

CBPF-MO-005/83

INTERAÇÕES HIPERFINAS DETECTADAS PELA  
ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

de

T.P. Arsenio\*, C.A. Taft e V.K. Garg\*\*

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CNPq/CBPF  
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150  
22290 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil

\*Instituto de Física  
Universidade Federal Fluminense  
24000 - Niteroi, RJ - Brasil

\*\*Departamento de Física e Química  
Universidade Federal do Espírito Santo  
29000 - Vitória, ES - Brasil

## RESUMO

A compreensão das interações hiperfinas Mössbauer tem avançado significativamente nos últimos 25 anos. Este avanço vem dos esforços dos físicos do estado sólido e nuclear, químicos e metalúrgicos. No curso deste desenvolvimento, a literatura periódica sobre as interações hiperfina Mössbauer tem se tornado não só volumosa como altamente interdisciplinar num grande número de Conferências<sup>1-21</sup>, índices<sup>22-24</sup>, livros<sup>25-48</sup> e jornais<sup>49,50</sup>. O propósito desta exposição é introduzir os parâmetros das interações hiperfinas de um modo relativamente simples.

**Palavras-chave:** Interações hiperfinas; Espectro Mössbauer.

## I - INTRODUÇÃO E ENERGIA DE INTERAÇÃO ELETROSTÁTICA

Os núcleos geralmente estão situados em campos elétrico e magnético que podem ser criados por elétrons das camadas e cargas nas vizinhanças próximas. Os núcleos são positivamente carregados e possuem momentos. Estes momentos interagem com os campos elétrico e magnético na região nuclear e perturbam os níveis de energia nuclear. Esta perturbação é chamada interação hiperfina nuclear.

Esta interação pode ser tal que ela somente desloque os níveis de energia e é chamada interação de monopolo elétrico, ou tal que ela desdobre os níveis nucleares em subníveis, sem deslocar o centro do multiplete e é chamada interação de quadrupolo elétrico e interação de dipolo magnético.

Como o núcleo é uma esfera carregada e não um ponto, a energia de interação entre a carga eletrônica externa e o núcleo depende do raio nuclear. O potencial dentro deste raio finito desvia da simples forma coulombiana. Há, como de modo usual, uma interação eletrostática  $\int eVdv$  entre o potencial  $V$  e a densidade de carga  $\rho$ . Se ainda o núcleo varia seu raio de carga  $R_0$  (para o estado fundamental absorvendo raio gama) para  $R$  (para o estado excitado emissor), o potencial fora do maior  $R_0$  e  $R$  permanece o mesmo. Porém um efeito surge da diferença nos potenciais dentro desta distância. Usando  $\Delta R^2/R^2 = 10^{-4}$ , um cálculo simples pode mostrar que esta diferença na energia de interação de monopolo é cerca de  $10^{-4}$  eV e pode modificar ambas as energias de absorção e emissão. Se  $\rho$  difere entre a fonte (f) e o absorvedor (a), então a energia resultante de cerca de  $10^{-4}$  eV

$x \left( \frac{\rho_f - \rho_a}{\rho} \right) = 10^{-7}$  eV é chamada deslocamento isomérico. É interessante destacar que o termo deslocamento isomérico nuclear foi primeiramente usado por Weiner<sup>51</sup> para descrever deslocamentos em linhas espectrais óticas da diferença na distribuição de carga nuclear dos estados nucleares isoméricos e este parâmetro dá informação sobre a estrutura nuclear na interação de monopolo. A energia de interação eletrostática é escrita na forma

$$W_E = \int \rho(x_1, x_2, x_3) V(x_1, x_2, x_3) dv \quad (1)$$

onde  $\rho(x_1, x_2, x_3)$  é a densidade de carga nuclear para o ponto de coordenadas  $x_1, x_2, x_3$  e  $V(x_1, x_2, x_3)$  é o potencial no ponto  $x_1, x_2, x_3$  devido a toda a carga elétrica que contorna o núcleo. Colocando o centro das coordenadas no centro de simetria da carga nuclear e considerando que o tamanho do núcleo é muito menor que as distâncias entre o núcleo e os elétrons ou íons nos sólidos, a energia de interação eletrostática é escrita como

$$W_E = eZU(0,0,0) + \sum_{\alpha=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right)_0 \int \rho(x_1, x_2, x_3) x_{\alpha} dv + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha}^2} \right)_0 \int \rho(x_1, x_2, x_3) x_{\alpha}^2 dv + \dots \quad (2)$$

É de interesse a diferença entre as energias de dois estados nucleares (excitado e fundamental). Nesta diferença desaparecem o primeiro e segundo termos, logo

-3-

$$W'_E = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha^2} \right]_0 \int \rho(x_1, x_2, x_3) x_\alpha^2 dv \quad (3)$$

Introduzindo a notação  $(\partial^2 V / \partial x_\alpha^2)_0 = V_{\alpha\alpha}$  que é o gradiente da componente do campo elétrico ao longo do eixo  $x_\alpha$  para o ponto  $x_\alpha = 0$ ,  $r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$  e fazendo uso da equação da eletrostática

$$\sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = 4\pi e |\psi(0)|^2, \quad (4)$$

onde  $|\psi(0)|^2$  é a densidade da probabilidade da presença de um elétron para o ponto  $x_1 = x_2 = x_3 = 0$ , então

$$W'_E = \frac{2}{3} \pi e |\psi(0)|^2 \int \rho(x_1, x_2, x_3) r^2 dv + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} \int \rho(x_1, x_2, x_3) (x_\alpha^2 - \frac{1}{3} r^2) dv. \quad (5)$$

O primeiro termo dá lugar ao deslocamento isomérico do nível de energia do núcleo e o segundo termo dá lugar aos deslocamentos quadrupolares da energia do nível nuclear e o relacionado desdobramento quadrupolar do nível em dois ou vários subníveis. Este resultado é de interesse no estudo das transições entre estados nucleares durante a emissão e absorção do raio- $\gamma$  na espectroscopia Mössbauer.

## 2 - DESLOCAMENTO ISOMÉRICO

A energia de interação da carga elétrica de um núcleo de dimensões finitas com a nuvem eletrônica que o envolve, dá lugar ao deslocamento do nível de energia nuclear relativamente ao nível de energia de um núcleo pontual num ambiente eletrônico similar pela quantidade

$$W'_i = \frac{2}{3} e |\psi(0)|^2 \int \rho(x_1, x_2, x_3) r^2 dv. \quad (6)$$

As energias dos raios  $\gamma$  emitidos, isto é, as energias de transição entre dois níveis dos núcleos na fonte e no absorvedor são

$$\epsilon_{\gamma f} = (E_e + W'_{ie}) - (E_g + W'_{ig})$$

$$\epsilon_{\gamma f} = \epsilon_0 + \frac{1}{3}(2\pi e^2 Z) |\psi(0)|^2_f [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g] \quad (7)$$

$$\epsilon_{\gamma a} = \epsilon_0 + \frac{1}{3}(2\pi e^2 Z) |\psi(0)|^2_a [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g]$$

onde

$$\int \rho(x_1, x_2, x_3) r^2 dv = \langle r^2 \rangle_e Z,$$

$\epsilon_0 (=E_e - E_g)$  é a energia de transição num núcleo livre na ausência de interação com o campo da vizinhança e  $|\psi(0)|^2_f e |\psi(0)|^2_a$  são as densidades de elétrons para o núcleo na fonte e no absorvedor, respectivamente.

$$\delta = \epsilon_{\gamma a} - \epsilon_{\gamma f} = \frac{1}{3}(2\pi e^2 Z) \left[ \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g \right] \left[ |\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_f^2 \right] \quad (9)$$

Considerando  $\rho(x_1, x_2, x_3)$  constante no limite do raio R da carga nuclear temos  $\langle r^2 \rangle = 3/5 R^2$ ,  $\Delta R^2 = R_e^2 - R_g^2$ ,  $\Delta R \simeq 2R\Delta R$ , então

$$\delta = (4\pi/5)e^2 Z \Delta R^2 \left[ |\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_f^2 \right] \quad (10)$$

$\delta$  é conhecido como deslocamento isomérico na espectroscopia Mössbauer e mede o deslocamento isomérico da linha espectral do absorvedor relativo a uma dada fonte.

Para obter a absorção ressonante é necessário compensar o deslocamento isomérico por um movimento relativo da fonte e absorvedor

$$v = c \frac{\delta}{\epsilon_0}$$

onde  $v$  é a velocidade do quanta  $\gamma$ . Se  $\delta > 0$ , temos que  $\epsilon_{\gamma a} > \epsilon_{\gamma f}$  e é necessário aumentar a energia do raio  $\gamma$  e deslocar a fonte ou absorvedor um em direção ao outro. Se  $\gamma < 0$  a velocidade do movimento relativo deve ser negativa.

A figura 1 mostra um esquema do deslocamento isomérico  $\delta$  (o deslocamento da velocidade ressonante da posição zero de velocidade) que poderá ser observado pela espectroscopia Mössbauer.

Quando a relatividade é levada em consideração no cálculo das densidades  $|\psi(0)|_a^2$  e  $|\psi(0)|_f^2$ , além dos elétrons os

elétrons  $p_{1/2}$  também possuem função de onda não nula para o domínio do núcleo. Os efeitos de blindagem mútua dos elétrons devem ser considerados nos cálculos das densidades eletrônicas.

Usando as funções de onda  $\psi(0)_a$  e  $\psi(0)_f$  introduzindo-se um fator  $S'(z)$  que dá a correção relativística.

$$\delta = A \left( \frac{\Delta R}{R} \right) \left[ |\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_f^2 \right] \quad (11)$$

onde

$$A = \frac{4\pi}{5} e^2 Z R^2 S'(z) .$$

Pode-se escrever

$$|\psi_s(0)|_a^2 - |\psi_s(0)|_f^2 = |\phi_s(\xi_a, 0)|^2 S_a - |\phi_s(\xi_f, 0)|^2 S_f + \beta(\xi_a, \xi_f), \quad (12)$$

sendo

$$|\phi_s(\xi_a, 0)|^2 \quad e \quad |\phi_s(\xi_f, 0)|^2$$

as densidades de um elétron de valência-s para o núcleo da fonte e do absorvedor,  $S_a$  e  $S_f$  as ocupações dos estados de valência-s no absorvedor e fonte,  $\xi_a$  e  $\xi_f$  os parâmetros de blindagem dos elétrons de valência-s por outros elétrons da camada de valência e  $\beta$  dá a mudança da contribuição para a densidade total de elétrons-s internos sobre o núcleo, com uma mudança na ocupação do estado de valência que, por sua



vez, é determinada por uma mudança no grau de blindagem

$$\beta = 2 \sum_{n=1}^{n=n_0-1} \left[ |\phi_{ns}(\xi_a, 0)|^2 - |\phi_{ns}(\xi_f, 0)|^2 \right] \quad (13)$$

onde  $n_0$  é o número quântico principal do nível de valência. Então

$$\delta = A(\Delta R/R) \left[ |\phi_s(\xi_a, 0)|^2 S_a - |\phi_s(\xi_f, 0)|^2 S_f + \beta(\xi_a, \xi_f) \right] \quad (14)$$

Usando o deslocamento isomérico é possível obter informação sobre o estado de valência de átomos Mössbauer em diferentes compostos. No caso do Fe, por exemplo, os estados de valência (trivalente, divalente) podem ser correlacionados com a magnitude do deslocamento isomérico. Walker e col.<sup>52</sup> primeiro tentaram a interpretação do deslocamento isomérico no Fe<sup>57</sup>, embora o deslocamento isomérico foi primeiro observado por Kistner e Sunyar.

### 3 - INTERAÇÃO QUADROPOLAR ELÉTRICA<sup>53</sup>

A interação quadropolar elétrica Mössbauer é muito similar àquela na espectroscopia de ressonância quadropolar nuclear<sup>54-55</sup>. A diferença principal é que a ressonância quadropolar nuclear diz respeito as transições de radiofrequência num multipletto hiperfino de um núcleo no estado fundamental e a interação quadropolar elétrica Mössbauer é uma transição do raio- $\gamma$  entre os multipletos hiperfinos do núcleo em

seus estados fundamental e excitado. Somente estes estados nucleares em  $I > 1/2$  tem um momento de quadrupolo nuclear e portanto mostram um desdobramento hiperfino quadrupolar. Em consequência é possível frequentemente observar interação de quadrupolo no espectro Mössbauer relativa ao estado excitado do núcleo embora o estado fundamental tenha  $I_Y = 0$  ou  $I_Y = 1/2$  e portanto não dando um sinal de ressonância quadrupolar nuclear. Existem inúmeras<sup>56-59</sup> publicações sobre interação quadrupolar elétrica.

A interação do gradiente de campo elétrico com o momento de quadrupolo elétrico do núcleo resulta num desdobramento da energia do nível nuclear descrito pelos segundo termo da equação (5).

$$W'_q = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} \int \rho(x_1, x_2, x_3) (x_{\alpha}^2 - \frac{1}{3} r^2) dv \quad (15)$$

Considerando a quantidade  $Q_{\alpha\alpha}$  definida pela equação

$$Q_{\alpha\alpha} = \int [3x_{\alpha}^2 - r^2] \rho \, dv$$

então

$$W'_q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha} \quad (16)$$

que é resultado de dois fatores independentes,  $V_{\alpha\alpha}$  que é determinado pelas propriedades do campo elétrico das cargas que contornam o núcleo e  $Q_{\alpha\alpha}$  determinado pela natureza da distribuição da carga nuclear num dado estado de energia do núcleo.

