

ESPECTROSCÓPIA MÖSSBAUER DO FLUOSILICATO FERROSO HEXA-HIDRATADO  
( $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

*Tese de Mestrado*

MANUEL HUMBERTO VILLAVICENCIO VIVAS

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

1973

AGRADECIMENTOS

Expresso minha gratidão,

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, pela sua generosa acolhida.

Ao Centro Latino Americano de Física, pelo apoio financeiro durante minha formação em Física no Brasil.

Ao professor Jacques Danon, orientador da presente tese, pela acolhida no Laboratório Mössbauer do Departamento de Física Molecular e Estado Sólido do CBPF.

Ao professor Augusto L. Zamith, pelas inestimáveis discussões do composto estudado e constante estímulo.

Ao professor Ximenes A. da Silva, pelas oportunas críticas e discussões deste trabalho.

Ao professor Paulo H. Domingues, pela valiosa ajuda nas várias etapas da realização deste trabalho.

Ao Departamento de Química, na pessoa de Isabel de Souza Azevedo, pela preparação da amostra estudada.

A datilógrafa Lais de Carvalho Ventura, por seu bom desempenho.

Aos membros da Divisão do Computador desta Instituição.

A Divisão de Publicações do C.B.P.F.

RESUMO

Neste trabalho estudamos os espectros Mössbauer do fluossilicato ferroso hexa-hidratado, policristalino, na faixa de temperatura 100°K—300°K, com o intuito de verificar a existência de uma transição de fase, deduzida a partir da descontinuidade na dependência com a temperatura da largura de linha da ressonância NMR do próton e do flúor:

Os parâmetros medidos: deslocamento isomérico, interação quadrupolar, largura de linha e razão de áreas, revelam uma conduta anômala em função da temperatura.

Estes resultados podem ser interpretados com base na existência de rotações moleculares envolvendo o octaedro  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  em função da temperatura.

## INTRODUÇÃO

A aplicação do Efeito Mössbauer ao estudo de transições de fase baseia-se no fato de que a probabilidade do Efeito Mössbauer e as interações hiperfinas detetadas através deste efeito são sensíveis às alterações de simetria que ocorrem quando se passa de uma fase à outra do sistema. Numerosos exemplos de estudos por Efeito Mössbauer, de transições magnéticas, ferroelétricas, cristalográficas, induzidas por modificações de temperatura ou pressão, são descritas na literatura<sup>1</sup>.

Um exemplo típico de transformação de fase é aquele que ocorre em sólidos nos quais movimentos atômicos ou moleculares são excitados a partir de uma dada temperatura. São frequentes os exemplos em sólidos moleculares nos quais a energia térmica, ultrapassando uma barreira de potencial, faz com que a molécula ou parte da mesma, se ponha em rotação em torno de certos eixos de simetria. Este fenômeno, denominado de rotação bloqueada (hindered rotation) é amplamente estudado por vários tipos de espectroscopia tais como infravermelha, Raman, microondas, NMR e outras. Entretanto, somente dois exemplos deste tipo de fenômeno foram investigados pelo Efeito Mössbauer: a transição de fase nas hexâminas de ferro (II),  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), estabelecendo-se através da espectroscopia Mössbauer que, nestes compostos, os grupos  $\text{NH}_3$  efetuam movimentos de rotação à temperatura ambiente e tais movimentos cessam a baixa temperatura<sup>2</sup>. A transformação ocorre num estreito domínio de temperatura e é acompanhada de histerese, caracterizando assim sua natureza crítica de transição. O segundo exemplo se refere ao sistema  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})\text{PF}_6$ . Os estudos de Efeito Mössbauer sugerem que o fluorobensoí  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$  se reorienta por um processo de rotação em função da temperatura<sup>3</sup>.

O objetivo do presente trabalho, é estudar possíveis transições de fase do tipo acima mencionadas no fluossilicato ferroso hexa-hidratado,  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Este composto foi estudado através da ressonância nuclear magnética (NMR) e foi possível concluir a existência de movimentos do próton e do núcleo do fluor em torno dos  $195^\circ\text{K}$  (Ref. 4).

No presente estudo, investigamos o espectro Mössbauer do fluossilicato ferroso hexa-hidratado na região de temperatura onde o NMR indica presença de movimentos moleculares, com a finalidade de verificar se tais movimentos se manifestam nos parâmetros medidos pela Espectroscopia Mössbauer.

Esta tese está organizada da seguinte forma:

No Capítulo I, se faz uma revisão da espectroscopia Mössbauer e discussão dos parâmetros experimentalmente acessíveis.

No Capítulo II, se faz um resumo do que se conhece do fluossilicato ferroso hexa-hidratado, a partir de estudos de infravermelho, NMR e outros.

No Capítulo III, se descreve o arranjo experimental utilizado e o tratamento de dados usados na obtenção dos espectros Mössbauer.

Finalmente, no Capítulo IV, o das conclusões, se discute o significado dos resultados obtidos.

## CAPÍTULO I

## CAPTURA RESSONANTE DE FOTONS E O EFEITO MÖSSBAUER

Fenômenos de fluorescência ressonante (emissão e absorção ressonante de fotons) devem ocorrer em todos os sistemas microscópicos quantizados tais como átomos, moléculas e núcleos.

A fluorescência ressonante em sistemas atômicas foi demonstrada em 1904 por Wood<sup>5</sup>, usando a linha amarela do sódio. Em 1929, Kuhn<sup>6</sup>, sugeriu que o fenômeno poderia ser observado em transições nucleares; porém, suas experiências não tiveram o êxito desejado, pelo fato de que a substituição dos níveis atômicos pelos níveis nucleares e a radiação luminosa pela radiação gama não ocasionavam a superposição das linhas de emissão e absorção e, conseqüentemente, a absorção ressonante não pode ser observada.

Na descrição de um fenômeno ressonante, comparecem sempre os seguintes ingredientes:

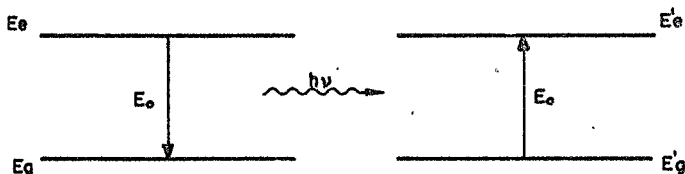


Fig. I-1

$$1.- \text{Emissão da radiação: } h\nu = E_e - E_g = E_0 \quad (1.1)$$

$$2.- \text{Absorção da radiação: } E' = E'_e - E'_g \quad (1.2)$$

3.- Condição de ressonância:  $E_e - E_g = E'_e - E'_g$  (1.3)

4.- A probabilidade de emissão (absorção) da radiação é seletiva:

$$W(E) = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (1.4)$$

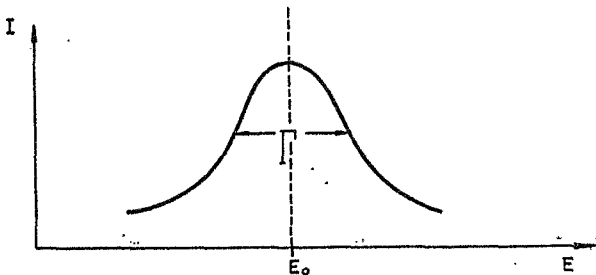


Fig:I-2 Distribuição de energia do estado excitado  $E_e$

onde  $\Gamma$  refere-se à largura do nível excitado e relaciona-se evidentemente a vida média deste estado ( $\Gamma \tau \approx h$ ).  $W(E)$  define a forma do espectro emitido (absorvido) por um grande número de sistemas quânticos idênticos excitados a um nível energético  $E_e$ . Estes sistemas estão supostamente em repouso:

Na prática a situação se complica em virtude do efeito de recuo. Para simplificar, se o núcleo emissor está em repouso, após a emissão devido a conservação do momentum e energia, adquire uma energia ciné-

tica

$$E_r = E_\gamma^2 / 2Mc^2 \approx E_0^2 / 2Mc^2 \quad (1.5)$$

A energia do foton emitido é pois  $E = E_0 - E_r$ . Da mesma forma, para que ocorra absorção ressonante o foton deve ter energia  $E' = E_0 + E_r$ . Assim, o fenômeno de emissão e absorção ressonante só ocorre se houver superposição das curvas  $W(E)$  e  $W(E')$ .

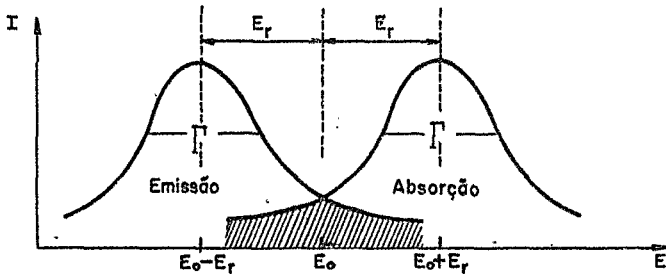


Fig. I-3 Superposição dos espectros de emissão e absorção. A região hachurada representa a fluorescência ressonante.

Comparando, a título de ilustração, as transições nucleares de 23.8 Kev do  $^{119}\text{Sn}$  com transições óticas da linha amarela do Na, temos:

|         | $E_0$ (eV) | $\Gamma$ (eV)        | $E_r$ (eV)            | $R(\Gamma/E_r)$         |
|---------|------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|
| ótica   | 2.1        | $4.4 \times 10^{-6}$ | $1.0 \times 10^{-10}$ | $4.4 \times 10^4 \gg 1$ |
| nuclear | 23800.0    | $2.2 \times 10^{-8}$ | $2.5 \times 10^{-3}$  | $10^{-5} \ll 1$         |



Observamos que, no caso de transição ótica,  $R(=\Gamma/E_r)$  é muito maior que um; e para transição nuclear, ocorre exatamente o contrário. Esta é a razão pela qual a absorção ressonante em transições ótica é facilmente observável, não acontecendo o mesmo em transições nucleares, quando a perda de energia por recuo é tal que o foton não tem energia suficiente para ser absorvido ressonantemente. Levando em conta o movimento do núcleo causado por agitação térmica e admitindo distribuição Maxwelliana de velocidades, as linhas de emissão e absorção, embora permaneçam centradas em  $E_0 \pm E_r$ , sofrem um alargamento  $D(=2 \sqrt{E_r KT})$ , tanto maior quanto mais alta seja a temperatura do absorvedor e/o da amostra. Na relação acima,  $K$  é a constante de Boltzmann e  $T$ , a temperatura absoluta.

A condição de ressonância neste caso é,  $E_r \leq \Gamma \leq D$ , satisfeito por sistemas atômicos. Para sistemas nucleares temos  $E_r \geq D \geq \Gamma$  daí que a observação da fluorescência ressonante neste sistema não é facilmente obtido<sup>11</sup>.

Antes dos trabalhos de Rudolph Mössbauer<sup>9</sup>, um método utilizado para observar a fluorescência ressonante nuclear consistia na compensação da energia de recuo por meio de ultracentrifugadoras (P.B. Moon)<sup>7</sup>. Também o método de excitação térmica (Malford's)<sup>8</sup> foi empregado.

Rudolph Mössbauer<sup>9</sup>, quando estudava a fluorescência ressonante na transição de 129 Kev do <sup>191</sup>Ir, utilizando o método de excitação térmica, observou um comportamento inesperado na região de baixas temperaturas: a absorção ressonante aumentava quando a temperatura diminuía. Esta anomalia explicou Mössbauer, baseado na teoria de Lamb<sup>10</sup> para a ressonância de neutrons em cristais, nos quais, estando os núcleos ligados a rede,

a energia de recuo do núcleo emissor é transferido ao cristal como um todo, o que torna a energia de recuo desprezível.

