

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

ESTUDO, POR EFEITO MÖSSBAUER, DOS QUELATOS SÓLIDOS:  
TRIS N-BENZOIL-N-FENIL-HIDROXILAMINATO DE Fe  
E TRIS 8-HIDROXIQUINOLINATO DE Fe

EWALDO MELLO DE CARVALHO

Tese apresentada à Universidade Federal  
de Minas Gerais para obtenção do grau de  
Mestre em Ciências e Técnicas Nucleares

Belo Horizonte

1971

A memória de meu irmão  
Rubens

"Mestre não é quem sempre ensina,  
mas quem de repente aprende".

JOÃO GUIMARÃES ROSA  
Grande Sertão: Veredas

## AGRADECIMENTOS

Agradeço :

ao Prof. Paul Vulliet pela orientação eficiente e dedicada ;

ao Prof. Ramayana Gazzinelli pelas sugestões e cooperação valiosa ;

a Maria Suzana, minha esposa, pela ajuda devotada em todas as fases deste trabalho ;

ao Prof. Arysio N. dos Santos que me ajudou na resolução de problemas de detecção ;

aos Professores Jacques Danon, Jêsus de Oliveira, Rui M. Machado pelas valiosas idéias ;

aos Professores Mârcio Q. Moreno e Brício T. da Silva Pereira cujo auxílio e amizade tornaram esse trabalho realizável ;

ao Prof. Francisco de Assis Magalhães Gomes, que com seu apoio, sempre nos fez sentir maiores do que somos ;

ao Prof. Milton Campos que, entre as muitas atenções, permitiu-nos a utilização de material e dependências do IPR;

aos Professores Witold Lepecki e Carlos Marcio M. Dalle, que me deram a primeira oportunidade de trabalhar em

ciência ;

ao Grupo de Química Nuclear do ICEx-UFMG pela preparação dos complexos estudados ;

ao Roberto Corrieri pela ajuda nos trabalhos de computação ;

à secretária Ana Salej Gomes pela paciência e cuidado com que datilografou este trabalho ;

aos técnicos Luiz Mário Pereira, Roberto V. Americano, José G. Marra, Robson J. Braga, Geraldo G. Pinto, pelos trabalhos realizados com padrão técnico admirável ;

às bibliotecárias Lenira L. Santos e Maria Lúcia Donnard pela colaboração na obtenção da bibliografia necessária ;

à Comissão Permanente de Tempo Integral e Dedicção Exclusiva da UFMG - COPERTIDE - que, ao me conceder a oportunidade de trabalhar em regime de tempo integral e dedicção exclusiva, proporcionou as condições indispensáveis à realização desta Tese.

## S U M Á R I O

	Página
RESUMO	
RELAÇÃO DE TABELAS	
RELAÇÃO DE FIGURAS	
<b>I - EFEITO MOSSBAUER</b>	
1. Introdução	1
2. Emissão e absorção de gamas nucleares	1
3. Fator f	6
<b>II - OBSERVAÇÃO DO EFEITO</b>	
1. Introdução	8
2. Modulação	9
3. Fonte e absorvedor	11
4. Detecção	13
5. Aplicações	16
<b>III- ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER</b>	
1. Introdução	17
2. Desvio isomérico	17
3. Interação quadrupolar	19

4. Interação magnética hiperfina	22
5. Efeito Goldanskii-Karyagin	24
6. Assimetria de linhas e relaxação magnética	25
<b>IV - EFEITOS DE RADIAÇÕES EM SÓLIDOS</b>	
1. Introdução	29
2. Interações de radiações com a matéria	29
a) Radiações eletromagnéticas	29
b) Eletrons	30
c) Neutrons Rápidos	30
d) Neutrons Térmicos	31
<b>V - ESTUDO DO BPHA E OXINATO DE Fe III</b>	
1. Introdução	32
2. Experimental	33
3. Tratamento dos dados	39
4. Resultados	40
5. Discussão e conclusões	51
<b>VI - BIBLIOGRAFIA</b>	60

## R E S U M O

O estudo de quelatos metálicos justifica-se pela sua ampla aplicação em métodos modernos de análise química. Faz-se aqui o estudo, por Efeito Mössbauer, dos quelatos: Tris N-Benzoil-N-Fenil Hidroxilaminato de Fe, ou  $(BPHA)_3Fe$ ; e Tris 8-Hidroxiquinolinato de Fe, ou  $(Ox)_3Fe$ . Verificou-se, para ambos os compostos, uma assimetria dos picos resultantes do desdobramento quadrupolar, o que foi explicado supondo-se fenômenos de relaxação eletrônica. Baseado nessa interpretação mediram-se os valores de  $\delta$ ,  $\Delta E_Q$ ,  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  para os dois compostos. Encontrou-se para o  $(Ox)_3Fe$ , à temperatura ambiente,  $\delta = (0,19 \pm 0,01)$  mm/s e  $\Delta E_Q = (0,92 \pm 0,02)$  mm/s. Para o  $(BPHA)_3Fe$   $\delta = (0,21 \pm 0,02)$  mm/s e  $\Delta E_Q = (1,07 \pm 0,04)$  mm/s. Tais parâmetros concordam com os valores esperados para o  $Fe^{3+}$  em compostos dessa natureza. Notou-se pequena variação nos parâmetros medidos à temperatura do nitrogênio líquido. Os compostos foram tratados termicamente e irradiados em reator e fonte de  $Co^{60}$ . Não se observaram influências apreciáveis da irradiação sobre os valores medidos, provavelmente, devido às pequenas doses a que foram submetidos.

## A B S T R A C T

The study of metallic chelates is justified by their wide application in modern methods of chemical analysis. The present study, using the Mössbauer effect, was made on the chelates: tri-N-benzoil-N-phenyl hydroxylamine of iron, or  $(BPHA)_3Fe$ ; and tri 8-hydroxyquinolate of iron, or  $(Ox)_3Fe$ . For both compounds there was found an asymmetry of the peaks resulting from quadrupole splitting. This asymmetry was explained by assuming electronic-relaxation phenomena. On the basis of this interpretation, measurements were made of  $\delta$ ,  $\Delta E_Q$ ,  $\Gamma_1$  and  $\Gamma_2$  for both compounds. The values found for  $(Ox)_3Fe$  at room



temperature were:  $\delta = (0,19 \pm 0,01)$  mm/s and  $\Delta E_Q = (0,92 \pm 0,02)$  mm/s. The values for  $(\text{BPHA})_3\text{Fe}$  were :  $\delta = (0,21 \pm 0,02)$  mm/s and  $\Delta E_Q = (1,07 \pm 0,04)$  mm/s. Such parameters agreed with the values expected for  $\text{Fe}^{3+}$  in compounds of this nature. Small variations were observed in parameters measured at liquid-nitrogen temperature. The compounds were annealed and irradiated in a reactor and by a  $\text{Co}^{60}$  source. No appreciable influence of radiation was observed, probably because of the small dosages to which the compounds were submitted.

### R E S U M E

L'étude des chélates métalliques est justifiée par leurs nombreuses applications dans les méthodes modernes de l'analyse chimique. Ce travail est consacré à l'étude, par effet Mössbauer, des chélates Tri-N-Benzoil-N-Phenyl-Hydroxylamine de Fe ou  $(\text{BPHA})_3\text{Fe}$  et Tri 8-Hydroxyquinoline de Fe ou  $(\text{Ox})_3\text{Fe}$ . Pour ces deux composés, on a mis en évidence une asymétrie des pics résultant du dédoublement quadripolaire. Cette asymétrie est expliquée en supposant un phénomène de relaxation électronique. A partir de cette interprétation, on a mesuré les valeurs de  $\delta, \Delta E_Q, \Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  pour les deux composés. Les valeurs obtenues à la température ambiante sont pour  $(\text{Ox})_3\text{Fe}$ :  $\delta = (0,19 \pm 0,01)$  mm/s,  $\Delta E_Q = (0,92 \pm 0,02)$  mm/s et pour  $(\text{BPHA})_3\text{Fe}$ :  $\delta = (0,21 \pm 0,02)$  mm/s et  $\Delta E_Q = (1,07 \pm 0,04)$  mm/s. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs attendues pour  $\text{Fe}^{3+}$  dans des composés de ce type. Des mesures effectuées à la température de l'azote liquide montrent de petites variations. Les composés ont été recuits et irradiés dans un réacteur et par une source de  $^{60}\text{Co}$ . Aucune influence appréciable de l'effet de l'irradiation n'a été observée dans les valeurs mesurées, par suite probablement des faibles doses auxquelles les composés ont été soumis.

## R E L A Ç Ã O   D A S   T A B E L A S

Tabela		Página
1.	Parâmetros ( $\delta, \Delta E_Q, \Gamma_1, \Gamma_2$ ) para o (Ox) <sub>3</sub> Fe - temperatura ambiente	47
2.	Parâmetros ( $\delta, \Delta E_Q, \Gamma_1, \Gamma_2$ ) para o (Ox) <sub>3</sub> Fe - temperatura de nitrogênio líquido	47
3.	Parâmetros ( $\delta, \Delta E_Q, \Gamma_1, \Gamma_2$ ) para o (BPHA) <sub>3</sub> Fe - temperatura ambiente	48
4.	Parâmetros ( $\delta, \Delta E_Q, \Gamma_1, \Gamma_2$ ) para o (BPHA) <sub>3</sub> Fe - temperatura de nitrogênio líquido	48
5.	Parâmetros ( $\epsilon_1, \epsilon_2, S_p, S_a$ ) para o (Ox) <sub>3</sub> Fe - temperatura ambiente	49
6.	Parâmetros ( $\epsilon_1, \epsilon_2, S_p, S_a$ ) para o (Ox) <sub>3</sub> Fe - temperatura de nitrogênio líquido	49
7.	Parâmetros ( $\epsilon_1, \epsilon_2, S_p, S_a$ ) para o (BPHA) <sub>3</sub> Fe - temperatura ambiente	50
8.	Parâmetros ( $\epsilon_1, \epsilon_2, S_p, S_a$ ) para o (BPHA) <sub>3</sub> Fe - temperatura de nitrogênio líquido	50

## R E L A Ç Ã O D A S F I G U R A S

Figura		Página
1.	Emissão e absorção de gamas nucleares. Efeito de recuo. Alargamento Doppler	2
2.	Geometria e colimação	10
3.	Decaimento do $\text{Co}^{57}$ para $\text{Fe}^{57}$	10
4.	Razão entre as radiações de 14,4 keV e de 6,3 keV em função da janela de Al.	15
5.	Interações hiperfinas em EM	21
6.	Estruturas: (a) $(\text{Ox})_3\text{Fe}$ ; (b) $(\text{BPHA})_3\text{Fe}$	34
7.	Esquema da montagem utilizada	36
8.	Sistema de fluxo de gás	37
9.	Fluxograma de processamento	41
10.	Espectro Mössbauer para o $(\text{Ox})_3\text{Fe}$ - temperatura ambiente	42
11.	Espectro Mössbauer para o $(\text{BPHA})_3\text{Fe}$ - temperatura ambiente	43

Figura		Página
12.	Espectro Mössbauer para o $(Ox)_3Fe$ - temperatura de nitrogênio líquido	44
13.	Espectro Mössbauer para o $(BPHA)_3Fe$ - temperatura de nitrogênio líquido	45
14.	Diagrama de desvio isomérico para o $Fe^{57}$ .	56

## I - EFEITO MÖSSBAUER

### 1 - Introdução

O Efeito Mössbauer (EM) consiste na emissão e absorção ressonante, sem recuo, de radiação gama nuclear. Esse fenômeno baseia-se no fato de que, em sólidos, uma fração da radiação gama é emitida e absorvida sem recuo individual dos núcleos ligados.

Logo após a descoberta do efeito, reconheceu-se, independentemente, e em várias partes do mundo<sup>(1)</sup>, que o mesmo apresentava grandes possibilidades de aplicações importantes. Multiplicaram-se rapidamente as pesquisas em diversas áreas da Física, Química, Biologia, Engenharia, etc..

### 2 - Emissão e absorção de gamas nucleares

Da ótica, sabemos que existe a possibilidade de excitação de um átomo de um estado fundamental  $E_g$ , para um estado excitado  $E_e$ . Isso pode ser feito usando-se luz cuja frequência,  $\nu_0$ , corresponde à transição ótica entre os dois estados acima considerados. Assim, obtêm-se a ressonância ótica, já demonstrada, no início deste século, por R.W. Wood.

Teoricamente, há muito que o análogo nuclear já era considerado plausível. Contudo, a observação do fenômeno não foi possível até recentemente. Isto, principalmente devido à dificuldade seguinte: a radiação capaz de excitar um núcleo X do estado  $E_g$  para o estado  $E_e$ , é resultante, em geral, da desexcitação de outro núcleo X', de mesma espécie, do estado  $E_e$  para o estado  $E_g$ , figura 1a; entretanto, o foton emitido não tem exatamente a energia  $E_0$ , correspondente à diferença entre os dois estados, e que é dada por

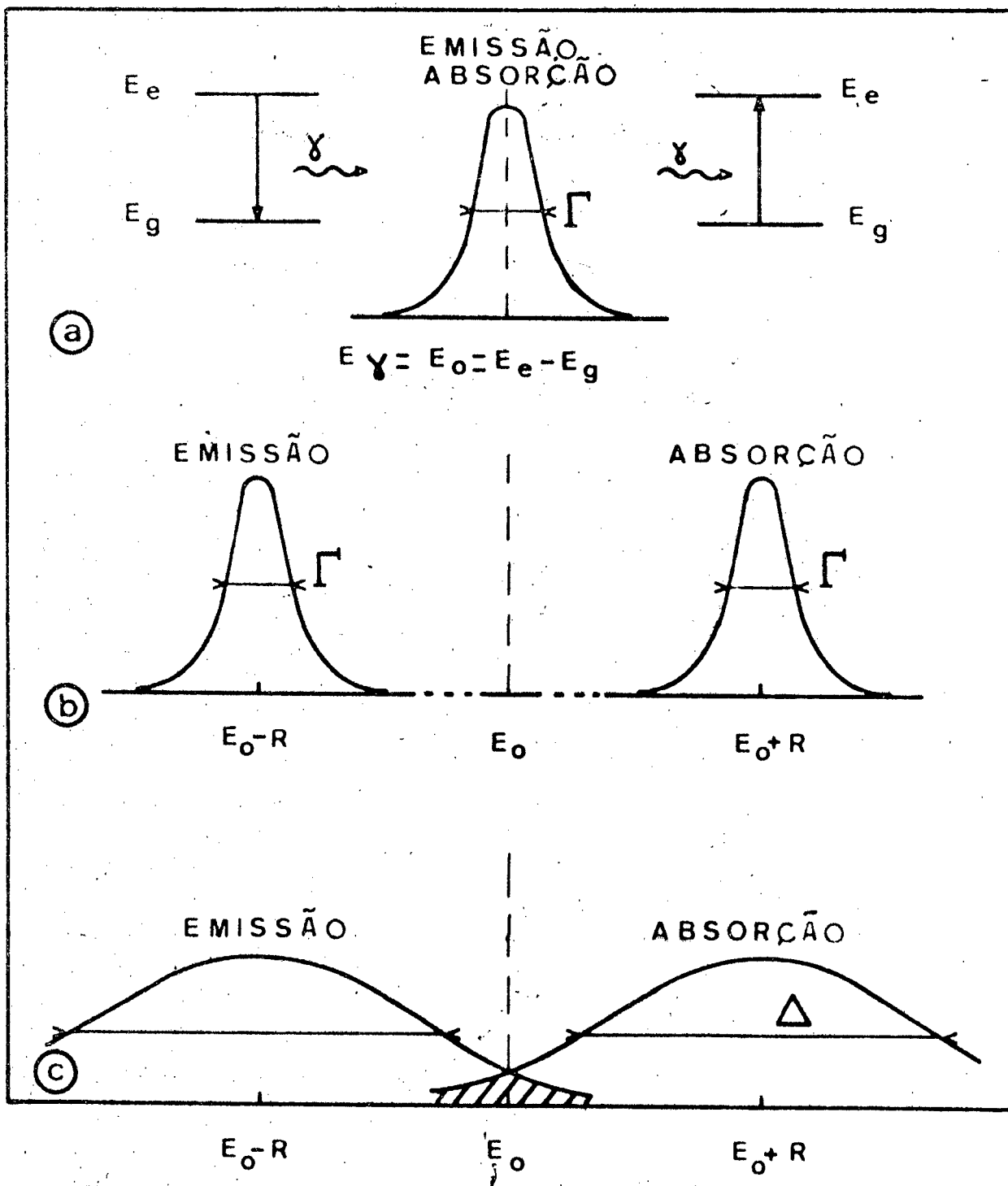


fig. 1 : Emissão e absorção de gamas nucleares.  
Efeito de recuo. Alargamento Doppler.

$$E_0 = h\nu_0 = E_2 - E_1 \quad (1)$$

onde  $h$  é a constante de Planck. A razão para  $E_0$  ser diferente da energia  $E_\gamma$ , do foton emitido, é que o núcleo recua, com energia  $R$ , em sentido oposto ao da emissão do gama, devido à conservação da quantidade de movimento.