Temos então um termo quadrupolar para o Hamiltoniano  ${}^{60}H_Q$  da-  
do por

$$H_Q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha}^{(0P)} \quad (17)$$

Os auto-estados do núcleo são caracterizados pelo momento angular total  $j$  de cada estado,  $2j+1$  valores da componente do momento angular e um conjunto de outros números quânticos.

Após uma série de transformações<sup>61,62</sup> (coeficientes de Clebsch-Gordon, teorema de Wigner-Eckart) o Hamiltoniano da interação pode ser escrito na forma

$$\begin{aligned} H_Q &= \frac{eV_{zz}Q}{4j(2j-1)} \left[ (3j_z^2 - j^2) + \eta(j_x^2 - j_y^2) \right] \\ &= \frac{eV_{zz}Q}{4j(2j-1)} \left[ (3j_z^2 - j^2) + \eta(j_+^2 - j_-^2)/2 \right] \end{aligned} \quad (18)$$

onde  $j_{\pm} = j_x \pm ij_y$  e  $\eta$  é o chamado parâmetro de assimetria, definido pela equação

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (19)$$

Os autovalores  $W'_q$  correspondentes a esta Hamiltoniana no caso de simetria axial ( $V_{xx} = V_{yy} \neq V_{zz}$ ,  $\eta = 0$ ) são

$$W'_q = \frac{1}{4} eV_{zz}Q \frac{3m^2 - j(j+1)}{3j^2 - j(j+1)} \quad (20)$$

onde  $m = j, j-1, \dots, -j$  é a projeção  $j_z$  de  $j$  sobre o eixo  $z$ .

Para  $j = 1/2$ ,  $W'_q = 0$ , ainda num campo elétrico não homogêneo este estado permanece duplamente degenerado. Vemos também na equação (20) que a múltipla degenerescência não é completamente removida, já que

$$W'_q(+m) = W'_q(-m) \quad . \quad (21)$$

Para  $j = 3/2$  os autovalores das energias são

$$E_1 = \frac{eV_{zz}Q}{4} (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (22)$$

$$E_2 = -\frac{eV_{zz}Q}{4} (1 + \eta^2/3)^{1/2}$$

correspondendo a um desdobramento quadrupolar do estado com  $j = 3/2$  de

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{eV_{zz}Q}{2} (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (23)$$

onde  $-1 \leq \eta \leq 1$  e  $\eta$  define o sistema de coordenadas escolhido tal que o eixo dos  $z$  é escolhido na direção de máximo  $V_{\alpha\alpha}$ :  $|V_{zz}| > |V_{xx}|, |V_{yy}|$ .

A distância energética  $\Delta$  entre as linhas do dubleto é

$$\Delta = \frac{1}{2} eV_{zz}Q \quad (24)$$

no caso de campo elétrico com simetria axial ( $\eta = 0$ ).

O produto  $eV_{zz}Q$  é chamado de constante de acoplamento

to quadrupolar.

Analisando o desdobramento quadrupolar das linhas espectrais para o caso mais simples de uma transição entre os níveis  $1/2$  e  $3/2$  de mesma paridade: o nível com  $j = 3/2$  é desdobrado em dois subníveis num campo elétrico não homogêneo, o espectro consiste de duas componentes correspondentes às transições  $+3/2 \rightarrow 1/2$  (transição  $\pi$  com energia  $\epsilon_{\pi}$ ) e transição  $(\pm 1/2) \rightarrow (1/2)$  (transição  $\sigma$  com energia  $\epsilon_{\sigma}$ ).

Se há um campo elétrico de simetria cúbica atuando sobre o núcleo do absorvedor ressonante, haverá uma única linha de absorção que corresponde à transição  $1/2 \rightarrow 3/2$  com energia  $\epsilon_0$ . Se, por outro lado, o gradiente de campo elétrico é diferente de zero, duas linhas devem ser observadas no espectro de absorção da velocidade, elas correspondem às transições  $\pi$  e  $\sigma$  no absorvedor, figura 2.

No espectro do quadrupolo é possível encontrar a quantidade  $V_{zz}$  usando dados experimentais sobre o desdobramento energético das linhas. Para se obter o sinal desta quantidade é necessário se identificar as transições  $\pi$  e  $\sigma$ .

Um estudo da constante de interação quadrupolar pela espectroscopia Mössbauer é de muito interesse na Física Nuclear, na Química e na Física do Estado Sólido. Podemos estudar os valores absolutos e as magnitudes relativas dos gradientes de campo elétrico nos núcleos que formam parte de vários compostos. Estes gradientes podem ser relacionados analiticamente com a estrutura eletrônica dos átomos Mössbauer e com os campos elétricos que rodeiam os íons. Através da magnitude, sinal e dependência com a temperatura do parâmetro  $\Delta$ , podemos

estudar o gradiente de campo elétrico num monocristal e obter uma avaliação do momento do quadrupolo do núcleo num estado excitado de vida curta, bem como informações sobre a ocupação dos diferentes orbitais p e d nos orbitais moleculares dos compostos e a magnitude do desdobramento destes orbitais. Kistner e Sunyar<sup>53</sup> foram os primeiros a observar a interação quadrupolar.

#### 4 - INTERAÇÃO HIPERFINA MAGNÉTICA

A terceira interação hiperfina importante é a interação de dipolo magnética entre o momento magnético do núcleo e um campo magnético. O campo magnético pode originar-se no próprio átomo, no cristal via as interações de troca ou como resultado da colocação do composto num campo magnético aplicado externamente, resultando no espectro uma estrutura de linha múltiplo e é conhecida como desdobramento hiperfino magnético.

O Hamiltoniano da interação magnética é dado por

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\mu_N \cdot \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (25)$$

onde  $\vec{\mu}$  é o vetor momento de dipolo magnético nuclear,  $\vec{H}$  é o campo magnético no núcleo,  $\mu_N$  é o magneton de Bohr nuclear, g é o fator nuclear ( $g = \mu/I\mu_N$ ) e I é o spin nuclear. Resolvendo esta Hamiltoniana<sup>63</sup> os autovalores  $W_m$  de H são

$$W_m = -g\mu_N H m = -(\mu/I)mH \quad (26)$$

onde  $m$  é o número quântico magnético representando a componente  $z$  de  $\hat{I}$ , adquirindo  $2I + 1$  valores:  $m = I, I-1, I-2, \dots, -I$ .

Na espectroscopia Mössbauer observam-se transições entre um dos subníveis do estado excitado e um subnível do estado fundamental. O número de linhas no espectro de emissão (ou absorção) será determinado pelo número total de subníveis dos estados fundamental ( $2I_g + 1$ ) e excitado ( $2I_e + 1$ ) e pelas regras de seleção para as variações no número quântico magnético  $m$ , sendo  $\Delta m = 0, \pm 1$  para transições dipolares magnéticas. Por exemplo, para um núcleo de  $\text{Fe}^{57}$  ( $E_g = 0, I_g = \frac{1}{2}, m = \pm 1/2, E_e = 14,4 \text{ keV}, I_e = 3/2, m_e = \pm 1/2, \pm 3/2$ ), obtemos seis linhas no espectro de absorção ressonante, figura 3. A diferença nas energias dos subníveis nucleares (de caráter magnético) será evidente somente quando

$$\Delta W = \left| \frac{\mu_e H}{I_e} \right| \geq 2\Gamma_e \quad (27)$$

onde  $\Gamma_e$  é a largura da energia do estado excitado possuindo um tempo de vida  $\tau_e$ . Então, para o núcleo do  $\text{Fe}^{57}$ ,  $\Gamma_e = 4,65 \times 10^{-9} \text{ eV}$ ,  $\mu_e = -0,153 \text{ nm}$  os subníveis magnéticos dos estados excitados serão suficientemente separados somente com  $H \gtrsim 30 \text{ KOe}$ .

Surgem seis linhas no espectro de emissão das transições quando  $|\mu_e| \neq |\mu_g|$ . Se  $|\mu_e| = |\mu_g|$  o número de linhas espectrais dependerá do sinal de  $\mu_e$  e  $\mu_g$ . Para sinais opostos o espectro exibirá cinco, e para os mesmos sinais somente três componentes. Normalmente  $|\mu_e| \neq |\mu_g|$  e o valor de  $\mu_e$  é conhecido através de outros métodos, enquanto que  $\mu_g$  pode ser calculado através das posições das linhas espectrais de ressonân

cia- $\gamma$ .

As larguras das linhas de seis picos que aparecem no espectro Mössbauer são em geral iguais, porém as intensidades são muito diferentes. As probabilidades de transição ou intensidades das linhas são proporcionais ao quadrado dos coeficientes de Clebsch-Gordon<sup>62</sup> e são dadas por

$$\begin{aligned} I_1 &= I_6 = \frac{3}{6} \pi (1 + \cos^2 \theta) \\ I_2 &= I_5 = \frac{1}{4} \pi \sin^2 \theta \\ I_3 &= I_4 = \frac{1}{16} \pi (1 + \cos^2 \theta) \end{aligned} \quad (28)$$

sendo  $\theta$  o ângulo entre a direção do campo magnético interno (cristalino) e a direção do feixe de quanta- $\gamma$ . As razões das intensidades das seis transições num absorvedor monocristal são  $3:x:1:1:x:3$ , onde  $x = 4/(1 + 2\cot^2 \theta)$ . Então as relativas intensidades das transições  $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$  para as transições  $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$  é sempre 3:1, enquanto que o valor  $x$  é característico da relativa intensidade das transições  $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ , para as quais  $\Delta m = 0$  é uma função do ângulo  $\theta$  ( $0 \leq x \leq 4$ ).

Quando as amostras são policristalinas é tomada a média de  $x$  sobre todos os valores possíveis de  $\theta$ ,  $\bar{x} = 2$  e as razões das relativas intensidades são 3:2:1:1:2:3.

No caso geral, a relativa intensidade das componentes do espectro de emissão de amostras em pó isotrópicas policristalinas será obtida tomando a média de produtos do tipo

$$f'(\theta) p_n(\theta, \phi) \quad (29)$$



O exemplo discutido acima refere-se ao caso quando  $f'(\theta) = \text{constante}$ , isto é, o fator Debye-Waller é isotrópico.

As razões das intensidades 3:2:1:1:2:3 são válidas quando a transição é de característica puramente de dipolo magnético e o campo magnético interno  $\vec{H}$  é axialmente simétrico. Um efeito de anisotropia no fator  $f$  pode manifestar-se num desvio das razões das intensidades das linhas no desdobramento Zeeman para amostras isotrópicas policristalinas de seu valor usual (3:2:1:1:2:3 para uma transição  $3/2 \rightarrow 1/2$ ). As intensidades observadas no espectro de velocidade são consistentes com estas razões somente quando as amostras são "finas" e para uma estrutura fina magnética do espectro bem resolvido.

Se a amostra é submetida a um campo externo  $\vec{H}_0$ , as componentes com respeito às transições  $+1/2 \rightarrow +1/2$  e  $-1/2 \rightarrow -1/2$  se anulam se  $\vec{H}_0$  é paralelo ao eixo de observação e as intensidades destas componentes devem ser quatro vezes às correspondentes às transições  $+1/2 \rightarrow -1/2$ ,  $-1/2 \rightarrow +1/2$  se  $\vec{H}_0$  é normal ao eixo de observação.

Uma vez conhecendo  $\mu_g$  e a separação das linhas no espectro, podemos ter  $H$  e  $\mu_e$ :

$$\epsilon_{1/2 \rightarrow +1/2} - \epsilon_{1/2 \rightarrow -1/2} = (\mu_g H) / 1/2 \quad (30-a)$$

$$\epsilon_{3/2 \rightarrow 1/2} - \epsilon_{1/2 \rightarrow 1/2} = (\mu_e H) / 3/2$$

mas

$$\epsilon_{1/2 \rightarrow +1/2} - \epsilon_{1/2 \rightarrow -1/2} = \frac{\epsilon_0}{c} \left[ \nu_{1/2 \rightarrow 1/2} - \nu_{1/2 \rightarrow -1/2} \right]$$

e

$$\epsilon_{3/2 \rightarrow 1/2} - \epsilon_{1/2 \rightarrow 1/2} = \frac{\epsilon_0}{c} \left[ \nu_{3/2 \rightarrow 1/2} - \nu_{1/2 \rightarrow -1/2} \right] \quad (31)$$

então

$$\mu_e = 3\mu_g \frac{\nu_{3/2 \rightarrow 1/2} - \nu_{1/2 \rightarrow 1/2}}{\nu_{1/2 \rightarrow 1/2} - \nu_{1/2 \rightarrow -1/2}} \quad (32)$$

Para  $\mu_g \neq 0$  teremos H de (30-a). Se  $\mu_g = 0$  podemos obter  $\mu_e$  calculando H de outro dado experimental e então usar (30-b).

