

EFEITO MÖSSBAUER EM MONOCRISTAIS DE NITROPRUSSATO DE SÓDIO

TESE DE MESTRADO

Lucio Iannarella

Julho 1971

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar minha mais profunda gratidão a:

- Professor Jacques Danon, que deu total apóio a este trabalho como orientador. Esse agradecimento é extensivo ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, pelas facilidades oferecidas para a minha formação profissional.

- Professor Afonso Gomes, cujos ensinamentos teóricos foram-me de grande valia.

- Professor Ximenes A. da Silva pelas críticas e estímulo.

- Laboratório de Química do C.B.P.F., na pessoa da química R. B. Scorzelli, pela preparação dos monocristais.

- Divisão de Publicações do C.B.P.F. e em particular ao eficiente desenhista Paulo Roberto Mendo.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Lucio Vittorio Iannarella

ÍNDICE

	Página
I. INTRODUÇÃO	1
II. INTERAÇÃO QUADROPOLAR	3
a) Probabilidades Relativas das Transições Nucleares	3
b) Expressão Teórica da Razão de Áreas	8
III. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	20
a) Dispositivo Experimental e Dados Cristalográficos	20
b) Comparação dos Resultados Experimentais com a Teoria	22
IV. DESCRIÇÃO DO GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO	26
APÊNDICE - OBTENÇÃO E DIAGONALIZAÇÃO DA HAMILTONIANA QUADROPOLAR ...	34
REFERÊNCIAS	41

* * *

I. INTRODUÇÃO

O efeito Mössbauer tem sido frequentemente utilizado nas investigações de moléculas, através da análise dos parâmetros de estrutura hiperfina. Da medida das interações hiperfinas em monocristais, podem ser obtidas informações esclarecedoras sobre as distribuições eletrônicas nas moléculas.

Este trabalho apresenta um estudo da interação quadrupolar em monocristais de nitroprussiato de sódio $[\text{Na}_2 | \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO} | \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Trata-se de um composto que tem sido objeto de investigação de vários autores ^{1 - 6} e apresenta características que motivaram sua escolha como padrão para medidas de deslocamento isomérico com o ferro ⁷. Entre estas características, destacam-se a pequena largura dos picos de absorção e a relativa constância das interações hiperfinas com a temperatura, na faixa da temperatura ambiente à do nitrogênio líquido.

O espectro Mössbauer deste composto foi estudado em conexão com outros complexos nitrosos de ferro ⁶.

Nesta tese, é analisada a variação angular da interação quadrupolar no nitroprussiato de sódio na forma monocristalina, com vistas à medida dos parâmetros que descrevem o gradiente de campo elétrico no sítio do núcleo de Fe^{57} . O método tem sido utilizado com sucesso para os monocristais de $\text{Fe} \cdot \text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ⁹ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ¹⁰ $\text{Fe}(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^{10, 11} e, mais recentemente, com $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. ¹² É também apresentada uma comparação das densidades eletrônicas, obtidas de resultados dos espectros Mössbauer, com cálculos de orbitais moleculares existentes na literatura.

A variável experimental usada para a investigação do gradiente de campo foi a razão das áreas dos picos de absorção ⁸, cuja expressão teórica foi desenvolvida por Zory ⁹. A validade dessa teoria restringe-se ao caso particu-

lar de absorventes de pequena espessura e fontes não polarizadas. Por razões de clareza, reproduzimos parte dessa dedução, já que nossas experiências foram realizadas nos limites acima descritos, em que efeitos de polarização podem ser desprezados. O tratamento mais geral ^{5, 13} leva em conta a dependência da seção de choque de absorção nuclear com o estado de polarização da radiação incidente.

No parágrafo IIa) são deduzidas as probabilidades relativas das transições nucleares que envolvem os dois níveis de energia decorrentes da interação quadrupolar. Estas probabilidades relativas são utilizadas no parágrafo-II b), para a obtenção da expressão da razão das áreas dos picos Mössbauer com absorventes de pequena espessura, admitida a isotropia do fator de Debye-Waller.

No parágrafo III a), apresentamos os detalhes experimentais: um diagrama de blocos do espectrômetro, dados cristalográficos do nitroprussiato de sódio e informações sobre a preparação dos absorventes.

Os resultados experimentais são interpretados, no parágrafo III b) com o auxílio da teoria do capítulo II.

Finalmente, o capítulo IV é destinado a uma descrição do gradiente de campo elétrico pela teoria de orbitais moleculares e sua aplicação ao problema da obtenção dos números de ocupação dos orbitais 3d do Fe no nitroprussiato de sódio.

II. INTERAÇÃO QUADRÚPOLAR

a) Probabilidades Relativas das Transições Nucleares

A hamiltoniana da interação eletrostática entre os prótons nucleares e as cargas que envolvem o núcleo pode ser expressa por uma soma de termos do tipo (vide apêndice):

$$H_{el} = \sum_{\ell} \left\{ \sum_m \left[\epsilon_{\ell m} \right] \left[V_{\ell m}^* \right] \right\} \quad (2.1)$$

Em que $\epsilon_{\ell m}$ só depende das coordenadas dos prótons nucleares e $V_{\ell m}^*$ é função das posições das cargas externas ao núcleo.

O termo $\ell = 2$ descreve a interação do momento de quadrupolo nuclear com o gradiente de campo elétrico produzido pelas outras cargas do cristal. É a chamada interação quadrupolar

$$H_Q = \sum_m \left[\epsilon_{2m} \right] \left[V_{2m}^* \right] \quad (2.2)$$

que depende do desvio de uma configuração esférica sofrido pelas distribuições de cargas em questão.

No apêndice, é diagonalizada a matriz que representa H_Q no caso de núcleos de spin $3/2$.

A transição Mössbauer de Fe^{57} envolve um nível excitado de spin $3/2$ e um nível fundamental de spin $1/2$. Este último não sofre desdobramento quadrupolar porque o momento de quadrupolo nuclear correspondente é nulo.

A fig. 1 esquematiza o efeito da interação quadrupolar nos níveis de energia do núcleo do Fe^{57} .

Os autos valores de energia são:

$$E_{\frac{3}{2}} = \pm \frac{e^2 q Q}{4} \sqrt{1 + \eta^2/3} \quad (2.3)$$

em que Q é o momento de quadrupolo elétrico nuclear e q e η são os parâmetros que definem o tensor gradiente de campo elétrico referido aos eixos principais.

As auto-funções de energia podem ser expressas em termos dos auto-estados de I_z :

$$\begin{aligned}
 |\psi_3\rangle &= \cos \rho |3/2 \quad 3/2\rangle + \sin \rho |3/2 \quad -1/2\rangle \\
 |\psi_1\rangle &= \sin \rho |3/2 \quad 3/2\rangle - \cos \rho |3/2 \quad -1/2\rangle \\
 |\psi_{3'}\rangle &= \cos \rho |3/2 \quad -3/2\rangle + \sin \rho |3/2 \quad 1/2\rangle \\
 |\psi_{1'}\rangle &= \sin \rho |3/2 \quad -3/2\rangle - \cos \rho |3/2 \quad 1/2\rangle
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

em que usamos a notação introduzida por Zory⁹

$$\begin{aligned}
 \cos \rho &= \left(\frac{1 + \sqrt{3/(3 + \eta^2)}}{2} \right)^{1/2} \\
 \sin \rho &= \left(\frac{1 - \sqrt{3/(3 + \eta^2)}}{2} \right)^{1/2}
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

Para chegarmos à expressão teórica da razão das áreas dos picos de absorção, o que será feito no parágrafo b, precisamos calcular as probabilidades relativas das oito possíveis transições nucleares. Para isso, vamos supor que os quatro estados excitados do núcleo de Fe^{57} têm igual número de ocupação. Isto é equivalente à hipótese razoável de que a probabilidade de encontrarmos o núcleo num desses estados é igual para os quatro.

Como vimos (fig. 1), o efeito da interação quadrupolar é o desdobramento do nível excitado em dois níveis duplamente degenerados. Já o nível fundamental tem sua dupla degenerescência inalterada, compreendendo as duas auto-funções de I_z . Podemos, portanto, representar um arbitrário auto estado de energia do nível fundamental por

$$|1/2 f \rangle \tag{2.6}$$

em que $f = \pm 1/2$.

Os estados excitados; por outro lado, podem ser descritos na base das auto-funções de I_z correspondentes:

$$|\psi_k\rangle = \sum_{e=-3/2}^{3/2} B_{ke} |3/2, e\rangle \quad (2.7)$$

em que $k = 1, 1', 3, 3'$ e os B_{ke} são obtidos de (2.4). Estamos interessados em calcular a amplitude de probabilidade relativa \vec{a}_{kf} para o processo no qual um foton é emitido segundo o ângulo sólido $\hat{\theta}\phi$ com a energia da transição $|\psi_k\rangle \rightarrow |1/2, f\rangle$. De posse desse resultado, podemos obter as probabilidades relativas de emissão de ftons de energias diferentes (a diferença sendo $2E_3$), através das expressões:

$$P_{3G} = \frac{1}{4} \left[|\vec{a}_{3, 3/2}|^2 + |\vec{a}_{3, -1/2}|^2 + |\vec{a}_{3', 1/2}|^2 + |\vec{a}_{3', -1/2}|^2 \right] \quad (2.8)$$

$$P_{1G} = \frac{1}{4} \left[|\vec{a}_{1, 1/2}|^2 + |\vec{a}_{1, -1/2}|^2 + |\vec{a}_{1', 1/2}|^2 + |\vec{a}_{1', -1/2}|^2 \right]$$

em que o fator $1/4$ aparece devido à hipótese de que os quatro estados excitados têm igual probabilidade de ocupação. Vamos pois calcular \vec{a}_{kf} .

Como os estados iniciais e finais do núcleo são auto estados bem definidos do operador de momento angular nuclear I , as funções de onda angulares do campo de ftons associadas às transições serão determinadas pelas regras do acoplamento de momento angular. Chamêmo-las $|j, m\rangle$ e vamos admitir que elas são também auto estados de energia ou, em outras palavras, que a hamiltoniana do campo de ftons comuta com os operadores J^2 e J_z tais que:

$$J^2 |j, m\rangle = j(j+1) |j, m\rangle$$

$$J_z |j, m\rangle = m |j, m\rangle \quad (2.9)$$

Como o campo de fotons é um campo vetorial (fotons têm spin intrínseco 1), podemos expressar $|jm\rangle$ através do acoplamento de auto-funções de spin unitário χ_1^m com auto-funções orbitais na forma de harmônicos esféricos $Y_\ell^m(\theta, \phi)$. Obtem-se, assim, ¹⁴ os harmônicos esféricos vetoriais.

$$|jm\rangle_\ell = \chi_{j\ell 1}^m(\theta, \phi) = \sum_{m_s=-1}^1 C(\ell 1 j; m_\ell - m_s m) Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \phi) \chi_1^{m_s} \delta_{m_\ell, m - m_s} \quad (2.10)$$

em que ℓ pode ser igual a $j-1, j, j+1$.

Devemos ter em conta, neste estágio, que o nosso objetivo será descrever uma radiação de dipolo magnético puro (M1). Nestas condições, $|j m\rangle$ terá que ser expressa como uma combinação linear das $|jm\rangle_\ell$ que tenha paridade definida. Um multipolo magnético se for descrito por $|jm\rangle_j$ terá paridade $(-1)^{j+1}$ e se for descrito por uma combinação linear das $|jm\rangle_{j+1}$ terá paridade $(-1)^j$. Como o nosso j será igualado a 1 e as paridades dos dois níveis do Fe⁵⁷ em questão são iguais, somos forçados a adotar a primeira alternativa, para que fique satisfeita a conservação de paridade.

Tomemos, pois ..

$$|jm\rangle = |jm\rangle_j \equiv \chi_j^m(\theta, \phi) = \sum_{m_s=-1}^1 C(1 1 j; m - m_s m_s) Y_j^{m - m_s}(\theta, \phi) \chi_1^{m_s} \quad (2.11)$$

Vamos, agora, considerar o sistema formado pelo núcleo e o campo de fotons. Este sistema pode ser descrito por uma função de onda produto. No caso do núcleo excitado, o campo de fotons está no seu estado fundamental $|0,0\rangle$, isto é, sem foton algum e portanto o sistema no estado inicial é descrito por $|00\rangle|\psi_k\rangle$.

