

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS NOS COMPOSTOS

$(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{CO}_3$ POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DO $^{57}\text{Fe}^*$

João Batista Marimon da Cunha

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. P. James Viccaro, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em complementação aos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

FT 72.80. (Pesq)

* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico (BNDE), Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

Porto Alegre

1976

À Sandra

AGRADEÇO

Ao Dr. P. James Viccaro, pela orientação e incentivo durante a execução deste trabalho.

Ao Dr. Moacir Indio da Costa Jr., pelas discussões e sugestões sobre o assunto e pela orientação final e leitura crítica do manuscrito.

Ao colega Heinrich Höhn, pelo auxílio prestado nas medidas de baixa temperatura.

À Ana Neri J. Nunes, pela paciência e eficiência com que datilografou este trabalho.

Porto Alegre, dezembro de 1976.

João Batista Marimon da Cunha

RESUMO

Espectroscopia Mössbauer foi usada para investigar as propriedades magnéticas dos compostos antiferromagnéticos $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$ com $x = 0,01, 0,05, 0,1$ e $0,3$ à temperatura de $4,2^\circ\text{K}$, abaixo da temperatura de Néel. Os espectros magnéticos do ^{57}Fe mostram uma dependência com a concentração para concentrações de Fe menores que 10%.

Um campo magnético hiperfino de $(72 \pm 2)\text{kOe}$ foi obtido para o composto com $x = 0,01$ e com orientação perpendicular ao eixo principal do GCE (eixo trigonal C); para o composto com $x = 0,1$ foi encontrado um campo magnético hiperfino de $(188 \pm 1)\text{kOe}$ mas com orientação de $13^\circ \pm 2^\circ$ em relação ao eixo C.

A variação do campo magnético hiperfino e de sua orientação em função da concentração é explicada em termos de uma competição entre a troca ("exchange") $\text{Fe}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ e anisotropias de íon único e suportada por um modelo proposto recentemente para o sistema $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$ no qual os spins do íon Mn^{2+} são reorientados na presença do íon ferroso devido à sua grande anisotropia de íon único no campo cristalino trigonal, já que para o CoCO_3 e MnCO_3 os spins dos íons Co^{2+} e Mn^{2+} orientam-se no plano basal, perpendicular ao eixo C, enquanto no FeCO_3 o spin do Fe^{2+} é paralelo ao eixo C.

As interações quadripolares medidas à temperatura ambiente, acima da temperatura de Néel, e a $4,2^\circ\text{K}$ mostram pouca dependência com a concentração.

ABSTRACT

Mössbauer spectroscopy has been used to investigate the magnetic properties of the antiferromagnetic compounds $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$ with $x = 0.01, 0.05, 0.1$ and 0.3 at the temperature of 4.2°K , below the Néel temperature. The ^{57}Fe magnetic spectra show a concentration dependence for Fe concentration of less than 10%.

An hyperfine magnetic field of $(72 \pm 2)\text{kOe}$ was obtained for the $x = 0.01$ compound and with perpendicular orientation with respect to the EFG principal axis (trigonal C axis); for the $x = 0.1$ compound an hyperfine magnetic field of $(188 \pm 1)\text{kOe}$ was found but the orientation is $13^\circ \pm 2^\circ$ referred to the C axis.

The hyperfine magnetic field and its orientation as a function of the concentration is interpreted in terms of a competition between $\text{Fe}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ exchange and single ion anisotropies and supported by a model proposed recently for the system $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$ in which the Mn^{2+} spins are reoriented in the presence of the ferrous ions due the large single ion anisotropy in the trigonal crystal field, since for CoCO_3 and MnCO_3 the Co^{2+} and Mn^{2+} spins orientation are in the basal plane, perpendicular to C axis, whereas in the FeCO_3 the Fe^{2+} spin direction is parallel to C axis.

The quadrupole interaction measured at room temperature, above the Néel temperature, and at 4.2°K show little concentration dependence.

Í N D I C E

	Pág.
I - INTRODUÇÃO	1
II - CONSIDERAÇÕES GERAIS	4
II.1 Efeito Mössbauer	4
II.2 Estrutura Cristalina e Magnética dos Carbonatos FeCO ₃ , CoCO ₃ e MnCO ₃	17
II.3 Íon Fe ²⁺ em Estruturas do Tipo Calcita (CaCO ₃)	20
II.4 Interações Hiperfinas do Íon Ferroso	28
III - DETALHES EXPERIMENTAIS	37
III.1 Arranjo Experimental	37
III.2 Síntese dos Compostos (Carbonatos)	39
III.3 Análise dos Dados	44
IV - RESULTADOS	45
IV.1 Medidas à Temperatura Ambiente	45
IV.2 Medidas à Temperatura de Hélio Líquido (4,2 K)	48
V - DISCUSSÃO	56
VI - CONCLUSÕES	78
APÊNDICE I	80
APÊNDICE II	89
APÊNDICE III	92
REFERÊNCIAS	95

I - INTRODUÇÃO

Os carbonatos de metais de transição FeCO_3 , MnCO_3 e CoCO_3 têm a mesma estrutura cristalina romboédrica (tipo calcita, CaCO_3) com parâmetros de rede similares. Os três compostos apresentam uma fase antiferromagnética a baixa temperatura.

O FeCO_3 é um exemplo quase perfeito de um antiferromagnético de Ising, enquanto MnCO_3 e CoCO_3 mostram a presença de fraco ferromagnetismo, devido ao não alinhamento dos spins que permanecem no plano basal.

Estudos de magnetização e susceptibilidade no caso do MnCO_3 (Maartense, 1972) mostraram que a introdução de Fe substitucionalmente na rede, provoca a destruição do fraco ferromagnetismo através de uma rotação do spin do Mn^{2+} no sentido de orientar-se com o eixo cristalográfico C, devido a grande energia de anisotropia do íon ferroso que favorece a orientação do spin na direção do eixo C.

Através de efeito Mössbauer, que mede interações hiperfinas no sítio do Fe, um estudo neste mesmo sistema mostrou este mesmo comportamento, possibilitando a determinação da orientação do spin do Fe^{2+} .

Baseada nestes trabalhos surgiu a idéia de se investigar o CoCO_3 , dopado com impurezas de Fe, através da técnica do efeito Mössbauer, estudando-se o campo magnético hiperfino no núcleo e sua orientação em relação ao eixo principal do gradiente de campo elétrico.

No capítulo II, item II.1, apresentamos uma breve

descrição do efeito Mössbauer e dos parâmetros hiperfinos que podemos medir usando esta técnica. No item II.2 fazemos uma descrição da estrutura cristalina e magnética dos compostos anti-ferromagnéticos FeCO_3 , MnCO_3 , CoCO_3 e $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$. No item II.3 investigamos a estrutura eletrônica do íon ferroso em estruturas do tipo calcita. O item II.4 é dedicado a um estudo das origens do campo magnético e do gradiente de campo elétrico no núcleo.

No capítulo III descrevemos os aspectos experimentais envolvidos no decorrer da elaboração deste trabalho. No item III.1 é feita uma apresentação do equipamento utilizado. No item III.2 descrevemos o método usado na síntese dos carbonatos e no item III.3 os métodos de ajuste dos espectros experimentais.

O capítulo IV é dedicado à apresentação dos espectros e resultados experimentais obtidos. No item IV.1 são apresentadas as medidas à temperatura ambiente e no item IV.2 os resultados a temperatura de Hélio líquido, bem como o modelo usado para obtenção do campo magnético hiperfino e interação quadrupolar.

No capítulo V discutimos os resultados obtidos e os valores calculados através do modelo desenvolvido no capítulo II. Os valores obtidos para o sistema $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$ são comparados com os obtidos para o sistema $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$.

O capítulo VI é reservado às conclusões a que chegamos neste trabalho.

No apêndice I desenvolvemos o Hamiltoniano total

para o caso geral de interações magnética e quadripolar combinadas e no apêndice II apresentamos um diagrama de fases para o $Mg_{1-x}Fe_xCO_3$ ($x = 0,01$) em função da massa de CO_2 usada na formação do composto. No apêndice III apresentamos uma breve discussão das variáveis termodinâmicas a serem consideradas na síntese hidrotérmica.

II - CONSIDERAÇÕES GERAIS

II.1 Efeito Mössbauer

A radiação eletromagnética ao interagir com a matéria pode ser absorvida e reemitida logo após. Quando a radiação é absorvida ressonantemente, isto é, a radiação espalhada tem a mesma frequência da radiação incidente, o fenômeno é chamado de ressonância fluorescente.

Quando a radiação é proveniente da desexcitação de níveis eletrônicos de um átomo, outro átomo idêntico pode absorver esta radiação através de excitação destes mesmos níveis eletrônicos e podemos ter a chamada ressonância fluorescente ótica.

Absorção ressonante atômica é verificada facilmente e desde o início do século é conhecida. Era previsto que absorção ressonante nuclear também poderia acontecer (Kuhn, 1929), mas sua verificação apresentava os seguintes problemas:

- a) alargamento das larguras de linha naturais devido ao movimento térmico dos núcleos;
- b) energia de recuo dos núcleos emissor e absorvente da radiação.

No caso atômico as energias de transição são da ordem de alguns elétrons-volt, portanto a energia de recuo dos átomos é pequena, não excedendo a largura de linha natural. Já no caso nuclear a energia de recuo é bem maior, visto que as energias envolvidas nas transições são da ordem de keV. Esta energia de recuo, embora pequena, é muito superior à largura de

linha natural, não permitindo que haja absorção ressonante.

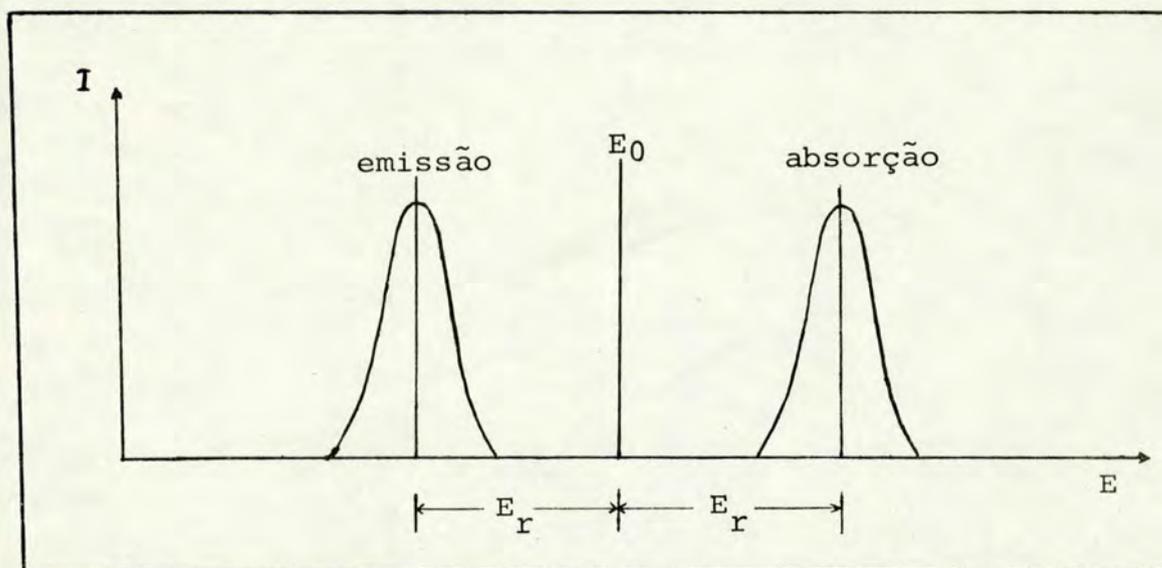


Fig. II-1 E_0 é a energia da transição e E_r a energia de recuo.

Para termos absorção ressonante devemos ter uma superposição das curvas de emissão e absorção (fig. II-1). Uma das tentativas feita no sentido de se observar absorção nuclear ressonante, foi usar efeito Doppler para compensar a perda de energia no recuo do núcleo.

Em 1951, Moon tentou obter espalhamento ressonante usando a transição de 411 keV do ^{198}Hg , com uma fonte de ^{198}Au , que era movida por um rotor. Ele notou que a intensidade da radiação espalhada ressonantemente aumentava com a velocidade do rotor. Máxima intensidade foi observada a uma velocidade de cerca de 700 m/sec.

Malmfors, em 1953, usando a mesma transição de 411 keV do ^{198}Hg , mostrou que a absorção ressonante aumentava com a temperatura.

Outros métodos foram usados para tentar compensar

a perda de energia por recuo (Siegbahn, 1964); um deles foi usar reações (p, γ) . Nestas reações o raio γ é emitido formando um ângulo θ com a direção da incidência do próton.

A contribuição para a energia devido ao efeito Doppler é $(E/c)v \cos \theta$, assim torna-se possível encontrar um ângulo θ para o qual o fóton tenha a energia exata que possa ser absorvido ressonantemente.

Em 1958, Rudolph Mössbauer estudava a absorção ressonante da transição de 129 keV do ^{129}Ir , que tem uma largura de linha grande à temperatura ambiente e baixa energia de recuo. Mössbauer baixou a temperatura da fonte e do absorvente, na tentativa de observar uma menor absorção ressonante, com o decréscimo da largura de linha. No entanto, aconteceu o contrário do que era esperado, pois a absorção aumentou consideravelmente. Mössbauer concluiu daí que estando o átomo preso a uma rede cristalina, pode-se ter emissão e absorção de raios gama sem recuo, o que ficou conhecido como efeito Mössbauer.

Desde que o átomo está preso a uma rede cristalina, ele tem uma energia de ligação, teremos, então, classicamente três situações a considerar:

1) A energia de ligação do átomo à rede é menor do que a energia de recuo E_R do átomo livre. Neste caso, o átomo será deslocado de sua posição e com isso não teremos uma superposição das linhas de emissão e absorção.

2) A energia de ligação é maior que a energia de recuo, mas esta é maior que a energia quantizada de um fonon (vibração da rede). Neste caso o átomo não será deslocado de seu

sítio, mas a energia de recuo será absorvida pela rede (criação de fonons) com um conseqüente alargamento de linha.

3) Energia de recuo menor que a energia de ligação e energia de fonons. Neste caso a energia de recuo será totalmente absorvida pelo cristal, que recuará, mas a massa do cristal é muito maior que a massa de um átomo, portanto a energia de recuo será muito pequena e teremos uma superposição das linhas de absorção e emissão.

Tratando o sistema quanticamente, temos uma probabilidade finita de que haja criação de fonons, mesmo que sua energia seja muito menor que E_R . Teremos, portanto, uma fração f de fons sem perda de energia e uma fração $(1-f)$ com energia diferente da energia de transição.

A fração $(1-f)$ sofre absorção normal no absorvente (efeito fotoelétrico e Compton), a fração f sem recuo também sofre esta absorção, mas grande parte é absorvida ressonantemente.

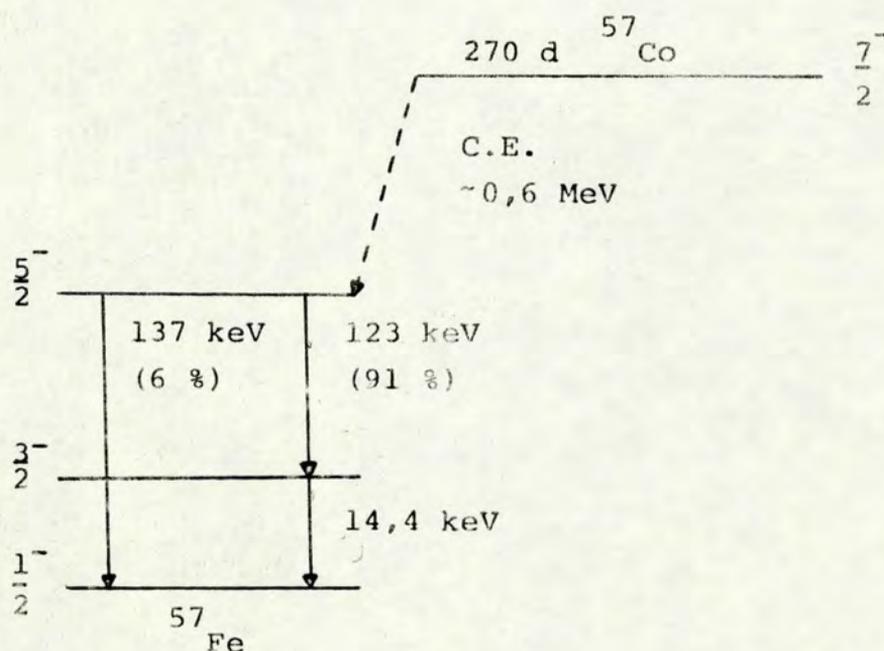
Normalmente, a amostra que se deseja investigar é usada como absorvente e, neste caso, a fonte deve possuir um feixe monocromático de fons. Para tanto o átomo emissor deve estar em uma matriz que não provoque o desdobramento dos níveis degenerados envolvidos na transição.

Uma outra maneira é usar a amostra como fonte, escolhendo-se como absorvente um composto padrão que apresente uma única transição.

Os níveis envolvidos na transição são, geralmente, degenerados e na maioria das vezes ocorrem fatores que deslocam

ou desdobram esses níveis (interações hiperfinas, campos magnéticos externos aplicados) e teremos então, transições de energias diferentes. Para se cobrir todas essas transições usa-se efeito Doppler, deslocando-se com velocidade variável fonte ou absorvente (velocidades da ordem de cm/s são suficientes para varrer todo o espectro de níveis nucleares). A largura de linha natural deve ser menor que as diferenças de energias entre os subníveis.

Vários isótopos apresentam efeito Mössbauer e um dos que melhor o apresenta é o ^{57}Fe , pois reúne os fatores básicos essenciais, como baixa energia de transição (pequena energia de recuo), largura de linha da ordem de 10^{-8} eV, alta temperatura de Debye para os compostos que forma (maior θ_D , maior é a fração f). Trataremos neste trabalho de efeito Mössbauer no ^{57}Fe , isótopo utilizado nas nossas experiências.



PROPRIEDADES DO ^{57}Fe

	ESTADO FUNDAMENTAL	1º ESTADO EXCITADO
Energia (keV)	0	14,4125
Spin e paridade	$1/2^-$	$3/2^-$
Momento magnético (nm)	0,0904	-0,1549
Momento de quadripolo (barns)	0	0,187
Meia vida (S)	estável	$1,4 \times 10^{-7}$

As transições nucleares envolvidas no efeito Mössbauer apresentam pequena largura de linha, o que torna possível comparar pequenas diferenças de energia, podendo-se assim medir com grande precisão transições entre o estado fundamental e um estado excitado. Estes estados não são fixos em energia, podem ser deslocados ou ter sua degenerescência levantada por interações hiperfinas com o meio onde estão.

No efeito Mössbauer podemos detectar principalmente três destas interações, que normalmente ocorrem simultaneamente:

- a) Deslocamento isomérico nuclear
- b) Desdobramento quadripolar
- c) Desdobramento magnético hiperfino

(Greenwood, 1971; May, 1971; Devanarayanan, 1974)

a) Deslocamento Isomérico Nuclear

O deslocamento isomérico se manifesta como um deslocamento do centróide do espectro Mössbauer, devido a interação eletrostática entre a densidade de carga nuclear e a densidade de carga eletrônica presente no núcleo, pela penetração dos elétrons tipo s , já que o núcleo possui volume finito. Esta interação é proporcional ao quadrado do raio médio nuclear, que é diferente para cada estado nuclear, e a densidade de carga eletrônica no núcleo.

A densidade de carga eletrônica depende do número de elétrons s e da blindagem destes elétrons por outros elétrons, que depende do meio ambiente onde estiver o átomo, portanto a densidade de carga será diferente para fonte e absorvente, desde que estes sejam de materiais diferentes.

Como para cada nível o núcleo possui raio diferente, a interação será diferente para o estado fundamental e estado excitado.

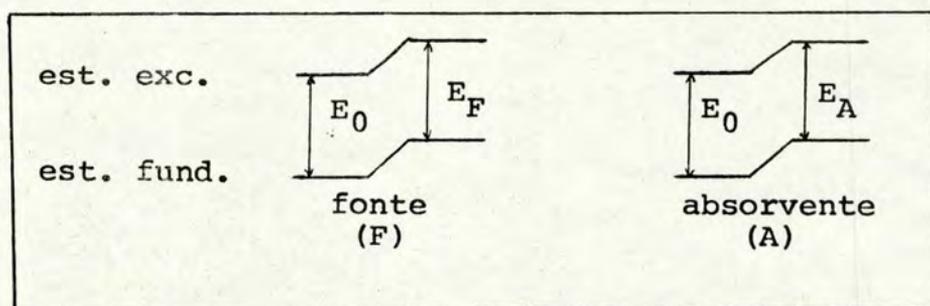


Fig. II-2 Deslocamento isomérico

$$E_F = E_0 + \frac{2\pi}{5} ze^2 \rho_F(0) [R_{ex}^2 - R_{fund}^2]$$

$$E_A = E_0 + \frac{2\pi}{5} ze^2 \rho_A(0) [R_{ex}^2 - R_{fund}^2]$$

Onde E_0 é a energia da transição sem interação eletrostática, $\rho_A(0)$ e $\rho_F(0)$ as densidades de carga eletrônica no núcleo absorvente e emissor, respectivamente, e R_{ex} e R_{fund} os raios nucleares para os estados excitado e fundamental.

O deslocamento isomérico δ será:

$$\delta = E_A - E_F$$

$$\delta = \frac{4\pi}{5} ze^2 R^2 \left(\frac{\Delta R}{R}\right) [\rho_A(0) - \rho_F(0)] \quad (2.1)$$

Onde:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{ex} - R_{fund}}{R}$$

$$R = \frac{R_{ex} + R_{fund}}{2}$$

Efeitos relativísticos podem ser levados em conta, o que dará uma contribuição não nula dos elétrons p à densidade de carga eletrônica no núcleo (Dunlap e Kalvius).

b) Desdobramento Quadripolar

A distribuição de cargas externas ao núcleo pode gerar um gradiente de campo elétrico (GCE) no núcleo, que interagindo com o momento de quadripolo nuclear, desdobra os níveis

nucleares. Esta interação é expressa pelo Hamiltoniano (Cohen, 1957 ; Slichter, 1963):

$$H_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left\{ V_0(3I_z^2 - I_{op}^2) + V_{+1}(I_-I_z + I_zI_-) + V_{-1}(I_+I_z + I_zI_+) + V_{+2}(I_-)^2 + V_{-2}(I_+)^2 \right\} \quad (2.2)$$

$$V_0 = V_{zz}$$

$$V_{\pm 1} = V_{zx} \mp i V_{zy} \quad (2.3)$$

$$V_{\pm 2} = \frac{1}{2} (V_{xx} - V_{yy}) \mp i V_{xy}$$

onde:

I_{op} = operador spin nuclear

I_z = componente z do operador spin nuclear

I_{\pm} = $I_x \mp i I_y$

V_{ij} = componentes do tensor gradiente de campo elétrico

Q = momento de quadripolo nuclear.

O tensor GCE é obtido através das derivadas parciais do potencial elétrico gerado pela distribuição de cargas ($V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$, $i, j = x, y, z$), é, portanto, um tensor 3×3 , geralmente simétrico, que pode ser reduzido a uma forma diagonal, com a escolha de um adequado sistema de coordenadas. Como o potencial elétrico deve obedecer a equação de Laplace onde a densidade de carga é nula; o que nos deixa com apenas duas componentes independentes (mais os ângulos de Euler entre os dois sistemas de coordenadas):

$$\nabla^2 V = v_{xx} + v_{yy} + v_{zz} = 0$$

$$v_{zz} = eq \quad (2.4)$$

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

Usualmente escolhe-se:

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

fazendo com que o parâmetro de assimetria η tenha valores entre 0 e 1.

O Hamiltoniano pode então ser escrito numa forma mais simples:

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (2.5)$$

Muitas propriedades do GCE podem ser deduzidas da simetria do cristal. Por exemplo, para simetria cúbica o GCE é nulo; se o cristal possui um eixo 2 e a direção z é escolhida na direção deste eixo, η é nulo e o GCE possui simetria axial.

Para o ^{57}Fe , o estado fundamental de spin $\frac{1}{2}$ tem momento de quadripolo nulo (simetria esférica do núcleo) e portanto não apresenta interação quadripolar. Para o estado excitado de spin $\frac{3}{2}$ temos uma distorção da simetria esférica e assim um momento de quadripolo nuclear que interage com o GCE. Desta interação resulta o levantamento parcial da degenerescência do

estado excitado, já que no Hamiltoniano (2.5) o termo em I_2 é quadrático, permanecendo, assim, degenerados os subníveis em que m_I diferir apenas pelo sinal ($\pm \frac{3}{2}$, $\pm \frac{1}{2}$) (fig. II-3).

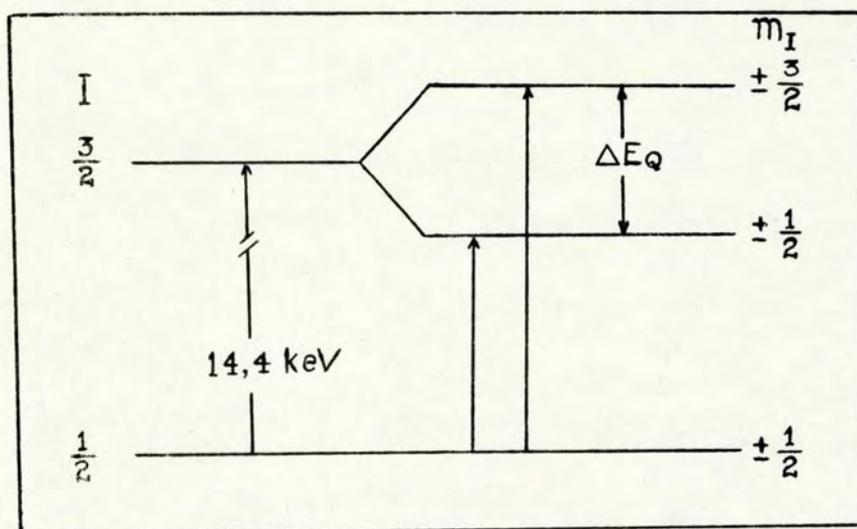


Fig. II-3 Desdobramento quadrípolar

Podemos calcular os autovalores de H_Q usando $\langle I'm' | H_Q | Im \rangle$. Do cálculo (Wertheim, 1961) resulta:

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

O que nos dá uma separação entre os dois subníveis do primeiro estado excitado:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 q Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

O sinal de ΔE_Q não é determinado por um espectro de interação quadrípolar pura, somente a presença de um campo

magnético poderá determiná-lo ou nos casos em que o absorvente é um monocristal (Goldanskii e Herber, 1968).

c) Desdobramento Zeeman Magnético

Níveis nucleares com spin diferente de zero possuem momento de dipolo magnético, que interagindo com um campo magnético efetivo no núcleo dá origem ao desdobramento dos níveis. As origens do campo magnético serão discutidas na secção final deste capítulo.

A interação magnética é descrita pelo Hamiltoniano:

$$H_M = - \vec{\mu}_I \cdot \vec{H} = - g_I \mu_n \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (2.7)$$

\vec{H} = campo magnético efetivo no núcleo

$\vec{\mu}_I$ = momento magnético nuclear

μ_n = magneton nuclear = $6,56552 \times 10^{-2} \frac{\text{mm/s}}{\text{kOe}}$

g_I = fator giromagnético nuclear.

As energias dos níveis são:

$$E_n = - g_I \mu_n H m_I \quad \text{onde } m_I = I, I-1, \dots; -I.$$

A diferença em energia entre cada um dos $2I+1$ níveis é dada por $\Delta M = g_I \mu_n H$.

As ressonâncias observadas em efeito Mössbauer são entre dois níveis nucleares e devem obedecer as regras de

seleção. Para o ^{57}Fe , o estado fundamental de spin $I = \frac{1}{2}$ é desdobrado em dois subníveis e o primeiro estado excitado de spin $I = \frac{3}{2}$ em quatro subníveis, o que permite, teoricamente, oito transições, que são limitadas em seis pela regra de seleção para radiações gama tipo dipolo magnético (M1) (fig. II-4), que permite transições apenas quando $\Delta m_I = m_{I_{\text{exc}}} - m_{I_{\text{fund}}} = 0, \pm 1$. Estas seis ressonâncias possuem três intensidades diferentes na razão 3:2:1, para amostras policristalinas em pó, que podem ser facilmente calculadas através dos coeficientes de Clebsh-Gordon.