Através do efeito Mössbauer podemos calcular não somente o momento magnético do núcleo e a intensidade do campo magnético atuando sobre o núcleo, como também determinar o sinal do campo magnético interno atuando no núcleo com relação ao campo externo  $\vec{H}_0$ .

$$\vec{H}_{\text{eff}} = H_n \vec{i} + \vec{H}_0 \quad , \quad (33)$$

onde  $\vec{i}$  é o vetor unitário na direção da magnetização e  $H_n$  é o campo efetivo para o núcleo na ausência de  $\vec{H}_0$ . Sob saturação  $\vec{\mu}$  é paralelo a  $\vec{H}_0$  e o sinal de  $H_{\text{eff}}$  é obtido da direção do deslocamento das linhas no espectro magnético sob a ação de um campo externo. As interações hiperfina magnética foram primeiro observadas por Pound e Rebka<sup>63</sup>.

Hanna<sup>64</sup> e col., determinaram o sinal do campo magnético interno para o núcleo do Fe<sup>57</sup> no ferro metálico.  $H_0$  era de  $17,6 \times 10^3$  oersted. Aparece  $|(H_{\text{eff}})| < |(H_n)|$ , logo  $\vec{H}_n$  é negativo.

## 5 - O CAMPO HIPERFINO

O campo magnético sobre o núcleo vai ser determinado pelo spin, a distribuição radial e angular da densidade eletrônica no átomo e pela mútua blindagem e polarização dos elétrons. Na aproximação de um-elétron a interação magnética foi primeiro tratada usando mecânica quântica relativística e mais tarde foi feita uma aproximação teórica do campo quântico.

A Hamiltoniana da interação pode ser escrita

$$H = g_n g_e \mu_n \mu_e \left\{ \frac{8\pi}{3} \delta(r) \vec{S} \cdot \vec{I} + \frac{(\vec{L} - \vec{S}) \cdot \vec{I}}{r^3} + \frac{3(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r^5} \right\}. \quad (34)$$

O primeiro termo contém a função  $\delta$  que dá a densidade de elétrons para o núcleo (termo de contato de Fermi). Os termos seguintes são consequência da interação entre o dipolo nuclear  $g_n \mu_n \vec{I}$  e a corrente orbital de momento angular  $\vec{L}$  e a interação entre os dipolos  $g_n \mu_n \vec{I}$  e  $g_e \mu_e \vec{S}$ . O termo contato de Fermi é diferente de zero para os elétrons-s, já que  $\delta(r)$  é zero para os outros elétrons. Os termos restantes da equação (34) são contudo nulos para os elétrons-s. Para os metais os elétrons de condução no estado S vão contribuir para o termo de contato de Fermi. A maior contribuição para a intensidade do campo magnético para o núcleo vem usualmente da interação de contato e do movimento orbital de um elétron.

Temos para a Hamiltoniana

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_n \quad (35)$$

$\vec{\mu}$  é o momento magnético nuclear e  $\vec{H}_n$  é o campo magnético efetivo. Sendo  $\vec{\mu} = g_n \mu_n \vec{I}$ , então

$$H = -g_n \mu_n \vec{I} \cdot \vec{H}_n \quad (36)$$

ou

$$H = - \frac{g_n \mu_n \vec{H}_n \cdot \vec{S}}{\vec{S} \cdot \vec{S}} \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (37)$$

onde a quantidade  $(-g_n \mu_n \vec{H}_n \cdot \vec{S} / \vec{S} \cdot \vec{S})$  é chamada constante hiperfina. O campo  $H_n$  é então a soma dos três campos:  $H_F$ , que é o campo de contato de Fermi,  $H_L$ , que é o campo orbital, e  $H_D$ , que é o campo dipolar

$$H_n = H_F + H_L + H_D \quad (38)$$

$H_F$  é escrito como

$$H_F = \frac{8\pi}{3} g \mu_e S |\psi(0)|^2 \quad (39)$$

No espectro do átomo-livre este termo do contato de Fermi dá explicação (para a origem) dos efeitos hiperfinos observados. Neste sistema o campo magnético efetivo é uma consequência da densidade para o núcleo dos elétrons-s externos não emparelhados. Nos sistemas do  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  onde há ausência de elétrons-s não emparelhados, apesar de haver um spin total, o campo hiperfino deve ser nulo.

Para vários átomos foram feitos os cálculos teóri-

cos, baseados na aproximação de um elétron, dos campos hiperfinos. Quando estes cálculos foram comparados com os valores experimentais dos campos nos sólidos, verificou-se que a aproximação de um-elétron era totalmente inadequada (a não ser nos casos mais simples). Por exemplo, usando a técnica de RPE encontra-se para a constante hiperfina<sup>65</sup> do íon de  $Mn^{2+}$  um campo de 550 KOe para o núcleo. Este íon tem uma configuração  $3d^5$  com estado espectroscópico  ${}^6S_{5/2}$ . O termo de contato de Fermi é zero na aproximação de um-elétron; termo dipolar também é zero por causa da simetria esférica da distribuição das cargas em torno do núcleo.

A origem de grandes campos hiperfinos observados em vários casos foi explicada por Sternheimer<sup>66</sup> que sugeriu que a polarização dos elétrons do núcleo pelo spin dos elétrons externos deveria produzir uma densidade total de spin não emparelhado para o núcleo e, portanto, uma contribuição para o campo através da interação de contato de Fermi ( $H_F$ ).

Outra dificuldade que surge quando se usa a aproximação de um-elétron para o cálculo do campo hiperfino é que nesta aproximação o campo deve ser paralelo à direção dos elétrons não emparelhados (ou magnetização atômica). Contudo, em várias experiências<sup>67</sup> verificou-se que o campo hiperfino tem a direção oposta ao da magnetização atômica. O problema foi tratado com detalhes por Watson e Freeman<sup>68</sup> baseado na polarização de troca segundo os métodos Hartree-Fock. Há várias restrições quanto à aplicação do método. Uma delas é quanto à suposição de que elétrons na mesma camada atômica, porém diferindo em spin, têm as mesmas funções de onda radial.

Esta restrição não é válida para um sistema com o spin total, seja  $\uparrow$ , já que elétrons com spins mais ( $\uparrow$ ) experimentam interações de troca diferentes dos elétrons com spin menos ( $\downarrow$ ). Relaxando esta restrição nos cálculos de Hartree-Fock, vamos ter diferentes distribuições de carga para os orbitais na mesma camada (porém diferindo em spin) e portanto, uma densidade total de spin  $[|\psi(0)|_{\uparrow}^2 - |\psi(0)|_{\downarrow}^2]$ . Esta diferença vai dar origem ao termo de contato de Fermi

$$H_F = - \frac{8\pi}{3} g\mu_e S \sum_n \left\{ |\psi(0)|_{\uparrow}^2 - |\psi(0)|_{\downarrow}^2 \right\} \quad (40)$$

Na prática, a polarização de troca dos cálculos de Hartree-Fock consiste começar com um convencional determinante da função de Hartree-Fock e fazer um cálculo auto-consistente no qual é relaxada a restrição de que elétrons orbitais diferindo somente no valor  $m_s$  serão os mesmos. Outros fatos destes cálculos é que eles não são relativísticos (o que aumentaria  $H_F$  de 6 a 7%) e o seu formalismo apesar de tratar corretamente interações entre elétrons de spins paralelos, trata inadequadamente interações entre elétrons de spins antiparalelos.

Segundo os cálculos de Hartree-Fock os elétrons de spin mais e menos têm a mesma distribuição radial. Quando se relaxa esta suposição a distribuição radial dos elétrons do núcleo com spin mais é diferente da dos elétrons com spin menos. A polarização de troca produz não emparelhamento dos elétrons do núcleo, e daí uma densidade de spin total para o núcleo.

A polarização de troca dos elétrons-s internos dá uma densidade de spin total ( $\uparrow$ ) na direção oposta à dos spins

$3d^6$ , enquanto que os elétrons externos  $4s$  dão uma densidade de spin total na direção paralela aos spins  $3d^6$ . A polarização de troca pode ser tratada como um potencial atrativo para spins paralelos e um potencial repulsivo para spins antiparalelos.

Através da polarização de troca baseada nos cálculos de Hartree-Fock obtém-se grandes e negativos campos hiperfinos em metais e compostos iônicos da série  $3d$ . O campo hiperfino para o núcleo do átomo de Fe ( $3d^6 4s^2$ ) tem um valor de  $H_F \sim -585 \text{ KOe}$ . Nas séries  $3d$ ,  $H_F \sim 125 \text{ KOe/elétron não emparelhado}$ .

## 6 - CAMPO HIPERFINO DO NÚCLEO EM MATERIAIS MAGNÉTICOS

Em materiais ordenados magneticamente (ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos) os spins  $3d$  são polarizados. Temos então o campo  $H_F$  proveniente da polarização do núcleo e outras contribuições para o  $H_n$  do núcleo que pode ser escrito como

$$H_n = H_{\text{local}} + H_F + H_L + H_D \quad (41)$$

sendo  $H_{\text{local}}$  o campo interno local  $H_F$  o campo de contato de Fermi,  $H_L$  o campo da corrente orbital e  $H_D$  o campo dipolar.

O campo  $H_{\text{local}}$  será expresso como

$$H_{\text{local}} = H_{\text{ext}} - DM_s + \frac{4\pi}{3} M_s \quad (42)$$

onde  $H_{\text{ext}}$  é o campo externo aplicado,  $-DM_s$  é o campo desmagne

tizante e  $4\pi/3M_s$  é o campo de Lorentz. De um modo geral a contribuição de  $H_{local}$  é desprezível comparada com o campo hiperfino normalmente observado.

O campo dipolar, que é uma consequência da interação dipolar entre o dipolo nuclear e o dipolo eletrônico, é escrito como:

$$H_D = 2\mu_B \langle r^{-3} \rangle \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \langle S \rangle \quad (43)$$

$\theta$  é o ângulo entre a direção do spin e o eixo principal.  $\langle r^{-3} \rangle$  refere-se aos elétrons 3d. Em materiais cúbicos, sem acoplamento spin-órbita, este termo é nulo. O campo da corrente orbital  $H_L$  é uma consequência do momento orbital do átomo.

$$H_L = 2\mu_B \langle r^{-3} \rangle \langle L_z \rangle \quad (44)$$

As configurações  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^6$  e  $d^7$  têm grandes efeitos orbitais. Já as configurações  $d^3$ ,  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^8$  e  $d^9$  têm  $L_z$  igual a zero (o momento orbital desaparece).

O campo de contato de Fermi pode ser escrito como

$$H_F = \frac{16\pi}{3} \mu_B \left\langle \sum_{ns} \left| |\psi(0)_{\uparrow ns}^2| - |\psi(0)_{\downarrow ns}^2| \right| \right\rangle \quad (45)$$

A densidade de spin surge parcialmente dos elétrons internos (elétrons 1s, 2s e 3s) e parcialmente dos elétrons de condução 4s. A contribuição de polarização 4s é pequena nas amostras iônicas e pode ser negligenciada, enquanto que nos metais e ligas tem que ser levada em conta. A contribuição destes elétrons 4s é uma consequência de: (1) os elétrons de condução



4s são polarizados pelos elétrons 3d (do mesmo modo que os elétrons internos); (2) os elétrons 4s entram na superposição da banda 3d; (3) a mistura covalente dos elétrons 4s e 3d resulta numa polarização antiferromagnética.

O campo de contato de Fermi devido à contribuição dos elétrons 4s pode ser dividido em duas partes: a primeira devido à polarização ( $p$ ) dos elétrons de condução e segunda devido à mistura das funções de onda 3d e 4s (desta parte há uma grande contribuição). A soma das duas partes vai dar

$$H_F = - \frac{8\pi}{3} \mu_B \langle |\psi(0)|^2 \rangle nP \quad (46)$$

onde  $\langle |\psi(0)|^2 \rangle$  é a densidade de probabilidade média dos elétrons de condução avaliada para um ponto da rede,  $n$  o número de elétrons de condução por átomo e  $P = (p + 2Sa^2/\hbar)$  a polarização efetiva, sendo  $S$  o spin médio por átomo e  $a^2$  uma média da mistura da função de onda 4s e 3d. Tanto  $p$  como  $S$  são negativos, logo  $H_F$  é positivo.

Segundo Hanna<sup>64</sup> e colaboradores, e Preston<sup>67</sup> e colaboradores, através de experiências do efeito Mössbauer o campo para o núcleo do Fe<sup>57</sup> na rede do ferro metálico para a temperatura de OK é de -340 KOe. O sinal negativo mostra que o termo polarização do núcleo é o termo dominante. A contribuição dipolar é zero por causa da simetria cúbica. O campo orbital é cerca de +70KOe. Segundo Watson<sup>68</sup> e colaboradores, o campo devido à polarização interna é da ordem de -350 KOe. A contribuição para o campo do núcleo proveniente dos elétrons de condução supõe-se positiva e na ordem de +80KOe.

Em amostras onde a contribuição dos elétrons 4s não existe, o campo observado por meio de medidas Mössbauer concorda com os valores obtidos teoricamente.