Entretanto, nos cristais, além da perda de energia por recuo, temos que considerar processos energéticos que levem a possíveis alterações do estado vibracional das redes. Os processos de criação e aniquilação de fônons consequentes à emissão da radiação gama podem também fazer com que esta radiação não possua energia para ser absorvida de modo ressonante.

Entretanto, por causa da quantização da energia vibracional, a energia de recuo do núcleo emissor nem sempre produz mudança no estado vibracional da rede. Quando tal mudança não ocorre, o gama emitido carrega toda a energia da transição, sem ocasionar o deslocamento da linha de emissão. Processo análogo acontece na absorção, e, em consequência, as linhas Lorentzianas de emissão e absorção ficam centradas em torno da energia  $E_0$  e com largura natural da linha. Assim, o Efeito Mössbauer pode ser definido como "a emissão sem recuo e absorção ressonante dos raios gama de baixa energia"<sup>12</sup>

No seu trabalho pioneiro, Mössbauer achou para a largura de linha da transição de 129 KeV do  $^{191}\text{Ir}$  o valor de  $6.5 \times 10^{-6}$  eV (correspondendo a uma vida média de  $10^{-10}$  s), o que significa que a energia de radiação gama é definida na razão de uma parte em  $10^{11}$ .

Assim, em princípio é possível obter um método espectroscópico de alta resolução. Para o caso da transição de 14.4 KeV do  $\text{Fe}^{57}$ , cuja largura de linha é  $4.6 \times 10^{-9}$  eV, a energia de radiação está definida na razão de uma parte em  $10^{13}$  (Ref. 13).

O espectro de emissão-absorção deve conter linhas superpostas na posição correspondente a energia de ressonância, para observá-las, a energia  $E$  do foton gama de energia nominal  $E_0$ , é modificada pelo efeito Doppler, assim

$$E = E_0 \pm \frac{v}{c} E_0 \quad (1.6)$$

Esquemáticamente, o arranjo utilizado em uma experiência de transmissão é o seguinte:

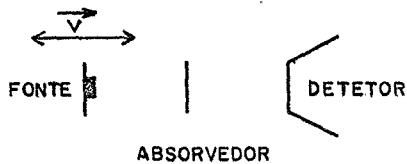


Fig. I-4

A velocidade com a qual a fonte se move é de poucos cm/s, e o absorvedor, em geral é o composto sob estudo.

Para o caso da transição de 14.4 KeV do  $Fe^{57}$ , é necessário uma velocidade Doppler da ordem de 0.10mm/s para destruir a condição de ressonância.

O espectro obtido em uma experiência Mössbauer, quando fonte e absorvedor pertencem a sólidos similares, em ausência de desdobramento quadrupolar é apresentado na Fig. I-5. Neste caso, a única linha ressonante está centrada na velocidade zero.

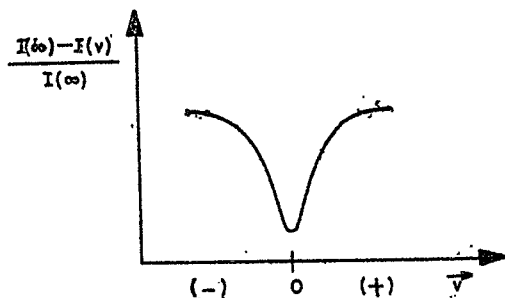


Fig. I-5

O mesmo dispositivo, é utilizado para investigar a diferença de interação hiperfina que ocorre quando o isótopo fonte e o isótopo absorvedor, pertencem a sólidos diferentes.

### PARÂMETROS DO EFEITO MÖSSBAUER

FATOR  $f$

Quando os átomos da fonte (ou absorvedor) são incorporados em uma rede cristalina, o momentum correspondente a emissão  $\gamma$  (absorção) pode ser comunicado ao cristal como um todo.

De acordo com a regra da soma de Lipkin<sup>14</sup>, na expressão da energia de recuo  $E_r$  a massa  $M$  é substituída pela massa do cristal e  $E_r$  torna-se desprezível.

O foton emitido carrega toda a energia de transição e a rede de emissão (absorção) conserva a largura natural. Este processo só é válido se não houver criação de fonons no cristal durante a transição nuclear. As transições nucleares não acompanhadas de emissão de fonons no cristal dão origem a raia Mössbauer. A probabilidade de que este processo ocorra é dado pelo fator Lamb-Mössbauer. Na aproximação de forças harmônicas<sup>1</sup>

$$f = \exp - \frac{4 \pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2} \quad (1.7)$$

onde  $\langle x^2 \rangle$  é a amplitude média quadrada (admitindo isotropia) e  $\lambda$ , o comprimento de onda da radiação  $\gamma$ .

Para um sólido de Debye a uma temperatura  $T$ ,

$$f = \exp \left[ - \frac{3E_r}{2k\theta_D} \left( 1 + 4 \frac{T^2}{\theta_D^2} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right) \right] \quad (1.8)$$

onde  $\theta_D$  é a temperatura de Debye.

As seguintes conclusões podem ser deduzidas de (1.8):

1.- O Efeito Mössbauer é limitado à emissão da radiação  $\gamma$  de baixa energia, pois decresce exponencialmente com o quadrado da energia da radiação gama. O efeito foi observado para valores de  $E$  inferiores a 200 KeV.

2.- Quanto maior a temperatura de Debye  $\theta_D$  do sólido, maior é a fração sem recuo. O significado físico desta conclusão é que grandes valores do fator  $f$  são observados em sólidos rígidos, pois a temperatura de Debye é inversamente proporcional à compressibilidade do sólido.

3.- A fração sem recuo aumenta com a diminuição da temperatura, como foi primeiramente observado por Mössbauer com a transição de 129 KeV no  $^{191}\text{Ir}$ .

A expressão 1.8, é válida somente para uma rede monoatômica de átomos idênticos. Duas situações, contudo, ocorrem frequentemente: a) o núcleo emissor encontra-se como impureza numa matriz; e b) há sólidos nos quais, além dos modos acústicos de vibração, modos óticos podem ser excitados. Estes não podem ser descritos por 1.8; em vez disso, um conhecimento detalhado da forma de distribuição de frequências pode ser útil com o objetivo de derivar as relações apropriadas para a fração sem recuo  $f$ . É importante frizar, como conclusão, que o fator  $f$  depende criticamente do espectro de fônons do sólido investigado.

É de se esperar que, se o cristal sofrera uma transição de fase, o fator  $f$  deve refletir essa transição.

## INTERAÇÕES HIPERFINAS

Devido a pequena largura da linha das transições nucleares Mössbauer, o espectro ressonante é extremamente sensível a variação de energia da radiação  $\gamma$ . Por esta razão, pequenas interações entre os núcleos e os elétrons orbitais se manifestam marcadamente no Efeito Mössbauer: Por isto, a influência do meio eletrônico sobre a emissão e absorção da transição nuclear gama, determina a estrutura hiperfina do Espectro Mössbauer. A maior parte das aplicações do Efeito Mössbauer a química, a física do estado sólido, etc., são baseadas no estudo da estrutura hiperfina desse espectro<sup>13</sup>.

Veremos, a seguir, que estas interações podem, em primeira aproximação, ser expressas pelo produto de um termo contendo somente parâmetros nucleares e um termo contendo parâmetros de origem eletrônica. Estes parâmetros eletrônicos se referem aos efeitos elétricos e magnéticos causados pela estrutura eletrônica do sólido sobre o núcleo.

A.- DESLOCAMENTO ISOMÉRICO

B.- INTERAÇÃO QUADROPOLAR NUCLEAR

C.- INTERAÇÃO HIPERFINA MAGNÉTICA

A.- DESLOCAMENTO ISOMÉRICO

O deslocamento isomérico ( $\delta$ ), definido como o deslocamento da velocidade zero do centróide do espectro Mössbauer, envolve duas contribuições: uma de origem eletrônica e outra de origem térmica.

### Origem eletrônica

Tem origem na interação eletrostática dos elétrons do cristal

que penetram na região do núcleo (elétrons s na aproximação não relativista) com as cargas nucleares.

Esta interação dá origem a um deslocamento de energia da seguinte forma:

$$\delta E_e = \frac{2}{5} \pi e^2 Z |\psi(0)|^2 (R_e^2 - R_g^2) \quad (1.9)$$

onde  $Z$  e  $e$  a carga nuclear,  $\psi(0)$  a função de onda eletrônica sobre o núcleo.  $R_e$  e  $R_g$  são os raios do núcleo no estado excitado e no estado fundamental, respectivamente.

Como os estados nucleares fundamental e excitado não possuem o mesmo raio, a densidade eletrônica  $|\psi(0)|^2$  interage com magnitude diferente com os dois níveis nucleares, Fig. I-6.

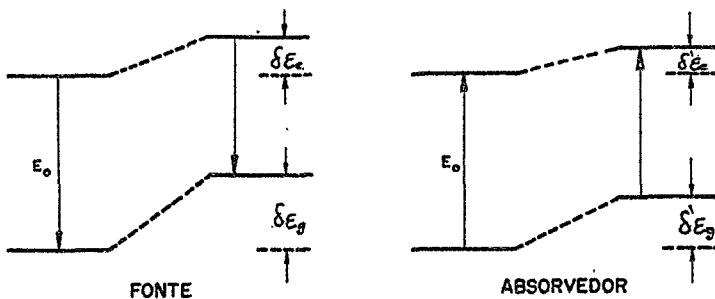


Fig. I-6 Deslocamento isomérico nuclear. A interação desloca os níveis nucleares na fonte e no absorvedor.



O deslocamento real observado no Espectro Mssbauer é a diferença do deslocamento de energia para um absorvedor e uma fonte, que possuem diferentes estados químicos caracterizados por dois valores diferentes da densidade eletrônica no núcleo,  $\psi(o)$ , isto é

$$\delta = \frac{2}{5} \pi Z e^2 \left[ |\psi(o)|_a^2 - |\psi(o)|_f^2 \right] (R_e^2 - R_g^2) \quad (1.10)$$

onde o  ndice a significa absorvedor e o  ndice f, fonte.

Assim, por exemplo, se temos  $R_g^2 > R_e^2$  (caso da transição de 14.4 KeV do  $Fe^{57}$ ) e se  $|\psi(o)|_f^2 > |\psi(o)|_a^2$  o deslocamento isomérico positivo, ( $\delta > 0$ ) experimentalmente observa-se:

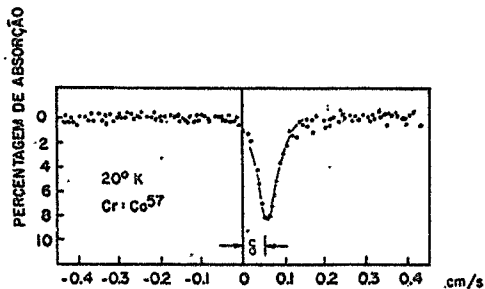


Fig. 1-7 O espectro apresenta o deslocamento isomérico ( $\delta$ ) para o caso em que  $R_g^2 > R_e^2$  e  $|\psi(o)|_f^2 > |\psi(o)|_a^2$ . (Fonte em movimento)

Por este método, adotando-se uma substância como padrão, mede-se pequenas diferenças de energia da radiação  $\gamma$ , quando o isótopo fonte e o isótopo absorvedor, pertencem a sólidos diferentes. No caso  $\text{Fe}^{57}$ , por exemplo, a energia de transição é de 14.4 KeV; porém, mede-se diferenças de energia da ordem de  $10^{-10}$  ev ( $\approx 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )<sup>13</sup>.

