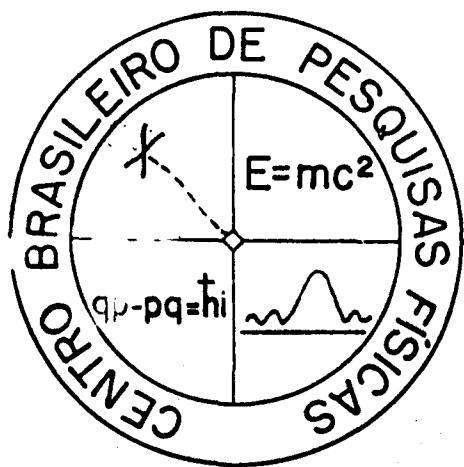


NOTAS DE FÍSICA



TRABALHOS APRESENTADOS À
XX REUNIÃO DA S.B.P.C.
PELO DEPARTAMENTO DE FÍSICA MOLECULAR
E ESTADO SÓLIDO DO
CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro, Julho de 1968

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

AV. WENCESLAU BRAZ 71

RIO DE JANEIRO

BRASIL

DESLOCAMENTO ISOMÉRICO DE Fe⁵⁷ EM LIGAS

DE METAIS DE TRANSIÇÃO

J. Danon e A.A. Gomes

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

O objetivo desta nota é descrever um método para estimar as diversas contribuições ao deslocamento isomérico (I.S) de um núcleo de Fe⁵⁷ dentro de uma matriz de transição, em particular, estimar a partir de resultados experimentais o espalhamento dos elétrons 4s pela impureza de ferro. As contribuições importantes para mudanças do I.S. com a matriz metálica são as densidades eletrônicas 3s e 4s sobre o núcleo de ferro. As variações de densidade eletrônica 3s serão ligadas à densidade de estados 3d através da relação obtida por Ingalls (comunicação privada) e generalizada para metais pelo mesmo autor. Algumas simplificações serão feitas na descrição do espalhamento d, sugeridas por trabalhos anteriores magnéticos em ligas de transição.

O espalhamento d-d por um potencial de impureza localizada será descrito na aproximação de ligações fortes. Nestas condições a variação de densidade de estados d pode ser obtida simplesmente em termos da estrutura de banda do metal puro.

Nesta descrição efeitos de mistura s-d são desprezadas. Entretanto, se estes efeitos forem levados em conta em um modelo mais realista, basta tomar apenas a componente d da densidade de estados total. Este modelo pressupõe também que as funções de onda da impureza e do metal não são muito diferentes entre si, o que limita à aplicação deste modelo à matrizes da série do Fe. Consequentemente os efeitos de impurezas acarretam apenas mudanças na ocupação dos orbitais da matriz. Nestas condições, a mudança em I.S. devida as impurezas pode ser escrita como a soma de três termos. O primeiro depende apenas da estrutura eletrônica da matriz e do ferro

metálico puro. O segundo contém o efeito da mudança de densidade de estados d pela impureza. Finalmente, o terceiro termo é a variação devida as impurezas da densidade eletrônica $4s$ sobre o núcleo de ferro.

Consequentemente é possível estimar o último termo à partir dos resultados experimentais para a diferença em I.S. e da estrutura eletrônica da matriz. Esta formulação permite então contornar a dificuldade apresentada pela determinação à partir de primeiros princípios do espalhamento $4s$, dificuldade esta originada na complexidade da estrutura de bandas.

A presença ou não de ferromagnetismo na matriz de transição influi no I.S. através da determinação auto-consistente dos potenciais de impureza os quais são dependentes de spin para o caso ferromagnético.