Chamemos de H_{int} o operador que descreve a interação entre o núcleo e o campo de fotons no seu estado fundamental. A aplicação de H_{int} na função acima referida leva o sistema ao seu estado final (o núcleo desexcitado e o campo de fotons excitado). Assim, vejamos:

$$H_{int}|00\rangle|\psi_k\rangle = H_{int}|00\rangle \left[\sum_{e=-3/2}^{3/2} B_{ke} |3/2 e\rangle \right] = \sum_{e=-3/2}^{3/2} B_{ke} H_{int}|00\rangle|3/2 e\rangle \quad (2.12)$$

Podemos, por outro lado, escrever o t ermo $H_{int}|00\rangle|3/2 e\rangle$ como uma combina o linear dos vetores $|jm\rangle|1/2 f\rangle$:

$$H_{int}|00\rangle|3/2 e\rangle = \sum_j \sum_m \sum_f F_j C\left(\frac{1}{2} j \frac{3}{2}; f m e\right) |jm\rangle | \frac{1}{2} f \rangle \quad (2.13)$$

Este desenvolvimento equivale a um acoplamento de momentum angular com os pesos F_j que descrevem as quantidades relativas da radia o multipolar emitida. Da  o aparecimento dos coeficientes de Clebsch-Gordan.

Substituindo (2.13) em (2.12), temos

$$H_{int}|00\rangle|\psi_k\rangle = \sum_{e=-3/2}^{3/2} B_{ke} \left\{ \sum_j \sum_m \sum_f F_j C\left(\frac{1}{2} j \frac{3}{2}; f m e\right) |jm\rangle | \frac{1}{2} f \rangle \right\} \quad (2.14)$$

Como $C(1/2 j 3/2; f m e)$   n o nulo apenas para $j = 3/2 + 1/2, \dots, 3/2 - 1/2 = 2, 1$ e $m = e - f = e \mp 1/2$ e, no nosso caso particular, a radia o de ^{57}Fe   uma pura M1, isto  , $j = 1$, podemos escrever (2.14) como:

$$H_{int}|00\rangle|\psi_k\rangle = \sum_{e=-3/2}^{3/2} B_{ke} F_1 \left\{ \sum_f C\left(\frac{1}{2} 1 \frac{3}{2}; f e-f e\right) |1 e-f\rangle | \frac{1}{2} f \rangle \right\} \quad (2.14')$$

De (2.14') vem imediatamente:

$$H_{int}|00\rangle|\psi_k\rangle = F_1 \sum_f \left\{ \sum_{e=-3/2}^{3/2} B_{ke} C\left(\frac{1}{2} 1 \frac{3}{2}; f e-f e\right) |1 e-f\rangle | \frac{1}{2} f \rangle \right\} \quad (2.14'')$$

Esta  ltima equa o expressa a probabilidade relativa da transi o $|\psi_k\rangle \Rightarrow | \frac{1}{2} f \rangle$ atrav s do coeficiente

$$\left| \sum_e B_{ke} C\left(\frac{1}{2} 1 \frac{3}{2}; f e-f e\right) \right|^2$$

E como a probabilidade relativa de que o foton seja emitido na dire o $\hat{\theta}$   15

$$\langle 1m | 1m \rangle = \tilde{X}_1^{m*}(\theta, \phi) \cdot \tilde{X}_1^m(\theta, \phi) \quad (2.15)$$

temos que a amplitude de probabilidade relativa para o processo no qual o foton consequente da transição $|\psi_k\rangle \Rightarrow |\frac{1}{2} f\rangle$ é emitido na direção $\hat{\theta}\hat{\phi}$ é dada por:

$$\vec{a}_{kf} = \sum_e B_{ke} C(\frac{1}{2} 1 \frac{3}{2}; f e-f e) \tilde{X}_1^{e-f}(\theta, \phi) \quad (2.16)$$

A expressão (2.16) é utilizada, no parágrafo que se segue, para o cálculo das probabilidades relativas de (2.8).

b) Expressão Teórica da Razão de Áreas

Vamos deduzir a expressão teórica da razão das áreas dos picos Mössbauer, inicialmente em função dos ângulos θ_i, ϕ_i que a radiação γ incidente faz com os eixos principais $\tilde{x}_i, \tilde{y}_i, \tilde{z}_i$ do gradiente de campo elétrico, no sítio i . Em seguida, passaremos para as coordenadas de laboratório $(H), \phi$ introduzindo, para isso, a matriz de Euler que define as direções do gradiente de campo relativamente aos eixos cristalinos.

Adotaremos a linha de Lang ^{8,9}, apresentando inicialmente os dois processos de absorção da radiação gama que intervêm efetivamente nas experiências: a absorção eletrônica não ressonante e a absorção nuclear ressonante. Nos dois processos a radiação é atenuada pelos seguintes fatores exponenciais:

1) Absorção eletrônica não ressonante:

$$e^{-\sigma_e m}$$

$\sigma_e \rightarrow$ seção de choque eletrônica média por átomo

$m \rightarrow$ densidade superficial média de átomos (média porque os átomos são em geral diferentes);

2) Absorção nuclear ressonante:

$$e^{-f' \sigma w}$$

σ → seção de choque de absorção ressonante por núcleo na presença dos campos perturbadores do sólido;

f' → probabilidade de absorção sem recuo

w → densidade superficial dos núcleos capazes de absorverem ressonantemente.

Por outro lado, chamando de S_0 o número de fons que são emitidos por segundo através do ângulo sólido limitado pelo detector e f a fração desses fons que são emitidos sem recuo (estamos considerando apenas os fons Mössbauer que, no caso do Fe⁵⁷, são os de 14,4 keV), teremos que $(1-f)S_0$ será o número de fons emitidos por segundo com recuo. Estes, não podendo ser absorvidos ressonantemente pelos núcleos, têm seu feixe atenuado apenas por absorção eletrônica. Portanto, chegam ao detector na razão

$$(1-f)S_0 e^{-\sigma e m} \quad (2.17)$$

Para os fons emitidos sem recuo temos que definir uma função de distribuição do tipo $S(E-E_0-\epsilon)$ centrada em $E_0 + \epsilon$ em que $\epsilon = \frac{v}{c} E_0$ é a energia Doppler adquirida no espectrômetro e $E_0 = 14,4 \text{ keV}$ é a energia da transição nuclear. Assim, $S(E-E_0-\epsilon)dE$ será o número de fons emitidos por segundo sem recuo com energia entre E e $E + dE$ através do ângulo sólido limitado pelo detector. Multiplicando esta expressão pelo fator de atenuação ressonante (nuclear) e integrando em energia, teremos o número de fons (emitidos sem recuo) que chegam ao detector por segundo se não houvesse absorção eletrônica:

$$\int_0^{\infty} S(E-E_0-\epsilon) e^{-f' \sigma w} dE \quad (2.20)$$

Introduzindo a absorção eletrônica, temos; finalmente, o número de fotons (emitidos sem recuo) que chegam ao detector por segundo.

$$e^{-\sigma} e^{m} \int_0^{\infty} S(E-E_0-\epsilon) e^{-f^1 \sigma w} dE \quad (2.18)$$

Portanto o número total de fotons que chegam ao detector por segundo é $\{(2.17) + (2.18)\}$:

$$R(\epsilon) = e^{-\sigma} e^{m} \left\{ \int_0^{\infty} S(E-E_0-\epsilon) e^{-f^1 \sigma w} dE + (1-f) S_0 \right\} \quad (2.19)$$

em que $\epsilon = \frac{v}{c} E_0$.

Deve-se observar que $S(E-E_0-\epsilon)$ e S_0 estão ligados pela relação:

$$\int_0^{\infty} S(E-E_0-\epsilon) dE = f S_0 \quad (2.20)$$

Na ausência de campos perturbadores $\sigma = \sigma(E)$ é dada por ¹⁶:

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{\Gamma_0^2/4}{(E-E_0)^2 + \Gamma_0^2/4} \quad (2.21)$$

em que σ_0 é a seção de choque para $E = E_0$.

Em presença dos campos perturbadores do sólido, σ torna-se mais complicada e passa a depender da direção de incidência do foton:

$$\sigma = \sigma(E, \theta, \phi)$$

em que θ, ϕ definem a direção de incidência da radiação referida aos eixos principais do gradiente de campo elétrico.

Tratando-se de uma probabilidade, podemos decompor σ em uma soma:

$$\sigma(E, \theta, \phi) = \sum_n \sigma_n(E, \theta, \phi) \quad (2.22)$$

em que σ_n é a seção de choque para a transição n (a existência de mais de uma

transição deve-se a desdobramentos produzidos pelos campos).

Por outro lado, podemos escrever σ_n como um produto do tipo:

$$\sigma_n(E, \theta, \phi) = p_n(\theta, \phi) s_n(E-E_n) \quad (2.23)$$

Substituindo (2.23) em (2.22), temos:

$$\sigma(E, \theta, \phi) = \sum_n p_n(\theta, \phi) s_n(E-E_n) \quad (2.24)$$

Como a absorção ressonante é um processo nuclear, a integral de $\sigma(E, \theta, \phi)$ em energia não depende da existência dos campos perturbadores. Portanto, temos, para qualquer direção θ, ϕ :

$$\int_0^{\infty} \sigma(E, \theta, \phi) dE = \int_0^{\infty} \sigma(E) dE \quad (2.25)$$

em que $\sigma(E)$ é a seção de choque na ausência de campos perturbadores.

Com o auxílio de (2.21), pode-se obter de (2.25)

$$\int_0^{\infty} \sigma(E, \theta, \phi) dE = \frac{\sigma_0 \Gamma_0 \pi}{2} \quad (2.26)$$

Substituindo (2.24) em (2.26), vem:

$$\sum_n \left\{ p_n(\theta, \phi) \int_0^{\infty} s_n(E-E_n) dE \right\} = \frac{\sigma_0 \Gamma_0 \pi}{2} \quad (2.27)$$

Tratando-se de probabilidades relativas, podemos arbitrar para s_n a normalização:

$$\int_0^{\infty} s_n(E-E_n) dE = \frac{\sigma_0 \Gamma_0 \pi}{2} \quad (2.28)$$

de forma a podermos escrever:

$$\sum_n p_n(\theta, \phi) = 1 \quad (2.29)$$

A função $p_n(\theta, \phi)$ é a probabilidade relativa de absorção para a transição n^* .

Voltando à análise da taxa de contagem, temos que considerar que nem todos os $R(\epsilon)$ fotons são registrados no contador (a este está associada uma eficiência β) e que há sempre uma contagem de "background" R_B . Assim sendo, a contagem efetivamente registrada, por segundo, no sistema é:

$$M(\epsilon) = \beta R(\epsilon) + R_B \quad (2.30)$$

A fim de calcularmos as áreas dos picos de absorção, consideremos o espectro típico da fig. 2.

A área do pico n será, obviamente:

$$A_n = \int_{-\infty}^{\infty} [M(\infty) - M_n(\epsilon)] d\epsilon \quad (2.31)$$

com

$$M(\infty) = \beta R(\infty) + R_B \quad (2.32)$$

em que $R(\infty)$ é o número de fotons que chegam ao detector por segundo com probabilidade nula de serem absorvidos ressonantemente pelos núcleos. Portanto, só podem ser absorvidos através do processo eletrônico não ressonante. Assim, se S_0 é o número total de fotons emitidos por segundo através do ângulo sólido do detector, temos:

$$R(\infty) = S_0 e^{-\sigma_e m} \quad (2.33)$$

Combinando as equações (2.31) a (2.33), vem:

$$A_n = \beta \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ S_0 e^{-\sigma_e m} - R_n(\epsilon) \right\} d\epsilon$$

Utilizando (2.19) com $\sigma = \sigma_n(E, \theta, \phi)$, temos:

* As probabilidades relativas das transições do Fe^{57} são formalmente expressas pelas equações (2.8) (a menos de fator de normalização).

$$A_n = \beta e^{-\sigma e^m} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \left[f S_0 - \int_0^{\infty} S(E-E_0-\epsilon) e^{-f'(\theta, \phi) \sigma_n(E, \theta, \phi) w} dE \right]$$

em que a dependência angular de f' decorre da anisotropia do deslocamento quadrático médio nuclear.

