

”
A P L I C A C Õ E S D O E F E I T O M O S S B A U E R
E M Fe^{57} A O E S T U D O D A V E R M I C U L I T A

Alaôr Silvêrio Chaves

*Tese de Mestrado em Física
apresentada ao Instituto de Ciên
cias Exatas da Universidade Fede
ral de Minas Gerais*

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao Prof. Ramayana Gazzinelli pela dedicada orientação

Ao Alexandre Sette Câmara, que me iniciou na experiência em Efeito Mossbauer

Ao Prof. Carlos Márcio Mascarenhas Dalle, Elson Luis Pimentel e Roberto Corrieri Moreira, pelos trabalhos de computação.

Ao Clécio Campi Murta pelos trabalhos em raio - X

À Srta. Nísia Fonseca pelo paciente trabalho de datilografia

Às divisões de Ciências dos Materiais e de Química pela concessão do equipamento utilizado neste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Pesquisas pela concessão da bolsa para comparecimento a um curso sobre Efeito Mossbauer.

S U M Á R I O

Foi feito um estudo, através do efeito Mossbauer, dos átomos de Fe nos 3 octaedros da vermiculita. Mediram-se a interação quadrupolar e o desvio isomérico em relação a fonte de Co^{57} em matriz de Cu, às temperaturas ambiente e do nitrogênio líquido. Constatou-se a ocorrência de efeito Goldanskii. Estudou-se a variação, com o ângulo de incidência dos fótons, das intensidades relativas das raias, em absorvedor monocristalino, não se conseguindo, porém, determinar os parâmetros do tensor gradiente do campo elétrico nas posições nucleares do Fe.

I N D I C E

Capítulo I: Revisão em Efeito Mossbauer

1- Introdução	1
2- A observação do Efeito Mossbauer.....	3
3- Forma das raías.....	5
4- Fonte e Absorvedor	6
5- Teoria clássica do Efeito Mossbauer	6
6- Notícia das aplicações do Efeito Mossbauer .	9

Capítulo II: Interações hiperfinas e Efeito Mossbauer

1- Interações eletrostáticas.....	11
2- Interação magnética	19

Capítulo III: Estudo da Vermiculita

1- Introdução	21
2- Experimental	22
3- Discussão	22

Ilustrações	26
-------------------	----

C A P I T U L O I

REVISÃO EM EFEITO MÖSSBAUER

1 - Introdução

Um grande nº de núcleos possui pelo menos um nível excitado com energia menor que 200 keV e com tempo de decaimento de 10^{-10} seg a 10^{-5} seg. Os raios gama emitidos nesses decaimentos têm então uma incerteza Γ na energia entre 10^{-10} eV e 10^{-5} eV. Muitas vezes essa incerteza na energia é suficientemente pequena para resolver os deslocamentos, e possíveis desdobramentos dos níveis nucleares pelas interações hiperfinas do núcleo com seu ambiente; tais interações também estão na faixa 10^{-10} eV - 10^{-5} eV. Evidentemente, porém, não poderíamos estudar as referidas interações pela medida direta da energia dos γ nucleares, pois a precisão requerida seria enorme. Um tipo especial de fluorescência nuclear, o EFEITO MÖSSBAUER, torna possível tal estudo. A conveniência da pequenez na energia dos γ será percebida posteriormente.

Para melhor compreensão tomemos dois núcleos idênticos de massa infinita, um no estado fundamental e o outro no nível excitado de interesse e ignoremos inicialmente as interações hiperfinas. O nível excitado denomina-se nível de Mössbauer e sua energia designar-se-á por E_0 .

Adotando para o decaimento o modelo de um oscilador lentamente amortecido pela radiação ^(1,2) e identificando o espectro desta com a densidade de probabilidade de frequência do fóton teremos:

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

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

A densidade de probabilidade de energia do fóton será:

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

com a relação evidente $\Gamma\tau = \hbar$

O fator de qualidade $\frac{E_0}{\Gamma}$ da radiação é altíssimo, como vê pelos valores citados de E_0 e Γ .

O segundo núcleo estará em ressonância com a radiação. Sua seção de choque para a captura do fóton será :

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{\Gamma^2}{(E - E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}$$

σ_0 , seção de choque na ressonância é dada por (2)

$$\sigma_0 = \frac{2I_{exc} + 1}{2I_{fund} + 1} 2\pi\lambda_0^2$$

onde I_{exc} e I_{fund} são os spins respectivamente dos estados excitado e fundamental, e λ_0 é o comprimento de onda para a frequência ω_0 .

Ao se considerar o fato de a massa do núcleo ser finita, duas situações se distinguem :

1º) Os dois núcleos estão em vapor atômico

A conservação do momentum linear implicará em um recuo do emissor e do adsorvedor, com energia $E_r = \frac{E^2}{2Mc^2}$, onde E é a energia do γ emitido ou capturado. Com $E = 0.5 \cdot 10^2$ keV e $Mc^2 = 10^2 \times 10^9$ eV, valores bem típicos, teremos:

$$E_r = \frac{(0.5)^2 \cdot 10^{10}}{2 \cdot 10^{11}} \text{ eV} = 0.01 \text{ eV} \gg \Gamma$$

A curva de $P(E)$ se deslocará para a esquerda e a de $\sigma(E)$ se deslocará para a direita, ambas de um valor E_r , e não haverá ressonância, devido à pequenez relativa de Γ . Se considerarmos, porém, que o vapor está a uma temperatura T e que a velocidade dos átomos segundo qualquer direção tem um desvio padrão $\Delta v = \sqrt{\frac{kT}{M}}$, devemos acrescentar à dispersão da energia dos γ a contribuição do efeito Doppler. As novas curvas $P(E)$ e $\sigma(E)$ serão mais próximas de uma gaussiana que de uma lorentziana, e terão desvio padrão.

$$\frac{\Gamma_1}{2} = \sqrt{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + \frac{kT}{M} \frac{E_0^2}{c^2}} \approx \sqrt{\frac{E_0^2}{c^2} + \frac{kT}{M}} = E_0 \frac{\Delta v}{c}$$

Γ_1 será da ordem de $10^{-2} - 10^{-1}$ eV e haverá fluorescência nuclear, pois as curvas $P(E)$ e $\sigma(E)$ se superporão parcialmente.

2º) Os núcleos se acham inseridos em meio sólido.

Durante o tempo de emissão ou absorção do fóton (façamos-lo 10^{-7} seg) o impulso sobre o núcleo pode ser transmitido a um grande nº de átomos (usando 10^5 cm/s, velocidade do som, como velocidade de propagação da perturbação, vemos que ela se transmite a uma vizinhança de 10^{-2} cm), o que equivale a um enorme aumento da massa efetiva do núcleo. O modelo mais adequado no caso é o de interação do fóton com a rede, com possibilidade de criação ou aniquilação de fônons. Uma certa fração de fótons é emitida, ou capturada sem nenhuma troca de energia com a rede; são os processos de zero-fóton.

As curvas de $P(E)$ e $\sigma(E)$ serão então a soma de uma lorentziana, correspondendo aos processos de zero-fóton, e uma curva muitíssimo achatada em relação a Γ . O deslocamento do centro de $P(E)$ e $\sigma(E)$ é inteiramente desprezível; a curva achatada também é simétrica em torno de E_0 , significando iguais probabilidades de criação ou aniquilação de fônons.

A fração de processos de zero-fóton, que é igual à área da lorentziana, é chamada fração de Lamb-Mössbauer, ou simplesmente fração sem recuo, símbolo f , e é inteiramente análoga à fração de espalhamento elástico, ou fração de Waller-Debye, em difração de raios-X por sólidos.

Esta fração será a responsável pela fluorescência nuclear ressonante. O efeito Mossbauer consiste precisamente na emissão e captura do fótons nucleares, em processos de zero-fóton.

A ocorrência de efeito Mossbauer será proporcional a $f_f f_a$, onde f_f e f_a são as frações sem recuo respectivamente da fonte e do absorvedor.

Para considerar as interações hiperfinas tomemos o caso em que o núcleo emissor continua com seus níveis degenerados, podendo haver o desdobramento dos níveis do absorvedor. Podemos colocar o fóton emitido em ressonância com qualquer das transições possíveis no absorvedor, corrigindo sua energia por efeito Doppler, afastando ou aproximando o emissor do absorvedor com velocidade apropriada. Através da observação das velocidades necessárias para induzir as várias transições no absorvedor, medimos a posição de suas raízes em relação à do emissor.

2 - A observação do efeito Mossbauer

O essencial para a experimentação em E.M. consiste no equipamento convencional para detecção e contagem de radiação e um sistema de controle do movimento da amostra.

A experiência consiste em se mover a fonte em relação ao absorvedor e observar a variação da secção de choque com a velocidade relativa. A velocidade é tomada como positiva quando fonte e observador se aproximam e negativa quando se afastam. É indiferente qual das amostras se move.

Sendo E a energia do γ emitido, o observador o verá com energia $E' \equiv E \left(1 + \frac{v}{c}\right)$, onde desprezamos termos relativísticos no efeito Doppler.

