

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS
BIBLIOTECA

UNIVERSIDADE DO BRASIL
CURSOS DE PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERTINAS EM LIGAS Fe-Pd e Fe-Pd-H
PELO EFEITO MÖSSBAUER "

XIMENES ALEXANDRINO DA SILVA

Tese apresentada à banca examinadora do C. B. F. F.
para a obtenção do

GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS (FÍSICA)

Orientador: Prof. J. DANON

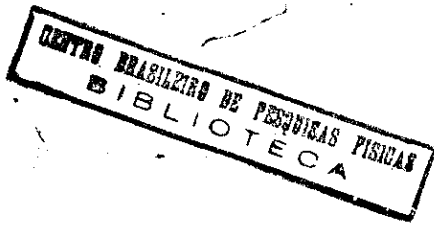
1966

537.5352
S 586
T 115
S 586

21

95689

ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS EM LIGAS F_e-P_d e F_e-P_d-H
PELO EFEITO MÖSSBAUER



TESE DE MESTRADO

defendida por

XIMENES ALEXANDRINO DA SILVA

no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Orientador: Jacques Danon

em 18 de Maio de 1966



perante a banca integrada pelos senhores professores

A. A. Lopes Zamith

Paulo Emídio Barbosa

John Sullivan

Jacques Danon

Fernando de Souza Barros

537.5352
S 586

T 115
S 586

C

ÍNDICE

Resumo	1
Introdução	1a
Interação Elétrons - Núcleo	6
Efeito Mossbauer e interações Hiperfinas em sólidos	9
Efeito Mossbauer em Fe-Pd e Fe-Pd-H	12
Agradecimentos	23
Figuras	24 - 28
Referências	29

RESUMO

A teoria de estados eletrônicos localizados associados a impurezas em metais tem sido desenvolvida em relação a propriedades de transporte e estrutura eletrônica em uma grande variedade de ligas diluídas. Em particular, a polarização de spin em metais paramagnéticos devido a impurezas magnéticas tem sido descrita por Anderson, Wolff e Clogston. No caso de ligas diluídas de Fe-Pd, os momentos magnéticos associados ao Fe são particularmente elevados.

57 Neste trabalho discutiremos os resultados de medidas hiperfinas no Fe diluído em sistemas Fe-Pd e Fe-Pd-II, obtidos pelo uso do efeito Mossbauer. Nossos resultados sugerem que os mecanismos que contribuem para o campo interno do Fe ⁵⁷ são essencialmente os mesmos no caso de Fe metálico e ligas magnéticas FePd. Por outro lado dados de deslocamento isomérico indicam uma forte influência da temperatura na interação eletrônica 3d-4d respectivamente do Fe e Pd. Estes resultados são correlacionados com a teoria dos momentos magnéticos gigantes observados em ligas de Fe-Pd.

1. INTRODUÇÃO.

O estudo de propriedades de ligas metálicas diluídas tem revelado importantes aspectos da estrutura dos sólidos. Problemas de estrutura eletrônica, estatística, propriedades de transporte, pureza, mecanismo e alcance de interações em função de diferentes condições de composição, temperatura e pressão tem sido formulados para uma larga classe de sistemas do tipo metal-impureza.

A questão do rearranjo eletrônico em uma matriz metálica provocado pela introdução de uma impureza foi inicialmente formulado na aproximação Thomas-Fermi, por Mott¹ em relação a contribuição dos centros espalhadores para a resistividade elétrica. A teoria auto-consistente a que deve satisfazer o potencial espalhador da impureza da matriz para que a blindagem eletrostática da impureza seja total foi posteriormente formulada por Friedel². O rearranjo se concentra em torno da impureza e apresenta oscilações a longa distância com um número de onda $2k_F$ e uma amplitude que decresce com r^{-3} , a uma distância r da impureza.

Experimentalmente a existência de variações na densidade eletrônica entre impurezas é revelada por efeitos quadripolares na ressonância nuclear magnética de ligas diluídas. Bloembergen e Rowland³ verificaram forte atenuação da linha central da ressonância magnética nuclear do Cu e Al para pequenas concentrações atômicas de impurezas dissolvidas em Cu ou Al. A atenuação da linha central da ressonância é atribuída a intensos gradientes de campo elétrico associados a variações na densidade eletrônica na vizinhança ou mesmo longe da impureza. O gradiente de campo elétrico interage com o momento de quadrupolo nuclear do Cu ou Al alargando assim a linha de ressonância. O efeito é sensível a diferença de valência e número atômico da impureza.

su em relação a matriz e de onde se caracteriza o caráter p e d das funções de onda. ^{de cada} ^{V. 1. 1.}
4
vel de Fermi.

O problema de interações entre os elétrons inicialmente pertencente a impurezas e os elétrons da matriz tem sido também considerado. Se o potencial da impureza, quando imersa na matriz, não é suficiente para manter ligados alguns dos seus elétrons estes emergirão na faixa dos estados dos elétrons de condução da matriz.

Por efeitos de ressonância, em lugar de um verdadeiro estado ligado passaremos a ter um estado virtual ligado - um estado representado por um pacote de onda estendido em energia e concentrado especialmente sobre a impureza. Uma liga que tenha seu nível de Fermi perto do estado virtual, poderá ter suas propriedades fortemente sensíveis à adição de um terceiro componente que provoque alterações na posição do nível de Fermi em relação ao mencionado estado virtual. O formalismo matemático tem sido desenvolvido por Friedel, ² Wolff ⁵ e Anderson ⁶. Este mecanismo seria o responsável por diversos efeitos experimentalmente observados. A resistividade residual de Ti e Ni, quando diluídos em Al, apresenta um máximo em torno de Cr; o efeito é atribuído ao espalhamento eletrônico ressonante quando o nível de Fermi do Al atravessa o nível virtual das impurezas. Se a matriz em lugar de Al for Cu, Ag ou Au, a resistividade apresenta dois máximos; no caso admite-se que a interação coulombiana entre os elétrons divide o nível virtual em dois grupos tendo spins diferentes e aos quais se aplicaria a regra de Hund. Cada máximo seria o resultado do espalhamento ressonante quando o nível de Fermi cruza cada um dos estados virtuais de diferentes spins.

Outro exemplo é o da ocorrência de momentos magnéticos localizados associados à impurezas diluídas em uma matriz metálica. Foi observado que ligas diluídas de Fe com elementos de transição da segun
7

da série podem apresentar ou não momentos magnéticos localizados associados ao Fe. A existência desses momentos magnéticos é interpretada em termos da magnetização do estado virtual localizado em torno do Fe.

A interação indireta entre íons, via o acoplamento spin íonico-elétrons de condução, ganha importância no caso de metais com ordem magnética. O problema foi considerado por Ruderman e Kittel no modelo que trata a interação entre os elétrons de condução e o momento magnético do íon como pontual; ademais os elétrons possuem uma superfície de Fermi esférica. O acoplamento entre os spins iônicos S_i e S_j resultante dos elétrons de condução é dado por:

$$I_{ij} = \frac{9\pi Z^2 \Gamma^2}{4E_F} F(2k_F R_{ij}) S_i \cdot S_j \quad (1.1)$$

onde Z é a valência, Γ a integral de troca entre o spin iônico e um elétron de condução, k_F e E_F o momento e energia de Fermi. $F(2k_F R_{ij})$ a função de Ruderman-Kittel,

$$F(x) = x^{-4} (x \cos x - \sin x)$$

R_{ij} é a distância entre os momentos localizados nas posições i e j .

Nos sólidos a interação total, por este mecanismo, é a soma de 1.1 sobre as posições da rede. Esta soma encontra-se explicitamente calculada para diferentes casos. Na aproximação do campo molecular de Weiss, e com a hipótese de um forte acoplamento spin-órbita, o que permite substituir S_i por $(g-1)J_i$, onde g é o fator de Landé, a temperatura de Curie θ , para os casos em que a interação direta entre os spins iônicos é desprezível, é dado por:

$$k_B \theta = \frac{3\pi}{4} Z^2 \frac{\Gamma^2}{E_F} (g-1)^2 J(J+1) \sum_{ij} F(2k_F R_{ij}) \quad (1.2)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, e J o momento angular. Um bom acordo entre $\theta_{teór.}$ e $\theta_{exp.}$ é obtido para o segundo grupo das terras raras.