Foram feitas discussões<sup>68,69</sup> sobre o campo atuando nos núcleos de íons ferroso e férrico em várias amostras. As amostras de ferro trivalente ( $\text{Fe}^{3+}$ ) num fraco campo cristalino têm cinco elétrons 3d ( $3d^5$ ) com spins paralelos resultando numa camada 3d semi-cheia. Esta camada semi-cheia não tem momento angular total (está no estado-s), logo o termo  $H_L$  é nulo. Como estas amostras são isolantes, não há contribuição para a interação de contato devido à ausência dos elétrons de condução. Através da interação de troca surge abaixo da temperatura de Néel um ordenamento do momento magnético atômico, o que resulta numa componente de magnetização média ao longo do eixo do campo magnético externo  $H_0$  para cada átomo. O campo dipolar para o núcleo proveniente dos cinco magnetons de Bohr na camada-d é várias ordens de grandeza menor que os outros campos observados. Estes outros campos surgem quase que inteiramente da polarização dos elétrons-s internos, dando um valor para  $H_F$  diferente de zero.

No caso do  $\text{Fe}^{57}$ , campos de 210 e 250 KOe por spin foram observados em vários compostos do ferro trivalente. Valores mais baixos são característicos dos óxidos e sulfetos e mais altos dos fluoridos. Para as amostras de ferro divalente ( $d^6$ ) devemos considerar também as contribuições do momento orbital do elétron-3d.

## 7 - CAMPO HIPERFINO EM SISTEMAS PARAMAGNÉTICOS

Os campos magnéticos hiperfinos podem ser observados não só em materiais magneticamente ordenados como também em materiais paramagnéticos. Em substâncias ordenadas magneticamente, o campo hiperfino é produzido principalmente pela polarização interna causada pelos elétrons não emparelhados sobre o íon Mössbauer. Para materiais paramagnéticos a mesma situação é responsável pelos campos hiperfinos observados. A diferença básica entre os dois sistemas está no fato de que o tempo de correlação do spin eletrônico nos sistemas ordenados magneticamente é muito grande, enquanto que nos sistemas paramagnéticos é muito pequeno ( $10^{-12}$  s a  $10^{-14}$  s). Devido à ausência de qualquer interação de troca nos sistemas paramagnéticos, as interações spin-rede e spin-spin orientam aleatoriamente no tempo e no espaço o spin sobre os íons, resultando com isto um tempo de correlação spin eletrônico muito pequeno. Como consequência de um tempo tão pequeno o momento magnético do íon e o campo hiperfino resultante para o núcleo flutuam aleatoriamente no tempo. Com isto o spin nuclear gira em mais de uma direção em torno do campo hiperfino, dando um campo médio no tempo para o núcleo de valor nulo. Em sistemas ordenados magneticamente as fortes interações de troca fazem com que o tempo de correlação do spin eletrônico seja muito maior e, em contraste, nestes sistemas a direção do campo hiperfino é uniforme e o spin nuclear gira em torno dele, eliminando a degenerescência dos níveis nucleares e abrindo o espectro hiperfino.

Os efeitos hiperfinos em sistemas paramagnéticos podem ser observados se o tempo de correlação do spin atômico for da ordem do tempo de precessão nuclear de Larmour. Isto pode ser feito ou reduzindo as interações spin-rede e spin-spin, ou aplicando um forte campo magnético externo. No caso da aplicação de um campo externo os íons paramagnéticos serão orientados ao longo da direção do campo e o campo hiperfino será proporcional ao spin médio ao longo da direção do campo.

Supondo um núcleo de número quântico de spin  $I$ . Este núcleo pertence a um átomo ou íon que contém um certo número de elétrons não emparelhados com um spin resultante ao longo da direção da quantização. A presença deste spin leva à polarização do spin dos elétrons internos, dando origem ao campo hiperfino. O espectro Mössbauer terá um desdobramento Zeeman bem resolvido quando

$$g_n \mu_n H_n \geq \Gamma \quad (47)$$

onde  $\Gamma = \hbar/\tau_0$  (largura de linha natural). A frequência de Larmour  $W_L$  e o correspondente tempo de precessão de Larmour serão:

$$W_L = g_n \mu_n H_n / \hbar \quad (48)$$

$$\tau_L = \frac{1}{W_L}$$

A equação (47) fica

$$W_L \hbar \geq \Gamma$$

ou

$$W_L \geq 1/\tau_0 \quad (49)$$

ou

$$\tau_0 \geq \tau_L$$

isto é, o tempo de vida do núcleo no estado excitado será maior do que o tempo requerido para a precessão de Larmour de um radiano. Uma outra condição para se ter um desdobramento Zeeman é que  $H_n$  permaneça constante numa dada direção por um tempo tão longo como o tempo necessário para o núcleo fazer uma precessão de Larmour de um radiano. Então

$$W_L \tau_0 \geq 1 \quad \text{ou} \quad \tau_0 \geq \tau_L \quad (50)$$

$$W_L \tau_s \geq 1 \quad \text{ou} \quad \tau_s \geq \tau_L$$

onde  $\tau_s$  é o tempo de correlação do spin eletrônico. Sendo o tempo de correlação do spin ( $\tau_s$ ) pequeno em sistemas paramagnéticos, a segunda condição das eqs. (50) não é satisfeita. Contudo, este tempo poderá ser alterado variando as interações spin-rede e spin-spin.

Exemplo estrutura hiperfina do  $\text{Fe}^{3+}$  no  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Nesta substância os átomos do ferro têm spin  $S = 5/2$ . Por causa do campo cristalino o estado  ${}^6S_{5/2}$  do  $\text{Fe}^{3+}$  é desdobrado nos estados  $|\pm 5/2\rangle$ ,  $|\pm 3/2\rangle$  e  $|\pm 1/2\rangle$ . Pelo fato de  $\text{Fe}^{3+}$  estar no estado  $S$ , o acoplamento spin-órbita é muito fraco. O tempo de cor

relação do spin  $\tau_s$  para o  $\text{Fe}^{3+}$  no  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pode ser modificado se a concentração de ferro variar. Se a concentração for grande, a interação spin-spin é muito importante, o que faz  $\tau_s$  pequeno. Se a concentração for pequena, o ferro é suficientemente diluto e, as interações spin-spin não são importantes e  $\tau_s$  será grande.

## 8 - COMBINAÇÃO DAS INTERAÇÕES HIPERFINAS, MAGNÉTICA E ELÉTRICA

O deslocamento isomérico causa um deslocamento uniforme de todas as linhas de ressonância, não alterando suas separações. As interações magnéticas e de quadrupolo são efeitos que dependem da direção do campo magnético e do eixo principal do gradiente de campo elétrico e quando ambas estão presentes o espectro pode ter uma interpretação bem complexa. Contudo o caso de uma pura interação hiperfina magnética nuclear além de uma interação de monopolo elétrica é raramente encontrada em aplicações químicas do efeito Mössbauer. Frequentemente o estado nuclear é simultaneamente perturbado pelos três tipos de interações hiperfinas: interação de monopolo elétrica, dipolo magnético ( $W_m$ ) e quadrupolo elétrico ( $W'_q$ ). Nesta situação os níveis de energia nuclear podem ser construídos por um tratamento de perturbação onde  $W_m \ll W'_q$  ou  $W'_q \ll W_m$ . Assumindo o último caso, a interação de quadrupolo pode ser tratada como uma perturbação de primeira ordem para a interação magnética, Figuras 4 e 5.

Se o tensor gradiente de campo elétrico tem simetria

axial e seu eixo é paralelo a  $\vec{H}$ , a energia de interação hiperfina magnética e elétrica para  $I = 3/2$  será dada por

$$W_{m,q} = W_m + W'_q = -(\mu H/I)m + (-1)^{|m|+1/2} eV_{zz}(0)/Q/4 \quad (51)$$

onde  $V_{zz}(0)$  é o gradiente de campo elétrico no local do núcleo ao longo do eixo  $z$  (direção  $\vec{H}$ ) e  $eQ$  é o momento de quadrupolo nuclear para um estado com spin  $I$ . Na Figura 4 indicamos os subníveis nucleares para a combinação das interações hiperfinas magnética e elétrica no caso em que  $I_e = 3/2$ ,  $I_g = 1/2$  e  $|\mu\vec{H}| \gg eV_{zz}Q$ .

Para o caso  $I_e = 3/2$  e  $\eta = 0$  temos

$$W_{m,q} = -(\mu_e H / I_e)m + (-1)^{|m|+1/2} (eV_{zz}(0)Q/4) \left( \frac{3\cos^2\phi - 1}{2} \right) \quad (52)$$

sendo  $\phi$  o ângulo entre o eixo do gradiente de campo elétrico e  $\vec{H}$  (campo magnético).

Se, por exemplo, substituirmos  $Q(3\cos^2\phi - 1)/2$  por  $Q'$ , a equação (52) se torna formalmente idêntica à equação (51). Na equação (52) quando o ângulo  $\phi = \arccos 1/\sqrt{3}$ ,  $Q'$  se anula e haverá então um igual espaçamento entre as linhas na aproximação de primeira ordem mesmo na presença de um gradiente de campo elétrico.

Pode ser mostrado que para  $\eta = 0$  e valores arbitrários de  $|\mu H|/eV_{zz}Q$  e  $\phi$ , para  $I = 3/2$  podemos escrever<sup>70</sup>

$$\frac{1}{2} |e^2 V_{zz}(0)Q| = \left[ \sum_m (W_{m,q}^2)_m - 5(g_e \beta H)^2 \right]^{1/2} \quad (53)$$

onde  $g_e$  é a razão giromagnética do estado excitado do núcleo.

Quando  $\eta \neq 0$  e a direção de  $\vec{H}$  com relação aos eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico é arbitrária temos

$$\frac{1}{2} |eV_{zz}(0)Q| \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} = \left[ \sum_m (W_{m,q}^2)_m - 5(g\beta H)^2 \right]^{1/2} \quad (54)$$

Calculando-se  $(W_{m,q})_m$  e  $g_e\beta H$  da posição das linhas de absorção no espectro com respeito a seu centro de gravidade, e de suas separações, a quantidade  $eV_{zz}Q$  pode ser obtida. O valor de  $\phi$  pode ser encontrado na equação (52).

Se um gradiente de campo elétrico tem  $H$  paralelo a um de seus eixos principais, como por exemplo<sup>71</sup>, para o  $KFeS_2$  e  $RbFeS_2$ , a quantidade  $eV_{zz}(0)Q$  e seu sinal podem ser determinados da posição relativa das linhas no espectro de absorção. Se o tensor gradiente de campo elétrico não tem simetria axial porém o eixo magnético coincide com o eixo principal do gradiente de campo elétrico, o desdobramento do estado excitado para  $I = 3/2$  dá as quatro energias:

$$(W_{m,q}^{3/2})_{m=\pm 3/2} = \pm \frac{\mu_{3/2}H}{3} + \frac{1}{4} eV_{zz}Q_{3/2} \left[ \left(1 \pm \frac{8/3\mu_{3/2}H}{eV_{zz}Q_{3/2}}\right)^2 + \frac{1}{3} \eta^2 \right]^{1/2} \quad (64)$$

$$(W_{m,q}^{3/2})_{m=\pm 1/2} = \pm \frac{\mu_{3/2}H}{3} - \frac{1}{4} eV_{zz}Q_{3/2} \left[ \left(1 \pm \frac{8/3\mu_{3/2}H}{eV_{zz}Q_{3/2}}\right)^2 + \frac{1}{3} \eta^2 \right]^{1/2}$$

Para  $\eta = 0$  e  $I = 3/2$



$$(W_{m,q}^{3/2})_{\pm 3/2} = \mp \mu H + \frac{1}{4} eV_{zz} Q \quad (55)$$

$$(W_{m,q}^{3/2})_{\pm 1/2} = \pm \mu H - \frac{1}{4} eV_{zz} Q$$

As distâncias energéticas  $\Delta\epsilon$  entre as linhas de absorção relativa às energias das transições nucleares na ausência de interações elétrica e magnética:

$$\Delta\epsilon_{3/2 \rightarrow \pm 1/2}^{3/2 \rightarrow \pm 1/2} = \mp hH (g_e - g_g) + \frac{1}{4} eV_{zz} Q$$

$$\Delta\epsilon_{\mp 1/2 \rightarrow \pm 1/2}^{3/2 \rightarrow \pm 1/2} = \pm hH (g_e - g_g) - \frac{1}{4} eV_{zz} Q \quad (56)$$

$$\Delta\epsilon_{\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2}^{3/2 \rightarrow \pm 1/2} = \mp hH (g_e - g_g) - \frac{1}{4} eV_{zz} Q$$

onde  $g_e = (\mu_{3/2}/\hbar)$  e  $g_g = (\mu_{1/2}/\hbar)$  são as razões giromagnéticas para o núcleo no estado excitado e fundamental, respectivamente.

Em resumo, no caso geral e numa aproximação estática, a interação entre o núcleo e as cargas vizinhas será descrita pelos parâmetros  $eV_{zz}(0)Q$ ,  $\eta$ ,  $g\beta H$ ,  $\theta$ ,  $\phi$ , onde  $eV_{zz}(0)$  e  $g\beta H$  provenientes das interações elétrica e magnética e  $\theta$  e  $\phi$  são os ângulos polar e azimutal formado pelo campo magnético com respeito aos eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico  $(X, Y, Z)$ . Estes eixos principais podem ser escolhidos de forma que o parâmetro de assimetria  $\eta$  estará nos limites  $0 \leq \eta \leq 1$ . Se conhecemos  $Q_e/Q_g$  e  $g_e/g_g$ , os cinco parâmetros acima devem ser obtidos do espectro Mössbauer a fim de se determinar a simetria do gradiente de campo elétrico e

os valores e orientação relativas dos campos elétrico e magnético no cristal.