Consideremos um núcleo livre, inicialmente em reposo. Após a emissão do gama, cujo momento é  $p_\gamma = E_\gamma/c$ , o núcleo terá um momento causado pelo recuo e que será dado por  $p_N = -p_\gamma$ . Sua energia de recuo, então será

$$R = \frac{p_\gamma^2}{2m} = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} \quad (2)$$

sendo  $m$  a massa do núcleo.

Pelo princípio de conservação da energia, tem-se

$$E_\gamma = E_0 - R = E_0 - \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} \approx E_0 - \frac{E_0^2}{2mc^2} \quad (3)$$

uma vez que  $R$  fica, aproximadamente, dentro do intervalo 0,002 a 0,05 eV.

Observar-se-á um desvio  $E_0 - R$ , em relação a  $E_0$ , na linha de emissão, devido ao recuo. Haverá, analogamente, um recuo no mecanismo de absorção, resultando em um desvio  $E_0 + R$ . Portanto, existe uma diferença total de energia igual a  $2R$  entre as linhas de emissão e absorção; figura 1b. Conclue-se que somente haverá ressonância quando  $2R < \Gamma$ , sendo  $\Gamma$  a largura das linhas, definida pelo princípio de incerteza,  $\Gamma \tau = \hbar$ , em que  $\tau$

é o tempo de vida do estado excitado.

Para o  $\text{Fe}^{57}$ , isótopo largamente utilizado em EM,  $R = 0,002$  eV e  $\Gamma = 4,655 \times 10^{-9}$  eV (11). Deduz-se daí que a superposição não ocorre entre as linhas de emissão e absorção, não havendo, pois, ressonância.

Até aqui o núcleo foi considerado inicialmente em repouso. Se este não for o caso, a energia do foton emitido sofre uma variação devido ao Efeito Doppler (ED). Essa variação será dada por

$$\Delta E_{\gamma} = E_{\gamma} \frac{V}{c} \quad (4)$$

em que  $V$  é a velocidade do núcleo. Geralmente  $V$  segue uma distribuição de Maxwell, que depende da temperatura, e consequentemente haverá um alargamento simétrico das linhas, o que é mostrado na figura 1c. Este alargamento, causado pela agitação térmica, torna a largura das linhas muito maiores do que a largura natural,  $\Gamma$ , proporcionando uma superposição que poderá levar à ressonância. Isso é mostrado pela região hachurada da figura 1c.

Consideramos, até agora, os núcleos livres. Vejamos o que acontece com núcleos rigidamente ligados em um sólido. Tomando-se o sólido como um todo e observando-se a lei de conservação da quantidade de movimento, a energia de recuo será dada por

$$R = \frac{E_{\gamma}^2}{2Mc^2} \quad (5)$$



sendo  $M$  a massa do sólido. Como  $M$ , em relação a  $m$ , é infinitamente maior, pode-se desprezar  $R$ , como foi verificado por Mössbauer<sup>(15)</sup>.

Entretanto, um núcleo não é ligado de modo perfeitamente rígido a um cristal real. O sólido, considerado como uma configuração de  $N$  corpos, possui graus de liberdade internos, que, excitados, dão lugar a estados de energia quantificados. Com efeito, segundo Planck e Einstein, a agitação térmica se traduz, nos cristais, por vibrações quantificadas correspondentes aos valores próprios de osciladores harmônicos.

Debye introduziu uma distribuição parabólica do número de vibrações de frequência  $\omega_s$  :

$$N(\omega_s) = \text{cte} \cdot \omega_s^2 \quad (6)$$

Este espectro apresenta um corte para o valor máximo  $\omega_{\text{max}}$ . A energia,  $h\omega_{\text{max}}$ , relativa a este máximo, corresponde a uma temperatura  $\theta$  definida por :

$$h \omega_{\text{max}} = k \theta \quad (7)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann. A temperatura de Debye traduz a maior, ou menor coesão da rede cristalina. Ela é elevada para sólidos de grande dureza ( $1800^\circ\text{K}$  para o diamante) e diminui bastante para corpos macios ( $180^\circ\text{K}$  para o estanho).

Os níveis de energia do cristal podem ser representados por níveis muito próximos em um poço parabólico. A baixas temperaturas, apenas os níveis mais inferiores são ocupados. As

transições entre dois estados quânticos, de energia diferente, efetuam-se por vibrações, ou emissões de quantos de vibrações: os fonons.

Qualitativamente, compreende-se que quanto mais baixa a temperatura da amostra em estudo - em relação à temperatura de Debye - menor será a quantidade de movimento comunicada à rede. Resulta que as transições entre os estados quânticos de vibração que deveriam ocorrer para estados de frequências mais baixas, podem não se efetuar, pois estes estados, menos numerosos, têm a possibilidade de estarem todos ocupados. Nestas condições, o recuo dos núcleos, no sólido, torna-se pouco provável para uma fração,  $f$ , dos eventos. A quantidade de movimento será, então, comunicada à rede em conjunto, a qual recua como um todo, sem variar seu estado de vibração. Desse modo, a energia de recuo subtraída de  $E_0$  é, como vimos, desprezível. Nesta fração  $f$  de casos, em que não ocorre o recuo do núcleo, uma proporção  $f$  de fons emitidos corresponderá a uma linha, que :

1. será centrada em  $E_0$ ;
2. terá uma largura próxima da natural.

Assim, Mössbauer<sup>(15)</sup> mostrou que a ressonância nuclear torna-se realizável, porque as linhas de emissão e absorção têm a possibilidade de se superporem.

### 3 - Fator f

A fração  $f$ , correspondente aos processos de zero-fonon, ou às transições nucleares sem recuo, é chamada de fator de Lamb-Mössbauer. Esse coeficiente nos dá a fração de eventos que acontecem sem excitação da rede cristalina.

O EM ocorrerá proporcionalmente ao produto  $f_f f_a$ ,

onde  $f_f$  e  $f_a$  são, respectivamente, as frações sem recuo da fonte e do absorvedor.

A expressão para  $f$ , usando uma aproximação harmônica, é dada por

$$f = \exp \left[ - \frac{4 \pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2} \right] = \exp \left[ - k^2 \langle x^2 \rangle \right] \quad (8)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação gama,  $k = 2\pi/\lambda = E/\hbar c$  e  $\langle x^2 \rangle$  é a componente da amplitude vibracional quadrática média, do núcleo emissor, na direção do gama. Note-se que, a fim de obter-se um valor de  $f$  próximo de 1, deve-se ter  $k^2 \langle x^2 \rangle \ll 1$  (1). Ora, isso equivale dizer que o deslocamento quadrático médio do núcleo deverá ser pequeno em relação ao comprimento de onda da radiação gama emitida, havendo pois uma dependência entre  $f$  e a temperatura  $T$ .

Pode-se ver, facilmente, a analogia existente entre o fator  $f$ , definido acima, e o fator de Debye, relativo ao espalhamento elástico de raios X, e neutrons lentos (17), por cristais.

Para um cristal perfeitamente rígido teríamos  $f=1$ . Contudo, mesmo à temperatura de  $0^0\text{K}$ , e para o caso de cristais reais,  $f < 1$ , pois sempre existirá movimento dos átomos, havendo, portanto, a possibilidade de excitação de fonons.

Se se usar a aproximação de Debye, tem-se a seguinte expressão para  $f$  :

$$f = \exp \left[ - \frac{R}{k \theta_D} \left( \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right) \right] ; T \ll \theta_D \quad (9)$$

onde  $\theta_D$  é a temperatura de Debye do cristal, e R a energia de recuo do núcleo.

Analisando-se a equação (9), conclue-se que :

1. A fração Mössbauer cresce quando a temperatura diminui - isto foi o que Mössbauer verificou em seu trabalho com o  $\text{Ir}^{191}$  (15);
2. Quanto mais alta a temperatura de Debye,  $\theta_D$ , do sólido, maior será o valor de f ;
3. O EM é limitado a emissões cujas energias são relativamente baixas, o que equivale a R pequeno.

## II - OBSERVAÇÃO DO EFEITO:

### 1 - Introdução

Para observar-se o EM necessita-se essencialmente dos equipamentos usados em espectroscopia gama e um sistema de controle do movimento da fonte (ou absorvedor). Frequentemente as experiências realizadas usam a geometria de transmissão e requerem uma fonte radioativa, um absorvedor e um detetor de radiação gama. Ver esquema na figura 2.

Deve-se dar especial atenção à preparação da fonte e do absorvedor, uma vez que as propriedades físicas e químicas das imediações do núcleo Mössbauer são fatores importantes na experiência.

Os detetores de radiações mais usados são :

1. proporcional ;

2. cintilador ;

3. semicondutor (estado sólido ).

Os contadores proporcionais, são os mais convenientes para baixas energias, pois, embora não tenham uma eficiência tão boa como os cintiladores, tem uma resolução muito maior - sua relação sinal-ruído é alta.

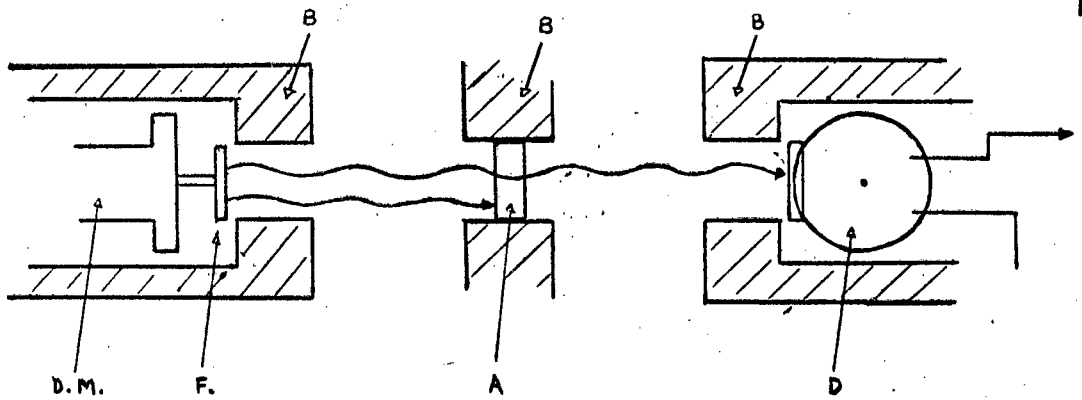
## 2 - Modulação

Da necessidade de se colocar o foton emitido em ressonância com qualquer uma das transições possíveis no absorvedor, surge um problema instrumental bem complexo : a modulação da energia dos gamas emitidos pela fonte.

A melhor técnica de modulação baseia-se no ED. Consiste em mover-se a fonte em relação ao absorvedor e observar-se a variação da seção de choque com a velocidade relativa. Considera-se a velocidade como positiva quando absorvedor e fonte se aproximam, e negativa, quando se afastam. Obtém-se o mesmo efeito movendo-se a fonte, ou o absorvedor. Nesta técnica, o elemento essencial é um movimento com velocidade precisamente controlada. Note-se que a ênfase deve ser dada no controle da velocidade e não no deslocamento, já que o desvio em energia é linear com a velocidade. Procura-se obter, então, uma escala linear de energia e um espectro, que na ausência de absorção, seja horizontal.

Supondo-se  $E_\gamma$  a energia do gama emitido, e desprezando-se termos relativísticos, tem-se

$$E \approx E_\gamma \left( 1 + \frac{v}{c} \right) \quad (10)$$



D.M.: dispositivo mecânico  
 B : blindagem

F : fonte  
 A : absorvedor  
 D : detetor

fig. 2 : Geometria e colimação.

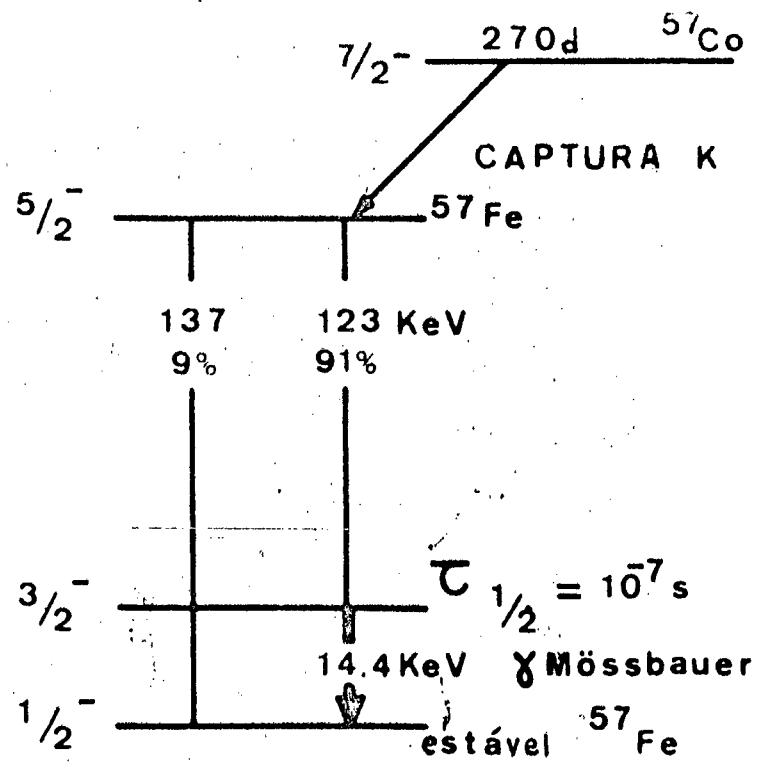


fig. 3 : Decaimento do  $\text{Co}^{57}$  para  $\text{Fe}^{57}$ .

onde  $v$  é a velocidade relativa e  $c$  é a velocidade da luz.

Em resumo, usando-se o princípio acima descrito, obtêm-se curvas de intensidade de transmissão em função da velocidade relativa. Essas curvas, ou espectros Mössbauer, nos dão informações sobre os núcleos e átomos estudados, bem como as vizinhanças dos mesmos.

Atualmente usam-se sistemas em que a velocidade é controlada eletromecanicamente por meio de realimentação. O sistema pode ser de velocidade, ou de aceleração constante. Usando-se sistema de aceleração constante (movimento parabólico), o mecanismo é o de varredura repetida em todo o intervalo escolhido de velocidades, isto é, a velocidade varia do valor mínimo ao máximo, em um tempo muito pequeno,  $\sim 10^{-2}$  s. A informação - contagens - é instantaneamente armazenada em um analisador multicanal, trabalhando em "multi-scaler". O avanço de endereço dos canais do analisador é sincronizado com o movimento do modulador de velocidade. Deste modo, cada canal acumula as contagens correspondentes a um pequeno intervalo de velocidades. Repete-se a varredura, automaticamente, até se obter um espectro bem definido.

Os dispositivos que proporcionam a modulação de energia dos gamas, e que permitem o exame de regiões do espectro correspondentes às transições possíveis do absorvedor, são chamados de Espectrômetros Mössbauer.

### 3 - Fonte e absorvedor

Deve-se dar atenção especial à preparação de fontes e absorvedores para uso em EM. Se estamos interessados no estudo do absorvedor - como é o nosso caso - é desejável uma fonte que seja mecanicamente rígida; não tenha desdobramento quadrupolar

elétrico ; não apresente desdobramento dipolar magnético; tenha uma temperatura de Debye alta ; não contenha isótopos capazes de apresentar EM; apresente uma única linha de emissão e cuja largura seja próxima da largura natural relacionada com a vida média do nível. Ainda, a fonte deverá ter uma espessura mínima possível, evitando-se, assim, a auto-absorção e alargamento de linha.

Hã várias técnicas de preparação de fontes. Pode-se fazê-la diretamente com um material radioativo. Se se usa um composto, pode-se irradiá-lo. Havendo defeitos na estrutura cristalina recoze-se o material após a irradiação. Frequentemente deposita-se a substância ativa sobre uma matriz metálica e em seguida faz-se a difusão por aquecimento. Os materiais usualmente escolhidos para matrizes de fontes de  $\text{Co}^{57}$  são : aço inoxidável, Cu, Pd, Pt, Cr, Au. Verificou-se que as melhores são Pd e Cu. O aço alarga muito as linhas; o Cr é magnético ; o Pt e Au apresentam raios X acentuados na região de 14 keV. O esquema de desintegração do  $\text{Co}^{57}$ , indicando a transição Mössbauer de 14,4 keV está na figura 3. O  $\text{Co}^{57}$ , com meia-vida de cerca de 270 dias, transforma-se, por captura K, em  $\text{Fe}^{57}$  no estado de spin 5/2. Somente se utiliza a transição de 14,4 keV em EM.

