume-se à determinação dos raios nucleares e das densidades eletrônicas dentro do núcleo.

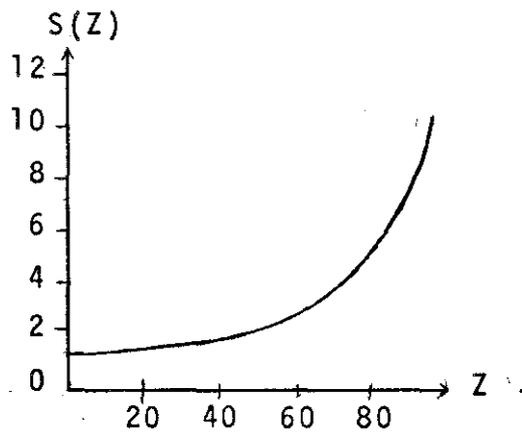
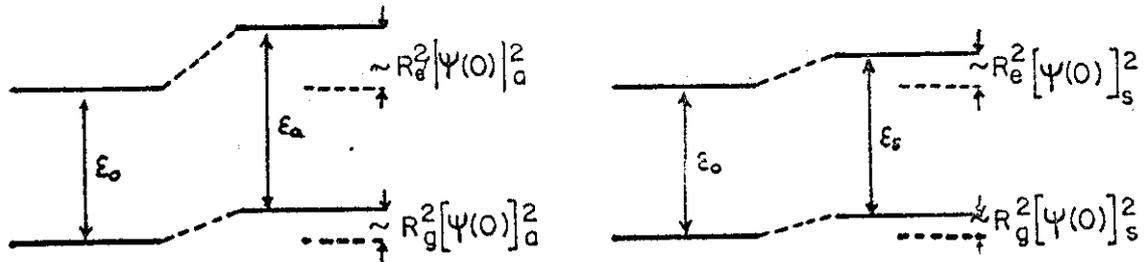


Fig. III.2

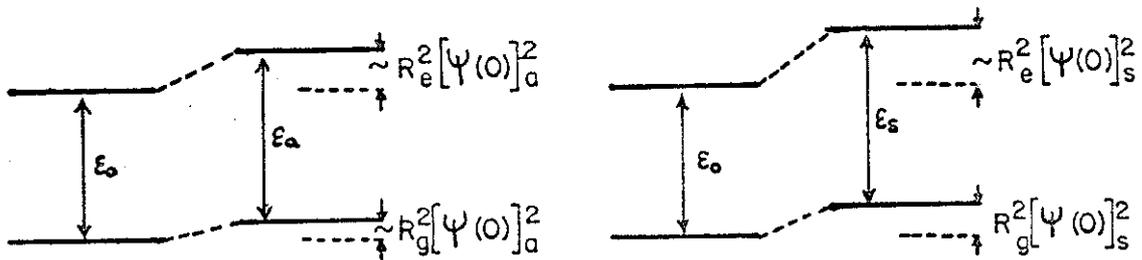
Como  $\delta$  é medido experimentalmente, o problema reduz-se a determinação ou de  $\Delta R/R$  ou das densidades de carga do núcleo.

Na Fig. (III.3) mostramos as interrelações entre os sinais e valores de  $\Delta R$ ,  $|\psi_s(0)|^2$  e  $\delta$ .

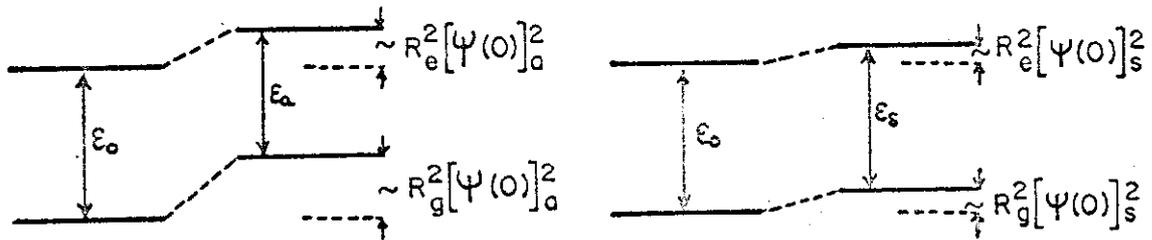
Para a determinação de  $\Delta|\psi_s(0)|^2$  devemos levar em conta o efeito de blindagem dos elétrons atômicos sobre os elétrons  $s$ . No caso de elementos da primeira série de transição (ferro), este efeito de blindagem é devido à presença de elétrons nos orbitais 3d. (0



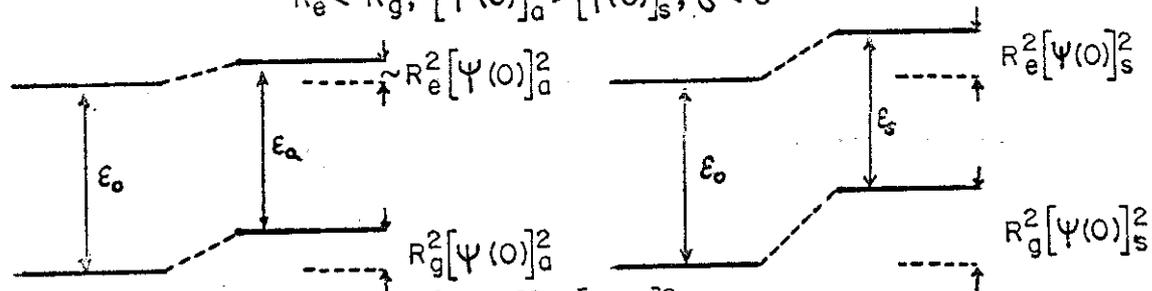
$$R_e^2 > R_g^2, [\Psi(0)]_a^2 > [\Psi(0)]_s^2, \delta > 0$$



$$R_e^2 > R_g^2, [\Psi(0)]_a^2 < [\Psi(0)]_s^2, \delta < 0$$



$$R_e^2 < R_g^2, [\Psi(0)]_a^2 > [\Psi(0)]_s^2, \delta < 0$$



$$R_e^2 < R_g^2, [\Psi(0)]_a^2 < [\Psi(0)]_s^2, \delta < 0$$

FIGURA III.3

valor de  $\delta$  depende fortemente da carga efetiva sobre os orbitais 3d). Este efeito de blindagem se manifesta na forma de uma repulsão eletrônica pois conforme vemos na Fig. (III.4), os elétrons 3d se localizam numa região limitada do espaço ao redor do núcleo, enquanto que os elétrons  $s$  não são muito localizados e se espalham por toda a extensão do átomo, daí que uma variação na densidade de elétrons 3d afeta a densidade de elétrons  $s$  dentro do núcleo pois, se a carga efetiva nos orbitais 3d aumenta, aumenta a repulsão eletrônica, fazendo com que a densidade eletrônica no núcleo diminua, pois aumenta a deslocalização dos elétrons  $s$ . O inverso ocorre se diminuimos a carga efetiva sobre os orbitais 3d.

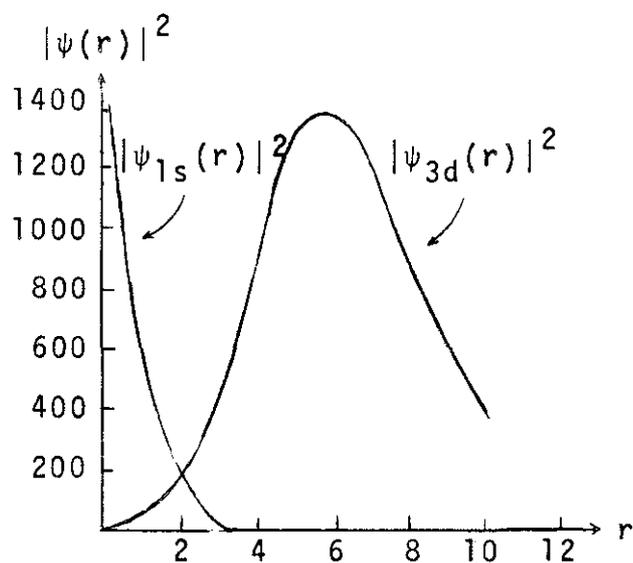


Fig. III.4

Isto nos leva a conclusão que

$$\left| \psi_s(0) \right|_{Fe^0}^2 > \left| \psi_s(0) \right|_{Fe^{3+}}^2 > \left| \psi_s(0) \right|_{Fe^{2+}}^2 \quad (III.10)$$

onde  $Fe^0$  corresponde à estrutura  $[Ar] 4s^2 3d^6$ ,  $Fe^{3+}$  corresponde à estrutura  $[Ar] 3d^5$  e  $Fe^{2+}$  à estrutura  $[Ar] 3d^6$ . Entretanto, os resultados experimentais de deslocamentos isoméricos nos mostram justamente o contrário<sup>(8)</sup>, ou seja, que

$$\delta_{Fe^0} < \delta_{Fe^{3+}} < \delta_{Fe^{2+}}$$

donde concluimos que devemos ter  $\Delta R < 0$ , ou seja,  $R_{gd} > R_{exc}$ .

O valor de  $|\psi_{ns}(0)|^2$  pode ser calculado usando-se as funções Hartree-Fock<sup>(9)</sup> ou podemos empregar a fórmula de Fermi-Segrè-Goudsmit<sup>(10)</sup>

$$\left| \psi(0)_{ns} \right|^2 = \frac{Z_i Z_o}{\pi a_o^3 n_o^3} \left( 1 - \frac{d\sigma}{dn} \right) \quad (III.11)$$

onde  $Z_i$  é a carga nuclear efetiva interna,  $Z_o$  é a carga externa atuando sobre os elétrons de valência,  $n_o$  e  $\sigma$  são os números quânticos e efeitos quânticos respectivamente do estado  $n$ .

### Interação Quadripolar

O termo seguinte da expansão dada pela Eq. (III.2) corresponde a  $L=2$ . O tensor  $E_{LM}(\vec{r})$ , Eq.(III.2') chamado tensor momento de quadripolo elétrico é um tensor irreduzível de 2ª ordem, e como tal suas componentes devem ser proporcionais às componentes de um tensor

irredutível genérico de 2ª ordem  $T_{2M}(\vec{A})$ , onde  $\vec{A}$  é um operador vetorial na base cartesiana<sup>(11)</sup>, cujas componentes são

$$\begin{aligned} T_{2\pm 2}(\vec{A}) &= T_{1\pm 1}^2(\vec{A}) \\ T_{2\pm 1}(\vec{A}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left| T_{1\pm 1}(\vec{A}) T_{10}(\vec{A}) + T_{10}(\vec{A}) T_{1\pm 1}(\vec{A}) \right| \quad (\text{III.12}) \\ T_{20}(\vec{A}) &= \sqrt{\frac{2}{3}} T_{10}^2(\vec{A}) + \frac{1}{\sqrt{6}} \left| T_{11}(\vec{A}) T_{1-1}(\vec{A}) + T_{1-1}(\vec{A}) T_{11}(\vec{A}) \right| \end{aligned}$$

com  $T_{1\pm 1}(\vec{A})$  e  $T_{10}(\vec{A})$  dados por

$$\begin{aligned} T_{1\pm 1}(\vec{A}) &= \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (A_x \pm iA_y) \\ T_{10}(\vec{A}) &= A_z \end{aligned} \quad (\text{III.12'})$$

Utilizando-se estes resultados para  $\vec{A} = \vec{r}$ , obtemos para  $E_{2M}(\vec{r})$ , (cf. Eq.(III.2)

$$E_{2M}(\vec{r}) = e Q_{2M}(\vec{r}) = e \sqrt{\frac{4\pi}{5}} y_{2M}(\vec{r}) = e \sqrt{3/2} T_{2M}(\vec{r}) \quad (\text{III.13})$$

onde  $y_{LM}(\vec{r})$  são chamados harmônicos esféricos sólidos<sup>(11)</sup> e são definidos como

$$y_{LM}(\vec{r}) = r^L Y_{LM}(\theta, \phi).$$

As componentes de  $Q_{2M}(\vec{r})$  serão, então, de acordo com as relações (III.12) e (III.12'),

$$\begin{aligned}
 Q_{2\pm 2}(\vec{r}) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} (x \pm iy)^2 \\
 Q_{2\pm 1}(\vec{r}) &= \mp \sqrt{\frac{3}{2}} z(x \pm iy) \\
 Q_{20}(\vec{r}) &= \frac{1}{2} (3z^2 - r^2)
 \end{aligned}
 \tag{III.14}$$

O tensor gradiente de campo elétrico, que é dado na Eq. (III.2), terá a forma

$$V_{2M} = k_i \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_{2M}(\vec{r})/r^5 = k_i \sqrt{\frac{3}{2}} T_{2M}(\vec{r})/r^5
 \tag{III.15}$$

e pode ser tratado do mesmo modo, obtendo-se para as suas componentes

$$\begin{aligned}
 V_{2\pm 2}(\vec{r}) &= \frac{1}{2\sqrt{6}} (V_{xx} - V_{yy} \pm 2i V_{xy}) \\
 V_{2\pm 1}(\vec{r}) &= \mp \frac{1}{\sqrt{6}} (V_{xz} \pm i V_{yz}) \\
 V_{20}(\vec{r}) &= \frac{1}{2} V_{zz}
 \end{aligned}
 \tag{III.16}$$

onde  $V_{xx}$ ,  $V_{xy}$ , etc., são definidos como

$$V_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\vec{r}=0} = k \frac{3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}}{r^5} \quad (i, j=x, y, z)$$

e são as componentes do tensor simétrico e de traço nulo do gradiente de campo elétrico na base cartesiana.

Como as energias associadas com a interação quadripolar são em geral muito pequenas comparadas com a diferença em energia em

tre dois níveis nucleares adjacentes, o efeito desta interação será o de misturar os auto-valores de  $I_z$  do Hamiltoniano não perturbado, quebrando parcialmente a degenerescência dos estados nucleares  $|Im\rangle$ . Portanto, o operador  $Q_{2M}$  será um operador de uma representação  $\{I^2, I_z\}$  nuclear, isto é, os auto-valores da interação serão dados pelos elementos de matriz diagonais em  $I$  e  $\eta$ :

$$\langle \eta I m' | Q_{2M}(\vec{r}) | \eta I m \rangle$$

onde  $I$  representa o momentum angular total do núcleo,  $m$  os autovalores do operador  $I_z$  e  $\eta$  o conjunto de números quânticos necessários para especificar completamente o estado.

Como estamos tratando com uma representação de momentum angular, devemos transformar o operador  $Q_{2M}(\vec{r})$  no operador  $Q_{2M}(\vec{I})$ . Isto é feito automaticamente substituindo-se na Eq. (III.13) o argumento  $\vec{r}$  por  $\vec{I}$ , visto que segundo as Eqs. (III.12) e (III.12'),  $\vec{A}$  é um operador vetorial qualquer definido na base cartesiana. As componentes do operador momento de quadripolo nuclear serão então, para o argumento  $\vec{I}$

$$\begin{aligned} Q_{2\pm 2}(\vec{I}) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} (I_x \pm i I_y)^2 \\ Q_{2\pm 1}(\vec{I}) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \left[ (I_x \pm i I_y) I_z + I_z (I_x \pm i I_y) \right] \\ Q_{20}(\vec{I}) &= \frac{1}{2} (3I_z^2 - I^2) \end{aligned} \quad (\text{III.17})$$

A correspondência entre os elementos de matriz de  $Q_{2M}$  cor

respondentes, para os argumentos  $\vec{r}$  e  $\vec{I}$  é feita pelo teorema de Wigner-Eckart. Por este teorema, teremos

$$\langle n \ I \ m' | Q_{2M}(\vec{r}) | n \ I \ m \rangle = (I \ 2 \ m \ M | I \ m') \langle I || Q_2(\vec{r}) || I \rangle$$

$$\langle n \ I \ m' | Q_{2M}(\vec{I}) | n \ I \ m \rangle = (I \ 2 \ m \ M | I \ m') \langle I || Q_2(\vec{I}) || I \rangle$$

Considerando que os coeficientes de Clebsch-Gordan são os mesmos em ambos os casos, dividindo-se membro a membro as relações acima obtemos

$$\langle n \ I \ m' | Q_{2M}(\vec{r}) | n \ I \ m \rangle = C \langle n \ I \ m' | Q_{2M}(\vec{I}) | n \ I \ m \rangle \quad (\text{III.18})$$

onde C é a razão

$$C = \frac{\langle I || Q_2(\vec{r}) || I \rangle}{\langle I || Q_2(\vec{I}) || I \rangle}$$

que depende somente do número quântico I.

De acordo com a convenção, chamaremos de momento de quadrupolo nuclear ao valor esperado do elemento de matriz

$$\langle n \ I \ I | 3z^2 - r^2 | n \ I \ I \rangle$$

e o designaremos por  $Q^{(12)}$ . Portanto,

$$\langle n \ I \ I | 3z^2 - r^2 | n \ I \ I \rangle = Q.$$

Como  $3z^2 - r^2 = 2 Q_{20}(\vec{r})$ , a Eq. (III.14), resultará que

$$\langle n \ I \ I | Q_{20}(\vec{r}) | n \ I \ I \rangle = Q/2$$

ou, utilizando-se a Eq. (III.18) e o fato de que  $C$  não depende de  $m$ , obtemos

$$\frac{Q}{2} = C \langle II | Q_{20}(\vec{I}) | II \rangle = \frac{C}{2} \langle II | 3I_z^2 - I^2 | II \rangle$$

onde por simplicidade omitiu-se o número quântico  $\eta$ . Desta expressão resulta então para  $C$

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

Os tensores  $Q_{2M}(\vec{r})$  e  $Q_{2M}(\vec{I})$  guardarão entre si, portanto, a relação

$$Q_{2M}(\vec{r}) = \frac{Q}{I(2I - 1)} Q_{2M}(\vec{I}).$$

Substituindo-se esta relação na Eq. (III.2') para  $L=2$ , o Hamiltoniano da interação quadripolar tomará a forma

$$H_Q = \frac{eQ}{I(2I - 1)} \sum_M Q_{2M}(\vec{I}) V_{2M}^*(\vec{r}) \quad (\text{III.19})$$

Como o tensor cartesiano  $V_{ij}$  é um tensor simétrico e de traço nulo, é sempre possível encontrar um sistema de eixos principais de tal modo que as suas componentes  $V_{ij}$  com  $i \neq j$  sejam todas nulas<sup>(13)</sup>. Com esta transformação, o Hamiltoniano dado pela Equação (III.19) tomará a forma explícita

$$H_Q = \frac{eQ}{I(2I - 1)} \left[ Q_{20} V_{20} + (Q_{22} + Q_{2-2}) V_{22} \right]$$

ou seja,

$$H_Q = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left[ V_{zz}(3I_z^2 - I^2) + (V_{xx} - V_{yy})(I_x^2 - I_y^2) \right] \quad (\text{III.20})$$

As componentes do tensor gradiente de campo elétrico ficam completamente especificadas se definirmos dois parâmetros:

1. -  $q = V_{zz}/e$ , que chamaremos gradiente de campo elétrico, e
2. -  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$  que se chama parâmetro de assimetria do gradiente de campo elétrico.

As componentes  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  e  $V_{zz}$  são definidas de tal maneira que se tenha

$$|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| .$$

Com estas definições, o Hamiltoniano definido pela Eq. (III.20) tomará então a forma

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[ 3I_z^2 - I^2 + \eta (I_x^2 - I_y^2) \right] \quad (\text{III.21})$$

Utilizando-se os operadores  $I_+$  e  $I_-$  definidos por  $I_+ = I_x + iI_y$  e  $I_- = I_x - iI_y$ , obtemos para  $I_x$  e  $I_y$

$$I_x = \frac{1}{2}(I_+ + I_-) \quad I_y = \frac{1}{2i}(I_+ - I_-)$$

Substituindo-se estes valores na Eq. (III.21) obtemos a expressão final do Hamiltoniano de interação quadripolar

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[ 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right] \quad (\text{III.22})$$

Calculando-se os elementos de matriz, para  $I = 3/2$ , entre os estados  $|3/2 m\rangle$ , obtemos a matriz Hamiltoniana

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & \eta/\sqrt{3} & 0 \\ 0 & -1 & 0 & \eta/\sqrt{3} \\ \eta/\sqrt{3} & 0 & -1 & 0 \\ 0 & \eta/\sqrt{3} & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Analisando-se esta matriz vemos que o efeito da interação quadripolar é o de misturar os estados  $|3/2 3/2\rangle$  com  $|3/2 -1/2\rangle$  e os estados  $|3/2 1/2\rangle$  com  $|3/2 -3/2\rangle$ . Por transposição de filas e colunas, esta matriz pode ser escrita na forma mais conveniente

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4} \begin{pmatrix} 1 & \eta/\sqrt{3} & & \\ \eta/\sqrt{3} & -1 & & \\ & & +1 & \eta/\sqrt{3} \\ & & \eta/\sqrt{3} & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.23})$$

que mostra que teremos dois estados, cada um deles duplamente degenerado. As energias destes estados obtêm-se diagonalizando qual - quer uma das sub-matrizes da Eq. (III.23) de  $2 \times 2$

$$H'_Q = \frac{e^2 q Q}{4} \begin{pmatrix} 1 & \eta/\sqrt{3} \\ \eta/\sqrt{3} & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.24})$$

Para obtermos os autovalores desta matriz, resolvemos a

equação secular associada a esta matriz, ou seja:

$$\frac{e^2 q Q}{4} \begin{vmatrix} 1 - E & \eta/\sqrt{3} \\ \eta/\sqrt{3} & -(1-E) \end{vmatrix} = -(1-E)(1+E) - \eta^2/3 = E^2 - 1 + \eta^2/3 = 0$$

donde tiramos

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{e^2 q Q}{4} (1 + \eta^2/3)^{1/2} \\ E_2 &= -\frac{e^2 q Q}{4} (1 + \eta^2/3)^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{III.25})$$

correspondendo a um desdobramento quadripolar do estado com  $I = 3/2$  de

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{e^2 q Q}{2} (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (\text{III.25})$$

Na Eq. (III.23) vemos que à medida que  $\eta \rightarrow 0$ , a mistura de estados tende a desaparecer, até que no limite de  $\eta = 0$  chega-se a um estado duplamente degenerado  $|3/2 \pm 3/2\rangle$  com energia  $E_1 = e^2 q Q/4$  e um estado duplamente degenerado  $|3/2 \pm 1/2\rangle$  com energia  $E_2 = -e^2 q Q/4$ , correspondendo a um desdobramento de

$$\Delta E = E_1 - E_2 = e^2 q Q/2 \quad (\text{III.26'})$$

Para calcularmos os autoestados de  $H_Q$ , deveremos diagonalizar a matriz  $H'_Q$ , Eq. (III.24), o que dá, usando os métodos usuais de diagonalização de matrizes

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \alpha |3/2 \ 3/2\rangle + \beta |3/2 \ -1/2\rangle \\ \psi_2 &= \beta |3/2 \ 3/2\rangle - \alpha |3/2 \ -1/2\rangle \end{aligned} \quad (\text{III.27})$$

onde

$$\alpha = \left[ \frac{1}{2} \left( 1 + \sqrt{\frac{3}{3 + \eta^2}} \right) \right]^{1/2} \quad \beta = \left[ \frac{1}{2} \left( 1 - \sqrt{\frac{3}{3 + \eta^2}} \right) \right]^{1/2}$$

Do mesmo modo, teremos para a outra sub-matriz da Eq. (III.23)

$$\begin{aligned} \psi_1' &= \alpha |3/2 - 3/2\rangle + \beta |3/2 \ 1/2\rangle \\ \psi_2' &= \beta |3/2 - 3/2\rangle - \alpha |3/2 \ 1/2\rangle \end{aligned} \tag{III.28}$$

Entretanto, deve-se notar que os sinais de  $E_1$  e  $E_2$ , Eq. (III.25), dependerão do sinal do produto  $qQ$ . Se  $qQ > 0$ , teremos  $E_1 > E_2$  (cf. Eqs. (III.26 e III.26')), e se  $qQ < 0$ , teremos  $E_2 > E_1$ . Para  $I = 1/2$ ,  $H_Q = 0$  como poderá ser facilmente verificado, Equação (III.22).

Deste modo, um espectro de absorção ressonante apresentando interação quadripolar pura apresentará duas linhas correspondendo aos dois níveis a que se pode excitar o núcleo de spin  $I = 3/2$ . A diferença em energia entre essas linhas será dada pelas Equações (III.26 e III.26') afetadas pelos sinais mais (+) ou menos (-) conforme o sinal do produto  $qQ$  seja positivo ou negativo respectivamente. Estes resultados são mostrados esquematicamente na Fig. (III.5 a e c).

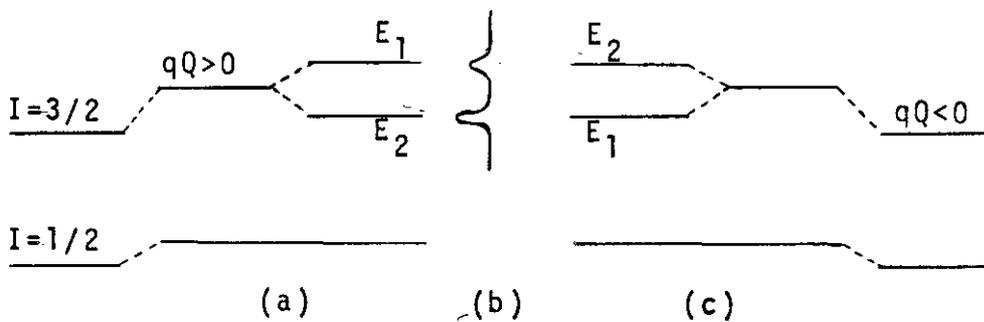


Fig. III.5

Da mesma forma como o deslocamento isomérico,  $\Delta E_Q$  depende do produto de dois fatores: um nuclear  $Q$  e o outro eletrônico  $q$ , não sendo possível, pois, determinarmos somente por esse tipo de espectroscopia qualquer um deles. Entretanto, poderemos saber qual o sinal do produto  $qQ$ .

### Interações Magnéticas

#### Hamiltoniano de Interação Magnética

O Hamiltoniano de interação magnética é dado por

$$H_M = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (\text{III.29})$$

onde  $\vec{\mu}$  é o vetor momento de dipolo magnético nuclear e  $\vec{H}$  é o campo magnético no núcleo.

Como o produto escalar de dois vetores pode sempre ser expresso como uma contração de dois tensores irredutíveis de 1ª ordem, podemos reescrever a Eq. III.17 na forma

$$H_M = - \sum_{q=-1}^1 T_{1q}(\vec{\mu}) T_{1q}^*(\vec{H}) \quad (\text{III.30})$$

sendo que as componentes de  $T_{1q}(\vec{\mu})$  e  $T_{1q}(\vec{H})$  estão dadas pelas Eqs. III.12'.