Se podemos obter através do espectro Mössbauer com suficiente precisão as energias dos subníveis do estado excitado ( $2I_e+1$ ) e do estado fundamental ( $2I_g+1$ ), então podemos obter os cinco parâmetros acima tomando as  $2(I_e+I_g)$  equações juntamente com uma condição física adicional da invariância das equações seculares correspondentes aos estados excitado e fundamental nuclear. Contudo, no caso particular da transição  $3/2 \rightarrow 1/2$  o número de equações obtidas parece ser insuficiente para se determinar com precisão os cinco parâmetros. No entanto da equação (54) podemos obter a quantidade  $\Delta = \frac{1}{2} |eV_{zz}(0)Q| (1 + \frac{1}{3} \eta^2)^{1/2}$ . Informações sobre o campo local podem ser obtidas das relativas intensidades das linhas do espectro de estrutura hiperfina. Quando  $|eV_{zz}Q| \sim |g\beta H|$  e os eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico não coincidem com a direção de H, o espectro pode apresentar oito linhas. Combinando as posições das linhas espectrais com suas intensidades e levando-se em conta também a possível anisotropia do fator de Debye-Waller pode-se obter um sistema mais completo de parâmetros.

## 9 - GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO

A magnitude do desdobramento quadrupolar é proporcional à componente z do tensor gradiente de campo elétrico o qual interage com o momento quadrupolar do núcleo.

$e_q = V_{zz} = -$  a componente  $z$  do gradiente de campo elétrico.

$e$  = carga de próton

$q$  ou  $V_{zz}$  é chamado de gradiente de campo. O gradiente de campo elétrico tem nove componentes

$$\vec{\nabla}E = -\vec{\nabla}\vec{\nabla}V = \text{gradiente de campo elétrico} = \begin{vmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yz} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{vmatrix} \quad (57)$$

Estas componentes também não são independentes e estão relacionadas pelas equações de Laplace

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (58)$$

reduzindo o número de parâmetros independentes a dois,  $V_{zz}$  e  $\eta$  onde

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (59)$$

Os valores das componentes do tensor gradiente de campo elétrico obviamente dependem da escolha dos eixos coordenados. Por esta razão a forma padrão do tensor gradiente de campo elétrico é expressa definindo um único conjunto de eixos (eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico). Este único sistema coordenado é aquele para o qual as componentes fora da diagonal são nulas e as componentes da diagonal são ordenadas, tal que

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad (60)$$

isto restringe

$$0 \leq \eta \leq 1. \quad (61)$$

Os vários métodos teóricos empregados no cálculo do gradiente de campo elétrico são deficientes por causa da inadequância das funções de onda disponíveis para os íons motivo pelo qual estimativas teóricas do gradiente de campo usualmente não são muito confiáveis. Entretanto, o sinal do gradiente de campo elétrico está completamente determinado pela parte angular da função de onda.

Ruby e Flinn<sup>72</sup> primeiro sugerem uma interessante possibilidade de aplicar um campo magnético externo a fim de obter mais informação no espectro Mössbauer. Isto foi chamado perturbação magnética e sua teoria foi desenvolvida por Collins<sup>73</sup>, e Gabriel e Ruby<sup>74</sup> indicando que linhas teóricas tornam-se marcadamente diferente na presença do campo magnético externo. Então identificando as linhas significa que o sinal de  $V_{zz}$  pode ser determinado desta maneira e, também a estrutura fina do espectro perturbado pode ser examinada para dar o valor aproximado do parâmetro de assimetria dentro de limites determinado pela anisotropia magnética em compostos paramagnéticos e pela isotropia vibracional da amostra<sup>75</sup>. Karyagen<sup>76</sup> determinou uma expressão para a razão das duas linhas como uma função da diferença das amplitudes das vibrações médias quadráticas dos núcleos ao longo e perpendicular ao eixo  $V_{zz}$  e como a fração sem recuo está relacionada a amplitude vibracional média quadrática na direção do raio gama incidente, a contri-

buição de cada microcristal na amostra é dependente de sua orientação, dando uma intensidade preferencial tendo um efeito similar para a orientação preferencial. Este efeito chamado efeito Goldanskii-Karyagin, algumas vezes é empregado para obter o sinal de  $V_{zz}$ .

Segundo Lang<sup>77</sup>,  $fS_0$  sendo o número de fótons sem recuo emitidos por segundo num ângulo sólido subtendido pelo detector;  $(1-f)S_0$  sendo a taxa com recuo. Como os fótons emitidos sem recuo não são monoenergéticos porém mostram uma distribuição de energia centrada em torno de  $E_0$  vamos introduzir a função  $S(E - E_0)$ , o número de fótons sem recuo emitidos por segundo por intervalo unitário de energia no mesmo ângulo do detector. Se a fonte está se movendo com velocidade  $v$  com relação ao absorvedor, a distribuição de fótons sem recuo esta centrada em torno de  $E_0 + (\frac{v}{c})E_0 = E_0 + \epsilon$  e  $S(E - E_0) \rightarrow S(E - E_0 - \epsilon)$ .  $S(E - E_0 - \epsilon)$  é uma função tipo ressonância com  $\Gamma(\text{FWHM}) = 10^7 \hbar$ , portanto

$$\int_0^{\infty} S(E - E_0 - \epsilon) dE = fS_0 \quad (62)$$

a taxa de fóton  $R(\epsilon)$  que chega ao detector é

$$R(\epsilon) = e^{-\sigma e^m} S(E - E_0 - \epsilon) \exp[-f'\sigma(E)W] + (1-f')S_0 e^{-\sigma e^m} \quad (63)$$

aqui

$e$  = densidade média do átomo

$m$  = densidade de superfície do núcleo capaz de ressonância.

$f'$  = probabilidade de absorção sem recuo

$\sigma(E)$  = seção de choque de absorção ressonante de dependente da energia por núcleo na presença do gradiente de campo elétrico ainda quando campos não perturbadores estão presentes e, a seção de choque é dada por<sup>78</sup>

$$\sigma_0(E) = \sigma_0 \Gamma_0^2 / \mu [(E-E_0)^2 + \Gamma_0^2 / \mu]^{-1} \quad (64)$$

onde  $\sigma_0 = \frac{2\pi\lambda^2 2(I'+1)}{1 + \alpha(2I'+1)}$

$\sigma_0$  = largura de linha natural do estado excitado

$\alpha$  = coeficiente de seção de choque interna

Como a ressonância real é estritamente um processo nuclear, a condição

$$\int_0^{\infty} \sigma(E) dE = \sigma_0 \Gamma_0 \frac{\pi}{2} \quad (65)$$

é sempre satisfeita. Consequentemente  $\sigma(E)$ , em geral, pode ser escrita na forma

$$\sigma(E) = \frac{\pi}{2} \sigma_0 \Gamma_0 k(E) \quad (66)$$

onde

$$\int_0^{\infty} k(E) dE = 1$$

Se os níveis de energia nuclear são desdobrados por H ou/e campos de gradiente de campo elétrico tal que as várias transições de energia possam ser resolvidas num experimento tipo Mössbauer, então  $k(E)$  pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned}
 k(E) &= \sum_n k_n(E_n, \theta, \phi) & (67) \\
 &= \sum_n P_n(\theta, \phi) k_n(E - E_n)
 \end{aligned}$$

onde  $k_n(E - E_n)$  = a função tipo ressonância a qual é escolhida tendo normalização

$$\int_0^{\infty} k_n(E - E_n) dE = 1 \quad (68)$$

$P_n(\theta)$  = relativa probabilidade de absorção de dependência angular satisfazendo a condição

$$P_n(\theta, \phi) = 1 \quad \text{desde que} \quad \int k(E) dE = 1$$

A dependência direcional de  $P_n$  tem sua origem no fato de H e/ou a interação de gradiente de campo elétrico destruir a simetria esférica do ambiente nuclear.

Se  $\beta$  é a eficiência do detetor e  $R_0$  alguma velocidade de dependente da taxa de contagem do fundo, então  $n(\epsilon) = \beta R(\epsilon) + R_0$ , o dado experimental de interesse é realmente  $n(\epsilon)/c$  onde  $c$  é a taxa de contagem independente da velocidade da fonte. A área do  $n$ ésimo pico  $A_n$  é, para  $t_n \ll 1$  e  $(\frac{1}{c})f\beta_0 S_0 \exp(-\sigma\epsilon^m) = D$ , dada por

$$A_n = \int_0^{\infty} f' w \sigma_n(E_n) dE = D \Gamma_0 (\pi/2) D \Gamma_0 \sigma_0 w f'(\theta, \phi) P_n(\theta, \phi) \quad (69)$$

$P_n$  = relativa probabilidade de absorção para a transição

$f'$  = probabilidade de absorção sem recuo.

Se  $x, y$  e  $z$  são os eixos principais do gradiente de campo elétrico para o núcleo no absorvedor ambos  $P_n$  e  $f'$  variarão com o ângulo de orientação do feixe de fótons incidentes com relação aos eixos. A dependência angular de  $f'$  resulta de uma anisotropia no deslocamento médio quadrático do núcleo vibrante.

Zory<sup>79</sup>, Hien<sup>80</sup> têm discutido a análise do gradiente de campo elétrico nos absorvedores monocristalinos contendo  $Fe^{57}$ , enquanto Karyagin<sup>25</sup> tem discutido o caso mais geral de uma transição nuclear de arbitrária multipolaridade, todas no limite do absorvedor fino, infelizmente tem sido necessário usar amostras de suficiente espessura já que a análise de absorvedor fino não pode ser justificada porque os efeitos de saturação não podem ser negligenciado. Por causa da dependência da polarização das individuais seções de choque nuclear as intensidades<sup>82</sup> ou áreas<sup>83</sup> das linhas de absorção não podem ser calculadas na aproximação do absorvedor fino. Num absorvedor polarizado tal como um monocristal, as intensidades de absorção saturam com a espessura de um modo muito diferente daquele numa amostra policristalina isotrópica não polarizada. As seções de choque de absorção são dependentes da polarização ainda se a radiação incidente é não polarizada, tal que uma linha de absorção completamente polarizada não pode absorver mais do que 50% da radiação incidente. Housley, Grant e Gonser<sup>84</sup> calculam as intensidades transmitidas através de um absorvedor de espessura arbitrária para mais de um sítio ressonante por célula unitária introduzindo uma amplitude média de espalhamento por célula unitária obtida somando os pesos aproximados das



amplitudes de espalhamento para todos os sítios, todas as matrizes da amplitude de espalhamento sendo expressas em termos da mesma polarização básica. Eles obtêm fórmulas relacionando absorção como uma função da seção de choque nuclear individual para a radiação propagando ao longo de direções especiais no monocristal as quais são preditas das considerações de simetria do cristal.

A polarização dos raios- $\gamma$  tem sido relatada por vários pesquisadores e pode tomar lugar por efeito Stark e efeito Zeeman. Se os raios- $\gamma$  livres de recuo são produzidos na ressonância, é requerido o casamento das componentes de polarização na fonte e as transições nucleares de absorção além do usual e apropriado movimento Doppler. Por exemplo, os raios gama circunamente polarizados de uma fonte podem ser absorvidos ressonantemente somente se uma transição com a mesma helicidade ocorre (conservação do momento angular). Observando a helicidade dos raios- $\gamma$  circunamente polarizados, o sinal do campo hiperfino magnético pode ser determinado. Raios- $\gamma$ <sup>86</sup> linearmente polarizados são de particular interesse.

Alguns métodos para produzir raios- $\gamma$  linearmente polarizados de 14,4 KeV: um método simples é usar uma fonte de matriz magnética (por exemplo uma folha de ferro) e magnetizá-la numa direção fixada. Com a folha de ferro é conveniente magnetizar perpendicular à direção de emissão. A radiação emitida consiste de seis comportamentos individuais com razões de intensidade 3:4:1:1:4:3 cada uma com uma polarização definida. No caso estamos considerando as transições  $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$  e  $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$  que têm uma polarização linear com a vibração do vetor elétri

co paralelo com respeito à magnetização e as transições  $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$  são similares porém perpendicularmente polarizadas. Num absorvedor monocristalino, de fontes e absorvedores direcionalmente polarizados por um campo magnético o qual pode ser interno em origem ou por um campo elétrico tal como está associado com o tensor gradiente de campo elétrico, a polarização de cada linha torna-se importante. A orientação relativa da direção principal na fonte e absorvedor causarão variação da intensidade da linha. Detalhada teoria tem sido apresentada na literatura<sup>87</sup>.