Podemos descrever, aproximadamente, a densidade total de elétrons de um átomo, expresso por:

$$|\psi_s(o)|^2 = |\psi_s(o)|_{\text{camadas internas}}^2 + |\psi_s(o)|_{\text{camadas externas}}^2 \quad (1.11)$$

A contribuição das camadas internas é a mesma tanto na fonte como no absorvente e não contribuem para o deslocamento isomérico. As camadas mais externas s podem sofrer efeitos de blindagem das camadas p ou d que participam da ligação química do átomo. Diferenças nas configurações p (ou d) entre a fonte e o absorvente dão origem a diferença de contribuição s e participam do deslocamento isomérico.

O estudo do deslocamento isomérico, permite acesso direto as medidas de densidade eletrônica que são de interesse na química, esta do sólido, etc.

#### Origem térmica

Diferenças de temperatura entre fonte e absorvedor podem ser responsáveis por parte do deslocamento isomérico observado.

Josephson<sup>17</sup> dá um argumento simples, mas convincente, desta contribuição ao deslocamento isomérico diretamente ligada ao deslocamento Doppler de segunda ordem ( $\delta_D$ ): quando um quanta  $\gamma$  é emitido, o núcleo emissor torna-se mais leve de  $\delta_m = -\frac{E_\gamma}{c^2}$ . Como consequência a energia cinética do núcleo no cristal aumenta de

$$\delta E = \delta\left(\frac{p^2}{2m}\right) = -\frac{p^2}{2} \cdot \frac{\delta_m}{m^2} = \frac{v^2}{2c^2} E_0 \quad (1.12)$$

Há pois um decréscimo na energia do  $\gamma$  emitido

$$\delta_D = \frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} E_0 = \frac{\bar{E}}{mc^2} E_0 \quad (1.13)$$

o que depende da temperatura e sua composição química.

Finalmente,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\delta_D}{E_0} \right) = -\frac{C_p}{2c^2} \quad (1.14)$$

onde  $C_p = \frac{\partial U}{\partial T}$  é o calor específico a pressão constante, e tomamos na aproximação harmônica  $\bar{E} = \frac{U}{2}$

É de se esperar que a dependência com a temperatura do deslocamento Doppler de segunda ordem, apresente anomalias se houver transição de fase.

## B.- INTERAÇÃO QUADRUPOLAR NUCLEAR

O desdobramento quadrupolar do espectro Mossbauer é o resultado da interação do momento quadrupolar nuclear  $Q$  com o gradiente do campo elétrico produzido pelas cargas do cristal exteriores ao núcleo. O valor de  $Q$  expressa o desvio do núcleo da simetria esférica. Um núcleo de forma achatada tem momento quadrupolar negativo enquanto que um núcleo de forma alongada tem momento quadrupolar positivo. Núcleos com  $I = 0$  ou  $1/2$  são esféricamente simétricos; para estes  $Q = 0$ .

O gradiente de campo elétrico pode ser completamente especificado pelas tres componentes:

$$V_{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}, \quad V_{yy} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}, \quad V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \quad (1.15)$$

Desde que estas componentes obedecem a equação de Laplace,  $\nabla^2 V = 0$ , somente duas delas são independentes. É costume definir o gradiente do campo elétrico na direção  $z$ ,  $V_{zz} = eq..$  O parâmetro de assimetria é definido

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (1.16)$$

onde  $|V_{zz}| > |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$ , assim,  $0 \leq \eta \leq 1$

Propriedades do tensor gradiente do campo-elétrico podem ser deduzidas a partir de propriedades de simetria do cristal. Por exemplo, se o cristal tiver simetria axial, teremos  $\eta = 0$ . Sob estas condições o gra-

diente de campo elétrico pode ser completamente especificado pela componente z.

A intera o entre o momento quadrupolar nuclear, Q, e o gradiente de campo elétrico,  $\bar{e}$  expressa pela Hamiltoniana;

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[ 3 I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (1.17)$$

Os estados  $| \pm M \rangle$  são degenerados desde que o quadrado de  $I_z$  aparece em 1.17. Para núcleos no estado  $I = 3/2$  como   o caso do  $Fe^{57}$ , os autovalores correspondentes a 1.17 são:

$$E_Q = \pm \frac{e^2 q Q}{4} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right) 1/2 \quad (1.18)$$

O efeito da intera o do gradiente do campo elétrico com o momento quadrupolar nuclear, esquematizamos na Fig. I-8.

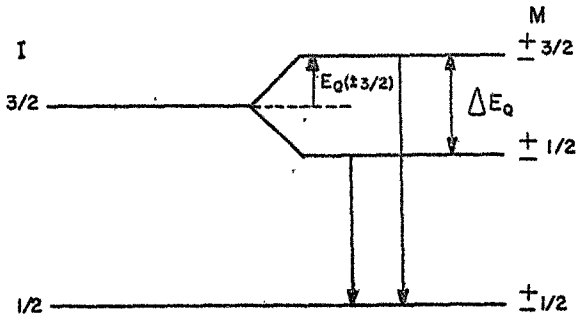


Fig I-8 Acoplamento quadrupolar nuclear. A intera o levanta a degenerescência do spin do nível excitado  $I = 3/2$

É importante observar que o desdobramento quadrupolar mede somente o produto do momento quadrupolar nuclear e o gradiente do campo elétrico.

A contribuição para o gradiente do campo são de dois tipos:

1.- Cargas externas. Por exemplo cargas iônicas da rede podem criar um gradiente de campo num dado sítio atômico.

2.- Elétrons do átomo. Por exemplo, nos íons dos elementos de transição as subcamadas d ou f não são completamente cheias, causando um gradiente de campo no núcleo.

3.- Polarização das camadas internas do átomo. As camadas internas cheias tem simetria esférica e não dão contribuição ao gradiente de campo. Entretanto, as cargas externas ao átomo e os elétrons desemparelhados podem polarizar as camadas internas as quais, então, contribuirão para o gradiente de campo elétrico no núcleo. Este aumento do gradiente de campo elétrico, devido as cargas externas, é chamado de "anti-blindante", e é expresso por multiplicação do gradiente do campo pelos chamados fatores de Sternheimer<sup>15</sup>.

Deste modo, é possível escrever que, em geral, o gradiente do campo elétrico é dado por:

$$q = (1 - R)q_{val} + (1 - \gamma_{\infty}) q_{at} \quad (1,19)$$

onde  $(1 - R)$  e  $(1 - \gamma_{\infty})$  são os fatores antiblindantes de Sternheimer<sup>15</sup>, os quais corrigem a polarização devida aos elétrons de valência e à distribuição dos íons da rede.

A importância relativa destes fatores depende do tipo de s $\ddot{o}$ l $\ddot{i}$ do considerado. Por exemplo, a contribui $\tilde{c}$ o da rede ser $\grave{a}$  predominante em cristais i $\ddot{o}$ nicos de elementos de n $\tilde{a}$ o transi $\tilde{c}$ o, pois, com elementos de transi $\tilde{c}$ o, os el $\ddot{e}$ trons nas camadas incompletas d $\tilde{a}$ o uma contribui $\tilde{c}$ o dominante ao gradiente do campo el $\ddot{e}$ trico. A influ $\tilde{e}$ ncia dos fatores anti-bl $\ddot{i}$ ndantes, a qual  $\tilde{e}$  prov $\tilde{a}$ velmente consider $\tilde{a}$ vel para  $\tilde{f}$ ons pesados, n $\tilde{a}$ o  $\tilde{e}$  adequadamente conhecida.

#### INTENSIDADE DAS LINHAS DE INTERA $\tilde{C}$ AO QUADRUPOLAR

Outra interessante informa $\tilde{c}$ o pode ser obtida da intensidade das linhas da intera $\tilde{c}$ o quadrupolar. Se as medidas da intera $\tilde{c}$ o quadrupolar s $\tilde{a}$ o feitas com monocristais, para os quais  $\tilde{e}$  poss $\tilde{i}$ vel definir os eixos do gradiente do campo, observa-se uma altera $\tilde{c}$ o nas intensidades das componentes hiperfinas do espectro com o  $\tilde{a}$ ngulo de incid $\tilde{e}$ ncia da radia $\tilde{c}$ o gama em rela $\tilde{c}$ o aos eixos do cristal. Em amostras policristalinas esta correla $\tilde{c}$ o entre a radia $\tilde{c}$ o gama e os eixos do gradiente de campo perde import $\tilde{a}$ ncia, pois todas as orienta $\tilde{c}$ o $\tilde{e}$ s s $\tilde{a}$ o igualmente prov $\tilde{a}$ veis. Em geral as linhas do desdobramento quadrupolar apresentam-se com diferentes intensidades, o que pode ser explicado por anisotropia do fator  $f$  (Ref. 1).

Mostra-se<sup>1</sup> que, quando os eixos de um gradiente de campo com simetria axial de um monocristal  $\tilde{e}$  orientado de um  $\tilde{a}$ ngulo  $\theta$  em rela $\tilde{c}$ o a dire $\tilde{c}$ o da radia $\tilde{c}$ o  $\gamma$ , a raz $\tilde{a}$ o das intensidades das transi $\tilde{c}$ o $\tilde{e}$ s  $\tilde{e}$ :

$$\frac{I_1(\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2)}{I_2(\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2)} = \frac{1 + \cos^2 \theta}{\frac{5}{3} - \cos^2 \theta} \quad (1.20)$$

Para amostras policristalinas e isotropia do fator  $f$ , a razão das intensidades das linhas de ressonância está expressa por<sup>1</sup>:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\int_0^\pi (1 + \cos^2\theta) \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \left(\frac{3}{5} - \cos^2\theta\right) \sin\theta d\theta} = 1 \quad (1.20')$$

isto é, as duas linhas do desdobramento quadrupolar tem igual intensidade. No caso de anisotropia do fator  $f$ , esta razão é expressa pela seguinte equação<sup>1</sup>:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\int_0^\pi (1 + \cos^2\theta) f(\theta) \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \left(\frac{3}{5} - \cos^2\theta\right) f(\theta) \sin\theta d\theta} \neq 1 \quad (1.21)$$

e, em conseqüência, veremos duas linhas com diferentes intensidades para ma teriais policristalinos. (Efeito Goldanski).

### C.- INTERAÇÃO HIPERFINA MAGNÉTICA

As interações magnéticas são muito importantes em numerosas aplicações do Efeito Mössbauer, e são amplamente descritas na literatura<sup>1</sup>. Não daremos detalhes sobre as mesmas, pois não são relevantes na presente investigação.

### PARÂMETROS DO EFEITO MÖSSBAUER E TRANSIÇÕES DE FASE

Se houver uma transição de fase, é possível que os seguintes



parâmetros sejam sensíveis a esta transição:

- 1) Fator  $f$
- 2) Deslocamento isomérico
- 3) Desdobramento quadrupolar

Como se espera que o fator  $f$  seja sensível a transições de fase, a dependência de  $I_1 / I_2$  com a temperatura deve refletir também eventuais transições de fase.

Havendo transições de fase é de esperar que o deslocamento isomérico (através da contribuição do deslocamento Doppler de segunda ordem) seja sensível a esta transição de fase.

Neste trabalho estudamos, através da espectroscopia Mössbauer, o fluossilicato ferroso hexa-hidratado  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . São feitos:

- 1.- Estudo de desdobramento quadrupolar com a temperatura
- 2.- Estudo da relação de áreas com a temperatura
- 3.- Estudo do deslocamento isomérico com a temperatura.