É conveniente recordar que este mecanismo foi inicialmente utilizado na interpretação de larguras de linhas do espectro de ressonância nu-

clear em metais puros. Neste caso S_i e S_j são os spins nucleares e J_{ij} a constante de interação hiperfina de contato.

No caso de impurezas magnéticas dissolvidas em um substrato não magnético, pode-se perguntar se a interação entre impurezas via os elétrons de condução não conduziria a uma ordem magnética a partir de uma concentração crítica. O problema tem sido formulado por Brout¹⁰ que enfatiza a diferença entre um sistema de spins cujas projeções S_z não estão correlacionadas com as posições (caso das ligas diluídas) e um gás de partículas com interações entre spins, onde a configuração espacial acabará por estar fortemente correlacionada à configuração de spin. No primeiro caso é possível imaginar-se uma concentração limite para a ocorrência de uma ordem magnética; no segundo caso considerações estatísticas eliminam tal possibilidade. Critérios para o estabelecimento de ferromagnetismo, em ligas diluídas, tem sido discutido por Brout¹⁰.

O problema da interação entre impurezas é todavia obscuro. A própria natureza do verdadeiro estado fundamental de um gás de elétrons em interação é desconhecida. Para elétrons em interação Overhauser¹¹ mostrou, na aproximação Hartree-Fock, que uma onda estática de spin é mais estável que um estado paramagnético não polarizado. A teoria das ondas de spin foi usada por Overhauser para explicar as propriedades magnéticas do Cr, e de ligas diluídas de Mn em Cu. Mais recentemente a teoria de Overhauser foi utilizada por De Graaf e colaboradores¹² para explicar a transição magneto metálica de compostos como TiO_3 , V_2O_3 e NiO. Por outro lado as consequências de correlações entre elétrons são mal conhecidas. Na formulação Hartree-Fock cada elétron sente apenas a média das interações com os outros elétrons. Quanto à correlação entre spins paralelos, que surge da natureza assimétrica da função de onda do sistema, nenhuma descrição detalhada do comportamento intereletrônico local comparece nesta formulação. Kanamori e Serber¹⁴

pinó¹⁵ chamam a atenção sobre a importância dessas correlações tanto na teoria ferromagnetismo de metais de transição como na teoria de momentos localizados em ligas diluídas.

A descoberta e desenvolvimento de técnicas que possibilitam a determinação da interação elétrons-núcleos tem permitido o estudo destas interações em uma ampla variedade de materiais. Medidas de interações hiperfinas tem conduzido tanto a um melhor conhecimento de parâmetros nucleares (momentos magnéticos e quadripolares) como a uma, melhor compreensão da estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos. Neste trabalho (Capítulo 4) estudaremos o resultado da espectroscopia Mossbauer do Fe⁵⁷ diluído em Pd e Pd-H. No próximo capítulo recordaremos os diversos aspectos das interações hiperfinas e a seguir discutiremos sua determinação pela técnica do efeito Mossbauer.

2. INTERAÇÕES ELETRONS-NÚCLEO

A interação de um núcleo com o cristal a que pertence é descrita pela Hamiltoniana,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_t \quad (2.1)$$

onde \mathcal{H}_0 é a Hamiltoniana interna do núcleo quando livre, \mathcal{H}_s representa a parte escalar da interação entre o núcleo estacionário e o campo elétrico local e \mathcal{H}_t contém as interações dipolo-magnética e quadrupolo-elétrica,

$$\mathcal{H}_s = Ze \left[V + \frac{r^2 \nabla^2 V}{6} \right] \quad (2.2)$$

$$\mathcal{H}_t = \gamma_k \hbar \underline{H} \cdot \underline{I} + \frac{e^2 q Q_k}{4 I_k (2 I_k + 1)} [3 I_z^2 - I_k (I_k + 1) + \eta x (I_z^2 - I_y^2)] \quad (2.3)$$

onde Ze é a carga nuclear, V e $\nabla^2 V$ o potencial cristalino e seu laplaciano no centro do núcleo, r^2 o raio médio quadrático da densidade de carga nuclear, γ a razão giromagnética do estado nuclear, \underline{H} o campo magnético local, Q o momento de quadrupolo do estado nuclear, q e η os parâmetros quadripolares do gradiente de campo local, respectivamente o gradiente de campo

$$eq = V_{zz}$$

e o parâmetro de assimetria

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

no sistema de eixos principais do gradiente de campo elétrico local com

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$$

As grandezas π^2 , γ , Q e I são diferentes para os diversos níveis

→ nucleares, identificados pelo índice k . Os autos-valores e autos funções do núcleo livre e em presença do campo cristalino são definidos por

$$\mathcal{H}_0 \phi_k(I_k, m) = W_k \phi_k(I_k, m) \quad (2.4)$$

$$\mathcal{H}_0 \psi_k(I_k, \alpha) = E_k(\alpha) \psi_k(I_k, \alpha) \quad (2.5)$$

onde m é o número quântico magnético e α qualquer outro auto-valor necessário para especificar o estado nuclear. A relação,

$$\psi_k(I_k, \alpha) = \sum_m B_k(\alpha, m) \phi_k(I_k, m) \quad (2.6)$$

traduz a hipótese da impossibilidade das interações hiperfinas misturarem os níveis energéticos dos estados nucleares. \mathcal{H}_0 , bem como a parte eletrostática de \mathcal{H}_x resultam do desenvolvimento em série do potencial cristalino na expressão da energia eletrostática,

$$E = \int \rho_n(\underline{r}) V(\underline{r}) d^3r \quad (2.7)$$

onde ρ_n é a densidade de carga nuclear. Considerações de paridade do estado nuclear anulam o termo dipolar elétrico. Termos de ordem superior ao de quadripolo são desprezados.

Com respeito a interação magnética vários mecanismos contribuem para o campo magnético local. O momento magnético orbital \underline{L} dá origem ao campo magnético \underline{H}_L

$$\underline{H}_L = 2\beta \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle \underline{L} \rangle \quad (2.8)$$

onde β é o magneton de Bohr.

A interação spin nuclear com o spin atômico contribui com um campo

$$\underline{H}_D = -2\beta \left\langle \frac{3\underline{r}(\underline{S} \cdot \underline{r})}{r^5} - \underline{S}/r^3 \right\rangle \quad (2.9)$$

onde \underline{S} é o spin do átomo.

O acoplamento do spin nuclear com um elétron s , produzido como consequência da interação de contato de Fermi, é a origem do campo

$$\underline{H}_s = -\frac{16\pi}{3} \beta \langle \sum (\underline{S}^\uparrow - \underline{S}^\downarrow) \rangle \quad (2.10)$$

onde \underline{S}^\uparrow e \underline{S}^\downarrow representam densidades de elétrons s com spins opostos.

É de se notar que mesmo no caso de camadas s fechadas, diferenças na população de elétrons com spins opostos podem surgir como o resultado da polarização anisotrópica dos elétrons s por elétrons de camadas não fechadas (por exemplo camadas $3d$ no caso do Fe).

Em presença de um campo externo \underline{H}_0 , se tomamos em conta o campo de Lorentz e campos de magnetização, temos a contribuição de um campo \underline{H}_i ,

$$\underline{H}_i = \underline{H}_0 + \frac{4}{3} \pi \underline{M} - D \underline{M} \quad (2.11)$$

onde \underline{M} é a magnetização e D o fator de demagnetização.

Por fim, no caso de metais, elétrons de condução polarizados podem também contribuir para a interação de contato.

