

CARLTON A. TAFT
TESE DE DOUTORADO



95821

ESTUDOS POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DOS EFEITOS DA ESTRUTURA
E COVALÊNCIA NAS INTERAÇÕES HIPERFINAS DOS COMPOSTOS $AFeO_2$ E
 $BFeS_2$ (A = Na, Cu, Ag, B = K, Rb, Cs, Na)

Rio de Janeiro
-1975-

537.5352
T124

T71
T124

TESE 06/75

ESTUDOS POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DOS EFEITOS DA ESTRUTURA
E COVALENCIA NAS INTERAÇÕES HIPERFINAS DOS COMPOSTOS $AFeO_2$ E
 $BFeS_2$ (A = Na, Cu, Ag, B = K, Rb, Cs, Na)

TESE DE DOUTORADO

defendida por

CARLTON A. TAFT

no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Orientador: Prof. Jacques Abulafia Danon

em 28 de novembro de 1975

perante a banca integrada pelos senhores professores

Jacques Abulafia Danon
Prof. Titular do C.B.P.F.

Alfredo Marques de Oliveira
Prof. Titular do C.B.P.F.

Fernando de Souza Barros
Prof. Titular do Inst. de Física da U.F.R.J.

P. James Viccaro
Prof. Visitante do Inst. de Física da U.F.R.G.S.

Roberto Moreira de Araujo
Prof. Adjunto do C.B.P.F.

AGRADECIMENTOS

A Organização dos Estados Americanos e a Universidade de Panamá pela bolsa de estudos e assistências recebidas e ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas por ter-me acolhido em seu ambiente de pesquisa.

Ao Professor Jacques Danon pela orientação e assistência direta neste trabalho e pela acolhida no Laboratório de Física Molecular e Estado Sólido do CBPF.

Ao Dr. D. Raj pela orientação e colaboração direta durante sua permanência no CBPF.

Ao Prof. H. Saitovitch pela colaboração direta no estudo dos perovskitas.

Ao Dr. R. D. Shannon do Laboratorio Du Pont de Nemours and Company , Wilmington, Delaware pela doação de várias amostras.

Aos Drs. F. Wagner, U. Wagner, F. S. Barros, A. A. Gomes e Ney Vugman pelas valiosas discussões.

Aos Professores A. Marques(CBPF), A. Giachetti, A. Valeiras(OEA), R. B. da Costa(CLAF), A. Soler(U. de Panamá), H. Fraunfelder(U. de Illinois), B. Maffeo(PUC) pelas contribuições a minha formação científica.

A Henrique Duarte da Fonseca pela sua assistência no laboratório de baixas temperaturas.

A Luiz A. Reis pela ajuda no computador.

Por fim, quero agradecer a todas as pessoas com quem pude aprender e que contribuíram direta ou indiretamente à realização deste trabalho .

R E S U M O

No presente trabalho foram sintetizadas e investigadas por espectroscopia Mössbauer as series de compostos de fórmula gerais $AFeO_2$ e $BFeS_2$ ($A = Na, Cu, Ag, B = K, Rb, Cs, Na$).

Os espectros foram registrados em amplo intervalo de temperatura ($4.2^0 - 300^0$ K) e transições magnéticas foram observadas, determinando-se as temperaturas correspondentes pela variação do campo hiperfino.

Para alguns compostos foi possível obter monocristais e determinar com os mesmos o sinal do gradiente de campo elétrico.

Foram realizados cálculos sistemáticos do gradiente de campo elétrico para estes compostos e para os do tipo perovskita $(Pb_{1-x} - Ba_x)ZrO_3$, cuja parte experimental foi determinada pela técnica de correlação angular perturbada. Os cálculos foram feitos levando em conta os efeitos de covalência, os parâmetros de rede cristalina e as contribuições dipolares.

Observamos que os cálculos podem ser usados para investigar a precisão dos parâmetros cristalinos e que as contribuições dipolares dos ions de oxigênio são dominantes nos compostos de tipo $AFeO_2$.

Para os compostos do tipo $BFeS_2$ foram encontradas diferenças notáveis nas temperaturas de transição magnética. Estas temperaturas de transição, os valores de deslocamento isomérico da interação quadrupolar e magnéti-

ca sugerem forte influencia de covalência nas interações hiperfinas. Correlacionamos estes parâmetros hiperfinos com diversos modelos de covalência. Destas correlações foi possível estimar ordem de grandeza dos campos magnéticos hiperfinos em acordo razoável com os valores experimentais .

Concluimos assim com base neste trabalho, que nos casos em que a simetria é favorável , é possível usar modelos simples e acessíveis para avaliar os efeitos de covalência e estrutura nas interações hiperfinas medidas por Espectroscopia Mössbauer e por outras técnicas experimentais.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - REVISÃO EM ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

I-1	Introdução -----	2
I-2	Espectroscopia Mössbauer -----	4
I-3	Fator de Debye-Waller -----	4
I-4	Isótopos Mössbauer -----	6
I-5	Parâmetros de um espectro Mössbauer -----	7
I-6	Interações hiperfinas -----	13
I-7	Interações eletrostáticas -----	14
I-8	Deslocamento Isomérico -----	16
I-9	Interação quadrupolar -----	23
I-10	Interação magnética -----	32
I-11	Interação magnética e elétrica combinadas -----	37

CAPÍTULO II INSTRUMENTAÇÃO MÖSSBAUER E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

II-1	Introdução -----	41
II-2	Espectrômetro Mössbauer -----	41
II-3	Absorvedor Mössbauer -----	44
II-4	Ajuste dos espectros -----	45
II-5	Criostatos -----	47
II-6	Preparação das amostras -----	49

CAPÍTULO III - APLICAÇÕES QUÍMICAS DA ESPECTROSCOPIA

MÖSSBAUER

III-1	Generalidades -----	52
III-2	Conceito de eletronegatividade -----	54
III-3	Escalas de eletronegatividades -----	58
III-4	Aplicações da eletronegatividade -----	59
III-5	Modêlo de Ferreira -----	60

CAPÍTULO IV - CÁLCULOS DO TENSOR DE GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO

NOS COMPOSTOS $AFeO_2$ e $(Pb_x - Ba_{1-x})ZrO_3$
(A = Na, Cu, Ag, x \geq .33)

IV-1	Cálculos de Modêlo Pontual em $\alpha - NaFeO_2$ -----	66
IV-2	Resultados e discussões -----	72
IV-3	Contribuições dipolares ao tensor(EFG) no $\alpha-NaFeO_2$: Corre - iações com parâmetros de raios-X -----	75
IV-4	Procedimento para os cálculos -----	77
IV-5	Discussão -----	84
IV-6	Contribuições dipolares ao tensor (EFG) no $CuFeO_2$ -----	88
IV-7	Cálculos do (EFG) -----	89
IV-8	Contribuições dipolares ao (EFG) no $AgFeO_2$ -----	94
IV-9	Cálculos de interação quadrupolar elétrica nos compostos $(Pb_{.90} - Ba_{.10})ZrO_3$ e $(Pb_{.92} - Ba_{.08})ZrO_3$ -----	97

CAPÍTULO V - ESTUDOS POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DOS EFEITOS
DA ESTRUTURA E LIGAÇÃO QUÍMICA NAS INTERAÇÕES HI-
PERFINAS NOS COMPOSTOS $AFeO_2$ ($A = Na, Cu, Ag$)

V-1	Introdução -----	103
V-2	Parte experimental -----	103
V-3	Análises dos resultados experimentais -----	104
V-4	Análises das interações hiperfinas em termos da estrutura e da covalência -----	112

CAPÍTULO VI ESTUDOS POR ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER DOS EFEITOS
DE COVALÊNCIA NAS INTERAÇÕES HIPERFINAS NOS AL-
CALI-DITHIOFERRATOS ($KFeS_2, RbFeS_2, CsFeS_2$ e
 $NaFeS_2$)

VI-1	Introdução -----	120
VI-2	Parte experimental -----	121
VI-3	Análises dos espectros -----	121
VI-4	Transições magnéticas nos alcali-ditioferratos -----	127
VI-5	Estrutura cristalina dos alcali-ditioferratos -----	132
VI-6	Cálculos de gradiente de campo elétrico e densidades de elé - trons 4s -----	137
VI-7	Algumas correlações de caráter iônico e cálculos de cargas e- fetivas baseados em diferenças de eletronegatividades para $KFeS_2$ -----	145
VI-8	Análises da ordem de grandeza dos campos magnéticos medidos--	149
	REFERENCIAS -----	155

CAPITULO I

REVISÃO EM ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

I.1 INTRODUÇÃO

A espectroscopia Mössbauer desenvolvida nos últimos quinze anos baseia-se no fenômeno da emissão e absorção sem recuo da radiação gama¹⁻⁶. Seu alto poder de resolução permite estudar as estruturas hiperfinas dos níveis nucleares envolvidos na emissão de raio gama Mossbauer, as quais dependem da simetria e do estado de carga do átomo em questão¹.

As larguras de linha do espectro Mössbauer são pequenas em comparação com as larguras características das energias de interação do núcleo com os elétrons de seu ambiente imediato, tais como as que se originam no acoplamento do momento de quadrupolo nuclear elétrico com o gradiente de campo cristalino ou na interação do momento nuclear magnético com campos magnéticos. Estas pequenas larguras de linha permitem estudar com bastante precisão estas interações hiperfinas nos compostos químicos e nos sólidos em geral.

O estudo sistemático das interações hiperfinas tem possibilitado uma melhor compreensão das estruturas eletrônicas, cristalinas e magnéticas de compostos inorgânicos. O uso sistemático da espectroscopia Mössbauer tem permitido a acumulação de valiosas informações experimentais sobre as quais se baseiam cálculos teóricos das referidas estruturas.

Na maioria destes cálculos tem se enfatizado a importância e complexidade dos efeitos de covalência: transferência e deformação de cargas elétricas na rede cristalina. As interações hiperfinas medidas em compostos

covalentes frequentemente indicam diferenças notáveis com os valores esperados teoricamente. Existem atualmente poucos modelos que permitem uma fácil interpretação dos valores experimentais de interações hiperfinas em compostos covalentes³⁻⁷.

As diferentes interpretações sobre os possíveis mecanismos e efeitos da covalência nas interações hiperfinas foram uma das motivações básicas do presente trabalho. Nosso objetivo foi de preparar e medir as interações hiperfinas (deslocamento isomérico, gradiente do campo elétrico e interação magnética) em várias séries de compostos isoestruturais e procurar interpretá-las em termos de estrutura e covalência.

Foram escolhidos compostos nos quais a estrutura eletrônica e molecular não é demasiadamente complexa, de modo que fosse possível a aplicação de modelos teóricos existentes.

I.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer baseia-se na emissão e absorção de raios gama que correspondem a transição entre o primeiro estado nuclear excitado e o estado fundamental.

Para que esta emissão e absorção se realize sem recuo, que é a condição essencial para que possa haver a captura ressonante da radiação gama, os núcleos em questão devem estar embebidos em fase sólida.

I.3 FATOR DE DEBYE-WALLER

Devem ser analisados tres casos nos processos de emissão e absorção de raios gama por núcleos(átomos) presos numa rede cristalina.

- a) Se a energia de recuo do átomo for maior que a sua energia de ligação química, o átomo será arrancado de sua posição na rede. Nestas condições não poderá haver captura ressonante por Efeito Mossbauer.

- b) Se a energia de recuo do átomo livre é grande comparada com a energia característica de vibração da rede (energia dos fonons), mas menor que a energia de ligação, o átomo permanecerá em seu lugar na rede e dissipará esta energia aquecendo-a.

- c) Se a energia de recuo \bar{E} é menor do que a energia de fonon, nenhuma energia \bar{E} cedida aos osciladores da rede, não havendo, portanto, mudanças de estado em nenhum destes osciladores. Este tipo particular de transição é chamado "transição sem recuo" e estas transições representam o que chamamos de Efeito Mossbauer.

A probabilidade f de que haja emissão sem que haja mudança no estado da rede é chamada de fator Debye-Waller ou simplesmente fator f e está calculada para diferentes modelos de sólidos varios^{1-6,8-10}.

Usando-se o modelo de Debye para uma rede monoatômica de átomos idênticos², na aproximação de $T \ll \theta$

$$f = \exp - E_0^2 / 2Mc^2 k\theta \left(3/2 + \pi^2 T^2 / \theta^2 \right) \quad (I-1)$$

A condição para o aparecimento de um grande número de transições sem recuo é que a energia de recuo ($R = E_\gamma^2 / 2Mc^2$), $R \ll k\theta$. Esta condição impõe um limite superior de $E_\gamma \sim 150$ Kev para energias de transição apropriadas para a absorção Mossbauer.

Da equação (I-1) vemos que f é maior para uma menor energia de recuo (menor energia de radiação, E_0 , e maior massa de núcleo M), menor energia térmica (mais baixa temperatura, T) e ligação mais forte do núcleo na rede (maior temperatura de Debye, θ).

Outra expressão para o fator f muito usada nas análises mais qualitativas é obtida usando o modelo dos osciladores harmônicos para representar o sólido :

$$f = \exp (- \langle x^2 \rangle / \lambda^2) \quad (I-2)$$

onde x é amplitude de vibração do núcleo e λ é o comprimento de onda da radiação emitida ou absorvida pelo núcleo ($\lambda = \lambda/2\pi$) .

I-4 ISÓTOPOS MOSSBAUER

Existem aproximadamente 100 núclídios nos quais o efeito é observado e há possibilidades deste número aumentar. As discussões nos capítulos seguintes referem-se ao Fe^{57} o mais usado de todos os núclídios Mossbauer. O isótopo Fe^{57} tem todas as propriedades de um bom isótopo Mossbauer tais como baixa energia da radiação gama, larguras de linhas convenientes, vida longa do núcleo parente (Co^{57}), grande fator f ainda a temperaturas altas pequeno coeficiente de conversão interna, grande seção de choque de ressonância, etc. Tendo o estado excitado spin 3/2 e o estado fundamental spin 1/2, as interações quadrupolares e magnéticas não são complicadas.

O esquema de decaimento é mostrado na Fig. I-1 e os parâmetros importantes na Tabela I-1. Esta fonte consiste de Co^{57} que por processos K-captura, decai para o Fe^{57} . O nível 14.4 KeV é usado nos experimentos Mössbauer.

I-5 PARÂMETROS DE UM ESPECTRO MÖSSBAUER

Um gráfico de transmissão, intensidade de raios gama versus velocidade Doppler é conhecido como espectro Mossbauer. No Efeito Mössbauer usamos velocidade Doppler para variar a energia de radiação e varrer a região de ressonância. Os parâmetros importantes de um espectro Mössbauer são : a) posição de linha b) largura de linha c) intensidade de linha d) forma de linha .

a) Deslocamentos ou posição da linha é de máximo interesse e corresponde a diferença de energia entre os níveis da fonte e absorvedor. O espectro Mossbauer pode ser de uma, duas, seis linhas ou de natureza complexa de acordo com o deslocamento ou desdobramento dos níveis nucleares. Essas divisões causadas por interações hiperfinas, são extremamente importantes para investigações de propriedades do estado sólido.

A presença de diferentes linhas também pode ser atribuída a diferentes estados de valência ou a sítios inequivalentes. Das posições

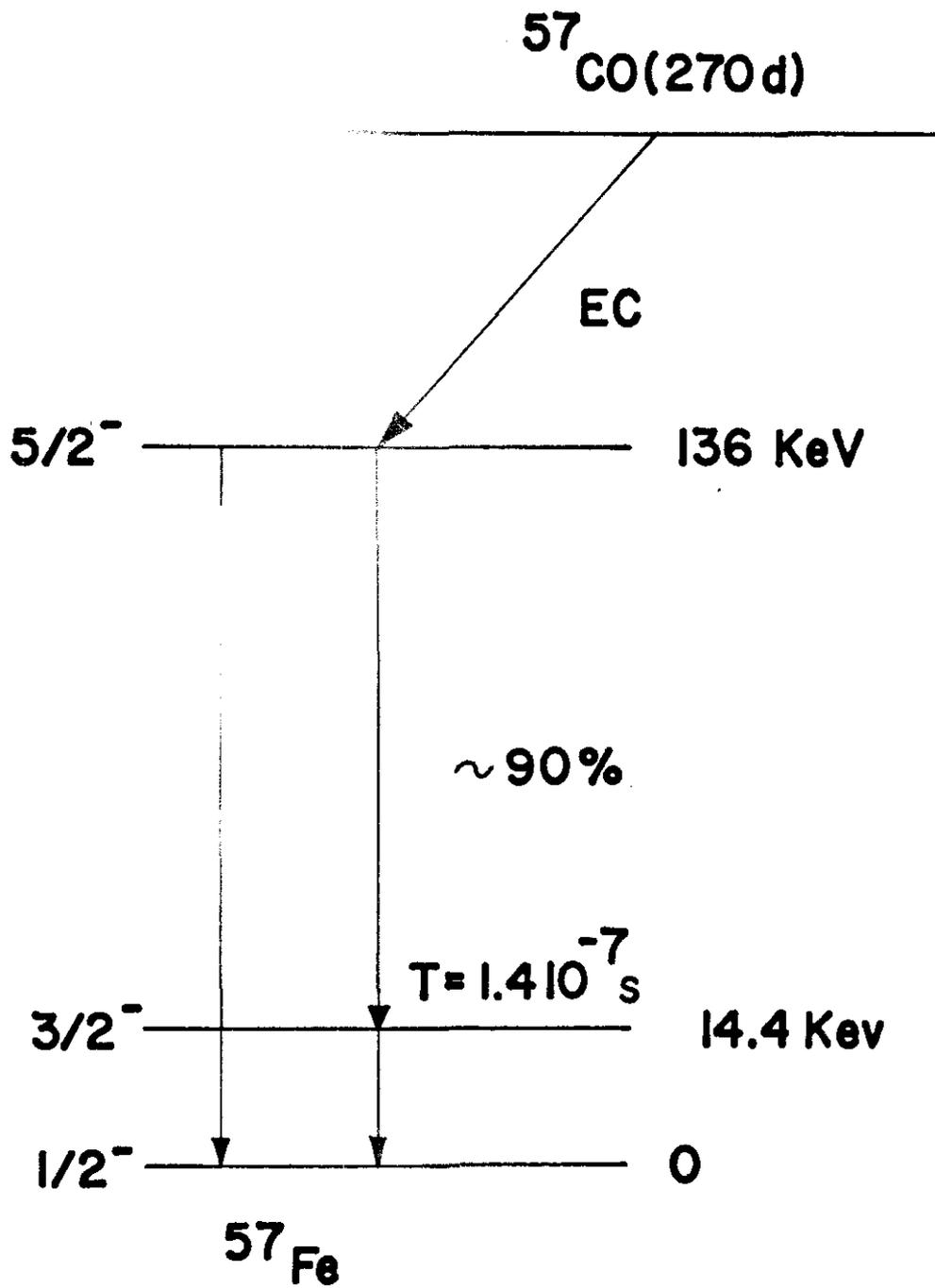


FIG. I-1 Esquema de decaimento do Co^{57}

TABELA I-1

Parâmetros do Fe⁵⁷ (Raio 14.4 Kev)

PROPRIEDADES MEDIDAS

Meia vida do estado excitado	9,77x10 ⁻⁸	seg
Coefficiente de conversão interna total	9,00	
Abundância isotópica natural, IA	2.19%	
Spin e paridade do estado fundamental, I _f	1/2 ⁻	
Spin e paridade do estado excitado, I _e	3/2 ⁻	
Momento magnético do estado fundamental, μ _f	+ 0,09024	nm
Momento magnético do estado excitado, μ _e	- 0,15470	nm
Momento do quadrupolo do estado fundamental Q _f	0,0	
Momento do quadrupolo do estado excitado Q _e	0,286	
Seção de choque de Ressonância Máxima	2,38x10 ⁻¹⁸	cm ²
Seção de choque de espalhamento atômico	5,5x10 ⁻²¹	cm ²

PARÂMETROS DERIVADOS

Largura da linha natural	0,095	mm/s
Largura observável	0,19427	mm/s
Energia de recuo	1,9567x10 ⁻³	cm
Seção de choque de ressonância	2,3554x10 ⁻¹⁸	cm ²
Temperatura de Debye, θ	420 ^o	K
Fração livre de recuo, f com θ = 420 ^o K	f(90 ^o K) = 0.92	
	f(300 ^o K) = 0.79	

das linhas podemos obter os parâmetros Mössbauer: Deslocamento Isomérico, Desdobramento Quadrupolar, Desdobramento Zeeman, etc.

c) A beleza do Efeito Mössbauer consiste no fato de tornar disponível uma radiação eletromagnética com uma energia bem definida. Uma largura de linha fracional de uma parte em 10^{15} pode ser ultimamente disponível. É esta resolução única a qual permite medidas de pequenas mudanças nas posições das ressonâncias causadas pelas interações hiperfinas entre o núcleo e os elétrons. No caso ideal a linha Mössbauer deveria ter uma largura de linha natural dado por o princípio de incerteza o qual acontece raramente já que varias fontes alteram as larguras de linha.

As fontes de alargamento de linha podem ser as seguintes

i) efeitos experimentais

ii) efeitos fundamentais (Estado Sólido)

i) Efeitos experimentais incluem vibrações externas, efeito de ângulo sólido finito, resolução de velocidade e espessura finita da fonte e do absorvedor.

ii) Os efeitos de estado sólido são extremamente importantes, dando informações microscópicas sobre o sólido: 1) estruturas hiperfinas parcialmente relaxadas (processos de "spin-flip"), super-paramagnetismo, flutuações próximas a temperatura dos cristais e fenômenos de relaxação paramagnética.

2) associação de fontes Mossbauer ou absorvedores com varios tipos de defeitos 3) movimento atômico devido a difusão e movimento Browniano dos átomos ou moléculas .

c) Quando a energia da radiação está na região de ressonância temos um decrêscimo na taxa de contagem do detetor. O espectro de energia da linha de emissão das "transições sem recuo", que incidem sobre o absorvedor é dado por :

$$I(E;v) = \text{const.} \frac{1}{(E - E_0 - E_0 v/c)^2 + \Gamma^2/4} \quad (\text{I-3})$$

onde E_0 é a energia de ressonância e $E_0 v/c$ é o deslocamento da linha de emissão devido ao Efeito Doppler, associado a velocidade relativa v entre fonte e absorvedor, Γ é a largura da linha^{2,8} .

Margulies, Ehrman e outros calcularam a intensidade depois da radiação passar pelo absorvedor para o caso especial de absorvedores muito finos, mostrando que a curva ainda é uma Lorentziana. Quando temos alvos não muito finos, pode-se mostrar também que a curva também é uma Lorentziana porem com uma largura diferente^{2,8} .

No entanto, diferentes linhas de absorção terão diferentes profundidades e áreas. Também deveremos considerar as áreas quando comparamos

as intensidades das linhas. Vários fatores contribuem para as diferenças das intensidades de linhas no Efeito Mossbauer. Um dos fatores é devido às probabilidades relativas de transição (coeficientes Clebsch-Gordan) as quais variam para diferentes componentes hiperfinais. Este efeito é evidente quando usamos absorvedores mono-cristalinos. Outro fator é devido aos sítios não equivalentes da fonte ou absorvedor Mössbauer. No caso de fator f anisotrópico as intensidades das linhas poderão ser diferentes para amostras policristalinas. Este fator é chamado Efeito Goldanskii-Karyagin¹¹. Outra causa das diferenças nas intensidades das linhas é atribuída aos efeitos de relaxação¹².

d) A forma de linha, ou distribuição de probabilidade, para a radiação resultante da transição de um núcleo fixo no espaço, do estado excitado para o estado fundamental, seria uma (Breit-Wigner) Lorentziana.

Adotando para o decaimento o modelo de um oscilador, lentamente amortecido pela radiação, e identificando o espectro desta com a densidade de probabilidade de frequência do foton teremos :

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi\tau} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + 1/4\tau^2} \quad (I-4)$$

onde τ é a constante de decaimento ou seja, a vida média do núcleo.

A densidade de probabilidade de energia do foton será :

$$P(E) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2 / 4} \quad (I-5)$$

$$\hbar\omega = E \quad e \quad \Gamma \tau = \hbar \quad (I-6)$$

Apenas no caso ideal, as linhas, devido a emissão e absorção, apresentam a forma de linha natural. Em experimentos reais as linhas são alargadas.

I-6 INTERAÇÕES HIPERFINAS

A maioria das aplicações do Efeito Mossbauer baseam-se nas interações entre elétrons e o núcleo, chamadas de interações hiperfinas. Devido ao pequeno valor de largura de linha das transições nucleares que são envolvidas no Efeito Mössbauer, a absorção ressonante é extremamente sensível as variações de energia de radiação gama. Por essa razão pequenas interações entre o núcleo e os elétrons orbitais, que não podem ser observadas diretamente por outros métodos, manifestam-se marcadamente no Efeito Mössbauer.

A natureza destas interações envolve parâmetros atômicos e nucleares formando uma ponte entre as disciplinas normalmente separadas, as chamadas física do estado sólido e física nuclear. As medidas das interações hiperfinas provêm a base para a determinação das cargas eletrônicas e distribuição de spin, magnetização e momentos nucleares elétricos e magnéticos, caráter iônico ou covalente, configuração eletrônica em metais, parâmetros do campo cristalino, mecanismos de ordenamento e transições magnéticas e cristalográficas, estruturas de spin, etc.

A exploração destes parâmetros atômicos e nucleares nos permite investigar e compreender melhor a natureza básica da matéria. As interações hiperfinas surgem de dois tipos de interações tendo origem na distribuição de carga estática e dinâmica dos elétrons e núcleos. Estas são chamadas interações eletrostáticas e magnéticas ^{1-5, 13-15}.

I-7 INTERAÇÕES ELETROSTÁTICAS

A interação eletrostática do núcleo, no campo eletrônico e cristalino, pode ser expressa por :

$$H_e = \int d^3x \rho(x) V(x) \quad (I-7)$$

onde $\rho(x)$ é a densidade de carga nuclear, $V(x)$ o potencial externo e d^3x o elemento de volume.

Desenvolvendo $V(x)$ em série de Taylor (o sistema de eixos tem origem no centro de massa nuclear) até a ordem 2 em torno do centro de massa conduz a :

$$H_e = \int d^3x \rho(x) \left\{ V_0 + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 x_i + \right. \quad (I-8)$$

$$\left. \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 x_j x_k + \dots \right\}$$

O primeiro termo representa a energia de um núcleo pontual. Como ele independe do estado quântico do núcleo, desloca igualmente todos os níveis nucleares, não alterando as energias de transição^{1-5,13-16}

Os termos dipolares e octupolares são nulos porque as integrais são funções ímpares. A magnitude do termo hexadecapolar é da ordem da 10^{-8} o do quadrupolo e é observável raramente por o qual consideraremos somente o primeiro e terceiro termos.

I-8 DESLOCAMENTO ISOMÉRICO

A interação de monopolo elétrico ou deslocamento isomérico nuclear, que se manifesta como um deslocamento da velocidade zero no centro do espectro de ressonância Mössbauer é devido a interação eletrostática entre a distribuição de carga do núcleo e aqueles elétrons que tem probabilidade diferente de zero de ocupar a região nuclear^{1-5,17-20}.

O primeiro termo da equação (I-8) que dá a energia eletrostática do núcleo pontual e uma simplificação da situação real do núcleo finito e precisa de um termo de correção que considere o tamanho do núcleo.

Para simplificar os cálculos o núcleo é assumido ser uma esfera uniformemente carregada de raio R. O potencial eletrostático para um núcleo pontual e para um núcleo de raio R é dado por

$$V_{pt} = Ze/R \quad (I-9)$$

$$V_{fin} = Ze/r \left(3/2 - r^2/2R^2 \right) \quad r \leq R \quad (I-10)$$

$$V_{fin} = Ze/r \quad r \geq R \quad (I-11)$$

Então, o termo de correção δE , a diferença do V_{fin} e V_{pt} é dado por

$$\delta E = \int_0^{\infty} (-e |\Psi(r)|^2) (V_{fin} - V_{pt}) 4\pi r^2 dr \quad (I-12)$$

onde $-e |\Psi(r)|^2$ é a densidade de carga eletrônica e na vizinhança do núcleo é dado por

$$-e |\Psi(r)|^2 = -e C r^{2\rho - 2} \quad (I-13)$$

$$C = \frac{2(\rho + 1)}{\Gamma^2(2\rho + 1)} (2Z)^{2\rho - 2} |\phi(0)|^2 \quad (I-14)$$

$\rho = \sqrt{1 - \alpha^2 Z^2}$, α é a constante de estrutura fina,

$|\phi(0)|^2$ é a densidade eletrônica não relativista ($r = 0$). A equação

(I-12) se torna

$$E = - \int_0^R Ze^2/R (3/2 - r^2/2R^2 - R/r) C r^{2\rho - 2} 4\pi r^2 dr \quad (I-15)$$

$$E = \frac{6 \pi Z e^2 C R^2}{\rho (2\rho + 1)(2\rho + 3)} \quad (I-16)$$

A interação total para um núcleo finito é dado por

$$E_{\text{monopolo}} = E_{\text{pontual}} + E \quad (I-17)$$

O efeito desta interação é deslocar todos os níveis de energia nuclear como é mostrado na Fig. I-2. Como esta interação depende do R (o raio do núcleo) e C (a densidade de carga elétrica no núcleo) δE será diferente para estados excitados e fundamentais do núcleo e também para diferentes materiais (fonte e absorvedor neste caso). As diferenças dos estados excitados e fundamentais (Fig. I-2) serão para a fonte

$$E_f = E_0 + \delta E_{e,f} - \delta E_{g,f}$$

para o absorvedor

$$E_a = E_0 + \delta E_{e,a} - \delta E_{g,a}$$

Então os valores de E_f e E_a serão em geral diferentes e o centro do espectro estará deslocado da velocidade zero. Este deslocamento, normalmente denominado δ foi primeiramente discutida por Kistner e Sunyar¹⁷ e é chamada deslocamento isomérico.