Como desejamos trabalhar em uma representação de momentum angular  $\{I^2, I_z\}$ , devemos transformar o tensor  $T_{1q}(\vec{\mu})$  para  $T_{1q}(\vec{I})$ . Esta transformação é realizada usando-se o teorema de Wigner-Eckart. Para  $L = 1$  obtemos

$$\langle nIm' | T_{1q}(\vec{\mu}) | nIm \rangle = C \langle nIm' | T_{1q}(\vec{I}) | nIm \rangle$$

onde a constante C dada por

$$C = \frac{\langle I || T_1(\vec{\mu}) || I \rangle}{\langle I || T_1(\vec{I}) || I \rangle}$$

dependerá somente de  $\vec{I}$ .

Isto posto podemos definir o momento de dipolo magnético nuclear  $\mu$ , de maneira análoga a Q, como

$$\mu = \langle II | \mu_z | II \rangle = \langle II | T_{10}(\vec{\mu}) | II \rangle = C \langle II | T_{10}(\vec{I}) | II \rangle \quad (\text{III.31})$$

Como  $T_{10}(\vec{I}) = I_z$  resulta que  $C = \mu/I$ , e, portanto, podemos escrever que

$$T_{1q}(\vec{\mu}) = \frac{\mu}{I} T_{1q}(\vec{I})$$

Colocando-se este resultado na Eq. III.30 obtemos

$$H_M = - \frac{\mu}{I} \sum_q T_{1q}(\vec{I}) T_{1q}^*(\vec{H}) \quad (\text{III.32})$$

Até agora não havíamos fixado um sistema de referência para os vetores  $\vec{I}$  e  $\vec{H}$ . Entretanto, podemos fazê-lo, tomando como tal o sistema de eixos principais do gradiente de campo elétrico. Neste sistema,  $\vec{H}$  terá como componentes

$$\begin{aligned} H_x &= H \operatorname{sen} \theta \cos \phi \\ H_y &= H \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \\ H_z &= H \cos \theta \end{aligned} \quad (\text{III.33})$$

Como estamos interessados em sistemas com simetria axial, resulta que neste caso a orientação dos eixos perpendiculares ao eixo de simetria fica completamente arbitrário. Podemos então, sem per

da de generalidade escolhermos para  $\phi$  o valor zero. Nestas condições as Eqs. III.33 ficam reduzidas a

$$\begin{aligned} H_x &= H \operatorname{sen}\theta \\ H_y &= 0 \\ H_z &= H \operatorname{cos}\theta \end{aligned} \quad (\text{III.34})$$

Expandindo a soma na Eq. III.32, levando em conta as Eqs. III.34, obtemos

$$H_M = -\frac{\mu H}{I} \left[ \frac{\operatorname{sen}\theta}{2} (I_+ + I_-) + \operatorname{cos}\theta I_z \right] \quad (\text{III.35})$$

#### Cálculo da Matriz $H_M$ para $I = 3/2$

Para determinarmos a matriz  $H_M$  devemos calcular integrais do tipo

$$\left\langle \frac{3}{2} m \left| H_M \right| \frac{3}{2} m' \right\rangle \quad (\text{III.36})$$

que serão os elementos de matriz da matriz  $H_M$ .

Da Eq. III.35 vemos que os únicos elementos de matriz não nulos serão aqueles para os quais  $m = m'$ ,  $m' \pm 1$  pois

$$I_{\pm} |Im\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m\pm 1)} |Im\pm 1\rangle .$$

Calculando-se todos os elementos do tipo Eq. III.36, e colocando-os sob a forma de matriz, obtemos para  $H_M$

$$H_M = \alpha \begin{bmatrix} \frac{3}{2} \operatorname{cos}\theta & \frac{\sqrt{3}}{2} \operatorname{sen}\theta & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \operatorname{sen}\theta & \frac{1}{2} \operatorname{cos}\theta & \operatorname{sen}\theta & 0 \\ 0 & \operatorname{sen}\theta & -\frac{1}{2} \operatorname{cos}\theta & -\frac{3}{2} \operatorname{sen}\theta \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} \operatorname{sen}\theta & -\frac{3}{2} \operatorname{cos}\theta \end{bmatrix} \quad (\text{III.37})$$

onde  $\alpha = -(2/3)\mu H$  para  $I = 3/2$

Cálculo da Matriz  $H_M$  para  $I = 1/2$

Para este estado, como  $I = 1/2$  devemos encontrar os elementos de matriz do tipo  $\langle \frac{1}{2}m' | H_M | \frac{1}{2}m \rangle$  que calculados e postos sob a forma de matriz, resulta para  $H_M$

$$H_M = \beta \begin{bmatrix} \frac{1}{2} \cos\theta & \frac{1}{2} \operatorname{sen}\theta \\ \frac{1}{2} \operatorname{sen}\theta & -\frac{1}{2} \cos\theta \end{bmatrix} \quad (\text{III.38})$$

com  $\beta = -2\mu H$  para  $I = 1/2$

Hamiltoniano de Interação Combinada

O Hamiltoniano de interação combinada será a soma do Hamiltoniano de interação quadripolar mais o Hamiltoniano de interação magnética, ou seja

$$K = H_Q + H_M$$

Para o sistema com o núcleo no estado  $I = 3/2$  e com simetria axial ( $\eta=0$ ) obtemos, somando as Eqs. III.22' e III.37 e pondo

$$b = \frac{e^2 q Q}{4}$$

$$K_{3/2} = \begin{bmatrix} b + \frac{3\alpha}{2} \cos\theta & \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha \operatorname{sen}\theta & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha \operatorname{sen}\theta & -b + \frac{\alpha}{2} \cos\theta & \alpha \operatorname{sen}\theta & 0 \\ 0 & \alpha \operatorname{sen}\theta & -b - \frac{\alpha}{2} \cos\theta & \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha \operatorname{sen}\theta \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha \operatorname{sen}\theta & b - \frac{3\alpha}{2} \cos\theta \end{bmatrix} \quad (\text{III.39})$$

Para o sistema com o núcleo no estado  $I=1/2$ , visto que neste caso  $H_0 = 0$ , resulta simplesmente que  $K_{1/2}$  será dado pela Eq. III.38. Isto posto, podemos calcular os autovetores e autovalores de  $K_{3/2}$  e de  $K_{1/2}$ .

### Cálculo dos Autovalores e Autovetores de $K_{3/2}$

O cálculo dos autovalores e autofunções de  $K_{3/2}$  é um problema muito complicado para ser calculado analiticamente e, geralmente, este cálculo é feito por computadores. Entretanto, podemos tentar resolver o problema em 1ª aproximação se considerarmos que a interação magnética seja bem menor que a interação quadripolar (perturbação). Para o caso de simetria axial poderemos então desprezar as misturas entre os estados  $|\frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle$  e  $|\frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$  bem como entre os estados  $|\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle$  e  $|\frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle$ . Isto é perfeitamente razoável do ponto de vista físico, visto que como o efeito de uma interação do estado  $I = 3/2$  dando origem a dois subníveis cada um deles duplamente degenerado, se sobrepor a este efeito uma interação magnética de intensidade muito menor, esta interação quebrará completamente a degenerescência do estado mas o desdobramento de cada um dos subníveis não será suficiente para misturar em 1ª aproximação quaisquer um dos subníveis desdobrados provenientes de um autoestado de  $H_0$  com aqueles provenientes de outro autoestado de  $H_0$  (13a).

A matriz do Hamiltoniano para o estado  $I=3/2$  tomará então a forma

$$K_{3/2} = \begin{bmatrix} b + \frac{3\alpha}{2} \cos\theta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -b + \frac{\alpha}{2} \cos\theta & \alpha \sin\theta & 0 \\ 0 & \alpha \sin\theta & -b - \frac{\alpha}{2} \sin\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b - \frac{3\alpha}{2} \cos\theta \end{bmatrix} \quad (\text{III.40})$$

O problema da determinação dos autovalores e autovetores de  $K_{3/2}$  agora fica bem mais simplificado. Isto pode ser feito facilmente usando a técnica normal de diagonalização de matrizes. Os autovalores do problema serão

$$E_1 = b + \frac{3\alpha}{2} \cos\theta$$

$$E_2 = b - \frac{3\alpha}{2} \cos\theta$$

$$E_3 = -b + \frac{\alpha}{2} (4 - 3\cos^2\theta)^{1/2}$$

$$E_4 = -b - \frac{\alpha}{2} (4 - 3\cos^2\theta)^{1/2}$$

e, chamando-se de

$$\cos k = \sqrt{\frac{(4 - 3\cos^2\theta)^{1/2} + \cos\theta}{2(4 - 3\cos^2\theta)^{1/2}}} \quad \text{e} \quad \sin k = \sqrt{\frac{(4 - 3\cos^2\theta)^{1/2} - \cos\theta}{2(4 - 3\cos^2\theta)^{1/2}}} \quad (\text{III.41})$$

obtêm-se para os autovetores de  $H_{3/2}$

$$\psi_1 = \left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle \quad (\text{a})$$

$$\psi_2 = \left| \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \right\rangle \quad (\text{b})$$

$$\psi_3 = \cos k \left| \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + \sin k \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \quad (\text{c})$$

$$\psi_4 = -\sin k \left| \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + \cos k \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \quad (\text{d})$$

(III.42)

Disto resultará que

$$E_1 - E_2 = \Delta E_1 = 3\alpha \cos\theta \quad (a)$$

$$E_3 - E_4 = \Delta E_2 = \alpha(4 - 3 \cos^2\theta) \quad (b)$$

(III.43)

Cálculo dos Autovalores e Autovetores de  $K_{1/2}$

A obtenção dos autovalores e autovetores de  $K_{1/2}$  é bem mais simples que para o caso anterior. Diagonalizando-se a matriz dada pela Eq. III.38 obtemos os autovalores

$$E_5 = \beta/2$$

$$E_6 = -\beta/2$$

pertencentes aos autovetores

$$\psi_5 = \cos \frac{\theta}{2} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + \sin \frac{\theta}{2} \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\psi_6 = -\sin \frac{\theta}{2} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + \cos \frac{\theta}{2} \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle$$

(III.44)

resultando pois que

$$\Delta E_3 = E_5 - E_6 = \beta.$$

O diagrama dos níveis de energia de  $K_{3/2}$  está indicado na Fig. III.6.

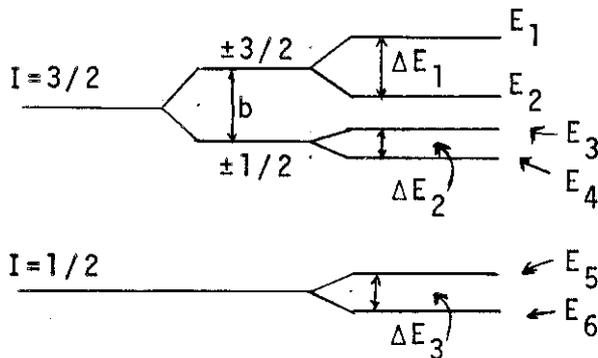


Fig. III.6

## CAPÍTULO IV

### ESTUDO DA RELAÇÃO DE ÁREAS EM POLICRISTAIS

#### - Introdução

A seguir faremos o estudo de um método que utilizaremos e que nos permitirá inferir o sinal da interação quadripolar (sinal do produto  $qQ$ ) através de considerações sobre a estrutura cristalina na qual a molécula ou íon em estudo está incluída. O método consiste na análise da razão entre as áreas subentendidas pelas linhas de absorção ressonante. De acordo com Lang e Zory<sup>(14)</sup>, a expressão teórica da área sob um dado pico de absorção quando na presença de campos perturbadores no sólido será

$$A_n \approx D p_n(\theta, \phi) f'(\theta, \phi) \quad (\text{IV.1})$$

onde  $p_n(\theta, \phi)$  é a probabilidade de transição nuclear do estado fundamental ao estado excitado, e  $f'(\theta, \phi)$  dá a probabilidade de que essa transição se efetue sem o recuo do núcleo; os ângulos  $(\theta, \phi)$  definem a direção da radiação incidente em relação a um sistema de referência conveniente. O valor de  $D$  na Eq. (IV.1) é dado, para "absorvedores finos", por

$$D = \frac{\pi}{2} f S_0 \beta e^{-\sigma} e^m \Gamma_0 \sigma_0 \omega$$

onde:

$f S_0$  - é a taxa de radiação emitida sem recuo dentro do ângulo sólido definido pelo detetor;

$\beta$  - é a eficiência do detetor;

$\sigma_e$  - secção de choque média por átomo para absorção eletrônica;

$m$  - densidade média superficial de átomos no absorvedor;

$\Gamma_0$  - largura natural da linha;

$\sigma_0$  - secção de choque máxima por núcleo para absorção ressonante;

$\omega$  - densidade superficial de núcleos capazes de ressonância.

Sendo que por "absorvedor fino" entende-se aquele para o qual  $t_n \ll 1$ , onde  $t_n = D/fS_0\beta$  é a espessura efetiva do absorvedor.

#### - Cálculo da Probabilidade de Transição

Suponhamos que o núcleo esteja inicialmente no seu estado fundamental  $|A\rangle$  e seja excitado pela interação do núcleo com um campo de radiação ao estado  $|B\rangle$  absorvendo um quantum de radiação. A probabilidade de que esse processo ocorra é dado pela expressão

$$P_n = \sum_{AB} |\langle B | H_r | A \rangle|^2$$

Como de modo geral os estados  $|A\rangle$  e  $|B\rangle$  terão a forma

$$|A\rangle = \sum_{m_1} a_{m_1} |I_1 m_1\rangle$$

$$|B\rangle = \sum_{m_2} b_{m_2} |I_2 m_2\rangle$$

podemos escrever

$$P_n = \sum_{AB} \left| \sum_{m_1 m_2} b_{m_2}^* a_{m_1} \langle I_2 m_2 | H_r | I_1 m_1 \rangle \right|^2 \quad (IV.2)$$

O operador  $H_r$ , o Hamiltoniano da interação, por ser um invariante pode ser escrito, numa representação de momentum angular, como a contração de dois tensores irredutíveis de ordem  $L$  da seguinte forma

$$H_r = \sum_{LM} T_{LM} A_{LM}^*$$

onde  $T_{LM}$  representa um tensor irredutível de ordem  $L$  escrito em função das coordenadas nucleares e  $A_{LM}$  um tensor irredutível de ordem  $L$  que representa as componentes do potencial vetor do campo de radiação que interage com o núcleo. Levando a expressão de  $H_r$  na Equação (IV.2), obtemos

$$P_n = \sum_{AB} \left| \sum_{m_1 m_2} b_{m_2}^* a_{m_1} \sum_{LM} A_{LM}^* \langle I_2 m_2 | T_{LM} | I_1 m_1 \rangle \right|^2$$

como  $\langle I_2 m_2 | T_{LM} | I_1 m_1 \rangle = (I_1 L m_1 M | I_2 m_2) \langle I_2 || T_L || I_1 \rangle$ , pelo teorema de Wigner-Eckart, resulta

$$P_n = \sum_{AB} \left| \sum_{m_1 m_2} b_{m_2}^* a_{m_1} \sum_{ML} A_{LM}^* \langle I_2 || T_L || I_1 \rangle (I_1 L m_1 M | I_2 m_2) \right|^2 \quad (IV.3)$$

O tensor  $A_{LM}$  pode ser escrito como

$$A_{LM} = \sum_{\lambda} C_{\lambda} \zeta_{\lambda} T_{L\lambda M} \quad (IV.4)$$

Os  $C_{\lambda}$  são coeficientes arbitrários de normalização,  $\zeta_L$  representa a parte radial de  $A_{LM}$  e  $T_{L\lambda M}$  é o tensor que descreve um campo vetori

al de momentum angular intrínscico  $\vec{T}$ .  $T_{L\lambda M}$  tem a forma

$$T_{L\lambda M} = \sum_{\mu} (\lambda 1 M - \mu \mu | LM) Y_{\lambda}^{M-\mu}(\theta, \phi) \vec{\xi}_{1\mu}$$

com  $\lambda = L, L \pm 1$ .  $\vec{\xi}_{1\mu}$  representa um tensor esférico irredutível unitário que descreve o campo de fótons, cujas componentes são

$$\vec{\xi}_{1\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_1 \pm i \vec{e}_2)$$

$$\vec{\xi}_{10} = \vec{e}_3$$

e onde os  $\vec{e}_i$  são as bases de um sistema cartesiano.

Por definição, os  $A_{LM}$  são soluções das equações de Maxwell no espaço livre e devem ser autofunções dos operadores  $J^2$  e  $J_z$  da representação bem como do operador paridade (devem ter paridade definida).

A paridade de  $A_{LM}$  será dada pela paridade dos harmônicos esféricos  $Y_{\lambda}^{M-\mu}$  (Eq. (IV.4)) que é  $(-1)^{\lambda}$ . Das equações de Maxwell observa-se que o campo elétrico tem a mesma paridade do potencial vetor enquanto que o campo magnético tem paridade oposta. A paridade do campo de multipolos será determinada pela paridade do campo magnético  $\vec{H}$ . Ele será um campo de  $2^L$ -polo elétrico se a paridade de  $\vec{H}$  for  $(-1)^L$ , e será um campo de  $2^L$ -polo magnético se a paridade de  $\vec{H}$  for  $(-1)^{L+1}$ . Ora, como  $A_{LM}$  possui paridade  $(-1)^{\lambda}$  e o operador  $\vec{\nabla}$  possui paridade  $(-1)$  resulta que a paridade de  $\vec{H}$  será  $(-1)^{\lambda+1}$ .

Na expressão de  $A_{LM}$ , notamos que  $\lambda = L, L \pm 1$ . Portanto, para  $\lambda = L$ , a paridade de  $H$  será  $(-1)^{L+1}$  e teremos campos de  $2^L$ -polo magnético, enquanto que para  $\lambda = L \pm 1$  a paridade de  $\vec{H}$  será  $(-1)^L$  e te

remos campos de  $2^L$ -polo elétrico.

O potencial vetor, Eq. (IV.4), para campos de multipolo magnético com momentum angular  $L$ , de acordo com o que foi exposto, somente poderá ter  $\lambda=L$  para manter a paridade de  $A_{LM}$  correta, ou seja

$$A_{LM}(m) = C_L \zeta_L T_{LLM}$$

Para campos de multipolo elétrico,  $\lambda$  na Eq. (IV.4) deverá ser igual a  $\lambda=L+1$  e  $\lambda=L-1$ , ou seja

$$A_{LM}(e) = C_{L-1}(e) \zeta_{L-1} T_{L,L-1,M} + C_{L+1}(e) \zeta_{L+1} T_{L,L+1,M}$$

será o potencial vetor para campos de multipolo elétrico.

Das regras de seleção dos coeficientes de Clebsh-Gordan, (Eq.(IV.3)) verifica-se que os valores de  $L$  somente poderão estar situados no intervalo

$$L = I_2 + I_1, \dots, |I_2 - I_1|$$

Como  $I_2 = (3/2)^-$  e  $I_1 = (1/2)^-$  (15), para o  $Fe^{57}$ , somente poderemos ter  $L = 1, 2$ .

Para determinarmos os tipos de transição que poderão ocorrer, devemos usar o princípio da conservação da paridade que diz que a paridade do campo magnético do campo de multipolo, ou seja:

- a) para transição por multipolos elétricos  $\Delta\pi = \pi_A \pi_B = (-1)^L$
- b) para transições por multipolos magnéticos  $\Delta\pi = \pi_A \pi_B = (-1)^{L+1}$ .

No nosso caso,  $\pi_A = (-)$  e  $\pi_B = (-)$ , e deveremos ter  $(-1)^L = +1$  e  $(-1)^{L+1} = +1$ . Portanto, para  $L=1$  somente poderemos ter transi -

ções por dipolo magnético (M1) enquanto que para L=2 poderemos ter somente transições por quadripolo elétrico (E2).

Experimentalmente se verificou que a transição  $(1/2)^- \leftrightarrow \leftrightarrow (3/2)^-$  no  $\text{Fe}^{57}$  se faz somente por dipolo magnético (M1)<sup>(16)</sup>, e desta forma, podemos escrever

$$A_{LM} = A_{1M} = C_1(m) \zeta_1 T_{11M}$$

Levando esta expressão na Eq. (IV.2), obtemos

$$p_n = \sum_{AB} \left| \sum_{m_1 m_2} b_{m_2}^* a_{m_1} C_1(m) \zeta_1 T_{11M}^* \langle I_2 || T_1 || I_1 \rangle (I_1 m_1 M | I_2 m_2) \right|^2$$

ou

$$p_n = F \sum_{AB} \left| \sum_{m_1 m_2} b_{m_2}^* a_{m_1} T_{11M}^* (I_1 m_1 M | I_2 m_2) \right|^2 \quad (\text{IV.5})$$

onde

$$F = C_1(m) \zeta_1 \langle I_2 || T_1 || I_1 \rangle .$$

### - Cálculo dos $p_n$ -

A seguir faremos o cálculo das probabilidades de transição para o caso particular em que o gradiente de campo elétrico visto pelo núcleo de  $\text{Fe}^{57}$  apresenta simetria axial ( $\eta=0$ ). Chamando-se de  $p_1$  a transição nuclear  $|1/2 \pm 1/2\rangle \rightarrow |3/2 \pm 1/2\rangle$ , deveremos ter, pela Eq. (IV.5)

$$p_1 = F \left\{ \left( \frac{1}{2} 1 \frac{1}{2} 0 \middle| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right)^2 |T_{110}|^2 + \left( \frac{1}{2} 1 \frac{1}{2} -1 \middle| \frac{3}{2} -\frac{1}{2} \right)^2 |T_{11-1}|^2 + \left( \frac{1}{2} 1 -\frac{1}{2} 1 \middle| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right)^2 |T_{111}|^2 + \right. \\ \left. + \left( \frac{1}{2} 1 -\frac{1}{2} 0 \middle| \frac{3}{2} -\frac{1}{2} \right)^2 |T_{110}|^2 \right\}$$

sendo

$$\begin{aligned} |T_{111}|^2 &= (3/16\pi)(1+\cos^2\theta) = |T_{11-1}|^2 \\ |T_{110}|^2 &= (3/8\pi) \sin^2\theta \end{aligned} \quad (\text{IV.6})$$

deste modo teremos, calculando a expressão  $p_1$

$$p_1(\theta, \phi) = \frac{F}{4\pi} \left[ \frac{1}{2}(5-3 \cos^2\theta) \right] \quad (\text{IV.7})$$

Analogamente, para a transição  $|1/2 \pm 1/2\rangle \rightarrow |3/2 \pm 3/2\rangle$ , teremos

$$p_3 = F \left\{ \left( \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right. \right)^2 |T_{111}|^2 + \left( \frac{1}{2} \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \left| \frac{3}{2} -\frac{3}{2} \right. \right)^2 |T_{11-1}|^2 \right\}$$

que dá, usando as Eqs. (IV.6)

$$p_3(\theta, \phi) = \frac{F}{4\pi} \left[ \frac{3}{2}(1+ \cos^2\theta) \right] \quad (\text{IV.8})$$

#### - Cálculo do Fator $f'(\theta, \phi)$

Usando a aproximação harmônica para descrever o movimento dos átomos no cristal, a probabilidade  $f'$  de que um núcleo absorva um quantum de radiação sem recuar será dada pela Eq. (I.5)

$$f'(\theta, \phi) = \left| \langle n_i | e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} | n_i \rangle \right|^2 \quad (\text{IV.9})$$

onde os  $|n_i\rangle$  são os números quânticos necessários para especificar completamente a situação do átomo em questão na rede cristalina (fônons);  $\vec{k}$  é o vetor de onda da radiação incidente e  $\vec{r}$  é o vetor posição dos deslocamentos nucleares. A expressão para  $f'$  pode ser

ainda escrita da seguinte forma

$$f'(\theta, \phi) = e^{-\langle (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 \rangle} \quad (IV.10)$$

Pondo

$$\vec{r} = r_x \hat{e}_1 + r_y \hat{e}_2 + r_z \hat{e}_3 \quad (IV.11)$$

$$\vec{k}/k = \text{sen}\theta \cos\phi \hat{e}_1 + \text{sen}\theta \text{sen}\phi \hat{e}_2 + \text{cos}\theta \hat{e}_3$$

onde  $\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3$  são os vetores-base do sistema de eixos principais do gradiente de campo elétrico, por exemplo. Substituindo as Eqs. (IV.11) na Eq. (IV.10), obtemos para o expoente da Eq.(IV.10)

$$\begin{aligned} \langle (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 \rangle = \langle \frac{1}{\lambda^2} (\hat{u} \cdot \vec{r})^2 \rangle &= \frac{1}{\lambda^2} \left[ \langle r_x^2 \rangle \text{sen}^2\theta \cos^2\phi + \langle r_y^2 \rangle \text{sen}^2\theta \text{sen}^2\phi + \right. \\ &+ 2 \langle r_x r_y \rangle \text{sen}^2\theta \text{sen}\phi \cos\phi + \langle r_z^2 \rangle \text{cos}^2\theta + \\ &+ 2 \langle r_x r_z \rangle \text{sen}\theta \text{cos}\theta \cos\phi + \\ &\left. + 2 \langle r_y r_z \rangle \text{sen}\theta \text{cos}\theta \text{sen}\phi \right] \end{aligned}$$

Portanto, associado a  $\langle (\hat{u} \cdot \vec{r})^2 \rangle$  teremos um tensor de 2ª ordem cujas componentes serão  $r_x^2, r_y^2, r_z^2, r_x r_y, \dots$ , etc., que chamaremos "tensor de vibração nuclear". O valor de  $(\vec{k} \cdot \vec{r})^2$  será a projeção do tensor de vibração nuclear na direção de incidência do fóton. Escrevendo este tensor em seu sistema de eixos principais, teremos

$$\langle (\hat{u} \cdot \vec{r})^2 \rangle = \langle \ell^2 \rangle \text{sen}^2\theta_1 \cos^2\phi_1 + \langle m^2 \rangle \text{sen}^2\theta_1 \text{sen}^2\phi_1 + \langle n^2 \rangle \text{cos}^2\theta_1$$

onde  $\langle \ell^2 \rangle, \langle m^2 \rangle, \langle n^2 \rangle$  são os valores quadráticos médios da projeção de  $\vec{r}$  sobre o sistema de eixos principais do tensor de vibração

nuclear e  $(\theta_1, \phi_1)$  são os ângulos da radiação incidente em relação ao sistema de eixos principais deste tensor.

Se o envoltório do núcleo em consideração possui um alto grau de simetria, como no caso de simetria axial ou ortorômbica, poderemos supor com boa aproximação que o sistema de eixos principais do tensor de vibração nuclear coincide com o sistema de eixos principais do gradiente de campo elétrico devido aos elétrons de valência. Nesse caso, teremos

$$\langle l^2 \rangle = \langle r_x^2 \rangle, \quad \langle m^2 \rangle = \langle r_y^2 \rangle, \quad \langle n^2 \rangle = \langle r_z^2 \rangle$$

e poderemos escrever

$$\langle (\hat{u} \cdot \vec{r})^2 \rangle = \langle r_x^2 \rangle \sin^2 \theta \cos^2 \phi + \langle r_y^2 \rangle \sin^2 \theta \sin^2 \phi + \langle r_z^2 \rangle \cos^2 \theta$$

onde  $(\theta, \phi)$  correspondem aos ângulos que a radiação faz com o sistema de eixos principais do gradiente de campo elétrico.