Com isto procuramos reunir evidências que permitam elucidar um mecanismo de transição de fase em torno de  $200^\circ\text{K}$  para o fluossilicato ferroso hexa-hidratado.

## CAPÍTULO II

DADOS ESTRUTURAIS E ESPECTRÓSCOPICOS DO  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

O fluossilicato ferroso hexa-hidratado,  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , forma parte do grupo dos fluossilicatos hexa-hidratados dos metais de transição, membros típicos dos compostos de fórmula geral  $\text{M}^{+2}\text{Y}_6\text{BX}_6^{-2}$ , onde  $\text{M}^{+2}$  é um íon metálico, Y pode ser amônia ( $\text{NH}_3$ ) ou água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), X pode ser cloro (Cl) ou fluor (F) e B, um metal quadrivalente, tipicamente o estanho (Sn) ou o Silício (Si); estes fluossilicatos hexa-hidratados cristalizam com uma estrutura romboédrica, típica do CICs destorcido<sup>18</sup>.

Usando a técnica de difração de neutrons, Hamilton<sup>19</sup> mostrou que a estrutura do  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  é romboédrica com constantes de rede

$$a = (6,418 \pm 0,005) \text{Å} \quad \text{e} \quad \alpha = (97,1 \pm 0,1)^\circ$$

possuindo uma molécula por célula unitária, como observamos na Fig. II-1 constituída pelo octaedro de  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  localizado no centro da célula e rodeado por oito octaedros de  $\text{SiF}_6^{-2}$ , situados nos vértices do cubo destorcido. O octaedro  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  é ligeiramente alongado na direção (1,1,1), que também é o eixo do cristal. O grupo espacial  $\text{R}\bar{3}\text{m}$ , atribuído a este cristal pelos estudos de difração de neutrons, é explicado mediante a existência de uma "desordem estática simples" completamente a acaso, causada por rotações dos octaedros em torno do eixo ternário. O octaedro de  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  gira aproximadamente de um ângulo de  $\pm 18^\circ$  e os octaedros de  $\text{SiF}_6^{-2}$  giram aproximadamente de um ângulo de  $\pm 54^\circ$ .

Segundo Hamilton<sup>19</sup>, a molécula de  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  acha-se constituída por um octaedro,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ , localizado no centro da célula unitária, figura II-1. Rodeam-lo 8 octaedros do íon  $\text{SiF}_6^{-2}$  localizados nos vértices do octaedro distorcido. Cada octaedro  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ , tem três ligações hidrogênicas para cada um dos íons  $\text{SiF}_6^{-2}$  imediatamente acima e abaixo dele, e uma ligação hidrogênia para cada um dos outros 6 íons  $\text{SiF}_6^{-2}$ .

REPRESENTAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA DO  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

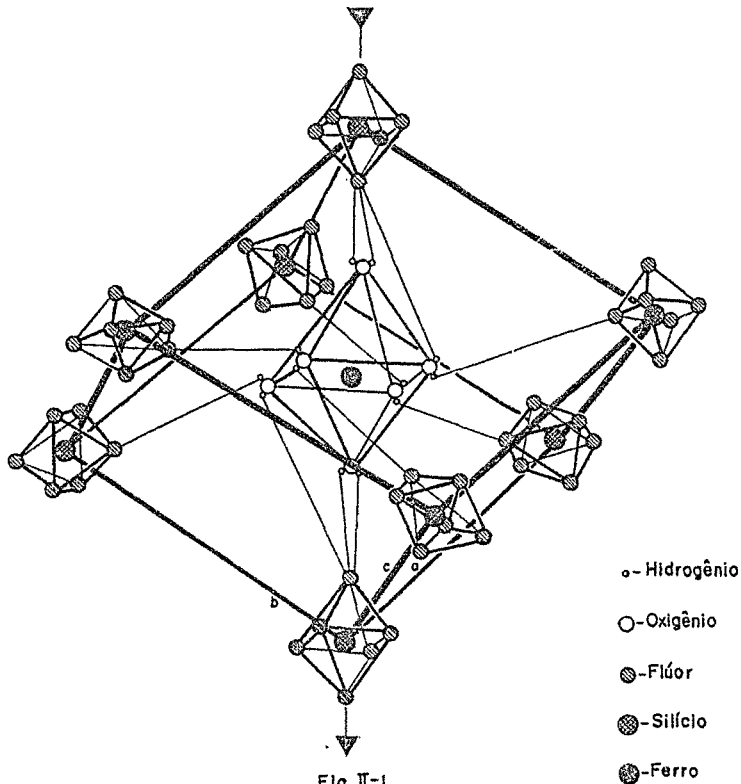


Fig. II-1

As distâncias da ligação  $O-H_{(1)} = (0.875 \pm 0.023) \text{ \AA}$  e sua correspondente  $O \dots F = 2.68 \text{ \AA}$  e a  $O-H_{(2)} = (0.916 \pm 0.20) \text{ \AA}$  e sua correspondente  $O \dots F = 2,72 \text{ \AA}$ . A confirmação da existência destas ligações de ponte de hidrogênio no  $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$  foi realizada por Nicole Krauzman<sup>20</sup> nos estudos feitos com espectros infravermelho e Raman. Este autor calculou que a distância da ligação do hidrogênio com o fluor do octaedro localizado no eixo ternário,  $H_{(1)} \dots F$ , é,  $1,857 \text{ \AA}$  e com o fluor do octaedro vizinho,  $H_{(2)} \dots F$ , é  $1,817 \text{ \AA}$ , observando que a ligação mais curta corresponde à ligação O-H ligeiramente mais alongada.

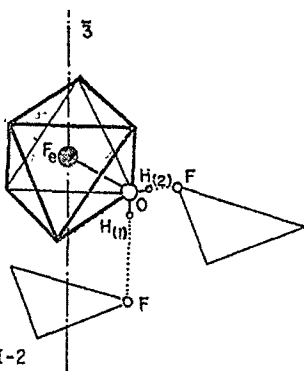


Fig. II-2

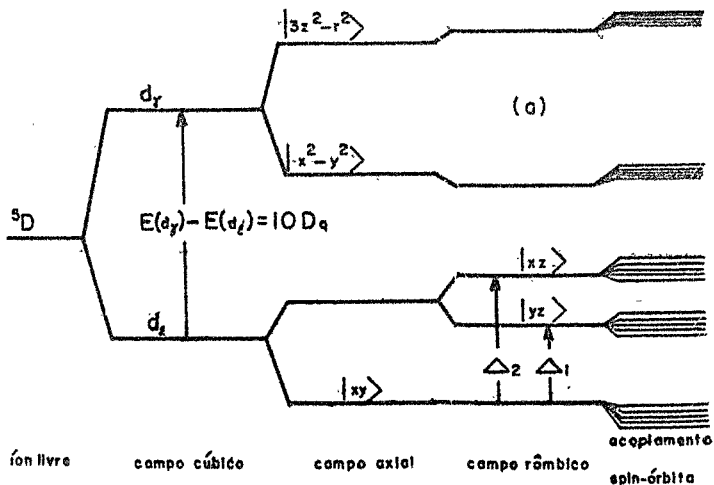
Seguindo a sugestão de que o comportamento anômalo do calor específico em alguns fluossilicatos, acima do ponto de ebulição normal do nitrogênio, poderá ser causada por uma transição à forma ordenada da estrutura acima descrita, Hamilton<sup>19</sup> mediu as intensidades de algumas reflexões à temperatura de  $90^{\circ}K$ , concluindo que qualquer anomalia nas propriedades físicas, que se verifiquem no composto em estudo, entre a temperatu-

ra ambiente e 90°K não modifica a desordem descrita, que se mantém em toda a faixa de temperatura investigada.

Conhecida a estrutura do composto, vamos analisar o comportamento do íon ferroso, sob ação do campo cristalino dos ligantes.

O desdobramento da degenerescência do íon ferroso no estado fundamental  $^5D_4$ , por ação de diferentes campos cristalinos, é representada na figura II-3.a. Nela podemos observar que o campo cúbico desdobra num duplete ( $d_{\gamma}$ ) alto e num triplete ( $d_{\epsilon}$ ) baixo; a diferença de energia entre estes estados  $E(d_{\gamma}) - E(d_{\epsilon}) = 10D_q$  tem o valor aproximado de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Estudos de absorção ótica realizados por Agnetta e colaboradores<sup>22</sup> com cristais de fluossilicato de  $\text{Zn}^{+2}$ , contendo 10% de  $\text{Fe}^{+2}$ , mostram que existe uma banda vibrônica centrada na energia correspondente a  $10580 \text{ cm}^{-1}$ , causada pela ação do campo cristalino cúbico sobre o íon ferroso livre, observando, ainda, que esta banda vibrônica mantém-se praticamente constante às temperaturas de 300°K, 90°K e 4°K.

As medidas da suscetibilidade magnética do hexafluossilicato ferroso realizadas por Jackson<sup>23</sup> e Ohtsuka<sup>24</sup>, na faixa de temperatura 2°K-100°K, mostram que a baixas temperaturas, a suscetibilidade paralela ao eixo do cristal ( $\chi_{\parallel}$ ) é muito menor que a suscetibilidade perpendicular ao eixo, ( $\chi_{\perp}$ ). Este fato é explicado por Palumbo<sup>25</sup> admitindo uma ligeira distorsão do octaedro das águas que rodeiam o íon ferroso na direção do eixo (1,1,1), conclusão análoga à obtida por meio de estudos estruturais por difração de neutrons<sup>19</sup>. Esta distorsão reduz a simetria de cúbica para trigonal, acarretando o levantamento da degenerescência do triplete  $d_{\epsilon}$  num singlete baixo e num duplete alto, com uma diferença de



Esquema de nível de energia para o íon ferroso sob ação do campo cristalino e do acoplamento spin-órbita. a) Ingalls, b) Palumbo.

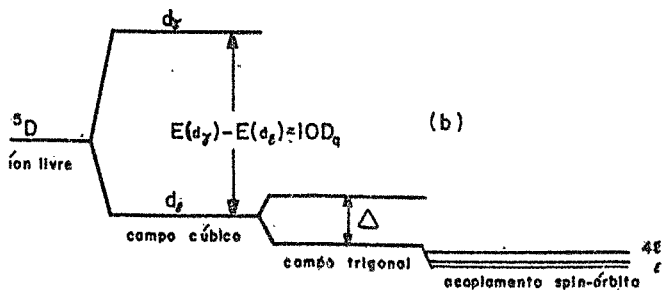


Fig. II-3

energia  $\Delta$ , calculada em  $1200\text{cm}^{-1}$ . A degenerescência do singlete é levantada pela interação spin-órbita, resultando num singlete baixo e dois dupletos separados por uma energia  $\epsilon$  e  $4\epsilon$  respectivamente, onde  $\epsilon = 10,9\text{cm}^{-1}$ . A representação destes desdobramentos é reproduzida na figura II-3.b.

Johnson e colaboradores<sup>26</sup>, utilizando a técnica Mössbauer, mediram a interação quadrupolar do fluossilicato ferroso hexa-hidratado da linha de  $14,4\text{KeV}$  do  $\text{Fe}^{57}$ , achando o mesmo valor nas temperaturas de  $4^\circ\text{K}$ ,  $77^\circ\text{K}$  e  $90^\circ\text{K}$  ( $3,7\text{mm/s}$ ), porém, menor em 9% à temperatura de  $290^\circ\text{K}$  ( $3,5\text{mm/s}$ ). Estes dados foram analisados por Eicher<sup>27</sup>, assim como também os de suscetibilidade magnética obtidos por Pryce M.H. L<sup>28</sup>, encontrando melhor concordância entre os cálculos teóricos e dados experimentais, assumindo  $\Delta = 730\text{cm}^{-1}$ , valor bastante inferior ao determinado por Palumbo<sup>25</sup>. Eicher<sup>27</sup>, porém, esclarece que, com o valor de  $730\text{cm}^{-1}$ , os dados experimentais não ficam inteiramente interpretados.