Obviamente é de se esperar que os mecanismos básicos responsáveis pelas interações hiperfinas são os mesmos que dão origem a muitas das propriedades eletrônicas da matéria. De fato, assim o demonstra a larga soma de informações obtidas pela análise de estruturas hiperfinas de linhas espectrais óticas de feixes atômicos e moleculares e de vários tipos de espectroscopia de rádio frequência. Uma discussão recente e detalhada dos diversos mecanismos que contribuem para as interações hiperfinas, no caso de materiais magnéticos, foi feita por Freeman e Watson.¹⁶

3. EFEITO MOSSBAUER E INTERAÇÕES HIPERFINAS EM SÓLIDOS

A possibilidade de emissão e captura ressonante de radiação eletromagnética por sistemas atômicos e nucleares é limitada pela relação,

$$E_R - \Gamma/2 \leq h\nu \leq E_R + \Gamma/2 \quad (3.1)$$

onde E_R é a energia de ressonância, $h\nu$ a energia da radiação emitida e Γ a largura do estado excitado. Esta limitação é consequência de

- 1) $h\nu$ não é exatamente igual à energia de transição. O princípio de conservação de quantidade de movimento exige que o sistema emissor tenha uma energia de recuo não nula.
- 2) A seção de choque σ de emissão e captura de radiação é seletiva em energia.

Para o caso de sistemas livres, inicialmente em repouso no momento da emissão e captura, (3.1) pode ser escrita,

$$\Gamma \approx 2R \quad (3.2)$$

onde $R = (h\nu)^2 / 2Mc^2 \approx E_R^2 / 2Mc^2$

Se o sistema tem um momentum inicial P_i , a energia de recuo R' tem a forma,

$$R' = R + D \cos \varphi \quad (3.3)$$

onde $D = 2(\epsilon R)^{1/2}$, $\epsilon = P_i^2 / 2M$

Portanto,

$$h\nu = E_0 - R + D \cos \varphi \quad (3.4)$$

onde E_0 é a energia de transição. Como φ varia entre 0 e 2π temos um alargamento de ordem $\frac{D}{h\nu}$ na energia $h\nu$.

Se o sistema obedece a uma distribuição Maxwell-Boltzmann,

$$\bar{D} = 2 (\bar{\epsilon} R)^{\frac{1}{2}}$$

onde $\bar{\epsilon}$ é a energia cinética média (da ordem de kT).

No caso de radiação visível a energia de recuo R é pequena em relação a energia Doppler \bar{D} sendo possível a superposição entre as linhas de emissão e captura. No caso nuclear R é comparável ou maior do que \bar{D} e em geral não se verifica a ocorrência de ressonâncias.

Efeitos de espalhamentos ressonantes em sistemas atômicos são bem conhecidos. Wood (1904) foi o primeiro a observar que em bulbos contendo gás de sódio, sob o qual se faz incidir luz proveniente de uma lâmpada de sódio, emite uma débil radiação vermelha. Ressonâncias nucleares foram observadas mediante técnicas de compensação da energia de recuo. Moon (1950) empregando um volante afim de mover uma fonte de Au ¹⁹⁸ que se desintegra em Hg ¹⁹⁸, e um absorvente de Hg ¹⁹⁶ observou que a intensidade da radiação espalhada aumenta com a velocidade tangencial da fonte.

A tabela I, devido a Goldanski, ¹⁷ compara valores de R e

Γ no caso de transições óticas e nucleares.

TABELA I

	IV	VISÍVEL	RAIO-X	TRANSIÇÃO ISOMÉRICA		RADIAÇÃO γ
				Fe ⁵⁷	Sn ¹¹⁹	
λ (cm)	$3,46 \times 10^{-4}$	$5,89 \times 10^{-5}$	$1,93 \times 10^{-8}$	$8,61 \times 10^{-9}$	$5,21 \times 10^{-9}$	$9,05 \times 10^{-9}$
Energia (eV)	$3,6 \times 10^{-1}$	2,1	$6,42 \times 10^3$	$14,4 \times 10^3$	$23,8 \times 10^3$	137×10^3
E_R (eV)	$1,89 \times 10^{-14}$	$1,03 \times 10^{-10}$	$3,88 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$1,77 \times 10^{-1}$
Γ (eV)	$6,6 \times 10^{-8}$	$6,6 \times 10^{-8}$	$6,6 \times 10^{-8}$	$4,55 \times 10^{-9}$	$2,4 \times 10^{-8}$	$5,1 \times 10^{-8}$
E_R / Γ	$2,9 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^3$	$4,3 \times 10^5$	$1,1 \times 10^5$	$3,5 \times 10^6$

Em 1958 Mossbauer ^{19a} investigando a transição de 129 keV do Ir ¹⁹¹ introduziu um novo método para a obtenção de ressonâncias de fons de alta energia. No efeito Mossbauer evita-se o recuo individual de uma apreciável fração de núcleos emissores. Os fons emitidos estão por conseguinte em condição de serem ressonantemente absorvi -

dos.

Para um núcleo emissor preso em um cristal, a energia da radiação será

$$h\nu = E_0 - \sum_i h \omega_i \quad (3.5)$$

onde ω_i são as diversas frequências de vibração da rede cristalina.

O efeito reside na possibilidade, de ocorrer a emissão e captura de radiação em um processo em que ne hum modo de vibração é excitado.

A energia de recuo é então entregue no cristal como um todo e a condição (3.1) é satisfeita.

No caso de espalhamento de raios-X há também uma fração da intensidade total espalhada que tem a mesma frequência que a radiação incidente. Esta fração f , o fator de Debye-Waller, corresponde a processos elásticos ou sem emissão de fonons e é bem conhecida da teoria de raios-X,^{17a}

$$f = e^{-\frac{\langle \chi^2 \rangle}{\lambda^2}} \quad (3.6)$$

onde $\langle \chi^2 \rangle$ representa o desvio médio quadrático dos núcleos em vibração e λ o comprimento de onda da radiação. Se $\langle \chi^2 \rangle$ é calculado para um cristal de Debye,

$$f = e^{-\frac{R}{k\theta_D} \left\{ \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right\}} \quad (3.7)$$

para $T/\theta_D \ll 1$, onde T é a temperatura em $^\circ\text{K}$, k a constante de Boltzmann e $R = h\nu/2Mc^2$

Esta expressão explica os aspectos mais gerais da espectroscopia Mossbauer:

- 1) f aumenta com a diminuição do T
- 2) Maior θ_D maior fração de emissão e captura sem recuo
- 3) O efeito Mossbauer limita-se a gamas de baixas energias

Como em qualquer fenômeno de fluorescência ressonante parte da radiação é absorvida e reemitida. O efeito pode portanto ser

absorvidas pelo aumento da radiação espalhada ou pelo decaimento da radiação emitida. Na prática esse efeito é compensado pela destruição e restauração da ressonância através de uma energia Doppler entregue a fonte em relação ao absorvedor. Valores típicos de velocidade Doppler correspondentes a largura da energia de ressonância são dados na tabela II.

TABELA II

NÚCLEOS	ENERGIA DE TRANS. (keV)	Γ (eV)	$v = c\Gamma/E$ (mm/seg)
Fe^{57}	14,4	$4,55 \times 10^{-9}$	0,095
Sn^{119}	23,8	$2,4 \times 10^{-8}$	0,303
Ir^{191}	129	$3,25 \times 10^{-6}$	7,53

Diferenças nas interações hiperfinas entre a fonte e o absorvedor dão origem a ressonâncias para diversos valores de velocidade Doppler. Em uma experiência de absorção Mossbauer o espectro de absorção $I(v)$ pode apresentar várias peculiaridades:

- 1) Deslocamento isomérico, isto é, o centro de gravidade do espectro não corresponde a velocidade Doppler nula da fonte em relação ao absorvedor.
- 2) Desdobramentos típicos correspondentes a degenerescências hiperfinas quebradas por interações elétricas ou magnéticas.

As figuras 1 e 2 mostram os espectros de absorção de uma lâmina de Fe^{57} , e de um monocristal de nitroprussiato de sódio obtidos a partir de uma fonte de Co^{57} difundido em Cr.