No caso particular em que a molécula possuir simetria axial, podemos pôr  $\langle r_x^2 \rangle = \langle r_y^2 \rangle = \langle r_{\perp}^2 \rangle$  e  $\langle r_z^2 \rangle = \langle r_{\parallel}^2 \rangle$  e então teremos

$$\langle (\hat{u} \cdot \vec{r})^2 \rangle = \langle r_{\perp}^2 \rangle \sin^2 \theta + \langle r_{\parallel}^2 \rangle \cos^2 \theta$$

ou ainda,

$$\langle (\hat{u} \cdot \vec{r})^2 \rangle = \langle r_{\perp}^2 \rangle + \left[ \langle r_{\parallel}^2 \rangle - \langle r_{\perp}^2 \rangle \right] \cos^2 \theta$$

e desta forma, teremos

$$f'(\theta, \phi) = f'(\theta) = \exp \left[ - \frac{\langle r_{\perp}^2 \rangle}{\chi^2} \right] \exp \left[ - \frac{\langle r_{\parallel}^2 \rangle - \langle r_{\perp}^2 \rangle}{\chi^2} \cos^2 \theta \right] \quad (\text{IV.12})$$

Análise da Razão de Áreas

As áreas sob os picos do espectro de absorção serão dadas então, usando a Eq. (IV.1)

$$A_1 = D p_1(\theta, \phi) f'(\theta, \phi) \quad (IV.13a)$$

$$A_3 = D p_3(\theta, \phi) f'(\theta, \phi) \quad (IV.13b)$$

onde  $A_1$  corresponde à área referente à transição aos estados  $|3/2 \pm 1/2\rangle$ , e  $A_3$  corresponde à área referente à transição aos estados  $|3/2 \pm 3/2\rangle$ . Para um policristal, as áreas serão respectivamente as integrais sobre todas as orientações das Eqs. (IV.13a) e (IV.13b), ou seja

$$A_1 = D \int p_1(\theta, \phi) f'(\theta, \phi) d\Omega$$

$$A_3 = D \int p_3(\theta, \phi) f'(\theta, \phi) d\Omega$$

A razão entre as áreas  $A_3$  e  $A_1$  que chamaremos simplesmente de  $A$  será, então

$$A = \frac{A_3}{A_1} = \frac{\int p_3(\theta, \phi) f'(\theta, \phi) d\Omega}{\int p_1(\theta, \phi) f'(\theta, \phi) d\Omega}$$

Substituindo-se nesta expressão os valores de  $p_i(\theta, \phi)$  e  $f'(\theta, \phi)$  dados pelas Eqs. (IV.8) e (IV.12), obtemos<sup>(17)</sup>

$$A = \frac{\int_0^\pi \exp \left[ - \frac{\langle r_{\parallel}^2 \rangle - \langle r_{\perp}^2 \rangle}{\lambda^2} \cos^2 \theta \right] [1 + \cos^2 \theta] d(\cos \theta)}{\int_0^\pi \exp \left[ - \frac{\langle r_{\parallel}^2 \rangle - \langle r_{\perp}^2 \rangle}{\lambda^2} \cos^2 \theta \right] \left[ \frac{5}{3} - \cos^2 \theta \right] d(\cos \theta)} \quad (IV.14)$$

que mostra que quando o fator  $f'$  (fator de Debye-Valler) é isotrópico ( $f'=1$ ) resulta  $A=1$ . No caso geral temos  $A \neq 1$ .

A Fig. (IV.1) mostra a dependência de  $A$  em função de  $N = \frac{1}{\lambda^2} [\langle r_{\parallel}^2 \rangle - \langle r_{\perp}^2 \rangle]$  obtida por integração numérica. Portanto, através de considerações sobre o valor de  $N$  pode-se identificar as linhas no espectro Mössbauer através da razão de áreas.

Numa molécula possuindo simetria axial deveremos ter, necessariamente,  $N > 0$  se a distorção axial consistir de uma alongação e  $N < 0$  se a distorção for uma compressão.

Assim, por exemplo, no caso de uma alongação teremos  $N > 0$  e, Fig. (IV.1), deveremos ter  $A < 1$  que corresponde a  $A_3 < A_1$ . De posse desta informação poderemos determinar o sinal da interação quadrupolar pela localização do pico de área maior (menor), cf. Figura (III.5b).

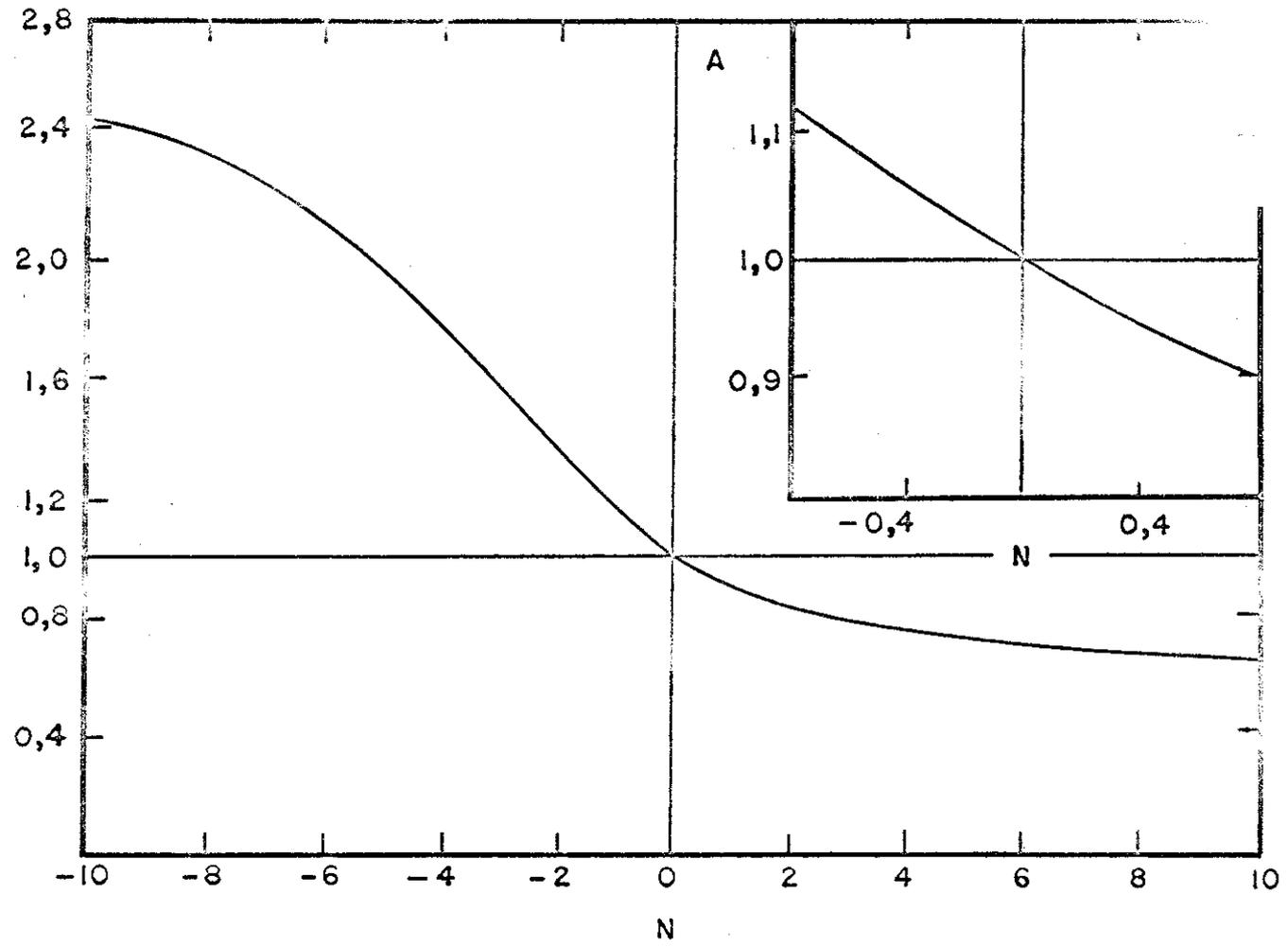


FIG IV.1

## CAPÍTULO V

### INFLUÊNCIA DO CAMPO CRISTALINO SOBRE OS NÍVEIS DE ENERGIA DOS ÍONS DE ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO

Suponhamos que tenhamos um átomo (íon) de ferro cercado por seis cargas negativas  $q_i$  separadas do íon central de uma distância  $a$  e dispostas segundo os vértices de um octaédro regular. Por ora, suporemos que estes ligantes se comportam como cargas puntiformes e desprezaremos as interações entre os elétrons do íon central e do ligante que não sejam as de natureza eletrostática. Este fato caracteriza o que é chamado de Teoria do Campo Cristalino.

Os orbitais 3d do ferro que antes eram esfericamente simétricos perderão agora esta simetria e deverão satisfazer as operações de simetria que cobrem o octaédro, ou seja, deverão satisfazer as operações de simetria do grupo  $O_h$  <sup>(18)</sup>. Isto resulta do fato que o operador Hamiltoniano  $H$  ser um invariante por rotações que transformam o octaédro nele mesmo, ou seja

$$\langle R\psi | H | R\psi \rangle = \langle \psi | R^\dagger H R | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (V.1)$$

onde  $R^\dagger H R = H$  pois a energia do sistema não deve se alterar se transformarmos o octaédro nele mesmo, e  $R$  representa qualquer operação de simetria do octaédro. Da Eq. (V.1) vemos que somente as funções que satisfazem a relação  $R\psi = \psi$  são que serão as autofunções do operador Hamiltoniano, ou seja, as funções que são invariantes por transformações do tipo  $R$ .

Para o caso dos elementos de transição da 1ª série podemos escrever para o Hamiltoniano do sistema

$$H = H_0 + e^2/r_{ij} + V_c \quad (V.2)$$

onde  $H_0$  representa a energia dos elétrons sob a ação do campo central do núcleo do átomo de ferro,  $e^2/r_{ij}$  representa a energia de interação (repulsiva) entre pares de elétrons do íon central e  $V_c$  a energia potencial dos elétrons do íon central devido a existência de um campo cristalino.

Supondo-se que as autofunções do operador, Eq.(V.2), sejam funções do tipo das do hidrogênio, podemos escrevê-las como (pondo  $n=3$ ),  $\ell=2$  (ou d))

$$\psi_{32m} = R_{3d}(r) Y_{2m}(\theta, \phi) \quad (V.3)$$

A contribuição do termo  $H_0$  na Eq. (V.2) é muito maior que os outros termos de modo que podemos considerar  $e^2/r_{ij}$  e  $V_c$  como perturbações a  $H_0$  e cujo efeito será, portanto, o de misturar os autoestados de  $H_0$ . A contribuição relativa dos termos  $e^2/r_{ij}$  e  $V_c$  é que determina o que se chama campo cristalino fraco (quando  $e^2/r_{ij} \ll V_c$ ) ou campo cristalino forte (quando  $e^2/r_{ij} \gg V_c$ ). O operador Hamiltoniano, Eq. (V.2), terá pois autofunções do tipo

$$\psi_{3d} = \sum_i a_i |32m_i\rangle$$

A expressão para  $V_c$  pode ser facilmente calculada considerando-se a energia de interação entre o potencial num ponto qualquer  $(r, \theta, \phi)$  (com  $r < a$ ) gerado por cargas negativas  $q_i$  localizadas

nos vértices do octaédro regular e os elétrons do íon central. Podemos escrever para  $V_c$

$$V_c = e \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\ell+1} r^\ell \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \left[ \sum_i q_i \frac{Y_{\ell m}^*(\theta_i, \phi_i)}{r_i^{\ell+1}} \right] \quad (V.4)$$

Devido as regras de seleção dos coeficientes de Clebsch - Gordan, as integrais do tipo

$$\langle \ell m | L M | \ell' m' \rangle$$

somente serão diferentes de zero se  $\ell + \ell' \leq L \leq |\ell - \ell'|$  e  $M = m' - m$ . Além disso, devemos levar em conta que a integral de uma função ím-par sobre todo o espaço  $\bar{e}$  nula. Como no nosso caso  $\ell = \ell' = 2$ , pois estamos tratando com elétrons  $d$ , a paridade destas integrais será dada por  $(-1)^L$  e, portanto, somente teremos contribuições de termos com  $L$  par. Desta forma, expandindo-se a Eq. (V.4) considerando-se ligantes colocados nos pontos  $(\pm a, 0, 0)$ ,  $(0, \pm a, 0)$  e  $(0, 0, \pm a)$  podemos escrever

$$V_c = \frac{6eq}{a} + \frac{7}{6} \sqrt{4\pi} \frac{eqr^4}{a^5} \left[ Y_{40}(\theta, \phi) + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_{44}(\theta, \phi) + Y_{4-4}(\theta, \phi)) \right] \quad (V.5)$$

A teoria dos grupos nos diz que os orbitais  $d$  sob a ação de um potencial satisfazendo a simetria do grupo  $O_h$  se desdobrarão em dois estados: um duplamente degenerado  $e_g$  e outro triplamente degenerado  $t_{2g}$  cujas autofunções são

$$e_g \begin{cases} R_{3d}(r) |20\rangle = d_{z^2} \\ \frac{R_{3d}(r)}{\sqrt{2}} (|22\rangle + |2-2\rangle) = d_{x^2-y^2} \end{cases} \quad (V.6a)$$

$$t_{2g} \left\{ \begin{array}{l} R_{3d}(r) |21\rangle \\ R_{3d}(r) |2-1\rangle \\ \frac{R_{3d}(r)}{\sqrt{2}} (|22\rangle - |2-2\rangle) = d_{xy} \end{array} \right.$$

Como os orbitais  $R_{3d}(r) |21\rangle$  e  $R_{3d}(r) |2-1\rangle$  têm a mesma energia uma combinação linear entre eles também será uma autofunção do operador  $V_c$  com o mesmo autovalor. Logo, podemos escrever ainda para o estado  $T_{2g}$

$$t_{2g} \left\{ \begin{array}{l} d_{xy} = \frac{R_{3d}(r)}{\sqrt{2}} (|22\rangle - |2-2\rangle) \\ d_{xz} = \frac{R_{3d}(r)}{\sqrt{2}} (|21\rangle + |2-2\rangle) \\ d_{yz} = \frac{R_{3d}(r)}{\sqrt{2}} (|21\rangle - |2-1\rangle) \end{array} \right. \quad (V.6b)$$

As energias destas autofunções são calculadas usando a Eq. (V.5) e dão

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle d_{x^2-y^2} | V_c | d_{x^2-y^2} \rangle = \Delta\epsilon(0_h) + 6Dq \\ \langle d_z^2 | V_c | d_z^2 \rangle = \Delta\epsilon(0_h) + 6Dq \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle d_{xy} | V_c | d_{xy} \rangle = \Delta\epsilon(0_h) - 4Dq \\ \langle d_{xz} | V_c | d_{xz} \rangle = \Delta\epsilon(0_h) - 4Dq \\ \langle d_{yz} | V_c | d_{yz} \rangle = \Delta\epsilon(0_h) - 4Dq \end{array} \right. \quad (V.7)$$

Onde  $\Delta\epsilon(O_h)$  representa o acréscimo de energia devido à repulsão eletrostática entre os ligantes  $q_i$  e os elétrons do íon central devido ao potencial octaédrico, e

$$Dq = \frac{1}{6} \frac{eqr^4}{a^5} \quad (V.8)$$

com

$$\overline{r^4} = \int_0^{\infty} R_{3d}(r) r^4 R_{3d}(r) r^2 dr \quad (V.9)$$

A separação entre os estados  $e_g$  e  $t_{2g}$   $\bar{e}$ , então

$$\Delta\epsilon = 10Dq . \quad (V.10)$$

Se aplicarmos uma distorção axial pequena ao octaédrio os orbitais d do íon central não satisfarão mais as propriedades de simetria do grupo  $O_h$  e passarão a se transformar segundo o grupo de simetria  $D_{4h}$  que cobre as operações de simetria do quadrado. Se considerarmos a distorção como sendo uma perturbação ao campo cristalino de simetria octaédrica, podemos escrever, para cargas colocadas nos pontos  $(\pm a, 0, 0)$ ,  $(0, \pm a, 0)$  e  $(0, 0, \pm b)$ , o potencial cristalino como

$$V_c \equiv V_T = V_{oct} + \Delta V_T \quad (V.11)$$

onde  $V_{oct}$   $\bar{e}$  o potencial devido a uma distribuição de cargas colocadas nos vértices do octaédrio regular, Eq. (V.4), e  $\Delta V_T$   $\bar{e}$  uma perturbação a  $V_{oct}$  devido à pequena distorção axial.  $\Delta V_T$  pode ser escrito como

$$\Delta V_T = \frac{2eq}{b}(1-\alpha) + \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{2eqr^2}{b^3}(1-\alpha^3)Y_{20}(\theta,\phi) + \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \frac{2eqr^4}{b^5}(1-\alpha^5)Y_{40}(\theta,\phi)$$

onde  $\alpha = b/a$  é um parâmetro que mede a distorção axial.  $\Delta V_T$  pode ser escrito na forma

$$V_T = A_0 + a(r) Y_{20}(\theta,\phi) + b(r) Y_{40}(\theta,\phi) \quad (V.12)$$

onde

$$A_0 = \frac{2eq}{b} (1 - \alpha) \quad (V.13a)$$

$$a(r) = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{2eqr^2}{b^3} (1 - \alpha^3) \quad (V.13b)$$

$$b(r) = \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \frac{2eqr^4}{b^5} (1 - \alpha^5) \quad (V.13c)$$

Como consideramos  $\Delta V_T$  uma perturbação a  $V_{oct}$ , o efeito de tal distorção será o de misturar os autoestados de  $V_{oct}$ . Calculando-se os elementos de matriz de  $\Delta V_T$  para funções definidas pelas Eqs. (V.6a, V.6b) obtemos os seguintes elementos de matriz não nulos

$$\begin{aligned} \langle d_{x^2-y^2} | \Delta V_T | d_{x^2-y^2} \rangle &= \Delta\epsilon(D_{4h}) - 2Ds + Dt \\ \langle d_{z^2} | \Delta V_T | d_{z^2} \rangle &= \Delta\epsilon(D_{4h}) + 2Ds + 6Dt \\ \langle d_{xy} | \Delta V_T | d_{xy} \rangle &= \Delta\epsilon(D_{4h}) - 2Ds + Dt \\ \langle d_{xz} | \Delta V_T | d_{xz} \rangle &= \Delta\epsilon(D_{4h}) + Ds - 4Dt \\ \langle d_{yz} | \Delta V_T | d_{yz} \rangle &= \Delta\epsilon(D_{4h}) + Ds - 4Dt \end{aligned} \quad (V.14)$$

onde

$$\Delta\epsilon(D_{4h}) = \langle i | A_0 | i \rangle = \frac{2eq}{b} (1 - \alpha) \quad (V.15)$$

$$D_s = \frac{1}{7} \frac{eqr^2}{b^3} (1 - \alpha^3) \quad (V.16)$$

$$D_t = \frac{1}{21} \frac{eqr^4}{b^5} (1 - \alpha^5) \quad (V.17)$$

A teoria dos grupos diz que se passarmos de um sistema com simetria octaédrica ( $O_h$ ) para um sistema de simetria tetragonal ( $D_{4h}$ ) os estados  $e_g$  e  $t_{2g}$  do grupo  $O_h$  terão sua degenerescência parcialmente quebrada dando origem aos novos estados

$$e_g(O_h) \rightarrow \begin{cases} a_{1g}(D_{4h}) \\ b_{1g}(D_{4h}) \end{cases}$$

$$t_{2g}(O_h) \rightarrow \begin{cases} b_{2g}(D_{4h}) \\ e_g(D_{4h}) \end{cases}$$

cujas funções de onda serão

$$a_{1g} \rightarrow d_z^2 = R_{3d}(r) |20\rangle$$

$$b_{1g} \rightarrow d_{x^2-y^2} = \frac{R_{3d}(r)}{\sqrt{2}} (|22\rangle + |2-2\rangle)$$

$$b_{2g} \rightarrow d_{xy} = \frac{R_{3d}(r)}{\sqrt{2}} (|22\rangle - |2-2\rangle)$$

$$e_g \rightarrow \begin{cases} d_{xz} = \frac{R_{3d}(r)}{\sqrt{2}} (|21\rangle + |2-1\rangle) \\ d_{yz} = \frac{R_{3d}(r)}{\sqrt{2}} (|21\rangle - |2-1\rangle) \end{cases}$$

Comparando-se estas funções do grupo  $D_{4h}$  com as energias obtidas por demos escrever para as energias relativas (em relação a  $\Delta\epsilon(D_{4h})$ )

$$\begin{aligned} E(b_{1g}) &= - 2Ds + Dt \\ E(a_{1g}) &= 2Ds + 6Dt \\ E(b_{2g}) &= - 2Ds + Dt \\ E(e_g) &= Ds - 4Dt \end{aligned} \tag{V.18}$$

Como  $D_s$  e  $D_t$  dependem do fator de distorção  $\alpha$  (Eqs.(V.16) e(V.17)) vemos que quando tivermos uma compressão, ( $b < a$ ), resultará que  $\alpha < 1$  e, portanto,  $D_s$  e  $D_t$  serão positivos e as energias dos estados estarão de acordo com o indicado na Eq. (V.18). Se tivermos uma elongação ( $b > a$ ) então  $\alpha > 1$  e os sinais de  $D_s$  e  $D_t$  serão trocados e, conseqüentemente, teremos uma inversão no sentido de desdobramento dos estados. Na Fig. (V.1) mostramos os dois casos (elongação e compressão) para uma mesma distorção ( $\pm (1-|\alpha|)$ ).

Tendo em vista que na natureza os processos sempre ocorrem com o menor gasto de energia, é de se supor que, a menos de outros fatores que não estamos considerando no momento, a distorção axial se fará no sentido de levar o octaédro a uma situação de maior estabilidade, ou seja, a uma situação que tenha uma maior energia de ligação. Observando-se a Fig. V.1 notamos que a situação de maior energia de ligação corresponde a uma elongação axial, visto que neste caso, Eq. (V.15), a energia de estabilização da distorção axial  $\Delta\epsilon(D_{4h})$  é negativa. Desta forma, podemos supor esta situação como a normal para o octaédro livre. No caso em que este octaédro estiver num cristal esta afirmação pode não ser verdadeira pois nes

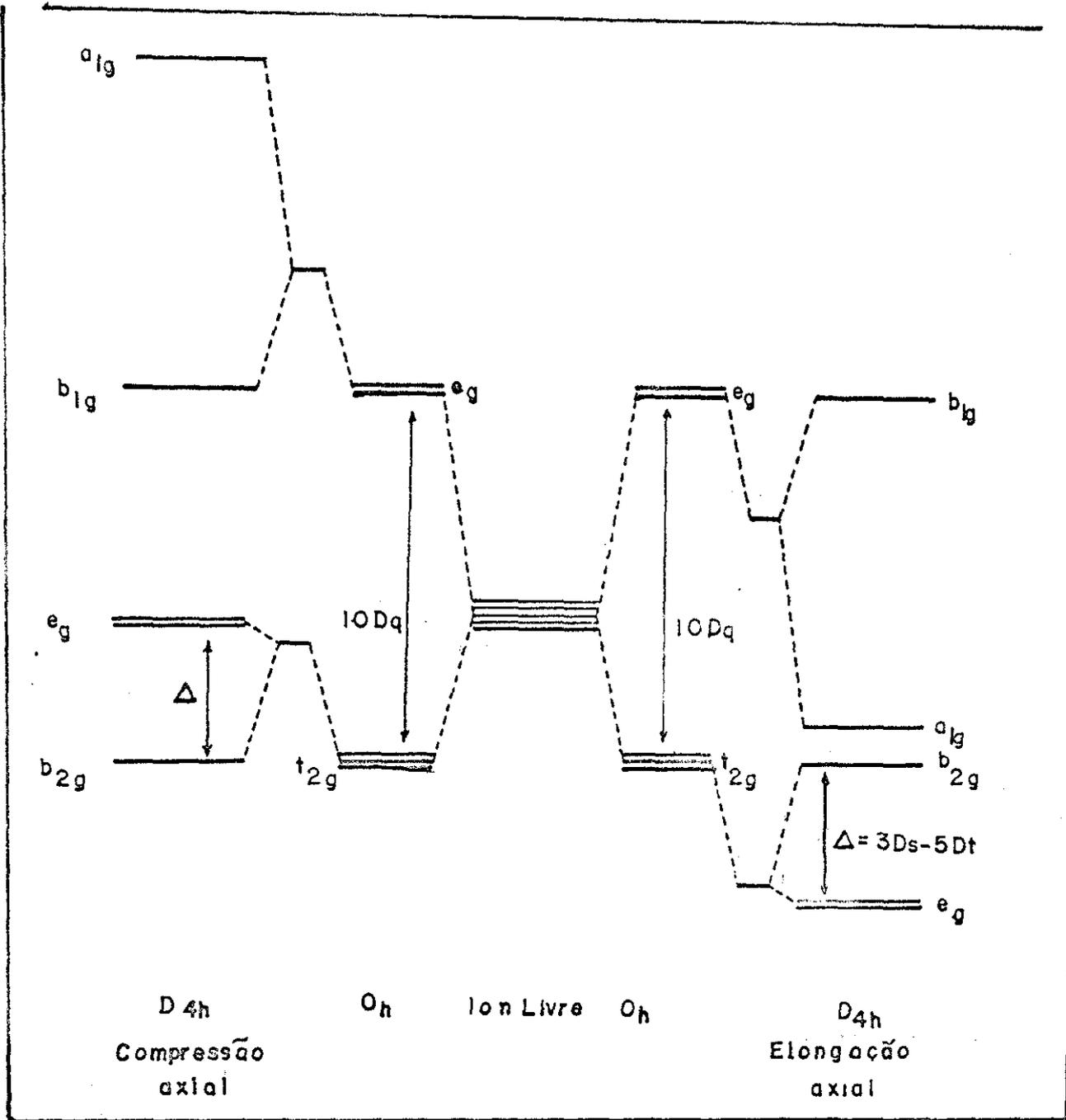


FIG. V.1

te caso outras forças concorrerão para manter a estrutura estável e estas forças poderão fazer com que haja uma compressão ao invés de uma elongação.