Para a medição da secção de choque podem-se observar os γ que se transmitem através do absorvedor, os γ espalhados por êle, ou os β^- de conversão interna provenientes da des-excitação nuclear do absorvedor; o primeiro método é o mais usado quando se trata de γ de baixa energia. É chamado método de transmissão. Quando a velocidade é apropriada para a ressonância, a absorção de fótons cresce consideravelmente, se as frações sem recuo são suficientemente grandes; como a reemissão dos γ se dá indiferentemente em todas as direções, o feixe colimado que se transmite através do absorvedor enfraquece. Para γ de energia alta (ver parágrafo 5) as frações sem recuo se tornam muito pequenas e a absorção ressonante pode ficar mascarada pelo ruído; neste caso usa-se um dos dois outros métodos. Para melhor exame dos vários métodos, ver referências^(3,4).

A experiência é ilustrada na figura 2, onde usamos a geometria de transmissão.

As contagens registradas para cada velocidade v indicam o total acumulado durante um intervalo de tempo t no qual a velocidade permanece fixa. O valor de t é o mesmo para todas as velocidades. Assim, na velocidade de ressonância as contagens são menores.

Existem dois sistemas distintos de movimentação da amostra e acumulação das contagens.

a - sistema de velocidade constante.

A velocidade da amostra é mantida constante, igual a v , durante o tempo t ; no fim deste tempo a contagem acumulada é registrada, e a velocidade sofre um acréscimo δv . O processo se repete para a velocidade $v + \delta v$, etc. ... Começamos com um $v_{\min}$ e fazemos acréscimos até um $v_{\max}$, quando teremos então o espectro completo.

$N(\infty)$ indica a contagem para pontos distantes da ressonância e f indica o produto $f_{\alpha} f_f$. Quando existe um background considerável, devemos subtraí-lo do espectro a fim de medir f .

b - Sistema de aceleração constante (ou de movimento parabólico)

A velocidade varia linearmente de $v_{\min}$ a $v_{\max}$ em um tempo muito curto. Durante a variação da velocidade, e sincronizadamente com ela, os canais de um analisador multicanal são disparados por um scaler, de modo que

cada canal acumula as contagens correspondentes a uma pequena faixa de velocidades δv . A varredura se repete o nº de vezes necessário para que o espectro se torne bem definido.

Neste sistema existem algumas variações sobre o modo de se fazer corresponder a cada velocidade um canal. Uma delas, bastante usada, consiste em se operar com o analisador multicanal no modo "altura de pulso". Neste modo de operação cada canal recebe pulsos de certa altura, de acordo com uma escala linear ajustável entre a altura do pulso (em Volts) e o número do canal. Modulando os pulsos provenientes do detetor com um sinal proporcional à velocidade da amostra, teremos a calibração desejada entre canal e velocidade. Existem variações também quanto à maneira de se obter o sinal modulador. Pode-se, por exemplo, usar a própria onda que controla o movimento da amostra; ou então usar um sensor de velocidade para fornecer o sinal; uma bobina que dá uma voltagem proporcional à velocidade da amostra é o que se usa comumente neste caso.

O movimento da amostra é atualmente obtido por sistemas eletromecânicos, os quais dão à amostra uma velocidade proporcional à elongação (voltagem) de uma onda gerada no "sistema controlador do movimento". Em geral o gerador é realimentado pelo sinal de um sensor de velocidade, para correção da onda, mantendo-se assim a estabilidade e exatidão do movimento da amostra. Este sistema pode controlar também a acumulação dos dados, conforme o modo de operação. Tratamentos essenciais do controle de movimento podem ser encontrados pelas referências. (5,6,7)

3 - Forma das raias

As linhas de emissão e absorção das amostras usadas, contendo enorme nº dos núcleos desejados não têm forma lorentziana, como as linhas teóricas de um núcleo. As formas experimentais são sempre algo entre uma lorentziana e uma gaussiana, e têm sempre largura maior que a natural, isto é, aquela imposta pelo princípio da incerteza. Entre as causas deste alargamento podemos citar:

Mã cristalização - faz com que o campo interno não seja o mesmo para todos os núcleos, sendo portanto diferentes também as interações hiperfinais de cada núcleo.

Reajuste imperfeito de carga na fonte - quase sempre o estado isomérico desejado é obtido através de decaimento radioativo com alteração da carga nuclear. Na falta de um mecanismo de relaxação eficiente o reajuste de carga eletrônica pode não estar perfeito quando da emissão do fóton. O efeito é equivalente ao do caso anterior, pois os diferentes fótons são afetados por diferentes estágios do reajuste da carga. O efeito é reduzido a um mínimo se o átomo radioativo se encontra em matriz metálica.

Espessura da fonte e do absorvedor - quando as amostras não são muito finas fenômenos como auto-absorção na fonte, reabsorção e espalhamento múltiplo no absorvedor contribuem para o alargamento das linhas. (3,16)

Além de fonte e absorvedor terem suas linhas alargadas, a curva de absorção observada tem largura de linha igual à soma das larguras das linhas de emissão e absorção.

4. - Fonte e absorvedor

Ao observar o efeito Mössbauer podemos estar interessados no estudo do absorvedor ou da fonte. Se estivermos interessados no absorvedor (fonte) é desejável usar uma fonte (absorvedor) que apresente uma única linha de emissão (absorção) bem estreita e uma alta fração sem recuo f .

Fontes para o estudo de Fe^{57} atendendo a estas características podem ser obtidas por incorporação de Co^{57} em aço inoxidável, cobre (fase cúbica) ou paládio. A incorporação se faz em geral por difusão a alta temperatura. O paládio apresenta a menor largura de linha, mas sua fração f é também menor.

Os absorvedores são feitos com o pó bem fino formando-se pastilhas por compressão ou incorporando-o em plástico. Pode ser que se queira utilizar monocristais como absorvedores; neste caso eles podem, após clivados, ser lixados até atingir a espessura adequada.

Algumas vezes se utiliza laminação ou deposição de vapor, podendo-se obter assim amostras ultra-finas.

5 - Teoria clássica do efeito Mössbauer

Um tratamento quântico rigoroso do E.M. requer a consideração de todo o cristal no processo de emissão, ou absorção. Tal análise pode ser encontrada por exemplo em Bunbury (3).

O fato de o átomo emissor (ou absorvedor) vibrar um n º muito grande de vezes durante o tempo de emissão (ou absorção), uma vez que os tempos característicos das vibrações são 10^{-13} seg, podemos interpretar as possíveis variações na energia do γ , classicamente, como provenientes da modulação na fase da radiação pela vibração atômica. Tal interpretação foi dada por Shapiro. Uma crítica da análise clássica do processo pode ser vista em Lipkin (8).

Desenvolveremos a análise clássica da maneira como se vê em Fraunfelder (9) e Danon (10), considerando o processo de emissão. O de absorção é idêntico.

O vetor potencial de uma onda eletromagnética emitida por um oscilador de frequência ω_0 é :

$\vec{A}(t) = \vec{A}_0 e^{i\omega_0 t}$, onde A_0 dá a amplitude e polarização da onda.

Se a frequência é variável,

$$\vec{A} = \vec{A}_0 \exp i\bar{\omega}t = \vec{A}_0 \exp \int_0^t \omega(t') dt'$$

A radiação que se propaga na direção ox é vista com a frequência

$$\omega(t) = \bar{\omega}_0 \left(1 + \frac{v_x(t)}{c} \right), \text{ se } v_x \ll c. \quad (I-2)$$

$$\therefore \vec{A} = \vec{A}_0 e^{i\omega_0 t} e^{i \frac{\omega_0}{c} x(t)}$$

Tomamos, sem perda de generalidade, $x(t=0) = 0$

Na aproximação harmônica das vibrações cristalinas

$$x(t) = \sum_{n=1}^{3N} x_n \sin(\Omega_n t + \phi_n)$$

$$\text{Então : } e^{i \frac{\omega_0}{c} x(t)} = \prod_{n=1}^{3N} e^{i \frac{\omega_0}{c} x_n \sin(\Omega_n t + \phi_n)}$$

$$\text{Usando o desenvolvimento } e^{iy \sin \theta} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n(y) e^{in\theta},$$

$$\vec{A} = \vec{A}_0 e^{i\omega_0 t} \prod_{m=1}^{3N} \left[\sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n \left(\frac{x_m}{\lambda_0} \right) e^{in(\Omega_m t + \phi_m)} \right]$$

A expressão acima é complicada, mas sua interpretação não é difícil. Vemos que parte da radiação tem frequência ω_0 . A outra parte contém frequências iguais a ω_0 mais combinações lineares inteiras de frequências próprias do cristal. Esta segunda parte corresponde a fótons emitidos com criação ou aniquilação de fônons.