DESLOCAMENTO ISOMÉRICO DE Sn¹¹⁹ E Fe⁵⁷ EM

LIGAS HIDROGENADAS DE PALÁDIO

J. Danon, X.A. da Silva, A.A. Gomes
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

A estrutura eletrônica do paládio é profundamente afetada, mesmo à fracas concentrações, pela diluição de elementos tais como o Sn e Fe. A característica essencial do Fe é tornar a liga ferromagnética, ao passo que concentração da ordem de 10% at. de Sn suprimem o paramagnetismo do Pd. Os efeitos da hidrogenação do Pd puro são bem conhecidos e tem, análogamente ao Sn, o papel de suprimir, para concentrações da ordem de 60% at., o paramagnetismo do Pd. A supressão do paramagnetismo sugere que, embora análogos, os dois efeitos têm origem eletrônica distinta, o primeiro sendo atribuído a efeito de blindagem fortemente deslocalizada da impureza Sn e o segundo podendo ser descrito dentro do modelo de banda rígida habitual. Tendo em vista a importância dos elétrons 3d na interpretação do deslocamento isomérico do Fe, pareceu-nos interessante utilizar um elemento não de transição, tal como o Sn, diluído em Pd, examinando sobre estes sistemas o efeito da hidrogenação (préviamente estudados nas ligas FePd). A tabela abaixo resume os resultados obtidos.

Temperatura	$\delta\{\text{Sn-Pd}\}$ (cm/s)	Γ (cm/s)	$\delta\{\text{Sn-Pd-H}\}$ (cm/s)	Γ (cm/s)
Ambiente	0,110	0,12	0,099	0,10
Nitrogênio líquido	0,107	0,10	0,103	0,13

Dêstes resultados se constata que o deslocamento isomérico do Sn¹¹⁹ praticamente não varia com a hidrogenação. Es

te fato é consistente com o modelo proposto para a susceptibilidade destas ligas, pois devido ao potencial fortemente atrativo da impureza Sn o número de buracos \bar{d} sobre o Sn é sempre nulo independentemente do teor em hidrogênio. Este comportamento deve ser contrastado com o do deslocamento isomérico do FePd. A diferença se compreende em termos dos seguintes fatores:

1) A colocação do Fe na tabela periódica produz um potencial repulsivo para os elétrons \bar{d} do Pd.

2) O espalhamento coulombiano entre dois buracos \bar{d} na região da impureza devido à diferença de integrais de Coulomb do Fe e do Pd.

3) A presença de "paramagnons" na matriz Pd, reforça a polarização dos buracos \bar{d} do Pd pelo momento localizado gerado pelos efeitos 1 e 2. A hidrogenação apenas reduz o número de buracos polarizados.

Estes resultados sugerem o estudo do efeito de pequenas diluições de Pd no comportamento do deslocamento isomérico de Sn^{119} nas ligas AgSn e CuSn.

INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DE BANDAS E DO LIVRE CAMINHO MÉDIO
ELETRÔNICO NA INTERAÇÃO DE BLOEMBERGEN-ROWLAND

Roberto Moreira Xavier
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Bloembergen e Rowland (Phys.Rev. 97, 1679 (1955)) calcularam a interação indireta entre momentos magnéticos localizados em isolantes de grande "gap" ($E_g \gg$ largura da banda de valência), para $T = 0^\circ\text{K}$. As interações indiretas entre núcleos modificam as larguras das linhas NMR e as interações entre íons (camadas 4-f) afetam as propriedades magnéticas dos sais de terras raras. A interação de Bloembergen-Rowland é proporcional a $F(k_T R) \exp(-\sqrt{E} R)$ onde $F(x) = (x \cos x - \sin x)/x^4$, k_T é o raio da esfera de Wigner-Seitz e $E = 2m E_g/h^2$ sendo m a massa eletrônica na banda de condução. Neste trabalho estudamos os efeitos da temperatura, do livre caminho médio eletrônico (devido a impurezas e à interação eletron-fonon), da largura da banda de valência e da forma da superfície de Fermi sobre essa interação. Esses efeitos se traduzem de dois modos:

- 1) defasagens nas oscilações
- 2) mudança da dependência em R do módulo da interação

Os resultados obtidos indicam o seguinte:

- 1) O efeito da temperatura é relativamente pequeno (a não ser através da variação do livre caminho médio).
- 2) O livre caminho médio afeta a longas distâncias. Pode ser importante nas larguras de linhas de N.M.R.
- 3) A interação é particularmente sensível à largura da banda de valência e à forma da superfície de Fermi.

Isso pode ter uma influência apreciável nas propriedades magnéticas dos sais de terras raras e nas larguras das linhas dos espectros de N.M.R. em semicondutores.