O deslocamento isomérico tem por origem dois mecanismos:

- 1) A interação eletrostática entre a distribuição de carga nuclear e dos elétrons para os quais existe uma probabilidade finita de se encontrarem no núcleo. Este mecanismo admite:

a) Simetria esférica na distribuição de carga eletrônica

- e $\rho_e(r_e)$ e nuclear $\rho_n(r_n)$,

b) $\rho_e(r_e)$ é constante no interior do núcleo; esta interação é dada por ΔE ,

$$\Delta E = -(4\pi)^2 e^2 \left[\int_0^R \frac{\rho_e(r_e) r_e^2}{r_n} dr_e \int_0^{r_e} \rho_n(r_n) r_n^2 dr_n + \int_0^R \rho_e(r_e) r_e^2 dr_e \int_{r_e}^R \frac{r_n^2}{r_n} \rho_n(r_n) dr_n \right] - (-4\pi Z e^2 \int_0^R \frac{\rho_e(r_e) r_e^2}{r_n} dr_e) \quad (3.2)$$

ou

$$\Delta E = \frac{2\pi}{3} Z e^2 |\psi^2(0)| \langle R_m^2 \rangle \quad (3.3)$$

onde $\rho_e(r) = |\psi^2(0)|$, $\langle R_m^2 \rangle = \frac{1}{Z} \int \rho_n(r_n) r_n^2 d\tau_n =$
 $= \frac{4\pi}{Z} \int_0^R \rho_n(r_n) r_n^4 dr_n$ e $Z = 4\pi \int_0^R r_n^2 \rho_n(r_n) dr_n$

O deslocamento ΔE manifesta-se na transição entre o estado excitado $\langle R_{ex}^2 \rangle$ e o estado fundamental $\langle R_g^2 \rangle$,

$$(\Delta E)_{ex} - (\Delta E)_g = \frac{2\pi}{3} Z e^2 |\psi^2(0)| \{ \langle R_{ex}^2 \rangle - \langle R_g^2 \rangle \} \quad (3.10)$$

O deslocamento isomérico eletrônico δ_e no efeito Mossbauer é a diferença de (3.10) entre uma fonte caracterizada por uma função de onda $\psi_s(0)$ e um absorvedor de função de onda $\psi_a(0)$.

$$\delta_e = \frac{2\pi}{3} Z e^2 \{ \langle R_{ex}^2 \rangle - \langle R_g^2 \rangle \} \{ |\psi_a^2(0)| - |\psi_s^2(0)| \} \quad (3.11)$$

ou em termos de velocidade Doppler,

$$v = \left(\frac{4\pi}{5} \frac{Z e^2 R_c^2}{E_\gamma} \right) \times \frac{\Delta R}{R} \{ |\psi_a^2(0)| - |\psi_s^2(0)| \} \quad (3.12)$$

Estas expressões não levam em conta correções relativistas nem distorções nas funções de onda na região nuclear que podem ser de importância no caso de núcleos pesados.

No que diz respeito às aplicações, o deslocamento isomérico eletrônico permite obter informações referentes a raios nucleares e densidades eletrônicas no núcleo. O conhecimento de densidades ele

crônicas é de interesse no estudo da estrutura molecular e das propriedades magnéticas dos sólidos. A densidade eletrônica s no núcleo dependerá da blindagem inter-eletrônica. Assim eletrons de valência podem ter efeitos de blindagem sobre os eletrons s . Valores característicos de desdobramento isomérico em sais iônicos de Fe divalentes ^{56}Fe , e trivalentes, ^{57}Fe , foram relatados por De Benedetti. ⁶ ⁵ ¹⁸ Como no número de eletrons d resulta em um acréscimo do desdobramento isomérico. O efeito é atribuído nos eletrons $3s$ que são parcialmente blindados pelos eletrons $3d$. O acréscimo de um eletron d reduz a potencial coulombiano atrativo do núcleo com os eletrons $3s$, de modo que a função de onda dos eletrons $3s$ se expanda. Desta maneira resulta uma menor densidade de carga no núcleo e um menor desdobramento isomérico. A tabela III reproduz os valores de De Benedetti em diversos sais de Fe.

TABELA III

Absorvedor	Temperatura	S (cm ² /g)
Fe_2O_3	ambiente	$0,050 \pm 0,005$
Fe_2O_3	ambiente	0,050
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	ambiente	0,064
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	ambiente	$0,050 \pm 0,005$
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	nitrogênio	$0,065 \pm 0,005$
FeCl_3	ambiente	$0,045 \pm 0,005$
FeCl_3	nitrogênio	$0,065 \pm 0,005$
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ambiente	$0,135 \pm 0,005$
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	nitrogênio	$0,145 \pm 0,005$
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ambiente	$0,140 \pm 0,005$
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	nitrogênio	$0,150 \pm 0,005$
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ambiente	$0,140 \pm 0,005$
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	nitrogênio	$0,150 \pm 0,005$

2) O outro mecanismo que contribue para o deslocamento isomérico é o efeito Doppler de segunda ordem resultante da vibração da rede. A expressão do deslocamento isomérico, por este mecanismo é

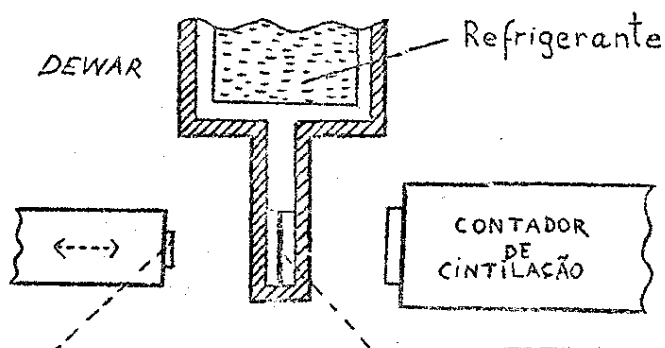
$$\delta_D = \frac{E_\gamma}{2NMc^2} U \quad (3.13)$$

onde NM é a massa do cristal, E_γ a energia de transição γ e U a contribuição à energia interna devido a vibração da rede. Em termos de energia Doppler (3.13) escreve-se,

$$\delta\nu = \frac{1}{2c} \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (3.14)$$

onde C_V é a parte do calor específico a volume constante correspondente à vibração da rede. A verificação experimental deste mecanismo foi feita por Pound e Rebka¹⁹ no caso do Fe^{57} e constitui um importante fator a ser considerado nas aplicações do efeito Mossbauer à experiências de relatividade.

Em relação ao instrumental empregado para a obtenção do espectro Mossbauer, dois sistemas são os mais frequentemente utilizados. No primeiro, usado pelo próprio Mossbauer^{19a}, a fonte (ou o absorvedor) move-se com velocidade constante durante um tempo predeterminado, durante o qual se registram as contagens da radiação transmitida. A velocidade é variada para um novo valor e o procedimento é repetido até que todo espectro é obtido. No segundo método, a fonte move-se periodicamente dentro de um intervalo de velocidade $+v$ a $-v$ e as contagens em intervalos predeterminados de velocidade são registrados em diferentes canais de um analisador multicanal. O diagrama abaixo ilustra as posições relativas da fonte, absorvedor e contador.



Informações referentes a aspectos específicos de

Mossbauer, instrumental e toda uma variedade de aplicações
20, 21, 22
encontrados em uma série de publicações.

4. EFEITO MOSSBAUER EM Fe-Pd e Fe-Pd-H

a) Introdução

Medidas magnéticas fornecem um útil critério para a determinação da existência ou não de momentos localizados em ligas diluídas. Um momento magnético localizado existe quando a impureza contribui para a susceptibilidade magnética com um termo que depende da temperatura segundo a lei de Curie-Weiss,

$$\chi = \frac{n p^2 \mu_B^2}{3 k (T - \theta)} \quad (4.1)$$

onde n é o número de centros magnéticos, p o momento magnético efetivo dado por $g[J(J+1)]^{1/2}$, θ sendo a temperatura de Curie.

O estudo de propriedades magnéticas de ligas de elementos de transição da segunda série (Y a Ag) com impurezas de Fe ou Co revelaram a ocorrência de momentos magnéticos localizados para algumas destas ligas. A figura 3 reproduz os resultados de Clogston et al.⁷ Ligas próximas ao paládio apresentam momentos magnéticos particularmente elevados.