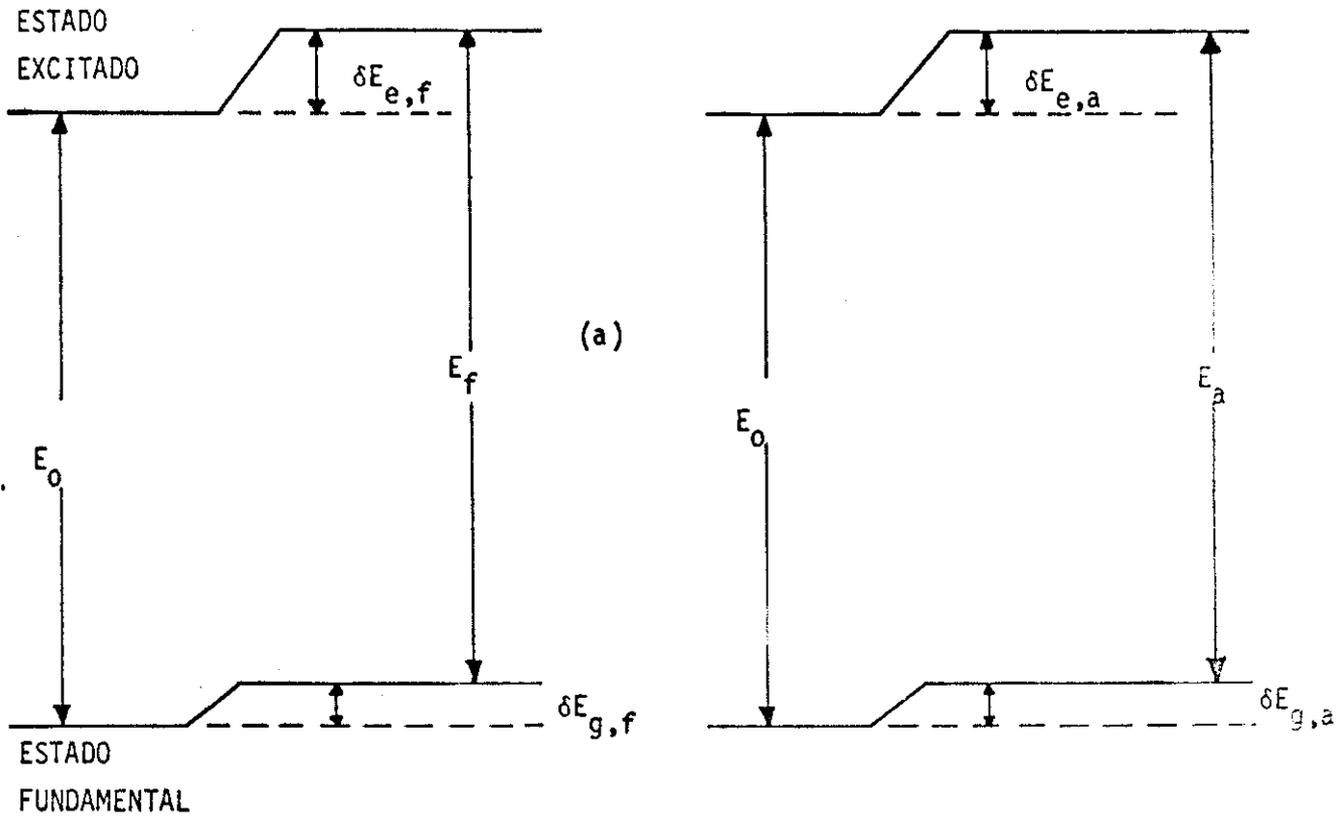


FIG. I-2 (a) Deslocamento dos níveis nucleares devido a interação monopolar (Coulomb) entre o núcleo e as cargas elétricas no núcleo.

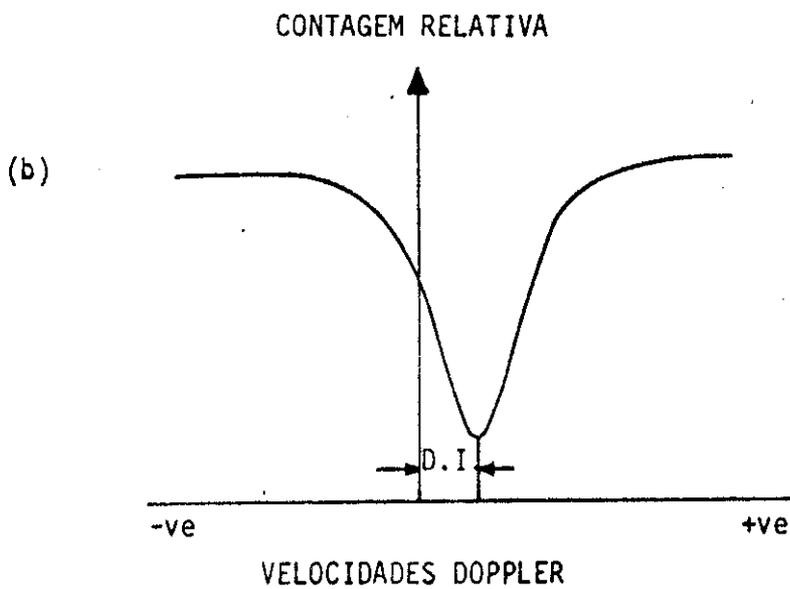


FIG. I-2 (b) Espectro teorico Mssbauer para a Fig. (a)
(D.I. = $E_a - E_f$)

Das equações (I-17), (I-18) , (I-19) obtemos

$$D.I. = \frac{12 \pi Z e^2 (\rho + 1) (2Z)^{2\rho - 2}}{\rho (2\rho + 1) (2\rho + 3)^2 (2\rho + 1)} (R_e^{2\rho} - R_f^{2\rho}) \times$$

$$\{ |\phi(0)|_a^2 - |\phi(0)|_f^2 \} \quad (I-20)$$

É importante observar que o parâmetro no parêntesis é o parâmetro nuclear e o termo nos colchetes é o termo atômico, que reflete a configuração eletrônica da fonte e do absorvedor. Para o caso não relativista o valor de ρ tende a unidade e $|\phi(0)|^2$ se converte em $|\psi(0)|^2$ tornando-se a equação (I-20) em

$$D.I. = 4 \pi / 5 (Z e^2 R^2) (\delta R / R) \{ |\psi_a(0)|^2 - |\psi_f(0)|^2 \} \quad (I-21)$$

(fator nuclear) (fator atômico)

$$\delta R = R_e - R_f$$

A equação (I-21) é o produto de um termo eletrônico e um termo nuclear. Se as densidades eletrônicas são conhecidas, o fator nuclear pode ser calculado ou vice-versa. Na pratica o termo nuclear é uma constante para cada transição, e para as aplicações espectroscopicas a equação importante é

$$\delta = \text{const.} \times \{ |\psi_a(0)|^2 - |\psi_f(0)|^2 \} \quad (\text{I-22})$$

$|\psi(0)|^2$ não deve ser confundido com o número de elétrons s no ambiente atômico. É a densidade eletrônica s no núcleo, como tal pode ser afetado não somente pela população de elétrons s mas também pelos efeitos de blindagem dos elétrons p , d e f , por covalência e ligação química. Se $\delta R/R$ é positivo, um deslocamento isomérico positivo indica um aumento de densidade eletrônica s no núcleo da fonte relativamente ao absorvedor. Si $\delta R/R$ é negativo, o mesmo deslocamento isomérico indica um decréscimo da densidade eletrônica s . Para o caso do ferro elétrons nas camadas $1s, 2s, 3s$ contribuem ao $|\psi(0)|^2$ em proporção menor a medida que o número quântico principal aumenta. No entanto, as camadas internas não são marcadamente afetadas por ligação química de maneira que a influência principal no deslocamento isomérico é causado pelos orbitais s ocupados mais externos. Blindagem por outros elétrons aumenta efetivamente as funções radiais s e diminui a densidade s no núcleo. Por exemplo, a configuração externa $3d^6 4s^1$ terá uma maior densidade s que o $3d^7 4s^1$ devido a inter-penetração dos orbitais $3d$ nos orbitais $3s$. Embora seja o efeito do raio nuclear o fator principal para produzir deslocamentos nas linhas de ressonância, existem outros dois fatores (temperatura e pressão) que também atuam. O efeito de temperatura pode ser muito importante quando medimos pequenas diferenças nas densidades eletrônicas s no núcleo.

A existência de uma contribuição ao deslocamento isomérico relativista e dependente da temperatura foi indicado por Pound e Rebka¹⁹ e por outros²⁰.

O átomo que emite e absorve está vibrando no sítio na rede cristalina com uma frequência de oscilação em torno de sua posição média na ordem de 10^{12} seg^{-1} , de maneira que o deslocamento médio durante o processo Mössbauer é zero. No entanto, existe um termo no deslocamento Doppler que depende de v^2 , de maneira que o valor médio $\langle v^2 \rangle$ não é nulo. Conseqüentemente, existe um deslocamento na linha Mössbauer dado por $\delta E_\gamma / E_\gamma = - \langle v^2 \rangle / c^2$ o chamado deslocamento Doppler de segunda ordem.

O deslocamento isomérico é a soma de dois termos, um proporcional à densidade de elétrons s no núcleo, o outro é o deslocamento Doppler de segunda ordem. Ambos termos são influenciados pela pressão, mais o efeito no primeiro termo é mais significativo. O efeito da pressão no $|\psi(0)|^2$ depende da estrutura eletrônica e é portanto usado para investigar o mesmo.

Walker et al estudou os compostos iônicos divalentes e trivalentes e os metais do 3er grupo e calculou a densidade total de elétrons s das funções de onda do íon livre de Watson e a fórmula de Fermi-Segre-Goudsmit (para contribuições 4s) e propôs um gráfico para a densidade de elétrons como função do percentagem de caráter 4s para várias configurações de elétrons 3d (Modelo de WWJ)^{21, 22}.

O trabalho de Walker et al, no entanto, foi feito sem tomar em conta os efeitos de ligação química, o que foi criticado por vários autores. O Modelo de WWJ assumiu que as formas típicas dos sais ferrosos e ferricos tem configurações atômicas $3d^6 4s^0$ e $3d^5 4s^0$ respectivamente.

Danon^{5,23} melhorou o Modelo de WWJ considerando as mudanças nas configurações do ion ferrico nas ligações químicas. A carga no ion ferrico é efetivamente reduzido nos complexos por deslocamento das cargas dos ligantes na direção dos cations , introduzindo a camada 4s no esquema de ligação. Danon introduziu a configuração $3d^5 4s^{0.36}$ para o complexo anião ferrico $Fe^{III} F_6^{3-}$. Este valor deduzido de calculos de orbitais moleculares e eletronegatividades é significativamente diferente dos valores do ion livre $3d^5 4s^0$. Os novos valores obtidos foram usados para recalibrar a escala de deslocamento isomérico (Modelo Modificado de WWJ).

Os valores de deslocamento isomérico também foram usados para distinguir estados de valência e covalência, para estudar mecanismos de ordenamento e determinar configurações eletrônicas em metais.

No final pode apreciarse que as medidas experimentais do deslocamento isomérico dão importante informação sobre densidades eletrônicas as quais são obtidas somente pelo Efeito Mössbauer.

I-9 INTERAÇÃO QUADRUPOLAR

Este tipo de interação representado pela contribuição do segundo termo da equação (I-8) resulta do acoplamento entre o momento de quadrupolo Q do núcleo com o gradiente do campo elétrico devido as cargas exteriores. Está

dada por :

$$H_Q = 1/2 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 Q'_{jk} V_{jk} \quad (\text{I-23})$$

$$Q'_{jk} = \int d^3x \rho(x) x_j x_k \quad (\text{I-24})$$

$$V_{jk} = \left(\partial^2 V / \partial x_j \partial x_k \right)_0 \quad (\text{I-25})$$

Q'_{jk} e V_{jk} são tensores simétricos. Devido a simetria, V_{jk} tem seis componentes independentes. Por escolha apropriada das coordenadas (normalmente chamada eixos principais de transformação) podemos reduzir V_{jk} a tres componentes, V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} . Ademais, sabemos que os elétrons s estão esfericamente distribuidas, e consequentemente não contribuem ao gradiente do campo elétrico (EFG) e que elétrons p, d, etc. tem probabilidade negligivel de estar no núcleo. Então podemos aplicar a equação de Laplace

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (\text{I-27})$$

Isto reduz o numero de componentes independentes a dois.

É prático geral redefinir estes em dois novos parâmetros q , o componente z do EFG, e η o parâmetro de assimetria que mede a simetria axial

$$q = V_{zz}/e \quad (\text{I-28a})$$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (\text{I-28b})$$

Os valores V_{xx} , V_{yy} e V_{zz} são escolhidos de maneira que

$$|V_{zz}| > |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad \text{o qual resulta em } 0 \leq \eta \leq 1.$$

O origem do EFG será discutido mais adiante com mais detalhe. No entanto podemos dizer que as fontes principais são os elétrons nas camadas que não estão completamente cheias e as cargas nos ions distantes (se sua simetria é menor que cubica).

Muitas das propriedades do EFG podem ser deduzidas das propriedades de simetria do cristal. Por exemplo se o cristal tem um eixo quaternário, tomando este eixo como o eixo do spin, temos $V_{xx} = V_{yy}$, então $\eta = 0$. Devido a simetria da distribuição de carga no eixo do spin, componentes do tensor do momento quadrupolar elétrico Q'_{ij} se reduzem a uma componente independente

$$Q_{33} = \int d^3x \rho(x) (3z^2 - r^2) \quad (\text{I-29})$$

O momento do quadrupolo Q do núcleo é definido como $Q = Q_{33}/e$ onde e é a carga protônica.

O Hamiltoniano da interação quadrupolar em termos da mecânica quântica é

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \{ 3 \hat{I}_z^2 - I(I+1) + \eta/2 (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \} \quad (I-30)$$

onde \hat{I}_z é o componente z do operador do spin nuclear \hat{I} . \hat{I}_+ e \hat{I}_- são operadores de criação e destruição definidos como

$$\hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm i \hat{I}_y \quad (I-31)$$

Para determinar os autovalores e autovetores do Hamiltoniano devemos determinar os elementos da matriz $\langle I m | H_Q | I m' \rangle$

Para Fe^{57} , o estado excitado tem spin $I_e = 3/2$, por tanto m e m' tem valores $3/2, 1/2, -1/2, -3/2$.

A equação secular para os autovalores da matriz $\langle 3/2 m | H_Q | 3/2 m' \rangle$ é

$$E_Q^2 - (e^2 q Q / 12)^2 (9 + 3\eta^2) = 0 \quad (I-32)$$

consequentemente os autovalores de H_Q são

$$E_Q = \pm e^2 q Q/4 (1 + 1/3 \eta^2) \quad (I-33)$$

Então o estado excitado se divide em dois sub-níveis com energias dadas por a equação (I-33) . As funções de onda, determinadas por teoria de perturbação , mostram que o desdobramento dos sub-níveis não tem valores definidos do I_z . Cada estado degenerado de um subnível é uma superposição de estados com valores definidos das projeções do spin. Já que o estado fundamental do Fe^{57} não tem momento quadrupolar o nível fundamental não é afetado. Na Fig. I-3 mostramos os níveis e as transições possíveis por efeito Mössbauer. Como sabemos que o momento quadrupolar Q para o Fe^{57} é positivo a constante de interação quadrupolar $e^2qQ/4$ será positiva ou negativa de acordo com o sinal de q , a componente z do EFG. Estas duas possibilidades são mostradas na Fig. I-3 .

O espectro Mössbauer de emissão gamma é dum dublete com separação de componentes, ΔE_Q , (as vezes designado como ϵ) iguais a

$$\Delta E_Q = 1/2 e^2 q Q (1 + 1/3 \eta^2)^{1/2} \quad (I-34)$$

O gradiente de campo elétrico não é soma simples das contribuições dos elétrons das camadas incompletas e as cargas dos outros ions. Sternheimer² mostrou que a interação do gradiente externo com os elétrons das camadas incompletas e com as camadas internas, modifica o gradiente do núcleo. Escreveremos então o gradiente da seguinte

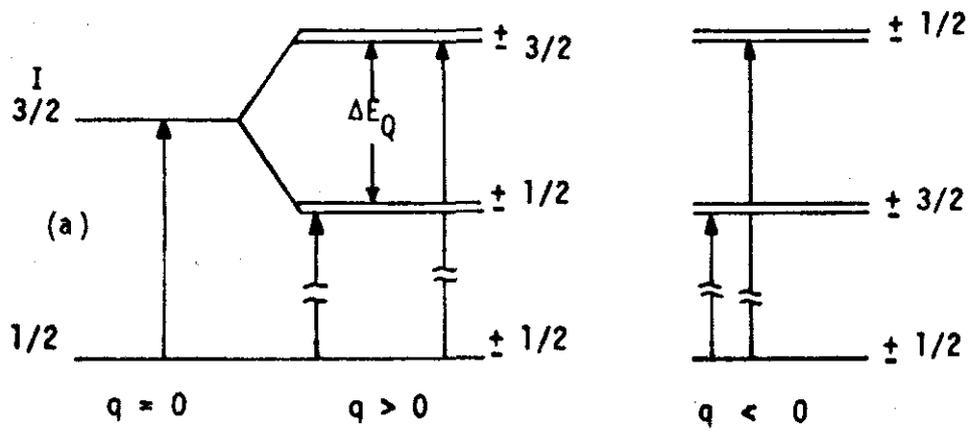


FIG. I-3 (a) Desdobramento dos níveis nucleares devido ao gradiente de campo elétrico axialmente simétrico ($\eta = 0$)

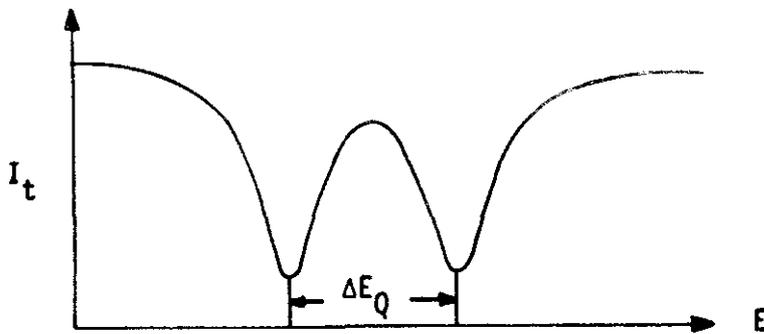


FIG. I-3 (b) Espectro teórico Mössbauer para a Fig. (a) .

maneira

$$V_{zz}/e = q = (1 - R)q_{\text{valência}} + (1 - \gamma_{\infty})q_{\text{rede}} \quad (\text{I-35})$$

onde R é o fator de blindagem e γ_{∞} o de antiblindagem.

É obvio que a medida por Efeito Mossbauer de uma separação (ΔE_Q) não pode determinar todos os parâmetros e a orientação dos eixos principais do EFG, ainda quando o valor de Q é conhecido por outras técnicas. Estudos de orientação do eixo principal podem ser feitos comparando as intensidades de linha nos espectros de monocristais.

No caso particular quando o gradiente do campo elétrico é axialmente simétrico ($\eta = 0$) observamos que todo o procedimento é muito simples. O Hamiltoniano da equação (I-30) se reduz a

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \{ 3 \hat{I}_z^2 - I(I+1) \} \quad (\text{I-36})$$

com eigenvalores dados por

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \{ 3 m_I^2 - I(I+1) \} \quad (\text{I-37})$$

que para o caso do Fe^{57} ($I = 3/2$) se torna

$$E_Q = \pm e^2 q Q/4 \quad (\text{I-38})$$

Os sub-níveis resultantes são duplamente degenerados e são caracterizados por valores definidos do I_z .

Para este caso particular ($\eta = 0$) a razão das intensidades das duas transições² é

$$\frac{P+}{P-} = \frac{1 + \cos^2 \theta}{5/3 - \cos^2 \theta} \quad (\text{I-39})$$

onde θ é ângulo esférico do vector foton no sistema de eixos principais do EFG. Para $\theta = 0$, $P+/P- = 3$, para $\theta = \pi/2$, $P+/P- = 3/5$.

A transição $P+$ ($\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$) é designado π . A transição $P-$ ($\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$) é designado σ .

Quando trabalhamos com sólidos policristalinos, devemos tomar uma média sobre θ para obter as intensidades das linhas. Se o fator f não depende de θ teremos: $P+/P- = 1$. Isto significa que as intensidades das duas linhas são iguais, não sendo possível diretamente identificar a linha σ e a linha π num absorvente policristalino. Assim sendo, não poderemos também determinar o sinal de ΔE_Q nesta situação.

No entanto, se usarmos como absorvente um monocrystal, a equação (I-39) indica que medindo a quantidade $P+/P-$ em função do ângulo θ , é possível determinar quais das linhas correspondem a transição σ e à transição π . Determinamos então o sinal de ΔE_Q .

Quando a assimetria na intensidade das linhas é devida a uma assimetria na amplitude de vibração do núcleo, é chamada de Efeito Karyazin-Goldanskii⁴.

Os valores da interação quadrupolar (ΔE_Q) são caracteristicamente diferentes para compostos ferrosos e férricos, com uma diferenciação adicional para "low spin" e "high spin". Para compostos de ferro coordenados os máximos valores de interação quadrupolar são para a configuração d^6 "high spin", seguida de "low spin" d^5 . Isto é devido à contribuição de um elétron não compensado fora da camada esférica meia cheia no primeiro caso e da ausência de um elétron no segundo caso. Devido a dependência na temperatura das probabilidades de ocupação dos elétrons d não compensados (para a configuração d^6) e buraco positivo (para a configuração d^5) estes compostos mostram uma dependência de temperatura para ΔE_Q . Por outro lado, "high-spin" d^5 e "low-spin" d^6 , tendo esfericamente simétrica a distribuição dos elétrons d , apresenta com poucas exceções pequenos valores de ΔE_Q .

I-10 INTERAÇÃO MAGNÉTICA

O campo magnético aplicado ao núcleo, de origem externa ou interna, é capaz de dar aos níveis nucleares um desdobramento suficiente para ser detectado em Efeito Mossbauer.

Se um núcleo de momento magnético $\vec{\mu}$ e estado de energia E se encontra num campo magnético H, a Hamiltoniana da interação será dada por^{1-4,26}

$$H = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} = - g \mu_n \hat{I} \cdot \vec{H} \quad (I-40)$$

onde μ_n é o magneton nuclear ($\mu_n = e\hbar/2mc$), g é a razão giromagnética e \hat{I} é o operador de spin do núcleo. Os auto-valores desta hamiltoniana são :

$$E_m = - g \mu_n H m \quad (m = I, I-1, \dots, -I) \quad (I-41)$$

Assim, a degenerescência dos níveis nucleares de spin I é totalmente levantada em (2I + 1) subníveis igualmente espaçados com separação $g \mu_n H$.

O número de linhas no espectro de emissão será determinado pelo número total de sub-níveis ($2I_f + 1$) do estado fundamental e pelo número total de sub-níveis ($2I_e + 1$) do estado excitado, e também pelas regras de seleção para o número quântico magnético m. Para transições dipolares



a regra de seleção para m é $\Delta m = 0, \pm 1$. Para estas transições a paridade também ser conservada.

Para o núcleo de Fe^{57} ($I_f = 1/2, m = \pm 1/2, I_e = 3/2, m = \pm 3/2, \pm 1/2$) observamos seis transições quando o núcleo está colocado em um campo magnético (Fig. I-4).

Para poder observar, pelo Efeito Mössbauer, a diferença ΔE_m nas energias de sub-níveis nucleares de caráter magnético, devemos ter

$$\Delta E_m = \left| \mu_e H / I_e \right| > 2\Gamma_e \quad (\text{I-42})$$

$$\omega_\ell \tau_s > 1 \quad \text{ou} \quad \omega_\ell \geq \Omega \quad (\text{I-43})$$

ω_ℓ é a frequência Larmor e Ω é a frequência de "spin flip". Para o Fe^{57} a primeira condição requer $H \geq 10^4$ Oe. A segunda condição leva em conta as flutuações do campo magnético no tempo (na primeira condição assumimos que existe um campo magnético médio no tempo que atua no núcleo).

Se τ_s (tempo de correlação de spin eletrônica) é menor que o tempo de precessão Larmor, o núcleo não verá um campo magnético. No entanto, se a frequência Larmor, ω_ℓ é maior que a frequência Ω (spin-flip)

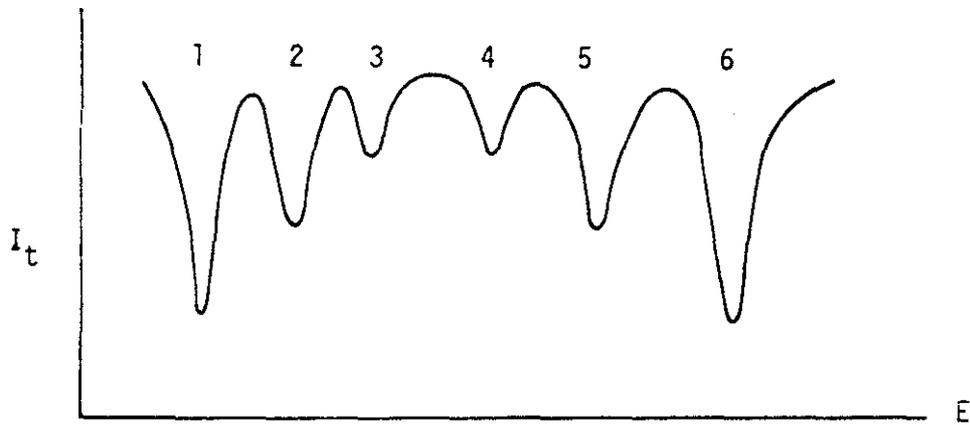
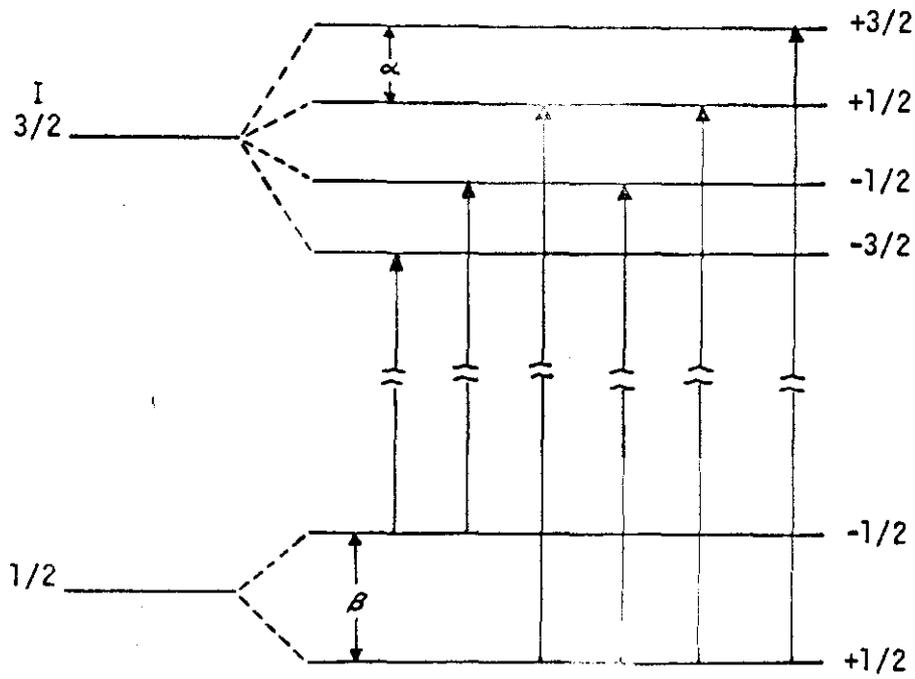


FIG. I-4 Níveis de energia e espectro teórico do Fe^{57} com interação magnética.

deveremos esperar o efeito de desdobramento Zeeman (efeitos de relaxação).

A intensidade I_n ($n = 1, 2, \dots, 6$) das linhas Mössbauer depende do ângulo θ entre a direção de H e a direção do raio gama e dos coeficientes de Clebsh-Gordon correspondentes às transições.

Para o Fe^{57} a separação entre as linhas externas (Fig. I-4) é de 10.64 mm/s correspondente a um campo magnético efetivo de 330 KG^2 . Os parâmetros relativos das transições envolvidas estão na Tabela I-2.

Tabela I-2. Intensidades relativas para várias transições permitidas no Fe^{57}

No.	Transições	Δm	Intensidades Dependencia Angular	Intensidades (Transições)
1	$-3/2 \rightarrow -1/2$	-1	$9/4(1 + \cos^2\theta)$	3
2	$-1/2 \rightarrow -1/2$	0	$3 \sin^2\theta$	2
3	$-1/2 \rightarrow 1/2$	1	$3/4 (1 + \cos^2\theta)$	1
4	$1/2 \rightarrow -1/2$	-1	$3/4 (1 + \cos^2\theta)$	1
5	$1/2 \rightarrow 1/2$	0	$3 \sin^2\theta$	2
6	$3/2 \rightarrow 1/2$	1	$9/4(1 + \cos^2\theta)$	3

Para amostras policristalinas as linhas terão intensidades na razão 3: 2: 1: 2: 3 . Para um campo magnético perpendicular $H (\theta = 90^\circ)$ as razões são 3: 4: 1: 1: 4: 3 . Para campo axial ($\theta = 0$) a radiação tem $\Delta m = 0$ ausentes e os quatro restantes com intensidades 3: 1: 1: 3.

O aparecimento do campo magnético no núcleo pode ser explicada pela distribuição angular e radial da densidade eletrônica no átomo e pelo spin. A contribuição mais importante provém da interação de contato de Fermi, que consiste no acoplamento direto entre o núcleo e os elétrons $s\uparrow$, spin para cima (spin-up) e elétrons $s\downarrow$, spin para baixo (spin-down) se a carga eletrônica contiver uma camada magnética parcialmente cheia, por exemplo a camada 3d do átomo ferro. A interação entre um elétron da camada d e um elétron s com spin paralelo é diferente da interação de um elétron d com um elétron s com spin oposto. As partes radiais das funções de onda dos elétrons s serão diferentes, sendo uma impelida na direção do núcleo, ao passo que a outra se afasta do núcleo. Conseqüentemente, a interação de contato de Fermi provoca um campo magnético local no núcleo, o qual pode ser da ordem de algumas centenas de kilogauss.

A interação de contato de Fermi pode ser escrita

$$H_s = - \frac{16 \pi}{3} \beta (\Sigma (s\uparrow - s\downarrow)) \quad (I-44)$$

$s\uparrow$ e $s\downarrow$ são as densidades de spin (elétrons s) no núcleo e β é o magneton de Bohr.

No caso do Fe^{57} campos na ordem de 210 a 250 K0e por spin tem sido observados em varios compostos de ferro trivalente, os mais pequenos em oxidos e os maiores em fluoretos. No caso de compostos de ferro divalentes, ao contrario dos trivalentes o intervalo dos campos é maior devido às contribuições orbitais.

Em alguns dos compostos com forte covalência de ferro trivalente, spin alto (high spin) o campo magnetico observado é pequeno. Já que Fe^{+3} está no estado fundamental esfericamente simetrico $(3d^5) \ ^6S$, as estruturas hiperfinas não tem contribuições orbitais ou dipolares e o campo magnetico é uma medida do não emparelhamento da densidade de spin no núcleo. Aumentando a covalência aparecem contribuições transferidas dos ligantes que tendem a diminuir o campo magnético de seu valor iônico.

Deste modo os campos hiperfinos são mais sensitivos para indicar a proporção de covalência que o deslocamento isomérico que varia unicamente com a densidade de carga no núcleo. Apesar de existirem varios metodos tais como EPR, NMR, correlações angulares, etc, para medir os campos magnéticos no núcleo de um solido, o Efeito Mossbauer tem varias vantagens, entre as quais de ser direito, relativamente simples e rapido.