A escolha das componentes hiperfinas num espectro complexo seria mais fácil se a fonte fosse efetivamente polarizada e monocromática tal que a absorção ressonante seria somente observada nestas transições com a mesma polarização. Housley<sup>88</sup> usa só fonte cristalina paramagnética exibindo um espectro de desdobramento quadrupolar. Se o eixo principal  $V_{zz}$  do gradiente de campo elétrico é perpendicular à direção de observação os raios- $\gamma$  correspondentes às transições  $\pm 3/2$  são totalmente linearmente polarizados e os raios- $\gamma$  correspondentes às transições  $\pm 1/2$  são parcialmente linearmente polarizados. O parâmetro de assimetria seria zero para assegurar que as transições nucleares são puros estados  $|m\rangle$ . Um método equivalente que não requer uma fonte desdobrada é usar um polarizador. Isto foi primeiramente demonstrado usando folhas de ferro magnetizadas perpendicularmente à propagação<sup>89</sup>.

Quando a fonte e absorvedor exibem uma interação hiperfina a polarização dos raios- $\gamma$  tem que ser tomada em consideração no cálculo das relativas intensidades de linha. Anali

sando as intensidades de linha obtidas de uma fonte emitindo raios- $\gamma$  livre de recuo polarizados linearmente e um absorvedor monocristalino cortado numa direção arbitrária, podemos determinar a orientação de spin e os eixos principais do gradiente de campo elétrico com relação aos eixos do cristal. Daniels<sup>90</sup> tem considerado o problema no cálculo das intensidades de linha na absorção Mössbauer usando os raios- $\gamma$  polarizados e absorvedores polarizados.

A possibilidade de usar dois cristais idênticos como polarizador e analisador tem sido mencionada por Goldanskii e col<sup>91</sup>. Gonser, Sakai e Keune<sup>92</sup> relatam um polarímetro quadrupolar Fe<sup>57</sup> consistindo de um monocristal LiNbO<sub>3</sub>:CO<sup>57</sup> como uma fonte (polarizador) e FeCO<sub>3</sub> (siderite) como um absorvedor (analisador). A utilidade de uma fonte de CO<sup>57</sup> de desdobramento quadrupolar para um polarímetro depende do preenchimento das seguintes condições:

- o material pode ser o crescimento de um monocristal e cortado em finas placas em várias direções;
- o CO<sup>57</sup> pode ser incorporado com um estado de carga e um único sítio cristalográfico ressonante;
- os sítios da rede teriam simetria axial com uma só orientação;
- o desdobramento quadrupolar seria grande ou pelo menos bem resolvido.

Spiering e Vogel<sup>93</sup> calculam a seção de choque de absorção para um absorvedor monocristalino polarizado de espessura finita usando um método de intensidade e aplicado no caso do FeCl<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O.

A razão das áreas das duas linhas do espectro de ab-

sorção Mössbauer do raio- $\gamma$  linearmente polarizado tem sido calculada<sup>94</sup> como

$$\frac{A_3}{A_1} = \frac{\sum_i f_i(\theta_i, \psi_i) \{A_i(3 - 2\text{sen}^2 \rho) + \sqrt{3}B_i \text{sen}^2 2\rho + C_i \text{sen}^2 \rho\}}{\sum_i f_i(\theta_i, \psi_i) \{A_i(1 + 2\text{sen}^2 \rho) - \sqrt{3}B_i \text{sen}^2 2\rho + C_i \cos^2 \rho\}} \quad (70)$$

onde  $A_3$  ( $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ ) e  $A_1$  ( $\pm 1/2 \rightarrow 1/2$ ) são as áreas dos picos,  $\theta_i$ ,  $\psi_i$  são os ângulos polares dos raios- $\gamma$  linearmente polarizados com respeito aos eixos principais do gradiente de campo elétrico dos sítios  $i$  e  $f_i$  é a fração Lamb-Mössbauer do sítio  $i$ .

$$f(\theta_i, \psi_i) = e^{-k^2 \langle r^2 \rangle_i}$$

$$\text{sen} \rho = \left[ 1 - \left\{ \frac{3}{3 + \eta^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} / \sqrt{2}$$

$$\text{cosp} = \left[ 1 + \left\{ \frac{3}{3 + \eta^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} / \sqrt{2}$$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (59)$$

$$e \quad A_i = 1 + \cos^2 \theta_i + \text{sen}^2 \theta_i \cos 2\delta_i$$

$$B_i = \left[ (1 + \cos^2 \theta_i) \cos 2\delta_i + \text{sen}^2 \theta_i \right] \cos^2 2\phi + \dots$$

$$2 \cos \phi_i \text{sen} 2\phi_i \text{sen} 2\delta_i$$

$$C_i = 8 \text{sen}^2 \phi_i \text{sen}^2 \delta_i$$

onde  $\delta_i$  é o ângulo de polarização plana com respeito ao plano dos raios- $\gamma$  e os eixos do gradiente de campo elétrico.

Num absorvedor de espessura ideal<sup>95</sup> estudos do dissulfeto de ferro (pirita -  $\text{FeS}_2$ ) têm sido apresentados<sup>96</sup>. Assumindo que  $f$  seja isotrópico e  $\eta = 0$  a razão das áreas seria independente do ângulo de polarização e o valor da razão das áreas obtido como unitário.

## REFERÊNCIAS

1. Procd. First Int. Conf. on the Mössbauer Effect, University of Illinois, Urbana, Illinois, U.S.A. (1960) Eds. H. Frauenfelder and H. Lustig (Published as Air force report TN-60-698).
2. Procd. Second Int. Conf. on the Mössbauer Effect, Saclay, France, 1961. Eds. D.M.J. Compton and A.H. Schoen. John Wiley and Sons, New York 1962.
3. Procd. Third Int. Conf. on the Mössbauer Effect, Cornell University, Ithaca, N.Y., 1963 - Eds. A.J. Bearden Rev. Mod. Phys. 36,333 (1964).
4. Procd. of the Conference on the Mössbauer Effect, Dubna, U.S.S.R., 1962 Eds. V.P. Alfimenkov and A.V. Stralkov Joint Institute for Nuclear Research, Dubna 1963 (in Russian) English Translation-Consultant Bureau Enterprises, Inc. New York 1963.
5. Proceed. of the Conference on the Mössbauer Effect 1968 Bulgaria.
6. Proceed of the Conference on the Application of the Mössbauer Effect, Tihany, Hungary 17-21 June 1969 Ed. I. Dézse. Akadémiai Kiadó, Budapest (1971).
7. Abstracts Conference on Mössbauer Spectroscopy, Dresden 1971, 20-25 Spetember, Physikalische Gesellschaft der DDR, Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Deutschen Academie der Wissenschaften Zu Berlin
8. Scientific Programme and Contributed papers-International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect.

- Ed. M. Pasternak-Israel 1972 - Technical Information Department, Soreg, Nuclear Research Center Yavne, Israel
9. Proceed. of the Int. Conf. on Mössbauer Spectroscopy, Bratislava, Czechoslovakia, Sept. 3-7, 1973 Czechoslovak Atomic Energy Commission, Nuclear Information Center, Praha, 1975 (3-volumes).
  10. Proceed. Int. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect, Bendor, France, 1974 Colloque N° 6 J. Physique 1974.
  11. Proceed. Int. Conf. on Mössbauer Spectroscopy, Cracow, Poland 25-30 August 1975 Ed. A.Z. Hryniewicz and J.A. Sawecki (2-volumes).
  12. Proceed. Int. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect, Corfu, Greece 1976 Colloque N° 6, J. Physique c-6 (1976).
  13. Proceed. Int. Conf. on Mössbauer Spectroscopy Bucharest, Romania 5-10 Sept. 1977. Eds. D. Bark, D. Tarina Documentation office, Central Institute of Physics, Bucharest-Romania (2 volumes).
  14. Proceed. Int. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect, Kyoto, Japan, 1978 Colloque N° 2 J. Physique C-2 (1979)
  15. Proceed. Int. Conf. on Mössbauer Spectroscopy Portorêz, Yugoslavia, 1979 Colloque NO. I. J. Physique C-1 (1980)
  16. Proceed. of the Int. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect, 14-18 December 1981, Jaipur, India Proceed, Ind. Nat. Sci. Acad. New Delhi, India (Physical sciences special volume) 1982.
  17. Proceed. of the Nassau Mössbauer Conference, Ed. C.L. Wynter and R.H. Herber Nassau Community College Press, New York 1977.

18. Workshop on New Directions in Mössbauer Spectroscopy Argonne 1977. Ed. G.J. Perlow A.I.P. Conference Proceed. N° 38, American Institute of Physics, New York (1977).
19. Mössbauer Spectroscopy and its Applications -- Proceed. of a Panel Vienna 24-28 May 1971 International Atomic Energy Agency, Vienna, (1972).
20. Perspectives in Mössbauer Spectroscopy Ed. S.G. Cohen and M. Pasternak, Plenum Press, New York 1979.
21. Mössbauer Effect Methodology vol. 1-10 Eds. I.J. Gruverman and C.W. Seidel (IF/Plenum New York) (1965-1976).
22. Mössbauer Effect Data Index (1958-1965) Eds. A.H. Muir, Jr. K.J. Ardo and H.M. Coogan (Interscience, New York 1966).
23. Mössbauer Effect Data Index (1966-1968) Eds. J.G. Stevens, V.E. Stevens, P.T. Deason, Jr., A.H. Muir, Jr. H.M. Coogan and R.W. Grant (Plenum Press, New York 1975).
24. Mössbauer Effect Data Index 1969-1976 J.G. Stevens and V.E. Stevens IF/Plenum, New York, U.S.A.
25. Lectures on Mössbauer Effect W.E. Lamb, Tata Institute of Fundamental Research, Bombay, India (1960).
26. H. Frauenfelder, The Mössbauer Effect (W.A. Benjamin, New York, 1962).
27. The Mössbauer Effect and its Applications in Chemistry - V.I. Goldanskii Consultants Bureau, New York, 1964.
28. G.K. Wertheim - Mössbauer Effect, Principles and Applications, Academic Press, New York 1964.
29. The Mössbauer Effect - Bibliographical Series N° 16. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1965.



30. Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics - Technical Report Series N° 50 (1966), International Atomic Energy Agency, Vienna, Report Penal 26-30 April 1965.
31. Hyperfine Interactions - Eds. A.J. Freeman and R.B. Frankel, Academic Press, New York, 1967.
32. The Mössbauer Effect and its Applications in Chemistry - American Chemical Society Advances in Chemistry Series N° 68, Washington (1967).
33. Hyperfine Structure and Nuclear Radiations - Eds. E. Mathias and D.A. Shirley North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1968.
34. Lectures on the Mössbauer Effect - J. Danon Gordon and Breach (1968).
35. Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy Ed. V.I. Goldanskii, and R.H. Herber Academic Press, New York, (1968)
36. An introduction to Mössbauer Spectroscopy Ed. L. May Plenum Press. (1971).
37. Defects In Crystalline Solids - vol 4. The Electronic Structure of point Defects - G.K. Wertheim, A. Hausmann and W. Sander North Holland (1971).
38. Mössbauer Effect and its Applications - V.G. Bhide McGraw Hill, New Delhi 1973.
39. Studies in Chemical Physics - Principles of Mössbauer Spectroscopy - T.C. Gibb Chapman and Hall, London 1976.
40. Mössbauer Spectroscopy - An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists - G.B. Bancroft - John Wiley & Sons. New York 1975.

41. Mössbauer Spectroscopy - N.N. Greenwood and T.C. Gibb, Chapman and Hall, London 1971.
42. Topics in Applied Physics - vol. 5 - Mössbauer Spectroscopy - 1 Ed. U. Gonser . Springer-verlag (1975).
43. Applications of Mössbauer Spectroscopy vol. 1 Ed. R.L. Cohen Academic Press. New York 1976
44. Mössbauer Isomer Shifts Eds. G.K. Shenoy and F.E. Wagner North-Holland (1978).
45. Inorganic Chemistry Concepts vol. 3 - Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry - Springer - Verlag. P. Giublich.
46. Applications of Mössbauer Spectroscopy vol. II Ed. R.L. Cohen Academic Press, New York (1980)
47. Topics in Current Physics vol. 25 - Mössbauer Spectroscopy vol. II - The Exotic Site of the Method Ed. U. Gonser - Springer - Verlag (1981).
48. Mössbauer Spectroscopy and Its Applications Ed. J.G. Stevens and G.K. Shenoy - Advances in Chemistry Series 194 - American Chemical Society Washington (1981).
49. Mössbauer Effect Reference and Data Journal vol. 1 - 4 (1978-1981) Ed. J.G. Stevens, V.E. Stevens and W.L. Gettys - Mössbauer Effect Data Center, University of North Carolina, Asheville, U.S.A.
50. Mössbauer Effect Reference and Data Journal vol. 5-6 (1982-1983) Ed. J.G. Stevens, V.E. Stevens R.M. White and J.L Gibson - Mössbauer Effect Data Center, University of North Carolina, Asheville, U.S.A.
51. R. Weiner, Il Nuovo Cimento IV 1587 (1956); Phys. Rev. 114, 256 (1958).