A natureza de estados localizados junto a impurezas em metais foi discutida por Friedel.² Elétrons incidentes sobre os centros espalhadores (impurezas), caracterizados por uma carga nuclear Z unidades em excesso sobre a valência da matriz, são por estes espalhados. A onda eletrônica emergente é analisada em termos das componentes de momento l , cada um dos quais apresenta um deslocamento de fase χ_l . Em consequência a densidade de estados por energia é também deslocado de um valor $\frac{1}{\pi} \frac{d\chi_l}{dE}$ para cada componente l . O número de novos estados com

energia inferior a E , tomando em conta as degenerescências é de

$$\frac{1}{\pi} \sum_{\ell} (2\ell+1) \gamma_{\ell}(E) \quad (4.2)$$

Como dois elétrons de spins opostos podem ocupar o mesmo estado e o cristal deve permanecer eletricamente neutro,

$$Z = \frac{2}{\pi} \sum_{\ell} (2\ell+1) \gamma_{\ell}(E_F) \quad (4.3)$$

onde E_F é a energia de Fermi; (4.3) é a bem conhecida regra das fases de Friedel. Como em geral as cargas eletrônicas responsáveis pela blindagem não são uniformemente distribuídas em energias, poderá haver valores de E onde $\frac{d\gamma_{\ell}}{dE}$ é grande e por conseguinte uma acumulação de estados em uma estreita faixa de energia próxima a E . As funções de ondas que contribuem para a formação deste estado virtual se concentram em torno da impureza e constituem um estado localizado.

As condições sob as quais um estado localizado se apresenta magnetizado tem sido discutidas por Anderson, Wolff e Clogston. O momento localizado ocorre quando o nível virtual for suficientemente estreito e estiver próximo ao nível de Fermi.

Nosso trabalho consistiu em acompanhar, pela técnica do efeito Mossbauer, as perturbações provocadas na estrutura hiperfina do Fe diluído em ligas Fe-Pd e Pd-H, pela variação da temperatura e concentração destas ligas.

23

Investigações anteriores do campo interno do Fe diluído em CoPd indicavam que este, para temperaturas bem inferiores à temperatura de Curie destas ligas, permanece constante para um intervalo de composição de Co entre 3% a 100%.

b) Parte experimental

Em uma primeira série de experiências amostras de diferentes composições foram preparadas por fusão dos componentes em um cadinho de grafite. Os cadinhos eram envolvidos em fitas de molibidênio pelas quais se fazia passar uma elevada corrente elétrica. Esta operação

As amostras foram controladas por passo e ^{em} alguns ca-
 sos foi feito um exame cristalográfico por raios-X, não se verificando
 nenhum indício de ^{falta de} homogeneidade. Ligas FePd apresentam solução sólida
 em todas as composições. ²⁷ Nossas amostras incluem um intervalo de com-
 posição de ligas desordenadas entre 100% e 60% atômico de Fe e duas /
 super-redes: uma rede tetragonal FePd (50% - 50%) e uma rede cúbica /
 FePd .
 3

No nosso espectrômetro o deslocamento Doppler da linha de
 emissão se obtinha pelo movimento, a velocidade constante, da fonte
 em relação ao absorvedor. O movimento uniforme sendo obtido pelo de-
 locamento hidráulico de um pistão ao qual se fixava a fonte (ou o ab-
 sorvedor). Um intervalo de velocidades uniformes podendo ser relacio-
 nado pelo ajuste de uma válvula de controle da quantidade de óleo ad-
 mitida no cilindro onde se move o pistão. As contagens da radiação ⁵⁷
 transmitida são registradas somente durante o intervalo de tempo
 que o pistão percorre uma distância bem determinada. Este intervalo
 de tempo sendo então medido pelo uso de um oscilador acoplado ao con-
 tador.

As amostras de FePd foram usadas, sob forma de pó, como
 absorvedores e como fonte foi empregado uma amostra de cobalto ⁵⁷ diluí-
 da em aço inoxidável. A temperatura de fonte foi mantida a 2950K e a
 dos absorvedores entre 1200 a 3500K. Nas experiências de alta ⁵⁷ baixa
 temperatura os absorvedores eram fixados na base de um Dewar (vide dia-
 grama da pag. 15). ²⁶ Em uma segunda série de experiências prepararamos
 amostras muito diluídas de ⁵⁷Co Pd pela difusão de ⁵⁷Co em Pd. Es-
 tras foram usadas como fontes, a diferentes temperaturas, com
 sorvedor de aço inoxidável mantido a temperatura constante.
 amostras foram também hidrogenizadas.

c) Resultados

No caso de ligas ferromagnéticas nossos espectros mostra-

ram que:

1) O comportamento de H_i em função da temperatura para as diversas ligas é semelhante à dependência da magnetização do Fe em função da temperatura,

$$\frac{H_i(T)}{H_i(0)} = \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

Para temperaturas baixas, em relação à temperatura de Curie, H_i é / constante para todas as composições e aproximadamente igual ao H_i do Fe metálico (333 ± 9) Oe. FePd₃ constitui uma exceção com um campo 10% menor.

2) As linhas do espectro de absorção em ligas desordenadas apresentam uma largura maior do que as correspondentes super redes, / FePd ou FePd₃, indicando uma possível influência no campo H_i do tipo de vizinhança do Fe. Esse efeito é no entanto pequeno, H_i variando menos do que 10% para situações em que o número de vizinhos do Fe de mesmo nome muda de 12 para 2.

Destas observações podemos concluir que o Fe⁵⁷ em ligas FePd encontra-se praticamente sob o mesmo campo interno que quando \underline{i} merso em Fe puro. Segundo Freeman e Watson, nos materiais magnéticos da série do Fe, a contribuição dominante para o campo interno H_i origi-₁₆na-se na polarização dos elétrons s pelos elétrons 3d. A polarização dos elétrons s reflete-se no campo interno pelo mecanismo de Fermi - Segré. Nossos resultados sugerem que a configuração de spin 3d do Fe como impureza é o mesmo para todas as ligas e igual a do Fe no estado metálico.

Com respeito ao centro de gravidade do espectro de absorção (figura 4) notamos que:

1) Apesar de algumas amostras serem ferromagnéticas a baixas temperaturas nenhuma descontinuidade no deslocamento isomérico associado a transições magnéticas foi observado.

2) O centro de gravidade do espectro de absorção, para ligas ferromagnéticas e paramagnéticas a 295°K (fonte e absorvedor) é de $0,030 \pm 0,003$ cm/seg para ligas com menos de 70% atômico de Fe. Para maiores concentrações de Fe, δ gradualmente se aproxima de 0,015 cm/seg, típico do Fe metálico.

3) A variação com a temperatura do deslocamento isomérico é mais pronunciada que no Fe metálico. Existe ^{uma} íntima dependência da temperatura do deslocamento isomérico eletrônico, obtido a partir do deslocamento isomérico observado pelo desconto da contribuição devida ao efeito Doppler de segunda ordem.

4) Acima de cerca de 250°K o deslocamento isomérico eletrônico, dentro do erro experimental, é constante e independente da concentração de Fe.

5) Abaixo de cerca de 250°K o deslocamento isomérico eletrônico varia sensivelmente com a temperatura e independe da concentração de Fe.

6) O deslocamento isomérico eletrônico é sensível a hidrogenização das amostras. Decresce acima de 180°K com a concentração de hidrogênio e abaixo desta temperatura parece ser insensível a presença de hidrogênio.

A fim de explicar estes resultados usamos o modelo de

26

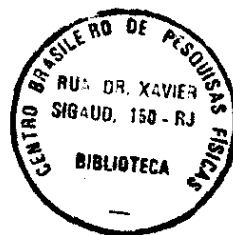
North. Neste modelo a interação de troca, λ , entre os elétrons 4s de Fe e 4d do Pd leva a polarização espacial de $0,6\mu_B$ em cada um dos átomos de Pd que são primeiros vizinhos da impureza Fe. A dependência com a temperatura da magnetização M é descrita pela função de Brillouin $\ln Q_3(x)$.

$$M = N g J \mu_B B_J(x) \quad (4.5)$$

onde $x = \frac{g J \mu_B H_{\text{ef}}}{k T}$, N correspondendo ao número de vizinhos mais próximos de Pd ao Fe e $H_{\text{ef}} = \frac{2\lambda}{J g \mu_B}$ é o campo efetivo devido aos átomos de Fe de spins J . Verificamos, figura 5 que para $J = \frac{1}{2}$, $gJ = 0,6$ e $\lambda = 0,02 \text{ eV}$ que o deslocamento isomérico eletrônico contra $\frac{1}{T}$ é proporcional a M .