Posteriormente, Ingalls<sup>21</sup> realizou um estudo detalhado sobre o gradiente de campo elétrico nos compostos ferrosos e sua dependência da temperatura. O trabalho de Ingalls<sup>21</sup>, indica um valor para  $\Delta = 760\text{cm}^{-1}$ , e será detalhado mais adiante, quando discutiremos os resultados obtidos na variação da interação quadrupolar do fluossilicato ferroso hexa-hidratado com a temperatura.

Estudos de espectroscopia de NMR com o fluossilicato ferroso hexa-hidratado foram feitos por Rangarajan e Ramakrishna<sup>4</sup>. Na Fig.II-4 reproduzimos os resultados de medidas da variação da largura da linha de ressonância do próton e do fluor em função da temperatura, utilizando o com-

posto em forma policristalina. Observa-se que a largura da linha apresenta um estreitamento em torno de 195°K.

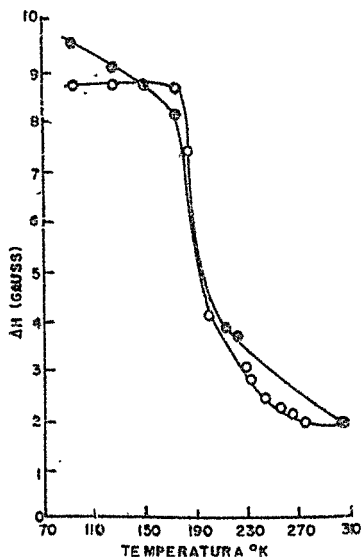


Fig. II-4 - Variação com a temperatura da largura de linha de ressonância dos prótons (●) e do flúor (○) com amostra policristalina do flusilicato ferroso hexa-hidratado.

A análise destes resultados indicam a presença de movimentos dos prótons e dos núcleos de flúor. O movimento foi descrito em termos de uma rotação bloqueada (hindered rotation) do octaedro  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  em torno do eixo de simetria quaternário ou, de modo equivalente, a. sal-



tos (flip motion) correlacionados em fase dos prótons entre as duas posições mencionadas das ligações hidrogênicas (vide pág. 25). O octaedro de  $\text{SiF}_6^{-2}$  também se reorienta de modo análogo. A temperatura de transição para estes movimentos é de  $195^\circ\text{K}$ , observadas pelas medidas de variação da largura da linha do espectro NMR (Ref. 4).

É importante observar que os resultados de NMR não são contraditórios às conclusões de Hamilton<sup>19</sup>, obtidas por difração neutrônica. Estes últimos indicam a presença de uma desordem estática, causada por reorientação dos octaedros em torno do eixo ternário de simetria, desordem esta que se mantém em toda a gama de temperaturas, enquanto que os resultados de NMR indicam a existência de uma desordem dinâmica que cessa a temperaturas inferiores a  $195^\circ\text{K}$ .

Possuindo-se assim, ampla informação sobre o fluossilicato ferroso hexa-hidratado, do ponto de vista estrutural, magnético e óptico, assim como evidência para a existência de uma transição de fase, revelada pelos estudos de NMR, decidimos investigar a possibilidade de detetar esta transição de fase utilizando o Efeito Mössbauer, mediante medidas de seus parâmetros na faixa de temperatura  $100^\circ\text{K} - 300^\circ\text{K}$ .

\* \* \*

### CAPÍTULO III

#### DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Em nossas medidas Mössbauer com  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , adotamos a conhecida disposição: fonte radioativa, absorvedor (amostra em repouso), e detector.

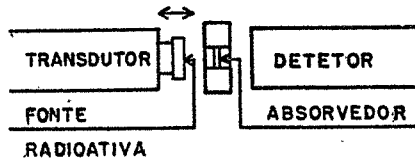


FIG. 1

O arranjo experimental utilizado, fundamentalmente consta do seguinte:

- Sistema de modulação doppler de energia dos raios gama emitidos pela fonte radioativa,
- Sistema de detecção e amplificação da radiação ressonante,
- Sistema de registro da informação,
- Sistema de leitura da informação,
- Sistema de baixas temperaturas.

Na fig. III-2, observamos o diagrama de bloco dos sistemas utilizados em nossas experiências.

O sistema de modulação da energia é constituído por um gerador de função, (MGF-2, ELRON), o qual gera uma função voltagem estabelecendo uma função de velocidade de forma de onda adequada (triangular, dente de serras, etc.) que injetada no transdutor produz o movimento da fonte radioativa.

O gerador de função também gera pulsos que são injetados no circuito de avanço sequencial de endereços do analisador multicanal (MCA, RIDL, Nuclear Chicago, 400 canais); a cada pulso que chega, o endereço do canal, no qual estão sendo acumulados os dados, é incrementado de uma unidade e permanece nesse canal acumulando a informação até que um novo pulso chegue e mude o endereço. Este processo continua até atingir o último endereço da memória, situação em que o multicanal envia ao gerador de função um sinal de saturação (overflow) de endereços, colocando todos os seus contadores na posição inicial e inibindo os pulsos de avanço sequencial, enquanto o transdutor estiver fora do intervalo de velocidade programado.

O sistema de detecção e amplificação da radiação é o sistema convencional, constituído por um detetor proporcional (REUTER STOKES, Cleveland Ohio, U.S.A.), contendo uma mistura gasosa de Kr-CO<sub>2</sub> a pressão de 152cm de Hg., alimentado por uma fonte de alta tensão estabilizada, trabalhando a 2300 V. Acoplados ao detetor, encontra-se um pré-amplificador de baixo ruído formando uma unidade única (Fig. III-2), um amplificador e um monocanal (linear gate). A seleção da radiação correspondente à linha de 14.4 KeV do Fe<sup>57</sup> é realizada com o analisador multica-

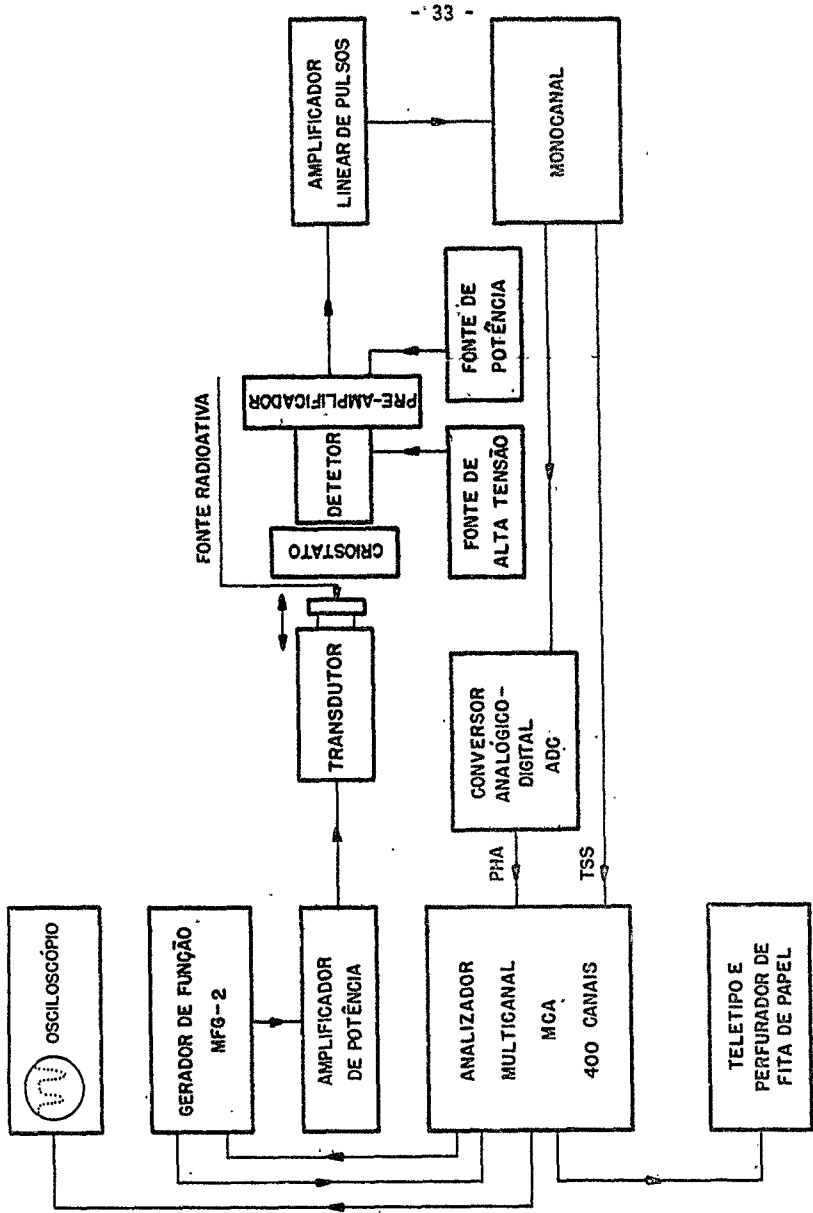


Fig. III-2

nal operando na posição PHA (pulse Height Analysis), mediante o ajuste da janela do monocanal; feito isto, o analisador multicanal opera na posição TSS (Time Sequence Store).

O sistema de registro da informação é constituído pelo MCA, que armazena a informação proveniente do detector após conveniente seleção e amplificação dos pulsos em um dado número de canais, número este determinado "a priori" no MCA. O sincronismo entre o movimento da fonte e o MCA ocorre quando aparece o sinal de saturação de endereços.

O sistema de leitura da informação está constituído por um tele-tipo ASR-33 que fornece uma listagem e fita perfurada dos dados experimentais. O desenvolvimento da experiência é controlado visualmente, através de um osciloscópio.

Na fig. III-3, temos o diagrama de bloco do dispositivo de baixas temperaturas, é constituído pelas seguintes partes:

- Criostato (RICOR MC-3) Fig. III-3.a ,
- Reservatório de nitrogênio líquido, Fig. III-3.b,
- Controlador de temperatura (Elscint MT-3), Fig. III-3.c,
- Bomba primária de vácuo, Fig. III-3.d,
- Reservatório de gelo, Fig. III-3.e .