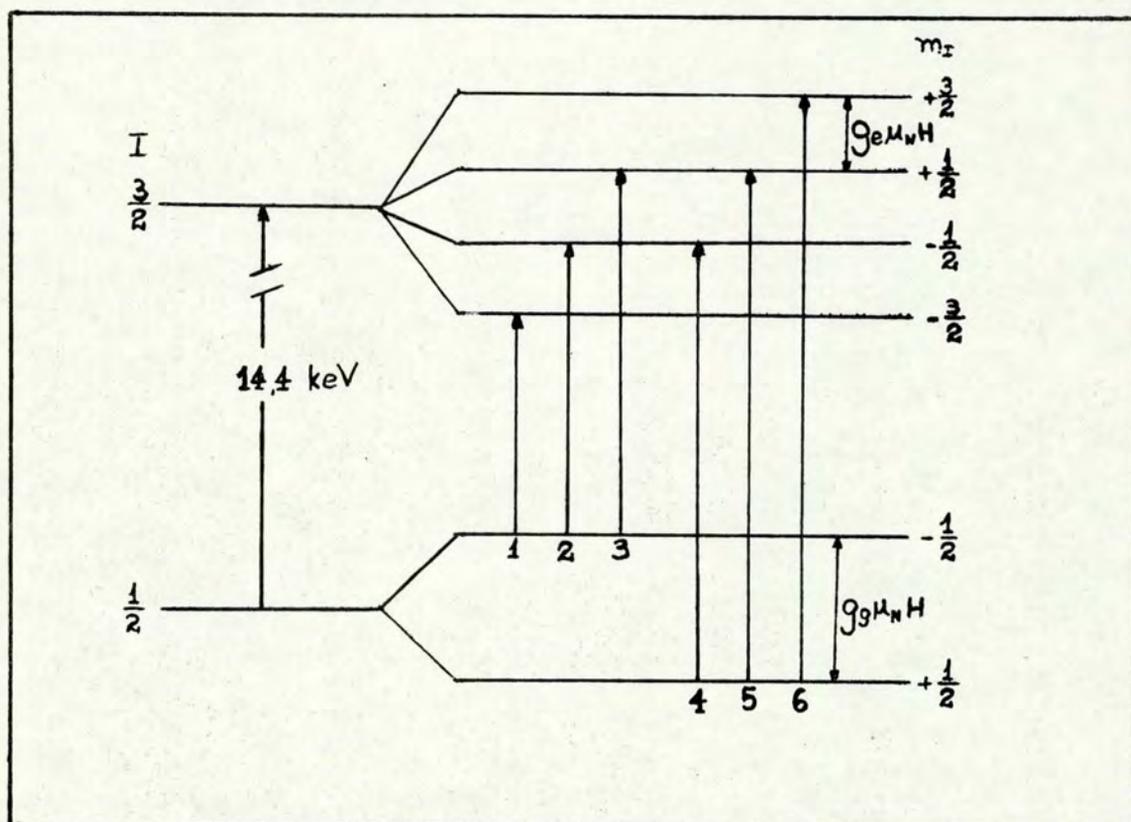


Fig. II.4 - Desdobramento Zeeman para uma interação magnética no ^{57}Fe e as possíveis transições.

II.2 Estrutura Cristalina e Magnética dos Carbonatos

FeCO₃, CoCO₃ e MnCO₃

Os carbonatos de metais de transição FeCO₃, CoCO₃ e MnCO₃ têm a mesma estrutura cristalina romboédrica da calcita (CaCO₃), com os seguintes parâmetros de rede (Wyckoff, 1964):

$$\text{FeCO}_3 - a_0 = 5,755 \text{ \AA} ; \alpha = 47^\circ 45'$$

$$\text{CoCO}_3 - a_0 = 5,66505 \text{ \AA} ; \alpha = 48^\circ 33'$$

$$\text{MnCO}_3 - a_0 = 5,9049 \text{ \AA} ; \alpha = 47^\circ 43'$$

Os átomos estão localizados nas seguintes posições do grupo espacial D_{3d}^6 ($R\bar{3}C$), com duas moléculas por célula unitária (romboédrica) (fig. II-5):

$$M: (2b) (0, 0, 0) ; \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$C: (2a) \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right) ; \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$$

$$O: (6e) \left(x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4}\right) ; \left(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{4}, x\right) ; \left(\frac{1}{4}, x, \frac{1}{2} - x\right)$$

$$\left(\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{4}\right) ; \left(x + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \bar{x}\right) ; \left(\frac{3}{4}, \bar{x}, \frac{1}{2} + x\right)$$

com $x = 0,27$ para $M = \text{Fe}, \text{Mn}$ e $x = 0,0254$ para $M = \text{Co}$.

A baixa temperatura estes carbonatos apresentam uma mudança de fase magnética e tornam-se antiferromagnéticos. O FeCO₃ (Ok, 1969) passa para a fase antiferromagnética a uma temperatura $T_N = 38,3^\circ \text{K}$, com o spin do Fe²⁺ apontando ao longo eixo trigonal C, em alternadas lâminas ferromagnéticas, um exemplo quase perfeito de um antiferromagnético de Ising (Prinz, Forester e Lewis, 1973).

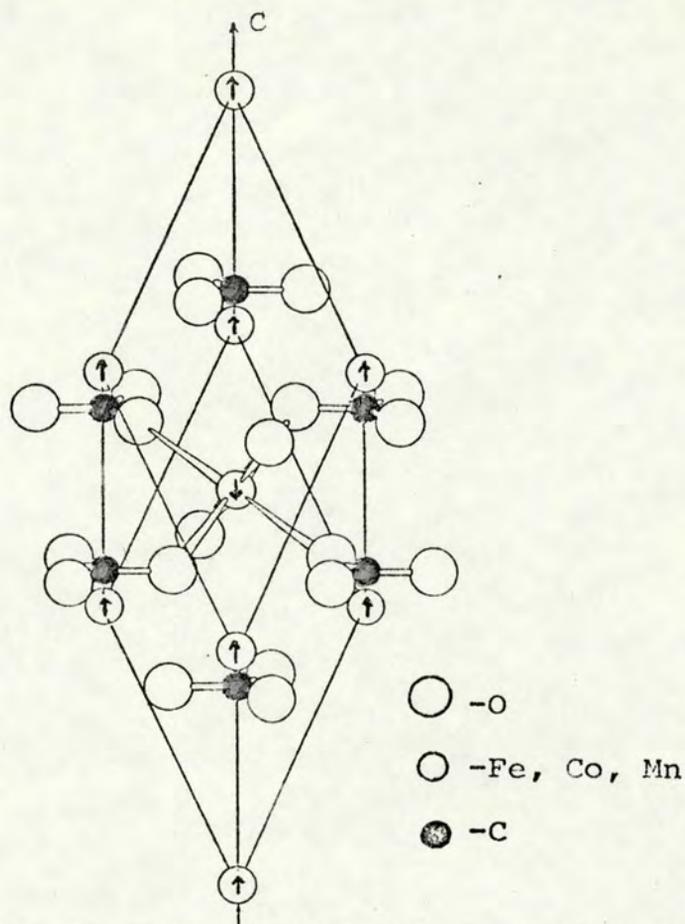


Fig. II-5 Estrutura cristalina tipo Calcita.

CoCO_3 e MnCO_3 tornam-se antiferromagnéticos a $T_N = 18,1^\circ\text{K}$ e 35°K , respectivamente (Brown, 1973; Price, 1974), com os spins do Co^{2+} e Mn^{2+} em uma direção perpendicular ao eixo C, em alternadas lâminas ferromagnéticas. Estes dois carbonatos apresentam fraco ferromagnetismo, os spins no plano basal não estão orientados exatamente a 180° , o que dá origem a um pequeno ferromagnetismo, chamado fraco ferromagnetismo

Este fenômeno tem sido observado em algumas substâncias antiferromagnéticas. Foi pela primeira vez observado em

α -Fe₂O₃ por Neel e Pauthenet (1952) e em CoCO₃ e MnCO₃ por Borovik-Romanov e Orlova (1957). Fraco ferromagnetismo foi estudado em vários trabalhos teóricos e experimentais (Dzialoshinskii, 1957; Moriya, 1960; Kaplan, 1964). Em um trabalho anterior (Alikhanov, 1961), foi concluído que o spin do Co²⁺ em CoCO₃ estava inclinado a um ângulo de $46^\circ \pm 4^\circ$ do eixo trigonal C, mas trabalhos posteriores (Borovik, 1961; Brown, 1973) confirmam a presença do spin no plano basal.

O íon Mn²⁺ é um estado S, portanto o estado fundamental não possui momentum angular orbital. Os momentos ferromagnéticos aparecem devido a perturbações do estado S pelo acoplamento spin-órbita. O ferromagnetismo é muito maior no CoCO₃ devido ao momento orbital do Co²⁺, que é um estado F.

Ao doparmos com Fe os carbonatos MnCO₃ e CoCO₃, o fraco ferromagnetismo vai desaparecendo a medida que a concentração de Fe aumenta, até desaparecer completamente. Medidas de magnetização e susceptibilidade em Mn_{1-x}Fe_xCO₃ (Maartense, 1972) mostraram esse comportamento, que foi interpretado como uma rotação do spin do Mn²⁺ no sentido de orientar-se com o eixo trigonal C. Um estudo posterior deste mesmo sistema (Price, 1974) mostrou que este comportamento pode ser detectado através de efeito Mössbauer do ⁵⁷Fe.

Para o CoCO₃, um estudo deste tipo não é do nosso conhecimento, nem por susceptibilidade nem por efeito Mössbauer, apenas medidas de efeito Mössbauer para uma concentração de Fe (1%) (Ok, 1969), que mostra a orientação do spin do Fe²⁺ no plano basal.

II.3 Íon Fe^{2+} em Estruturas do Tipo Calcita (CaCO_3)

A configuração do íon ferroso livre (Fe^{2+}) é $[\text{Ar}] 3d^6$, onde $[\text{Ar}]$ representa a configuração do átomo de argônio.

Quando o campo cristalino é fraco comparado com as interações entre os elétrons do próprio íon, a camada d é preenchida com cinco elétrons paralelos e o sexto elétron antiparalelo a estes. O estado fundamental é caracterizado pelo termo 5D definido por ^{2S+1}L com $S=2$ devido aos quatro elétrons não pareados, $L=2$, representado D na notação usual de espectroscopia. $J = 4$ ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$) tem o valor máximo de acordo com a regra de Hund.

O estado 5D pode ser representado por um elétron d com spin $S=2$, já que os outros cinco elétrons formam uma meia camada d preenchida com simetria esférica e com momentum angular orbital total nulo.

O íon ferroso numa rede do tipo CaCO_3 está rodeado por um octaédro de átomos de oxigênio distorcido na direção $[111]$ do eixo cúbico. A simetria de ponto no sítio do íon Fe^{2+} é $\bar{3}$.

O estado fundamental 5D do íon livre é perturbado por um campo cristalino de simetria cúbica e uma menor componente de simetria trigonal, devido ao octaédro de cargas negativas envolvendo o íon Fe^{2+} e que é distorcido na direção do eixo trigonal.

O campo cristalino cúbico agindo no estado 5D o desdobra em um orbital tripleto T_{2g} (estado fundamental) e um orbital dubleto E_g . Esses dois orbitais são separados por uma ener

gia $10 Dq$, que é tipicamente da ordem de 10^{+4} cm^{-1} para compostos ferrosos (Ingalls, 1964).

A intensidade do campo cristalino trigonal é menor ($\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$), portanto consideraremos apenas o estado T_{2g} , embora possa haver uma pequena mistura dos orbitais E_g quando levamos em conta interação spin-órbita e interação magnética (Okiji e Kanamori, 1964).

As funções de onda do orbital T_{2g} num sistema de coordenadas trigonal podem ser escritas como (Bleaney, 1953):

$$\begin{aligned}\psi_0 &= f(r) Y_2^0 \\ \psi_{+1} &= f(r) \left[\sqrt{\frac{2}{3}} Y_2^{-2} + \sqrt{\frac{1}{3}} Y_2^1 \right] \\ \psi_{-1} &= f(r) \left[\sqrt{\frac{2}{3}} Y_2^2 - \sqrt{\frac{1}{3}} Y_2^{-1} \right]\end{aligned}\tag{2.8}$$

onde $f(r)$ representa a parte radial e $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ os harmônicos esféricos de ordem ℓ . O eixo de quantização é o eixo trigonal C .

O estado T_{2g} tem uma degenerescência 15 se levarmos em conta o spin $S=2$ do estado fundamental. Estes 15 orbitais de spin são escritos como:

$$\Psi_k = \psi_i \chi_j \quad (i = 0, \pm 1; \quad j = 0, \pm 1, \pm 2)\tag{2.9}$$

onde χ_j são as cinco funções de spin $S=2$.

Com esta representação podemos calcular as energias e autofunções do Hamiltoniano de perturbação

$$H' = H_{\text{TRIG}} + H_{S.O} + H_{\text{ex}}\tag{2.10}$$

com H_{TRIG} o Hamiltoniano para o campo cristalino trigonal, $H_{\text{S.O}}$ a interação spin-órbita e H_{ex} a interação magnética de "exchange", denominada neste trabalho interação magnética de troca.

A seguir faremos uma discussão de cada um destes termos.

1) Campo Cristalino Trigonal - H_{TRIG}

O potencial que representa o campo cristalino trigonal pode ser escrito em coordenadas cartesianas como:

$$V_{\text{TRIG}} \propto 3z^2 - r^2.$$

Podemos expressá-lo em uma forma mais adequada para o cálculo dos elementos de matriz, usando a técnica de equivalência de operadores (Bleaney, 1953):

$$H_{\text{TRIG}} \propto 3L_z^2 - L(L+1) = \Delta \left[L_z^2 - \frac{1}{3} L(L+1) \right] \quad (2.11)$$

onde Δ representa o parâmetro de separação entre o dubleto $\psi_{\pm 1}$ e o singleto ψ_0 pela ação apenas de H_{TRIG} em T_2g . $|3\Delta| = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ para o Fe^{2+} (Kanamori, 1958). No FeCO_3 foi determinado que o estado fundamental é o dubleto $\psi_{\pm 1}$ (Ok, 1969), o que dá um valor negativo para Δ .

2) Interação Spin-órbita - $H_{\text{S.O}}$

O acoplamento entre o momentum angular orbital e o spin total pode ser escrito como:

$$H_{S.O} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

onde a constante λ tem valor $\lambda_0 = -103 \text{ cm}^{-1}$ para o íon livre. Efeitos de covalência são levados em conta através de $\lambda = \alpha^2 \lambda_0$ (Ingalls, 1964). Reescrevendo $H_{S.O}$:

$$H_{S.O} = \alpha^2 \lambda_0 \left[L_z S_z + \frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+) \right] \quad (2.12)$$

α^2 é deixado como um parâmetro a ajustar ($0 \leq \alpha^2 \leq 1$).

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y$$

$$S_{\pm} = S_x \pm iS_y.$$

3) Interação Magnética de Troca ("exchange") - H_{ex}

Quando dois elétrons são separados por uma distância suficientemente grande para suas funções de onda, a interação eletrostática entre eles é dada pela fórmula clássica de Coulomb. Entretanto, existe uma interação eletrostática adicional se houver uma superposição das funções de onda (princípio de Pauli). O Hamiltoniano que descreve esta interação, chamada interação magnética de troca, para dois átomos, i e j , que tenham somente um elétron cada, é (Anderson, 1963; Morrish, 1965; Martin, 1967):

$$H_{ex} = -2 J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$$

onde J_{ij} é uma integral de troca e ocorre como um resultado direto da condição dos elétrons serem indistinguíveis e \vec{s}_i, \vec{s}_j os

momenta de spin dos elétrons. Agora, considerando um sólido, vamos assumir que a integral de troca J_{ij} é negligenciável exceto para íons vizinhos mais próximos. O Hamiltoniano de troca de um dado íon i com seus vizinhos j é

$$H_{\text{ex}} = - 2 \sum_j J_{ij} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_i$$

onde \vec{S}_i e \vec{S}_j são os spins totais de cada íon e o somatório é sobre os vizinhos mais próximos. Se J_{ij} é isotrópica, isto é, a mesma para todos os vizinhos, e igual a J' , temos:

$$H_{\text{ex}} = - 2J' \sum_j \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

Iremos restringir o somatório para os seis vizinhos mais próximos no caso do Fe^{2+} em CoCO_3 e considerar um modelo simples de campo molecular para a interação de troca (Anderson, 1963; Smart, 1966).

O somatório $\sum_{j=1}^{z=6} \vec{S}_j$ é substituído por uma média estatística $\langle \vec{S}_j \rangle$ dos spins \vec{S}_j do Co^{2+} .

O Hamiltoniano ficará:

$$H_{\text{ex}} = \vec{H} \cdot \vec{S}$$

onde \vec{S} é o spin efetivo do íon Fe^{2+} e $\vec{H} = - 2J' \langle \vec{S}_j \rangle$ um campo efetivo de magnitude $2J' \langle \vec{S}_j \rangle$ e orientação θ_{ex} com respeito ao eixo trigonal C : θ_{ex} é, portanto, equivalente a θ_{Co} , a orientação dos spins do íon Co^{2+} , supostos colineares para cada sub-rede magnética.

O valor de $\langle \vec{S}_j \rangle$ é dado por:

$$\langle S_j \rangle = S B_S (SH/kT)$$

onde S é o spin total e B_S a função de Brillouin para spin S (quando $S = \frac{3}{2}$, $\langle S_j \rangle = \frac{3}{2}$ para $T=0$).

Assim todas as impurezas Fe^{2+} irão sentir um campo de troca com mesma intensidade e orientação. Pequenas contribuições de pares Fe-Fe, como vizinhos mais próximos, serão ignoradas.

Devido a simetria axial do sítio cristalográfico, podemos restringir \vec{H} ao plano xz (fig. II-6), com isto iremos eliminar componentes imaginárias nos elementos de matriz do Hamiltoniano e consequentemente dos autovetores.

O Hamiltoniano é reescrito na forma final:

$$\begin{aligned} H_{ex} &= \vec{H} \cdot \vec{S} = J' \langle S_j \rangle (S_z \cos \theta_{ex} + S_x \sin \theta_{ex}) \\ &= J' \langle S_j \rangle \left[S_z \cos \theta_{ex} + \frac{1}{2} (S_+ + S_-) \sin \theta_{ex} \right] \end{aligned} \quad (2.13)$$

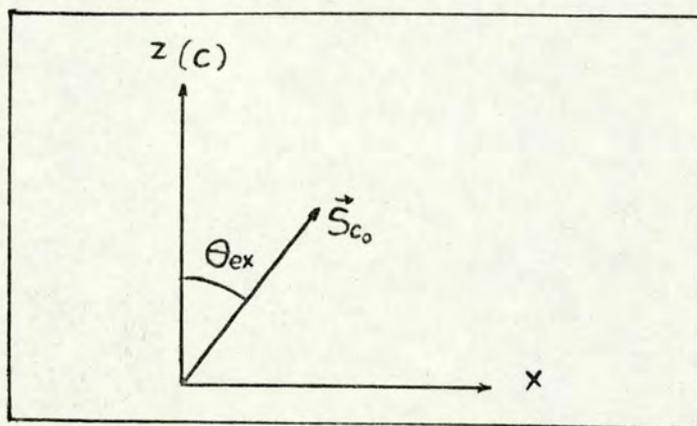


Fig. II-6 Orientação do spin do Co^{2+} nos compostos $Co_{1-x}Fe_xCo_3$

Para este Hamiltoniano somente a interação magnética dominante é considerada, termos de 2.^a ordem como interações entre os momentos magnéticos são negligenciados.

No cálculo das autofunções e energia, J' será tomado como constante, embora possa variar com a orientação do spin do Fe^{2+} (Price, 1974).

Diagonalizando a matriz $15 \times 15 \langle \psi_k | H' | \psi_k \rangle$, usando um programa de computador, encontraremos as energias E_n e as autofunções

$$\phi_n = \sum_{k=1}^{15} a_{nk} \psi_k, \quad (2.14)$$

com as quais podemos calcular observáveis medidos em efeito Mössbauer, como interação quadripolar e campo magnético hiperfino. O valor esperado $\langle 0 \rangle$ de um operador O a uma temperatura T pode ser expresso como:

$$\langle 0 \rangle = \frac{\sum_{n=1}^{15} \langle \phi_n | O | \phi_n \rangle e^{-E_n/kT}}{\sum_{n=1}^{15} e^{-E_n/kT}} \quad (2.15)$$

Na fig. II-7 apresentamos o esquema dos níveis de energia para o estado 5D obtido pela aplicação sucessiva destas interações para o caso simples de uma interação de troca causando uma ordenação de spin ao longo do eixo trigonal ($\theta_{ex} = 0^\circ$), como ocorre no $FeCO_3$.

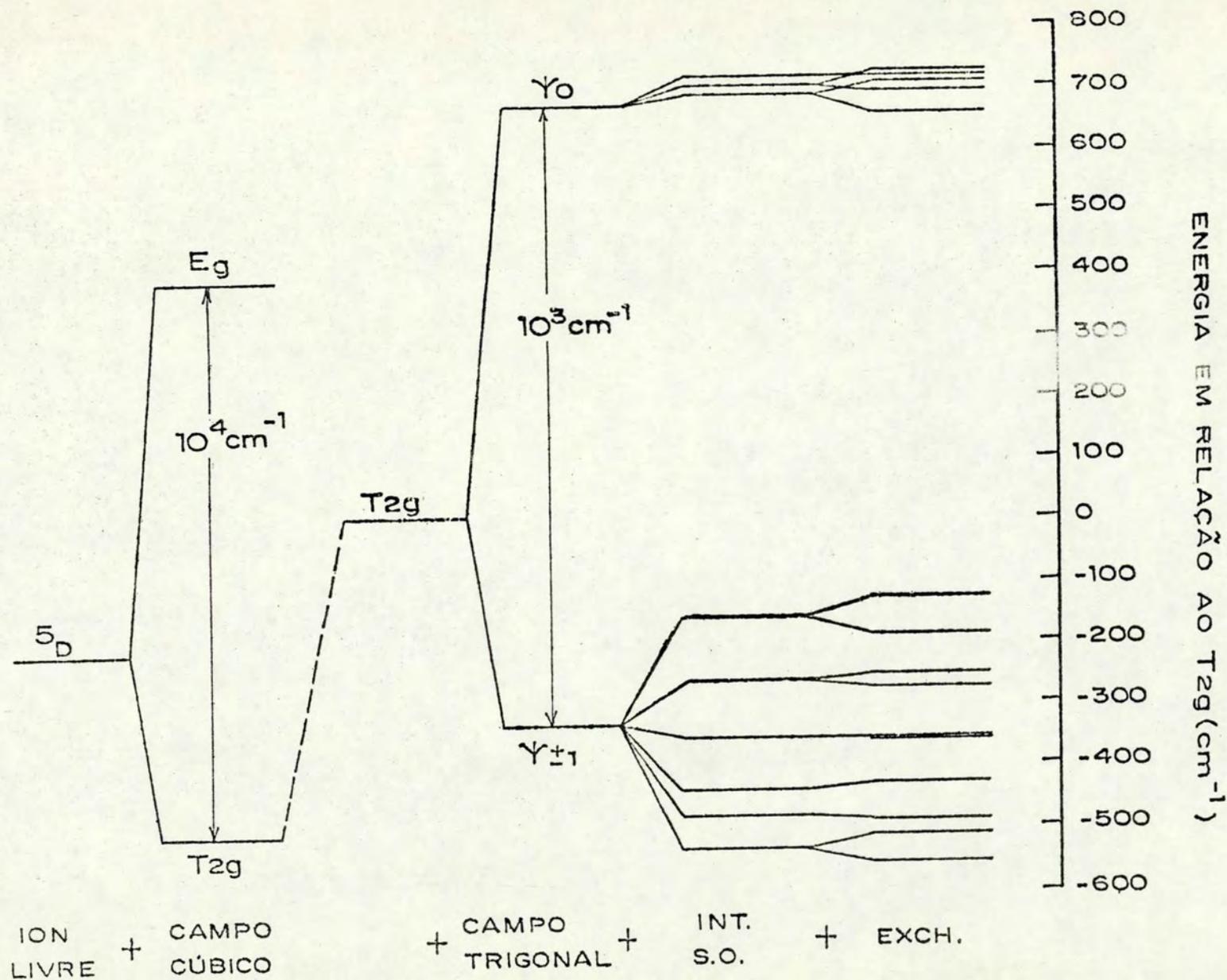


Fig. II-7 - Esquema dos níveis de energia para o íon ferroso livre sob ação dos campos cristalinos cúbico e trigonal mais interação spin-órbita e interação de troca paralela ao eixo C.

II.4 Interações Hiperfinas do Íon Ferroso

A - Campo magnético efetivo no núcleo

Há três principais contribuições para o campo magnético no núcleo, que podem ser expressas em termos dos operadores de momentum angular orbital \vec{L} e de spin \vec{S} , da coordenada radial r dos elétrons 3d e do magneton de Bohr μ_B .

1 - Consideremos um elétron de carga e movendo-se com velocidade \vec{v} . Num ponto \vec{r}' irá produzir um campo \vec{H} dado por:

$$\vec{H} = \frac{e}{c} \frac{\vec{v} \times \vec{r}'}{r'^3}$$

Se quisermos o campo na origem de um sistema de coordenadas devido a carga e no ponto \vec{r} , então $\vec{r}' = -\vec{r}$ e teremos:

$$\vec{H} = \frac{e}{c} \frac{\vec{r} \times \vec{v}}{r^3} = \frac{e}{mc} \frac{\vec{r} \times m\vec{v}}{r^3}$$

Quanticamente o equivalente desta equação pode ser obtido substituindo-se o momentum angular $\vec{r} \times m\vec{v}$ do elétron pelo operador de momentum angular orbital \vec{L} .

$$\vec{H} = \frac{e}{mc} \frac{\vec{L}}{r^3}$$

O momentum angular orbital do íon Fe^{2+} irá produzir um campo magnético no núcleo dado por:

$$\vec{H}_L = 2\mu_B \langle r^{-3} \rangle \langle \vec{L} \rangle \quad (2.16)$$

$$\langle r^{-3} \rangle = \int |f(r)|^2 r^{-3} r^2 dr \quad (2.17)$$

$$\langle \vec{L} \rangle = \int \psi_k^* \vec{L} \psi_k \sin\theta d\theta d\phi$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 9,2741 \times 10^{-21} \text{ erg G}^{-1}$$

$f(r)$ é a parte radial das funções de onda dos elétrons e ψ_k a parte angular em termos dos harmônicos esféricos $Y_{\ell}^{m_{\ell}}(\theta, \phi)$ de ordem 2. O valor esperado $\langle \vec{L} \rangle$ do momentum angular orbital é dado em unidades de \hbar . A parte angular é facilmente calculada, mas a parte radial $f(r)$ é desconhecida, portanto $\langle r^{-3} \rangle$ é um parâmetro a ajustar com base no valor para o íon livre ($\langle r^{-3} \rangle_0 \cong 5,08 \text{ u.a. para o Fe}^{2+}$) calculado pelo método Hartree-Fock (Freeman e Watson, 1963) e o decaimento devido a efeitos de covalência (Ingalls, 1964). A suposição de Ingalls é que $\langle r^{-3} \rangle$ sofre uma redução da mesma ordem que a constante λ_0 da interação spin-órbita:

$$\langle r^{-3} \rangle = \alpha^2 \langle r^{-3} \rangle_0.$$

2 - A segunda contribuição é o campo magnético dipolar produzido pelo momento magnético do spin \vec{S} do íon Fe^{2+} .