I-11 INTERAÇÃO MAGNETICA E ELÉTRICA COMBINADAS

Se um núcleo estiver num campo elétrico e num campo magnetico H as

posições dos sub-níveis da estrutura hiperfina dependerão da razão entre as energias de interação magnética e elétrica, da simetria do gradiente de campo elétrico, do ângulo formado pelo eixo principal do tensor do gradiente de campo elétrico e pela direção do campo magnético H . A combinação destes fatores fazem uma determinação dos parâmetros do EFG e campo magnético efetivo de um espectro Mössbauer muito complexa. Para campos magnéticos internos arbitrariamente orientados muitos programas de computador tem sido utilizados com êxito para resolver os parâmetros dos espectros observados. Posições de linha, larguras e intensidades de linhas são ajustados por processo iterativo para obter o melhor ajuste dos parâmetros do gradiente de campo elétrico e campo magnético efetivo.

Os casos especiais são :

- i) TENSOR DO EFG AXIALMENTE SIMETRICO COM EIXO DE SIMETRIA PARALELO A H

Este é o caso mais simples. Os eigenvalores de energia para os estados excitados e fundamentais estão dados por³

$$I = 3/2$$

$$E_{e,m} = -g_e \mu_n H m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} (e^2 q Q/4) \quad (I-45)$$

$$I = 1/2$$

$$E_{f,m} = -g_0 \mu_n H m_I \quad (I-46)$$

Os quatro sub-níveis dos estados excitados são deslocados igualmente pela interação quadrupolar. O deslocamento é de sinal oposto para $m_I = \pm 3/2$ e $m_I = \pm 1/2$.

ii) TENSOR DO EFG AXIALMENTE SIMETRICO COM EIXO DE SIMETRIA COM UM ANGULO θ COM RESPEITO AO EIXO MAGNETICO

Parker fez cálculos de computador para $I = 1, 3/2, 2$, etc²⁸. Para $e^2qQ/\mu_n H \ll 1$, os níveis de energia de estados excitados podem ser descritos por

$$E_{e,m} = -g_e \mu_n H m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} (e^2qQ/4)A \quad (I-47)$$

$$A = (3 \cos^2\theta - 1)/2$$

Podemos concluir da equação (I-47) que quando o angulo $\theta = \cos^{-1}(1/\sqrt{3})$ o segundo termo é nulo ainda para um EFG que não seja nulo.

CAPITULO II

INSTRUMENTAÇÃO MÖSSBAUER e TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

II-1 INTRODUÇÃO

A possibilidade de fluorescência ressonante nuclear foi prevista por Kuhn em 1929, mas somente em 1951 Moon, usando uma ultracentrífuga para compensar a energia de recuo foi capaz de observar fluorescência ressonante nuclear⁶.

As investigações clássicas em fluorescência ressonante ótica e nuclear, convencionais, foram todas executadas como experimentos de espalhamento.

Em trabalhos de Efeito Mössbauer comumente observamos a transmissão. As razões principais são uma maior intensidade e uma geometria favorável.

II-2 ESPECTROMETRO MÖSSBAUER

O espectrometro Mössbauer consiste de três partes :

- a) Fonte Mössbauer
- b) Absorvedor Mössbauer
- c) Dispositivo e Controle de velocidade

São usados basicamente dois modos diferentes de se obter um espectro Mössbauer. Em um, a fonte (absorvedor) se move com uma velocidade constante por um tempo pré-estabelecido e contagens durante esse período são registradas. A velocidade é então trocada por um novo valor e o procedi-

mento é repetido até o espectro inteiro ser obtido.

O trabalho original de Mossbauer foi executado dessa maneira ⁶.

No segundo método, a fonte varre periodicamente um intervalo de velocidade e a contagem em intervalos pré-estabelecidos de velocidade são armazenados em diferentes canais de um analisador multicanal.

Esses dois métodos juntam informações na mesma razão mas cada um tem vantagens para certos tipos de investigações. Com um sistema de velocidade constante, pequena parte do espectro pode ser investigada com alta precisão.

Com o sistema de varredura de velocidade, o espectro inteiro é obtida rapidamente.

Os espectros Mössbauer, para geometria de transmissão, são obtidos medindo a intensidade dos raios gama Mössbauer através de um absorvedor fino, o qual contém o isótopo Mössbauer no estado fundamental, no nosso caso o Fe⁵⁷.

A velocidade relativa entre o absorvedor e a fonte radioativa causa uma modulação Doppler da energia dos raios gama conforme :

$$E_v = E_0 (1 + v/c) \quad (II-1)$$

O diagrama em bloco do sistema está na Fig. II-1

Para observar o efeito Mossbauer deveremos usar uma fonte que apresenta uma única linha de emissão (absorção), bem estreita, e uma alta fração sem recuo, f .

O material radiativo que constituirá a fonte é incorporado em uma matriz onde seus níveis nucleares permanecem inalterados. Qualquer metal diamagnético cúbico será uma boa escolha desde que o radioisotopo penetre na rede substancialmente.

As fontes usadas por nós foram de Co^{57} em matriz de cobre e de paládio. A velocidade da fonte foi periodicamente calibrada usando um absorvedor de ferro natural.

Para a realização deste trabalho, foram utilizados dois tipos de espectrômetros ambos de velocidade variável :

- i) no primeiro, usa-se um transdutor construído nos laboratórios da Universidade Técnica de Munique, que é excitado com uma forma de onda senoidal. O comando de avanço de canais é feito independentemente por um gerador de pulso de alta frequência: Os dados são coletados num multicanal HEWLETT-PACKARD de 1024 canais, operando em regime de "multi-scaler". O detector é uma foto-multiplicadora dotada de um cristal cintilador de NaI(Tl) de 0.4 mm de espessura; a fonte é de Co^{57} difundido em paládio com atividade

de 10 mC.

- ii) no segundo, usa-se um transdutor ELSCINT; que se move com aceleração constante, onde o gerador de função comanda tanto o movimento da fonte como o avanço de canais. Os dados são coletados em um multicanal RIDL Nuclear Chicago de 400 canais operando em regime de "multi-scaler". O detector é um contador proporcional, com mistura gasosa de Kr-CO₂ sob pressão. A fonte é Co⁵⁷ difundida em uma matriz de cobre, com atividade de 23 mC.

II-3 ABSORVEDOR MÖSSBAUER

O material, ou o composto químico, que contem nuclídeos no estado fundamental e que podem ser associados com o processo de absorção ressonante do raio gama é chamada absorvedor.

Um bom absorvedor deve satisfazer as seguintes condições experimentais :

- 1) O material deve ser uniformemente distribuído (gm/cm²)

- 2) A espessura do absorvedor deve ser tal que a intensidade (I_{exp}) seja significativa.
- 3) O material do absorvedor deve ser estável (mudança de estado físico ou reações químicas) durante as medidas.
- 4) Quando estudamos os parâmetros Mössbauer como função da temperatura, precauções devem ser tomadas para evitar gradiente de temperatura no absorvedor.
- 5) O absorvedor deve ser montado em um suporte rígido. Vibrações por acoplamentos de bombas de vácuo ao sistema, por exemplo, a largarã as linhas consideravelmente, se precauções não forem tomadas.

Os absorvedores policristalinos usados neste trabalho são comprimidos entre folhas de alumínio formando pastilhas contendo $\sim 15 \text{ mg Fe/cm}^2$.

II-4 AJUSTE DOS ESPECTROS

Os espectros Mossbauer foram ajustados no computador IBM 370/145 do C.B.P.F., usando um programa de ajustes feitos por G. K. Shenoy. O programa perfaz a seguinte sequência :

- a) Processamento dos dados experimentais: linearização da velocidade senoidal e a superposição ("folding") das duas imagens do espectro.
- b) Simulação do espectro por composição de lorentzianas, a partir de linhas, posições e intensidades.
- c) Ajuste por mínimos quadrados (interação entre o espectro simulado e o experimental, até conseguir uma otimização .
- d) Impressão dos valores dos parâmetros ajustados e de seus erros. Impressão dos gráficos dos espectros experimental e ajustado .

O ponto de "folding" é calculado comparando a simetria das duas imagens . Desta forma, os efeitos geométricos são quase anulados pela operação de "folding".

Define-se

$$\chi^2 = \frac{1}{N - n} \sum_{i=1}^N (Y_c(i) - Y_d(i) / \sqrt{Y_d(i)})^2 \quad (\text{II-2})$$

onde N é o número de pontos (canais), n é o número de parâmetros a serem ajustados, $Y_d(i)$ e $Y_c(i)$ são os pontos de espectros experimental e

ajustado, em cada canal. Para espectros da alta estatística, a função χ^2 é usada como critério de ajuste; quando $\chi^2 \approx 1$ temos um bom ajuste.

II-5 CRIOSTATOS

Usou-se um criostato para hélio líquido construído pela SULFRIAN CRYOGENICS. Para as medidas feitas com este criostato, adapta-se ao transdutor senoidal um longo canhão metálico, tendo no seu interior uma haste fina que propaga o movimento oscilatório. A fonte e o absorvedor são montados convenientemente na extremidade deste canhão, o qual é mergulhado diretamente no reservatório de hélio, ficando a fonte e a amostra à temperatura de hélio líquido. O canhão é previamente resfriado para diminuir tanto quanto possível a evaporação de hélio.

A capacidade do tanque de hélio é de 4 litros, e em condições normais de vácuo (10^{-8}) e alimentação de nitrogênio líquido, mantém-se hélio líquido por 40 horas. A evaporação total de hélio é percebida através de um fluxímetro para gás e pela perda de vácuo do sistema.

O gás hélio é recolhido num sistema fechado de circulação, que permite o seu reaproveitamento para novas liquefações.

Um dos criostatos especiais para as medidas à temperatura de nitrogênio líquido tem as seguintes características fundamentais :

- 1) carvão ativo na câmara de vácuo, o que dispensa o bombeamento durante as medidas.
- 2) dois pares de janelas, um de "mylar" e outro de folha de alumínio de 0.1 mm de espessura, alinháveis com a amostra de acordo com a operação de medir
- 3) um segundo reservatório R_2 para o refrigerante, onde é diretamente adaptado o suporte da amostra.
- 4) uma resistência para aquecimento da amostra
- 5) um termo-par (cobre-constantan) logo ao lado da amostra para o controle de temperatura.

As amostras são colocadas em cápsulas de cobre, com janelas de alumínio espectroscopicamente puro, de 0.01 mm de espessura(transparentes ao gama de 14.4 KeV). A finalidade das janelas de alumínio é de aumentar a refrigeração.

Usa-se também um criostato ELSCINT (tipo comercial) com controle de temperatura

II-6 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os compostos $AFeS_2$ ($A = Na, Rb, Cs, K$) foram preparados por fusão do ferro com o correspondente carbonato alcalino e enxôfre a $800^\circ C$ e lavando o produto frio com água.

As amostras policristalinas de $\alpha-NaFeO_2$ foram doadas pelo Dr. D. Raj. As amostras policristalinas e os monocristais de $AgFeO_2$ e $CuFeO_2$ foram doadas pelo Dr. R. D. Shannon do Laboratório Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware.

Os compostos usados neste trabalho foram confirmados pela técnica de difração de raios X.

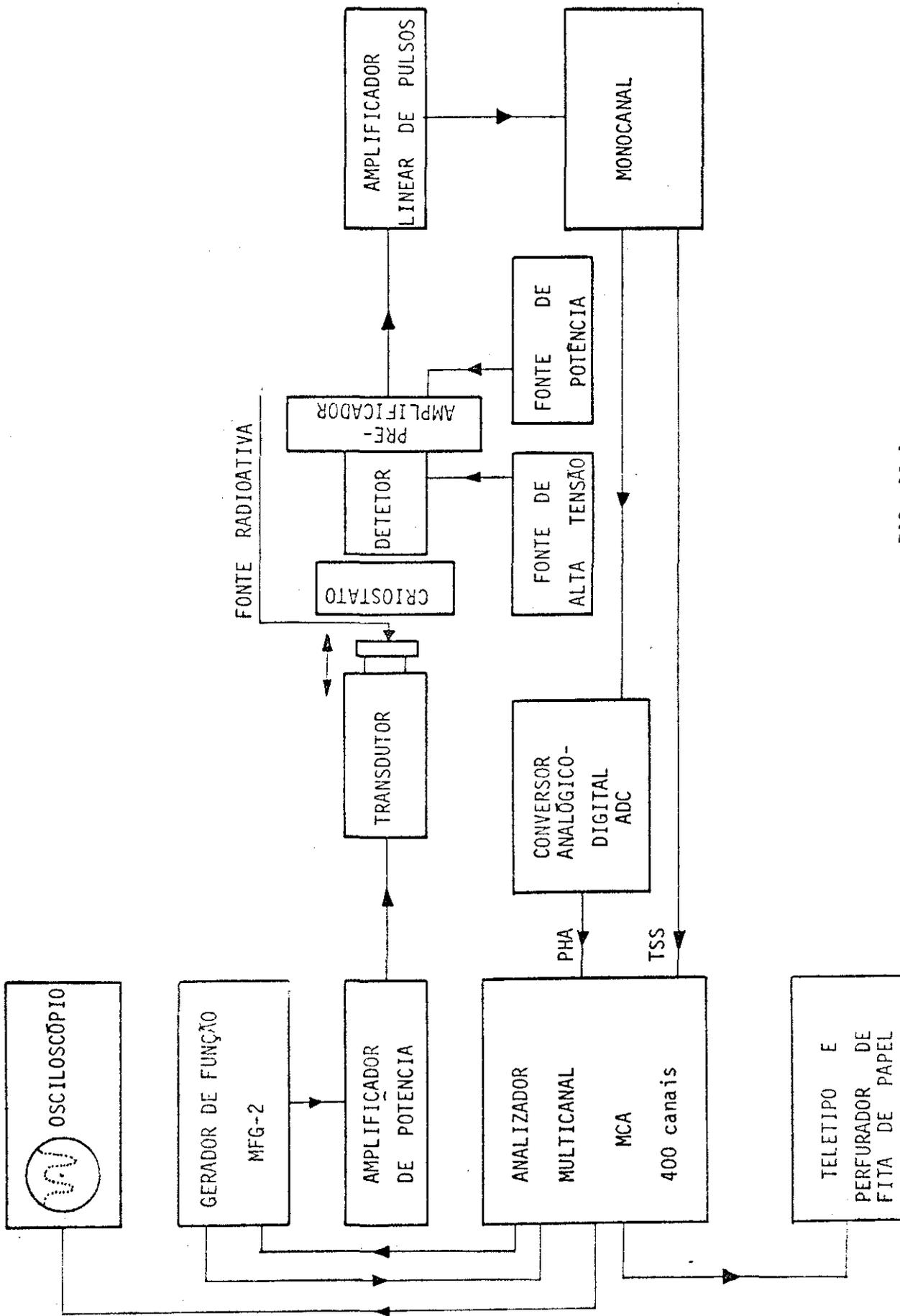


FIG. II-1

CAPITULO III

APLICAÇÕES QUÍMICAS DA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

III-1 GENERALIDADES

A espectroscopia Mössbauer tem fornecido importantes contribuições à química inorgânica dos compostos coordenados de Fe e de outros elementos de transição como Os, Ir, Au, elementos de terras raras e actinídeos, além de vários outros tais como o Sn, Sb, I, Xe, etc. Na base da seleção dos valores de deslocamento isomérico para diferentes estados de oxidação dos elementos de transição e regras de simetria (magnitude da constante de acoplamento da interação quadrupolar e campo magnético hiperfino dos complexos) é possível obter informação tais como a estrutura cristalina, isomerismo, estado de equilíbrio de spin e as estruturas de complexos moleculares. (Figs. III-1 - III-3). Na base de estas regras com ajuda de modelos teóricos é possível obter da espectroscopia Mössbauer informação quantitativa sobre a estrutura eletrônica das moléculas²⁹.

A química de coordenação dos metais de transição trata em geral com os problemas de simetria relacionado ao número e disposição dos ligantes em volta do ion central de transição, dos compostos coordenados e com problemas de estrutura eletrônica ligado a problemas tais como estados de oxidação do ion central e suas ligantes, as distribuições de carga da molécula e os níveis de energia dos átomos em ligação²⁹.

É um fato bem estabelecido que a espectroscopia Mössbauer atribue diferentes intervalos de valores de deslocamento isomérico para diferentes

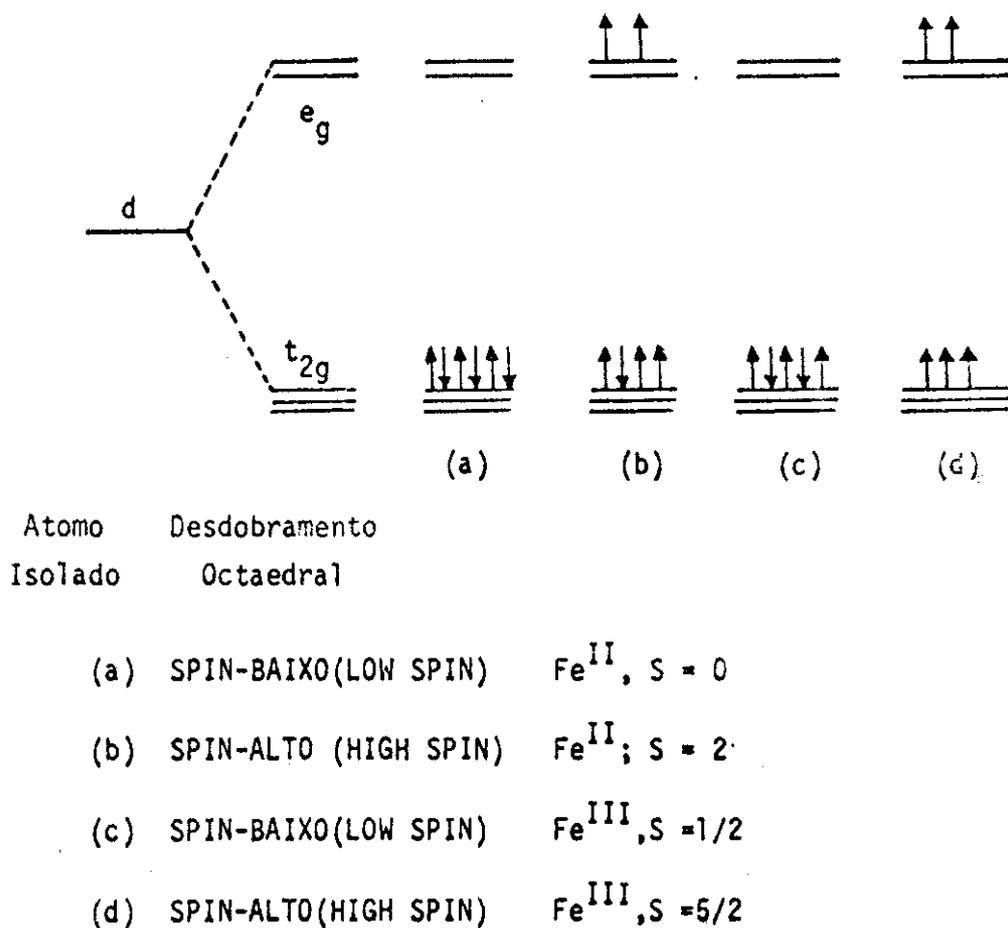


FIG. III-1 Desdobramento dos elétrons d num campo octaedral e configurações eletrônicas com spin-alto e spin-baixo nos compostos ferrosos e férricos.

estados de oxidação de um elemento. Então nesta base podemos clasificar compostos complexos determinando os estados de oxidação dos ions centrais mediante analises do espectro Mössbauer²⁹. (Figs. III-1, 2, 3).

As regras de simetria da espectroscopia Mössbauer estão relacionados a interação quadrupolar do núcleo deformado e indicam simetria cubica no sitio nuclear quando a interação quadrupolar nuclear é ausente. Assim, é possível determinar se a configuração molecular em torno do ion de transição apresenta distorsão da simetria cúbica. Ainda mais, a magnitude da interação quadrupolar depende da simetria da distribuição eletrônica ao redor do núcleo e por esta razão a mesma pode ser interpretado em termos de estados de oxidação, configurações de spin e delocalizações de carga eletrônicas do ion central. (Fig. III-1)

III-2 CONCEITO DE ELETRONEGATIVIDADE

O emprego do conceito de eletronegatividade tem facilitado a interpretação dos espectros Mössbauer de numerosos complexos moleculares em termos da estrutura e covalência. Através das eletronegatividades os parâmetros das interações hiperfinas foram correlacionadas com o caráter covalente dos compostos investigados^{1-5,14} (Fig. III-3)

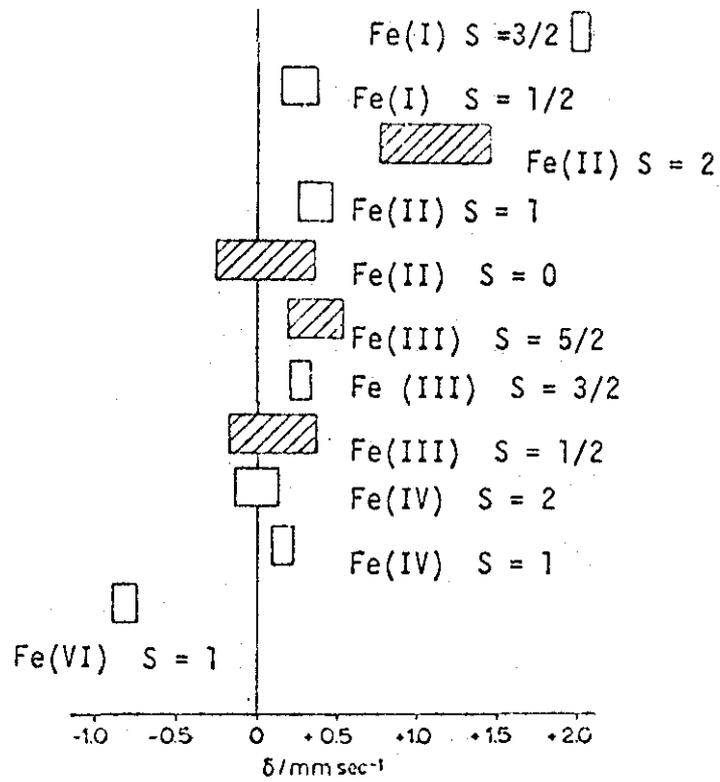


FIG. III-2 Intervalos aproximados de deslocamentos isoméricos observados em compostos de ferro (relativo ao ferro metálico a temperatura ambiente).

Neste trabalho usamos as eletronegatividades para fazer estimativas das cargas efetivas do Fe em varios compostos.

Assim sendo, incluimos neste capitulo algumas discussões breves referentes a este conceito relativamente simples e de tanta utilidade.

A propriedade qualitativa de um átomo que o químico chama eletronegatividade foi descrita por Linus Pauling como o poder de um átomo numa molécula de atrair eletrons³⁰⁻³².

Quando se diz que o fluor é o mais eletronegativo dos elementos, deseja traduzir-se a idea de que a distribuição eletrônica da ligação química X-F (onde X é qualquer outro elemento) parece mais com o parion X^+F^- que no X^-F^+ . A diferença de eletronegatividade entre os atomos X e F pode então ser considerada como uma medida do grau de transferência eletrônica do atomo X ao atomo F ao formar a ligação química entre eles.

Uma definição formal da eletronegatividade pode ser dada nos seguintes termos: Considere a ligação entre dois atomos equivalentes A e B o qual pode ser representado, no caso mais geral, por uma mistura das estruturas extremas, estrutura ionica A^+B^- e A^-B^+ , e a estrutura covalente A-B. A função de onda Ψ tem a forma

$$\psi = \gamma_1 \psi(A^+B^-) + \gamma_2 \psi(A-B) + \gamma_3 \psi(A^-B^+) \quad (III -1)$$

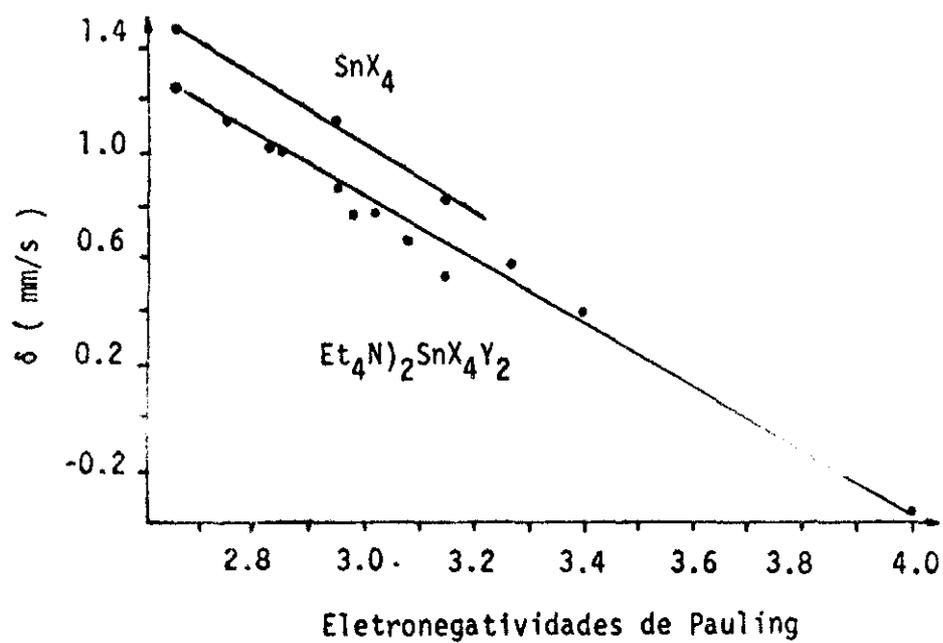


FIG. III-3 Deslocamento isomérico (relativo ao SnO_2) vs eletronegatividades de Pauling para SnX_4 e $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{SnX}_4\text{Y}_2$

onde γ_s são os coeficientes de mistura. Assumindo que os coeficientes de mistura podem ser determinados, então se $\gamma_1 > \gamma_3$ resulta uma carga negativa formal associada com B, e dizemos B é mais eletronegativo que A. No caso especial onde $\gamma_1 = \gamma_3$, dizemos que os átomos A e B na molécula AB são de eletronegatividades iguais.

III-3 ESCALAS DE ELETRONEGATIVIDADES

Pauling³⁰ indicou que a energia de uma ligação A-B entre átomos A e B é geralmente maior que a média aditiva das energias das ligações A-A e B-B, e que o parâmetro Δ , aumenta à medida que os átomos A e B se tornam mais diferentes em suas propriedades eletronegativas. A relação proposta por Pauling é :

$$X_A - X_B = 0.208 \sqrt{\Delta} \quad (\text{III-2})$$

onde X_A e X_B são as eletronegatividades do A e B, respectivamente .

A escala de eletronegatividade proposta³⁰ por Mulliken é mais precisa, tem uma base teórica mais segura e nela a propriedade de eletronegatividade depende das características orbitais de um átomo em uma

molecula, permitindo muita flexibilidade a todo o conceito de eletronegatividade. As ideias de Mulliken fundamentadas por Moffitt³⁰ resultam em

$$X_M(A) = 1/2 (I_A + E_A) \quad (\text{III-3})$$

onde $X_M(A)$ é a eletronegatividade do átomo A, e I_A e E_A são potenciais de ionização e afinidades eletrônicas respectivamente.

III-4 APLICAÇÕES DA ELETRONEGATIVIDADE

É conveniente dar argumentos quantitativos ao discutir os tipos de ligações, dizer que certos tipos de ligações são essencialmente covalentes, outras são aproximadamente igualmente iônicas e covalentes, e outras mais essencialmente iônicas. Infelizmente, no entanto, a estimativa da porcentagem do caráter iônico em uma ligação não é um assunto simples.

Baseado no conceito de hibridização e medidas de interação quadrupolar nuclear Gordy³⁰ sugeriu uma relação linear entre o caráter iônico e a diferença de eletronegatividade :

$$(X_A - X_B)/2 = \text{Caráter iônico} \quad (\text{III-4})$$

Dailey³⁰ propôs uma relação um pouco diferente, no qual o caráter

iônico aumenta pouco a pouco ao princípio com $X_A - X_B$, aumentando logo mais rapidamente para valores moderados do $X_A - X_B$, sendo assintoticamente constante em 100% caráter iônico à medida que a diferença de eletronegatividade se torna muito elevada.

Estudando os momentos dipolares e as distâncias inter-nucleares nas moléculas Pauling³¹ derivou a equação :

$$\text{Porcentagem de caráter iônico} = 100 (1 - e^{-1/4(X_A - X_B)^2}) \quad (\text{III-5})$$

Hannay & Smythe³⁰ derivaram a equação :

$$\text{Porcentagem de caráter iônico} = 16(X_A - X_B) + 3.5(X_A - X_B)^2 \quad (\text{III-6})$$

III-5 MODÉLO DE FERREIRA

Uma das limitações do conceito de eletronegatividade é devido ao fato de que a eletronegatividade de um átomo numa molécula é diferente que num átomo livre, porque ela é uma função da hibridização, do estado e carga do átomo.

R. Ferreira mostrou que levando em conta estes efeitos é possível

dar ao conceito de eletronegatividade uma flexibilidade que permite usá-lo numa forma quantitativamente mais correta. Isto pode ser feito através do princípio de equalização de eletronegatividades³². Este princípio é uma generalização proposta primeiro por Sanderson³² e pode ser formulado do seguinte modo : em um sistema atômico as eletronegatividades de átomos em ligação (em suas distâncias de equilíbrio) são iguais.

Assim, para moléculas diatômicas, seja j o elétron de valência do átomo A . A energia potencial deste elétron, $2I_A(j)$, é dado por $Z_A e^2/r_A$ onde Z_A é a carga efetiva nuclear que atua a uma distância r_A . Se outro elétron i é colocado no orbital atômico ψ_A , a energia potencial deste elétron, $2E_A(i)$ é dado por $(Z_A - \sigma_j)e^2/r_A$ onde σ_j é a constante de blindagem do elétron j . A eletronegatividade de Mulliken do átomo A é $(I_A(j) + E_A(i))/2 = \chi_A(0)$.

As eletronegatividades de Mulliken só têm significado definido para um átomo isolado; mede a energia média que liga os elétrons ao átomo. Se o par eletrônico é o par de ligação a eletronegatividade mede a energia média de ligação entre o átomo livre e o par de elétrons. Suponhamos que os átomos A e B combinam para formar uma ligação que envolve elétrons i e j sujeitos ao mesmo potencial médio no tempo. Ainda que as energias potenciais destes dois elétrons na molécula sejam diferentes daquelas de um átomo livre, a energia de ligação do par de elétrons pelos dois átomos deve ser igual. Se $\chi_A(0) = \chi_B(0)$, esta condição é satisfeita sem transferência de carga de um átomo ao outro. Em geral, no entanto, $\chi_A(0) > \chi_B(0)$, então uma transferência parcial deve

acontecer de B para A, aumentando X_B e simultaneamente diminuindo X_A , até obter a condição $X_A(-q) = X_B(+q)$. Isto é, a densidade de elétrons do átomo A aumenta até que as eletronegatividades efetivas dos dois átomos sejam iguais.