O reservatório de  $N_2$  líquido tem capacidade para 25 litros, é cheio após a instalação do criostato. O nitrogênio líquido é forçado através do criostato aproveitando a auto-pressão do mesmo, causada por sua

SISTEMA DE BAIXA TEMPERATURA

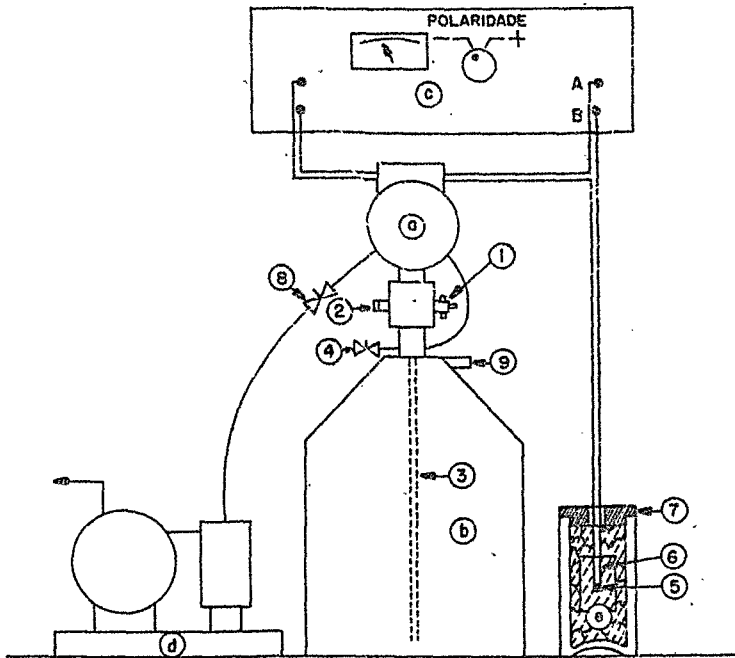


FIG. III-3

pressão de vapor, uma vez fechada a torneira Fig. III-3.1. A pressão no interior do recipiente em descrição é mantida no valor constante de  $0.3 \text{ kg/cm}^2$ , controlada automaticamente pela válvula de segurança Fig. III-3.2.

O nitrogênio líquido é conduzido à serpentina do criostato pelo tubo representado na Fig. III.3.3, abandonando-se através da válvula da água Fig. III-3.4.

O reservatório de gelo, constituído por um frasco de Dewar, é usado para manter a temperatura da ponta fria do termo-par a  $0^\circ\text{C}$ . Nossas experiências foram realizadas com esta temperatura de referência, e para assegurar sua estabilidade, usamos um cilindro de gelo Fig. III-3.6, em cujo eixo localizamos a ponta fria do termopar Fig. III-3.5, e, logo a seguir, rodeamo-lo com pequenas pedras de gelo e o Dewar foi tampado com isopor, Fig. III-3.7.

O controlador de temperatura, pode trabalhar ligado ao criostato na faixa de temperatura  $4^\circ\text{K} \text{ --- } 300^\circ\text{K}$ . Regula-se a temperatura variando a corrente no aquecedor do criostato, que é controlada pela diferença entre a voltagem do aparelho e a voltagem gerada pelo termopar. Esta diferença de voltagem é amplificada de acordo com o ganho pré-estabelecido na calibração do mesmo. Esta diferença de voltagem após amplificação alimenta uma lâmpada, que ativa uma fotocélula, cuja corrente alimenta o aquecedor do criostato, após ser amplificado convenientemente até o limite ajustado na calibração do aparelho.

A voltagem de referência da calibração é pouco influenciada pela variação da temperatura ambiente ou por variação da voltagem na linha de

CRIOSTATO

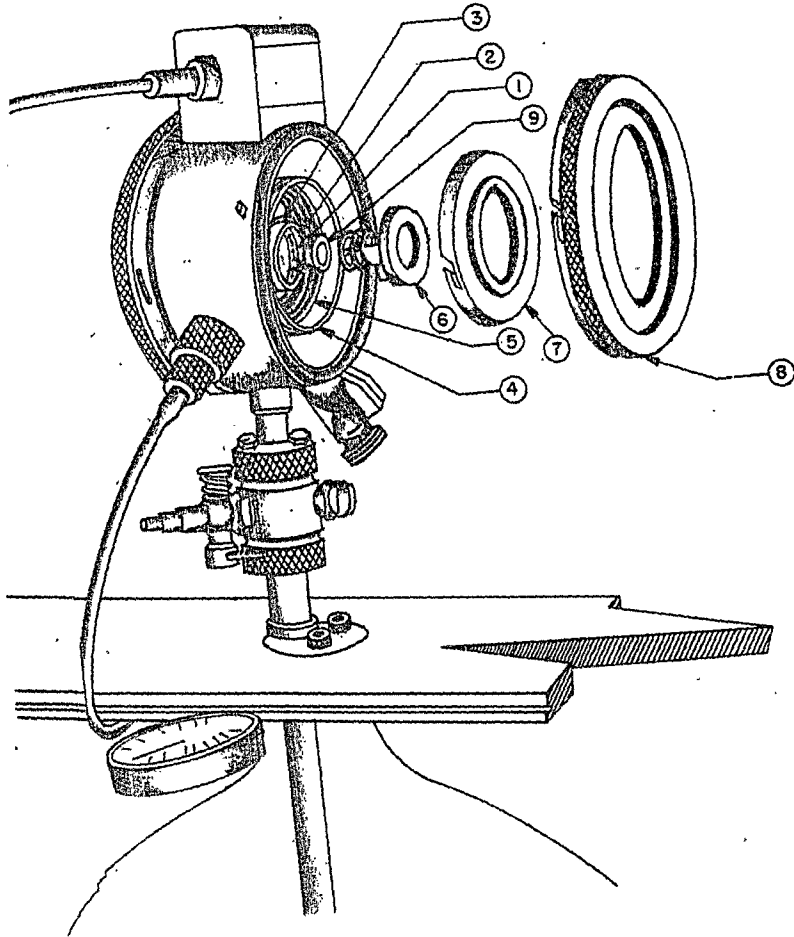


FIG. III-4



alimentação do aparelho: ela é ajustada para qualquer valor, compreendido entre 1 V e 10mV, determinando a variação da temperatura da amostra, de acordo com as necessidades da experiência.

O controlador de temperatura funciona corretamente com polaridade negativa da voltagem gerada por ele, quando a temperatura do criostato é inferior à temperatura de referência (ponta fria do termopar, em nosso caso 273°K). A função reguladora do controlador de temperatura quando a temperatura do criostato é superior à da ponta fria do termopar, fica prejudicada; para restabelecer seu funcionamento normal, deve-se, nesse caso, inverter a polaridade da ligação do termopar ao controlador ou a polaridade do aparelho. A estabilidade do controlador de temperatura é de 0.1°K/dia.

O criostato é ligado com a bomba de vácuo primária rotativa por meio da válvula de agulha Fig. III-3.8. Opera na faixa de temperaturas 80°K — 500°K. O miolo do criostato é constituído por um cilindro de cerâmica Fig. III-4.1, percorrido longitudinalmente pelo aquecedor (resistência de 5,5  $\Omega$  e corrente máxima 2 A). O cilindro de cerâmica se acha coberto por outro cilindro de latão, Fig. III-4.2, que, por sua vez, é percorrido por uma serpentina que conduz o nitrogênio líquido, Fig. III-4.3. Um outro cilindro de latão, Fig. III-4.4, rodeia os anteriores, percorrido também por uma serpentina, Fig. III-4.5, que é continuação da anterior e que termina na válvula de agulha que controla o fluxo de saída do nitrogênio. Cada um dos cilindros descritos acha-se fechado por anéis da mesma liga, Fig. III-4.6 e III-4.7, suportando folhas de Al de 0.006mm, como ilustra a Fig. III-4.8.

#### PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

O fluossilicato ferroso hexahidratado foi preparado nos laboratórios deste Centro, dissolvendo ferro pulverizado em ácido fluossilícico (obtido por ação do ácido fluorídrico sobre quartzo). A solução obtida foi cristalizada sobre ácido sulfúrico em atmosfera de nitrogênio. Formaram-se pequenos cristais cor verde pálido os quais foram finamente pulverizados, em atmosfera inerte; esse pó foi espalhado uniformemente entre duas lâminas circulares de plexiglas, contendo cerca de  $10\text{mg}/\text{cm}^2$  de ferro.

O produto foi fixado no porta-amostras Fig. III-4.9, e imobilizado no miolo do criostato pela mola da tampa, Fig. III-4.6.

Cada medida foi realizada após estabilizar a temperatura do criostato durante um período, em média, de 12 horas, e com uma contagem de  $5 \times 10^3$  pulsos por canal.

Utilizamos em este trabalho, fonte de  $\text{Co}^{57}$  em matriz de Pd. O deslocamento isomérico é medido com relação ao Pd.

\* \* \*

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros obtidos em nossas experiências ao longo de toda a faixa de temperatura investigada (100°K - 300°K) são semelhantes ao apresentado na figura IV-1. A linha cheia é obtida pelo método dos mínimos quadrados, utilizando-se neste procedimento o computador IBM 1620 do CBPF.

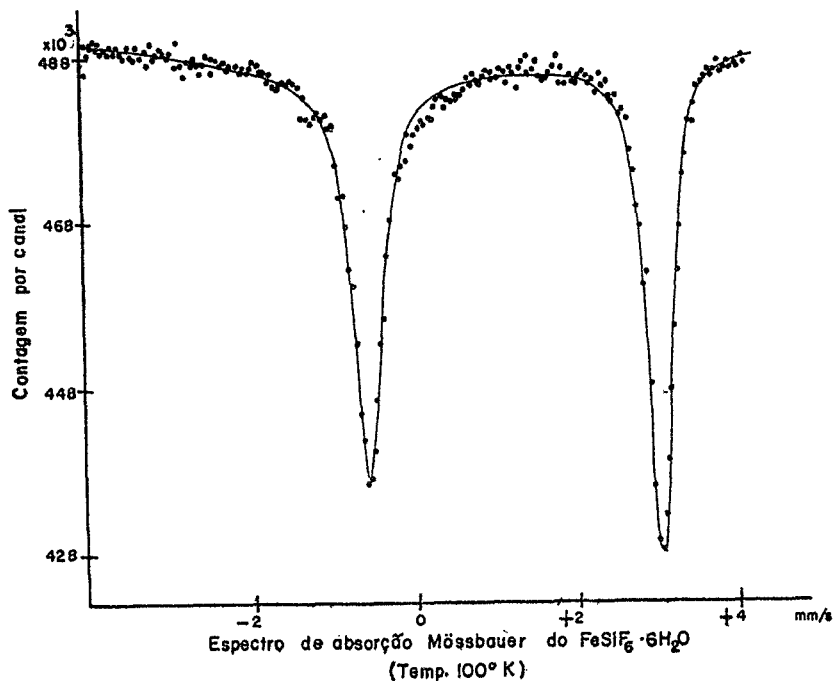


Fig. IV-1

A partir destes espectros obtém-se em função da temperatura, na faixa 100°K—300°K, os valores do desdobramento quadrupolar, da largura de linha, do deslocamento isomérico e da razão das áreas ( $R_A = I_1/I_2$ ) subtendidas pelas duas linhas de ressonância. A largura de linha mencionada se refere ao pico da direita (o outro apresenta comportamento semelhante).

De acordo com os resultados estruturais do fluossilicato ferroso hexa-hidratado mencionados anteriormente, este composto possui simetria inferior à cúbica, pertencendo ao grupo de simetria  $R\bar{3}m$ . Por esta razão, podemos admitir que as duas linhas de ressonância obtidas em nossas experiências têm origem na interação quadrupolar nuclear do  $Fe^{57}$  no estado excitado ( $I=3/2$ ) com o gradiente do campo elétrico originado essencialmente na distorsão trigonal da simetria do composto. Nosso espectro tem as mesmas características do obtido por C.E. Jhonson e colaboradores<sup>26</sup>, que foram os primeiros a estudar o  $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$  pelo Efeito Mössbauer.

Observamos que as duas linhas do espectro estão bem resolvidas apresentando diferentes intensidade de ressonância. Medindo-se a razão de áreas subtendidas pelas duas linhas, é possível obter informação sobre o fator  $f$  relativo ao composto.