Um elétron com um momento magnético $\vec{\mu}_e$ irá produzir um campo magnético:

$$\vec{H} = \frac{\vec{\mu}_e}{r^3} - \frac{3\vec{r}(\vec{\mu}_e \cdot \vec{r})}{r^5}$$

Para o Hamiltoniano quântico, tratamos $\vec{\mu}_e$ na forma usual de operador:

$$\vec{\mu}_e = \mu_B g_e \vec{S}$$

onde \vec{S} é o spin em unidades de \mathcal{N} .

$$\vec{H} = \frac{\mu_B g_e \vec{S}}{r^3} - \frac{3\vec{r}(\mu_B g_e \vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5}$$

$$\vec{H} = 2\mu_B \left[\frac{\vec{S}}{r^3} - \frac{3\vec{r}(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} \right]$$

Para cálculos de valor esperado, o Hamiltoniano é expresso em uma forma mais adequada usando a equivalência de operadores, substituindo \vec{r} pelo operador momentum angular \vec{L} (Bleaney, 1953):

$$\vec{H}_D = -2\mu_B \langle r^{-3} \rangle \xi \left\langle \frac{3}{2} \vec{L}(\vec{L} \cdot \vec{S}) + \frac{3}{2} (\vec{L} \cdot \vec{S}) \vec{L} - L^2 \vec{S} \right\rangle \quad (2.18)$$

$$\text{com } \xi = \frac{2\ell + 1 - 4S}{S(2\ell - 1)(2\ell + 3)(2L - 1)}$$

$$\xi = -\frac{1}{42} \text{ para o } \text{Fe}^{2+}.$$

Vamos considerar a componente z:

$$H_{Dz} = \frac{1}{21} \mu_B \langle r^{-3} \rangle \left\langle (3L_z^2 - L^2) S_z + \frac{3}{2} (L_z L_x + L_x L_z) S_x + \frac{3}{2} (L_z L_y + L_y L_z) S_y \right\rangle$$

Quando apenas um estado d puro é populado ($L = 2$, $S = 2$) temos somente o primeiro termo:

$$H_{Dz} = \frac{1}{21} \langle 3L_z^2 - L^2 \rangle S_z \mu_B \langle r^{-3} \rangle$$

Usando o processo inverso da equivalência de operadores:

$$H_{Dz} = \mu_B \langle r^{-3} \rangle \left\langle \frac{3z^2 - r^2}{r^2} \right\rangle = \mu_B \langle r^{-3} \rangle \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (2.19)$$

que está relacionado ao gradiente de campo elétrico pela simples equação:

$$H_{Dz} = \mu_B V_{zz}/e \quad (2.20)$$

No nosso caso a interação spin-órbita e interação magnética de troca irão misturar os orbitais, então os outros termos de H_{Dz} , bem como a componente H_{Dx} deverão ser consideradas.

3 - A polarização dos elétrons internos s pelos elétrons $3d$ gera uma densidade eletrônica de spin no núcleo, que irá produzir um campo magnético no núcleo, o campo de contato de Fermi:

$$\vec{H}_S = \frac{16\pi}{3} \mu_B \langle \sum_i \vec{s}_i \delta(\vec{r}_i) \rangle = \frac{1}{2} H_C \langle \vec{S} \rangle \quad (2.21)$$

onde H_C é o campo efetivo do termo de contato e foi calculado em -550 kOe para o íon livre (Watson e Freeman, 1961). Este valor será reduzido por efeito de covalência (expansão da função d).

Este termo do campo magnético hiperfino foi extensivamente estudado em vários trabalhos (Watson e Freeman, 1961), portanto poucos detalhes são dados neste trabalho.

O campo magnético hiperfino total no núcleo \vec{H}_{HF} será dado por:

$$\vec{H}_{HF} = \vec{H}_L + \vec{H}_D + \vec{H}_S \quad (2.22)$$

B - Gradiente de campo elétrico no núcleo (GCE)

As três contribuições para o GCE no núcleo para compostos não metálicos, são:

1 - As cargas externas ao átomo, como as cargas iônicas da rede, produzem um GCE no sítio atômico.

2 - Os próprios elétrons do átomo em camadas não fechadas. Nos íons de transição as camadas internas d e f não são completamente preenchidas e causam um GCE no núcleo.

3 - As camadas internas completas possuem simetria esférica e não contribuem para o GCE. Entretanto, as cargas externas ao átomo e seus próprios elétrons não pareados podem polarizar estas camadas internas que irão então contribuir para o GCE.

A relativa importância destes fatores depende do tipo de sólido considerado. Para cristais iônicos de elementos de transição os elétrons nas camadas não completas irão dar a maior contribuição ao GCE, enquanto para outros elementos a principal contribuição será da rede.

As componentes do GCE podem ser expressas (In-galls, 1964):

$$V_{zz}/e = q = (1-R)q_{\text{val}} + (1-\gamma_{\infty})q_{\text{rede}}$$

$$(V_{xx} - V_{yy})/e = \eta q = (1-R) \eta_{\text{val}} q_{\text{val}} + (1-\gamma_{\infty}) \eta_{\text{rede}} q_{\text{rede}}$$

onde o índice "val" refere-se a distribuição de carga dos elétrons de valência. Para o íon ferroso, que é um estado ${}^5D(3d^6)$, esta contribuição vem do sexto elétron d fora da meia camada d fechada com simetria esférica preenchida pelos cinco elétrons restantes. O índice "rede" refere-se à distribuição de carga dos íons vizinhos na rede cristalina. Os fatores de Sternheimer $(1-R)$ e $(1-\gamma_{\infty})$ (Sternheimer, 1950; 1951; Foley et al, 1954; Sternheimer e Foley, 1953, 1956; Cohen e Reif, 1957) são adicionados para corrigir os efeitos de polarização do caroço pelos elétrons de valência e pela distribuição de cargas da rede, respectivamente.

No nosso caso estamos tratando com compostos quase iônicos e a contribuição mais importante para o GCE nestes casos é devido a efeitos de valência e, em geral, R é menor que 1.

As componentes V_{ij} do tensor GCE podem ser calculadas através dos harmônicos esféricos $Y_{\ell}^{m_{\ell}}(\theta, \phi)$:

$$V_0 = V_{zz} = e\langle r^{-3} \rangle \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{5}{8}} Y_2^0$$

$$\langle \psi_0 | V_0 | \psi_0 \rangle = \frac{4}{7} e\langle r^{-3} \rangle$$

$$\langle \psi_{+1} | V_0 | \psi_{+1} \rangle = -\frac{2}{7} e\langle r^{-3} \rangle$$

$$\langle \psi_{-1} | V_0 | \psi_{-1} \rangle = -\frac{2}{7} e\langle r^{-3} \rangle$$

$$V_{+1} = V_{zx} + iV_{zy} = 3e\langle r^{-3} \rangle \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{4}{15}} Y_2^1$$

$$\langle \psi_0 | V_{+1} | \psi_{-1} \rangle = \frac{\sqrt{2}}{7} e\langle r^{-3} \rangle$$

$$\langle \psi_{+1} | V_{+1} | \psi_0 \rangle = \frac{\sqrt{2}}{7} e\langle r^{-3} \rangle$$

$$\langle \psi_{-1} | V_{+1} | \psi_{+1} \rangle = 4 \frac{\sqrt{2}}{7} e\langle r^{-3} \rangle$$

$$V_{-1} = V_{zx} - iV_{zy} = 3e\langle r^{-3} \rangle \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{4}{15}} Y_2^{-1}$$

$$\langle \psi_0 | V_{-1} | \psi_{+1} \rangle = -\frac{\sqrt{2}}{7} e\langle r^{-3} \rangle$$

$$\langle \psi_{+1} | V_{-1} | \psi_{-1} \rangle = -4 \frac{\sqrt{2}}{7} e\langle r^{-3} \rangle$$

$$\langle \psi_{-1} | V_{-1} | \psi_0 \rangle = -\frac{\sqrt{2}}{7} e\langle r^{-3} \rangle$$

$$V_{+2} = \frac{1}{2} (V_{xx} - V_{yy}) + iV_{xy} = 3e\langle r^{-3} \rangle \frac{\sqrt{2\pi}}{2} \sqrt{\frac{16}{15}} Y_2^2$$

$$\langle \psi_0 | V_{+2} | \psi_{+1} \rangle = -\frac{4}{7} e\langle r^{-3} \rangle$$

$$\langle \psi_{+1} | V_{+2} | \psi_{-1} \rangle = \frac{2}{7} e\langle r^{-3} \rangle$$

$$\langle \psi_{-1} | V_{+2} | \psi_0 \rangle = -\frac{4}{7} e\langle r^{-3} \rangle$$

$$V_{-2} = \frac{1}{2} (V_{xx} - V_{yy}) - iV_{xy} = 3e r^{-3} \frac{\sqrt{2\pi}}{2} \sqrt{\frac{16}{15}} Y_2^{-2}$$

$$\langle \psi_0 | V_{-2} | \psi_{-1} \rangle = -\frac{4}{7} e \langle r^{-3} \rangle$$

$$\langle \psi_{+1} | V_{-2} | \psi_0 \rangle = -\frac{4}{7} e \langle r^{-3} \rangle$$

$$\langle \psi_{-1} | V_{-2} | \psi_{+1} \rangle = \frac{2}{7} e \langle r^{-3} \rangle$$

onde ψ_i são as partes angulares das funções do orbital T_{2g} escritas em um sistema de coordenadas trigonal (eq. 2.8).

Neste cálculo usamos a relação

$$\begin{aligned} \langle \ell' m' | Y_L^M | \ell m \rangle &= (-1)^{-m'} \left[\frac{(2\ell'+1)(2L+1)(2\ell+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell' & L & \ell \\ -m' & M & m \end{pmatrix} \\ &\times \begin{pmatrix} \ell' & L & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.23)$$

onde () é o acoplamento 3-j e $|\ell m\rangle = Y_\ell^m$.

Quando não consideramos interação spin-órbita e interação magnética de troca, os estados de T_{2g} são puros e portanto os termos cruzados são nulos, o que significa que os termos fora da diagonal são nulos e $V_{zz} \neq 0$, $\eta = 0$, isto é, $V_{xx} = V_{yy}$, como era de se esperar pela simetria axial do cristal.

Ao levarmos em conta a interação spin-órbita, os três orbitais de T_{2g} tem degenerescência 5 cada um devido ao spin $S=2$. A interação spin-órbita levanta parcialmente esta degenerescência e os estados não são mais puros. Agora, ao calcularmos as componentes V_{ij} do tensor GCE, as funções χ_{ms} de spin devem ser levadas em conta no cálculo da integral. No entanto,

a mistura de estados envolve funções χ_{ms} de spins diferentes, o que resulta, novamente, $V_{zz} \neq 0$, $\eta = 0$ e todos os elementos fora da diagonal nulos.

Pela ação da interação magnética de troca, a degenerescência em spin é totalmente levantada, mas a mistura de estados irá depender do ângulo θ_{ex} (fig. II-6). Para $\theta_{ex} = 0^\circ$, os elementos fora da diagonal (da matriz do Hamiltoniano (2.10)), que são diretamente proporcionais a $\sin \theta_{ex}$ (eq. (2.13)), são nulos e o caso é idêntico ao anterior. Quando $\theta_{ex} \neq 0$, os 15 estados são misturados e teremos $\eta \neq 0$ e componentes fora da diagonal. Nossos cálculos mostraram que temos uma componente fora da diagonal (V_{zy}) diferente de 0 e também $\eta \neq 0$.

No Capítulo V apresentamos em detalhes cálculos do campo magnético hiperfino e da interação quadripolar.

III - DETALHES EXPERIMENTAIS

III.1 Arranjo Experimental

As experiências foram realizadas em um espectrômetro de aceleração constante. Neste tipo de equipamento, a fonte (ou absorvente) vai de uma velocidade $-V_{\text{mín}}$ a $V_{\text{máx}}$ durante o curso de um ciclo.

Na fig. III-1 apresentamos um diagrama de bloco do equipamento.

A onda de excitação, gerada no gerador de onda, é usada para movimentar o transdutor. Foi usada uma onda triangular, o que evita mudanças bruscas de deslocamento, fazendo com que o transdutor realize um deslocamento parabólico sob a ação de uma força constante.

A cada intervalo de velocidade os pulsos detectados são armazenados em um analisador multicanal, portanto a cada canal é atribuído um valor de velocidade, que está relacionada com a energia do raio gama. A linearidade do espectrômetro situa-se no intervalo de 0,5% até 95% da forma da onda triangular.

Antes e após cada série de medidas foram realizadas medidas de calibração para controle de linearidade e estabilidade. Uma lâmina de ferro metálico de 0,0005" foi usada como padrão de calibração.

Para as medidas de baixa temperatura foi usado um analisador multicanal da marca Packard e para algumas medidas à temperatura ambiente um analisador multicanal da marca Northen.

Os raios gama eram detectados em um cristal de NaI (Tl) (0,1 mm) acoplado a uma fotomultiplicadora marca EMI modelo 6097.

A geometria usada foi de transmissão, isto é, o feixe de raios gama passa através do absorvente e é então detectado, levantando-se assim um espectro de absorção.

A fonte radioativa utilizada nas experiências foi ^{57}Co em matriz de Cu com atividade inicial de 27 mC.

Os absorventes foram montados em cápsulas de Plexi-glass de área interna $\pi \text{ cm}^2$, tanto para medidas a temperatura ambiente como para baixas temperaturas.

As medidas de baixa temperatura foram feitas em um criostato de Hélio líquido da marca Harwell. Neste tipo de criostato o absorvente fica imerso em Hélio líquido, o que nos assegura o valor constante da temperatura.

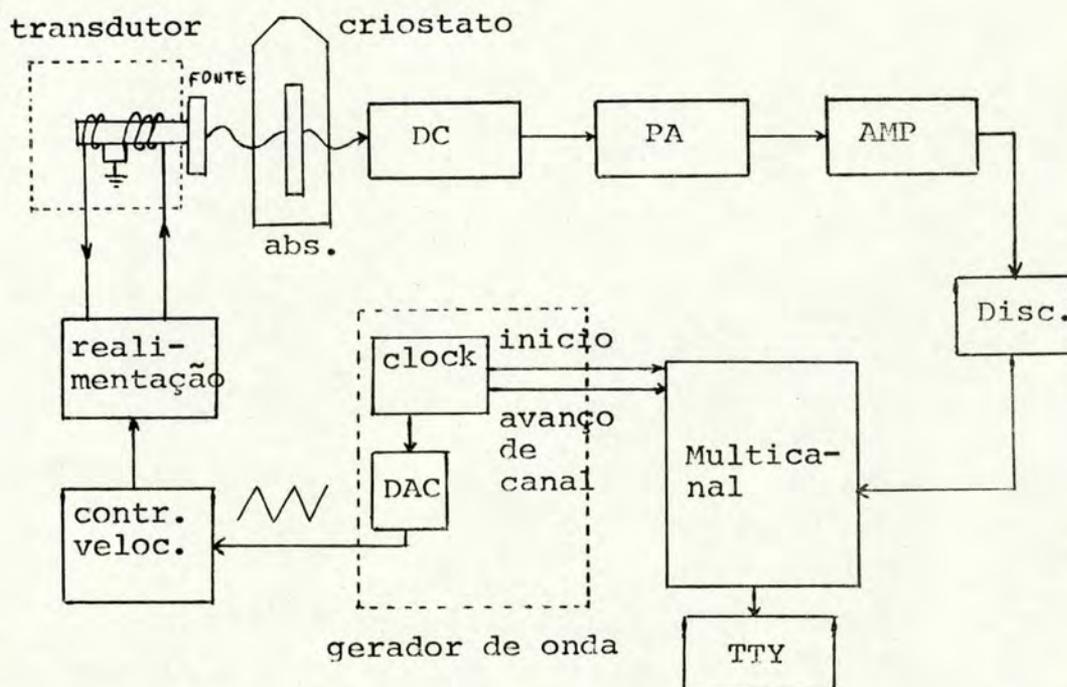
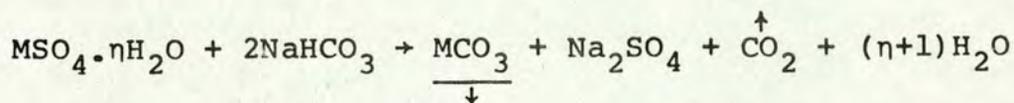


Fig. III-1 Espectrômetro Mössbauer para medidas à baixa temperatura.

III.2 Síntese dos Compostos (Carbonatos)

Os carbonatos de metais de transição foram obtidos através da reação:



onde M é o metal de transição.

Esta reação se dá em alta temperatura e pressão, e na presença de água. O método utilizado foi o da síntese hidrotérmica, para aumentar o tamanho do grão cristalino.

Os compostos a reagirem são dissolvidos, separadamente, em água destilada saturada com CO₂ gás, nas proporções estequiométricas adequadas. As soluções são então misturadas em um pequeno tubo de quartzo ou pyrex e colocadas em uma bomba de aço inox (fig. III-2), previamente resfriada com nitrogênio líquido (Da Costa Jr., 1976), é adicionado CO₂ sólido para se conseguir alta pressão e uma atmosfera de CO₂. A bomba é fechada rapidamente e colocada em um forno a uma temperatura de 260°C durante 12-24 horas. No apêndice III apresentamos alguns detalhes sobre o controle das variáveis termodinâmicas na síntese hidrotérmica.

Duas bombas foram usadas, uma com volume de 20 cm³ e outra com volume de 46,5 cm³, conforme a quantidade de carbonato que se desejava obter.

Com a bomba menor foi usado 2 ml de água destilada para dissolver aproximadamente uma grama de sulfato e 8 ml para a quantidade estequiométrica equivalente de bicarbonato de sódio. A quantidade de CO₂ sólido foi estabelecida em 5 gramas para dar a pressão certa na formação do Co_{1-x}Fe_xCO₃. Para a bom-

ba maior as condições foram de 4 ml para o sulfato, 18 ml para o bicarbonato de sódio e 11 gramas de CO_2 sólido. A temperatura de aquecimento e permanência no forno foram as mesmas.

Após retirada do forno a bomba é resfriada e aberta. O carbonato, que fica depositado no fundo do tubo, é filtrado, lavado com água destilada e acetona, e secado.

As primeiras amostras foram secadas, sem aquecer, em um dessecador e apresentaram grande oxidação do Fe. As amostras seguintes foram secadas em vácuo, usando-se uma bomba de vácuo rotativa com auxílio de um trap com nitrogênio líquido. Estas amostras, após secas, foram rapidamente fechadas em cápsulas de Plexi-glass e seladas e não apresentaram oxidação.

A rigor, a solução dos reagentes deveria ser feita em uma atmosfera de argônio ou nitrogênio, para melhor se evitar a oxidação.

A oxidação foi mais crítica no FeCO_3 , que ficando exposto ao ar, em poucos minutos oxida-se. Na figura III-3 mostramos um espectro Mössbauer do FeCO_3 a 4.2°K , já bastante oxidado, onde aparecem bem intensas as ressonâncias correspondentes ao Fe^{3+} , identificadas pelo deslocamento isomérico.

Price (1974) também notou oxidação do Fe^{2+} em $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$ para pequenas concentrações e concluiu que o Fe^{3+} estava localizado na rede do carbonato.

Foram feitos espectros de difração de raio-X, usando a linha $\text{K}\alpha$ do Co, das amostras obtidas para confirmação de estrutura e identificação de fases presentes. No Apêndice II apresentamos um diagrama de fase em função da massa de CO_2 para o $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$ para $x = 0,01$.

O $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$ apresenta linhas de raio-X intermediárias as do CoCO_3 e FeCO_3 para grandes concentrações ($x = 0,3$) (tabela III-1 e fig. III-4), o que nos sugere que o Fe entra substitucionalmente na rede do CoCO_3 , apresentando uma única fase.

Na síntese do $\text{Co}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{CO}_3$ foi usado $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com 20% de enriquecimento de ^{57}Fe e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ com Fe natural para as outras amostras.

	2θ						
FeCO_3	28,8	37,4	44,9	49,6	54,2	59,8	62,2
CoCO_3	29,2	38,2	45,2	50,2	54,8	60,6	63,6
$\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{CO}_3$	29,0	37,9	45,0	50,0	54,5	60,2	63,1

TABELA III-1 - Primeiras linhas de raio-X do FeCO_3 , CoCO_3 e $\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{CO}_3$. Os dados obtidos para FeCO_3 e CoCO_3 estão de acordo com JCPDS, Powder diffraction file search manual, Swarthmore, 1976.

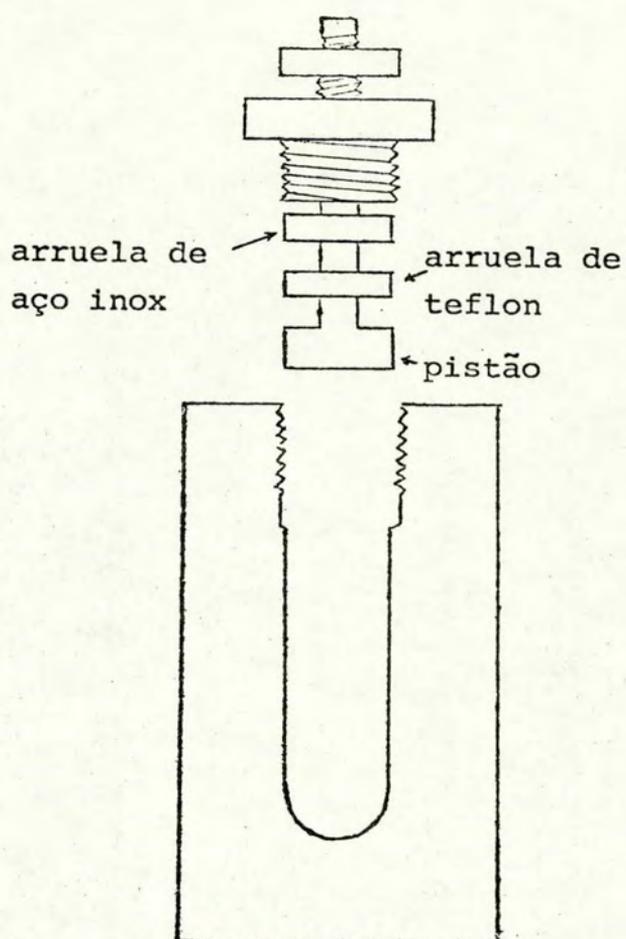


Fig. III-2 Bomba de aço inox usada na síntese dos compostos

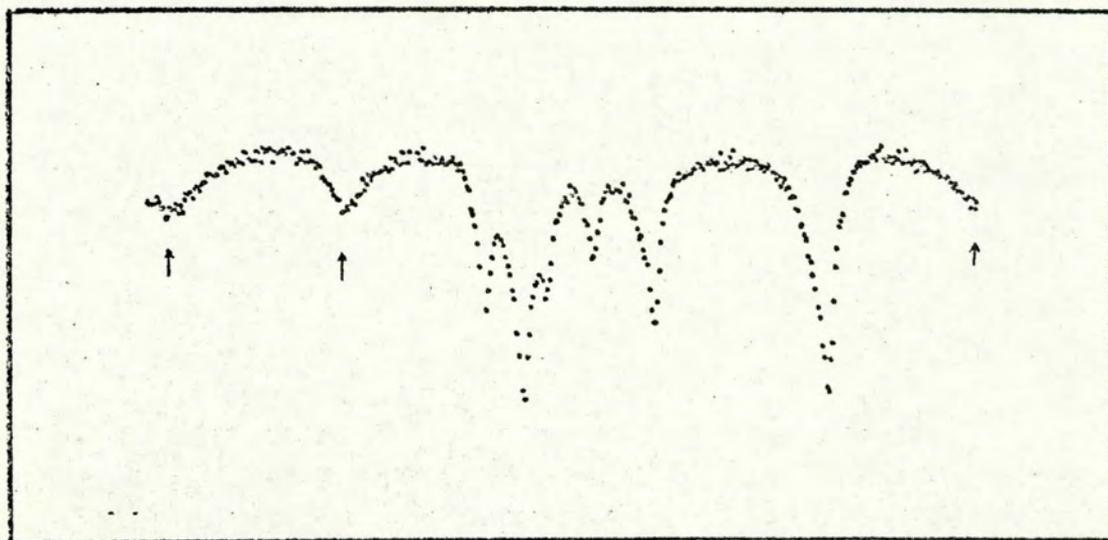


Fig. III-3 Espectro Mössbauer do FeCO_3 a 4,2 K. As setas indicam as ressonâncias devido ao Fe^{3+} .

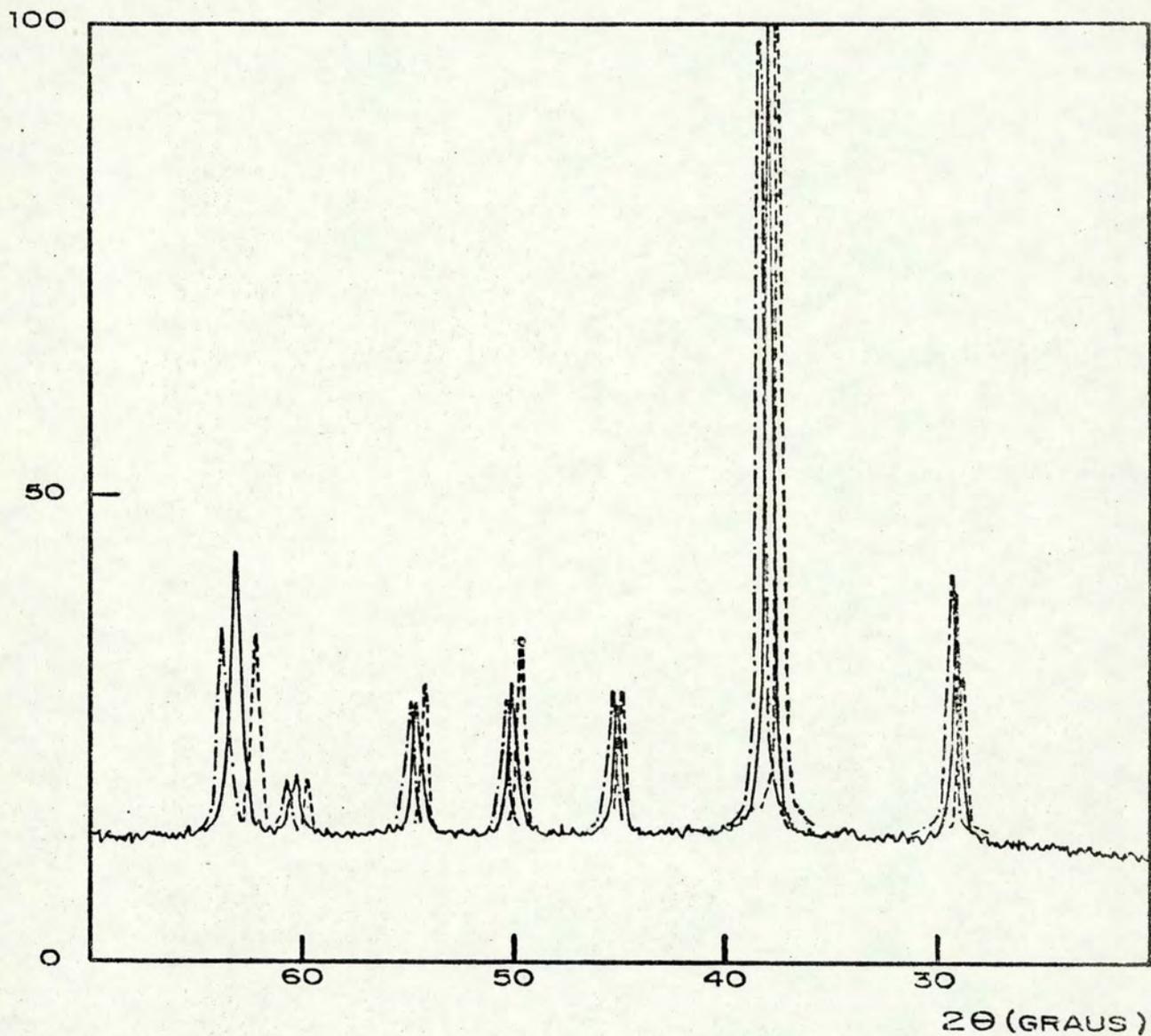


Fig. III-4 Difratoograma dos compostos:

FeCO₃ - - - -

CoCO₃ - · - · -

Co_{0,7}Fe_{0,3}CO₃ ———

III.3 Análise dos Dados

Os espectros experimentais obtidos foram ajustados a uma curva teórica usando-se dois métodos. Uma primeira tentativa era feita através de um ajuste por mínimos quadrados (Bevington, 1969) com um programa de computador desenvolvido pelo Dr. A. Vasquez (não publicado). Neste programa as amplitudes, larguras de linha e posições das ressonâncias são parâmetros a serem variados até que ocorra o melhor ajuste entre os pontos calculados (y_i) através de superposição de funções lorentzianas e os dados experimentais (D_i). A minimização da quantidade $\sum_i (y_i - D_i)^2 / D_i$ fornece o grau de otimização do ajuste por mínimos quadrados.