O termo do potencial que descreve a radiação de frequência ω_0 será

$$\vec{A}_{\omega_0}(t) = \vec{A}_0 e^{i\omega_0(t)} \prod_{n=1}^{3N} J_0 \left(\frac{x_n}{\lambda_0} \right)$$

A fração de Lamb-Mössbauer será :

$$f = \frac{|A_{wo}|^2}{|A|^2} = \left\{ \prod_{m=1}^{3N} J_0 \left(\frac{x_m}{\lambda_0} \right) \right\}^2$$

$$\ln f = 2 \sum_{n=1}^{3N} \ln J_0 \left(\frac{x_m}{\lambda_0} \right)$$

Para fótons de baixa energia, teremos $\lambda_0 \gg x_m$ e poderemos usar as aproximações

$$J_0 \left(\frac{x_m}{\lambda_0} \right) = 1 - \frac{1}{4} \left(\frac{x_m}{\lambda_0} \right)^2$$

e

$$\ln \left\{ 1 - \frac{1}{4} \left(\frac{x_m}{\lambda_0} \right)^2 \right\} \approx - \frac{1}{4} \left(\frac{x_m}{\lambda_0} \right)^2,$$

vindo $\ln f = - \frac{1}{2} \sum \left(\frac{x_m}{\lambda_0} \right)^2;$

Como estamos usando aproximação harmônica $\langle x^2 \rangle = \frac{1}{2} \sum x_m^2$.

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{2} \sum x_m^2$$

Finalmente $f = e$

Vemos então que a ocorrência de efeito Mossbauer é tanto maior quanto menor for a amplitude das vibrações atômicas em relação ao comprimento de onda. Para γ de alta energia (digamos $E > 50$ keV) é necessário abaixar a temperatura para se observar o efeito.

O valor de f calculado acima concorda inteiramente com o resultado do quântico, dado por (3)

$$f = \left| \langle Li | e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} | Li \rangle \right|^2 = e^{-\langle (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 \rangle}$$

$| Li \rangle$ é o estado quântico do cristal, o qual não é modificado nos processos de zero - fônon; r é o deslocamento do átomo de sua posição de equilíbrio.

6 - Notícia das aplicações do efeito Mössbauer

A utilização mais evidente do E.M. é ao estudo de interações hiperfinas. Dai vieram provavelmente suas mais importantes contribuições, com informações valiosas sobre física do núcleo, campo interno e ligações Químicas. Dedicaremos um capítulo a este assunto.

Outras aplicações do E.M. são estudos de difusão, vibrações cristalinas, relatividade e efeitos de superfície.

Se os átomos nos quais se vai observar o E.M. estão se difundindo através de uma matriz, a qual pode ser um sólido ou líquido de alta viscosidade, o movimento de difusão perturba o espectro Mössbauer. As modificações no espectro informam sobre a difusão⁽³⁾.

A fração f é um exemplo de informação sobre vibrações cristalinas, pois nos dá uma medida direta de $\langle x^2 \rangle$ em função da temperatura. O termo de segunda ordem no efeito Doppler da vibração, que foi desprezado na equação (I - 1) dará um desvio no espectro chamado desvio térmico (thermal shift). Este é proporcional a $\langle v_x^2 \rangle$, contendo portanto outra informação importante.⁽¹¹⁾

Através do E.M. se pode observar influências dos efeitos de superfície no campo interno; por exemplo diminuição da temperatura Curie em filmes ultra-finos de materiais ferromagnéticos.⁽¹²⁾

Foi também explorado em E.M. o alto fator de qualidade dos γ nucleares (10^{12} para o Fe^{57} e 10^{15} para o Zr^{67}) para se testar pequenas diferenças na frequência de fótons de caráter essencialmente relativísticas, devidas por exemplo à equivalência entre aceleração e campo gravitacional⁽¹³⁾, e ao efeito gravitacional em fótons⁽¹⁴⁾. Através do E.M. se ganhou também maior compreensão de problemas de medida, em mecânica quântica, como por exemplo as relações de incerteza energia tempo.⁽¹⁵⁾

Referências

- 1) Panofsky & Philips - Classical Electricity and Magnetism.
chapter 22.
Addison - Wesley .(1962)
- 2) J.D. Jackson - Classical Electrodynamics
Chapter 17
John Wiley & Sons, Inc. (1963)

- 3) P. Bumbury - *The Mossbauer Effect and its Applications.*
Publicação do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (1965)
- 4) *"Mossbauer Effect Methodology. Volume I - Chapter III*
Editor: Irwin J. Gruverman (1965)
- 5) *"Mossbauer Effect Methodology. Volume I - Chapter II. Op. cit.*
- 6) *"Applications of the Mossbauer Effect in Chemistry and Solid-State Physics - Session 2: Internacional Atomic Energy Agency (1966)*
- 7) *"Proceedings of the second Internacional Conference on the Mossbauer Effect - Panel III.*
John Willey (1962)
- 8) H. J. Lipkin - *Proc. of the 2nd Int. Conf. on the M.E. - Page 9. Op. cit,*
- 9) *"Hans Frauenfelder - The Mossbauer Effect*
W. A. Benjamin, Inc., Publishers (1961)
- 10) *"J. Danon - Lectures on the Mossbauer Effect.*
Gordon and Breach (1968)
- 11) *"Proc. of the 2nd Int. Conf. on the M.E. - Panel IV. Op. cit.*
- 12) C. E. Violet and E. L. Lee - *M. E. Methodology. Volume II, page 17.*
Op. cit.
- 13) H. J. Hay, J. P. Schiffer, T. E. Cranshaw and P. A. Egelstaff.
Phys. Rev. Letters, 4, 165 (1960). Republicado em "The M.E.- H. Frauenfelder". Op. cit.
- 14) R. V. Pound and G. A. Rebka. *Phys. Rev. Letters, 4, 337 (1960).*
República em "the M.E. - H. Frauenfelder". Op.cit.
- 15) *"H. Frauenfelder. The Mossbauer Effect. Page 66. Op.cit.*
- 16) S. Margulies and J. R. Ehrman - *Nuclear Instruments and Methods, 12, 131 (1961). Republicado em "The M.E. - H. Frauenfelder". Op. cit.*

C A P I T U L O II

I N T E R A Ç Õ E S H I P E R F I N A S E E F E I T O M Ö S B A U E R

1 - Interações eletrostáticas

Ao considerarmos as interações hiperfinas do núcleo com seu ambiente, vejamos primeiramente aquelas de natureza puramente eletrostática.

A energia potencial do núcleo no campo eletrônico e cristalino será dada por:

$$W = \int \rho v dt,$$

onde ρ é a densidade de carga nuclear, V o potencial externo e dt o elemento de volume. O sistema de eixos tem origem na posição nuclear.

Desenvolvendo V em série de Taylor até a ordem 2 em torno de $\vec{r} = 0$:

$$V = V_0 + (\vec{\nabla} V)_{\vec{r}=0} \cdot \vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 x_i x_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\vec{r}=0}$$

Escrevendo $V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\vec{r}=0}$, $-E = (\vec{\nabla} V)_{\vec{r}=0}$, virá

$$W = V_0 Ze - \vec{E} \cdot \vec{P} + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j V_{ij} \int (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \rho dt + \frac{1}{6} \left(\sum_i V_{ii} \right) \int \rho r^2 dt$$

O primeiro termo dá a energia de uma carga puntual Ze no potencial V_0 . Como ele independe do estado quântico do núcleo, desloca igualmente todos os níveis nucleares, não alterando as energias de transição; não nos interessa portanto.

O segundo termo é nulo por dois motivos: o núcleo ocupa sempre posição tal que o campo elétrico seja nulo. Além disto os estados nucleares têm paridade definida, o que resulta em um momento dipolar P nulo para o núcleo.

Restam somente os dois últimos termos. O último provém da dimensão finita do núcleo e o terceiro da sua não esfericidade.

Adotaremos os símbolos :

$$\delta E = \frac{1}{6} \left(\sum_i V_{ii} \right) \int \rho r^2 dt, \quad \text{II - 1}$$

$$\Delta E = \frac{1}{6} \sum_i \sum_j V_{ij} \int (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \rho dt, \quad \text{II - 2}$$

e analisaremos estes termos separadamente.

1a- Desvio monopolar, ou desvio isomérico.

O termo δE contribui para a alteração das energias de transição, pois o raio nuclear, que é um dos fatores que o determinam depende do nível energético considerado.

A equação de Poisson dará :

$$\sum V_{ii} = \nabla^2 V = - 4 \pi \rho_{\text{eletrônico}} = 4 \pi e \sum_n |\psi_{ns}(0)|^2$$

- e $\sum_n |\psi_{ns}(0)|^2$ dá a contribuição de todos os eletrons para a densidade de carga externa no núcleo.

Supondo o núcleo esférico e com distribuição uniforme de carga para o cálculo de δE , virá :

$$\delta E = \frac{2}{5} \pi e^2 Z R^2 \sum |\psi|^2$$

A variação na energia da transição será :

$$\Delta \delta E = \frac{4\pi}{5} e^2 Z R^2 \frac{\delta R}{R} \sum |\psi|^2,$$

onde usamos $\delta R = R_{\text{excitado}} - R_{\text{fundamental}}$

O desvio monopolar de um absorvedor em relação a uma fonte é definido por :

$$I. S. = \Delta \delta E_A - \Delta \delta E_F = \frac{4\pi}{5} e^2 Z R^2 \frac{\delta R}{R} \left(\sum |\psi|^2_A - \sum |\psi|^2_F \right)$$

A velocidade necessária para restabelecer a ressonância será:

$$\delta = \frac{c}{E_0} I. S. = \frac{4\pi}{5} e^2 Z R^2 \frac{\delta R}{R} \frac{c}{E_0} \left(\sum A - \sum F \right)$$

O termo desvio monopolar se estende à velocidade δ , pois somente se fez uma mudança de unidades.