Os absorvedores podem ser monocristais e policristais. No caso de ser policristalino, o material do absorvedor deve ser reduzido a pó bem fino. Em seguida, pode-se formar pastilhas por compressão ou preparar o absorvedor fazendo uma mistura do pó com uma cola plástica que não interfira na experiência. Hã inúmeras outras técnicas disponíveis.

Quando o absorvedor desejado é um monocristal, pode-se clivá-lo, serrar, lixar, etc.; dependendo, em cada caso, das condições técnicas disponíveis e do material usado. Ainda, necessita-se de uma boa cristalização para obter-se um mesmo campo in



terno para todos os núcleos do mesmo. Se assim não for, as interações hiperfinas serão diferentes para cada núcleo.

Contudo, seja mono, ou policristal, o absorvedor deve ser de pequena espessura a fim de se evitar efeitos como reabsorção e espalhamento múltiplo, os quais contribuem para o alargamento das linhas (3). Quando as fontes e absorvedores não estão, pelo menos razoavelmente, dentro das especificações acima estipuladas, obtêm-se espectros cujas linhas fogem demasiadamente dos valores esperados teoricamente.

As linhas teóricas, de emissão e absorção, de um núcleo, devem ter forma lorentziana. Contudo, as linhas obtidas experimentalmente têm formas que estão entre lorentzianas e gaussianas. As larguras - de - linhas experimentais são sempre maiores que a largura natural. Além disso, no espectro de absorção observado por transmissão, a largura de linha corresponde à soma das larguras das linhas de emissão e absorção.

#### 4 - Deteção

Um detetor, para Espectroscopia Mössbauer em  $Fe^{57}$ , deve ser capaz de resolver o gama de 14,4 keV e raio-X de 6,3 keV. Deverá ser, também, tão insensível quanto possível aos gamas de 122 keV e 136 keV do espectro do  $Co^{57}$ . Devido à baixa energia do gama de interesse em EM - 14,4 keV - torna-se ideal o uso de contador proporcional nesses tipos de medidas.

Depois de verificações exaustivas (16) sobre o uso do melhor gás, e do melhor sistema, para esses contadores, chegou-se à conclusão que :

- a) o melhor sistema é o contador de fluxo contínuo, o qual apresenta diversas vantagens sobre o sistema selado ;

b) a melhor mistura gasosa é representada por 90% de argônio e 10% de metano.

Entre as vantagens verificadas, podemos citar: a vida do detector, quando se usa fontes com atividades menores do que 5mCi, aumenta várias vezes; a relação sinal-ruído é melhorada, uma vez que o gás argônio-metano (argometa) é praticamente insensível a radiações cujas energias são mais altas do que 14,4 keV; apresentação de alto ganho a 2000 V.

Verificou-se que a relação sinal-ruído para o contador proporcional de fluxo de gás, usando a mesma geometria e sistema de detecção, é aproximadamente três vezes melhor do que a mesma relação para o detector selado de Xe-CH<sub>4</sub>.

A eficiência relativa dos dois gases acima citados é estudada por DeVoe<sup>(16)</sup>. A eficiência do detector de fluxo é 20% da eficiência do detector de Xe-CH<sub>4</sub> na energia de 14,4 keV. A menor eficiência é causada pelo fato de o argônio ser menos denso do que o xenônio. Essa eficiência menor pode ser compensada melhorando-se a geometria do detector de fluxo.

Devido à intensidade dos raios X de 6,3 keV da fonte, e porque ambos os contadores têm maior eficiência para os raios X do que para os gamas, é aconselhável usar-se filtros de alumínio para diminuir o tempo morto do detector, resultante dos raios X. A própria janela do detector poderá, se for tomado o cuidado de calcular sua espessura adequadamente, funcionar como filtro. O contador de fluxo, mesmo quando colocado muito próximo da fonte, continua a fornecer um espectro com alta razão sinal-ruído.

Na avaliação da espessura do filtro, ou da janela, pode-se usar o gráfico da figura 4, citado por DeVoe<sup>(16)</sup>, o qual fornece as intensidades relativas do gama de 14,4 keV e do raio

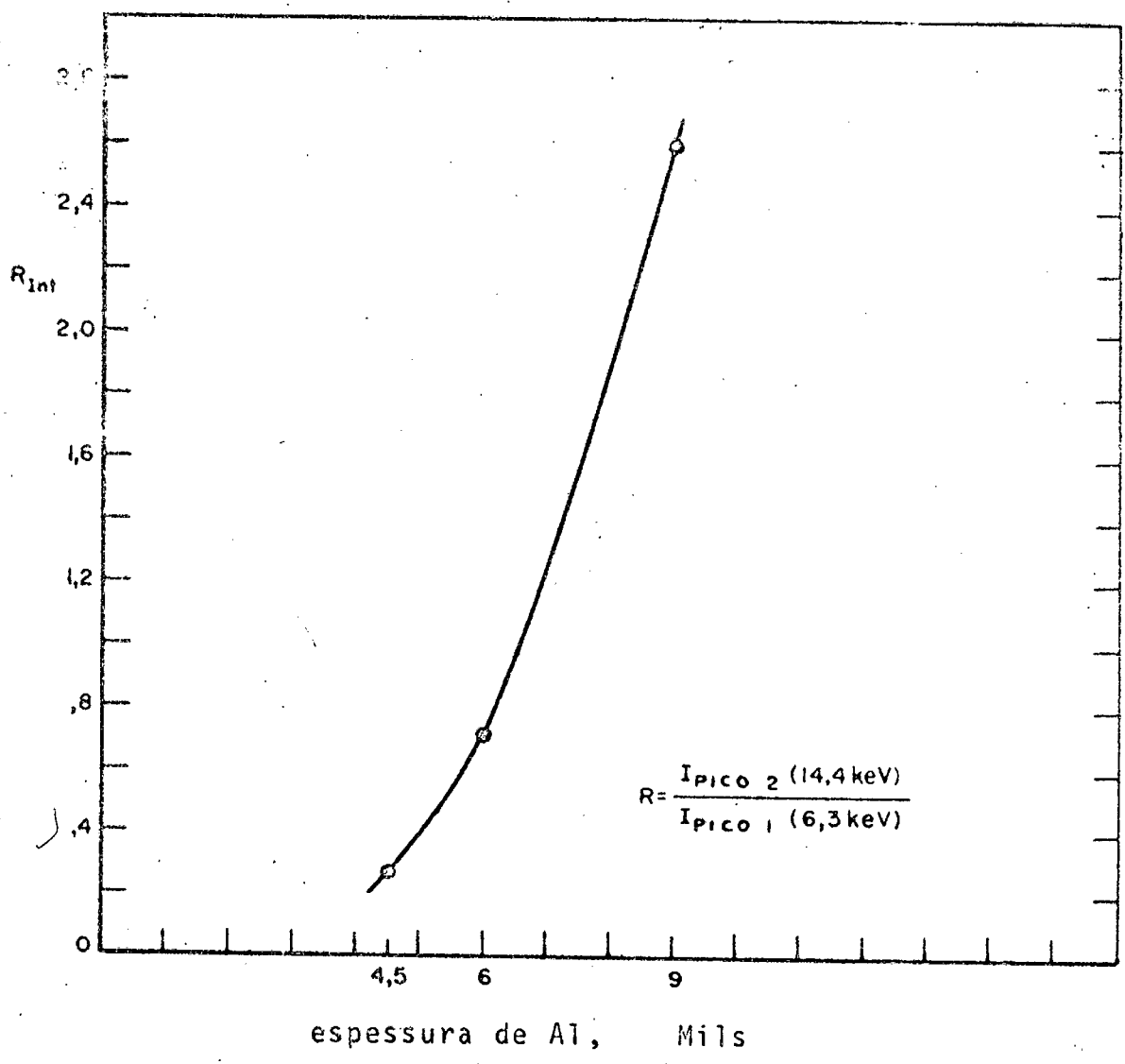


fig. 4 : Razão entre as radiações de 14,4 keV e de 6,3 keV em função da espessura da janela de Al .

X de 6,3 keV em função da espessura do filtro de alumínio.

## 5 - Aplicações

Entre outras características importantes, o EM apresenta uma grande largura fracionária, isto é, a razão entre largura-de-linha e a energia do gama,  $\Gamma/E$  - por exemplo, para o  $Fe^{57}$ , tal parâmetro é de 3 partes em  $10^{13}$ . Este fato, em pouco tempo, possibilitou sua aplicação em setores em que havia impossibilidade de estudo por meio de técnicas convencionais. Além disso o EM passou a ser utilizado como técnica alternativa em áreas já bem conhecidas por outros meios. Algumas aplicações mais relevantes são dadas abaixo (5).

Estudos de difusão : se estudamos átomos que estão se difundindo através de matriz sólida, ou líquida de alta viscosidade, notamos perturbações no espectro Mössbauer, as quais são resultantes do movimento de difusão dos átomos. Isso nos fornece informações sobre o processo de difusão.

Vibrações cristalinas : ao determinarmos a fração  $f$ , obtemos informações sobre as vibrações da rede cristalina. Viu-se que  $f$  nos dá a medida de  $\langle x^2 \rangle$  em função da temperatura.

Outras aplicações são : efeitos de superfície; estudos sobre a relação de incerteza entre energia e tempo, etc.. Contudo, as aplicações mais frequentes são obtidas através de estudo das interações hiperfinas, as quais nos dão informações sobre Física do núcleo, campos internos, ligações químicas, variações de valência, e muitas outras.

Vejamos, agora, quais os fenômenos físicos, que nos permitem obter essas informações.

### III - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

#### 1 - Introdução

Como já foi discutido, no EM as absorções ressonantes são extremamente sensíveis a variações de energia das radiações gama. Mostrou-se, acima, que isso pode ser compreendido, levando-se em conta que as transições nucleares dos isótopos Mössbauer típicos, dão origem a linhas com larguras diminutas, as quais são da ordem de grandeza das energias características das interações entre o núcleo e os elementos de sua vizinhança. Ver-se-á que tais interações desempenham papel fundamental no EM, no qual elas se manifestam de modo acentuado.

A Espectroscopia Mössbauer é realizada com gamas de baixa energia, que ficam aproximadamente dentro do intervalo de 6 a 200 keV.

As principais interações estudadas são : a) desvio isomérico; b) interação quadrupolar; c) interação hiperfina magnética .

#### 2 - Desvio isomérico

Pode-se calcular, classicamente, a energia de interação eletrostática entre o núcleo e os eletrons de sua vizinhança. Considere-se um núcleo puntiforme hipotético e uma esfera, de raio R, uniformemente carregada. Suponha-se, ainda, que a densidade de carga eletrônica,  $\rho$ , seja a mesma em ambos os casos. Para o núcleo puntiforme o potencial eletrostático é dado por  $Ze/r$  e para o núcleo de raio R tem-se

$$(Ze/R) \left[ (3/2) - r^2/2R^2 \right] \text{ para } r \leq R \text{ e } Ze/r \text{ para } r \geq R.$$

A diferença de energia é dada por

$$\begin{aligned} \Delta E &= \int_0^{\infty} \rho (V - V_p) 4\pi r^2 dr = \\ &= \frac{4\pi \rho Z e}{R} \int_0^R \left( \frac{3}{2} - \frac{r^3}{2R^2} - \frac{R}{r} \right) r^2 dr \quad (11) \end{aligned}$$

Calculando-se a integral e fazendo-se  $\rho = -e|\psi(0)|^2$ , onde  $\psi(0)$  é a função de onda dos eletrons  $s$  no núcleo, vem

$$\Delta E = \frac{2\pi}{5} Z e^2 |\psi(0)|^2 R^2 \quad (12)$$

Levando-se em conta que o núcleo não possui o mesmo raio no estado fundamental e excitado, tem-se

$$\Delta E_e - \Delta E_g = \frac{2\pi}{5} Z e^2 |\psi(0)|^2 (R_e^2 - R_g^2) \quad (13)$$

onde os índices  $e$  e  $g$ , referem-se respectivamente aos estados excitado e fundamental. Geralmente há uma diferença de densidade de eletrons  $s$  quando se considera a fonte, ou o absorvedor. Assim, cada nível excitado e fundamental, tanto da fonte como do absorvedor, é deslocado, por uma alteração na densidade dos eletrons  $s$ , sem levantar a degenerescência (fig. 5a). A transição  $E_0$  torna-se  $E_S$  na fonte e  $E_A$  no absorvedor. Deste modo, o desvio isomérico será

$$\delta = E_A - E_S \quad (14)$$

$$\delta = \frac{2\pi}{5} Z e^2 [ |\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2 ] (R_e^2 - R_g^2) \quad (15)$$

em que os índices A e S referem-se, respectivamente, ao absorvedor e à fonte. Fazendo-se  $\Delta R = R_e - R_g$ , vem

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 \left( \frac{\Delta R}{R} \right) [ |\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2 ] \quad (16)$$

Experimentalmente, a posição da ressonância não aparece em  $E_0$ , mas em  $E_0 + \delta$ , como se vê na figura 5a.

Tomam-se diferentes absorvedores e medem-se os desvios isoméricos. Comparando-se os resultados obtidos obtêm-se informações sobre a densidade de elétrons  $s$  no núcleo.

Analisando-se os termos da equação (16) nota-se que, o desvio isomérico resulta essencialmente de dois fatores. O primeiro constitui-se de parâmetros nucleares - particularmente a diferença entre os raios do estado excitado e fundamental. O segundo, contém parâmetro basicamente atômico, ou químico (uma vez que é afetado pelo estado de valência do átomo) - a densidade de carga eletrônica no núcleo.

### 3 - Interação quadrupolar

Em um cálculo mais rigoroso, em que não se usam as hipóteses simplificadoras de o núcleo ser uma esfera e a densidade de carga uniforme, tem-se de levar em conta outros efeitos que são, de fato, revelados por termos de ordem superior do desenvolvimento em multipolo, da interação eletrostática do núcleo com o campo eletrônico e cristalino. Sabe-se que o núcleo tem um momento quadrupolar  $Q$ . Se o mesmo se acha em um gradien-

te de campo (GC), então, haverá um acoplamento Q e GC. Isto levanta parcialmente a degenerescência  $(2I + 1)$  dos níveis.

As contribuições para o GC no núcleo têm as três origens seguintes<sup>(3)</sup>:

a) cargas externas ao átomo; exemplo: as cargas iônicas da rede produzem um GC em um dado sítio atômico;

b) eletrons pertencentes ao átomo; exemplo, nos íons de transição as camadas internas d ou f não estão completas, causando um GC no núcleo;

c) polarização das camadas internas do átomo: as camadas internas completas têm simetria esférica e normalmente não contribuem para o GC. Entretanto, cargas externas ao átomo e seus próprios eletrons desemparelhados podem polarizar as camadas internas citadas que, então, contribuirão para o GC no núcleo.

A Hamiltoniana que expressa a interação entre Q, e o gradiente de campo elétrico é dada por

$$H_a = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[ 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (17)$$

onde q é o gradiente de campo elétrico, Q é o momento de quadrupolo,  $I_+$  e  $I_-$  são respectivamente, os operadores elevador e abaixador. Ainda,

$$e q = V_{zz} \quad (18)$$

e  $\eta$  é o parâmetro de assimetria, definido por

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



ORIGEM	ELECTROSTÁTICA		MAGNÉTICA
	Ⓐ DESVIO ISOMÉRICO $\delta$	Ⓑ ACÓPLAMENTO QUADRUPOLOAR $\mathcal{H}_q$	Ⓒ INTERAÇÃO MAGNÉTICA ZEEMAN $\mathcal{H}_M$
GRANDEZA NUCLEAR	$(R^2)$	$Q$	$\mu_N$
GRANDEZA ATÔMICA	$ \psi(0) ^2$	$\eta = 0$ GCE	$H_{eff}$
NÍVEIS DE ENERGIA E TRANSIÇÕES.			
ESPECTRO MÖSSBAUER TÍPICO			
<b>ELECTROSTÁTICA + MAGNÉTICA</b>			
Ⓐ $\delta, \mathcal{H}_q \ll \mathcal{H}_M$		Ⓑ $\delta, \mathcal{H}_q \gg \mathcal{H}_M$	

fig. 5 : Interações hiperfinas em EM -

Podem-se escolher as componentes de modo que  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ , o que resulta em  $0 \leq \eta \leq 1$ . Os valores próprios da equação (17) são

$$E_{\eta} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3 m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (20)$$

onde  $m_I$  é o número quântico magnético, com os valores  $I, I-1, \dots, -I$ .