O segundo método foi obtido através da diagonalização do Hamiltoniano para interação magnética e quadripolar combinadas (Ok e Mullen, 1968), que nos fornece a posição de cada ressonância e sua intensidade relativa. Os parâmetros hiperfinos (campo magnético, interação quadripolar e deslocamento isomérico), largura de linha e orientação do campo magnético em relação ao eixo principal do gradiente de campo elétrico são parâmetros a variar até que se obtenha um ajuste entre os pontos calculados, obtidos através de superposição de funções lorentzianas, e os dados experimentais. Este ajuste é feito através de uma visualização das duas curvas superpostas no display do computador.

A diagonalização deste Hamiltoniano é feita em maiores detalhes no Apêndice I.

IV - RESULTADOS

O objetivo deste trabalho foi o de medir interações hiperfinas no sítio do ^{57}Fe , usando espectroscopia Mössbauer, e dessas medidas deduzir as propriedades do íon ferroso numa rede cristalina do tipo CaCO_3 em função da concentração de Fe nesta rede.

Espectros Mössbauer do $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$ ($x = 0,01, 0,05, 0,1$ e $0,3$) e FeCO_3 foram levantados à temperatura ambiente e a temperatura de Hélio líquido ($4,2^\circ\text{K}$).

Medidas à temperatura ambiente nos dão informações sobre o deslocamento isomérico e interação quadripolar, já que nesta temperatura os compostos estão na fase paramagnética e, portanto, não apresentam desdobramento magnético hiperfino.

Como estamos interessados nas propriedades magnéticas do sistema $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$, este trabalho está baseado nas informações dos dados obtidos a $4,2^\circ\text{K}$, onde os compostos sofreram uma mudança de fase e tornaram-se antiferromagnéticos. Nesta temperatura, a presença de um campo magnético hiperfino e de uma interação quadripolar desdobra os níveis nucleares e podemos observar até oito ressonâncias Mössbauer, devido a orientação do campo magnético, em alguns casos, não ser colinear com o gradiente de campo elétrico responsável pela interação quadripolar.

IV.1 Medidas à Temperatura Ambiente

Na figura VI-1 apresentamos os espectros à tempe-

ratura ambiente e na tabela IV-1 os valores da interação quadripolar. Estes valores foram extraídos de um ajuste dos espectros por mínimos quadrados.

	ΔE_Q (mm/s)
FeCO_3	$1,791 \pm 0,002$
$\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{CO}_3$	$1,859 \pm 0,003$
$\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{CO}_3$	$1,811 \pm 0,003$
$\text{Co}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{CO}_3$	$1,83 \pm 0,01$
$\text{Co}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{CO}_3$	$1,79 \pm 0,01$

TABELA IV-1

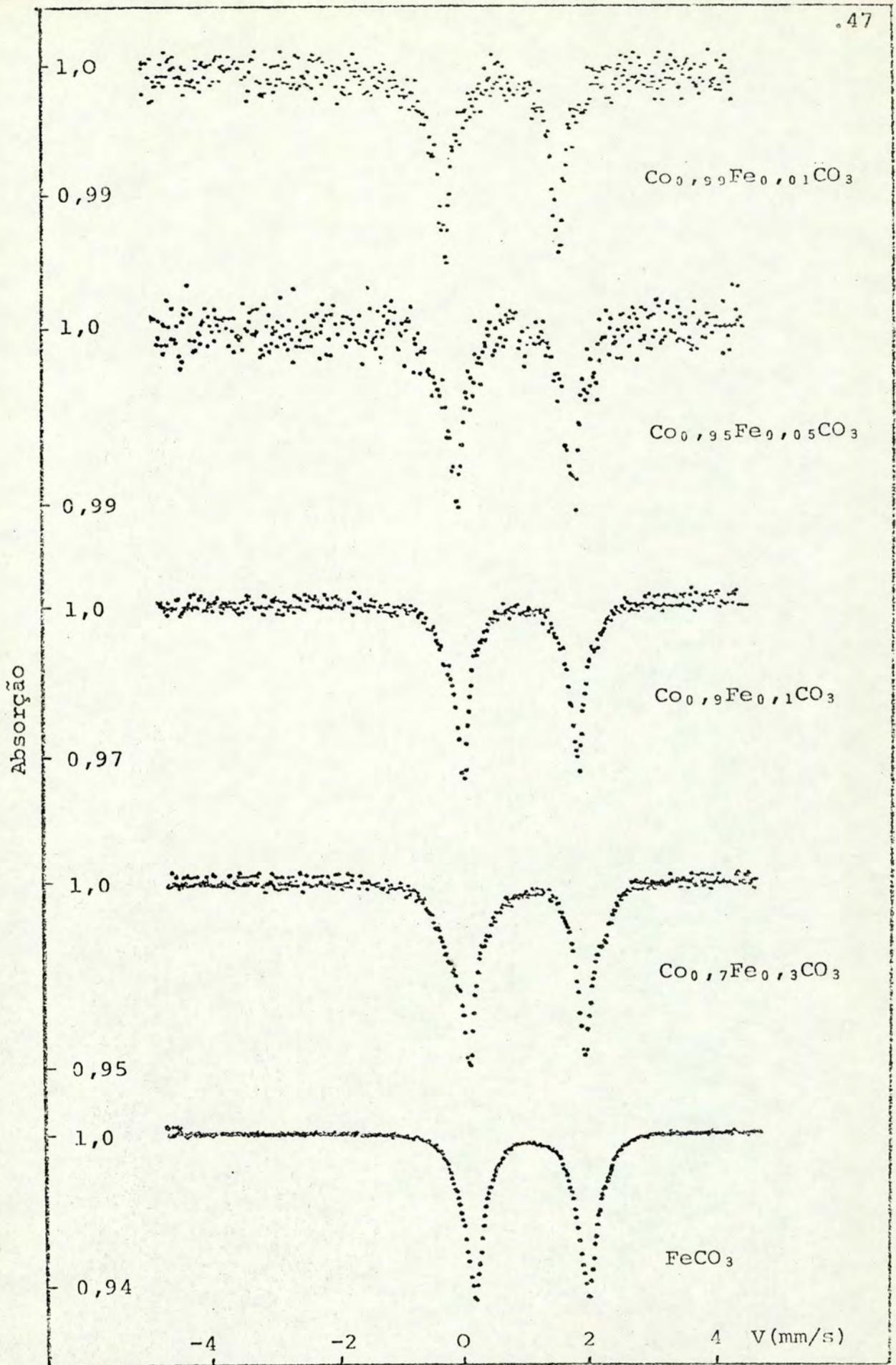


Fig. IV-1 - Espectros a 300 K

IV.2 Medidas à Temperatura de Hélio Líquido (4,2°K)

As medidas foram feitas a 4,2°K para se obter valores de campo magnético hiperfino saturado, pois, segundo Ok (1969), a esta temperatura H_{HF} já está saturado para o $FeCO_3$.

Os valores de H_{HF} e ΔE_Q foram extraídos de um espectro teórico gerado pela diagonalização do Hamiltoniano para interação magnética e quadripolar combinadas, sem aproximações, e ajustado tanto quanto possível aos pontos experimentais.

$$H_t = - g_I \mu_n \vec{H} \cdot \vec{I} + H_Q \quad (4.1)$$

A diagonalização deste Hamiltoniano (Apêndice I) nos permite calcular a energia das transições e suas probabilidades, que nos dão as intensidades relativas das ressonâncias Mössbauer.

No nosso caso, a direção do campo magnético hiperfino não coincide com a direção do gradiente de campo elétrico (fig. IV-2), cuja direção de quantização (eixo z) foi escolhida na direção do eixo trigonal C.

Um ajuste dos espectros experimentais nos dá além de H_{HF} , ΔE_Q e η , a orientação θ_{HF} de H_{HF} em relação ao eixo C.

Os espectros Mössbauer de $Co_{1-x}Fe_xCO_3$ e $FeCO_3$ a 4,2°K são mostrados na figura IV-3.

Primeiramente analisaremos o espectro do $FeCO_3$. Um ajuste quase perfeito foi conseguido com $H_{HF} = (184 \pm 2)kOe$, $\Delta E_Q = (2,02 \pm 0,02)mm/s$, $\eta = 0$ e $\theta_{HF} = 0^\circ$ (fig. IV-4). O fato de termos $\theta_{HF} = 0^\circ$ já era previsto por sabermos que o spin do

íon Fe^{2+} no FeCO_3 é colinear com o GCE, o que fica evidenciado pelo fato de espectros com H_{HF} e ΔE_Q combinados apresentarem apenas seis ressonâncias (Wertheim, 1964) quando H_{HF} é paralelo ao eixo de simetria do GCE.

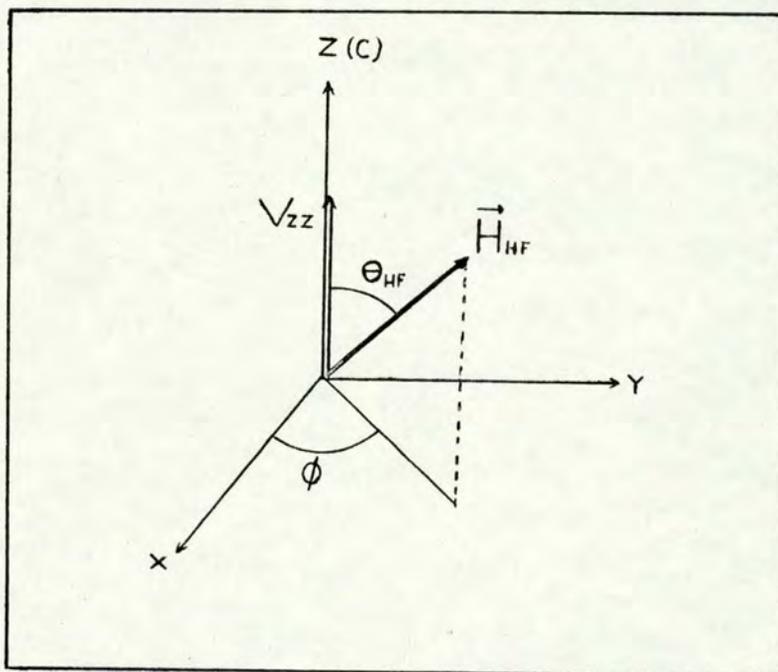


Fig. IV-2 Orientação do campo magnético hiperfino em relação ao sistema de eixos do GCE.

O espectro do $\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{CO}_3$ é muito semelhante ao FeCO_3 . Pouca informação é tirada desta amostra, que serviu apenas para a investigação da presença de uma única fase nos compostos do tipo $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$.

Na figura IV-5 é apresentado o espectro do $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{CO}_3$ justamente com o $\text{Co}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{CO}_3$, para efeitos de comparação. Um ajuste razoável do espectro foi conseguido com $H_{\text{HF}} = (188 \pm 1)\text{kOe}$, $\Delta E_Q = (1,90 \pm 0,05)\text{mm/s}$ e $\theta_{\text{HF}} = 13^\circ \pm 2^\circ$. A assimetria das ressonâncias nos sugere uma distribuição de campo magnético ou ângulo, ou ambos, mas a pouca definição do es-

pectro não nos permite uma melhor investigação deste problema.

No espectro do $\text{Co}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{CO}_3$, o problema de distribuição de campo e ângulo parece mais evidente, embora o espectro esteja pouco definido e nenhum dado conclusivo possa ser extraído. Como podemos ver na figura IV-5, o espectro do $\text{Co}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{CO}_3$ é muito semelhante ao do $\text{Co}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{CO}_3$, a não ser pela presença de uma ressonância de maior energia ausente neste último.

Na figura IV-6 apresentamos uma tentativa de ajuste para o $\text{Co}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{CO}_3$ somando dois espectros teóricos com diferentes campos magnéticos e orientações. Os valores mais razoáveis que encontramos foram:

$$H_{\text{HF1}} = 72 \text{ kOe}; \quad \theta_{\text{HF1}} = 90^\circ; \quad \Delta E_{\text{Q1}} = 1,95 \text{ mm/s}; \quad \eta_1 = 0$$

$$H_{\text{HF2}} = 155 \text{ kOe}; \quad \theta_{\text{HF2}} = 40^\circ; \quad \Delta E_{\text{Q2}} = 1,95 \text{ mm/s}; \quad \eta_2 = 0$$

Para o $\text{Co}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{CO}_3$ obtivemos $H_{\text{HF}} = 72 \pm 2 \text{ kOe}$, $\theta_{\text{HF}} = 90^\circ$, $\Delta E_{\text{Q}} = 1,95 \pm 0,04$ e $\eta = 0$. Na figura IV-5 mostramos o espectro deste composto com a curva teórica calculada com os valores dados acima. Aqui devemos notar a grande diferença de campo magnético hiperfino e sua orientação com respeito ao eixo trigonal C entre os compostos com 1% e 10% de concentração de Fe.

No cálculo dos espectros teóricos, fatores que influenciam as intensidades, como problemas de espessura dos absorventes, não foram levados em conta, pois nosso principal objetivo é identificar as posições das ressonâncias (energias de transições) e também porque nossos espectros experimentais, pou

co definidos, não permitem uma análise melhor neste sentido.

Os espectros não mostram dependência no ângulo azimutal ϕ , como pode-se deduzir das condições de simetria do cristal, que possui um eixo 3 em torno do eixo trigonal C, escolhido como eixo de quantização.

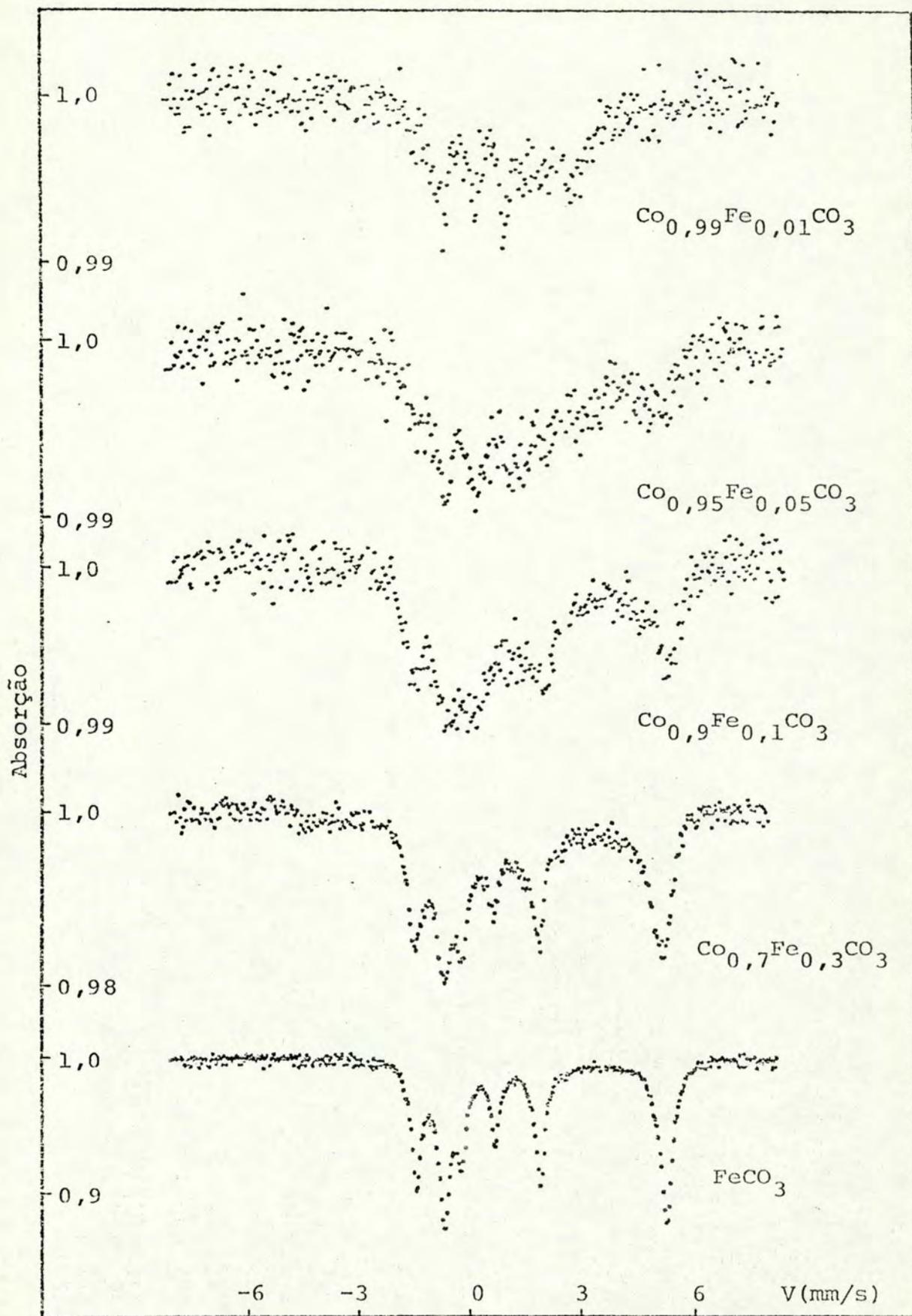


Fig. IV-3 - Espectros a 4,2 K

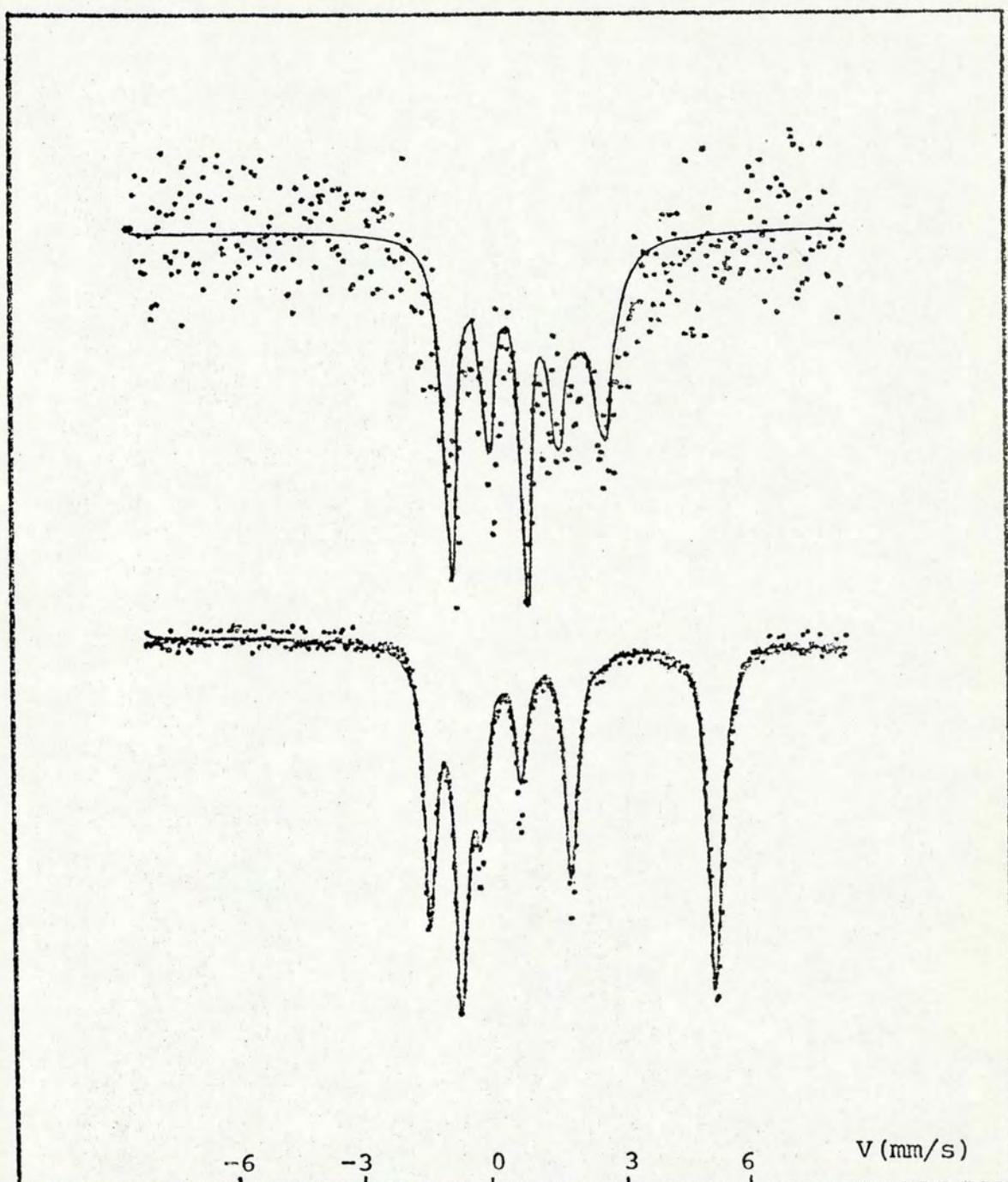


Fig. IV-4 Análise do $\text{Co}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{CO}_3$ e FeCO_3

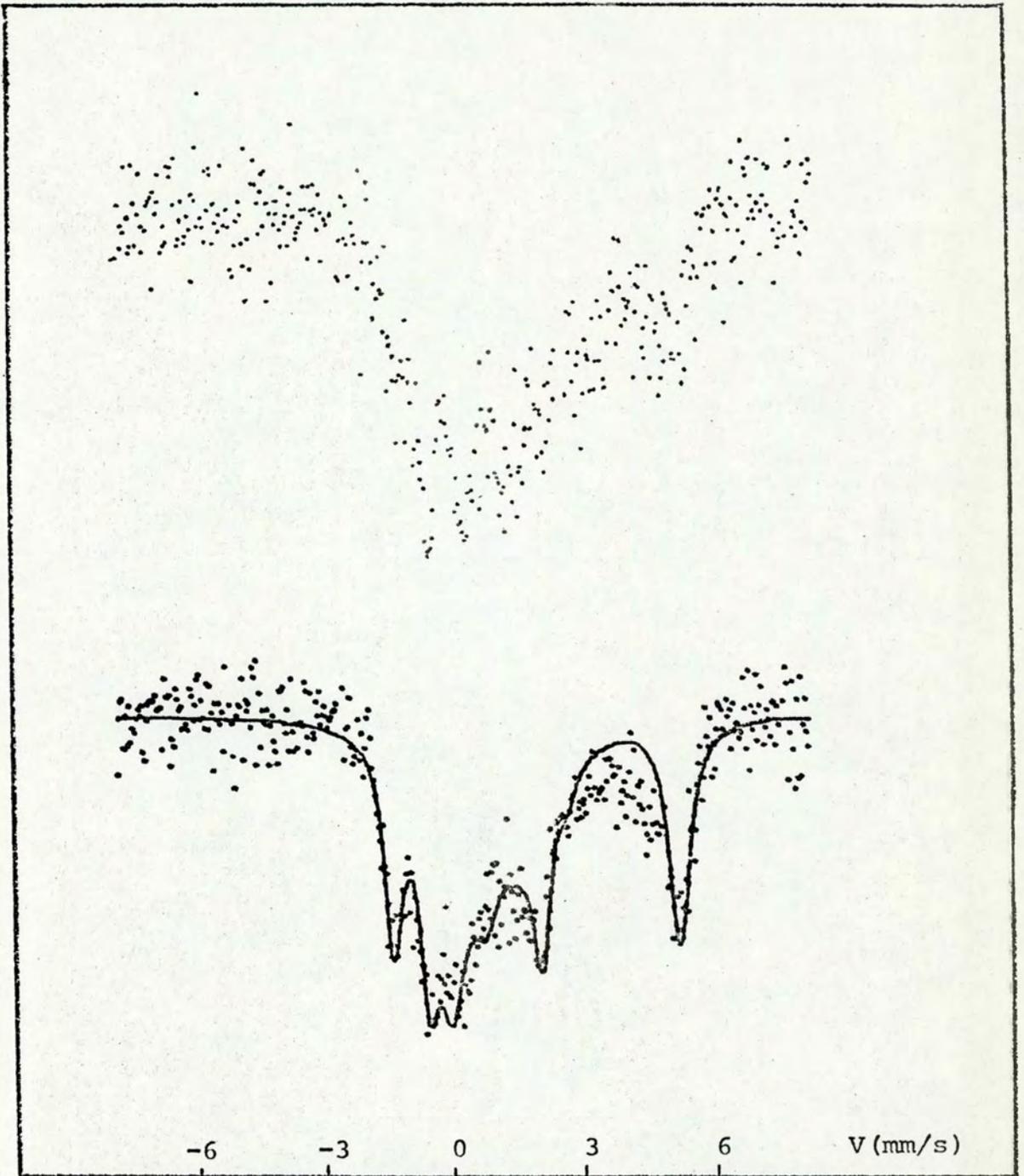


Fig. IV-5 Análise do $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{CO}_3$

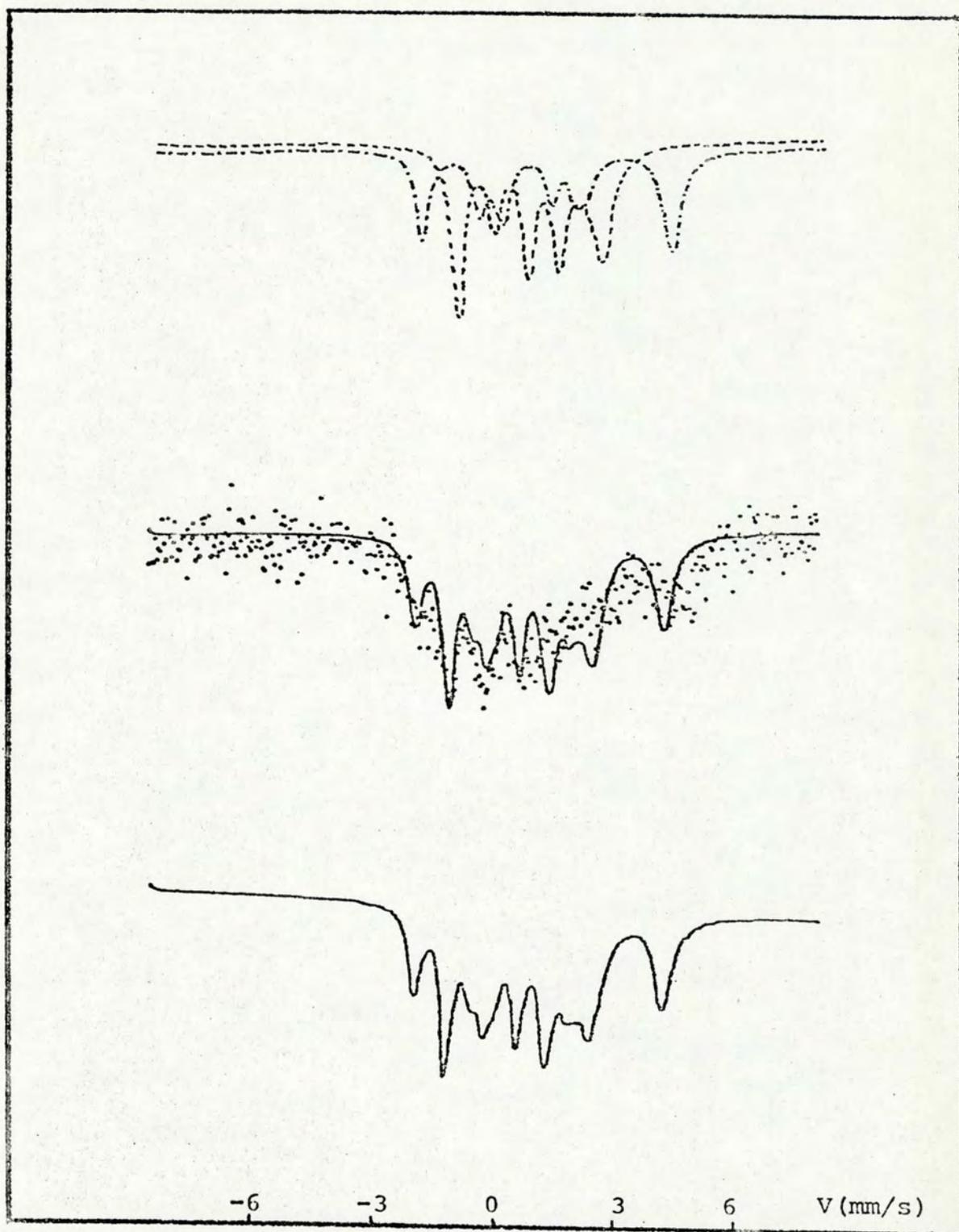


Fig. IV-6 Tentativa de análise do $\text{Co}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{CO}_3$.