É conveniente adotar um padrão em relação ao qual indiquemos o I.S. das outras substâncias. Para medidas em Fe^{57} foi adotado por padrão o nitroprussiato de sódio $\text{Na}_2 [\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, como fôra sugerido por Danon.

Na expressão do I.S. aparecem dois fatores distintos em natureza, um nuclear e outro atômico e da rede, a densidade eletrônica na posição nuclear; esta densidade é especialmente sensível às ligações químicas do átomo; daí o desvio monopolar ser também chamado desvio químico. Em condições apropriadas é possível calcular a densidade eletrônica, podendo-se então medir $\frac{\delta R}{R}$. Walker, Wertheim e Jaccarino ⁽¹⁾, em um trabalho histórico, determinaram este parâmetro nuclear para o Fe^{57} ($\frac{\delta R}{R} = -1.8 \times 10^{-3}$, valor muito grande em módulo e negativo, duas propriedades excepcionais), e calibraram o I.S. em termos da configuração eletrônica do Fe. Danon ⁽²⁾ propôs outra calibração, corrigindo as aproximações feitas por Walker e colaboradores. O gráfico da fig. 1 representa as duas calibrações propostas.

O I.S. dos compostos iônicos de Fe^{2+} é maior, via de regra, que o dos compostos iônicos de Fe^{3+} , o que indica que naquêles a densidade eletrônica na origem é menor.

A explicação deste fenômeno foi dada por Wertheim: existe uma superposição parcial dos elétrons 3s e 3d.

O acréscimo de um elétron 3d representa, para os elétrons 3s, uma diminuição da carga efetiva do núcleo; tem-se então como resultado uma expansão dos elétrons 3s.

1b- Interação quadrupolar

Representa a contribuição do termo ΔE , equação (II-2).

A Hamiltoniana da interação é

$$H_Q = \frac{1}{6} \sum_{ij} V_{ij} \int (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \rho dt$$

A integral representa os elementos Q_{ij} do tensor momento quadrupolar do núcleo; o se expressa em termos das posições dos prótons:

$\rho = e \sum \delta(\vec{r} - \vec{r}_e)$, e V_{ij} são os elementos do tensor gradiente do campo elétrico. Teremos:

$$Q_{ij} = e \int (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \sum_e \delta(\vec{r} - \vec{r}_e) dt = e \sum_e (3x_{ie} x_{je} - r_e^2 \delta_{ij})$$

Consideremos o estado nuclear definido por I, M_I e demais n.ºs quânticos; virá:

$$E_Q = \langle I, M_I, \nu | H_Q | I, M_I, \nu \rangle = \frac{1}{6} \sum_{ij} V_{ij} \langle I, M_I, \nu | Q_{ij} | I, M_I, \nu \rangle$$

Pois V_{ij} independe do estado nuclear

Usando o teorema de Wigner-Eckart para os operadores tensoriais irredutíveis^(3,4)

$$\langle I, M_I, \nu | \sum_e (3x_{ie}x_{je} - r_e^2 \delta_{ij}) | I, M_I, \nu \rangle = \langle I, M_I, \nu | 3 \frac{\hat{I}_i \hat{I}_j + \hat{I}_j \hat{I}_i}{2} - I^2 \delta_{ij} | I, M_I, \nu \rangle \times A(I, \nu) \quad (II-3)$$

$A(I, \nu)$ independe de M_I e dos índices i e j

Podemos tornar o significado de $A(I, \nu)$ mais claro se fizermos

$I = I, i = j = 3$, na eq. (II-3)

$$\langle I, M_I, \nu | \sum_e (3z_e^2 - r_e^2) | I, M_I, \nu \rangle = A \langle I, M_I, \nu | 3 \hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 | I, M_I, \nu \rangle =$$

$$= A I (2I - 1) = Q(I, \nu)$$

$$\therefore A(I, \nu) = \frac{Q(I, \nu)}{I(2I-1)}$$

Q tem a interpretação clássica imediata :

$$eQ = \int (3z^2 - r^2) \rho \, dt$$

eQ é chamado Momento quadrupolar do núcleo .

Podemos escrever agora a Hamiltoniana de Spin da interação quadrupolar

$$H_Q = \frac{1}{6} \frac{eQ}{I(2I-1)} \sum_{ij} V_{ij} \left(3 \frac{\hat{I}_i \hat{I}_j + \hat{I}_j \hat{I}_i}{2} - \hat{I}^2 \delta_{ij} \right) \quad I-4$$

Diagonalizemos o tensor V_{ij} ; sejam Ox , Oy e Oz os três eixos principais. Como os elétrons não dão nenhuma contribuição para o tensor V_{ij} , a equação de Laplace se aplicará :

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$$

Escolhendo os eixos de tal modo que $|V_{zz}| > |V_{xx}| > |V_{yy}|$

O tensor será representado convenientemente por dois parâmetros

$$eq = V_{zz}$$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad 0 \leq \eta \leq 1,$$

aos quais chamamos respectivamente gradiente de campo e fator de assimetria. O tensor gradiente do campo será designado pela notação G.E..

Se o eixo Oz for um eixo C_3 ou C_4 , $V_{xx} = V_{yy}$.

Se o núcleo estiver num ponto de simetria cúbica todos os eixos terão simetria C_4 e G.E. será nulo.

Levando estes valores à eq. (II-4)

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta (\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right] \quad \text{II-5}$$

Em termos dos operadores elevador e abaixador

$$\begin{aligned} \hat{I}_+ &= \hat{I}_x + i\hat{I}_y \\ \hat{I}_- &= \hat{I}_x - i\hat{I}_y, \end{aligned}$$

a Hamiltoniana se expressará

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right] \quad \text{II-6}$$

Para $\eta = 0$ a Hamiltoniana acima tem auto-valores evidentes. Para o caso geral estes auto-valores são

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3M_I^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2},$$

Particularizemos para o caso do Fe^{57}

No estado fundamental, $I = 1/2$. Portanto o núcleo será esféricamente simétrico, dando um valor nulo a Q , no estado excitado, $I = 3/2$. Virá:

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

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

$$\text{Haverá então dois dubletos com separação } \Delta E_Q = \frac{e^2 q Q}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2},$$

simétricos em relação ao nível não perturbado. Isto não é válido para núcleos com outros valores de I , tornando-se então mais difícil separar a interação quadrupolar destes núcleos do desvio químico.

As interações eletrostáticas do núcleo de Fe^{57} podem ser ilustradas pelo diagrama da figura 2.

Na interação quadrupolar, como na monopolar, aparece o produto de um fator nuclear e outro atômico e da rede, o tensor gradiente de campo. Formalmente as expressões para o cálculo dos elementos deste tensor são muito simples. Com derivações diretas do potencial teremos :

$$V_{zz} = \int \rho d\tau \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}$$

$$\eta = \frac{1}{V_{zz}} \int \rho d\tau \frac{\sin^2\theta \cos 2\phi}{r^3}$$

As integrais se estendem a todas as cargas na vizinhança do núcleo, incluindo os íons vizinhos. As dificuldades em se conhecer a densidade eletrônica do próprio átomo são enormes; o campo criado pelo cristal deforma as orbitais atômicas, e o efeito da deformação é a ampliação do gradiente criado pelos íons (efeito antishielding).

As interações quadrupolares no Fe^{2+} e Fe^{3+} têm procedência bem diversa. Damos abaixo os termos do nível de Hund para o Fe^{++} e Fe^{+++} .

		m: 2	1	0	-1	-2	
$\text{Fe}^{+++} : 3d^5$	$s_z = 1/2$	↑	↑	↑	↑	↑	$6S$
	$s_z = -1/2$						
$\text{Fe}^{++} : 3d^6$		↑	↑	↑	↑	↑	$5D$
		↓					

Para o Fe^{3+} os elétrons 3d formam uma camada semi-cheia de alto spin, dando então uma distribuição esférica de carga. Não criam então gradiente de campo no núcleo. O G.E. no núcleo, se existe, é causado pela baixa simetria do cristal, a única influência atômica sendo o antishielding. O efeito da temperatura no G.E. é muito pouco pronunciado, sendo proveniente unicamente da expansão, e possível distorção cristalina. Os valores encontrados para o parâmetro ΔE_q , em unidades de velocidade, estão entre 0 e 0.7mm/s.

O Fe^{2+} tem um elétron d desemparelhado. As cinco orbitais d têm dependência angular

$$Y_2^m (\theta, \phi)$$

formando 2 bases de simetria. Em coordenadas retangulares estas duas bases são

$$d_e \begin{cases} xy \\ xz \\ yz \end{cases}$$

$$d_\gamma \begin{cases} x^2 - y^2 \\ 3z^2 - r^2 \end{cases}$$

No íon livre estas orbitais têm todas a mesma energia, pois o campo é central. O elétron desemparelhado terá então por função de onda uma mistura dos vários orbitais d_e e d_γ , dando uma distribuição esférica de carga e, portanto, uma contribuição nula para o G.E. Um cristal de simetria mais pobre que a cúbica levantará esta degenerescência de rotação do elétron; este dará então sua contribuição para o G.E., em geral maior que a do campo cristalino. A probabilidade de ocupação dos vários orbitais (para o Fe no centro de um octaedro forma-se um dubleto e um tripleto) varia com a temperatura, como determina o fator de Boltzman $e^{-E/kT}$. Isto dá à interação quadrupolar uma pronunciada variação com a temperatura. Para temperaturas suficientemente altas as diferenças de ocupação dos vários orbitais podem ficar desprezíveis, desaparecendo assim a contribuição do 6º elétron d para o G.E. Valores típicos da interação quadrupolar do Fe^{57} estão na faixa 1-2mm/s, sendo que os valores encontrados estão todos na faixa 0. - 3.6 mm/s.