Para pequenas cargas podemos usar uma modificação da dependência linear entre a eletronegatividade e a carga sugerida por Pauling³¹. Tomando em conta que as constantes de blindagem de um elétron depende das funções de onda temos para uma molécula $B_n A_m$

$$X_B(+mq) = X_B(0) + q \sum_{i=1}^m \Delta X_i^+ \quad (\text{III-7})$$

$$X_A(-nq) = X_A(0) - q \sum_{j=1}^n \Delta X_j^- \quad (\text{III-8})$$

no qual $X_A(0)$ e $X_B(0)$ são as eletronegatividades dos átomos A e B no estado não combinado, n e m são os correspondentes números de oxidação, q é a fração eletrônica de carga transferida quando $m = +1$ e $n = -1$, e ΔX_i^+ , ΔX_j^- representam a variação dos valores do X ao remover o elétron i do B e a aceitação do elétron j por A, respectivamente. Do princípio de equalização de eletronegatividades, $X_A(-nq) = X_B(+mq)$, obtém-se

$$q = \frac{X_A(0) - X_B(0)}{\sum_{i=1}^m \Delta X_i^+ + \sum_{j=1}^n \Delta X_j^-} \quad (\text{III-9})$$

As equações para ΔX_i^+ e ΔX_j^- são dadas por

$$\Delta X_i^+ = \frac{\sigma_i}{1 - \sigma_k} \{ X_{B+1}(0) - X_B(0) \} \quad (\text{III-10})$$

$$\Delta X_j^- = \frac{\sigma_j}{1 - \sigma_h} \{ X_A(0) - X_{A-1}(0) \} \quad (\text{III-11})$$

onde os σ são constantes de blindagem.

TABELA III-1

ELETRONEGATIVIDADES

Elemento	Eletronegatividades
S	2.62
Cr	1.50
In	1.79
O	3.45
Fe	1.85
Mn	1.5

CAPITULO IV

CALCULOS DO TENSOR DE GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO

NOS COMPOSTOS $AFeO_2$ e $(Pb_x - Ba_{1-x})ZrO_3$ (A = Na,

Cu, Ag, $x \geq 33$)

IV-1 CALCULOS DE MODELO PONTUAL EM α - NaFeO_2

Muitos cálculos de somatórios nas redes cristalinas³³⁻⁴², usando modelos de momentos de multipolos pontuais tem sido feitos para determinar o gradiente de campo elétrico em cristais, os quais são usados para interpretar os dados obtidos da espectroscopia Mössbauer e de ressonância quadrupolar nuclear. A viabilidade e confiança nestes cálculos dependem da precisão das coordenadas atômicas, atribuição de cargas efetivas na rede cristalina e do valor do momento de quadrupolo nuclear envolvido. Na ausência de uma ou mais destas quantidades⁴³, esforços foram feitos para determinar os parâmetros fisicamente aceitáveis tomando estes valores como parâmetros variáveis para obter melhores valores do (EFG).

Tais procedimentos podem ser úteis para melhorar a precisão dos valores determinados por outros métodos. Particularmente, a alta sensibilidade dos somatórios na rede^{36,38,44} cristalina, quanto a precisão dos valores de coordenadas atômicas pode ser usado para melhorar os resultados de análises de estrutura cristalina por raios X.

Neste trabalho usamos o modelo de cargas pontuais levando em conta os efeitos de covalência para deduzir informação sobre o parâmetro cristalino u , previamente determinado por análises de raios X da estrutura cristalina em α - NaFeO_2 ^{45 - 47}.

Na ausência de ordem magnético, a interação quadrupolar (Cap. I-9)

num composto de ferro \bar{E} dado por

$$\Delta E_Q = 1/2 e^2 q Q (1 + \eta^2/3)^{1/2} (1 - \gamma_\infty) \quad (IV-1)$$

onde $q = V_{zz}/e$, sendo (e) a carga eletrônica e V_{zz} a segunda derivada do potencial V num sistema de eixos principais. Q é o momento quadrupolar do Fe^{57} 14.4 Kev e η é o parâmetro de assimetria definido como

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} \quad e \quad |V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad (IV-2)$$

Isto limita os valores de η a valores positivos que variam de 0 a 1. Em geral q e η tem contribuições tanto dos elétrons de valência como da rede cristalina. No entanto, no caso de camadas meia cheias ou completamente cheias a contribuição principal vem da rede cristalina.

O ferro no $\alpha\text{-NaFeO}_2$ está no estado Fe^{3+} (high spin) $3d^5$, ${}^6S_{5/2}$ (camada meia cheia) (Fig. III-3), e um cálculo do somatório das cargas pontuais na rede cristalina do EFG é uma aproximação válida.

Para poder determinar q e η os nove componentes do tensor EFG V_{ij}^I são calculadas da relação

$$V'_{ij} = \sum_k Z_k \frac{3r_{ik} r_{jk} - \delta_{ij} r_k^2}{r_k^5} \quad (\text{IV-3})$$

onde $i, j = x, y, z$ e

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & (i \neq j) \\ 1 & (i = j) \end{cases} \quad (\text{IV-4})$$

(r_{xk}, r_{yk}, r_{zk}) são as coordenadas do k-ésimo átomo num sistema arbitrário ortogonal de coordenadas. O tensor \bar{e} é diagonalizado para gerar os componentes principais nos eixos principais V_{zz} e n . O EFG \bar{e} é um tensor simétrico de traço nulo. Então na prática só é preciso calcular cinco componentes independentes. O índice k na equação (IV-3) indica o número de pontos na rede incluídos no somatório e Z_k é a carga efetiva do k-ésimo ion.

Os cálculos do somatório na rede cristalina foram feitas com um computador IBM 370/145 numa distância radial escolhida do ion de ferro central e este raio de somatório foi sistematicamente variado até obter convergência. Os valores de V'_{ij} calculados da relação (IV-3) para 40° , 50° e 60° Å raio ($u = 0.222$) estão na Tabela IV- 1 .

TABELA IV-1 - Valores (em unidades \AA^{-3}) dos componentes do tensor EFG para diferentes esferas de raio R num sistema arbitrário ortogonal ($u = 0.222$) .

R	40 \AA	50 \AA	60 \AA
V'_{xx}	-0.171930890	-0.171987490	-0.171839906
V'_{yy}	-0.146855905	-0.146904250	-0.146778191
V'_{zz}	0.318786796	0.318891740	0.318618096
V'_{xy}	0.241558664	0.241638185	0.024143083
V'_{yz}	0.141743087	0.141789749	0.141668078
V'_{zx}	0.086129603	0.086157956	0.086084024

Como podemos ver (Tabela IV-1) , as variações de valores individuais \bar{e} menor que 0.1% . Todos os resultados finais são calculados numa esfera de 60 Å .

A estrutura de raios X e os outros parâmetros relevantes usados nestes cálculos estão listados na Tabela IV-2 .

TABELA IV-2 Estrutura cristalina (raios X) e outros parâmetros relevantes usados neste trabalho

A. Estrutura Cristalina

Grupo de simetria $D_{3d}^5 - R \bar{3} m$

Na $\bar{3}m$

Fe $\bar{3}m$

O $3m$

Os parâmetros da célula unitária numa descrição romboedra são

$$a_r = 5.59 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 31^\circ 20'$$

A célula unitária contém uma molécula com posições atômicas

Na em (1a)	0	0	0
Fe em (1b)	1/2	1/2	1/2
O em (2c)	$\pm (u, u, u) \quad u=.222$		

Numa descrição hexagonal os parâmetros cristalinos são :

$$a_h = 3.026 \text{ \AA}$$

$$c_h = 15.961 \text{ \AA}$$

Os parâmetros refinados são

$$a_h = 3.019 \text{ \AA}$$

$$c_h = 15.934 \text{ \AA}$$

B. Raio iônico

$$\text{Na}^+ = 0.95 \text{ \AA}, \quad \text{Fe}^{3+} = 0.64 \text{ \AA}, \quad \text{O}^{2-} = 1.45 \text{ \AA}$$

C. Eletronegatividades

$$\text{Fe} = 1.85 \qquad \text{O}^{--} = 3.45$$

Usando os valores obtidos de χ e η e os últimos valores de Q e $(1 - \gamma_\infty)$ como .187 e -10.4, respectivamente^{48,49}, os valores de ΔE_Q foram calculados usando (IV-1).

Os efeitos de covalência foram investigados colocando um intervalo de cargas efetivas no sítio de ferro na rede cristalina. Colocamos uma carga de 1.0 no Na e a correspondente carga no oxigênio foi determinada pela condição da neutralidade de carga.

Já que não obtivemos um bom acordo com os resultados experimentais usando o valor de $u = 0.222$ (Fig. IV-1), estes cálculos foram repetidos tomando simultaneamente em consideração as variações de cargas efetivas e o parâmetro cristalino de oxigênio (u).

IV-2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em nossos estudos dos alcali-ditioferratos (Cap. V)^{43, 50} mostraremos que os cálculos de modelo pontual podem explicar a interação

quadrupolar observada, quando o efeito de covalência é incorporado, atribuindo cargas efetivas na rede cristalina.

No entanto, no caso de $\alpha\text{-NaFeO}_2$, a coordenação octaédrica de Fe, a comparação do raio iônico de Fe^{3+} e O^{2-} com a distância de ligação⁴⁵⁻⁴⁷, e a relativamente grande (Cap. III-4) diferença de eletronegatividade (ED) do Fe-O são argumentos contrários a possibilidade de muita covalência na ligação química.

Isto está de acordo com o trabalho de Peterson e Bridenbaugh⁵¹ no qual cálculos de modelo pontual restringidos por constantes nucleares quadrupolares (NMR) foram usados para determinar as cargas efetivas nos íons centrais em séries de compostos com a estrutura do tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Eles obtiveram uma relação linear entre as cargas efetivas nos íons centrais e as diferenças de eletronegatividade dos ligantes. Foi também observado que para diferenças de eletronegatividade maiores que 2.0 as ligações são essencialmente iônicas. Em nosso caso ($\alpha\text{-NaFeO}_2$) a diferença de eletronegatividade é 1.6 o qual corresponde, usando este gráfico linear, uma carga efetiva de aproximadamente (2.5 - 2.7) ou aproximadamente 85% caráter iônico.

Em nossos cálculos variamos num intervalo amplo (2.5 a 3.0) as cargas efetivas no ferro porém não foi possível explicar o valor da interação quadrupolar medida^{7,52,53}, o que sugere que ademais da covalência deveremos considerar outros fatores, tais como os parâmetros de raios X. Muitos refinamentos recentes de parâmetros de raios X foram

registrados na literatura, os quais, quando são usados, melhoram os parâmetros EFG previamente calculados.

Existem três trabalhos de raios X disponíveis para o $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ⁴⁵⁻⁴⁷ é o mais recente refinamento \bar{S} indica pequenas mudanças nos parâmetros a_h e C_h , o que altera de muito pouco o valor calculado de ΔE_Q . São pequenas mudanças em a_h e C_h são esperados já que estes valores são claramente definidos pela periodicidade da rede, tendo então pouca necessidade de refinamento, no entanto, o mesmo sentido de u depende de uma adequada definição do centro iônico.

Os resultados de nossos cálculos de EFG como uma função de u (Fig. IV-1) indicam um bom acordo com o gradiente de campo observado para valores de u entre 0.2275 e 0.2285. O valor de u disponível atualmente dos trabalhos de raios X é 0.222.

A simetria do átomo de ferro ($\bar{3}m$) indica um (EFG) com simetria axial e isto está em acordo com nossos cálculos. Este valor nulo de η também nos permite determinar o sinal do (EFG) como positivo. Este sinal permanece inalterado através de nossos cálculos variando u .

Nossos cálculos também indicam que para $u = 0.2215$ os fatores geométricos de Fe e O na rede cristalina cancelam e neste ponto o valor de ΔE_Q não depende das variações de cargas.

Resumindo nossa discussão, concluímos que nossos cálculos de modelo pontual em conformidade com a ressonância Mössbauer sugere a necessidade de mais refinamento de parâmetros de raios-X em $\alpha\text{-NaFeO}_2$.

Queremos enfatizar, no entanto que até aqui não incluímos as importantes contribuições dipolares dos ions de oxigênio ao (EFG) , o qual modifica consideravelmente nossos resultados (Sec. IV-3 , 4 , 5) .

IV-3 CONTRIBUIÇÕES DIPOLARES AO TENSOR (EFG) NO $\alpha\text{-NaFeO}_2$: CORRELAÇÕES COM PARÂMETROS DE RAIOS-X

A importância das contribuições dipolares de oxigênio aos cálculos de (EFG) tem sido muito enfatizada^{7,33-42,54-55} . No entanto, como já foi dito , a precisão destes cálculos depende de parâmetros tais como polarizabilidades dipolares, cargas efetivas e principalmente da precisão dos valores das coordenadas atômicas.

Neste caso particular do $\alpha\text{-NaFeO}_2$ foi observado por Shannon et al⁵⁶ que existem relativamente poucos trabalhos atuais sobre os parâmetros cristalinos dos oxidos com estrutura do tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Consequentemente, muitos dos parâmetros das células cristalinas referidos na literatura são incertos.

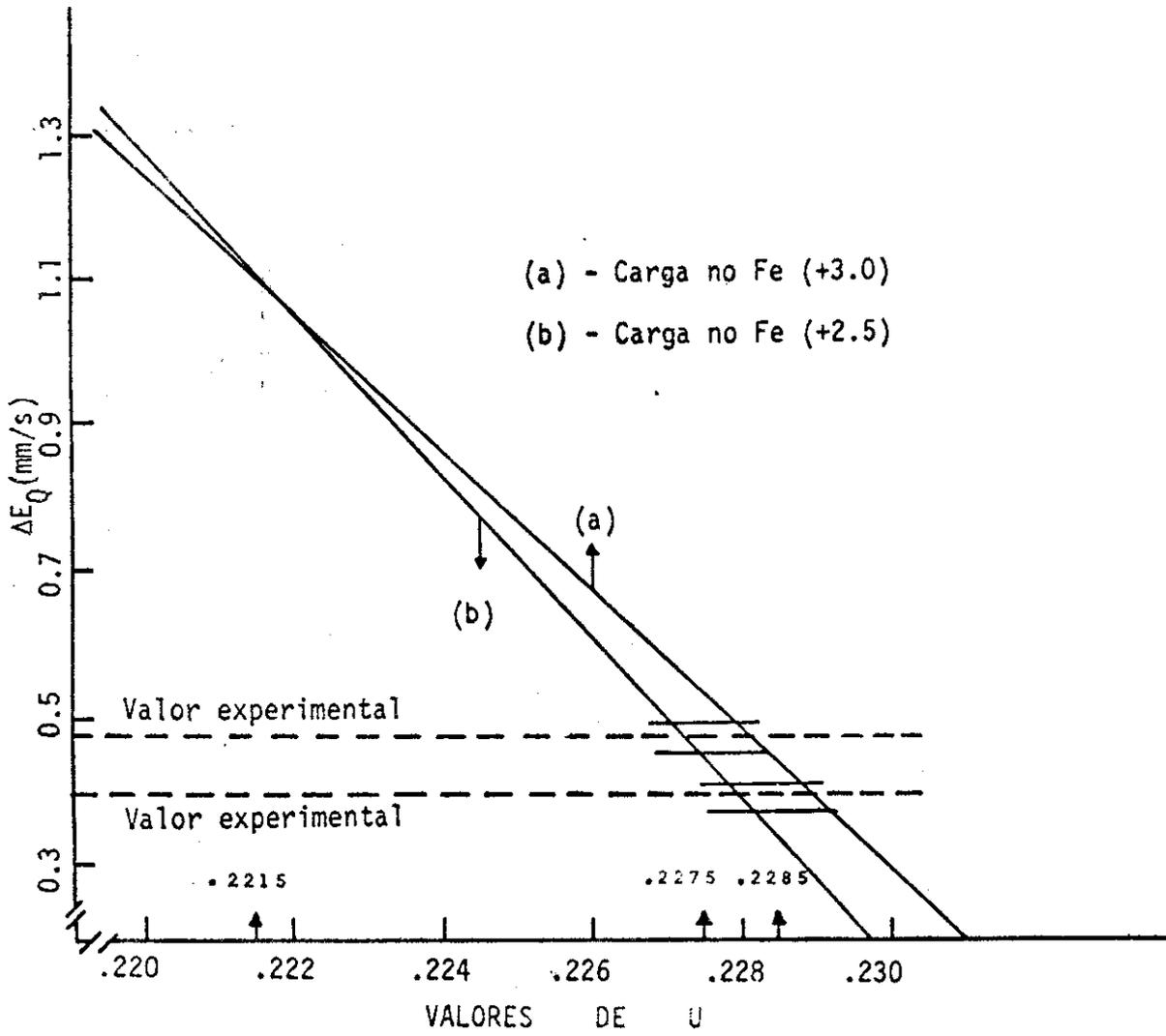


FIG. IV-1 Desdobramento quadrupolar vs. parâmetro u no α - NaFeO_2

Como resultado de extensivos estudos de Efeito Mössbauer em compostos de ferro, os outros parâmetros relevantes para cálculos de (EFG) tais como o fator de Sternheimer e momento de quadrupolo nuclear foram suficientemente bem estabelecidos.

Na seção prévia os cálculos de (EFG), (cargas efetivas somente) sugeriram na base das discrepâncias observadas uma necessidade de maior refinamento dos parâmetros de raios-X, particularmente aquele do oxigênio (u). Também enfatizamos, a importância de considerar as contribuições dipolares nestes cálculos.

No entanto, tendo feito a inclusão de contribuições dipolares usando os valores disponíveis do parâmetro (u) e selecionando um intervalo apropriado de polarizabilidades dipolares e cargas efetivas não encontramos melhoras nas discrepâncias entre a teoria e o valor experimental (Fig. IV-2).

Utilizando os parâmetros estruturais (u) sugeridos por nossos cálculos de distâncias interatômicas Fe-O achamos melhores resultados de (EFG), quando comparados com os resultados experimentais.

IV-4 PROCEDIMENTO PARA OS CÁLCULOS

Determinamos os dipolos efetivos nos respectivos sítios da rede cris

talina pela equação :

$$\mu_{\text{eff}} = \alpha F_{(\mu_{\text{eff}}, \text{cargas})} \quad (\text{IV-5})$$

α é a polarizabilidade do ion e $F_{(\mu_{\text{eff}}, \text{cargas})}$ é o campo elétrico que se origina nos momentos dipolares e nas cargas da rede.

Componentes do campo elétrico no ponto (x,y,z) devido a uma carga ideal pontual no ponto $(0,0,0)$ podem ser avaliadas das equações :

$$F_x = e X/r^3$$

$$F_y = e Y/r^3 \quad (\text{IV-6})$$

$$F_z = e Z/r^3$$

Os efeitos de um dipolo pontual ideal (m_x, m_y, m_z) é dado por :

$$F_x = \frac{3x^2 - r^2}{r^5} m_x + \frac{3xy}{r^5} m_y + \frac{3xz}{r^5} m_z \quad (\text{IV-7})$$

$$F_y = \frac{3xy}{r^5} m_x + \frac{3y^2 - r^2}{r^5} m_y + \frac{3yz}{r^5} m_z$$

$$F_z = \frac{3xz}{r^5} m_x + \frac{3yz}{r^5} m_y + \frac{3z^2 - r^2}{r^5} m_z$$

onde $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$.

O campo elétrico nos sítios de Na e Fe é nulo devido a deví- do a simetria, então $(\mu_{\text{eff}})_{\text{Na}} = 0$, $(\mu_{\text{eff}})_{\text{Fe}} = 0$.

Os ions de oxigênio na célula unitária são equivalentes, a magnitu- de do campo em ambos sítios é a mesma mas não a orientação a qual pode ser determinada através o cálculo.

Para poder calcular os momentos dipolares nos ions de O^{2-} é nece- ssario calcular o campo elétrico nos sítios de oxigênio. Já que os di- polos também contribuem ao campo elétrico, este deve ser calculado auto- consistentemente. Calculamos então os campos efetivos F e portanto os momentos efetivos dipolares por um processo iterativo.

Para iniciar, assumimos que o campo elétrico (F_{01}, F_{02}) nos sítios

de oxigênio se originam unicamente das cargas dentro uma esfera previamente selecionada. Os momentos dipolares nos sítios de oxigênio são dados por αF_{01} e αF_{02} , onde α indica a polarizabilidade de oxigênio. Estes dipolos também contribuem ao campo.

Indicaremos as contribuições dos dipolos por F_{d1}^1 e F_{d2}^1 nos dois sítios de oxigênio. Os dipolos totais nestes sítios são dados por

$$\alpha(F_{01} + F_{d1}^1) \quad \text{e} \quad \alpha(F_{02} + F_{d2}^1) \quad (\text{IV-8})$$

O índice superior indica o número de ciclos.

Estes valores são trocados por

$$\alpha(F_{02} + F_{d2}^2) \quad \text{e} \quad \alpha(F_{01} + F_{d1}^2) \quad (\text{IV-9})$$

no próximo ciclo, e assim sucessivamente.

Estes ciclos são repetidos até que os valores obtidos são os mesmos do ciclo anterior.

Valores auto-consistentes são obtidos em 20 a 30 ciclos.

Várias sub-rotinas foram incluídas em nosso programa de Fortran a fim de reduzir o tempo de computação requerida para fazer estes cálculos.

As cargas efetivas e os momentos dipolares efetivos contribuem ao gradiente de campo elétrico. As fórmulas gerais para o gradiente de campo elétrico são :

EFEITO DAS CARGAS

$$q_{xx} = (e/r^3)(3x^2/r^2 - 1)$$

$$q_{yy} = (e/r^3)(3y^2/r^2 - 1)$$

$$q_{zz} = (e/r^3)(3z^2/r^2 - 1)$$

(IV-10)

$$q_{xy} = 3exy/r^5$$

$$q_{yz} = 3eyz/r^5$$

$$q_{zx} = 3ezx/r^5$$

EFEITO DOS DIPOLOS

$$q_{xx} = \frac{-3(r^2 - 5x^2)(xm_x + ym_y + zm_z)}{r^7} - \frac{6xm_x}{r^5}$$

$$q_{yy} = \frac{-3(r^2 - 5y^2)(xm_x + ym_y + zm_z)}{r^7} - \frac{6ym_y}{r^5}$$

$$q_{zz} = \frac{-3(r^2 - 5z^2)(xm_x + ym_y + zm_z)}{r^7} - \frac{6zm_z}{r^5}$$

(IV-11)

$$q_{xy} = \frac{-3(xm_y + ym_x)}{r^5} + 15xy \frac{(xm_x + ym_y + zm_z)}{r^7}$$

$$q_{yz} = \frac{-3(ym_z + zm_y)}{r^5} + 15yz \frac{(xm_x + ym_y + zm_z)}{r^7}$$

$$q_{zx} = \frac{-3(zm_x + xm_z)}{r^5} + 15zx \frac{(xm_x + ym_y + zm_z)}{r^7}$$

Nestes cálculos, os efeitos num ponto (x,y,z) de cargas e dipolos nos respectivos pontos (x_i, y_i, z_i) são obtidos por transformação das equações (IV-6) até (IV-11). Substituímos $x - x_i$ por x , $y - y_i$ por y , etc.

Os nove componentes do tensor (EFG) são calculados (equações IV-10, IV-11) num sistema de coordenadas arbitrário e ortogonal, usando um intervalo escolhido de polarizabilidades dipolares e cargas efetivas (Fig. IV-2). Os somatórios na rede cristalina deste composto foram feitos num computador 370/145 do C.B.P.F. considerando os efeitos de todos os sítios numa distância radial escolhido do ion de ferro central e este raio de somatório foi sistematicamente variado até obter convergência. Todos os resultados finais são calculados numa esfera de raio 50 \AA .

O traço da correspondente matriz simétrica é nulo. A matriz é diagonalizada e os auto-valores representam os valores principais os quais são designados de acordo com a convenção do que q_{zz} é máximo e $q_{yy} > q_{xx}$. O parâmetro de assimetria é definido como $\eta = (q_{xx} - q_{yy}) / q_{zz}$.

Como já foi dito, a simetria do sítio do ferro ($\bar{3}m$) indica um (EFG) axialmente simétrico e isto está em acordo com nossos cálculos. Este valor nulo do η também permite determinar o sinal do (EFG) como positivo.

Usando os valores obtidos de q e η e os valores de Q e $(1 - \gamma_\infty)$ como .187 barns e -10.4 respectivamente, os valores de ΔE_Q

são calculados da equação (IV-1).

IV-5 DISCUSSÃO

Para poder ter uma estimativa independente de parâmetro u para respaldar nossos cálculos de (EFG) referimos-nos ao trabalho de Shannon et al, no qual informação extensiva sobre raios iônicos efetivos e distâncias interatômicas reproduzem muito bem as distâncias interatômicas observadas em numerosos compostos⁵⁷. A distância interatômica para Fe-O esperada na base deste trabalho é 2.033 \AA .

Calculamos então as distâncias interatômicas Fe-O no $\alpha\text{-NaFeO}_2$ como uma função do parâmetro u .

As coordenadas de oxigênio $\pm (u, u, u)$ que dão uma distância Fe-O de 2.033 \AA tem o valor $.1008$.

Este valor é próximo daquele obtido com um ajuste de mínimo quadrados por Shannon et al⁵⁷ para o composto isoestrutural CuFeO_2 ($u=.1066$) e difere do valor disponível $.222$ proposto para $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ⁴⁵⁻⁴⁷.

O valor de $u = .1008$ foi então usado em nossos cálculos de (EFG), incluindo as contribuições dipolares, usando o método auto-consistente

previamente discutido.

Somente ions de oxigênio estão localizados nos sítios sem inversão de simetria, então somente as polarizabilidades dipolares de O^{2-} devem ser considerados nestes cálculos.

O valor de polarizabilidade dipolar de oxigênio no $CuFeO_2$ (Cap. IV-6) é 1.3 \AA^3 . Como o volume da célula unitária é menor em $\alpha\text{-NaFeO}_2$ isto sugere para este composto uma polarizabilidade na ordem de $1.0 - 1.3 \text{ \AA}^3$. Usamos neste trabalho uma ampla faixa de polarizabilidades, no intervalo $0.5 - 2.4 \text{ \AA}^3$.

Os efeitos de covalência, que não devem ser muito importantes, são levados em conta atribuindo uma carga de $+2.5$ ao Fe, estimada por diferenças de eletronegatividade (Sec. IV-2). Já que o cation (Na) é monovalente a carga efetiva de O^{2-} pode ser determinada da condição de neutralidade de carga total. Queremos observar, no entanto, que esta distribuição de carga resulta somente de pequenas diferenças ($5 - 10\%$) dos valores iônicos (Fig. IV-2).

Conseqüentemente, uma vez que seja selecionada uma faixa de polarizabilidades de O^{2-} o parâmetro do oxigênio (u) será o parâmetro dominante nestes cálculos.

Usando $u = .1008$ (Fig. IV-2) nossos cálculos dão um bom acôrdo com o valor experimental de interação quadrupolar para polarizabilidade de oxigênio de 1.0 \AA^3 no intervalo esperado.

Para poder fazer uma estimativa independente deste parâmetro referimos-nos ao trabalho do Tessman et al⁵⁸ no qual a polarizabilidade de oxigênio é correlacionada com o volume disponível por ion de O^{--} . Estimamos dêste trabalho a polarizabilidade do oxigênio de 0.85 \AA^3 , em razoável acôrdo com os resultados de nossos cálculos de(EFG).

Resumindo, os resultados destas estimativas independentes indicam para u o valor de 0.1008 , sugerindo a necessidade de mais refinamento dos parâmetros cristalinos de raios-X em $\alpha\text{-NaFeO}_2$.

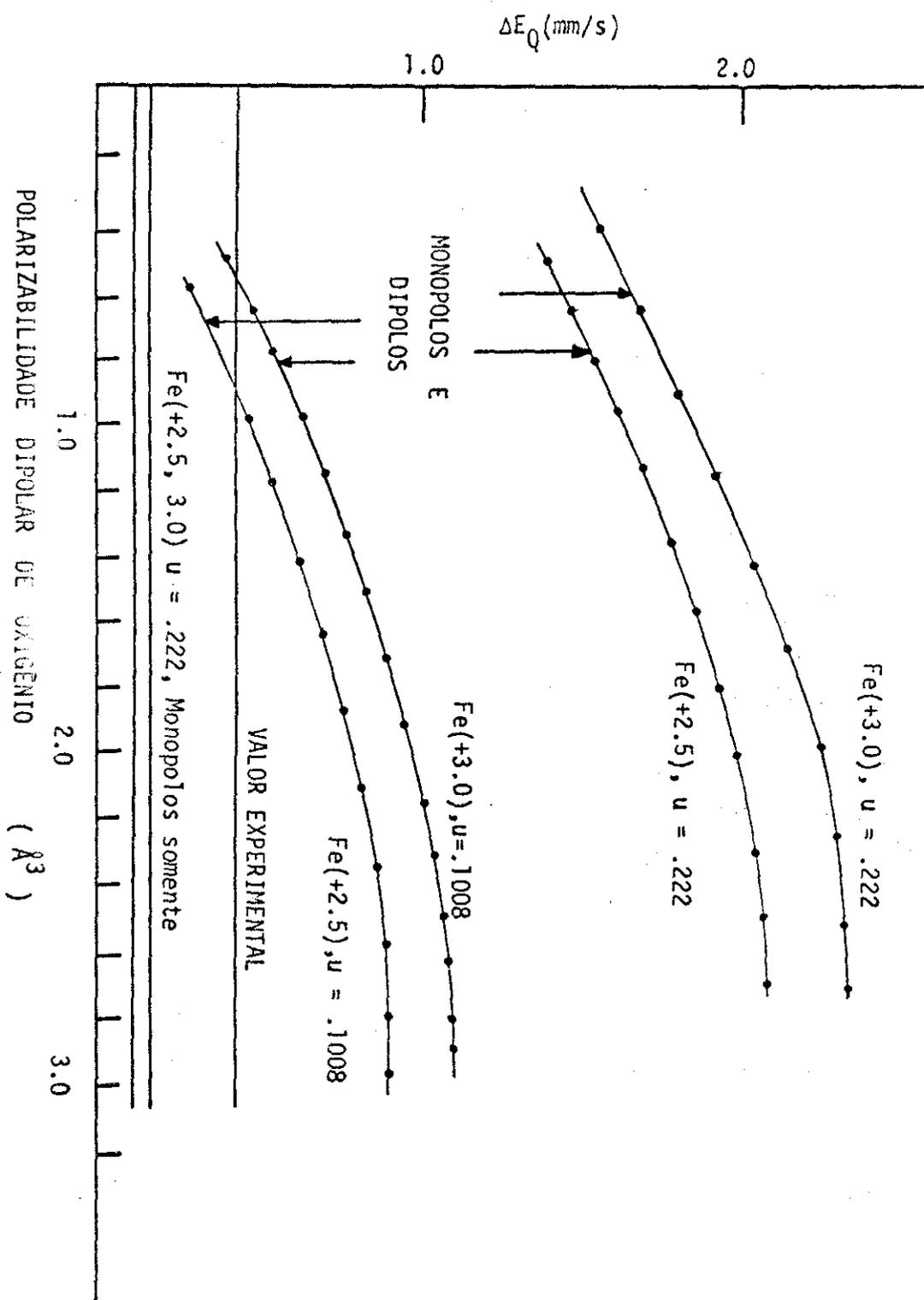


FIG. IV-2 Desdobramento quadrupolar vs polarizabilidade dipolar de oxigênio no $\alpha\text{-NaFeO}_2$ para diferentes distribuições de cargas e parâmetros cristalinos.