Estes resultados foram interpretados da seguinte maneira:

Como é sabido, variações na configuração eletrônica 3d do Fe refletem-se no, deslocamento isomérico eletrônico. Em particular o decréscimo no número efetivo de elétrons d resulta no acréscimo da densidade eletrônica s no núcleo e portanto no aumento do deslocamento isomérico. Uma diminuição da temperatura aumenta a polarização dos átomos de Pd em torno dos átomos de Fe. Em consequência da forte repulsão spin-spin dos elétrons 3d e 4d respectivamente do Fe e Pd, a superposição espacial das funções de onda destes elétrons é reduzida, o que ocasiona uma redução do número de elétrons com caráter d no Fe. Em presença de hidrogênio, o paládio que puro é fortemente paramagnético torna-se diamagnético. Este efeito é atribuído ao preenchimento pelo hidrogênio das bandas 4d do paládio. Este mecanismo explica, nas nossas curvas, o maior valor de deslocamento isomérico nas curvas mais hidrogenizadas. Por este argumento é de se esperar que quando o número efetivo de elétrons d no Fe atingir seu menor valor, a hidrogenização do paládio não tenha mais nenhum efeito sobre o deslocamento isomérico. Pelos nossos resultados isto parece ocorrer para temperatura próximas a 180°K



AGRADECIMENTOS

Na realização deste trabalho queremos agradecer a orientação e estímulo constante do Professor Jacques Danon. Ao Professor Adriaan M. de Graaf expressamos o nosso reconhecimento pelas suas valiosas críticas e sugestões.

Rio, abril de 1966.

REFERÊNCIAS

- 1) N.F. Mott e H.Jones -- "The Theory of Properties of Metals and Alloys" Ford, 1936
- 2) J.Friedel, Nuovo Cimento Supplemento 7, 287 -311 (1958)
- 3) Phys. Rev. 27, 1679 (1955)
- 4) W.Kohn e S.H.Vosko, Phys. Rev. 119, 912 (1960)
- 5) P.A.Wolff, Phys. Rev. 124, 1030 (1961)
- 6) P.W.Anderson, Phys. Rev. 124, 43 (1961)
- 7) Clogston et al., Phys. Rev. 125, 541 (1962)
- 8) M.A.Ruderman e C.Kittel, Phys. Rev. 96, 99 (1954)
- 9) T.A.Rocher -- Tese (Paris) Adv.in Phys. (Phil.Mag.Suppl.) 11, 233 (1965)
- 10) R.Brout, Magnetism, Vol. II A, Pag. 41, Academic Press, N.Y. (1965)
- 11) A.W.Overhauser, Phys. Rev. 128, 1437 (1962)
- 12) A.W.Overhauser, J.Phys.Chem. Solids 13, 71 (1960)
- 13) E.López -- Tese (Universidade do Brasil) (1965)
- 14) A ser publicado
- 15) Prog.Theoretical Phys. (Japan) 30, 275 (1963)
- 16) A.J.Freeman e R.Watson, Magnetism, Vol. II A, Pag. 214 Academic Press, N.Y. (1965)
- 17) V. I.Goldanski, The Mossbauer Effect and Its Applications in Chemistry, Atomic Energy Review (IAEA, Vienna, 1, 1 (1963)
- 17 a) R.W.James, "Optical Principles of the Diffraction of X-Rays", Bell, London, 1948
- 18) De Benedetti et al., Phys. Rev. Letters, 6, 60 (1961)
- 19) R.W.Pound e G.A.Rebka, Jr.Phys.Rev.Letters, 4, 337 (1960)
- 19 a) R.L.Mossbauer, Z.Physik, 151, 124 (1958)
- 20) The Mossbauer Effect, H.Frauenfelder (Benjamin, N.Y.) (1963)
- 21) The Mossbauer Effect and Its Applications Danvers, Newbury (1963) (Associação Brasileira de Pesquisas Físicas)
- 22) A.J.F.Foyle e H.H.Hall, Repts.Prog., 25, 441 (1962)
- 23) D.J.Wagler, P.P.Graig, P.Darrett, D.R.F.Cochran, G.M.Olson, Phys.Rev. 125, 490 (1962)

- 24) G. Bemski e X.A. da Silva, J. of Appl. Phys. 35, 1081 (1964)
- 25) G. Bemski, J. Danon, A.M. de Graaf e X.A. da Silva, Phys. Letters, 18, 3. (1965)
- 26) R.M. Bozorth, P.A. Wolff, D.D. Davis, V.B. Compton e J.H. Wernick, Phys. Rev. 122, 1157 (1961)
- 27) Metals Handbook-The American Society for Metals, 1958