52. L.R. Walker, G.K. Wertheim and V. Jaccariano, Phys. Rev. Letters, 98 (1961).
53. O.C. Kistner and A.W. Sunyar, Phys. Letters, 412 (1960).
54. M. Kubo and D. Nakamura, Adv. Inorg. Chem. and Radio Chem. 8, 257 (1966).
55. T.P. Dass and E.L. Hahn - Nuclear quadrupole Resonance Spectroscopy - Advances in Research and Application - Solid State Physics Supplement 1 Academic Press. New York 1958.
56. M.H. Cohen and R. Reif in Solid State Physics, ed. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York 1957.
57. J.C. Travis in An Introduction to Mössbauer Spectroscopy, ed. L. May, Plenum Press, New York, 1971.
58. B.D. Dunlap in Mössbauer Effect Data Index (1970) Ed. J.G. Stevens and V.E. Stevens, Plenum Press, New York 1971.
59. V.K. Garg, Rev. Bras. Fis. 10, 643 (1980).
60. C.P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Harper and Row, New York (1963).
61. A. Messiah, Quantum Mechanics, North Holland Publishing Company (1961).
62. E.U. Condon and G.H. Shortley The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, 19.
63. R.V. Pound and G.A. Rebka, Phys. Rev. Letters 3, 554 (1959).
64. S.S. Hanna, J. Heberle, G.J. Perlow, R.S. Preston and D.H. Vincent, Phys. Rev. Letters 4, 513 (1960).
65. J.S. Von Wieringen, Disc. Faraday Soc. 19, 118 (1955).
66. R.M. Sternheimer, Phys. Rev. 86, 316 (1952).
67. A.J.F. Boyle, D. St. Bunbury and C. Edwards, Phys. Rev. Letters 55, 553 (1960). R.S. Preston, S.S. Hanna and J. Heberle, Phys. Rev. 128, 2207 (1962).

68. Watson and A.J. Freeman, Phys. Rev. 123, 2027 (1961).
69. A. Okiji and J. Kanamari, J. Phys. Soc. Japan 19, 908 (1964).
70. S.V. Karyagin, Fiz. Jvered. Jela 8, 493 (1966).
71. T.P. Arsenio, P.H. Domingues, N.C. Furtado, C.A. Taft;  
Solid State Communications 38, 205 (1951), T.P. Arsenio,  
P.H. Domingues and C.A. Taft, Phys. Status Solidi (b), 105,  
K31 (1981), P.H. Domingues, T.P. Arsenio, N.C. Furtado,  
C.A. Taft, Ibid 14, K161 (1982); C.A. Taft, S.F. Cunha,  
N.G. Souza and N.C. Furtado, J. Phys. Chem. Solids 41, 61 (1980).
72. S.L. Ruby and P.A. Flinn, Rev. Mod. Phys. 36, 351 (1964).
73. R.L. Collins, J. Chem. Phys. 42, 1072 (1965).
74. J.R. Gabriel and S.L. Ruby, Nucl. Instru. Methods 36, 23 (1965).
75. R.L. Collins and J.C. Travis in (Mössbauer Effect Methodology  
vol. 3) Ref. 21.
76. S.V. Karyagin, Proc. Acad. Sci. USSR, Phys. Chem. Sec. 148,  
110 (1964) (English Translation).
77. G. Lang, Nucl. Instru. Methods 24, 425 (1963).
78. J.D. Jackson, Can. J. Phys. 33, 595 (1955).
79. P. Zory, Phys. Rev. 140, A 1401 (1965).
80. P.Z. Hien, Soviet Phys. JETP 22, 1080 (1966).
81. S.V. Karyagin, Soviet Physics Solid State 8, 1387 (1966),  
9, 1979 (1968).
82. J.G. Dash, R.D. Taylor, D.E. Nagle, P.P. Craig and W.M.  
Visscher, Phys. Rev. 122, 1116 (1961).
83. G.A. Bykov and J.P.Z. Hien, Zh Eksberin. i Teor Fiz 43, 909  
(1962), Soviet Phys. JETP 16, 646 (1963).
84. R.M. Housley, R.W. Grant and U. Gonser, Phys. Rev. 178, 514  
(1969).

85. G.J. Perlow, S.S. Hanna, M. Hamermesh, C. Littlejohn, D.H. Vicent, R.S. Preston and S. Heberle, Phys. Rev. Letters 4, 74 (1960). S.S. Hanna, J. Heberle, C. Littlejohn, G.J. Perlow, R.S. Preston and D.H. Vicent. Phys. Rev. Letters 4, 177 (1960). H. Wigner and F.E. Oben Shain, Z Physik 163, 17 (1961). A. Kastler, Compt. Rend. 255, 3397 (1962).
86. P. Imbert, J. Physique, 27, 429 (1966). U. Gonser, p 343 Ref. 33. J.P. Stampel, P.A. Flinn Ref. 21, vol. 6.
87. H. Fraunfelder, D.E. Nagle, R.S. Taylor, D.R.F. Cochran and W.M. Visschar, Phys. Rev. 126, 1065 (1962). J.T. Dehn, J.G. Marzob and J. F. Salmán, Phys. Rev. 135, B 1307 (1964).
88. R.M. Housley, Nucl. Instrun. Methods 62, 321 (1968).
89. S. Shtrickman, Solid State Commun. 5, 701 (1967).
90. J.M. Daniels, Nucl. Instru. Methods 128, 483 (1975).
91. V.I. Goldanskii, E.F. Makarov, I.P. Suzdalev and I.A. Venogradov, Phys. Rev. Letters 20, 137 (1968); Sov. Phys. JETP 31, 407 (1970).
92. U. Gonser, H. Sakai and W. Keune, J. Phys. (Paris) C-6, 709 (1976).
93. H. Spiering and H. Vogel, Hyperfine Interc. 3, 221 (1977).
94. Y.S. Liv, Phys. Rev. B (In Press).
95. G.J. Lang, T.E. Cranshaw and G. Lorgworth, Mössbauer Reference and Data Journal 6, 42 (1983).
96. R. Garg, E. Galvão da Silva, Y.S. Liu and V.K. Garg, Presented at the International Conference on the Application of Mössbauer Effect, Alma-Atta, USSR, Sept. 26 oct, 1, 1983.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - a) Deslocamento dos níveis nucleares devido à interação monopolar (Coulomb) entre o núcleo e as cargas elétricas no núcleo.

b) Espectro teórico Mössbauer para fig. 1.a.

$$\delta = E_a - E_f$$

Figura 2 - a) Desdobramento dos níveis nucleares devido ao gradiente de campo elétrico axialmente simétrico ( $\eta = 0$ )

b) Espectro teórico Mössbauer para a fig. 2.a

Figura 3 - Níveis de energia e espectro teórico do  $Fe^{57}$  com interação magnética.

Figura 4 - 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.

Figura 5 - 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.

a) Deslocamento isomérico..

b) Desdobramento magnético dipolar.

c) Desdobramento magnético dipolar + Perturbação Elétrica Quadrupolar.

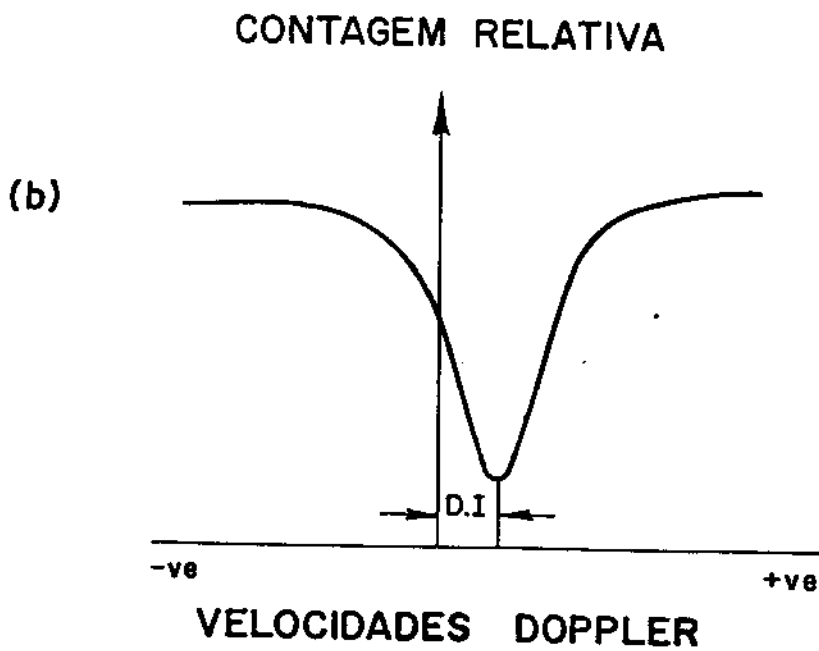
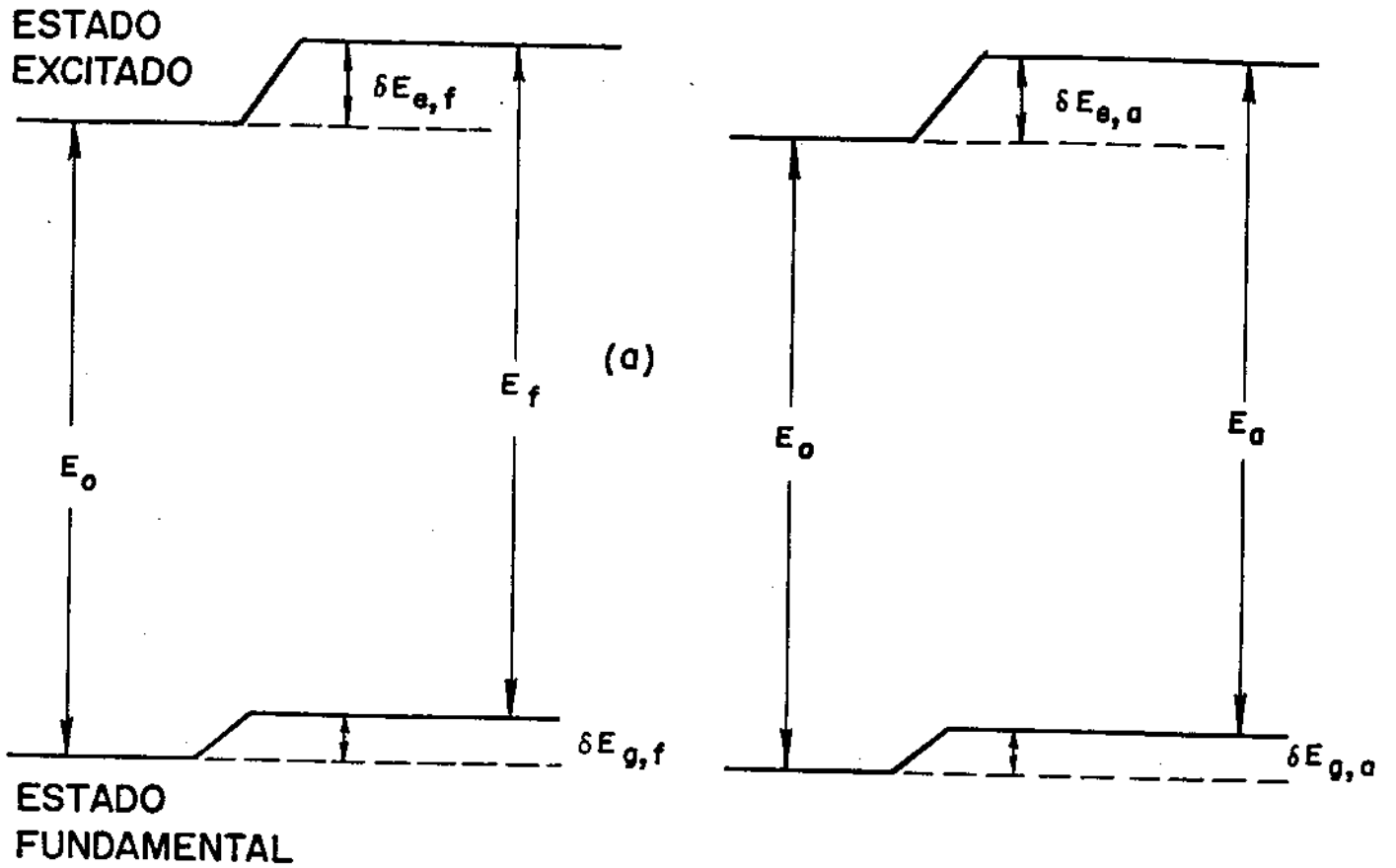