Como já dissemos no início deste capítulo, na teoria do campo cristalino há dois casos a considerar relacionados com a contribuição relativa dos termos  $e^2/r_{ij}$  e  $V_c$  na Eq. (V.2). A predominância de um sobre o outro é que determina como os elétrons irão se posicionar nos diferentes orbitais mas não afetará, é claro, as propriedades de simetria dos orbitais. Por contribuição de  $V_c$  subentende-se o valor  $10Dq$  do campo octaédrico. Quando  $e^2/r_{ij} \gg 10Dq$  a repulsão eletrônica fará com que os elétrons ocupem os diversos orbitais (níveis de energia) obedecendo às regras de Hund. Quando ocorrer o contrário,  $10Dq \gg e^2/r_{ij}$ , os elétrons somente ocuparão os orbitais de maior energia quando os de menor energia ( $t_{2g}$ ) estiverem totalmente ocupados. Os valores típicos de  $10Dq$  para campo cristalino fraco estão na região de  $10.000 \text{ cm}^{-1}$  enquanto que para campos cristalinos fortes este valor é da ordem de  $30.000 \text{ cm}^{-1}$  ou mais<sup>(18)</sup>. O campo cristalino fraco é próprio dos cristais iônicos enquanto que o campo cristalino forte é próprio dos cristais covalentes.

Neste sentido, a teoria do campo cristalino como tal é ineficiente visto que uma distribuição de cargas negativas estáticas em torno de uma carga positiva não pode existir. O que ocorre é que sempre existe um certo grau de covalência entre os orbitais do íon central e os dos ligantes e que não é levada em conta por esta teoria. Quanto maior for este grau de covalência maior será o valor de  $10Dq$ . O problema deixa então de ser tratado em termos de orbi -

tais atômicos do íon central e passa a ser tratado em termos de orbitais moleculares.

O método mais simples de abordar o problema em termos de orbitais moleculares é o método MO-LCAO. Neste esquema, as funções de onda do complexo podem ser escritas na forma

$$\psi = \psi_{3d}(\Gamma) + \sum_i a_i \phi_i(\Gamma)$$

onde  $\psi_{3d}(\Gamma)$  é uma função do átomo central que se transforma segundo a representação irredutível  $\Gamma$  e  $\sum_i a_i \phi_i(\Gamma)$  é uma combinação linear de orbitais moleculares (ou atômicos) dos ligantes transformando-se segundo a mesma representação irredutível  $\Gamma$ .

Esta covalência tem efeito direto sobre os parâmetros medidos por efeito Mössbauer pois a carga efetiva sobre cada orbital irá depender do grau de covalência, havendo uma tendência a uma transferência de cargas (donnation) dos ligantes para o íon central a fim de neutralizar a sua carga. Num esquema de orbitais moleculares os orbitais  $t_{2g}$  do íon central se transformarão conforme orbitais do tipo  $\pi$  enquanto que os orbitais  $e_g$  se transformarão conforme orbitais moleculares do tipo  $\sigma$ . Para dar conta do fato que os deslocamentos isoméricos em ferricianetos e ferrocianetos são muito próximos, o que equivale dizer que a carga efetiva de elétrons 3d é aproximadamente constante nos dois compostos, propôs-se um mecanismo de transferência de cargas do íon central para orbitais  $\pi^*$  dos ligantes  $(CN)^-$  (back donation)<sup>(19,20,21)</sup>. Os orbitais então teriam a seguinte forma (Fig. V.2)

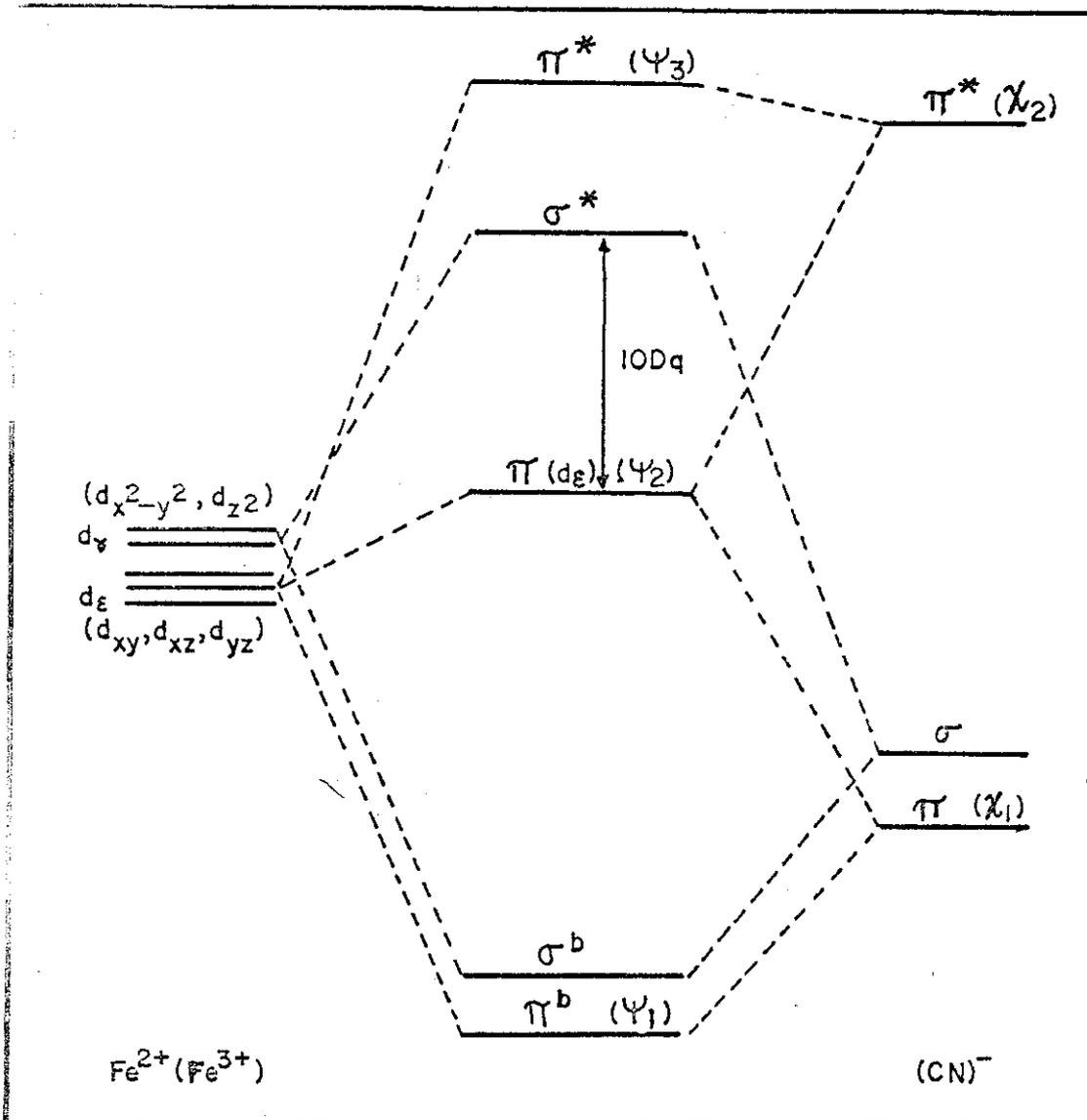


FIG. V.2

$$\begin{aligned}\psi_1 &= N_1^{-1/2}(\chi_1 + \gamma_1 \phi) \\ \psi_2 &= N_2^{-1/2}(\phi - \lambda_1 \chi_1 + \gamma_2 \chi_2) \\ \psi_3 &= N_3^{-1/2}(\chi_2 - \lambda_2 \phi)\end{aligned}\tag{V.19}$$

Pode-se mostrar que este esquema  $\bar{e}$  o  $\bar{u}$ nico compativel com a estabilidade e propriedades dos cianetos da 1<sup>a</sup> s $\bar{e}$ rie de transi $\bar{c}$ o<sup>(22)</sup>.

## CAPÍTULO VI

### GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO

O gradiente de campo elétrico (EFG) que aparece nas expressões referentes à interação quadripolar, Eqs. (III.25) e (III.26) representa a contribuição das cargas externas ao núcleo à energia de interação quadripolar. Esta contribuição pode ser dividida em duas partes, a saber: a contribuição dos elétrons de valência e a contribuição do reticulado. Por contribuição dos elétrons de valência entende-se a contribuição dos elétrons quando estão ocupando os orbitais do próprio íon em estudo; a contribuição do reticulado (lattice) deve-se às cargas no reticulado cristalino. Das contribuições do reticulado, a mais importante deve-se aos 10<sup>s</sup> vizinhos que além de contribuir com a maior parcela ao EFG do reticulado ainda contribuem fortemente para estabelecer as propriedades de simetria dos orbitais que geram o EFG devido aos elétrons de valência.

Evidentemente, o fato de existir um "gradiente" de campo elétrico pressupõe a existência de falta de simetria esférica na distribuição de cargas em torno do núcleo. Isto significa que somente as camadas incompletas contribuirão, ou seja, somente as camadas mais externas do íon e que correspondem aos elétrons de valência. Estes elétrons de valência por sua vez interagem com os elétrons das camadas mais internas do átomo ocasionando, por repulsão, uma deformação dessas camadas que passarão então a contribuir também para o

gradiente de campo elétrico. O efeito resultante dessa repulsão é uma blindagem do gradiente de campo elétrico devido aos elétrons de valência provocando uma diminuição de sua contribuição.

Um efeito análogo ocorre com a contribuição do reticulado ao EFG. Neste caso, entretanto, ocorre um efeito contrário, anti-blindagem, fazendo com que a contribuição do reticulado seja amplificada.

Podemos pois escrever para o gradiente de campo elétrico

$$q = q_{val}(1-R) + q_{lat}(1-\gamma_{\infty}) \quad (VI.1)$$

onde as correções  $R$  e  $\gamma_{\infty}$  são chamados fatores de Sternheimer de blindagem<sup>(23)</sup>.

O operador gradiente de campo elétrico devido aos elétrons de valência, conforme foi definido no Cap. III, se escreve

$$V_{zz} = e q$$

onde  $e$  representa a carga eletrônica sobre um dado orbital e  $q$  é o operador

$$q = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3}$$

definido no sistema de eixos principais do gradiente de campo elétrico.

É um fato sabido que o átomo em estudo está em equilíbrio térmico com o meio ambiente que o cerca. Isto significa dizer que a população média em cada orbital será função da temperatura.

Desta forma podemos, em última análise, distinguir duas

contribuições principais ao EFG dos elétrons de valência. A primeira delas deve-se à existência de determinados tipos de orbitais com suas propriedades de simetria e que podem ser ocupadas pelos elétrons de valência, e a outra, a que realmente determina o valor do gradiente de campo elétrico, é o número efetivo de elétrons que ocupam os orbitais disponíveis. Destas duas contribuições podemos dizer que a primeira é estática e a segunda é dinâmica pois dependerá da temperatura. O valor esperado para  $V_{zz}$  será então

$$\langle V_{zz} \rangle = \sum_i n_i(T) \langle q \rangle_i \quad (\text{VI.2})$$

sendo que o somatório se estende sobre os orbitais que contribuem para o EFG,  $n_i(T)$  é a carga efetiva sobre o orbital  $|i\rangle$  à temperatura  $T$ , e

$$\langle q \rangle_i = \langle i | \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} | i \rangle = \langle r^{-3} \rangle \langle i | 3 \cos^2 \theta - 1 | i \rangle ;$$

por conveniência supusemos que os orbitais são normalizados à unidade.

No caso de elementos de transição sob simetria octaédrica os orbitais  $d$  se desdobrarão, Cap. V, em um triplete ( $t_{2g}$ ) de energia menor e um dublete ( $e_g$ ) com energia mais alta, separados por uma energia  $10Dq$ . Os orbitais do estado triplete são

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{f(r)}{\sqrt{2}} \left[ Y_{22}(\theta, \phi) - Y_{2-2}(\theta, \phi) \right] = d_{xy} \\ \psi_2 &= \frac{f(r)}{\sqrt{2}} \left[ Y_{21}(\theta, \phi) + Y_{2-1}(\theta, \phi) \right] = d_{xz} \\ \psi_3 &= \frac{f(r)}{\sqrt{2}} \left[ Y_{21}(\theta, \phi) - Y_{2-1}(\theta, \phi) \right] = d_{yz} \end{aligned}$$

A contribuição dos diversos orbitais ao valor de  $\langle q \rangle$  pode

ser facilmente calculada dando os valores

$$\langle q \rangle_{xy} = -\frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle \quad ; \quad \langle q \rangle_{xz} = \langle q \rangle_{yz} = \frac{2}{7} \langle r^{-3} \rangle$$

com

$$\langle r^{-3} \rangle = \int \frac{|f(r)|^2}{r^3} r^2 dr$$

A Eq. (VI.2) fica então (24)

$$\langle V_{zz} \rangle = e \langle r^{-3} \rangle \left[ \frac{4}{7} n_{xy} - \frac{2}{7} (n_{xz} + n_{yz}) \right] \quad (VI.3)$$

neste caso, os  $n_i$  representam as ocupações dos diversos orbitais  $|i\rangle$  cuja carga efetiva será  $-en_i(T)$ . A dependência funcional em  $T$  na Eq. (VI.3) foi omitida por razões de simplicidade.

Se a simetria do complexo for menor do que octaédrica os orbitais  $t_{2g}$  terão sua degenerescência quebrada, e neste caso ocorrerão diferenças de população, a temperaturas finitas, entre os diversos orbitais se o estado  $T_{2g}$  original não for um singlete, dando origem a um valor  $\langle V_{zz} \rangle \neq 0$ .

Este problema foi resolvido por Ingalls<sup>(25)</sup>, para o caso particular do  $Fe^{2+}$  "high spin", que reduziu o problema, usando as regras de Hund, ao caso de um elétron e aplicou a estatística de Maxwell-Boltzmann para o cálculo do valor de EFG supondo que o valor médio, a temperatura  $T$ , para o EFG seja dado por

$$\langle q(T) \rangle = \frac{\sum_i \langle q \rangle_i e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}} \quad (VI.4)$$

Esta expressão é correta, entretanto, somente para o caso

de um elétron pois ela somente considera a contribuição devido a existência de orbitais  $|i\rangle$  e não a contribuição das cargas sobre estes orbitais.

No caso de simetria axial, onde os orbitais  $t_{2g}$  se desdobram em dois grupos de orbitais  $b_{2g}$  e  $e_g$  separados por uma distância  $\Delta$ , esta incorreção se torna mais evidente. Suponhamos, para exemplificar, o caso em que tenhamos dois ou mais elétrons  $d$ . Quando a temperatura tender a zero, a contribuição dos elétrons que ocupam os orbitais  $|i\rangle$  ( $E_i \neq 0$  ou  $E_i > E_0$ ) tenderia a zero pois  $\lim_{T \rightarrow 0} \exp(-E_i/kT) = 0$  visto que a estatística de Maxwell-Boltzman prevê que a zero grau todas as partículas ocuparão o estado de energia relativa zero (estado fundamental). Entretanto, como os elétrons obedecem ao Princípio de Pauli, somente dois elétrons poderão ocupar o estado fundamental fazendo desta forma que a contribuição dos elétrons extras não seja computada.

*Existem duas fontes de incorreções na Eq. (VI.4), ambas importantes. A primeira deve-se ao fato que quem contribui para o EFG são os elétrons que ocupam os orbitais e não os orbitais por si mesmo; a segunda fonte de incorreção deve-se ao fato que as condições de contorno não são satisfeitas para temperatura de  $0^0K$ .*

Para resolvermos o problema da determinação dos  $n_i(T)$  vamos fazer a hipótese que as forças que mantêm o complexo ligado independem da temperatura. Isto garantirá que a carga efetiva total sobre o íon central do complexo permanecerá constante com a temperatura. Isto posto, usando a notação  $n_i^0$ ,  $n_i$ , e  $n_i^\infty$  para as populações a zero grau, temperatura  $T$  qualquer, e temperatura infinita respec-

tivamente, podemos escrever

$$n_{xy} + n_{xz} + n_{yz} = N \quad (\text{VI.5})$$

onde N representa a carga total efetiva sobre o íon central. Pelo princípio da equipartição de energia podemos escrever ainda

$$n_{xy}^{\infty} = n_{xz}^{\infty} = n_{yz}^{\infty} = N/3 \quad (\text{VI.6})$$

### Simetria Axial

Vamos calcular inicialmente o gradiente de campo elétrico para o caso de simetria axial. Neste caso, o orbital triplamente degenerado  $t_{2g}$  do grupo  $O_h$  tem sua degenerescência parcialmente quebrada dando origem a um estado não degenerado  $b_{2g}$  correspondente ao orbital  $d_{xy}$  e a um estado duplamente degenerado  $e_g$  correspondente aos orbitais  $d_{xz}$  e  $d_{xy}$ , separados por uma energia  $\Delta$ . Há dois casos a considerar no que se refere às energias relativas dos estados pois a teoria do campo cristalino não prevê qual dos dois estados terá energia menor. Este posicionamento em termos de energia dependerá do sentido da distorção axial, isto é, se a distorção axial por uma compressão ou alongação. Desta forma, teremos:

$$1. E_{e_g} > E_{b_{2g}}$$

Neste caso o estado de menor energia é não-degenerado, correspondendo a uma compressão axial. Na temperatura de zero grau as populações dos orbitais serão respectivamente  $n_{xy}^0$ ,  $n_{xz}^0$  e  $n_{yz}^0$ . À medida que aumentamos a temperatura a probabilidade de transições térmicas

por unidade de tempo entre os dois estados aumenta. Para uma dada temperatura T, teremos, chamando  $\beta = n_{xz} + n_{yz}$

$$n_{xy} = n_{xy}^0 - A \frac{e^{-\Delta/kT}}{1+2 e^{-\Delta/kT}} \quad (\text{VI.7a})$$

$$\beta = \beta^0 + A \frac{e^{-\Delta/kT}}{1+2 e^{-\Delta/kT}} \quad (\text{VI.7b})$$

O aumento de população do estado de energia maior se fará às expensas de perda de cargas no estado inferior. A é uma constante a ser determinada das condições de contorno. Para  $T \rightarrow \infty$ , usando as Eqs. (VI.6), teremos

$$N/3 = n_{xy}^0 - A/3 \quad \text{donde tiramos } A = 3n_{xy}^0 - N \quad (\text{VI.8a})$$

$$2N/3 = \beta^0 + A/3 \quad \text{donde tiramos } A = 2N - 3\beta^0 \quad (\text{VI.8b})$$

estes dois valores de A são idênticos como pode ser facilmente verificado pelo uso da Eq. (VI.5).

Substituindo-se as Eqs. (VI.8a) e (VI.8b) nas Eqs. (VI.7a) e (VI.7b) respectivamente e então estas equações na Eq. (VI.3), obtemos após algumas manipulações

$$V_{zz}(T) = e\langle r^{-3} \rangle \left[ \frac{4}{7}n_{xy}^0 - \frac{2}{7}(n_{xz}^0 + n_{yz}^0) \right] \frac{1 - e^{-\Delta/kT}}{1+2 e^{-\Delta/kT}}$$

pondo

$$V_{zz}(0) = e\langle r^{-3} \rangle \left\{ \frac{4}{7}n_{xy}^0 - \frac{2}{7}(n_{xz}^0 + n_{yz}^0) \right\} \quad (\text{VI.9})$$

resulta

$$V_{zz}(T) = V_{zz}(0) \frac{1 - e^{-\Delta/kT}}{1 + 2 e^{-\Delta/kT}} \quad (\text{VI.10})$$

$$2. \quad E_{e_g} < E_{b_{2g}}$$

Neste caso o estado duplamente degenerado terá energia menor e podemos escrever para as populações dos orbitais à temperatura T

$$n_{xy} = n_{xy}^0 + B \frac{e^{-\Delta/kT}}{2 + e^{-\Delta/kT}} \quad (\text{VI.11a})$$

$$\beta = \beta^0 - B \frac{e^{-\Delta/kT}}{2 + e^{-\Delta/kT}} \quad (\text{VI.11b})$$

Este caso é tratado da mesma forma que o anterior. Para determinarmos B passa-se ao limite  $T \rightarrow \infty$ . Teremos então, conforme a Eq.(VI.6):

$$N/3 = n_{xy}^0 + B/3 \quad \text{donde tiramos} \quad B = N - 3n_{xy}^0 \quad (\text{VI.12a})$$

$$2N/3 = \beta^0 - B/3 \quad \text{donde tiramos} \quad B = 3\beta^0 - 2N \quad (\text{VI.12b})$$

Substituindo-se os valores das Eqs. (VI.12a) e (VI.12b) nas Eqs. (VI.11a) e (VI.11b) respectivamente e então estes resultados na Eq. (VI.3) obtemos após algumas manipulações

$$V_{zz}(T) = e \langle r^{-3} \rangle \left\{ \frac{4}{7} n_{xy}^0 - \frac{2}{7} (n_{xz}^0 + n_{yz}^0) \right\} \frac{2(1 - e^{-\Delta/kT})}{2 + e^{-\Delta/kT}}$$

ou usando a Eq. (VI.9)

$$V_{zz}(T) = V_{zz}(0) \frac{2(1 - e^{-\Delta/kT})}{2 + e^{-\Delta/kT}} \quad (\text{VI.13})$$

As expressões, Eqs. (VI.10) e (VI.13), foram calculadas para o caso de complexos "low spin" com menos de seis elétrons  $d$ . Entretanto, como o valor de  $10Dq$  para complexos "high spin" é tipicamente da ordem de  $10.000 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a uma temperatura de aproximadamente  $14.000^\circ\text{K}$ , a probabilidade de que um orbital do estado  $E_g$  do grupo  $O_h$  seja populado por transições térmicas é praticamente nula para compostos a temperaturas da ordem de  $300^\circ\text{K}$  (aproximadamente  $e^{-45} \approx 0$ ), o que nos indica que estas relações são válidas para os complexos "high spin" satisfazendo as operações de simetria do grupo  $D_{4h}$  e tendo entre 1 e 3 elétrons  $d$  ou entre 6 e 8 elétrons  $d$ .

De fato, se tomarmos o caso  $d^6$  "high spin" o qual pode ser reduzido ao caso de um elétron<sup>(18)</sup>, as Eqs. (VI.10) e (VI.13) reproduzem os resultados correspondentes de Ingalls para simetria axial.

A energia para interação quadripolar para o  $\text{Fe}^{57}$ , Equação (III.26), pode ser escrita, usando a Eq. (VI.1), no caso de simetria axial ( $\eta = 0$ ) na seguinte forma

$$\Delta E_Q = \frac{eQ(1-R)}{2} V_{zz}(T) + \frac{e^2Q}{2} (1-\gamma_\infty) q_{1at}$$

ou, chamando

$$\Delta E_{1at} = e^2Qq_{1at}(1-\gamma_\infty)/2$$

obtemos

$$\Delta E_Q = \frac{eQ(1-R)}{2} V_{zz}(T) + \Delta E_{1at} \quad (\text{VI.14})$$

Nesta expressão estamos considerando que a contribuição do reticula

do ao valor da interação quadripolar seja independente da temperatura, isto é, que a posição das cargas no reticulado não varie com a temperatura.

Observando-se um pouco mais as Eqs. (VI.10) e (VI.13) notamos que elas não são iguais e que a Eq. (VI.10) apresenta, para um mesmo valor de  $\Delta$ , um caimento mais rápido do que a Eq. (VI.13) para a região de temperaturas mais baixas. Isto se deve ao fato que para a Eq. (VI.10) o nível  $b_{2g}$  situa-se abaixo do nível  $e_g$  significando com isso que para uma dada temperatura teremos somente um orbital bombeando elétrons para cima onde existem dois orbitais degenerados, enquanto que no outro caso o estado  $e_g$  situa-se abaixo do estado  $b_{2g}$  e teremos dois orbitais bombeando elétrons para um único orbital sendo de se esperar, pois, que o esvaziamento do orbital inferior seja mais rápido quando ele for  $b_{2g}$  do que quando for  $e_g$ . Na Fig. VI.1 são mostradas curvas de  $V_{zz}(T)/V_{zz}(0)$ . Para cada valor  $\Delta$  na Eq. (VI.10) são mostradas várias curvas com valores  $\Delta$  na Eq. (VI.13) que se assemelham, com a finalidade de verificar a possibilidade de superposição. Destas curvas notamos que esta possibilidade é maior para pequenos valores de  $\Delta$  (valores até  $200\text{ cm}^{-1}$ ) e para valores de temperatura até aproximadamente  $100^\circ\text{K}$ . Notamos também que podemos dividir estas curvas em três regiões de temperatura: baixa ( $0-100^\circ\text{K}$ ), média ( $100-250^\circ\text{K}$ ) e alta ( $>250^\circ\text{K}$ ), e que as curvas para os dois casos têm uma diferença marcante em pelo menos uma destas regiões. Isto significa dizer ainda que, uma vez que consigamos determinar de alguma forma o valor de  $\Delta E_{lat}$  na Eq. (VI.14), poderemos determinar, por um ajuste por mínimos quadrados, qual o caso que estamos lidando, isto

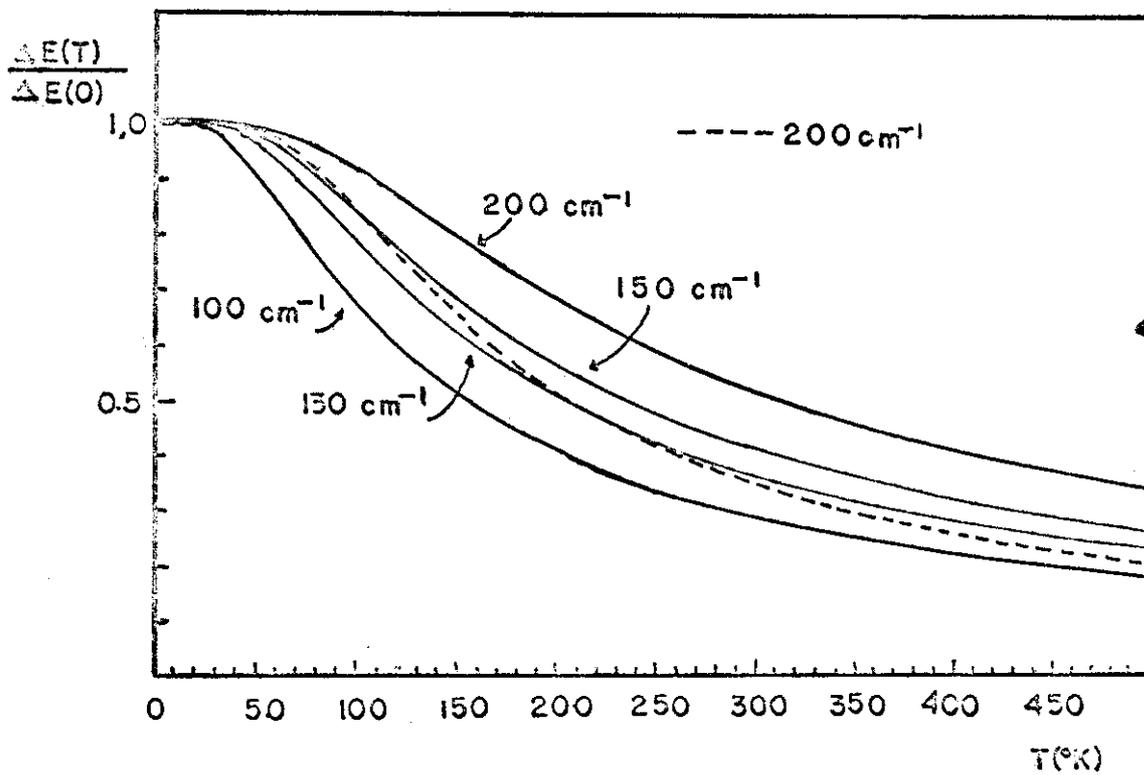


FIG. VI I

ẽ, se o nıvel de energia menor ẽ  $b_{2g}$  ou  $e_g$ .