V - DISCUSSÃO

A diagonalização do Hamiltoniano para o íon Fe^{2+} em $CoCO_3$ (secção II.3) nos dá as energias E_n e as autofunções ϕ_n , que serão usadas no cálculo de valores esperados dos observáveis Mössbauer. Este Hamiltoniano é (eq. 2.10):

$$H' = H_{\text{cristal}} + H_{S.O} + H_{\text{ex}}$$

A primeira parte, H_{cristal} , é composta de um potencial de simetria cúbica e outro com simetria trigonal. A aplicação do campo cúbico no estado 5D do íon livre o separa em 2 orbitais: E_g e T_{2g} (fundamental). O campo trigonal agindo em T_{2g} nos dá um singlete ψ_0 e um dubleto $\psi_{\pm 1}$ (estado fundamental). E_g não é considerado, pois a mistura de seus orbitais com T_{2g} pela ação do campo trigonal é pequena, já que a separação dos níveis pela ação do campo cúbico é da ordem de 10 vezes a separação causada pelo campo trigonal.

O segundo termo é a interação spin-órbita $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$. Para calcularmos este termo devemos levar em conta o spin $S = 2$ do Fe^{2+} , o que dá uma degenerescência de 5 para cada estado de T_{2g} . Pela ação de $H_{S.O}$ o nível fundamental $\psi_{\pm 1}$ é separado em 4 dubletos e 2 singletos e o nível mais alto ψ_0 em 2 dubletos e um singlete.

Quando o terceiro termo H_{ex} (eq. 2.13), a interação magnética de troca, é considerado a degenerescência é totalmente levantada, totalizando 15 subníveis eletrônicos do T_{2g} .

A matriz $\langle \Psi_k | H' | \Psi_k \rangle$ do Hamiltoniano será: ($\Psi_k = \psi_i \chi_{m_s} = |i m_s\rangle$).

$\langle i', m_s' $	$ 1, m_s\rangle$	$ 0, -2\rangle$	$ 0, -1\rangle$	$ 0, 0\rangle$	$ 0, 1\rangle$	$ 0, 2\rangle$	$ 1, -2\rangle$	$ 1, -1\rangle$	$ 1, 0\rangle$	$ 1, 1\rangle$	$ 1, 2\rangle$	$ -1, -2\rangle$	$ -1, -1\rangle$	$ -1, 0\rangle$	$ -1, 1\rangle$	$ -1, 2\rangle$
$\langle 0, -2 $		$H_{1,1}$	$H_{1,2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$H_{1,12}$	0	0	0
$\langle 0, -1 $		$H_{1,2}$	$H_{2,2}$	$H_{2,3}$	0	0	$H_{2,6}$	0	0	0	0	0	0	$H_{2,13}$	0	0
$\langle 0, 0 $		0	$H_{2,3}$	$H_{3,3}$	$H_{3,4}$	0	0	$H_{3,7}$	0	0	0	0	0	0	$H_{3,14}$	0
$\langle 0, 1 $		0	0	$H_{3,4}$	$H_{4,4}$	$H_{4,5}$	0	0	$H_{4,8}$	0	0	0	0	0	0	$H_{4,15}$
$\langle 0, 2 $		0	0	0	$H_{4,5}$	$H_{5,5}$	0	0	0	$H_{5,9}$	0	0	0	0	0	0
$\langle 1, -2 $		0	$H_{2,6}$	0	0	0	$H_{6,6}$	$H_{6,7}$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\langle 1, -1 $		0	0	$H_{3,7}$	0	0	$H_{6,7}$	$H_{7,7}$	$H_{7,8}$	0	0	0	0	0	0	0
$\langle 1, 0 $		0	0	0	$H_{4,8}$	0	0	$H_{7,8}$	$H_{8,8}$	$H_{8,9}$	0	0	0	0	0	0
$\langle 1, 1 $		0	0	0	0	$H_{5,9}$	0	0	$H_{8,9}$	$H_{9,9}$	$H_{9,10}$	0	0	0	0	0
$\langle 1, 2 $		0	0	0	0	0	0	0	0	$H_{9,10}$	$H_{10,10}$	0	0	0	0	0
$\langle -1, -2 $		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$H_{11,11}$	$H_{11,12}$	0	0	0
$\langle -1, -1 $		$H_{1,12}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$H_{11,12}$	$H_{12,12}$	$H_{12,13}$	0	0
$\langle -1, 0 $		0	$H_{2,13}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$H_{12,13}$	$H_{13,13}$	$H_{13,14}$	0
$\langle -1, 1 $		0	0	$H_{3,14}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$H_{13,14}$	$H_{14,14}$	$H_{14,15}$
$\langle -1, 2 $		0	0	0	$H_{4,15}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$H_{14,15}$	$H_{15,15}$

com

$$\begin{aligned}
H_{1,1} &= -2\Delta - 2J'\langle Si \rangle \cos \theta_{ex} \\
H_{1,2} &= J'\langle Si \rangle \sin \theta_{ex} \\
H_{2,2} &= -2\Delta - J'\langle Si \rangle \cos \theta_{ex} \\
H_{2,3} &= \sqrt{6}/2 J'\langle Si \rangle \sin \theta_{ex} \\
H_{3,4} &= H_{7,8} = H_{8,9} = H_{11,13} = H_{13,14} = H_{2,3} \\
H_{4,5} &= H_{6,7} = H_{9,10} = H_{11,12} = H_{14,15} = H_{1,2} \\
H_{2,6} &= H_{5,9} = -H_{1,12} = -H_{4,15} = \sqrt{2} \alpha^2 \lambda_0 \\
H_{3,7} &= H_{4,8} = -H_{2,13} = -H_{3,14} = \sqrt{3} \alpha^2 \lambda_0 \\
H_{4,4} &= -2\Delta + J'\langle Si \rangle \cos \theta_{ex} \\
H_{5,5} &= -2\Delta + 2J'\langle Si \rangle \cos \theta_{ex} \\
H_{6,6} &= \Delta + 2\alpha^2 \lambda_0 - 2J'\langle Si \rangle \cos \theta_{ex} \\
H_{7,7} &= \Delta + \alpha^2 \lambda_0 - J'\langle Si \rangle \cos \theta_{ex} \\
H_{8,8} &= \Delta \\
H_{9,9} &= \Delta - \alpha^2 \lambda_0 + J'\langle Si \rangle \cos \theta_{ex} \\
H_{10,10} &= \Delta - 2\alpha^2 \lambda_0 + 2J'\langle Si \rangle \cos \theta_{ex} \\
H_{11,11} &= \Delta - 2\alpha^2 \lambda_0 - 2J'\langle Si \rangle \cos \theta_{ex} \\
H_{12,12} &= \Delta - \alpha^2 \lambda_0 - J'\langle Si \rangle \cos \theta_{ex} \\
H_{13,13} &= \Delta \\
H_{14,14} &= \Delta + \alpha^2 \lambda_0 + J'\langle Si \rangle \cos \theta_{ex} \\
H_{15,15} &= \Delta + 2\alpha^2 \lambda_0 + 2J'\langle Si \rangle \cos \theta_{ex}
\end{aligned}$$

As 15 autofunções obtidas da diagonalização desta matriz são (eq. 2.14):

$$\phi_n = \sum_{k=1}^{15} a_{nk} \psi_k$$

e as energias E_n . Onde $\psi_k = \psi_i \chi_{m_s}$ ($i = 0, \pm 1; m_s = 0, \pm 1, \pm 2$) são as 15 autofunções de T_2g (χ_{m_s} são as autofunções de spin $S=2$).

Para um operador O o seu valor esperado a uma temperatura T é (eq. 2.15):

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_{n=1}^{15} \langle \phi_n | O | \phi_n \rangle e^{-E_n/kT}}{\sum_{n=1}^{15} e^{-E_n/kT}}$$

A $T=0$ apenas o estado fundamental ϕ_{fund} está preenchido:

$$\langle O \rangle = \langle \phi_{\text{fund}} | O | \phi_{\text{fund}} \rangle \quad (5.1)$$

O efeito Mössbauer mede transições entre níveis nucleares, que são afetados por fatores externos ao núcleo. Portanto, um estudo teórico desses fatores se faz necessário, na tentativa de explicar os espectros experimentais obtidos.

O campo magnético hiperfino \vec{H}_{HF} no núcleo interage com o spin I de um nível nuclear desdobrando-o em $2I + 1$ subníveis hiperfinos (secção II.1), através do Hamiltoniano:

$$H_{\text{MAG}} = - g_n \mu_n \vec{H}_{\text{HF}} \cdot \vec{I}$$

onde \vec{I} é o operador de spin nuclear.

As várias contribuições para \vec{H}_{HF} podem ser expressas em termos de valores esperados de \vec{L} e \vec{S} (secção II.4):

$$\vec{H}_{HF} = 2\mu_B \langle r^{-3} \rangle \langle \vec{L} \rangle + \frac{1}{21} \mu_B \langle r^{-3} \rangle \left[\frac{3}{2} \vec{L}(\vec{L} \cdot \vec{S}) + \frac{3}{2} (\vec{L} \cdot \vec{S})\vec{L} - L^2 \vec{S} \right] + \frac{1}{2} H_C \langle \vec{S} \rangle \quad (5.2)$$

Os valores esperados $\langle \rangle$ são calculados usando as relações, em unidades de μ :

$$L^2 |\ell, m_\ell\rangle = \ell(\ell+1) |\ell, m_\ell\rangle$$

$$L_z |\ell, m_\ell\rangle = m_\ell |\ell, m_\ell\rangle$$

$$L_\pm |\ell, m_\ell\rangle = (L_x \pm iL_y) |\ell, m_\ell\rangle = [\ell(\ell+1) - m_\ell(m_\ell \pm 1)]^{1/2} |\ell, m_\ell \pm 1\rangle$$

$$\text{com } |\ell, m_\ell\rangle = Y_\ell^{m_\ell}.$$

As mesmas relações são válidas para \vec{S} :

$$S^2 |S, m_s\rangle = S(S+1) |S, m_s\rangle, \text{ etc.}$$

onde $|S, m_s\rangle = \chi_{m_s}$ são as funções de spin

$\langle r^{-3} \rangle$ é dado em unidades atômicas (u.a).

$$\text{lu.a.} = \frac{1}{a_0^3}; \quad a_0 = 5,29177 \times 10^{-9} \text{ cm é o raio de Bohr.}$$

Para o cálculo das contribuições de \vec{H}_{HF} foi usada a relação

$$\mu_B \times \text{lu.a.} = 62,5848 \text{ kOe.}$$

Os cálculos foram feitos para $T=0$ usando-se a eq. 5.1, visto que as medidas foram feitas a $4,2^0\text{K}$ e a separação em

tre o estado fundamental e o estado seguinte é da ordem de 60°K , portanto considerou-se que apenas o estado fundamental é populado.

Devido à simetria axial do sítio cristalográfico, \vec{H}_{HF} fica restrito ao plano xz.

Cálculos do gradiente de campo elétrico e do parâmetro de assimetria η também foram feitos, usando-se o estado fundamental dos orbitais do íon Fe^{2+} . As cinco componentes V_{ij} ($i, j = x, y, z$) do tensor GCE podem ser expressas como (secção II.4):

$$\begin{aligned} V_0 &= V_{zz} \propto Y_2^0 \\ V_{\pm 1} &= V_{zx} \pm i V_{zy} \propto Y_2^{\pm 1} \\ V_{\pm 2} &= \frac{1}{2} (V_{xx} - V_{yy}) \pm i V_{xy} \propto Y_2^{\pm 2} \end{aligned} \quad (5.3)$$

O cálculo de $\langle \phi_{\text{fund}} | V_{ij} | \phi_{\text{fund}} \rangle$ é facilmente feito, pois ϕ_{fund} é expressa em termos dos harmônicos esféricos de ordem 2 e das funções χ_{m_s} de spin, que são integradas em outro espaço. Integrais de três harmônicos esféricos são calculadas através dos acoplamentos 3-j (eq. 2.23).

Após a elaboração de um modelo para descrição do íon Fe^{2+} em uma rede cristalina do tipo CaCO_3 , vamos investigar a variação dos vários parâmetros envolvidos e suas implicações.

Primeiro demonstramos a variação dos valores esperados dos momenta angular efetivos de spin, $\langle \vec{S} \rangle$ e $\langle \vec{L} \rangle$, e $\langle \vec{L}(\vec{L} \cdot \vec{S}) + (\vec{L} \cdot \vec{S})\vec{L} \rangle$ em função do valor da constante de troca J' . Na figura V-1 mostramos esta variação para valores $\theta_{\text{ex}} = 0^{\circ}$ e 90°

e fixos os valores dos parâmetros de campo cristalino Δ e acoplamento spin-órbita $\alpha^2 \lambda_0$. Como podemos ver, para orientação paralela (\parallel) de J' , a variação para os valores esperados é muito pequena e é mais acentuada para a orientação perpendicular (\perp).

Os valores de campo hiperfino $H_{HF\perp}$ e $H_{HF\parallel}$, em função de J' , mostram o mesmo comportamento (fig. V-2(a)), já que dependem diretamente dos valores de \vec{L} e \vec{S} .

Para o CoCO_3 com 1% de Fe obtivemos um campo hiperfino $H_{HF} = (72 \pm 2) \text{kOe}$ e uma orientação $\theta_{HF} = 90^\circ$ pelo ajuste do espectro Mössbauer através da diagonalização do Hamiltoniano hiperfino completo. Para uma concentração de 10% de Fe obtivemos $H_{HF} = (188 \pm 1) \text{kOe}$ e $\theta_{HF} = 13^\circ \pm 2^\circ$, um valor de campo magnético bem maior do que o anterior.

Neste ponto começamos a investigar as implicações da reorientação do spin do Co^{2+} no sentido de alinhar-se com o eixo C, quando a concentração de Fe aumenta. Na tabela V-1 apresentamos os valores dos componentes x e z dos valores esperados e do campo magnético hiperfino e sua orientação θ_{HF} , em função de θ_{ex} , que são mostrados nas figuras V-3, V-2(b) e V-4(b). Os cálculos foram feitos com J' constante.

Devemos notar a grande variação do campo hiperfino para valores de θ_{ex} próximos a 90° , que é evidenciada pelo rápido decréscimo das componentes z dos valores esperados nessa região.

Para $\theta_{ex} = 90^\circ$ o spin do Co^{2+} está no plano basal e $\theta_{HF} = 90^\circ$. Para este caso H_{HF} tem valor pequeno comparado com o valor para $\theta_{ex} = 0^\circ$, confirmando o resultado experimental obtido para o CoCO_3 com 1% de Fe.

Para maiores concentrações o spin do Co^{2+} sofre uma rotação no sentido de alinhar-se com o eixo C, como verificamos para o CoCO_3 com 10% de Fe. O espectro desta amostra foi ajustado com $H_{\text{HF}} = (188 \pm 1) \text{kOe}$ e $\theta_{\text{HF}} = 13^\circ \pm 2^\circ$, o que corresponde a um valor de $\theta_{\text{ex}} \cong 65^\circ$ calculado.

A figura V-4(b) mostra a direção do spin do Fe^{2+} $\theta_{\text{Fe}} = \tan^{-1}(\langle S_x \rangle / \langle S_z \rangle)$ como função do θ_{ex} , onde se nota que a direção do spin do Co^{2+} , $\theta_{\text{Co}} = \theta_{\text{ex}}$, não é a mesma do spin do Fe^{2+} , exceto nos casos limites com $\theta_{\text{ex}} = 0^\circ$ ou 90° . O campo hiperfino e os spins do Fe^{2+} e Co^{2+} no plano xz são mostrados na figura V-8 para três direções do campo de troca.

O valor encontrado para a constante de troca J' para Co-Fe é menor que o valor para Co-Co e Mn-Mn (Brown, Welford e Forsyth, 1973; Holden, Svensson e Martel, 1972).

$$J'_{\text{Co-Co}} = J'_{\text{Mn-Mn}} = -12 \text{ cm}^{-1} \quad J'_{\text{Fe-Co}} = -8 \text{ cm}^{-1}$$

Este valor é menor que o valor $J'_{\text{Fe-Fe}}$ para o FeCO_3 , estimado entre -16 e -23 cm^{-1} (Prinz, Forester e Lewis, 1973).

O seguinte conjunto de parâmetros foi usado para cálculos de \vec{H}_{HF} em função de θ_{ex} :

$$\begin{aligned} 3\Delta &= -1000 \text{ cm}^{-1} \\ \alpha^2 \lambda_0 &= -88,6 \text{ cm}^{-1} \\ J' &= -8 \text{ cm}^{-1} \\ H_c &= -384 \text{ kOe} \\ \langle r^{-3} \rangle &= 4,07 \text{ u.a.} \end{aligned} \tag{5.4}$$

Este conjunto de valores não é único, os parâmetros mostram uma certa dependência mútua. O ajuste de nossos dados foi baseado em valores autoconsistentes de H_c e $\langle r^{-3} \rangle$ com vários trabalhos anteriores.

A constante de interação spin-órbita $\alpha^2 \lambda_0$ mostra pouca influência nos valores, em torno do valor $\lambda_0 = -103 \text{ cm}^{-1}$ calculado para o íon livre, como podemos ver pelas figuras V-5(a) e V-5(b) onde mostramos os valores esperados de \vec{L} e \vec{S} e \vec{H}_{HF} para direções paralela e perpendicular ao eixo C do campo de troca em função de $\alpha^2 \lambda_0$ e na figura V-6(b) o valor esperado de $\vec{L}(\vec{L} \cdot \vec{S}) + (\vec{L} \cdot \vec{S})\vec{L}$, com os outros parâmetros mantidos constantes.

A variação do parâmetro Δ do campo cristalino para $\theta_{ex} = 0^\circ$ e 90° também foi investigada e pelas figuras V-7(a), V-7(b) e V-6(a) podemos ver que os valores esperados e o campo hiperfino não variam muito.

Como foi visto na secção II.4, a interação magnética de troca irá induzir uma componente do tensor gradiente de campo elétrico fora da diagonal e um parâmetro de assimetria η diferentes de zero para $\theta_{ex} \neq 0^\circ$.

Na tabela V-2 e figura V-4(a) apresentamos a variação de η e V_{zz} em função de θ_{ex} , o que nos mostra a pouca variação da interação quadripolar com θ_{ex} , como foi observado nos espectros experimentais.

No ajuste dos espectros experimentais não levamos em conta η , já que seu valor muito pequeno não modifica as posições das ressonâncias Mössbauer e suas intensidades.

$\theta_{ex}(T=0)$ (graus)	$\langle L_z \rangle$	$\langle L_x \rangle$	$\langle S_z \rangle$	$\langle S_x \rangle$	$\langle L_z(L.S) + (L.S)L_z \rangle$	$\langle L_x(L.S) + (L.S)L_x \rangle$	H_{HF} (kOe)	θ_{HF} (graus)	θ_{Fe} (graus)
0,0	0,9742	0,0	1,9742	0,0	11,483	0,0	182,5	0,0	0,0
10,0	0,9740	0,0047	1,9735	0,0484	11,4783	0,1562	182,7	2,4	1,4
20,0	0,9736	0,0093	1,9713	0,0960	11,4648	0,3091	183,2	4,7	2,8
30,0	0,9728	0,0138	1,9677	0,1420	11,4427	0,4565	184,1	6,9	4,1
40,0	0,9716	0,0181	1,9628	0,1856	11,4125	0,5963	185,2	9,0	5,4
50,0	0,9698	0,0222	1,9566	0,2268	11,3743	0,7268	186,3	11,0	6,6
60,0	0,9672	0,0259	1,9487	0,2637	11,3257	0,8473	187,4	12,7	7,7
65,0	0,9652	0,0277	1,9435	0,2813	11,2942	0,9042	187,8	13,5	8,2
70,0	0,9622	0,0290	1,9364	0,2984	11,2517	0,9602	188,0	14,3	8,8
75,0	0,9568	0,0312	1,9246	0,3160	11,1821	1,0183	187,8	15,2	9,3
80,0	0,9434	0,0333	1,8972	0,3368	11,0210	1,0877	186,3	16,3	10,1
85,0	0,8833	0,0367	1,7760	0,3728	10,3143	1,2091	177,2	19,1	11,9
86,0	0,8455	0,0380	1,7000	0,3856	9,8713	1,2532	171,1	20,5	12,8
87,0	0,7780	0,0395	1,5642	0,4028	9,0822	1,3121	160,2	23,0	14,4
88,0	0,6490	0,0416	1,3048	0,4254	7,5737	1,3906	139,6	28,3	18,1
89,0	0,3993	0,0439	1,8028	0,4508	4,6556	1,4813	103,0	42,8	47,0
90,0	0,0	0,0451	0,0	0,4641	0,0	1,5343	72,0	90,0	90,0

TABELA V-1 - Funções do estado do íon Fe^{2+} calculadas a $T=0$ para várias direções da interação de troca, usando os parâmetros listados em (5.4).

θ_{ex} (Graus) (T=0)	$V_{zz}/e\langle r^{-3} \rangle$	η	ΔE_Q (mm/s) = $\frac{1}{2} e^2 q Q \langle r^{-3} \rangle$
0,0	-0,2747	0,0	1,9656
10,0	-0,2747	0,0103	1,9656
20,0	-0,2747	0,0202	1,9656
30,0	-0,2746	0,0294	1,9649
40,0	-0,2745	0,0379	1,9641
50,0	-0,2744	0,0453	1,9634
60,0	-0,2742	0,0515	1,9620
65,0	-0,2741	0,0540	1,9613
70,0	-0,2740	0,0561	1,9606
75,0	-0,2739	0,0575	1,9600
80,0	-0,2737	0,0576	1,9584
85,0	-0,2735	0,0529	1,9570
86,0	-0,2735	0,0500	1,9570
87,0	-0,2733	0,0439	1,9556
88,0	-0,2732	0,0334	1,9548
89,0	-0,2730	0,0140	1,9534
90,0	-0,2730	0,0151	1,9534

TABELA V-2 - Valores de V_{zz} , η e ΔE_Q calculados em função de θ_{ex} a T=0.

O valor do momento de quadripolo Q para o ^{57}Fe usado nos cálculos de ΔE_Q foi de 0,18 barns (Johnson, 1968) e $\langle r^{-3} \rangle = 3,93$ u.a., um pouco menor do valor usado para cálculos de H_{HF} . Como podemos ver, os valores de ΔE_Q para $\text{Co}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{CO}_3$ ($1,95 \pm 0,04$ mm/s) e $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{CO}_3$ ($1,9 \pm 0,05$ mm/s) são reproduzidos pelo nosso modelo, com razoável precisão.

Neste ponto é importante compararmos nossos resultados com outros obtidos anteriormente para sistemas com Fe^{2+} em redes do tipo CaCO_3 .

Para o FeCO_3 encontramos $H_{\text{HF}} = (184 \pm 2)$ kOe, $\Delta E_Q = (2,02 \pm 0,02)$ mm/s e $\theta_{\text{HF}} = 0^\circ$, em acordo com Ok (1969).

Medidas de efeito Mössbauer para $\text{Co}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{CO}_3$ (Ok, 1969) estão de acordo com nossos resultados, $H_{\text{HF}} = (72 \pm 2)$ kOe, $\Delta E_Q = (1,95 \pm 0,04)$ mm/s e $\theta_{\text{HF}} = 90^\circ$, embora Ok tenha encontrado $\eta = 0,2$ e o nosso valor seja zero e nossos espectros não estejam tão bem resolvidos.

Medidas de magnetização e susceptibilidade em $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$ (Maartense, 1972) mostram a rotação do spin do Mn^{2+} no sentido de orientar-se com o eixo trigonal C e o desaparecimento do fraco ferromagnetismo. Um estudo do mesmo sistema por efeito Mössbauer (Price, 1974) mostra também este comportamento. No MnCO_3 pequenas concentrações de Fe são suficientes para iniciar a rotação do spin do Mn^{2+} (para 0,2% $\theta_{\text{ex}} = 80^\circ$) e a 4% $\theta_{\text{ex}} = 0^\circ$. No caso do CoCO_3 nosso estudo mostra que, com 1% de concentração de Fe, o spin do Co^{2+} ainda permanece no plano basal ($\theta_{\text{ex}} = 90^\circ$) e com 10% ainda não orientou-se totalmente com o eixo C ($\theta_{\text{ex}} \cong 65^\circ$).

No FeCO_3 o íon ferroso possui uma energia de ani-

sotropia grande, que é o resultado de efeitos combinados do campo cristalino trigonal e da interação spin-órbita, o que favorece a orientação do spin na direção do eixo trigonal (eixo de fácil magnetização) enquanto MnCO_3 e CoCO_3 possuem energia de anisotropia relativamente pequena que favorece a orientação dos spins do Mn^{2+} e Co^{2+} no plano basal, permitindo a presença de fraco ferromagnetismo. O estado fundamental do íon Mn^{2+} não possui, em primeira ordem, momento orbital, já que é um estado S. Os pequenos momentos ferromagnéticos aparecem de perturbações do estado S puro pelo acoplamento spin-órbita. No CoCO_3 o ferromagnetismo é muito maior devido ao momento orbital do íon Co^{2+} que é um estado F.

Ao introduzirmos Fe^{2+} substitucionalmente na rede do MnCO_3 e CoCO_3 , provocamos uma reorientação dos spins dos íons Co^{2+} e Mn^{2+} , que pode ser explicada como uma competição entre a anisotropia do Mn^{2+} e Co^{2+} e a energia de troca Mn-Fe e Co-Fe. O diferente comportamento, em função da concentração de Fe, para Co e Mn está no fato do CoCO_3 possuir maior energia de anisotropia que o MnCO_3 (Kacer, 1961).

As diferenças entre os valores calculados de H_{HF} para Mn e Co quando $\theta_{\text{ex}} = 90^\circ$, pode ser explicada pela diferença entre $J'_{\text{Fe-Co}}$ e $J'_{\text{Fe-Mn}}$, devido a grande variação de H_{HF} em função de J' (fig. V-2(a)).

	$J' (\text{cm}^{-1})$	$H_{\text{HF}} (\text{kOe}) (\theta_{\text{ex}} = 90^\circ, \text{ calculado a } T=0)$
Mn (Price, 1974)	-22	136
Co (Este trabalho)	- 8	72

Para concentração entre 1 e 10%, não temos dados conclusivos, a amostra com 5% apresenta um espectro a $4,2^{\circ}\text{K}$ pouco definido e não nos permite um ajuste razoável com valores fixos do campo magnético H_{HF} e sua orientação θ_{HF} (secção IV-2). Isto nos sugere que o $\text{Co}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{CO}_3$ está na região de θ_{ex} próximo a 90° com grande instabilidade de H_{HF} e θ_{HF} para pequenas variações de θ_{ex} .