Se o GC apresenta uma simetria axial ( $\eta = 0$ ), a equação (20) será mais simples, ou

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3 m_I^2 - I(I+1)] \quad (21)$$

Como, na expressão acima  $m_I$  entra ao quadrado, os estados  $\pm m_I$  permanecem degenerados. O nível de  $I = 3/2$  então desdobra-se em 2 subníveis  $m_I = \pm 3/2$  e  $m_I = \pm 1/2$ . Ao invés de uma linha, ( $I = 3/2 \rightarrow I = 1/2$ ), observa-se um dubleto, figura 5b.

#### 4 - Interação hiperfina magnética

O fato de um campo magnético agir sobre o momento magnético nuclear origina o que se chama de interação magnética hiperfina. Frequentemente o campo magnético, interno ou externo, aplicado ao núcleo, é capaz de desdobrar os níveis nucleares suficientemente, de modo a serem observáveis em EM, ou seja, a interação é capaz de levantar completamente a degenerescência  $(2I + 1)$  dos níveis nucleares.

A Hamiltoniana que exprime a interação do momento magnético nuclear com um campo magnético é dada por

$$H_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g \mu_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (22) \quad 23$$

em que  $\vec{\mu}$  é o momento magnético nuclear,  $\vec{H}$  o campo magnético,  $\mu_N$  é o magneton nuclear,  $g$  a razão giromagnética, ou fator  $g$ , do núcleo cujo spin é  $\vec{I}$ .

Os valores próprios correspondentes serão dados por

$$E_M = -g \mu_N H m_I \quad (23)$$

onde  $m_I = I, I-1, \dots, -I$ . De acordo com a equação (23) acima, há  $(2I + 1)$  níveis igualmente espaçados. O desdobramento entre níveis adjacentes é dado por  $g \mu_N H$  e o desdobramento entre os níveis mais baixo e mais elevado é  $2 g \mu_N H I$ .

Também neste caso pode-se distinguir entre parâmetros atômicos e nucleares. O termo nuclear é dado pelo momento magnético nuclear,  $\mu_N$ . O termo atômico é dado pelo campo magnético. As regras de seleção para as transições são  $m_I = 0, \pm 1$ . Apresentamos, na figura 5c, as transições possíveis. Neste caso não se levou em conta outras interações hiperfinas.

Costuma se chamar de campo interno ao campo magnético efetivo que age sobre o núcleo e cuja origem se deve aos elétrons do próprio átomo<sup>(3)</sup>. As contribuições principais para esse campo são :

a) a interação de contato de Fermi, que consiste no acoplamento direto entre o núcleo e os elétrons desemparelhados ;

b) a contribuição do momento magnético orbital;

c) a interação dipolar com o spin eletrônico.

Dependendo da configuração eletrônica do átomo, há verã maior ou menor contribuição relativa dos termos acima relacionados.

Em muitos casos coexistem em um núcleo as interações quadrupolar e magnética, como são ilustrados nas figuras 5d e 5e. Quando isso acontece, torna-se difícil a interpretação do espectro Mössbauer, mormente nas situações em que a direção de  $\vec{H}$  não é a mesma do eixo Oz do gradiente de campo.

### 5 - Efeito Goldanskii-Karyagin

Em estudos de amostras policristalinas foram observadas, no espectro Mössbauer, intensidades diferentes para as duas componentes do desdobramento quadrupolar. Essa assimetria foi verificada em estudos realizados por V.I. Goldanskii e outros.

O efeito é interpretado considerando-se a fração Mössbauer,  $f$ , como anisotrópica. Isso acontecerá quando  $\langle x^2 \rangle$  depender da direção relativa do eixo principal de simetria. Conclue-se, então, por essa interpretação, que um aumento de temperatura provocará uma maior assimetria dos picos.

Assim, no  $\text{Fe}^{57}$ , as intensidades das duas transições serão dadas por :

TRANSIÇÃO	DEPENDÊNCIA ANGULAR
$\frac{+}{-} \frac{3}{2} \rightarrow \frac{+}{-} \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2} (1 + \cos^2 \theta) f(\theta)$
$\frac{+}{-} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{+}{-} \frac{1}{2}$	$(1 + \frac{3}{2} \sin^2 \theta) f(\theta)$

(24)

onde  $\theta$  é o ângulo entre o eixo de simetria do gradiente de campo e a direção da radiação gama.

Consequentemente, observam-se picos com diferentes intensidades, ainda que a amostra seja policristalina.

## 6 - Assimetria de linhas e relaxação magnética

Como foi visto anteriormente, Goldanskii propôs uma explicação para a assimetria de linhas quadrupolares, em espectros Mössbauer de amostras policristalinas. Tal explicação prevê um aumento da assimetria com o aumento de temperatura.

Pode-se mostrar<sup>(12)</sup> que essas assimetrias podem, também, surgir como resultado de campos elétricos e magnéticos flutuantes, os quais são produzidos pela relaxação de íons paramagnéticos, ou pela flutuação na vizinhança que circunda o núcleo. Estes fenômenos podem resultar em variadas dependências, com a temperatura, das assimetrias observadas nas linhas quadrupolares; incluindo um comportamento oposto ao esperado pelo efeito Goldanskii.

Já foram estudados, detalhadamente, os efeitos de campos flutuantes em teoria de ressonância magnética nuclear. Pode-se, assim, modificar ligeiramente os resultados e aplicá-los ao EM.

Suponhamos um núcleo de  $\text{Fe}^{57}$  em um gradiente de campo elétrico fixo, segundo o eixo  $z$ , e que tem origem em cargas distantes. Para o caso de amostra policristalina, e para um fator  $f$  isotrópico, as duas linhas quadrupolares deveriam ter mesma largura e intensidade de absorção. Entretanto, este não é sempre o caso, observando-se assimetrias acentuadas, e larguras de linhas diferentes das ocasionadas pelos efeitos descritos anteriormente. Essas assimetrias não poderiam ser interpretadas somente com base no modelo proposto por Goldanskii.

Suponha-se a existência de efeito de relaxação paramagnética. Imagine-se, para simplificar, o ion em um estado eletrônico em que os efeitos da interação hiperfina possam ser tratados como um campo magnético interno efetivo. Na medida que o ion sofre transições entre os níveis eletrônicos  $+1/2$  e  $-1/2$ , o campo interno oscila entre os valores  $+H_0$  e  $-H_0$ .

Se a taxa de flutuação é muito lenta, comparada com a frequência de precessão do núcleo no campo  $H_0$ , o espectro de seis linhas correspondentes à interação hiperfina, será observado.

Se a taxa de flutuação é extramente rápida, o núcleo verá somente o valor médio do campo que, para estados degenerados, é nulo. Neste caso, obter-se-á o espectro de duas linhas simétricas, correspondentes ao efeito quadrupolar.

Contudo, no EM, há um certo número de frequências de precessão Zeeman que correspondem a diferentes transições entre subníveis magnéticos dos estados nucleares excitado e fundamental. Com efeito, verifica-se que as transições  $+3/2 \rightarrow +1/2$ , que dão origem a uma das linhas quadrupolares, sofrem um desdobramento maior, em um campo magnético, do que as transições  $+1/2 \rightarrow +1/2$  e  $+1/2 \rightarrow -1/2$ , que compoem a outra linha. Conclui-se, então, que as flutuações do ion paramagnético influenciam diferentemente as duas linhas do desdobramento quadrupolar. De fato, espera-se encontrar um intervalo dos tempos de relaxação, no qual a linha originada por  $+1/2 \rightarrow +1/2$  e  $+1/2 \rightarrow -1/2$  é estreitada, enquanto a linha  $+3/2 \rightarrow +1/2$  ainda permanece larga. Realizando cálculos baseados em modelo estocástico de Anderson e adaptados ao EM, Blume chega aos resultados seguintes :

1 - Quando o tempo de relaxação,  $\tau_R$ , é longo comparado com as frequências Zeeman de qualquer das linhas no campo

$H_0$ , obtêm-se as seis linhas, já citadas, devido à interação hiperfina magnética.

2 - Quando  $\tau_R$  é menor, as duas linhas centrais do espectro confundem-se na região de seu centro de gravidade, que é a posição de uma das linhas do desdobramento quadrupolar. Embora estejam consideravelmente alargadas, as outras linhas magnéticas ainda continuam presentes no espectro.

3 - Quando o tempo de relaxação torna-se progressivamente mais curto, as linhas magnéticas restantes desaparecem. Daí em diante a figura correspondente ao desdobramento quadrupolar começa a surgir, mas a linha que corresponde às transições  $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ , estreita-se mais lentamente do que a outra linha, pois a frequência de precessão no campo  $H_0$  é maior para as transições  $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ .

4 - Quando o tempo de relaxação se torna ainda mais curto, a simetria é finalmente obtida.

No caso de as flutuações, no campo magnético interno, terem origem na relaxação eletrônica spin-rede, espera-se que os tempos de relaxação decresçam com o aumento de temperatura. Isto significa que a assimetria das linhas deverá diminuir com o aumento de temperatura; exatamente o oposto do mecanismo Goldanskii de dependência com a temperatura.

Se, por outro lado, as flutuações são devidas à relaxação eletrônica spin-spin, a assimetria dependerá de concentração de ions paramagnéticos, mas será essencialmente independente da temperatura.

É possível, experimentalmente, distinguir entre as

simetrias induzidas por relaxação e o Efeito Goldanskii - sem se considerar a dependência com a temperatura. Para isso, pode-se estudar o desdobramento quadrupolar em amostras monocristalinas. Os efeitos de relaxação afetam o alargamento de uma mesma linha, independentemente da direção de observação. A anisotropia do fator  $g$ , por outro lado, alargará somente aqueles gamas que são emitidos em uma direção específica, ou seja, segundo a direção na qual o ion pode recuar mais facilmente.



## IV - EFEITOS DE RADIAÇÕES EM SÓLIDOS

### 1 - Introdução

Desde a descoberta da radioatividade, um grande número de pesquisadores interessou-se pelo estudo dos efeitos de radiações nos sólidos. As pesquisas apresentaram maior interesse quando se começou a utilizar reatores nucleares, nos quais os materiais são submetidos a fluxos intensos de radiações. Durante a irradiação no reator, a amostra é submetida a radiações eletromagnéticas - como raios-x e gamas - e a radiações corpusculares - como elétrons, neutrons rápidos, neutrons térmicos.

Os efeitos principais das radiações são excitação, ionização, deslocamento atômico e transmutação. Discutamos, rapidamente, o efeito destas radiações nos sólidos.

### 2 - Interações de radiações com a matéria

#### a) Radiações eletromagnéticas

A radiação eletromagnética interage com a matéria por Efeito Fotoelétrico, Efeito Compton e criação de pares. Qualquer destes efeitos, conduz sempre a uma ionização das moléculas, ou dos átomos estudados. Em particular, o Efeito Fotoelétrico pode levar a um efeito Auger. Uma lacuna eletrônica, nas camadas profundas de um átomo, provocada por Efeito Fotoelétrico, poderá se traduzir pela emissão de um elétron de uma camada imediatamente superior, o que levará à formação de uma nova lacuna. Este efeito poderá se propagar, até as camadas periféricas, num tempo muito curto - da ordem de  $10^{-15}$  s - e provocar a ejeção de um número importante de

eletrons. Por repulsão coulombiana, as cargas positivas, assim criadas, conduzem a verdadeiras explosões moleculares (4). Depois da estabilização das cargas, a natureza das espécies químicas, assim formadas, pode ser muito complexa.

A energia média dos fons gama de um reator é de aproximadamente 1 MeV. Por Efeito Compton, estes fons podem produzir deslocamentos de átomos leves. Sabemos, realmente, que a energia limiar de deslocamento, para um átomo em um sólido, é da ordem de 25 eV. Este valor poderá ser reduzido a 10 eV no caso de semicondutor (4). A emissão de um eletron compton poderá, pois, acarretar um deslocamento de um átomo de massa pequena, como é o caso do ferro.

O efeito de criação de pares poderá ser desprezado, uma vez que a energia média dos fons no reator é pequena; da ordem de 1 MeV.

As radiações eletromagnéticas podem, então, criar ionização, excitação e dissociação molecular. Entretanto, podemos verificar que estes defeitos são de pouca importância.

#### b) Eletrons.

Vimos que a radiação eletromagnética conduz, principalmente, à criação de eletrons secundários. É, pois, compreensível que a irradiação de um sólido, por eletrons, conduza a efeitos bastante semelhantes aos produzidos pelos fons gama.

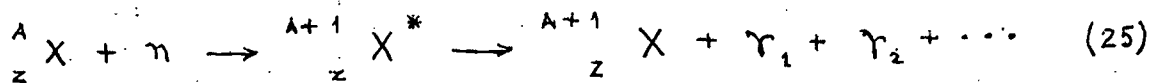
#### c) Neutrons rápidos

Por causa de sua eletroneutralidade, os neutrons não poderão produzir ionização. Eles perdem energia por colisões elás

ticas e inelásticas provocando, deste modo, deslocamentos atômicos.

d) Neutrons térmicos

Os neutrons térmicos possuem uma energia muito baixa - cerca de 0,025 eV - o que permite que os mesmos sejam capturados por um núcleo (18). É o fenômeno de captura radiativa, que pode ser representado por



O estado excitado  ${}^{A+1}_Z X^*$  - 6 a 8 MeV acima do nível fundamental - tem um tempo de vida curto,  $10^{-16}$  a  $10^{-6}$  s. A desexcitação se faz através da emissão de um ou vários fons gama. Supondo a emissão de um único foton de energia  $E_\gamma$ , e considerando a conservação da quantidade de movimento, tem-se a expressão seguinte para o recuo do núcleo, equação (2)

$$R = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} \quad (2)$$

onde, R é a energia de recuo, m a massa do núcleo emissor e c a velocidade da luz. Sabemos ainda que

$$R \text{ (eV)} = 537 \frac{E_\gamma^2}{m} \text{ (} E_\gamma \text{ em MeV)} \quad (26)$$

Para um núcleo de massa atômica 100 e um foton de 8 MeV, a energia de recuo será de 350 eV. Ora, esse valor é muito superior ao das energias das ligações químicas. Haverá, pois, ruptura das ligações no caso de uma emissão desta ordem.

Entretanto, a análise química, da maioria dos compostos irradiados com neutrons térmicos, mostra uma percentagem não nula, e às vezes importante, de átomos radioativos que permanecem no mesmo estado químico do alvo, antes de ser irradiado. Esta percentagem, chamada retenção, pode ter origem em fenômenos nucleares, ou nas interações do átomo de recuo com sua vizinhança.

Green e Maddock, Williams e outros, mostraram que as moléculas rompidas são suscetíveis de reformação pelo aquecimento, ou pela exposição às radiações ionizantes (4). Para um composto dado, os valores da retenção inicial - sem tratamento - podem depender fortemente das condições de irradiação, como temperatura, fluxo integrado e/ou instantâneo, bem como da fase na qual ele se encontra, da suscetibilidade à troca isotópica, ou ainda da maneira em que se faz a análise química (4).

Não se desenvolverá mais este capítulo, o qual pertence ao domínio complexo da Química de Recuo.

## V - ESTUDO DO BPHA E OXINATO DE Fe III

### 1 - Introdução

Os compostos inorgânicos, que contêm núcleos Mössbauer, já foram objeto de vários trabalhos (6-9). Entretanto, os compostos organometálicos, bem como os quelatos metálicos, foram pouco pesquisados.

O estudo das propriedades e características dos quelatos metálicos justifica-se, principalmente, pela sua larga aplicação em métodos modernos de análise. Por exemplo, empre-

gou-se a hidroxiquinolína como reagente na dosagem espectrofotométrica de zircônio sob a forma de 8-hidroxiquinolínato. Por outro lado, o BPHA, muito utilizado em determinações e separações quantitativas de elementos, sintetizado pela primeira vez por Bamberger em 1919, foi em seguida usado por Shome para precipitar Al, Fe, Cu e Ti. Além disso, há crescente interesse em polímeros formados com alguns quelatos metálicos, o que torna desejável um conhecimento mais completo de sistemas de anéis de quelatos metálicos que sejam suscetíveis de formar tais polímeros.