1c - Efeito Goldanskii

As transições correspondentes às várias linhas de absorção têm probabilidades relativas que dependem da direção do fóton em relação aos eixos do G.E. Uma determinação desta dependência para o Fe^{57} foi feita por Zory⁽⁵⁾:

$$p_3 = 2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} (3\cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos^2 \phi)$$

$$p_1 = 2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} (3\cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos^2 \phi)$$

p_3 indicando a probabilidade da transição $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ e p_1 a probabilidade da transição $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$.

As vibrações cristalinas podem também não ser isotrópicas, havendo então uma dependência angular da fração sem recuo, $f(\theta, \phi)$.

Consideremos um absorvedor policristalino. A razão entre as áreas dos dois picos de absorção será:

$$\frac{A_3}{A_1} = \frac{\int p_3(\theta, \phi) f(\theta, \phi) d\Omega}{\int p_1(\theta, \phi) f(\theta, \phi) d\Omega}$$

Se f independe da posição angular do fóton, virá :

$$\frac{A_3}{A_1} = \frac{\int p_3 d\Omega}{\int p_1 d\Omega} = 1 ;$$

Os dois picos terão a mesma intensidade. A anisotropia do fator f levará possivelmente à desigualdade entre os dois picos, ocorrência a que se chama efeito Goldanskii. Um espectro com absorvedor policristalino não será, evidentemente, suficiente para o estudo da variação de f com θ e ϕ , a não ser no caso simples em que considerações teóricas reduzam este estudo à determinação de no máximo dois parâmetros.

O estudo de monocristais permite em princípio, determinar o tensor G.E. e a função f . Se tivermos um único sítio para o Fe, em monocristal,

$$\frac{A_3}{A_1} = \frac{p_3(\theta, \phi)}{p_1(\theta, \phi)}$$

θ e ϕ podem ser expressos em função dos ângulos θ e ϕ do fóton em relação a um sistema de eixos do cristal (por exemplo os eixos da base, se forem ortogonais) e dos ângulos de Euler que relacionam os eixos principais do G.E. e o sistema de eixos usado; serão então 5 os parâmetros do G.E. a se determinar: a , η , α , β e γ . Girando o cristal podemos fazer um nº de medidas de $\frac{A_3}{A_1}$ suficiente para determinar todos os parâmetros.

Como $p_1 + p_3$ independe de θ e ϕ , e portanto também de θ e ϕ , existirá a relação de proporcionalidade $A_3 + A_1 \propto f(\theta, \phi)$, o que permitirá o estudo detalhado de $f(\theta, \phi)$. Deve-se tomar cuidado, neste caso, para que o Background seja o mesmo em todas as medidas, precaução esta desnecessária na determinação do G.E.

Se o Fe ocupa 2 ou mais sítios equivalentes, isto é, em que as propriedades do campo são as mesmas a menos de uma rotação, a relação entre as áreas, em monocristal, será :

$$\frac{A_3}{A_1} = \frac{\sum_{\text{sítios } i} p_3(\theta_i, \phi_i) f(\theta_i, \phi_i)}{\sum_{\text{sítios } i} p_1(\theta_i, \phi_i) f(\theta_i, \phi_i)}$$

A situação se torna mais complicada, inclusive porque os f 's não se simplificam, no caso geral. Se f for aproximadamente isotrópico podemos simplificá-lo e, possivelmente, reduzir o problema ao anterior, usando as simetrias do cristal para relacionar os ângulos de Euler do G. E. correspondentes aos vários sítios.

A existência de sítios não equivalentes não complica em nada o problema se ocorrer que a resolução na medida seja suficiente para separar os espectros correspondentes a cada um deles, pois cada conjunto de sítios equivalentes pode ser tratado separadamente. Se, por outro lado, houver uma coincidência na posição das linhas de absorção, de modo a impossibilitar a resolução dos espectros o problema ganha nova envergadura, pois poderá ocorrer que não se consiga nenhuma simplificação a priori.

2 - Interação magnética : efeito Zeeman nuclear

Em vários casos o campo magnético aplicado ao núcleo (campo externo ou interno) é capaz de dar aos níveis nucleares um desdobramento suficiente para ser detetado em E.M. A interação do núcleo com o campo magnético se exprime pela hamiltoniana.

$$H = - \vec{\mu} \cdot \vec{H}$$

$\vec{\mu}$ é o momento magnético nuclear e $\vec{H}$ o campo magnético.

A hamiltoniana de spin da interação pode também ser deduzida através do emprego do teorema de Wigner-Eckart (ver interação quadrupolar), dando a fórmula bem conhecida

$$H = - g (I, \nu) \mu_N \vec{I} \cdot \vec{H},$$

onde μ_N é o magneton nuclear, g a razão giromagnética ou fator $-g$ nuclear. De maneira bem análoga ao parâmetro A que aparece na interação quadrupolar, g independe do número quântico M_I .

Sendo Oz a direção de $\vec{H}$, os valores próprios de H são :

$$E_H (M_I) = - g \mu_N M_I, \quad M_I = -I, \dots, 0, \dots, I.$$

Reencontramos neste caso a usual situação do aparecimento de um parâmetro atômico e cristalino e outro nuclear, a razão giromagnética. No caso a atual temos a vantagem de poder aplicar um campo magnético externo para a determinação de g . Para o nível fundamental, o valor de g de muitos núcleos já foi medido por ressonância magnética nuclear. No caso do Fe^{57} , seu valor é $g \mu_N = + (0.0903 \pm 0.0007) \text{ mm}$. Para o primeiro nível excitado Hanna e colaboradores ⁽⁶⁾ encontram o valor $g \mu_N = - (0.153 \pm 0.004) \text{ mm}$.

As regras de seleção para as transições são $M_I = 0, \pm 1$. As 6 transições possíveis são apresentadas na fig. 3, onde ignoramos outras interações hiperfinas.

Quando coexistem as interações quadrupolar e magnética a interpretação do espectro se torna mais difícil, principalmente nos casos em que a direção de H não coincide com o eixo Oz do G.E. Análises deste efeito da superposição, e dos mecanismos pelos quais se estabelece um campo magnético no núcleo são encontradas por exemplo em Bumbury ⁽⁷⁾ e Wertheim ⁽⁸⁾.

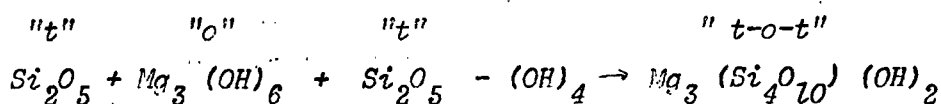
Referências

- 1 - L. R. Walker, G. K. Wertheim and V. Jaccarino
Phys. Rev. Letters, 6, 98, (1961)
- 2 - J. Danon - Applications of the Mossbauer effect in Chemistry and Solid-State Physics. International Atomic Energy Agency. Technical Rep. Series nº 50 (1966)
- 3 - Alencastro V. de Carvalho - Tese de Mestrado apres. ao Instituto de Ciências Exatas (1969)
- 4 - Charles P. Slichter - Principles of Magnetic Resonance. Harper & Row (1963)
- 5 - P. Zory . Conforme resumo de J. Danon e L. Iannarella. The Journal of Chem. Phys. 47, (1967)
- 6 - S.S. Hanna, J. Heberle, C. Littlejohn, G. J. Perlow, R. S. Preston and D. H. Vincent. Phys. Rev. Letters, 4, 177, (1960)
- 7 - P. Bumbury - The M.E. and its Applications, op. Cit.
- 8 - G. K. Wertheim - M. E. : Princ. and Applications, op. Cit.

C A P I T U L O III

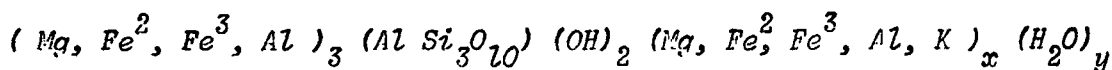
ESTUDO DA VERMICULITA1 - Introdução

A vermiculita é um mineral do grupo dos Filossilicatos. (1.2) Os Filossilicatos têm um tipo especial de estrutura caracterizada pela existência de fôlhas chamadas "t-o-t" interligadas por cations e/ ou H_2O . Os planos definidos pelas fôlhas são de facilíma clivagem. Para compreender a sub-estrutura "t-o-t", tomemos como exemplo o talco, $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$; duas camadas de tetraedros de Si_2O_5 combinam-se com uma camada de octaedros regulares de $Mg_3(OH)_6$; parte dos vértices dos octaedros, (OH) , são deslocados pelo oxigênio do Si_2O_5 , efetuando-se a ligação (2)



A figura 1 ilustra a estrutura do talco.