Para o caso do  $Fe^{3+}$  low-spin onde temos uma configuraçõ d<sup>5</sup>, podemos escrever, levando em conta que a 0<sup>0</sup>K todas as populações estarã no seu estado fundamental, para o caso em que  $b_{2g}$  situ e-se abaixo

$$n_{xy}^0 = 2N/5 \quad e \quad \beta^0 = 3N/5$$

que darã para a Eq. (VI.9)

$$V_{zz}(0) = \frac{2Ne}{7} \langle r^{-3} \rangle (1-R) \quad (VI.15)$$

enquanto que para o caso em que  $e_g$  situe-se abaixo

$$\beta^0 = 4N/5 \quad e \quad n_{xy}^0 = N/5$$

que dã para a Eq. (VI.9)

$$V_{zz}(0) = - \frac{4Ne}{7} \langle r^{-3} \rangle (1-R) \quad (VI.16)$$

Substituindo-se as Eqs. (VI.15) e (VI.16) teremos

$$\Delta E_Q = \frac{2Ne}{35} \langle r^{-3} \rangle (1-R) \frac{1 - e^{-\Delta/kT}}{1 + 2 e^{-\Delta/kT}} + \Delta E_{lat} \quad (VI.17)$$

$$\Delta E_Q = - \frac{8Ne}{35} \langle r^{-3} \rangle (1-R) \frac{1 - e^{-\Delta/kT}}{2 + e^{-\Delta/kT}} + \Delta E_{lat} \quad (VI.18)$$

que mostra que o valor de  $V_{zz}(T)$  serã positivo no primeiro caso enquanto que no segundo caso ele serã negativo. O mesmo ocorrendo , pois, para o valor do sinal da interaçã quadrípolar uma vez tenhamos determinado o valor da contribuiçã do reticulad (mõdulo e si nal).

Portanto, ao determinarmos qual o estado de menor energia estamos determinando automaticamente o sinal da interação quadripolar nestes compostos.

A extensão deste processo para o caso de uma simetria orto-rômbica, por exemplo, é matematicamente muito complicada pois neste caso  $\eta \neq 0$  e o cálculo da interação quadripolar envolverá o cálculo da expressão

$$\left[ v_{zz}^2 + (v_{xx} - v_{yy})^2/3 \right]^{1/2}$$

que não é nada simples de se tratar.

## CAPÍTULO VII

### ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

#### Generalidades

Este Capítulo refere-se aos dados experimentais e sua interpretação. Estes resultados serão divididos em dois grandes grupos: os ferricianetos alcalinos tipo  $M_3Fe(CN)_6$  ( $M=Li, Na, NH_4^+, K, Rb, Cs$ ) e os ferricianetos alcalino-terrosos do tipo  $M_3Fe(CN)_6 \cdot 2$  ( $M=Mg, Ca, Sr, Ba$ ). Todos estes ferricianetos, com exceção do ferricianeto de potássio, são hidratados com número de águas de cristalização variável sendo que os ferricianetos alcalino-terrosos apresentam número de águas de cristalização superior a 12.

Os ferricianetos são complexos, conforme já foi dito, constituídos por um octaédro com radicais  $(CN)^-$  (cianeto) colocado nos seus vértices e com o íon ferro situado no centro. A ligação dos cianetos com o ferro faz-se através do carbono. Os cátions  $M^+$  ou  $M^{2+}$  (2ºs. vizinhos) situam-se por fora deste octaédro. O ferro está ligado covalentemente aos cianetos e esta ligação é tão forte que o octaédro permanece estável mesmo em solução. Por esta razão é que consideraremos o íon complexo  $Fe(CN)_6^{3-}$  como uma entidade única e que as contribuições do reticulado provêm unicamente dos cátions  $M^+$  ou  $M^{2+}$ .

Estes compostos são todos solúveis em água e geralmente

higroscópicos. Apresentam na sua maioria uma cor avermelhada brilhante quando contêm com águas de cristalização; esta cor tende para um marrom opaco quando estas águas são perdidas. Os ferricianetos de rubídio e césio apresentam cor amarelada. Os ferricianetos mais leves são mais higroscópicos e tendem a solubilizar-se com a umidade atmosférica. A pressão de vapor destas águas de hidratação é razoavelmente alta, conforme veremos mais adiante, permitindo que com pequenas pressões negativas se consiga alterar as moléculas de água de cristalização. Esta tendência (ou facilidade) de perder e capturar águas de cristalização, pois este fenômeno é reversível, é que é responsável pelo aparecimento de propriedades interessantes nos espectros Mössbauer destes ferricianetos, pois sendo eles muito ávidos de águas, podemos através de mecanismos adequados estudar a influência destas águas sobre o átomo de ferro no centro do octaédro.

O átomo de ferro nestes complexos se apresenta num estado de valência 3+, constituindo-se o complexo no que se chama um composto  $d^5$  "low spin". Nestes compostos os elétrons tenderão a ocupar somente os orbitais  $t_{2g}$  do ferro pois o valor de  $10Dq$  é da ordem de  $35.000\text{ cm}^{-1}$ , que é muito maior do que a energia de repulsão eletrônica. De acordo com a teoria do campo cristalino a configuração de cinco elétrons nos orbitais  $t_{2g}$  dá origem a um estado eletrônico (termo)  ${}^2T_{2g}$ .

Entretanto, esta configuração não é estável pois, de acordo com o teorema de Jahn e Teller (efeito Jahn-Teller)<sup>(26)</sup> os metais de transição cujo estado fundamental em campos cristalinos de simetria octaédrica for orbitalmente degenerado tenderão a se distorcer para formar complexos de simetria menor de forma que esta degene

rescência seja removida e se tenha um estado fundamental que seja ou um singlete ou um dublete de Kramers. De acordo com este teorema, quando o estado fundamental do íon for orbitalmente degenerado por razões de simetria, os ligantes experimentarão forças que distorcerão o complexo até que ele atinja menor simetria e menor energia, ou seja, ele deve distorcer-se de modo a remover a degenerescência orbital. No caso do grupo  $O_h$ , o estado fundamental sendo um  ${}^2T_{2g}$ , deverá haver uma distorção do complexo  $Fe(CN)_6^{3-}$ . Como esta distorção tende a manter o eixo de simetria da molécula, deveremos ter uma distorção axial. Desta forma, por efeito Jahn-Teller, o  $Fe(CN)_6^{3-}$  passará a pertencer ao grupo  $D_{4h}$ .

Outro aspecto do problema que deve ser assinalado é o que se refere à carga efetiva sobre o íon  $Fe^{3+}$  pois sendo o complexo de natureza covalente haverá uma transferência de cargas entre os ligantes e o íon central, em ambos os sentidos. Shulman e Sugano (21) propuseram um esquema semi-quantitativo para calcular a carga efetiva sobre os orbitais do ferro baseado nos mecanismos de transferência de cargas ligantes-ferro e ferro-ligantes, "donnation" e "back-donation" respectivamente. Eles mostraram que a carga efetiva sobre o ferro pode ser escrita como

$$n_{eff} = n_1 + n_2 - n_3$$

onde  $n_1$  corresponde à carga sobre os orbitais 3d do ferro no limite puramente iônico,  $n_2$  corresponde ao número de elétrons transferidos dos ligantes para o íon central e  $n_3$  corresponde ao número de elétrons transferidos do íon central para os ligantes, e encontraram o valor de  $4,35 + n_2$  para a carga efetiva, considerando que no limi

te puramente iônico  $n_1 = 5$ .

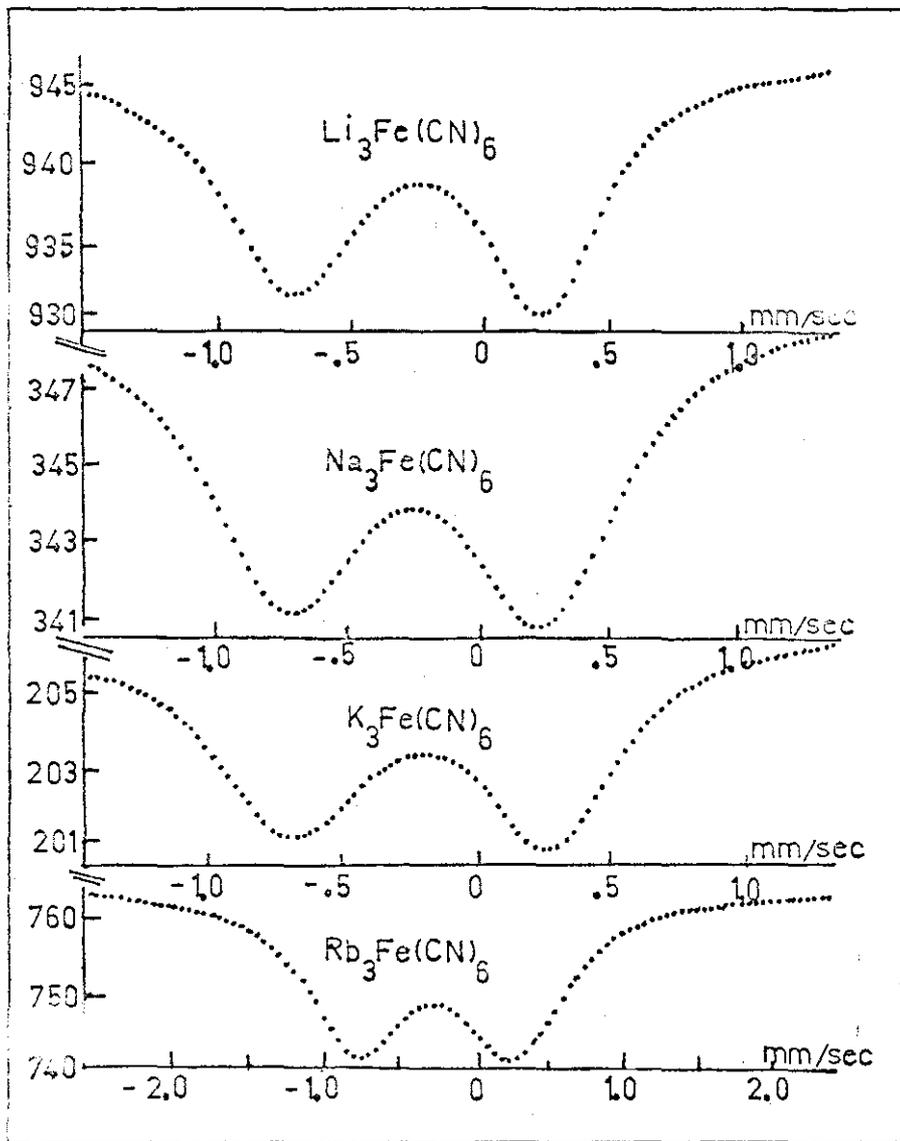
### Ferricianetos Alcalinos

Para os ferricianetos alcalinos foram realizadas medidas à temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, em policristais e soluções congeladas de glicerina e água.

A estrutura cristalina destes ferricianetos é mais ou menos bem conhecida. O principal ferricianeto desta série é o ferricianeto de potássio cuja estrutura foi recentemente determinada com detalhes por Figgis et al. (5). Conhece-se trabalhos sobre os ferricianetos de rubídio e césio (27). Os dados existentes sobre as estruturas de raios-X destes compostos não são muito esclarecedores pois há muita confusão quanto aos grupos espaciais dos cristais. Entretanto, para simplificar, iremos supor que estes compostos, inclusive aqueles cuja estrutura não foi determinada, tem estrutura semelhante à do  $K_3Fe(CN)_6$  pois não é necessário para o desenvolvimento do nosso trabalho o conhecimento da estrutura detalhada destes compostos. Os resultados de Figgis para o octaédrio do  $K_3Fe(CN)_6$  indicam que este composto apresenta uma pequena distorção axial (elongação) consistente com as nossas hipóteses iniciais. O fato do octaédrio ser distendido ou comprimido axialmente irá depender da forma pela qual os cátions  $M^+$  ou  $M^{2+}$  se distribuem em torno do octaédrio.

### Resultados em Solução Congelada de Glicerina

Os resultados em solução congelada em glicerina de ferricianetos alcalinos, Fig. VII.1, dão valores aproximadamente iguais pa-



ESPECTROS EM SOLUCAO CONGELADA DE GLICERINA  $-77^\circ\text{K}$

FIG. VII. 1

ra todos eles e podem ser considerados como o valor da interação quadripolar no íon ferricianeto livre,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . As pequenas discrepâncias que se observam nos seus valores podem ser atribuídos à excessiva largura das linhas que conforme pode ser visto na Fig. é da ordem de 0,50 mm/s o que representa cerca de quatro vezes a largura natural da linha de emissão do  $^{57}\text{Fe}$ . Estas discrepâncias estão dentro do erro experimental. A grande largura das linhas pode ser explicada pelo fato que em soluções congeladas o íon complexo tem uma vizinhança imediata variável, o que faz com que hajam distorções diferentes do octaédro de ponto para ponto ocasionando desta forma uma flutuação no valor da interação quadripolar.

A razão de usarmos glicerina deve-se ao fato que esta substância por ser muito viscosa e ser uma molécula grande impede a recristalização (parcial) do ferricianeto em questão fazendo desta forma que através de um congelamento rápido tenhamos o íon ferricianeto isolado. A contribuição das cargas e dipolos externos ao octaédro pode ser desprezada visto que não há direção preferencial de alinhamento dos dipolos elétricos da glicerina no caso e a sua contribuição fornece um valor médio zero. É interessante notar que realizamos medidas (que não são apresentadas aqui) com solução congelada de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  em glicerina com diversas diluições em volume de glicerina em água e obtivemos os mesmos valores da interação quadripolar para diluições de até cinco partes de glicerina em 100 partes de solução.

Como o íon  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  está em solução, é de se esperar que o octaédro sofra uma auto-distorção por Efeito Jahn-Teller a fim de

atingir uma estrutura mais estável. Usando os resultados do Cap. V, Fig. V.1, podemos dizer que a situação em que ocorrerá uma "economia de energia" será o caso de uma elongação axial, com os orbitais  $t_{2g}$  do grupo  $O_h$  se transformando nos orbitais  $b_{2g}$  e  $e_g$  do grupo  $D_{4h}$ . Esta distorção axial implica que a vibração nuclear (tensor de vibração nuclear) terá a sua componente maior na direção paralela ao eixo de simetria do octaédro, significando com isso que  $N = (\langle r_{\parallel}^2 \rangle - \langle r_{\perp}^2 \rangle) / \lambda^2$  na Eq.(IV.14) será positivo. Pela análise da Fig.IV.1 vemos que isso conduzirá a uma relação de áreas  $A = A_3/A_1 < 1$ .

Analisando-se a Fig. VII.1 notamos que o pico de maior área em cada substância sempre se situa à direita indicando desta forma, conforme o Cap. III, que o valor da interação quadripolar é negativo. Este resultado está em perfeito acordo com os resultados encontrados por nós para o sinal do gradiente de campo elétrico em compostos apresentando distorção axial com  $E_{e_g} < E_{b_{2g}}$ , Eq.(VI.18), onde, para o caso, tomamos  $\Delta E_{1at} = 0$ .

Os valores da interação quadripolar para a solução congelada de glicerina dados na Tabela I podem ser reduzidos e um valor médio de 0,97 mm/s. Como estes valores geralmente não variam muito na região de temperatura entre 0 e 77K, pois este valor corresponde a um valor quase de saturação, podemos com boa aproximação extrapolar estes resultados para  $T = 0K$  e assumir que  $\Delta E_Q(0) \approx -1,00$  mm/s. O sinal negativo deve-se ao que foi exposto acima.

Usando na Eq. (VI.18) os valores de  $N=4,35^{(28)}$ ,  $Q = 0,20 b^{(29)}$  e  $R = 0,32^{(9)}$  obtemos para o valor de  $\langle r^{-3} \rangle$  para os orbitais 3d do ferro em solução de glicerina

TABELA I

Parâmetros de Interação Elétrica (mm/seg)

Composto	300°K		77°K		Sol. Glicerina	
	J.Q.	D.I.	I.Q.	D.I.	I.Q.	D.I.
$\text{Li}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	.77	-.30	1.18	-.24	983	.228
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	.64	-.30	.958	-.24	.973	-.234
$(\text{NH}_4^+)_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	.475	-.30	.71	-.238	---	---
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	.26	-.30	.445	-.22	.962	-.237
$\text{Rb}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	.274	-.30	394	-.235	.971	-.24
$\text{Cs}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	.13	-.29	.193	-.23	---	---
$\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	.765	-.35	.82	-.27	---	---

$$\langle r^{-3} \rangle_{\text{glic}} = 1,470/a_0^3$$

onde  $a_0$  é o raio de Bohr. Este resultado comparado ao valor  $\langle r^{-3} \rangle = 3,92/a_0^3$  calculado por W. Oosterhuis<sup>(30)</sup> para o  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  em forma cristalina mostra que

$$\frac{\langle r^{-3} \rangle_{\text{glic}}}{\langle r^{-3} \rangle_{\text{crist}}} = 0,375$$

o que equivale dizer que ocorre uma compressão média no octaédro quando o íon  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  passa à forma cristalina (supondo  $\langle r^{-1} \rangle = (\langle r^{-3} \rangle)^{1/3}$  de

$$\frac{\langle r \rangle_{\text{crist}}}{\langle r \rangle_{\text{glic}}} = 0,72$$

Hã uma certa contradição nestes resultados pois ao solubilizarmos estes compostos é natural supor que haja uma expansão no valor médio  $\langle r \rangle_{3d}$ . Ora, uma tal expansão levaria necessariamente a uma redução no valor da interação quadripolar e o que temos é um aumento (veja Tabela I) em relação ao sólido. Pelos resultados acima esta diminuição deveria ser de um fator da ordem de dois. A principal discrepância entre estes resultados situa-se no cálculo da carga efetiva, pois Oosterhuis introduz um fator de covalência  $f^2=0,64$ <sup>(31)</sup> (correspondente ao coeficiente dos orbitais do ferro num esquema LCAO-MO) que faz com que a carga efetiva nos orbitais do ferro diminua para um valor de cerca de 3,20 de modo a ficar consistente com o valor de  $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$  obtido por Watson e Freeman<sup>(9)</sup> para o íon livre  $Fe^{3+}$  em contraste com o valor 4,35 proposto por Danon<sup>(28)</sup> no qual ele despreza a transferência de cargas dos ligantes para o íon  $Fe^{3+}$ . Este resultado parece indicar que o modelo proposto por Shulman e Sugano<sup>(21)</sup>, embora explicando as diferenças do deslocamento isomérico entre ferricianetos e ferrocianetos, é inadequado para a interação quadripolar. Por outro lado, Oosterhuis ao calcular o valor acima para  $\langle r^{-3} \rangle$  não considerou a contribuição do reticulado, a qual, como veremos mais adiante, tem uma importância razoável na composição do valor da interação quadripolar. Este raciocínio torna, de certa forma, inconsistente o modelo no qual se poderia supor o valor da interação quadripolar para o íon  $Fe(CN)_6^{3-}$  em solução congelada como sendo o valor  $\Delta E_Q(0)$  devido aos elétrons de valência na Eq. (VI.14) e superpor a este valor da interação quadripolar devido ao reticulado para obter o valor real da interação no ferricianeto correspondente.

É evidente que o valor obtido para a interação quadripolar em solução congelada de glicerina corresponde ao do íon  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  livre, mas este valor somente pode ser usado com certas reservas para determinar o valor de  $\Delta E_{1at}$  pois a situação é um pouco diferente visto que seria necessário avaliarmos de quanto os orbitais 3d se expandiriam para podermos efetuar as correções necessárias.

Para concluir, podemos dizer que apesar das inconsistências numéricas na determinação de  $\langle r^{-3} \rangle$  para o cristal e solução congelada, achamos que este valor representa com boa aproximação o valor de  $\Delta E_Q(0)$  para os ferricianetos.

### Resultados em Policristais

Na discussão que se segue dos resultados para os ferricianetos na forma policristalina inicialmente trataremos cada caso isoladamente e a seguir faremos uma análise de conjunto das substâncias estudadas.

O fato mais notável que se evidencia no decorrer de todo o estudo é a extrema sensibilidade que a interação quadripolar tem de pequenas variações da rede cristalina. Este fato se deve a que os valores das contribuições dos elétrons de valência para o gradiente de campo elétrico e a contribuição das cargas externas ao octaédro são da mesma ordem de grandeza, significando que uma pequena variação ou rearranjo destas cargas pode provocar variações significativas no gradiente de campo elétrico.

Neste estudo observamos variações na interação quadripolar em dois sentidos: quando trocamos o cátion  $M^+$  em  $M_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , e quando

variaremos o número de moléculas de águas de hidratação. A variação de gradiente de campo elétrico no núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  em função da variação do número de moléculas de água é um fato notável pois as moléculas de água possuem apenas momento de dipolo elétrico cuja contribuição à energia de interação é muitas ordens de grandeza menor do que a interação entre cargas elétricas.

A variação que se tem pode ser atribuída a um rearranjo dos íons positivos em torno do octaédro. Este rearranjo pode ser explicado da seguinte forma: suponhamos que inicialmente se tenha somente o octaédro  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . A seguir, para a formação do cristal de  $\text{M}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  permitimos que se aglomerem em torno deste octaédro íons  $\text{M}^+$  e tantas moléculas de água quantas forem necessárias para provocar a cristalização. Estes íons e moléculas se distribuirão em torno do octaédro de forma a que a energia do sistema seja mínima. Se arrancarmos algumas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , isto provocará um desequilíbrio estrutural no complexo e deverá ocorrer um rearranjo dos íons positivos  $\text{M}^+$  e das moléculas restantes de  $\text{H}_2\text{O}$ . Este rearranjo deverá levar a uma nova situação de energia mínima bem definida dando formação a um novo hidrato e a um novo posicionamento dos íons positivos que por sua vez provocarão um gradiente de campo elétrico diferente do original no núcleo de ferro do ferricianeto. Este modelo serve para explicar porque a variação da interação quadripolar, como veremos mais abaixo, não varia de forma contínua e sim discreta quando desidratamos (ou hidratamos) o complexo e explica também porque nas substâncias higroscópicas a partir de um certo ponto, por mais águas que sejam absorvidas, não ocorre variação da interação quadripolar.

Ferricianeto de Lítio -  $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

O ferricianeto de lítio é descrito na literatura como tendo quatro moléculas de água de hidratação<sup>(32)</sup>. É uma substância muito higroscópica solubilizando-se rapidamente quando na forma policristalina em presença de umidade atmosférica. Os espectros Mössbauer à temperatura ambiente desta substância estão reproduzidos na Fig. VII.2a com valor de 0,80 mm/s para a interação quadripolar e -0,30 mm/s para o deslocamento isomérico em relação à fonte de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Pd<sup>(33,34)</sup>

Quando se permite a absorção de umidade de tal forma que todas as moléculas da substância tenham absorvido água (o que ocorre em poucos segundos numa atmosfera saturada de umidade à temperatura ambiente) o valor da interação quadripolar cai para cerca de 0,25 mm/s enquanto que o deslocamento isomérico permanece o mesmo, Fig. VII.2f, indicando desta forma que o rearranjo não afeta a distribuição de elétrons s dentro do núcleo. Este fenômeno, que possivelmente corresponde à formação do hidrato  $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ <sup>(35)</sup>, é reversível pois retirando-se gradualmente águas através de vácuo moderado, a intensidade do espectro f que inicialmente era 100% torna-se menor enquanto que a do espectro a que inicialmente era zero aumenta até que no limite quando sai todo o excesso de umidade torna-se 100%, desaparecendo totalmente a contribuição do outro hidrato.