IV-6 CONTRIBUIÇÕES DIPOLARES AO TENSOR DO (EFG) NO CuFeO_2

CuFeO_2 é um dos compostos mais estáveis do sistema ternário Cu-Fe-O e existe naturalmente como o mineral delafossite. Devido a propriedade de apresentarem comportamento magnético cooperativo, minerais com estrutura do tipo do delafossite são de considerável interesse prático e teórico. Recentemente as informações disponíveis sobre estas matérias tem sido suplementada por estudos usando o Efeito Mössbauer no Fe^{57} .

A estrutura cristalina de CuFeO_2 é similar a do $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Nela o Cu está no estado monovalente e o Fe também apresenta a configuração trivalente (high spin).

Consideramos, portanto, de interesse, estender nossos cálculos de (EFG) ao CuFeO_2 , para investigar a importância das contribuições dipolares dos ions de oxigênio a interação quadrupolar nestes tipos de compostos.

Muir e Wiedersich⁵⁹ fizeram uma estimativa do (EFG) usando um somatório de cargas pontuais na rede cristalina (sem incluir as contribuições dipolares). Eles usaram nestes cálculos um momento quadrupolar de $Q = 0.41$, um pouco grande e na ausência de parâmetros refinados de raios-X, tomaram conta das incertezas nas posições de oxigênio mediante uma redução dos parâmetros de oxigênio (u) de 0.111 a 0.108.

Usando valores recentemente refinados de parâmetros de raios-X ⁵⁶

e momento quadrupolar⁴⁸ no somatório das contribuições monopolares somente 19% do valor de ΔE_Q foi obtido. Este resultado sugere que a maior contribuição ao gradiente de campo elétrico no núcleo do Fe⁵⁷ em CuFeO₂ se origina nos momentos dipolares induzidos nos ions de oxigênio.

IV-7 CÁLCULOS DO (EFG)

Na geometria romboedral os vários átomos numa célula unitária de CuFeO₂ estão nas posições gerais

$$\text{Cu} \quad (0, 0, 0)$$

$$\text{Fe} \quad (1/2, 1/2, 1/2)$$

(IV-12)

$$\text{O} \quad \pm(u, u, u)$$

O valor recentemente refinado do parâmetro u é 0.1066(5)⁵⁶.

O ferro tem coordenação octaedral, e Cu tem uma coordenação dupla. O oxigênio está rodeado por um tetraedro de 3 Fe e um Cu. A simetria de grupo é $D_{3d}^5(R\bar{3}m)$ e a simetria de sítio dos vários átomos é

$$\text{Cu} : \bar{3}m$$

$$\text{Fe} : \bar{3} \text{ m}$$

(IV-13)

$$0 : 3 \text{ m}$$

O cálculo das contribuições monopolares e dipolares ao gradiente de campo foram feitos como descrito previamente.

O campo elétrico nos sítios de Cu e Fe é também nulo por razões de simetria; sendo então

$$(\mu_{\text{eff}})_{\text{Cu}} = 0, \quad (\mu_{\text{eff}}) = 0 \quad (\text{IV-14})$$

A escolha da polarizabilidade dipolar apresenta algumas dificuldades. Artman e outros^{35,60,61} obtiveram o valor de 1.3 \AA^3 . Outros valores usados neste tipo de cálculo são 1.0, 1.35, 1.51, 2.19 e 2.4 \AA^3 . Nos usamos polarizabilidades dipolares de oxigênio no intervalo 1.0 - 2.4 \AA^3 .

Relativamente a covalência, no caso de CuFeO_2 , a coordenação octaédrica do Fe, comparação da soma dos raios iônicos do Fe^{3+} e O^{2-} com a distância de ligação, e a relativamente grande diferença de eletronegatividade é contrária a possibilidade de muita ligação covalente. Na base do trabalho de Peterson e Bridenbaugh⁵¹, considerando as diferenças de eletronegatividade, calculamos uma carga efetiva de $\sim 2.6 \pm 0.1$ para o Fe.

Cálculos foram efetuados colocando além da carga formal Fe^{3+} (+3.0), uma carga efetiva Fe até 2.6. Atribuímos uma carga +1.0 ao Cu e a carga correspondente no O^{2-} foi determinado pela condição de neutralidade de carga.

Na Fig. IV-3 reproduzimos valores calculados da interação quadrupolar (ΔE_Q) em função da polarizabilidade dipolar de oxigênio e das cargas efetivas no Fe.

Observamos na Fig. IV-3 que as contribuições monopulares somente explicam aproximadamente 1/6 da interação quadrupolar observada. Obtemos, no entanto, bom acôrdo entre a teoria e o valor experimental, usando polarizabilidades dipolares de oxigênio no intervalo 1.0 - 1.3 \AA^3 . É particularmente interessante que usando um valor de 1.3 \AA^3 para este polarizabilidade (obtida do trabalho do Artman e outros^{35,60-61}) e uma carga efetiva Fe de 2.6 (obtido do trabalho de Peterson et al), obtemos o valor $\Delta E_Q = 0.68$ mm/seg o qual está em bom acôrdo com o valor medido de 0.66 mm/seg.

No CuFeO_2 , os sítios de O^{2-} não tem simetria de inversão e estão situados, como indica nossos cálculos, em pontos da rede cristalina onde existem grandes campos elétricos. Consideráveis momentos dipolares são então induzidos nos facilmente deformáveis ions de oxigênio, os quais tem polarizabilidades grandes. A contribuição dos dipolos ao EFG é do mesmo sinal que as contribuições monopulares.

A importância das contribuições dipolares ao ΔE_Q tem sido enfatizada para outros óxidos nos quais o oxigênio não está em centros com simetria de inversão.

Queremos observar, no entanto, que momentos multipolares de ordem maior nos íons também podem alterar o gradiente de campo elétrico no núcleo do Fe^{57} . É difícil decidir sobre esta fonte de erro sem um cálculo atual. Mantendo esta possibilidade em mente, os cálculos presentes fortemente sugerem que os dipolos de oxigênio induzidos na rede cristalina influenciam significativamente o desdobramento quadrupolar medido em CuFeO_2 .

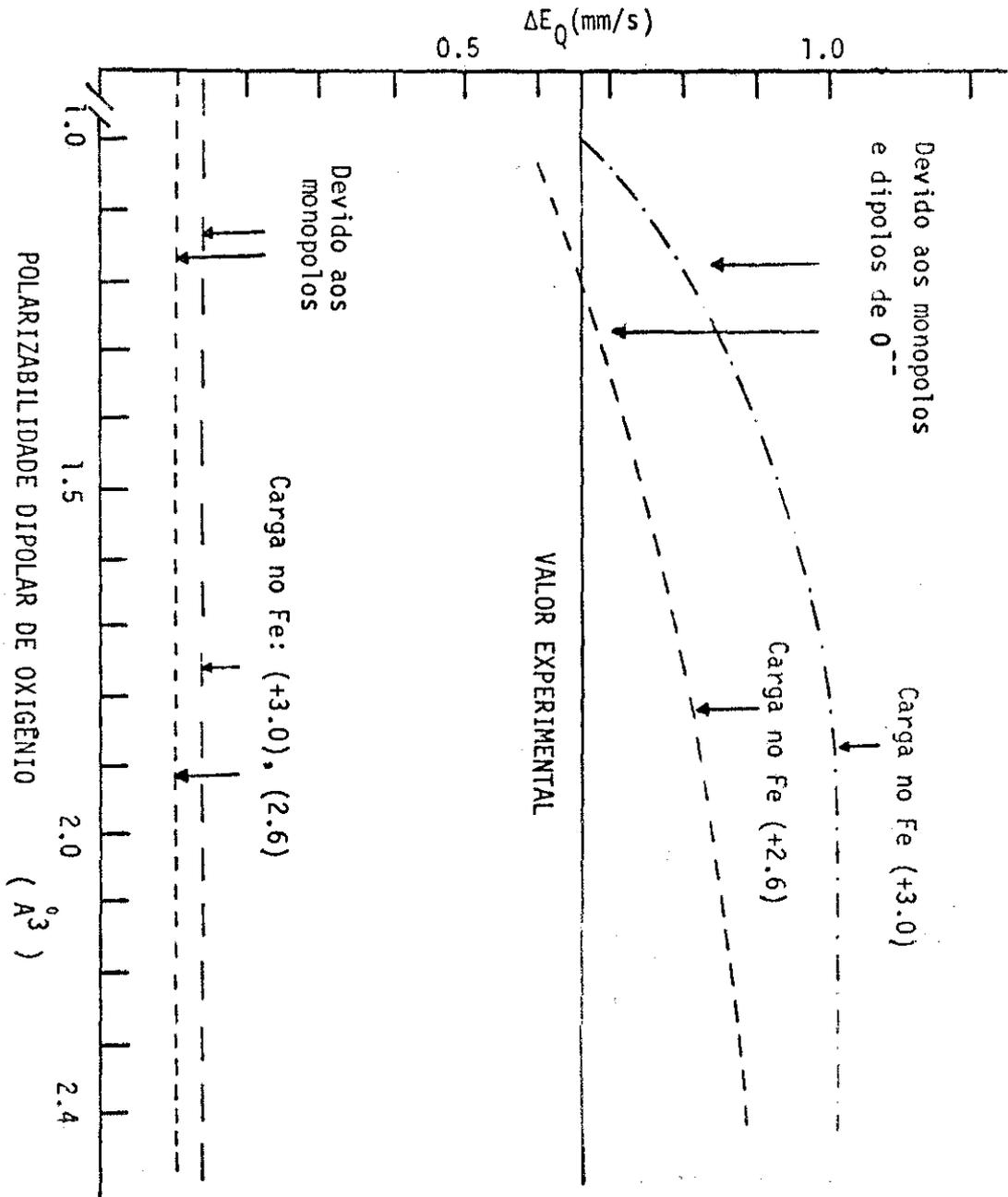


FIG. IV-3 Desdobramento quadrupolar vs polarizabilidade dipolar de oxigênio no CuFeO_2

IV-8 CONTRIBUIÇÕES DIPOLARES AO (EFG) NO AgFeO_2

O composto AgFeO_2 tem o mesmo tipo de estrutura cristalina que CuFeO_2 e $\alpha\text{-NaFeO}_2$ e nela o cation Ag é monovalente e o ferro também apresenta a configuração trivalente (high spin).

A estrutura cristalina de AgFeO_2 também foi recentemente refinada⁵⁶. O valor obtido para u (parâmetro estrutural de oxigênio) é .1112 .

As contribuições dipolares ao EFG no AgFeO_2 também foram investigadas, usando o procedimento previamente descrito.

Colocamos no Fe uma carga de 2.7 . Os valores menores de volumes de células unitárias⁵⁶ e parâmetros hiperfinos medidos (Cap. V) sugerem que AgFeO_2 é menos covalente que $\alpha\text{-NaFeO}_2$ e CuFeO_2 . (Tabela IV-3)

Usamos também nestes cálculos uma ampla faixa de polarizabilidades de oxigênio.

Na Fig. IV-4 reproduzimos valores calculados da interação quadripolar (ΔE_Q) em função da polarizabilidade dipolar de oxigênio e das cargas efetivas no Fe.

Observamos na Fig. IV-4 que as contribuições dipolares também são dominantes neste composto. Obtemos bom acôrdo entre a teoria e o valor experimental usando polarizabilidade dipolar de aproximadamente 1.4 \AA^3 .

Este valor de polarizabilidade também pode ser correlacionado com o trabalho de Tessman et al⁵⁸.

É interessante que as contribuições dipolares ao (EFG) são dominantes nos três compostos da serie $AFeO_2$ ($A = Na, Cu, Ag$).

Concluimos, na base dos cálculos de (ΔE_Q) discutidos até aqui neste capítulo que

- i) as contribuições dipolares ao (EFG) nos óxidos podem ser muito importantes
- ii) a sensibilidade destes somatórios na rede cristalina em quanto aos valores das coordenadas atômicas pode ser usada para investigar a precisão dos resultados de raios-X nos cristais.

TABELA IV-3

Composto	P. D. Å^3	C. E.	V. C. D. Å^3
$\alpha\text{-NaFeO}_2$	1.0	2.5	125.8
CuFeO_2	1.3	2.6	136.9
AgFeO_2	1.4	2.7	148.7

P.D. é a polarizabilidade dipolar de oxigênio obtida do cálculo(EFG).

C.E. é a carga efetiva usada no cálculo(EFG).

V.C.U. é o volume de célula unitaria.

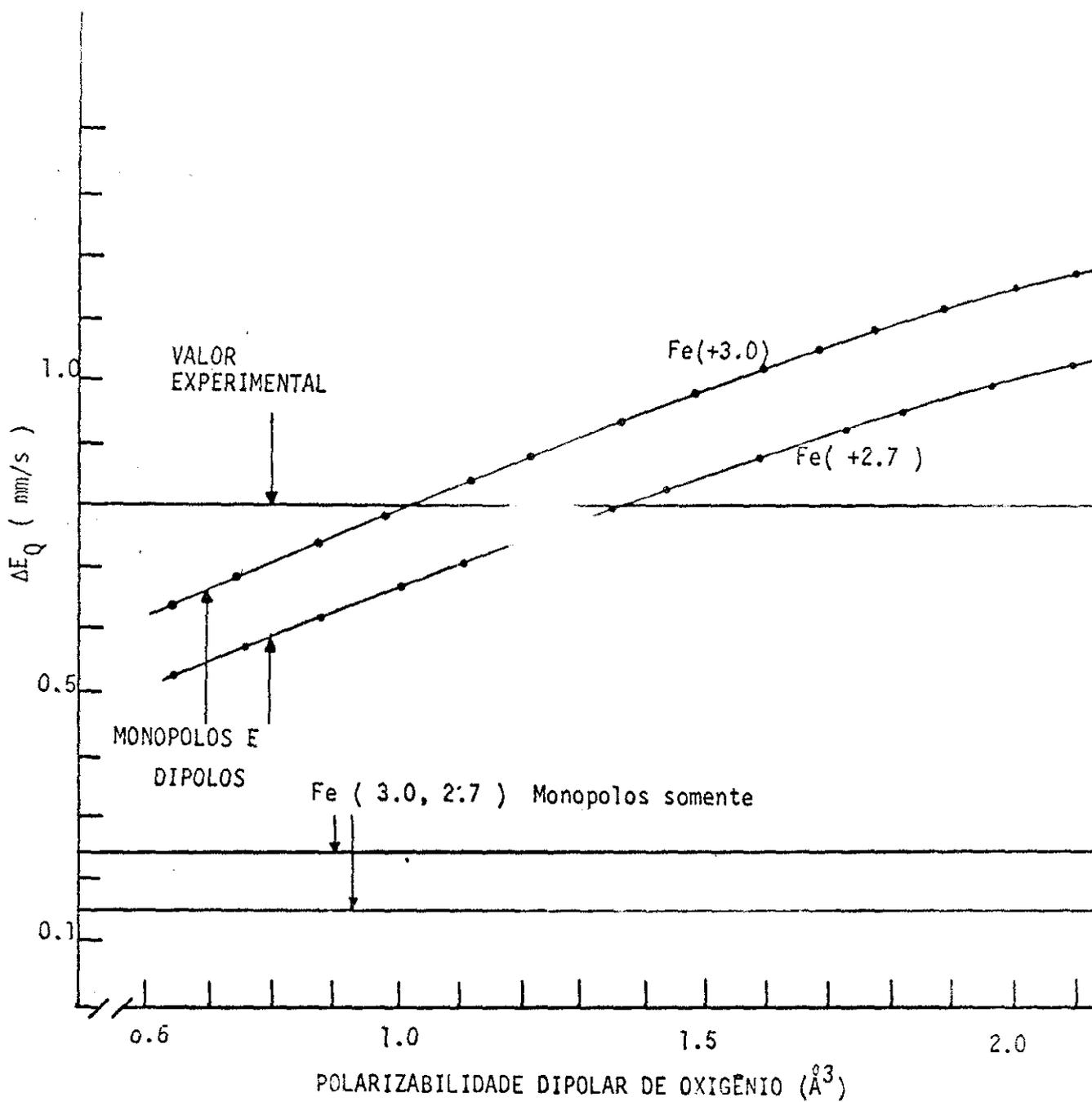


FIG. IV-4 Desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) vs polarizabilidade dipolar de oxigênio no AgFeO_2

IV-9 CALCULOS DE INTERAÇÃO QUADRUPOLAR ELETRICA NOS COMPOSTOS $(\text{Pb}_{.90} - \text{Ba}_{.10})\text{ZrO}_3$ e $(\text{Pb}_{.92} - \text{Ba}_{.08})\text{ZrO}_3$

Recentemente os compostos $(\text{Pb}_x - \text{Ba}_{1-x})\text{ZrO}_3$ ($x = .90, .92$) foram investigados por H. Saitovitch utilizando a técnica de correlações angulares perturbadas sobre o núcleo de Hf^{65} . Esta técnica permite medir valores de interação quadrupolar (EFG). Os valores experimentais obtidos estão indicados na Tabela IV-4, coluna 2.

Os valores de EFG medidas nas amostras policristalinas dos referidos compostos foram comparadas com os resultados de cálculos de somatários na rede cristalina nos quais os deslocamentos atômicos no composto de zirconato de chumbo puro foram considerados e os efeitos de covalência foram incorporados, considerando as diferenças de eletronegatividade entre os átomos constituintes⁶⁵.

Em geral V_{zz} e η tem contribuições da valência e da rede cristalina. No entanto, no caso de Hf^{4+} , cujas camadas estão completamente cheias, a contribuição principal se origina na rede. Os cálculos da somatório na rede foram feitos como foi descrito previamente, pelo computador IBM-370 do C.B.P.F. numa distância radial escolhida do ion central e este raio de somatório foi sistematicamente variado até obter convergência. Nossos resultados finais foram calculados incluindo todos os sítios dentro de um raio de 50 \AA .

A contribuição indireta da valência pode ser incorporado mediante

o fator de Sternheimer :

$$V_{ZZ} = (1 - \gamma_{\infty}) V_{ZZ}^{\text{rede}} \quad (\text{IV-15})$$

Usamos para o fator de Sternheimer o valor de 62.2⁶⁵.

Os efeitos de covalência foram incorporados colocando cargas efetivas no chumbo e no oxigênio. Estas cargas efetivas foram estimadas considerando as diferenças de eletronegatividade das ligações Pb-O.

Usando o trabalho de Peterson e Bridenbaugh, temos, considerando a diferença de eletronegatividade (Pb-O) de 1.6 uma carga de 1.7 para Pb. A diferença de eletronegatividade de Zr-O é 2.0, o que sugere que as ligações Zr-O são predominantemente iônicas. Atribuimos uma carga de +4.0 para o Zr, 1.7 para Pb e as cargas no oxigênio foram determinadas pela condição da neutralidade de carga.

Pesquisas de raios-X destes compostos indicam que eles apresentam o mesmo tipo de estrutura perovskita que PbZrO_3 , para a qual existem análises detalhadas de estrutura cristalina⁶⁶. Foi mostrado que a medida que a porcentagem de Ba é aumentada na mistura $(\text{Pb}_x\text{-Ba}_{1-x})\text{ZrO}_3$, a simetria aumenta, sendo cúbica para 33% de Ba⁶⁷.

Parece então razoável assumir que os parâmetros cristalinos de nossas amostras de 8% e 10% terão posições intermediárias entre a estrutura de PbZrO_3 e a estrutura perovskita ideal⁶⁶.

O tensor de EFG foi calculado como uma função dos incrementos de deslocamentos atômicos (todos os átomos a partir da estrutura de PbZrO_3). Em cada caso os efeitos de covalência foram incorporados como previamente discutido.

Para poder correlacionar nossos valores calculados de V_{zz} com as porcentagens de Ba estabeleceremos a seguinte correspondência : colocamos 33% Ba ao deslocamento máximo e 0 % Ba ao PbZrO_3 puro (zero deslocamento).

Este procedimento, com suas óbvias limitações, reproduz razoavelmente os valores experimentais. Nossos cálculos para o PbZrO_3 puro e para as misturas de 8% e 10% estão entre 60% e 90% dos valores experimentais (Tabela IV-4 , Fig. IV-5) .

Não esperamos um melhor acôrdo com este procedimento já que as posições de raios-X dos átomos nas amostras foram determinadas por interpolação e os importantes efeitos das contribuições dipolares, não foram incluídas em nossos cálculos, por serem de cálculo mais difícil.

Acreditamos, no entanto, que o modelo pode estar justificado pelo comportamento dos valores do parâmetro de assimetria calculado. Obtemos, como esperamos, um decrêscimo nos valores de V_{zz} e η a medida que $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ se torna cúbica para $x = .33$.

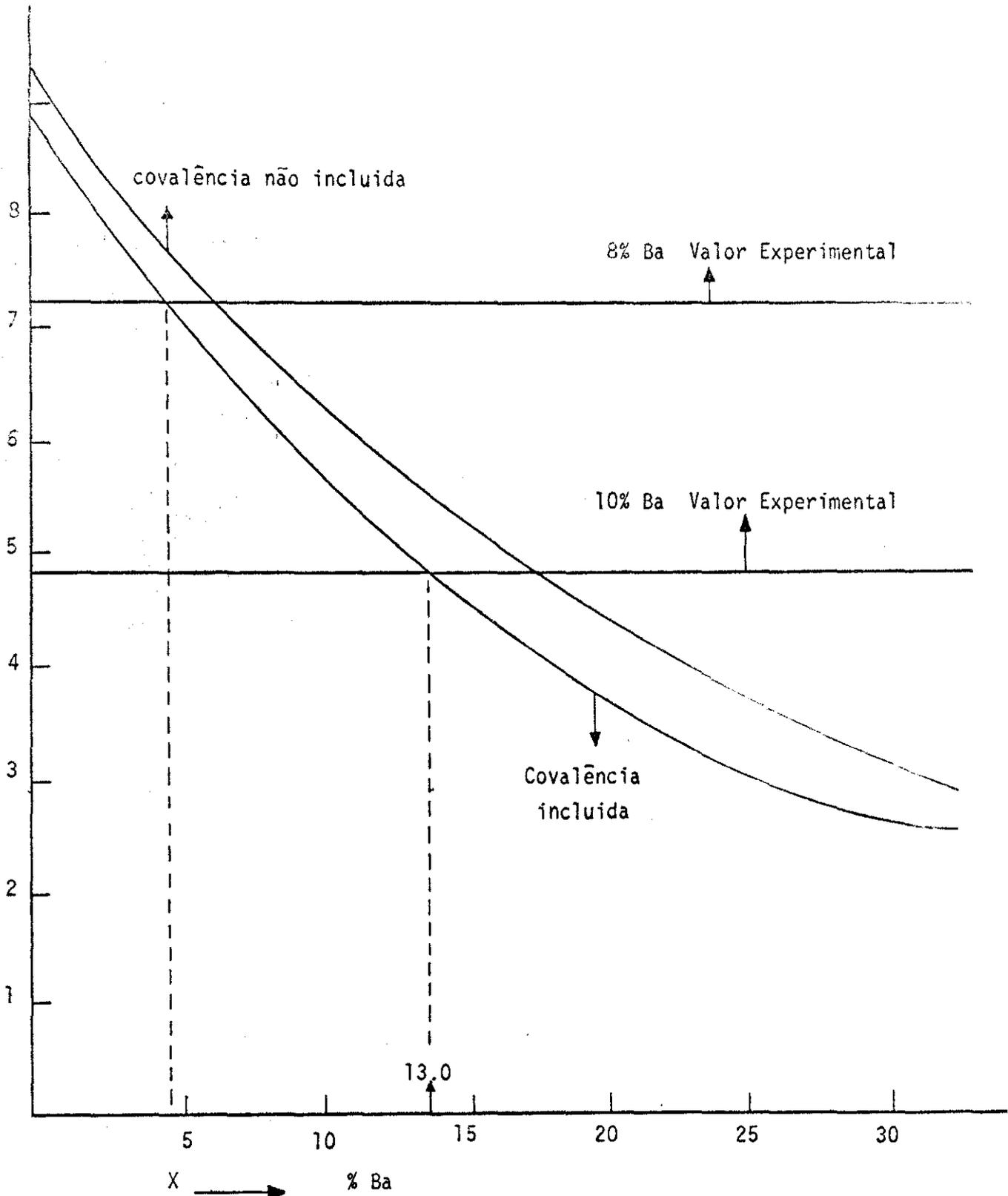


FIG. IV-5 Valores calculados de V_{zz} ($\times 10^{17}$ V/cm²) vs % Ba .

TABELA IV-4

% Ba	V_{zz} (exp.) ($\times 10^{17}$ V/cm ²)	V_{zz} (calculado) ($\times 10$ V/cm ²)	η (experimental)	η (calculado)
0	5.79	8.7960	.85	.52
8	7.25	6.1335	.73	.41
10	4.83	5.4295	.34	.35
16.5	-	5.0504	-	.33
24	-	3.0011	-	.30
33	-	2.6773	-	.001

CAPITULO V

ESTUDOS POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DOS EFEITOS DA ESTRU-
TURA E LIGAÇÃO QUÍMICA NAS INTERAÇÕES HIPERFINAS
NOS COMPOSTOS $AFeO_2$ ($A = Na, Cu, Ag$)

V-I INTRODUÇÃO

A importância dos efeitos da estrutura e ligação química nas interações hiperfinas tem sido muito enfatizado^{1-7, 68-76}.

Apresentamos aqui resultados de estudos por espectroscopia Mössbauer numa serie isoestrutural de compostos de ferro, tendo uma formula geral $AFeO_2$, onde $A = Na, Cu, Ag$.

Os espectros das amostras medidas numa ampla faixa de temperatura são analisadas e interpretadas em termos da estrutura e da covalência.

V-2 PARTE EXPERIMENTAL

Os espectros das amostras obtidas (Cap. II-6) foram registradas num a aparelho com geometria de transmissão convencional como foi descrito no Cap. II-2.

Os espectros foram ajustados no computador IBM 370/145 do C.B.P.F. u sando um programa de ajustes discutido no Cap. II-4.

O sistema de baixas temperaturas ẽ descrito no Cap. II-5.

Para as medidas em absorvedores de monocristais, estes são colocados de maneira que os raios gama são paralelos ao eixo c do cristal .

A preparação dos absorvedores policristalinos é descrito no Cap. II-3 .

V-3 ANALISES DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os espectros Mössbauer a 300^0 K dos compostos referidos indicam um dublete com assimetria para os absorvedores de monocristais e intensidades iguais para as amostras policristalinas (Fig. V-1).

A interação do momento quadrupolar Q, do primeiro estado excitado do núcleo do Fe^{57} ($I=3/2$) com um gradiente de campo elétrico (Cap. I-9) axialmente simétrico conduz a um desdobramento do estado excitado em dois sub-níveis $I_z = 3/2$ e $1/2$.

Escolhendo o eixo z como o eixo c, na qual Fe tem simetria ternária, ($\eta = 0$) e nestas condições a energia da interação quadrupolar (ϵ) é

$$\epsilon = e^2 q Q / 4 \quad (V-1)$$

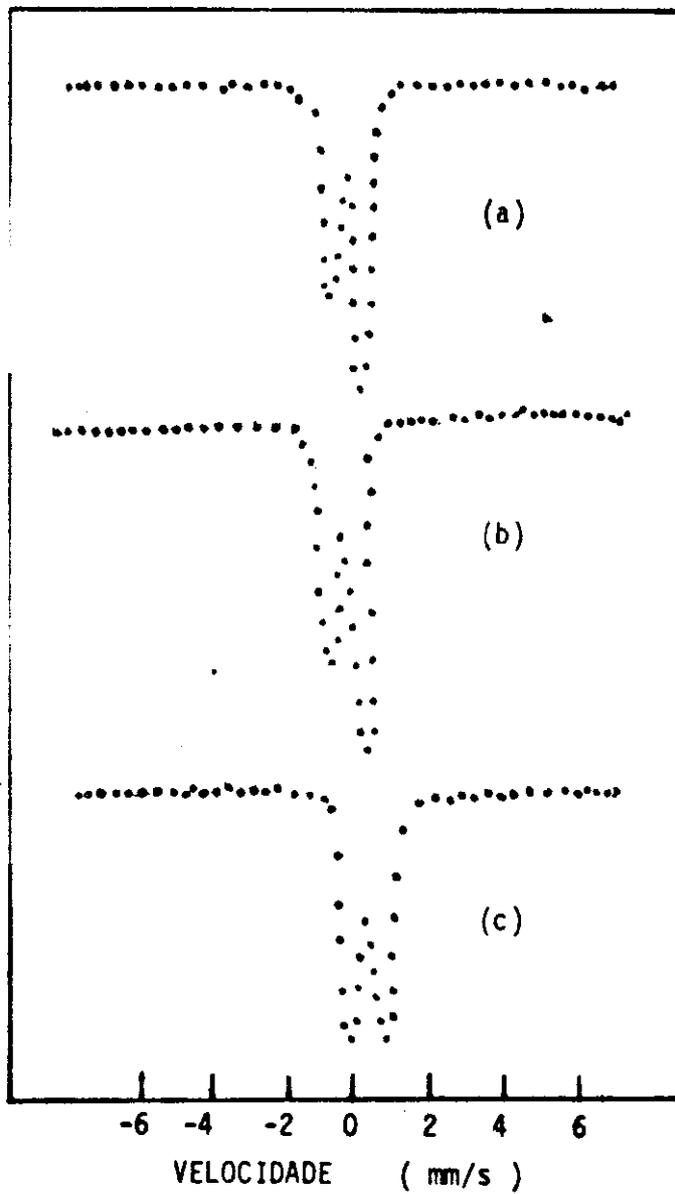


FIG. V-1 Espectro Mössbauer a 300° K de

(a) Monocristais de CuFeO_2

(b) Monocristais de AgFeO_2

(c) Amostras policristalinas de $\alpha\text{-NaFeO}_2$

A separação (ΔE_0) de picos observado a 300°K é 2ϵ já que o sub-nível $3/2$ é deslocado por $+\epsilon$, no entanto o sub-nível $1/2$ é deslocado por $-\epsilon$. Os valores medidos de $E_0(\text{mm/s})$ a 300°K estão na Tabela V-1.

As medidas a baixas temperaturas indicam para estes compostos a 4.2°K um espectro de seis linhas, característica de uma forte interação magnética hiperfina. Como indica as medidas para AgFeO_2 entre temperatura ambiente e temperatura de helio líquido, o ponto de transição magnética nestes compostos está entre 77°K e 4.2°K . (Fig. V-2, 3)

No caso de uma pequena interação quadrupolar causada por um gradiente de campo axialmente simétrico combinada com uma grande interação magnética no absorvedor, as diferenças de energia entre o absorvedor e a fonte pode ser escrita (Cap. I-11)

$$\Delta E_{f \rightarrow e} = \delta - (m_e g_e - m_f g_f) H + (-1)^{|m_e|+1/2} \epsilon' \quad (\text{V-2})$$

onde δ é o deslocamento isomérico entre o absorvedor e a fonte, $g_i = \mu_i / I_i$ é a razão giromagnética nuclear para os níveis com spin I_i e momento nuclear magnético μ_i , m_i é o número magnético nuclear, H é o campo magnético efetivo no núcleo, "f" e "e" indicam estados fundamentais e excitados respectivamente.