Os quelatos metálicos que escolhemos para estudar são os seguintes :

- Tris N-Benzoil-N-Fenil-Hidroxilaminato de Fe ; (BPHA)<sub>3</sub>Fe
  - Tris 8-Hidroxiquinolínato de Fe, ou Oxinato de Fe III; (Ox)<sub>3</sub>Fe
- As estruturas planas são apresentadas na figura 6.

Escolheu-se o ferro devido à facilidade com que se presta ao EM e à farta informação disponível sobre esse elemento. O Fe<sup>57</sup> tornou-se o isótopo Mössbauer mais usado em Física e Química<sup>(25)</sup>. Além disso, paralelamente a este trabalho, os dois compostos escolhidos foram estudados pelo grupo de Química Nuclear do Instituto de Ciências Exatas (ICEx) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Esse grupo estuda consequências químicas da reação (n,γ) em quelatos. Assim, os trabalhos conjuntos poderiam permitir a obtenção de maior número de informações, tendo em vista a interpretação dos resultados obtidos neste trabalho, após a irradiação dos compostos em reator, ou em fonte de gamas ("gamma-cell").

## 2 - Experimental

Todos os espectros foram obtidos utilizando-se um

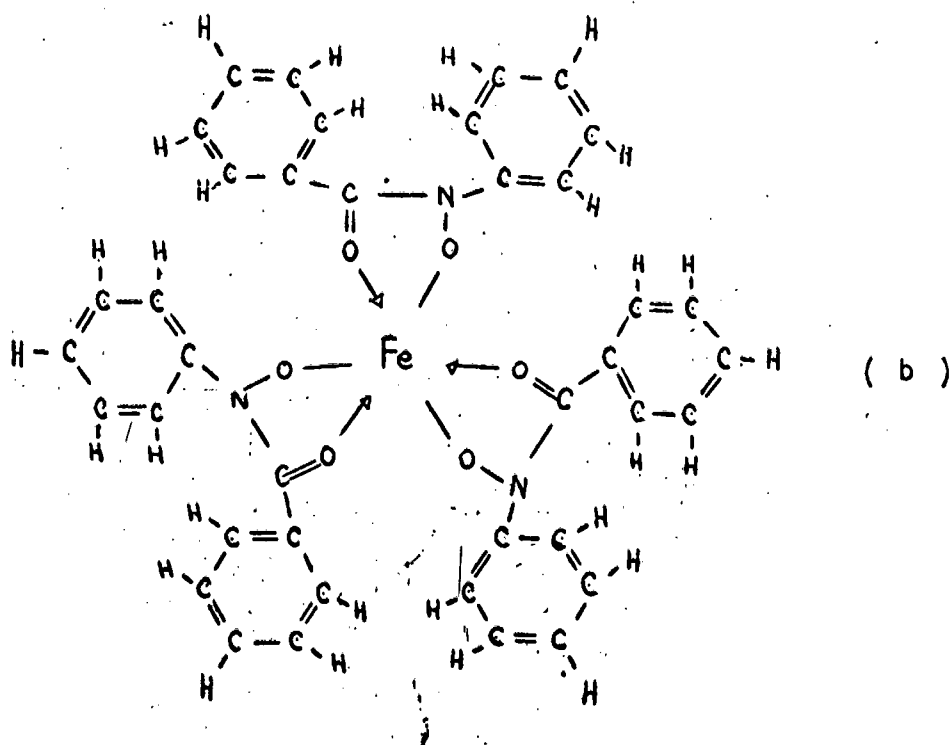
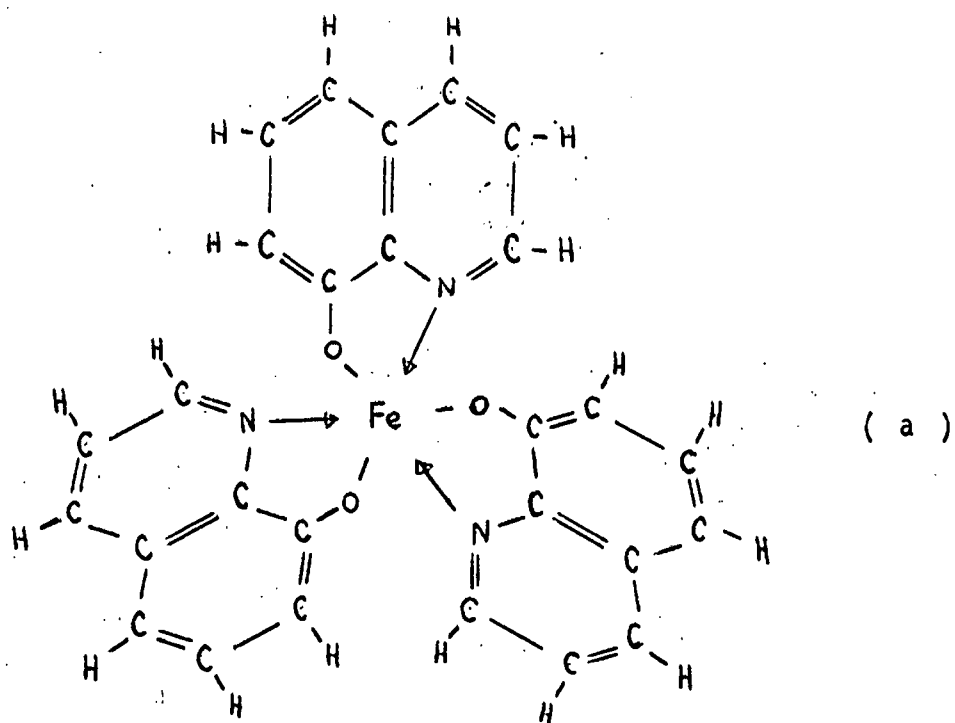


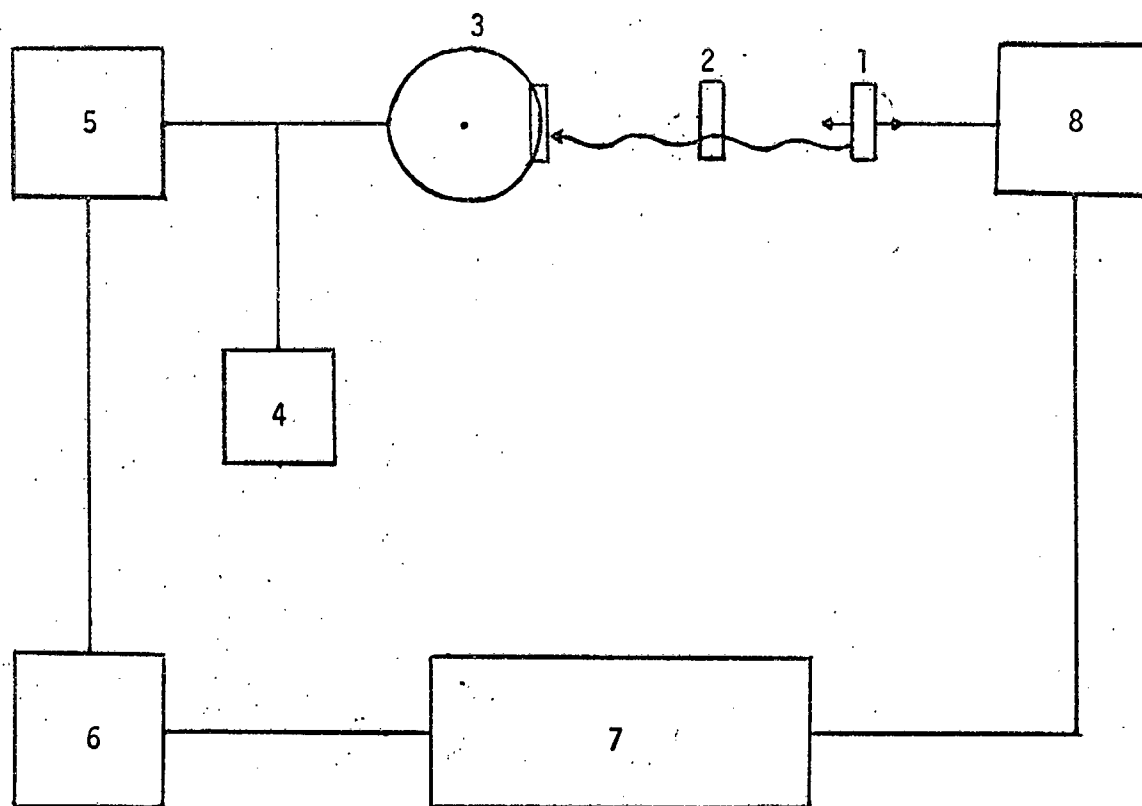
fig. 6 : Estruturas : ( a )  $(Ox)_3 Fe$  ; ( b )  $(BPHA)_3 Fe$

espectrômetro de aceleração constante, ELRON, acoplado com um multicanal "Packard" de 1024 canais, dos quais sã se usaram 512; operado em "multiscaler", e cujo diagrama simplificado se vê na figura 7 .

Usou-se um contador proporcional de fluxo em que a mistura gasosa era: 90 % de argônio mais 10 % de metano. A descrição desse tipo de detetor, bem como as razões para utilizá-lo, já foram dadas no item II 4. O detetor foi projetado<sup>(20)</sup> e construído, especialmente para uso em EM, na Divisão de Ciências dos Materiais (DCM) do Instituto de Pesquisas Radioativas (IPR) da UFMG, onde esse trabalho foi realizado. Ver diagrama da montagem na figura 8 .

Empregou-se uma fonte de  $\text{Co}^{57}$  em matriz de Pd, de 0,025 mm de espessura. Em todas as medidas realizadas a fonte foi mantida à temperatura ambiente.

Todos os espectros do  $(\text{BPHA})_3\text{Fe}$  e  $(\text{Ox})_3\text{Fe}$  foram obtidos usando-se amostras policristalinas, a fim de evitar-se a orientação cristalina preferencial. Todas tinham espessura de  $0,2 \text{ mg/cm}^2$  de  $\text{Fe}^{57}$ . Isto correspondeu a espessuras de  $124 \text{ mg/cm}^2$  para o  $(\text{BPHA})_3\text{Fe}$  e  $87 \text{ mg/cm}^2$  para o  $(\text{Ox})_3\text{Fe}$ . Os porta-amostras usados foram caixas de "plexiglas" com 0,75 mm de parede. Verificou-se previamente, que o "plexiglas" não interfere apreciavelmente com a radiação de interesse. A pequena concentração de Fe, cerca de 8,1 % no  $(\text{BPHA})_3\text{Fe}$  e 11,5 % no Oxinato, resultou em pequena absorção (efeito). A temperatura ambiente o efeito foi da ordem de 3 % para o Oxinato e de 4,5 % para o  $(\text{BPHA})_3\text{Fe}$ . O critério usado na determinação da espessura dos absorvedores obedeceu às razões expostas no item II 3. Além disso tentou-se uma otimização de uma espessura que permitisse blindagem de raios X da fonte, e ao mesmo tempo não cau-



1. fonte de  $\text{Co}^{57}$  ( Pd )

5. prē-amplificador

2. absorvedor

6. amplificador e analisador  
mono-canal

3. detetor (proporcional)

7. analisador multi-canal

4. alta-tensão

8. sistema de "drive"

fig. 7 : Esquema da montagem utilizada.



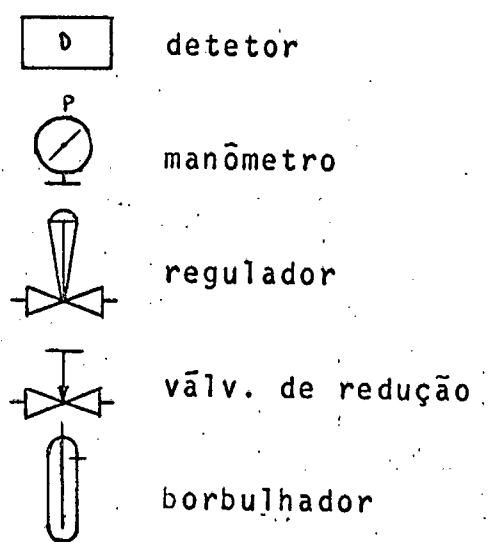
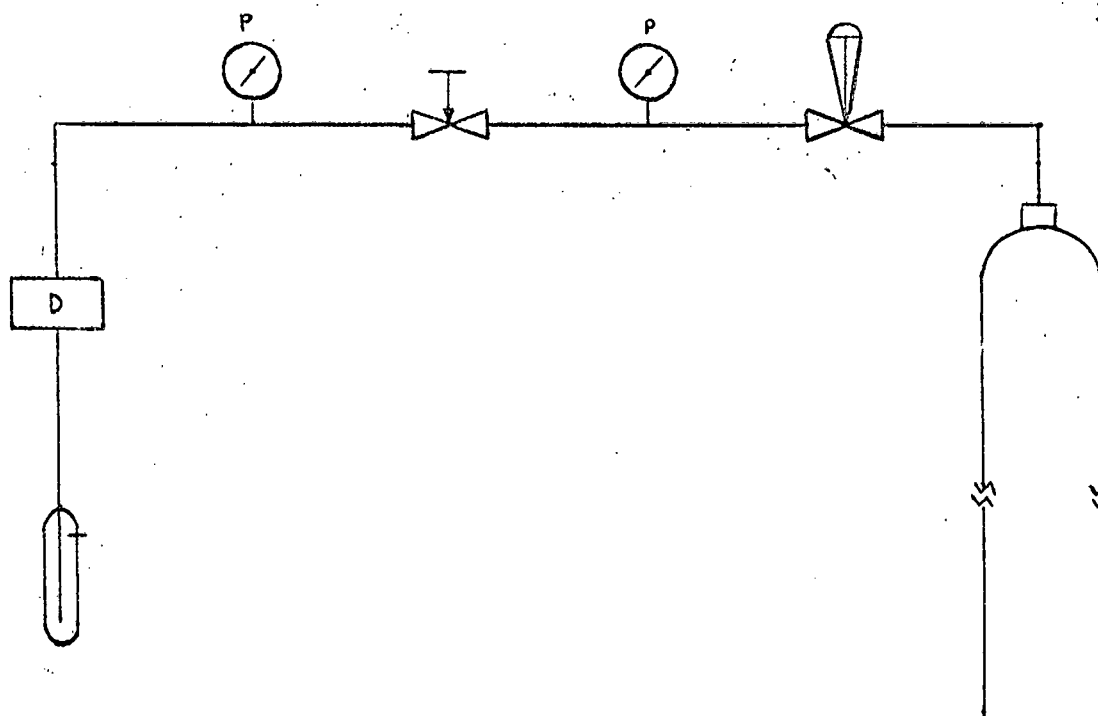


Fig. 8 : Sistema de fluxo de gás.

sasse demasiada atenuação dos gamas do pico Mössbauer, permitindo uma boa discriminação. O resultado obtido foi uma atenuação de aproximadamente 65 % e uma discriminação que permitiu a passagem de 95 % da radiação de 14,4 keV.

Com o fim de estudar-se a dependência dos parâmetros Mössbauer com a temperatura, foram obtidos espectros dos compostos à temperatura do nitrogênio líquido. Essas medidas foram efetuadas usando-se um criostato projetado e construído, especificamente para este trabalho, na DCM-IPR-UFMG.

O espectrômetro foi calibrado, repetidamente e após cada espectro, usando-se um absorvedor policristalino de Nitroprussiato de sódio,  $\text{Na}_2 [\text{Fe} (\text{CN})_5 \text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , com  $25 \text{ mg/cm}^2$  de Fe natural de espessura, à temperatura ambiente. A escolha deste padrão baseou-se em decisão adotada internacionalmente para padronização em espectroscopia Mössbauer (11,21).

A geometria e colimação usadas durante as medidas, inclusive nas calibrações, foram muito próximas das recomendadas para medidas de padronização (11,16,19), conforme se vê na figura 2. A abertura,  $\alpha$ , define-se como segue:

$$\alpha = \frac{\bar{R}}{L} \quad (27)$$

onde  $\bar{R}$  é o raio da fonte, ou da janela do detetor, quando iguais, ou o raio médio das duas;  $L$  é a distância entre a fonte e o detetor. A abertura usada foi sempre de  $\alpha \leq 0,1$ . Esse procedimento foi adotado a fim de evitar-se, principalmente, o efeito de "cosine smearing" que, não só produz alargamento de linha, como também desloca o pico (19). Além disto, as distâncias relativas entre fonte-absorvedor-detetor foram sempre mantidas constantes.