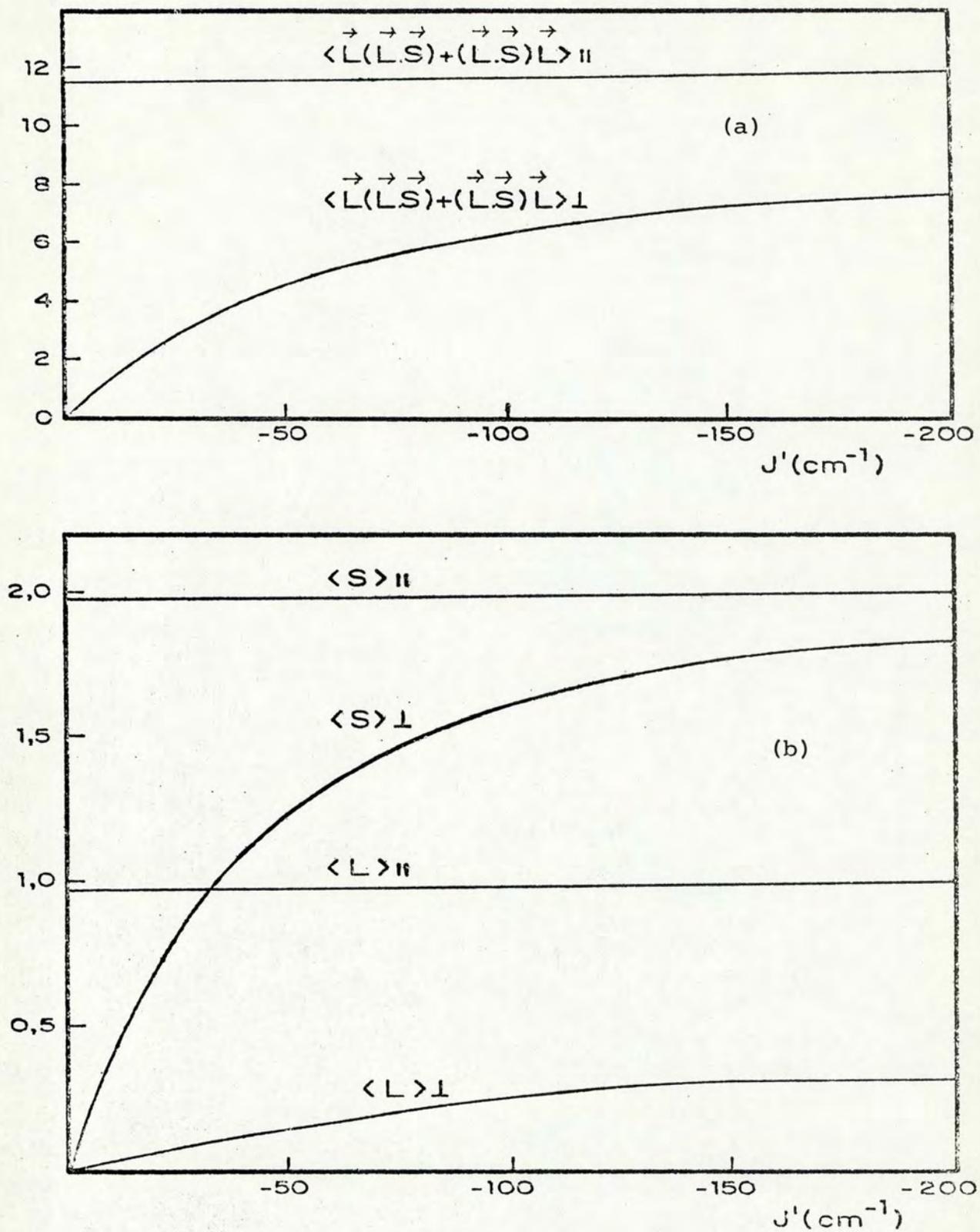
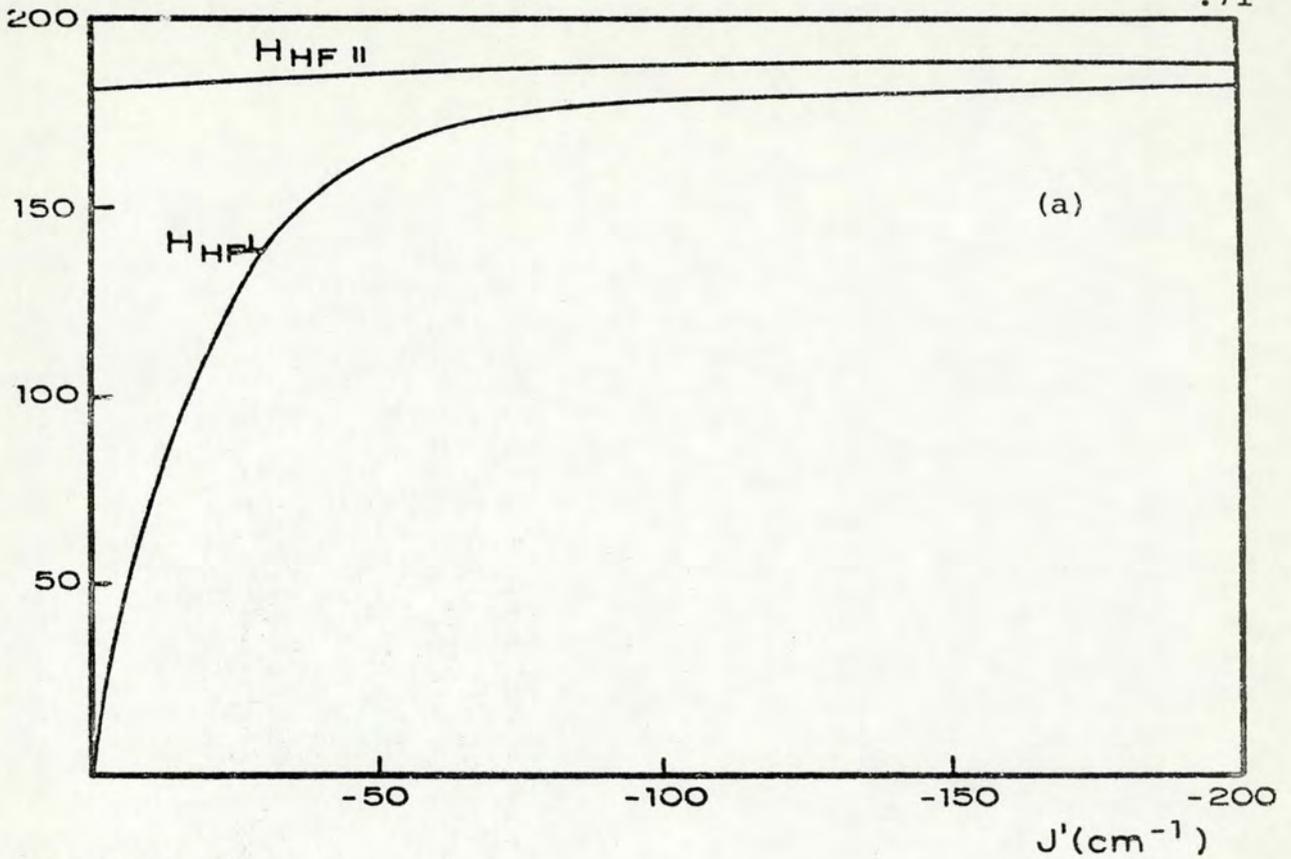


Fig. V-1 - a) Variação de $\langle \vec{L}(\vec{L}\cdot\vec{S}) + (\vec{L}\cdot\vec{S})\vec{L} \rangle$ e b) $\langle \vec{S} \rangle$ e $\langle \vec{L} \rangle$ em função de J' para orientação paralela (\parallel) e perpendicular (\perp) do campo de troca em relação ao eixo C.

(kOe)

.71



$H_{HF}(kOe)$

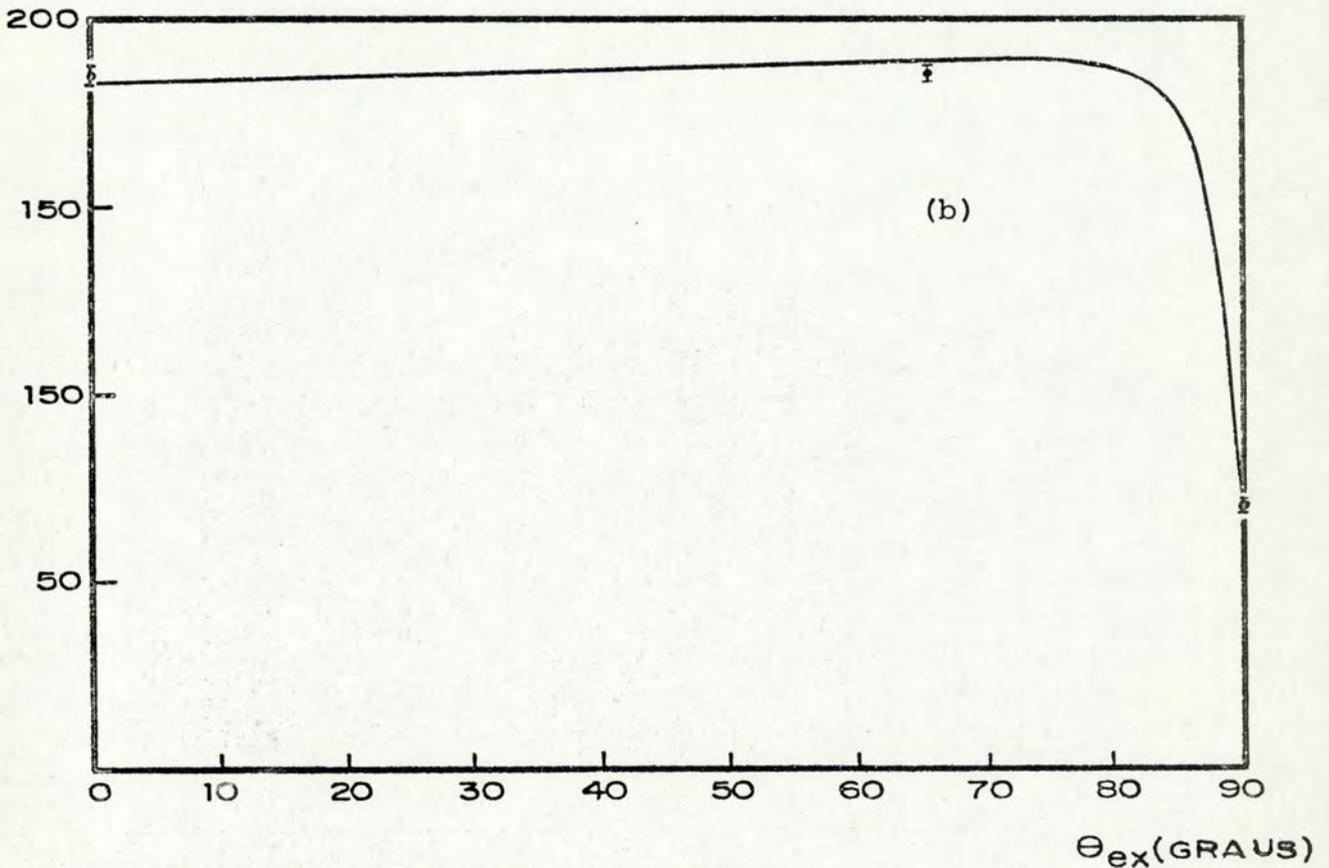


Fig. V-2 - a) Valores de H_{HF} para $\theta_{HF} = 0^\circ$ (II) e $\theta_{HF} = 90^\circ$ (I) em função de J' . b) Variação de H_{HF} em função da orientação do campo de troca em relação ao eixo C, θ_{ex} (os pontos experimentais são para $FeCO_3$, $Co_{0,9}Fe_{0,1}CO_3$ e $Co_{0,99}Fe_{0,01}CO_3$).

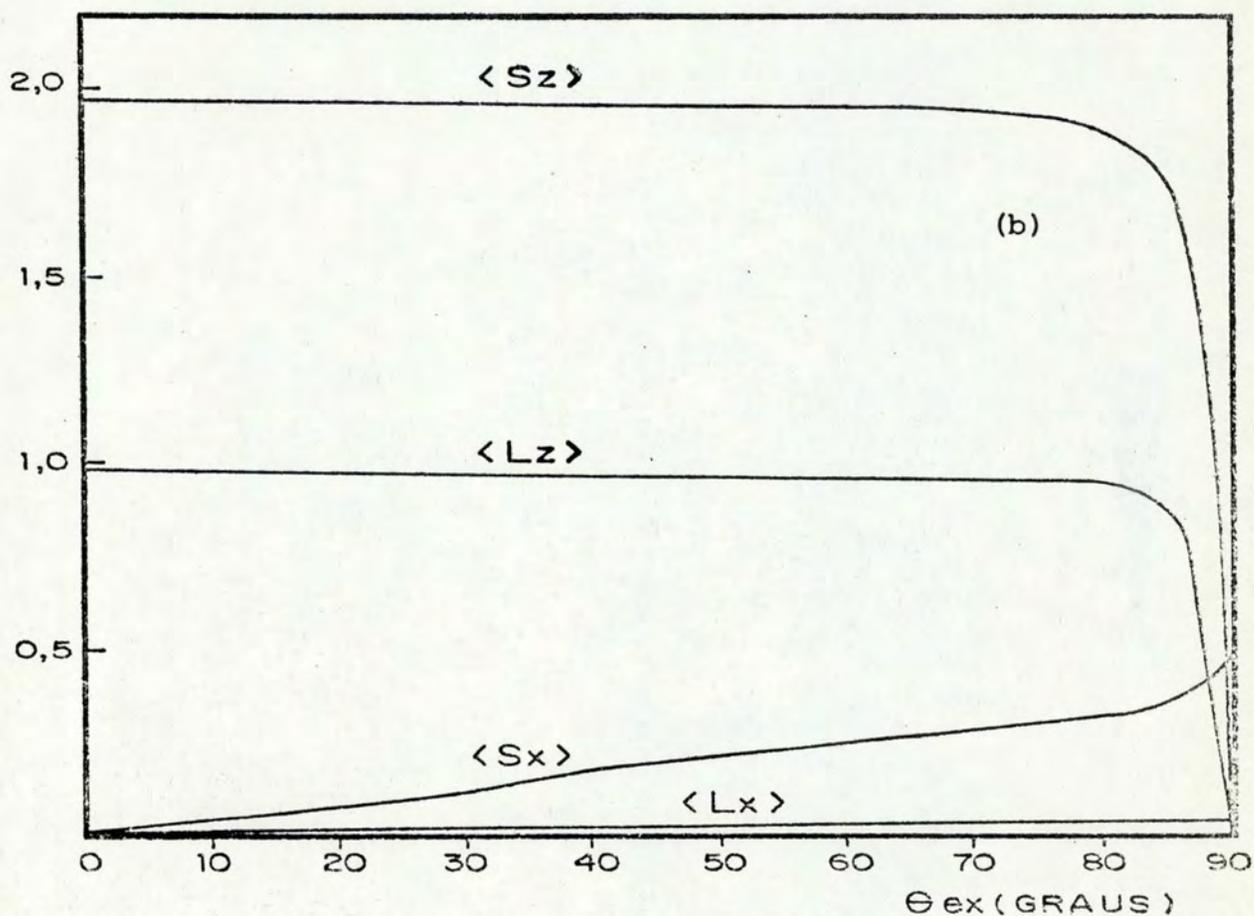
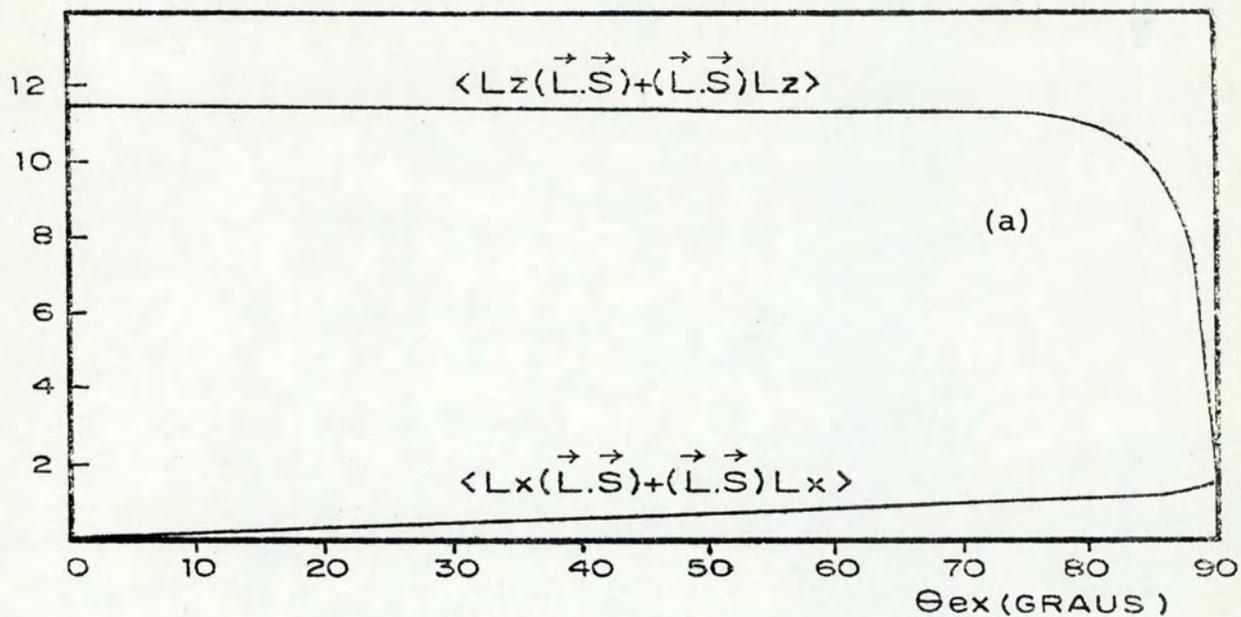


Fig. V-3 - Componentes x e z dos valores esperados em função de θ_{ex} : a) $\langle \vec{L}(\vec{L}\cdot\vec{S})+(\vec{L}\cdot\vec{S})\vec{L} \rangle$ e b) $\langle \vec{L} \rangle$ e $\langle \vec{S} \rangle$.

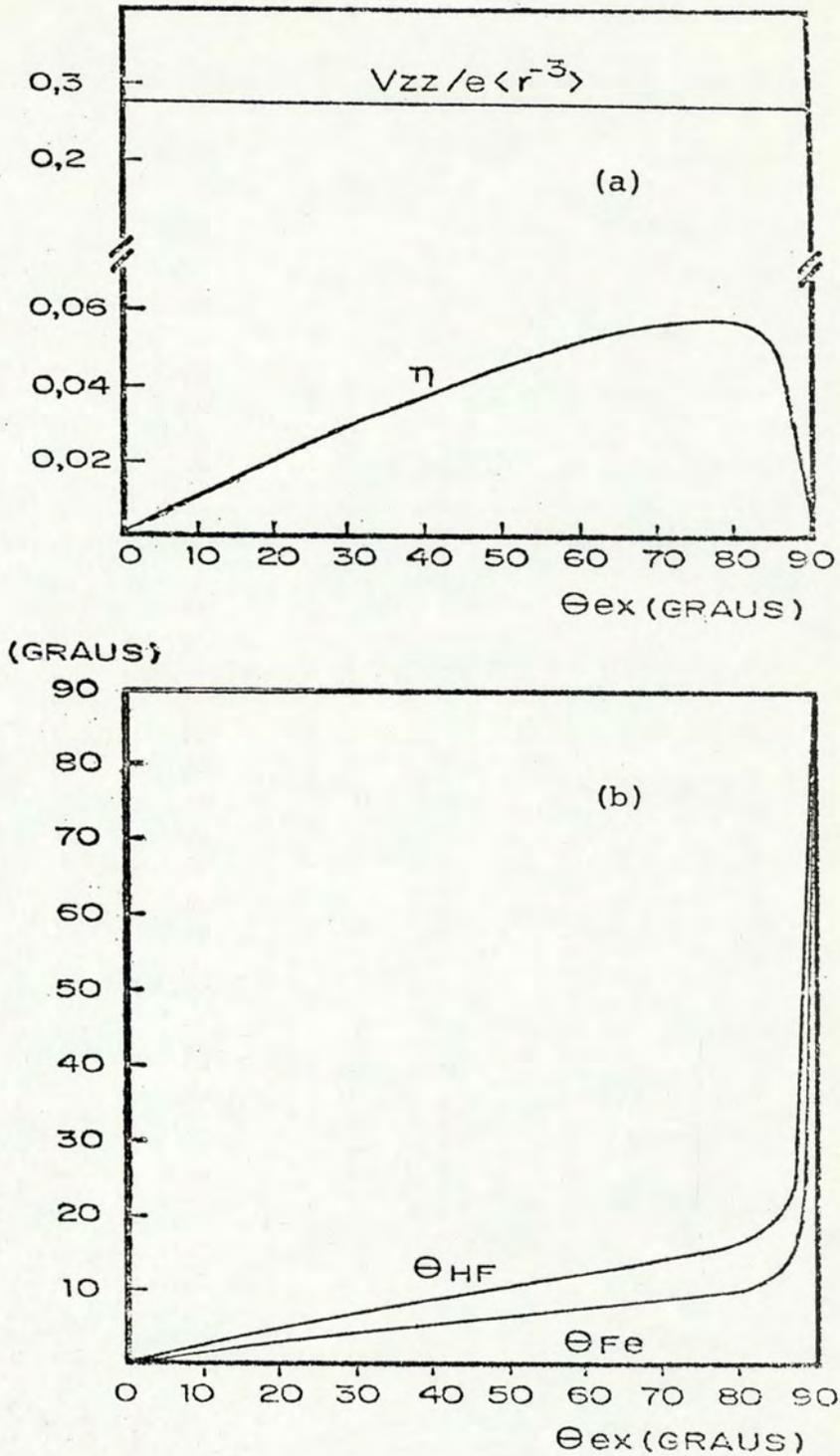


Fig. V-4 - a) Variação de V_{zz} e do parâmetro de assimetria η em função de θ_{ex} , b) direção do spin do ion Fe^{2+} (θ_{Fe}) e do campo magnético hiperfino (θ_{HF}) em função da orientação do campo de troca (θ_{ex}).

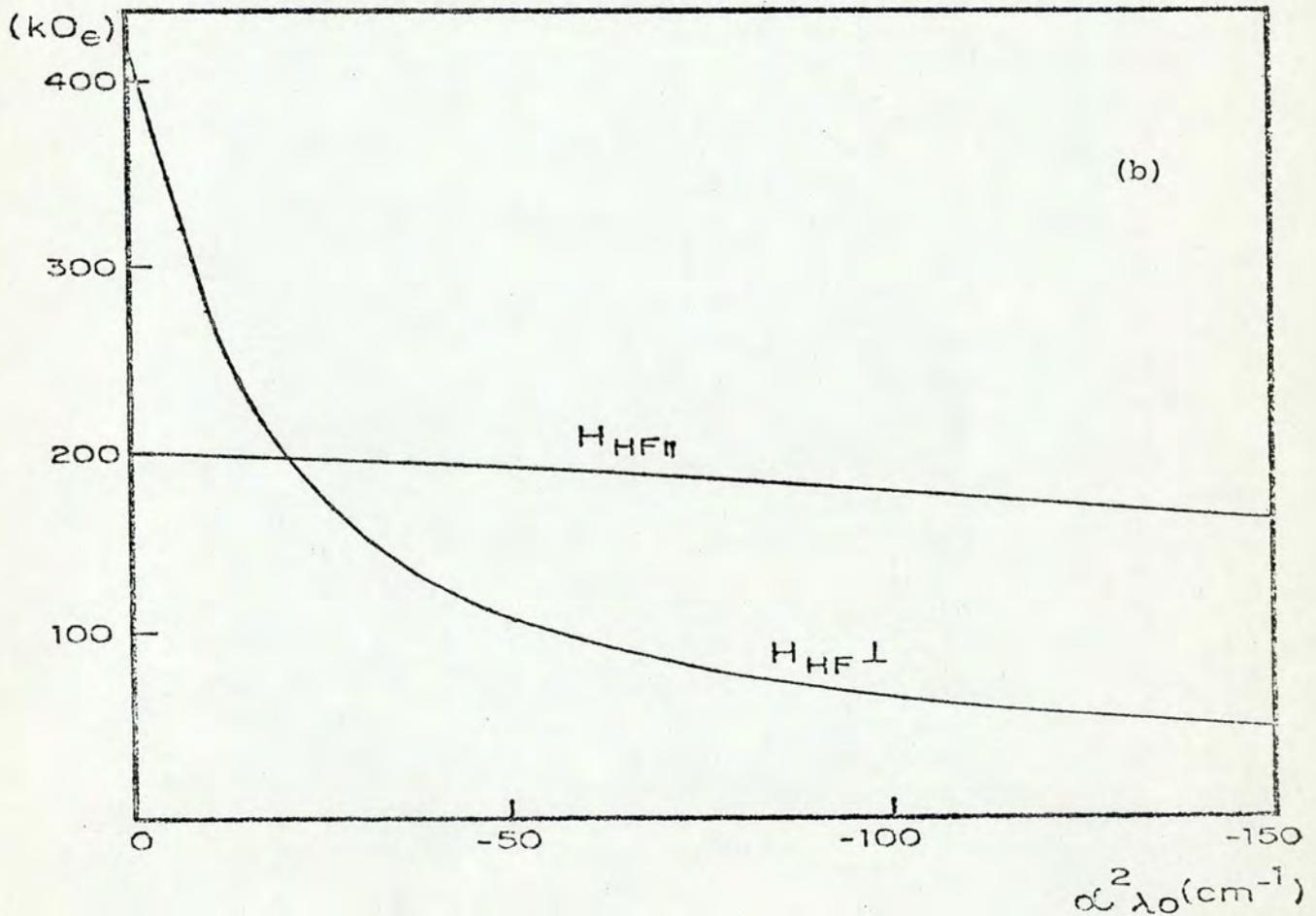
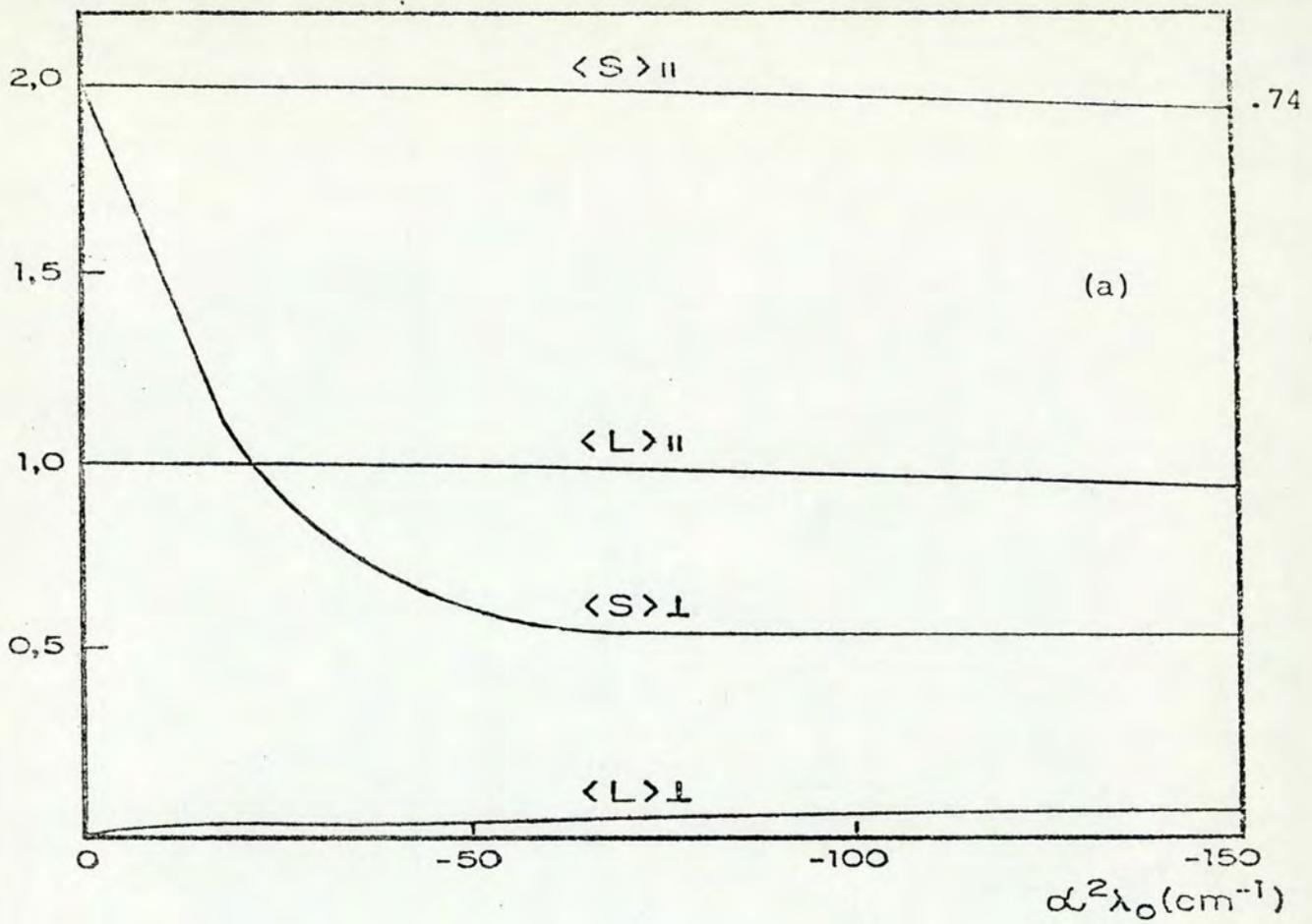


Fig. V-5 - a) Valores esperados de \vec{S} e \vec{L} e b) campo magnético hiperfino H_{HF} para orientação paralela (\parallel) e perpendicular (\perp) do campo de troca em relação ao eixo C em função do parâmetro de interação spin-órbita $\alpha^2 \lambda_0$.