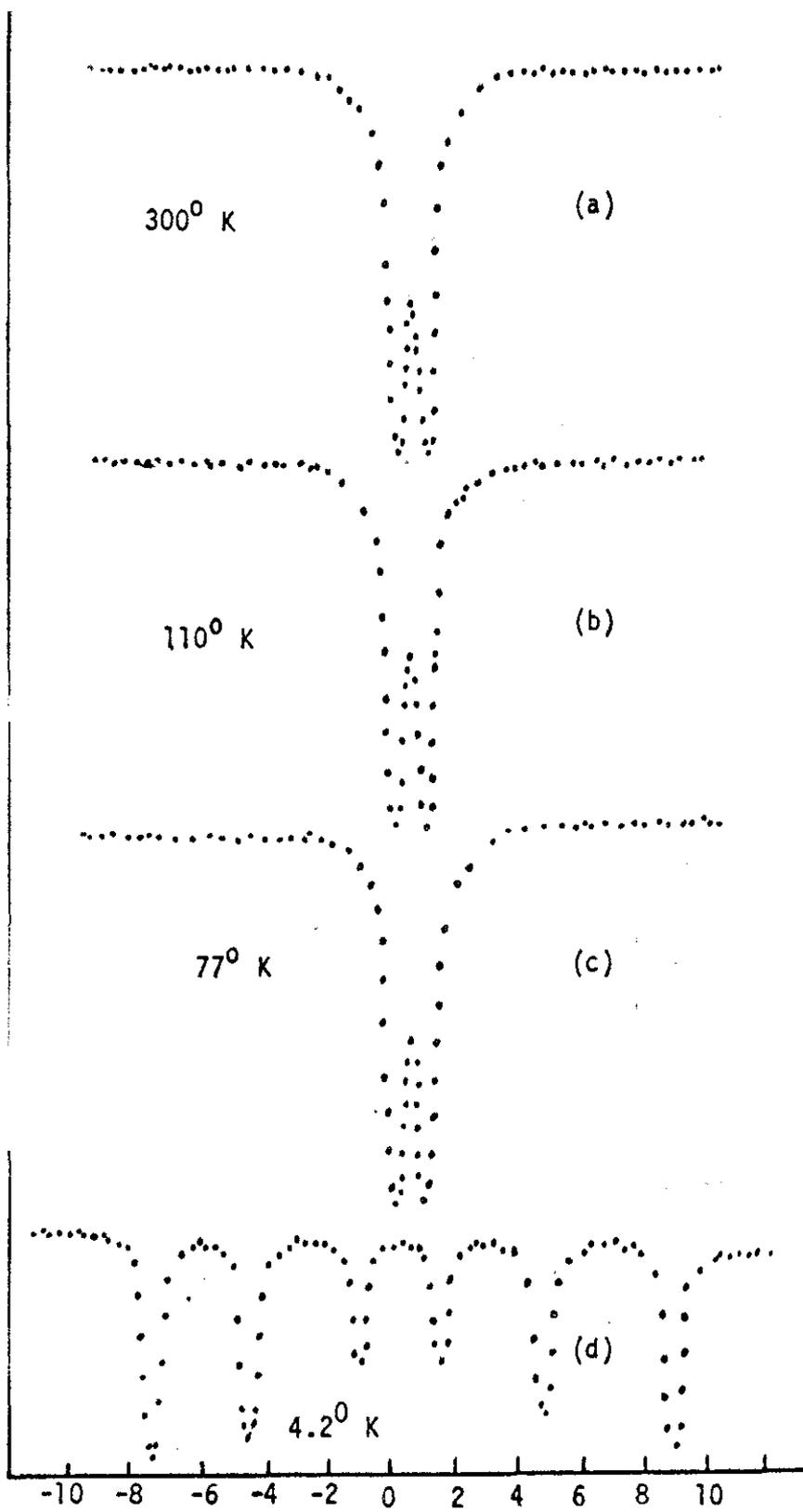


FIG. V-2 Espectro Mossbauer de AgFeO_2 (amostras policristalinas) a varias temperaturas

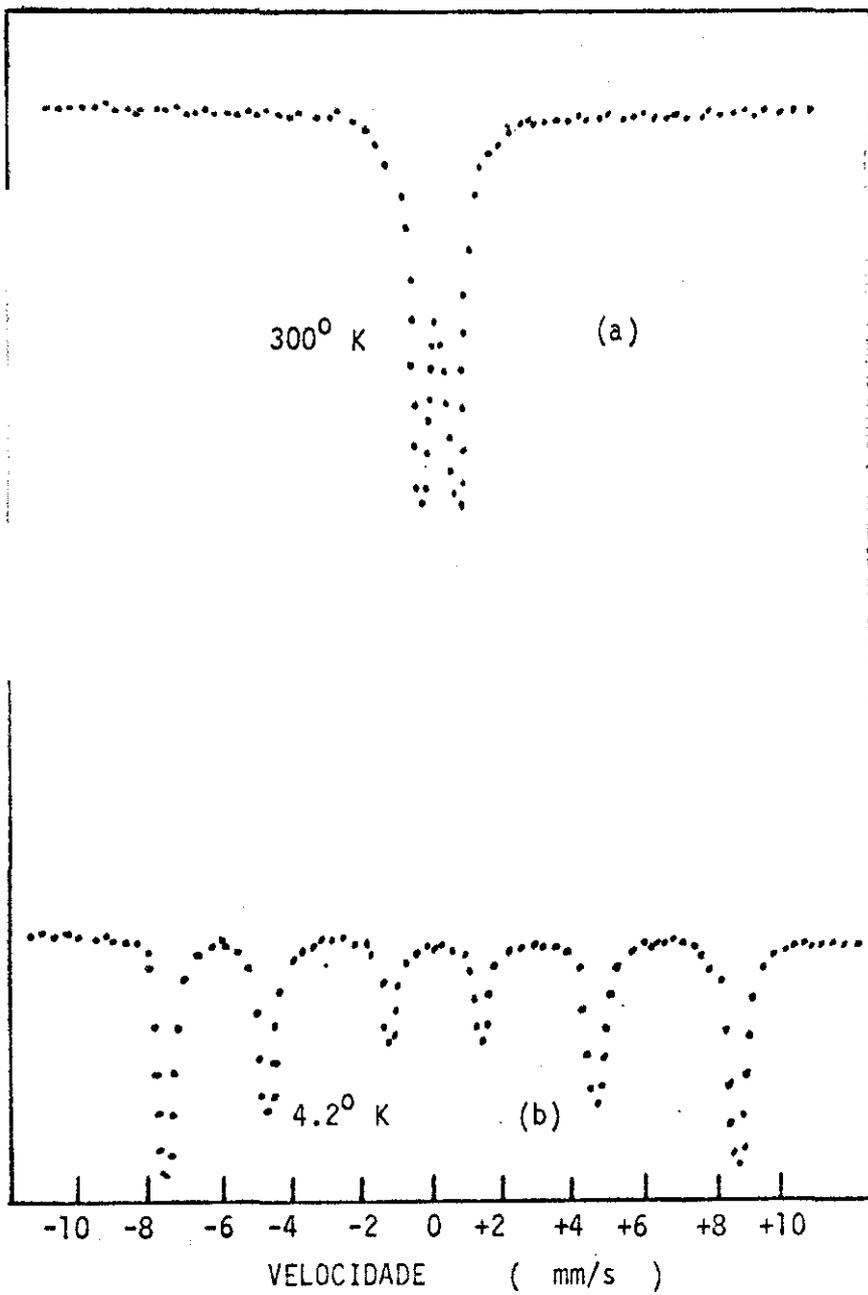


FIG. V-8 Espectro Mossbauer de amostras policristalinas de CuFeO_2 a varias temperaturas :

A energia de interação quadrupolar efetiva (ϵ') é dada por

$$\epsilon' = (e^2qQ/4)(3\cos^2\theta - 1)/2 = \epsilon/2(3\cos^2\theta - 1) \quad (V-3)$$

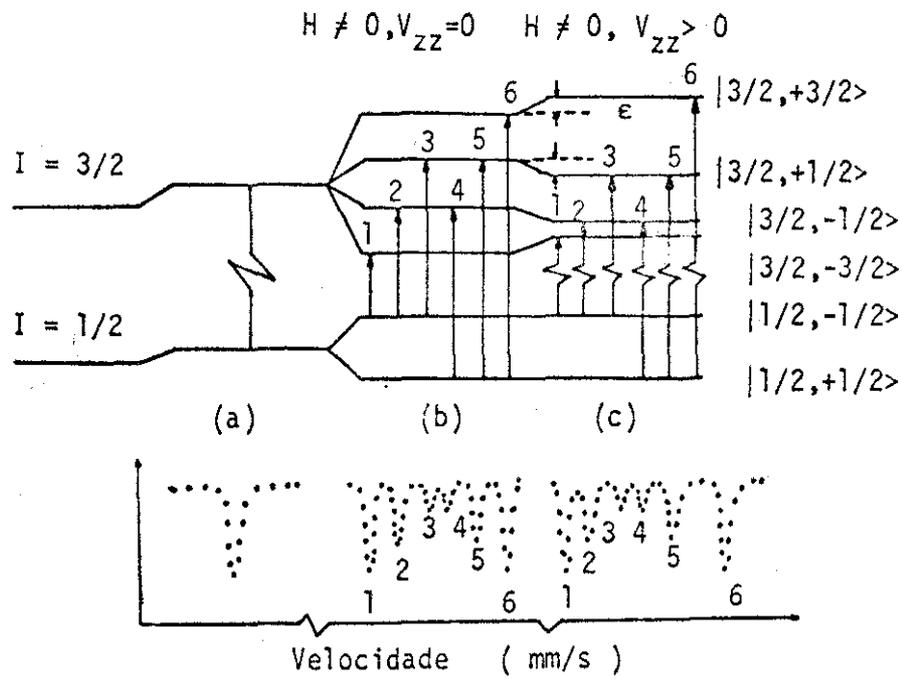
onde θ é o ângulo entre H e o eixo de simetria do gradiente do campo elétrico. O valor de θ , como veremos mais adiante é de 0° graus nestes compostos, portanto $\epsilon' = \epsilon$.

De acordo com a equação (V-2) para um EFG positivo ϵ é positivo para $m = \pm 3/2$ o qual indica que os sub-níveis com $m_I = \pm 3/2$ serão deslocados para cima por uma quantidade ϵ , no entanto aqueles com $m_I = \pm 1/2$ serão deslocados para abaixo por uma quantidade ϵ . (Fig. V-4).

Nossos espectros magnéticos (Figs. V-2, V-3) sugerem um EFG positivo. Para um EFG positivo as energias das transições 1 e 6 devem aumentar diminuindo as distâncias entre as linhas 1 e 2 e aumentando as distâncias entre as linhas 5 e 6. (Fig. V-4).

Para confirmar o sinal do EFG deduzida da assimetria das linhas, medidas foram feitas também em monocristais (Fig. V-1).

Para um absorvedor monocristal perpendicular ao eixo c (c paralelo ao eixo z , $\theta=0^\circ$) as intensidades relativas ($P+/P-$) esperadas são 3:1



- (a) Deslocamento isomérico
- (b) Desdobramento magnético dipolar
- (c) Desdobramento magnético dipolar + Perturbação Elétrica Quadrupolar

FIG. V-4 Desdobramento magnético dipolar sem($H \neq 0, V_{zz}=0$) e com a perturbação elétrica quadrupolar($H \neq 0, V_{zz} \neq 0$) e a esquemática do espectro Mössbauer resultante.

Da Fig. V-1 a razão de intensidades observada indica que os estados $m_I = \pm 3/2$ estão acima dos estados $\pm 1/2$ em energia. Então ϵ é positivo. Sendo Q positivo, q deve ser também positivo.

Isto está de acordo com o sinal positivo de q obtido em nossos cálculos de EFG (monopolos e dipolos) (Cap. IV) os quais também indicaram que o eixo c é o eixo principal do EFG. O maior autovalor obtido da diagonalização do tensor de EFG nos dá o valor de q . O autovetor correspondente indica a direção do eixo principal do EFG.

Se não consideramos os efeitos magnéticos nas estruturas cristalinas a temperaturas de transição magnética, o ângulo θ entre a direção do campo magnético e a direção do eixo principal do EFG pode ser em boa aproximação deduzida da equação (V-3), onde o acoplamento quadrupolar $e^2qQ/4$ pressupostamente tem o mesmo valor independente da temperatura (Tabela V-1) e ϵ pode ser deduzido das posições das linhas do espectro magnético (Fig. V-4).

$$E_1 = v_1 - v_2 \quad (V-4)$$

$$E_2 = v_5 - v_6 \quad (V-5)$$

$$4\epsilon = |E_1 - E_2| \quad (V-6)$$

onde v_1, v_2, \dots são as posições das linhas de esquerda a direita nos

espectros magnéticos (Figs. V-2, V-3, V-4). Obtemos destas equações

$$\theta = 0^\circ .$$

O valor do deslocamento isomérico pode ser obtido do valor médio das posições das linhas 1,2, 5 e 6 ou 1, 3, 4 e 6 (Fig. V-4) .

O espaçamento (Δ_0) entre os sub-níveis nucleares devido a interação magnética pode ser obtida tomando a diferença das linhas 2 e 3 ou 4 e 5 (Fig. V-4). Para determinar o valor do campo magnético interno podemos correlacionar o valor medido de (Δ_0) com o correspondente (Δ_0) para o Fe^{57} , para o qual $H_{int} = 330 \text{ KOe}$ ^{14,77} .

Os parâmetros hiperfinos para os compostos investigados estão na Tabela V-1 .

V-4 ANÁLISES DAS INTERAÇÕES HIPERFINAS EM TERMOS DA ESTRUTURA E DA COVALÊNCIA

No capítulo IV discutimos os efeitos de estrutura e covalência (transferência e deformação de cargas efetivas) na interação quadrupolar. Os resultados destes cálculos também indicaram que o eixo c é o eixo principal do EFG .

TABELA V-1

MEDIDAS EXPERIMENTAIS DE PARÂMETROS HIPERFINOS NO α -NaFeO₂, CuFeO₂
e AgFeO₂

Composto	Desdobramento Quadrupolar		Deslocamento Isomérico		Campo Magnético (KG) (c)
	(mm/s)	(a)	(mm/s)	(b)	
α -NaFeO ₂	.42		.41		455
CuFeO ₂	.66		.50		520
AgFeO ₂	.80		.58		525

(a) Valores independentes de temperatura

Erros experimentais : ± 0.02 mm/s

(b) Valores de saturação (com respeito ao Fe).

Erros experimentais : ± 0.02 mm/s

(c) Valores medidos a 4.2° K

Erros experimentais : ± 5 KG

Já que o ângulo entre o EFG e o campo magnético nestes compostos é nulo e o eixo c é o eixo principal do EFG, podemos concluir que o campo magnético está orientado ao longo do eixo c , em acôrdo com a orientação sugerida pela estrutura cristalina destes compostos⁵⁶.

Estes compostos tem simetria cristalina romboédrica, com átomos de ferro octaedricamente coordenados por ions de oxigênio e estão localizados em camadas hexagonais com momentos magnéticos paralelos ao eixo c . Camadas alternadas estão pressupostamente acoplados antiferromagneticamente como em outras estruturas deste tipo.

As distâncias entre camadas ferromagnéticas nao é pequena (Tabela V - 2) (5.6 - 6.4 Å) e três camadas de ions diamagnéticas (O^{--} , A, O^{--}) estão intervenindo.

As distâncias relativamente grandes entre camadas sugerem uma débil interação magnética entre as mesmas o qual pode explicar as baixas temperaturas de transição nestes compostos.

A pequena covalência Fe-O e os angulos Fe-O-Fe de aproximadamente 90° sugerem : 90° Fe-O-Fe correlação de super-troca, na qual os orbitais s acoplam os orbitais e_g dos dois cátions Fe ou os orbitais p acoplam os elétrons t_{2g} de um cátion Fe com o elétron e_g do outro Fe. As medidas de susceptibilidade magnética confirmam ordenamento antiferromagnético nestes tipos de compostos⁵³.

TABELA V-2

Composto	Densidade 4s % (a)	Distâncias Fe - Fe (Å)	
		I VIZINHOS	II VIZINHOS
α - NaFeO ₂	26	3.02	5.6
CuFeO ₂	23	3.03	5.9
AgFeO ₂	18	3.04	6.4

(a) Densidade 4s no núcleo do ferro determinado pelo Modelo Modificado de WWJ (Capítulo I-8)

A densidade total de elétrons s no núcleo do Fe⁵⁷ nos compostos de ferro pode ser escrito como a soma das contribuições das camadas internas e uma fração $\times \psi_{4s}^2(0)$ da densidade 4s que resulta da ocupação parcial desta camada por elétrons dos átomos ligantes. O deslocamento isomérico é proporcional à densidade total de elétrons s. Danon^{1,5} determinou esta constante de proporcionalidade ($\alpha = -0.2 \text{ a}_0^{-3} \text{ mm/s}$), (Modelo Modificado de WWJ)

Usando estes resultados e assumindo que estes compostos podem ser descritos por uma configuração $3d^5 4s^x$.. a contribuição 4s ao deslocamento isomérico é determinado. Os valores obtidos estão na Tabela V-2 .

O ferro nestes compostos está na configuração $3d^5, 6s$ (spin livre) já que é nesta configuração que os valores de desdobramento quadrupolar independentes de temperatura (Tabela V-1) são bem explicados (Fig. III-1).

Então podemos concluir que H_{dip} e $H_{orb}^{68,69}$ serão nulos ou negligivelmente pequenos.² A contribuição maior aos campos magnéticos medidos provém de H_c , o termo de contato de Fermi o qual mede as diferenças nas densidades de spin (elétrons s) no núcleo com spin para cima e spin para baixo.

Watson e Freeman⁷⁰ calcularam H_c para Fe^{3+} e obtiveram $H_c = 630$ KOe. Também observaram que os campos magnéticos experimentais H_{exp} dependem do tipo de vizinhos ligantes e da ligação covalente.

Os valores medidos de interação hiperfina (455 - 525 KOe) indicam uma pequena redução do valor iônico esperado (Tabela V-1).

Cálculos de orbitais moleculares que deve existir uma relação linear entre o campo hiperfino covalente induzido e a transferência de carga ao estado $4s$ ⁷¹.

Assumindo esta relação, podemos escrever

$$H_{hf} = H^{iônico} - \Delta H \quad (V-7)$$

$$\Delta H = Q_{4s} \times H_{4s} \quad (V-8)$$

onde $H^{\text{iônico}} = 630 \text{ K0e}$ é o campo iônico e H_{4s} é o campo hiperfino medio devido a elétrons 4s não emparelhados⁷⁰. Q_{4s} são as contribuições 4s dos ligantes de oxigênio previamente determinados (Tabela V-2).

Os campos hiperfinos estimados estão no intervalo de 300 - 400 K0e, o qual é um resultado razoável considerando a simplicidade de no sso modelo (Tabela V-3).

Outras estimativas dos campos magnéticos hiperfinos podem ser feitas usando as cargas efetivas determinadas por considerações de eletro negatividade e volumes de células cristalinas(Capítulo IV).

Assumindo que os campos magnéticos são proporcionais⁷¹⁻⁷⁴ ao caráter iônico (E.F./3.0) do Fe^{3+} , podemos fazer uma estimativa de ordem de grandeza dos campos magnéticos internos. Os valores obtidos estão no intervalo 525 - 570 K0e em razoável acordo com nossas medidas experimentais (Tabela V-3).

Finalizando este capítulo, queremos fazer a seguinte observação. As vezes é possível usar conceitos simples e parâmetros de estrutura e covalência facilmente acessíveis para interpretar satisfatoriamente os resultados experimentais.

Observamos, por exemplo, que os valores mais grandes de parâmetros hiperfinos medidos (Tabela V-2) correspondem aparentemente aos compostos mais iônicos, aqueles que tem maiores volumes de células unitarias e distâncias interatômicas (Tabela V-2 e IV-3) .

TABELA V-3

ESTIMATIVAS DE ORDEM DE GRANDEZA DOS CAMPOS MAGNÉTICOS INTERNOS NOS COMPOSTOS α -NaFeO₂ , CuFeO₂ e AgFeO₂ (K0e)

Valores experimentais	Intervalo Calculado	
	(a)	(b)
455-520-525	300 - 400	525-570

(a) Usando densidades 4s

(b) Usando eletronegatividades

CAPÍTULO VI

ESTUDOS POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DOS EFEITOS DA COVA-
LÊNCIA NAS INTERAÇÕES HIPERFINAS NOS ALCALI-DITHIOFERRATOS

(KFeS_2 , RbFeS_2 , CsFeS_2 , NaFeS_2)

VI-1 INTRODUÇÃO

Tem sido enfatizado que os efeitos da covalência nas interações hiperfinas podem ser muito importantes^{1-7,70-76}.

Numerosos cálculos teóricos foram feitos para determinar os parâmetros necessários para interpretar os resultados experimentais. É interessante observar que elaborados cálculos recentes pelo método de Hartree Fock para o deslocamento isomérico do Fe^{57} dão resultados que estão em acordo com os valores determinados usando modelos bem mais simples^{1-7,76}.

No presente trabalho ilustraremos o emprego de modelos simples para determinar a covalência em compostos de ferro tetraédricamente coordenadas (KFeS_2 , RbFeS_2 , CsFeS_2 , NaFeS_2) e analisaremos os efeitos desta ligação covalente nos parâmetros hiperfinos medidos pelo efeito Mössbauer nestes compostos.

Estes compostos são razoavelmente bem descritos de ponto de vista químico assumindo uma hibridização $4sp^3$, sendo a participação dos elétrons 3d na ligação de menor importância.

Este tipo de esquema de ligação ($3d^5-4sp^3$) proposto^{77,78} para estes compostos, nos quais o ferro (III) "high spin", parece manter sua simetria S facilita a interpretação dos resultados experimentais em termos de modelos simples de covalência tais como o Modelo Modificado de WWJ².
(Capítulo I-8)

VI-2 PARTE EXPERIMENTAL

A preparação das amostras policristalinas e absorvedores Mössbauer , o ajuste dos espectros, o aparelho Mössbauer e o sistema de baixas temperaturas foram descritas no Capítulo II.

Os espectros das amostras foram tomadas num amplo intervalo de temperatura (4.2° - 300° K). (Figs. VI-1, 2, 3, 4) .

Como podemos observar, todos os compostos apresentam transições magnéticas a baixas temperaturas.

VI-3 ANALISES DOS ESPECTROS

Nas próximas seções discutiremos nossos cálculos de gradiente de campo elétrico nestes compostos, os quais indicaram que o parâmetro de assimetria (η) $\bar{e} \sim 0$ nestas amostras.

As medidas a baixas temperaturas indicam para estes compostos um espectro de seis linhas, característica de uma forte interação magnética hiperfina.

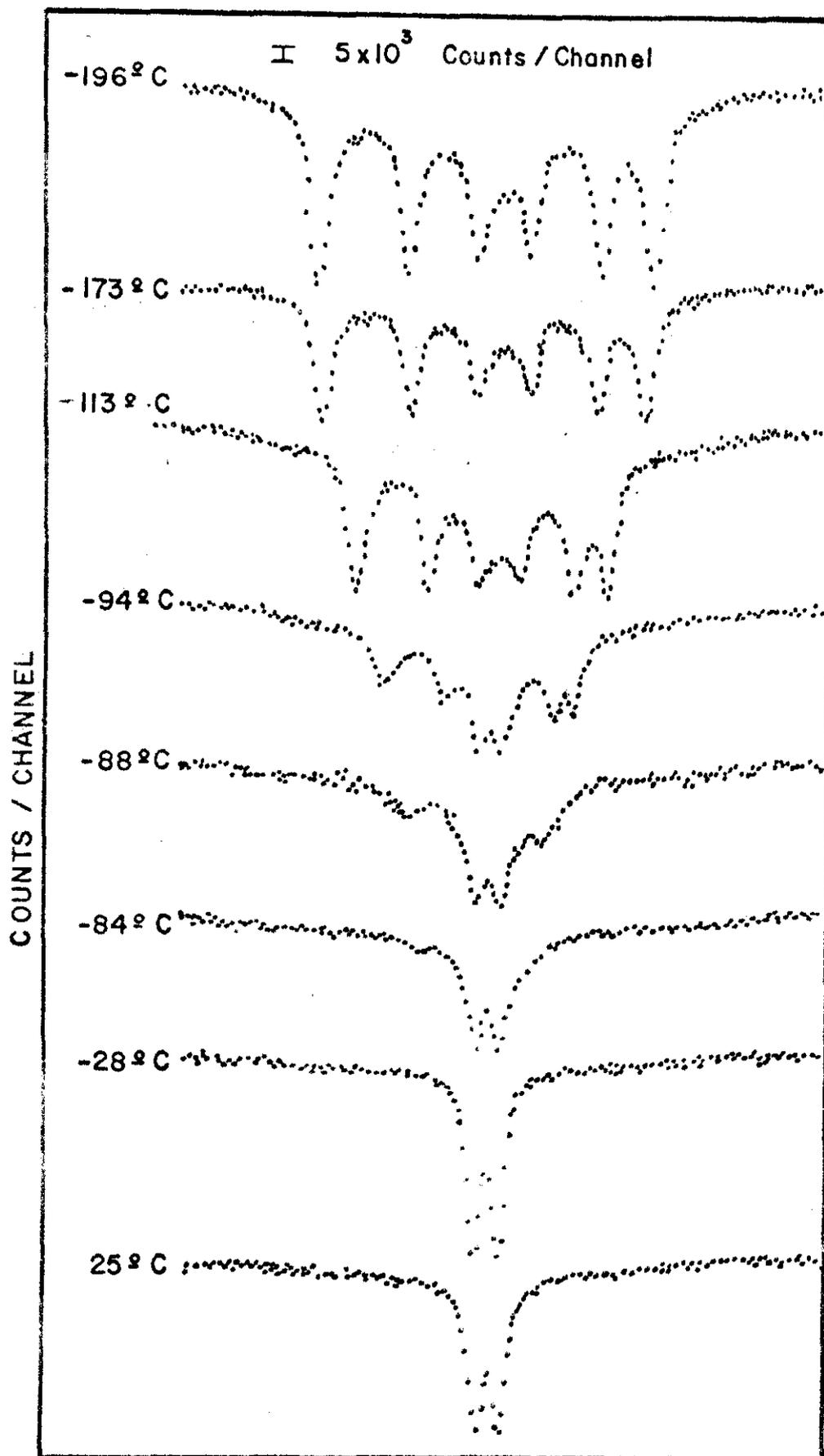


FIG. VI-1 Espectro Mossbauer de RbFeS_2 (25°C até -196°C)

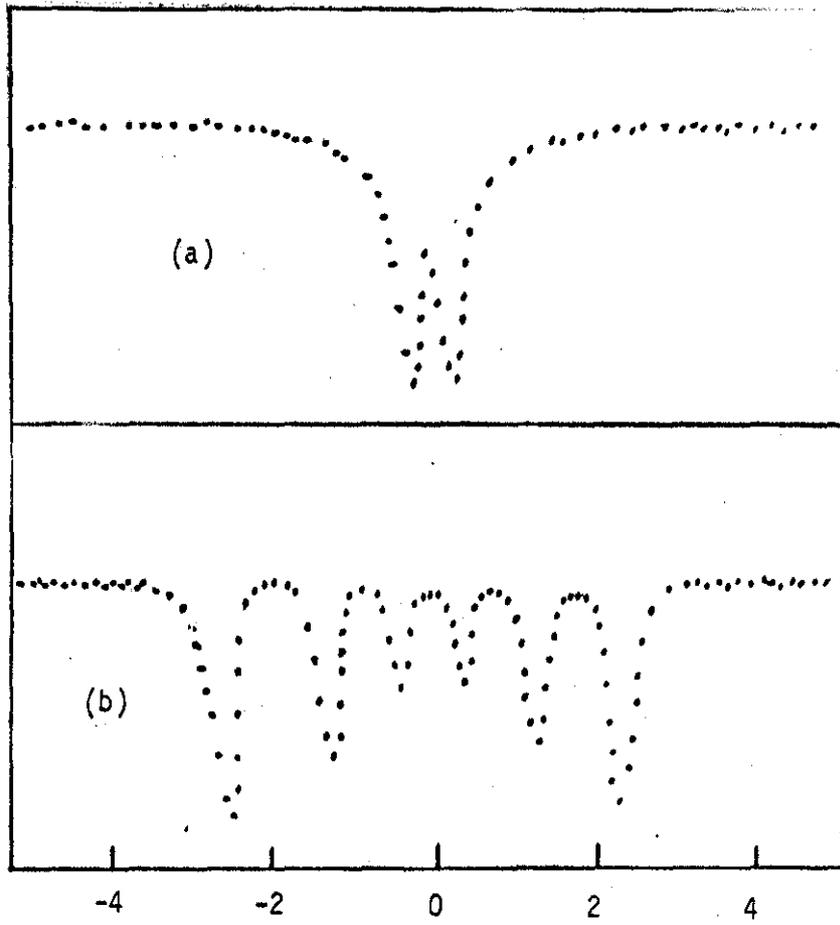


FIG. VI-2 Espectro Mössbauer de CsFeS₂

(a) 300^o K

(b) 4.2^o K

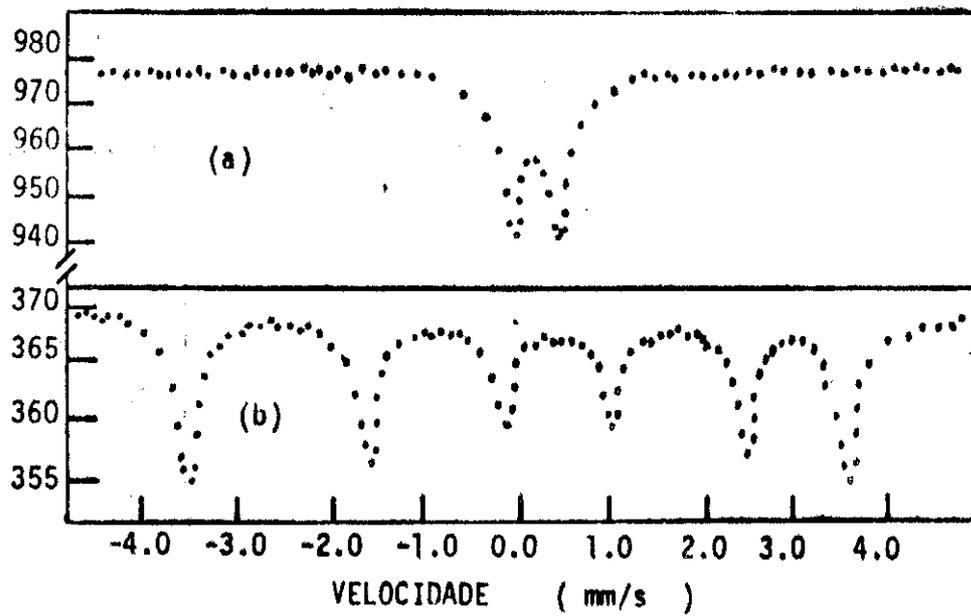


FIG. VI-3 Espectro Mössbauer de KFeS_2

(a) 300°K

(b) 77°K

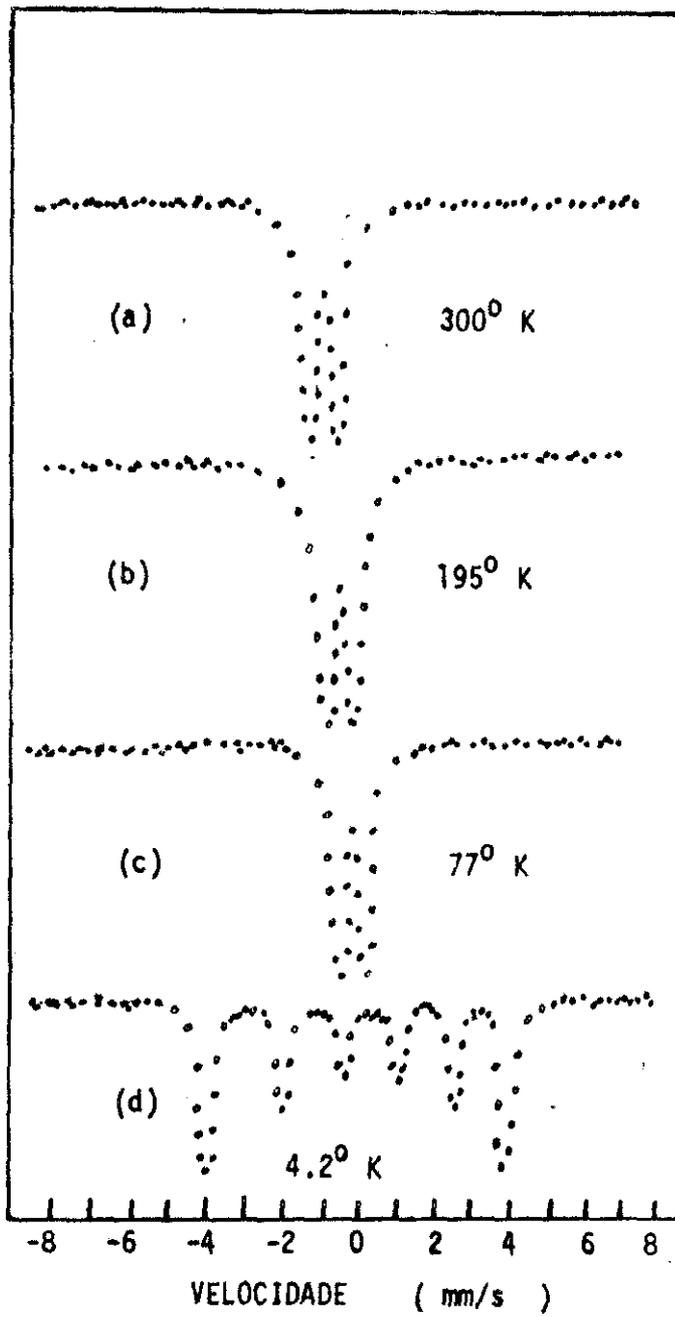


FIG. VI-4 Espectro Mössbauer de NaFeS₂ (300° até 4.2° K)

Então vale a análise discutida no Cap. V-3 no caso de uma pequena interação quadrupolar causada por um gradiente de campo axialmente simétrico combinada com uma grande interação magnética no absorvedor.