mm/seg

5,32

3,09

0,86

-0,86

-3,09

-5,32

54

74

194

244

234

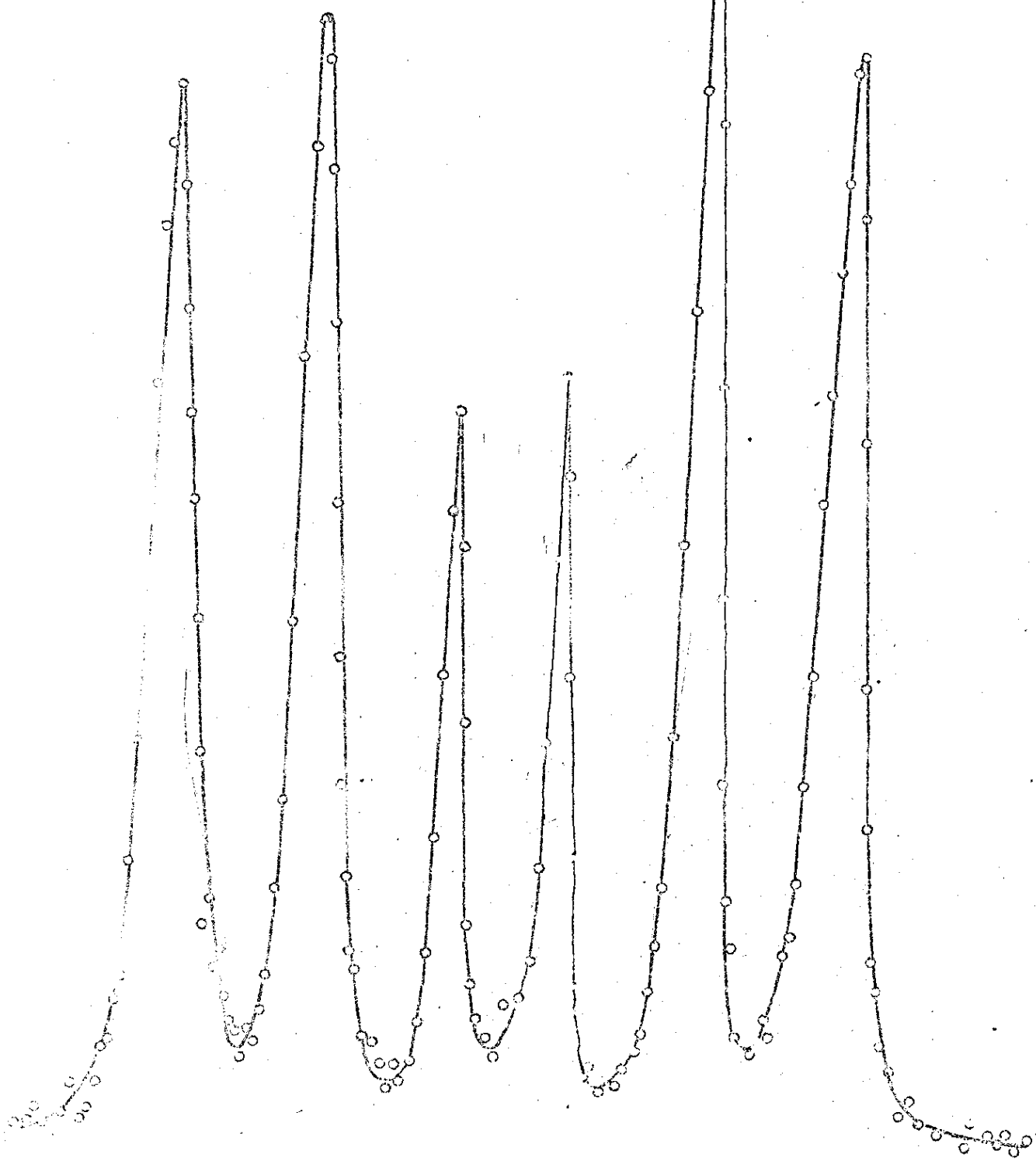
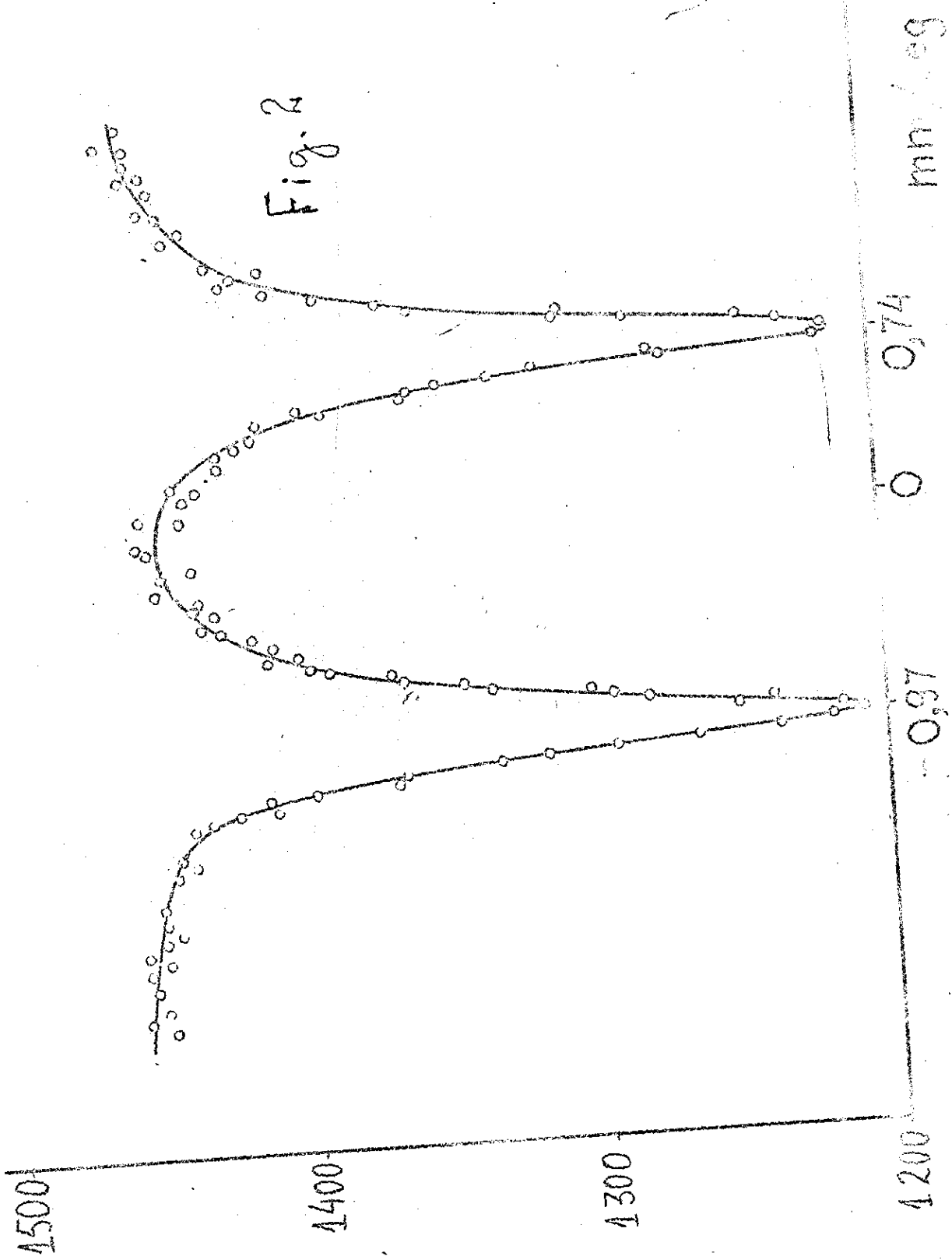
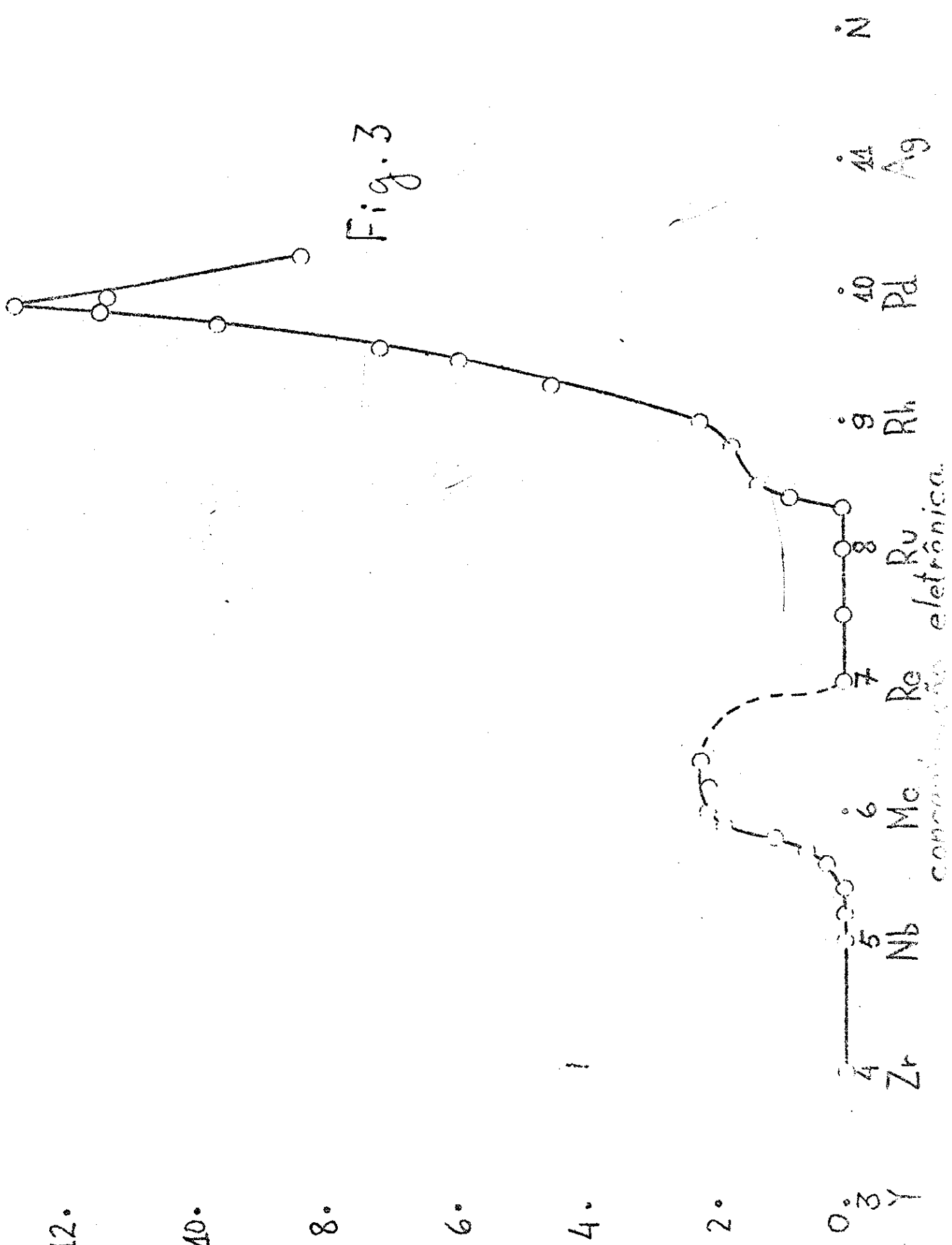


Fig. 1



μ_y / μ_B



concentração eletrônica.