EVIDÊNCIA POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DE MOVIMENTAÇÃO ("FLIPPING") DO ION CN EM COMPLEXOS DE IONS DE TRANSIÇÃO.

J. Danon, R.P.A. Muniz, A.O. Caride e I. Wolfson
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

A irradiação do cianeto de cobalto e potássio monocristalino, $K_3Co^{III}(CN)_6$ com elétrons de 2 Mev, à temperatura de nitrogênio líquido produz centros paramagnéticos que exibem um intenso espectro de ressonância paramagnética.

Este espectro consiste de dois grupos de oito quintetos cuja posição se modifica em função da orientação do cristal em relação ao campo magnético aplicado. Os parâmetros magnéticos medidos e a variação angular observada indicam que estes dois grupos correspondem centros paramagnéticos iguais colocados em posições não equivalentes na rede.

Elevando-se a temperatura do cristal desaparecem os dois grupos de quintetos, ficando dois octetos sem estrutura extra-hiperfina não bem resolvidos.

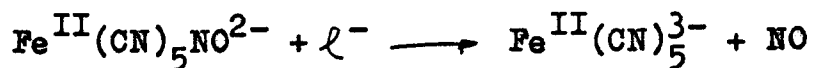
Este espectro pode ser interpretado como decorrente da interação de um elétron com dois N equivalentes e um Co, o que é coerente com um quadro em que, pela captura do elétron o $|Co^{III}(CN)_6|^{3-}$ forma uma espécie intermediária, estável apenas à temperatura do nitrogênio líquido, o $|Co^{II}(CN)_4(NC)_2|^{4-}$. Verificar-se-ia assim uma rotação de 180° do ligante CN e por eliminação "trans" à temperatura ambiente ficaria a espécie $|Co^{II}(CN)_4|^{2-}$, responsável pelos dois grupos de octetos sem estrutura observados.

FRAGMENTOS MOLECULARES FORMADOS POR IRRADIAÇÃO
ELETRÔNICA DO NITROPRUSSIATO DE SÓDIO

J. Danon, R.P.A. Muniz, A.O. Caride e U.M.R. Lima
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

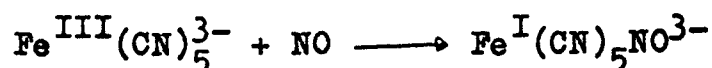
O estudo por ressonância paramagnética eletrônica, à temperatura de 77°K, da cinética do espectro do $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ irradiado sugere que a captura de um elétron em um nível Π^* enfraquece a ligação do NO com o resto da molécula a ponto de se separarem em dois fragmentos, que posteriormente, ao ficar a amostra à temperatura ambiente, se recombina. As linhas do espectro que revelam formação dos fragmentos e sua recombinação pela variação de intensidade, são as seguintes:

a) Triplete I - muito instável que aparece pela irradiação à 77°K. À temperatura de 143°K começa a decair por um processo de segunda ordem, com a energia de ativação da ordem de 0,2 eV. Atribuído ao NO arrancado ao íon nitroprussiato pela reação primária:



b) Triplete II - instável, resulta do decaimento do triplete I e corresponde a uma espécie paramagnética intermediária do NO no processo de recombinação.

c) Triplete III - estável à temperatura ambiente. Devido a um novo íon produzido no processo final de recombinação:



com energia de ativação da ordem de 1,5 eV.

Medidas de infravermelho confirmam esta interpretação. Este trabalho foi feito com auxílio do CNPq.

ESTUDOS POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DE FERRO-
CIANETO DE POTÁSSIO IRRADIADO POR ELETRONS.

J. Danon, S. Caride e A.O. Caride
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Monocristais de ferrocianeto de potássio, $K_4Fe^{II}(CN)_6$, composto diamagnético, tornam-se paramagnéticos por irradiação com eletrons de 2 Mev. Foi detectado um sinal no espectrômetro de ressonância paramagnética Varian V-4502, sem estrutura hiperfina, em todo domínio de temperaturas investigado ($77^{\circ}K - 300^{\circ}K$). A variação angular do sinal esr permitiu determinar os valores do fator giro-magnético g , que são compatíveis com um estado Fe^{+1} de spins acoplados (low-spin), sendo o eletron celibatário localizado no orbital d_z^2 .