Na Fig. VII.2 nota-se que quando passamos de um ao outro hidrato ocorre uma inversão do efeito Goldanskii-Karyagin muito provavelmente devido a uma variação no sinal da interação quadripolar (Cap. IV) visto que é pouco provável que um rearranjo de cargas pro

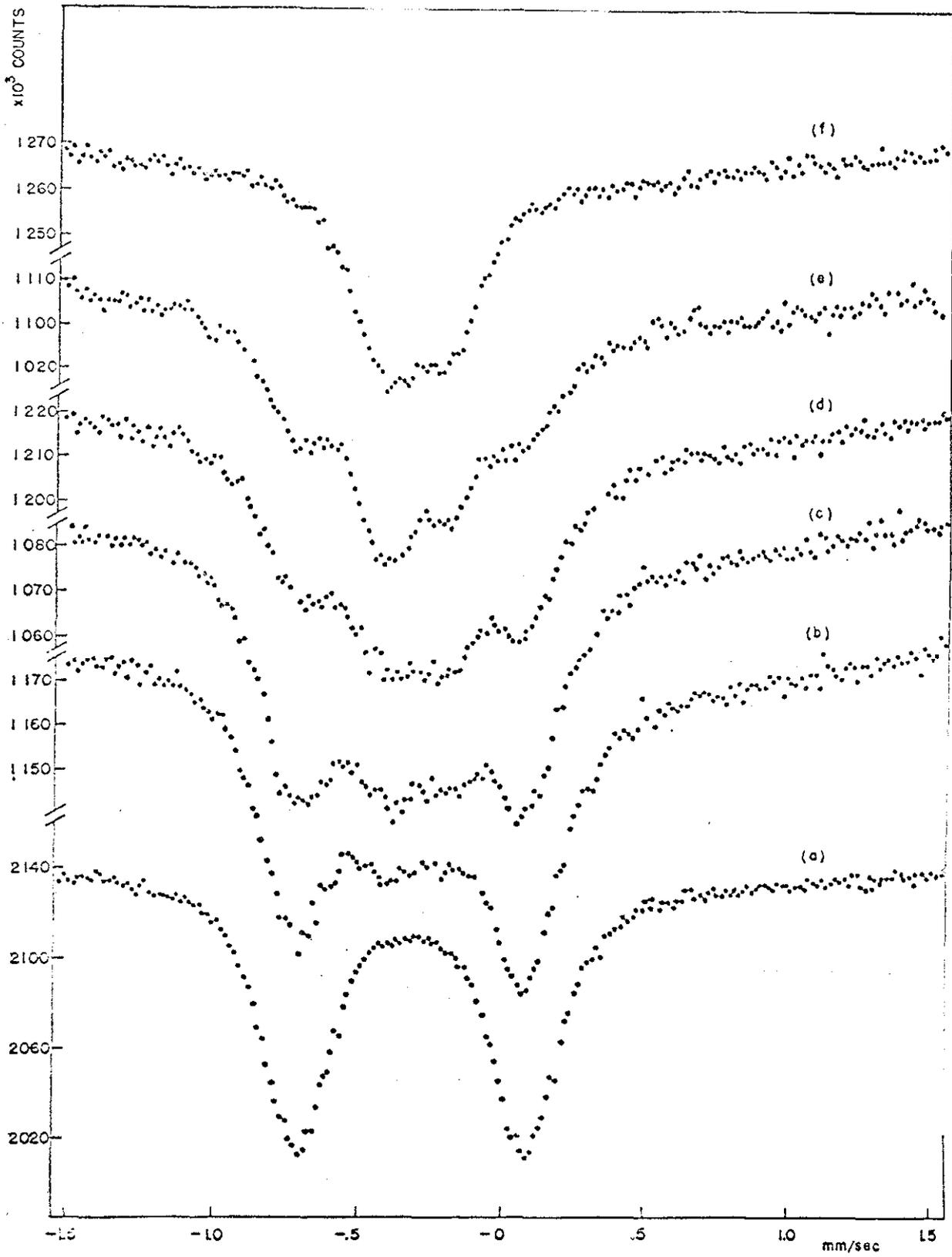
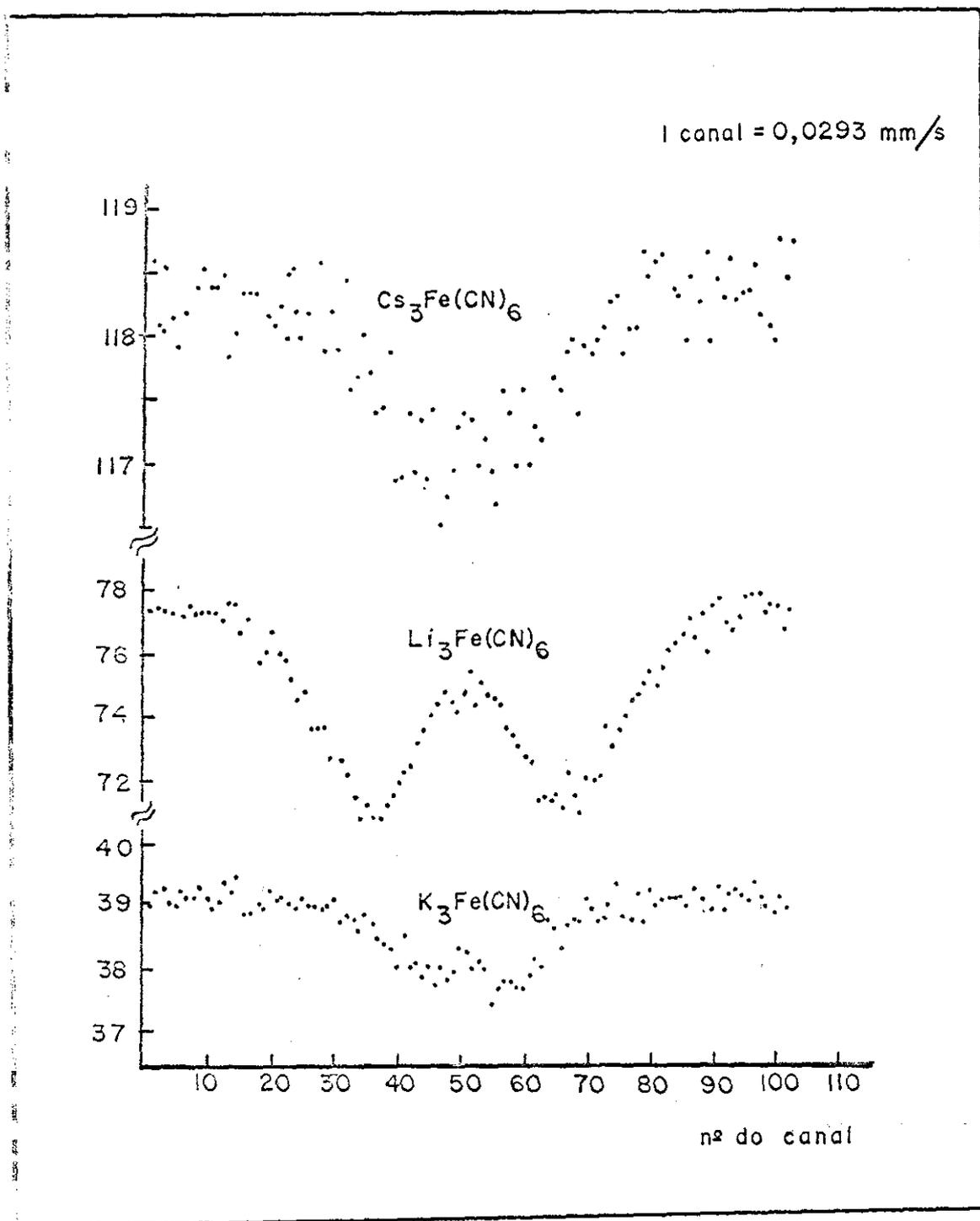


FIG. VII. 2

voque um achatamento no octaédro  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ .

Existem dois pontos a serem discutidos em relação ao ferricianeto de lítio. O primeiro deles refere-se ao problema do número de águas de hidratação (cristalização). A passagem do espectro da Fig. VII.2f para o da Fig. VII.2a pode ser feito simplesmente colocando-se o composto em um dessecador durante algum tempo, o que mostra que a pressão de vapor das moléculas de água deste hidrato é razoavelmente alta, o que faz com que ao secarmos o ferricianeto na forma de pó, para fins de análise, possa ocorrer a perda destas águas formando o hidrato com  $4\text{H}_2\text{O}$ . Esta dúvida poderá ser esclarecida se realizarmos medidas em monocristais. O outro ponto refere-se ao rearranjo de cargas, pois o fato de ocorrer um rearranjo implica necessariamente numa alteração na distorção do octaédro desta forma alterando o valor de  $\Delta$  responsável pelos valores da interação quadrípolar medidos (Caps. V e VI). Uma alteração no parâmetro  $\Delta$  do campo cristalino significaria um comportamento diferente da interação quadrípolar em função da temperatura. Esta variação pode ser observada estudando a interação quadrípolar em função da temperatura nos dois hidratos.

O valor da interação quadrípolar, a 77K no sólido correspondente a  $4\text{H}_2\text{O}$ , é de 1,18 mm/s sendo um dos maiores valores conhecidos para estas substâncias. O valor do  $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  em solução congelada de água, Fig. VII.3 dá cerca de 0,89 mm/s indicando que ocorre ou a formação de um outro hidrato devido ao congelamento rápido ou este valor corresponderá ao valor da interação quadrípolar do hidrato  $8\text{H}_2\text{O}$  a 77K. Como não foram realizadas medidas neste hidrato a



Espectros de ferricianetos alcalinos - Solução congelada  $\text{H}_2\text{O} - 77^\circ\text{K}$

FIG. VII.3

esta temperatura a questão permanece ainda aberta.

### Ferricianeto de Sódio - $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

O ferricianeto de sódio é também uma substância higroscópica, mas seu hidrato é bem mais estável que o  $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Conforme a Tabela I os resultados da interação quadripolar à temperatura ambiente e 77K dão, respectivamente, 0,64 mm/s e 0,96 mm/s, apresentando ambos os espectros assimetria de picos consistente com o valor negativo para a interação quadripolar.

O fato mais notável em relação a esta substância é seu espectro em solução congelada de água. Surpreendentemente este espectro apresenta uma linha única um pouco alargada quando o congelamento é feito rapidamente ("quenching")<sup>(33)</sup>. Evaporando-se a água encontramos novamente o valor correspondente ao do sal puro, o que dissipa qualquer dúvida sobre a possibilidade do sal ter passado ao ferricianeto correspondente que tem simetria cúbica. Esta ausência de interação quadripolar na solução congelada pode ser explicada em termos do modelo formulado anteriormente supondo-se que um hidrato diferente seja segregado pelo congelamento. Aliás, a literatura apresenta dois casos, inclusive com dados de análise quantitativa, em que o ferricianeto de sódio é apresentado com 10 moléculas de água dando interação quadripolar zero<sup>(36)</sup>, e o outro caso apresenta o hidrato normal com uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  onde o valor da interação quadripolar dá 0,38 mm/s<sup>(37)</sup>. Ambos os casos são surpreendentes e não conseguimos reproduzi-los, mas se confirmados poderiam dar uma indicação da existência de um hidrato diferente que poderia levar ao resultado por nós obtido.

A configuração geométrica dos íons  $\text{Na}^+$  neste hidrato deve ser tal que induza um gradiente de campo elétrico nos núcleos de ferro do ferricianeto de forma que o efeito da contribuição dos elétrons de valência seja cancelado, ou seja os íons  $\text{Na}^+$  geram um gradiente de campo elétrico no núcleo de ferro do módulo aproximadamente igual e de sinal oposto ao dos elétrons de valência. Esta segregação pode ser observada na Fig. VII.4a, b, c. As Figs. VII.4a, b correspondem aos espectros do  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  em solução congelada de água a 77K e na forma cristalina à mesma temperatura. A Fig. VII.4c corresponde ao espectro de uma solução congelada saturada de ferricianeto de sódio em  $\text{H}_2\text{O}$ . Nota-se nesta figura o surgimento de dois espectros: um correspondente àquele da Fig. VII.4a e o outro responderia ao da Fig. VII.4b. O valor medido para este último é cerca de 0,90 mm/s que coincide com o valor medido para o ferricianeto de lítio nas mesmas condições.

Esta linha única sofre um alargamento devido à relaxação magnética quando baixamos a temperatura da amostra até 4,2K. Nas Figs. VII.5 a, b mostramos respectivamente espectros do  $\text{Na}_3^{57}\text{Fe}(\text{CN})_6$  em  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>(38)</sup> a 80K através do congelamento rápido e a 4,2K sob campo de 1,5kG, comparados com o  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  nas mesmas condições.

O primeiro caso corresponde à recristalização do ferricianeto enquanto que no segundo caso a relaxação magnética é suficientemente lenta para permitir a observação do desdobramento do espectro. Este desdobramento corresponde aquele predito para o estado paramagnético  $3d^5$  "low-spin" do ferro na ausência de gradiente de campo elétrico.

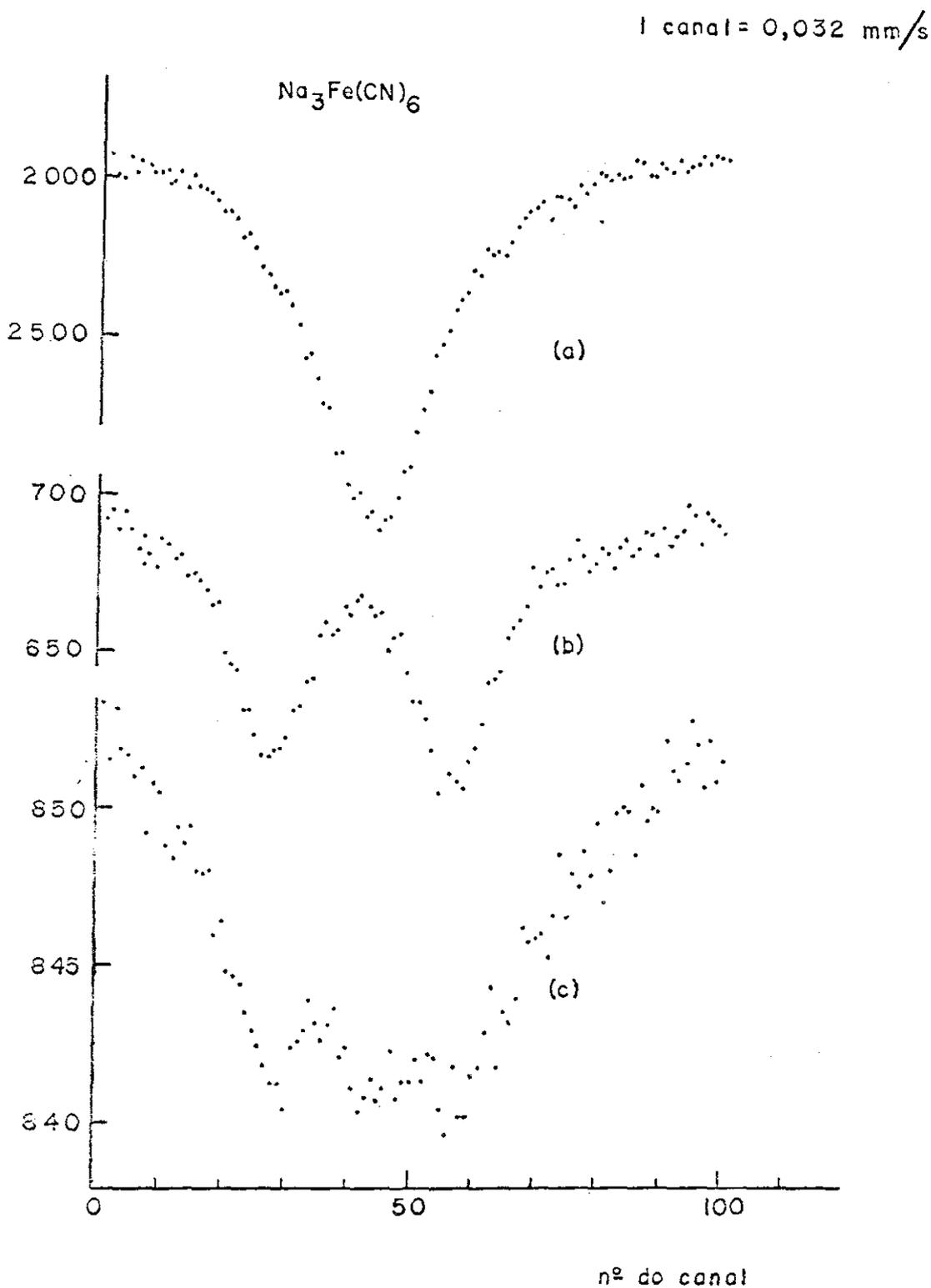


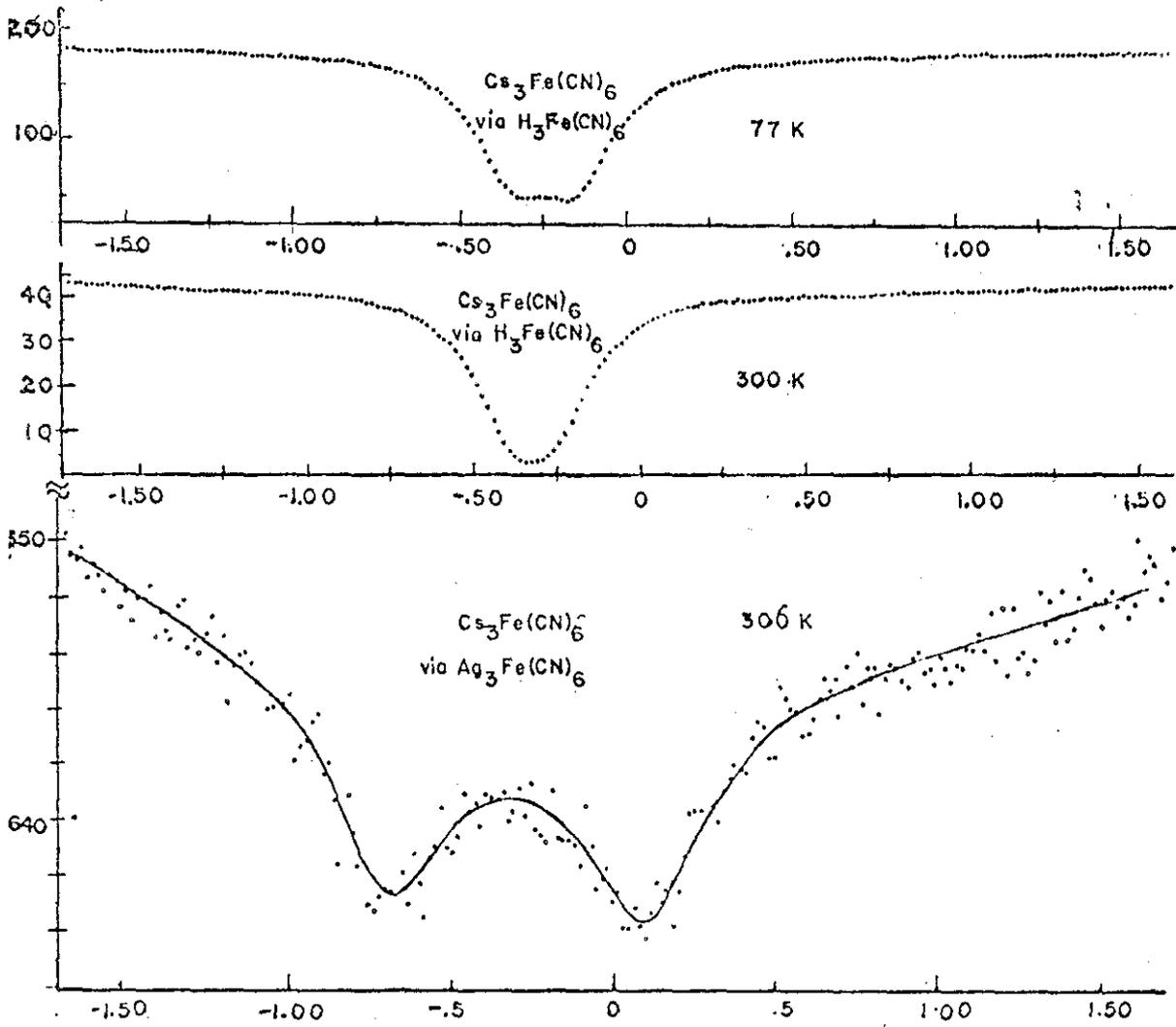
FIG. VII.4

### Ferricianeto de Potássio - $K_3Fe(CN)_6$

O ferricianeto de potássio é o mais estável e, praticamente, o único composto bem estudado desta série. É também o único da série que não apresenta hidratos, talvez sendo por isso que o valor da interação quadripolar em solução congelada de  $H_2O$  dê aproximadamente o mesmo valor que o sólido à mesma temperatura<sup>(34)</sup>. Esta substância não apresenta efeitos de hidratação podendo ser considerada como ponto de referência pois além de não ser hidratado, situa-se no meio da coluna dos alcalinos na tabela periódica o que permite a interpretação dos resultados de ferricianetos hidratados por simetria. Nota-se no espectro da Fig. VII.3 que a assimetria nas áreas dos picos de absorção aumenta quando a substância encontra-se em solução congelada de água, como seria de se esperar, mas também o mesmo sentido indicando que o sinal da interação quadripolar permanece negativo.

### Ferricianeto de Césio - $Cs_3Fe(CN)_6$

O ferricianeto de césio é outra substância que apresenta anomalias no seu espectro Mössbauer devido a efeitos de hidratação. Diferentemente dos outros ferricianetos alcalinos, ele possui cor amarela e é muito pouco higroscópico. Ele é descrito na literatura como não tendo moléculas de água de hidratação. Talvez, devido ao tamanho dos íons  $Cs^+$ , uma pequena variação nas suas posições possa provocar variações no valor da interação quadripolar. Ao invés dos casos anteriores, os problemas com o  $Cs_3Fe(CN)_6$  ocorrem devido a maneira de preparar a substância. Quando preparamos o ferricianeto pe



Espectros do ferricianeto de célio

FIG. VII.6

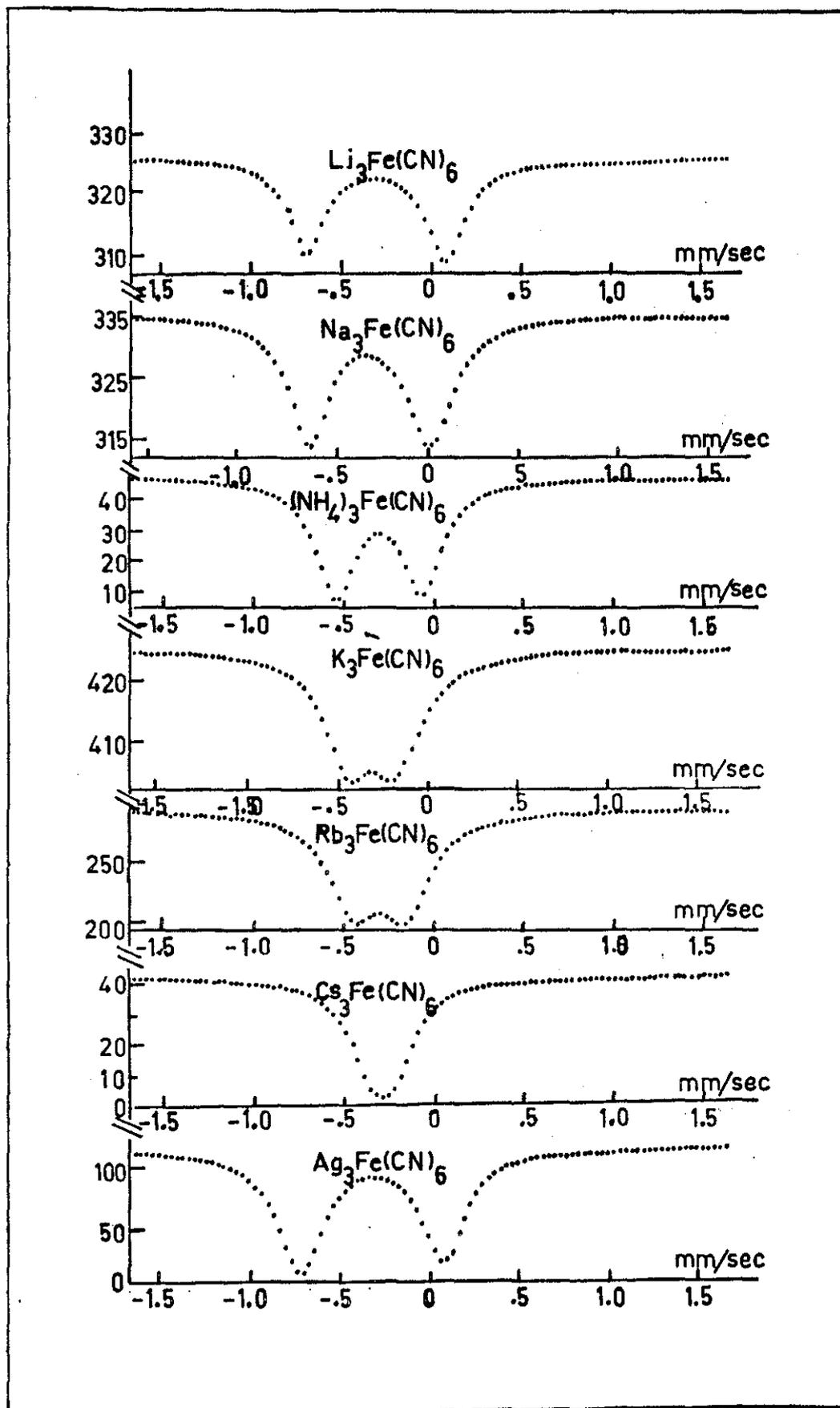
la reação



os valores da interação quadripolar serão aqueles indicados na Tabela I e apresentam uma absorção ressonante da ordem de 4% à temperatura ambiente. Quando ele é preparado por intermédio do  $Ag_3Fe(CN)_6$  o valor da interação quadripolar aumenta consideravelmente (vai para 0,72 mm/s) e a percentagem de absorção cai para cerca de 1%. Estes fatos insólitos podem ser interpretados, e o estamos fazendo, em função de uma possível hidratação pois, conforme os espectros Mössbauer de solução congelada de água do  $Cs_3Fe(CN)_6$  preparado pelo ferricianeto de prata, Fig. VII.3, o valor da interação quadripolar cai praticamente a zero, indicando que de uma forma análoga ao  $Na_3Fe(CN)_6$ , um novo hidrato deve estar sendo segregado tal que o valor efetivo do gradiente de campo elétrico visto pelo núcleo de ferro seja muito pequeno. Na Fig. VII.6 mostramos os espectros do ferricianeto de césio obtidos pelos dois processos de preparação.