#### Estudo da razão das áreas em função da temperatura

As nossas medidas da interação quadrupolar foram feitas com o fluossilicato ferroso hexa-hidratado policristalino. Conseqüentemente somos levados a excluir a possibilidade de uma orientação preferencial do

gradiente de campo, relativamente ao feixe da radiação gama, como a causa responsável pela assimetria observada. Em nosso caso, todas as orientações dos campos são igualmente prováveis, logo a expressão para calcular a razão de áreas, é a expressão [1.2], ou seja

$$R_A = \frac{I_1}{I_2} = \frac{\int_0^\pi (1 + \cos^2 \theta) f(\theta) \sin \theta \, d\theta}{\int_0^\pi \left(\frac{5}{3} - \cos^2 \theta\right) f(\theta) \sin \theta \, d\theta} \quad (4.1)$$

Esta anisotropia do fator  $f$ , conhecida pelo nome de Efeito Goldanskii-Karyagin, é responsável pela assimetria observada nas linhas de ressonância da interação quadrupolar em amostras policristalinas. A assimetria se torna maior quando a temperatura aumenta, provavelmente pelo aumento do espalhamento elétron-fonon a altas temperaturas<sup>16</sup>.

O fator  $f$  para um cristal na aproximação harmônica pode ser escrito da seguinte maneira<sup>1</sup> :

$$f = e^{-\vec{k}^2} \langle \vec{u} \cdot \vec{r}^2 \rangle \quad (4.2)$$

onde  $\vec{r}$  é a amplitude das vibrações nucleares;  $\vec{u}$ , o vetor unitário na direção do feixe dos raios gama incidentes;  $|\vec{k}|$  ( $\approx 1/\lambda$ ) o vetor de onda da radiação incidente.

No caso particular em que uma molécula tenha simetria axial, podemos supor, com boa aproximação, que as coordenadas de vibração do núcleo central coincide com os eixos principais do EFG. Representando por  $\theta$  o ângulo formado entre o feixe de raios incidentes com  $z$ , a dependência de  $f$  no sistema de eixos  $x, y, z$ , tem a seguinte expressão:

$$f(\theta, \phi) = e^{-\{k^2 [ \langle x^2 \rangle \cos^2 \theta + \langle y^2 \rangle \sin^2 \theta ] \sin^2 \theta + \langle z^2 \rangle \cos^2 \theta \}} \quad (4.3)$$

no caso de simetria axial  $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle$ , e representando

$$\langle x^2 \rangle = \langle x_{\perp}^2 \rangle \quad \text{e} \quad \langle z^2 \rangle = \langle x_{\parallel}^2 \rangle$$

determinamos a anisotropia do fator  $f$ , em função do ângulo de incidência,  $\theta$ ,

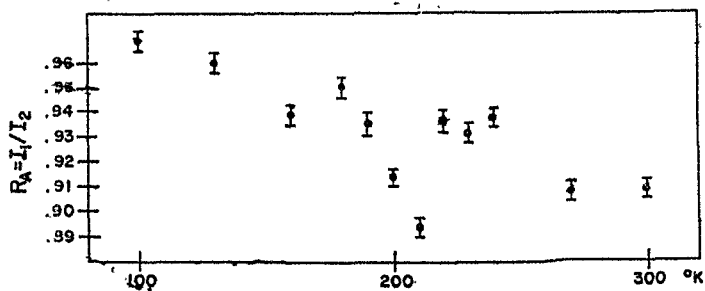
$$f(\theta, \phi) = f(\theta) = e^{-\frac{1}{\lambda^2} \{ \langle x_{\perp}^2 \rangle + [ \langle x_{\parallel}^2 \rangle - \langle x_{\perp}^2 \rangle ] \cos^2 \theta \}} \quad (4.4)$$

de maneira que a razão  $R_A$ , das áreas de absorção, para amostras policristalinas e compostos com simetria axial, pode ser escrita da seguinte maneira:

$$R_A = \frac{\int_0^1 (1 + v^2) \exp(-N v^2) dv}{\int_0^1 \left( \frac{5}{3} - v^2 \right) \exp(-N v^2) dv} \quad (4.5)$$

onde fizemos  $v = \cos \theta$  e  $N = k^2 [ \langle x_{\parallel}^2 \rangle - \langle x_{\perp}^2 \rangle ]$ .

O Efeito Goldanskii-Karyagin normal, daria um aumento de assimetria das linhas do quadrupolo; isto é, diminuição contínua de  $R_A$ , com o aumento da temperatura. Porém, o aspecto notável que observamos em nossas medidas (Fig. IV-2) é que esta assimetria apresenta uma diminui



Razão de áreas das linhas de desdobramento quadrupolar nuclear de  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura. Observa-se descontinuidade em torno dos  $200^{\circ}\text{K}$ .

Fig. IV-2

ção brusca em torno dos 200°K, que pode ser devida a uma transição crítica relacionada com o movimento do íon  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . Excluindo a região de descontinuidade, podemos admitir que temos o Efeito Goldanskii-Karyagin normal.

#### Estudo do desdobramento quadrupolar em função da temperatura

Como já foi dito, a distorção do campo octaédrico sobre o íon ferroso no estado fundamental  $^5D_4$  faz com que o orbital  $d_{z^2}$  seja desdobrado num singlete e num duplete, ocasionando assimetria das cargas que rodeiam o núcleo em estudo, o que se manifesta no espectro Mössbauer pelo aparecimento da interação quadrupolar que, em geral, depende da temperatura e varia de composto para composto<sup>21</sup>.

Considerando que os tempos de transição do elétron entre estes níveis ( $10^{-9}$  —  $10^{-11}$  s) são muito menores que o tempo de precessão do quadrupolo nuclear ( $10^{-7}$  s), podemos usar a estatística de Maxwell-Boltzmann para determinar a população eletrônica dos diferentes níveis à temperatura T. A baixas temperaturas, somente o estado mais baixo será povoado e, através do conhecimento do desdobramento quadrupolar nestas temperaturas, é possível decidir qual dos dois níveis é o de mais baixa energia, seja o singlete ou o duplete. A altas temperaturas, os dois níveis estarão igualmente povoados, ocasionando o desaparecimento da interação quadrupolar.

De acordo com Ingalls<sup>21</sup>, para o íon ferroso no estado de máxima multiplicidade de spin (high-spin), o gradiente de campo elétrico no núcleo é causado pelos elétrons de valência  $3d$  não emparelhados. No íon livre esta contribuição é de  $(4/7) \langle r^3 \rangle_{3d}$  desprezando-se a



interação spin órbita. No cristal este valor é reduzido devido a efeitos de covalência ( $\alpha^2$ ) e de campo cristalino (dependente da temperatura). A componente  $\langle V_{zz} \rangle$  do tensor do gradiente de campo elétrico, então, pode ser expresso:

$$V_{zz} = \frac{4}{7} \langle 1/r^3 \rangle_{3d} \alpha^2 (1-R) F(T) \quad (4.6)$$

onde  $(1-R)$  é um fator de polarização das camadas internas (fator de Sternheimer) e  $F(T)$  é uma função contendo todos os termos dependentes da temperatura. Para o caso do orbital no estado fundamental singlete:

$$F(T) = \frac{1 - e^{-\Delta/KT}}{1 + 2 e^{-\Delta/KT}} \quad (4.7)$$

onde  $\Delta$  é o desdobramento entre os orbitais singlete e duplete. Quando o orbital no estado fundamental é duplete, então

$$F(T) = \frac{e^{-\Delta/KT} - 1}{2 + e^{-\Delta/KT}} \quad (4.8)$$

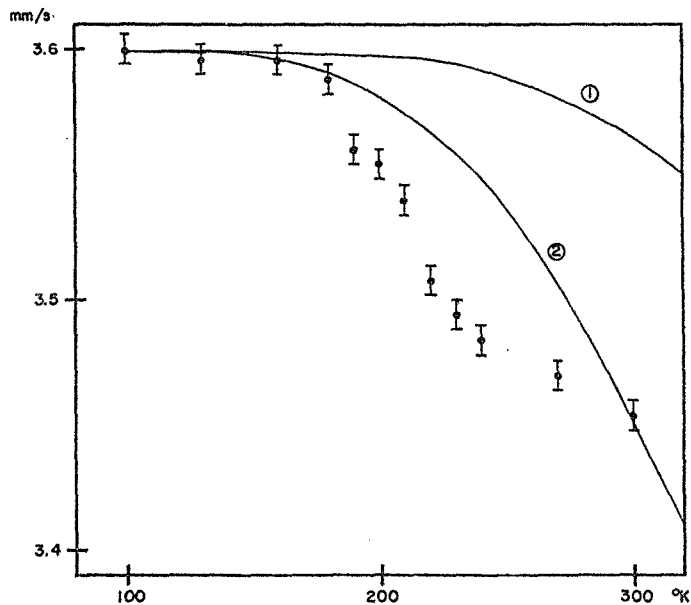
Usando estas funções da dependência da interação quadrupolar com a temperatura, Ingalls<sup>21</sup> conseguiu descrever o comportamento de vários compostos ferrosos, em bom acordo com a experiência, inclusive com os dados experimentais do fluossilicato ferroso hexa-hidratado, medidos nas temperaturas de 4°K, 77°K, 90°K e 290°K por C. E. Johnson e colaboradores<sup>26</sup>. Ingalls<sup>21</sup> estimou a partir destes resultados que  $\Delta =$

$760\text{cm}^{-1}$ , em bom acordo com o valor deduzido por Eicher<sup>27</sup> ( $\Delta = 730\text{cm}^{-1}$ ), porém diferindo bastante daquele calculado por Palumbo<sup>25</sup> dos dados de suscetibilidade magnética,  $\Delta = 1200\text{cm}^{-1}$ .

Nossos dados da interação quadrupolar do  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , em função da temperatura, estão representados na figura IV-3 juntamente com as curvas teóricas calculadas da equação (4.7) com valores de  $\Delta$ , estimados por Ingalls e Palumbo.

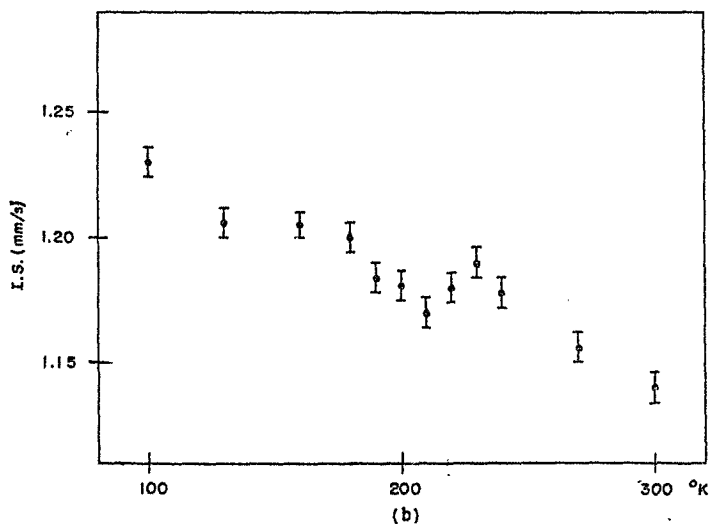
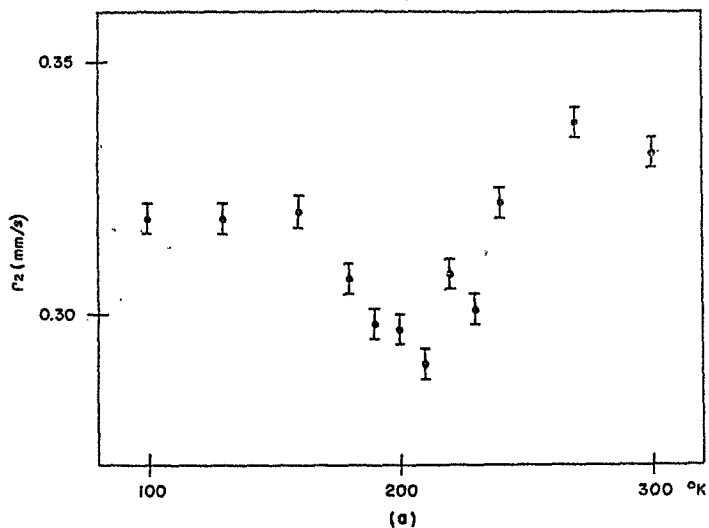
A figura IV-3 mostra que, apesar do tratamento de Ingalls descrever corretamente a variação da interação quadrupolar a baixas temperaturas e à temperatura ambiente, um desvio notável ocorre na região de temperaturas intermediárias,