Tendo em conta (2.20), podemos escrever A_n como:

$$A_n = \beta e^{-\sigma e^m} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \int_0^{\infty} dE S(E-E_0-\epsilon) \left[1 - e^{-f'(\theta, \phi) \sigma_n(E, \theta, \phi) w} \right]$$

Invertendo a ordem da integração, vem:

$$A_n = \beta e^{-\sigma e^m} \int_0^{\infty} dE \left[1 - e^{-f'(\theta, \phi) \sigma_n(E, \theta, \phi) w} \right] \int_{-\infty}^{\infty} S(E-E_0-\epsilon) d\epsilon$$

É fácil mostrar que a integral à direita é equivalente a (2.20). Daí, temos:

$$A_n = \beta f S_0 e^{-\sigma e^m} \int_0^{\infty} \left[1 - e^{-f'(\theta, \phi) \sigma_n(E, \theta, \phi) w} \right] dE \quad (2.34)$$

Vamos, a partir daqui, restringir-nos ao caso particular de absorventes de pequena espessura, isto é, absorventes para os quais w assume seus menores valores*. Podemos, pois, usar a aproximação para o limite $f' \sigma_n w \ll 1$:

$$A_n = \beta f S_0 e^{-\sigma e^m} w f'(\theta, \phi) \int_0^{\infty} \sigma_n(E, \theta, \phi) dE \quad (2.35)$$

Substituindo σ_n dada por (2.23) em (2.35), vem:

* Observe-se que $w = Nt$, em que N é o número de núcleos por unidade de volume capazes de absorverem ressonantemente e t é a espessura do absorvente.

$$A_n = \beta f S_o e^{-\sigma_e m} w f'(\theta, \phi) p_n(\theta, \phi) \int_0^{\infty} s_n(E-E_n) dE$$

que, com o uso de (2.28), dá:

$$A_n = \frac{\sigma_o \Gamma_o \pi}{2} \beta f S_o e^{-\sigma_e m} w f'(\theta, \phi) p_n(\theta, \phi) \quad (2.36)$$

Se chamarmos de $C = \frac{\sigma_o \Gamma_o \pi}{2} \beta f S_o e^{-\sigma_e m} w$ a parte não dependente de ângulo, teremos:

$$A_n = C f'(\theta, \phi) p_n(\theta, \phi) \quad (2.36')$$

Como já dissemos, os ângulos θ, ϕ definem a direção de incidência da radiação gama relativamente aos eixos principais do gradiente de campo elétrico. No caso em que há dois ou mais sítios equivalentes por célula unitária, temos que somar as contribuições de todos os sítios:

$$A_n = C \sum_i f'(\theta_i, \phi_i) p_n(\theta_i, \phi_i) \quad (2.37)$$

Portanto, a razão das áreas correspondentes a duas transições n e m em absorventes de pequena espessura é:

$$\frac{A_n}{A_m} = \frac{\sum_i f'(\theta_i, \phi_i) p_n(\theta_i, \phi_i)}{\sum_i f'(\theta_i, \phi_i) p_m(\theta_i, \phi_i)} \quad (2.38)$$

Precisamos, agora, obter as funções que figuram em (2.38) em termos das coordenadas de laboratório $(H), \Phi$ que definem a direção da radiação referida aos eixos cristalinos. Para isso, inicialmente, procuraremos as expressões $p_n(\theta_i, \phi_i)$ e, em seguida, veremos como cada uma dessas expressões pode ser apresentada em termos de $(H), \Phi$ e dos ângulos que definem a orientação de um conjunto de eixos principais do gradiente de campo na célula unitária (é preciso que se conheça a orientação relativa dos diferentes sítios; no caso do nitroprussiato de sódio, por exemplo, uma rotação de 180° em torno do eixo \hat{a} leva um sítio à

posição do outro).

Vamos, pois, com o intuito de utilizar (2.8), calcular as amplitudes relativas \vec{a}_{kf} da expressão (2.16), em que os B_{ke} são obtidos de (2.4):

$$\begin{aligned} \vec{a}_{3,1/2} &= \cos C(1/2, 1, 3/2; 1/2, 1, 3/2) \vec{X}_1^{-1} + \sin C(1/2, 1, 3/2; 1/2, -1, -1/2) \vec{X}_1^{-1} \\ \vec{a}_{3,-1/2} &= \sin C(1/2, 1, 3/2; -1/2, 0, -1/2) \vec{X}_1^0 \\ \vec{a}_{3,1/2} &= \sin C(1/2, 1, 3/2; 1/2, 0, 1/2) \vec{X}_1^0 \end{aligned} \quad (2.39)$$

$$\begin{aligned} \vec{a}_{3,-1/2} &= \cos C(1/2, 1, 3/2; -1/2, -1, -3/2) \vec{X}_1^{-1} + \sin C(1/2, 1, 3/2; -1/2, 1, 1/2) \vec{X}_1^{-1} \\ \vec{a}_{1,1/2} &= \sin C(1/2, 1, 3/2; 1/2, 1, 3/2) \vec{X}_1^{-1} - \cos C(1/2, 1, 3/2; 1/2, -1, -1/2) \vec{X}_1^{-1} \\ \vec{a}_{1,-1/2} &= -\cos C(1/2, 1, 3/2; 1/2, 0, -1/2) \vec{X}_1^0 \\ \vec{a}_{1,1/2} &= -\cos C(1/2, 1, 3/2; 1/2, 0, 1/2) \vec{X}_1^0 \\ \vec{a}_{1,-1/2} &= \sin C(1/2, 1, 3/2; -1/2, -1, -3/2) \vec{X}_1^{-1} - \cos C(1/2, 1, 3/2; -1/2, 1, 1/2) \vec{X}_1^{-1} \end{aligned}$$

Substituindo os coeficientes de Clebsch-Gordan:

$$\begin{aligned} C(1/2, 1, 3/2; 1/2, 1, 3/2) &= C(1/2, 1, 3/2; -1/2, -1, -3/2) = 1 \\ C(1/2, 1, 3/2; -1/2, 0, -1/2) &= C(1/2, 1, 3/2; 1/2, 0, 1/2) = \sqrt{2/3} \\ C(1/2, 1, 3/2; 1/2, -1, -1/2) &= C(1/2, 1, 3/2; -1/2, 1, 1/2) = \sqrt{1/3} \end{aligned}$$

nas expressões (2.39) e tendo em conta que $|\vec{a}_{kf}|^2 = \vec{a}_{kf}^* \cdot \vec{a}_{kf}$, vem *:

* As expressões de $\vec{X}_1^m(\theta, \phi)$ podem ser obtidas de (2.11).

$$|\vec{a}_{3-1/2}|^2 = |\vec{a}_{31-1/2}|^2 = \frac{3}{16\pi} (\cos^2 \rho + \frac{1}{3} \sin^2 \rho)(1 + \cos^2 \theta_i) + \frac{\sqrt{3}}{8\pi} \sin \rho \cos \rho \sin^2 \theta_i \cos 2 \phi_i$$

$$|\vec{a}_{3-1/2}|^2 = |\vec{a}_{31-1/2}|^2 = \frac{1}{4\pi} \sin^2 \rho \sin^2 \theta_i \quad (2.40)$$

$$|\vec{a}_{1-1/2}|^2 = |\vec{a}_{11-1/2}|^2 = \frac{3}{16\pi} (\sin^2 \rho + \frac{1}{3} \cos^2 \rho)(1 + \cos^2 \theta_i) - \frac{\sqrt{3}}{8\pi} \sin \rho \cos \rho \sin^2 \theta_i \cos 2 \phi_i$$

$$|\vec{a}_{1-1/2}|^2 = |\vec{a}_{11-1/2}|^2 = \frac{1}{4\pi} \cos^2 \rho \sin^2 \theta_i$$

Levando (2.40) a (2.8), obtemos

$$P_{3G}(\theta_i, \phi_i) = \frac{1}{8\pi} + \frac{[3/(3+\eta^2)]^{1/2}}{32\pi} \left[3 \cos^2 \theta_i - 1 + \eta \sin^2 \theta_i \cos 2 \phi_i \right] \quad (2.41)$$

$$P_{1G}(\theta_i, \phi_i) = \frac{1}{8\pi} - \frac{[3/(3+\eta^2)]^{1/2}}{32\pi} \left[3 \cos^2 \theta_i - 1 + \eta \sin^2 \theta_i \cos 2 \phi_i \right]$$

Tendo em conta a normalização das $P_n(\theta_i, \phi_i)$, (2.29), podemos escrever

$$P_3(\theta_i, \phi_i) = 4\pi P_{3G} = \frac{1}{2} + \frac{[3/(3+\eta^2)]^{1/2}}{8} \left[3 \cos^2 \theta_i - 1 + \eta \sin^2 \theta_i \cos 2 \phi_i \right] \quad (2.41')$$

$$P_1(\theta_i, \phi_i) = 4\pi P_{1G} = \frac{1}{2} - \frac{[3/(3+\eta^2)]^{1/2}}{8} \left[3 \cos^2 \theta_i - 1 + \eta \sin^2 \theta_i \cos 2 \phi_i \right]$$

Vamos, agora, passar para as coordenadas (\hat{H}) , Φ que definem a direção de incidência do fóton relativamente aos eixos cristalinos (Fig. 3).

Podemos expressar os vetores \hat{x}_i , \hat{y}_i e \hat{z}_i em termos de \hat{a} , \hat{b} e \hat{c} na forma

compacta:

$$\begin{bmatrix} \hat{x}_i \\ \hat{y}_i \\ \hat{z}_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_{ai} & X_{ci} & X_{bi} \\ Y_{ai} & Y_{ci} & Y_{bi} \\ Z_{ai} & Z_{ci} & Z_{bi} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{a} \\ \hat{c} \\ \hat{b} \end{bmatrix} \quad (2.42)$$

em que $X_{ai} = \hat{x}_i \hat{a}$, $X_{ci} = \hat{x}_i \hat{c}$, $X_{bi} = \hat{x}_i \hat{b}$ são os cossenos diretores da direção \hat{x} referida aos eixos cristalinos e os demais parâmetros referem-se, de maneira análoga, às direções \hat{y} e \hat{z} .

Por outro lado, o versor da direção do foton, pode ser escrito

$$\hat{k} = (\text{sen} \textcircled{H} \cos \Phi) \hat{a} + (\text{sen} \textcircled{H} \text{sen} \Phi) \hat{c} + (\cos \textcircled{H}) \hat{b} \quad (2.43)$$

Usando as equações (2.42) e (2.43), podemos obter:

$$\text{sen } \theta_i \cos \phi_i = \cos(\hat{k}, \hat{x}_i) = \hat{k} \cdot \hat{x}_i = X_{ai} \text{sen} \textcircled{H} \cos \Phi + X_{ci} \text{sen} \textcircled{H} \text{sen} \Phi + X_{bi} \cos \textcircled{H}$$

$$\text{sen } \theta_i \text{sen } \phi_i = \cos(\hat{k}, \hat{y}_i) = \hat{k} \cdot \hat{y}_i = Y_{ai} \text{sen} \textcircled{H} \cos \Phi + Y_{ci} \text{sen} \textcircled{H} \text{sen} \Phi + Y_{bi} \cos \textcircled{H} \quad (2.44)$$

$$\cos \theta_i = \cos(\hat{k}, \hat{z}_i) = \hat{k} \cdot \hat{z}_i = Z_{ai} \text{sen} \textcircled{H} \cos \Phi + Z_{ci} \text{sen} \textcircled{H} \text{sen} \Phi + Z_{bi} \cos \textcircled{H}$$

Como já foi mencionado, a célula unitária do nitroprussiato de sódio admite duas orientações para a molécula $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$. Isto equivale a dizer que temos que considerar dois sítios equivalentes. Vamos, pois, designá-los pelos índices 1 e 2. É trivial escrever as (2.44) correspondentes a esses sítios. Como queremos obter a expressão final da razão das áreas em função dos cossenos diretores dos eixos principais do gradiente de campo de apenas um dos sítios (que chamaremos de 1), precisamos considerar que este pode ser levado a coincidir com o outro (sítio 2) por uma rotação de 180° em torno do eixo \hat{a}^* . Daí, temos as relações:

* Os dados cristalográficos são apresentados no capítulo III.

$$\begin{cases} X_{a1} = \hat{a} \cdot \hat{x}_1 = \hat{a} \cdot \hat{x}_2 = X_{a2} \\ Y_{a1} = \hat{a} \cdot \hat{y}_1 = \hat{a} \cdot \hat{y}_2 = Y_{a2} \\ Z_{a1} = \hat{a} \cdot \hat{z}_1 = \hat{a} \cdot \hat{z}_2 = Z_{a2} \end{cases}$$

$$\begin{cases} X_{c1} = \hat{c} \cdot \hat{x}_1 = -\hat{c} \cdot \hat{x}_2 = -X_{c2} \\ Y_{c1} = \hat{c} \cdot \hat{y}_1 = -\hat{c} \cdot \hat{y}_2 = -Y_{c2} \\ Z_{c1} = \hat{c} \cdot \hat{z}_1 = -\hat{c} \cdot \hat{z}_2 = -Z_{c2} \end{cases} \quad (2.45)$$

$$\begin{cases} X_{b1} = \hat{b} \cdot \hat{x}_1 = -\hat{b} \cdot \hat{x}_2 = -X_{b2} \\ Y_{b1} = \hat{b} \cdot \hat{y}_1 = -\hat{b} \cdot \hat{y}_2 = -Y_{b2} \\ Z_{b1} = \hat{b} \cdot \hat{z}_1 = -\hat{b} \cdot \hat{z}_2 = -Z_{b2} \end{cases}$$