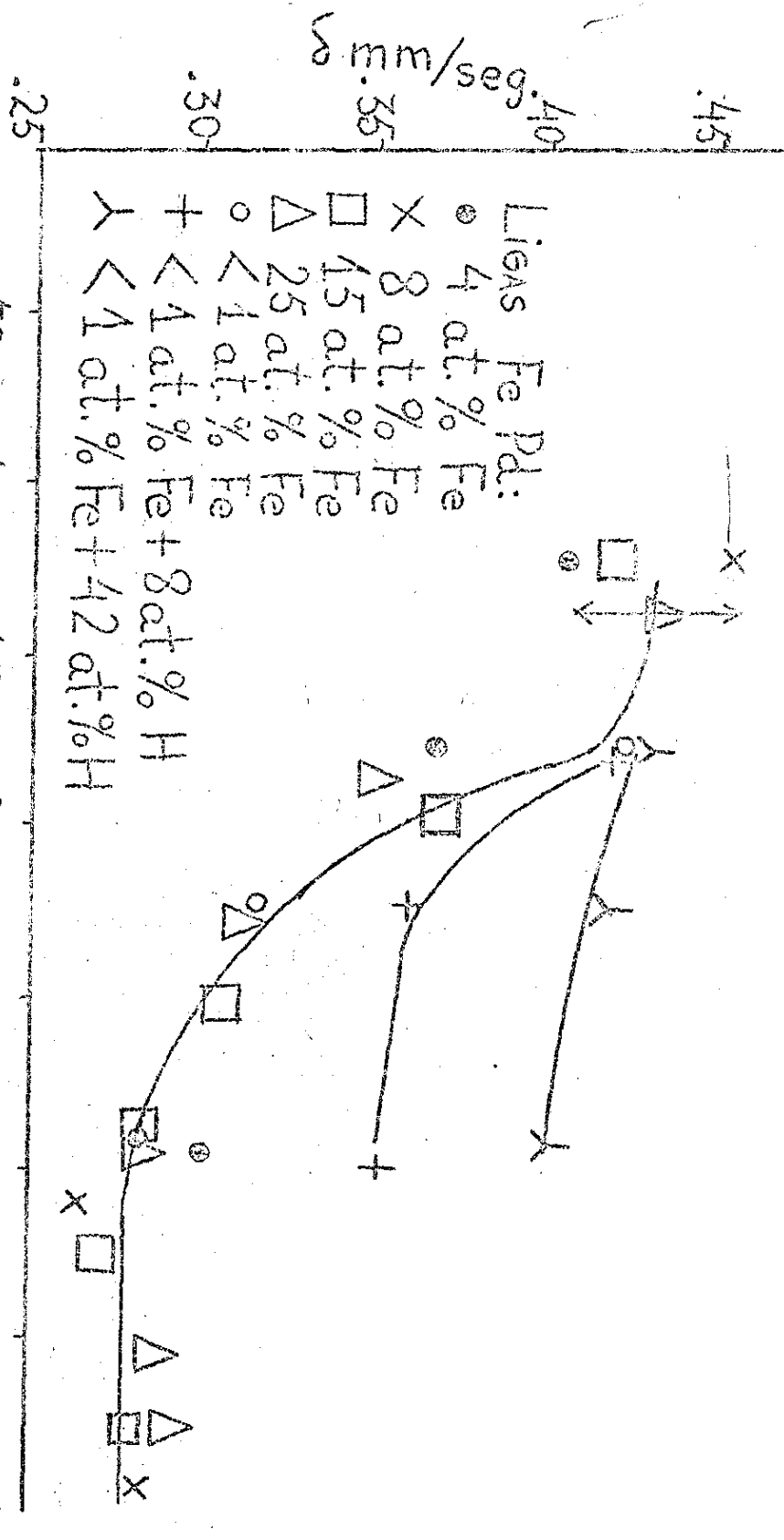
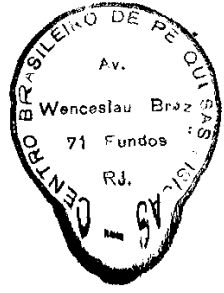


Fig. 4 Deslocamento isomérico relativo a uma fonte (absorvedor) de α_0 inoxidável de ligas Fe-Pd e Fe-Pd-H versus temperatura.



$B_{\frac{1}{2}}(X)$

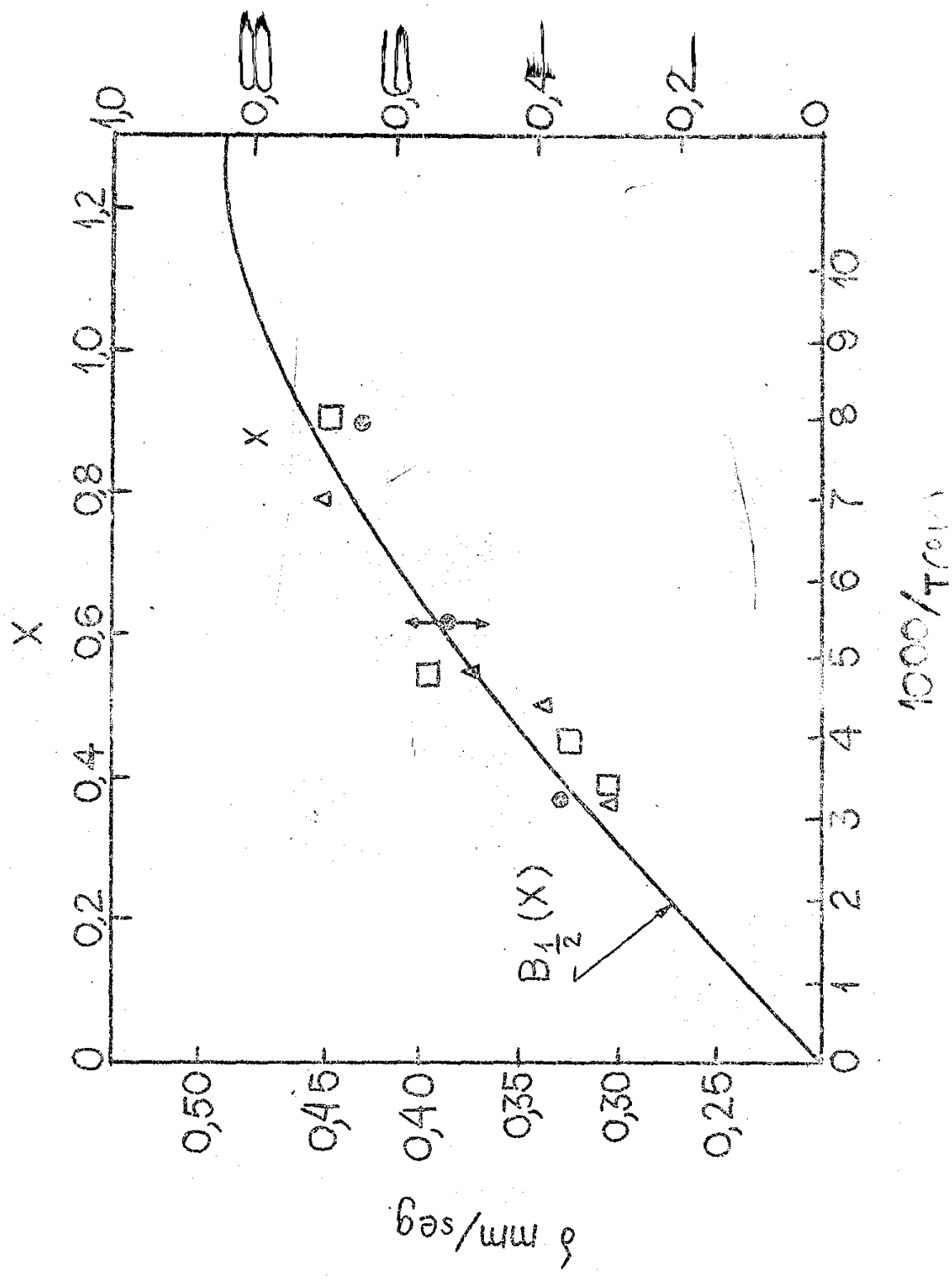


Fig. 5