A contribuição do movimento dos íons no fluossilicato ferroso para o gradiente de campo elétrico pode ser explicado nos moldes da interpretação proposta para o caso das hexaminas de ferro (II). Em temperaturas abaixo da transição, temos que considerar uma contribuição ao gradiente de campo elétrico, originado pela assimetria das ligações hidrogênicas com o octaedro  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ , as quais, como foi mencionado, não são equivalentes neste composto. Em temperaturas acima da de transição, quando a frequência de rotação do octaedro é mais rápida que a frequência associada ao nível nuclear excitado do  $\text{Fe}^{57}$  ( $10^{-7}\text{s}$ ), esta contribuição desaparece, e a única contribuição ao EFG provém da distorção trigonal do campo cristalino. Uma forma equivalente de descrever este fenômeno é considerar que, em temperaturas acima da temperatura crítica, a frequência de salto dos prótons é maior que a frequência associada ao ní



Desdobramento quadrupolar nuclear do  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura. As linhas cheias são obtidas com o teor de Ingalls para valores de  $\Delta = 1200 \text{ cm}^{-1}$  (Palumbo, linha ①) e  $\Delta = 760 \text{ cm}^{-1}$  (Ingalls, linha ②).

Fig. IV-3



Largura de linha (a) e deslocamento isomérico (b) em função da temperatura do  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Observa-se descontinuidade em torno dos  $200^\circ\text{K}$ .

Fig. IV-4

vel Mössbauer é a única contribuição ao EFG provém do campo cristalino. A baixas temperaturas, os prótons permanecem "congelados" numa ou noutra posição da rede, de tal forma que a contribuição para o EFG tem origem numa assimetria adicional em torno do íon  $Fe^{+2}$ .

É interessante notar que a variação da largura da linha  $\Gamma_2$  e do deslocamento isomérico com a temperatura também apresentam anomalia na região vizinha de  $200^\circ K$ . Isto mostramos na figura IV-4.a e IV-4.b.

#### CONCLUSÕES

O estudo dos parâmetros do espectro Mössbauer do fluossilicato ferroso hexa-hidratado em função da temperatura revela que:

a.- O comportamento da fator  $f$ , inferido através da razão de áreas, apresenta variação brusca na região de temperatura vizinha de  $200^\circ K$ . Excluída esta região de temperatura, tem-se, aparentemente um Efeito Goldanskii-Karyagin normal. Chega-se a conclusão que os movimentos moleculares deste composto sofrem alteração brusca na região dos  $200^\circ K$ .

b.- A variação da interação quadrupolar com a temperatura apresenta desvio notável de uma descrição por diferenças de população de Boltzmann dos níveis eletrônicos. Fora desta região o modelo de Ingalls é aplicável.

c.- Os resultados obtidos no presente trabalho, ainda que concordantes com as evidências fornecidas pela ressonância nuclear magnética para existência de movimentos moleculares, envolvendo transição crí-

tica no  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , devem ser considerados como preliminares. Seria indispensável um estudo detalhado por espectroscopia Mössbauer, utilizando monocristais deste composto, a fim de obter espectros mais definidos e poder, deste modo, decidir definitivamente a existência de tal transição.

\* \* \*

REFERÊNCIAS

- 1.- V. I. Goldanskii, R. H. Herber, "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", Academic Press, (1968). 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); ver também Phys. Letters 3,344(1963).
- 2.- L. Asch, J. P. Adloff, J. M. Friedt and J. Danon, Chem. Phys. Letters 5,105(1970).
- 3.- R. A. Srykan, K. I. Tyrta, V. I. Goldanskii, A. M. Kaplan, N. A. Bolkienay, E. N. Suroikuna, Theor Exp. Chimia, 3,173(1970).
- 4.- G. Rangarajan and J. Ramakrishna, J. Chem. Phys., 51,5290(1960).
- 5.- R. W. Wood, "Physical Optics", Macmillan, New York, 1934, 3a. ed.
- 6.- W. Kuhn, Phil. Mag., 8,625(1929).
- 7.- P. B. Moom, Proc. Phys. Societ, A64,77(1951).
- 8.- K. G. Malmfors in K. Sieghahn (ed), "Beta and Gamma-Ray Spectroscopy", North-Holland, Amsterdam, 1955, Chap. XVIII(II).
- 9.- R. L. Mössbauer, Z. Physik, 151,124(1958); Naturwissenschaften, 45538 (1958).
- 10.- W. E. Lamb, Phys. Rev., 55,190(1939).
- 11.- H. Frauenfelder, "The Mössbauer Effect", W. A. Benjamin, Inc. NY. 1962.
- 12.- J. Danon, "Lectures on the Mössbauer Effect", Gordon and Breach 1968.

- 13.- G. K. Wertheim, Mössbauer Effect, Principles and Applications, Academic Press, 1968.
- 14.- A. Abragam, L'Effect Mössbauer, Gordon and Breach, 1964. Harry J. Lipkin, Ann. Phys. 9,332-339(1960); *ibid.* 18,182(1962).
- 15.- R. M. Sternheimer and H. M. Foley, Phys. Rev. 92,1460(1963); R. M. Sternheimer, Phys. Rev. 96,951(1954); 105,158(1957); A. J. Freenan, and R. E. Watson, Phys. Rev. 131,2566(1963).
- 16.- N. Malathi and S. P. Puri, Chem. Phys. Letters 10,154(1971).
- 17.- B. D. Josephson, Phys. Rev. Letters 4,341(1960).
- 18.- Wyckoff, R. W. G. (1960) Crystal Structures, Chapter X, New York, Interscience; Hassel, O. (1927), Z. Phys. Chem. 126,118; Hassel, O. & Salvesen, J. R. (1927), Z. Phys. Chem. 128,345.
- 19.- W. C. Hamilton, Acta Cryst. 15,353(1962).
- 20.- Nicole Krauzman, Tese, A la Faculte des Sciences de Paris, 1968.
- 21.- R. Ingalls, Phys. Rev. 133,A787(1964).
- 22.- G. Agnetta, T. Garofano, M. B. Palma Vittorelli and M. V. Palma, Phil. Mag. 7,495(1962).
- 23.- L. C. Jackson, Phil. Mag. 4,269(1959).
- 24.- T. Ohtsuka, J. Phys. Soc. Japan 14,1245(1959).
- 25.- D. Palumbo, Nuovo Cimento, VIII,274(1958).



26.- C. E. Johnson, W. Marshall, G. J. Perlow, Phys. Rev. 126,4,1503(1962).

27.- H. Eicher, Z. Physik 171,582(1963).

28.- Pryce, M. H. L., Lezioni di Varenna, in Suppl. Nuovo Cim. 6,817(1957).

\* \* \*

I N D I C E

|                          | PAGINA |
|--------------------------|--------|
| AGRADECIMENTOS . . . . . | i      |
| RESUMO . . . . .         | ii     |
| INTRODUÇÃO . . . . .     | 1      |

CAPÍTULO I

|   |    |
|---|----|
| CAPTURA RESSONANTE DE FOTONS E O EFEITO MOSSBAUER . . . . . | 3  |
| PARAMETROS DO EFEITO MOSSBAUER                              |    |
| FATOR f . . . . .   | 10 |
| INTERAÇÕES HIPERFINAS . . . . .                             | 12 |
| <u>Deslocamento Isomérico</u>                               |    |
| Origem eletrônica . . . . .                                 | 12 |
| Origem térmica . . . . .                                    | 15 |
| <u>Interação Quadrupolar Nuclear</u> . . . . .              | 17 |
| Intensidade das linhas de Interação Quadrupolar . . . . .   | 20 |
| <u>Interação Hiperfina Magnética</u> . . . . .              | 21 |

CAPÍTULO II

|  |    |
|--|----|
| DADOS ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICOS DO $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . . . . . | 23 |
|--|----|

CAPÍTULO III

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| DISPOSITIVO EXPERIMENTAL . . . . . | 31 |
| PREPARAÇÃO DA AMOSTRA . . . . .    | 39 |

CAPÍTULO IV

|  |    |
|--|----|
| RESULTADOS E DISCUSSÃO                                       |    |
| Estudo da razão das áreas em função da temperatura . . . . . | 41 |

|   |    |
|---|----|
| Estudo do Desdobramento Quadrupolar em função da temperatura. . . . . | 44 |
| CONCLUSÕES . . . . .  | 47 |
| REFERÊNCIAS . . . . .   | 52 |

\* \* \*

ERRATA

| <u>Pág.</u> | <u>Linha</u> | <u>Onde se lê</u>   | <u>Leia-se</u>  |
|-------------|--------------|---|---|
| 1           | 9            | transformação   | transição   |
| 1           | 22           | transformação   | transição   |
| 3           | 6            | atômicas  | atômicos  |
| 6           | 3            | ótica   | ópticas   |
| 10          | 10           | rede  | linha   |
| 10          | 20           | $\dots \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1}$  | $\dots \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1}$  |
| 14          | 4            | $\psi(0)$   | $ \psi(0) ^2$   |
| 15          | 7            | eletrom   | eletrons  |
| 19          | 4            | dois  | três  |
| 19          | 8            | d ou f não são ...  | d não são ...   |
| 38          | 11           | contralador   | controlador   |
| 42          | 6            | Esta  | A   |
| 42          | 13           | $-\vec{k}^2 \langle \vec{u} \cdot \vec{r}^2 \rangle$<br>f = e   | $-\vec{k}^2 \langle (\vec{u} \cdot \vec{r})^2 \rangle$<br>f = e   |
| 42          | 15           | $ \vec{k} $ ( $\approx 1/\lambda$ ) o vetor de on-  | $ \vec{k} $ ( $= 2\pi/\lambda$ ) o número de on-  |
| 43          | 1            | $f(\theta, \phi) = e^{-\{k^2[\langle x^2 \rangle \cos^2 \theta + \langle y^2 \rangle \sin^2 \theta] \sin^2 \theta + \langle z^2 \rangle \cos^2 \theta\}}$ | $f(\theta, \phi) = e^{-\{k^2[\langle x^2 \rangle \cos^2 \phi + \langle y^2 \rangle \sin^2 \phi] \sin^2 \theta + \langle z^2 \rangle \cos^2 \theta\}}$ |
| 45          | 25           | $\langle r^3 \rangle$   | $\langle r^{-3} \rangle$  |
| 46          | 5            | $\nu_{zz} = \frac{4}{7} \dots$  | $\langle \nu_{zz} \rangle = \frac{4}{7} \dots$  |
| 50          | 1            | Mössbauer $\bar{e}$   | Mössbauer e   |
| 25          | 1            | $(0,875 \pm 0,023)A^\circ$  | $(1,0857 \pm 0,023)A^\circ$   |