Podemos, assim, obter de (2.44) e (2.45) as expressões angulares em termos de (\hat{H}) , ϕ e de X_{a1} , Y_{c1} , etc. dos quais omitiremos o índice 1, por simplicidade:

$$\begin{aligned} \text{sen } \theta_1 \cos \phi_1 &= X_a \text{ sen } (\hat{H}) \cos \phi + X_c \text{ sen } (\hat{H}) \text{ sen } \phi + X_b \cos (\hat{H}) \\ \text{sen } \theta_1 \text{ sen } \phi_1 &= Y_a \text{ sen } (\hat{H}) \cos \phi + Y_c \text{ sen } (\hat{H}) \text{ sen } \phi + Z_b \cos (\hat{H}) \\ \cos \theta_1 &= Z_a \text{ sen } (\hat{H}) \cos \phi + Z_c \text{ sen } (\hat{H}) \text{ sen } \phi + Z_b \cos (\hat{H}) \end{aligned} \quad (2.46)$$

$$\begin{aligned} \text{sen } \theta_2 \cos \phi_2 &= X_a \text{ sen } (\hat{H}) \cos \phi - X_c \text{ sen } (\hat{H}) \text{ sen } \phi - X_b \cos (\hat{H}) \\ \text{sen } \theta_2 \text{ sen } \phi_2 &= Y_a \text{ sen } (\hat{H}) \cos \phi - Y_c \text{ sen } (\hat{H}) \text{ sen } \phi - Z_b \cos (\hat{H}) \\ \cos \theta_2 &= Z_a \text{ sen } (\hat{H}) \cos \phi - Z_c \text{ sen } (\hat{H}) \text{ sen } \phi - Z_b \cos (\hat{H}) \end{aligned}$$

De posse de (2.46), podemos extrair de (2.41') as probabilidades relativas das transições, para os dois sítios separadamente. Faltaria-nos, agora, a ex-

pressão da probabilidade de absorção sem recuo $f'(\theta, \phi)$, para obtermos, com a ajuda de (2.38), a razão das áreas.

Vamos porém, admitir a isotropia do fator f' e examinar "a posteriori" as consequências dessa suposição. Nestas condições, temos de (2.38)

$$\frac{A_3}{A_1} = \frac{P_3(\theta_1, \phi_1) + P_3(\theta_2, \phi_2)}{P_1(\theta_1, \phi_1) + P_1(\theta_2, \phi_2)} \quad (2.47)$$

Substituindo em (2.47) as $p_n(\theta_i, \phi_i)$ obtidas como foi explicado anteriormente, vem:

$$\frac{A_3}{A_1} = \frac{4(3 + \eta^2/3)^{1/2} + (3K - 1 + \eta K')}{4(3 + \eta^2/3)^{1/2} - (3K - 1 + \eta K')} \quad (2.48)$$

em que

$$K = (Z_a^2 \cos^2 \phi + Z_c^2 \sin^2 \phi) \sin^2 \textcircled{H} + Z_c Z_b \sin 2 \textcircled{H} \sin \phi + Z_b^2 \cos^2 \textcircled{H}$$

$$K' = \left[(X_a^2 - Y_a^2) \cos^2 \phi + (X_c^2 - Y_c^2) \sin^2 \phi \right] \sin^2 \textcircled{H} + (X_c X_b - Y_c Y_b) \sin 2 \textcircled{H} \sin \phi + (X_b^2 - Y_b^2) \cos^2 \textcircled{H} \quad (2.49)$$

A equação (2.48) é semelhante à expressão obtida por Zory ⁹ para $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; porém os parâmetros K e K' são diferentes devido à diferente simetria do nitrato de sódio.

III. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

a) Dispositivo Experimental e Dados Cristalográficos

O espectrômetro utilizado em nossas experiências (Fig. 4) é operado no modo de altura de pulso. Um gerador de funções dá origem ao movimento triangular do primeiro alto-falante, que movimenta a fonte radiativa. Um segundo alto-falante solidário com o primeiro envia para o analisador multicanal (512 Nuclear Data) o comando de abertura dos canais correspondentes às velocidades instantâneas. Este segundo alto-falante informa, através de um osciloscópio, se o sistema em movimento responde corretamente à solicitação do gerador.

O sistema de contagem envolve, além dos componentes usuais, um amplificador discriminador dual, cuja primeira janela seleciona a radiação de 14,4 keV e cuja segunda janela deixa passar praticamente todo o espectro. Um circuito de coincidência do multicanal transfere para a segunda metade da memória a contagem, sempre que entrarem simultaneamente os dois pulsos. Esse é o mecanismo pelo qual o espectro Mössbauer aparece na segunda metade. A curva sem absorção é utilizada para a normalização do espectro Mössbauer. O nitroprussiato de sódio cresce formando grandes monocristais ortorrômbicos com simetria de grupo espacial D_{2h}^{12} - Pnmm. Na figura 5, mostramos o hábito do cristal e as direções dos eixos cristalinos*. Os parâmetros da célula unitária são ¹⁷

$$a = 6,17 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$b = 11,84 \pm 0,06 \text{ \AA}$$

$$c = 15,43 \pm 0,08 \text{ \AA}$$

* Note-se que adotamos a designação dos eixos cristalinos sugerida pelo National Bureau of Standards (U.S.A.).⁷ Dados de cristalografia apresentam, geralmente, os eixos \hat{a} e \hat{b} trocados.

A unidade estrutural básica do cristal ¹⁷ é apresentada na figura 6. O íon nitroprussiato tem, no cristal, no limite do erro experimental, simetria C_{4v} . Os grupos $Fe - C \equiv N$ e a porção $Fe = N = O$ são estritamente lineares. A célula unitária do cristal é composta de quatro desses octaedros distorcidos, compreendendo dois sítios equivalentes, como já foi mencionado no capítulo II. Os ramos $N \equiv C - Fe = N = O$ são paralelos ao plano ab. Uma observação feita segundo o eixo c é mostrada na figura 7 em que aparecem as direções relativas dos dois ramos correspondentes aos dois sítios equivalentes*.

Nossos absorventes foram obtidos a partir de soluções saturadas do complexo que deram origem aos monocristais, os quais foram cortados polidos e colados em suportes de "plexiglass". A área de cada absorvente é da ordem de 1 cm^2 e as espessuras variam de 0,9 a 0,2 mm.

Na figura 9, apresentamos resultados típicos de espectros Mössbauer, obtidos à temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ com absorventes cortados segundo os planos ac e bc, os ftons incidindo perpendicularmente, isto é, segundo as direções b e a respectivamente. Este segundo absorvente, que dá origem a dois picos iguais, é frequentemente utilizado para calibração de espectrômetros. Os absorventes foram montados em um suporte cuja posição em relação à direção de incidência do fóton era alterada, de forma a podermos obter a variação angular dos espectros.

* A observação dos quatro octaedros, tendo em vista o fato de que o tensor gradiente de campo elétrico é simétrico por inversão, permite concluir que o eixo b é também eixo de simetria.

b) Comparação dos Resultados Experimentais com a Teoria

Nêste parágrafo, apresentaremos uma comparação entre nossos resultados experimentais e as curvas teóricas obtidas do formalismo do capítulo anterior.

Deduzimos, no capítulo III, a expressão da razão das áreas para absorventes de pequena espessura, admitindo a isotropia da probabilidade de absorção sem recuo f' (eq. 2.48). É fácil verificar de (2.38) que se tivermos

$$\begin{aligned} P_3(\theta_1, \phi_1) &= P_3(\theta_2, \phi_2) \\ P_1(\theta_1, \phi_1) &= P_1(\theta_2, \phi_2) \end{aligned} \quad (3.1)$$

a expressão (2.48) permanecerá válida mesmo supondo f' dependente de direção e que nêsse caso o problema equivale ao do cristal com um único sítio por célula unitária. Isto ocorre quando o foton incide segundo os planos ac e bc.

A variação angular dos espectros Mössbauer ao longo dos três planos cristalinos foi investigada em nossas experiências. Em termos das coordenadas de laboratório, temos (fig. 3).

$$\text{Plano ac} \longrightarrow \Theta = \pi/2 \quad 0 \leq \Phi \leq \pi/2 \quad (3.2')$$

$$\text{Plano bc} \longrightarrow \Phi = \pi/2 \quad 0 \leq \Theta \leq \pi/2 \quad (3.2'')$$

$$\text{Plano ab} \longrightarrow \Phi = 0 \quad 0 \leq \Theta \leq \pi/2 \quad (3.2''')$$

Podemos fazer uma simplificação adicional tendo em conta que uma rotação de $\frac{\pi}{2}$ em torno da direção Fe-NO leva a molécula a uma posição idêntica à inicial. Nestas condições, vamos admitir que o eixo z do tensor gradiente de campo elétrico é paralelo ao plano ab do cristal, coincidindo com a direção de simetria Fe-NO. Podemos, então, adotar $\eta = 0$ e o gradiente de campo fica determinado por sua componente z.

Como consequência dessa simetria axial do gradiente de campo, a expressão geral (2.48) para os casos (3.2') e (3.2'') reduz-se a:

$$\frac{A_3}{A_1} = \frac{1 + k \cos^2 \phi}{\frac{5}{3} - k \cos^2 \phi} \quad (\text{plano ac}) \quad (3.3')$$

$$\frac{A_3}{A_1} = \frac{1 + k' \cos^2 \textcircled{H}}{\frac{5}{3} - k' \cos^2 \textcircled{H}} \quad (\text{plano bc}) \quad (3.3'')$$

em que $k = \cos^2 56^\circ 05'$ e $k' = \cos^2 33^\circ 55'$.

A figura 9 ilustra os resultados obtidos com absorventes de diferentes espessuras, a radiação gama incidindo no plano bc. Diminuindo a espessura dos absorventes, os resultados tendem para os valores teóricos da equação (3.3''). Essas razões de áreas teóricas são obtidas experimentalmente com absorventes de espessura $\approx 0,02$ cm.

A tabela I em que são apresentados resultados obtidos com o foton incidindo segundo plano ac, ilustra essa afirmativa. O absorvente utilizado, cuja espessura era 0,02 cm, foi cortado no plano bc.

TABELA I

\textcircled{H}	ϕ	Exp $\pm 0,05$	calc
$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	0,62	0,60
$\frac{\pi}{2}$	45°	0,78	0,77
$\frac{\pi}{2}$	10°	1,02	0,96

A concordância entre os resultados experimentais e teóricos significa que a hipótese de que o nível $I'_{\frac{1}{2}} = \pm 3/2$ é de maior energia do que o nível $I'_{\frac{1}{2}} = \pm 1/2$ está correta. Isto é equivalente a dizer que a interação quadrupolar ΔE com o Fe^{57} em nitroprussiato de sódio é positiva.

Foi feito um estudo interessante da razão das áreas no plano ab, em que a anisotropia do fator f' se faz sentir.

A expressão teórica, nesse caso reduz-se a (f' suposto isotrópico):

$$\frac{A_3}{A_1} = \frac{1 + [k + (k' - k) \cos \textcircled{H}]}{\frac{5}{3} - [k + (k' - k) \cos \textcircled{H}]} \quad (\text{plano ab}) \quad (3.3''')$$

em que k e k' são os cossenos quadrados definidos anteriormente. A figura 10 compara os resultados obtidos com absorventes de pequena espessura ($\sim 0,02$ cm) com a curva teórica (3.3'''). O desacordo, que é máximo em torno de $\textcircled{H} = 45^\circ$, pode ser atribuído ao fato de (3.3''') não levar em conta a anisotropia do fator f' .

Se considerarmos a anisotropia, poderemos escrever de (2.38) em lugar de (3.3''')

$$\frac{A_3}{A_1} = \frac{f'' p_3(\theta_1 \phi_1) + p_3(\theta_2 \phi_2)}{f'' p_1(\theta_1 \phi_1) + p_1(\theta_2 \phi_2)} \quad (3.4)$$

em que

$$f'' = \frac{f'(\theta_1 \phi_1)}{f'(\theta_2 \phi_2)} \quad (3.5)$$

Na aproximação harmônica¹⁸, temos:

$$f'(\theta_i \phi_i) = \exp \left[-k^2 \langle r^2(\theta_i \phi_i) \rangle \right] \quad (3.6)$$

em que k é o vetor de onda do foton e $\langle r^2(\theta_i \phi_i) \rangle$ é o valor médio do quadrado do deslocamento nuclear projetado na direção $(\theta_i \phi_i)$.