A diferença neste caso é que o sinal do EFG é negativo portanto os sub-níveis com $m_I = \pm 3/2$ serão deslocados para baixo por uma quantidade ϵ , no entanto aqueles com $m_I = \pm 1/2$ serão deslocados para cima por uma quantidade ϵ . (Fig. VI-5).

Para um EFG negativo o espaçamento entre as linhas 1 e 2 deve aumentar e o espaçamento entre as linhas 5 e 6 deve diminuir (fig. VI-5).

Nossos espectros magnéticos sugerem um EFG negativo.

Seguindo a análise do Cap. V-3 observamos que o parâmetro ϵ também pode ser deduzido das posições das linhas do espectro magnético, usando as equações V-4, V-5, V-6.

O valor de ΔE_Q é determinado pela separação dos dois picos observado na fase paramagnética.

O valor de deslocamento isomérico também pode ser obtido do valor médio das posições das linhas 1,2, 5 e 6 ou 1,3,4 e 6 (Fig. V-5). (Tabela V-1).

O espaçamento (Δ_0) entre os níveis nucleares devido a interação

magnética também pode ser obtida tomando a diferença das linhas 2 e 3 ou 4 e 5. O valor do campo magnético pode ser determinado correlacionando o valor medido de (Δ_0) com o correspondente (Δ_0) para o Fe^{57} .

Os valores dos parâmetros hiperfinos nos alcali-ditioferratos estão nas Tabelas VI-1 e VI-2

VI-4 TRANSIÇÕES MAGNÉTICAS NOS ALCALI-DITHIOFERRATOS

O espectro Mössbauer para RbFeS_2 desde temperatura ambiente até temperatura de nitrogênio líquido indica ordenamento magnético a $-88^\circ \pm 2^\circ \text{C}$ mostrando um significativo aumento em deslocamento isomérico ao passar o ponto de transição (FIG. VI-1).

Se o deslocamento isomérico é assumido ser independente de temperatura $-\partial\delta/\partial T$ é proporcional ao calor específico, onde (δ) é o deslocamento isomérico. O desvio debaixo do ponto de transição pode ser explicado por uma componente do deslocamento isomérico dependente da temperatura o qual é aproximadamente proporcional ao campo magnético^{2,4}.

O espectro Mössbauer para RbFeS_2 também indica efeitos de relaxação perto do ponto de transição. Efeitos similares foram observados para outros compostos de ferro(III) ordenados antiferromagneticamente⁷⁹.

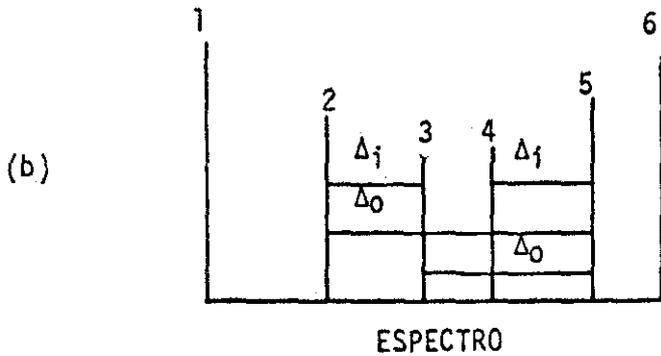
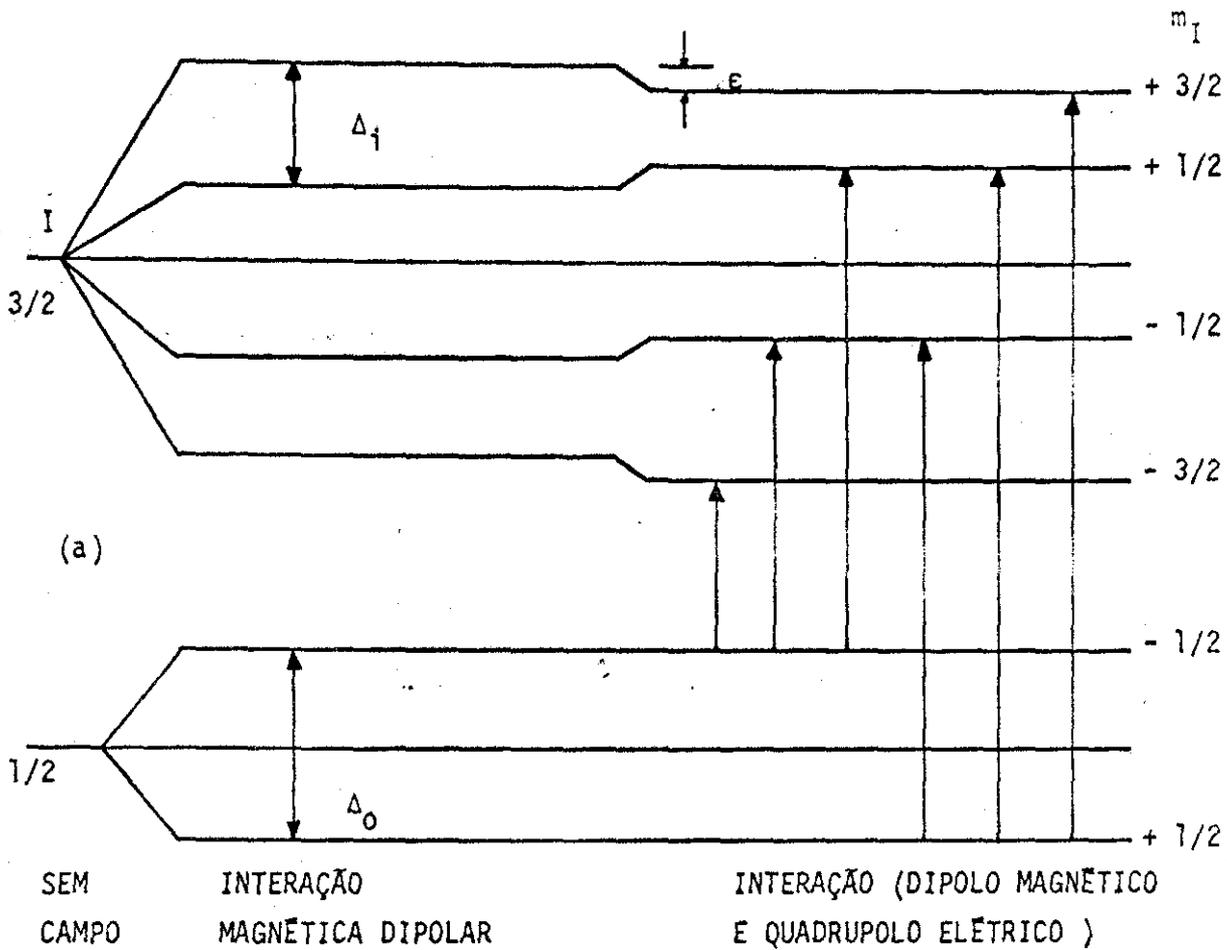


FIG. VI-5 (a) Desdobramento esquemático dos níveis excitados e fundamentais do Fe^{57} na presença da interação combinada do dipolo magnético e o quadrupolo elétrico. (b) O espectro de seis linhas a primeira aproximação.

TABELA VI-1

MEDIDAS EXPERIMENTAIS DOS PARÂMETROS HIPERFINOS NOS COMPOSTOS KFeS_2 ,
 RbFeS_2 , CsFeS_2 e NaFeS_2

Composto	Deslocamento Isomérico (mm/s) (a)	Desdobramento Quadrupolar (mm/s) (b)	Campo Magnético (KG) (c)
NaFeS_2	.54	.58	270
KFeS_2	.37	.53	215
RbFeS_2	.34	.45	196
CsFeS_2	.31	.43	150

(a) Valores de saturação (4.2°K), (com respeito ao Fe).

Erros experimentais : $\pm 0.02 \text{ mm/s}$.

(b) Valores independentes de temperatura.

Erros experimentais : $\pm 0.02 \text{ mm/s}$.

(c) Valores de saturação (4.2°K) .

Erros experimentais : $\pm 5 \text{ KG}$.

TABELA VI-2

VALORES DE PARÂMETROS HIPERFINOS A VARIAS TEMPERATURAS NO COMPOSTO NaFeS_2

Composto	Temperatura $^{\circ}\text{K}$	Deslocamento Isomérico (mm/s)	Desdobramento Quadrupolar (mm/s)	Campo Magnético KG
NaFeS_2	295	0.36	0.58	-
	253	0.37	0.58	-
	195	0.39	0.58	-
	140	0.46	0.58	-
	77	.48	0.58	-
	4.2	.54	0.58	270

O espectro a hélio líquido de CsFeS_2 também indica a aparição de uma interação magnética hiperfina. O ponto de transição magnética está abaixo da temperatura de nitrogênio líquido (Fig. VI-2) .

Na Fig. VI-3 mostramos os espectros Mössbauer do KFeS_2 . Este composto também indica transição magnética a baixas temperaturas. O ponto de transição é de -28°C .

Na Fig. VI-4 mostramos os espectros entre temperatura ambiente e hélio líquido para NaFeS_2 . Como podemos observar, este composto também tem uma transição magnética entre as temperaturas de nitrogênio líquido e hélio líquido.

Medidas de susceptibilidade magnética e análises de estrutura cristalina sugerem que o Fe está antiferromagneticamente ligado nestes compostos⁷⁷.

Para interações entre cations em sitios tetraedrais correlação de super-troca e interações cation-cation são ambas antiferromagnéticas para interações $d^5 - d^5$ 75 .

No CuFeS_2 , no qual Fe é antiferromagnético, Fe e S tem o mesmo tipo de esquema de ligação e estrutura cristalina similar aos alcali-ditioferatos.

Para interações Fe-Fe (d^5) a integral de troca de Anderson é dado

por $J_{ij} = -2 b_{ij}/4S^2U$, onde $S = 5/2$ e U é a energia eletrostática⁷⁵.

O parâmetro dominante b_{ij} é proporcional à sobreposição de orbitais e aumenta exponencialmente com a decrescente separação Fe-Fe. Isto explica as mais baixas temperaturas de transição em $RbFeS_2$ e $CsFeS_2$ nos quais as distâncias Fe-Fe (Tabela VI-3) são correspondentemente mais grandes que no $KFeS_2$ o qual tem uma maior temperatura de transição ($-28^\circ C$).

Nossos cálculos de EFG (discutida nas próximas seções) indicam pequenos valores de parâmetros de assimetria na ordem de 0.09. Consequentemente, se não consideramos efeitos magnéticos no acoplamento quadrupolar, o ângulo entre o campo interno magnético e o eixo de simetria do EFG pode ser determinado da relação (V-3), $e^2qQ/4$ pode ser obtido dos valores de interação quadrupolar e o parâmetro ϵ pode ser deduzido das posições das linhas do espectro Mossbauer (Sec. VI-3).

Os valores estimados são da ordem de $18^\circ - 20^\circ - 24^\circ$.

VI-5 ESTRUTURA CRISTALINA DOS ALCALI-DITHIOFERRATOS

$KFeS_2$ cresce em forma de cristais monoclinicos de cor permanganato em forma de agulhas, com simetria de grupo C_{2h}^6 , tendo 4 moléculas por célula unitária^{77,78}.

RbFeS_2 tem o mesmo tipo de estrutura cristalina que KFeS_2 ; no entanto CsFeS_2 forma cristais ortorrômbicos com grupo de simetria D_{2h}^{25} e uma célula unitária tetra-molecular^{77,78}.

A estrutura de NaFeS_2 ainda não é conhecida.

Os parâmetros cristalinos e distâncias interatômicas significantes estão nas Tabelas VI-3, VI-4.

Em todos estes compostos os átomos de ferro estão covalentemente ligados por um tetraedro de enxofres.

Os ions de FeS_2 formam em cadeias de tetraedros FeS_4 unidos pelas arestas com pequenas distâncias Fe-Fe. Os tetraedros Fe-S formam cadeias (Fig. VI-6) o que explica o caráter fibroso desta substância, sugerindo uma forte ligação entre estes átomos dispostos em cadeias ao longo do eixo c.

A disposição dos ions alcalinos nos compostos do tipo KFeS_2 e CsFeS_2 é diferente, tendo os ions K e Rb número de coordenação 8 e Cs número de coordenação 10.

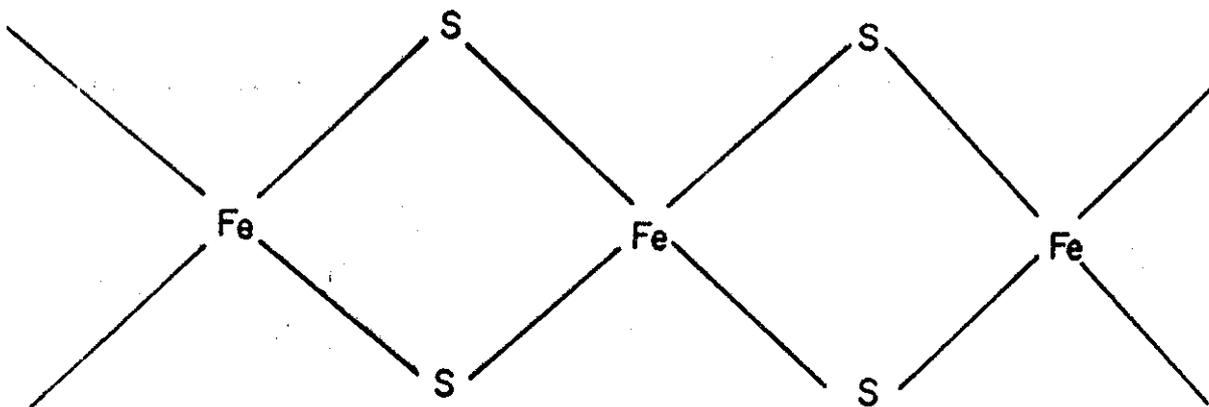


FIG. VI-6 Esquema de ligação do Fe e S nos compostos
 KFeS_2 , RbFeS_2 , CsFeS_2

TABELA VI-3

CONSTANTES CRISTALINAS, GRUPO ESPACIAL E NÚMERO DE MOLECULAS NA CÉLULA UNITARIA

Composto	Constantes Cristalinas	Grupo Espacial	Z
KFeS ₂	$a = 7.09 \text{ \AA}$ $b = 11.27 \text{ \AA}$ $c = 5.39 \text{ \AA}$ $\beta = 113.2^\circ$	$C_{2h}^6 - C 2/c$	4
RbFeS ₂	$a = 7.22 \text{ \AA}$ $b = 11.70 \text{ \AA}$ $c = 5.42 \text{ \AA}$ $\beta = 112.0^\circ$	$C_{2h}^6 - C 2/c$	4
CsFeS ₂	$a = 7.13 \text{ \AA}$ $b = 11.92 \text{ \AA}$ $c = 5.42 \text{ \AA}$	$D_{2h}^{25} - I_{mmm}$	4

TABELA VI-4

DISTÂNCIAS INTERATOMICAS SIGNIFICANTES (\AA)

Composto	Fe-S	Fe-S	Alcali - S
KFeS ₂	2.70(2x)	2.18(2x)	3.32 (2x)
		2.29(2x)	3.34 (2x)
			3.40(2x)
			3.50(2x)
RbFeS ₂	2.71 (2x)	2.20(2x)	3.42(2x)
			3.48(2x)
			3.56(2x)
CsFeS ₂	2.62 2.81	2.18(2x)	3.44(2x)
		2.28(2x)	3.68(2x)
			3.85(2x)
			4.29(2x)

VI-6 CÁLCULOS DE GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO E DENSIDADES DE ELÉTRONS

4 S

Os valores de deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar (independentes de temperatura) em KFeS_2 , RbFeS_2 , CsFeS_2 e NaFeS_2 são típicos do ferro (III) "high spin" nos quais a simetria $S 3d^5$ do Fe^{3+} não aparenta estar significativamente afetada por ligação covalente⁷⁷⁻⁷⁹ (Fig. VI-7);

Parece então razoável descrever estes compostos por um modelo simples de cargas efetivas requeridas para produzir o gradiente de campo elétrico medido no núcleo do Fe, considerando as restrições impostas pela condição de neutralidade de carga e o caráter monovalente dos cations.

Os parâmetros da estrutura cristalina não são disponíveis para NaFeS_2 . Nossos cálculos teóricos serão feitos então para RbFeS_2 , KFeS_2 e CsFeS_2 .

Usando os parâmetros disponíveis da estrutura cristalina os nove componentes do tensor EFG são calculados da equação

$$V_{ij}^i = \sum_k e_k (3 R_{ik} R_{jk} - \delta_{ij} R_k^2) / R_k^2 \quad (\text{VI-1})$$

$$(i, j = x, y, z)$$

onde e_k e (R_{xk}, R_{yk}, R_{zk}) são as cargas efetivas e as coordenadas do k-ésimo átomo num sistema arbitrário de coordenadas ortogonais.

O procedimento para estes cálculos foi discutido no Cap. IV

Os somatórios na rede cristalina foram feitos dentro de distâncias radiais selecionadas do átomo central de ferro e este raio de somatório foi sistematicamente variado até obter convergência (Fig. VI-8) .

Todos nossos resultados finais foram calculados dentro de uma esfera de 50 Å raio.

As diferenças de eletronegatividade, e comparações das somas de raios iônicos do K, Rb, Cs, Na e S com as distâncias de ligação observadas indicam que os metais alcalinos nestes compostos são iônicos .

Temos então colocado cargas de 1.0 a K, Rb e Cs; uma grande variedade de cargas ao ferro e as correspondentes cargas no S foram determinadas pela condição da neutralidade de carga.

Nossos cálculos estão de acordo com os resultados experimentais de desdobramento quadrupolar para cargas de aproximadamente 1.61, 1.46 e 1.31 (unidades de cargas do elétron) ao Fe no $KFeS_2$, $RbFeS_2$ e $CsFeS_2$ respectivamente (Figs. VI-9, VI-10) .

Assumindo cada um dos ligantes $4sp^3$ tetraedrais como equivalentes,

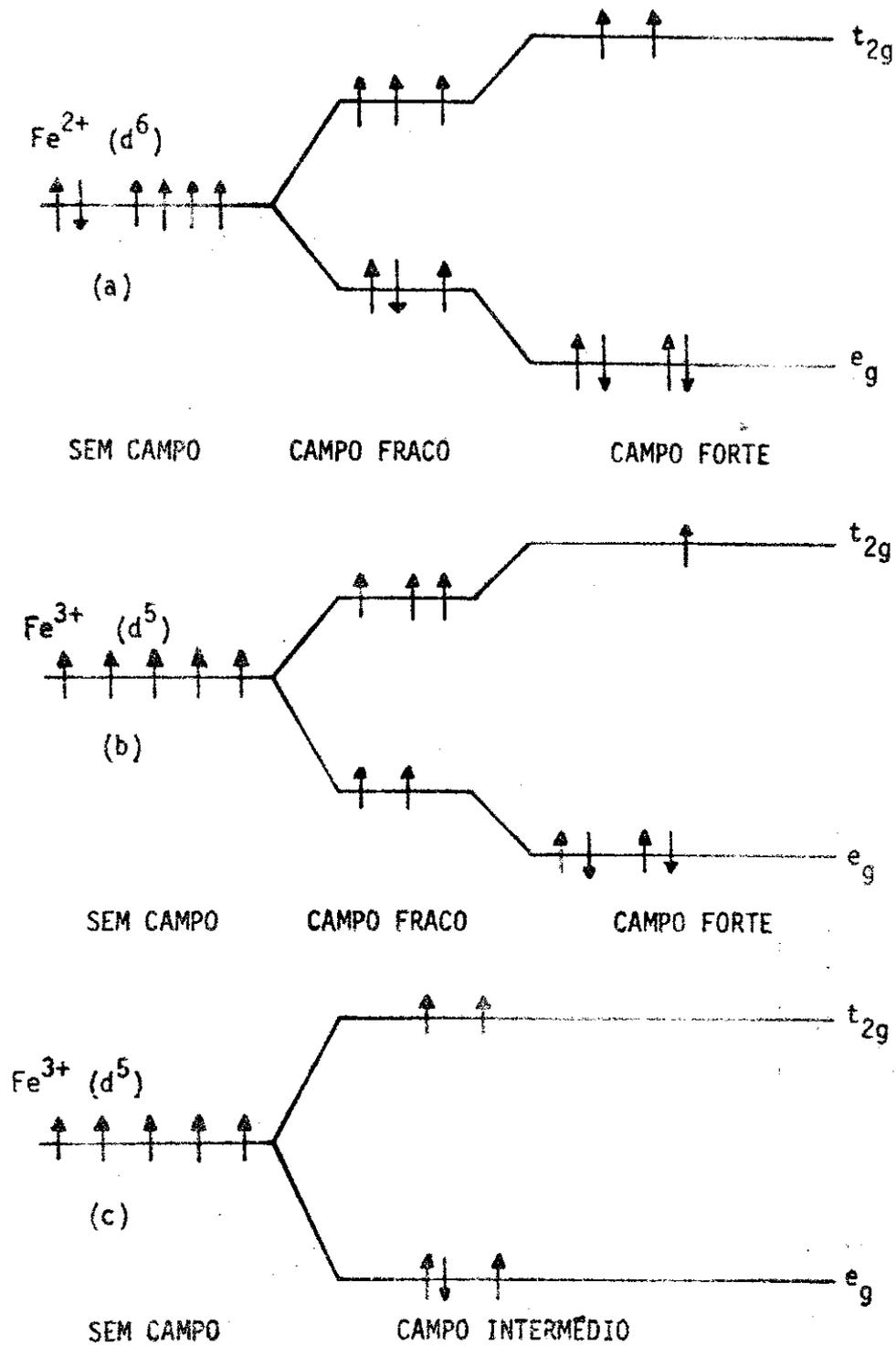


FIG. VI-7 DESDOBRAMENTO DOS NÍVEIS d NUM CAMPO LIGANTE TETRAEDRAL

(a) Esquemática dos elétrons no Fe^{2+}

(b),(c) Esquemática dos elétrons no Fe^{3+}

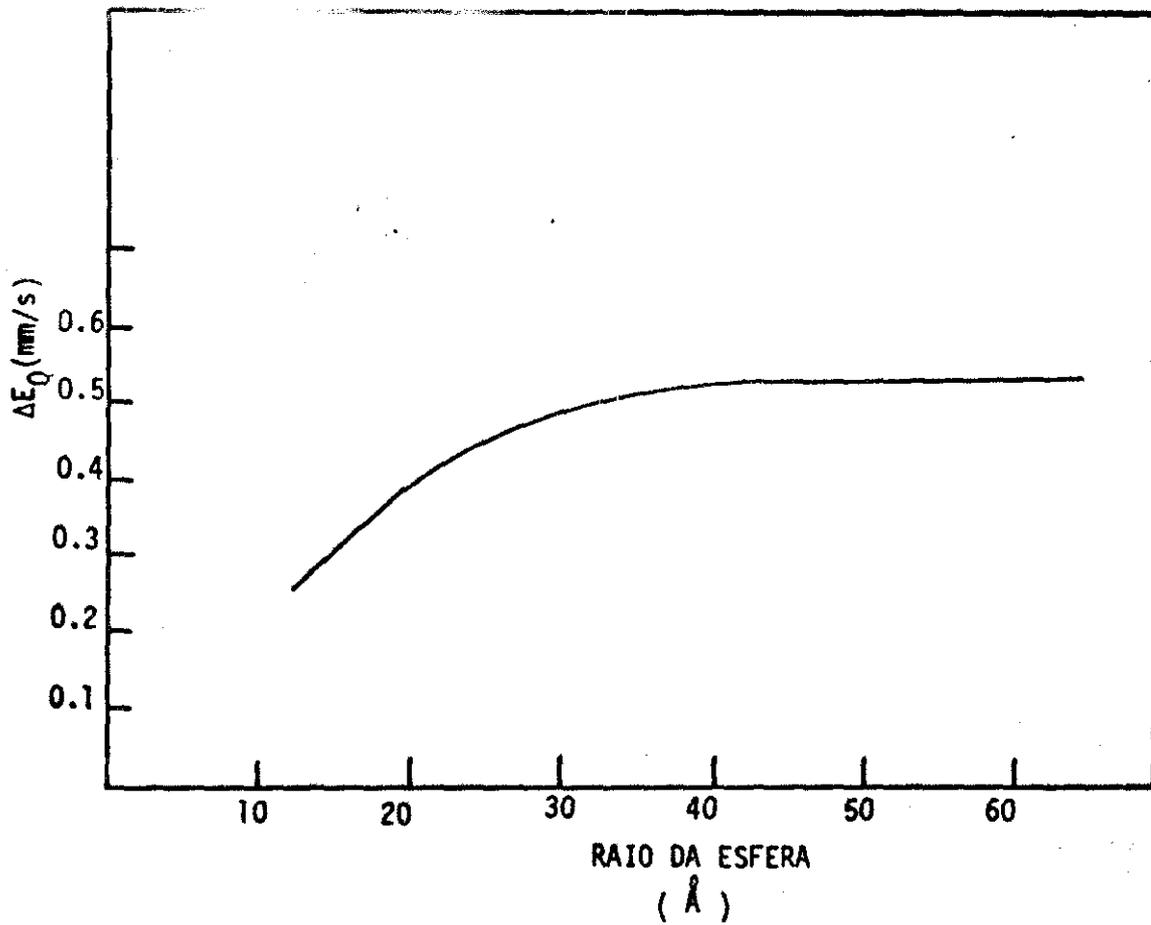


FIG. VI-8 . Valores calculados de ΔE_Q vs raio da esfera dos cálculos.

a fração de densidade de elétrons 4s no núcleo do ferro em cada composto pode ser determinado da relação

$$4s = (3.0 - E.F.) / 4 \quad (VI-2)$$

onde E.F. são as cargas efetivas do ferro previamente determinadas. Estas estimativas dão densidades eletrônicas na ordem de 0.35 - 0.42 nestes três compostos.