Na vermiculita o Mg é parcialmente substituído por Fe e Al e o Si dos tetraedros é substituído, na proporção de 1/4, por Al . Há ocorrência, em geral, de mais de um tipo de valência para o Fe . A fórmula geral pode ser representada por



Podemos notar que as posições das oxidrilas diferenciam os octaedros, havendo em consequência três tipos dêles. Estamos interessados principalmente nos átomos de Fe no centro dos octaedros. Temos três sítios para o Fe , sendo que os dois sítios que correspondem a octaedros com oxidrilas formando uma aresta do octaedro são equivalentes, dentro do conceito de equivalência dado no parágrafo II.1. O terceiro sítio corresponde ao octaedro em que as duas oxidrilas formam uma diagonal do octaedro. Este será designado por sítio 1, e os dois equivalentes por sítios 2 e 3.

2 - Experimental

Os espectros foram tomados dando-se à fonte um movimento parabólico com amplitude de 3mm/s para a velocidade. Usamos fonte de Co^{57} em matriz de Cu de 2mC, e como detetor um cristal de NaI de 1mm de espessura. As contagens foram acumuladas em um Analisador Multicanal de 400 canais, operando no modo "multi-scaler". Usamos absorvedores de vermiculita natural em pó e em folhas. Ficou verificado através de difração de raio-X que as folhas utilizadas eram monocristais. Usou-se a difração para orientar uma folha, a fim de estudar a variação angular dos espectros.

Em todas as observações a fonte estava à temperatura ambiente. Salvo indicação explícita o absorvedor estava à temperatura da fonte.

Estudamos a influência da desidratação ⁽¹⁾ nos espectros. Quando aquecidas a 140°C as amostras perderam 2% de seu peso; a perda foi de 5% para aquecimento a 200°C. A vermiculita, inicialmente cor de ouro vai se tornando avermelhada quando desidratada.

Devido à pequena concentração do Fe, a absorção ressonante é pequena, igual aproximadamente a 5%. A boa definição dos espectros exigiu então contagens altas; todas as medidas foram feitas com mais de 200.000 contagens por canal. As amostras tinham cerca de 200mg por centímetro quadrado.

O espectro observado, (figura 2), contém dois picos bastante alargados; a computação se fez adotando-se a forma Lorentziana para os picos. Os resultados mais importantes são apresentados na tabela 1. Os desvios indicados são os de caráter estatístico. Os desvios absolutos de natureza instrumental não são conhecidos com segurança. Estes, porém, são constantes em todas as medidas, não interessando portanto na discussão que apresentamos a seguir.

3 - Discussão

a) Evidência experimental da existência de dois sítios não equivalentes para o Fe. Duas observações indicam que cada pico de absorção é resultante da superposição de dois picos quase coincidentes. A primeira é a da largura anormalmente grande de cada pico; é uma observação pouco conclusiva, pois uma cristalização muito ruim teria o mesmo efeito, e em se tratando de cristal natural esta é uma possibilidade muito real. A segunda observação é a da dependência angular da largura de cada pico. Temos boas razões para afirmar que tal variação na largura não é um efeito de espessura efetiva da amostra: Vemos que muitas vezes o pico menor em altura se torna o mais largo. Além disto a espessura efetiva da amostra é bem pequena, devido à pequenez na concentração de Fe.

b) Valência do Fe. O desvio químico e a interação quadrupolar observados são característicos do Fe^3 : $\delta = 0,149 \text{ mm/s}$ e $\Delta E_q = 0,801 \text{ mm/s}$ à temperatura ambiente. Pela calibração de Walker ⁽³⁾ (Fig. II-1) a configuração eletrônica é $3d^5$. Pela de Damon ⁽⁴⁾ temos alguma presença de elétrons $4s$: $3d^5 4s^{0,30}$.

Outra indicação de que o Fe é trivalente é a quase independência da interação quadrupolar com a temperatura.

Observando o lado direito do espectro percebemos um pequeno pico em torno da velocidade 2 mm/s . Evidentemente trata-se de um outro tipo de Fe na amostra. Infelizmente não foi possível concluir, por computação, se este é um pico isolado ou se existe o seu simétrico na posição média do espectro, onde estão os dois picos grandes. O grande valor do desvio químico indica, quase sem dúvida que se trata de Fe^2 , o que favorece muitíssimo a tese de que existe um quarto pico na região central do espectro. Resta porém a dúvida sobre se o Fe^2 encontrado está no centro dos octaedros ou na posição interfolicular.

c) Fracasso na tentativa de se determinar o tensor gradiente do campo elétrico na posição nuclear para os três sítios nos octaedros. Podemos enumerar as dificuldades encontradas no trabalho de determinação do G.E.

1º - Não resolução dos espectros correspondentes aos dois sítios não equivalentes: Além da dificuldade discutida no capítulo II, surge outra de método. Esta última provém do fato de estarmos representando a soma de dois picos não inteiramente coincidentes em posição por uma Lorentziana. É difícil saber com que precisão a área da Lorentziana iguala a soma das áreas dos picos, sendo no entanto provável que o erro cometido seja muito maior que o desvio estatístico indicado em nossos resultados.

2º - Limitação na escolha dos ângulos de observação do absorvedor: as amostras monocristalinas possíveis de se obter são somente fôlhas naturais, com um único plano de clivagem. Resulta no empobrecimento dos dados disponíveis sobre $\text{Ai}(\theta, \phi)$.

3º - Dificuldade em se fazer simplificações "a priori" no problema: Os átomos de Fe estão em pontos tais que a primeira vizinhança é bastante simétrica e a segunda vizinhança tem simetria muito pobre. Não se pode supor que o G. E. provenha principalmente da primeira vizinhança, pois a interação quadrupolar é razoavelmente grande, e além disto, praticamente não varia do sítio 1 para os sítios 2 e 3, onde a primeira vizinhança é muito mais assimétrica. Isto torna muito difícil fazer suposições simplificadoras sobre o G.E.

Fizemos uma tentativa frustrada de explicar a variação angular de A_2 / A_1 com as seguintes hipóteses:

" Os eixos principais do G.E. nos três sítios são paralelos e estão no plano vertical que contém as duas oxidrilas do sítio 1.

O parâmetro de assimetria do G.E. no sítio 1 é nulo".

Segundo o esquema suposto, os sítios 2 e 3 se comportariam, conjuntamente, como um sítio axialmente simétrico em que eq fica substituído por $eq (1 + \frac{n}{3})^{1/2}$. Os parâmetros passíveis de determinação experimental seriam n , o cosseno diretor do eixo principal (Oz) do G.E. com o eixo c do cristal, e o sinal da interação quadrupolar. Os eixos Ox e Oy do G.E. para os sítios 2 e 3 ficariam indeterminados.

O espectro de raio-X da vermiculita com feixe incidente segundo o tem simetria trigonal, o que leva a uma ambiguidade na orientação do cristal; assim, o eixo OX usado para nossas medidas está no plano vertical que contém Oz ou num outro plano fazendo com o primeiro um ângulo de 120° . O eixo OZ é o eixo c .

Desprezamos a dependência angular da fração de Lamb-Mössbauer. Aplicando a teoria de Zory⁽⁵⁾ chegamos à seguinte previsão para a variação das intensidades relativas com os ângulos θ e ϕ de observação

$$\frac{A_3}{A_1} = \frac{1 + 8B + 9(\sin^2 \theta \cos^2 \phi' a_1^2 + \cos^2 \theta a_3^2) + 18 \sin \theta \cos \theta \cos \phi' a_1 a_3}{7 + 8B - 9(\sin^2 \theta \cos^2 \phi' a_1^2 + \cos^2 \theta a_3^2) - 18 \sin \theta \cos \theta \cos \phi' a_1 a_3}$$

onde $B = (1 + \frac{n^2}{3})^{1/2}$, $a_3 = \text{cosseno diretor de } OZ \text{ com } Oz$,
 $a_1^2 = 1 - a_3^2$, e

$$\phi' = \begin{cases} \phi & \text{ou} \\ \phi + 120^\circ \end{cases}$$

Não houve ajuste possível de B e a_3^2 , para nenhuma das possibilidades sobre ϕ' , capaz de explicar bem os dados colhidos.

d) efeito da desidratação

A ocorrência de efeito Goldanskii evidencia certa assimetria nas vibrações do Fe. Uma hipótese bem plausível é a de que a direção c seja a de maior amplitude nas vibrações; pôsto isto, é também de se supor que a desidratação, enfraquecendo a ligação interfolicular, torne ainda mais pronunciada a assimetria nas vibrações, fortalecendo portanto o efeito Goldanskii. Tal previsão não pode ser confirmada. Com desidratação a 200°C parece ter havido uma alteração no campo cristalino resultando no alargamento do pico 2, o que veio mascarar o efeito a observar. Pensamos que a análise detalhada do efeito de desidratação merece ser feita e que seria necessário, para isto, fazerem-se medidas da fração sem recuo, para absorvedor monocristalino, segundo o eixo c , e das larguras e intensidades relativas dos picos para os absorvedores policristalino e monocristalino.

e - I. S. a baixa temperatura

Da temperatura ambiente para a do nitrogênio líquido o I.S. do absorvedor sofreu uma variação de 0,084 mm/s ; a variação é da ordem de grandeza prevista pelo efeito Doppler de segunda ordem, porém, com o sinal contrário ao previsto ^(6,7). Provavelmente existe um efeito químico de diminuição da densidade eletrônica no núcleo que supera o efeito de vibração cristalina .