A partir de (3.6) é fácil demonstrar que:

$$f'' = \exp \left[(-2 k^2 \sin 2 \Theta) f(\Phi) \right] \quad (3.7)$$

Se o foton incide no plano ab, temos $\Phi = \text{cte}$. Portanto (3.7) pode ser escrita:

$$f''' = \exp \left[C \sin 2 \Theta \right] \quad (3.7')$$

em que C não depende de Θ e Φ .

Substituindo (3.7') em (3.4) e tendo em conta as simplificações adequadas ao plano ab, pode-se demonstrar que a diferença entre a razão das áreas calculadas por (3.4) e a obtida de (3.7') passa por um máximo em $\Theta = 45^\circ$. Este resultado está coerente com o afastamento da curva teórica, em relação aos pontos experimentais, ilustrado na figura 10, conforme sugerimos anteriormente.

Esta anisotropia do fator f' , responsável pela assimetria dos espectros Mössbauer em amostras policristalinas¹⁹, é conhecida na literatura com o nome de Efeito Goldanskii-Karyagin²⁰.

IV. DESCRIÇÃO DO GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO

A estrutura eletrônica dos complexos tem sido usualmente descrita através de dois tipos de aproximação: a teoria de campo ligante e a teoria de orbitais moleculares. No caso particular de compostos de ferro, tem-se verificado que a teoria de campo ligante, embora explique satisfatoriamente fenômenos como a dependência com a temperatura do desdobramento quadrupolar em compostos ferrosos "high spin",²¹ é falha na interpretação de alguns resultados experimentais. Os valores elevados do gradiente de campo em complexos "low spin" de Fe^{II} que não seriam previstos num modelo de campo ligante, ilustram a limitação de aplicabilidade dessa teoria. A delocalização eletrônica metal-ligante, que não é considerada neste modelo, é a responsável pelo afastamento de tais resultados teóricos. Nestas condições, somos levados a optar pelo método dos orbitais moleculares, no qual a referida transferência de carga comparece de uma forma direta.

Consideremos, pois, o k-ésimo orbital molecular

$$\psi^k = C_0^k \phi_0^k + \sum_i C_i^k \phi_i \quad (4.1)$$

em que ϕ_0^k é o k-ésimo orbital atômico do metal e ϕ_i são as funções de onda dos eletrons dos ligantes.

O gradiente de campo elétrico produzido, no sítio nuclear metálico, por N^k eletrons no orbital ψ^k é dado por:

$$q_{\text{elett.}} = \sum_k N^k \langle \psi^k | q_{\text{op.}} | \psi^k \rangle \quad (4.2)$$

em que $q_{\text{op.}}$ é o operador gradiente de campo elétrico, função das coordenadas do vetor \vec{r}_M centrado no núcleo metálico:

$$q_{\text{op.}} = \frac{3 \cos^2 \theta_M - 1}{r_M^3} \quad (4.3)$$

Substituindo-se (4.1) em (4.2) e desenvolvendo-se, vem

$$q_{\text{eletr.}} = \sum_k N^k \left\{ |C_o^k|^2 \langle \phi_o^k | q_{\text{op.}} | \phi_o^k \rangle + C_o^k \sum_i C_i^{k*} \langle \phi_i | q_{\text{op.}} | \phi_o^k \rangle + \right. \\ \left. + C_o^{k*} \sum_j C_j^k \langle \phi_o^k | q_{\text{op.}} | \phi_j \rangle + \sum_{i,j} C_i^{k*} C_j^k \langle \phi_i | q_{\text{op.}} | \phi_j \rangle \right\} \quad (4.4)$$

Se admitirmos que $C_m^{k*} = C_m^k$ para qualquer m , e levarmos em conta a hermiticidade de $q_{\text{op.}}$, verificaremos que a segunda e a terceira parcelas de (4.4) serão iguais. Nestas condições, o gradiente de campo elétrico total

$$q = q_{\text{eletr.}} + q_{\text{núcleos}} \quad (4.5)$$

em que $q_{\text{núcleos}}$ refere-se aos núcleos dos ligantes, pode ser escrito

$$q = \sum_k N^k \left\{ |C_o^k|^2 \langle \phi_o^k | q_{\text{op.}} | \phi_o^k \rangle + C_o^k \sum_i C_i^k \langle \phi_o^k | q_{\text{op.}} | \phi_i \rangle \right\} + \\ + \sum_i N^k \left\{ C_o^k \sum_i C_i^k \langle \phi_o^k | q_{\text{op.}} | \phi_i \rangle + \sum_{i,j} C_i^k C_j^k \langle \phi_i | q_{\text{op.}} | \phi_j \rangle \right\} + q_{\text{núcleos}} \quad (4.6)$$

Podemos, também, desmembrar (4.6) em:

$$q = q_{\text{metal}} + q_{\text{ligantes}} \quad (4.6')$$

em que

$$q_{\text{metal}} = \sum_k N^k \left\{ |C_o^k|^2 \langle \phi_o^k | q_{\text{op.}} | \phi_o^k \rangle + C_o^k \sum_i C_i^k \langle \phi_o^k | q_{\text{op.}} | \phi_i \rangle \right\} \quad (4.7)$$

contém apenas a metade do termo de "overlap" e q_{ligantes} é composto das parcelas restantes em (4.6).

Considerando que os eletrons dos ligantes não alcançam a região do núcleo metálico, podemos dizer que a contribuição direta dos ligantes ao gradiente de campo no sítio nuclear metálico pode ser associada a de cargas pontuais. Se admitirmos, por outro lado, que a carga de "overlap" metal-ligante é constituída por eletrons do metal e dos ligantes em partes iguais, podemos "reconstituir"

a neutralidade de carga-dos-ligantes adicionando-lhes metade da carga de "overlap". Destas considerações decorre a aproximação proposta por Cotton e Harris ²², que na nossa notação se expressa por:

$$q_{\text{ligantes}} = 0 \quad (4.8)$$

Portanto, tendo em conta as equações de (4.6) a (4.8), vem

$$q = \sum_k N^k \left\{ |C_o^k|^2 \langle \phi_o^k | q_{op} | \phi_o^k \rangle + C_o^k \sum_i C_i^k \langle \phi_o^k | q_{op} | \phi_i \rangle \right\} \quad (4.9)$$

O termo $\sum_k N^k |C_o^k|^2 \langle \phi_o^k | q_{op} | \phi_o^k \rangle$ de (4.9) pode ser escrito

$$\begin{aligned} \sum_k N^k |C_o^k|^2 \langle \phi_o^k | q_{op} | \phi_o^k \rangle &= \overset{\text{car\~{o}go}}{\sum_k N^k |C_o^k|^2 \langle \phi_o^k | q_{op} | \phi_o^k \rangle} + \\ &+ \overset{\text{val\~{e}ncia}}{\sum_k N^k |C_o^k|^2 \langle \phi_o^k | q_{op} | \phi_o^k \rangle} \end{aligned} \quad (4.10)$$

O primeiro termo do segundo membro de (4.10) calculado a partir de funções atômicas é nulo, já que o carôgo é composto de camadas fechadas. Sendo, porém, verificada experimentalmente a polarização do carôgo metálico, vamos substituir em (4.10) esta parcela nula pelo termo conhecido na literatura como correção de Sternheimer ²³ que designaremos pela notação P. Assim, em lugar de (4.10) consideraremos

$$\sum_k N^k |C_o^k|^2 \langle \phi_o^k | q_{op} | \phi_o^k \rangle = \overset{\text{val\~{e}ncia}}{- \sum_k N^k |C_o^k|^2 \langle \phi_o^k | q_{op} | \phi_o^k \rangle} + P \quad (4.10')$$

Introduzindo uma relação do tipo Mulliken ²⁴:

$$\langle \phi_o^k | q_{op} | \phi_i \rangle = \langle \phi_o^k | q_{op} | \phi_o^k \rangle \langle \phi_o^k | \phi_i \rangle \quad (4.11)$$

e substituindo em seguida (4.10') em (4.9), teremos

$$q = \overset{\text{val\~{e}ncia}}{\sum_k N^k (|C_o^k|^2 + C_o^k \sum_i C_i^k \langle \phi_o^k | \phi_i \rangle)} \langle \phi_o^k | q_{op} | \phi_o^k \rangle + P \quad (4.12)$$

Fazendo uso da notação

$$S_i = \langle \phi_0^k | \phi_i \rangle$$

$$\bar{q}_0^k = \langle \phi_0^k | q_{op} | \phi_0^k \rangle$$
(4.13)

em que a barra indica que as integrais envolvem apenas os orbitais de valência, podemos escrever (4.12) na forma:

$$q = \sum_k N^k (|C_0^k|^2 + C_0^k \sum_i C_i^k S_i) \bar{q}_0^k + P$$
(4.12')

A expressão (4.12) também pode ser escrita

$$q = \sum_k n^k \bar{q}_0^k + P$$
(4.14)

em que

$$n^k = N^k (|C_0^k|^2 + C_0^k \sum_i C_i^k S_i)$$
(4.15)

é o número de ocupação efetivo do orbital atômico ϕ_0^k , isto é, o número de elétrons neste orbital que "pertencem" ao metal *

Multiplicando-se (4.14) membro a membro pelo momento de quadrupolo nuclear metálico Q_0 e pelo quadrado da carga eletrônica, obtêm-se então a constante de acoplamento quadrupolar nuclear

$$e^2 q Q_0 = \sum_k n^k \left(e^2 \bar{q}_0^k Q_0 + \frac{e^2 Q_0 P}{\sum_k n^k} \right)$$
(4.16)

Tem sido observado ^{22, 25} que o termo de polarização $P/\sum_k n^k$ não varia de molé-

* O significado físico de n^k é melhor compreendido se calcularmos este parâmetro a partir da projeção de ϕ_0^k sobre ψ^k , isto é: $\langle \phi_0^k | \psi^k \rangle$, tendo em conta a divisão da carga de "overlap".

cula para molécula e que seu valor para o átomo livre pode ser utilizado numa boa aproximação. Consequentemente, podemos substituir a parcela entre parênteses de (4.16) pelo seu valor para o átomo livre:

$$e^2 q Q_0 \doteq \sum_k n^k e^2 Q_0 q^{\text{atômico}} \quad (4.17)$$

No caso particular do nitroprussiato de sódio, tem-se verificado que o gradiente de campo elétrico no núcleo de Fe^{57} é produzido predominantemente pelos eletrons de valência $3d$ que se redistribuem assimetricamente na formação do composto. E como a configuração do estado fundamental do Fe^{II} é $(d_{xz} d_{yz})^4 (d_{xy})^2$, podemos expressar o parâmetro q definido no capítulo II através de (4.14)

$$q = n_{xy} q_{xy} + n_{xz} q_{xz} + n_{yz} q_{yz} \quad (4.18)$$

As integrais do segundo membro de (4.18) podem ser facilmente calculadas com as funções de ondas atômicas. Obtém-se:

$$q_{xy} = \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle \quad (4.19)$$

$$q_{xz} = q_{yz} = -\frac{2}{7} \langle r^{-3} \rangle$$

Substituindo-se (4.19) em (4.18), vem

$$q = \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle n_{xy} - \frac{2}{7} \langle r^{-3} \rangle (n_{xz} + n_{yz}) \quad (4.20)$$

em que os n denotam os números efetivos de eletrons d nos orbitais correspondentes.