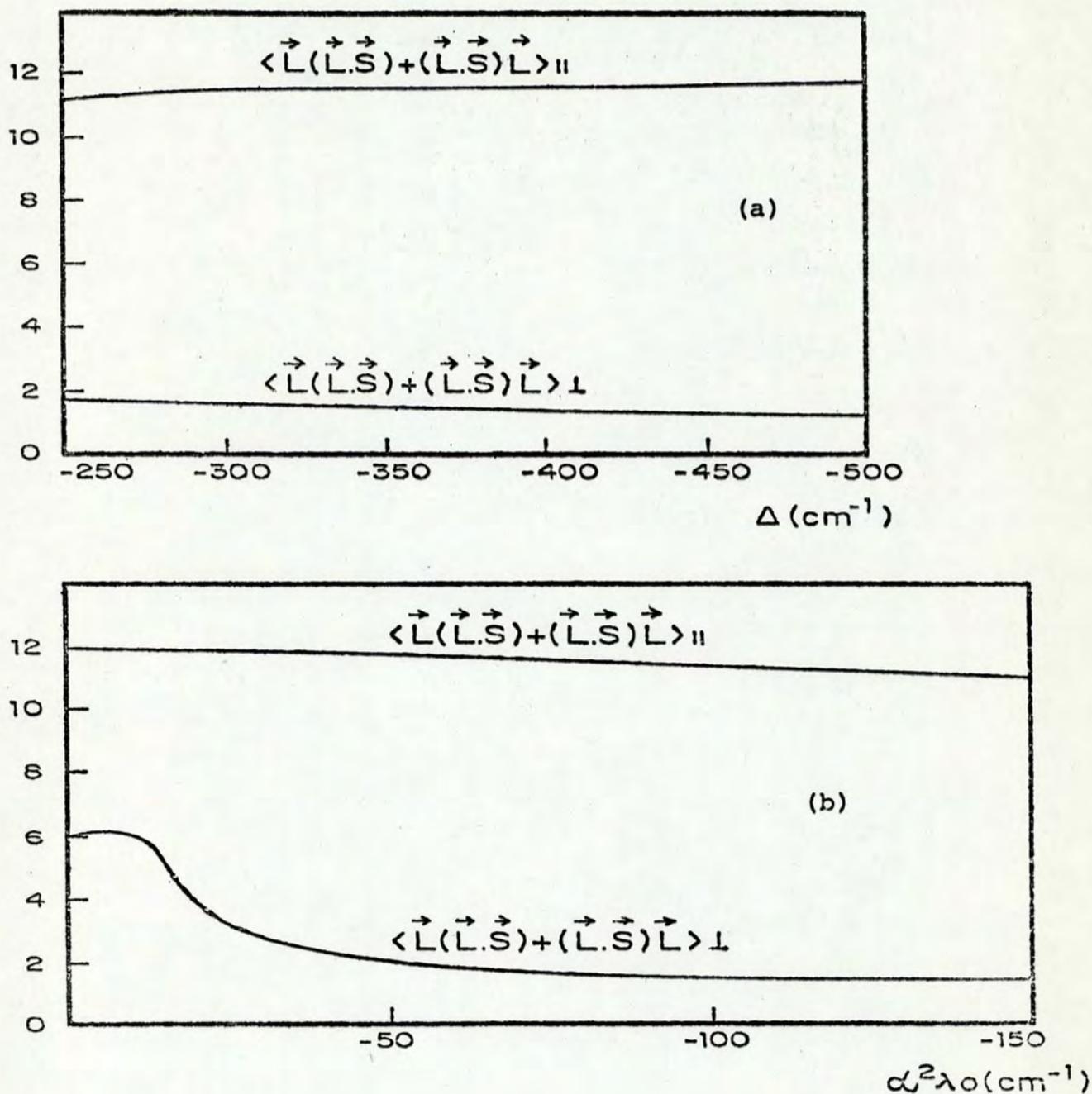


Fig. V-6 - Valores esperados de $\vec{L}(\vec{L}\cdot\vec{S}) + (\vec{L}\cdot\vec{S})\vec{L}$ para orientação paralela (||) e perpendicular (⊥) do campo de troca em relação ao eixo C em função de a) parâmetro Δ do campo cristalino trigonal e b) parâmetro de interação spin-órbita $\alpha^2\lambda_0$.

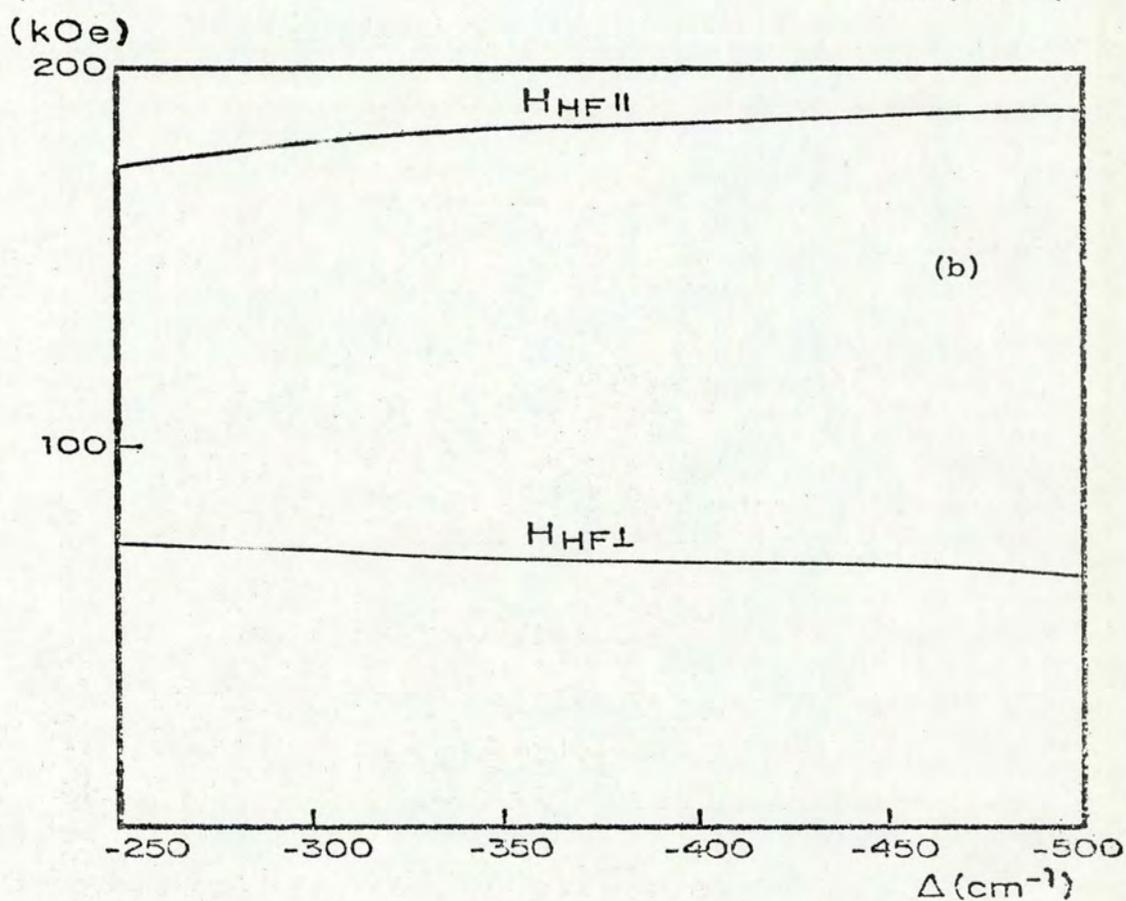
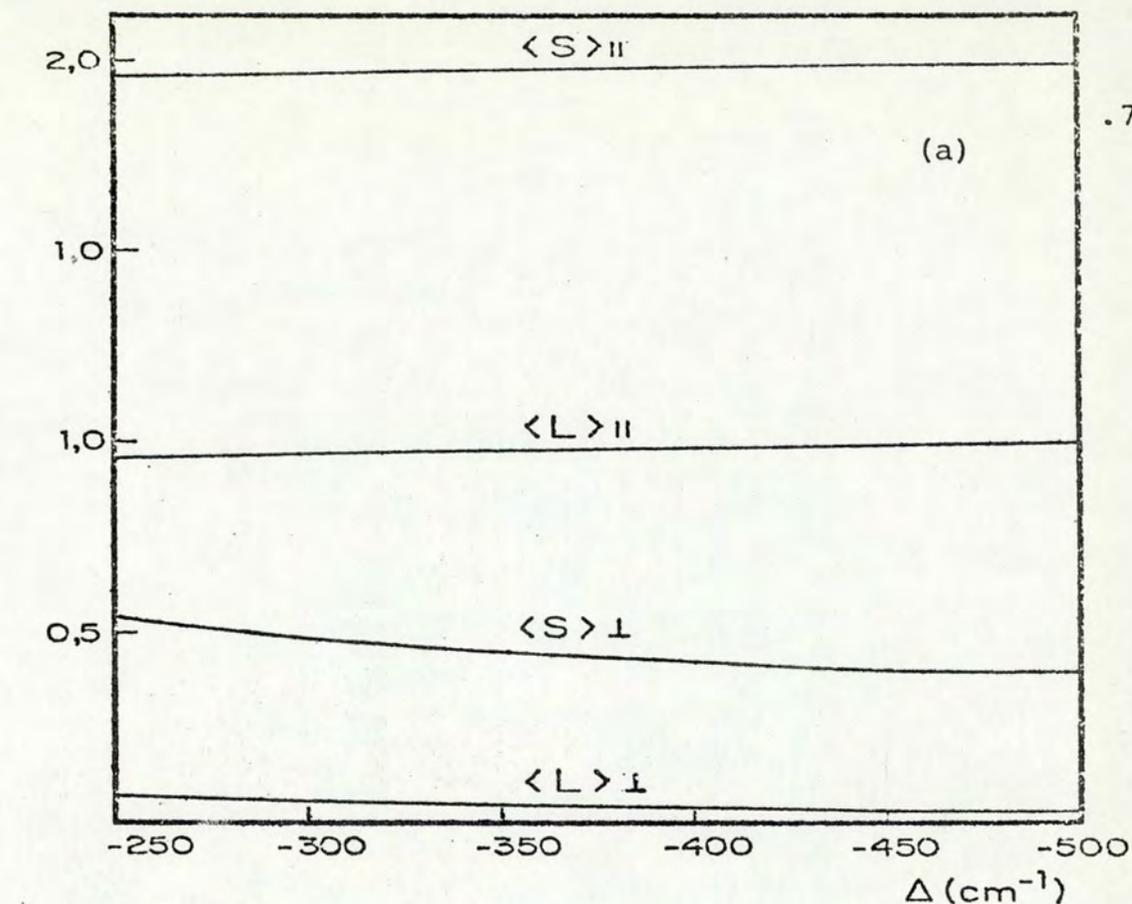


Fig. V-7 - a) Valores esperados de \vec{S} e \vec{L} e b) campo magnético hiperfino H_{HF} para orientação paralela (\parallel) e perpendicular (\perp) do campo de troca em relação ao eixo C em função do parâmetro Δ do campo cristalino trigonal.

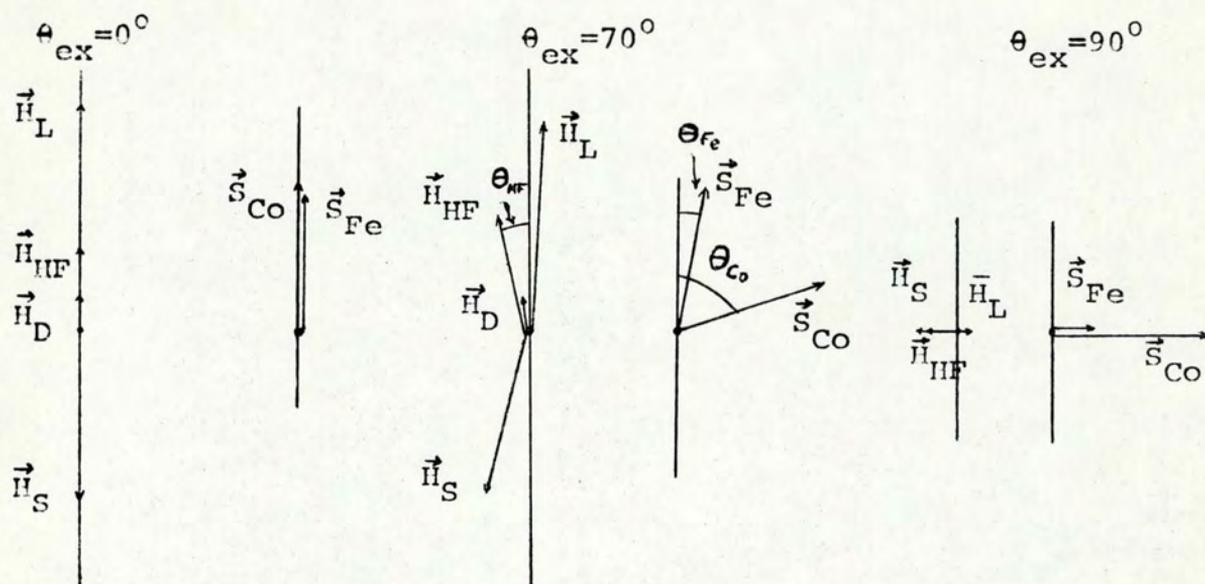
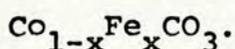


Fig. V-8 - Componentes do campo magnético hiperfino e spins efetivos para três direções do campo de troca. O eixo vertical representa o eixo C.

VI - CONCLUSÕES

Através de um modelo simples de campo molecular, os resultados experimentais são reproduzidos e chegamos à conclusão que a reorientação de spin proposta em I nos dá uma descrição consistente das propriedades magnéticas do sistema



Para o composto $\text{Co}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{CO}_3$ concluímos que os spins dos íons Co^{2+} e Fe^{2+} orientam-se no plano basal devido a uma competição entre a troca $\text{Fe}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ e anisotropia de íon único. O campo magnético hiperfino é 72 ± 2 kOe, a uma orientação $\theta_{\text{HF}} = 90^\circ$ em relação ao eixo trigonal C, orientação do gradiente de campo elétrico, um valor pequeno em comparação ao campo de 184 ± 2 kOe medido para o FeCO_3 , que tem orientação paralela ao eixo C. Este decréscimo no campo magnético é devido ao rápido decréscimo das componentes z dos valores esperados dos momentos angular orbital \vec{L} e de spin \vec{S} para valores da orientação θ_{ex} do campo magnético de troca próximos a 90° .

Para concentrações maiores os spins tendem a orientarem-se com o eixo C. Para o $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{CO}_3$ o campo magnético hiperfino $H_{\text{HF}} = 188 \pm 1$ kOe e $\theta_{\text{HF}} = 13^\circ \pm 2^\circ$ nos permitem calcular um ângulo $\theta_{\text{Fe}} \cong 7^\circ$ para a orientação do spin do Fe^{2+} e para o Co^{2+} $\theta_{\text{Co}} = \theta_{\text{ex}} \cong 65^\circ$, o que nos diz que os spins não são colineares.

Para $0,01 < x < 0,1$, podemos concluir que o sistema $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$ encontra-se na região de grande instabilidade do campo magnético, onde uma pequena variação de θ_{ex} implica numa mudança brusca de H_{HF} e θ_{HF} .

Quanto ao gradiente de campo elétrico, concluímos que sua variação com θ_{ex} é muito pequena e que a presença de uma interação magnética de troca induz um parâmetro de assimetria η muito pequeno e que o eixo z do GCE coincide quase exatamente com o eixo C.

Os resultados nos indicam ainda que os efeitos de covalência que causam uma expansão das funções de onda d podem ser levados em conta nos cálculos admitindo-se uma redução nos valores das quantidades λ_0 , $\langle r^{-3} \rangle_0$ e H_C calculados para o íon livre.

Este trabalho irá prosseguir no estudo do sistema $Co_{1-x}Fe_xCO_3$ usando-se Fe enriquecido na síntese dos compostos no sentido de se obter espectros bem definidos. Este estudo futuro visa a investigação na região de concentração entre 1% e 10% com a finalidade de melhor entender-se o problema de distribuição de campo e ângulo.

Um estudo de magnetização e susceptibilidade neste sistema deve mostrar este mesmo comportamento observado por efeito Mössbauer.

APÊNDICE I

DIAGONALIZAÇÃO DO HAMILTONIANO COMPLETO PARA O CASO GERAL DE INTERAÇÃO MAGNÉTICA HIPERFINA E INTERAÇÃO QUADRIPOlar COMBINADAS

Neste apêndice calculamos as energias e autofunções das interações magnéticas e quadripolar somadas, considerando o Hamiltoniano sem aproximações.

Consideraremos o caso mais geral em que a direção do campo magnético não coincide com o eixo principal do gradiente de campo elétrico.

Muitos trabalhos neste sentido foram feitos (Kündig, 1967; Hoy, 1967; Schmidt, 1975), mas o eixo de quantização foi tomado na direção do eixo principal do gradiente de campo elétrico. Este método requer a diagonalização de uma matriz 4×4 para o 1º estado excitado e de uma matriz 2×2 para o estado fundamental e dá expressões complicadas para as intensidades relativas das ressonâncias.

Nosso método requer apenas a diagonalização de uma matriz 4×4 para o 1º estado excitado e dá expressões muito mais simples para as intensidades relativas e foi baseado num trabalho de Ok e Mullen (1968).

O Hamiltoniano para o 1º estado excitado do ^{57}Fe com spin $I = \frac{3}{2}$ pode ser escrito de acordo com as equações 2.2 e 2.7, como:

$$H_T = -g_1 \mu_n \vec{I} \cdot \vec{H} + [eQ/4I(2I-1)] \left\{ V_0(3I_z^2 - \vec{I}^2) + V_{+1}(I_- I_z + I_z I_-) + V_{-1}(I_+ I_z + I_z I_+) + V_{+2} I_-^2 + V_{-2} I_+^2 \right\} \quad (I.1)$$

escolhendo-se o eixo de quantização z na direção de \vec{H} .

Neste caso o gradiente de campo elétrico simétrico, no mesmo sistema de coordenadas de \vec{H} , não está na sua forma diagonal.

O gradiente de campo elétrico pode ser transformado para uma forma diagonal, usando-se a relação de transformação de tensores:

$$T'_{ij} = \sum_{kl} T_{kl} R_{ki} R_{lj}$$

com

$$R_{ki} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \cos \phi & -\text{sen } \phi & \text{sen } \theta & \cos \phi \\ \cos \theta & \text{sen } \phi & \cos \phi & \text{sen } \theta & \text{sen } \phi \\ -\text{sen } \theta & & 0 & \cos \theta & \end{pmatrix}$$

$$T_{kl} = \begin{pmatrix} V'_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V'_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V'_{zz} \end{pmatrix}$$

T'_{ij} nos dá os componentes V_{ij} em termos dos componentes V'_{jj} na forma diagonal e dos ângulos polar θ e azimutal ϕ de orientação de \vec{H} em relação ao sistema de coordenadas no qual o tensor gradiente de campo elétrico é diagonal (fig. I.1).

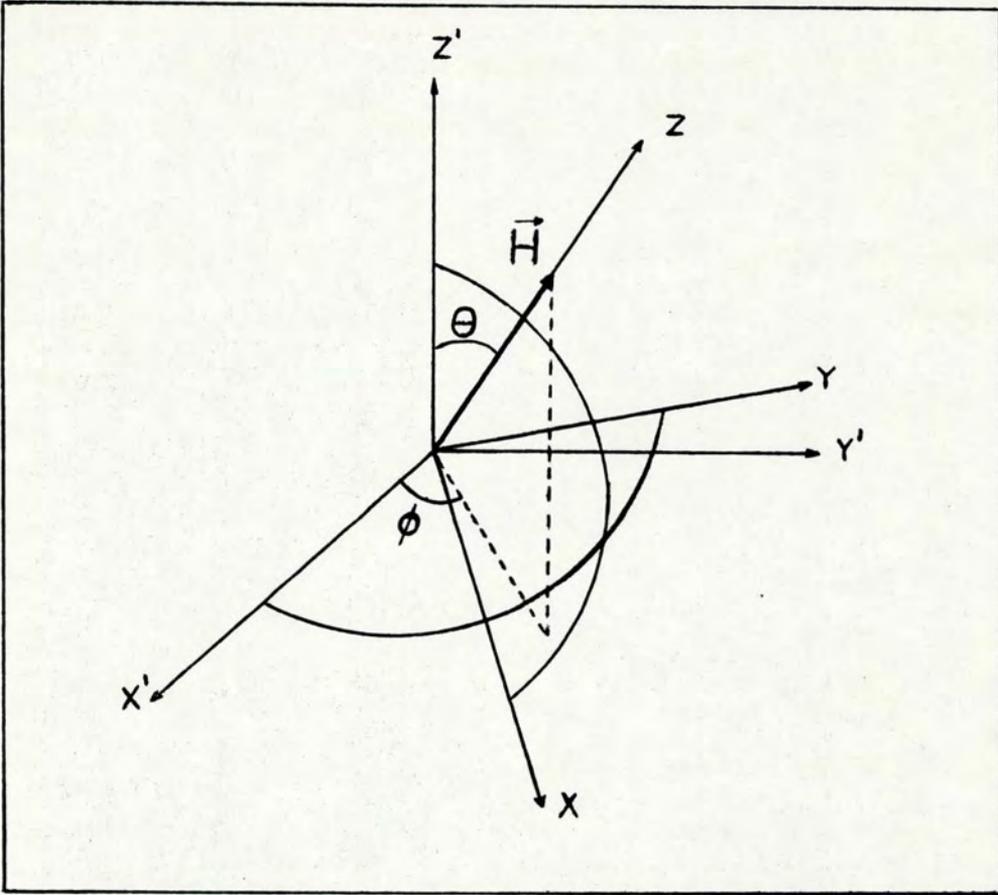


Fig. I-1 Direção de H em relação ao sistema de eixos principais $x'y'z'$ do GCE.

Ficamos, então, com:

$$V_0 = \frac{1}{2} V_{zz} (3 \cos^2 \theta + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) - \frac{1}{2} V_{zz}$$

$$V_{\pm 1} = \frac{1}{2} V_{zz} [-3 \cos \theta \sin \theta + \eta \sin \theta (\cos \theta \cos 2\phi \mp i \sin 2\phi)]$$

$$V_{\pm 2} = \frac{1}{4} V_{zz} [3 \sin^2 \theta + \eta \cos 2\phi (1 + \cos^2 \theta) \mp 2i \eta \cos \theta \sin 2\phi]$$

Substituindo em I.1 e após demorados cálculos que não reproduziremos aqui, obtemos finalmente o Hamiltoniano:

$$\begin{aligned}
 H_T = & -g_1 \mu_n I_z H + \left[e^2 q Q / 4I(2I-1) \right] \left\{ \frac{1}{4} (I_+ I_- + I_- I_+) \right. \\
 & (3 - \eta \cos 2\phi) \sin^2 \theta + \frac{1}{2} (I_- I_z + I_z I_-) [-3 \cos \theta \sin \theta + \eta \sin \theta \\
 & (\cos \theta \cos 2\phi - i \sin 2\phi)] + \frac{1}{2} (I_+ I_z + I_z I_+) [-3 \cos \theta \sin \theta + \\
 & \eta \sin \theta (\cos \theta \cos 2\phi + i \sin 2\phi)] + \frac{1}{4} I_-^2 [3 \sin^2 \theta + \eta \cos 2\phi \\
 & (1 + \cos^2 \theta) - 2i\eta \cos \theta \sin 2\phi] + \frac{1}{4} I_+^2 [3 \sin^2 \theta + \eta \cos 2\phi \\
 & (1 + \cos^2 \theta) + 2i\eta \cos \theta \sin 2\phi] \left. \right\} \quad (I.2)
 \end{aligned}$$

Este resultado final pode ser obtido de outra maneira, escrevendo-se o Hamiltoniano segundo as equações 2.7 e 2.5.

$$H_T = -g_1 \mu_n \hat{I} \cdot \hat{H} + \left[e^2 q Q / 4I(2I-1) \right] \left[3 I_z^2 - \hat{I}^2 + \eta (I_x^2 - I_y^2) \right] \quad (I.3)$$

onde x'y'z' representa o sistema de eixos no qual o tensor gradiente de campo elétrico é diagonal e \hat{H} tem um ângulo polar θ e um ângulo azimutal ϕ com relação aos eixos x'y'z'.

Se tomarmos o eixo de quantização z ao longo de \hat{H} (fig. I-1) e fizermos a transformação de x'y'z' para xyz, obteremos o mesmo Hamiltoniano da equação I.2.

Neste passo as componentes I_i , de I se transformam em I_j através da seguinte relação:

$$\begin{pmatrix} I_{x'} \\ I_{y'} \\ I_{z'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi & -\sin \phi & \sin \theta \cos \phi \\ \cos \theta \sin \phi & \cos \phi & \sin \theta \sin \phi \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix}$$

A matriz $\langle I_{m_I} | H_T | I_{m_I}' \rangle$ para o 1º estado excitado do ^{57}Fe é:

$\langle I, m_I $ \ $ I, m_I' \rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$
$\langle \frac{3}{2}, \frac{3}{2} $	H_{11}	H_{21}^*	H_{31}^*	0
$\langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2} $	H_{21}	H_{22}	0	H_{42}^*
$\langle \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} $	H_{31}	0	H_{33}	H_{43}^*
$\langle \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} $	0	H_{42}	H_{43}	H_{44}

onde o asterisco significa complexo conjugado, e

$$H_{11} = \frac{3}{2} + (9/8)P(3 \cos^2 \theta + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) - (15/8)P + \frac{3}{8}P(3 - \eta \cos 2\phi) \sin^2 \theta$$

$$H_{22} = \frac{1}{2} + \frac{7}{8}P(3 - \eta \cos 2\phi) \sin^2 \theta + \frac{1}{8}P(3 \cos^2 \theta + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) - \left(\frac{15}{8}\right)P$$

$$H_{33} = H_{22} - 1$$

$$H_{44} = H_{11} - 3$$

$$H_{21} = -H_{43} = \frac{1}{2} \sqrt{3} P [-3 \sin \theta \cos \theta + \eta \sin \theta (\cos \theta \cos 2\phi - i \sin 2\phi)]$$

$$H_{31} = H_{42} = \frac{1}{4} \sqrt{3} P [3 \sin^2 \theta + \eta \cos 2\phi (1 + \cos^2 \theta) - 2i\eta \cos \theta \sin 2\phi]$$

$$\text{com } P = e^2 q Q / 12 g_1 \mu_n H$$

Diagonalizando a matriz 4 x 4, obtemos as energias T_n ($n = 1, 2, 3, 4$) do 1º estado excitado e suas autofunções correspondentes.

$$|\phi_n\rangle = a_{1n} |\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle + a_{2n} |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle + a_{3n} |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle + a_{4n} |\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle.$$

Ao se elaborar um programa de computador para a diagonalização desta matriz, que é imaginária, usou-se o seguinte truque; para facilitar os cálculos:

$$(A + iB) (\psi_R + i\psi_C) = E (\psi_R + i\psi_C)$$

$$A\psi_R - B\psi_C + i(A\psi_C + B\psi_R) = E\psi_R + iE\psi_C$$

igualando-se as partes reais e complexas:

$$\begin{aligned} A\psi_R - B\psi_C &= E\psi_R \\ B\psi_R + A\psi_C &= E\psi_C \end{aligned} \quad \text{ou} \quad \begin{pmatrix} A & -B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_R \\ \psi_C \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_R \\ \psi_C \end{pmatrix}$$

onde A e B representam as partes real e complexa do Hamiltoniano, respectivamente, e ψ_R e ψ_C a função de onda, expressas em forma matricial.