Não se encontrou evidência de isomerização do ligante CN, como no caso do $K_3Co(CN)_6$ (J. Danon, R.P.A. Muniz, A.O. Caride e I. Wolfson - J. Mol. Structure 1, 127, 1968).

CORRELAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES MAGNETICAS E AS
INTERAÇÕES HIPERFINAS EM COMPOSTOS DE EUROPIO.

A.A.Gomes e R.Moreira Xavier

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

O ferromagnetismo dos calcogenetos de europio pode ser interpretado admitindo que os íons de Eu nesses compostos se acoplam por dois mecanismos: a interação indireta do tipo / Bloembergen-Rowland, que no caso é ferromagnética e predomina em EuO, e o super-intercâmbio de Anderson que é antiferromagnético e domina em EuTe. (R.M.Xavier, Phys.Letters 25A, 244 (1967)). Ao longo da série (EuO, EuS, EuSe, EuTe), a interação indireta diminui e o super-intercâmbio aumenta de modo que finalmente EuTe é antiferromagnético.

Por outro lado as medidas de efeito Mössbauer do Eu¹⁵¹ mostram um aumento do campo hiperfino e uma diminuição do deslocamento isomérico na série. (H.H.Wickman et al. J.Appl.Phys. 37, 1246 (1966)). Isto significa que a densidade de spin no núcleo aumenta enquanto a densidade total de elétrons diminui. Neste trabalho procuramos mostrar que o aumento da interação de Anderson se reflete diretamente nas interações hiperfinas.

Cálculos recentes propõem para estrutura de bandas do EuS uma banda de valência p e uma banda de condução predominantemente d (admitiremos que isto vale em toda a série). A interação de Anderson tem portanto origem na mistura covalente induzida pela interação coulombiana entre estados de valência p e estado de condução d , aumentando pois o caráter d sem o íon Eu. Esta mistura faz intervir entretanto apenas estados

d de spins paralelos aos da camada f, devido a forte interação coulombiana intratômica. Portanto, o aumento sistemático do super-intercâmbio acarreta o aumento do caráter $d\uparrow$ ao longo da série. Isto ocasiona maior blindagem do potencial devido ao núcleo e deste modo diminui a densidade total de eletrons s no núcleo de Eu. Por outro lado quanto maior o caráter $d\uparrow$ (isto é, com spin paralelo aos do eletrons f) maior a polarização das camadas internas ou ainda maior o campo hiperfino sobre o núcleo de Eu.

I N D E X

VOLUME XIV

(1968/1969)

- | | | |
|-----|--|--|
| 1) | Quaternions Espinores e Curvatura Riemanniana no Espaço Tempo | Carlos Marcio do Amaral |
| 2) | Asymptotic SU(3) and K_{13} Decay Form Factors . | Prem Prakash Srivastava |
| 3) | Reflexions sur L'Irreversibilite Temporelle . | R. Lestienne |
| 4) | Classical Symmetries: An Elementary Survey .. | J. Leite Lopes |
| 5) | Soft-Photon Emission Approach to the Decays $\omega, \varphi, \rho \rightarrow 2\pi$ | R. Pascual and Prem P. Srivastava |
| 6) | Search for New Transitions in the Decay of ^{164}Ho | A. G. da Silva, R. H. Topke, S. de Barros and S. Calzavara |
| 7) | Radiochemical Applications of the Mössbauer Effect | J. Danon |
| 8) | Hard Kaon and Pion Calculations of the Decays $K_A \rightarrow K\rho$ and $K_A \rightarrow K^*\pi$ | Prem Prakash Srivastava |
| 9) | Importance of π -Bonding in the Stability of the Iron-Group Cyanides | A. A. Gomes, J. Danon and L. Iannarella |
| 10) | Flat-Space Metric in the Quaternion Formulation of General Relativity | C. M. Amaral and C. G. Oliveira |
| 11) | On the Role of the Mass in the Theory of Free Fermions | J. Leite Lopes and M. Novello |

* * *

Anexo I - Trabalhos apresentados à XX Reunião da S.B.P.C. pelo Departamento de Física Molecular e Estado Sólido do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.