Numa descrição de orbitais moleculares, verifica-se que os eletrons d_{xy} são fracamente covalentes em comparação aos eletrons d_{xz} e d_{yz} devido ao fato de ser a delocalização eletrônica do metal para os cianetos pequena rela-

tivamente à delocalização para o NO^{6, 26} Nestas condições podemos dizer que $3d_{xy}$ é um orbital molecular praticamente "não ligante", isto é, essencialmente metálico. Os quatro elétrons restantes ocupam orbitais duplamente degenerados da forma:

$$\psi_{xz}(yz) = \alpha \phi_{3d_{xz}(yz)} + \beta \pi_{x(y)}^* \text{ (NO)} \quad (4.21)$$

em que $\phi_{3d_{xz}(yz)}$ são as funções atômicas do metal ($3d_{xz}$ e $3d_{yz}$) e $\pi_{x(y)}^* \text{ (NO)}$ são orbitais do tipo

$$\pi_{x(y)}^* \text{ (NO)} = \gamma^{-1/2} (\nu \phi_{x(y)}^N - \phi_{x(y)}^0) \quad (4.22)$$

que descrevem os níveis "antibonding" do nitrosil nas direções x e y (as $\phi_{x(y)}$ são orbitais $2p_{x(y)}$). Essa assimetria de carga dá origem ao gradiente de campo elétrico com o eixo principal z orientado, por esse motivo, na direção Fe - NO. O caráter não ligante do orbital d_{xy} em compostos dessa simetria (vide fig. 11) é também verificado experimentalmente por EPR²⁶. A simetria da molécula Fe(CN)₅NO por si só justifica a escolha do eixo Fe-NO como eixo principal do EFG*, já que se deve esperar que a projeção deste seja máxima naquela direção. Com efeito, a expressão (4.21) contém o deslocamento eletrônico (na direção Fe-NO) que é o maior responsável pelo EFG no sítio nuclear. Este deslocamento de carga é o chamado efeito de "back donation".^{27, 28}

O parâmetro que descreve a "back donation" é o coeficiente β que dá uma medida da fração de carga transferida do metal para o nível vazio π^* do nitrosil.

É interessante notar que apesar do "overlap" metal-ligante π^* ser maior do que o "overlap" metal-ligante π^b , é o nível π^b que participa da formação do orbital molecular "bonding" de simetria $\pi(\psi_{\perp})$ na figura 11).

* EFG = gradiente de campo elétrico.

O esquema da figura 11, é semelhante ao adotado por Shulman e Sugano para os hexacianetos do grupo do ferro ²⁹ e justificado por considerações de energia ³⁰. Parece-nos razoável que, no caso de compostos com moléculas do tipo $ML_5(NO)$, como o nitroprussiato, possamos estender os argumentos da referência ³⁰, para adotarmos tal esquema, à medida que os critérios postos em confronto, que envolvem integrais de "overlap" e considerações de energia são também válidos para tais moléculas.

Os hexacianetos apresentam EFG nulo no sítio nuclear devido à simetria octaédrica. A "back donation" processa-se, portanto, segundo essa simetria, afetando o deslocamento isomérico nuclear, através da blindagem que os elétrons d exercem sobre os elétrons s.

Vamos mostrar a seguir, como uma interpretação quantitativa da interação quadrupolar em termos das densidades eletrônicas pode ser comparada com resultados de orbitais moleculares. Da expressão (2.3), utilizando o valor $Q = +0,29 \text{ b}^3$, ^{31, 32, 33} e $\Delta E = 0,1726 \text{ cm/seg}$, ⁷ podemos obter $q = +0,6 \text{ u.a.}$

Pelo que foi dito anteriormente ^{6, 26}, devemos esperar que n_{xy} seja próximo do valor iônico. Uma estimativa dessa população pode ser obtida ²⁹ do complexo paramagnético $Fe^{3+}(CN^-)_6$. O fator de redução de momentum angular orbital para o orbital essencialmente metálico, de simetria t_{2g} $k = 0,87$ dá origem a

$$n_{xy} = 1,74 \quad (4.23)$$

Observe-se que aproximadamente o mesmo valor ($n_{xy} = 1,76$) foi obtido de medidas ²⁶ em $Cr(CN)_5NO^{3-}$.

Substituindo (4.23) em (4.20), utilizando o valor de q acima obtido e $\langle r^{-3} \rangle_{3d} = 4,4 \text{ u.a.}^3$, ³² chega-se a

$$n_{xz} + n_{yz} = 3,0 \quad (4.24)$$

A partir de (4.24) é fácil obter os coeficientes do orbital (4.21). Resulta a expressão:

$$\psi_{xz(yz)} = 0,868 \phi_{3d_{xz(yz)}} + 0,505 \pi_{x(y)}^*(NO) \quad (4.25)$$

Este orbital molecular indica uma população da ordem de 25% do orbital $\pi^*(NO)$, resultado este que é coerente com o valor 24,8% da referência 34.

* * *

APÊNDICE

OBTENÇÃO E DIAGONALIZAÇÃO-DA-HAMILTONIANA QUADRUPOLAR

A hamiltoniana da interação quadrupolar H_Q pode ser obtida a partir da interação eletrostática entre os prótons do núcleo e as cargas que o envolvem. Tomando o centro de massa do núcleo como origem de um sistema de coordenadas, a energia potencial eletrostática do núcleo em presença de N partículas de cargas K_i e posição \vec{r}_i é

$$H_{el} = \sum_{i=1}^N \sum_{p=1}^Z \frac{eK_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}_p|} \quad (1)$$

em que os \vec{r}_p são os vetores posição dos Z prótons nucleares: Como estamos interessados em H_Q , podemos desenvolver a expressão $1/|\vec{r}_i - \vec{r}_p|$ em termos de uma série convergente dos polinômios de Legendre, com a restrição $r_i > r_p$. Esta restrição elimina, na prática, a distribuição de eletrons s no sítio nuclear, de simetria esférica, que dá origem ao chamado deslocamento isomérico, que consiste num deslocamento dos níveis de energia nucleares como um todo. Escrevamos, pois ³⁵

$$\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_p|} = \frac{1}{r_i} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left(\frac{r_p}{r_i}\right)^{\ell} P_{\ell}(\cos \alpha) \quad (2)$$

em que α é o ângulo entre \vec{r}_i e \vec{r}_p .

Podemos, também, desenvolver P_{ℓ} através do teorema de adição de harmônicos esféricos ³⁶.

$$P_{\ell}(\cos \alpha) = \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\theta_i, \phi_i) Y_{\ell m}(\theta_p, \phi_p) \quad (3)$$

Substituindo (3) em (2) e levando a expressão resultante à equação (1), obtemos:

$$H_{e\ell} = \sum_{\ell, m} \left[\sum_P \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} e \cdot r_P^\ell Y_{\ell m}(\theta_P, \phi_P) \right] \left[\sum_i \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} \frac{K_i Y_{\ell m}^*(\theta_i, \phi_i)}{r_i^{\ell+1}} \right] \quad (4)$$

A equação (4) pode ser escrita

$$H_{e\ell} = \sum_{\ell, m} \left[\varepsilon_{\ell m} \right] \left[v_{\ell m}^* \right] \quad (4')$$

em que

$$\varepsilon_{\ell m} = \sum_P \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} e \cdot r_P^\ell Y_{\ell m}(\theta_P, \phi_P) \quad (5)$$

$$v_{\ell m} = \sum_i \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} \frac{K_i Y_{\ell m}(\theta_i, \phi_i)}{r_i^{\ell+1}} \quad (6)$$

$\varepsilon_{\ell m}$ é a m-ésima componente do operador momento de 2^ℓ -polo elétrico do núcleo. Podemos, definir $v_{\ell m}$ como a m-ésima componente do momento de 2^ℓ -polo elétrico da distribuição de cargas externas observadas do núcleo.

O termo $\ell = 0$ de (4') é esféricamente simétrico e, portanto, desloca os níveis nucleares como um todo (note-se que este termo é incompleto devido à ausência da contribuição dos elétrons s). Descreve parte da interação dos elétrons com o núcleo visto como um ponto carregado.

O termo $\ell = 1$ expressa a interação de dipolo elétrico que é nula devido ao fato dos núcleos terem paridades fixas.

O termo $\ell = 2$ é responsável pela quebra de degenerescência m dos níveis nucleares. No sistema de coordenadas de direções arbitrárias, cuja origem coincide com o centro de massa nuclear, temos:

$$H_Q = \sum_m \left[\varepsilon_{2m} \right] \left[v_{2m}^* \right] \quad (7)$$

Como os autovalores de H_Q são muito menores do que as diferenças entre as energias dos níveis nucleares, podemos tratar H_Q como uma perturbação que mistura apenas os estados m da hamiltoniana nuclear. Assim sendo, a matriz hermitiana que devemos diagonalizar possui elementos do tipo;

$$\langle I m_j | H_Q | I m_i \rangle$$

Tendo em conta (5), (6) e (7) vem:

$$\langle I m_j | H_Q | I m_i \rangle = \sum_m \langle I m_j | \epsilon_{2m} | I m_i \rangle v_{2m}^*$$

Como a dependência angular de ϵ_{2m} está toda contida em Y_{2m} podemos fazer uso do teorema de Wigner-Eckart³⁷ e escrever:

$$\langle I m_j | H_Q | I m_i \rangle = \sum_m C(I 2 I; m_i m m_j) \langle I || \epsilon_2 || I \rangle v_{2m}^* \quad (8)$$

em que os $C(I 2 I; m_i m m_j)$ são os coeficientes de Clebsch-Gordan e $\langle I || \epsilon_2 || I \rangle$ é o elemento de matriz reduzido que, por ser independente de m é um parâmetro nuclear interno.

Da definição do momento de quadrupolo elétrico nuclear

$$Q = \langle II | \sum_p (3 z_p^2 - r_p^2) | II \rangle$$

e da relação

$$\sum_p (3 z_p^2 - r_p^2) = \frac{2}{e} \epsilon_{20}$$

podemos escrever:

$$\frac{e Q}{2} = \langle II | \epsilon_{20} | II \rangle$$

Mas

$$\langle II | \epsilon_{20} | II \rangle = C(I2I; I \ 0 \ I) \langle I | \epsilon_2 | I \rangle$$

Portanto, temos

$$\frac{eQ}{2} = C(I2I; I \ 0 \ I) \langle I | \epsilon_2 | I \rangle$$

Substituindo o valor de $\langle I | \epsilon_2 | I \rangle$ obtido da expressão acima na equação (8) vem:

$$\langle m_j | H_Q | m_j \rangle = \frac{eQ}{2} \frac{C(I2I; m_i \ m \ m_j)}{C(I2I; I \ 0 \ I)} v_{2m}^* \quad (9)$$

em que $m = m_j - m_i$, sendo nulos os coeficientes correspondentes a outros valores de m (daí o desaparecimento da somação). Para $I = 3/2$, H_Q pode ser expressa por:

$$(H_Q) = \frac{eQ}{2}$$

	3/2	-1/2	-3/2	1/2	$\begin{matrix} m_i \\ \leftarrow \\ m_j \end{matrix}$
	v_{20}	$\sqrt{2} v_{2-2}$	0	$\sqrt{2} v_{2-1}$	3/2
	$\sqrt{2} v_{22}$	$-v_{20}$	$\sqrt{2} v_{2-1}$	0	-1/2
	0	$\sqrt{2} v_{21}$	v_{20}	$\sqrt{2} v_{22}$	-3/2
	$-\sqrt{2} v_{21}$	0	$\sqrt{2} v_{2-2}$	$-v_{20}$	1/2

(10)

em que usamos a relação $v_{2m}^* = (-1)^m v_{2-m}$. Vamos agora passar H_Q para coordenadas cartesianas, já que as simetrias cristalinas são geralmente descritas nessas coordenadas. Para isso, vamos definir o tensor gradiente de campo elétrico, obtido a partir de uma dupla derivação da expressão do potencial na posição nuclear devido as cargas que o envolvem:

$$V_{k\ell} = \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_{mk} \partial x_{n\ell}} \left[\sum_i \frac{K_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}'_n|} \right] \right\}_{r'_n \rightarrow 0} = \sum_i K_i \frac{3x_{ik} x_{i\ell} - \delta_{k\ell} r_i^2}{r_i^5} \quad (11)$$

Observe-se que $V_{k\ell}$ é um tensor cartesiano cuja matriz representativa é simétrica e de traço nulo. É, portanto, definida por cinco componentes independentes.

Usando-se a relação (11) e a expressão de v_{2m} obtida de (6), pode-se deduzir as relações

$$\begin{aligned} v_{20} &= V_{z'z'} \\ v_{2+1} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (V_{x'z'} \pm i V_{y'z'}) \\ v_{2+2} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} (V_{x'x'} - V_{y'y'} \pm 2i V_{x'y'}) \end{aligned} \quad (12)$$

Portanto os elementos de H_Q referidos a eixos cartesianos (x' , y' , z') de direções arbitrárias podem ser obtidos substituindo as relações (12) em (10).