A densidade total de elétrons s no núcleo do Fe⁵⁷ nestes compostos pode ser escrita como um somatório da contribuição das camadas internas e uma fração $\chi \psi_{4s}^2(0)$ da densidade 4s que se origina da ocupação parcial dos elétrons ligantes

$$\psi_s^2(0) = \sum_i \psi_{is}^2(0) + \chi \psi_{4s}^2(0) \quad (VI-3)$$

O deslocamento isomérico $\bar{\epsilon}$ é proporcional a densidade total de elétrons s ψ_s^2 . A constante de proporcionalidade determinado por Danon² usando modelos baseados nas diferenças de eletronegatividades e cálculos de orbitais moleculares estão em acordo com cálculos mais recentes⁷⁶. (Modelo Modificado de WWJ)

As densidades 4s determinadas para os alcali-ditioferratos usando os valores experimentais de deslocamento isomérico estão na ordem de 0.35 - 0.4. Estes valores estão na ordem obtida por nossas estima-

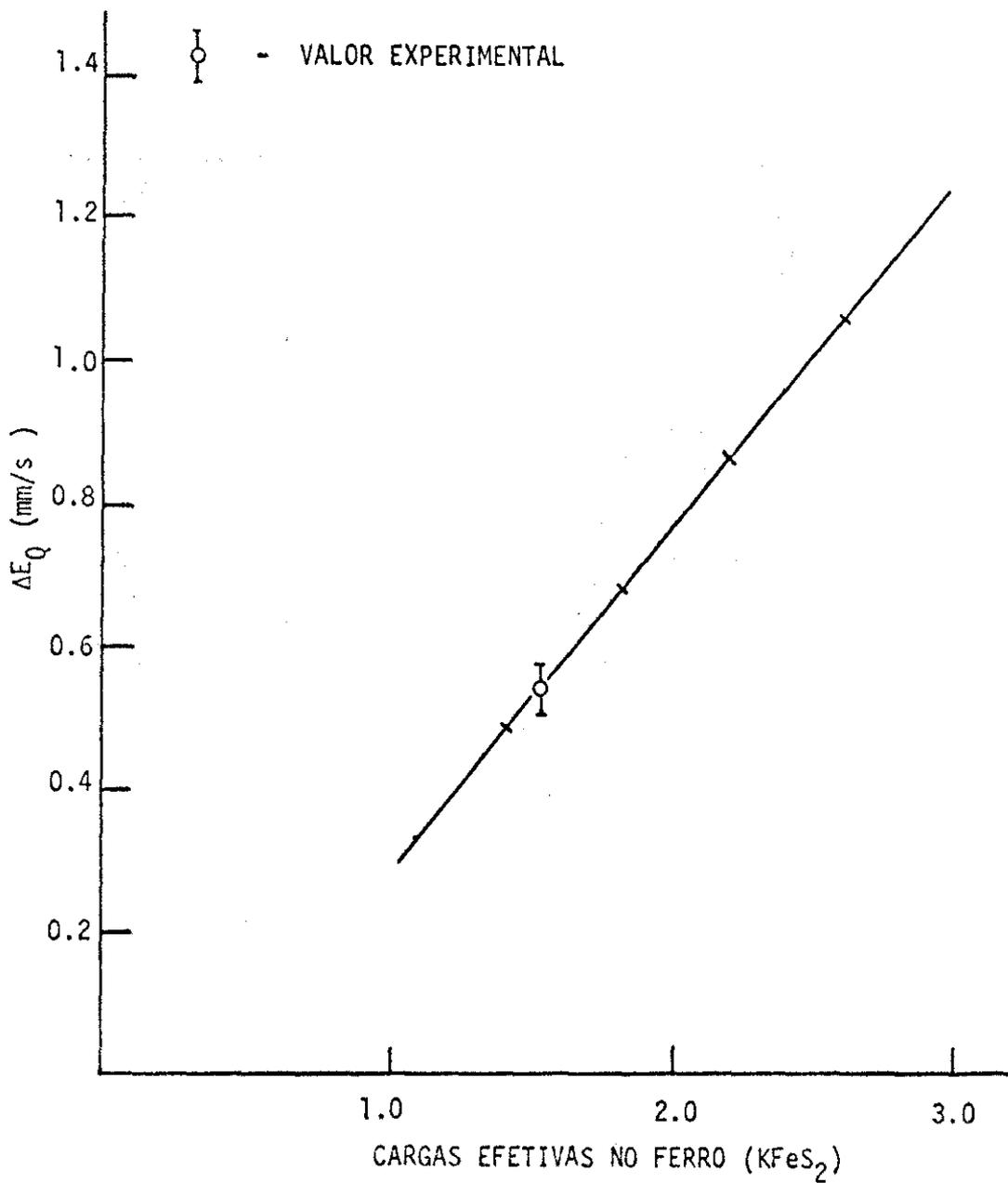


FIG. VI-9 Valores de desdobramento quadrupolar (cálculos de modelo de cargas pontuais) vs cargas efetivas no ferro no $KFeS_2$

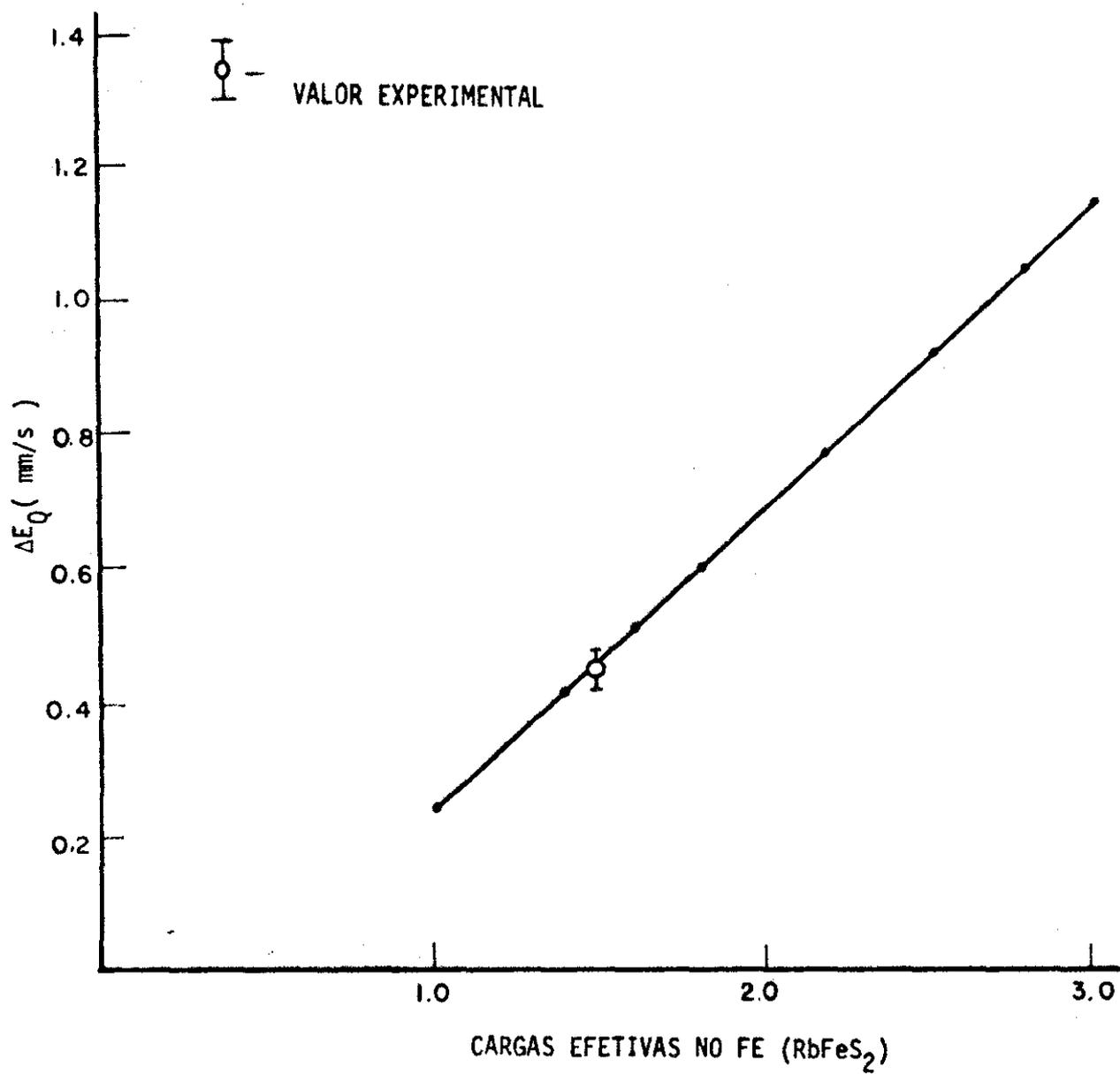


FIG. VI-10 Valores de desdobramento quadrupolar (cálculos de modelo de cargas pontuais) vs cargas efetivas no ferro no RbFeS_2 .

tivas anteriores.

Ferreira³² também sugeriu um modelo para determinar a transferência de carga nos complexos moleculares o qual está baseado nos cálculos de orbitais moleculares, e ademais das diferenças de eletronegatividade e coordenação também tomam em consideração o princípio da equalização das eletronegatividades efetivas e constantes eletrônicas de blindagem (Capítulo III-5).

Usando o modelo de Ferreira (Cap. III-5) a transferência de carga para os alcali-ditioferratos determinado das equações III-7 até III-11 dão densidades de elétrons 4s na ordem de 0.36 - 0.39. Estas estimativas estão de acordo com nossos resultados anteriores.

Não devemos esquecer, no entanto, que estes cálculos foram feitos usando modelos teóricos simples e deverão tomar em conta também as incertezas nas medidas experimentais e constantes de acoplamento usados.

O máximo que podemos concluir destas estimativas é que sugerem uma covalência significativa nos alcali-ditioferratos.

Estas estimativas serão usadas também para correlacionar os pequenos valores de campos magnéticos internos com o caráter covalente dos ligantes.

Tem sido enfatizado que os parâmetros hiperfinos são maiores nos compostos iônicos em comparação com as mais covalentes. Isto está em conformidade com as medidas experimentais os quais indicam que os maiores valores do parâmetros hiperfinos correspondem aos compostos mais iônicos (Tabela VI-1) .

Aparenta, então, que os cations maiores em RbFeS_2 e CsFeS_2 tendem a forçar os átomos de Fe e S em ligações mais covalentes. Este tipo de comparação é pelo menos razoável para compostos isoestruturais e pode explicar os valores mais pequenos dos parâmetros e distâncias Fe-S no RbFeS_2 em comparação com o composto isoestrutural KFeS_2 .

VI-7 ALGUMAS CORRELAÇÕES DE CARÁTER IÔNICO E CÁLCULOS DE CARGAS EFETIVAS BASEADAS EM DIFERENÇAS DE ELETRONEGATIVIDADES PARA KFeS_2

Uma análise dos resultados de nossos cálculos de EFG no KFeS_2 (Fig. VI-9) indica que o desdobramento quadrupolar é diretamente proporcional ao caráter iônico dos átomos no cristal, aumentando linearmente a medida que aumenta o caráter iônico.

Esta relação linear é uma consequência direta da redistribuição das cargas nos ions $(\text{Fe-S}_2)^{-1}$ restringida pela condição da neutralidade de

carga e o valor reduzido de desdobramento quadrupolar pode ser atribuído à redução das cargas iônicas dos átomos.

É interessante que os valores de desdobramento quadrupolar, campo magnético e deslocamento isomérico correspondentes ao ferro no composto KFeS_2 aparenta ser aproximadamente a metade da magnitude esperada para o ion livre.

Então aparenta existir uma simples correlação entre as constantes hiperfinas reduzidas e o caráter iônico do átomo Fe, como é refletido nas cargas efetivas, as quais são aproximadamente a metade da carga formal +3 do ion livre.

Pesquisas de raios-X foram feitas por Boon⁷⁸ nos compostos NaCrS_2 e KFeS_2 e ao comparar a natureza das ligações Fe-S e Cr-S propôs um caráter mais covalente para KFeS_2 .

Do trabalho de Peterson et al⁵¹ obtemos uma carga efetiva de 1.6 para Fe em KFeS_2 em bom acôrdo com os resultados de nossos cálculos de EFG. As cargas obtidas por Peterson et al para Cr em NaCrS_2 é 2.08 e para In em NaInS_2 é 1.63. O valor menor de carga efetiva no Fe em KFeS_2 em comparação com a carga de Cr em NaCrS_2 sugere que as ligações Fe-S são mais covalentes que as ligações Cr-S em acôrdo com o proposto por Boon⁷⁸.

Considerando as variações relativas de desdobramentos hiperfinos

observados na ressonância paramagnética, Van Wierengen⁷⁴ estimou 0.7 caráter iônico para Mn^{2+} com ligantes de enxofre. O caráter iônico do ferro no $KFeS_2$ é $1.6/3.0 = 0.533$

Já que caráter iônico é uma função de diferenças de eletronegatividades, estes resultados independentes podem ser correlacionados; é possível determinar o caráter iônico do Fe em $KFeS_2$ calculando as variações proporcionais considerando as diferenças de eletronegatividade.

Usando os modelos de Pauling e Hannay & Smythe³⁰ com devidas considerações para números de coordenação e diferenças de eletronegatividades temos estimado o caráter iônico no Fe (Tabela VI-5). Estimativas similares foram feitas usando os valores de caráter iônico para $NaCrS_2$ e $NaInS_2$ (Tabela VI-5). Estes estimativas estão no intervalo 56 até 68%. Então comparam satisfatoriamente com o 53.3% de caráter iônico determinado por nossos cálculos de modelo pontual e Modelo Modificado de WWJ.

Incluimos também na Tabela VI-5 para comparação os resultados obtidos usando o modelo de Ferreira já discutido.

TABELA VI-5

COMPARAÇÃO DE CARÁTER IÔNICO DO FERRO NO $KFeS_2$ DETERMINADO POR VÁRIOS MÉTODOS

Nº	% Caráter Iônico	Comentarios
1	53.3	Modêlo de cargas pontuais
2	53.3	Modêlo Modificado de WWJ
3	52.0	Modêlo de Ferreira
4	56.0 - 68.0	(a)

(a) O caráter iônico foi determinado por extrapolação usando os valores de caráter iônicos de outros sulfetos obtidos por EPR e NMR

Os modêlos de Pauling e Hannay & Smyth foram usados para fazer estimativas das variações proporcionais do caráter iônico .

VI-8 ANÁLISE DA ORDEM DE GRANDEZA DOS CAMPOS MAGNÉTICOS MEDIDOS

Os valores de saturação magnética (4.2 ° K) medidos para os alcali-ditioferratos são :

KFeS₂ (215 ± 5)KG, RbFeS₂ (196 ± 5)KG, CsFeS₂ (150 ± 5)KG ,NaFeS₂ (270 ± 5)KG .

Os valores de saturação para os campos hiperfinos nestes compostos são muito pequenos para um íon férrico²⁺. Estes são comparáveis, no entanto, com os valores de alguns materiais covalentes e são muito mais pequenos que os valores iônicos de 630 KOe⁷⁰.

Aparentemente tem consideráveis efeitos de covalência, talvez também contribuições de spins vizinhos.

"Zero point motion" (desalinhamento) dos spins não pode dar conta de uma redução tão grande. Também tem sido mostrado que a aparente porcentagem de delocalização dos elétrons 3d no estado ⁶S_{5/2} aos átomos vizinhos é geralmente muito pequeno e não pode ser a causa primária da redução dos campos hiperfinos⁷¹.

Os valores observados dos campos hiperfinos são apreciavelmente maiores para cristais iônicos que para cristais com ligações covalentes e tem sido enfatizado que a magnitude do campo interno no complexo de ferro(III) é uma boa indicação da quantidade de covalência, para as ligações mais

covalentes são mais pequenos os campos hiperfinos observados^{1-7,70-74,80}.

Isto certamente explica os campos internos correspondentemente mais pequenos no RbFeS_2 e CsFeS_2 nos quais as ligações covalentes são maiores.

Consequentemente, foi considerado de interesse fazer estimativas de ordem de grandeza dos campos hiperfinos nos alcali-ditioferratos usando os modelos de covalência disponíveis.

As variações dos campos hiperfinos foram correlacionados com o caráter covalente-iônico das ligações usando os modelos de diferenças de eletronegatividades⁷¹⁻⁷³.

Estes correlações sugerem a possibilidade de fazer estimativas de ordem de grandeza dos campos hiperfinos num composto considerando as variações de caráter covalente das ligações metais-vizinhos ligantes via diferenças de eletronegatividade.

Como os alcali-ditioferratos $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ⁵³ e CuFeO_2 ⁵⁹ são compostos ternários tendo ferro no estado (high spin) trivalente $3d^5 \ ^6S_{5/2}$ e os campos magnéticos (valores de saturação a 4.2°K) a baixas temperaturas medidas são $455 \pm 5 \text{ KOe}$ e $520 \pm 5 \text{ KOe}$.

Usando estes valores de saturação e os modelos de Pauling e Hannay & Smythe (Cap. III), com devida consideração das diferenças de eletronega

tividade e números de coordenação, o caráter covalente de FeS_2^- e FeO_2^- são usados para fazer estimativas dos campos hiperfinos os quais estão entre 200 e 244 K0e. Estes valores são altos para algumas de nossas medidas mas são da apropriada ordem de grandeza.

Cálculos de orbitais moleculares sugerem uma relação linear entre o campo hiperfino covalentemente induzido e a transferência de carga ao estado 4s.

Assumindo esta relação podemos escrever

$$H_{hf} = H^{\text{iônico}} - \Delta H, \quad \Delta H = Q_{4s} \times H_{4s} \quad (\text{VI-4})$$

onde $H^{\text{iônico}} = 630 \text{ K0e}$ é o campo iônico e $H_{4s} = 1,348 \text{ K0e}$ é o campo hiperfino medio devido a um elétron não emparelhado 4s. $Q_{4s} = 0.35 - 0.40$ é a contribuição 4s dos ligantes S previamente determinados.

O campo hiperfino estimado está no intervalo de 100 a 160KG o qual é razoavel considerando a simplicidade de nosso modelo. Uma estimativa melhor deverá tomar em consideração outras contribuições, tais como a polarizabilidade radial 4s a qual é no presente menos acessível.

Temos determinado previamente de nossos cálculos de EFG as cargas efetivas de ferro nos alcali-ditioferratos. Outras estimativas das cargas efetivas podem ser obtidas das densidades de elétrons 4s

$$E.F. = 3.0 - 4 \times Q_{4s} \quad (VI-5)$$

Usando estes valores das cargas efetivas e assumindo que os campos são proporcionais ao caráter iônico ($E.F./3.0$) do Fe^{3+} , as estimativas dos campos magnéticos internos estão no intervalo de 160 até 216KG em bom acôrdo com os valores medidos.

As medidas experimentais estão no intervalo total obtido destes tres estimativas independentes (Tabela VI-6).

Na seção VI-6 observamos que nos compostos com cations maiores, as ligações Fe-S aparentam ser mais covalentes. Considerando, no caso mais simples, os raios dos cations nestes compostos como parâmetros de covalência resulta (Fig. VI-11) relação linear entre o campo magnético interno e os raios dos cations .

Finalizando este capítulo, queremos enfatizar que nossas interpretações teóricas foram feitas usando modelos muito simples e não foram consideradas todas as possíveis contribuições.

No entanto, queremos observar, que na ausencia de cálculos mais exatos e sofisticados, as incertezas envolvidas nestes estimativas estão bem pensadas pela realista interpretação das diferencias físicas dos compostos obtidas destes modelos simples.

TABELA VI-6

ESTIMATIVAS DE ORDEM DE GRANDEZA DOS CAMPOS MAGNÉTICOS INTERNOS NO $KFeS_2$, $RbFeS_2$ e $CsFeS_2$

Valores

Experimentais (KG)	INTERVALO ESTIMADO (KG)		
	(a)	(b)	(c)
150 - 196 - 215	200-244	100-160	160-216

(a) Usando os modelos de Pauling e Hannay & Smythe (Ref. 30)

(b) Usando os modelos baseados nos cálculos de orbitais moleculares
(Ref. 71)

(c) Usando a constante de proporcionalidade de deslocamento isomérico,
cálculos de EFG e o modelo de Ferreira (Ref. 1,5,30-32,71-73)

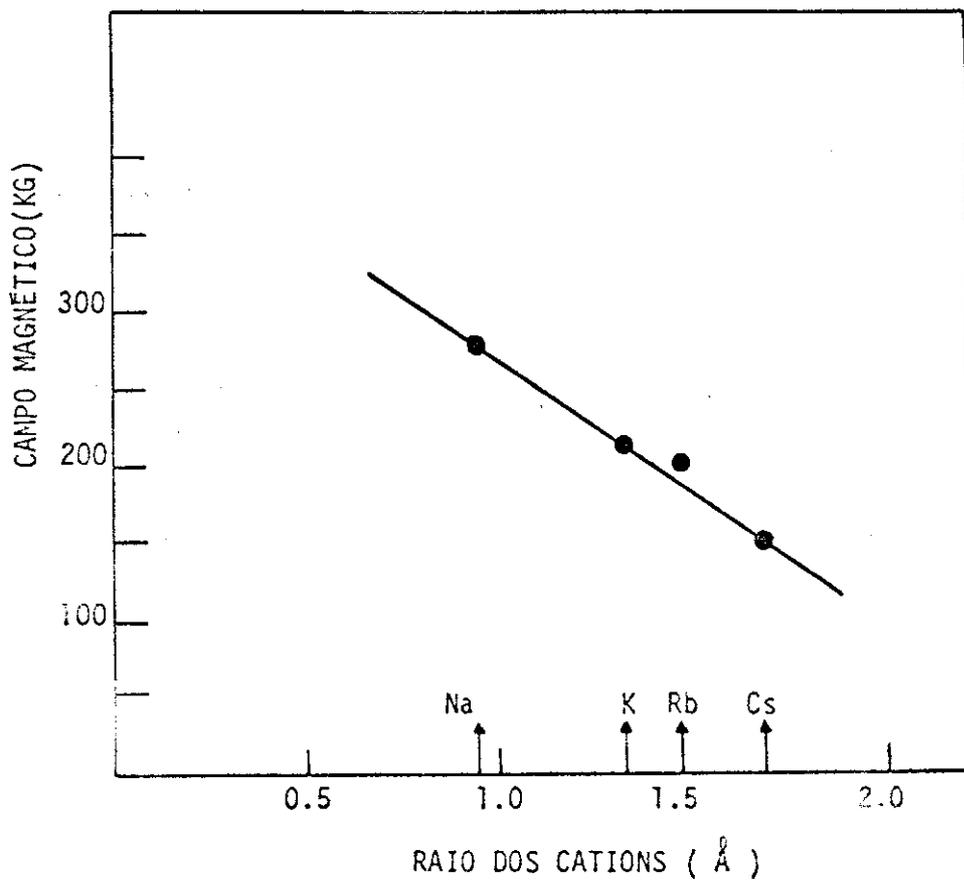


FIG. VI-11 Campo magnético vs raio dos cations Na, K, Rb e Cs .

REFERENCIAS

- 1) Danon, J., "Lectures on the Mössbauer Effect", Gordon and Breach , Science Publishers, Inc. (1968).
- 2) Greenwood, H. N. and Gibb, T.C., "Mössbauer Spectroscopy" , Chapman and Hall Ltd, London (1971).
- 3) Wertheim, G.K., "Mössbauer Effect: Principles and Applications" , Academic Press (1964).
- 4) Goldanskii, V.I. and Herber, R.H., "Chemical Applications of Möss - bauer Spectroscopy", Acad. Press (1968).
- 5) Danon, J., Tech., Rept. Ser. Intern. At. Energy Agency 50(1966)89.
- 6) Frauenfelder, H., "The Mössbauer Effect", Benjamin, W.A. Inc. Pu- blishers (1962).
- 7) Taft, C. A., Raj, D. and Danon, J., Proceedings of the International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, Bendor, France (1974); Journal de Physique 35(1974) 241; J. Phys. Chem. Solids 36(1975) 283 ; Phys. Stat. Sol. 64(1974) 111; Taft, C. A., In- ternational Conference on Mossbauer Spectroscopy, Cracow, Poland (1975).
- 8) Mössbauer, R.L., in "Recoilless Nuclear Resonance Absorption and its Applications". "Alpha-Beta and Gamma Ray Spectroscopy Vol. 2, E- dited by Kai Siegbahn (1965)
- 9) Lipkin, H. J. Ann. Phys. (N.Y.) 9 (1960) 332 ; ibid 18(1962) 182 .
- 10) Lustig, H., Am. J. Phys., 22(1961) 1 .

- 11) Kagan, Yu M., *Doklady Akad Nauk SSSR* 140(1961)794; Karyagin, S. V. *ibid* 148 (1963) 1102 ; Goldanskii, V. I., Makarov, E. F. and Khrapov, V. V., *Phys. Letters* 3(1963) 344; Goldanskii, V. I., Makarov, E. F., Suzdalev, I.P. and Vinogradov, I. A., *Phys. Rev. Letters* 20 (1966) 137
- 12) Blume, M., *Phys. Rev. Letters* 14(1965)96 ; Blume, M. and Tjon, J. A., *Phys. Rev.* 165 (1968)446; Tjon, J.A. and Blume , M. *ibid* 165 (1968) 456.
- 13) Muir, A. H. Jr. Ando, K.J. and Coogan, H.M., "Mossbauer Effect Data Index, 1958-65, Inter Science, N.Y. (1966).
- 14) Gruverman, I.J., Ed., *Mossbauer Effect Methodology Vol. 1-4*(Plenum Press, New York, 1965-68); Gonser, U., Ed., *Mossbauer Spectroscopy* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York,1975).
- 15) Freeman, A.J. and Frankel, R.B., Eds., *Hyperfine Interactions*(Academic Press, New York, 1967).
- 16) Jackson, J.D., *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons,INC. (1963).
- 17) Kistner, O.C. and Sunyar, A.W., *Phys. Rev. Letters* 4(1960)274
- 18) Shirley, D.A., *Rev. Mod. Phys.* 36(1964) 339 .
- 19) Pound, R. V. and Rebka, G. A. Jr., *Phys. Rev. Letters* 4(1960)274.
- 20) Josephson, B. D., *Phys. Rev. Letters* 4(196-) 341
- 21) Watson, R. E., *Phys. Rev.* 119(1960) 1934 .
- 22) Fermi, E. and Segre, E., *Z. Physik* 82(1933)729; Goudsmit, S.A.

- 23) Danon, J., J. Chem. Phys. 39(1963) 236 .
- 24) Cohen, M. H. and Reif, F., Solid State Phys. 5 (1957) 321.
- 25) Hien, P. Z., Soviet Phys. JETP 22(1966) 1080; Collins, R. L. and Travis, J. C. ibid. 3(1967) 123 and Collins, R.
- 26) Preston, R. S., Hanna, S. S. and Heberle, J., Phys. Rev. 128(1962) 2207.
- 27) Hanna, S.S., Heberle, J., Littlejohn, C. , Perlow, G.J., Preston, R. S. and Vincent, D. H., Phys. Rev. Lett., 4(1960)177.
- 28) Parker, P.M., J. Chem. Phys. 24(1956)1096 .
- 29) Danon, J., International Atomic Energy Agency, Vienna (1972) .
- 30) Pritchard, H.O. and Skinner, H. A., Chem. Rev. 55 (1955) 745.
- 31) Pauling, L., The Nature of the Chemical Bond (Cornell Univ. Press, 3rd ed., New York) 1960 .
- 32) Ferreira, R., Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 1064 .
- 33) Bersohn, R., J. Chem. Phys. 29 (1958) 326 .
- 34) Brun, R. and Hafner, S., Z. Krist. 117 (1962) 63 .
- 35) Sharma, R. R. and Das, T. P., J. Chem. Phys. 41 (1964) 3581 .
- 36) Taylor, T. T. and Das, T. P., Phys. Rev. 133(1964) A1327 .
- 37) Hudson, A. and Whitfield, H. J., Mol. Phys. 12(1967) 165 .
- 38) Artman, J. O., Muir, A. H. Jr., and Wiedersich, H., Phys. Rev. 173 (1968) 337 .
- 39) Boolchand, P., Robinson, B. L., Phys. Rev. B2 (1967)415 .

- 40) Raymond, M., Phys. Rev. B3(1971) 678 .
- 41) Grant, R.W., Wiedersich, H., Housley, R.M., Espinosa, G.P. and Artman, J.O., Phys. Rev. B3(1971) 678.
- 42) Evans, B.J., Hafner, S.S. and Weber, H.P., J. Chem. Phys. 55(1971) 5282.
- 43) Taft, C.A . Raj, D. and Danon, J., Notas de Física, Vol. XXIII, No. 6 .
- 44) Muir, A.H. Jr. and Wiedersich, H., J. Phys. Chem. Solids 28(1967) 65.
- 45) Goldszaub, C.R. Acad. Sci. (France) 196(1933)280 .
- 46) Wyckoff, R.G., Crystal Structures, Vol. 2, Interscience Publishers, Inc., New York 1964 .
- 47) Lejus, A.M. and Collongues, R., C.R. Acad. Sci.(France) 254(1962)2005
- 48) Stevens, J.G. and Stevens, V.E. (Ed.), Mössbauer Data Index, Plenum Data Corporation, New York, 1971 .
- 49) Sternheimer, R. M., Phys. Rev. 130 (1963) 1423 .
- 50) Taft, C.A., Raj, D. and Danon, J., Nuclear Physics and Solid State Physics Symposium, Bangalore, India (1973) and (1974) ; I Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciencia dos Materiais, Rio de Janeiro(1974) .
- 51) Peterson, G.E. and Bridenbaugh, P.M., J. Chem. Phys. 51(1969) 2610 .
- 52) Birchall, T., Greenwood, N.N. and Reid, A.F., J. Chem. Soc. A16(1969) 2382.

- 53) Ichida, T., Shinjo, T., Bando, Y. and Takada, T., J. Phys. Soc. Japan 29(1970) 795 .
- 54) Taft, C.A., (To be published in J. Phys. Chem. Solids) .
- 55) Raj, P. and Amirthalingam, V. Phys. Rev. 146(1966) 590- .
- 56) Prewitt, C. T., Shannon, R. D. and Rogers, D. B., Inorganic Chemistry 10(1971) 719 .
- 57) Shannon, R.D., and Prewitt, C. T., Acta Crystallogr., Sect. B 25(1969) 925 .
- 58) Tessman, J.R. and Kahn, A.H., Physical Review 92(1953) 890 .
- 59) Muir, A. H. Jr. and Wiedersich, H., J. Phys. Chem. Solids 22(1966)65.
- 60) Artman, J.O., Phys. Rev., 143(1966) 541 .
- 61) Artman, J. O. and Murphy, J.C., Bull. Am. Phys. Soc. 8(1963)323.
- 62) Hudson, A. and Whitfield, H.J., Molecular Physics 12(1967) 165 .
- 63) Brun, E. and Hafner, S., Z. Kristallogr. Kristallgeorn 117(1962)63.
- 64) Rao, L.D.V. and Rao, D.V.G.L.N., Phys. Rev. 160(1967)274 .
- 65) Saitovitch, H. and Taft, C.A., Notas de Física, Vol. XXIII, No. 12 (1975); Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (1975).
- 66) Jona, F., Shirane, G., Mazzi, F., Pepinski, R., Phys. Rev. 105 (1957) 869 .
- 67) Megawi, H., "Ferroelectricity in Crystals", Methuen, Co. 1957.
- 68) Ono, K., Kito, A. and Fujita, J., J. Phys. Soc. Japan 19(1964)908.
- 69) Okiji, A. and Kanamori, J., J. Phys. Soc. Japan 19(1964)908 .

- 70) Watson, R. E. and Freeman, A.J., Phys. Rev. 123(1961)2027.
- 71) Simanek, E. and Muller, K.A., J. Phys. Chem. Solids 31(1970)1027.
- 72) Title, R. S., Phys. Rev., 132(1963) 623 .
- 73) Matamura, O., J. Phys. Soc. Japan 14(1959) 108 .
- 74) Van Wierengen, J.S., Discussions Faraday Soc. 19(1955)118 .
- 75) Goodenough, J.B., Magnetism and the Chemical Bond (Edited by Cotton, F.A.) (Interscience Publishers, New York) 1963 .
- 76) Duff, K. J., Phys. Rev. B9 (1974) 66.
- 77) Bronger, W., Z. anorg. allg. Chemie 359(1968) 15; Violet, C.E. and Pipkorn, D.N., J. Appl. Phys. 42(1971) 4339 .
- 78) Boon, J. W. and Macgillavry, C. H., Rec. Trav. Chim., 61(1942) 910; Kerler, W., Neuwirth, W., Fluck, E., Kugh, P. and Zimmermann, B., Z. Phys. 173(1963) 321 .
- 79) Stampfel, J. P., Oosterhuis, W. T., Window, B. and Barros, F.S., Phys. Rev. B8, (1973) 4371 .