Referências :

- 1 - Wilhelm Eitel - *The Physical - Chemistry of the Silicates*. The Univ. of Chicago Press. (1954)
- 2 - Dana's *Manual of Mineralogy*. John Willey & Sons, Inc.
- 3 - L. R. Walker, G. K. Wertheim and V. Jaccarino. Ref. II-1 .
- 4 - J. Danon - Ref. II - 2
- 5 - P. Zory - Ref. II -5
- 6 - J. S. Shier and R. D. Taylor - *Phys. Rev.* 174 , 346 (1 968)
- 7 - R. Deom Taylor and Paul P. Craig - *Phys. Rev* 175 (1968)

FIG. 1-1

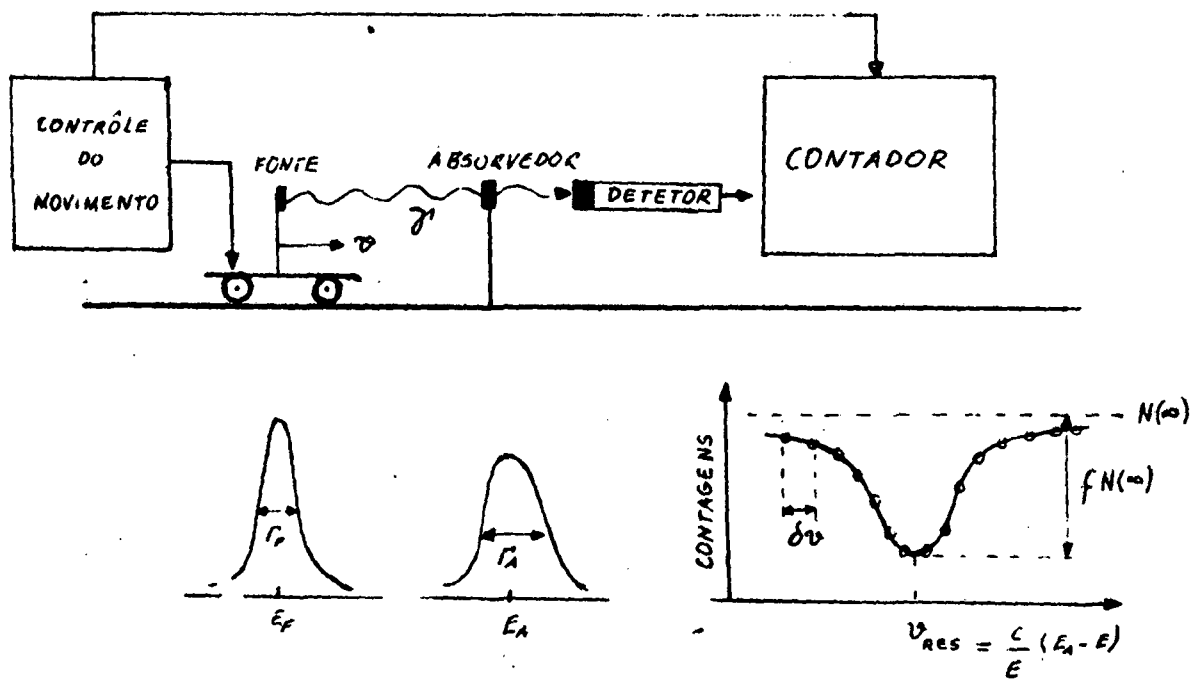
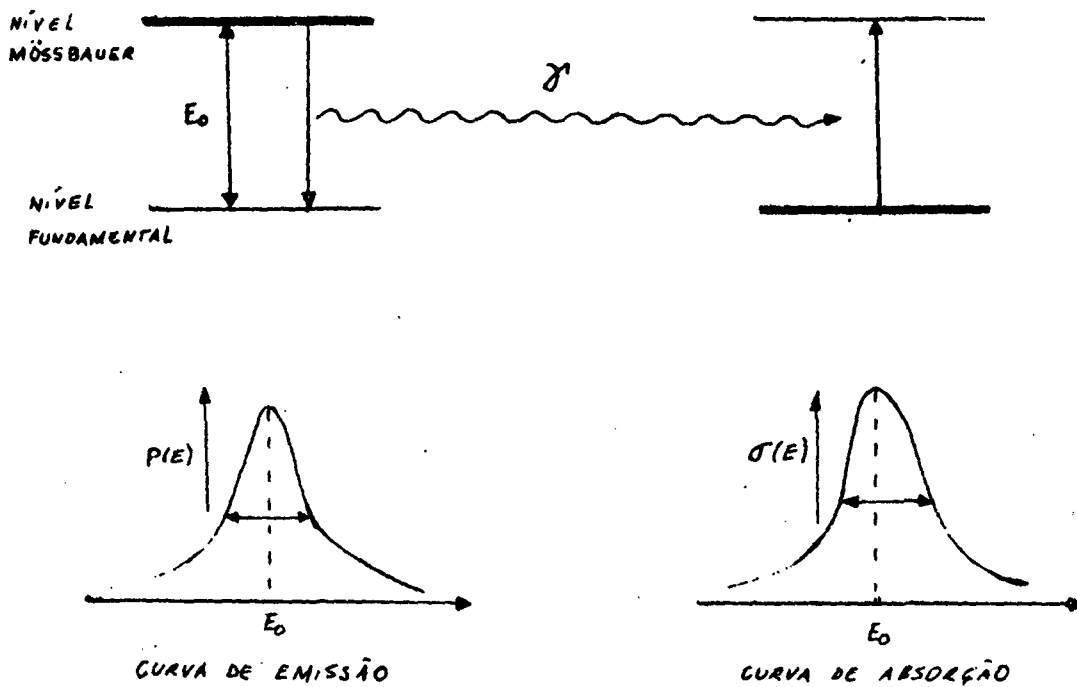


FIG. I-2

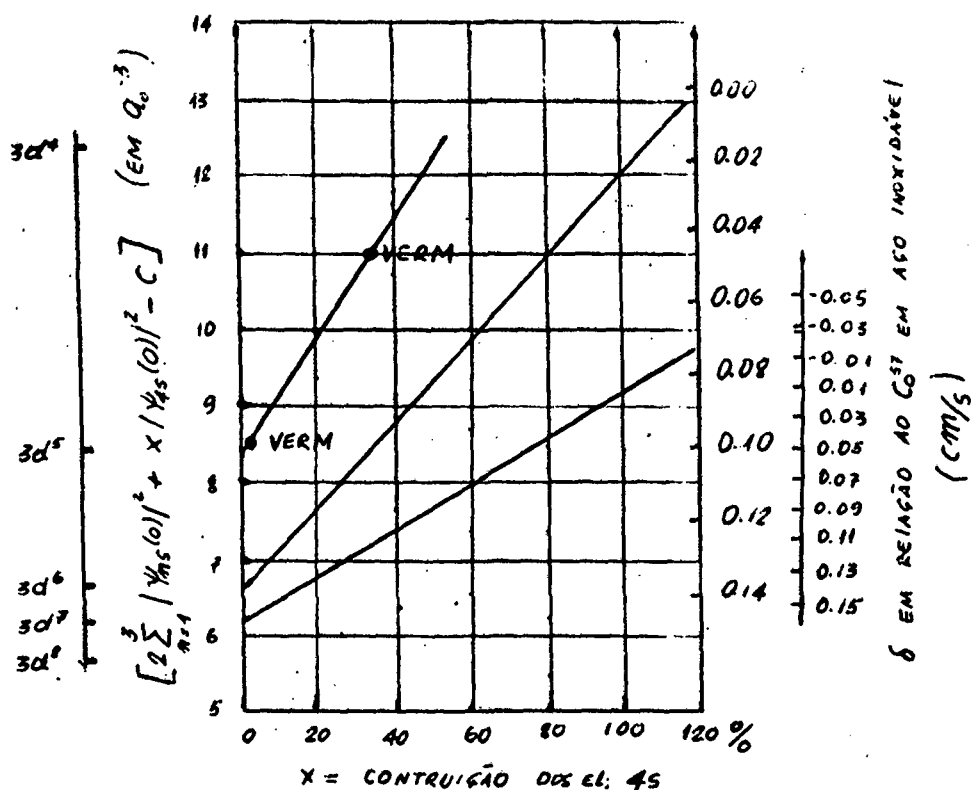


FIG. II-1: CALIBRAÇÃO DO I.S. EM TERMOS DA CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA DO Fe^{57} . REF. II-1