Porém como $V_{k\ell}$ é um tensor simétrico de componentes reais, admite um sistema de eixos principais (xyz) , isto é, eixos tais que:

$$V_{xy} = V_{xz} = V_{yz} = 0.$$

Assim sendo, H_Q pode ser expressa em termos de tensores $V_{k\ell}$ referido aos eixos principais:

$$(H_Q) = \frac{eQ}{2} \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline & 3/2 & -1/2 & -3/2 & 1/2 & \mathbb{H}_{i \downarrow m_j} \\ \hline & \frac{V_{zz}}{2} & \frac{V_{xx} - V_{yy}}{2\sqrt{3}} & 0 & 0 & 3/2 \\ \hline & \frac{V_{xx} - V_{yy}}{2\sqrt{3}} & -\frac{V_{zz}}{2} & 0 & 0 & -1/2 \\ \hline & 0 & 0 & \frac{V_{zz}}{2} & \frac{V_{xx} - V_{yy}}{2\sqrt{3}} & -3/2 \\ \hline & 0 & 0 & \frac{V_{xx} - V_{yy}}{2\sqrt{3}} & -\frac{V_{zz}}{2} & 1/2 \\ \hline \end{array} \quad (13)$$

Pela simples observação de (13) podemos verificar que a interação quadrupolar desdobra o estado $I = 3/2$ em dois níveis duplamente degenerados. É suficiente, pois, que diagonalizemos a matriz 2×2

$$(H_Q) = \frac{e^2 q Q}{4} \begin{array}{c|c|c} \frac{3}{2} \begin{pmatrix} -\frac{3}{2} \\ \end{pmatrix} & -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \end{pmatrix} & m_{I_1} \quad m_{I_2} \\ \hline 1 & \eta/\sqrt{3} & \frac{3}{2} \begin{pmatrix} -\frac{3}{2} \\ \end{pmatrix} \\ \hline \eta/\sqrt{3} & -1 & -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \end{pmatrix} \end{array} \quad (14)$$

em que definimos, como usualmente se faz, os parâmetros

$$q = \frac{V_{zz}}{e}$$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (16)$$

O parâmetro q é o chamado "gradiente de campo elétrico" e η é o "parâmetro de assimetria". É importante frisar que se costuma designar os eixos principais de forma a que $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ e que isso limita o campo de definição de η :

$$0 \leq \eta < 1 \quad (17)$$

A diagonalização de (14) leva-nos aos dois autovalores:

$$E_{\frac{3}{2}} = \pm \frac{e^2 q Q}{4} \sqrt{1 + \eta^2/3} \quad (18)$$

em que os índices 3 e 1 referem-se respectivamente aos níveis de maior e menor energia como mostra a figura 1. E as auto-funções correspondentes são

$$|\psi_3\rangle = \cos \rho \left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle + \sin \rho \left| \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$|\psi_1\rangle = \sin \rho \left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle - \cos \rho \left| \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle$$

(19)

$$|\psi_3\rangle = \cos \rho \left| \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \right\rangle + \sin \rho \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$|\psi_1\rangle = \sin \rho \left| \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \right\rangle - \cos \rho \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$$

em que

$$\begin{cases} \cos \rho = \left(\frac{1 + \sqrt{3/3+\eta^2}}{2} \right)^{1/2} \\ \sin \rho = \left(\frac{1 - \sqrt{3/3+\eta^2}}{2} \right)^{1/2} \end{cases}$$

REFERÊNCIAS:

1. N. L. Costa, J. Danon and R. M. Xavier, J. Phys. Chem. Solids 23, 1783 (1962).
2. R. H. Herber in "Mössbauer Effect Methodology", I. J. Gruverman, Ed. (Plenum Press, Inc., New York, 1965) Vol. I.
3. J. J. Spijkerman, F. C. Ruegg and J. R. DeVoe in "Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics" (International Atomic Energy Agency, Vienna, 1966) pg. 254.
4. J. Danon and L. Iannarella, J. Chem. Phys. 47, 382 (1967) - J. Danon and L. Iannarella, Notas de Física, Vol. XII, nº 11, pg. 169.
5. R. W. Grant, R. M. Housley and V. Gonser, Phys. Rev. 178, 523 (1969).
6. J. Danon, J. Chem. Phys. 41, 3378 (1964).
7. U. S. Department of Commerce, Natl. Bur. Stds., Standard Reference Material 725.
8. G. Lang, Nucl. Instr. Methods, 24, 425 (1963).
9. P. Zory, Phys. Rev. 140, A1401 (1965); Tese de doutoramento; Carnegie Institute of Technology, Pittsburg, Pa, (1964).
10. K. Chandra and S. P. Puri, Phys. Rev. 169, 272 (1968).
11. R. Ingalls, K. Ōno and Louis Chandler, Phys. Rev. 172, 295 (1968).
12. V. K. Garg and S. P. Puri, J. Chem. Phys. 54, 209 (1971).
13. R. M. Housley, R. W. Grant and V. Gonser, Phys. Rev. 178, 514 (1969).
14. J. M. Blatt and V. F. Weisskopf, "Theoretical Nuclear Physics", apêndice B, parágrafo 1.
15. J. D. Jackson, "Classical Electrodynamics", parágrafo 16.4.
16. J. D. Jackson, Canadian Journal of Physics, 33, 575 (1955).
17. P. T. Manoharan and W. C. Hamilton, Inorganic Chem. 2, 1034 (1963).
18. J. Petzold, Z. Physik 163, 71 (1961).
19. V. I. Goldanskii, E. F. Makarov and V. V. Khrapov, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 44, 752 (1963); Soviet Phys. JETP (English Transl.) 17, 508 (1963).
20. Proceedings of the Conference on the Application of the Mössbauer Effect (Tihany, Hungary, 1969), pag. 201.
21. R. Ingalls, Phys. Rev. 133, A787 (1964).
22. F. A. Cotton and C. B. Harris, Proc. Nat. Acad. Sci. 56, 12 (1966).
23. R. M. Sternheimer, Phys. Rev., 84, 244 (1951), 86, 316 (1952); 95, 736 (1954).
24. R. S. Mulliken, J. de Chimie Physique, 46, 497, 675 (1949).
25. C. H. Townes and B. P. Dailey, J. Chem. Phys. 17, 782 (1949).
26. J.-J. Fortman and R. G. Hayes, J. Chem. Phys. 43, 15 (1965).

27. W. P. Griffith, Q. Rev. Chem. Soc. 16, 188 (1962).
28. C. S. Naiman, J. Chem. Phys. 39, 1900 (1963).
29. R. G. Shulman and S. Sugano, J. Chem. Phys. 42, 39 (1965)
30. A. A. Gomes, J. Danon and L. Iannarella, Chem. Phys. Let. 3, 167 (1969).
31. C. E. Johnson, W. Marshall and G. J. Perlow, Phys. Rev. 126, 1503 (1962).
32. A. Okiji and J. Kanamori, J. Phys. Soc. Japan 19, 908 (1964).
33. P. C. Sood, Phys. Letters 20, 647 (1966).
34. P. T. Manoharan and H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc. 87, 3340 (1965)
35. J. D. Jackson, "Classical Electrodynamics", pag. 62.
36. J. D. Jackson, "Classical Electrodynamics", pag. 67.
37. C. P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", parágrafo 6.3.

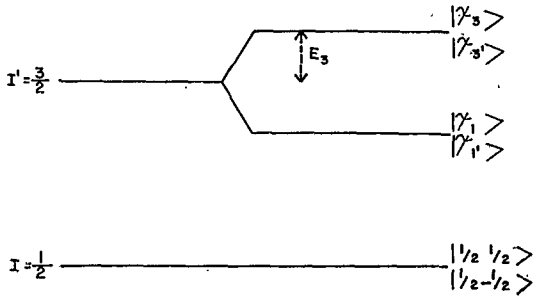


Figura 1 - Desdobramento dos níveis de energia do núcleo de Fe^{57} por efeito da interação quadrupolar.

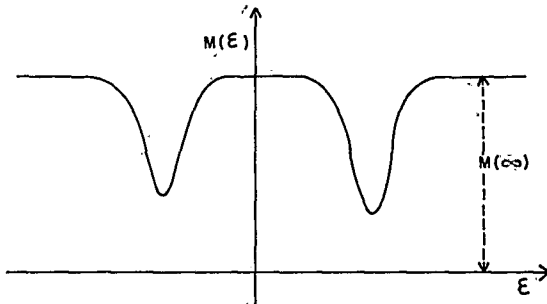


Figura 2 - Espectro Mössbauer típico de interação quadrupolar.

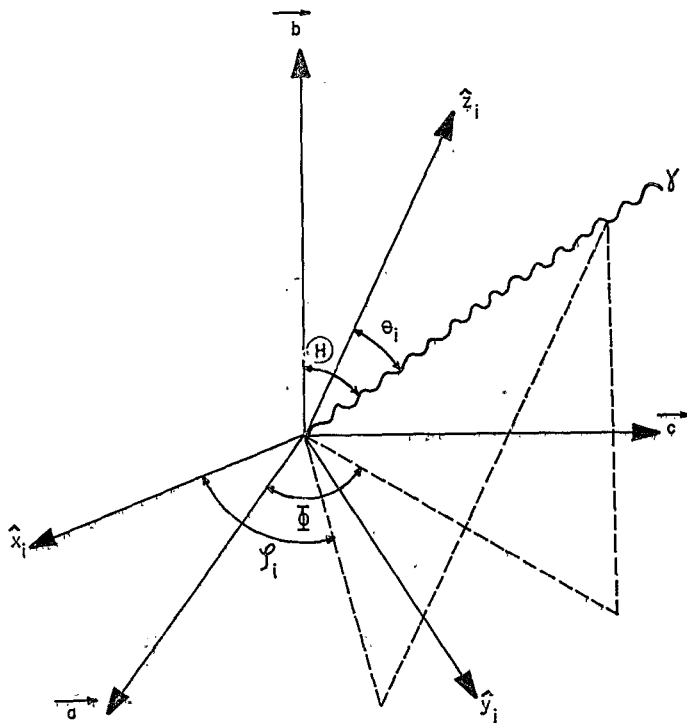


Figura 3 - Direção da radiação incidente referida aos eixos cristalinos e aos eixos principais do gradiente de campo.

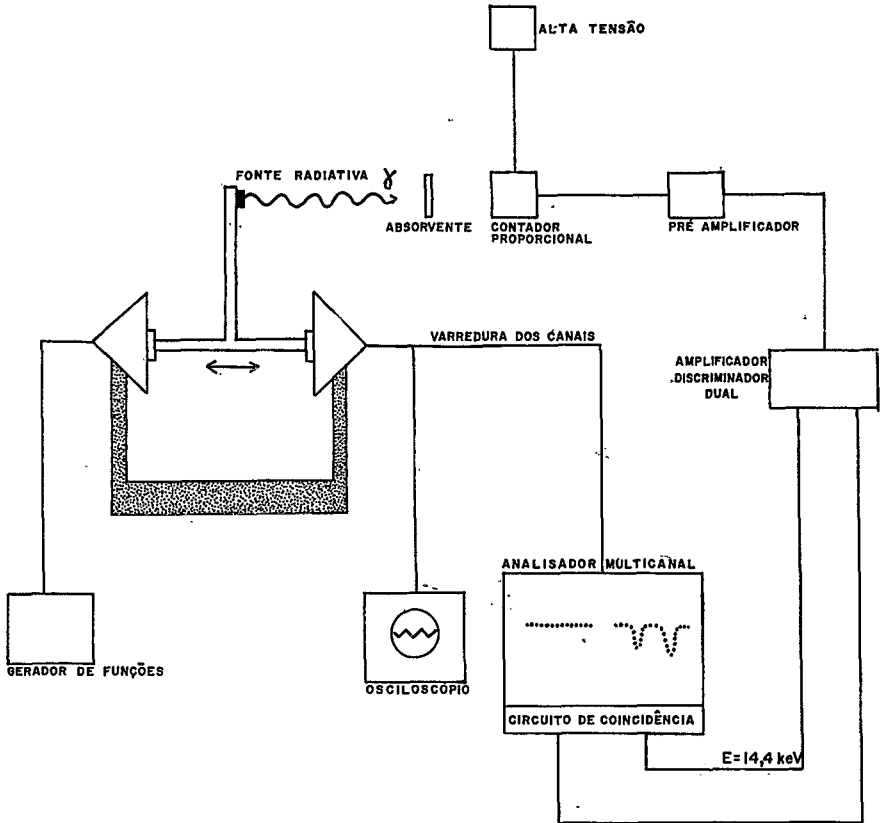


Figura 4 - Diagrama de blocos do espectrômetro.