Como consequência dos cuidados seguidos na blindagem, colimação, geometria e, principalmente pelo uso de contador proporcional, o "back-ground" foi reduzido a um mínimo. A fim de obter-se a máxima resolução, pesquisou-se, primeiramente, o intervalo máximo de velocidades possíveis para compostos de ferro, isto é, de  $\pm 1$  cm/s (22). Em seguida ajustou-se o espectrômetro para varredura dentro do melhor intervalo onde a ressonância ocorreu, o qual foi de  $\pm 0,3$  cm/s, para os dois compostos estudados.

A fim de observar-se efeitos de radiações, os dois compostos foram irradiados, à temperatura ambiente, em reator e em fonte de gama. No reator o fluxo integrado foi de  $1 \times 10^{17}$  n/cm<sup>2</sup>. Na fonte gama a dose foi de 21 Mrad.

Recozeram-se ambos os materiais - sem sofrer irradiação e após irradiados - com o objetivo de estudar possíveis defeitos,

- a) de cristalização, antes de irradiar ;
- b) produzidos pelas radiações.

Os dados sobre o recozimento são os seguintes :

- (BPHA)<sub>3</sub>Fe : 138,5°C, durante 30 minutos ;
- (Ox)<sub>3</sub>Fe : 150,0°C, durante 30 minutos ;

### 3 - Tratamento dos dados

Os desvios indicados nas medidas foram calculados, usando-se métodos convencionais de tratamento de erros, a partir de dados fornecidos por programa de computador. Usaram-se, para isso, dois programas de ajuste de dados por meio do método de mínimos quadrados : ISAB e LOREN. O primeiro foi fornecido

pelo Departamento de Física da UFRGS, e o segundo foi feito pela Divisão de Química do IPR. Os pontos experimentais são ajustados a um conjunto de curvas lorentzianas. Os parâmetros Mössbauer, com os respectivos erros, fornecidos pelo programa LOREN são : posição dos picos, larguras, alturas, áreas. Também foi usado o programa GMOSS<sup>(24)</sup> para a realização dos gráficos. Pode-se, então, representar a manipulação dos dados, conjuntamente pelos programas LOREN e GMOSS, como se vê no diagrama de fluxo da figura 9. Os erros de natureza instrumental não são conhecidos com segurança, embora se tenha tido o máximo cuidado em se controlar as condições experimentais. Contudo, tais desvios, provavelmente, são constantes em todas as determinações, não influenciando na análise a ser apresentada.

#### 4 - Resultados

Comparando-se, entre si, as formas dos espectros obtidos para cada substância, nota-se que nenhum tratamento empregado causou mudanças apreciáveis.

Entretanto houve, com a diminuição de temperatura, uma pequena variação de forma nos espectros estudados, como é evidenciado na comparação das figuras 10 e 11 com 12 e 13.

Os espectros Mössbauer, de ambos os complexos estudados, mostraram, como características mais notáveis :

- 1 - a presença, na região central, de dois picos parcialmente resolvidos ;
- 2 - uma assimetria acentuada dos picos, havendo sempre, uma predominância do pico da esquerda;
- 3 - um grande alargamento das linhas.

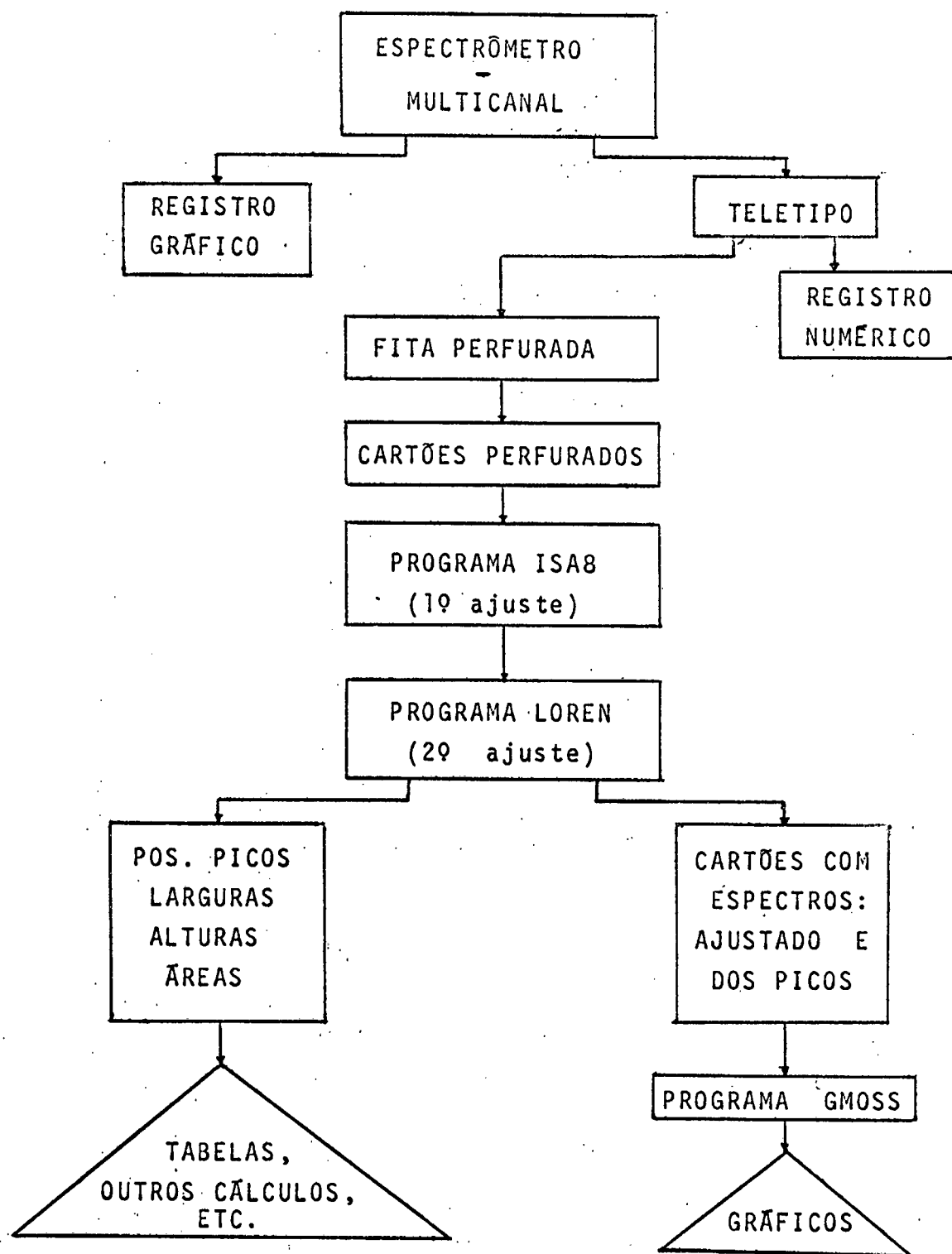


fig. 9 : Fluxograma de processamento .