(a) SUPUZEMOS $q > 0$

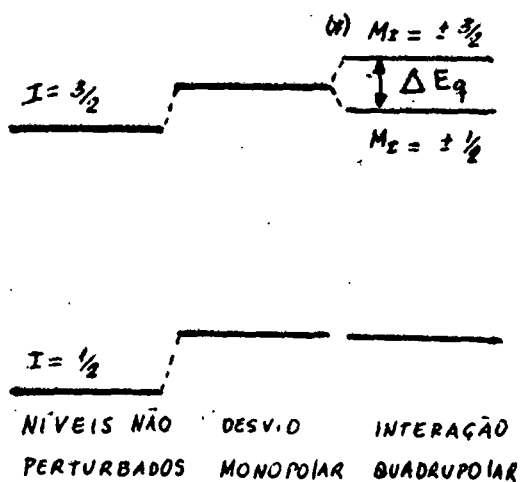


FIG. II-2: INTERAÇÕES HIPERFINAS ELETROSTÁTICAS NO Fe^{57}

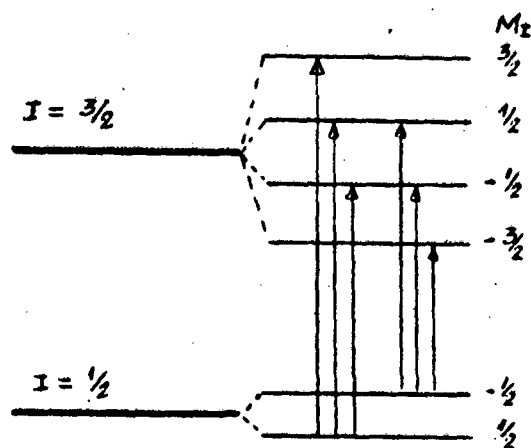
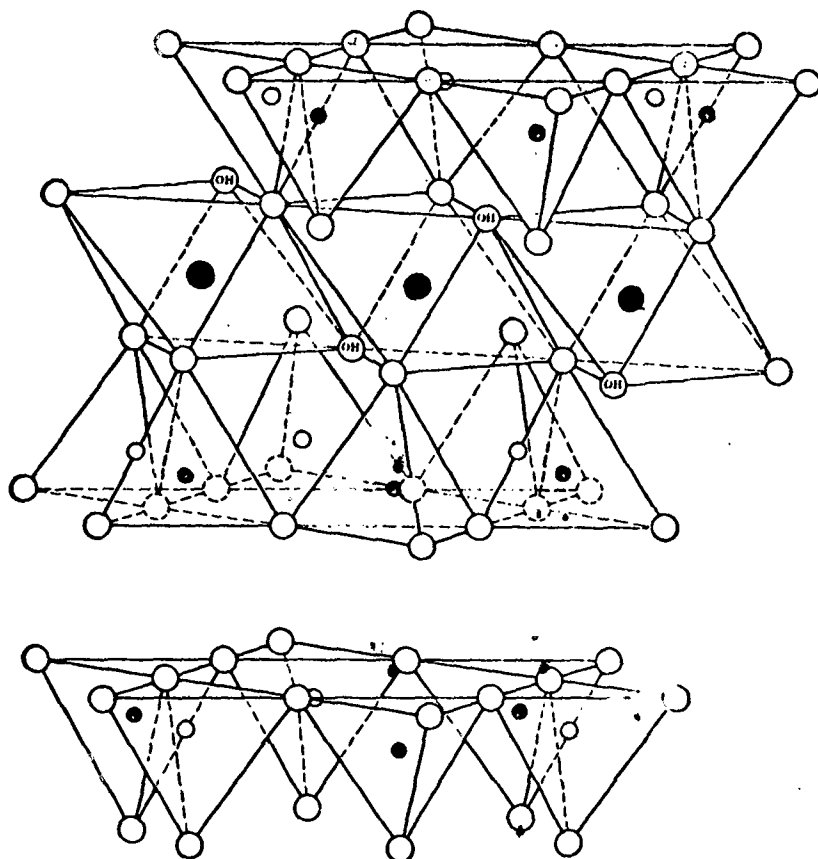
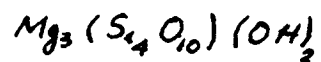


FIG. II-3: INTERAÇÕES MAGNÉTICAS NO Fe^{57}



ESTRUTURA DO TAICO

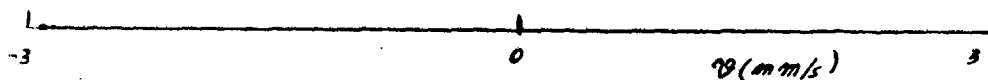


CONFORME REFERÊNCIA III-2

○	OXIGÊNIO	●	OXIDRIL
●	MAGNÉSIO	○ e ●	SILÍCIO

FIG. III-1

AMOSTRA MONO-
CRISTALINA
APÓS TRAT. TÉRMICO
A 140°C



AMOSTRA EM PO
APÓS TRATAMENTO TER-
MICO A 140°C

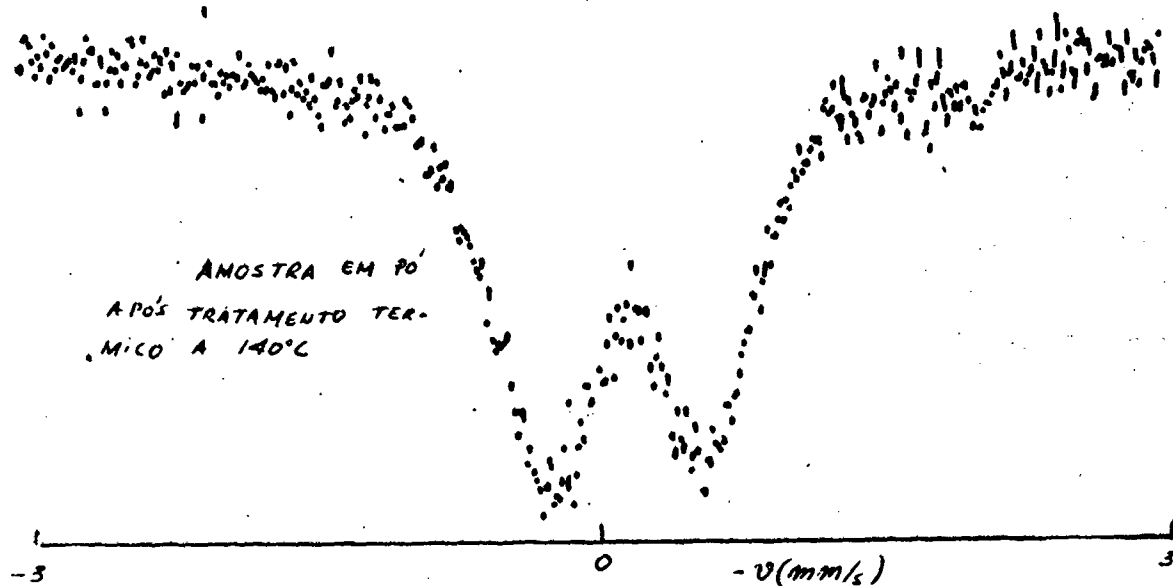


FIG. III-2 : ESPECTROS DA VERMICULITA
A TEMP. AMBIENTE. FONTE: Co^{57} EM Cu

ABSORVEDOR	δ (mm/s) ± 0.007	ΔE_q (mm/s) ± 0.007	Γ_1 (mm/s) ± 0.02	Γ_2 (mm/s) ± 0.02	$\frac{A_2}{A_1}$ ± 0.01
$F_1: \Theta = 0$	0.145	0.777	0.515	0.646	1.47
$\Theta = 60^\circ, \Phi = \pi$	0.157	0.794	0.617	0.618	0.86
$\Theta = 60^\circ, \Phi = 0$	0.157	0.816	0.649	0.645	0.90
$\Theta = 60^\circ, \Phi = \pi/2$	0.152	0.789	0.588	0.582	0.82
$\Theta = 30^\circ, \Phi = \pi$	0.152	0.803	0.605	0.618	1.05
$\Theta = 30^\circ, \Phi = 0$	0.143	0.803	0.572	0.626	1.17
$\Theta = 30^\circ, \Phi = \pi/2$	0.140	0.777	0.589	0.635	1.22
$\Theta = 30^\circ, \Phi = -\pi/2$	0.144	0.798	0.595	0.625	1.13
$\Theta = 45^\circ, \Phi = 0$	0.147	0.824	0.567	0.561	0.95
$F_2: \Theta = 0$ (APÓS TRAT. TÉRMICO A 140°C)	0.166	0.818	0.630	0.532	0.98
$\Theta = 0$ (APÓS TRAT. TÉRMICO A 200°C)	0.147	0.807	0.577	0.650	1.40
EM PO' (SEM TRAT. TÉRMICO)	0.150	0.789	0.570	0.586	0.98
EM PO' (APÓS TRAT. TÉRMICO A 140°C)	0.154	0.814	0.600	0.615	0.94
EM PO' (APÓS TRAT. TÉRMICO A 200°C)	0.146	0.899	0.658	0.697	1.03
EM PO' (SEM TRAT. TÉRM. ESPECTRO A 77°K)	0.233	0.851	0.578	0.585	0.95

TAB. III-1: PARÂMETROS DO ESPECTRO MÖSSBAUER DE AMOSTRAS DE VERMICULITA COM RESPEITO A FONTE DE Co^{57} EM CU. ÍNDICES 1 E 2 INDICAM RESPECTIVAMENTE PICOS DE MAIS ALTA E MAIS BAIXA ENERGIA.