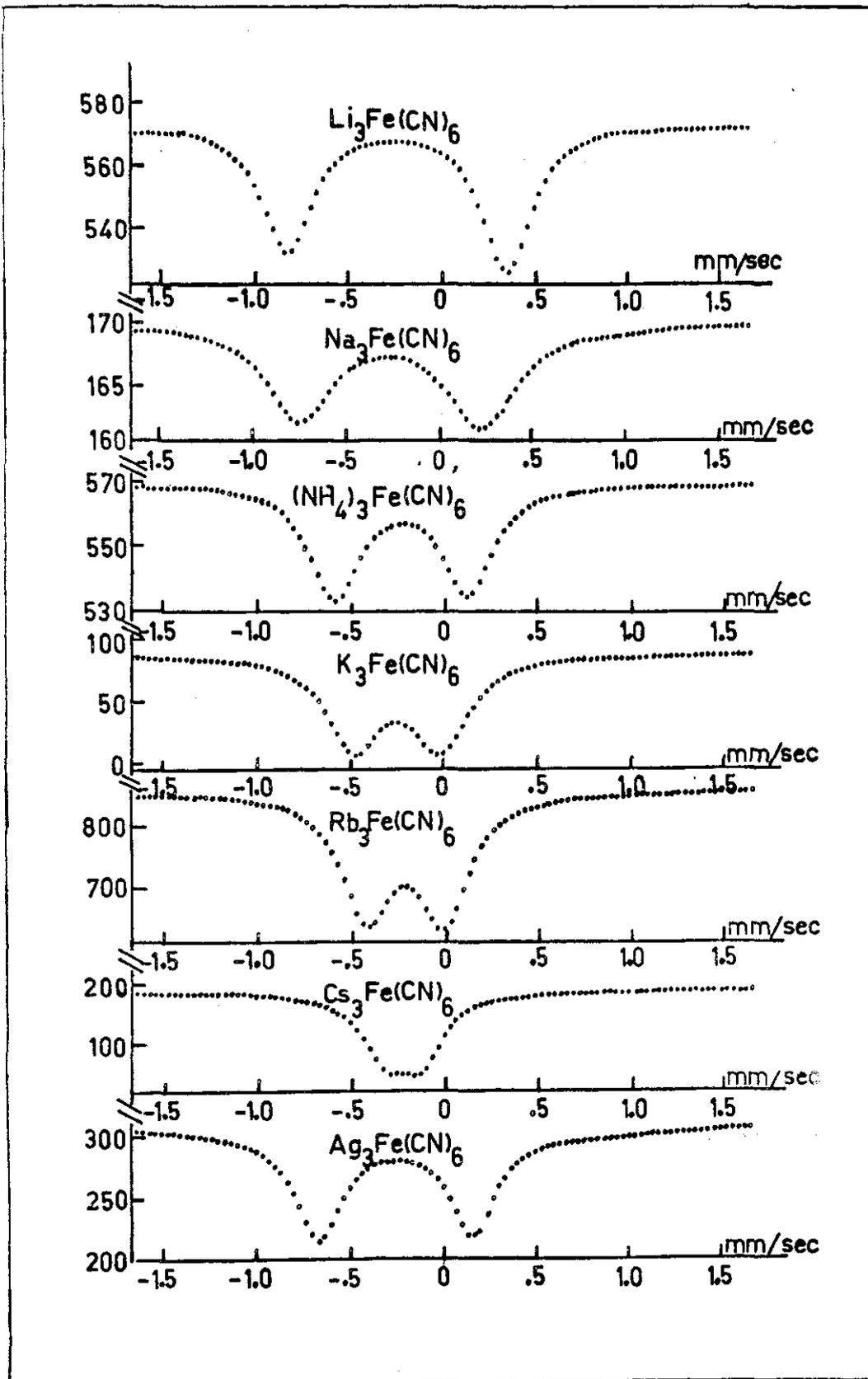
#### Análise dos Ferricianetos Alcalinos em Forma Policristalina

Nas Figs. VII.7 e VII.8 mostramos os espectros dos ferricianetos da série alcalina preparados pela reação do hidróxido correspondente com o ácido ferriciânico,  $H_3Fe(CN)_6$ . Nota-se em todos eles características semelhantes no que diz respeito ao deslocamento isomérico (Tabela I). O valor da interação quadripolar diminui quando aumentamos o raio iônico do íon alcalino como seria de se esperar pois como o gradiente de campo elétrico depende de  $r^{-3}$ , consi



ESPECTROS A TEMPERATURA AMBIENTE

FIG VII.7



ESPECTROS A TEMPERATURA DE NITROGENIO LIQUIDO

FIG. VII. 8

derando-se o íon positivo como uma esfera carregada positivamente, do ponto de vista eletrostático esta carga pode ser imaginada como uma carga puntiforme situada no centro da esfera de raio  $r$  e assim, quanto maior o raio iônico menor será o valor de  $r^{-3}$  correspondente. Nota-se também que o único ferricianeto da série que apresenta assimetria dos picos de absorção invertida é o ferricianeto de amônio indicando, possivelmente, que o sinal da interação quadripolar seja positivo. Esta classificação, entretanto, não é muito prática quando levamos em conta os efeitos de hidratação. Neste caso poderíamos dizer que para os compostos menos hidratados o valor da interação quadripolar é mínimo para o ferricianeto de potássio enquanto que para os compostos mais hidratados a interação quadripolar é máxima para o ferricianeto de potássio. Neste último caso estaríamos admitindo a existência do hidrato do ferricianeto de sódio encontrado por Garg<sup>(37)</sup> que fornece o valor de 0,38 mm/s para a interação quadripolar. Na Tabela II mostramos os valores dos ferricianetos alcalinos normal e hidratados. Excluimos o ferricianeto de amônio desta tabela por não ser ele um alcalino genuíno.

TABELA II

Valores da Interação Quadripolar em Ferricianetos Alcalinos Hidratados e Não Hidratados

	Hidratado	Não Hidratado
$\text{Li}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	0,25 mm/s	0,80 mm/s
$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	-	0,63 mm/s
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	0,26 mm/s	0,26 mm/s
$\text{Rb}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	-	0,28 mm/s
$\text{Cs}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	0,13 mm/s	0,72 mm/s

O ferricianeto de prata é apresentado neste trabalho somente por questões ilustrativas já que a prata é monovalente. Os mecanismos que regem a ligação da prata ao octaédro  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  são diferentes da dos alcalinos produzindo outros efeitos que não estamos interessados neste trabalho.

### Ferricianetos Alcalino-Terrosos

Os ferricianetos de metal alcalino-terroso têm a fórmula geral  $M_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e se caracterizam por possuírem grande número de águas de hidratação. Seus espectros em condições normais, ou seja, os espectros Mössbauer dos ferricianetos naturais estão mostrados na Fig. VII.9 e Tabela III. Analisando-se estes dois notamos primeiramente que o valor máximo da interação quadripolar nos sais hidratados normais situa-se no ferricianeto de cálcio enquanto que o valor do deslocamento isomérico (relativo ao nitroprussiato de sódio) permanece praticamente constante. Na Fig. VII.9 notamos que

TABELA III

Composto	Int.Quadr.	Desl.Isom.
$\text{Mg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-0,31 mm/s	-0,11 mm/s
$\text{Ca}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-0,64 mm/s	-0,10 mm/s
$\text{Sr}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	+0,47 mm/s	-0,12 mm/s
$\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-0,48 mm/s	-0,12 mm/s

o efeito Goldanskii-Karyagin para estes compostos, com exceção do

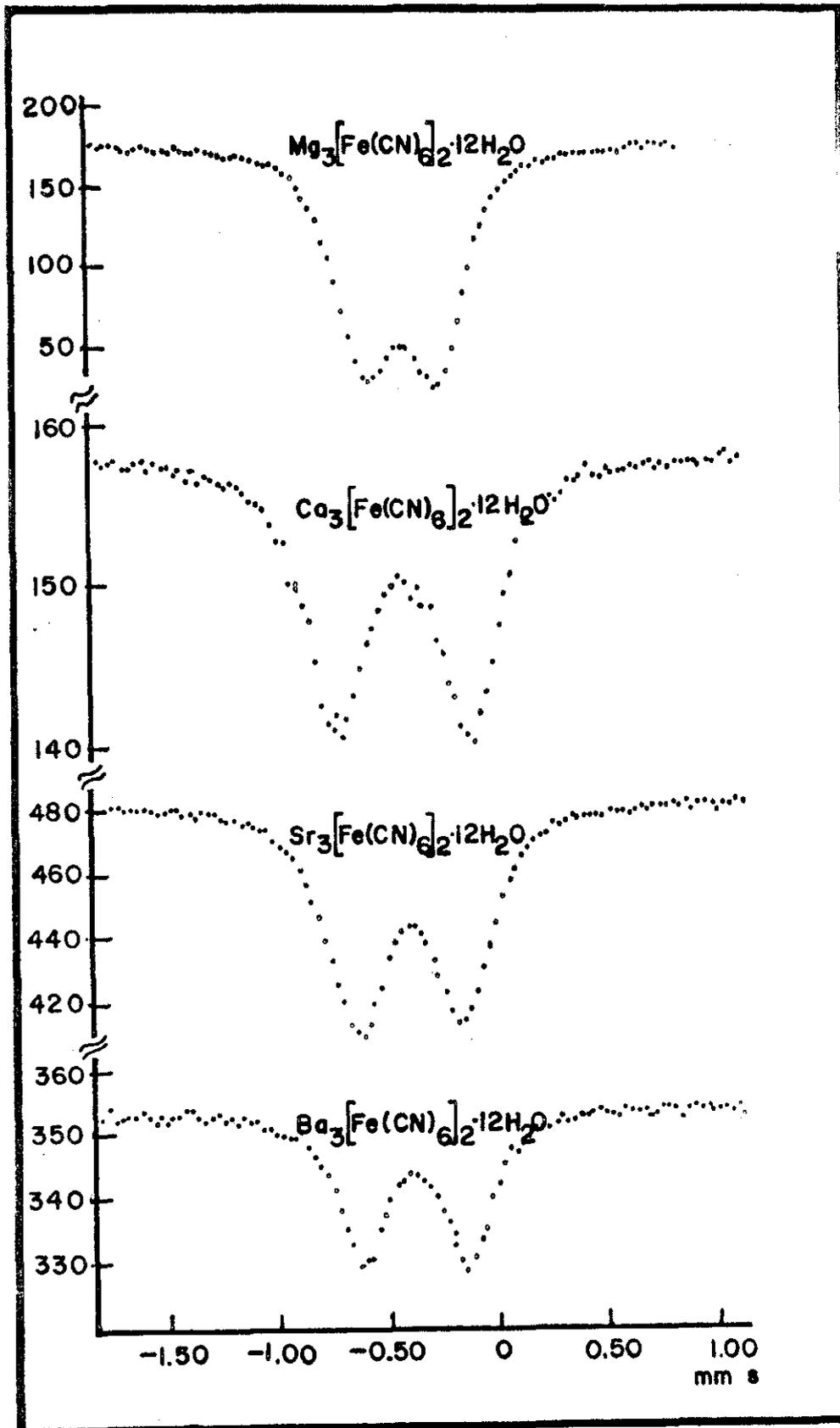


FIG. VII.9

ferricianeto de estrôncio, apresenta-se no mesmo sentido que o dos ferricianetos alcalinos indicando que o sinal da interação quadripolar nestas substâncias é negativo, visto que não é de se esperar que haja uma compressão do octaédro de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  que acarretaria, certamente, uma desestabilização do complexo, conforme foi visto no Cap. V. Isto significa dizer que, como o valor da interação quadripolar no octaédro puro deve ser da ordem de  $-1,00$  mm/s, o valor da contribuição do reticulado deve ser bem grande. Abaixo damos os valores estimados para a contribuição do reticulado nestes compostos, Tabela IV.

TABELA IV

Contribuição Estimada da Interação  
Quadripolar Devida ao Reticulado

$\text{Mg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	→	0,69 mm/s
$\text{Ca}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	→	0,36 mm/s
$\text{Sr}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	→	1,47 mm/s
$\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	→	0,52 mm/s

Os estados naturais para estes ferricianetos correspondem àqueles em que o grau de hidratação é maior. Da mesma forma que os alcalinos, estes ferricianetos apresentam efeitos de hidratação que, entretanto, são bem mais complicados de serem interpretados. A maior dificuldade reside no fato que ao retirarmos águas destas substâncias, a acomodação à nova estrutura muitas vezes é muito lenta fazendo com que se observe uma variação contínua da interação quadripolar. Este fato é evidenciado quando se tenta realizar uma análise

termogravimétrica e termo-diferencial nestas substâncias. As análises térmicas que realizamos não fornecem boa indicação sobre a formação de hidratos. Isto pode significar que, ou ocorre a formação de hidratos instáveis de forma que o equilíbrio dinâmico entre os hidratos não seja conseguido, ou então o equipamento apropriado ou a técnica apropriada não estão sendo utilizados.

Os espectros de efeito Mössbauer destas substâncias dão evidência que a par de deslocamentos (acomodações) internas das moléculas de água eventualmente chega-se a espectros bem definidos de outros hidratos que não o natural.

De qualquer forma, notou-se nos ferricianetos alcalino-terrosos estudados que sempre aparecem linhas bem definidas de absorção ressonante o que equivale a dizer que ocorrem transições de fase dentro destas substâncias, cada fase correspondendo a um hidrato diferente. Notou-se, de maneira semelhante ao  $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , que vários destes hidratos podem coexistir na mesma substância, numa situação de equilíbrio instável, sendo que a contribuição relativa de cada hidrato dependerá das condições de umidade relativa da atmosfera, da temperatura e da pressão. Para tentar resolver o problema do número de águas perdidas em cada uma das transições observadas por efeito Mössbauer, utilizamos o seguinte processo alternativo para os ferricianetos alcalino-ferrosos estudados, que embora possa não ser o mais eficiente, pelo menos dá uma indicação do material perdido.

Usou-se uma cápsula igual às que usamos para medir efeito Mössbauer e colocamos dentro dela uma quantidade conhecida do

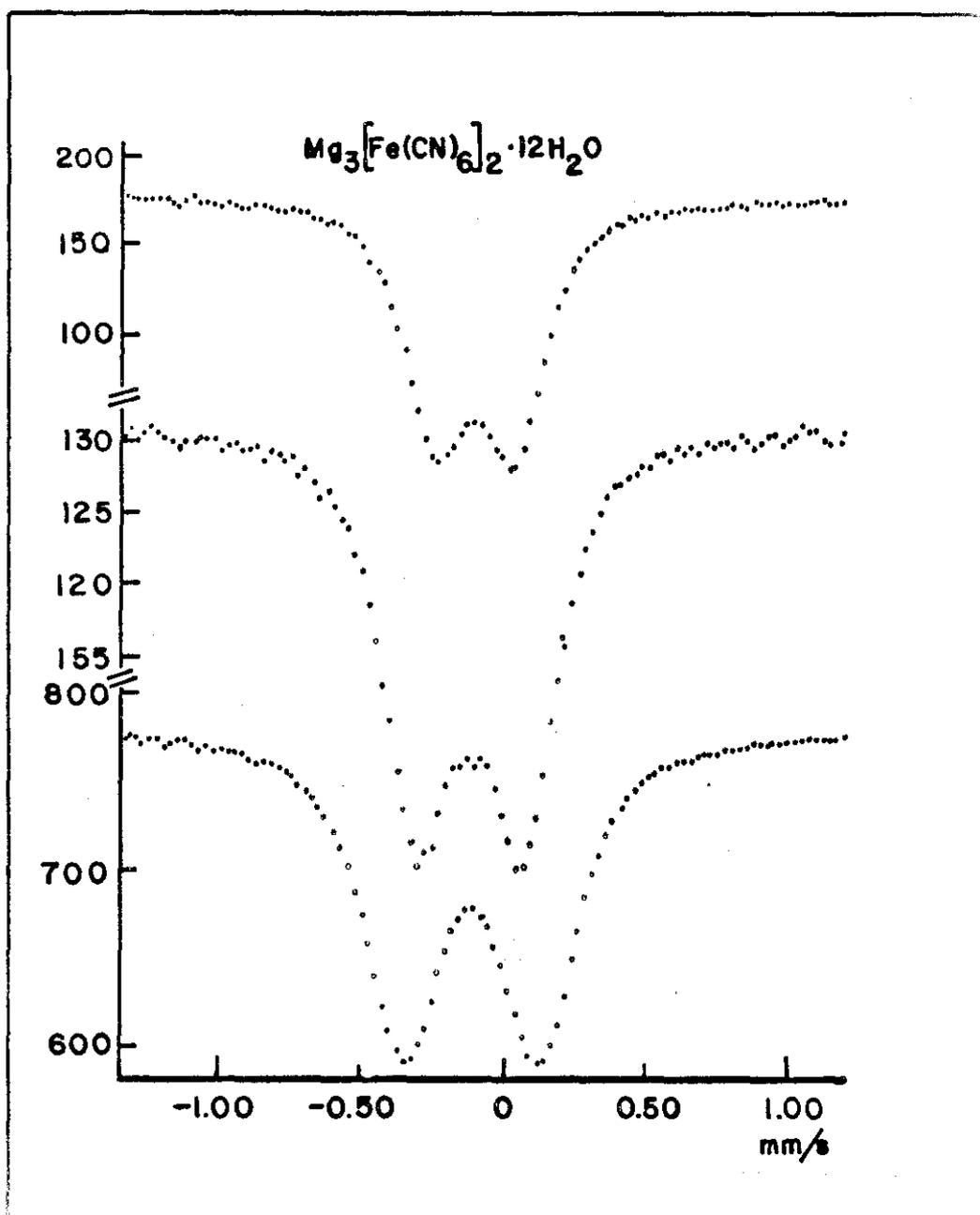
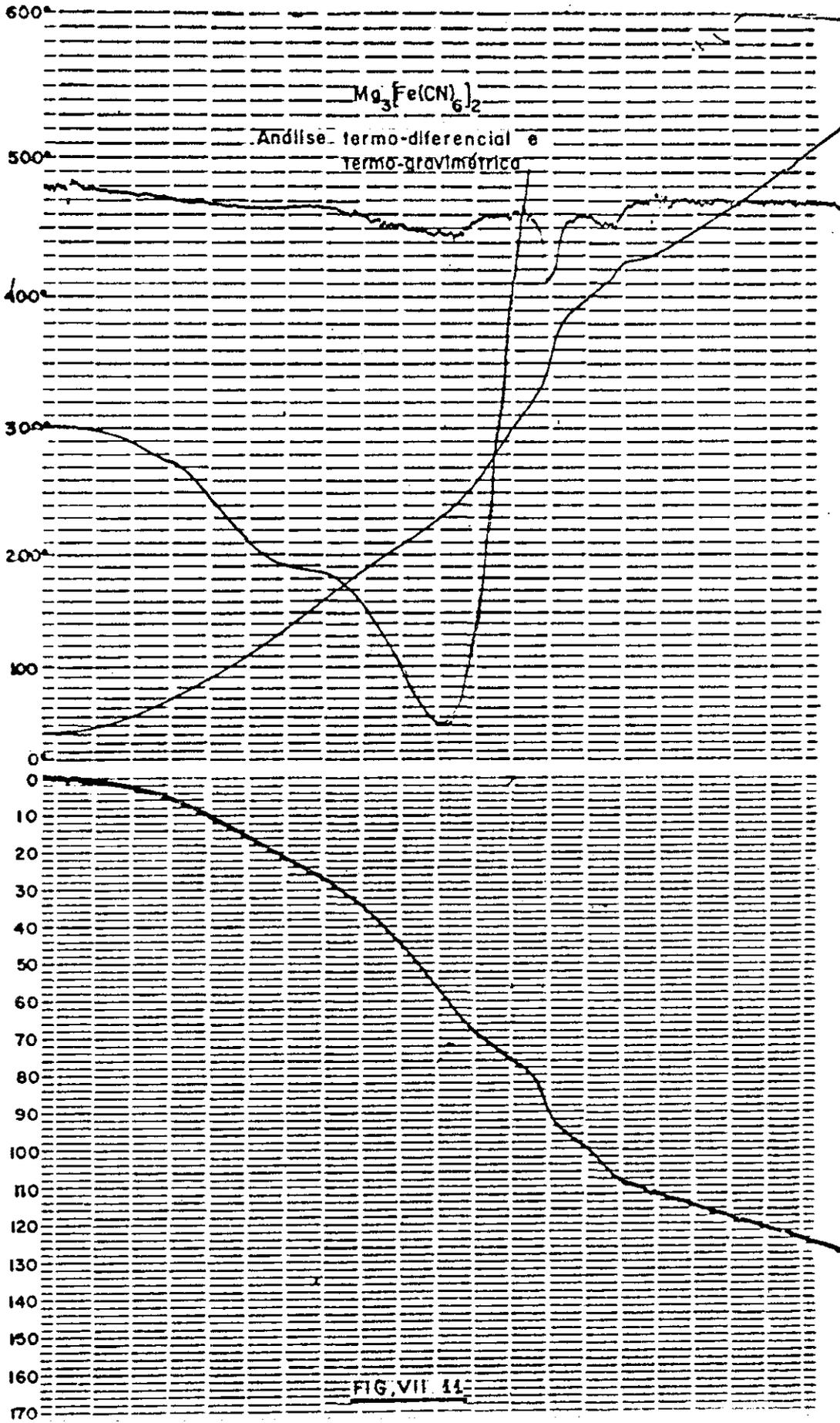


FIG. VII. 10

espectro pareceria ser do sal anidro. Entretanto, tal parece não ocorrer pois a quantidade máxima de moléculas de águas que conseguimos retirar por vácuo, inclusive usando bomba difusora, foi de seis moléculas.

Os dados obtidos por análises térmicas DTA, TG e DTG estão na Fig. VII.11. Nesta figura notamos pelos resultados da análise térmica diferencial, que deveremos ter além do hidrato natural mais três hidratos (o último é anidro) correspondendo cada um dos hidratos formados a uma reação endotérmica. Tais reações ocorrem a temperaturas de 65°C, 140°C e 230°C onde se inicia uma reação exotérmica forte correspondente a decomposição do ferricianeto. Estas perdas de águas podem ser interpretadas em termos da Fig. VII.11, com certa dificuldade, da seguinte forma: inicialmente temos o hidrato natural. À medida que o aquecemos ocorre uma gradual perda de matéria, até que em 65°C a reação endotérmica atinge o máximo. A perda de águas neste ponto é estimada em 1,5 moléculas. Continuando o aquecimento, ocorre nova reação endotérmica a 140°C com a conseqüente perda de mais 4,5 moléculas de água, totalizando seis moléculas de água ao todo. Ora, esta quantidade é a mesma que conseguimos retirar por vácuo. Se pudermos associar um diagrama de fases a estes hidratos, podemos dizer que os dois processos correspondem a pontos diferentes da mesma linha p-T para cada um dos hidratos.

Resumindo, poderíamos dizer que os espectros Mössbauer das Figs. VII.10a, b, c correspondem, então, respectivamente, aos compostos  $Mg_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ ,  $Mg_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 10,5H_2O$  e  $Mg_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$ .



Ferricianeto de Cálcio -  $\text{Ca}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

O ferricianeto de cálcio,  $\text{Ca}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , é o ferricianeto alcalino terroso mais estudado pois além deste trabalho existem dois outros sobre este ferricianeto<sup>(39)</sup>. Este ferricianeto apresenta o mesmo aspecto físico dos outros estudados e é muito higroscópico. Na sua forma natural ( $12\text{H}_2\text{O}$ ) apresenta uma interação quadrupolar de  $\Delta E_Q = 0,64 \text{ mm/s}$ . Em relação a esta substância existe um estudo de decomposição térmica<sup>(35)</sup> indicando, por DTA, que ocorre perda de moléculas de água nas temperaturas de  $84^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$  e  $150^\circ\text{C}$  sendo que a  $272^\circ\text{C}$  ocorre a decomposição do ferricianeto. Estes dados nos servem para mostrar que existem, além do hidrato normal, mais três hidratos incluindo a forma anidra. Os nossos resultados de DTA, Fig. VII.12, confirmam estes resultados quanto ao número de transições. Entretanto, observamos transições nas temperaturas de  $62^\circ\text{C}$ ,  $135^\circ\text{C}$  e  $207^\circ\text{C}$  havendo pois uma discrepância nestes resultados. Esta diferença pode ser devido às condições experimentais e à velocidade de varredura das temperaturas pois nossos resultados foram obtidos a uma velocidade de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  enquanto que aqueles<sup>(35)</sup> o foram a uma velocidade de  $6^\circ\text{C}/\text{min}$  e os espectros de DTA são muito sensíveis a velocidade de varredura.

Analisando-se a Fig. VII.12, com algum esforço podemos identificar uma perda de entre 1,5 e 2 moléculas de água para a primeira transição, e entre 4,5 e 5 moléculas para a segunda transição e 6 moléculas para a terceira, num processo análogo ao do ferricianeto de magnésio.

As variações correspondentes nos espectros de efeito

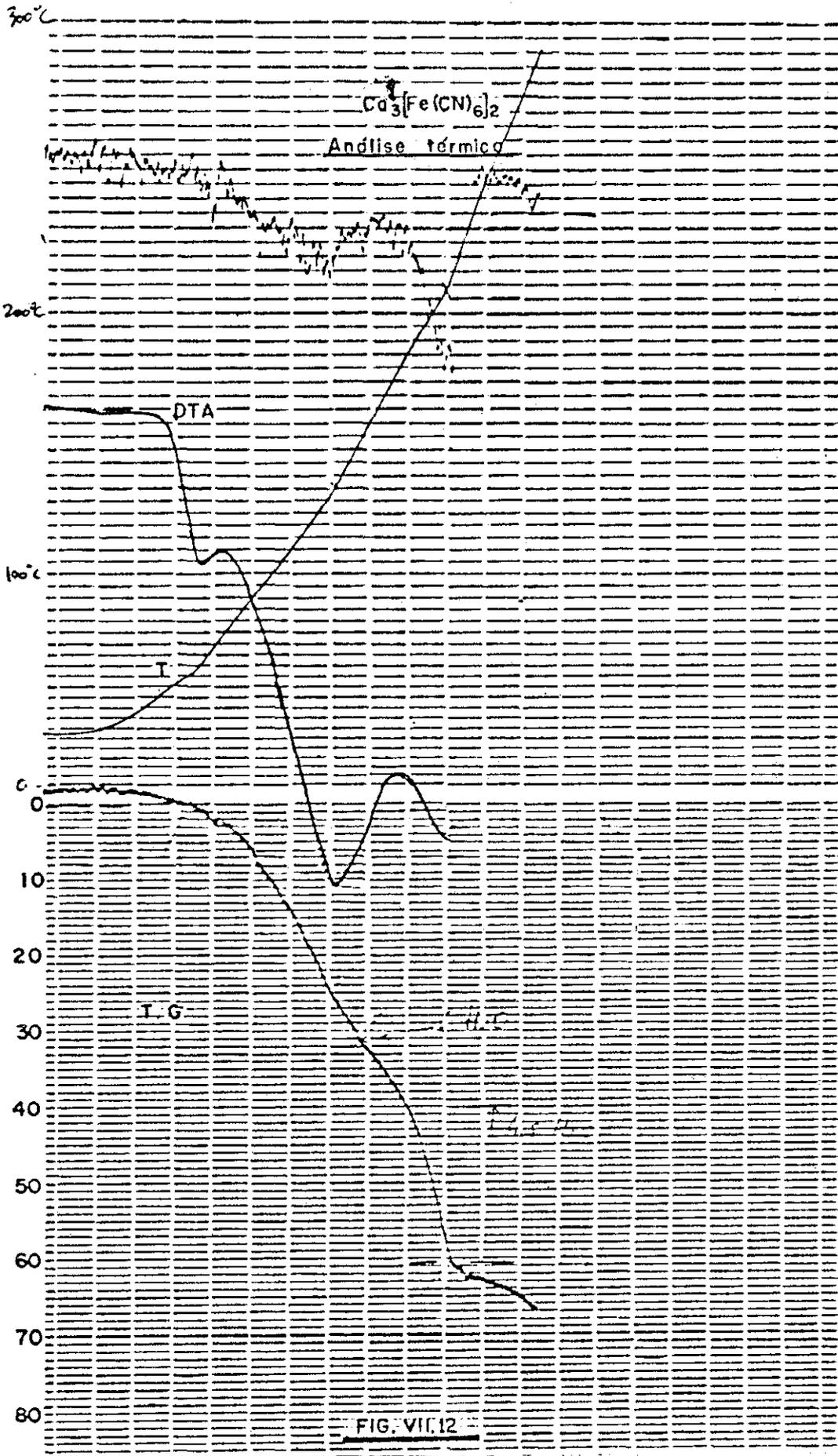


FIG. VII.12

Mössbauer desta substância estão indicadas nas Figs. VII.13 e 14. Na Fig. VII.13 está o espectro Mössbauer correspondente ao "annealing" do ferricianeto à temperatura de 84°C e o normal. Nota-se que o valor da interação quadripolar diminui, num processo semelhante ao do ferricianeto de lítio, para cerca de 0,21 mm/s. Estes espectros podem ser reproduzidos através de vácuo bombeando-se com bomba rotativa sobre o hidrato normal durante cerca de 20 segundos, o que indica que a ligação destas moléculas de água ao complexo é muito fraca. Este espectro, segundo os nossos dados de DTA-TG corresponderia ao hidrato  $\text{Ca}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$ . Não realizamos o "annealing" do ferricianeto de cálcio à temperatura de 100°C. Entretanto, fizemos vácuo sobre ele e os resultados indicam que o valor da interação quadripolar aumenta para cerca de 1,18 mm/s à temperatura ambiente o que é um valor bem expressivo. De acordo com os nossos dados térmicos, este composto deveria corresponder ao hidrato  $\text{Ca}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Pesagens feitas antes e depois de realizado vácuo confirmam que para a obtenção do espectro da Fig. VII.14 houve, realmente, a perda de seis moléculas de água.