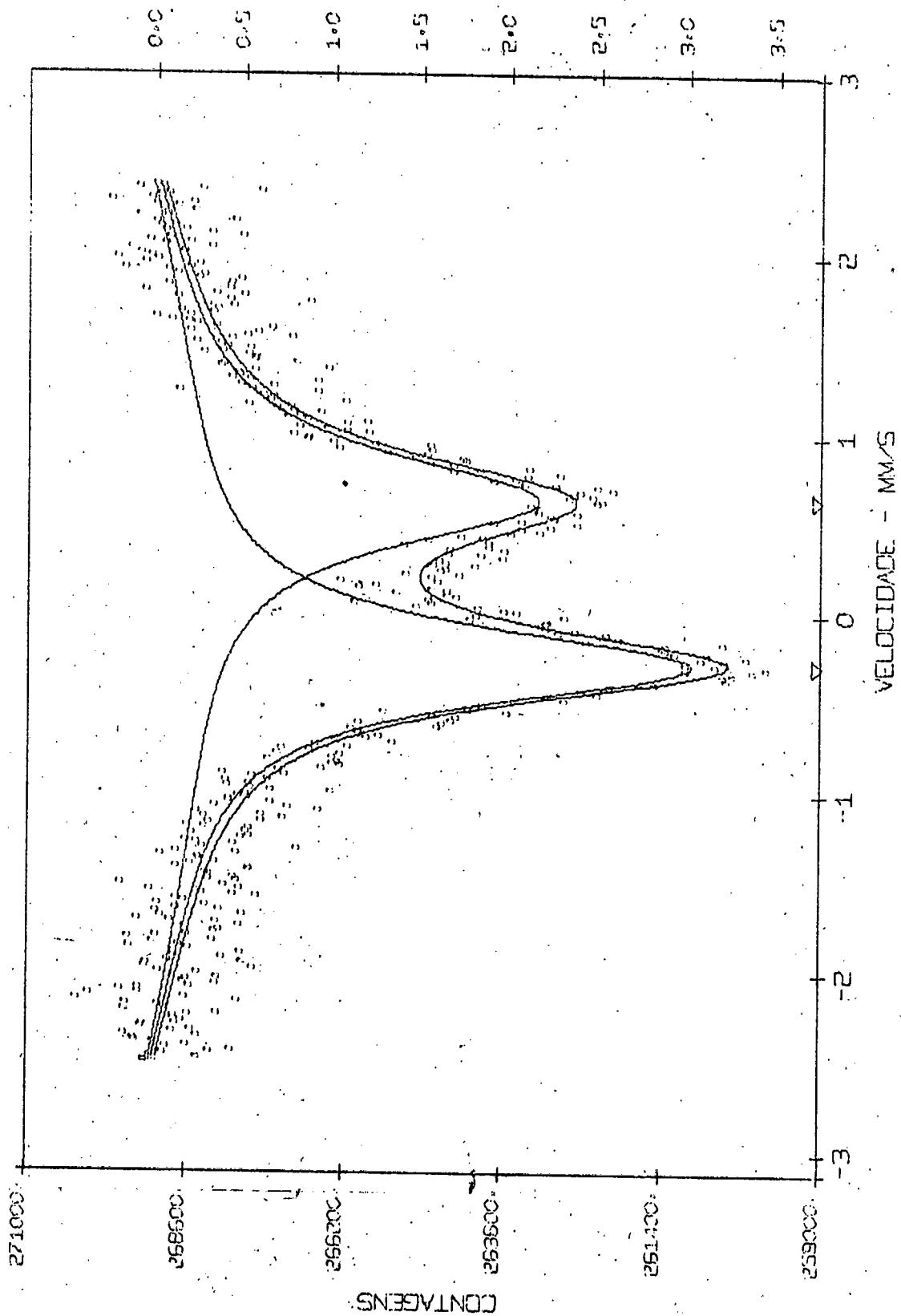


fig. 10 :  $(0x)_3$  Fe - temperatura ambiente

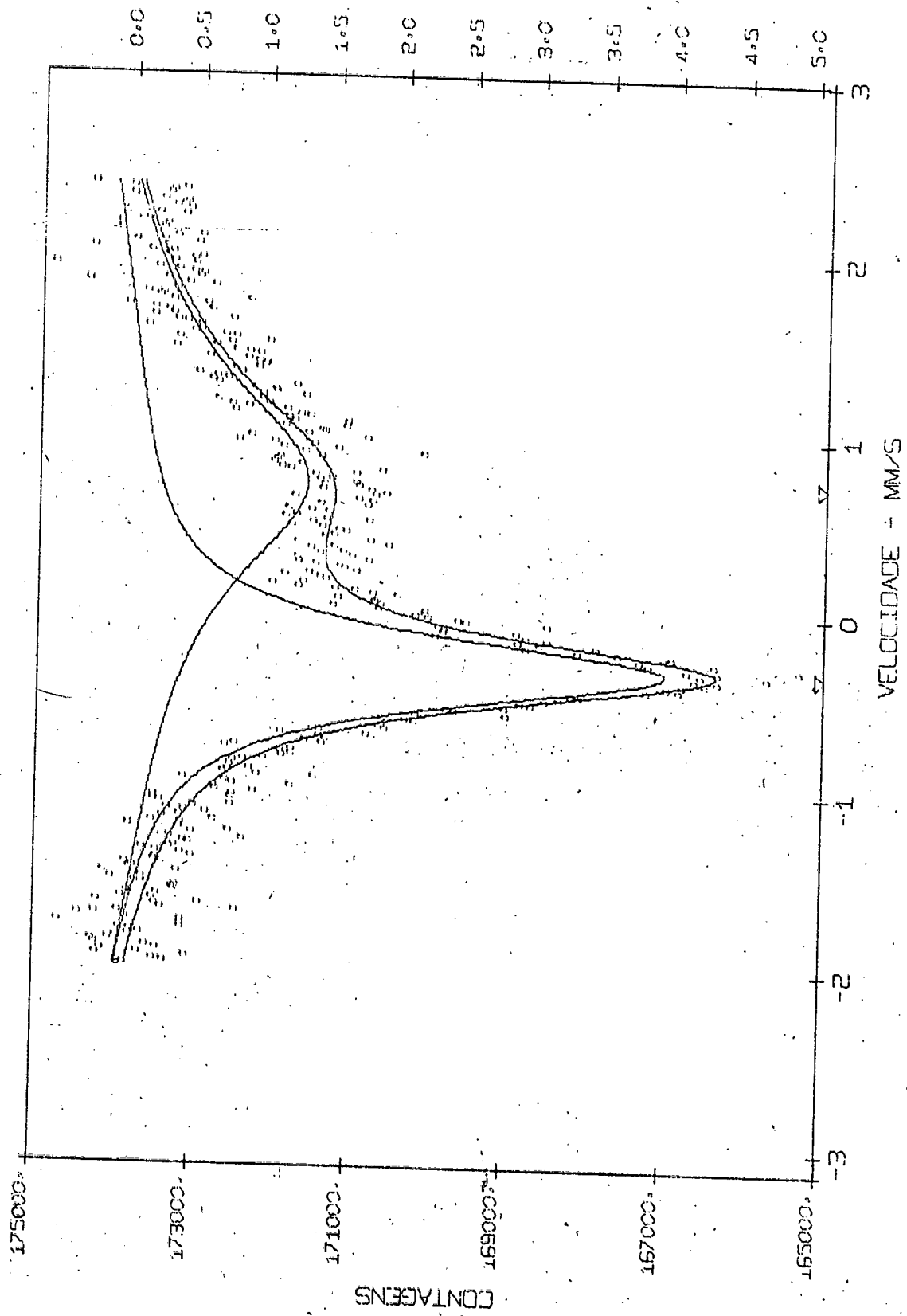


fig. 11 : (BPHA)<sub>3</sub> Fe - temperatura ambiente

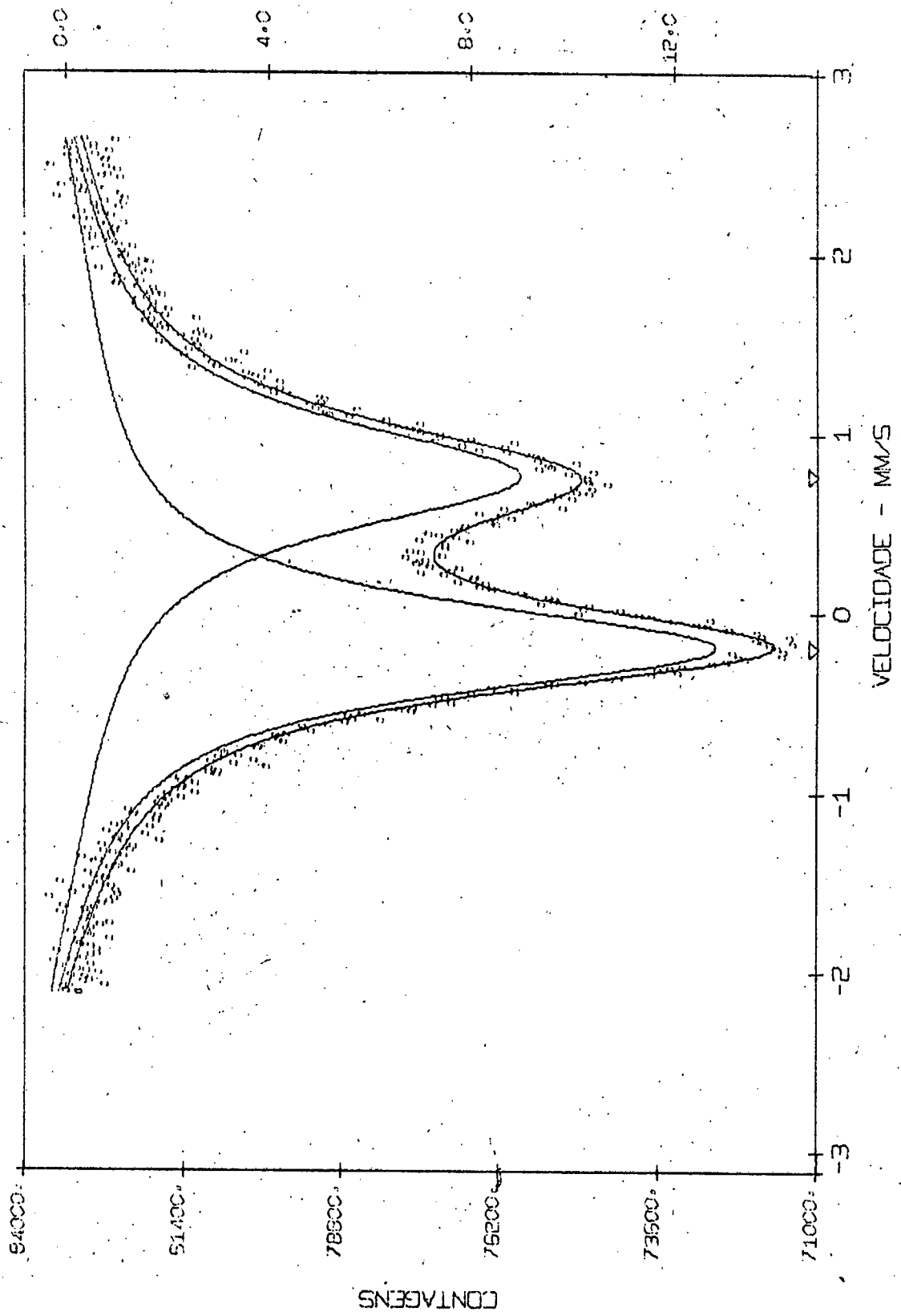


fig. 12 :  $(\text{Ox})_3\text{Fe}$  - temperatura de nitrogênio líquido



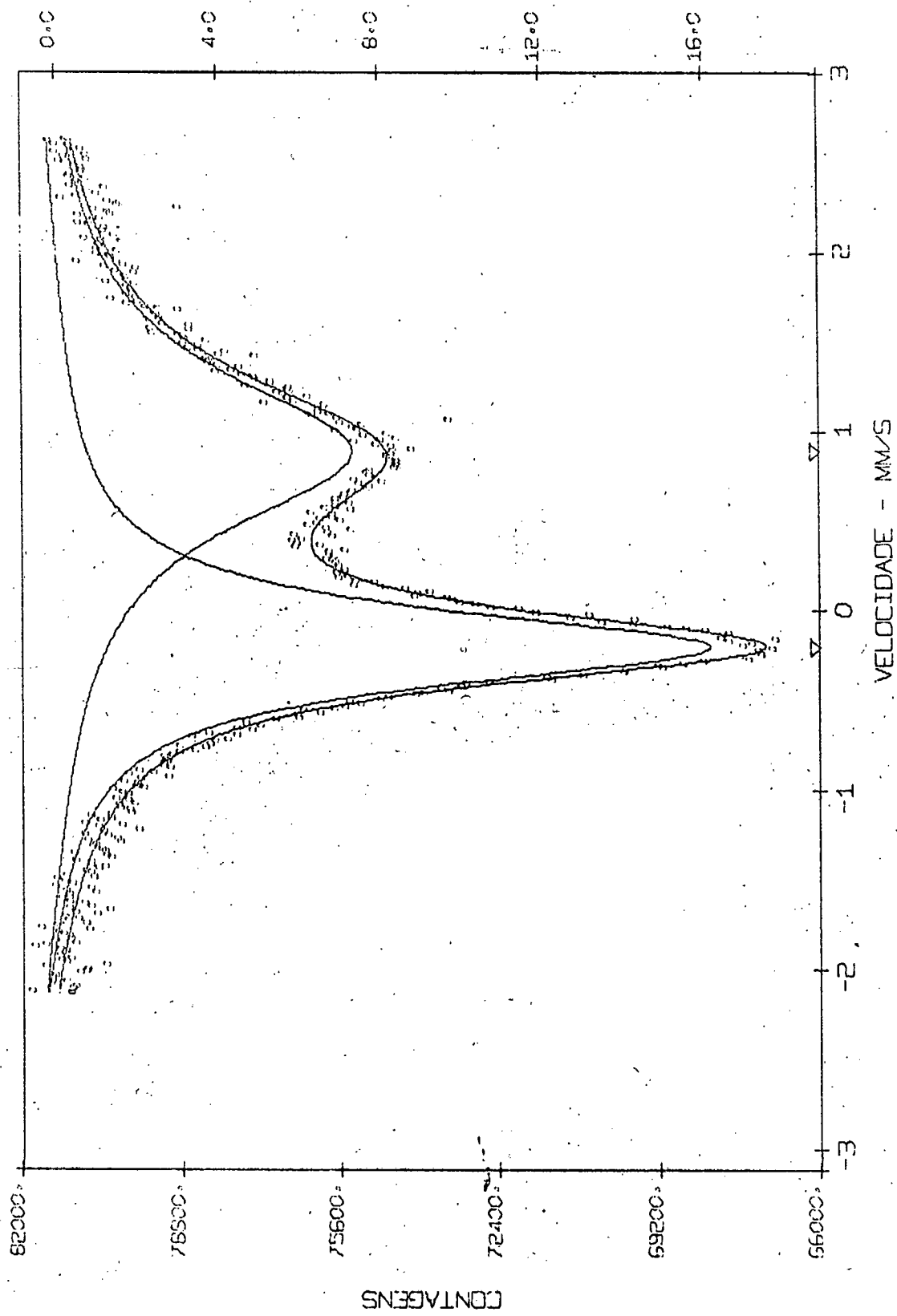


fig. 13 : (BPHA)<sub>3</sub> Fe - temperatura de nitrogênio líquido

Comparando-se os valores dados pelas tabelas de 1 a 8, pode-se chegar aos resultados relatados abaixo.

Para os dois compostos, notou-se um aumento do desvio isomérico com a diminuição de temperatura. Além disso, ambos apresentaram desvio isomérico positivo. Os valores para o  $(\text{BPHA})_3\text{Fe}$  apresentaram-se superiores aos do  $(\text{Ox})_3\text{Fe}$ .

Igualmente, os resultados do desdobramento quadru-polar mostraram-se maiores para o  $(\text{BPHA})_3\text{Fe}$ .

As larguras dos picos relativas a velocidades mais negativas,  $\Gamma_1$ , são para os dois compostos, da mesma ordem à temperatura ambiente. Além disso elas não sofrem grandes variações, à temperatura ambiente, após vários tratamentos. Já, à temperatura do nitrogênio líquido, essas mesmas larguras, para o  $(\text{BPHA})_3\text{Fe}$ , permanecem dentro da mesma ordem de grandeza. Para o  $(\text{Ox})_3\text{Fe}$  há um aumento. Quanto às larguras dos segundos picos,  $\Gamma_2$ , verificou-se que são sempre maiores para o  $(\text{BPHA})_3\text{Fe}$ . Para o  $(\text{Ox})_3\text{Fe}$  houve um visível aumento na largura das duas linhas, com a diminuição da temperatura. Além disso verifica-se que no  $(\text{Ox})_3\text{Fe}$  as larguras são da mesma ordem à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido, com ligeiro predomínio do 2º pico. Para o  $(\text{BPHA})_3\text{Fe}$  tem-se  $\Gamma_1 < \Gamma_2$  em qualquer temperatura estudada. À temperatura ambiente  $\Gamma_2 \approx 3 \Gamma_1$  e à temperatura do nitrogênio líquido  $\Gamma_2 \approx 2 \Gamma_1$ . O abaixamento de temperatura neste caso acarretou o alargamento de  $\Gamma_1$  e o estreitamento de  $\Gamma_2$ .

A razão das áreas, para o  $(\text{Ox})_3\text{Fe}$ , manteve-se praticamente constante em todas as situações estudadas. Contudo isso não aconteceu com o  $(\text{BPHA})_3\text{Fe}$ .

Com a variação de temperatura, para ambas as substâncias

(OXINATO) <sub>3</sub> Fe Temperatura (295 ± 3) K	$\delta$ (mm/s) ± 0,01	$\Delta E_Q$ (mm/s) ± 0,02	$\Gamma_1$ (mm/s) ± 0,03	$\Gamma_2$ (mm/s) ± 0,05
Após sintetização	0,187	0,922	0,519	0,618
Recozido	0,182	0,827	0,465	0,707
Irradiado em Reator	0,190	0,874	0,514	0,659
Irradiado em Reator e Recozido	0,195	0,912	0,528	0,748
Irradiado em Gama	0,203	0,804	0,442	0,589
Irradiado em Gama e Recozido	0,207	0,924	0,518	0,695

Tabela 2.

(OXINATO) <sub>3</sub> Fe Temperatura (79 ± 1) K	$\delta$ (mm/s) ± 0,008	$\Delta E_Q$ (mm/s) ± 0,01	$\Gamma_1$ (mm/s) ± 0,01	$\Gamma_2$ (mm/s) ± 0,02
Após sintetização	0,291	0,955	0,614	0,741
Irradiado em Reator	0,295	0,945	0,557	0,718
Irradiado em Gama	0,302	0,958	0,600	0,741

(\*)  $\delta$  : desvio isomérico  
 $\Delta E_Q$  : desdobramento quadrupolar  
 $\Gamma_1, \Gamma_2$  : larguras

Tabela 3. (\*)

(BPHA) <sub>3</sub> Fe Temperatura (295 ± 3) K	δ (mm/s) ± 0,02	ΔE <sub>0</sub> (mm/s) ± 0,04	Γ <sub>1</sub> (mm/s) ± 0,02	Γ <sub>2</sub> (mm/s) ± 0,2
Após sintetização	0,209	1,069	0,477	1,37
Recozido	0,280	1,032	0,458	0,94
Irradiado em Reator	0,245	1,091	0,539	1,22
Irradiado em Reator e Recozido	0,196	0,999	0,443	1,38
Irradiado em Gama	0,284	1,033	0,468	1,21
Irradiado em Gama e Recozido	0,250	1,070	0,507	1,20

Tabela 4.

(BPHA) <sub>3</sub> Fe Temperatura (79 ± 1) K	δ (mm/s) ± 0,01	ΔE <sub>0</sub> (mm/s) ± 0,01	Γ <sub>1</sub> (mm/s) ± 0,01	Γ <sub>2</sub> (mm/s) ± 0,05
Após sintetização	0,348	1,088	0,508	1,032
Irradiado em Reator	0,348	1,100	0,545	0,956
Irradiado em Gama	0,346	1,071	0,517	1,069

(\*) Ver pag. 47.

Tabela 5. (\*\*)

(OXINATO) <sub>3</sub> Fe Temperatura (295 ± 3) K	$\epsilon_1$ (%) ± 0,07	$\epsilon_2$ (%) ± 0,07	$S_p$ ± 0,04	$S_a$ ± 0,15
Após sintetização	2,84	2,00	0,703	0,84
Recozido	2,89	1,79	0,620	0,94
Irradiado em Reator	2,93	1,94	0,663	0,85
Irradiado em Reator e Recozido	3,34	2,06	0,617	0,88
Irradiado em Gama	2,85	1,77	0,621	0,83
Irradiado em Gama e Recozido	2,32	1,43	0,615	0,83

Tabela 6.

(OXINATO) <sub>3</sub> Fe Temperatura (79 ± 1) K	$\epsilon_1$ (%) ± 0,2	$\epsilon_2$ (%) ± 0,1	$S_p$ ± 0,02	$S_a$ ± 0,07
Após sintetização	12,57	8,66	0,688	0,83
Irradiado em Reator	11,74	7,73	0,659	0,85
Irradiado em Gama	12,16	8,21	0,675	0,83

(\*\*)  $\epsilon_1, \epsilon_2$  : efeito  
 $S_p$  : coeficiente de assimetria  
 $S_a$  : razão de áreas

Tabela 7. (\*\*)

(BPHA) <sub>3</sub> Fe Temperatura (295 ± 3) K	$\epsilon_1$ (%) ± 0,09	$\epsilon_2$ (%) ± 0,1	$S_p$ ± 0,04	$S_a$ ± 0,25
Após sintetização	3,91	1,27	0,324	0,93
Récozido	3,82	0,92	0,241	0,50
Irradiado em Reator	3,92	1,22	0,311	0,70
Irradiado em Reator e Récozido	3,88	1,18	0,304	0,95
Irradiado em Gama	3,70	0,99	0,267	0,69
Irradiado em Gama e Récozido	3,60	1,03	0,287	0,68

Tabela 8.

(BPHA) <sub>3</sub> Fe Temperatura (79 ± 1) K	$\epsilon_1$ (%) ± 0,2	$\epsilon_2$ (%) ± 0,2	$S_p$ ± 0,02	$S_a$ ± 0,10
Após sintetização	16,31	7,45	0,456	0,93
Irradiado em Reator	14,79	6,98	0,472	0,83
Irradiado em Gama	15,74	7,04	0,447	0,93

(\*\*) Ver pag. 49

cias, observou-se uma mudança apreciável na absorção.

O coeficiente de assimetria,  $S_p$ , em todos os casos estudados, foi menor do que a unidade. Além disso, foi diferente o valor observado de  $S_p$ , para cada substância, e sempre menor no  $(\text{BPHA})_3\text{Fe}$ .

Voltemos, outra vez, ao quadro dos resultados. Nos dois quelatos, podemos notar que o tratamento térmico modifica os parâmetros medidos à temperatura ambiente. Isto mostra o papel importante da rede sobre os valores dos parâmetros. O recozimento tem como consequência a "cura" dos defeitos cristalinos, existentes em grandes quantidades, particularmente nestes compostos obtidos por cristalização acelerada, seguida de trituração mecânica.

Também as irradiações das substância com gama (fonte de  $\text{Co}^{60}$ ) e em reator, modificaram ligeiramente os valores dos parâmetros.

## 5 - Discussão e conclusões

Como foi visto no item relativo a resultados, os espectros observados apresentaram dois picos na região central, parcialmente resolvidos e afetados de grande assimetria. Sabe-se que o Fe, nestes quelatos é trivalente. Essa informação foi considerada bastante segura com base nas características e propriedades químicas, já conhecidas, dos compostos.

A fim de interpretar tal resultado, poder-se-ia supor as explicações abaixo.

1. Tomou-se em consideração a configuração eletrônica do Fe trivalente iônico ( $3d^5$ ). Sabe-se que, para um campo cristalino fraco, a configuração da camada externa do átomo é  $^6S_{5/2}$ . Os cinco elétrons 3d preenchem metade de uma camada que tem simetria esférica, não contribuindo, a mesma, para o gradiente de campo (GC). Consequentemente a presença de dois picos só é esperada para um desdobramento quadrupolar, que neste caso só poderia ser causado pelo GC devido a outros íons do cristal. Porém, neste caso, os picos deveriam apresentar mesma intensidade e largura de linha, como foi visto no item III 6.

2. Imaginou-se a presença de impurezas. Em tal caso poderia encontrar-se presente o  $Fe^{2+}$ , ( $3d^6$ ) -  $^5D_4$ , o que originaria a presença de outros picos, os quais poderiam estar combinados com os picos originados do  $Fe^{3+}$ . Foram procuradas duas soluções paralelas diferentes. Tentou-se um ajuste, dos dados experimentais, para mais de um pico, em várias posições, com várias alturas e larguras. Não se encontrou convergência possível. Por outro lado, os compostos foram novamente sintetizados sob rigorosas condições de purificação. Não se encontrou evidência de impurezas.

3. Considerou-se a possibilidade da existência de isômeros. Sabe-se que podem existir dois isômeros geométricos para íons que ocupam sítios octaédricos e que são ligados a três ligantes bidentados assimétricos.

A literatura não menciona nenhuma separação bem sucedida de dois isômeros geométricos de quelato de Fe, e apesar de numerosas tentativas do grupo de Química Nuclear do ICEx - UFMG, não foi ainda possível a separação dos dois isômeros previstos. Isso pode ser explicado de dois modos diferentes :



a) um dos isômeros é mais estável do que o outro e constituiria, pelo menos, 95 % do total ;

b) os dois isômeros existem, mas suas propriedades Físico-Químicas seriam tão semelhantes que nenhum meio de separação utilizado, até agora, mostrou-se eficaz.

Destas duas explicações, a primeira parece mais próxima da verdade. Com efeito, a ajustagem do espectro de absorção Mössbauer foi melhor realizada para um único duplete quadrupolar tendo sido em vão as várias tentativas para 3 e 4 picos. Logo, parece haver, um só isômero geométrico, pois as propriedades físicas e químicas dos dois isômeros - momentos dipolares, solubilidade, temperatura de fusão, desvio isomérico, desdobramento quadrupolar - deveriam ser suficientemente diferentes, para serem observadas.