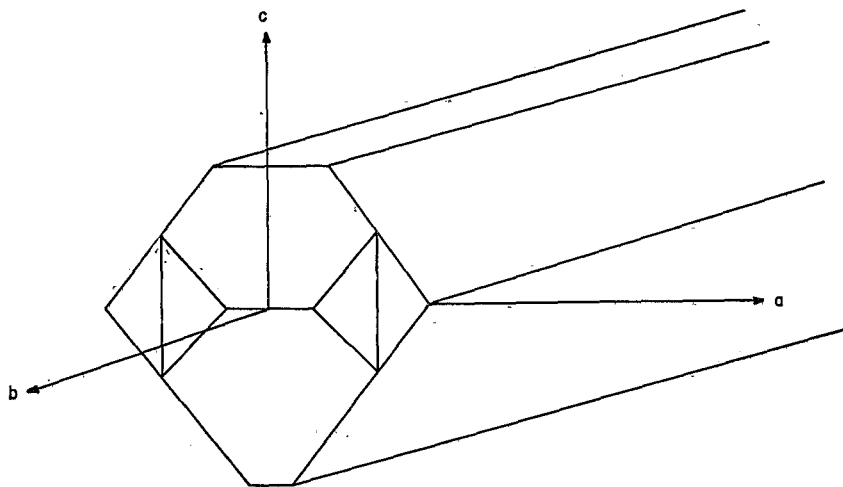


Figura 5 - Hábito e orientação relativa dos eixos cristalinos de um monocristal de nitroprussiato de sódio.

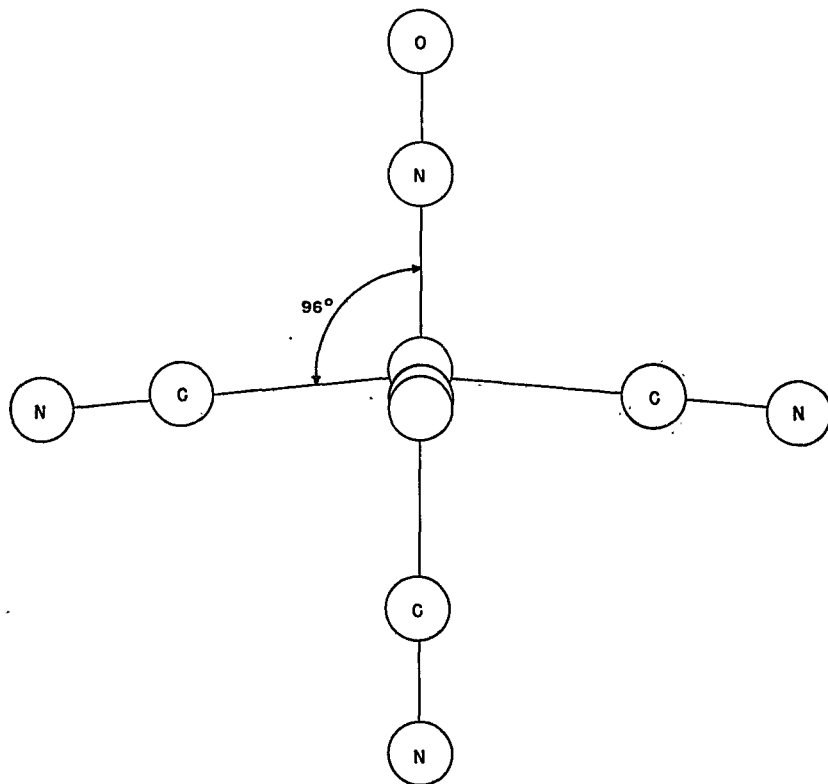


Figura 6 - Unidade estrutural básica de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

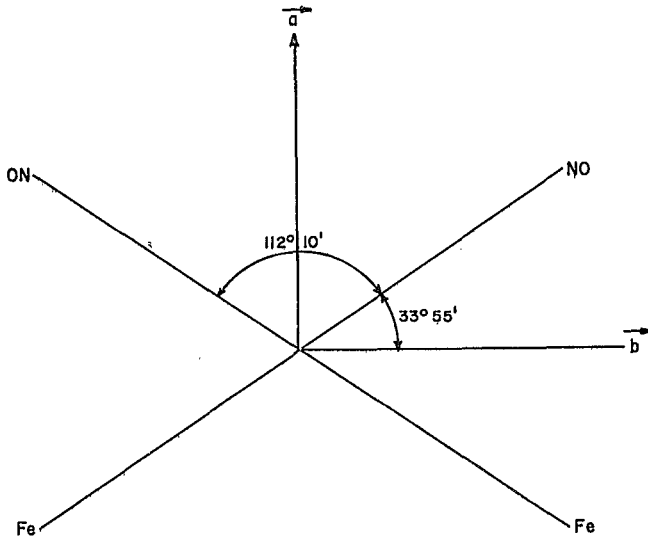


Figura 7 - Direção relativa dos dois ramos Fe-NO correspondentes aos sítios equivalentes, numa observação segundo o eixo

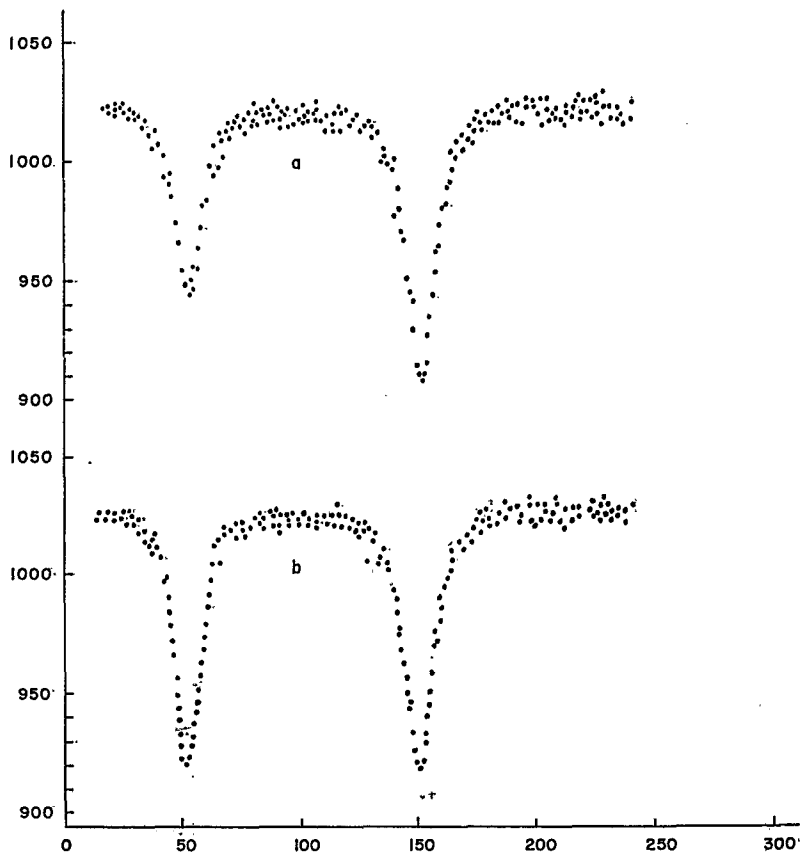


Figura 8 - Espectros Mossbauer de monocristais de nitroprussiato de sódio obtidos com a radiação incidente: (a) perpendicular ao plano ac; (b) perpendicular ao plano bc.

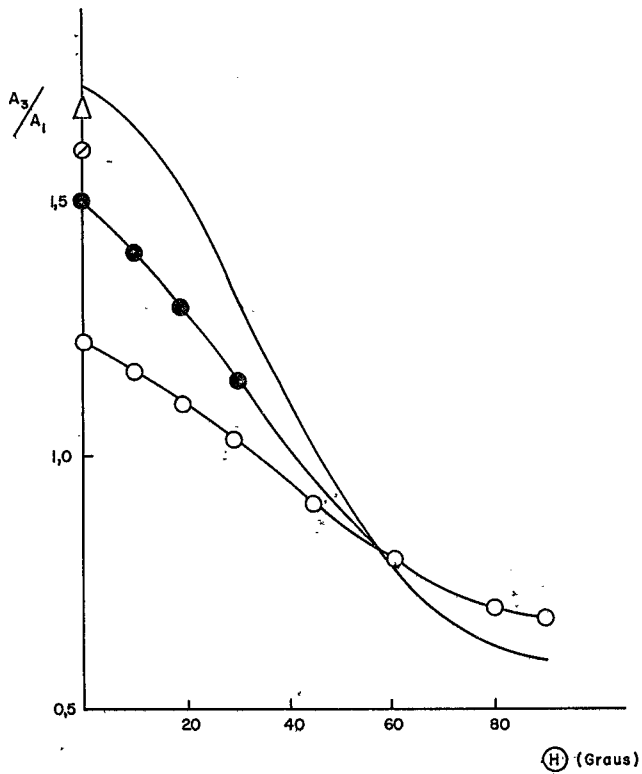


Figura 9 - Variação angular da razão das áreas A_3/A_1 para várias espessuras de um absorvente, com o fóton incidindo no plano bc: (○) 0,09 cm, (●) 0,05 cm; (◐) 0,04 cm; (△) 0,03 cm.

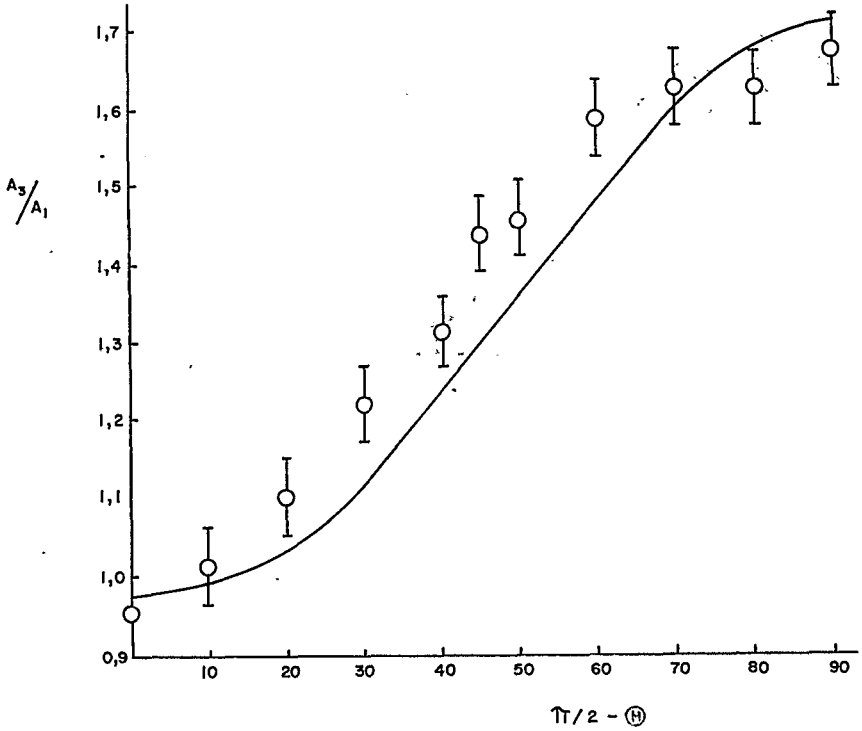


Figura 10 - Comparação entre as razões de áreas teóricas impondo a isotropia de f' e os resultados experimentais obtidos com um absorvente de 0,02 cm de espessura, cortado segundo o plano ab.

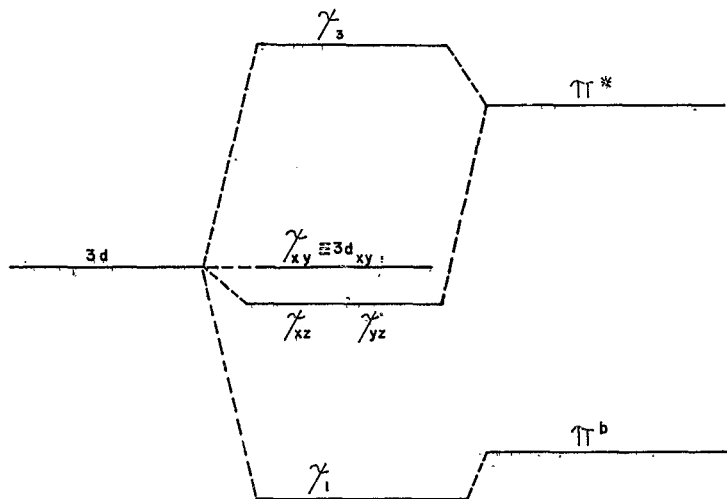


Figura 11 - Esquema dos níveis de energia dos orbitais moleculares de simetria t_{2g} para o nitroprussiato de sódio.