Estes espectros são reversíveis voltando rapidamente cada um dos hidratos intermediários ao hidrato natural pela absorção de umidade.

#### Ferricianeto de Estrôncio - $\text{Sr}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

O ferricianeto de estrôncio é descrito na literatura<sup>(32)</sup> como tendo  $12\text{H}_2\text{O}$ . É um composto higroscópico e tem facilidade para formar cristais. Não existem dados na literatura sobre efeito Möss

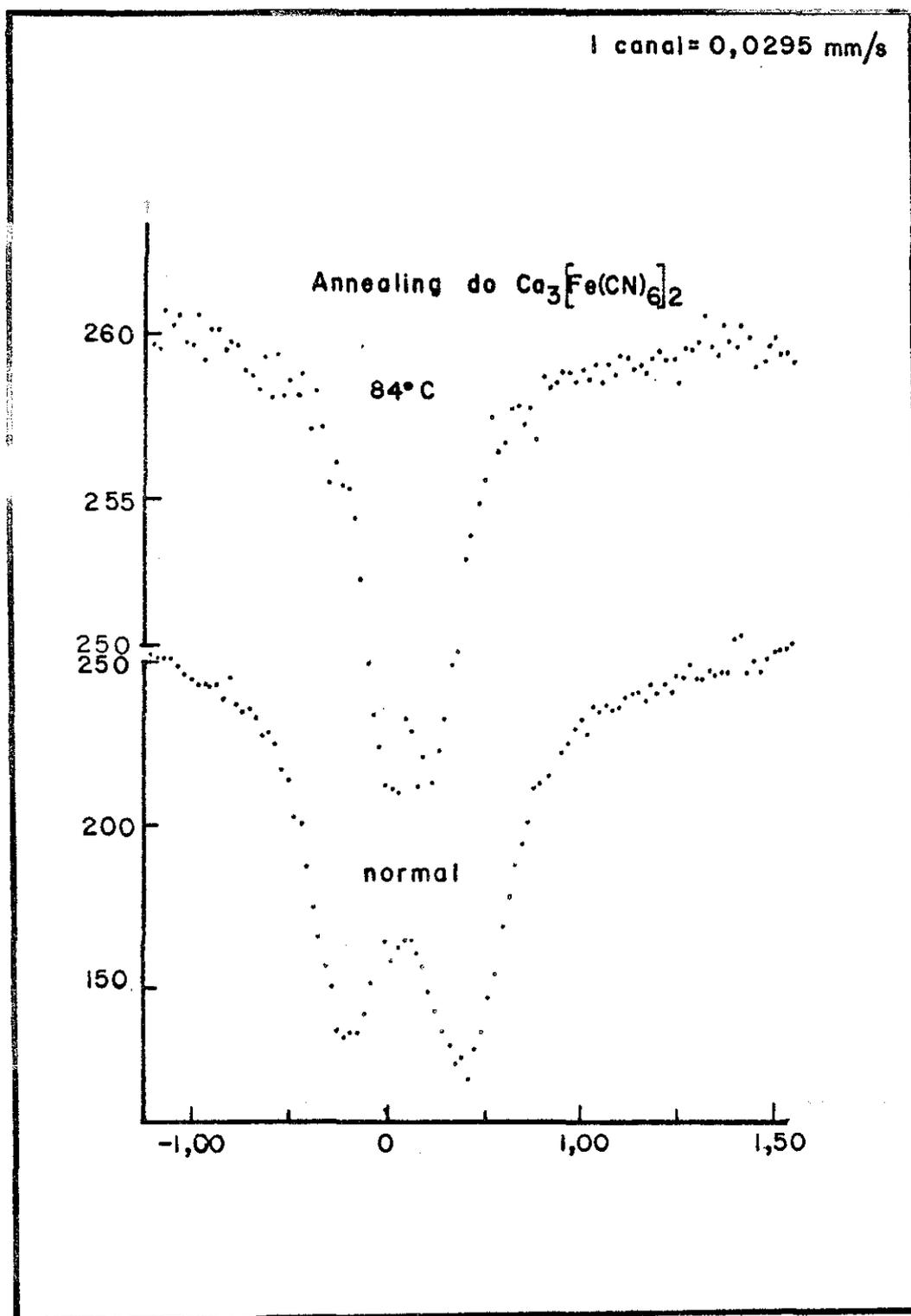


FIG. VII. 13

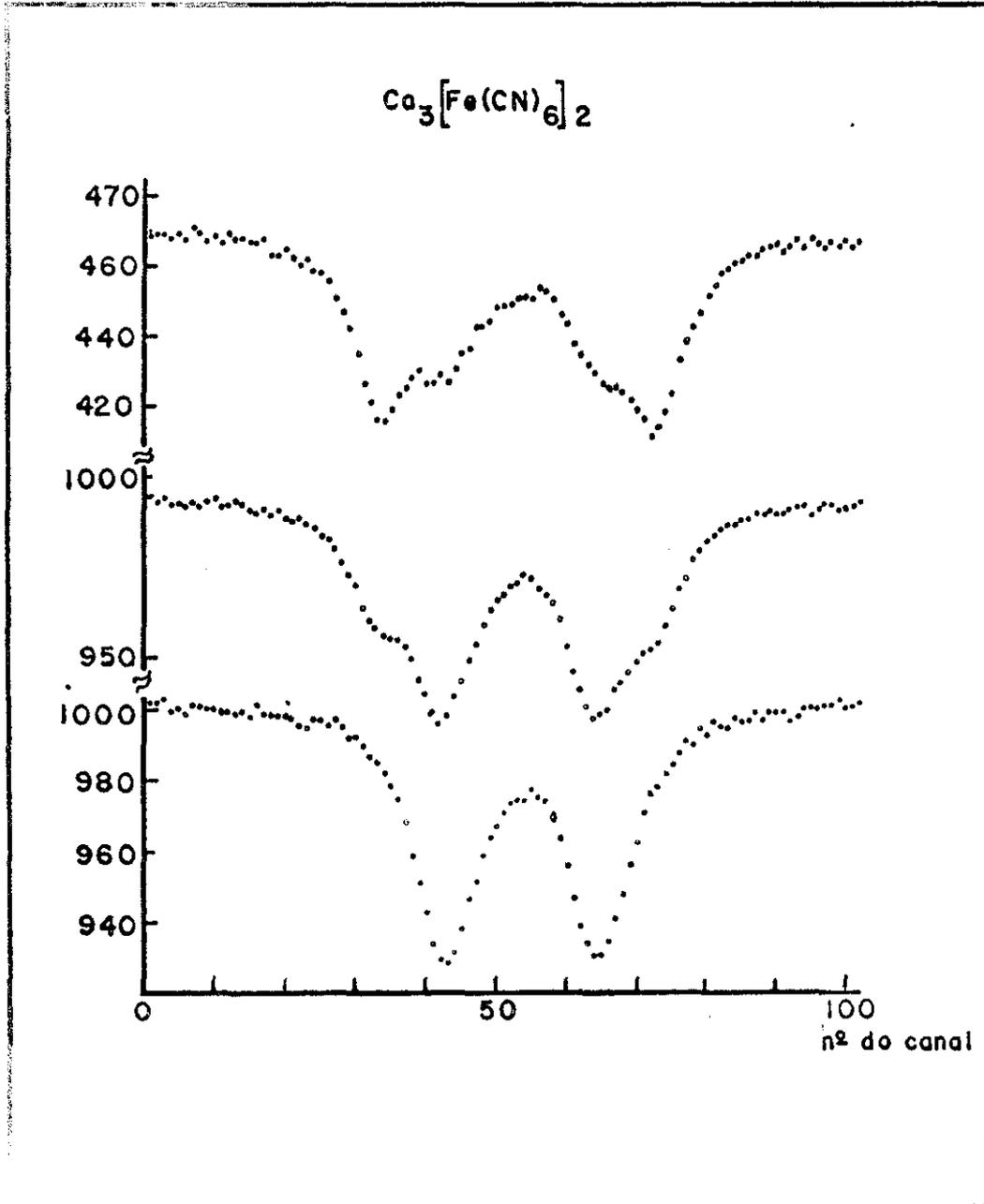
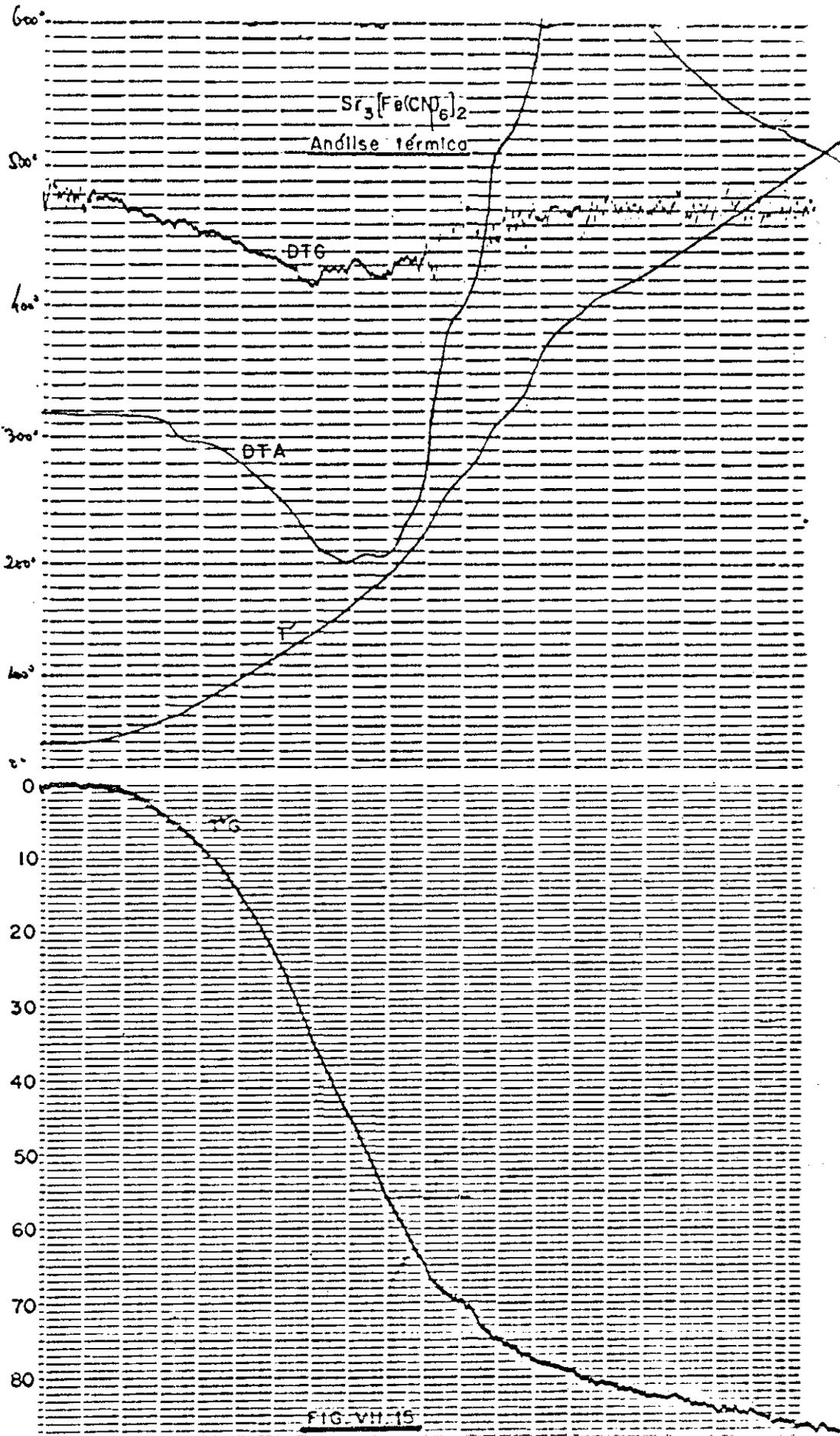


FIG. VII. 14

bauer neste ferricianeto. Os resultados de análise termo-diferencial e termo-gravimétrica que realizamos estão indicados na Fig.VII.15. Os gráficos, entretanto não apresentam qualquer informação quanto aos hidratos que estão sendo formados. As únicas informações que de le obtemos são que ocorrem reações endotérmicas, correspondentes à perda de água nas temperaturas de 65°C, 142°C, 160°C e 190°C indicando, pelo menos, a existência de quatro hidratos (incluindo o anidro). Na Fig. VII.16 mostramos os espectros Mössbauer desta substância. A Fig. VII.16a corresponde ao espectro do hidrato natural; os espectros (b), (c), (d) correspondem a espectros de outros hidratos obtidos através de vácuo à temperatura ambiente, sendo que no último espectro (d) aparece indicação que se está formando mais um hidrato, talvez o anidro. Nota-se ainda na Fig. VII.16 que inicialmente ocorre uma diminuição da interação quadripolar até quase desaparecer para então aumentar gradativamente até chegar ao composto na forma anidra.

Ferricianeto de Bário -  $Ba_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$

O ferricianeto de bário aparece descrito na literatura<sup>(32)</sup> como tendo 20 moléculas de águas de hidratação. Entretanto este resultado é contraditório pois conforme resultados recentes de análise indicam<sup>(35)</sup> que este ferricianeto possui 18 moléculas de água de hidratação. Os resultados que obtivemos para a análise termo-diferencial e termo-gravimétrica, Fig. VII.17, indicam que o composto possui apenas 12 moléculas de águas dando origem a três hidratos conforme pode-se ver na Fig. VII.17, que aparecem nas temperaturas



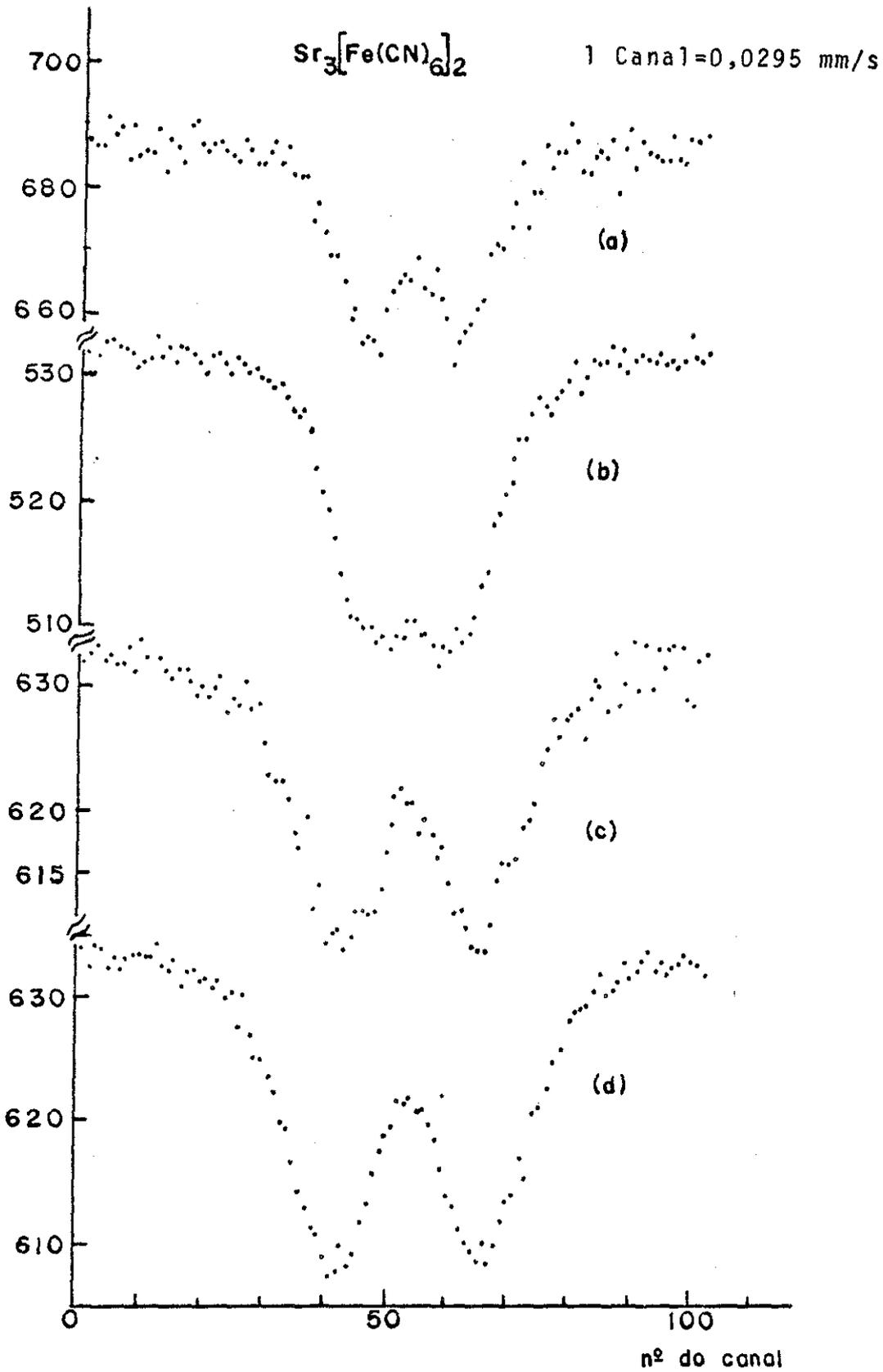
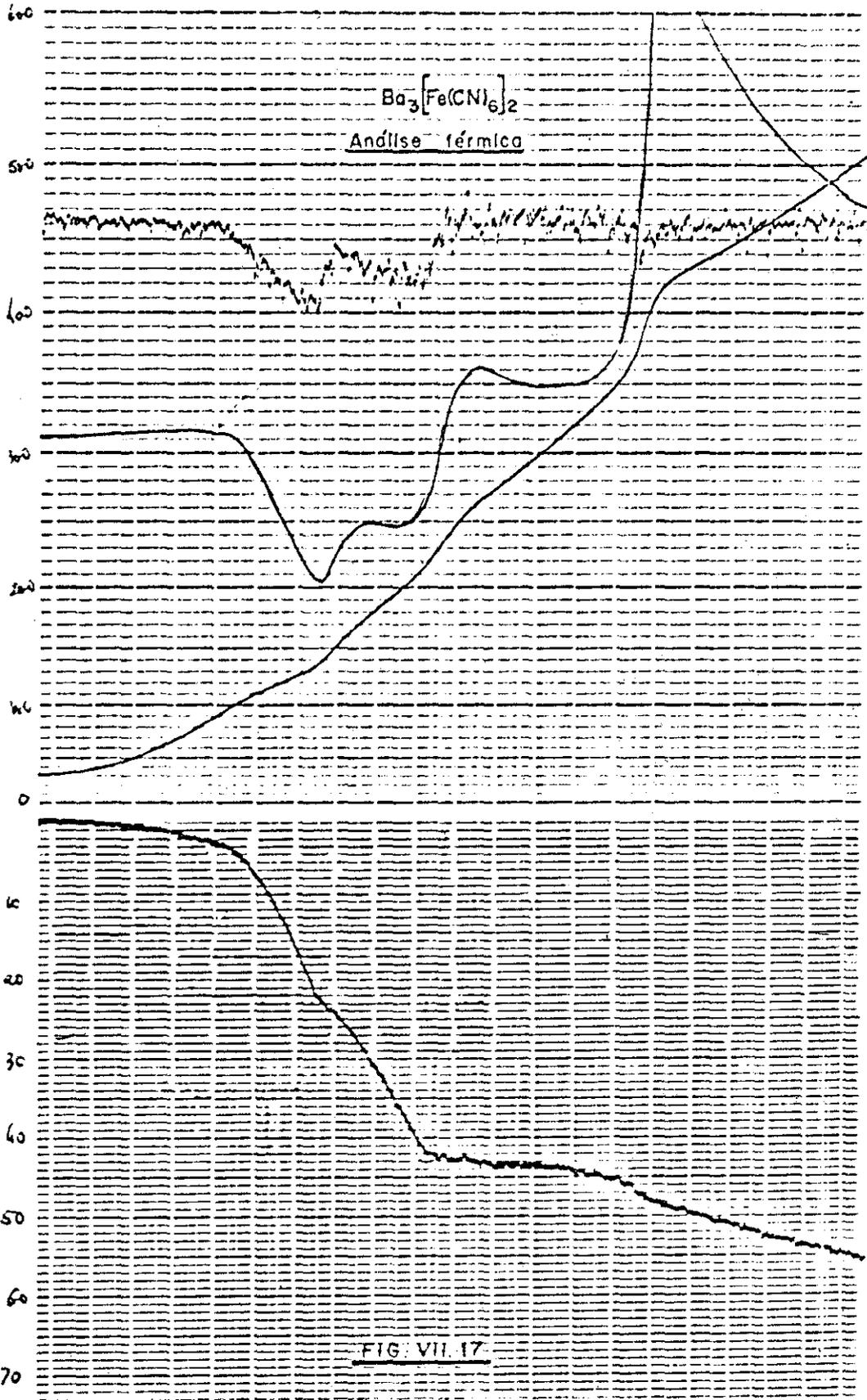


FIG. VII.16



de 86°C, 140°C e 200°C quando então ocorre a decomposição da substância. De modo análogo, podemos atribuir a estes hidratos as seguintes fórmulas estruturais:  $Ba_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ ,  $Ba_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 10,5H_2O$  e  $Ba_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$ , que correspondem como nos outros ferricianetos da série a perdas de 1,5 moléculas de água na primeira desidratação e mais 4,5 moléculas de água na segunda desidratação. Diferentemente dos outros ferricianetos, não conseguimos provocar transições de fases nesse complexo através de vácuo, o que parece indicar que ou a ligação das moléculas de água é muito forte ou não existem transições de fase, o que é bem pouco provável, tendo em vista os resultados anteriores.

R E F E R Ê N C I A S

- 1 - Bleaney B., O'Brien M.C.M., Proc. Phys.Soc., B69,1216(1956).
- 2 - Figgis B.N., Trans. Faraday Soc. 57,198(1961).
- 3 - Oosterhuis W.T., Lang G., De Benedetti S., Phys. Rev.Lett. 24A, 346(1967).  
- Oosterhuis W.T., Lang G., Phys. Rev. 178,439(1969).  
- Barros F. de S., Oosterhuis W.T., J.Phys. C3,L79(1970).
- 3a - Marathe V.R., Date S.K., Kanekar C.R., Chem. Phys. Let., 17 , 525(1972).
- 4 - Chandra K., Raj D., Puri S.P., J. Chem. Phys., 46,1466(1967).  
- Borshagovskii B.V., Goldanskii V.I., Seifer G.B., Stukan R.A., Izvest. Akad. Nauk U.R.S.S., Ser. Khim 1716 (1968).  
- Garg A.N., Goel P.S., J. Inorg. Nucl. Chem. 31,697(1969).
- 5 - Figgis B.N. Gerloch M., Mason R., Proc. Roy.Soc. A309,91(1969).
- 6 - Mössbauer R.L., Naturwiss 45,538(1958).
- 7 - Lamb W.E., Phys. Rev. 55,190 (1939).
- 7a - Goldanskii V.I., em "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", editado por Goldanskii e Herber, Academic Press(1968).
- 8 - Ingalls R.L., em "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy" , ed. por L. May, Plenum Press (1971).
- 9 - Watson R.E., Phys. Rev. 118,1036(1960), Phys.Rev. 119,1934(1960).  
- Freeman A.J., Watson R.E., Phys. Rev. 131,2566(1963).
- 10 - Walker L.R., Wertheim G.K., Jaccarino V., Phys. Rev. Let.6,98 (1961).
- 11 - Rose M.E., "Elementary Theory of Angular Momentum" John Wiley & Sons, (1957). 530.12

R797 : G686 : 5528

- 12 - Kopfermann H., "Nuclear Moments", Academic Press, (1958).
- 13 - Goldstein H., "Classical Mechanics", Addison Wesley (1953).
- 13a - Collins R.L., J. Chem. Phys. 42,1072(1965).
- 14 - Lang G., Nucl. Inst. Meth., 24,425(1963).  
- Zory P., Tese de Doutorado, Carnegie Institute of Technology, Technical Report nº 4 (1964).
- 15 - Mössbauer Effect Data Index ed. J. Stevens e V. Stevens, Plenum Press.
- 16 - Ewan G.T., Graham R.L., Geiger J.S., Nucl.Phys.19,221(1960).
- 17 - Flinn R.S., Ruby S.L., Kehl W.L., Science 143,1434(1964).
- 18 - Ballhausen C.J., "Introduction to Ligand Field Theory", McGraw Hill (1962).
- 19 - Griffith W.P., Quart. Rev. 16,188(1962).
- 20 - Danon J., J. Chem. Phys. 39,236(1963).
- 21 - Shulman R.G., Sugano, S., J.Chem. Phys. 42,39(1965).
- 22 - Gomes A.A., Danon, J, Ianarella L., Chem.Phys.Let. 3,167(1969).
- 23 - Sternheimer R.M., Phys.Rev. 80,102(1950),84,244(1951).
- 24 - Danon J., Ianarella L., J.Chem.Phys.,47,382(1967).
- 25 - Ingalls R., Phys. Rev. A133,787(1964).
- 26 - Jahn H.A., Teller E., Proc. Roy. Soc. A161,220(1937).
- 27 - Kohn J.A., Townes W.D., Phys.Rev.Let.,4,607(1960).
- 28 - Danon J., Technical Report nº 50, IEAE, (1966).
- 29 - Sharma R.R., Phys. Rev. Let. 26,563(1971).
- 30 - Oosterhuis W.T., Tese de Doutorado, Carnegie Tech. (1969).
- 31 - Alexander J., Gray H.B., J. Am. Chem. Soc.,90,4260(1968).
- 32 - Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Company.
- 33 - Domingues P.H., Danon J., Chem. Phys. Let. 13,365(1972).
- 34 - Domingues P., Danon J., Reunião SBPC, Salvador (1970).

- 35 - Chamberlain M.M., Greene Jr. A.F., J. Inorg. Nucl. Chem. 25 ,  
1471(1963).
- 36 - Brady, P.R., Duncan J. F., Mok K.F., Proc. Roy. Soc., A287 ,  
343(1965).
- 37 - Garg A.N., Goel P.S., J. Inorg. Nucl. Chem. 31,697(1969).
- 38 - Barros F. de S., Comunicação particular.
- 39 - Hryniewicz A.Z., Sawicka B.D., Sawicka J.A., Acta Phys. Pol.  
A376,803(1970); "Proceedings of the Conference on the Mössbauer  
Effect (Tihany, 1969).