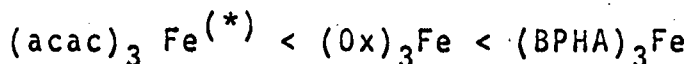
4. Finalmente, procurou-se admitir, como correta, uma modificação da primeira hipótese, isto é, desdobramento quadrupolar com assimetria de picos. A assimetria das linhas poderia ser interpretada como efeito Goldanskii, ou por fenômeno de relaxação. A explicação que sugerimos é a relaxação eletrônica, como proposta por Blume<sup>(12)</sup>, já tratada nesta tese no item III 6. Uma série de evidências nos levou a essa opção. Constatou-se que, unicamente para dois picos assimétricos, sempre resultava um ajuste ótimo dos dados a lorentzianas teóricas. Figuras de 10 a 13. Também, a existência de vários trabalhos experimentais, com quelatos de Fe<sup>(22,23)</sup>, que concordam com os nossos resultados, e que adotam a mesma interpretação. Finalmente, a análise dos dados obtidos.

Os resultados das tabelas de 5 a 8 mostram haver uma probabilidade de existência do Efeito Goldanskii para o  $(\text{BPHA})_3\text{Fe}$ , pois a assimetria deste composto aumentou com a elevação de temperatura.

A assimetria no  $(Ox)_3Fe$ , considerando-se a incerteza das medidas, é praticamente independente da temperatura. Ver tabelas 5 e 6. É muito provável que esse comportamento do  $(Ox)_3Fe$  seja causado por efeitos de flutuação devidos a relaxação eletrônica spin-spin. A assimetria, na relaxação spin-spin, depende da concentração de íons paramagnéticos, mas é essencialmente independente da temperatura.

A variação da assimetria com a temperatura foi estudada entre 80 e 300<sup>o</sup>K. Este intervalo é bastante limitado para se tirar resultados conclusivos a respeito da natureza da relaxação. Os trabalhos de Lambert<sup>(22)</sup> mostram que estes tipos de compostos somente apresentam variações apreciáveis com a temperatura quando se realizam medidas a temperaturas próximas do hélio líquido.

A pequena variação da assimetria com a temperatura pode ser resultante de uma mistura de relaxação spin-rede e spin-spin. De fato a estrutura eletrônica do íon  $Fe^{3+}$  é  $6S_{5/2}$ . Tal estado torna a interação spin-rede muito fraca. Além disso, neste tipo de quelato a distância entre dois átomos de ferro é suficientemente grande, podendo assim, existir uma fraca interação spin-spin. Essa interação, como se sabe, é dependente da distância entre os íons de Fe. É interessante notar que a assimetria do dubleto quadrupolar varia no mesmo sentido do aumento de número de átomos das moléculas :



Essa variação corresponderia muito bem ao aumento da distância Fe-Fe, confirmando a hipótese da relaxação spin-spin.

(\*) acetilacetato de Fe

Estão sendo realizadas experiências, utilizando-se o  $(\text{BPHA})_3\text{Fe}$ , dissolvido no clorofórmio e no benzeno, e fazendo-se as medidas à temperatura do nitrogênio líquido. Contudo, numerosos problemas de ordem experimental ainda existem, o mais importante consistindo na obtenção de uma espessura mínima que contenha uma concentração de Fe ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) suficiente para que a absorção seja possível e observável.

Notou-se, ainda, um alargamento de linhas com a diminuição de temperatura. Este é mais um efeito previsto pelo método de Blume - também verificado por outros (22,14) - e que veio confirmar a nossa hipótese de relaxação.

Supondo como correta a hipótese feita, foi possível encontrar grande concordância entre os resultados esperados para os compostos estudados e os dados obtidos pela experiência, o que passaremos a analisar.

Desvio isomérico. Os valores de  $\delta$  encontrados, tabelas de 1 a 4,  $\approx 0,4$  mm/s (aço inox), para os dois complexos, correspondem perfeitamente aos valores correntes para compostos trivalentes de alto spin. Observando-se a escala de Walker et al., corrigida por Dañon, figura 14, concluímos que a percentagem  $x$  de elétrons  $4s$  é igual a cerca de 40%. A variação de  $\delta$  com a temperatura, tabelas 1 a 4, pode ter origem em mudanças na densidade de elétrons no núcleo de Fe, causadas por efeitos diversos pois, em geral, nos compostos de Fe o efeito Doppler de segunda ordem é desprezível.

Desdobramento quadrupolar. O desdobramento quadrupolar nos complexos de alto-spin é comandado pela contribuição da rede e, em particular, neste tipo de quelatos depende :

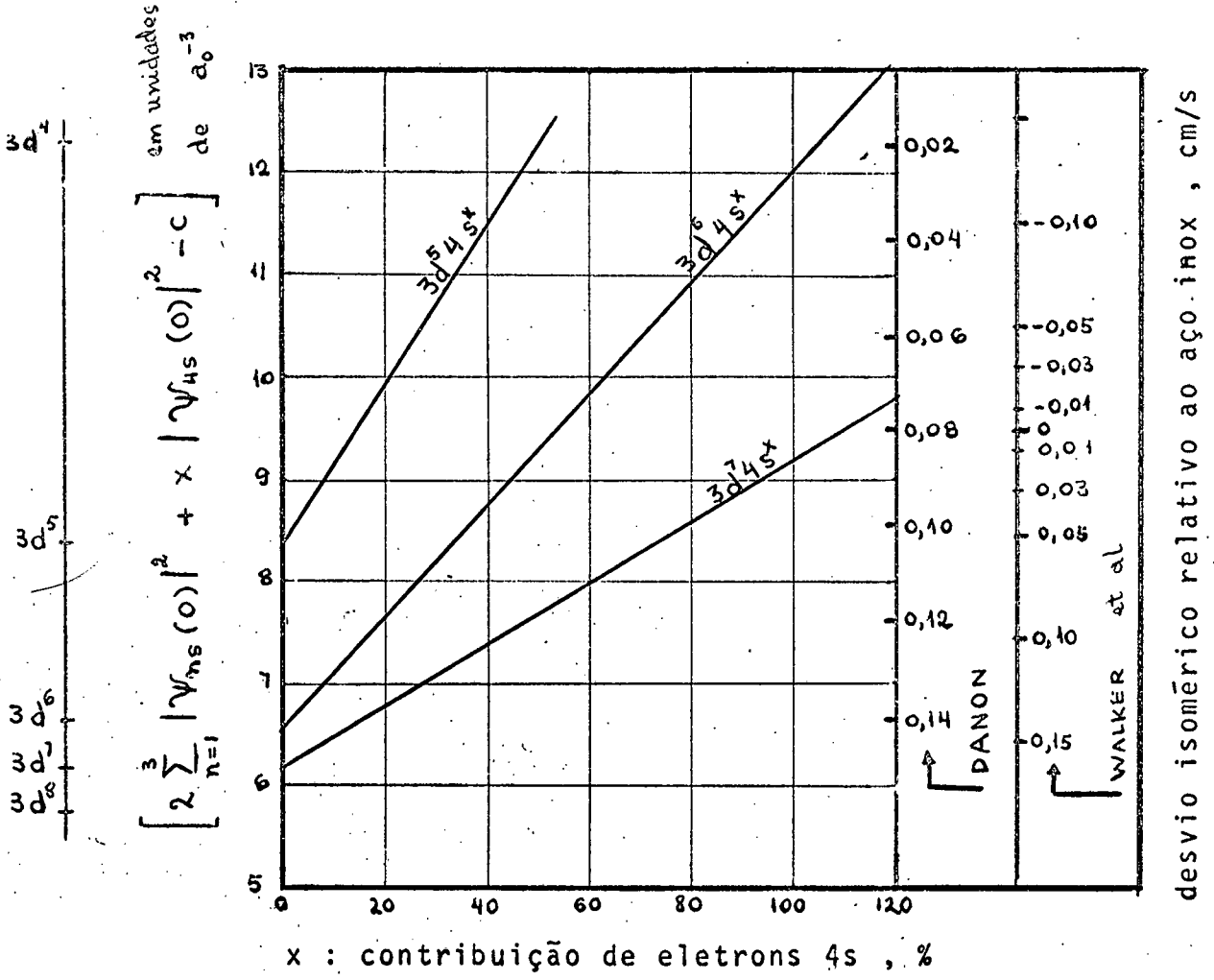


fig. 14 : Diagrama de desvio isomérico para o Fe<sup>57</sup> .  
 (Walker et al. , corrigido por Danon)

1. dos desvios em relação à simetria octaédrica de vida aos 6 primeiros átomos vizinhos do Fe - 6 oxigênios no  $(\text{BPHA})_3\text{Fe}$  e 3 oxigênios mais 3 nitrogênios, no  $(\text{Ox})_3\text{Fe}$ . Ver figura 6;

2. das desigualdades de cargas nos átomos coordenantes .

Os resultados observados para o  $\Delta E_Q$  são aproximadamente de 1 mm/s, tabelas de 1 a 4. Esses valores são da ordem dos esperados para o  $\text{Fe}^{3+}$ .

Para os compostos férricos de alto spin, verifica-se que  $\Delta E_Q$  é praticamente independente da temperatura. Por outro lado, o mesmo não se dá com os ferrosos. Como se vê nas tabelas de 1 a 4, foi verificada uma independência de  $\Delta E_Q$  em relação à temperatura, como se deveria prever.

A irradiação, no conjunto, não parece criar muitos defeitos. Duas explicações podem ser formuladas para isso :

1. as doses absorvidas pelas amostras são muito fracas, causando uma concentração de fragmentos moleculares insuficiente para observação por EM;

2. os produtos da irradiação são instáveis à temperatura da irradiação -  $30^\circ\text{C}$  - havendo um mecanismo de recozimento suficientemente eficaz para que estes fragmentos desapareçam à temperatura ambiente.

Realmente, o estudo do espectro de emissão do acetil-acetonato de Co (III) (8), mostra que o ferro iônico produzido por captura eletrônica, é capaz de sofrer uma troca isotópica, em fase sólida, com o ferro de uma molécula vizinha, por meio da captura de um elétron.

Por outro lado, Danon<sup>(30)</sup> mostrou que por irradiação com eletrons a 115°K no vácuo, observá-se a formação de  $Fe^{2+}$  no  $(acac)_3Fe$ . Estes fragmentos são muito instáveis porque depois de 12 horas de recozimento, à temperatura ambiente, o  $Fe^{2+}$  desaparece completamente.

Além disso, os resultados obtidos pelo grupo de Química de Recuo do ICEX-UFMG, permite-nos afirmar que mais de 85 % da atividade total é analisada na forma química inicial, nas condições de irradiação do reator. Pode-se então pensar que, se a irradiação produz fragmentos moleculares e se não os observamos, isso provavelmente, deve ser resultado de uma dose integral fraca, de um mecanismo eficaz de recozimento e de troca isotópica em fase sólida.

As maiores limitações que observamos e que poderiam influenciar negativamente os resultados aqui encontrados são :

- a) baixa concentração, nos compostos, do isótopo Mössbauer, dando origem a pequena absorção ;
- b) dificuldade de manter constante a temperatura do ambiente, acarretando mudança na densidade gasosa do contador, variando, portanto, a eficiência da detecção ;
- c) impossibilidade de calibração e medida simultâneas ;
- d) pequena atividade da fonte usada.

Para verificação de alguns pontos discutíveis deste trabalho, sugerimos algumas experiências :

1. medidas a temperaturas próximas do hélio líquido proporcionarão dados indispensáveis sobre as hipóteses de relaxação magnética de spin eletrônico. Também o estudo destes que-

latos, em soluções congeladas, poderá decidir sobre a influência da concentração de íons de Fe no efeito de relaxação spin-spin;

2. Um estudo com monocristais fornecerá elementos para se decidir sobre a influência relativa de possível Efeito Goldanskii e relaxação paramagnética eletrônica;

3. Poder-se-á tentar um estudo em função do pH a fim de ver sua influência na forma do espectro, estrutura dos complexos, etc., pois esses estudos em quelatos já se mostraram potencialmente ricos em informações dessa natureza.

## VI - BIBLIOGRAFIA

- 1 - WERTHEIM, Gunther K. Mössbauer Effect; Principles and Applications. N.Y., Acad. Press., 1965
- 2 - FRAUENFELDER, Hans. The Mössbauer Effect. N.Y., Benjamin, 1963.
- 3 - DANON, J. Lectures on The Mössbauer Effect. N.Y., Gordon and Breach, 1968.
- 4 - VULLIET, Paul. Étude des conséquences chimiques de la capture neutronique dans quelques chélates solides neutres du Hafnium, par la méthode radiochimique et par les Corrélations Angulaires Perturbées. Grenoble, Université de Grenoble, 1970. (Thèse: Docteur de 3<sup>e</sup> Cycle en Chimie Nucléaire).
- 5 - CHAVES, Alair S. Aplicações do Efeito Mössbauer em Fe<sup>57</sup> ao estudo da Vermiculita. B. Horizonte, ICEX, 1969. (Tese de Mestrado em Física)
- 6 - MUIR JR., Arthur H., ANDO, Ken J. & COOGAN, Helen M. Mössbauer Effect Data Index 1958-1965. N.Y., Intersc. Publishers, 1966.
- 7 - GRUVERMAN, Irwin J., ed. Mössbauer Effect Methodology. N.Y., Plenum Press, 1965. V.1. (Proc. First Symp. Möss. Eff. Methodology, N.Y., Jan. 26, 1965).



- 8 - GRUVERMAN, Irwin J., ed. Mössbauer Effect Methodology. N.Y., Plenum Press, 1970. V.5.(Proc. Fifth Symp. Möss. Eff. Meth., N.Y., Feb. 2, 1969).
- 9 - HERBER, R.H. & GOLDANSKII, V.I., ed. Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. N.Y., Acad. Press, 1968
- 10 - BUNBURY, D. St. P. The Mössbauer Effect and its applications. R. Janeiro, Centro Bras. Pesq. Físicas, 1965.(Monografias de Física, XXIII).
- 11 - NATIONAL BUREAU OF STANDARDS. Mössbauer Spectroscopy Standard for the Chemical Shift of Iron Compounds. Washington, D.C., 1967. (NBS Misc. Publ. 260-13).
- 12 - BLUME, M. Phys. Rev. Letters, 14: 96-98 (1965)
- 13 - BLUME, M. Phys. Rev. Letters, 18:305-308(1967)
- 14 - MARSHALL, W. & BRADFORD, E. Proc. Phys. Soc., 87:731-747 (1966).
- 15 - MOSSBAUER, R.L.Z. Physik, 161: 124 (1958); Naturwiss, 45: 538 (1958); Z. Naturforsch, 14a: 211 (1959).
- 16 - DeVOE, James R., ed. Technical Note No. 404, Washington, Nat. Bureau of Standards, 1966.
- 17 - REGNARD, Jean-René. Étude par effect Mössbauer des chalcogénures de métaux de transition MFe<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. Grenoble, Univ. de Grenoble, 1970. (Thèse : Docteur de 3<sup>e</sup> Cycle)

- 18 - EVANS, R.D. The Atomic Nucleus. McGraw Hill (1955).
- 19 - DeVOE, J.R. et al. In: Möss. Eff. Methodology. N.Y., Plenum Press, 1965. V.1: 115-120.
- 20 - SANTOS, A.N. Projeto e construção e uso de contadores proporcionais. B.Hte., DCM-IPR-UFMG, 1971.(Nota interna DCM-INF.Nº17).
- 21 - HERBER, R.H. In: Möss. Eff. Methodology. N.Y.Plenum Press, 1965. V. 1:3-12.
- 22 - LAMBERT, J.L. et al. J.Am. Chem.Soc.,90:2039 (1968).
- 23 - LAMBERT, J.L. et al. J.Am. Chem.Soc.,90:2044 (1968).
- 24 - CARVALHO, M.S.B. de. Programa GMOSS. Nota interna a ser publicada.
- 25 - GRANT,R.W. In: Möss.Eff. Methodology.N.Y., Plenum Press. 1965. V.1:21-43.
- 26 - GOLOVKIN, B.G. et al. Russ. Chem. Rev. 31: 466 (1962)
- 27 - TOY, C.H. et al. Anal. Chim. Acta. 33: 593 (1965)
- 28 - BAMBERGER, E. Ber. 52: 1116 (1919)
- 29 - SHOME, S.C. Analyst. 75: 27 (1950)
- 30 - DANON, J. et al. Chem. Phys. Letters 7: 603 (1970)