FIG. 1

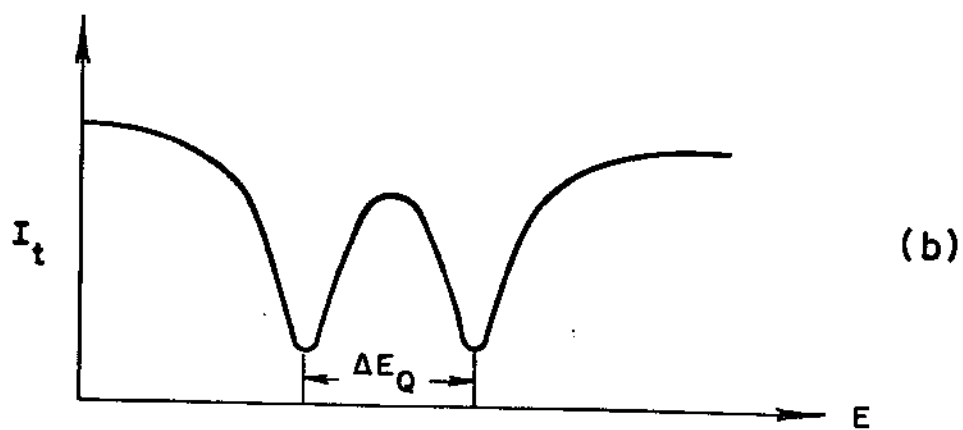
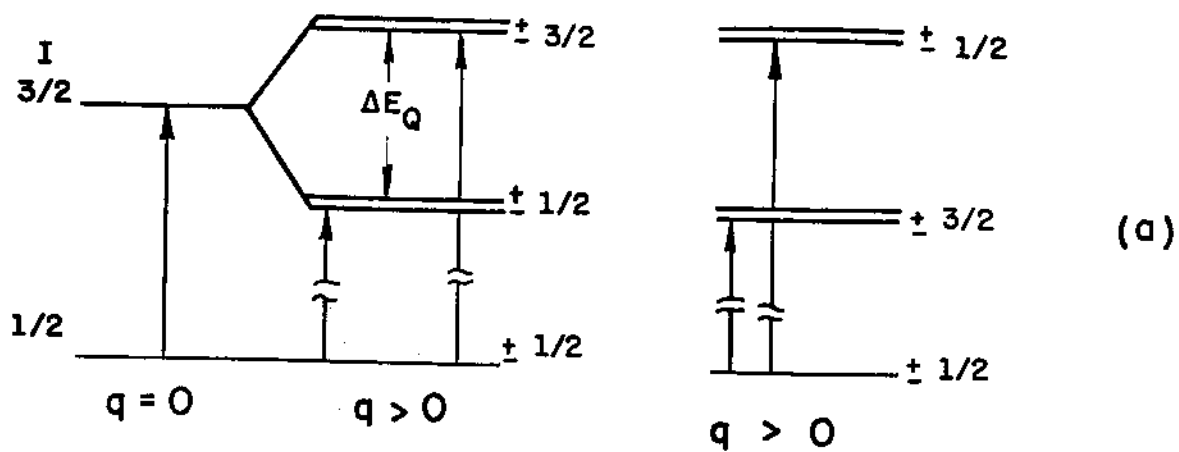


FIG. 2



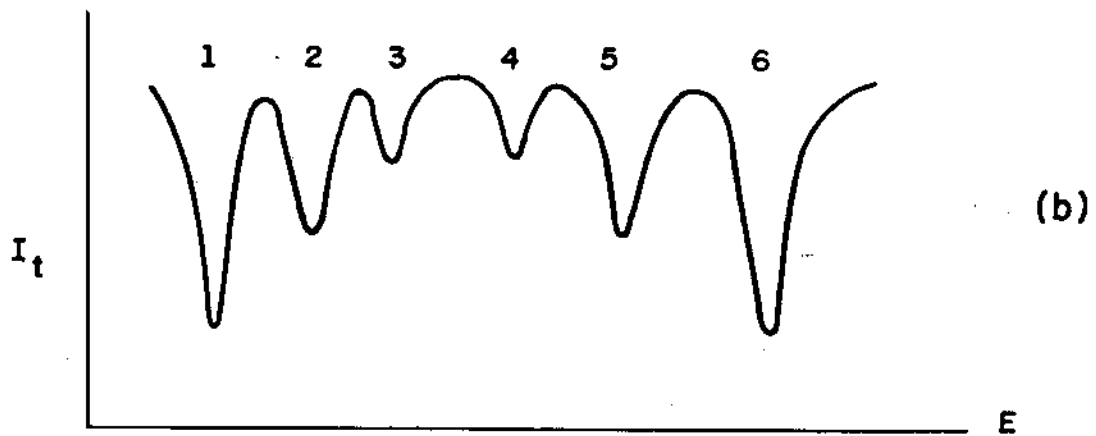
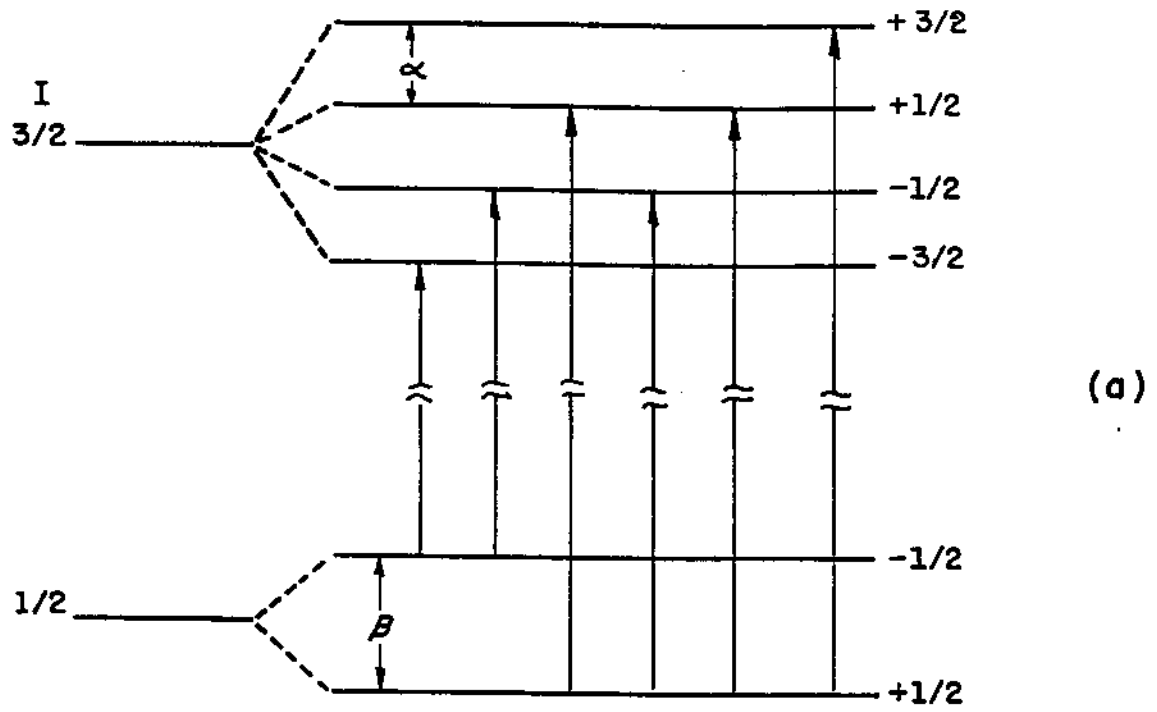


FIG. 3

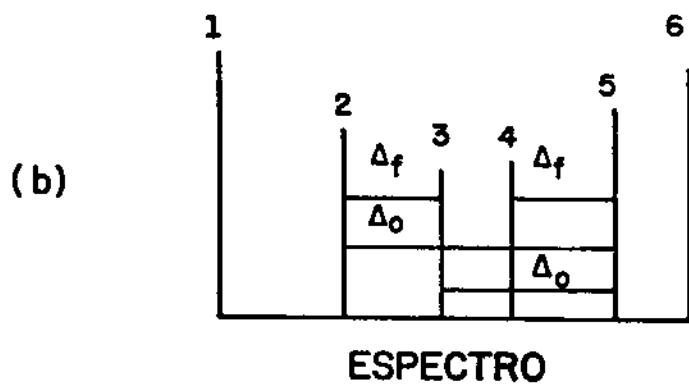
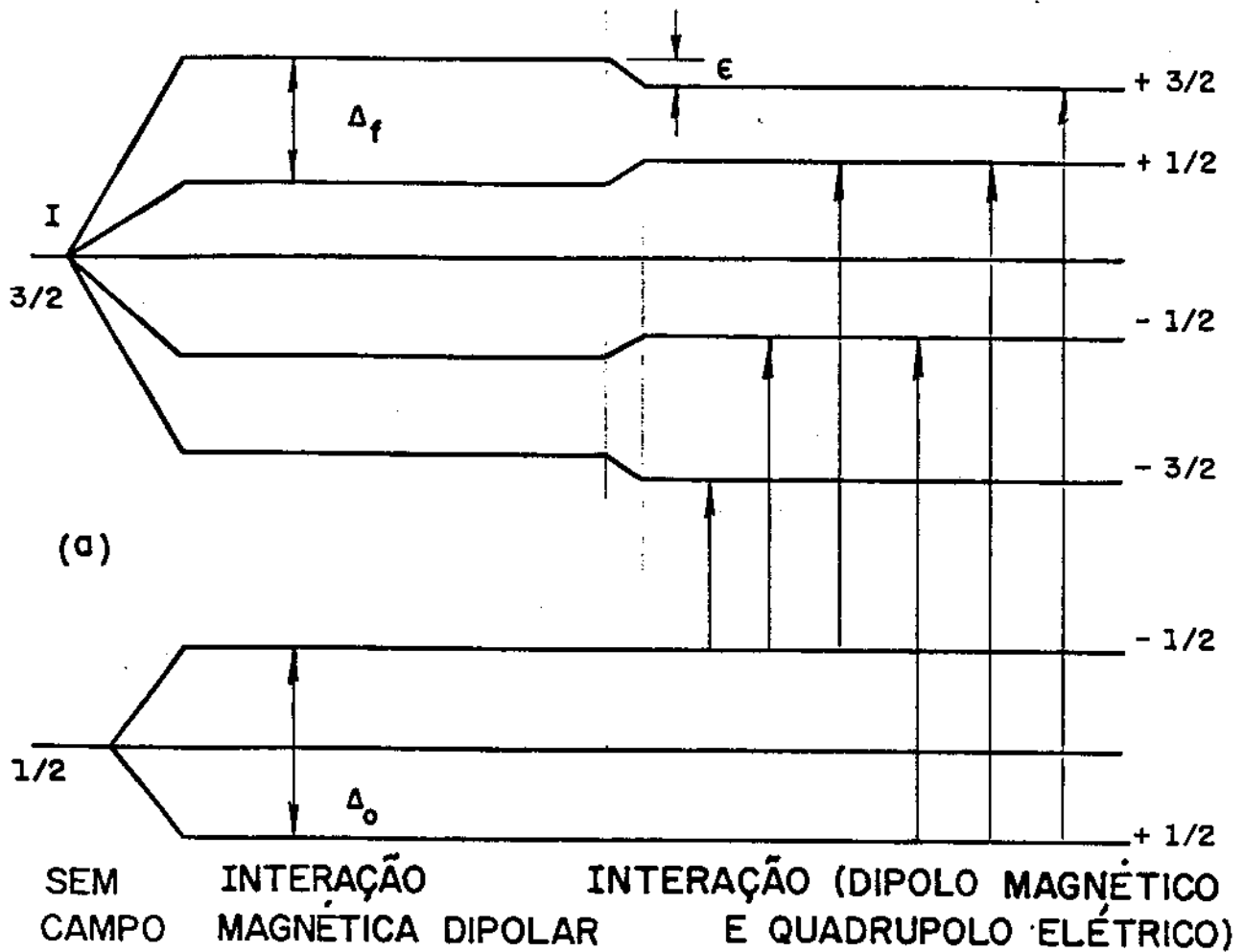


FIG. 4

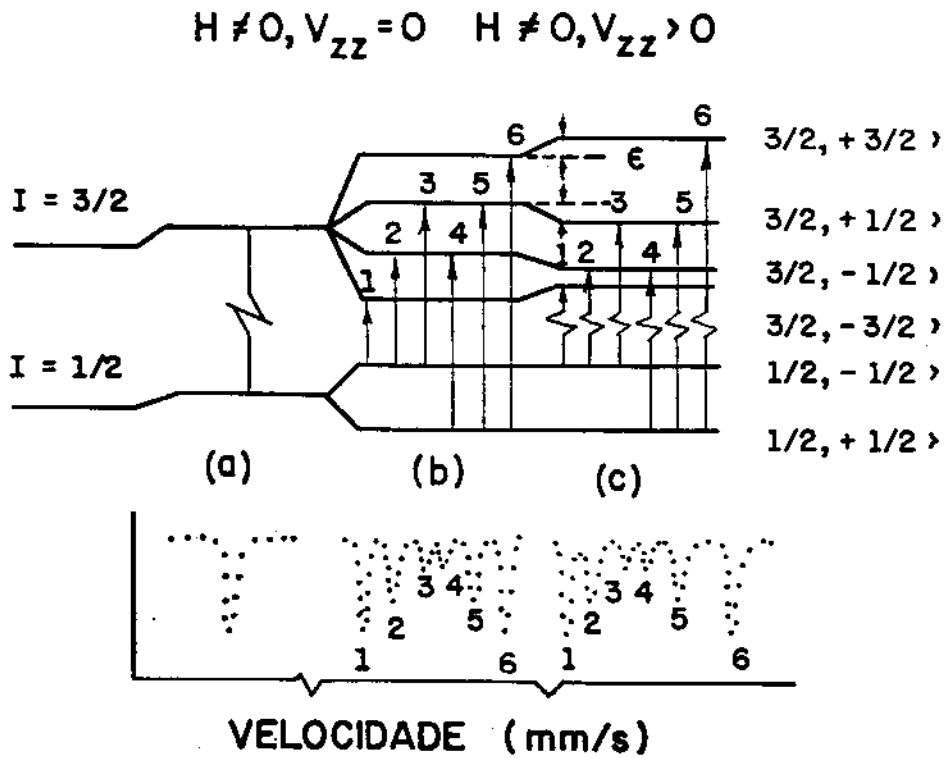


FIG. 5