Com isto a matriz de ordem n imaginária torna-se real de ordem 2n. Isto nos introduz uma degenerescência 2 nas energias, cujas funções de onda diferem por um fator de fase.

Para os casos mais comuns $\phi=0^\circ$ ou $\pm 90^\circ$, tornando a matriz real, o que simplifica muito a diagonalização.

O estado fundamental ($I = \frac{1}{2}$) tem momento de quadrupolo nulo, portanto, as energias e os correspondentes autovetores serão

$$\frac{1}{2} (g_0 \mu_n H) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\frac{1}{2} (-g_0 \mu_n H) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$$

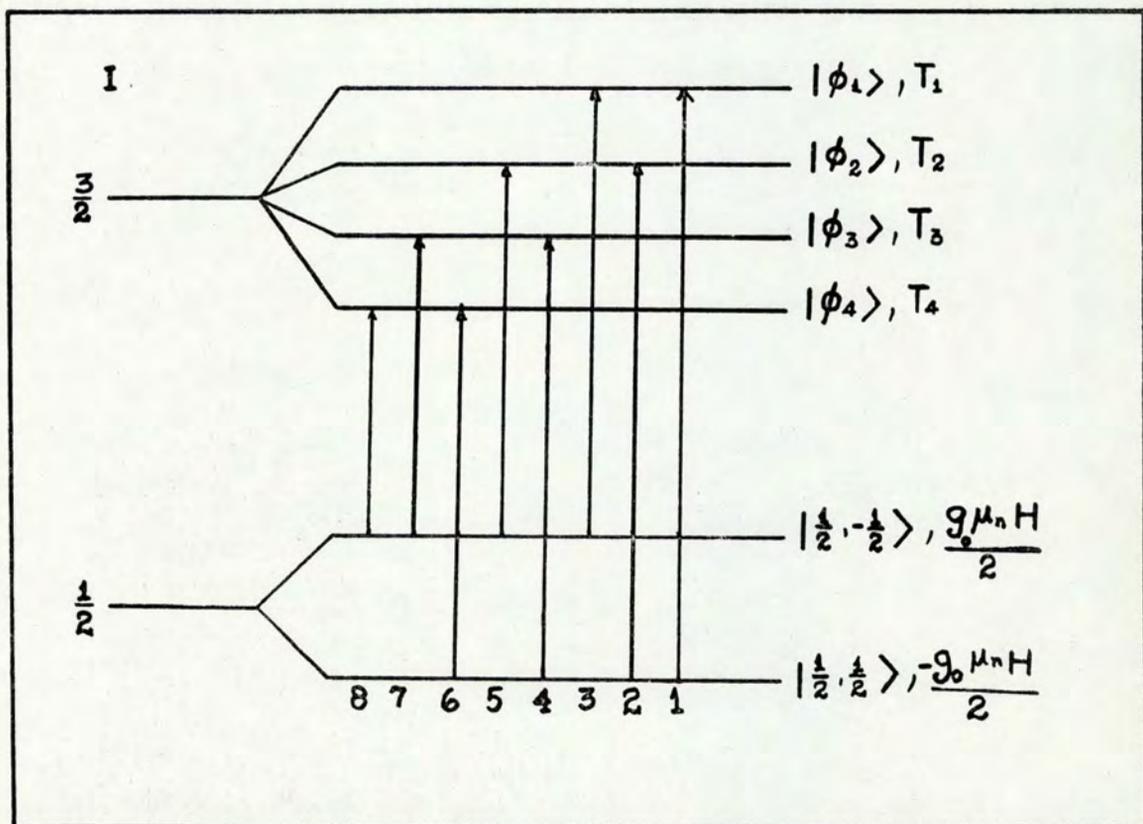


Fig. I.2 - Esquema dos níveis de energia para o núcleo do ^{57}Fe na presença de interação magnética e quadrupolar.

As intensidades das ressonâncias são dadas por:

$$I(T_i^e \leftrightarrow T_j^f) = |\langle \phi_j | \mathcal{V}(LM) | \psi_i \rangle \bar{X}_L^M(\theta, \phi)|^2$$

onde os elementos de matriz descrevem a parte nuclear da transição, \bar{X}_L^M , os harmônicos esféricos vetoriais (De Benedetti, 1964) descrevem o foton e os ângulos θ e ϕ definem a direção do foton em relação ao eixo z de quantização. Para amostras em pó é feita uma média em θ e ϕ .

Desde que estamos interessados nas intensidades relativas, a parte importante dos elementos de matriz são os coeficientes de Clebsh-Gordon. As intensidades relativas I, assumindo que a radiação é 100% M1, e as energias de transição são dadas na tabela I (fig. I-2).

Nº	Energia	Intensidades Relativas
1	$(g_1 T_1 - \frac{1}{2} g_0) \mu_n^H$	$3 a_{11} ^2 + 2 a_{21} ^2 + a_{31} ^2$
2	$(g_1 T_2 - \frac{1}{2} g_0) \mu_n^H$	$3 a_{12} ^2 + 2 a_{22} ^2 + a_{32} ^2$
3	$(g_1 T_1 + \frac{1}{2} g_0) \mu_n^H$	$ a_{21} ^2 + 2 a_{31} ^2 + 3 a_{41} ^2$
4	$(g_1 T_3 - \frac{1}{2} g_0) \mu_n^H$	$3 a_{13} ^2 + 2 a_{23} ^2 + a_{33} ^2$
5	$(g_1 T_2 + \frac{1}{2} g_0) \mu_n^H$	$ a_{22} ^2 + 2 a_{32} ^2 + 3 a_{42} ^2$
6	$(g_1 T_4 - \frac{1}{2} g_0) \mu_n^H$	$3 a_{14} ^2 + 2 a_{24} ^2 + a_{34} ^2$
7	$(g_1 T_3 + \frac{1}{2} g_0) \mu_n^H$	$ a_{23} ^2 + 2 a_{33} ^2 + 3 a_{43} ^2$
8	$(g_1 T_4 + \frac{1}{2} g_0) \mu_n^H$	$ a_{24} ^2 + 2 a_{34} ^2 + 3 a_{44} ^2$

TABELA I - Energias e intensidades relativas para o espectro Mössbauer do ^{57}Fe sob ação de interação magnética hiperfina e interação quadripolar combinadas.

Na figura I-3 apresentamos dois espectros teóricos obtidos com o modelo descrito acima.

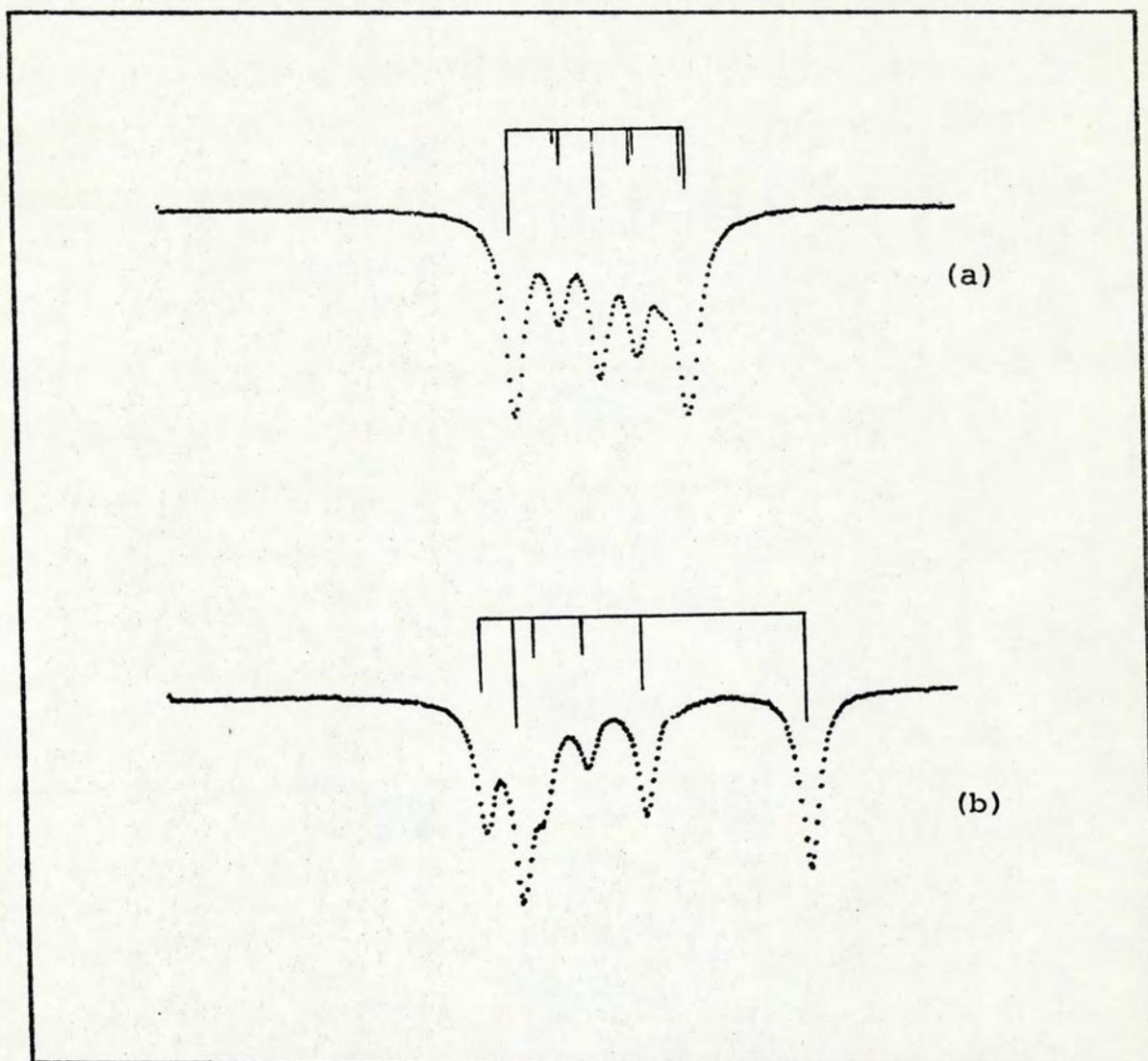


Fig. I-3 Espectros Mössbauer teóricos, com os parâmetros:

a) $H = 72 \text{ kOe}$, $\Delta E_Q = 1,95 \text{ mm/s}$, $\theta_{HF} = 90^\circ$

b) $H = 184 \text{ kOe}$, $\Delta E_Q = 2,02 \text{ mm/s}$, $\theta_{HF} = 0^\circ$

APÊNDICE II

Ao elaborarmos uma série de compostos do tipo $M_{1-x}Fe_xCO_3$ ($M = Ca, Mg, Mn, Na, Ni, Zn, Co$) com $x = 0,01$ (Da Costa, Jr., 1976), alguns compostos paramagnéticos apresentaram separação de fases.

O caso mais crítico foi para $Mg_{1-x}Fe_xCO_3$. Com $x = 0,01$ os íons Fe^{2+} estão bastante separados (1 em 50 células unitárias) e a probabilidade de um íon Fe^{2+} ter também Fe^{2+} como vizinho mais próximo é muito pequena, portanto ele sente um ambiente paramagnético (Mg é um estado 1S de configuração $[Ne]3S^3$).

Medidas de efeito Mössbauer a temperatura ambiente mostram apenas interação quadripolar, mas ao medirmos a $4,2^{\circ}K$ o espectro apresenta duas fases: uma antiferromagnética devido a aglomeração de $FeCO_3$ e outra fase diamagnética, onde o Fe está diluído na rede.

Como podemos ver na figura II-2, a fase antiferromagnética é identificada no espectro Mössbauer pela presença de seis ressonâncias correspondentes a um espectro do tipo do $FeCO_3$, e a fase paramagnética pelas duas ressonâncias correspondentes a interação quadripolar no Fe diluído. A proporção entre as fases é obtida através de uma análise das áreas.

Verificamos que a separação de fases depende da pressão usada na síntese do composto (Cap. III). Algumas amostras foram obtidas a pressões diferentes, medidas em função da quantidade de CO_2 sólido colocado na bomba. Foi usada a bomba menor de 20 cm^3 de volume, a uma temperatura de $260^{\circ}C$ durante 12-24 horas para todas as amostras.

Na figura II-2 apresentamos os espectros Mössbauer dessas amostras a 4,2 K, a partir das quais elaboramos um diagrama de fases do $\text{Mg}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{CO}_3$ em função da massa de CO_2 (fig. II-1). As massas usadas e percentagens de fases são mostradas na tabela II.1.

Massa de CO_2 (g)	5 (a)	4 (a)	2,5 (c)	0,5 (d)
Fase Magnética	82,2%	75,1%	63%	0
Fase Paramagnética	17,8%	24,9%	37%	100%

TABELA II.1

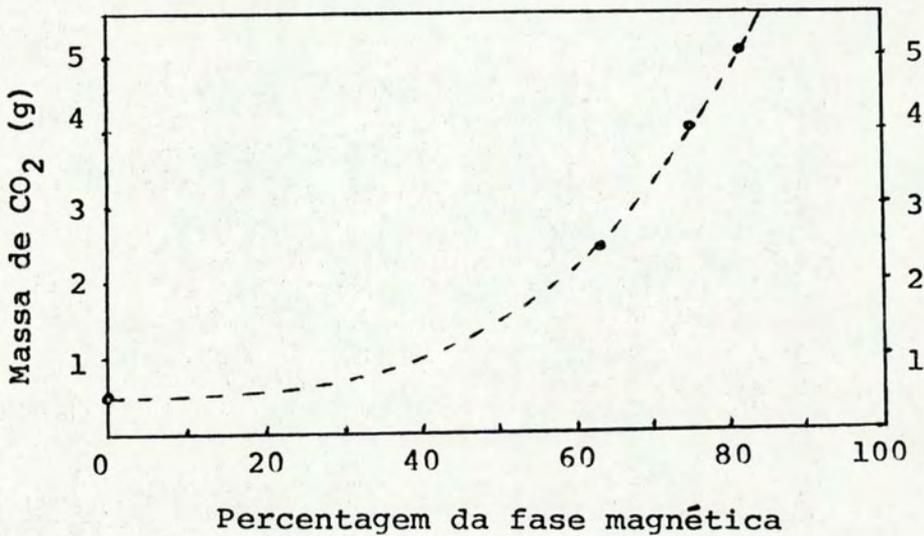


Fig. II-1

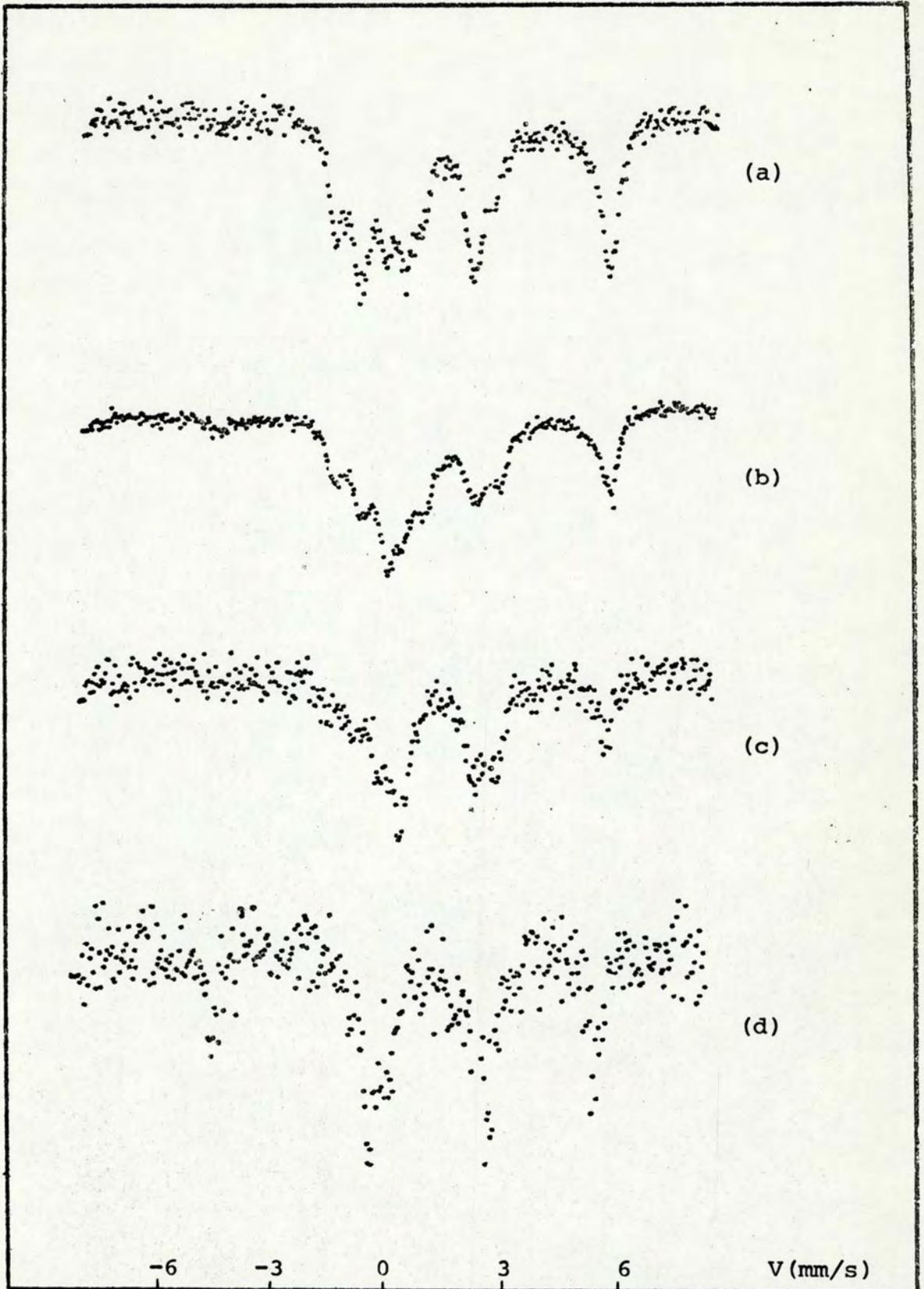


Fig. II-2 Espectros Mössbauer do $\text{Mg}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{CO}_3$ a 4,2 K.

APÊNDICE III

Muitas substâncias que são consideradas insolúveis em água têm uma solubilidade apreciável a elevadas temperaturas e pressões. Esta propriedade é utilizada na técnica chamada síntese hidrotérmica, que é basicamente a cristalização em soluções aquosas a alta temperatura e pressão.

Na síntese hidrotérmica duas variáveis são de grande importância: a temperatura e a pressão. A temperatura mede-se com razoável precisão, enquanto que para altas pressões não consegue-se a mesma precisão.

Os reagentes devem ter, como na síntese de qualquer substância, o mais alto grau de pureza. Quando usa-se soluções aquosas, como no nosso caso, deve-se evitar impurezas na água e a presença de oxigênio dissolvido que pode provocar oxidações. É recomendável que as soluções sejam preparadas em atmosfera inerte e com água recém fervida para evitar o oxigênio.

Quando tentamos obter soluções sólidas de carbonatos devemos ter controle sobre a pressão e a temperatura para prevenir a presença de duas ou mais fases sólidas na síntese do composto. Ao obtermos os compostos $Mg_{1-x}Fe_xCO_3$ as pressões não foram medidas, portanto tornou-se necessário calculá-las para discutir a reproduzibilidade do método usado na síntese.

Para o cálculo das pressões devemos levar em conta o equilíbrio entre as reações. Os equilíbrios entre as diferentes fases dos sólidos são muito complexos e como temos um grande excesso de CO_2 e H_2O , vamos levar em conta apenas as relações de CO_2 e H_2O nas duas fases, gasosa e líquida, para ob-

ter a pressão em primeira aproximação.

Não podemos usar as equações dos gases ideais porque CO_2 e H_2O a altas pressões têm um comportamento completamente diferente dos gases ideais.

Em primeira aproximação podemos usar a equação de van der Waals para o cálculo das pressões:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

onde:

P = pressão

V = volume

T = temperatura (K)

R = constante dos gases

n = fração molar

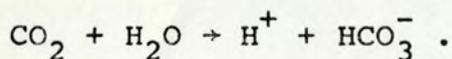
a e b = constantes para cada gás

A equação de van der Waals nos descreve com razoável precisão o comportamento de um gás real. As constantes a e b levam em conta o desvio do comportamento ideal: a é determinada pela força atrativa entre as moléculas e b depende dos volumes efetivos das moléculas, que representa um balanço entre as forças atrativas e repulsivas.

A pressão total na fase gasosa será dada pela soma das pressões parciais calculadas para cada gás como se fosse um sistema independente.

Como os gases não são independentes e interagem quimicamente, a interação entre eles deve ser levada em conta

através do equilíbrio $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, o que não pode ser feito sem considerarmos a dissociação eletrolítica:



Teremos então:

$$P_{\text{total}} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\left(P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^{*2} a}{V^2} \right) (V - n_{\text{H}_2\text{O}}^* b) = n_{\text{H}_2\text{O}}^* RT$$

$$\left(P_{\text{CO}_2} + \frac{n_{\text{CO}_2}^{*2} a}{V^2} \right) (V - n_{\text{CO}_2}^* b) = n_{\text{CO}_2}^* RT$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^T = n_{\text{H}_2\text{O}}^* + n_{\text{H}_2\text{O}}^l$$

$$n_{\text{CO}_2}^T = n_{\text{CO}_2}^* + n_{\text{CO}_2}^l$$

onde:

n^T = fração molar total

n^* = fração molar na fase gasosa

n^l = fração molar na fase líquida

Este conjunto de equações não nos permite calcular a pressão porque não sabemos as frações molar nas fases gasosa e líquida, apenas a fração molar total. Portanto, para uma discussão completa do método, a pressão devia ter sido medida.

REFERÊNCIAS

1. Alikhanov R.A., Sov. Phys. - Jetp 12, 1029 (1961).
2. Anderson P.W., Solid State Physics, Editado por Seitz F. e Turnbull D. Ed. (Ac. Press, New York, 1963).
3. Bevington P.R., Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, Ed. (McGraw - Hill, Inc., New York, 1969).
4. Bleaney B. e Stevens K.W.H., Rep. Prog. Phys. 16, 108 (1953).
5. Borovik-Romanov A.S. e Orlova M.P., Sov. Phys. - Jetp 4, 531 (1957).
6. Borovik-Romanov A.S. e Ozhogin V.I., Sov. Phys - Jetp 12, 18 (1961).
7. Brown P.J. e Forsyth J.B., Proc. Phys. Soc. 92, 125 (1967).
8. Brown P.J., Welford P.J. e Forsyth J.B., J.Phys. C 6, 1405 (1973).
9. Cohen M.H. e Reif R., Solid State Physics, Editores Seitz F. e Turnbull D. (Academic Press, Inc., New York, 1957) Vol. V.
10. Da Costa, Jr. M.I., Tese de Doutorado, IF-UFRGS (1976).
11. De Benedetti S., Nuclear Interactions Ed. (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964).
12. Devanarayanan S., J.Scient. Ind. Res., 33, 222 (1974).
13. Dunlap B.D. e Kalvius G.M., Theory of Isomer Shifts, a ser publicado em Mössbauer Isomer Shifts, Editores Shenoy G.K e Wagner F.E. (North-Holland, Amsterdam).
14. Dzyaloshinskii I., Sov. Phys. - Jetp 5, 1259 (1957).
15. Foley H.M., Sternheimer R. e Tycko D., Phys. Rev. 93, 734 (1954).
16. Freeman A.J. e Watson R.E., Phys. Rev., 131, 2566 (1963).

17. Goldanskii V.I. e Herber R.H., Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, Ed. (Ac. Press New York, 1968).
18. Greenwood N.N. e Gibb T.C., Mössbauer Spectroscopy, Ed. (Chapman & Hall Ltd., London, 1971).
19. Holden T.M., Svensson E.C. e Martel P., *Can. J. Phys.*, 50, 687 (1972).
20. Hoy G.R. e Chandra S., *J. Chem. Phys.* 47, 961 (1967).
21. Ingalls R., *Phys. Rev.* 133, A787 (1964).
22. Johnson C.E., Hyperfine Structure and Nuclear Radiations Editores Matthias E. e Shirley D.A. Ed. (North-Holland, Amsterdam 1968).
23. Kacer, J. e Keines N.M., *Sov. Phys. - JETP*, 41, 1202 (1962).
24. Kanamori J., *Prog. Theor. Phys.* 20, 890 (1958).
25. Kaplan T.A., *Phys. Rev.* 136, A1636 (1964).
26. Kuhn W., *Phil. Mag.* 8, 625 (1929).
27. Kündig W., *Nucl. Instr. Methods*, 48, 219 (1967).
28. Maartense I., *Phys. Rev.*, 6, B4324 (1972).
29. Malmfors K.G. Beta-Gamma Ray Spectroscopy Editor Siegbahn K., Ed. (North-Holland, Amsterdam, 1964).
30. Martin D.H., Magnetism in Solids, Ed. (Iliffe Books Ltd., London, 1967).
31. May L., Introduction to Mössbauer Spectroscopy, Ed. (Plenum Press, 1971).
32. Moon P.B., *Proc. R. Soc.*, 64, 76 (1951).
33. Moriya T., *Phys. Rev.* 120, 91 (1960).
34. Morrish A.H., The Physical Principles of Magnetism Ed. (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966).
35. Mössbauer R.L., *Z. Physik*, 151, 124 (1958).

36. Néel L. e Pauthenet R., *Compt. Rend.*, 234, 2172 (1952).
37. Ok H.N. e Mullen J.G., *Phys. Rev.*, 168, 563 (1968).
38. Ok H.N., *Phys. Rev.* 181, 563 (1969).
39. Ok H.N., *Phys. Rev.* 185, 472 (1969).
40. Okiji A. e Kanamori J., *J. Phys. Soc. Jap.* 19, 908 (1964).
41. Price D.C., Maartense I. e Morrish A.H., *Phys. Rev.* 9, B281 (1974).
42. Prinz G.A., Forester D.W. e Lewis J.L., *Phys. Rev.* 8, B2155 (1973).
43. Schimidt, J.E., *Dissertação de Mestrado*, IF-UFRGS, 1975.
44. Slichter C.P., Principles of Magnetic Resonance, Ed. (Hardez and Row Publishers, Inc., New York, 1963).
45. Smart, J.S., Effective Field Theories of Magnetism, Ed. (W.B. Saunders Company, Philadelphia, 1966).
46. Sternheimer, R., *Phys. Rev.* 80, 102 (1950), *idem* 84, 244 (1951).
47. Sternheimer, R. e Foley H.M., *Phys. Rev.* 92, 1460 (1953) *idem* 102, 731 (1956).
48. Watson R.E. e Freeman A.J., *Phys. Rev.* 123, 2027 (1961).
49. Wertheim G.K., Mössbauer Effect: Principles and Applications Ed. (Al. Paperbacks, 1964).
50. Wyckoff R.W.G., Crystal Structures Ed. (Wiley-Interscience, Inc., New York, 1964) Vol. II.